

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

**MANYETO YAPISAL GEÇİŞLERDE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE HİSTEREZİSİN ETKİSİ**

Atakan TEKGÜL

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

2016

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

**MANYETO YAPISAL GEÇİŞLERDE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE HİSTEREZİSİN ETKİSİ**

Atakan TEKGÜL

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu tez TUBİTAK tarafından 1059B141300852 nolu proje ile desteklenmiştir.

2016

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETO YAPISAL GEÇİŞLERDE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER
ÜZERİNE HİSTEREZİSİN ETKİSİ

Atakan TEKGÜL

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 22/01/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul/~~red~~ edilmiştir.

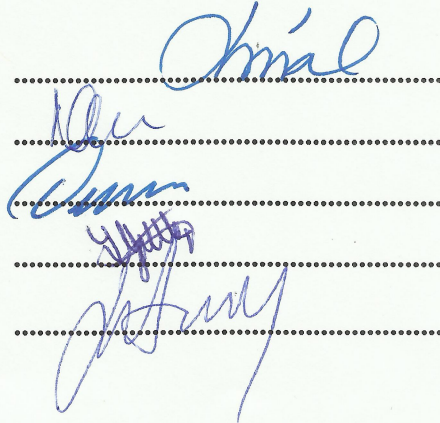
Prof. Dr. Nuri ÜNAL

Doç.Dr. Numan HODA

Doç. Dr. Eyüp DUMAN

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

Yrd. Doç. Dr. Seda AKSOY ESİNOĞLU


.....
.....
.....
.....
.....

ÖZET

MANYETO YAPISAL GEÇİŞLERDE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER ÜZERİNE HİSTEREZİSİN ETKİSİ

Atakan TEKGÜL

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Nuri ÜNAL

İkinci Danışman : Prof. Dr. Mehmet ACET

Ocak 2016, 128 sayfa

Bu tez çalışmasında, ferrimanyetik Mn_2Sb pnictide alaşımında; Cr, Co, Fe elementleri ve bu elementlerin ikili kombinasyonları (Cr-Co, Cr-Fe ve Co-Fe) kullanılarak belirli bir miktarda Mn elementi ile yer değiştirilmesi sonucu üretilen yeni alaşımlarda birinci derece antiferromanyetik-ferrimanyetik (AF-FI) faz geçişleri elde edilmiştir. Cr, Co ve Fe katkılanan alaşımlarda In ve Ga elementleri Sb elementi ile yer değiştirilerek kristal yapıları geliştirilmiştir. Tüm alaşımların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri, X-ışını kırınımı, mıknatıslanma ölçümleri ve adyabatik sıcaklık ölçümleri ile incelenmiştir.

Bu ölçümlerde alaşımlarda temel kristallenme Mn_2Sb benzeri $P4/nmm$ uzay örügüsüne sahip tetragonal ve yabancı kristallenme $P63/mmc$ uzay örügüsüne sahip $MnSb$ olarak tayin edilmiştir. Tetragonal yapının Cr, Co ve Fe elementleri ve ikili kombinasyonları için a parametresinde genel anlamda büyük bir değişim olmadığı, c parametresinin ise azaldığı görülmüştür. Bu azalma, Mn-Mn etkileşmelerinde büyük rol oynayarak alaşımların birinci derece AF-FI faz geçişi oluşturmasını sağlamıştır. Cr, Co ve Fe elementleri ve bunların ikili kombinasyonları ile üretilen alaşımlarda; Cr ile In ve Cr ile Ga içeren alaşımlarda In ve Ga elementlerinin alaşım içindeki $MnSb$ kristal yapısını minimuma indirdiği artan Cr miktarında elde edilen faz geçişini düşük sıcaklıklardan oda sıcaklığına doğru kaydıracağı görülmüştür. Benzer şekilde oluşturulan Co ile In ve Co ile Ga katkılı alaşımlarda ise Co elementinin alaşıma manyetik-cam özelliği kazandırdığı In elementi ile bu özelliğin geliştiği belirlenmiştir. Co ile Ga içeren alaşımda ise manyetik-camı özelliğine rastlanmamıştır. Fe katkılanan Mn_2Sb alaşımında elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişinde $MnSb$ kristallenmesinin yüksek oranda oluşmuştur bununla birlikte In elementinin eklenmesi ile bu faz geçişinin kaybolmaktadır. Cr-Co ikili kombinasyonlarından üretilen alaşımlarda elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişinde Cr elementinin belirli bir orana kadar artırılmasının faz geçişini düşük sıcaklıklardan oda sıcaklığı civarında gerçekleşmesine neden olduğu görülmüştür. Birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren alaşımların entropi değişimleri hesaplandığında ters manyetokalorik etki özelliği gösterdikleri belirlenmiştir.

Bu alaşımlardan oda sıcaklığı civarında birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren alaşımlarda yapılan adyabatik koşullardaki sıcaklık ölçümlerinde yaklaşık olarak 2 K değerinde bir soğuma elde edilmiştir. Alaşımların bu soğutma oranını tekrarlayabilme yeteneğini belirlemek için yapılan ölçümlerde, alaşım sistemlerinin adyabatik olarak tersinir bir durum gerçekleştirebildiği sonucuna ulaşılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Manyetokalorik etki (MKE), Mangan bazlı alaşımlar, Pnictide yapılar, Birinci derece AF-FI faz geçişi.

JÜRİ: Prof. Dr. Nuri ÜNAL (Danışman)

Doç.Dr. Numan HODA

Doç. Dr. Eyüp DUMAN

Yrd. Doç. Dr. şerafettin YALTKAYA

Yrd. Doç. Dr. Seda AKSOY ESİNOğLU

ABSTRACT

THE EFFECT OF HYSTERESIS ON MAGNETOCALORIC PROPERTIES AT MAGNETOSTRUCTURAL TRANSITIONS

Atakan TEKGÜL

PhD Thesis, in Physics Department
Supervisor : Prof. Dr. Nuri ÜNAL
Second Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ACET
January 2016, 128 pages

In this thesis, the ferrimagnetic pnictide Mn_2Sb alloy, which are doped with Cr, Co, Fe elements and their combinations (Cr-Co, Cr-Fe, Co-Fe) to partially replace Mn element. So that, the first order antiferromagnetic-ferrimagnetic (AF-FI) phase transition were observed in these alloys. In and Ga elements were used to refine the impurity phase MnSb in some alloys. We characterize these alloys using X-ray diffraction, magnetization measurements and magnetocaloric measurements.

In the results, all alloys were showed two different crystal structure in XRD patterns. The one of them is ferrimagnetic tetragonal Mn_2Sb which has $P4/nmm$ space group and the other one is ferromagnetic hexagonal MnSb from $P63/mmc$ space group. The added Cr, Co, Fe and their combinations binds stronger to Mn at the Mn(I) site causing a decrease in the length of the c -axis. So, alloys show the first order AF-FI phase transition at a certain temperature. In Cr doped Mn_2Sb , the impurity phase, MnSb was refined by In content and also alloy showed the same effect with adding Ga content instead of In. Additionally, when the Cr content increased in alloy, impurity phase continued to refine and the first order AF-FI phase transition rose up to room temperature. Co doped Mn_2Sb alloy showed the magnetic-glass behaviour and when the In content was added the alloy, this behaviour became clear in magnetic measurements. This behaviour disappeared in $Mn_{2-x}Co_xSb$ including Ga content. In Fe doped Mn_2Sb , the impurity phase MnSb was observed excessively. Cr-Co doped Mn_2Sb has a first order AF-FI phase transition and with increasing Cr content in alloy, the phase transition shifted a room temperature.

In some alloys, the adiabatic temperature measurements were performed and we observed the inverse magnetocaloric effect in these alloys (about 2 K). Additionally, the reversibility of alloys are quite well in adiabatic temperature change.

KEYWORDS: Magnetocaloric effect (MCE), Mn-Base alloys, Pnictides, First order AF-FI phase transition.

COMMITTEE: Prof. Dr. Nuri ÜNAL (Supervisor)

Assoc. Prof. Dr. Numan HODA

Assoc. Prof. Dr. Eyüp DUMAN

Asst. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

Asst. Prof. Dr. Seda AKSOY ESİNOĞLU

ÖNSÖZ

TEŞEKKÜR: Yüksek lisans tezimi ve doktora ders dönemi sürecimi tamamladığım Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümünde bana sunmuş olduğu olanak ve bilimsel desteği için Sayın Prof. Dr. Mürsel ALPER'e ve bu süreçte büyük desteklerini benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez aşaması sürecimde Akdeniz Üniversitesi Fizik Bölümünde danışmanım olan Sayın Prof. Dr. Nuri ÜNAL'a bilimsel ve akademik desteğinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemi sağlayan ve tüm deneysel birikimlerini benimle paylaşan Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ACET'e teşekkürlerimi sunarım.

10 aylık ERASMUS hareketliliği ve sonrasında 6 aylık TÜBİTAK 2214a doktorasirası projesi kapsamında beni misafir ederek çalışmalarım için bana sağladıkları olanak için Sayın Prof.Dr. Michael FARLE ve Duisburg-Essen Üniversitesi AG-Farle grubuna;

Laboratuar çalışmamdaki teknik ve bilimsel destekleri için Horst Zähres, H. Dieter Schädel'e

Kimyasallar ve cihazların kullanımlarının yanında göstermiş oldukları dostlukları için Sara Liébana Viñas ile Franziska Scheibel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak beni bu çetin yolda sonsuz destekleri ile onurlandıran aileme teşekkür ederim.

"Abim'e".

Atakan TEKGÜL

Antalya, Ocak 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI	6
2.1. Manyetokalorik Etki ve Manyetik Soğutma	6
2.2. Genel Termodinamik Yaklaşım	7
2.2.1. Manyetokalorik etki: termodinamik yaklaşım	10
2.3. II. Derece Faz Geçişi	12
2.4. I. Derece Faz Geçişi	13
2.5. Normal Manyetokalorik Etki	14
2.6. Ters Manyetokalorik Etki	15
2.7. Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi	15
2.8. Manyetik Malzemelerde Histerezis	17
2.8.1. Manyetokalorik etkide histerezisin önemi	18
3. MATERYAL VE METOT	21
3.1. Malzeme Üretimi	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	24
4.1. Ferrimanyetik Mn_2Sb Alaşımı	25

4.2. Cr Katkılı Mn_2Sb	28
4.2.1. In Katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlar	30
4.2.2. Ga katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlar	36
4.3. Co Katkılı Mn_2Sb	42
4.3.1. In katkılı $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$	53
4.3.2. Ga katkılı $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$	59
4.4. Fe Katkılı Mn_2Sb	64
4.4.1. In katkılı $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$	68
4.5. Cr ve Co Katkılı Mn_2Sb	69
4.6. Cr ve Fe Katkılı Mn_2Sb	77
4.7. Co ve Fe Katkılı Mn_2Sb	83
5. SONUÇ	89
5.1. Yapısal Karakterizasyon	89
5.2. Manyetik Karakterizasyon	93
5.2.1. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma	93
5.2.2. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma	96
5.3. Manyetokalorik Etki	97
5.3.1. Entropi değişimi	97
5.3.2. Adyabatik sıcaklık değişimi	99
5.4. Son Değerlendirme	99
6. KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Isı kapasitesi
d	Düzlemlerarası uzaklık
F	Helmholtz serbest enerjisi
G	Gibbs serbest enerjisi
g	Gram
H	Manyetik alan
K	Kelvin
kOe	KiloOersted
M	Manyetik moment, Mıknatıslanma
Oe	Oersted
p	Basınç
q	Soğutma kapasitesi
S	Entropi
S_e	Elektronik entropi
S_l	Örgü entropisi
S_M	Manyetik entropi
T	Tesla, Sıcaklık
T_i	İlk sıcaklık
T_s	Son sıcaklık
U	İç enerji
V	Hacim
θ	Gelme veya yansıma açısı
λ	Dalgaboyu
ΔS	Manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
ΔT_{ad}^{T-}	Adyabatik sıcaklık azalması (soğuma)
ΔT_{ad}^{T+}	Adyabatik sıcaklık artması (ısıtma)
ΔT_d	Çevrim çalışma sıcaklığı

Kısaltmalar

AF	Antiferromanyetik
BSE	Geri saçılan elektronlar (Back Scattering Electron)
CFC	Kloroflorokarbon
EDX	Enerji ayırımı X-ışını kırınımı
FC	Alan altında soğutma (Field Cooled)
FI	Ferrimanyetik
FM	Ferromanyetik
FW	Alan altında ısıtma (Field Warmed)

MKE	Manyetokalorik Etki
MPMS	Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi
RCP	Görelî soğutma gücü
SE	İkincil elektronlar (Secondary Electron)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SQUID	Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı
ZFC	Sıfır alan soğutma (Zero-Field Cooled)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Manyetik bir materyalin üzerine manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında manyetokalorik etkiden kaynaklı oluşan iki temel olay: eşitsiz durumdaki entropi değişimi ve adyabatik durumdaki sıcaklık değişimi	2
Şekil 1.2.	Gaz çevrimli ve manyetik malzemeli soğutucuların karşılaştırılması .	3
Şekil 1.3.	İki tesla manyetik alan altında birinci ve ikinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren çeşitli alaşımların adyabatik sıcaklık değişimi. (Çizgisiz olarak gösterilenler ikinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren; içi çizgili olanlar birinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren alaşımlardır)	4
Şekil 2.1.	Sıfır ve sıfırdan farklı manyetik alan altında bir materyalin toplam entropisinin sıcaklığa bağlılığının şematik gösterimi	11
Şekil 2.2.	a) Normal MKE gösteren bir malzemenin entropi-sıcaklık grafiği b) Ters MKE gösteren bir malzemenin entropi-sıcaklık grafiği	15
Şekil 2.3.	Adyabatik sıcaklık değişimi ölçüm cihazının şematik gösterimi . . .	16
Şekil 2.4.	Manyetik alanın çevrimsel olarak uygulandığı malzemedeki entropi değişimi sonucu oluşan sıcaklık değişiminin şematik gösterimi	19
Şekil 3.1.	Mn ₂ Sb temelli üretilen tüm alaşımlar	21
Şekil 4.1.	Tetragonal yapıya sahip ferrimanyetik Mn ₂ Sb kristali (Solda). Sağdaki şekilde ise Mn ₂ Sb bazlı alaşımların spinlerinin tetragonal yapının <i>c</i> eksenine dik(üstte) ve paralel (altta) dizilişi	26
Şekil 4.2.	Mn _{2-x} Cr _x Sb _{0,95} In _{0,05} $x = 0, 0,05, 0,09$ ve $0,13$ alaşımlarına ait XRD desenleri. Kırmızı yuvarlak gözlemlenen desen; Siyah çizgi FullProf programı ile elde edilen simüle desen ve mavi ile gösterilen bu iki desenin farkı. Siyah dikine çizgiler ile gösterilenler Bragg konumlarıdır	27
Şekil 4.3.	Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb ve Mn _{2-x} Cr _x Sb _{0,95} In _{0,05} alaşımlarının (a) düşük ve (b) yüksek manyetik alan altında alınan sıcaklık bağlı mıknatıslanma ölçümleri ve ferrimanyetik Mn ₂ Sb alaşımının karşılaştırılması. İçi boş yuvarlak Mn ₂ Sb; içi dolu üçgen Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb; içi boş üçgen $x = 0,05$, içi dolu dörtyüzlü $x = 0,09$ ve yıldız $x = 0,13$ alaşımlarını temsil etmektedir	29

Şekil 4.4.	Mn_2Sb bazlı alaşımlarda 7 K sıcaklıkta antiferromanyetik bölgede alınan histeresis eğrilerinde elde edilen MnSb ferromanyetik etkisi. Siyah içi dolu noktalar $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$; siyah içi dolu üçgenler $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$ ve siyah içi boş daireler $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$ temsil eder	32
Şekil 4.5.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımlarında birinci derece AF-FI geçiş sıcaklığı bölgesindeki 5 K sıcaklık aralıkları ile ölçülen izotermal alan eğrileri: (a) $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$; (b) $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$; (c) $Mn_{1,91}Cr_{0,09}Sb_{0,95}In_{0,05}$; (d) $Mn_{1,87}Cr_{0,13}Sb_{0,95}In_{0,05}$	33
Şekil 4.6.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşım serisinin $x = 0,05$ In'suz ve In'lu alaşımlarına ait $M(H)$ eğrilerinden elde edilmiş 1-5 T manyetik alanlar altındaki entropi değişimleri (üstte) ve In'lu alaşımlara ait tek çevrim adyabatik sıcaklık değişimi ölçümlerinin manyetik alan artarken ve azalırken elde edilen değerlerinin gösterimi (altta)	34
Şekil 4.7.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımlarında adyabatik sıcaklık değişiminin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla arka arkaya ölçülen 4 çevrim	35
Şekil 4.8.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında XRD sonucu elde edilen desenlerin FullProf programı ile simüle edilen desenleri: (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$. Burada 1) Mn_2Sb 2) MnSb 3) Cr 4) Cr 5) Ga	37
Şekil 4.9.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında $M(T)$ eğrileri (a) 0,005 T ve (b) 5 T. İçi dolu daire: $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$, içi boş daire: $Mn_{1,91}Cr_{0,09}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ ve içi dolu üçgen: $Mn_{1,87}Cr_{0,13}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$.	38
Şekil 4.10.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında $M(T, H)$ eğrileri: (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$	39
Şekil 4.11.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında $M(T, H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi sıcaklık bölgesindeki entropi değişimleri. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında artan (siyah çizgi) ve azalan (kırmızı çizgi) manyetik alanlar altında ölçülen adyabatik sıcaklık değişimleri	41
Şekil 4.12.	$Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımları için adyabatik sıcaklık değişiminin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla arka arkaya ölçülen 4 çevrimi	42
Şekil 4.13.	Solda evresel-spin-cam özelliği gösteren $Au_{82}Fe_{18}$ ve sağda manyetik-cam özelliği gösteren $Ce(Fe_{0,96}Ru_{0,04})_2$	44

Şekil 4.14.	(a) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ ve (b) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımlarında XRD sonucu elde edilen desenlerin FullProf programı ile simüle edilen desenleri. 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ (2 alaşımda da benzer ama farklı 2 yapı) 3) $CoIn_{0.05}Sb$	46
Şekil 4.15.	a) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında, 0,005 (içi boş daire), 1 (içi dolu üçgen) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alanlarda ölçülmüş $M(T)$ eğrileri. b) Bu alaşıma ait farklı manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinin, maksimum mıknatıslanma değerleri yardımı ile belirlenen alaşımın FI durumuna tam olarak geçme sıcaklıklarının manyetik alan bağıllığı	47
Şekil 4.16.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında birinci derece AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği 50 ile 160 K sıcaklık aralığında ölçülmüş izoterm, $M(H, T)$ eğrileri (Üstte). $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında izoterm, $M(H, T)$ eğrilerinden elde edilen entropi değişimi (Altta)	49
Şekil 4.17.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında ZFC ve FC protokolleri ile 7 K sıcaklığında ölçülen histerezis eğrileri	50
Şekil 4.18.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında 7, 30, 60 ve 90 K sıcaklığındaki 2 çevrimli histerezis eğrileri ve kinetik-kilitlenme değerlerinin çıkarımı. Eğriler metin içerisinde açıklanmıştır	52
Şekil 4.19.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımının manyetik alan uygulanmadan ölçülen direnç sıcaklık değişimi	53
Şekil 4.20.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımında 0,005'dan 5 T'ya kadar farklı manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri (üstte). $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımında manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülen $M(T)$ eğrilerinde ZFC ve FC protokolleri arasında oluşan yarılmanın yüzdesel olarak gösterimi. Bu gösterimde ZFC ve FC durumlarında kinetik-kilitlenmeden kaynaklanan manyetik momentlerin donmasını belirlenmektedir (altta)	54
Şekil 4.21.	$Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımında ZFC ve FC protokollerine göre 7 K'de ölçülen histerezis eğrileri	55

Şekil 4.22.	Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05} alaşımında farklı sıcaklıklara (7-110K) bağlı olarak ölçülen $M(H)$ eğrileri ve bunlara bağlı olarak yapılan çıkarımlar: İçi beyaz daire; FC protokolü ile elde edilen histerezis eğrisi, içi dolu siyah daire; FC protokolünde elde edilen histerezis eğrisidir. Kırmızı ile gösterilen çizgi FC protokolünde tekrar manyetik alan uygulandığında elde edilen eğri ile ZFC eğrisinin ilk manyetik alan uygulandığındaki farkı; mavi ile gösterilen çizgi FC protokolünde ilk eğri ile tekrar manyetik alan uygulandığında elde edilen eğri arasındaki farkı ve son olarak kırmızı ile gösterilen eğri histerezis kaybını göstermektedir	57
Şekil 4.23.	Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb alaşımının manyetik alan uygulanmadan ölçülen direnç sıcaklık değişimi	58
Şekil 4.24.	(a) Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} Ga _{0,05} ve (b) Mn _{1,80} Co _{0,20} Sb _{0,95} Ga _{0,05} alaşımlarına ait X-ışını kırınımı sonuçları ve bunların FullProf programında yapılan simüle desenleri ile Bragg konumları. Burada 1) MnSb 2) Mn ₂ Sb 3) Fd-3m CoMnSb 4) Im-3 CoSb ₃	60
Şekil 4.25.	(a) Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} Ga _{0,05} alaşımında 0,005 T ve 5 T manyetik alan altında ZFC-FC-FW protokolleri ile ölçülen $M(T)$ eğrileri. (b) Mn _{1,80} Co _{0,20} Sb _{0,95} Ga _{0,05} alaşımında 0,005 0,020 ve 5 T manyetik alan altında ZFC-FC-FW protokolleri ile ölçülen $M(T)$ eğrileri . . .	61
Şekil 4.26.	Mn _{2-x} Co _x Sb _{0,95} Ga _{0,05} alaşımında a) $x = 0,20$ b) $x = 0,18$ ölçülen izotermal $M(H)$ eğrileri	62
Şekil 4.27.	Mn _{1,82-1,80} Co _{0,18-0,20} Sb _{0,95} Ga _{0,05} alaşımlarının $M(H)$ eğrilerinden hesaplanan entropi değişimlerinin gösterimi	63
Şekil 4.28.	a) Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb ve b) Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05} alaşımlarında X-ışını kırınımından elde edilen desen. Siyah çizgi ile gösterilen FullProf programı ile elde edilen simüle desendir. Orjinal ile simüle desen arasındaki fark ve piklerin Bragg konumları herbir desen altında gösterilmiştir. 1) Mn ₂ Sb 2) MnSb 3) MnFe ₃ Sb 4) FeSb ₂	65
Şekil 4.29.	Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb alaşımında 0,005 T (içi boş daire) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri	66
Şekil 4.30.	Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb alaşımında birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesinde alınan izotermal $M(H)$ eğrileri (üstte) ve bu eğrilerden elde edilen entropi değişimi (altta).	67
Şekil 4.31.	Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05} alaşımında 0,005, 0,050 ve 5 T manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri	69

Şekil 4.32.	$Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $Cr_{0,05}$ oranına sahip alaşım (b) $Cr_{0,09}$ oranına sahip alaşım (c) $Cr_{0,13}$ oranına sahip alaşım. 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$	71
Şekil 4.33.	$Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için (a) 0,005 T ve (b) 5 T manyetik alanlar altında elde edilen $M(T)$ eğrileri	72
Şekil 4.34.	$Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrileri (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$	73
Şekil 4.35.	$Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesindeki entropi değişimi (a) 0,05 (b) 0,09 (c) 0,13	74
Şekil 4.36.	a) $Mn_{1,87}Cr_{0,09}Co_{0,04}Sb$ alaşımı için belirli sıcaklıklarda ölçülen adyabatik sıcaklık değişimleri: (kırmızı manyetik alan azalırken; siyah manyetik alan artarken) b) Bu alaşım için 4 çevrim olarak ölçülen adyabatik sıcaklık değişim grafiği	76
Şekil 4.37.	$Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $Fe_{0,02}$ (b) $Fe_{0,04}$ oranlarına sahip alaşımlar: 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ 3) Fe_2Sb 4) Fe	78
Şekil 4.38.	$Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları (a) 0,005 T ve (b) 5 T manyetik alanlar altında elde edilen $M(T)$ eğrileri	79
Şekil 4.39.	$Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrileri: (a) $x = 0,02$ (b) $x = 0,04$	80
Şekil 4.40.	$Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesindeki entropi değişimi: (a) $x = 0,02$ (b) $x = 0,04$	81
Şekil 4.41.	$Mn_{1,91}Cr_{0,05}Fe_{0,04}Sb$ alaşımı için belirli sıcaklıklarda ölçülen adyabatik sıcaklık değişimlerinin manyetik alan azalırken (kırmızı çizgi) ve manyetik alan artarken (siyah çizgi) elde edilen değerleri	82
Şekil 4.42.	$Mn_{2-x}(Co_yFe_z)_xSb$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $y = 0,05$; $z = 0,08$ (b) $y = 0,065$; $z = 0,065$ (c) $y = 0,08$; $z = 0,05$: 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$	85

Şekil 4.43.	$Mn_{2-x}(CoFe)_xSb$ alaşımlarına ait 0,005 T ve 5 T manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri. a) $Mn_{1,87}Co_{0,05}Fe_{0,08}Sb$ b) $Mn_{1,87}Co_{0,065}Fe_{0,065}Sb$ c) $Mn_{1,87}Co_{0,08}Fe_{0,05}Sb$	86
Şekil 5.1.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar için elde edilen örgü parametrelerinin birbirine oranlarına karşı çizilen birim hücre hacim grafiği	92
Şekil 5.2.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar birinci derece AF-FI faz geçişlerinin başlangıç (T_i) ve bitiş (T_f) sıcaklıklarının gösterimi	96
Şekil 5.3.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar için elde edilen mıknatıslanma değerine karşı çizilen c/a oranı	97
Şekil 5.4.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar için faz geçiş bölgesinde elde edilen entropi değişimlerinin $M(H)$ eğrilerinden (siyah nokta) hesaplanması ve Clasius-Clapeyron denklemi ile hesaplanmış değerlerinin karşılaştırılması	98
Şekil 5.5.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar için entropi değişimlerinden hesaplanan göreceli soğutma güçleri	100
Şekil 5.6.	Mn_2Sb bazlı alaşımlar için elde edilen elektron konsantrasyonuna karşı çizilen atom başına Bohr manyetonu sayılarını Slater-Pauling eğrisinde gösterimi. Slater-Pauling eğrisi referans Krenke (2007)'den alınarak düzenlenmiştir	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Mn ₂ Sb bazlı alaşımlarda elde edilen tetragonal yapının örgü parametreleri, alaşımlardaki manyetik moment miktarlarının bohr magnetonu μ_B cinsinden değeri ve AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği başlangıç-bitiş sıcaklıkları	87
Çizelge 4.2	Mn ₂ Sb bazlı alaşımlarda elde edilen hekzagonal MnSb yabancı kristallenmesi için elde edilen örgü parametreleri, FullProf programında Profile matching yapılarak simüle edilen desenlerin Chi-kare değerleri	88

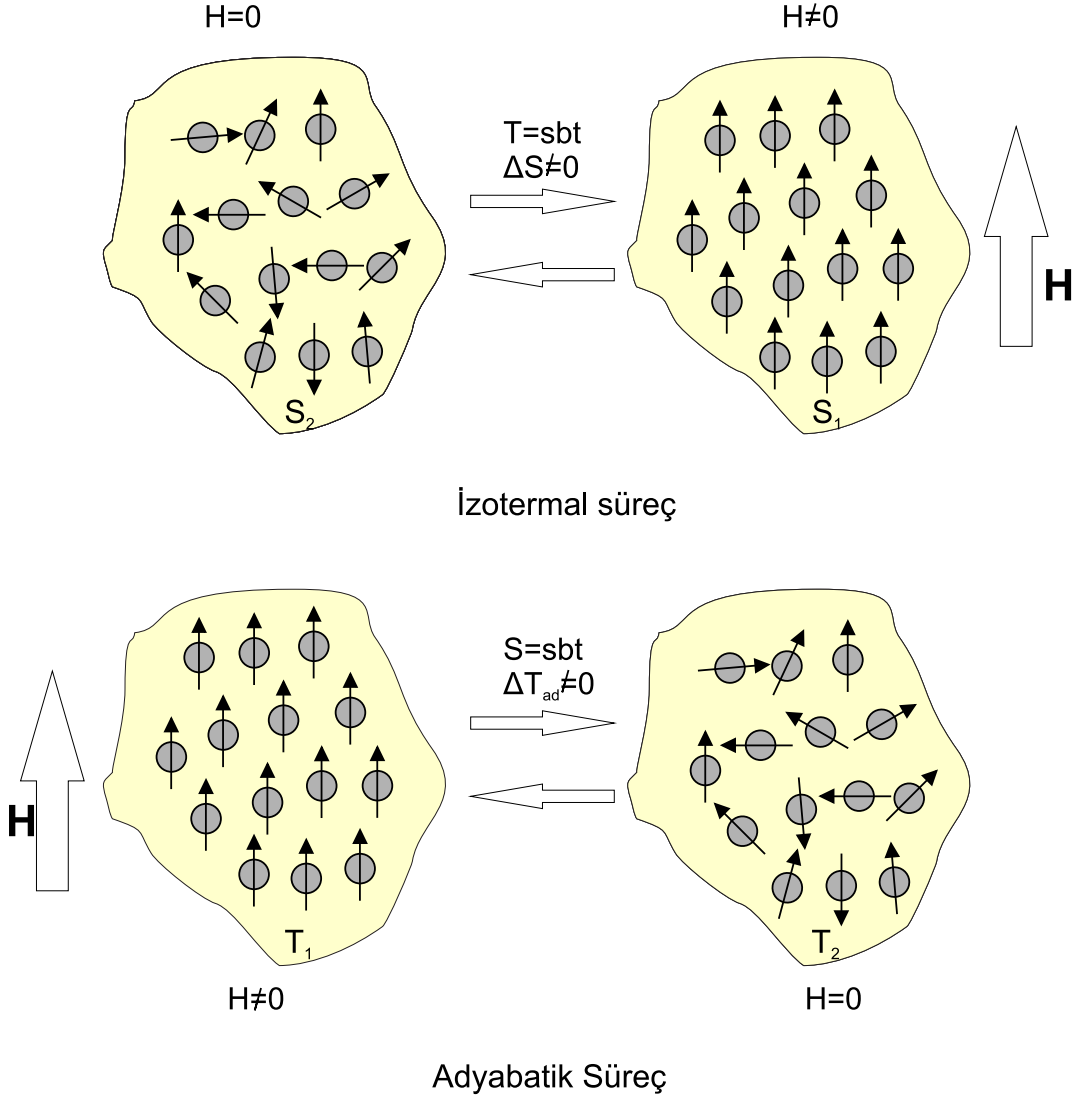
1. GİRİŞ

Enerji ve enerjinin verimli kullanılmasının yüksek derecede önem taşıdığı günümüzde, çevresel etkenler de göz önünde bulundurulduğunda bu iki temel konu gelecekte hayatı kolaylaştıracak sistemlerin geliştirilmesinde bir yol gösterici niteliği taşımaktadır. Enerjinin üretimi ve bunun iyi bir şekilde kullanılması oldukça önemli bir durumdur. Toplumların artan enerji gereksinimleri, enerji kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve üretilen enerjilerin yeterli verimliliği sağlayamaması verimlilik ve yenilenebilir enerji kaynakları konusundaki çalışmaların önemini arttırmıştır. Bu açıdan düşünüldüğünde teknolojik gelişim sağlanması gereken önemli konulardan biride soğutma sistemleridir. Yüzyıllardır insanların konut ve gıda saklama konularında birincil önceliğini her zaman koruyan bu sistemler verimlilik açısından geliştirilmesi gereklidir. Bu sistemlerde ilk olarak kullanılan kloroflorokarbon (CFC) gazlarının riskleri ve ozon tabakasına olan zararlı etkileri bilinmektedir. Türkiye'deki enerji tüketiminin % 41'i endüstriyel tesislerde, % 31'i binalarda ve % 20'si taşımacılıkta gerçekleştiği bir ortamda enerji verimliliği yeterli derecede değildir (Karslı ve Saraç 2012). Bu durum açısından daha az maliyetli, verimliliği yüksek ve çevre-dostu olan malzemelerin üretilmesi şarttır. Son yıllarda hükümetlerin de büyük destekler sağladığı manyetik soğutma araştırmaları eski soğutma sistemlerinin yerine geçebilecek duruma gelmek için hızlı bir gelişim sürecine girmiştir. Bu sistemlerin temel prensibi manyetik alan değişimi ile malzemenin manyetik momentlerinin yönelimlerinden kaynaklanan termodinamiğin birinci yasasına dayanan manyetokalorik etkidir (MKE).

MKE 1881 yılında E. Warburg (Warburg 1881) tarafından ilk kez demir malzeme üzerinde yapılan çalışmalarda keşfedilmiştir. Burada sözü edilen MKE adyabatik koşullar altında manyetik alanın değişimi sonucu manyetik malzemenin sıcaklığındaki değişimdir. Bu etki manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmaktadır.

Manyetik soğutucular; ilk olarak 1 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklara inmek için, bilimsel uygulamalarda kullanılmışlardır (Heer 1976). Oda sıcaklığı yakınlarında ferromanyetik malzemelerin zayıf manyetokalorik etki göstermeleri nedeni ile ticari uygulamalara yönelik kullanılamamışlardır. 1976 yılında ikinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren ve oda sıcaklığında yüksek manyetokalorik etkiye sahip olan nadir toprak elementi gadolinyum (Gd) kullanılarak 270 ile 310 K arasında manyetik soğutma sağlanmıştır (Brown 1976). Gd'un gösterdiği ortalama manyetokalorik etkiden yararlanılarak, geleneksel gaz sıkıştırımlı soğutma sistemlerinin yerini alacak alternatif soğutma teknolojilerinin geliştirilmesi, böylelikle hız kazanmıştır.

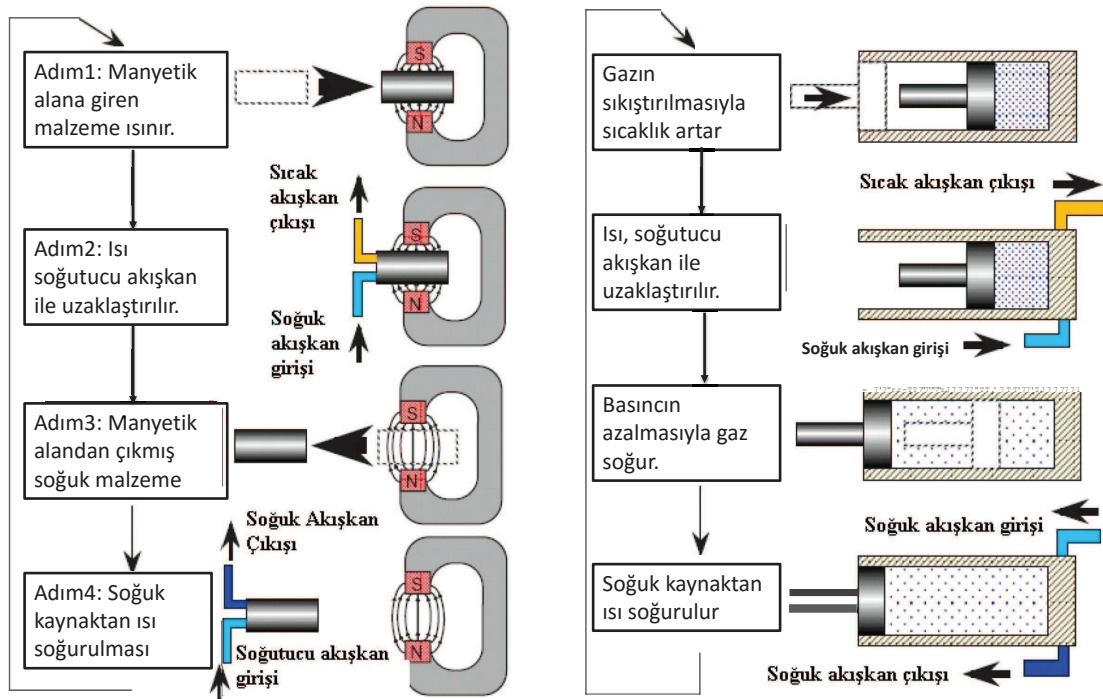
Şekil 1.1'de MKE'yi fiziksel olarak açıklayacak bir şematik gösterilmiştir. Burada malzeme içinde rasgele düzene sahip manyetik momentler dış bir manyetik alan etkisinde düzenli bir duruma geçme eğiliminde olacaklardır. Bu davranış sonucu malzemenin manyetik entropisi azalacaktır. Adyabatik bir ortamda toplam entropinin sabit kalması gerektiği için malzemenin örgü entropisinde bir artış meydana gelecektir. Bu örgü entropisindeki artış örgü de bulunan atomların daha fazla titreşim yapmasına neden



Şekil 1.1. Manyetik bir materyalin üzerine manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında manyetokalorik etkiden kaynaklı oluşan iki temel olay: eşitsiz durumdaki entropi değişimi ve adyabatik durumdaki sıcaklık değişimi

olacaktır. Bu titreşimlere bağlı olarak malzemede bir sıcaklık değişimi (normal MKE) meydana gelecektir. Bu sıcaklık değişimi normal MKE olarak isimlendirilmektedir. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentlerin rasgele dizilime geçme eğilimleri titreşen atomların titreşimlerinin azalmasına neden olacak ve malzemenin sıcaklığında bir azalma şeklinde gözlemlenecektir. Bu azalma ise ters MKE olarak isimlendirilmektedir.

Bu temel üzerine kurulmak istenen soğutma sistemleri günümüz, gaz çevrimli soğutma sistemlerine birer alternatif olarak gelmektedir. Bu açıdan gaz çevrimli soğutma sistemleri ve MKE tabanlı soğutma sistemleri Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu karşılaştırmada eşitsiz olarak gazın sıkıştırılması ve kaldırılması, manyetik soğutma sisteminde adyabatik olarak manyetik alanın uygulanmasına ve

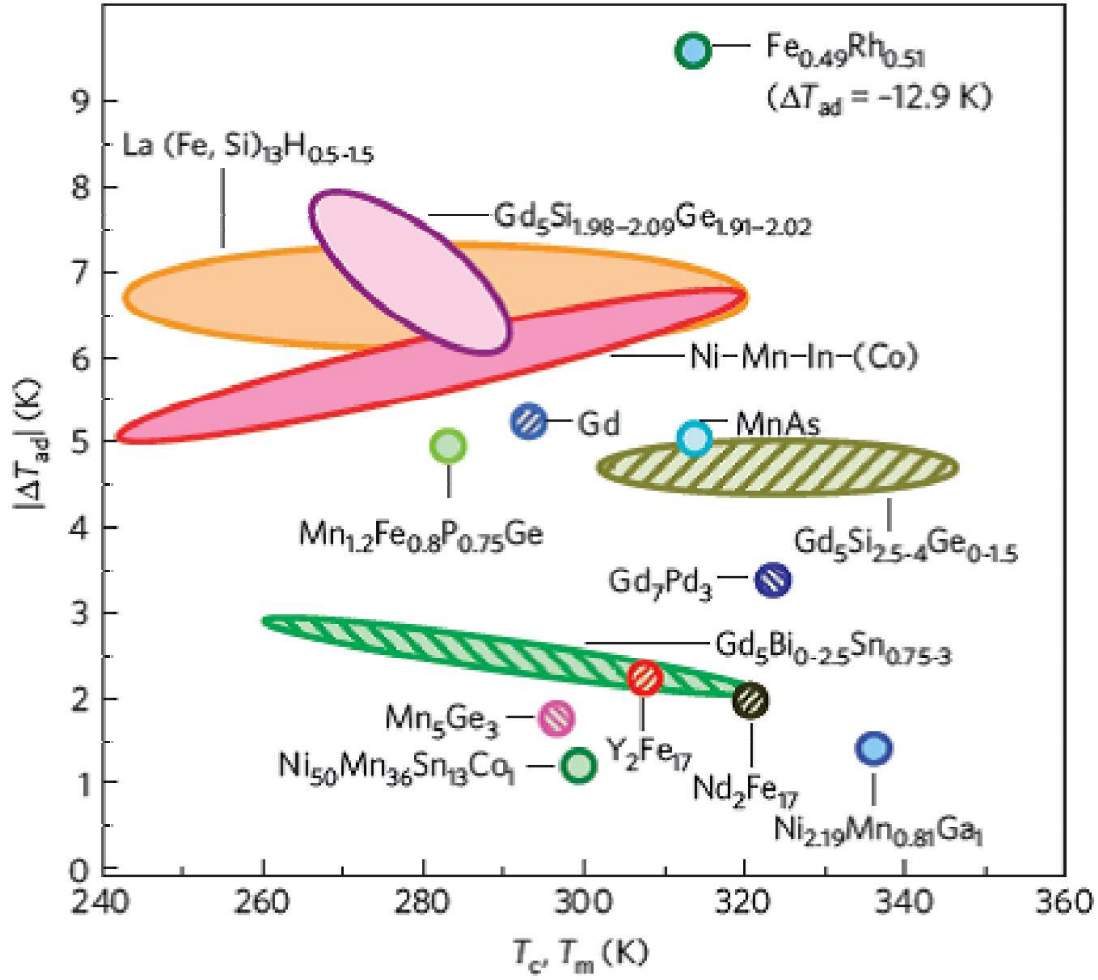


Şekil 1.2. Gaz çevrimli ve manyetik malzemeli soğutucuların karşılaştırılması

kaldırılmasına benzetilebilir. Bu benzetmede sistemin entropisinin değişimi, gazlı sistemlerde basınç ile gerçekleştirilirken, manyetik malzemeli sistemlerde bu görevi manyetik alan üstlenir. Gaz temelli sistemde basınç ile gazın sıkışması sonucu sıcaklık artışı olur ve böylece çevreye veya sıcak olan kısma doğru bir ısı akışı gerçekleşmiş olur. Soğutucu gaz üzerindeki basınç kaldırılınca ise soğuma gerçekleşir, bu da dışarıdan ısı almasını sağlar. Diğer sistemde ise manyetik alan uygulandığında malzeme ısınarak, dışarı ısı verir. Manyetik alan kaldırıldığında ise soğuma gerçekleşerek dışarıdan ısı alır. Soğutma çevrimi bu şekilde devam eder.

Manyetik soğutma teknolojisindeki en önemli problemlerden biride; oda sıcaklığı civarında dev MKE'ye sahip malzemelerin sıcaklık değişimlerinin ticari anlamda yeterli düzeye ulaşmamasıdır. Dev MKE gösteren manyetik malzemeleri geliştirme süreci halen devam etmektedir. Manyetokalorik malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda ilk olarak büyük manyetik momente sahip ağır nadir toprak elementleri ve bunların bileşikleri düşünülmüştür (Aksoy 2006). Gd ve alaşımlarından oluşan sistemler üzerindeki araştırmalar günümüzde de devam etmektedir. Bu tür nadir toprak elementi içeren alaşımların yüksek maliyetli oluşu, ilgiyi daha az maliyetli elementlerin kullanılmasına yöneltmiştir. Temel olarak Gd ve Gd içeren alaşımların oda sıcaklığı civarında göstermiş oldukları faz geçiş özelliklerinin benzerini gösteren özellikle mangan temelli alaşımlar büyük bir ilgi görmüştür.

Şekil 1.3'de 2 T manyetik alan altında birinci ve ikinci derece faz geçişleri gösteren malzemelerin adyabatik sıcaklık değişimleri gösterilmiştir. Mn içeren alaşımlar Gd ve Gd temelli alaşımların göstermiş oldukları sıcaklık değişimlerine yaklaşımaktadır



Şekil 1.3. İki tesla manyetik alan altında birinci ve ikinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren çeşitli alaşımların adyabatik sıcaklık değişimi. (Çizgisiz olarak gösterilenler ikinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren; içi çizgili olanlar birinci derece manyetoyapısal faz geçişi gösteren alaşımlardır (Liu vd 2012)

ve gün geçtikçe Mn içeren yeni alaşımlar geliştirilmeye başlanmıştır.

Genel olarak daha az maliyetli ürünlerin oluşturulmak istenmesi ve yüksek mıknatıslanmaya sahip aynı zamanda faz geçişi gösteren malzemelerin geliştirilmesini sağlamak için malzemelerdeki histerezis özelliklerinin incelenmesini geri plana atılmıştır. Kullanılan malzemelerin manyetik olarak incelenmesi ve MKE ölçümlerinden elde edilen bilgiler sonucunda malzemelerdeki histerezisin önemi artmıştır fakat az sayıda çalışmada bu özelliğin incelenmesi yapılmıştır (Basso vd 2012, Krenke vd 2010, Scheibel vd 2015, Titov vd 2012). Birinci ve ikinci derece faz geçişi gösteren malzemelerin izotermal ve manyetik eğrilerinde gözlenen histerezis gelecekte üretilmek istenen sistemlerde soğutma çevriminin iyi bir şekilde işlemesi için büyük bir öneme sahiptir. MKE gösteren malzemelerde gözlemlenen bu histerezisin iyi bir şekilde belirlenmesi soğutma sürecinde

malzemeye avantaj mı dezavantaj mı kazandıracakını gösteren önemli unsurlardan biri olacaktır.

$MnAs_{0,9}Sb_{0,1}$ (Wada 2001) gibi alaşımların oda sıcaklığı civarında göstermiş oldukları faz geçişleri nedeniyle manyetik soğutma teknolojisi için uygun malzemelerdir. Termal histerezis genişliği yaklaşık olarak 6,5 K olan bu alaşım türü oldukça dikkat çekicidir. (Wada ve Taniguchi 2002). Mn_2As ve Mn_2Sb gibi tetragonal bir örgüye sahip ferrimanyetik özellik gösteren alaşımlarda Şekil 1.3'de de görüldüğü gibi oda sıcaklığında iyi bir MKE değerine sahiptirler. Bu iki alaşım çiftine Co, Cr, Fe, V gibi elementlerin belirli bir oranda Mn elementi yerine eklenmesi ile birinci derece antiferromanyetik (AF)-ferrimanyetik (FI) faz geçişi elde edilebilmektedir. Bu tür faz geçişi gösteren As ve Sb içeren Mn içerikli alaşımlarda termal histerezis ve manyetik histerezis oldukça düşüktür. $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ (Tegus vd 2002) alaşımı 200 K civarında antiferromanyetik durumdan ferrimanyetik duruma manyetik faz geçişi göstermektedir. Yaklaşık olarak 5 tesla (T) manyetik alan altında $7 J kg^{-1}K^{-1}$ 'lik bir entropi değişimi elde edilmiştir. Aynı şekilde $Mn_{1,82}V_{0,18}Sb$ (Zhang 2004) alaşımı da 250 K civarında birinci derece faz geçişi göstermektedir. Buradaki faz geçişinde 7 K'lik bir termal histerezis vardır ve alaşım $5,5 J kg^{-1}K^{-1}$ 'lik bir entropi değişimi göstermektedir.

Bu tez çalışmasında Mn_2Sb alaşımı baz alınarak farklı elementler Mn ve Sb ile belirli miktarlarda değiştirilerek birinci derece AF-FI faz geçişleri elde edilmiştir. Bu geçişlere sahip örnekler $Mn_{2-x}A_xSb_{1-y}B_y$ (A=Cr,Co, Fe, Ni; B=In, Ga) ve $Mn_{2-0,05-x}Cr_{0,05}A_xSb$ (A=Co,Fe) şeklinde belirli bir temel üzerinde birbirini tamamlayıcı seriler şeklinde sunulmuştur. Bunlarda yapısal, manyetik ve adyabatik sıcaklık değişimi özellikleri incelenmiştir. Temel prensip olarak AF-FI faz geçişindeki termal histerezisler gözlenmekle beraber faz geçiş sıcaklığının oda sıcaklığı civarında artırılması planlanmıştır. Bunun yanında elde edilen sonuçlarda Fe ve Co elementleri kullanılarak mıknatıslanma değerleri yükseltilmeye çalışılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Manyetokalorik Etki ve Manyetik Soğutma

Manyetokalorik etki, genel bir ifade ile malzemenin üzerine bir manyetik alan uygulanması ile malzemenin entropisindeki değişime bağlı olarak sıcaklığının artması veya azalmasıdır. Bu kavramlarını ayırt edebilmek için şöyle isimlendirilmektedir: manyetik alan uygulandığında eğer malzemenin sıcaklığı artıyor ise Normal MKE; azalıyorsa ters MKE etkidir.

MKE gösteren malzemelerde önemli konulardan biri de bu etkinin hangi parametrelerle doğru bir şekilde belirlenmesidir. Bu parametreler faz geçişinin türü ve derecesi, termal ve manyetik histerezisi gibi parametrelerdir. Bu parametrelerden entropi değişimi doğrudan olmayan MKE belirleme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Literatürde birçok çalışmada görülebileceği gibi temel olarak faz geçişlerinde manyetik alan uygulanmasının bir sonucu olan manyetik entropi değişimi (ΔS_M)'in belirleyici unsurlarının başında gelmektedir (Brück 1976, Krenke vd 2010, Liu vd 2012). Bir malzemenin toplam entropisi şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_l(H, T) + S_e(H, T) \quad (2.1)$$

Burada S_M manyetik entropiyi, S_l örgü entropisini, S_e 'de elektronik entropiyi göstermektedir. Birinci ve ikinci derece faz geçişlerinde malzemenin manyetik entropisinin değişmesinin yanında yapısal olarak değişim göstermesinden dolayı, MKE bu üç entropinin değişimine de bağlıdır. Örneğin birinci derece faz geçişlerinde bazı malzemeler monoklinik örgü yapısından kübik örgü yapısına geçiş yapmaktadır (Perekos vd 2012). Bu açıdan örgüdeki değişim atom konumlarının da değişimine neden olduğu için malzemenin hem örgü hem de elektronik entropisinin manyetik entropi gibi MKE üzerine etkili olacağını göstermektedir.

Bir manyetik soğutucu için kullanılacak manyetik malzemenin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir:

- i. Entropi değişimi gözlenmesi ve bu entropi değişimi sonucu dev MKE gözlenmesi için malzemenin birinci derece faz geçişine sahip olması gerekir.
- ii. Malzemenin yüksek soğutma kapasitesine (q) sahip olması gerekmektedir. Soğutma kapasitesi, bir malzemenin soğutma döngüsü sırasında ne kadar ısıyı transfer edebileceğini gösteren önemli bir parametredir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S(T)_{\Delta H} dT \quad (2.2)$$

T_1 ve T_2 entropinin manyetik alana bağlı olarak değiştiği sıcaklıklardır.

- iii. Manyetik malzemenin alan başına soğutma kapasitesi, malzemenin verimini belirleyen bir parametredir. Bir döngü boyunca çalışma sıcaklığı $\Delta T_d = T_2 - T_1$ olmak üzere $(\Delta S_M \Delta T_{ad})/H$ olarak verilmektedir. Aynı zamanda, malzemelerin görelî soğutma gücü (*RCP*: Relative Cooling Power), uygulamalarda belirtilmesi istenen bir parametredir. Görelî soğutma gücünü hesaplarken; manyetik entropi değişiminin ya da adyabatik sıcaklık değişiminin sıcaklıkla değişimi grafiklerinin, pik yaptığı tepe değeri ile eğrinin yarı genişliği kullanılmaktadır. Manyetik alan değişimi ile *RCP* artacağı için, *RCP/H* şeklinde normalize edilerek kullanımı daha uygundur. *RCP* değeri ne kadar büyükse, manyetokalorik malzeme o kadar iyidir.

Manyetik entropi değişimi için; $\rightarrow RCP(S) = -\Delta S_M(maks)\delta T_{Yar\beta Genilik}$

Adyabatik sıcaklık değişimi için; $\rightarrow RCP(T) = -\Delta T(maks)\delta T_{Yar\beta Genilik}$

- iv. Manyetik soğutma döngüsünde, malzemenin birinci dereceden faz geçişinde sıcaklık ya da manyetik alana bağlı histerezis kayıplarının düşük oranda olması beklenmektedir.
- v. Yüksek ısı kapasitesi, malzemenin kendisinin ısınmasına neden olarak entropide kayıplar meydana getirir. Bu nedenle, malzemenin ısı kapasitesinin düşük olması gerekmektedir.
- vi. Manyetik soğutucularda kullanılacak malzemenin, çevre dostu ve ekonomik açıdan düşük maliyetli olması gerekmektedir. Nadir toprak elementlerinin en büyük problemi, fiyatlarının yüksek olmasıdır. 3d geçiş elementli bileşikler, düşük fiyatları ile alternatif çözüm sağlayabilmektedirler.

2.2. Genel Termodinamik Yaklaşım

Manyetik materyallerdeki manyetotermal etkileri açıklamak için bazı termodinamik fonksiyonların kullanılması gerekir. Bunlar sırası ile bir maddenin taneciklerinin öteleme, dönme, titreşim gibi hareketlerinden kaynaklanan kinetik enerji ile fiziksel ya da kimyasal bağları veya nükleonları bir arada tutan kuvvet gibi etkileşimlerinin enerjilerinin toplamını ifade eden iç enerji (U), sabit sıcaklık altında kapalı bir termodinamik sistemin kullanılabilir enerjisinin ölçüsü, Helmholtz serbest enerjisi (F) ve bir sürecin sabit bir basınç ve sıcaklık altında kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini tahmin etmek amacıyla tanımlanan Gibbs serbest enerjisi (G)'dir. Bu fonksiyonlardan manyetik materyaller için sistemin iç enerjisini tanımlayan (U), malzemenin entropisi (S), hacmi (V) ve dışarıdan uygulanan manyetik alan (H) veya manyetik moment (M) değişkenlerine bağlı olarak tanımlanabilir (Bazarov 1964, Swalin 1962, Vonsovskii 1974):

$$\begin{aligned} U_A &= U(S, V, H) \\ U_B &= U(S, V, M) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Burada U_A dış manyetik alan parametresi için belirlenen termodinamik durumu U_B ise iç parametre manyetik moment için belirlenen termodinamik durumu tanımlar. Bu iç enerjilerinin p basıncında ve T mutlak sıcaklığındaki diferansiyel formu şu şekildedir:

$$\begin{aligned} dU_A &= TdS - pdV - MdH \\ dU_B &= TdS - pdV + HdM \end{aligned} \quad (2.4)$$

Helmholtz serbest enerjisi sıcaklık, hacim ve manyetik alanın bir fonksiyonudur. Serbest enerji sabit hacimli sistemlerde kullanıldığında şu şekilde tanımlanmıştır (Bazarov 1964, Swalin 1962, Vonsovskii 1974):

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ dF &= -SdT - pdV - MdH \end{aligned} \quad (2.5)$$

Gibbs serbest enerjisi G , T , p ve H nin fonksiyonudur ve sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır (Bazarov 1964, Swalin 1962, Vonsovskii 1974):

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV - MdH \\ dG &= Vdp - SdT - MdH \end{aligned} \quad (2.6)$$

Serbest enerji için iç parametreler S , p ve M (genellikle termodinamik miktarlarda), birleşik (eşlenik) dış parametreler T , V ve H aşağıdaki durum parametreleri ile açıklanabilir (Bazarov 1964, Swalin 1962, Vonsovskii 1974):

$$\begin{aligned} S(T, H, V) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H,V} \Rightarrow S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p} \\ M(T, H, V) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V,T} \Rightarrow M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,p} \\ p(T, H, V) &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H,T} \Rightarrow V(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,H} \end{aligned} \quad (2.7)$$

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

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,p} \quad (2.8)$$

Maxwell eşitlikleri bu termodinamik değişkenlerin diferansiyel formlarından elde edilebilir. (Bazarov 1964, Kittel 1958, Swalin 1962, Vonsovskii 1974):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p}\end{aligned}\quad (2.9)$$

Burada denklem (2.9)'daki birinci denklemin integrali eşitsiz durumdaki MKE değeri olan $\Delta S_M(T, \Delta H)$ değişimini vermektedir. Eğer manyetik alan değişimi H_0 gibi bir değerden başlayıp H_1 'e kadar değişiyorsa bu durumda manyetik entropi değişimi şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.10)$$

Isı kapasitesi C_x gibi bir sabit parametrede şu şekilde tanımlanır (Bazarov 1964, Swalin 1962):

$$C_x = T \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x \quad (2.11)$$

Burada δQ , sistem sıcaklığının dT kadarlık bir değişimindeki ısı miktarıdır. Termodinamiğin ikinci kanununu kullanarak (Bazarov 1964, Swalin 1962):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.12)$$

ve böylece ısı kapasitesi şu şekilde ifade edilebilir:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (2.13)$$

Manyetik sistemin toplam entropisinin toplam diferansiyel hali T , H ve p nin bir fonksiyonu olarak yazılabilir:

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

$\alpha_T(T, H, p)$ hacimsel termal genişleme katsayısıdır (Bazarov 1964, Swalin 1962). Bu eşitliklerden adyabatik süreç ($dS = 0$) için şöyle bir ifade elde edilir:

$$\frac{C_{H,p}}{T}dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (2.15)$$

Burada $C_{H,p}$ sistemin sabit manyetik alan ve basınç altındaki ısı kapasitesidir. Adyabatik-izobarik süreç ($dp = 0$, bu süreç genellikle manyetokalorik deneylerde gerçekleştirilir.) altında manyetik alan değişimine bağlı sıcaklık değişimi (Manyetokalorik etki) (2.15) denkleminde elde edilebilir:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (2.16)$$

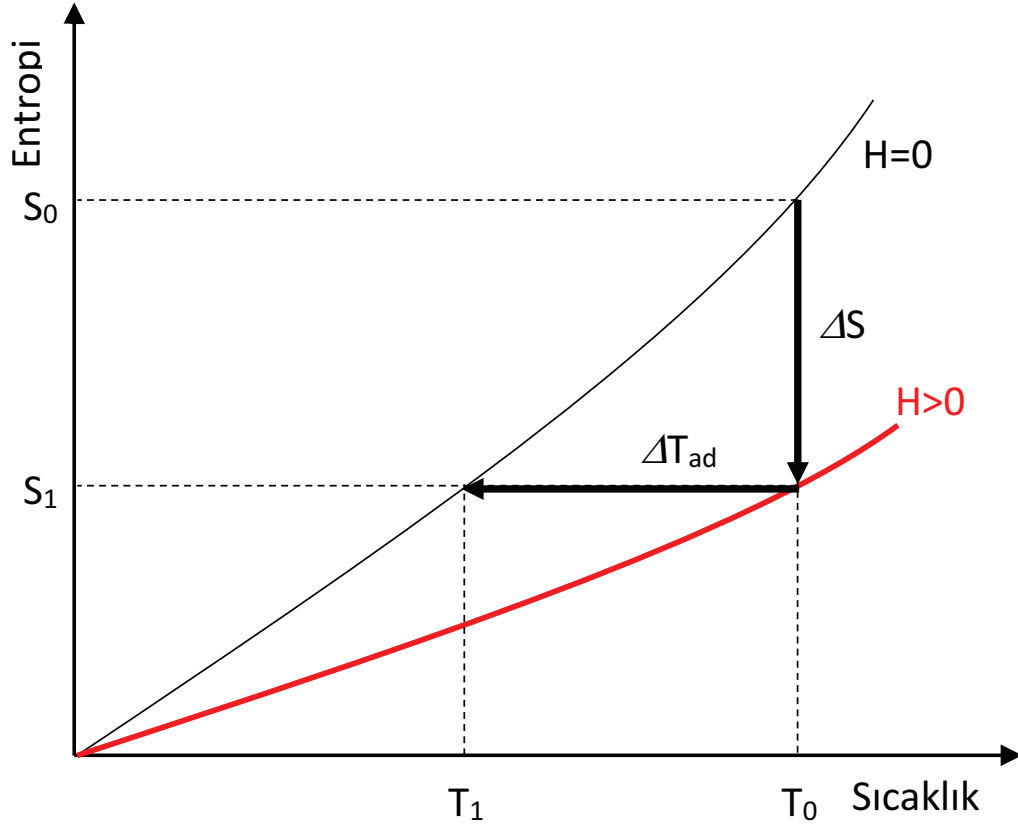
Benzer şekilde mıknatıslanmanın adyabatik-izobarik değişiminin neden olduğu manyetokalorik etki için bir ifade elde edilebilir:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} dM \quad (2.17)$$

2.2.1. Manyetokalorik etki: termodinamik yaklaşım

Bir katı için entropi denklem (2.1)'de verildiği gibi manyetik, elektronik ve örgü entropilerinden oluşmaktadır. Ferromanyetik bir malzeme adyabatik bir ortam içinde bir manyetik alan uygulanması ile çiftlenmemiş spinler manyetik alan yönüne yönelirler. Bunun sonucu olarak malzemenin manyetik entropisi azalır. Malzeme, azalan manyetik entropisini arttırmak için sıcaklığını artırır. Manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik entropi artması ile sıcaklığı azalmış olur.

MKE'nin mıknatıslanmanın hızlı bir değişim gösterdiği sıcaklıklarda meydana geldiği gözlenmiştir. Paramanyetik tuzlarda düşük sıcaklıklarda mıknatıslanmadaki hızlı değişim birinci ve ikinci derece faz geçişlerinde herhangi bir sıcaklıkta gözlenebilir. İkinci derece faz geçişlerinde, sıcaklık veya manyetik alan ile ilgili termodinamik potansiyelin birinci türevi sürekli fonksiyonlar verir ve geçiş ile ilgili bir gizli ısı mevcut değildir. Şekil 2.1'de bir materyalin toplam entropisinin, $S(T)$, ikinci derece faz geçişi için $H = 0$ ve $H > 0$ 'daki sıcaklık bağımlılığını göstermektedir. İzotermal olarak manyetik alan uygulandığında entropi S_0 'dan S_1 'e azalır ve adyabatik olarak manyetik alan kaldırıldığında sıcaklık T_0 'dan T_1 'e düşer. Entropi ve adyabatik sıcaklık değişimi şekilde gösterilmiştir. Böylece bir manyetik malzemenin manyetokalorik özellikleri bu iki büyüklük ile karakterize edilebilir.



Şekil 2.1. Sıfır ve sıfırdan farklı manyetik alan altında bir materyalin toplam entropisinin sıcaklığa bağlılığının şematik gösterimi (Aksoy 2010)

MKE, manyetik entropi değişimi ile adyabatik sıcaklık değişimi sabit manyetik alan ve basınç altındaki ısı kapasitesine bağlıdır. Isı kapasitesinin iki farklı manyetik alan altındaki değişimleri biliniyorsa, MKE'nin en yüksek değerlerinin sıcaklıkları tahmin edilebilmektedir. Burada hem normal manyetokalorik etki hem de dev manyetokalorik etki gösteren sistemler için iki farklı durum söz konusudur. Bunlardan normal MKE gösteren sistemler ikinci derece manyetik faz geçişi göstermektedir. Bu tip geçişlerde entropi değişimi fonksiyonu süreklidir. Dev MKE ise ısı kapasitesinin manyetik alanın fonksiyonu olarak etkilenen sistemlerde görülmektedir. Bu sistemler birinci derece faz geçişleri göstermektedir ve entropi değişim fonksiyonları sürekli değildir. MKE'nin büyüklüğünü düşük ve yüksek sıcaklıktaki, manyetik fazlar arasındaki entropi farkı belirlemektedir (Aksoy 2006). Bu entropi farklarından yola çıkılarak tahmini olarak malzemenin sıcaklığındaki değişimler belirlenebilir.

2.3. II. Derece Faz Geçişi

Belov (Belov 1961) ikinci derece faz geçişlerinin Landau teorisini (Landau 1958) ikinci dereceden manyetik faz geçişleri için uyarlamıştır. Özellikle bir ferromıknatısın Curie noktasındaki geçişi için bu uyarlamayı yapmıştır. Belov'un teorisine göre bir ferromıknatısın ϕ potansiyelinin Curie noktası civarındaki entropi parametresinin kuvvet serisine genişletilebileceğini ve Curie noktasında sıfır olacağını söylemektedir. Manyetik sistemlerde entropi parametresi mıknatıslanmadır ve tek bir domen için izotropik ferro-mıknatıstır. Manyetik alan olmadığında genişlemiş form şu şekildedir;

$$\phi = \phi_0 + \frac{\alpha}{2}I^2 + \frac{\beta}{2}I^4 + \dots \quad (2.18)$$

Burada ϕ_0 , mıknatıslanmasından bağımsız potansiyelin bir parçasıdır. I mıknatıslanmadır ($I = M/V$), α ve β termodinamik katsayılarıdır.

Curie noktası civarında α sıfır olur, şu şekilde gösterilebilir:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C) + \dots \quad (2.19)$$

Alfa katsayısı, Curie sıcaklığının üzerinde pozitif altında ise negatiftir. Curie sıcaklığının yakınında beta T ye bağımlı değildir: $\beta = \beta(T_C)$, ϕ potansiyelinin minimum koşullarından ($\partial\phi/\partial I = 0$) kendiliğinden mıknatıslanma denge değerini I_S elde edebiliriz:

$$I_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_0(T - T_C)}{\beta} \quad (2.20)$$

2.18 eşitliğinde I_S termodinamik potansiyel ϕ 'nin denge değeri elde edilir. Manyetik alandaki bir ferromıknatıs için potansiyel manyetoelastik etkileşimde eklenerek şu şekilde verilir:

$$\phi = \phi_0 + \frac{\alpha}{2}I^2 + \frac{\beta}{2}I^4 + \frac{1}{2}\gamma I^2 p - HI \quad (2.21)$$

Bu son eşitlikteki I beklenen değeri ile Curie noktası civarındaki mıknatıslanmayı açıklayabilen eşitlik elde edilir (Belov 1961).

$$(\alpha + \gamma p)I + \beta I^3 = H \quad (2.22)$$

Gama katsayısı manyetoelastik etkileşmeyi açıklar ve basınç altında Curie sıcaklığı yer değiştirmesi ile ilişkilidir;

$$\frac{\Delta T_C}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\alpha_0} \quad (2.23)$$

Bir önceki eşitliği kullanarak $(\partial H/\partial T)_I$ hesaplanabilir ve Curie sıcaklığı yakınındaki MKE değerini verir:

$$dT = \frac{1}{2} \frac{\alpha_0 T}{C_{M,p}} dI^2 \quad (2.24)$$

Son denklemden görüleceği gibi mıknatıslanmanın değişimine bağlı olarak sıcaklıktaki fark mıknatıslanmanın karesi ile orantılıdır: $\Delta T = k\Delta I_2$ burada k orantı katsayısıdır. Bu sonucu ve (2.22) ile bir ferromıknatısın Curie sıcaklığı civarında MKE manyetik alan bağıllığı ile açıklanabilir (Belov 1961):

$$\frac{\alpha + \gamma p}{k^{1/2}} + \frac{\beta}{k^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (2.25)$$

2.4. I. Derece Faz Geçişi

Önceki bölümde, bir dış manyetik alan nedeni ile meydana gelen manyetik geçişten kaynaklı ikinci derece faz geçişi olarak isimlendirilen normal MKE incelenmiştir. Bilindiği üzere, ikinci derece geçişlerin termodinamik potansiyellerinin sıcaklığa göre birinci dereceden türevleri sürekli bir fonksiyondur. Ancak ikinci türevlerinde süreksizlik görülür. Burada entropi, hacim ve mıknatıslanma nicelikleri termodinamik potansiyelin birinci dereceden türevleri olarak tanımlanırlar. Bu nedenle entropide, hacim genişmesinde ve mıknatıslanma değerlerinde süreksizlikler gözlenmez.

Termodinamik potansiyelin birinci derece türevleri süreksiz ve entropi, hacim, mıknatıslanma gibi nicelikler faz geçiş noktalarında bir zıplama gerçekleştiriyorsa bu tür malzemeler birinci derece faz geçişi yapıyor demektir. Birinci derece geçişleri ve MKE analizleri 2001 yılında Pecharsky ve Gschneider tarafından yapılmıştır (Pecharsky 2001).

Birinci derece manyetik faz geçişi manyetik Clausius-Clapeyron eşitliği için uygundur. Bu eşitlik sıcaklığın manyetik alan bağıllığı manyetik entropideki değişimin mıknatıslanmadaki değişime oranı ile belirlenir.

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S_M}{\Delta M} \quad (2.26)$$

Birinci derece faz geçişi için MKE formülü:

$$\Delta T = \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \Delta M \quad (2.27)$$

ile tanımlanır.

şeklinde tanımlanır. Yukarıda da anlatıldığı gibi iki tür faz geçişi mevcuttur. II. derece faz geçişlerinde Curie sıcaklığı civarındaki normal (konvansiyonel) MKE elde edilir. I. derece faz geçişlerinde ise bu geçişin gerçekleştiği sıcaklık civarındaki ters (inverse) MKE dir.

2.5. Normal Manyetokalorik Etki

Bir manyetik materyalin toplam entropisi p basınç, T sıcaklık ve H manyetik alan olmak üzere bağımsız değişkenler olarak şu şekilde yazılabilir (Pecharsky vd 2001, Tishin 1990):

$$S(p, T, H) = S_M(p, T, H) + S_l(p, T) + S_e(p, T) \quad (2.28)$$

Manyetik entropi manyetik alana kuvvetli bir şekilde bağlıdır ve genel olarak örgü ve elektronik entropi manyetik alandan bağımsızdır. Sabit basınç ve sıcaklıkta, toplam entropi sadece manyetik alan ile değişir. Bu durumda entropi şu şekildedir:

$$dS(p, T, H)_{p,T} = \mu_0 \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH \quad (2.29)$$

Maxwell eşitlikleri ile verilen entropinin alan türevi ile mıknatıslanmanın sıcaklık türevi arasındaki ilişki aşağıdaki tanımlanır:

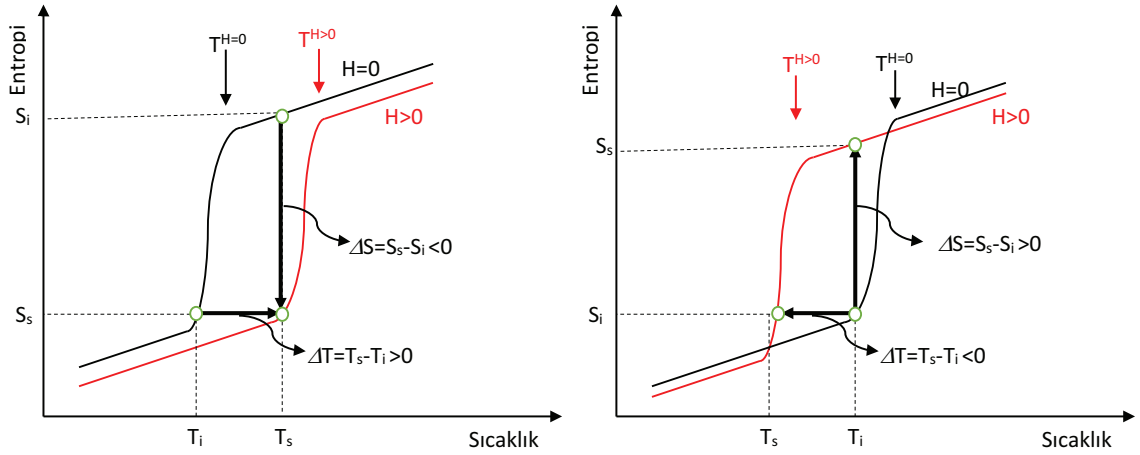
$$\left(\frac{\partial M(p, T, H)}{\partial T} \right)_{p,H} = \left(\frac{\partial S(p, T, H)}{\partial H} \right)_{p,T} \quad (2.30)$$

Denklem (2.30)'in integrali, izotermal ve izobarik süreç için şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(p, T, H)}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.31)$$

Burada, manyetik alan H_1 den H_2 'ye değişir, ($\Delta H = H_2 - H_1$). Isı kapasitesi, C , sistemde dT kadarlık bir sıcaklık değişimi sağlayan dQ kadarlık bir ısı miktarı cinsinden $dQ = C dT$ olarak tanımlanır ve termodinamiğin ikinci kanununa göre ısı kapasitesi $C = T(dS/dT)$ olarak yazılabilir. Bu durumda adyabatik sıcaklık değişimi ($\Delta T_{ad} = T_0 - T_1$) şu şekilde hesaplanabilir:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H)_{\Delta H} = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial T}{\partial C(T, H)} \right)_{p,H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.32)$$



Şekil 2.2. a) Normal MKE gösteren bir malzemenin entropi-sıcaklık grafiği b) Ters MKE gösteren bir malzemenin entropi-sıcaklık grafiği (Aksoy 2010)

Şekil 2.2.a'da normal MKE gösteren bir malzeme için entropi sıcaklık eğrisi verilmiştir. Bu eğride siyah ile gösterilen durumda manyetik alan sıfırdır. Bu eğride $T^{H=0}$ ve $T^{H>0}$, $H = 0$ ve $H > 0$ 'daki faz geçiş sıcaklıklarını gösterir. Malzeme S_i entropisine sahip olduğu durumda manyetik alan uygulanırsa entropi azalmaya başlayacaktır ve S_s durumuna gelecektir. Burada entropideki değişim $\Delta S = S_s - S_i$ 'dir ve sıfırdan küçüktür. Malzeme entropisindeki bu azalmayı örgü titreşimleri yaparak sıcaklığını arttırmaya başlayacaktır. Böylece sıcaklık T_i 'den T_s 'ye yükselmiş olacaktır. Sıcaklık değişimi $\Delta T = T_s - T_i$ olacak ve pozitif olacaktır. Görüleceği gibi entropi ile sıcaklık değişimi zıt işaretli gerçekleşecektir. Bu durum normal MKE olarak isimlendirilir ve bu MKE ikinci derece faz geçişlerinde gözlenmektedir.

2.6. Ters Manyetokalorik Etki

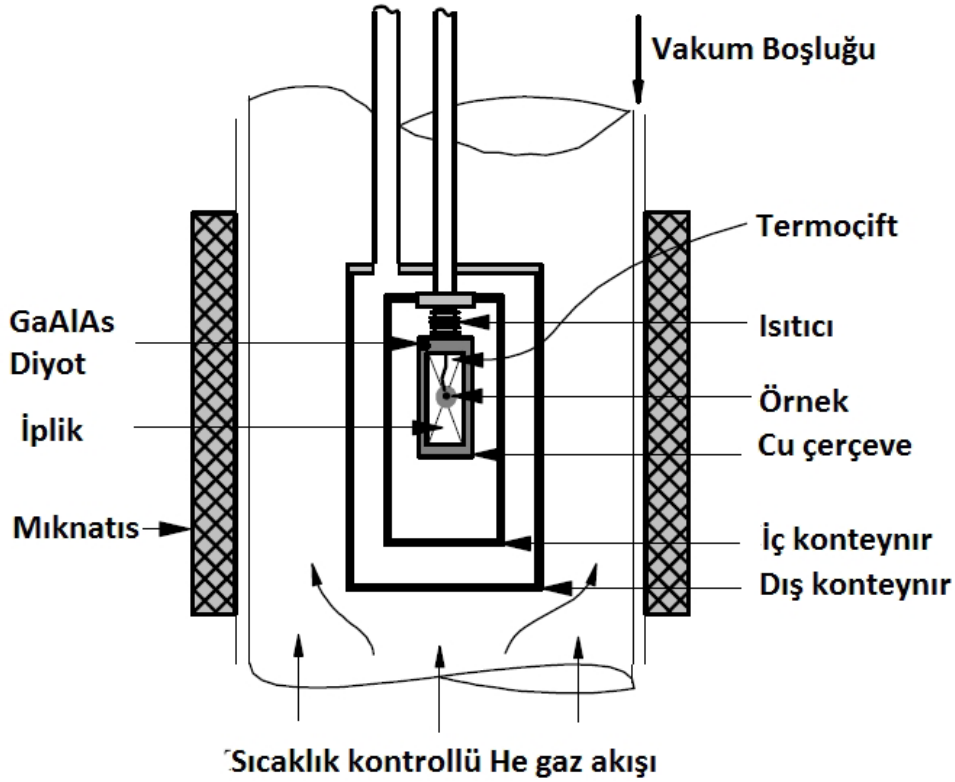
Şekil 2.2.b'de şematik olarak $S(T)$ nin $H = 0$ ve $H > 0$ için uygulanan manyetik alan dönüşüm sıcaklığını düşük sıcaklıklara kaydırır ve bu da ters MKE verir. $T^{H=0}$ ve $T^{H>0}$, $H = 0$ ve $H > 0$ 'daki geçiş sıcaklığını gösterir. Şekilde görüldüğü üzere bu dönüşümde bir histeresis mevcuttur. $S_{H=0}(T) > S_{H>0}(T)$ durumunda olması beklenirken şekle bakıldığında $S_{H=0}(T) < S_{H>0}(T)$ şeklindedir. Burada T_i sıcaklığında bir manyetik alan uygulandığında, entropi S_i 'den S_s 'ye doğru artar. Manyetik alan adyabatik olarak uygulandığında T_i 'den T_s 'e düşer. Bunun anlamı manyetik alan malzemenin ısı yaymasına neden oluyor demektir. Böylece $\Delta S > 0$ ve $\Delta T < 0$ 'dir ve bu ters MKE olarak bilinir ve birinci derece faz geçişlerinde gözlenir.

2.7. Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi

Adyabatik sıcaklık değişim ΔT 'nin belirlenmesinde iki pratik yöntem kullanılmaktadır. Bunlar

1. Doğrudan Ölçümler
2. Dolaylı Ölçümler

dir. Doğrudan ölçümlerde malzemeye bir manyetik alan uygulanır ve kalorimetre cihazları ile manyetik alanın neden olduğu sıcaklık değişimi ölçülür. Dolaylı yöntemde ise MKE ve manyetik entropi değişimi ısı sığası ve mıknatıslanma ölçümü verilerinden entropi değişimleri hesaplanarak elde edilir. Doğrudan ölçüm yöntemi yani manyetik alan uygulanması veya manyetik alanın kaldırılması ile malzeme üzerinde oluşan sıcaklık değişimi yöntemi 1930'lardan beri MKE deneylerinde kullanılan bir yöntemdir. Sabit sıcaklıkta mıknatıslanmanın manyetik alana bağlılığı deneysel sonuçlarından MKE (2.10) denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır.



Şekil 2.3. Adyabatik sıcaklık değişimi ölçüm cihazının şematik gösterimi (Aksoy 2010)

Bu iki yöntemde kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Doğrudan ölçüm yönteminde adyabatik sıcaklık değişimi ölçülür. Sıcaklık değişimi doğrudan elde edildiği için artık ikinci bir matematiksel işleme gerek kalmaz. Fakat dolaylı ölçümler yapmak çok uzun sürer ve küçük sıcaklık adım aralıkları kullanılmalıdır. Doğrudan ölçüm yöntemi ile sadece ΔT_{ad} ölçülebilir. Bu ölçümün yapıldığı adyabatik

kalorimetre sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Sistemde iç ve dış konteynırın vakum altına alınması ile ortam adyabatik hale getirilir. Örnek, Cu çerçevenin içerisinde tam merkezinde olmak üzere ısı iletimini en aza indirmek için iplikler ile sabitlenmiştir. Merkezdeki ısıtıcı ve helyum gazı yardımı ile ortam istenilen ölçüm sıcaklığına sabitlenerek sistem ölçüme hazır hale getirilir. Uygulanan manyetik alan sonucunda örnek üzerinde oluşan sıcaklık farkı, örnek merkezine sabitlenmiş olan termoçift yardımı ile direk olarak ölçülür. Bu ölçüm temel de sıcaklık denge konumunda iken manyetik alanın maksimuma ulaşana kadar arttırılması ve maksimum alanda belli bir süre daha ölçüm alınması ile yapılır. Daha sonra manyetik alan azaltılarak ölçüme devam edilir. Buradan elde edilen adyabatik sıcaklık ölçümü değerleride örneğin hangi tür MKE'ye (normal-konvansiyonel veya ters MKE) sahip olduğunu gösterir ve aynı zamanda değeri de belirlenmiş olur.

Doğrudan olmayan yöntemlerde ise ΔS_M verilerinden yararlanılır. Fakat MKE hesaplanırken birçok veri değerlendirilir bu yüzden işlem yapılırken hatalara çok dikkat etmek gerekir. Ayrıca manyetik malzemenin faz değişimleri ve histerezisi bu ölçümlerde büyük rol oynar. İzotermal mıknatıslanma eğrileri ölçümlerinde geniş histerezise sahip malzemelerin manyetik alan uygulanıp kaldırılmasından kaynaklı malzeme üzerinde artık mıknatıslanma kalma olasılıkları iyi değerlendirilmelidir.

2.8. Manyetik Malzemelerde Histerezis

Herhangi bir manyetik alana maruz kalmamış bir manyetik materyalin manyetik momentleri, manyetik domen duvarlarıyla çevrili olarak dışarıya karşı sıfır mıknatıslanma durumuna sahip bir şekilde vektörel toplamları sıfır olacak bir yönelim sergilerler. Bir dış manyetik alan uygulanmaya başlandığında, manyetik momentler manyetik alan yönünde sıralanma eğilimi gösterirler. Domen duvarları için de yavaş bir şekilde artan alan ile yönelmeye başlarlar ve domenlerin hacimleri genişler. Manyetik momentler alan yönüne tamamen yönelene kadar domen hareketleri devam eder ve bir noktadan sonra artık manyetik momentler tamamen alan yönüne yönelmiş olurlar. Bu durum doyum mıknatıslanması olarak isimlendirilir. Burada artık manyetik momentler tamamen yöneldikleri için mıknatıslanmada daha fazla artış gözlenmez.

Manyetik alan kaldırıldığında ise manyetik momentler hızlı bir şekilde rasgele konumlarına gelemeyizler. Malzeme içerisindeki anizotropi yüksek olduğu için belirli bir kısmı halen manyetik alanın yönlendirdiği konumda kalmaya devam ederler. Bu yönde kalan manyetik momentlerin göstermiş olduğu mıknatıslanmaya kalıcı mıknatıslanma denir. Malzemenin tam olarak de-manyetize olması için ters yönde manyetik alan uygulanması gerekir. Bu uygulanan alana, artık mıknatıslanmayı giderici alan denir. Manyetik alan ters yönde arttırılmaya devam edildiğinde malzeme doyum mıknatıslanmasına kadar ulaşır.

Bu açıdan histerezis eğrileri malzemelerin sertlik-yumuşaklık, kalıcı

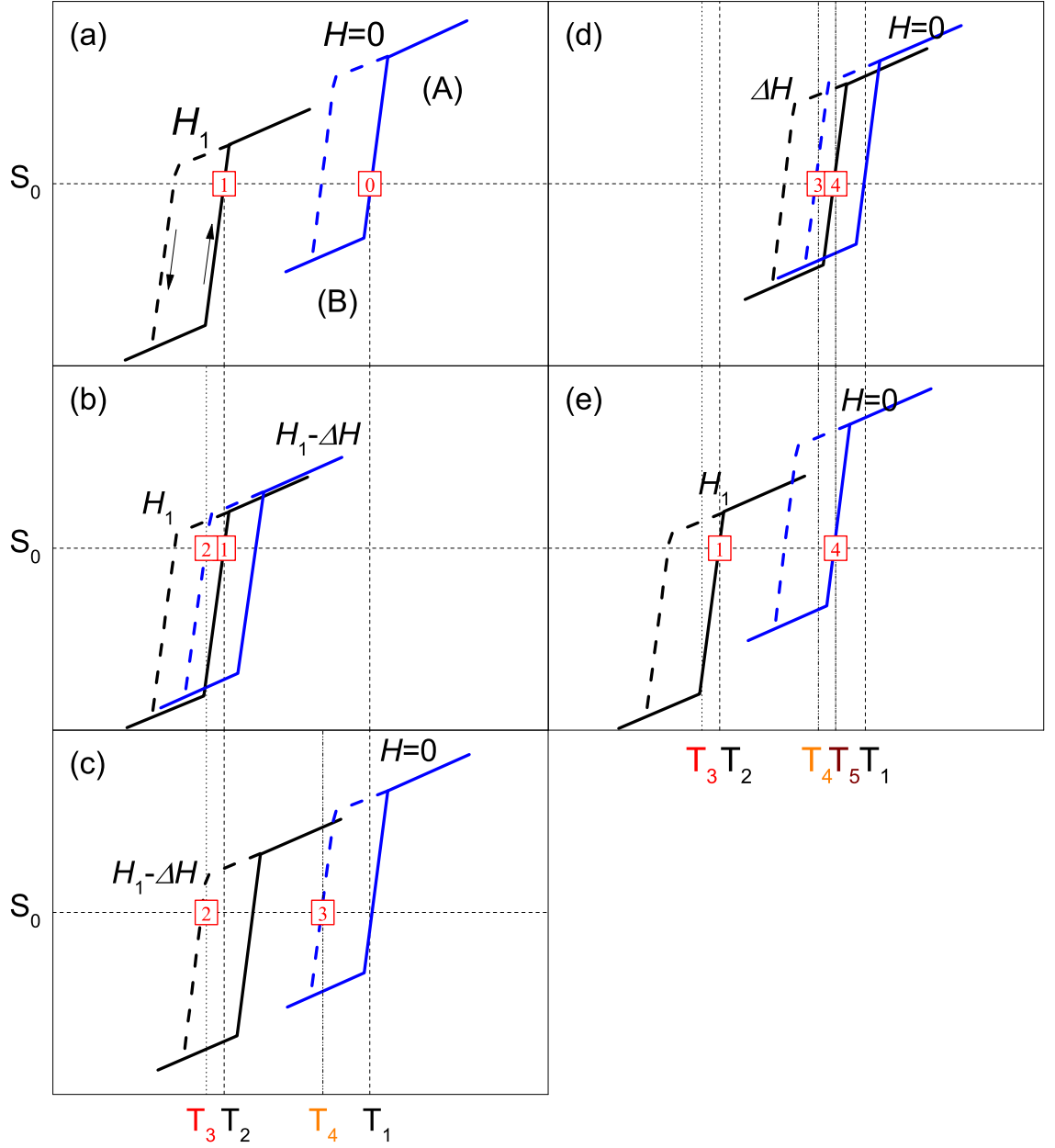
mıknatıslanması ve histerezis alanının büyük veya küçük olması ile histerezis kaybının belirlenmesinde çok önemlidir.

2.8.1. Manyetokalorik etkide histerezisin önemi

MKE gösteren malzemelerde termal ve manyetik histerezis, malzemenin manyetik momentlerindeki değişiminden kaynaklıdır. Faz geçişlerindeki histerezis, histerezis eğrisinin geniş veya dar olmasına bağlı olarak malzemede tersinmez bir durum yaratır. MKE'nin temelinde uygulanan alan ile manyetik momentlerin belirli bir yöne yönlendirilmesiyle manyetik entropisindeki azalma sonucunda; spin-örgü çiftleniminin oluşması ile örgü entropisinin artışı malzemenin sıcaklığında bir artışa neden olmaktadır. Burada sistem ilk başladığı noktaya geri dönerek yani tersinir bir olay olması ile bu döngü devam edebilecektir. Bu çevrimde histerezisin etkisi bu tersinir olayın gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini veya buradaki kayıpları belirleyen bir unsurdur.

Histerezis, faz geçiş bölgesinde malzemenin etkin MKE'sini düşürür ve sonuç olarak bir enerji kaybına neden olur. Birinci derece faz geçişine sahip malzemelerde MKE birincil olarak uygulanan alanın artışına veya düşük kritik geçiş sıcaklığına (ΔT_{ad} hesabı için) ve entropideki değişime (ΔS_M hesabı için) bağlıdır (Pecharsky vd 2001). Yani materyalin bir fazdan diğer faza geçişi histerezisten dolayı tam olarak tamamlanamadığı için manyetik entropide azalma gözlenecektir. Bu da elde edilmek istenen bir çevrim içinde çalışacak manyetik soğutma sistemi için kayıplara neden olacaktır. AF-FM faz geçişlerinde gözlemlenen geniş histerezis, alایشim içindeki manyetik momentlerin yönelimlerini engelleyici bir durum oluşturduğu için entropi değişiminin oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesine neden olarak maksimum entropi değişimini azaltmaktadır. Bu durumda, manyetik alan altında gözlemlenen sıcaklık değişimini, manyetik alan kaldırıldığında gösterememektedir. Burada, alایشimin entropi değişiminden elde edeceği sıcaklık değişimi, alایشimin kendi ısı sığıması tarafından harcanacağından dolayı istenilen değere ulaşamayacaktır. AF-FI faz geçişine sahip malzemeler dar histerezise sahip olmasından dolayı FM malzemelere göre kayıpları daha azdır. Dar histerezis, alایشim üzerine manyetik alan uygulanması ve kaldırılması durumunda yakın sıcaklık değişimlerinin elde edilmesini sağlamaktadır.

Manyetik soğutma, manyetik alanın uygulanması kaldırılmasını içeren bir çevrim şeklinde çalışmakta olan bir sistemdir. Bu sistemlerin adyabatik sıcaklık değişimi ölçümlerinde, ilk çevrimdeki yüksek sıcaklık değişimi diğer çevrimlerde gözlemlenememektedir. Bu durum Şekil 2.4.a-e'de, gösterilen şematikte açıklanmak istenmiştir. Ters MKE'ye sahip bir alایشim için manyetik alanın, çevrimsel olarak alایشim üzerine uygulandığında manyetoyapısal geçişten kaynaklı oluşan soğuma/ısınma mekanizmasının nasıl değiştiği sıcaklığa karşı toplam entropi grafiğinde açıklanmıştır. Şekilde adyabatik bir durum için yani toplam entropinin sabit olduğu, s_0 durumu yatayda noktalı çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Manyetik alanın çevrimsel olarak uygulandığı malzemedeki entropi değişimi sonucu oluşan sıcaklık değişiminin şematik gösterimi

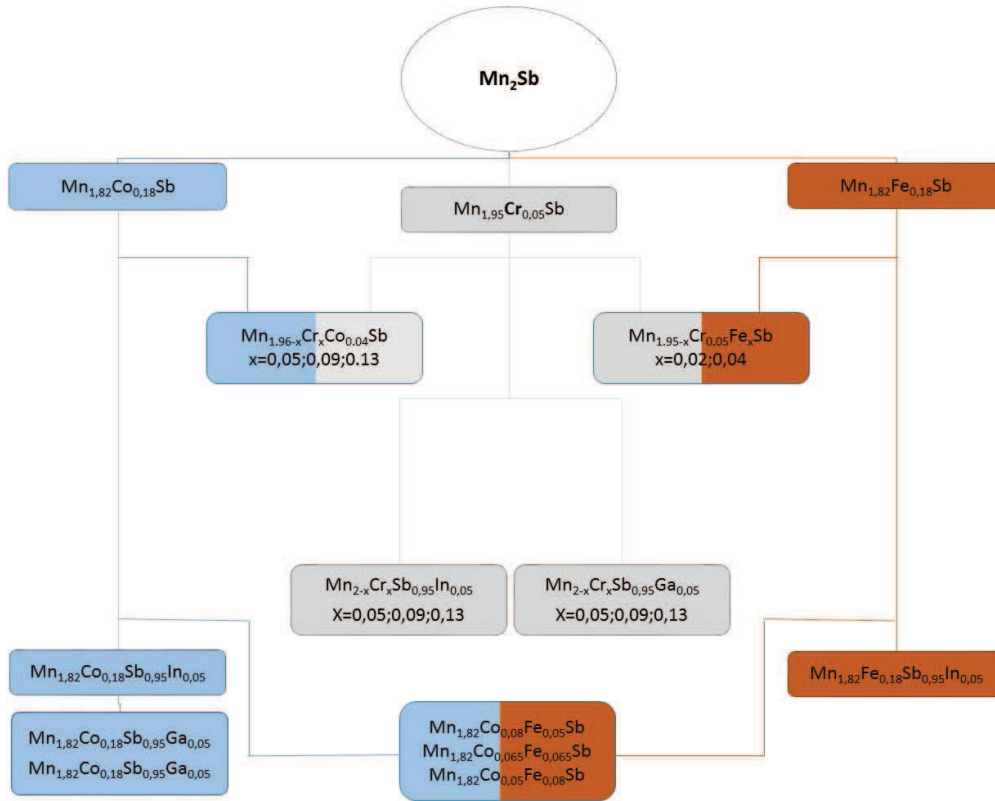
Histerezsizli bir alaişım için entropi değişimi grafiği manyetik alan olmadığı durumda mavi çizgi ile gösterildiği gibidir. Bu eğri üzerindeki hareket yönleri, manyetik alan uygulandığında siyah ile gösterilen şekil üzerinde gösterilmiştir. Burada, (A) ve (B) ile gösterilen üst ve alt kısım sırasıyla mıknatıslanmanın yüksek olduğu durumu ve yüksek sıcaklığı; mıknatıslanmanın düşük olduğu durumu ve düşük sıcaklığı göstermektedir. Bu ters MKE gösteren alaişım herhangi bir manyetik alana maruz kalmadığı takdirde entropisi (a)'da mavi çizgi ile gösterildiği şekildedir ve toplam entropi [0] ile gösterilen noktadadır. Manyetik alanın uygulanması ile ($H = 0 \rightarrow H_1$) eğri

toplam entropinin sabit kalması gerekliliğinden dolayı aşağı doğru kayacak ve soldaki siyah ile gösterilen eğri şeklinde olacaktır. Toplam entropi [1] ile gösterilen T_2 sıcaklığına kayacaktır. Burada $\Delta T_{ad}^{H=0 \rightarrow H_1} = T_2 - T_1$ sıcaklığı kadar bir soğuma elde edilmiş olacaktır. Manyetik alan kaldırılmak istendiğinde ise siyah ile gösterilen eğrinin kesikli çizgiler ile gösterilen kolunda hareket etmesi gerektiğinden dolayı aradaki histerezisi yenebilecek kadar bir manyetik alan değeri (ΔH) bu histerezis aşmak için kullanılacak ve (b)'de gösterilen siyah eğri yukarı doğru mavi eğrinin konumuna gelecektir. Toplam entropi burada [2] ile gösterilen T_3 sıcaklığına azalacaktır. Böylelikle alışım $\Delta T_{ad}^{H_1 \rightarrow H_1 - \Delta H} = T_3 - T_2$ kadar bir soğuma daha elde edilecektir. Ama bu soğuma ters MKE'den kaynaklı olmayıp manyetik alan kaldırıldığında oluştuğu için normal MKE'den kaynaklanmaktadır. Bu durum In'lu ve Ga'lu alışımın 4 çevrimdeki ölçümlerinde manyetik alan uygulandıktan sonra manyetik alan halen 5 T'da uygulanmaya devam ettiği 10 dakikalık bekleme süresinde etkisi göstermektedir ve normal şartlarda düz bir eğri şeklinde olması gereken eğri daha düşük sıcaklıklara doğru hareket etmektedir. (c)'de gösterildiği gibi manyetik alanı azaltmaya devam ettiğimizde eğri üzerinde aşağı doğru inen kol üzerinde olduğumuzdan dolayı siyah eğriden mavi eğriye doğru kayma durumu ancak T_4 sıcaklığına kadar olacaktır. Burada ters MKE'den kaynaklı $\Delta T_{ad}^{H_1 - \Delta H \rightarrow H=0} = T_4 - T_3$ kadar bir sıcaklık artışı görülecektir. Böylelikle ilk durumda ters MKE ile yüksek manyetik alandan elde etmiş olduğumuz ve normal MKE'den elde etmiş olduğumuz $\Delta T_{ad}^{T-} = T_3 - T_1$ sıcaklık farkı, uygulanan manyetik alan tamamen kaldırıldığında $\Delta T_{ad}^{T+} = T_4 - T_3$ kadar bir ısınmaya sebep olmaktadır. Bu da ilk çevrimde elde edilen sıcaklık değerinden düşük olduğunu göstermektedir. Bunun yanında halen sistem ilk durumuna gelmemiştir ve bunun için (d)'de görüldüğü gibi manyetik alan tekrar uygulandığında ΔH kadarlık bir manyetik alan kırmızı eğri üzerinde iniş kolunda olan sistemi siyah eğrideki duruma yani (a)'daki kırmızı eğri durumuna ($H = 0$) durumuna getirmek için harcanmış olacak ve böylece histerezis bölgesi geçilmiş olacaktır. Burada alışım $\Delta T_{ad}^{H=0 \rightarrow \Delta H} = T_5 - T_4$ kadarlık bir sıcaklık artışını normal MKE özelliği göstererek elde edecektir. Manyetik alan uygulanmaya devam ettiğinde ise T_2 sıcaklığına kadar eğri kayacak ve (e)'deki durum elde edilecektir. Bundan sonraki aşamada sistem (a)'dan (e)'ye kadar olan süreci aynen tekrarlayacaktır. Görüldüğü üzere sistem hiç bir suretle ilk elde edilen sıcaklık değişimine ulaşamayacaktır (Scheibel vd 2015).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Malzeme Üretimi

Tez çalışmasında kullanılan alaşımların üretilmesinde %99,95-%99,99 saflık derecesine sahip elementler kullanılmıştır. Alaşımı oluşturan tüm elementler, mol oranlarına göre hassas elektronik terazi ($\pm 0,0001$ g) ile tartılmıştır. Üretim tekniği olarak ark ergitme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde alaşımların homojenizasyonu için 4 kez ergitme işlemi uygulanmıştır. Bu yöntemle üretilen alaşımlar ve konsantrasyonları Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Mn_2Sb temelli üretilen tüm alaşımlar

Temel alaşım olarak üretilen Mn_2Sb 'a katkılanan belirli bir miktardaki $X=Cr$, Co ve Fe elementleri ile $Mn_{2-x}X_xSb$ tipinde alaşımlar üretilmiştir. Bu katkı alan alaşımlarda Sb elementi ile $Y=In$ ve Ga elementlerinin belirli bir oranda değiştirilmesi ile $Mn_{2-x}A_xSb_{0,95}Y_{0,05}$ tipinde yeni alaşımlar elde edilmiştir. Bunun yanında $Z=Cr-Co$, $Cr-Fe$ ve $Co-Fe$ ikili elementlerinin Mn_2Sb alaşımı ile katkılanması sonucu $Mn_{2-x}Z_xSb$ tipinde farklı alaşım sistemleri üretilmiştir.

Ark ergitme yöntemi ile üretilen alaşımlar homojen omaları için ısıtma tabii

tutulmuştur. Bazı alaşımlar, boru tipi sıcaklık kontrollü argon gazı geçişi sağlanan fırında yapılmıştır. Buna ek olarak yine boru tipi yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Bu fırında ise alaşımlar argon gazı ile bir kuartz cam içerisine belirli bir basınca sahip olacak şekilde kapatılarak ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Bu ısıtılma işlem süresi 1073 K'de 5 gün süreli bir zaman dilimi olarak seçilmiştir. Isıtılma işlem sonunda gerçekleştirilecek iki farklı soğutma şekli benzer çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bunlar, direkt olarak buzlu suda ani soğutma ve belirli zaman aralıklarıyla fırın içinde soğumaya bırakılmadır. Bu iki tür soğutma yönteminde ani soğutmanın alaşımlar içinde oluşacak veya oluşması muhtemel yabancı kristallenmelerin minimum miktarlarda oluştuğunu göstermiştir. Bundan dolayı tüm alaşımlarda ani soğutma uygulanmıştır.

Homojenize edilen alaşımların yüzeysel olarak incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. SEM cihazında mevcut olan enerji ayırmalı X-ışını kırınımı (EDX: Energy Dispersive X-ray) yardımı ile de alaşımların içeriğinde bulunan elementlerin analizleri alaşımların tüm yüzeyinden ve alaşımların üç farklı bölgesindeki analiz sonuçlarının ortalaması alınarak yapılmıştır.

Üretilen alaşımların, yapısal karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD: X-Ray Diffraction) kullanılarak yapılmıştır. Alaşımların bir yüzeyi zımpara yardımıyla parlatılarak bütün halinde ya da toz haline getirilerek ölçülmüştür. Ölçüm aralığı 20° ile 100° arasında 0,02° adımlarla yapılmıştır. Toz haline getirilen alaşımlar argon atmosferinde kuartz camlara kapatılarak 24 saat 800 K'de ısıtılma uygulanarak, alaşım tozu üzerinde oluşan zorları ortadan kaldırılmıştır. Yönlendirilmiş Si alttabaka üzerine düzgün bir şekilde homojen dağılımı sağlandıktan sonra aynı ölçüm aralığında ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen X-ışını desenleri FullProf programı yardımı ile simüle edilerek kristal yapıları ve örgü parametreleri belirlenmiştir. Bu yapılardan en baskın olan iki kristal yapının örgü parametreleri ile FullProf programında simüle edilen edeselerin Chi-kare değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Sıcaklığa bağlı ($M(T)$) ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ($M(H)$) ölçümleri, Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi (MPMS: Magnetic Property Measurement System)'nde yapılmıştır. MPMS, ± 50 kOe (± 5 T)'lik bir dış manyetik alan uygulayabilen süperiletken mıknatısa sahip ve ölçüm sıcaklık aralığı ise 1,9-400 K'dir. MPMS'in ölçüm duyarlılığı 10^{-8} emu'dur.

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri 0,005 T zayıf ve 5 T yüksek manyetik alan altında ölçülmüştür. Ölçümlerde sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan altında ısıtılmalı (FW) olmak üzere 5-380 K sıcaklık aralığında üç protokol uygulanmıştır. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri 5 T manyetik alan altında; zayıf alan altında gözlemlenen $M(T)$ eğrilerinin kritik noktalarında gerçekleştirilmiştir. Bu kritik noktalar alaşımların manyetik geçiş sıcaklığıdır ve bu sıcaklık civarında 5 K adımlarla izotermal mıknatıslanma eğrileri ölçülmüştür. Burada elde edilen eğrilerin altındaki alanlar Originlab Pro programı ile hesaplanarak iki ardışık eğri arasındaki fark bulunduğundan sonra denklem 3.1 kullanılarak entropi değişimleri belirlenmiştir ve 1'den 5

T'ya kadar olan ana değerlerin ölçümleri alınarak entropi eğrileri çizdirilmiştir.

$$\Delta S(T, \Delta H) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (3.1)$$

Manyetik özellikleri belirlenen alaşımların manyetokalorik etkisi, adyabatik kalorimetre sistemi (Şekil 2.3) ile ölçülmüştür. Sistem sıvı helyum ile soğutulan 5 T'lık bir mıknatısa sahiptir ve sahip olduğu kreostat ile sıcaklık dengesini sağlamaktadır. Ölçülmek istenen malzeme, örnek tutucuya yerleştirilir. Bu tutucu bakır kare şeklinde içi boş bir plakadır. Plaka içine ısıca kaybı minimum olan ipler ile malzeme bağlanarak ve malzeme üzerinde açılan bir delik içine termoçift kullanılarak malzemenin sıcaklığı dışarıdan ölçülebilmektedir. Bunun yanında burada bulunan ısıtıcı ve ikinci bir termoçift ile ortamın sıcaklığı kontrol edilebilmektedir. Bu bölge ceket isimli çelik kap ile kapatılır ve bunun dışına ikinci bir ceket ile kapatılarak ikinci bir ara ortam oluşturulur. Bu iki ceket, örnek tutucu üzerinde bulunan iki farklı çıkış ile içleri vakumlanabilmektedir. Ayrıca bu bölgelerdeki sıcaklığın kolaylıkla değiştirilebilmesi için helyum gazı gönderilebilmektedir. He gazı burada soğutmanın yanında ısı iletimi içinde kullanılmaktadır.

Örnek tutucuya bağlanarak ceketler kapatılır istenilen sıcaklık $M(T)$ eğrilerinden belirlendikten sonra sıcaklık kontrol cihazı ile ısıl denge oluşana kadar beklenir. Burada He gazı ile dolu olan bölgeler turbo vakum pompası ile vakumlanarak sistem adyabatik duruma getirilir. Sistemin ölçüme hazırlanma aşamasında kullanılacak süperiletken mıknatısların iç ve dış ceketleri turbo vakum pompası ile vakumlanarak iç ceket sıvı helyum ile soğutulmaktadır. Böylece sıvı helyum içerisinde kalan mıknatısları soğuması yanında örnek bölgesine helyum gazı transfer edilmek sureti ile 10-380 K sıcaklık aralığında ölçüm imkanı sağlanmış olur. Adyabatik koşul sağlandıktan sonra örneğin üzerine manyetik alan uygulanarak ve alaşımda meydana gelen sıcaklık değişimi kayıt edilir. Böylece bir sıcaklık değeri için adyabatik sıcaklık değişimi ölçülmüş olur.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, pnictide (**Phosphorus, Nitrogen, Arsenic and Antimonide**) olarak isimlendirilen ferrimanyetik özellik gösteren Mn_2Sb temelli alaşımlar incelenmiştir. Alaşımlar, belirli bir orandaki Cr, Co, Fe elementleri ile bunların ikili kombinasyonlarından oluşan element çiftleri (Cr-Co, Cr-Fe, Co-Fe) Mn elementi ile yer değiştirilmesi sonucu oluşan birinci derece AF-FI faz geçişleri belirlenmiştir. Bu çalışma, manyetik soğutmanın temeli olan manyetokalorik etkinin (MKE), birinci derece faz geçişi gösteren alaşımlarda manyetik ve termal histerezislerindeki etkilerin incelenmesini kapsamaktadır. Şekil 3.1'de konsantrasyonları ile birlikte gösterilen alaşımların büyük bir kısmında birinci derece AF-FI faz geçişi gözlenmiştir. Bazı alaşımlarda ise herhangi bir faz geçişi görülmemekle birlikte bu tez içinde yer verilmiştir.

Mn_2Sb alaşımı sahip olduğu ferrimanyetik özellik ve histerezis (termal ve manyetik) kayıplarının az olmasından dolayı tercih edilmiştir. Böylelikle, bu özelliklerden yararlanarak uygun katkılama elementleri seçilerek birinci derece AF-FI faz geçişine sahip, manyetik soğutma için ideal alaşımlar üretilmek istenmiştir. Mn_2Sb alaşımı çalışmalarından özellikle Guillaud'un 1943 yılında "Ferromagnetisme des alliages binaires de manganese" isimli tezinde yapmış olduğu detaylı çalışma sayesinde bu alaşım bilim çevrelerinde ilgi odağı olmuştur. Bu tezde üretilen Mn_2Sb alaşımında, Guillaud'un tezinde bahsettiği iki farklı kristallenme gözlemlenmiştir. Bu iki kristallenme tetragonal ferrimanyetik özellik gösteren ve 550 K kritik sıcaklığına sahip, Cu_2Sb kristal yapısındaki Mn_2Sb ile ferromanyetik özellik gösteren heksagonal MnSb kristallenmeleridir. MKE için tek bir yapıda kristallenen alaşımlarda elde edilen başarılı sonuçlardan dolayı bu MnSb kristallenmesi bu alaşımlarda indirgenmesi gereklidir. Guillaud yapmış olduğu çalışmasında, bu alaşımdaki MnSb kristallenmesinin, alaşım 900 K sıcaklığına çıktığında kaybolduğu gözlemlenmiştir ve bu sıcaklığın altındaki değerlerde alaşım içerisinde MnSb kristallenmelerinin oluşacağını belirtmiştir. Bu kristallenmenin etkisinin en aza indirgenmesi için üretim aşamasındaki herhangi bir değişiklik sonucu etkilemeyecektir. Bundan dolayı bu indirgenme işlemi farklı yollar ile yapılmalıdır.

Mn_2Sb alaşımına Cr (Bartashevich vd 2004, Bither vd 1962, Caron vd 2013, Darnell ve Cloud 1963, Swoboda vd 1960, Wijngaard ve Haas 1992), Co (Baranov vd 1995, Bartashevich vd 2004, 2002, Kushwaha ve Chaddah 2008) ve Fe (Blaauw ve Leiper 1977, Ito vd 1993, Luo vd 2008, Ryzhkovskii vd 1996) elementlerinin katılanması sonucu oluşturulan yeni alaşımlarda birinci derece AF-FI faz geçişi gözlenmektedir. Bunun yanında V, Zn, Cu gibi elementlerle katılanan alaşımlarda da bu faz geçişi gözlemlenmesine rağmen Co, Fe, Cr'un manyetik özelliklerinin faz geçişini olumlu yöndeki etkilerinden dolayı bilim çevrelerince daha büyük bir ilgi görmüştür. Bu açıdan birçok çalışmada yerini alan bu alaşımlar, faz geçişlerinden dolayı manyetik soğutma sistemleri için aday materyallerden biridir. Bu aşamada bu ve buna benzer alaşımların incelenmesinde kullanılan faz geçişi bölgesindeki entropi değişimleri ile belirlenen MKE'nin deneysel olarak ortaya konması gerekliliği günümüz teknolojisinde zor olsa

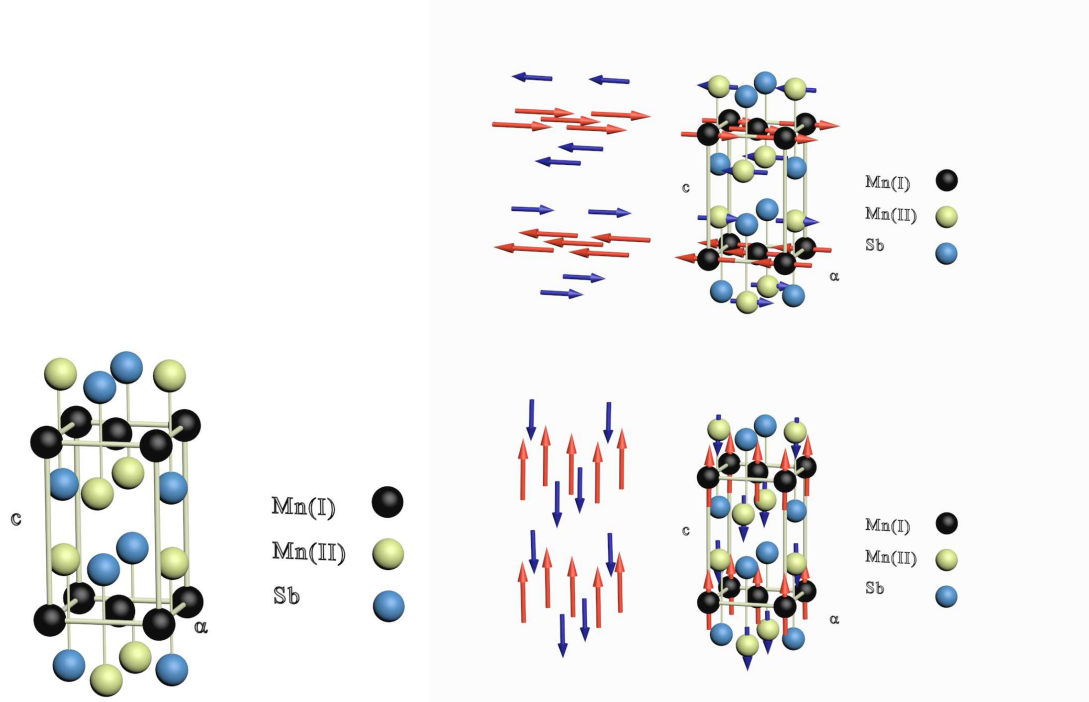
da gerçekleştirilebilecek bir seviyededir. Bu tez çalışmasında da birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren bazı alaşımlar için ölçülen adyabatik sıcaklık değişimleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4.1. Ferrimanyetik Mn₂Sb Alaşımı

Mn₂Sb yapısı, Nowotny (1936)'da yapmış olduğu nötron kırınımı deneyleri sonucunda Şekil 4.1'de görüldüğü gibi uzay grubu $P4/nmm$ şeklinde tanımlanmıştır (Guillaud 1943, Wilkinson ve Gingrich 1957). Şekilde sarı ve siyah kürelerle Mn atomları, mavi ile Sb atomları gösterilmiştir. Bu yapıda Mn atomları iki farklı konumda yer almaktadır. Mn(I) atomlarının koordinatları $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; Mn(II) atomlarının konumları $(0, 1/2, Z_1)$; $(0, 1/2, \bar{Z}_1)$ ve Sb atomlarının koordinatları $(0, 1/2, Z_2)$ ve $(0, 1/2, \bar{Z}_2)$ olarak belirlenmiştir. Burada $Z_1 = 0,295$ ve $Z_2 = -0,280$ olarak elde edilmiştir (Nowotny 1936, Wilkinson ve Gingrich 1957). İki farklı bölgede konumlanan Mn atomları Mn(I)-Mn(II)-Mn(I) katmanları olarak dizilmekte ve kendini tekrarlamaktadırlar. Mn(I) atomları yaklaşık olarak $+2,1 \mu_B$; Mn(II) ise $-3,91 \mu_B$ manyetik moment içermektedir (Kanomata vd 1992, Wilkinson ve Gingrich 1957). Böyle bir yapıda bulunan Mn(I) ve Mn(II) manyetik yönelimleri (kolay eksenleri) birbirine antiparalel olarak tetragonal yapının c eksenine dik olarak konumlanmaktadır. Bununla birlikte bu gösterilen yönelim bir kritik sıcaklığa kadar bu şekildedir, bu kritik sıcaklıktan sonra tetragonal yapının c eksenine dik olan manyetik momentler yeniden-spin-yöneliminden dolayı bu eksene paralel duruma geçmektedirler (Swoboda vd 1960, Wilkinson ve Gingrich 1957).

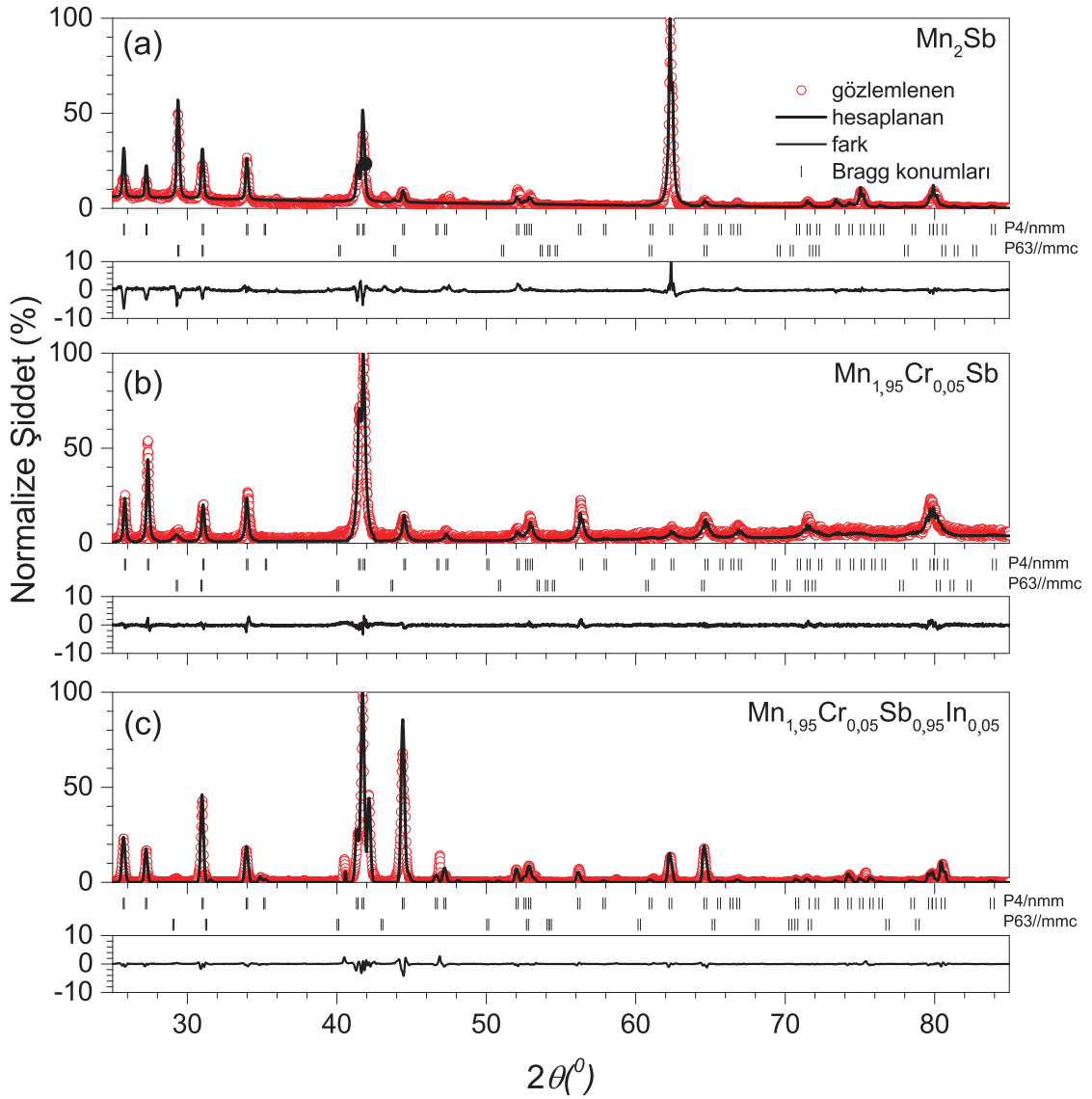
Bu çalışmada ilk olarak yukarıda temel özellikleri belirtilen Mn₂Sb alaşımı üretilerek X-ışını ve mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Böylelikle geliştirilmek istenen yeni alaşımlar, temel alaşım ile karşılaştırılarak bu tezde sunulmuştur. Bu alaşıma ait X-ışını kırınımı deseni Şekil 4.2.a'da görülmektedir. Bu desen FullProf programı yardımı ile simüle edilerek örgü parametreleri ve alaşım içindeki kristallenmelere ait kristal yapılar belirlenmiştir. Alaşımın iki farklı kristallenmeye sahip olduğu ve temel kristallenmenin: $P4/nmm$ uzay grubu tetragonal ferrimanyetik Mn₂Sb yapısı ve ikinci olarakta $P63/mmc$ uzay grubu hekzagonal ferromanyetik MnSb yapısı olduğu bulunmuştur. Birçok çalışmada, bu iki kristallenmenin Mn₂Sb alaşımı için gözlemlendiği açıkça ifade edilmiştir (Swoboda vd 1960, Wilkinson ve Gingrich 1957). İkinci kristallenme olan MnSb, ferromanyetik bir yapıya sahiptir ve bu X-ışını deseninde en kuvvetli MnSb piki olan $2\theta = 29^\circ$ 'de gözlemlenen pikten açıkça görülmektedir. Bu pikin şiddetine bağlı olarak alaşım içerisindeki yabancı MnSb kristallenme miktarı kabaca tahmin edilebilir. Bu sıcaklığın altına inildiği takdirde MnSb kristallenmeleri başlayarak yabancı bir kristal yapı oluşacaktır. Bu desenden elde edilen örgü parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tetragonal yapının c eksenini $5,563\text{Å}$ olarak; a eksenini ise $4,077\text{Å}$ olarak bulunmuştur.

Şekil 4.3'te Mn₂Sb numunesinin (içi boş daire) 0,005 T ve 5 T manyetik alan



Şekil 4.1. Tetragonal yapıya sahip ferrimanyetik Mn₂Sb kristali (Solda). Sağdaki şekilde ise Mn₂Sb bazlı alaşımların spinlerinin tetragonal yapının *c* eksenine dik(üstte) ve paralel (altta) dizilişi

altında alınan sıcaklığa bağlı mıknatıslanma, $M(T)$ eğrilerinin, sıfır alanda soğutma (ZFC), alan altında soğutma (FC) ve alan altında ısıtma (FW) prosedürleri görülmektedir. Bu prosedürler sonucu elde edilen sıcaklık bağlı manyetik karakter literatürde gösterilen sonuçlarla uyumludur. Burada düşük manyetik alanda 240 K civarında bir pik gözlemlenmektedir. Bu pik Şekil 4.1'de sağda şematik olarak gösterilen yapının manyetik yönelimin, *c* eksenine dik konumdan paralel konuma geçmesinden kaynaklanan spin-yeniden yönelim sıcaklığıdır. Yüksek manyetik alan altında bu pik görülmemektedir. 5 T manyetik alan altında elde edilen $M(T)$ eğrisi, alaşımın ferrimanyetik olduğunu göstermektedir. Bu eğride 7 K sıcaklıkta elde edilen mıknatıslanma değeri yaklaşık olarak $43 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ dir. Bu değer Guillaud (Guillaud 1943)'un tezinde de bahsettiği gibi iki farklı manyetik yapının değerini içinde barındırmaktadır ve burada ferromanyetik (FM) MnSb değerinin bu toplam değerden çıkarılması gerekmektedir. Yüksek manyetik alan altında ölçülen alaşımın mıknatıslanma değeri, Guillaud'un 1943 yılında tezinde önerdiği gibi MnSb alaşımının etkisinden kaynaklı ferromanyetik yapının göstermiş olduğu değer toplam mıknatıslanma değerinden çıkarılması ile elde edilmiş ve bu işlem her bir alaşım için yapılmıştır. Birinci derece AF-FI faz geçişi görülen alaşımlarda $M(T)$ eğrilerinde AF bölgesinde gözlemlenen ve $M(H)$ eğrilerinden yola çıkılarak buradaki MnSb mıknatıslanması belirlenmiştir. Saf MnSb alaşımının doyum mıknatıslanma değeri $111,8 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'dir (Guillaud 1943). MnSb için doyum mıknatıslanması değeri, alaşımlar için belirlenen MnSb mıknatıslanma değerlerine oranlanması ile alaşımdaki MnSb kütle değerleri bulunmuştur. Bu kütle değerleri daha sonrasında



Şekil 4.2. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ $x = 0, 0.05, 0.09$ ve 0.13 alaşımlarına ait XRD desenleri. Kırmızı yuvarlak gözlemlenen desen; Siyah çizgi FullProf programı ile elde edilen simüle desen ve mavi ile gösterilen bu iki desenin farkı. Siyah dikine çizgiler ile gösterilenler Bragg konumlarıdır

alaşımın toplam külesinden çıkarılarak Mn_2Sb için bir kütle değeri elde edilerek alaşımların mıknatıslanma değerleri düzeltilmiştir. Bunun için $M(T)$ eğrileri 0 K değerine ekstrapole edilmiştir ve elde edilen mıknatıslanma değeri $42 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ dir. Bu değer $MnSb$ kristallenmesinin göstermiş olduğu ferromanyetik yapının olmadığı Mn_2Sb mıknatıslanmasıdır.

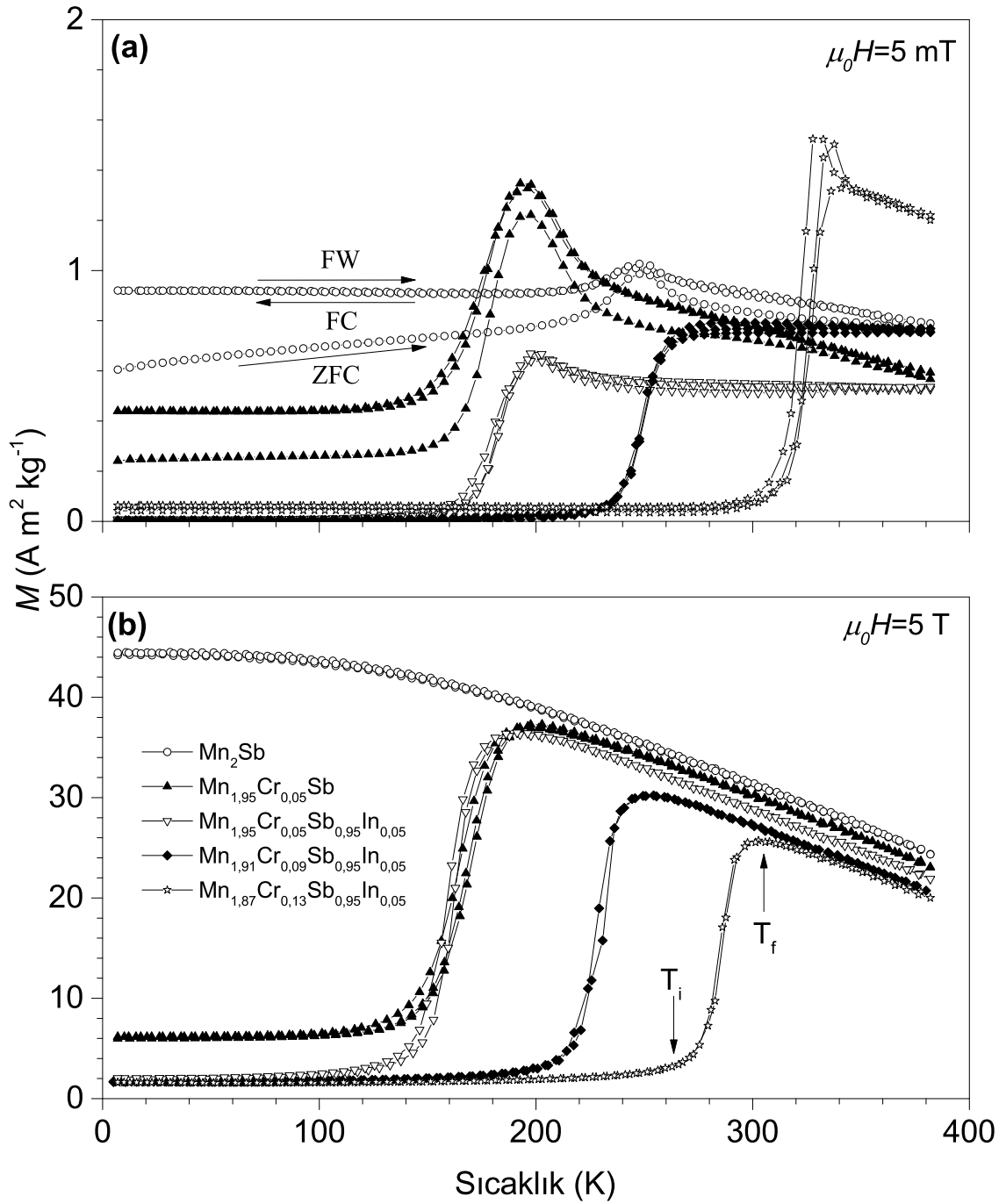
Mn_2Sb alaşımında Mn elementinin belirli bir miktarı ile yerdediştirilen Cr, Co, Fe, V, Cu gibi metaller yeni oluşan alaşımlarda birinci derece antiferromanyetik-ferrimanyetik (AF-FI) faz geçişi meydana gelmektedir ve bu

eklenen metaller, Mn(I) bölgesi ile belirlenen bölgeye yerleşmekte olduğu benzer çalışmalarda açıkça vurgulanmıştır (Swoboda vd 1960, Tegus vd 2002). Burada Mn-Mn uzaklıkları değiştirilerek, atomlar arasındaki etkileşimlere bağlı olarak bu faz geçişi gerçekleşmektedir (Austin ve Adelson 1963, Bartashevich vd 2002, Swoboda vd 1960). Bundan sonraki bölümlerde Mn elementinin belirli bir miktarı ile Cr, Co ve Fe elementleri yer değiştirilerek birinci derece AF-FI faz geçişlerinin gözlemlendiği alaşımlar anlatılacaktır ve daha sonraki bölümlerde bu yeni alaşımlardan elde edilen bilgiler ışığında farklı alaşımlar sunulacaktır.

4.2. Cr Katkılı Mn₂Sb

Mn₂Sb alaşımında, Mn elementi ile bir miktar Cr yer değiştirilerek Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb alaşımı üretilmiştir. Bu alaşımın yapısal incelemesinde X-ışını kırınımı ile elde edilen desen FullProf programı ile simüle edilmiştir ve Şekil 4.2.b'de gösterilmiştir. FullProf programı ile yapılan bu desen sonucunda alaşım, Mn₂Sb'da olduğu gibi tetragonal bir kristal yapıya sahip olduğu ve *P4/nmm* örgü uzayında kristalize olduğu görülmüştür. Bunun yanında ferromanyetik MnSb yapısı yabancı bir kristallenme olarak bu desende ortaya çıkmaktadır. Mn₂Sb alaşımının deseninde gözlemlenen MnSb, alaşıma Cr eklenmesi sonucunda azalmaktadır ve bu azalma MnSb alaşımının bilinen en kuvvetli piki olan 29°'deki pikin şiddeti ile belirlenebilmektedir. Bununla birlikte Cr etkisi ile tetragonal yapının *a* ve *c* parametrelerinde değişim olduğu görülmüştür. Bu değişimler Mn₂Sb alaşımına göre, *a* parametresinde 4,077 Å değerinden 4,082 Å değerine ufak bir artış, *c* parametresinde ise 6,563 Å'dan 6,539Å değerine bir azalmaya neden olmuştur.

Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb alaşımına ait 0,005 T ve 5 T manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri siyah içi dolu üçgen sembolü ile Şekil 4.3.a ve b'de verilmiştir. 0,005 T manyetik alan altında 190 K civarında alaşımda birinci derece AF-FI faz geçişi görülmüştür. Burada T_i , AF'ten FI'e geçişin başladığı sıcaklığı, T_f faz geçişinin tamamlandığı sıcaklığı göstermektedir. Bu birinci derece faz geçişi $T_i = 100$ K, $T_f = 203$ K sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu geçişte dikkat çekici bir hususta 190 K sıcaklığında $M(T)$ eğrisi bir pik yaptıktan sonra exponansiyel olarak bir azalma göstermesidir. Bu azalma Mn₂Sb alaşımında gözlemlenen 240 K civarındaki *c* ekseninde gerçekleşen spin-yeniden yönelim durumunun sonucudur (Swoboda vd 1960). 5 T manyetik alanda alınan ölçümde ise görüldüğü gibi bu spin-yeniden yönelimi kuvvetli manyetik alandan dolayı gözlenmemektedir. Bu ölçümde alaşımın manyetik momentleri AF durumunda iken belirli bir mıknatıslanma değerine sahiptir. Bu değer X-ışını desenlerinde gözlemlenen yabancı kristallenme ferromanyetik MnSb'dan kaynaklıdır. Bu ferromanyetik durum net bir biçimde alaşımın AF bölgesinden belirlenebilmektedir. Alaşımın entropisinin belirlenmesi için izotermal mıknatıslanma ($M(H)$) eğrileri birinci derece AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık bölgesinde 0'dan 5 T manyetik alan değerine kadar düşük sıcaklıktan artan sıcaklıklara doğru ölçülmüştür ve Şekil 4.5.a'da gösterilmiştir. Eğriler, manyetik alan ile birlikte doyum değerine lineer olarak artmaktadır, 170 K üzerinde ise



Şekil 4.3. $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ ve $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ alaşımlarının (a) düşük ve (b) yüksek manyetik alan altında alınan sıcaklık bağımlı mıknatıslanma ölçümleri ve ferrimanyetik Mn_2Sb alaşımının karşılaştırılması. İçi boş yuvarlak Mn_2Sb ; içi dolu üçgen $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$; içi boş üçgen $x = 0,05$, içi dolu dörtgen $x = 0,09$ ve yıldız $x = 0,13$ alaşımlarını temsil etmektedir

FI durumuna yaklaşıldığından dolayı 1 T manyetik alanın altında dahi eğriler doyuma ulaşmaya başlamaktadır. 150 K'den 200 K sıcaklığı aralığında gerçekleştirilen $M(H)$

eğrileri görüleceği gibi yüksek oranda ferromanyetik özelliğe sahip MnSb içermesinden dolayı 150 K civarındaki sıcaklıklarda belirli bir manyetik değerden başlamakta ve manyetik alan artışına bağlı olarak doyuma ulaşmaktadır.

$M(H)$ eğrilerinden bölüm 3'de anlatıldığı şekilde, bu sıcaklık aralığındaki entropi değişimi hesaplanmıştır. Şekil 4.6'de içi boş daire ile verilen $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımının entropi değişiminin 1-5 T manyetik alanları altındaki durumları verilmiştir. Elde edilen entropi değişiminde bu alaşımda ters MKE gözlemlenmiştir. Şekillerde bulunan değerler mutlak değer olarak verilmiştir. Bu alaşım için 175 K sıcaklığında 1 T manyetik alan altında entropideki değişim $1,2 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerindedir ve manyetik alan 5 T değerine ulaştığında ise 160 K civarında $6,1 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'lik bir entropi değişimi gerçekleşmiştir.

4.2.1. In Katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ Alaşımlar

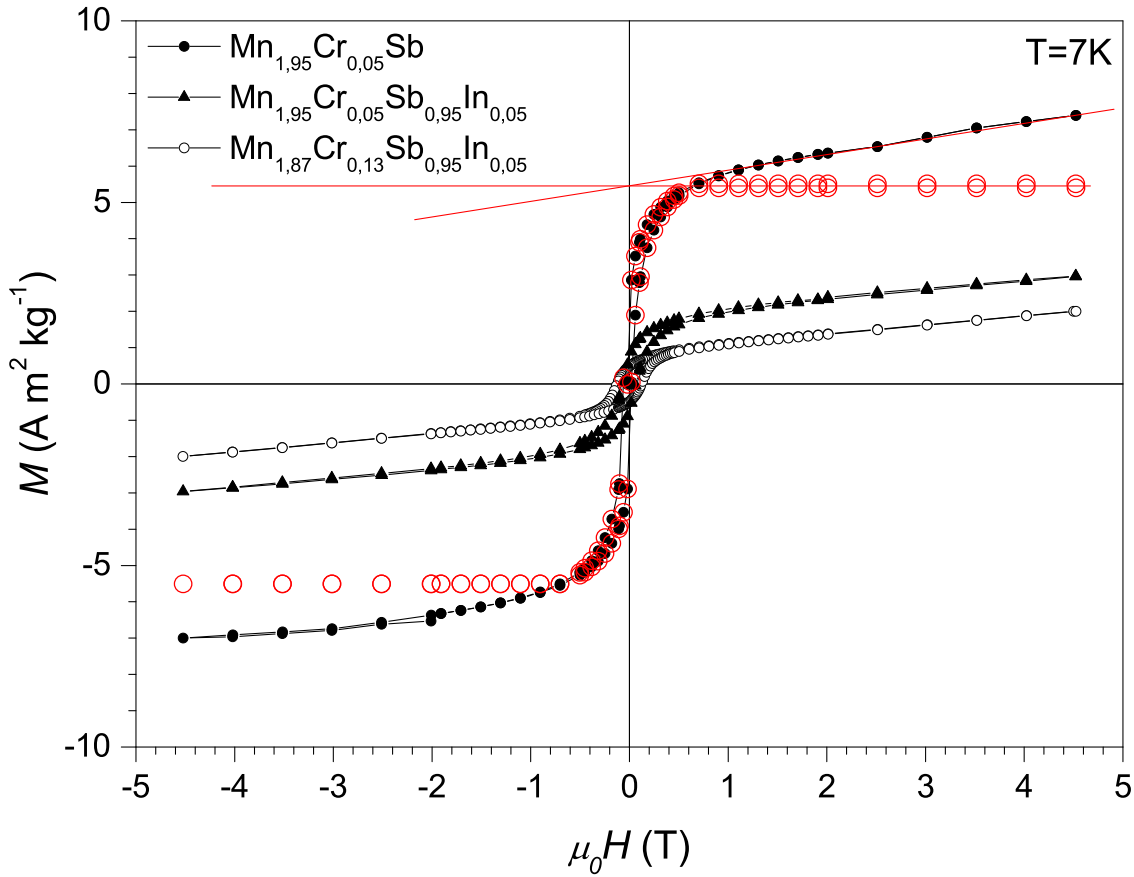
$Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımında elde edilen kristal yapı ve manyetik ölçümlerde gözlemlenen yabancı ferromanyetik kristallenmeleri en aza indirmek amacıyla bu alaşımda Sb elementi ile yer değiştirilmek suretiyle belirli miktarlarda In elementi eklenmiştir ve $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ $x = 0,05, 0,09, 0,13$ olan alaşım serisi üretilmiştir. Swoboda vd (Swoboda vd 1960) tarafından yapılan çalışmada, $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımının Cr elementinin 0,05 oranında kullanıldığında faz geçişinin gözlemlendiğini ve Cr oranının 0,13 seviyesine kadar artırılmasıyla bu faz geçişinin oda sıcaklığı civarına kaydığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada da benzer bir şekilde $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımları üretilmiştir. In katkılı $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımından elde edilen X-ışını deseni Şekil 4.2.c'de gösterilmektedir. FullProf programı ile elde edilen simüle desen (siyah çizgi) numunenin Mn_2Sb alaşımı benzeri bir tetragonal kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanında Mn_2Sb alaşımında ve $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımında da gözlemlenen yabancı kristallenme heksagonal MnSb, X-ışını deseninde diğer alaşımlara göre daha az bir oranda olduğu pik şiddetlerine bakılarak belirlenmiştir. Şekilde de görüleceği gibi en belirgin pik olan 29° 'de gözlemlendiğimiz yabancı kristallenme MnSb yapısına ait pikin şiddetinin diğer alaşımlara göre oldukça azaldığı görülmektedir. Böylece Cr içeriği ile azaldığı görülen ikinci kristallenmenin, In katkılanması ile oluşmasının azaldığını göstermektedir. Elde edilen simüle desenden örgü parametreleri elde edilmiştir ve bu değerler Mn_2Sb alaşımına göre c parametresinin $6,563 \text{ \AA}$ değerinden $6,530 \text{ \AA}$ değerine azaldığı görülmüştür. Benzer şekilde $x = 0,09$ ve $0,13$ alaşımlarında da belirlenen örgü parametrelerinde bu azalma sırasıyla $6,512 \text{ \AA}$ ve $6,503 \text{ \AA}$ değerindedir. Örgü parametrelerinde de Cr içeriğinin artırılması ile giderek azalan bir c parametresine karşın a parametresi neredeyse sabit kalmaktadır. Örgü parametrelerindeki bu durum birim hücrenin hacimsel olarak küçüldüğünü göstermektedir.

Bu alaşım serisi için düşük ve yüksek manyetik alandaki $M(T)$ eğrileri Şekil 4.3.a ve b'de gösterilmiştir. Burada $Cr_{0,05}$ oranına sahip alaşım ters içi boş üçgen ile $Cr_{0,09}$ içi dolu eşkenar dörtgen ve yıldız sembolü $Cr_{0,13}$ alaşımını temsil etmektedir. In katkılı $Cr_{0,05}$ alaşımı şekilden görüldüğü üzere In katkısız olan benzer alaşım ile aynı sıcaklık

aralığında birinci derece AF-FI faz geçişi yapmaktadır. Bu durum şunu göstermektedir; X-ışını desenlerinde gözlemlenen yabancı MnSb kristallenmesinin, alaşımların faz geçiş sıcaklıklarına bir etkisi olmadan In elementi ile indirgenebildiği görülmüştür.

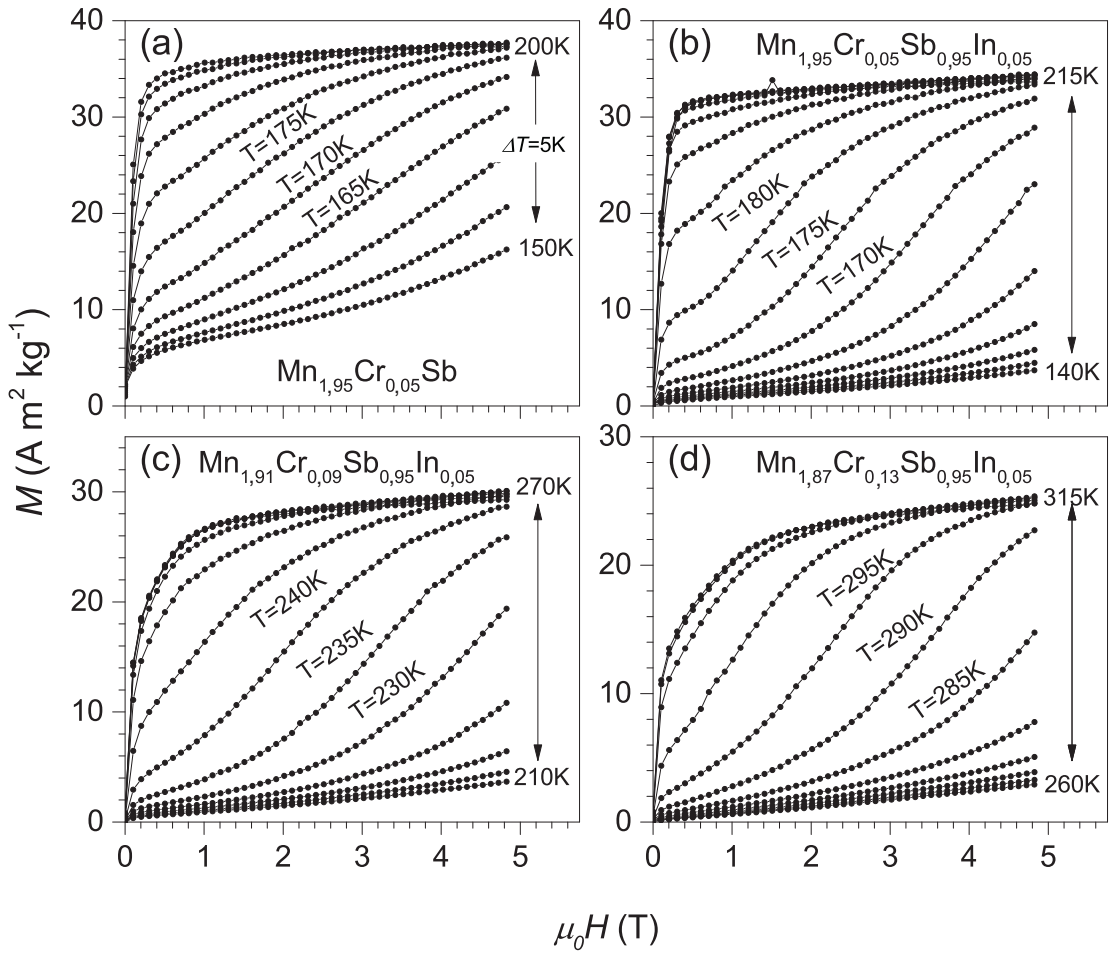
ZFC, FC ve FW protokolleri incelendiğinde ise $M(T)$ eğrilerinde herhangi bir yarılma göze çarpmamaktadır. Mn_2Sb alaşımında 240 K civarında gözlemlenen spin-yeniden yönelimi piki bu alaşımda 200 K civarında görülmektedir. Yüksek manyetik alan ölçümündeki geçiş sıcaklığı bölgesi kuvvetli manyetik alandan dolayı daha düşük bir sıcaklığa; 200 K'den 150 K civarına kaymaktadır. Alaşım içerisindeki Cr miktarı, Şekil 4.3'de içi dolu eşkenar dörtgen ile gösterilen $Cr_{0,09}$ değerine artırıldığında; oluşan alaşım $Mn_{1,91}Cr_{0,09}Sb_{0,95}In_{0,05}$ 'nin düşük manyetik alandaki ölçümlerinde birinci derece AF-FI faz geçiş sıcaklığının 220 ile 250 K aralığına kaydığını göstermiştir. Bu alaşıma, yüksek manyetik alan uygulandığında ise manyetik alan zorlamalı geçiş 200 ile 240 K sıcaklıkları arasına gerilemektedir. Cr oranı 0,13'e çıkarılarak üretilen alaşım, $Mn_{1,87}Cr_{0,13}Sb_{0,95}In_{0,05}$ 'te 0,005 T manyetik alan altında 300 ile 320 K sıcaklık aralığında birinci derece AF-FI faz geçişi göstermektedir. 315 K sıcaklıkta faz geçişini tamamladıktan sonra bir pik gözlemlenmektedir ki burası daha önce bahsedilen Mn_2Sb alaşımındaki spin-yeniden yönelim pikidir. Diğer iki alaşıma göre bu pik oldukça belirgindir. Yüksek manyetik alan altında bu eğri 280 ile 293 K sıcaklık aralığına kaymaktadır. Önemli bir diğer hususta Mn_2Sb alaşımının sahip olduğu maksimum mıknatıslanma değeri bir sınır değeri gibi gözükmemektedir. Diğer alaşımlarda elde edilen değerler bu değer üzerine çıkamamakta ve bir zarf eğrisi gibi birbirlerini tamamlamaktadırlar. Yabancı kristallenme olan ferromanyetik MnSb'nun alaşımlardaki AF durumlarından değerlerini saptamak için 7 K sıcaklıkta ± 5 T manyetik alan altında $M(H)$ ölçümleri yapılmıştır ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Burada içi dolu yuvarlak $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$, içi dolu üçgen $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$ ve içi boş daire $Mn_{1,87}Cr_{0,13}Sb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımlarını temsil etmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere MnSb kristallenmelerinin ferromanyetik özelliği açıkça görülmektedir. Bu eğrilerden kırmızı çizgilerle bir yaklaşım yapılarak MnSb miktarları belirlenmiştir. Net bir değer elde etmek için histerezis eğrisinin bir kolu üzerinden bir doğru ile y-ekseni kesilmiş ve bu eksen üzerinden paralel bir çizgi çekilerek MnSb alaşımının ferromanyetik yapısı için bir değer belirlenmiştir. Bunlar kırmızı dairelerle gösterilmiştir. Bu belirlenen değerler, alaşım için elde edilen mıknatıslanma değerlerinden çıkarılmıştır. Böylelikle temel kristal yapı olan Mn_2Sb 'nin ferrimanyetik durumu için daha doğru bir değer elde edilir. Şekilde AF bölgesinden elde edilen sonuçlarda, In içermeyen alaşımın $M(H)$ eğrisinden elde edilen MnSb mıknatıslanması yaklaşık olarak $6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinde iken $2 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine indirgendiği, $Cr_{0,13}$ alaşımında ise $1 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine düştüğü belirlenmiştir.

In katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ ($x = 0,05, 0,09, 0,13$) alaşımlarında, AF-FI faz geçiş bölgesinde 5 K aralıklarla izotermal $M(H)$ eğrileri ölçülmüştür (Şekil 4.5.a-d) ve buradan alaşımların bu bölgedeki entropi değişimleri hesaplanmıştır. b'deki grafikte 140-215 K aralığında ölçülen In katkılı $Cr_{0,05}$ alaşımında 180 K sıcaklık değerine kadar ölçülen eğrilerde mıknatıslanma, manyetik alan zorlamalı olarak doyum noktasına ulaşabilmektedir ve bu geçişler In'suz olan alaşıma göre (a'daki grafik) manyetik alanın



Şekil 4.4. Mn_2Sb bazlı alaşımlarda 7 K sıcaklıkta antiferromanyetik bölgede alınan histeresis eğrilerinde elde edilen MnSb ferromanyetik etkisi. Siyah içi dolu noktalar $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$; siyah içi üçgenler $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$ ve siyah içi boş daireler $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb_{0,95}In_{0,05}$ temsil eder

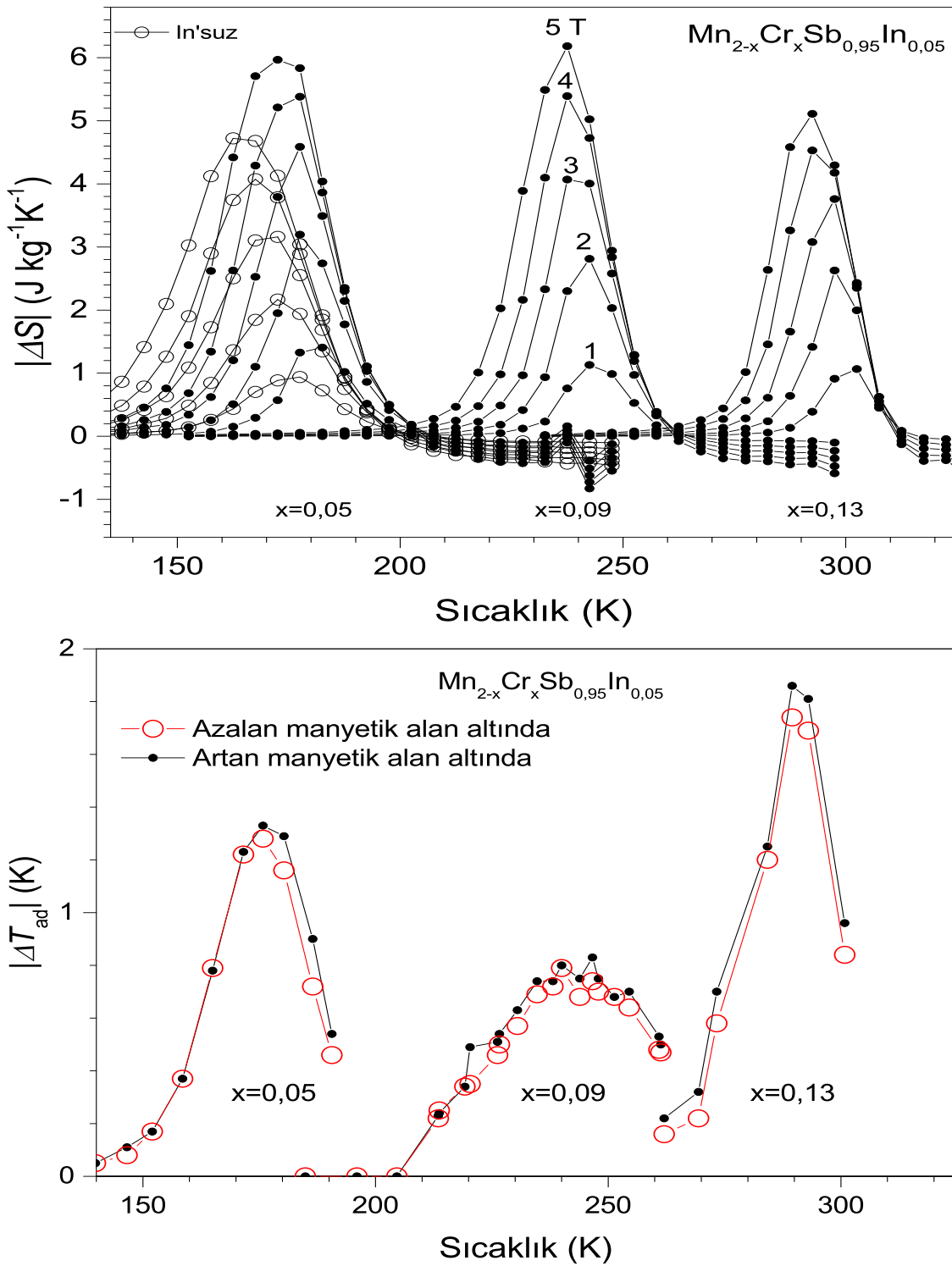
fonksiyonu olarak daha lineer artmaktadır. 180 K değerinden sonra ise mıknatıslanma, doyuma 1 T manyetik alan altında ulaşmaktadır. c'deki grafikte In katkılı $Cr_{0,09}$ alaşımında ise 210-270 K arasında ölçülen eğrilerde 245 K sıcaklığa kadar alaşımın mıknatıslanması, doyuma yüksek manyetik alanlarda ulaşabilmektedir. d'deki grafikte gösterilen In katkılı $Cr_{0,13}$ alaşımında 305 K civarında mıknatıslanma doyuma 1 T manyetik alanın altında ulaşılabilir. İzotermal eğriler incelendiğinde, birinci derece AF-FI faz geçişlerinin Cr miktarının artışına bağlı olarak daha yumuşak bir geçiş sergilediği gözlemlenmiştir. Hesaplanan entropi değişimlerinden tüm alaşımların ters MKE gösterdiği bulunmuştur ve Şekil 4.6'de üstte gösterilen grafikte entropi değişimleri mutlak değer olarak verilmiştir. Bu ölçüm MKE değerinin in-direk olarak belirlenmesini sağlamaktadır. Burada içi boş daire sembolü ile gösterilen alaşım $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımıdır ve 5 T manyetik alan değeri altında 175 K sıcaklıkta yaklaşık değeri $6 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir. Bu alaşıma 0,05 oranında Sb elementi yerine In eklendiği zaman aynı manyetik alan değeri altında 180 K civarında $5,2 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'lik bir entropi değişimi sağlanmıştır. Entropi değişimleri, In'lu alaşımlar için birbirine çok yakındır.



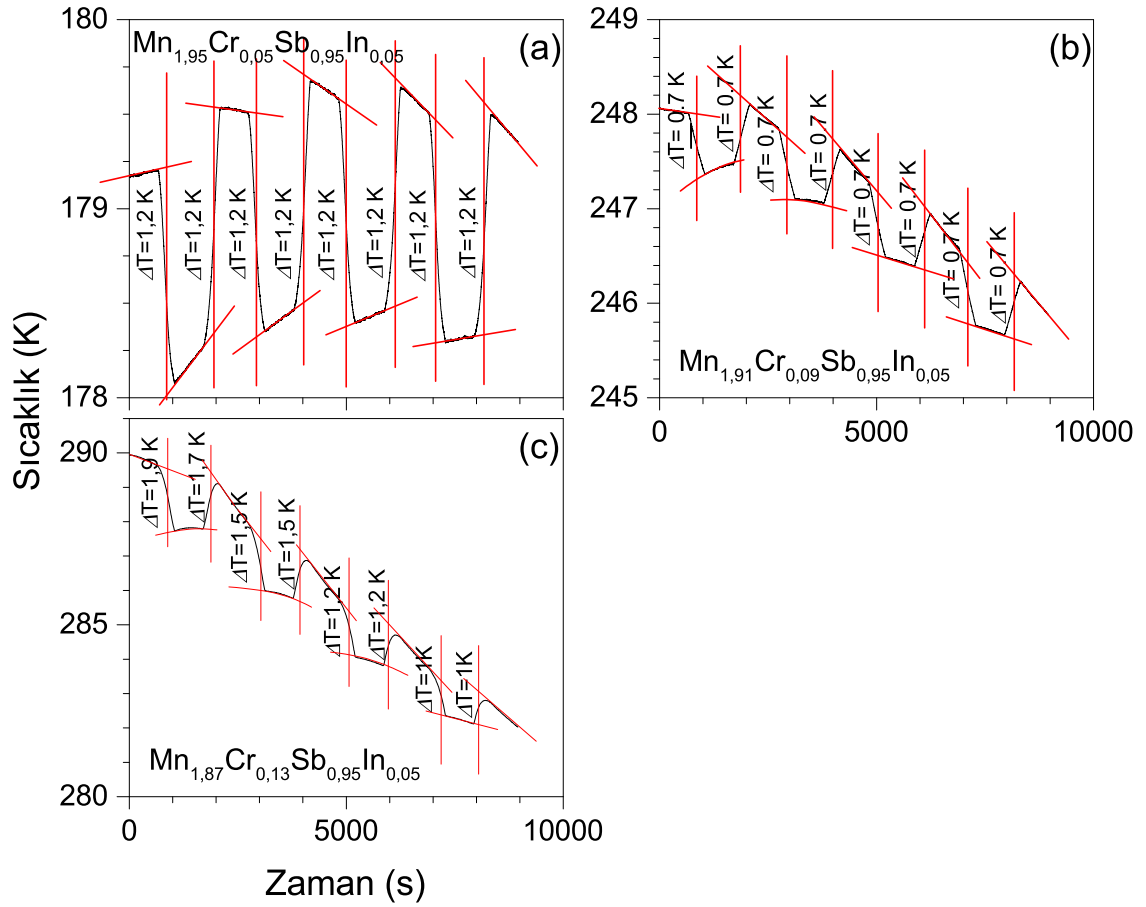
Şekil 4.5. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımlarında birinci derece AF-FI geçiş sıcaklığı bölgesindeki 5 K sıcaklık aralıkları ile ölçülen izotermal alan eğrileri: (a) $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$; (b) $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb_{0.95}In_{0.05}$; (c) $Mn_{1.91}Cr_{0.09}Sb_{0.95}In_{0.05}$; (d) $Mn_{1.87}Cr_{0.13}Sb_{0.95}In_{0.05}$

Bölüm 2’de denklem 3.1’de verilen entropi değişiminde bir materyalin üç tür entropiye sahip olduğu bilinmektedir ve bu entropilerin adyabatik olarak sabit olduğu durumda, birinci derece faz geçişi için manyetik entropinin artması veya azalması ile diğer örgü ve elektronik entropilerin sırasıyla azalması veya artması gerekmektedir. Bu aşamada birçok çalışmada belirtilen durumlarda manyetik entropi ile örgü entropisinin değiştiği, elektronik entropinin ise değişmediği konusunda bir kanı mevcut olmakla birlikte $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımlarında birinci derece AF-FI faz geçişinde temelini oluşturan örgü parametresinin değişmesi bu alaşımlardaki atom konumlarında yer değiştirdiğine işaretler. Bu durumda elektronik entropinin değişmesi gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle bu tezde toplam entropinin sabit kalacak şekilde 3 entropisinde değişmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

In içerikli alaşımlarda gözlemlenen birinci derece faz geçişlerinde $Cr_{0.13}$ alaşımındaki oda sıcaklığı civarında elde edilen geçiş ve kristal yapısının neredeyse



Şekil 4.6. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ alaşım serisinin $x = 0,05$ In'suz ve In'lu alaşımlarına ait $M(H)$ eğrilerinden elde edilmiş 1-5 T manyetik alanlar altındaki entropi değişimleri (üstte) ve In'lu alaşımlara ait tek çevrim adyabatik sıcaklık değişimi ölçümlerinin manyetik alan artarken ve azalırken elde edilen değerlerinin gösterimi (altta)



Şekil 4.7. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımlarında adyabatik sıcaklık değişiminin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla arka arkaya ölçülen 4 çevrim

tek bir yapıya sahip olması neticesinde, seriyi oluşturan alaşımların manyetik alan altında adyabatik sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. $M(H)$ eğrilerinden elde edilen entropi değişimi ile belirlenen in-direk MKE belirleme işlemi böylelikle direk olarak ölçülmüş olacaktır. Bu ölçümlerde alaşım oda sıcaklığı civarından, alaşımın tamamen AF durumuna geçtiği sıcaklığa kadar soğutulmuştur ve bu noktadan sonra belirli sıcaklık adımlarıyla ölçümler alınmıştır. Bu ölçümlerde ilk olarak alaşım, cihazın kreostatu ve sıcaklık kontrol cihazı yardımı ile istenen bir sıcaklıkta sabitlenmiştir. Sonrasında 3 bölümünde anlatılan sistemde örnek bölgesi ve örnek bölgesini çevreleyen bölme vakum altına alınarak adyabatik durum oluşturulmuştur. Buradaki sıcaklığın denge durumu sistem tarafından 10 dakika kaydedildikten sonra manyetik alan belirli bir adımla 0 dan 5 T alana kadar artırılmıştır. Bu artışta alınan değerlerden sonra sistem 5 T alanda sabit kalarak 10 dakika daha sıcaklıktaki değişim taranmıştır. Tekrar manyetik alan 5'ten 0 T'ya kadar azaltılmıştır ve son olarak 10 dakikalık sıcaklık denge durumu için bilgisayar üzerinden veriler toplanmıştır. Bu ölçümlerde sıcaklık 3 K artırılarak AF-FI bölgesi sonuna kadar ölçülmüştür. Bu ölçümlerde belirli yaklaşımlar yapılarak sıcaklık değişimleri belirlenmiştir.

Şekil 4.6'de altta gösterilen manyetik alan azalışı (kırmızı içi boş daire) ve artışı

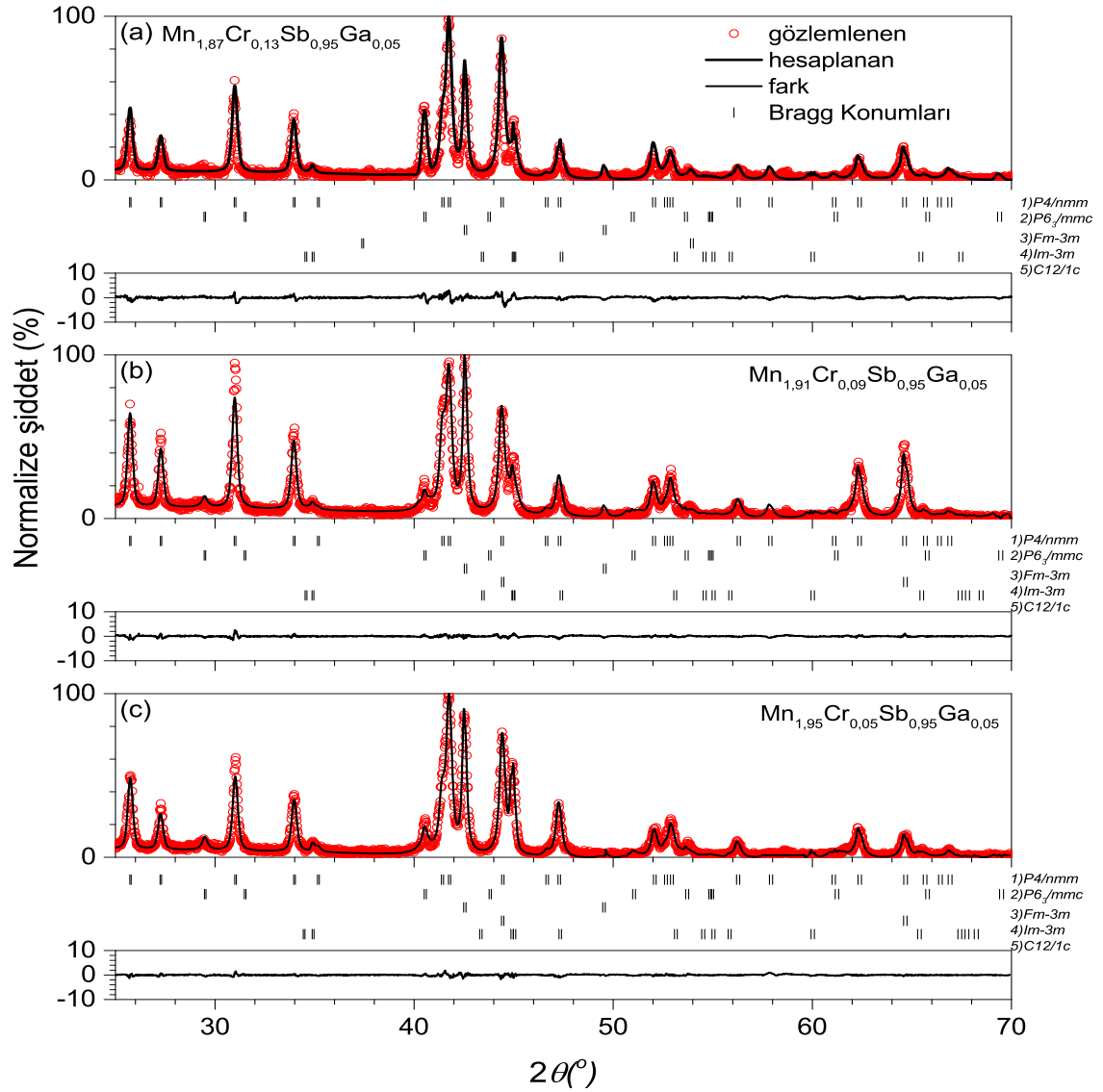
(siyah içi dolu) sonucu elde edilen adyabatik sıcaklık değişimleri gösterilmiştir. Noktalar ile belirtilen sıcaklıklarda adyabatik sıcaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık azalış ve artışta alaşımın tersinirliğini karşılaştırabilmek için ölçümler mutlak değer halinde gösterilmiştir. $Cr_{0,05}$ alaşımında entropi hesaplamasında elde edilen maksimum değişim sıcaklığı 175 K civarında olmuştur ve adyabatik sıcaklık değişimi ise artan ve azalan manyetik alanın fonksiyonu olarak aynı sıcaklıkta 1,2 K'lik bir değişim oluşturmuştur. Bu ölçümde, 175 K sıcaklığının altındaki değerlerde tersinirlik oldukça iyi olmakla birlikte 175 K sıcaklığının üstünde artan manyetik alan ile sıcaklık değişimi azalana göre bir miktar fazla olmaktadır. $Cr_{0,09}$ alaşımında ise 0,7 K'lik bir değişim 240 K civarında gerçekleşmektedir. Bu alaşım için tersinirlik oldukça yüksektir. $Cr_{0,13}$ alaşımında ise 290 K sıcaklık değerinde yaklaşık olarak 1,9 K değerinde bir sıcaklık değişimi elde edilmiştir. Bu değişimin tersinirliği, ölçüm sisteminin maksimum çıkabileceği sıcaklık değerinde olmasından dolayı adyabatik durum tam olarak sağlanamamaktadır, fakat bu fark çok büyük değildir. Burada $Cr_{0,09}$ alaşımındaki daha düşük elde edilen sıcaklık değişimi alaşım içindeki yabancı fazın etkisi veya faz geçişinin olduğu sıcaklık, manyetik momentlerin spin-yeniden yönelme sıcaklığında olmasından kaynaklı olabilir. Özellikle $Cr_{0,13}$ alaşımında oda sıcaklığında 1,9 K'lik bir değişimin gözlemlenmesi bu alaşımların oda sıcaklığında manyetik soğutma için kullanılabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.7.a-c'de bu alaşımlara ait adyabatik sıcaklık değişiminin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla alınan 4 çevrim halindeki ölçümler gösterilmiştir. Bu ölçümler Şekil 4.6'de altta verilen adyabatik ölçümlerde en yüksek değerde elde edilen sıcaklık değişimi gözönünde bulundurularak ölçülmüştür. a'da grafikte görüldüğü üzere $Cr_{0,05}$ alaşımına ait değişim de 179 K civarında başlatılan ölçümde alan artış ve azalışlarda 1,2 K'lik bir değişim tekrarlanabilmektedir. b'deki grafikteki alaşımında ise bu değer 0,7 K olarak bulunmuştur. c'deki $Cr_{0,13}$ alaşımında ölçülen ilk çevrimde 1,9 K değişim olurken; 1,7 K manyetik alan azalırken elde edilmiştir. İkinci çevrimde ise 1,5 K lik değişim gözlemlenmiştir. Son iki çevrimde ise 1,2 ve 1 K'lik değişimler elde edilmiştir. Burada ölçülen sistemin oda sıcaklığı civarında limitlerinin olması bu sıcaklıkların farklı olmasının nedenlerinden biridir.

4.2.2. Ga katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlar

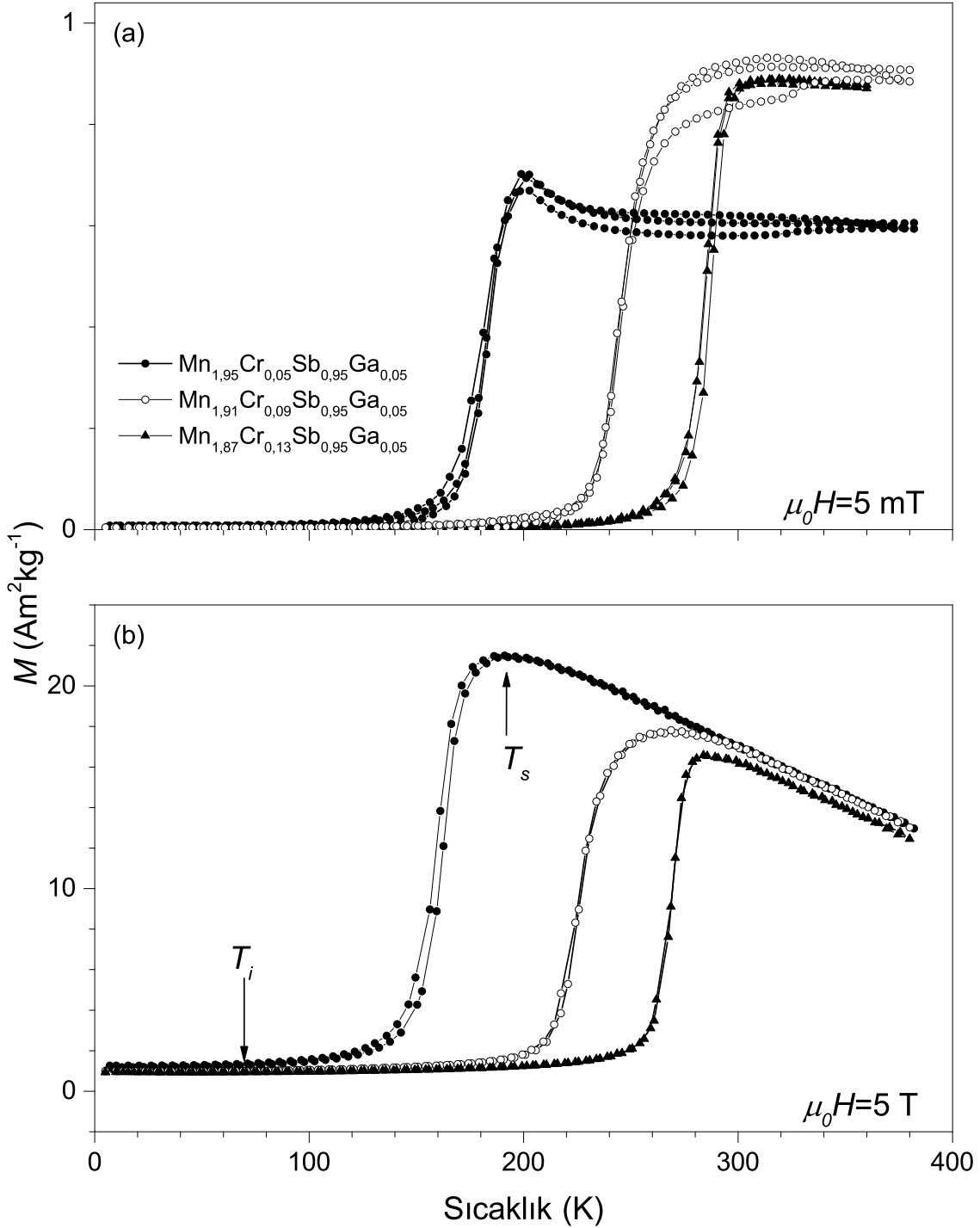
$Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlarında Sb yerine eklenen In katkısı sonucu elde edilen iyi sonuçlardan yola çıkılarak In'a benzer özellikler gösteren daha küçük atomik bir yarıçapa sahip 5 A grubu Ga elementi, In elementi yerine kullanılmıştır. Ga elementi, Ni_2MnGa gibi Heusler ve yarı Heusler alaşımlarda göstermiş oldukları iyileştirici ve farklı özellikler göstermesinden ötürü tercih edilmiştir. Bu bağlamda da $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$, $x = 0,05; 0,09; 0,13$ alaşımları üretilmiştir. Mn atomunun Cr ile değişiminde elde edilen oda sıcaklığına kadar kayan birinci derece AF-FI faz geçişi korunarak daha iyi bir ters MKE ve tersinirlik gösteren bir alaşım serisi elde edilmek istenmiştir.

Şekil 4.8.a-c'de üretilen üç alaşım için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri



Şekil 4.8. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}Ga_{0.05}$ alaşımlarında XRD sonucu elde edilen desenlerin FullProf programı ile simüle edilen desenleri: (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$. Burada 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ 3) Cr 4) Cr 5) Ga

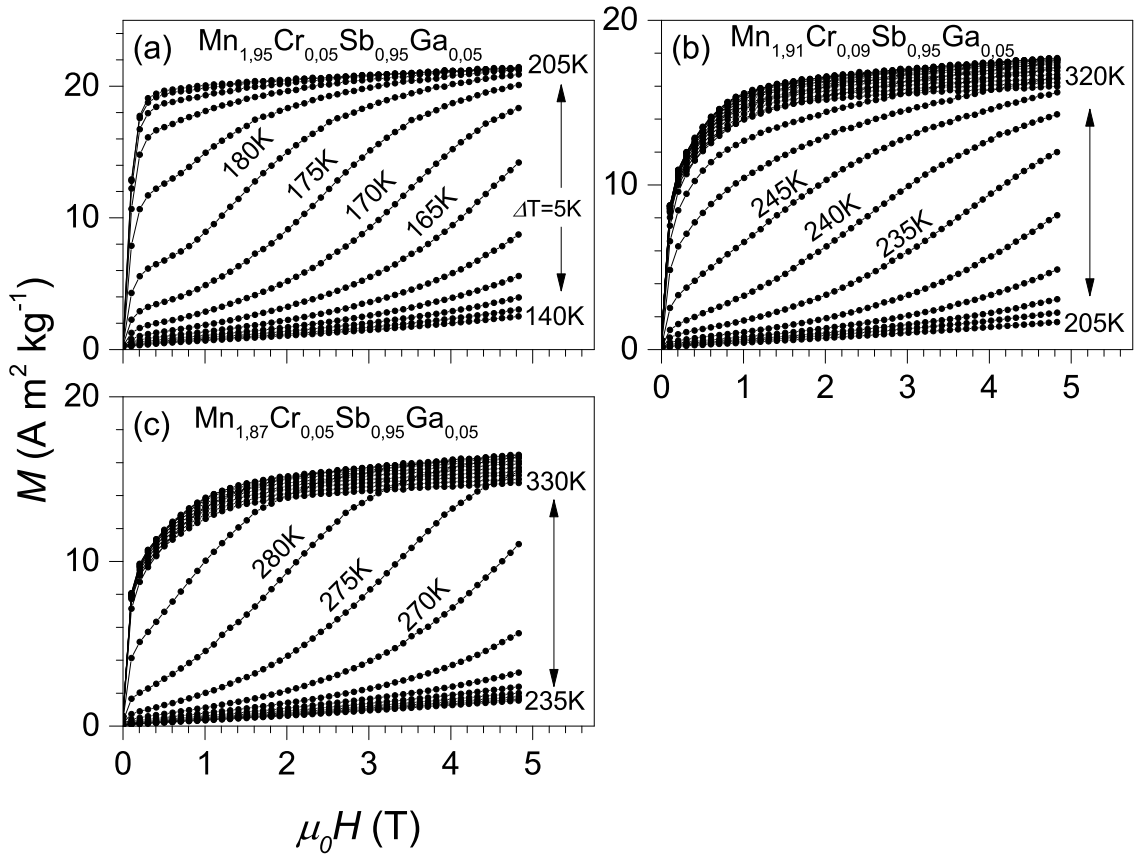
gösterilmiştir. Üç desende de yapılan FullProf simüle deseni ile 5 farklı kristallenme olduğu gözlenmiştir. Bu kristallenmeler 1) $P4nmm$ kristal uzayına sahip ferrimanyetik Mn_2Sb şeklinde kristallen 2) $P6_3/mmc$ kristal uzayına sahip ferromanyetik $MnSb$ ve bunlara ek olarak 3) 4) Cr ($Fm - 3m$ and $Im - 3m$) ile 5) Ga ($C12/1c$) yapılarıdır. Alaşımlarda pikleri en kuvvetli olan yani temel kristallenme tetragonal Mn_2Sb benzeri yapıdır, bunun dışındaki yabancı kristallenmeler alaşım içindeki yüzdeleri oldukça düşüktür. Bu desenlerden hesaplanan örgü parametrelerinde, $Cr_{0.05}$ alaşımı için elde edilen c parametresi Mn_2Sb alaşımına göre azalmıştır ve $6,542 \text{ \AA}$ değerini almıştır. Cr miktarı artırıldıkça $0,09$ ve $0,13$ değerlerinde sırasıyla c parametresi $6,538$ ve $6,534 \text{ \AA}$ bulunmuştur. a parametrelerinde ise az da olsa bir yükselme mevcuttur ve hesaplanan



Şekil 4.9. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ alaşımlarında $M(T)$ eğrileri (a) 0,005 T ve (b) 5 T. İçi dolu daire: $\text{Mn}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$, içi boş daire: $\text{Mn}_{1,91}\text{Cr}_{0,09}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ ve içi dolu üçgen: $\text{Mn}_{1,87}\text{Cr}_{0,13}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$

birim hücre hacimleri neredeyse aynı kalmıştır.

Şekil 4.9.a ve b'de Ga katkılanmış alaşımların sırasıyla 0,005 T ve 5 T manyetik



Şekil 4.10. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}Ga_{0.05}$ alaşımlarında $M(T, H)$ eğrileri: (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$

alanlar altında ZFC-FC-FW protokolleri ile ölçülen $M(T)$ eğrileri görülmektedir. Benzer şekilde bu alaşımlarda In katkılı alaşımlar gibi Cr miktarına bağlı olarak AF-FI faz geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına doğru kaymaktadır. a'da siyah içi dolu dairelerle gösterilen $Cr_{0.05}$ alaşımında ZFC durumunda 150 K sıcaklıkta alaşım AF durumundan FI durumuna geçiş yapmaya başlamaktadır. 195 K civarından bir pik yaparak tamamıyla FI durumuna geçmektedir. FC durumunda ise ufak bir yarıma olmakta ve bu yarıma alaşımın AF bölgesine kadar indirilen sıcaklığa kadar ZFC yolundan farklı bir yol izlemesini sağlamaktadır. Bu pik daha önce bahsediliği gibi spin-yeniden yönelimden kaynaklanmaktadır. FW protokolünde ise ZFC protokolünü izleyen bir yol izlemektedir. Cr miktarı 0,09 olan içi boş daire ile gösterilen alaşımda ise ZFC protokolünde AF-FI faz geçiş sıcaklığı 210 K'de başlamakta ve 270 K civarında FI durumuna geçmektedir. FC protokolünde 310 K sıcaklıkta büyük bir yarıma meydana gelmektedir. Bu yarıma 240 K sıcaklığa kadar görülmekte daha sonrasında ZFC-FC ve FW protokolleri aynı yolu izlemektedir. $Cr_{0.13}$ alaşımında ZFC protokolüne göre 260 K'de başlayan AF-FI faz geçişi 290 K civarında tamamlanmakta ve ZFC ve FC protokolleri arasında geçiş bölgesindeki termal histerezis dışında bir değişim görülmektedir. Üç alaşımda In'lu alaşımlarda olduğu gibi çok dar bir histerezise sahiptir. b'deki grafikte bu alaşımlara ait 5 T manyetik alan ölçümlerinde, 0,005 T ölçümlerde gözlemlenen yarımlar manyetik

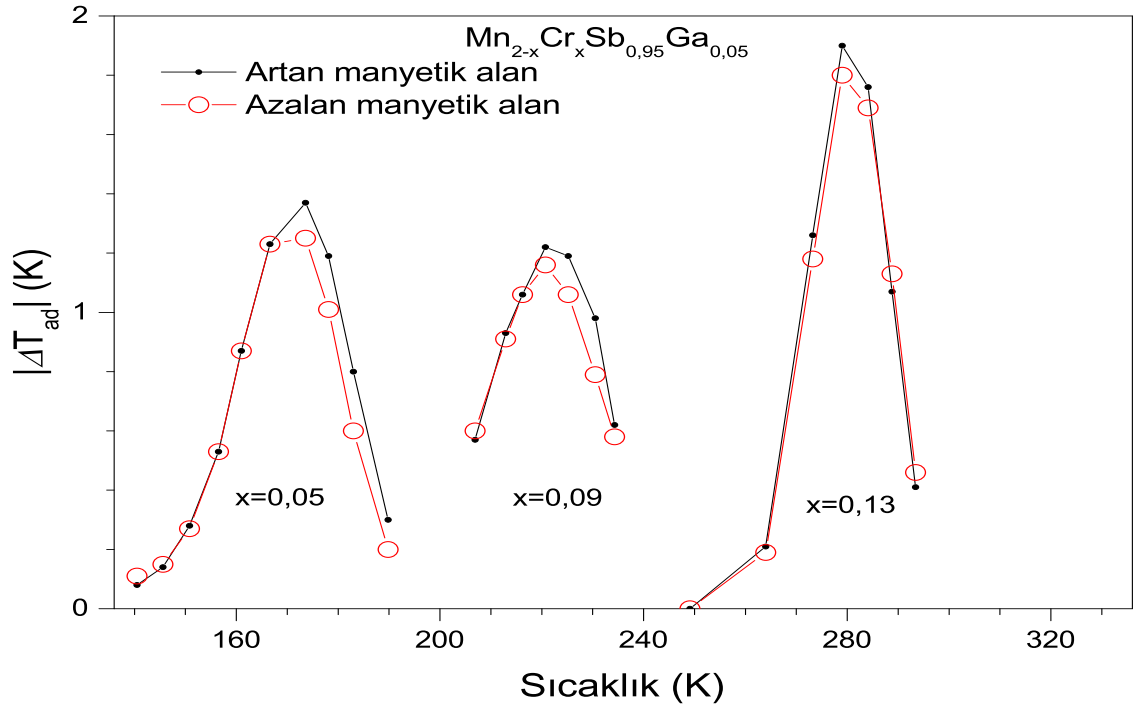
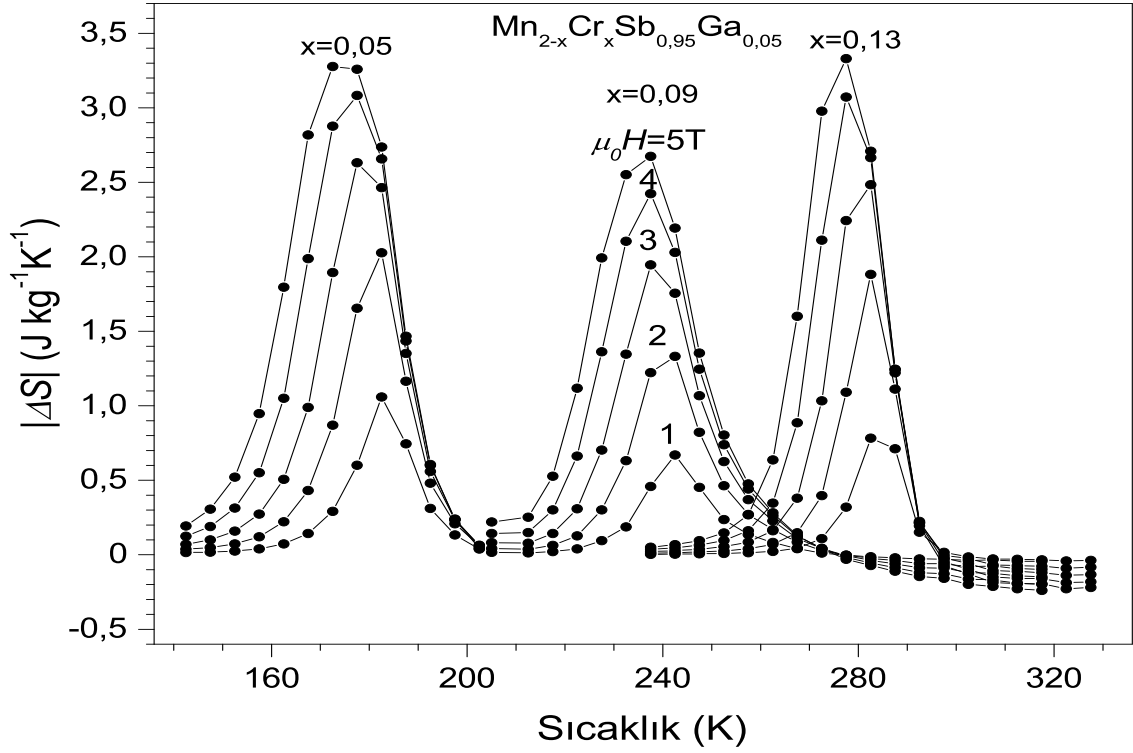
alanın şiddetinden dolayı görülmemektedir. Burada ZFC-FC-FW protokolleri birbirinden ayırt edilemeyecek kadar dar bir termal histerezise sahiptir. Üç aşımında da birinci derece AF-FI faz geçişi manyetik alandan dolayı 20 K daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bir diğer yönden aşım içindeki yabancı faz MnSb kristallenmesinin ferromanyetik etkisi, In'lu aşımlarda görülen etkiye göre daha düşüktür ($<2 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$). Bununla birlikte eğrilerde gözlemlenen AF-FI faz geçişleri dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu da entropide hızlı bir değişim olacağını göstermektedir.

AF-FI geçiş bölgesinde 5 K aralıklarla $M(H)$ ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.10.a-c) ve buradan aşımın bu bölgedeki entropi değişimleri hesaplanmıştır. İzotermal eğriler incelendiğinde, AF-FI geçişlerinin Cr aşımının artışına bağlı olarak daha yumuşak bir geçiş sergilediği gözlemlenmiştir. $\text{Cr}_{0,05}$ aşımında 140-205 K aralığında ölçülen $M(H)$ eğrilerinde 185 K sıcaklığına kadar geçişler manyetik alana bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıktan sonra faz geçişleri 1 T manyetik alan altında gerçekleşebilmektedir. $\text{Cr}_{0,09}$ 'da 205-320 K aralığında ölçülen $M(H)$ eğrilerinde 255 K sıcaklığının üstünde ancak 1 T manyetik alanda AF-FI faz geçişi tamamlamaktadır. Bunun altındaki sıcaklıklarda faz geçişleri, yüksek manyetik alan değerlerinde olduğunda tüm manyetik momentler FI durumuna geçmektedir.

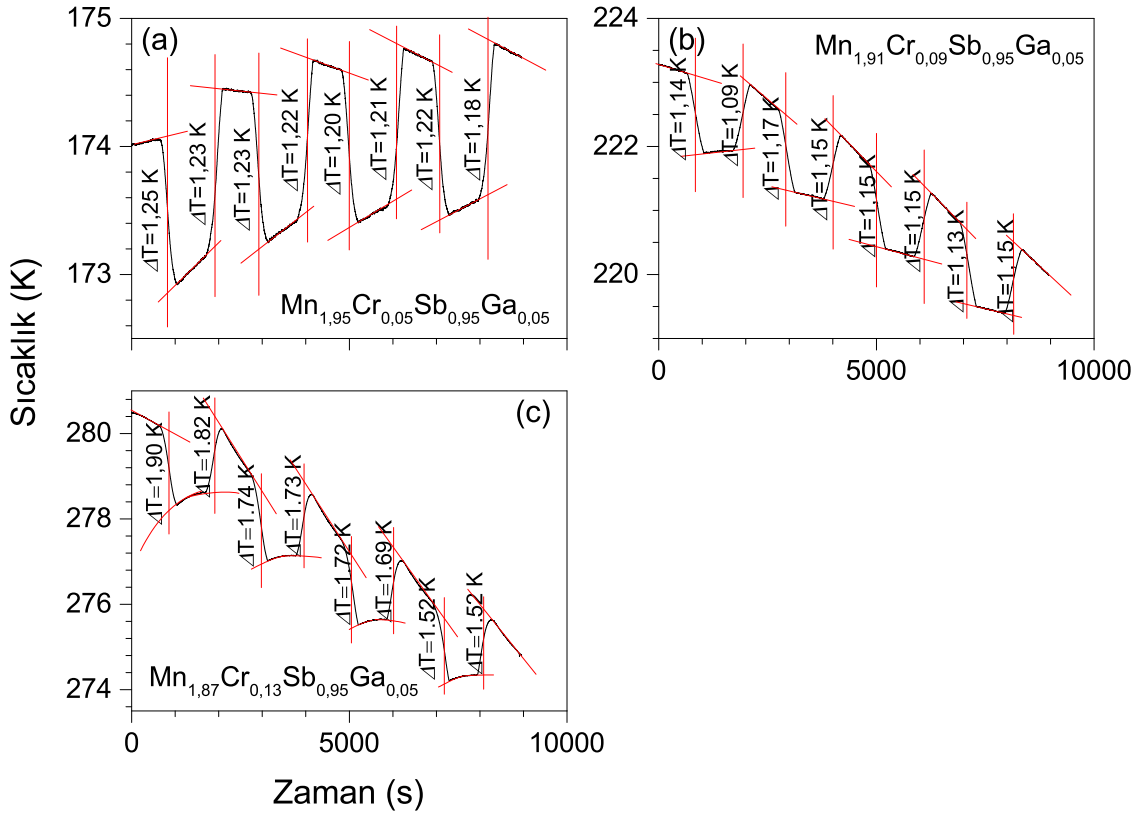
Hesaplanan entropi değişimlerinde aşımın ters manyetokalorik etki gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.6'de üstte aşımın entropi değişimleri gösterilmiştir. Entropi değişimleri ortalama olarak $3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir. Ga katkılı $x = 0,05$; $x = 0,09$ ve $x = 0,13$ oranlarında Cr içeren aşımlar için elde edilen bu değerler In içeren aşımlara göre (ortalama $5,2 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) daha düşüktür. In'lu aşımlarda da gözlemlenen $\text{Cr}_{0,09}$ aşımında entropi değeri diğer iki aşımdan da düşük olduğu belirlenmişti ve benzer bir şekilde $0,09$ Cr içeren aşımda da aynı düşüş gerçekleşmiştir.

Şekil 4.11'de altta gösterilen ΔT_{ad} ölçüm sonuçlarında görüleceği gibi $\text{Cr}_{0,05}$ aşımında maksimum adyabatik sıcaklık değişimi $1,4 \text{ K}$ 'dir ve 175 K civarında bu değişim gerçekleşmektedir. $\text{Cr}_{0,09}$ aşımında AF-FI faz geçişi daha yüksek sıcaklığa kaymıştır ve 220 K civarında $1,2 \text{ K}$ civarında bir sıcaklık değişimi elde edilmiştir. Oda sıcaklığı civarında faz geçişine sahip $\text{Cr}_{0,13}$ aşımında ise $1,9 \text{ K}$ bir sıcaklık değişimi olmuştur. Görüleceği gibi siyah ve kırmızı çizgilerle belirlenen sırasıyla artan ve azalan manyetik alanlardaki ölçümlerde değişimler oldukça birbirine yakındır ve bu da sistemin tersinirliği bakımından oldukça iyi bir sonuç olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.12.a-c'de 4 çevrimli adyabatik ölçümler gösterilmiştir. a'da $\text{Mn}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ için verilen ölçümde ortalama $1,2$ 'lik bir sıcaklık değişimi gözlemlenmiştir. Bu değişim 4 çevrimde de birbirine çok yakındır. b'de ise $\text{Mn}_{1,91}\text{Cr}_{0,09}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ aşımının değişimi görülmektedir ve ölçüm 223 K civarında başlatılmıştır. Burada ortalama $1,2 \text{ K}$ 'lik sıcaklık değişimi elde edilmiştir. $\text{Mn}_{1,87}\text{Cr}_{0,13}\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ aşımını için ise yaklaşık olarak ilk çevrimde $1,9$ artan manyetik alanda; $1,7 \text{ K}$ azalan alanda gözlemlenmiştir. Diğer 2 ve 3. çevrimlerde ise ortalama $1,7 \text{ K}$ 'lik değişim devam etmekte son çevrimde ise $1,5 \text{ K}$ 'lik adyabatik sıcaklık değişimi elde



Şekil 4.11. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında $M(T, H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi sıcaklık bölgesindeki entropi değişimleri. $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında artan (siyah çizgi) ve azalan (kırmızı çizgi) manyetik alanlar altında ölçülen adyabatik sıcaklık değişimleri



Şekil 4.12. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ alaşımları için adyabatik sıcaklık değişikliğinin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla arka arkaya ölçülen 4 çevrimi

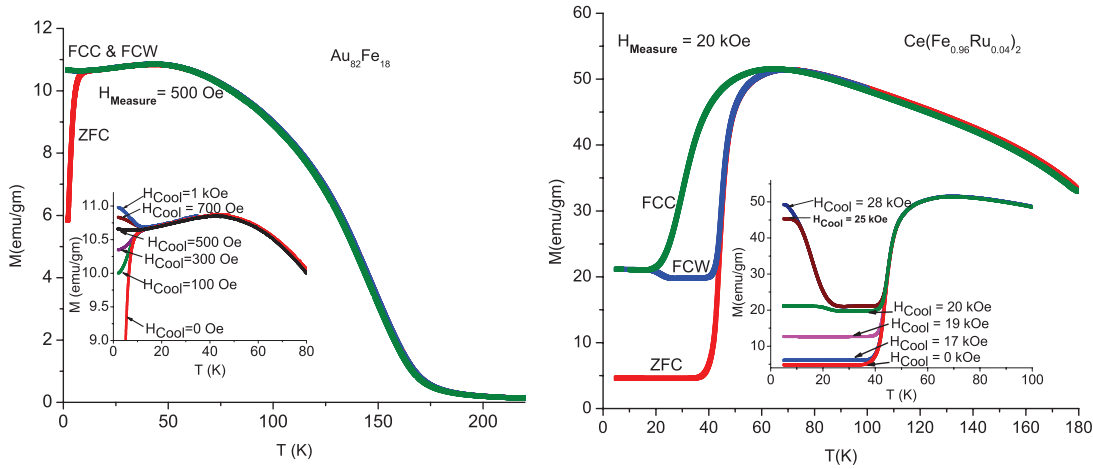
edilmiştir. Burada In'lu alaşımlarda da anlatıldığı gibi cihazın oda sıcaklığı civarındaki sınır şartlarından kaynaklanmaktadır.

4.3. Co Katkılı Mn_2Sb

Mn_2Sb alaşımında, Cr katkılanması ile üretilen alaşımların göstermiş oldukları birinci derece AF-FI faz geçişlerinde elde edilen sonuçlarda, doyum mıknatıslanması değerlerini yükseltmek amacıyla alaşımlarda Fe-Co elementleri sırasıyla Cr elementi yerine kullanılmıştır. İlk bölümde anlatıldığı gibi Co elementinin Mn_2Sb alaşımına eklenmesi ile birinci derece AF-FI geçişi gözlemlenmektedir. Burada eklenen Co değerinin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde yapılan incelemede, Mn elementi ile değiştirilecek Co miktarı $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ için $0.18 \leq x < 0.35$ değerleri arasında olmalıdır. Bu değerler arasında kullanılan Co miktarı, alaşımda birinci derece AF-FI faz geçişine neden olmaktadır. 0,18 değerinin altındaki Co miktarlarında alaşım Mn_2Sb alaşımı gibi FI özellik göstermekte, 0,35 değerinin üzerinde ise alaşımlar bazı ara geçişler sergilemektedir (Bartashevich vd 2002, Kanomata vd 1992, Kushwaha ve Chaddah 2008). Bu alaşımlar özellikle dev manyetorezistans, MKE ve manyetik şekil hafıza gibi teknolojilerde büyük bir öneme sahip özellikler göstermesinden dolayı büyük

bir ilgi görmüşler. Manyetik alan, sıcaklık, basınç gibi dış etkenlerle göstermiş oldukları faz birliktelikleri (phase-coexistence), yarı kararsız durumlar (metastability) ve cam-benzeri durumların (glass-like state) oluşması bu alaşımların yukarıdaki özellikleri göstermesinin ana kaynağını oluşturmaktadır (Çakır ve Acet 2014, Lakhani vd 2009). Manyetik momentler düzensiz durumdayken, birinci derece faz geçişlerinde iki parametre önemlidir: bunlardan birincisi manyetik alan ve ikincisi sıcaklık parametresidir. Bu dış etkenler, bu tür özellik gösteren manyetik malzemelerde birinci derece AF-FI ya da AF-FM faz geçişlerinde manyetik momentlerin ara durumlarda farklı yönelimler yapmasını sağlamaktadır (Chaddah 2006). Bu faz geçişleri sırasında manyetik momentlerin dış bir etki ile faz geçişi yönüne (AF'ten FI'e veya FI'ten AF'e) bağlı olarak farklı davranması, manyetik momentlerinde kilitlenmesine (tutuklanma, donmasına) neden olmaktadır ve alaşım sistemi düşük sıcaklıklarda ergodik olmayan bir doğaya sahip olmaktadır. Bu tür geçişlere spin-camı (spin-glass) geçişleri (Brawer 1984) ismi verilmektedir. Bunlarda spinler arasında pozitif bir etkileşim FM ya da FI durumuna negatif bir etkileşim ise AF durumuna neden olmaktadır. Düşük sıcaklıkta antiferromanyetik çiftlenim, ferri ya da ferromanyetik çiftlenime göre daha baskındır ve spinler birbirine zıt olarak kalırlar fakat spinler arasındaki bazı bağlar buna izin vermez ve bir kısım spin donarak o yönde kalırlar. Faz geçişi eğer cam-benzeri bir durum ve ferro ya da ferrimanyetik faz geçişi sınırında olur ise bu tür cam-benzeri duruma yeniden-girişli-spin-camı (reentrant spin-glass) ismi verilmektedir. Bu tür spin-camlarında FI, FM veya AF manyetik yönelimleri bir manyetik alan altında, bir sıcaklık aralığındaki ferromanyetik (ferrimanyetik) bölgelere bağlıdır. Normal spin-camından farkı ise AF ve FM ya da FI etkileşme arasındaki baskınlığa bağlı olarak zamana bağlı olarak rasgele bir spin düzenleniminin donmasına neden olur (Mydosh 1992, Roy 2009). Bu davranış, Ni-Mn-bazlı martensit Heusler alaşımlarında (Çakır ve Acet 2014) ve $CeFe_2$ (Roy 2009) alaşımlarında rastlanmıştır ve iki önemli etki gözlenmiştir: değiş-tokuş sapması (exchange-bias) ve kinetik-kilitlenme (kinetic-arrest). Değiş-tokuş sapması, AF bileşenlerine eşlik eden FM domainlerinin pinleme etkisinden kaynaklanmaktadır. Yani, AF durumundaki manyetik momentlerin aralarında kalan FM domainlerinin düşük sıcaklıklarda yatay asimetric manyetik histerezis eğrisi göstermesidir (Çakır ve Acet 2014). Kinetik-kilitlenme ise FM durumundan düşük sıcaklık AF durumuna büyüme ile viskoz gecikmesi olmasıdır. Bu durum alınan $M(T)$ eğrilerinde şu şekilde görülmektedir: bir materyali, sıfır manyetik alan soğutma sürecinde; FI ya da FM durumundan soğutulan malzeme, AF durumuna geçmektedir, bu geçiş sürecinde herhangi bir yabancı kristallenmeden kaynaklı FM ya da FI olmadığını düşünürsek manyetik momentler tamamen AF durumunda sıralanmış olacaklardır. Eğer bu materyal, manyetik alan altında soğutulursa FI ya da FM durumundan AF durumuna geçerken manyetik momentlerin bir kısmı, manyetik alan etkisi ile yönelimlerini koruyarak düşük sıcaklıkta materyalin AF bölgesinde manyetik bir özellik göstereceklerdir. Bu durum kinetik-kilitlenme olarak isimlendirilmektedir. Bu tür alaşımlarda değiş-tokuş sapması ve kinetik-kilitlenme etkilerinin aynı anda gözlenmesi gerekmemektedir (Ito vd 2008) ve şu ana kadar bilindiği üzere manyetoyapısal geçiş gösteren alaşımlarda değiş-tokuş sapması gözlenmemekle birlikte kinetik-kilitlenme

gözlenmesi gerekir (Çakır ve Acet 2014). Yeniden-girişli-spin-camı olarak anlatılan alaşımlarda, ZFC $M(T)$ eğrisi ölçümünde oluşan birinci derece AF-FI veya AF-FM faz geçişinde eğer geçiş bölgesinde FC eğrisi ile aralarında termal bir histerezis oluşması ve FW eğrisi de ZFC eğrisini takip edecek şekilde bir ölçüm olması durumunda bu tür alaşımlara manyetik-cam ismi verilmektedir. Uzun menzilli manyetik etkileşme gösteren yeniden-girişli-spin-camı ve manyetik-cam arasındaki ilişki de ise Roy (2009) yapmış oldukları çalışmada iki alaşım (yeniden-girişli-spin-camı için $Au_{82}Fe_{18}$ (Chattopadhyay ve Roy 2005); manyetik-cam için $Ce(Fe_{0,96}Ru_{0,04})_2$ (Roy vd 2004)) üzerinde açıklamışlardır. Yeniden-girişli-spin-camı örneğinde alaşımanın sıcaklığının yüksek bir değerden düşük bir değere azaldığı durum için ZFC ve FC (ve ayrıca FW) protokolleri arasında manyetik dizilimin belirli bir sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ZFC ve diğer iki protokol arasında manyetik momentlerin kinetik-kilitlenme davranışı göstermesi bu tür alaşımların karakteristik davranışlarından biridir (Şekil 4.13 solda). Diğer alaşımda ise Şekil 4.13 sağda görüldüğü gibi ZFC ve FC arasındaki manyetik momentlerin kinetik-kilitlenmesinin yanında FW (şekilde FCW) protokolünün FC ile ZFC protokolleri arasında belirli bir kinetik-kilitlenmeye uğramış manyetik momentlerin FW eğrisinin ZFC eğrisi ile birleştiği sıcaklık değerine kadar manyetik davranışlarını korumaları bu tür alaşımların karakteristik özelliğidir ve bu şekilde alaşımda belirli bir termal histerezis uygulanan protokoller arasında meydana gelmektedir.



Şekil 4.13. Solda evresel-spin-cam özelliği gösteren $Au_{82}Fe_{18}$ ve sağda manyetik-cam özelliği gösteren $Ce(Fe_{0,96}Ru_{0,04})_2$ (Roy 2009)

Roy (2009)'da yapmış olduğu çalışmada yeniden-girişli-spin-camı ve manyetik-cam arasındaki farklılığın belirlenmesi konusunda şu dört sonuca ulaşmıştır:

1. Manyetik-cam, birinci derece FM(FI)-AF faz geçişi sırasında manyetik momentlerin kinetik-kilitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu birinci derece faz geçişi FC ve FW arasında termal bir histerezis oluşturacaktır. Yeniden-girişli-spin-camında ise FM veya AF durumlarında herhangi bir histerezis gözlenmez. Bu ikinci derece faz geçişi

veya kademeli faz geçişi olarak nitelendirilebilir.

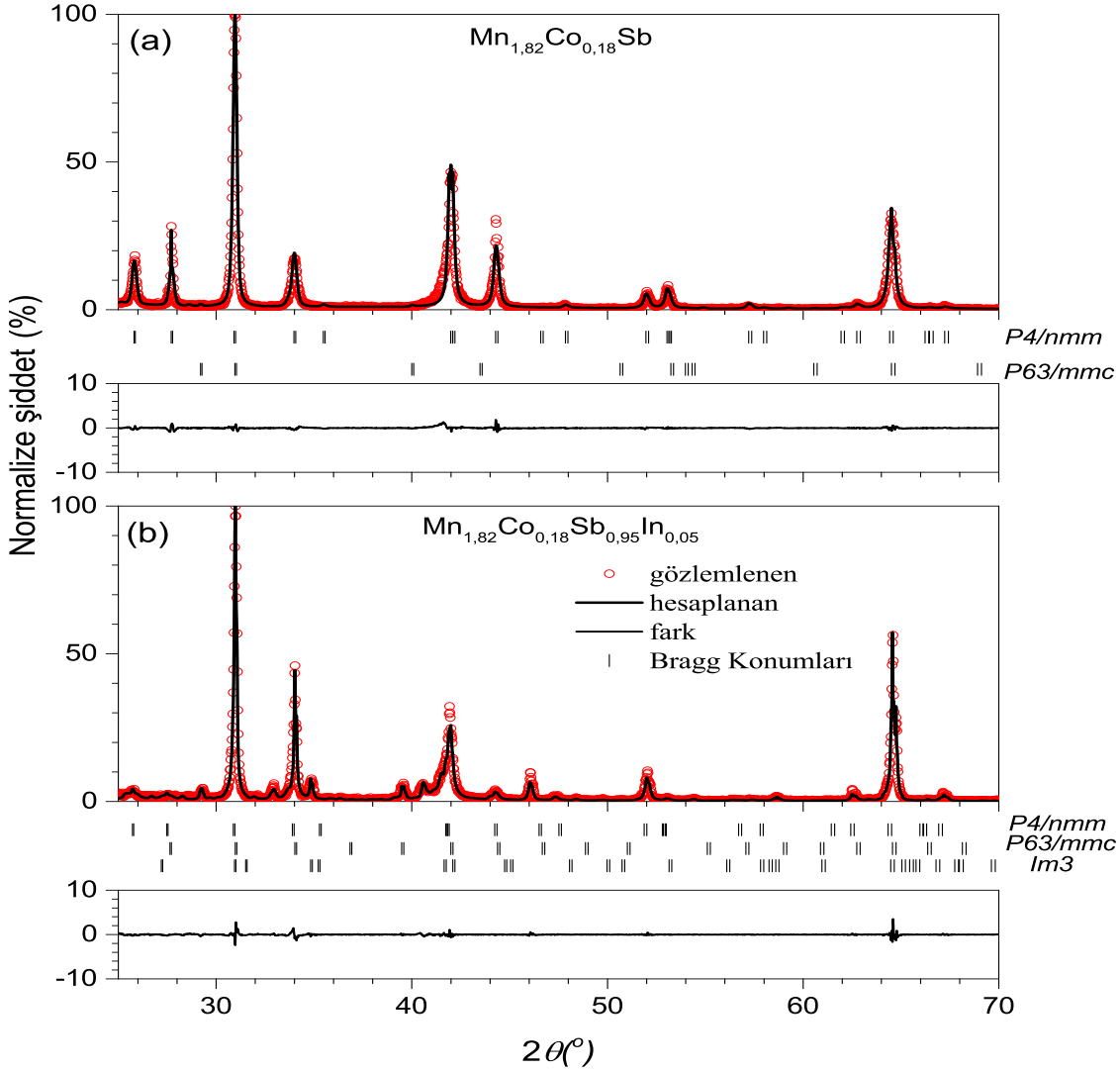
2. Yeniden-girişli-spin-camlarında uygulanan manyetik alanın artması ile termal tersinmezliği azalır. Bu durum manyetik-camlarda tam tersidir ve burada manyetik alanın kritik bir değerinin üzerinde iken termal tersinmezlik görülmektedir.
3. Deneysel olarak kullanılan CHUF (Cooling and heating unequal field=eşit olmayan alan soğutma ve ısıtması) protokolü, manyetik-camlarda mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığında bu belirgin özelliği kolaylıkla ortaya çıkarır.
4. Yeniden-girişli-spin-camında alaşım FC ölçümünde olmadığında, ZFC ölçümündeki mıknatıslanma bir gevşeme gösterir. Manyetik-camda ise olay tam tersidir.

Buradan yola çıkarak üretilen $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ ve $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımları tam anlamıyla bir manyetik-cam özelliği göstermektedir. Roy'un makalesinde bahsetmiş olduğu termal histerezis olayı bu iki alaşımda da FC ve FW protokollerinde görülmektedir. Manyetik alanın artışı ile termal tersinmezlik artmakta ve FC durumunda mıknatıslanma bir gevşeme göstermektedir.

Üretilen $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımında ilk olarak kristal yapılar tayin edilmiştir. Şekil 4.14.a'da gösterildiği gibi X-ışını ölçümlerinde Co eklenmiş Mn_2Sb alaşımı iki farklı yapıda kristallenmeler gösterdiği belirlenmiştir. Bu alaşımda, temel olarak (baskın olan) kristal yapı ferrimanyetik Mn_2Sb benzeri ve yabancı kristallenme olarak ferromanyetik $MnSb$ yapısı gözlemlenmiştir. Mn_2Sb yapısı ile karşılaştırıldığında $MnSb$ yabancı kristallenmesinin alaşım içindeki oranının düşük olduğu görülmektedir. Küçük açılardaki Mn_2Sb 'a ait bazı piklerin ise Co eklenmesi ile yapıda daha da kuvvetlendiği görülmüştür. Hesaplanan örgü parametrelerinde tetragonal yapı için a parametresi $4,082 \text{ \AA}$ ve c parametresi ise $6,435 \text{ \AA}$ olarak tayin edilmiştir. Diğer alaşımlarda olduğu gibi Mn_2Sb yapısı ile karşılaştırıldığında a parametresi neredeyse hiç değişmemekle birlikte c parametresinde oldukça büyük bir düşüş olduğu görülmüştür. Bu da birim hücrenin hacminde, Mn_2Sb 'a göre büyük bir düşüş olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Mn(I)-Mn(II)-Mn(I) uzaklıklarında daha büyük bir azalma olduğu ve böylelikle manyetik etkileşmenin daha büyük olacağı açıkça görülmektedir.

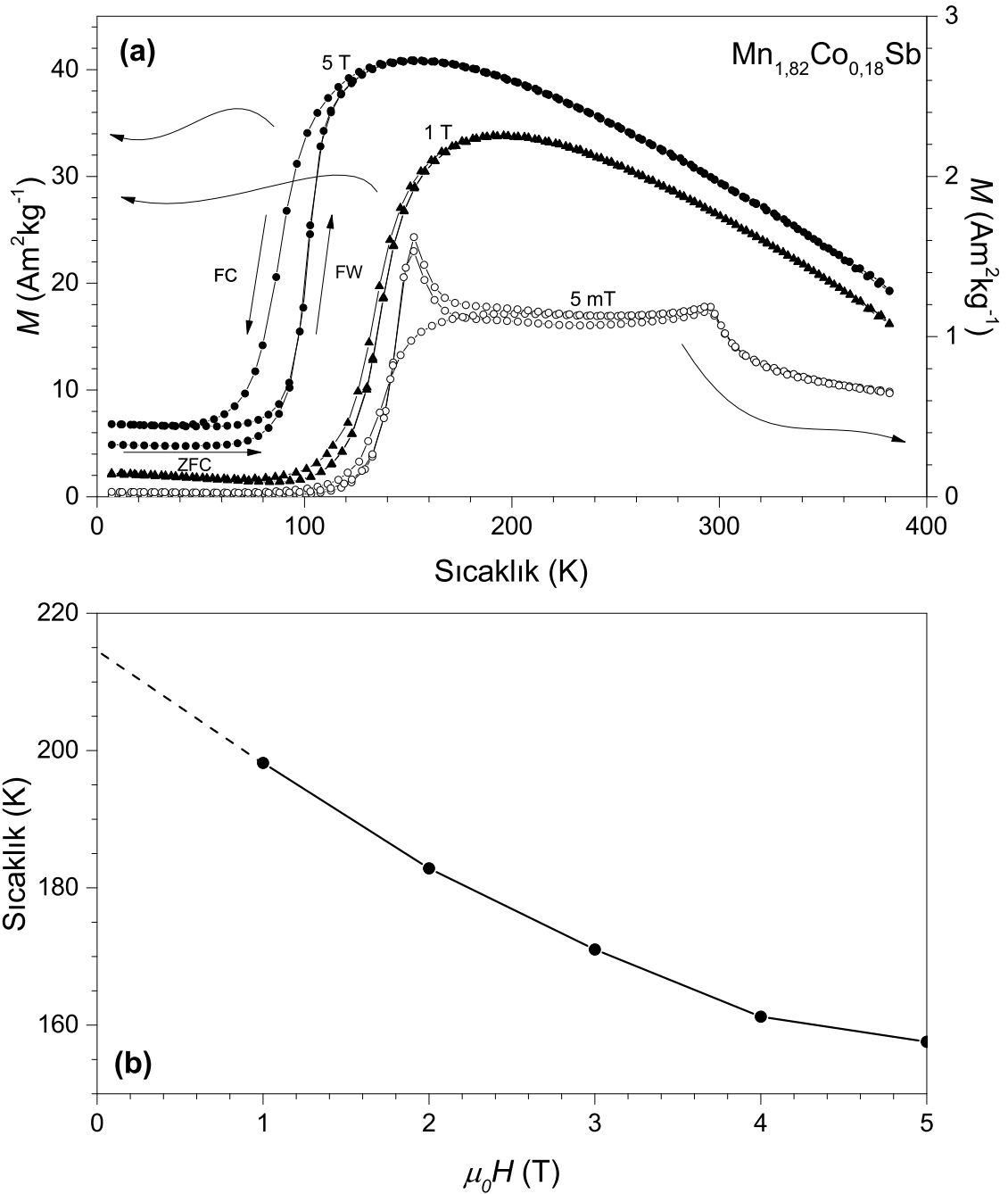
Bu alaşım için ölçülen $M(T)$ eğrileri 0,005 (içi boş daire), 1 (içi dolu üçgen) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alanlarında gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.15.a'da bu ölçümlere ait eğriler gösterilmiştir.

0,005 T manyetik alan altında yapılan ölçümlerde ZFC protokolü sonucunda yaklaşık 110 K sıcaklığa kadar AF durumda olan sistem, sıcaklığın artması ile FI durumuna doğru bir geçiş yapmaktadır. Bu geçiş sırasında $1,6 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bir mıknatıslanma değerine ulaşmaktadır ve 140 K civarında bir pik yapıp $1,2 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ değerine gerilemektedir. Bu pikten sonra 290 K civarında bir kırılma daha yaşayarak, artan sıcaklık ile üstel bir şekilde azalmaya devam etmektedir. FC protokolü incelendiğinde ise ZFC'deki 150 K civarındaki pik burada oluşmadan alaşım AF



Şekil 4.14. (a) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ ve (b) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımlarında XRD sonucu elde edilen desenlerin FullProf programı ile simüle edilen desenleri. 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ (2 alaşımda da benzer ama farklı 2 yapı) 3) $CoIn_{0.05}Sb$

duruma geçişini tamamlamaktadır. FC protokolünde bu pik görülmemekte ve alaşım FI durumunda AF durumuna normal bir şekilde geçiş yapmaktadır. Aynı şekilde ZFC'de gözlemlenen bu pik FW protokolünde de görülmektedir. Hopkinson piki ismi verilen bu pik malzemenin sıcaklık bağlı mıknatıslanma eğrilerinde Curie sıcaklığına yaklaşıırken malzemenin manyetik anizotropisinin aşırı derece de azalması sonucu mıknatıslanmanın ani bir zıplama şeklinde artarak Curie sıcaklığına kadar azalması ile sonuçlanan durumdur (Geshev vd 1992). Bu durum sadece sıcaklık arttırıldığı zaman gözlenmektedir, azalan sıcaklıkta görülmemektedir. Bu durum genel olarak o malzemenin Curie sıcaklığını belirleme de kullanılabilir. Bu çalışmada da aynı şekilde aniden artan ve sonrasında Curie sıcaklığı civarına kadar azalma ile devam



Şekil 4.15. a) $\text{Mn}_{1.82}\text{Co}_{0.18}\text{Sb}$ alaşımında, 0,005 (içi boş daire), 1 (içi dolu üçgen) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alanlarda ölçülmüş $M(T)$ eğrileri. b) Bu alaşıma ait farklı manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinin, maksimum mıknatıslanma değerleri yardımı ile belirlenen alaşımın FI durumuna tam olarak geçme sıcaklıklarının manyetik alan bağıllığı

eden bir durum görülmektedir. Sıcaklık bağı bir ölçüm olmasından dolayı kuvvetli manyetik alan altında bu pik gözlenemez. Kuvvetli manyetik alan altındaki ölçümlerde, 1 T manyetik alan altında alınan ölçümde 100 ile 160 K sıcaklık aralığında birinci

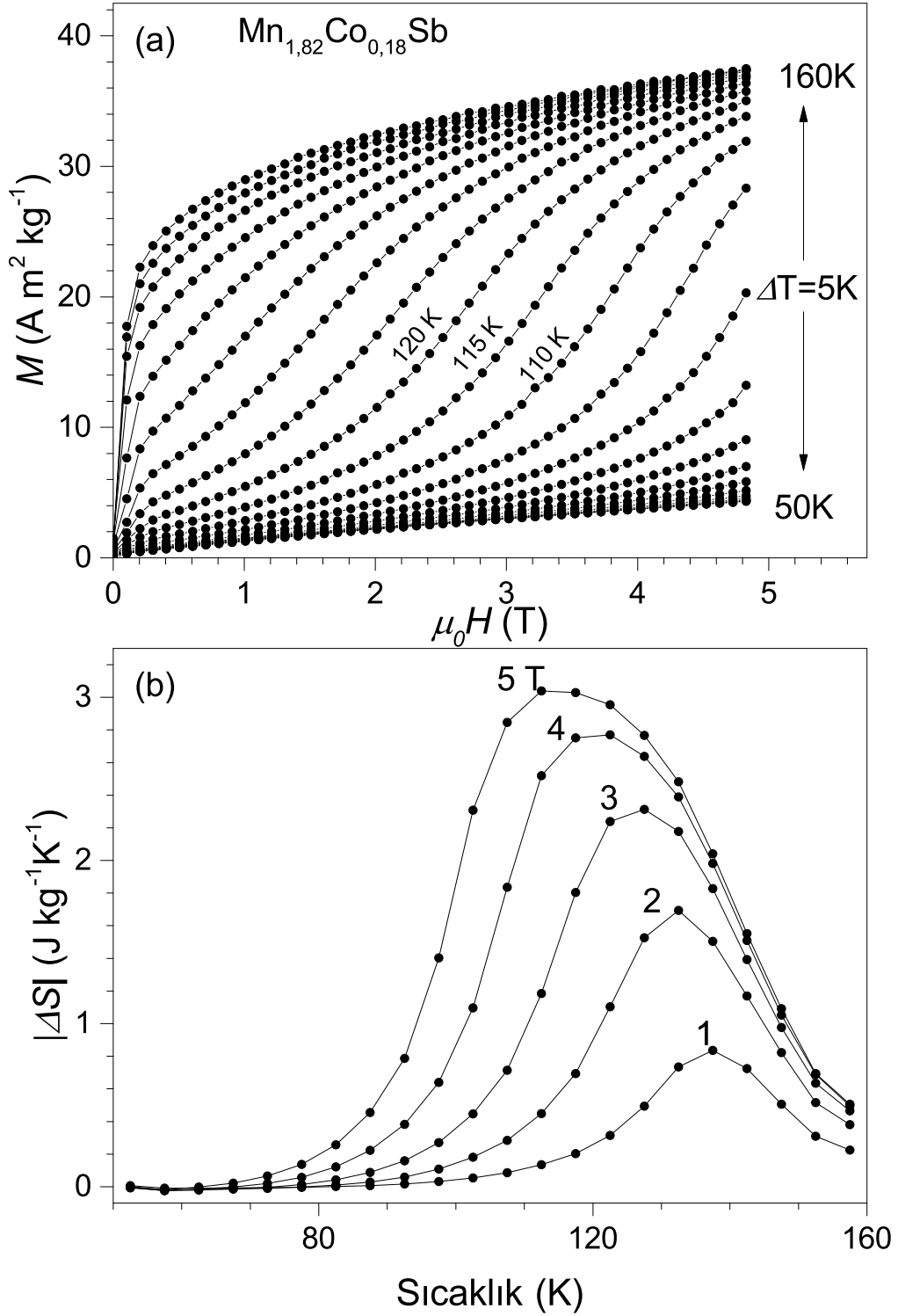
AF-FI faz geçişini tamamlanmaktadır ve bu geçiş bölgesinde termal histerezis açıkça görülmektedir. 5 T manyetik alan altında ölçülen ZFC protokolünde 5 K civarında $5 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ bir ferromanyetik etki görülmektedir. Bu XRD desenlerinde gözlemlenen yabancı MnSb kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artışı ile görüldüğü gibi faz geçiş sıcaklığı 90 K'e kadar kaymaktadır ve 110 K civarında alaşım FI durumuna geçmektedir. 380 K' kadar mıknatıslanma oldukça lineer azalmaktadır. FC protokolünde ise sıcaklık 110 K civarında iken mıknatıslanma ZFC ye göre daha yavaş azalmakta ve 80 K'nin altında alaşım AF durumuna dönmeye çalışmaktadır. ZFC ile FC arasında kalan bu bölge daha önce de anlatıldığı gibi kinetik-kilitlenmeden kaynaklı bazı manyetik momentlerin mıknatıslanma özelliğini korumasının bir sonucudur. FW protokolünde ise ZFC protokolü ile aynı eğriyi takip eden bir durum sergilemektedir. Burada kinetik-kilitlenme sonucu belirli bir değere sahip olan mıknatıslanma, ZFC eğrisine kadar hiç bir şekilde bozulmadan ZFC ile FW'nin birleştiği 95 K sıcaklığına kadar devam etmektedir. Bu özellikte bu alaşımın manyetik-cam olduğunun açık göstergesidir.

Şekil 4.15.b'de bu alışıma ait farklı manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinden birinci derece AF-FI faz geçişlerinin FI durumuna geçtiği sıcaklık noktaları maksimum mıknatıslanma değerlerinden tayin edilmiştir. Buradaki amaç 0,005 T manyetik alan altında ölçülen eğride Hopkinson pik ve manyetik yönelimin c ekseninden dik konuma gelişinden kaynaklanan farklı şekillenimde sıcaklık kaymasının manyetik alana bağıllığını tayin etmek içindir. Görüldüğü üzere manyetik alanın artması ile 1 T değerinde 200 K civarında gözlemlenen maksimum mıknatıslanmanın giderek düşük sıcaklığa kaydığı ve 5 T'da yavaşlayarak 160 K'e kadar kaydığı görülmektedir. Bu değerler sıfır manyetik alana kadar ekstrapole edildiğinde ise 215 K gibi bir değer elde edilmiştir. Yaklaşık 55 K'lik bir sıcaklık kayması mevcuttur ve bu bize entropi değişiminin geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşeceğini göstermektedir.

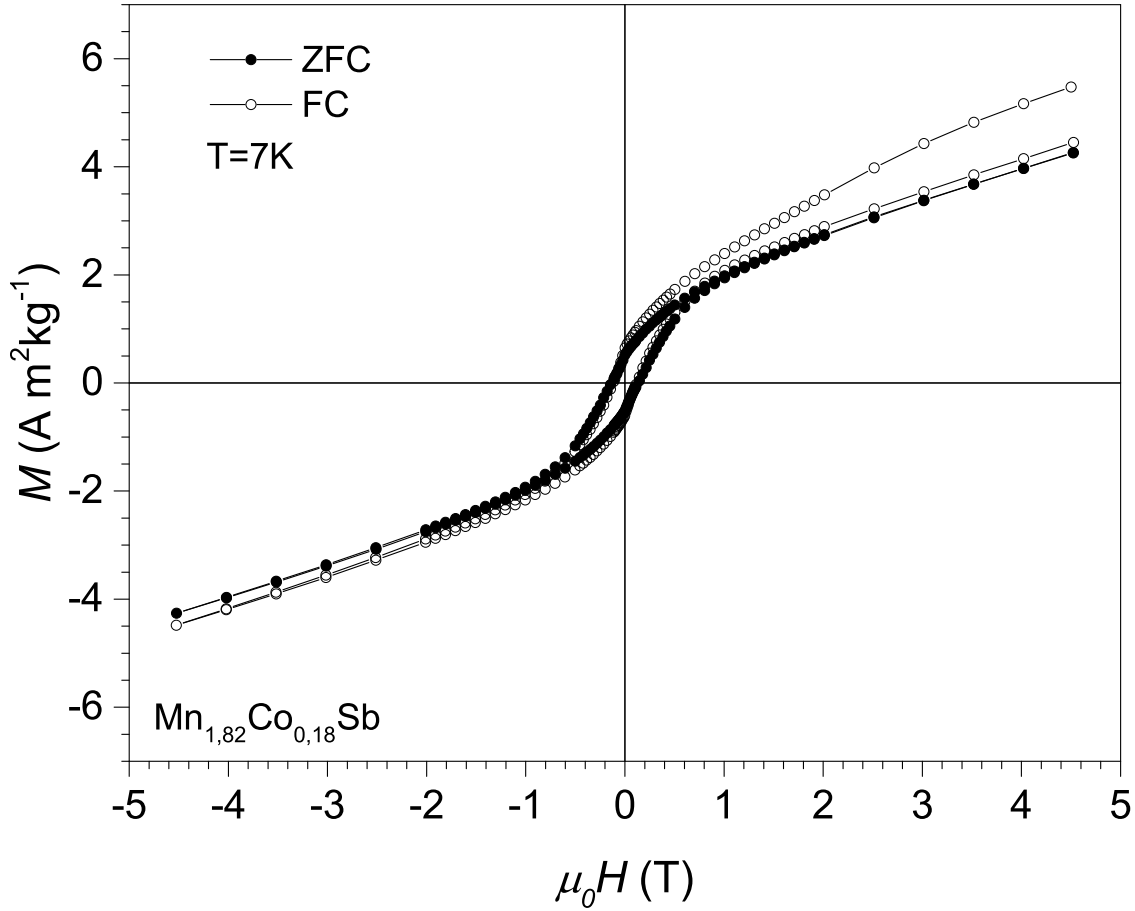
Alaşımın entropi değişimini hesaplamak için 5 T manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrisinde gözlemlenen birinci derece AF-FI faz geçişi gözönünde bulundurularak 50-160 K sıcaklık aralığında 5 K aralıklarla izotermal $M(H)$ eğrileri ölçülmüştür (Şekil 4.16 üstte). Bu ölçümlerde AF-FI faz geçişi açıkça görülmektedir. Bununla birlikte 50 K sıcaklığının altında AF durumunda olması gereken bölgede ferromanyetik MnSb kristallenmesinin oluşturduğu mıknatıslanma açıkça görülmektedir.

$\text{Mn}_{1,82}\text{Co}_{0,18}\text{Sb}$ alışıma için ölçülen izotermal $M(H)$ 'ların yardımı ile manyetik alanın fonksiyonu olarak hesaplanan entropi değişimleri Şekil 4.16'de altta gösterilmiştir. Bu değişimlerde alışımanın ters MKE gösterdiği belirlenmiştir ve sonuçlar mutlak değer olarak verilmiştir. 1 T manyetik alan altında 140 K civarında $0,8 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'lik bir entropi değişimi gerçekleşmiştir. Artan manyetik alan ile 5 T'da 60 K civarında entropi değişimi başlamaktadır ve sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. 5 T manyetik alan altında yaklaşık olarak $3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bir entropi değişimi olmuştur.

Şekil 4.17'de bu alışıma için 7 K sıcaklığında ölçülen $\pm 5 \text{ T}$ manyetik alan altında $M(H)$ eğrileri görülmektedir. Bu ölçümlerde, $M(T)$ ölçümlerinde kullanılan ZFC ve



Şekil 4.16. $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında birinci derece AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği 50 ile 160 K sıcaklık aralığında ölçülmüş izoterm, $M(H, T)$ eğrileri (Üstte). $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında izoterm, $M(H, T)$ eğrilerinden elde edilen entropi değişimi (Altta)



Şekil 4.17. $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımında ZFC ve FC protokolleri ile 7 K sıcaklığında ölçülen histerezis eğrileri

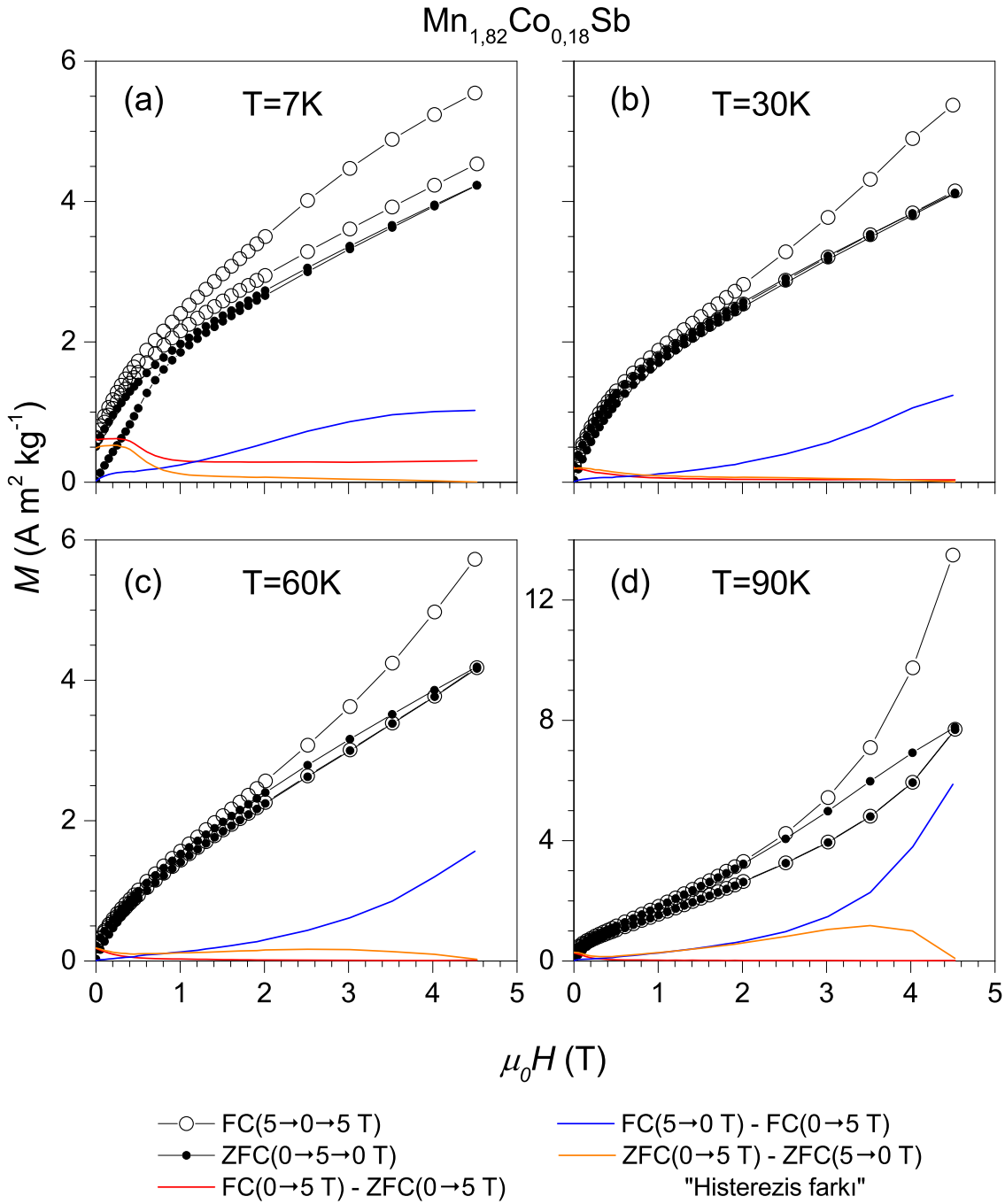
FC protokolleri uygulanarak iki farklı ölçüm gerçekleştirilmiştir. Burada ZFC $M(H)$ ölçümü, alaşım oda sıcaklığından 7 K sıcaklığa kadar manyetik alan uygulanmadan soğutulmuş ve burada tam bir ölçüm (4 çevrim) yapılmıştır. Alaşım $M(T)$ eğrisinde görüldüğü gibi manyetik momentlerinin AF durumunda olması gerekmektedir. Fakat şekilde siyah içi dolu daire ile gösterilen, daha önce X-ışını ölçümlerinde elde edilen yabancı FM MnSb alaşımının mıknatıslanması elde edilmiştir ($4,5 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$). FC protokolünde ise oda sıcaklığından 7 K sıcaklığa kadar 5 T manyetik alan altında soğutularak aynı şekilde 4 çevrimli bir histerezis eğrisi ölçülmüştür (burada manyetik alan 5 T'dan azaltılarak ölçüme başlanmaktadır) ve Şekil 4.17'da içi boş daire ile gösterilmiştir. 5 T manyetik alan altında doyum mıknatıslanması yaklaşık $6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerindedir. Manyetik alan azaltıldığında belirli bir histerezis meydana gelmektedir ve manyetik alan (-) yönde uygulandığında ilk kolun simetrisi olması beklenen kol $4,6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinde doyuma ulaşabilmektedir. Manyetik alan tekrar (+) yöne doğru uygulandığında ise eğri ikinci kolda elde edilen değere ulaşabilmektedir. İki şekil arasındaki bu farklı davranışta, iki farklı kinetik-kilitlenme mekanizmasını ortaya koymaktadır: bunlardan birincisi FC protokolünde elde edilen $6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerini manyetik alan kaldırılıp tekrar uygulandığında bu kilitlenme mekanizmasının bozulması sonucu kaybetmiş olduğu

yaklaşık $1,4 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'lik mıknatıslanma değeridir. İkinci kinetik-kilitlenme olayı ise FC protokolündeki $4,6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'lik değer ZFC protokolündeki $4,5 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değeri arasındaki farktır. Bu da alaşım içindeki manyetik momentlerin, manyetik alan etkisi ile kinetik-kilitlenmeye maruz kaldığını göstermektedir.

Daha detaylı bir inceleme için kinetik-kilitlenmenin gözlemlendiği bölgede Şekil 4.18.a-d'de gösterilen sırasıyla 7, 30, 60 ve 90 K sıcaklıklarda ZFC ve FC protokolleri ile $M(H)$ ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde manyetik alan (-) yönde hiç uygulanmamıştır. ZFC protokolünde manyetik alan yokken 5 T manyetik alana kadar arttırılarak uygulanmış daha sonrasında manyetik alan azaltılarak kaldırılmıştır ($0 \text{ T} \rightleftharpoons 5 \text{ T}$) ve siyah içi dolu daire ile gösterilmiştir. FC protokolünde ise manyetik alan altında soğutulduğundan dolayı 5 T manyetik alan ile başlanarak manyetik alan azaltılarak kaldırılmış ve tekrar 5 T değerine kadar arttırılmıştır ($5 \text{ T} \rightleftharpoons 0 \text{ T}$) ve içi boş daire ile gösterilmiştir. Ölçülen bu iki farklı protokol sonucunda kinetik-kilitlenmeye uğramış manyetik momentler için bazı çıkarımlar yapılmıştır. Şekillerde kırmızı ile gösterilen eğriler, ZFC ($0 \rightarrow 5 \text{ T}$) ile FC ($0 \rightarrow 5 \text{ T}$) arasındaki manyetik momentlerin kinetik-kilitlenmesi; mavi eğriler FC ($5 \rightarrow 0 \text{ T}$) ile FC ($0 \rightarrow 5 \text{ T}$)'dekini; turuncu eğriler ise ZFC ($5 \rightarrow 0 \text{ T}$) ile ZFC ($0 \rightarrow 5 \text{ T}$) arasındaki histerezis kaybını göstermektedir.

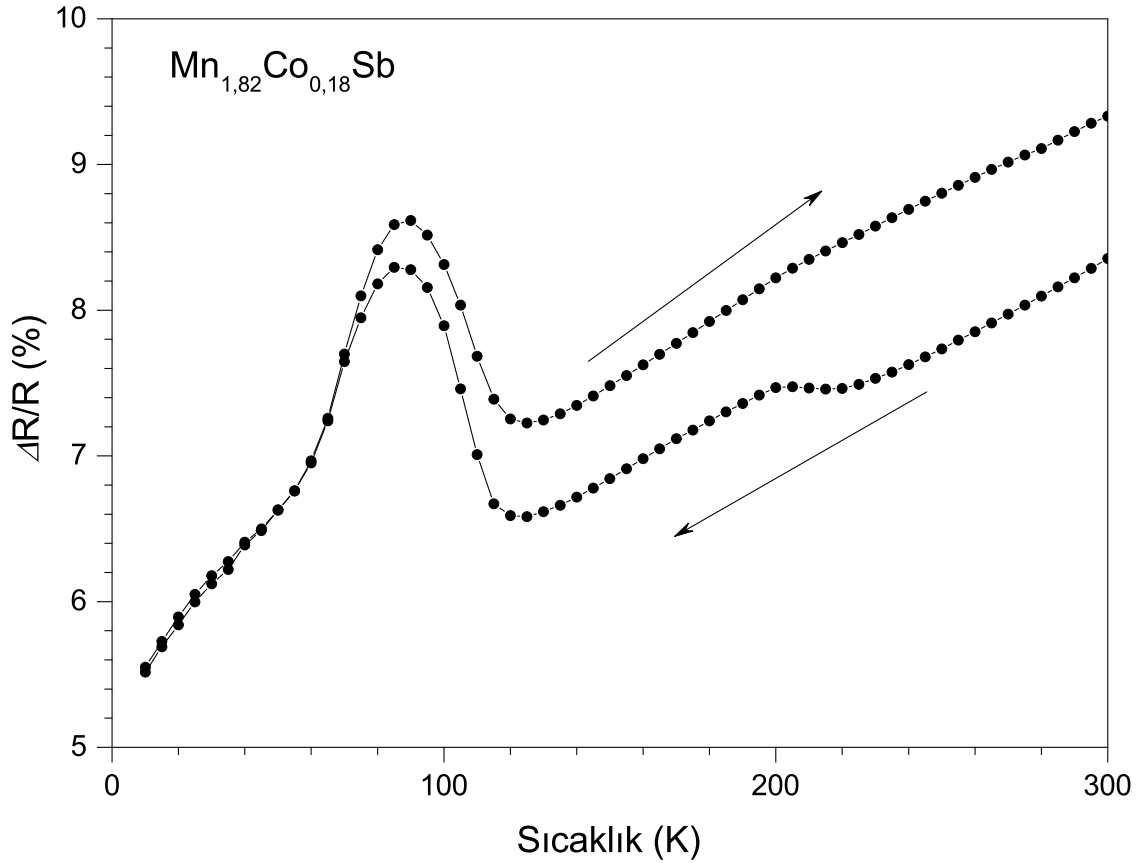
Şekil 4.18.a'da 7 K sıcaklıkta ölçülen eğrilerde mavi ile gösterilen değişimler manyetik alanın fonksiyonu olarak artmaktadır ve 4 T değerinden sonra doyuma ulaşmıştır. Burada 5 T manyetik alan ile $1 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ mıknatıslanma sağlayan manyetik momentler kinetik-kilitlenme gerçekleştirmiştir. Sıcaklık 7'den 30 K'e arttırıldığında bu değişim manyetik alan artışı ile giderek artan bir durumdadır ve 5 T manyetik alan altında $1 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinin üzerine çıkmıştır. Sıcaklık artışı ile artan bu durum 90 K sıcaklıkta $6 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine kadar ulaşmaktadır. Kırmızı çizgi de ise normal şartlarda manyetik alan altında 7 K değerine soğutulan alaşımın manyetik alan kaldırılıp tekrar uygulanması ile ZFC eğrisine geçmesi beklenmektedir. Fakat, burada görüldüğü gibi bir kısım manyetik moment kinetik-kilitlenmeye maruz kalmıştır. Bu durum a'dan d durumuna geçerken neredeyse sıfır değerini almaktadır. Turuncu çizgide, 7 K sıcaklığındaki ölçümde belirli bir histerezis 1 T manyetik alan altında görülmektedir. 1 T manyetik alanın üzerinde ise yok denecek kadar azdır. d'de ise histerezis açıkça görülmektedir ve turuncu çizgi 1 T manyetik alan üzerinde artmaya başlamakta ve 3,5 T değerinde bir maksimuma ulaştıktan sonra 5 T manyetik alanda sıfır olmaktadır.

Şekil 4.19'de manyetik alan uygulanmadan sıcaklığa bağlı olarak direnç ölçümü yapılarak, grafiksel olarak gösterilmiştir. Sıcaklık azaldıkça direnç manyetik örgü titreşimlerinin azalmasına bağlı olarak lineer azalmaktadır. 200 K civarında manyetik yönelimin değişmesinden dolayı ufak bir atlama olmaktadır. Sıcaklık 100 K civarında iken alaşım birinci derece AF-FI faz geçişinden dolayı direnci yükselmektedir. 85 K civarında maksimum değerine ulaşan pikin daha sonraki aşamada azalarak 7 K'de minimum değerine ulaşmaktadır. Ölçümde, sıcaklık bu noktadan arttırıldığında ise 80 K'e kadar aynı yolu izlemekte ve daha sonrasında bir yarılma meydana gelerek ilk gözlemlenen maksimumdan daha yüksek bir değere ulaşmaktadır. Burada faz geçişini



Şekil 4.18. $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımında 7, 30, 60 ve 90 K sıcaklığındaki 2 çevrimli histerezis eğrileri ve kinetik-kiltlenme değerlerinin çıkarımı. Eğriler metin içerisinde açıklanmıştır

tamamlandıktan sonra kinetik-kiltlenmeden kaynaklı eğri, sıcaklık azaltıldığında oluşan eğriden bir miktar daha yüksek bir direnç değerinde lineer olarak oda sıcaklığına kadar artmaktadır.



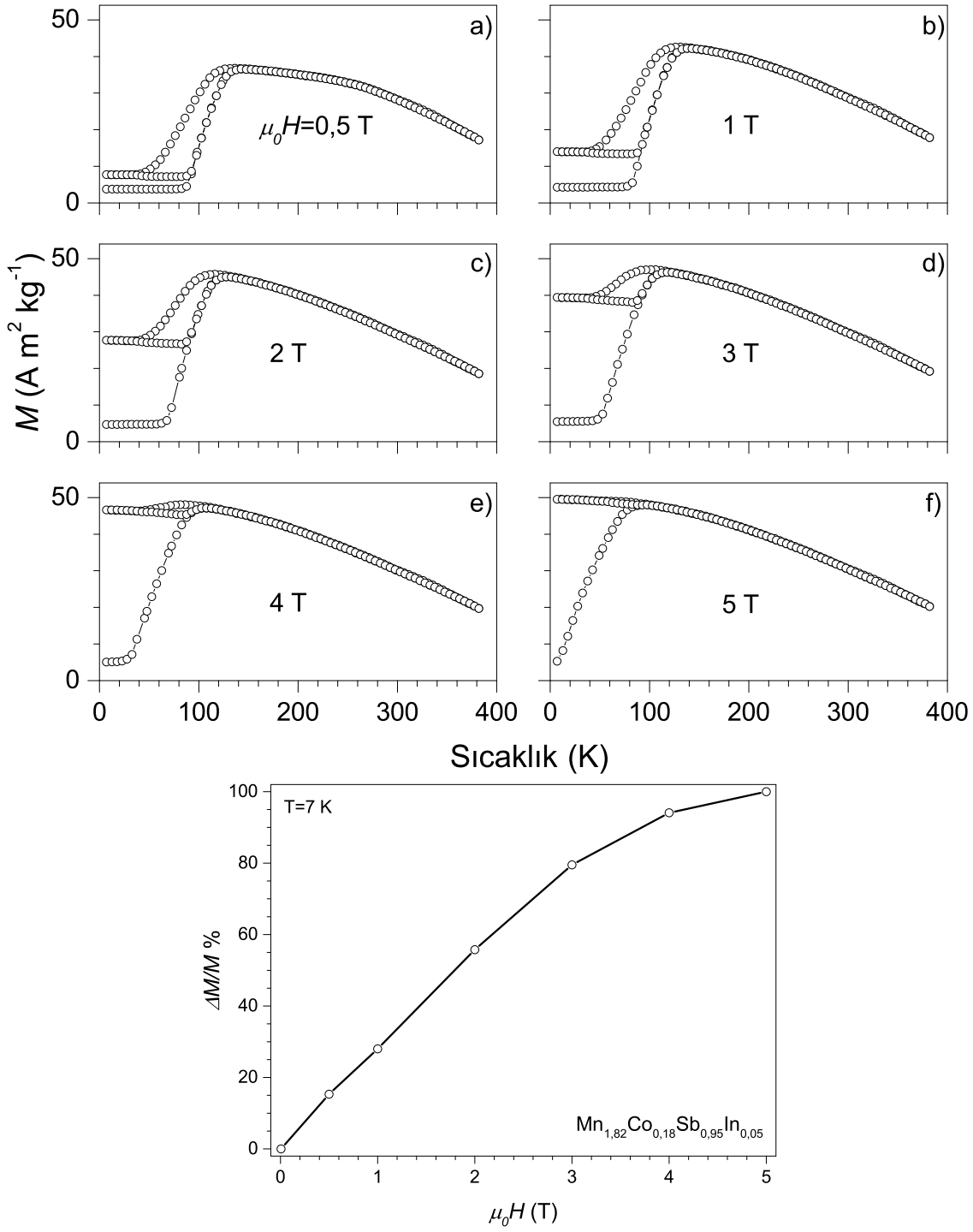
Şekil 4.19. $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$ alaşımının manyetik alan uygulanmadan ölçülen direnç sıcaklık değişimi

4.3.1. In katkılı $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb$

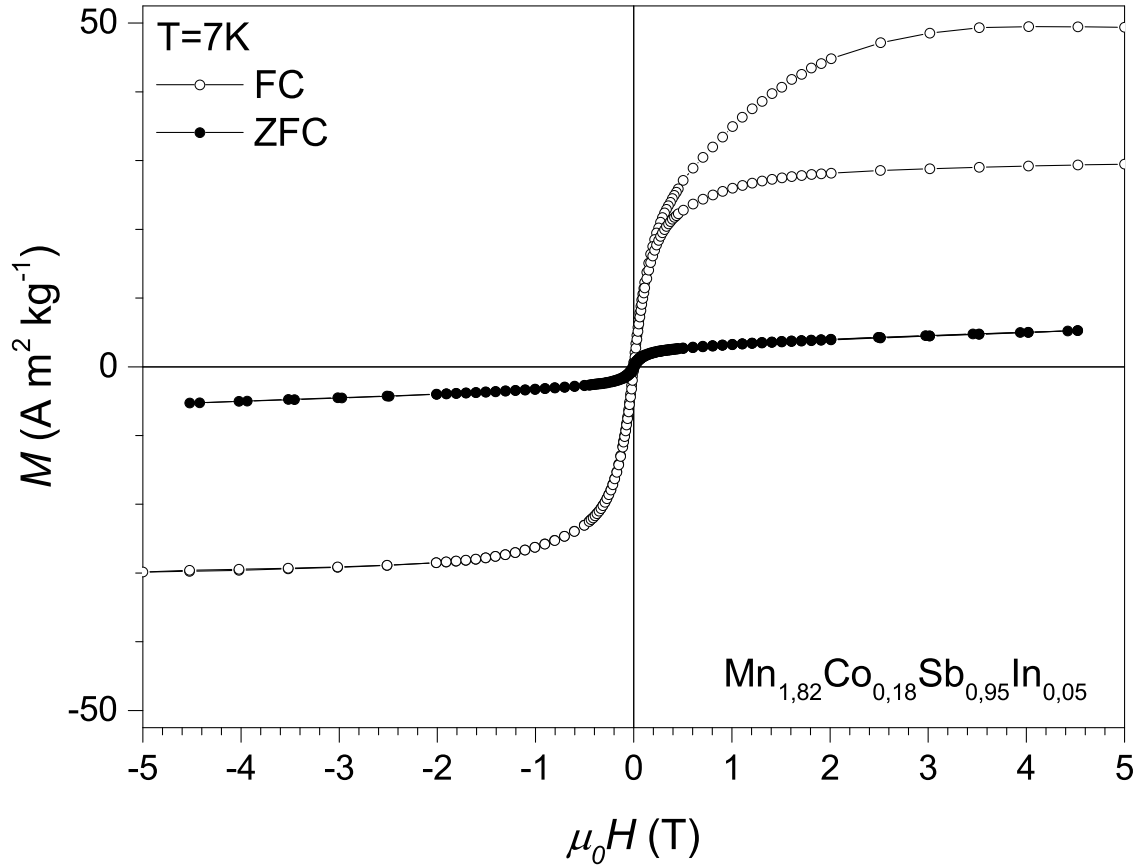
In elementinin $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlarında göstermiş olduğu yabancı kristallenmelerini indirgeme özelliğinden dolayı $Mn_{1.82}Cr_{0.18}Sb$ alaşımında da In elementi Sb elementi ile yer değiştirilerek $Mn_{1.82}Cr_{0.18}Sb_{0.95}In_{0.05}$ alaşımı oluşturulmuştur.

Şekil 4.14.b'de bu alaşıma ait FullProf ile simüle edilmiş X-ışını deseni görülmektedir. Bu desende yabancı kristallenme ferromanyetik MnSb yapısının azaldığı görülmekle birlikte az oranda $Im3$ uzay grubuna ait kübik $CoIn_{0.05}Sb$ yapısı gözlenmiştir. Bunun yanında 30° 'nin altındaki özellikle Mn_2Sb yapısına ait olduğu bilinen bazı piklerin şiddetlerinde kayıplar gözlenmiştir. Hesaplanan örgü parametrelerinde $Mn_{1.82}Cr_{0.18}Sb$ için $a = 4,087 \text{ \AA}$ ve $c = 6,435 \text{ \AA}$ bulunan değerler, alaşıma In elementinin eklenmesi ile $a = 4,078 \text{ \AA}$ ve $c = 6,489 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu da düşük bir miktarda eklenen In elementinin, alaşımın hacminde büyük bir değişime neden olmadığını, fakat a parametresinin azalmasına c parametresinde artmasına neden olmaktadır.

Şekil 4.20.a-f'de bu alaşım için farklı manyetik alanlar altında ölçülen, ZFC-FC-FW protokollerinin uygulandığı $M(T)$ eğrileri gösterilmiştir. a'da 0,5 T



Şekil 4.20. $\text{Mn}_{1,82}\text{Co}_{0,18}\text{Sb}_{0,95}\text{In}_{0,05}$ alaşımında 0,005'dan 5 T'ya kadar farklı manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri (üstte). $\text{Mn}_{1,82}\text{Co}_{0,18}\text{Sb}_{0,95}\text{In}_{0,05}$ alaşımında manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülen $M(T)$ eğrilerinde ZFC ve FC protokolleri arasında oluşan yarılmının yüzdesel olarak gösterimi. Bu gösterimde ZFC ve FC durumlarında kinetik-kilitlenmeden kaynaklanan manyetik momentlerin donmasını belirlemektedir (altta)



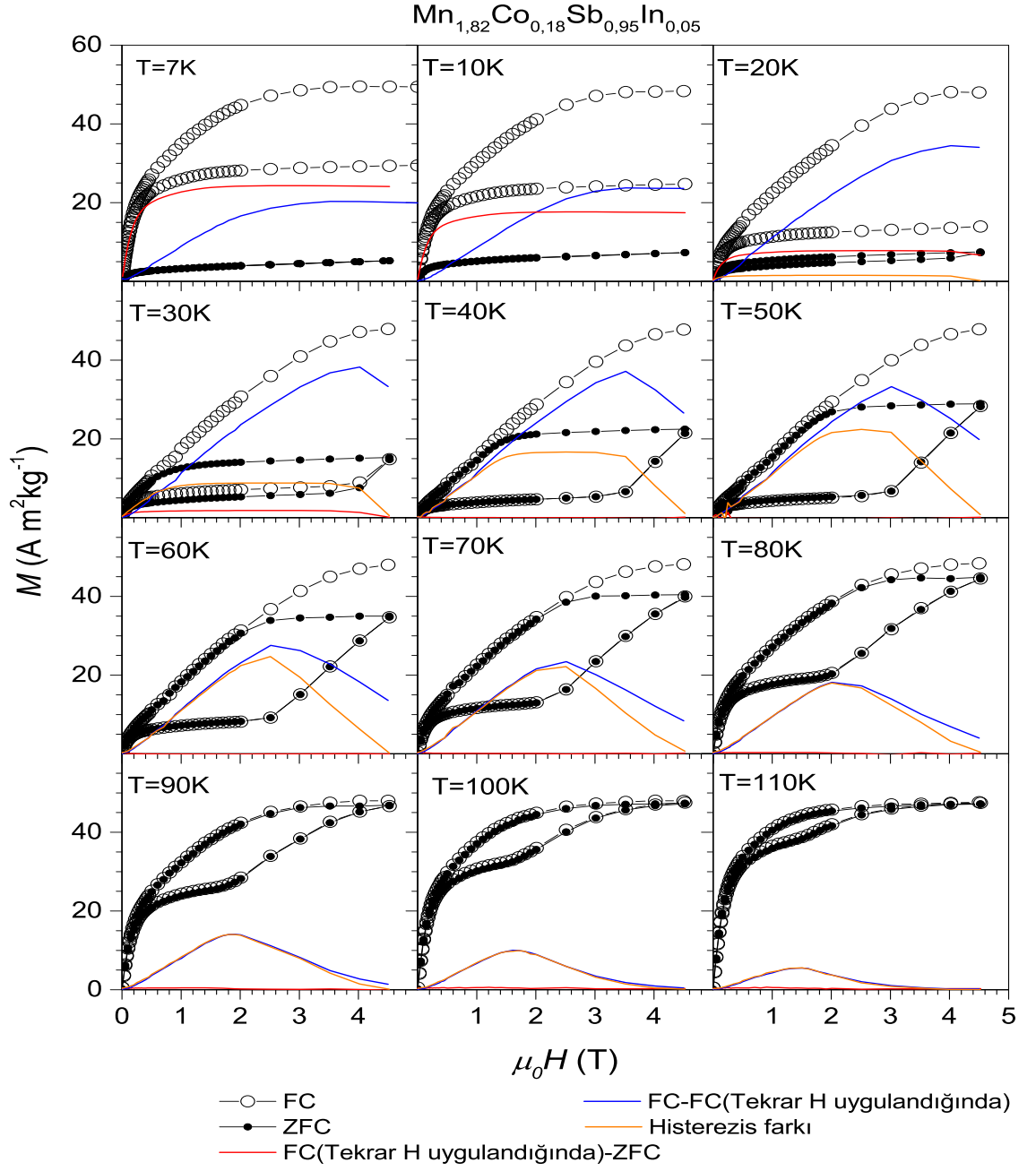
Şekil 4.21. $\text{Mn}_{1,82}\text{Co}_{0,18}\text{Sb}_{0,95}\text{In}_{0,05}$ alaşımında ZFC ve FC protokollerine göre 7 K'de ölçülen histerezis eğrileri

manyetik alan altında $\text{Mn}_{1,82}\text{Cr}_{0,18}\text{Sb}$ alaşımında gözlemlenen birinci derece faz geçişine benzer bir durum olmaktadır. Yaklaşık olarak 100 K civarında olan bu faz geçişi, ZFC ve FC protokolleri arasındaki kinetik-kilitlenmeden kaynaklı bir fark oluşturmaktadır. Manyetik alan 1 T değerine çıkarıldığında ise AF bölgesindeki ZFC-FC protokolleri arasındaki manyetik momentlerin yönelimlerine bağlı olan farkı giderek artmaktadır. Böylelikle birinci derece AF-FI faz geçiş sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. $\mu_0 H$ 'de 5 T manyetik alan altında alaşım, ZFC prosedüründe 7 K sıcaklıkta iken manyetik alanın uygulanması ile hızlı bir şekilde FI durumuna geçmektedir ve doyuma ulaştıktan sonra sıcaklığın artması ile azalan bir mıknatıslanma göstermektedir. FC prosedüründe ise tüm manyetik momentler FI konumunda donarak, AF durumuna geçen manyetik moment sayısı minimuma inmektedir. Bu durum için 5 T manyetik alan altındaki ZFC ve FC arasındaki maksimum değişimi 7 K sıcaklık değerleri için yüzdelik skalaya uyguladığımızda Şekil 4.20'de altta gösterilen grafikteki değişimi elde edebiliriz. Bu değişim görüleceği üzere manyetik alan artışına bağlı olarak bir doyuma doğru ilerlemektedir ve bu artış 3 T manyetik alandan sonra azalan bir seyir izlemektedir. Bu da bize tahmini olarak bu malzeme için ZFC ve FC arasındaki kinetik-kilitlenmeden kaynaklı manyetik momentlerin yüzdesel oranlarını göstermektedir. ZFC ve FC protokolleri arasındaki termal histerezisin yanında FW protokolündeki ZFC tipi davranış göstermek

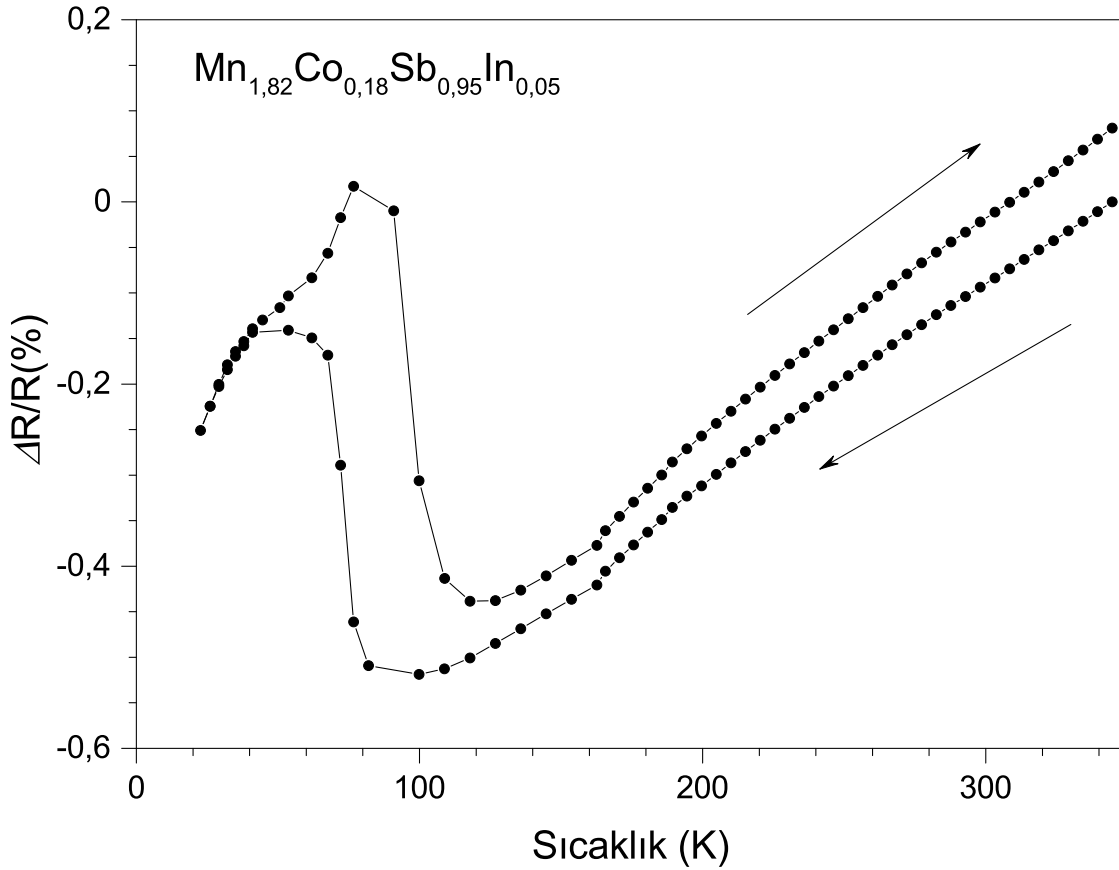
için belirli bir manyetik momentin AF durumunda davranarak ZFC protokolünü izleyen eğriye geçiş yapması bu alaşımın manyetik-cam özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

$Mn_{1,82}Cr_{0,18}Sb$ alaşımında yapıldığı gibi ZFC ve FC protokolleri ile 7 K sıcaklıkta tam bir çevrim olarak $M(H)$ ölçümü yapılmıştır. Bu eğriler Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Siyah daire ile gösterilen ZFC protokolü, içi boş olan daire ile gösterilen FC protokolünden elde edilen $M(H)$ eğrileridir. Manyetik alan olmaksızın oda sıcaklığından 7 K'e soğutulan alaşımında $M(T)$ eğrilerinde gözlemlenen AF durumu görülmektedir. Burada az miktarda bir ferromanyetik histerezis mevcuttur, bu da alaşım içinde kristallenen MnSb'dan kaynaklanmaktadır. Eğer alaşım manyetik alan altında soğutulurken yani FC protokolü uygulanarak ölçüldüğünde meydana gelen durum, ZFC protokolünden çok farklıdır. 7 K civarında (+) yönde uygulanan manyetik alan altında yaklaşık olarak $50 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ civarında bir mıknatıslanma görülmektedir. Manyetik alan azaltıldığında ise şekilden de görüleceği üzere alaşımın koarsif alanı çok düşüktür. Manyetik alan (-) yönde uygulanmaya başlandığında ise simetrik bir mıknatıslanma eğrisi göstermemektedir. Yaklaşık olarak $30 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine ulaşan mıknatıslanma değerinin yanında FC protokolünde, alaşımında $20 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'lik bir mıknatıslanma manyetik alan yönüne yönlendirilebilmektedir. Bu da kinetik-kilitlenme değerinin manyetik momentlerinin % 40 gibi bir oranının donabildiğini göstermektedir. Daha sonrasında manyetik alan ilk uygulandığı yönde ((+) yönde) uygulandığında mıknatıslanma değeri ancak $30 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine, (-) yönde uygulanan manyetik alandaki değerini simetrisini göstermektedir. Manyetik alan kaldırıldığında normal şartlar altında alaşımın mıknatıslanma ZFC'de gözlemlenen eğriye ulaşması beklenirken alaşım üzerinde halen $30 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinde bir mıknatıslanma değerine sahiptir ki bu da yaklaşık $24 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ mıknatıslanma değerine sahip manyetik momentlerin kinetik olarak kilitlenebildiğini göstermektedir. Sonuç olarak $Mn_{1,82}Cr_{0,18}Sb$ alaşımında gözlemlenen iki aşamalı kinetik-kilitlenme olayı bu alaşımında neredeyse tüm manyetik momentler üzerinde gözlemlenebilmektedir. Bunların daha detaylı incelenmeleri için $Mn_{1,82}Cr_{0,18}Sb$ alaşımındaki gibi belirli sıcaklık aralıklarında ZFC-FC protokolleri ile histerezis eğrileri ölçülmüştür ve $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımına benzer bir çıkarım yapılmıştır.

Bu çıkarım, Şekil 4.22'te 7K sıcaklığında ölçülen datalar ile birlikte verilerek 10 K sıcaklıktan başlayarak 110 K sıcaklığına 10 K'lik artışlarla ölçülmüştür. $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımındaki çıkarımlar ile aynı renklerin kullanıldığı ölçümlerde 7 K'den 100 K sıcaklığa kadar FC (5 → 0 T) ile FC (0 → 5 T) eğrilerinin birleşmediği görülmektedir. Burada Şekil 4.21'de anlatıldığı üzere manyetik momentler kinetik-kilitlenme mekanizmasına bağlı olarak donmaktadır. Bu değişim mavi çizgi ile gösterilmiştir ve 30 K sıcaklığında 4 T civarında $40 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinde bir pik yapmaktadır. İkinci kinetik-kilitlenme mekanizması ise FC (0 → 5 T) ile ZFC (0 → 5 T) arasındaki bölgededir. Bu da kırmızı çizgi ile belirtilmiştir ve 7 K'de $20 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerinden daha büyüktür. 40 K civarında bu kinetik-kilitlenmeyi sağlayan manyetik momentler, bu özelliklerini kaybetmektedir. Turuncu çizgi ile gösterilen ZFC (0 → 5 T) ile ZFC (5 → 0 T) arasında kalan histerezis durumu ise 10 K değerine kadar minimum iken 20 K'de artmaya başlamaktadır. 50 K'de



Şekil 4.22. $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımında farklı sıcaklıklara (7-110K) bağlı olarak ölçülen $M(H)$ eğrileri ve bunlara bağlı olarak yapılan çıkarımlar: İçi beyaz daire; FC protokolü ile elde edilen histeresis eğrisi, içi dolu siyah daire; FC protokolünde elde edilen histeresis eğrisidir. Kırmızı ile gösterilen çizgi FC protokolünde tekrar manyetik alan uygulandıında elde edilen eğri ile ZFC eğrisinin ilk manyetik alan uygulandıındaki farkı; mavi ile gösterilen çizgi FC protokolünde ilk eğri ile tekrar manyetik alan uygulandıında elde edilen eğri arasındaki farkı ve son olarak kırmızı ile gösterilen eğri histeresis kaybını göstermektedir



Şekil 4.23. $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımının manyetik alan uygulanmadan ölçülen direnç sıcaklık değişimi

büyük bir pik haline gelmiştir. 110 K sıcaklığına doğru gidildikçe giderek azalmıştır ve mavi çizgi ile histerezis aynı büyüklüğe erişmiştir.

$Mn_{1,82}Cr_{0,18}Sb$ 'dakine benzer bir davranış gösteren bu alaşım In elementi ile AF durumuna geçmek isteyen manyetik momentleri, alaşımın birim hücrelerini genişleterek, AF durumundaki manyetik momentleri FI durumunda kalma halini daha baskın hale getirmiştir. Böylelikle yüksek manyetik alanlarda alaşım AF durumuna yalnızca ZFC protokolü sürecinde 7 K sıcaklığına kadar inildiğinde gitmektedir ve manyetik alan uygulanması ile hızlı bir şekilde FI durumuna geçmektedir.

Şekil 4.23'de manyetik alan uygulanmadan sıcaklığın fonksiyonu olarak direnç ölçümü yapılmıştır. Sıcaklık azaldıkça direnç, manyetik örgü titreşimlerinin azalmasına bağlı olarak lineer bir biçimde azalmaktadır. Sıcaklık 90 K civarında indiğinde birinci derece AF-FI faz geçişinden dolayı direnç aniden yükselmektedir. 45 K civarında maksimum değerine ulaşan pik daha sonraki aşamada azalarak 7 K'de bir değere ulaşmaktadır fakat bu değer ilk lineer azalmada gözlemlenen değer beklenen değerinden daha yüksektir. Sıcaklık 7 K'den yukarı doğru artırıldığında 40 K civarında bir yarılma görülmekte ve bu yarılma direnci daha da arttırmaktadır. Pik yaklaşık 90 K civarına kadar kaymıştır ve büyük bir histerezis görülmektedir. Sıcaklık arttıkça lineer artışa

devam eden direnç değeri ilk başlangıç değerinden daha yüksek bir değere ulaşmıştır. BU da alaşımda, manyetik alansız olarak bazı manyetik momentlerin kilitlenebildiğini göstermektedir (Kushwaha ve Chaddah 2008).

4.3.2. Ga katkılı $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$

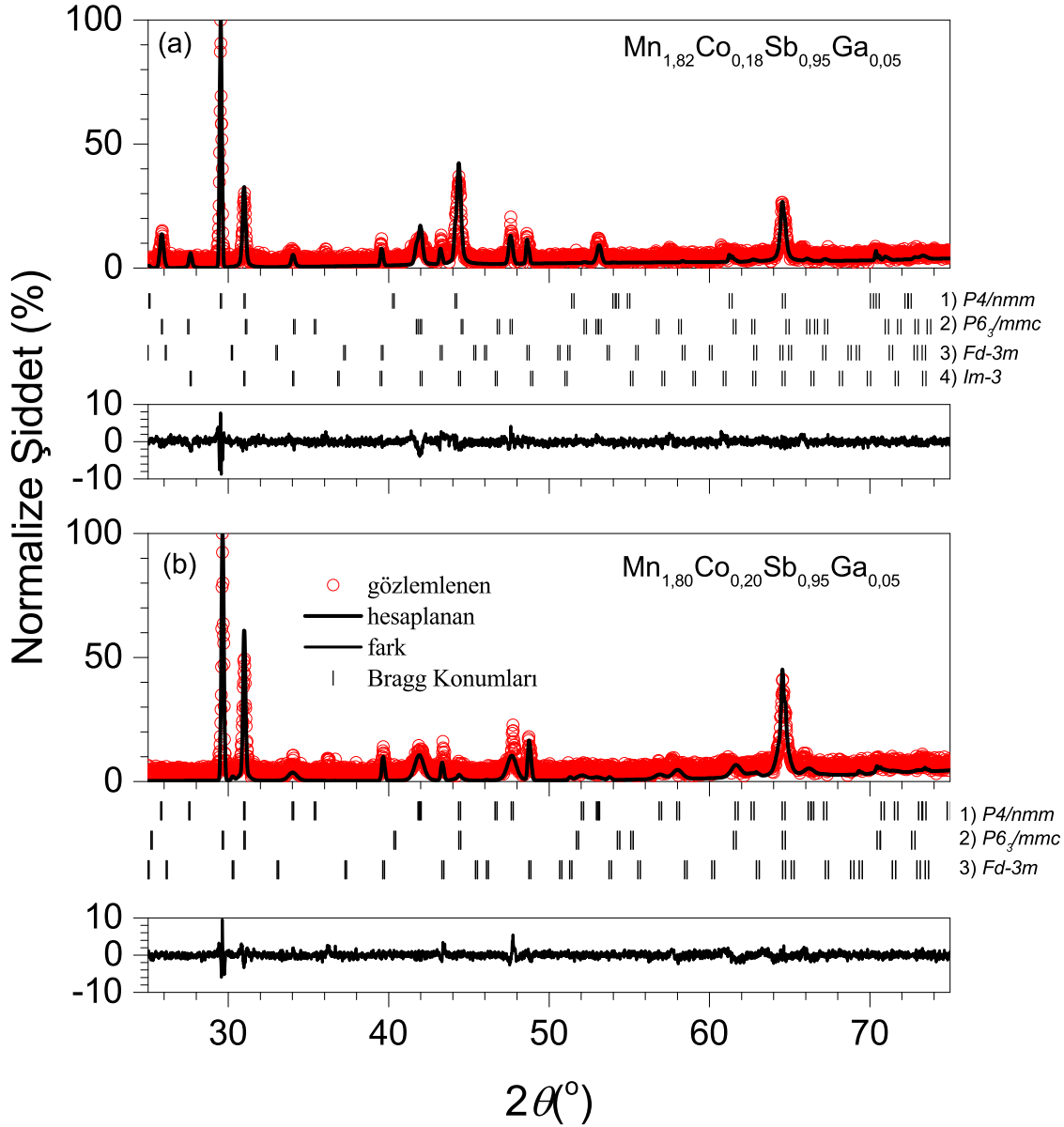
Ga elementinin $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşım serisinde göstermiş olduğu iyileştirici özelliği ve In elementine göre daha küçük yarıçapa sahip bir element olmasından dolayı $Mn_{2-x}Co_xSb$ alaşımında da Sb elementi ile bir miktar yer değiştirilerek $Mn_{1,80}Co_{0,20}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ ve $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımları üretilmiştir. Bu üretilen alaşımlarda kristal yapı tayini için X-ışını karakterizasyonu yapılmıştır.

Şekil 4.24'de bu alaşım çiftinden X-ışını kırınımı ile elde edilen desenler ve FullProf programı ile elde edilen simüle desenler gösterilmiştir. Yapı olarak $Mn_{2-x}Co_xSb$ (Şekil 4.14.a'da) alaşımında elde edilen X-ışını kırınımı desenine benzemekle birlikte 31° 'deki pikin şiddeti azalmış ve MnSb kristallenmesine ait 29° piki de belirginleşmiştir. a'da $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımının deseni görülmektedir ve bu desende 4 farklı kristal yapı gözlemlenmiştir. Bu yapılar sırasıyla ferrimanyetik $P4/nmm$ tetragonal Mn_2Sb benzeri ana faz, ferromanyetik $P63/mmc$ hexagonal MnSb, $Fd - 3m$ kübik CoMnSb ve $Im - 3$ kübik yapıda $CoSb_3$. Diğer alaşımda, $Mn_{1,80}Co_{0,20}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ ise $Im-3$ kübik yapısı $CoSb_3$ hariç diğer kristal yapıların pikleri belirlenmiştir.

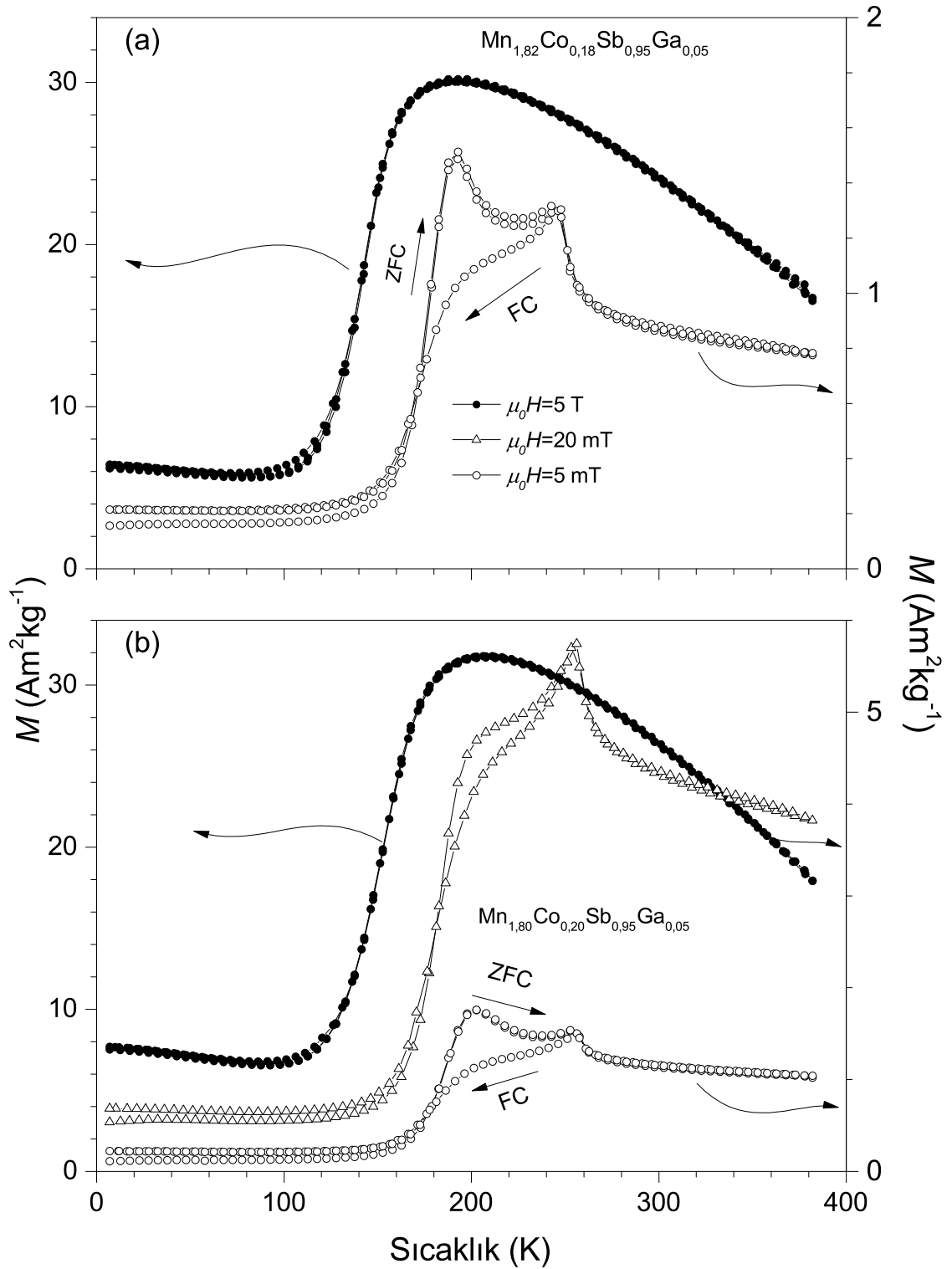
Şekil 4.25.a'da $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımı için farklı manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri gösterilmektedir. 0,005 T (içi boş daire) manyetik alan altında ölçümü gerçekleştirilen alaşımın ZFC-FC-FW protokollerinde görüldüğü üzere; ZFC'de 160 K civarında birinci derece AF-FI faz geçişi göstermektedir. Bu geçiş sırasında ZFC ve FC arasında bir pik oluşmaktadır. Bu pik daha öncede bahsedilen Hopkinson pikidir. Arttırılan sıcaklıkla beraber Mn_2Sb alaşımlarında gözlemlenen spin-yeniden-yöneliminden kaynaklı 240 K civarında bir pik daha oluşmaktadır. FW protokolünde ise ZFC protokolündeki değişimin benzeri bir durum görülmektedir. 5 T manyetik alan altında ise bu iki pik manyetik alanın şiddetinden dolayı görülmemektedir. Bu manyetik alan şiddeti, birinci derece AF-FI faz geçişi 120 K'den başlayarak 180 K'de bitecek şekilde bir kaymaya neden olmaktadır. AF bölgesinde görülen FM durumu, alaşım içindeki yabancı kristallenmelerden kaynaklanmaktadır. Burada 180 K civarında en yüksek mıknatıslanma yaklaşık olarak $31 A m^2kg^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.25.b'de ise $Mn_{1,80}Co_{0,20}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımında ise benzer sonuçlar görülmektedir fakat düşük manyetik alan altında ölçülen iki ölçüm sırasıyla 0,005 T ve 0,02 T Hopkinson pik ile spin-yeniden yönelimi ayırmamıza yardımcı olmaktadır. Burada da en yüksek mıknatıslanma yaklaşık olarak $32 Am^2kg^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte AF bölgesindeki yabancı kristallenmenin FM etkisi bir önceki alaşıma oranla daha çok gözlemlenmiştir ($7 K'de 8 A m^2kg^{-1}$).

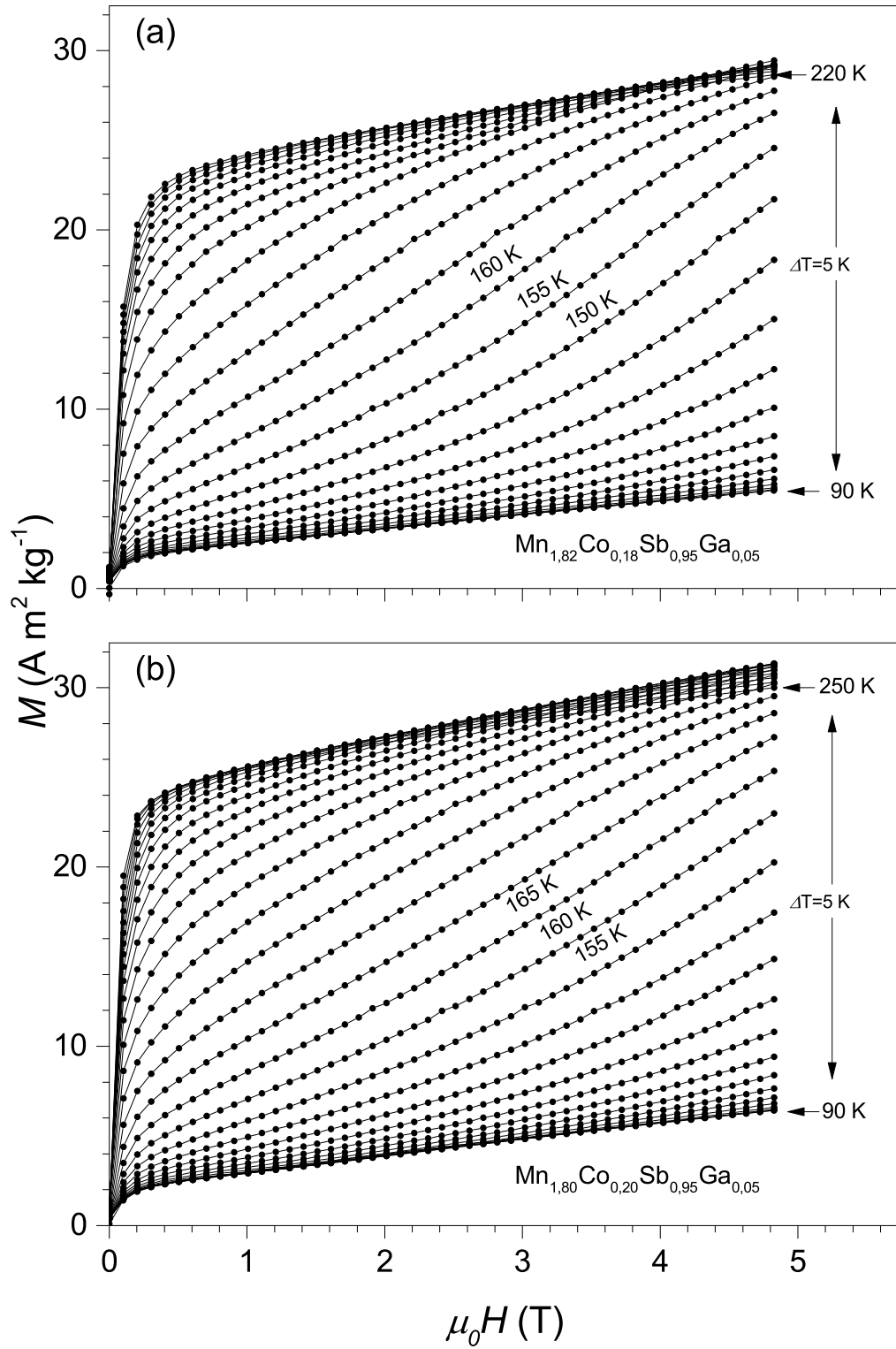
Şekil 4.26.a'da $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımında gözlenmiş olan birinci derece



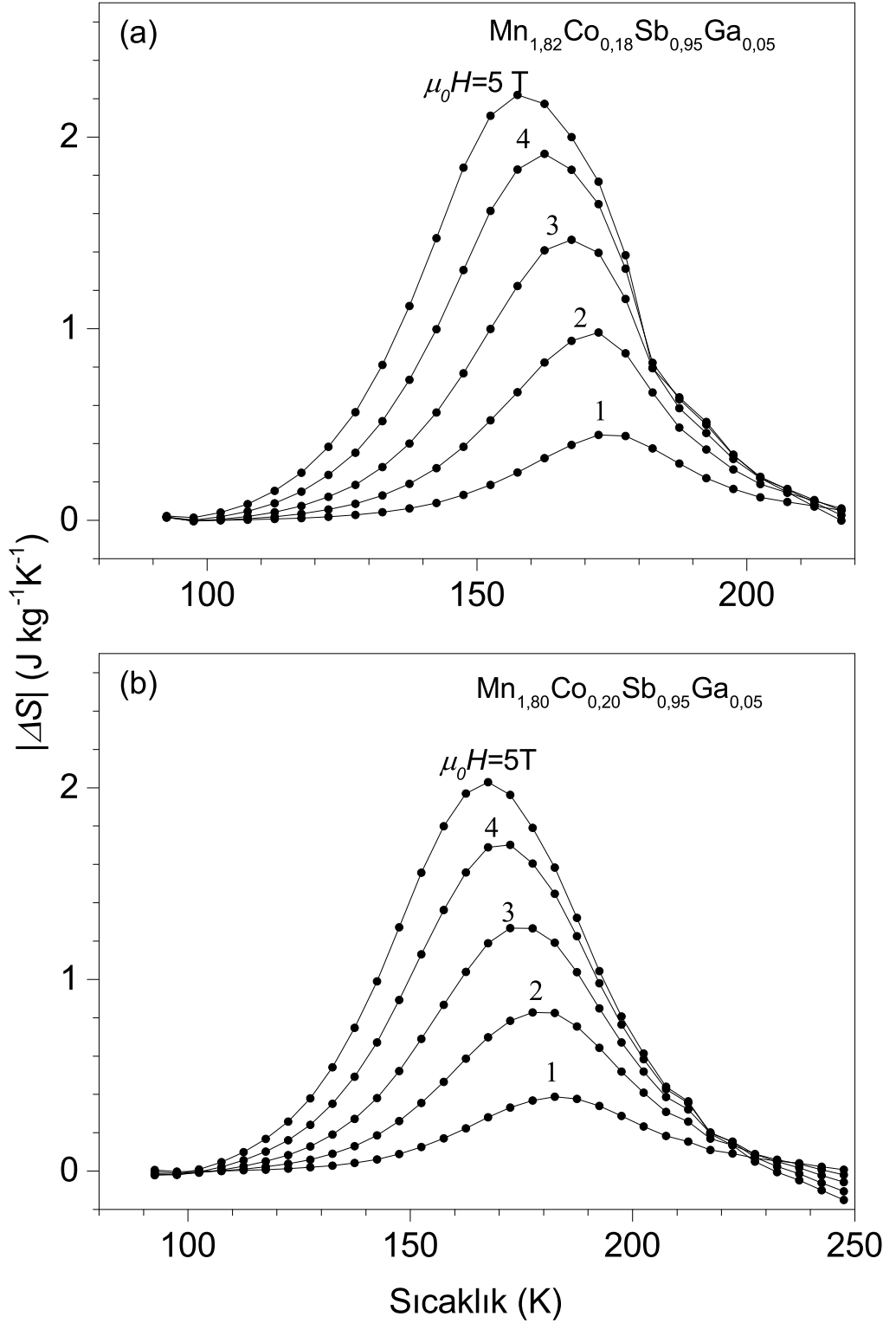
Şekil 4.24. (a) $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ ve (b) $Mn_{1,80}Co_{0,20}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarına ait X-ışını kırınımı sonuçları ve bunların FullProf programında yapılan simüle desenleri ile Bragg konumları. Burada 1) MnSb 2) Mn_2Sb 3) $Fd-3m$ CoMnSb 4) $Im-3$ $CoSb_3$



Şekil 4.25. (a) $Mn_{1.82}Co_{0.18}Sb_{0.95}Ga_{0.05}$ alaşımında 0,005 T ve 5 T manyetik alan altında ZFC-FC-FW protokolleri ile ölçülen $M(T)$ eğrileri. (b) $Mn_{1.80}Co_{0.20}Sb_{0.95}Ga_{0.05}$ alaşımında 0,005 0,020 ve 5 T manyetik alan altında ZFC-FC-FW protokolleri ile ölçülen $M(T)$ eğrileri



Şekil 4.26. $Mn_{2-x}Co_xSb_{0.95}Ga_{0.05}$ alaşımında a) $x = 0,20$ b) $x = 0,18$ ölçülen izotermal $M(H)$ eğrileri



Şekil 4.27. $\text{Mn}_{1.82-1.80}\text{Co}_{0.18-0.20}\text{Sb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ alaşımlarının $M(H)$ eğrilerinden hesaplanan entropi değişimlerinin gösterimi

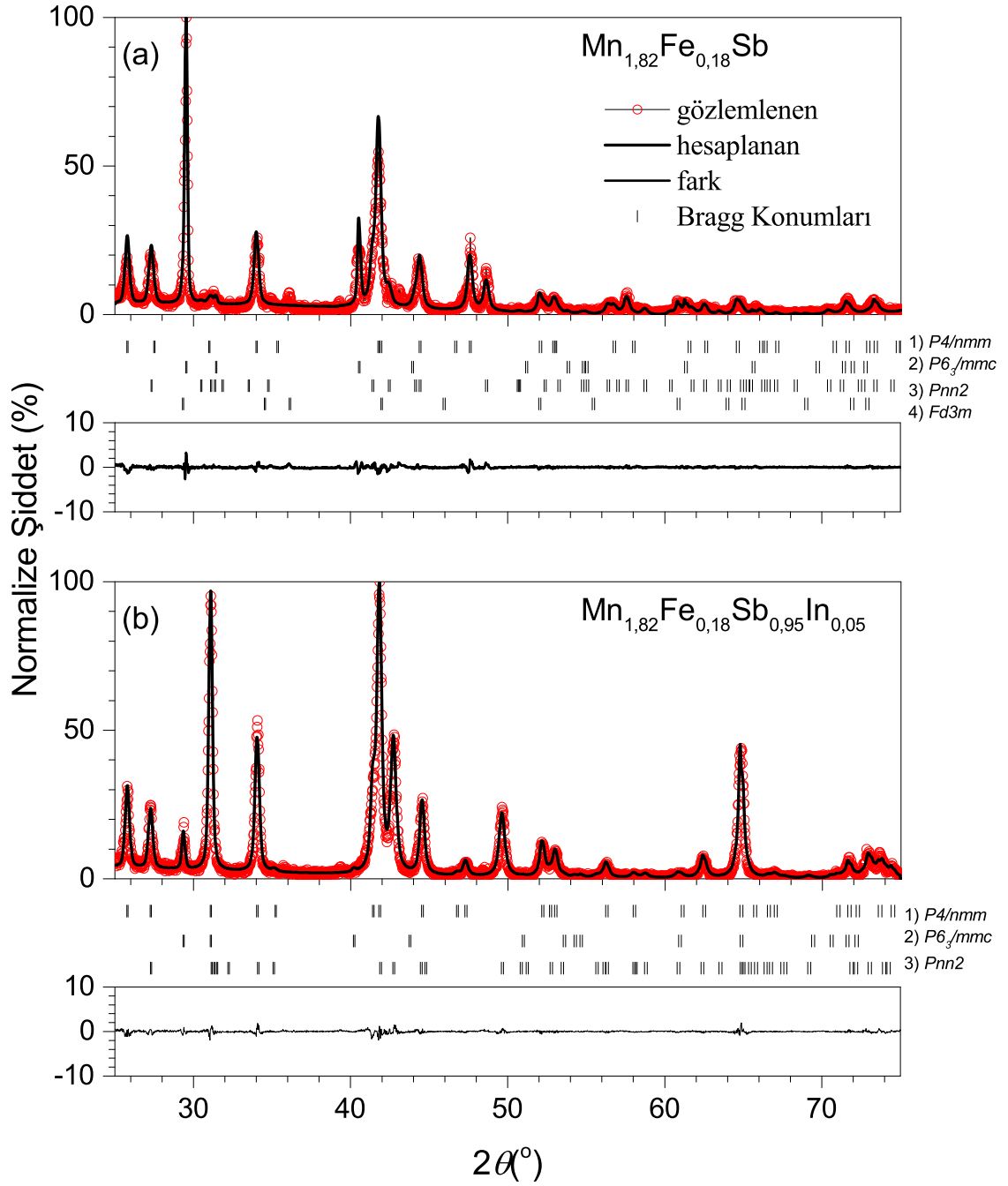
faz geçişi bölgesinde yani 90-220 K sıcaklık aralığında 5 K aralıklarla 0'dan 5 T'ya kadar ölçülen $M(H)$ eğrileri görülmektedir. 90 K civarında AF durumunda olması gereken alaşım yabancı FM kristallenmesinden dolayı belirli bir değere sahiptir. Sıcaklık arttırıldıkça birinci derece AF-FI faz geçişi açıkça görülmektedir. $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ alaşımı ile karşılaştırıldığı zaman oldukça yumuşak bir geçiş gözlenmektedir. b'de aynı şekilde $Mn_{1,80}Co_{0,20}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımı için ölçülen $M(H)$ eğrileri görülmektedir. 90 ile 250 K arasında yine 5 K aralıklarla ölçülen mıknatıslanmalar diğer alaşım ile uyum içerisindedir ve yine aynı şekilde yabancı FM kristallenmesi 90 K'in altında açıkça görülmektedir.

Elde edilen bu $M(H)$ eğrilerinden iki alaşım içinde entropi değişimleri hesaplanmıştır ve Şekil 4.27.a, b'de gösterilmiştir. İki alaşımında entropi değişimleri yaklaşık olarak $2,1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Daha önce anlatılan alaşımlarla karşılaştırdığında düşük bir entropiye sahip olmalarına rağmen geniş bir sıcaklık aralığında değişim göstermektedirler. Sonuçlara göre 0,20 Co içeren alaşımın entropi değişimi 5 T alan altında 170 K'de maksimuma ulaşmaktadır, 0,18 olanda ise 155 K civarında gerçekleşmektedir.

4.4. Fe Katkılı Mn_2Sb

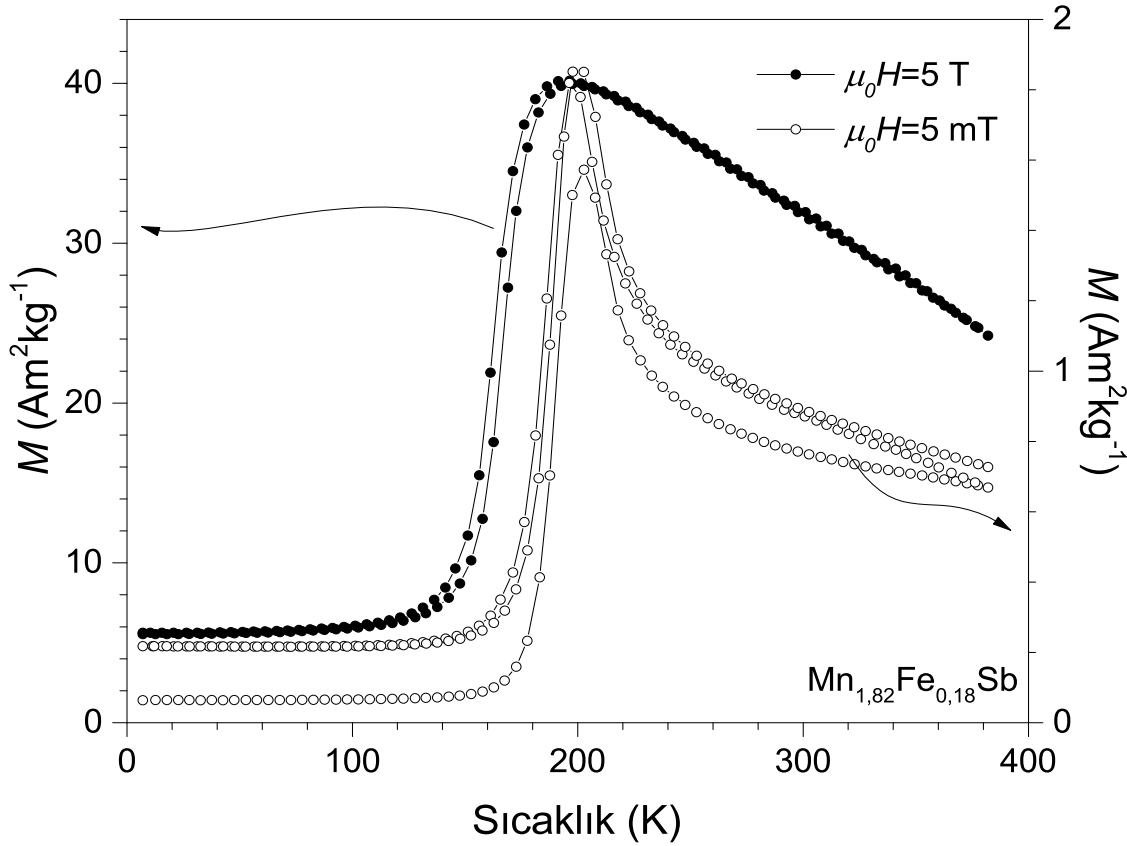
Co elementi ile gözlemlenen birinci derece AF-FI faz geçişleri sonrasında benzer biçimde Fe elementi Mn_2Sb alaşımında Mn atomu ile yer değiştirilerek $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$ alaşımı üretilmiştir. Burada temel amaç mıknatıslanmanın yükseltilmesi olduğundan Co elementine göre daha yumuşak manyetik özelliğe sahip bir element olan Fe elementi eklenmiştir. Co elementinde olduğu gibi Fe elementinde de seçilecek oran oldukça önemlidir. Bu açıdan $Mn_{2-x}Fe_xSb$ için $0,1 < x$ olduğu taktirde alaşımlarda AF-FI faz geçişi gözlemlendiği literatür taramalarında elde edilmiştir ve bunun dışındaki durumlarda kademeli geçişler gözlenmektedir. Bu alaşımda da Mn_2Sb alaşımının tüm spesifik özellikleri görülmektedir. Birçok çalışmada 240 K civarında Mn_2Sb 'de gözlemlenen spin-yeniden yönelim piki bu alaşımlarda da gözlemlenmiştir (Blaauw ve Leiper 1977, Funahashi 1983, Ito vd 1993, Luo vd 2008, Ryzhkovskii vd 1996). Bununla birlikte $Mn_{2-x}Co_xSb$ alaşımının manyetik ölçümlerinde ZFC ve FC protokolleri arasında gözlemlenen kinetik-kilitlenme olayı bu alaşımda da düşük manyetik alanda gözlemlenmektedir fakat yüksek manyetik alan altında bu durum manyetik alana karşı yeterli tepkiyi gösterememesinden kaynaklı kaybolmaktadır.

Şekil 4.28a'da $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$ alaşımına ait XRD deseni ve FullProf programı ile elde edilen simüle desen Bragg konumları ile birlikte gösterilmiştir. Bu desende dört farklı kristallenme bulunmuştur. Alaşım içindeki baskın kristallenme Mn_2Sb benzeri olmakla birlikte 29° 'de gözlemlenen kuvvetli pik MnSb yabancı kristallenmesininde büyük bir miktarda oluştuğunu göstermektedir. Bu yabancı yapının dışında $Pnn2$ ortorombik $FeSb_2$ ve kübik $Fd3m$ $MnFe_3Sb$ kristallenmeleri az da olsa simüle desen ile belirlenmiştir. Örgü parametreleri, Mn_2Sb alaşımı ile karşılaştırıldığında c parametresinin azalarak $6,489 \text{ \AA}$ değerine düştüğü a parametresinin ise çok büyük bir değişiklik olmadan $4,081 \text{ \AA}$ değerini



Şekil 4.28. a) $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$ ve b) $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımlarında X-ışını kırınımından elde edilen desen. Siyah çizgi ile gösterilen FullProf programı ile elde edilen simüle desendir. Orjinal ile simüle desen arasındaki fark ve piklerin Bragg konumları her bir desen altında gösterilmiştir. 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ 3) $MnFe_3Sb$ 4) $FeSb_2$

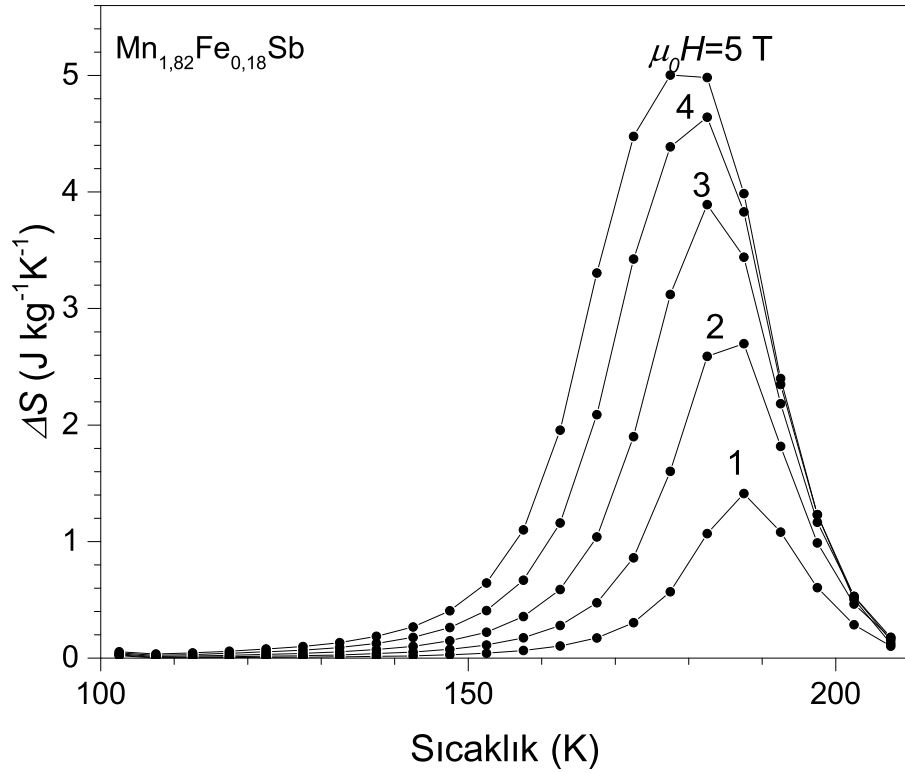
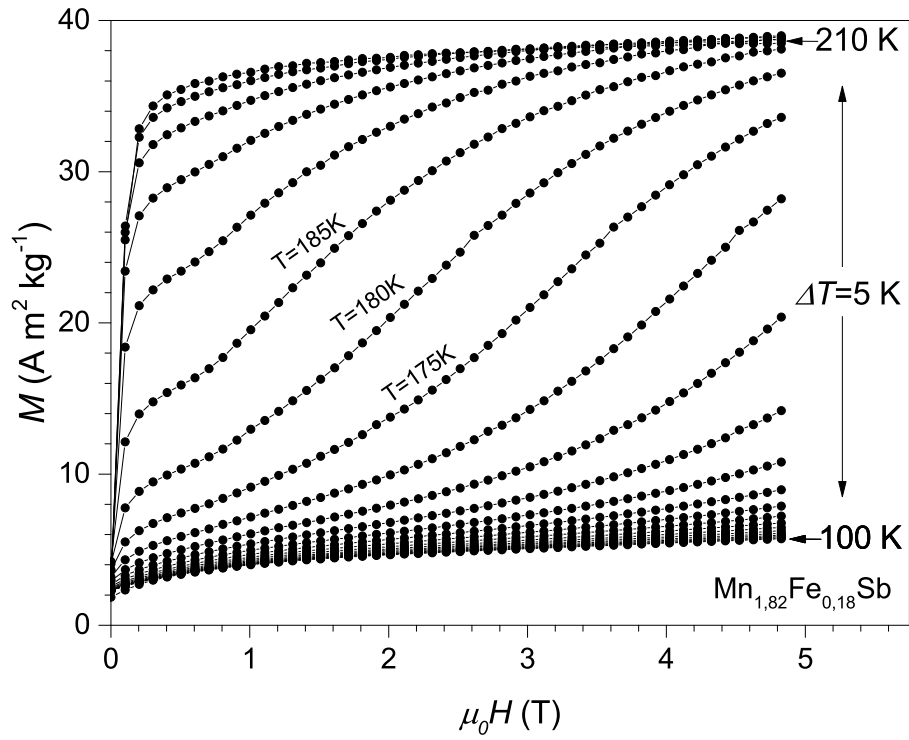
aldığı görülmüştür.



Şekil 4.29. $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$ alaşımında 0,005 T (içi boş daire) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri benzer şekilde 3 protokol şeklinde ölçülmüştür ve Şekil 4.29'de gösterilmiştir. Düşük manyetik alan altında (içi boş daire) ZFC protokolüne göre 160 K civarında alaşım AF durumundan FI durumuna faz geçişi başlamaktadır. 200 K civarında, alaşım bir pik yaparak manyetik momentleri FI durumunda konumlanmaktadır. Daha sonrasında 400 K'e kadar bir üstel azalma gerçekleşmektedir. FC protokolünde ise bir yarıma oluşmakta ve 200 K civarında daha yüksek bir değer de pik yaparak FI durumundan AF duruma geçmektedir. Bu geçiş sırasında manyetik momentler az da olsa kinetik-kilitlenmeye uğramakta ve ZFC durumundaki AF durumundan daha yüksek bir mıknatıslanma değerine sahip olmaktadır. FW protokolü ise FC ile benzer bir davranış sergilemektedir. Bu alaşıma, 5 T manyetik alan uygulandığında ise ZFC, FC protokolleri benzer bir yolu izlemektedir. Geçiş sıcaklığı, bu kuvvetli manyetik alandan ötürü 120-180 K sıcaklık aralığına kaymaktadır. Burada, alaşım AF durumundayken gözlemlenen manyetik durum, yabancı kristallenmelerden kaynaklı olup yaklaşık $8 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine sahiptir.

Geçiş sıcaklığı bölgesinde 5 K aralıklarla 5 T manyetik alana kadar ölçülen



Şekil 4.30. $\text{Mn}_{1,82}\text{Fe}_{0,18}\text{Sb}$ alaşımında birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesinde alınan izotermal $M(H)$ eğrileri (üstte) ve bu eğrilerden elde edilen entropi değişimi (altta).

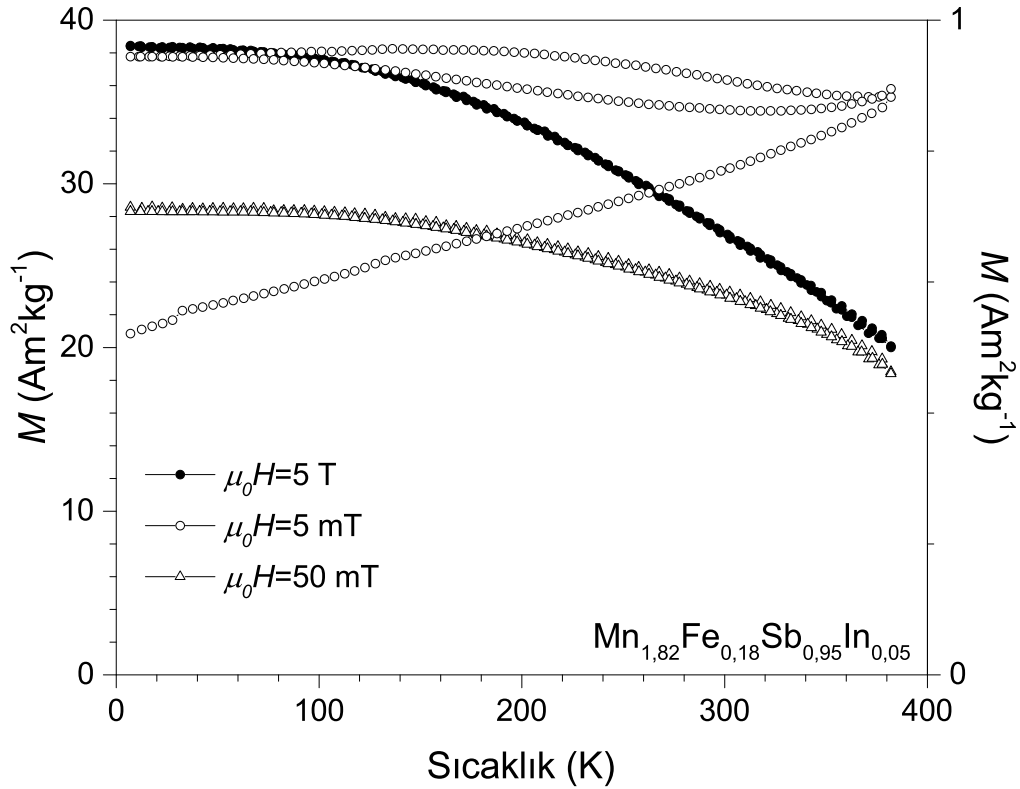
$M(H)$ eğrileri Şekil 4.30'de verilmiştir. 100 K sıcaklıkla başlayan eğriler 210 K sıcaklığına kadar ölçülmüştür. 100 K sıcaklığın altında belirli bir manyetik davranış daha önce de anlatıldığı gibi yabancı ferromanyetik kristallenme olan MnSb yapısından kaynaklanmaktadır. 100-175 K sıcaklık aralığında eğrilerden mıknatıslanma faz geçişine bağlı olarak yavaş bir şekilde başlamakta, 175 K'de 2 T manyetik alan üzerine çıkıldığında hızlı bir artış görülmektedir.

$M(H)$ eğrilerinden hesaplanan entropi değişimi Şekil 4.30'de gösterilmiştir. 1 T manyetik alan altında maksimum entropi değişimi yaklaşık 185 K civarında $1,4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 'dir ve 5 T manyetik alan altında 175 K'de $5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır. Şekilde görüldüğü üzere 1'den 3 T manyetik alana kadar artış hızlı bir şekilde olmakta 4 ve 5 T manyetik alanlarda artış ise 3 T manyetik alan altında gözlemlenen artışa göre daha azdır.

4.4.1. In katkılı $\text{Mn}_{1,82}\text{Fe}_{0,18}\text{Sb}$

Şekil 4.28b'de In katkılı $\text{Mn}_{1,82}\text{Fe}_{0,18}\text{Sb}$ alaşımının XRD deseni verilmiştir. Özellikle 29 ve 30°'deki kuvvetli pikler dikkate alındığında In eklenmesi ile 29°'deki MnSb'a ait olan kuvvetli pikin şiddetinin aniden azaldığı ve bunun yanında 30°'deki Mn_2Sb kristallenmesine ait olan kuvvetli pikin oluştuğu açıkça görülmektedir. Buna göre daha önceki alaşımlarda MnSb yabancı fazını minimuma indirmek için kullanılan In elementinin bu alaşımda da MnSb kristallenmesini engellediği görülmüştür. Bunun yanında In'suz alaşımdaki MnFe_3Sb yabancı fazında kaybolduğu belirlenmiştir. Örgü parametreleri, Mn_2Sb alaşımının parametreleri ile karşılaştırıldığında çok büyük bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Bu açıdan daha önce c parametrelerindeki azalma ile birinci derece AF-FI faz geçişi örgü parametresinde bir azalma meydana gelmediğinden dolayı bu alaşımda faz geçişi gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.31'de 0,005 (içi boş daire), 0,05 (içi boş üçgen) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alan altında $M(T)$ ölçümleri verilmiştir. 0,005 T manyetik alan altındaki ölçümde görüldüğü gibi ZFC protokolünde sıcaklığın artması ile mıknatıslanma lineer olarak artmaktadır. FC protokolünde ise bazı manyetik momentlerin sıcaklığa bağlı olarak kilitlenmesi sonucu ZFC protokolünün izlediği yolu izlememektedir ve daha yüksek bir değerde 7 K sıcaklığa kadar ulaşmaktadır. FW protokolünde belirli bir azalma olmaktadır ve FC'ye benzer bir davranış göstererek 380 K sıcaklığına ulaşır. Bu azalma bu alaşımlardaki c eksenindeki spin-yeniden-yönelimden kaynaklanmaktadır. Manyetik alan 0,05 T alana çıkarıldığında ise bu büyük yarılmaya mevcut değildir ve üç protokolde de tamamen ferrimanyetik bir durum görülmektedir. 5 T manyetik alan altında ise alaşım 7 K sıcaklıkta $38 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine ulaşabilmektedir.



Şekil 4.31. $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımında 0,005, 0,050 ve 5 T manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri

4.5. Cr ve Co Katkılı Mn_2Sb

Ferrimanyetik Mn_2Sb alaşımında Cr, Co ve Fe elementlerinin Mn elementi ile belirli oranda değiştirilmesi ile alaşımların manyetik özelliklerinde birinci derece AF-FI faz geçişleri gözlemlendi ve bu alaşımların yapısal incelemelerinde temel olan kristallenme Mn_2Sb benzeri bir kristal yapı olarak bulundu. Bu yapının dışında manyetik özellik gösteren $MnSb$ 'a rastlanmıştır. Bu yabancı manyetik yapının alaşım içinde oluşmasını engellemek üzere In ve Ga elementi, Sb elementi ile belirli oranda yer değiştirilerek yeni alaşımlar elde edildi. Bazı alaşımlarda In etkisi iyi sonuç vermesinin yanında bazı alaşımlarda istenilen birinci derece AF-FI faz geçişi elde edilemedi. Bundan dolayı hem bu $MnSb$ yapısını indirgemek hem de tezin tamamlayıcı bir konusu olması için Cr-Co, Cr-Fe ve Co-Fe elementleri belirli bir oranda Mn_2Sb alaşımına eklenmiştir. Burada temel amaç Cr'un birinci derece AF-FI faz geçişi sıcaklığını oda sıcaklığına doğru kaydırmasından ötürü Cr-Co ve Cr-Fe katkı alaşımlar yapılmıştır.

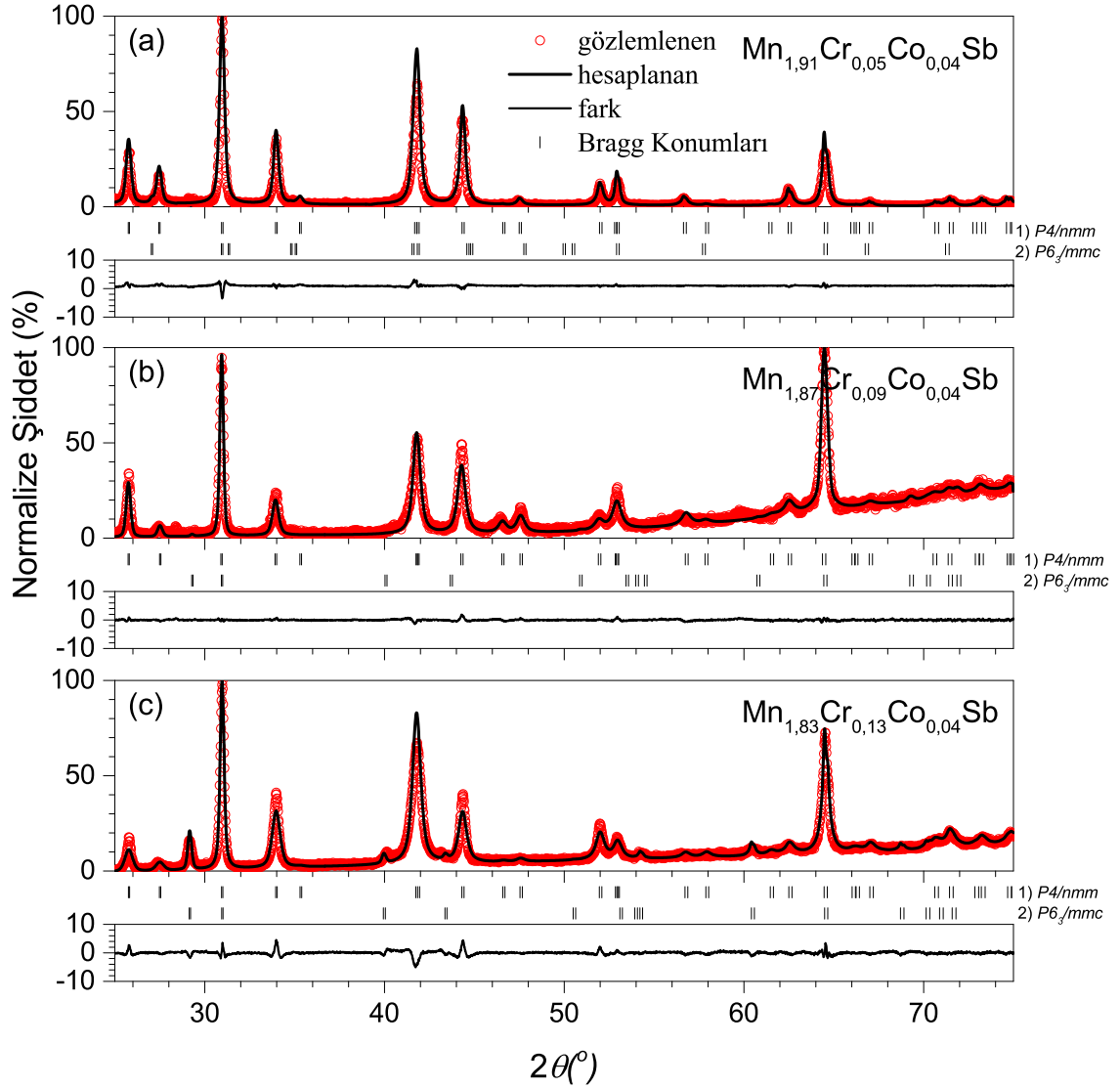
İlk olarak Co elementinin göstermiş olduğu ilginç etkileri ve Cr elementinin faz geçiş sıcaklığını oda sıcaklığına kaydırma etkisinin gözlenebilirliğini incelemek için Mn_2Sb alaşımına, bu iki element Mn elementi ile değiştirilerek eklenmiş ve $Mn_{2-x-y}Cr_xCo_ySb$ tipinde yeni alaşımlar elde edilmiştir. Bu alaşımlarda ilk aşama olarak düşük miktarda $Co_{0,02}$ kullanılmıştır. Bu alaşımda Cr miktarı olarak birinci derece

AF-FI faz geçişinin gözlemlendiği 0,05 oranı kullanılmıştır. Elde edilen yeni alaşımda herhangi bir faz geçişi gözlemlenmemiştir. Bu nedenle bu alaşıma tezde yer verilmemiştir. Daha sonraki aşamada faz geçişinin gözlemlendiği iki kat daha fazla Co içeren 3 alaşım üretilmiştir. Bunlar $Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ formülasyonunda $x = 0,05, 0,09$ ve $0,13$ olarak belirlenmiştir.

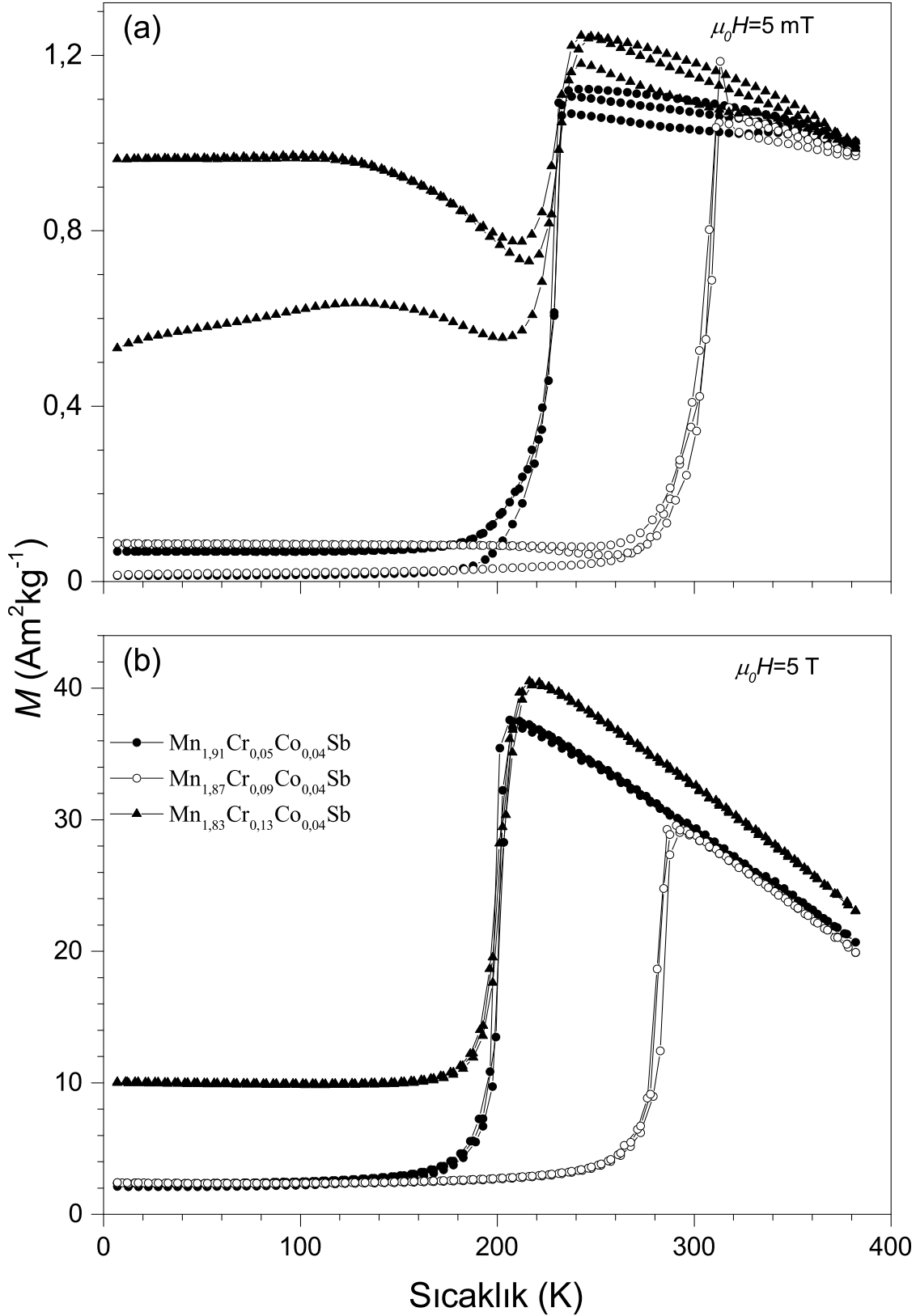
İlk olarak alaşımlardan elde edilen X-ışını desenleri FullProf programı ile simüle edilmiştir. $2\theta = 25-75^\circ$ arasındaki desenler Şekil 4.32a-c'de verilmiştir. Bu sonuçlarda iki farklı kristal yapı gözlemlenmiştir. Daha önceki alaşımlarda gözlemlendiği gibi temel yapı tetragonal Mn_2Sb benzeri kristallenme şeklinde diğer yabancı kristallenme ise hegzagonal $MnSb$ yapısındadır. Özellikle $MnSb$ 'nin 29° kuvvetli piki gözönüne alındığında 0,05 ve 0,09 Cr içeren alaşımlarda bu pikin çok düşük olduğu ve alaşım içinde oldukça az miktarda kristallendiği sonucuna varılmıştır. 0,13 Cr alaşımında ise bu pik diğer alaşımlara göre oldukça yüksektir ve bu da alaşım içerisinde oldukça fazla oranda $MnSb$ kristallendiğini göstermektedir. Örgü parametreleri incelendiğinde ise Mn_2Sb alaşımında elde edilen a parametresi $4,077 \text{ \AA}$ değerinde iken artan Cr miktarı ile $4,085 \text{ \AA}$ seviyesine daha sonra $4,090 \text{ \AA}$ seviyesine çıkmaktadır. $Cr_{0,13}$ alaşımında ise $4,085 \text{ \AA}$ değerine gerilemektedir. c parametresi ise Mn_2Sb için $6,563 \text{ \AA}$ değeri 0,05 Cr için $6,495 \text{ \AA}$ seviyesine düşmekte artan Cr miktarı ile $6,484$ ve $6,486 \text{ \AA}$ değerlerini almaktadır. Burada birim hücre hacmi açısından tetragonal yapının c eksenini daraltmakta ve a parametresi ise büyük bir değişime uğramamaktadır. Yeni bir alaşım olması dolayısıyla literatürde bulunan Mn_2Sb alaşımlarına eklenen diğer elementler ile daralan c parametresi bu alaşım içinde beklenen bir sonuçtur.

Şekil 4.33a ve b'de bu alaşımlara ait 0,005 ve 5 T manyetik alanlar altında ölçülen $M(T)$ eğrileri gösterilmiştir. Burada içi dolu daire $Mn_{1,91}Cr_{0,05}Co_{0,04}Sb$ alaşımına, içi boş daire $Mn_{1,87}Cr_{0,09}Co_{0,04}Sb$ alaşımına ve içi dolu üçgen $Mn_{1,83}Cr_{0,13}Co_{0,04}Sb$ alaşımına aittir.

Şekil 4.33a'da görüleceği üzere 0,005 T manyetik alan altındaki ölçümlerde $Cr_{0,05}$ 'li alaşım, 200 K sıcaklığının altında iken ZFC protokolüne göre AF durumundadır. 200 K civarında birinci derece AF-FI faz geçişi başlamaktadır ve 220 K gibi bir sıcaklıkta alaşım tamamen FI durumuna geçmektedir. FC protokolünde ise sıcaklık azalırken belirli bir yarılma mevcuttur ve bu yarılma AF durumuna geçen alaşımda belirli bir manyetik momentin kinetik-kilitlenmesine neden olmaktadır. Alaşım FI durumunda ZFC, FC ve FW arasında belirli yarılmalarda bu mekanizmadan ve bunun yanında Mn_2Sb alaşımında 240 K civarında gözlemlenen spin-yeniden yönelim sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. $Cr_{0,09}$ alaşımında birinci derece AF-FI faz geçişi 280 K sıcaklığına kadar artan Cr etkisiyle kaymaktadır. Bir önceki alaşımdaki gibi ZFC ve FC protokolleri arasında bir kinetik-kilitlenmeden kaynaklanan bir yarılma durumu mevcuttur. Bunun dışında bir önceki alaşımda çok belirgin olmayan Hopkinson piki burada yaklaşık 310 K civarında açıkça görülmektedir. Alaşım içindeki Cr miktarı 0,13 seviyesine çıkarıldığında ise alaşım içindeki $MnSb$ yabancı ferromanyetik kristallenmesinden kaynaklı AF bölgesinde bir mıknaatıslanma değerine sahiptir ve ayrıca

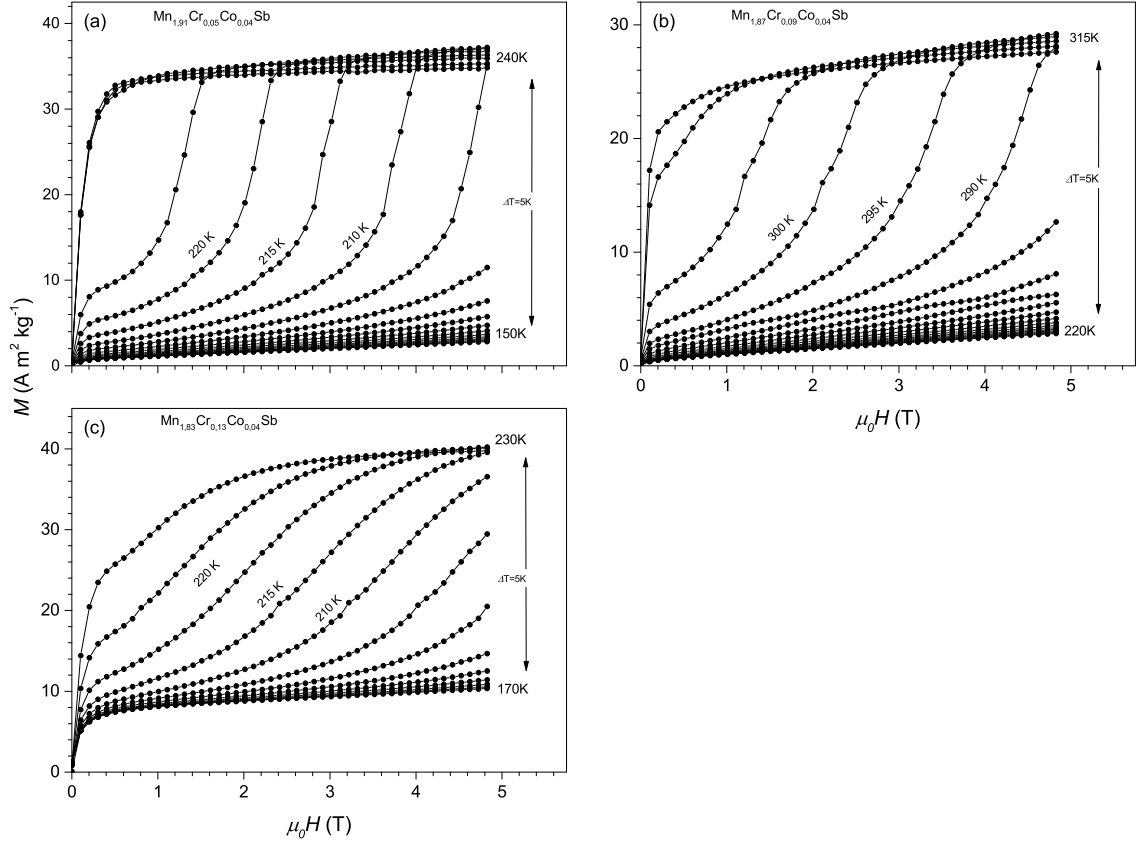


Şekil 4.32. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.04}\text{Sb}$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $\text{Cr}_{0.05}$ oranına sahip alaşım (b) $\text{Cr}_{0.09}$ oranına sahip alaşım (c) $\text{Cr}_{0.13}$ oranına sahip alaşım. 1) Mn_2Sb 2) MnSb



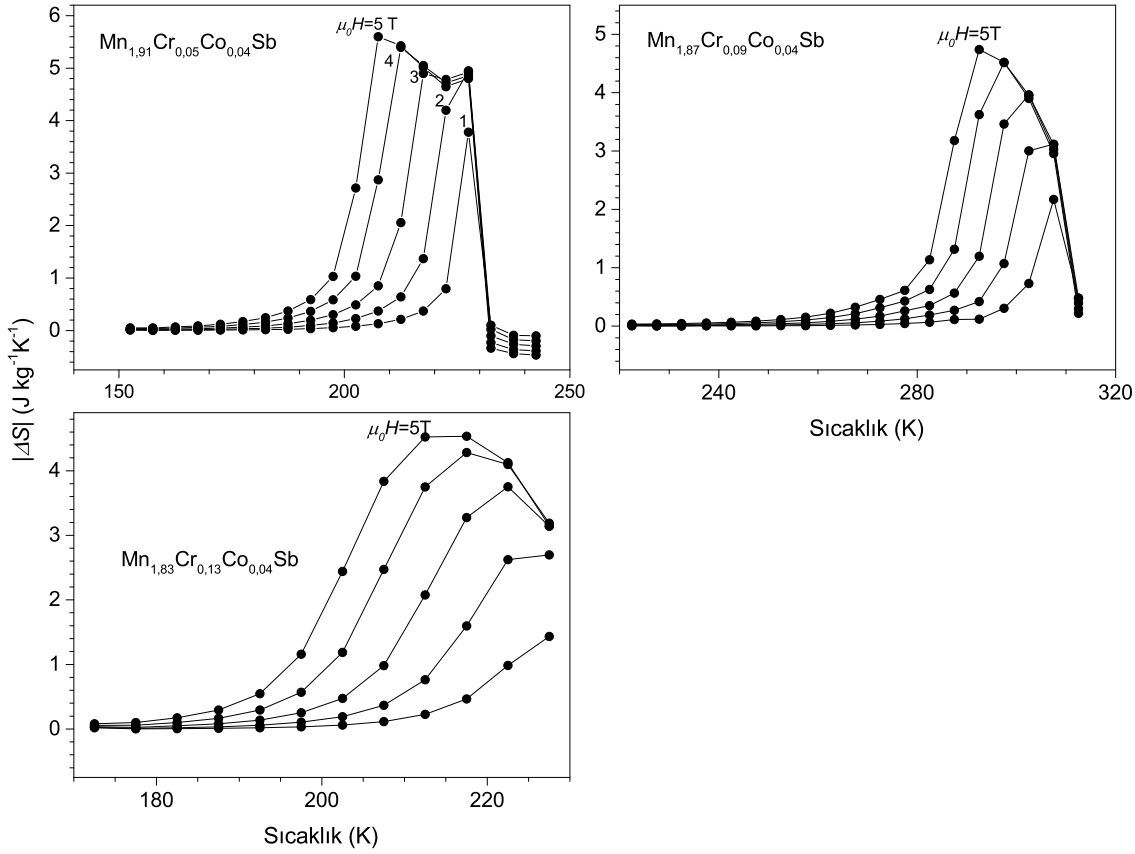
Şekil 4.33. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.04}\text{Sb}$ alaşımları için (a) 0,005 T ve (b) 5 T manyetik alanlar altında elde edilen $M(T)$ eğrileri

beklenen bir durum olan birinci derece AF-FI faz geçişinin daha yüksek sıcaklığa (daha önceki In ve Ga katkılı $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımlarda olduğu gibi) kayması durumu gerçekleşmemiştir. Burada, faz geçiş sıcaklığı, $Cr_{0,05}$ alaşımının geçiş sıcaklığı civarına gerilemiştir.



Şekil 4.34. $Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrileri (a) $x = 0,05$ (b) $x = 0,09$ (c) $x = 0,13$

Şekil 4.33.b'de bu alaşımlara ait 5 T manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri gösterilmiştir. $Cr_{0,05}$ alaşımında manyetik alana bağlı olarak birinci derece AF-FI faz geçişi, 0,005 T manyetik alan altında 200 K'de gerçekleşen durum, 170 K civarına kaymaktadır. FI bölgesinde en yüksek mıknatıslanma değeri $40\ A\ m^2\ kg^{-1}$ olarak gözlemlenmiştir. $Cr_{0,09}$ alaşımında 5 T manyetik alan altında faz geçişi ise 280 K'den 260 K civarına gerilemektedir. Bu alaşımda gözlemlenen en yüksek mıknatıslanma değeri ise $30\ A\ m^2\ kg^{-1}$ 'dir ve bir zarf eğrisi gibi $Cr_{0,05}$ eğrisine paralel bir seyir izlemektedir. Bu iki alaşımdaki dikkat çekici hususlardan biri birinci AF-FI faz geçişinin çok dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi yani geçişin çok keskin bir şekilde olmasıdır. Bununla birlikte daha önce yabancı kristallenmelerin özellikle ferromanyetik $MnSb$ 'nin minimuma indirilmesi için kullanılan In ve Ga elementlerinin burada kullanılmasına gerek kalmadan yaklaşık $2\ A\ m^2\ kg^{-1}$ 'lik bir ferromanyetik etki gözlemlenmesidir. $Cr_{0,13}$ 'lü alaşımda ise hem X-ışını kırınımında hem de düşük manyetik alanda görüldüğü



Şekil 4.35. $Mn_{2-x}Cr_xCo_{0,04}Sb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesindeki entropi değişimi (a) 0,05 (b) 0,09 (c) 0,13

gibi ferromanyetik MnSb etkisi oldukça fazladır. AF bölgesinde $10 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'lik bir etki gözlemlenmiştir ve birinci derece AF-FI faz geçişi, alaşımların FI bölgesinde elde edilen toplam mıknatıslanma $42 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ olduğu düşünüldüğünde ferrimanyetik yapı için net mıknatıslanma sadece $32 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'dir.

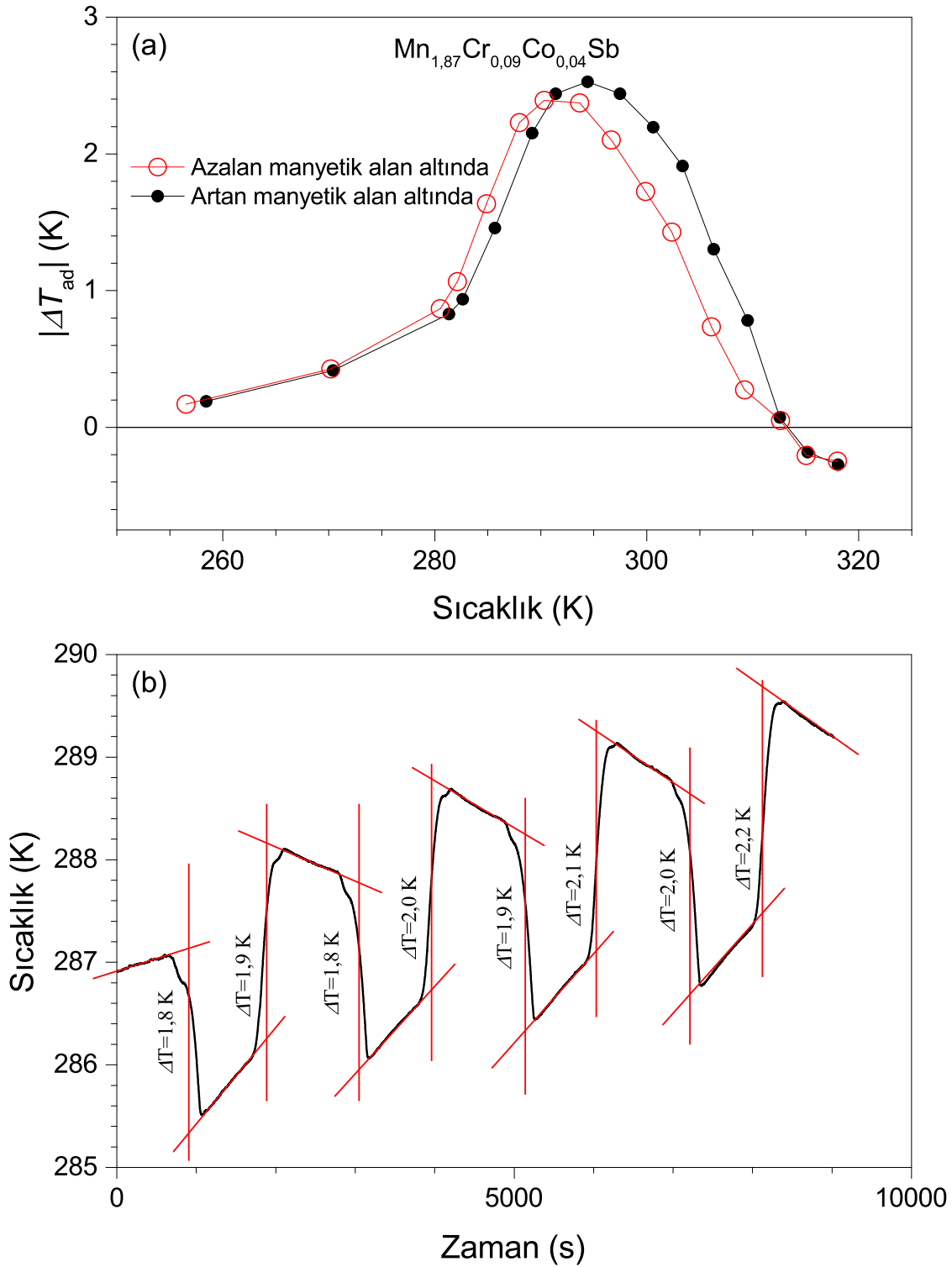
Şekil 4.34a-c'de bu alaşımların sıcaklık bağlı $M(H)$ eğrileri gösterilmiştir. $Cr_{0,05}$ alaşımı için 150-240 K sıcaklık aralığında yani birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesinde 5 K sıcaklık aralıkları ile alınan bu eğrilerde 205 K civarında 4 T manyetik alana kadar alaşımların faz geçişi lineere yakın bir durumda artmaya çalışırken bu alanın üzerine çıkıldığında hızlı bir şekilde doyuma ulaşmaktadır. 5 K sıcaklık artışları ile bakıldığında 225 K'e kadar belirli bir manyetik alan değerine ulaşmadan geçişler hızlı bir şekilde olmamaktadır. 230 K değerine ulaşıldığında FI durumuna geçiş çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. $Cr_{0,09}$ alaşımında ise faz geçiş sıcaklığına bağlı olarak 220-315 K aralığında ölçülen $M(H)$ eğrilerinde geçişler bir önceki alaşıma göre daha yumuşak yani giderek artan bir biçimde olmaktadır. 310 K değerine kadar kademeli bir faz geçişi olurken bu değer ve üzerinde hızlı bir şekilde AF'den FI durumuna geçiş olmaktadır. Bu iki alaşımda da XRD deseninde ve $M(T)$ eğrilerinde görüldüğü üzere MnSb etkisi çok azdır. $Cr_{0,13}$ alaşımında 170-230 K arası ölçülen değerlerde geçişler yumuşak olmakla

birlikte yaklaşık $8 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ değerine kadar doyum gerçekleşmeden yani ferromanyetik MnSb doyumuna ulaşmadan bir geçiş sözkonusu olmamaktadır. Bu doyum değeri minimum manyetik alan değerinde hızlı bir şekilde doyumuna ulaşmaktadır.

İzoterm $M(H)$ eğrilerinden hesaplanan entropi değişimleri 1-5 T manyetik alanlar için Şekil 4.35a-c'de gösterilmiştir. $\text{Cr}_{0,05}$ alaşımında 1 T manyetik alan altındaki entropi değişimi 225 K sıcaklıkta bir pik şeklinde hızlı bir değişime uğramıştır. Manyetik alan artırıldığında daha geniş bir sıcaklık aralığında entropi değişimi bir miktar artmaktadır. 3 T manyetik alan da görüldüğü üzere alaşım belirli bir maksimuma ulaşmıştır ve manyetik alan artışı ile bu maksimum değerinde fazla bir değişim olmamaktadır. Bununla birlikte manyetik alanın artışı entropi değişiminin sıcaklık aralığını değiştirmekte ve daha düşük sıcaklıklarda maksimum değerine ulaşmaya başlamaktadır. $\text{Cr}_{0,09}$ alaşımında ise manyetik alan 1 T iken elde edilen entropi değişimi $2 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine 310 K'de ulaşmaktadır ve manyetik alan 5 T'ya ulaştığında entropi değişimi kademeli olarak artmaktadır. Bu değişim maksimuma ulaştığı sıcaklık 305 K'den 290 K civarına kaymaktadır ve $5 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bir değişim göstermektedir. $\text{Cr}_{0,13}$ alaşımında ise entropi $5 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerinin altında kalmakla birlikte manyetik alana bağlı olarak entropi değişimi artmaktadır. Birinci derece AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık aralığının geniş olmasından kaynaklı entropide oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.

Şekil 4.36.a ve b'de $\text{Mn}_{1,87}\text{Cr}_{0,09}\text{Co}_{0,04}\text{Sb}$ alaşımına ait adyabatik sıcaklık değişimi ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümlerde alaşım oda sıcaklığı civarında birinci derece AF-FI faz geçişine sahip olması ve bunun yanında bu geçişin çok dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesinden ötürü seçilmiştir. a'da, bu alaşımın belirli sıcaklıklarda bölüm 3'te anlatılan prosedür doğrultusunda alınan ölçümlerde, manyetik alan artış ve azalışta elde edilen sıcaklıklar gösterilmiştir ve bu sıcaklık değişimleri karşılaştırma açısından kolaylık sağlaması amacıyla mutlak değer şeklinde verilmiştir. Kırmızı ile gösterilen manyetik alan azalırken elde edilen adyabatik sıcaklık değişimleri (ısınma) 295 K civarında, maksimum değeri 2,5 K'dir. Bu değer $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0,95}\text{In}_{0,05}$ ve $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$ 'li alaşımlarda elde edilen 1,9 K'lik değişimlerden yüksektir. Manyetik alan artarken yapılan (soğuma) ölçümde ise 2-3 K civarında bir kayma ile 296 K civarında maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu iki eğri arasındaki fark alaşımın tersinirliği açısından iyi bir durum olmamakla birlikte oda sıcaklığı civarında böyle bir değişimin elde edilmesi oldukça iyi bir sonuçtur. 310 K sıcaklığından sonra alaşımda normal MKE gözlenmesinden ötürü negatif bölgede bir değişim gerçekleşmiştir.

Şekil 4.36.b'de ise alaşımın alınan 4 çevrimli adyabatik ölçümü görülmektedir. Bu ölçüm 287 K civarında başlamıştır ve ortalama 2 K değerinde sıcaklık değişimini 4 çevrimin hem artan hem de azalan durumları için gösterilmiştir.



Şekil 4.36. a) $Mn_{1,87}Cr_{0,09}Co_{0,04}Sb$ alaşımı için belirli sıcaklıklarda ölçülen adyabatik sıcaklık değişimleri: (kırmızı manyetik alan azalırken; siyah manyetik alan artarken) b) Bu alaşım için 4 çevrim olarak ölçülen adyabatik sıcaklık değişim grafiği

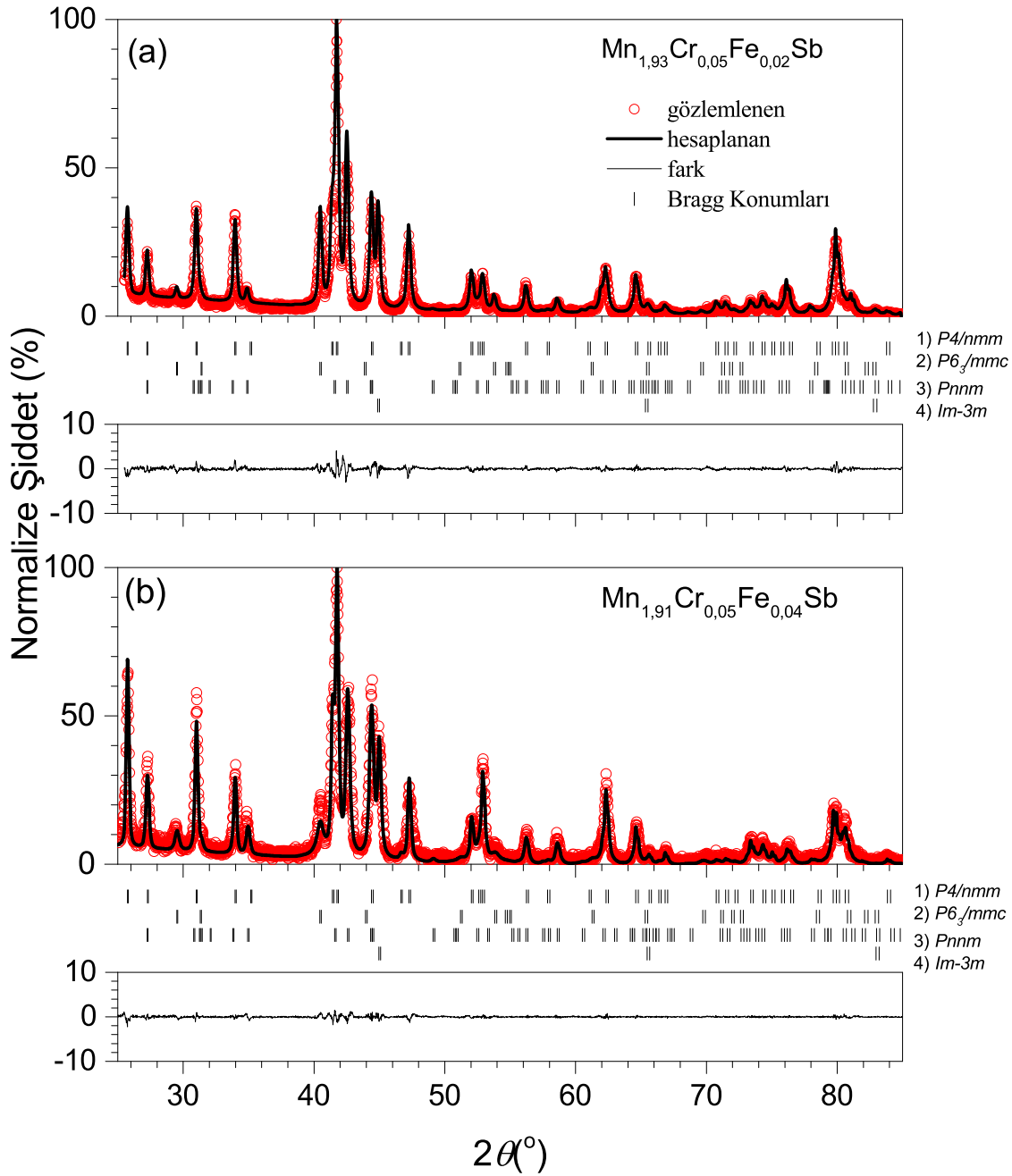
4.6. Cr ve Fe Katkılı Mn₂Sb

Bu bölümde, bir önceki bölümde Co ve Cr elementleri kullanılarak oluşturulan birinci derece AF-FI faz geçişine sahip alaşıma benzer bir biçimde Co elementi yerine Fe elementi kullanılarak benzer alaşımlar üretilmiştir. Bu alaşımlarda iki farklı Fe konsantrasyonu Fe_{0,02} ve Fe_{0,04} kullanılmıştır. Fe elementi ile Cr_{0,05} elementi kullanılarak Mn_{1,95-x}Cr_{0,05}Fe_xSb şeklinde tanımlanabilecek iki farklı alaşım üretilmiştir.

Alaşımların ölçülen X-ışını desenleri FullProf programı ile simüle edilmiştir. Bu ölçüm $2\theta = 25-85^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.37.a ve b'de verilmiştir. Bu analiz sonucunda 4 farklı kristal yapı simüle desen yardımıyla elde edilmiştir. Bunlardan en kuvvetli ve temel yapı olan özellikle ferrimanyetik Mn₂Sb kristal yapısına benzeyen kristallenme olmuştur. Diğer alaşımlarda da gözlemlenen ferromanyetik MnSb yabancı kristallenmesi bu yapının içinde oluşmaktadır. Bu iki kristal yapının yanında FeSb₂ ve Fe pikleride bu alaşım içerisinde gözlemlenmiştir. Alaşımlar için bu desenlerden elde edilen örgü parametreleri incelendiğinde ise Mn₂Sb alaşımında elde edilen *a* parametresi 4,077Å değerinde iken iki Fe içerikli alaşımda da sırasıyla 4,077 ve 4,078 Å olarak belirlenmiştir. *c* parametresi ise Mn₂Sb için 6,563 Å değerindedir ve Fe_{0,02}'li alaşımda 6,545 Å değerine kadar azalmıştır. Fe_{0,04}'lü alaşımda ise 6,538 Å değerine kadar gerilemektedir. Daha önceki alaşımlarda da görüldüğü gibi *c* parametresi eklenen element ve elementler sonucu daralmaktadır ve bu şekilde birinci derece AF-FI fazı gözlemlenmektedir. Bundan dolayı *c* parametresindeki bu azalış beklenen bir sonuçtur.

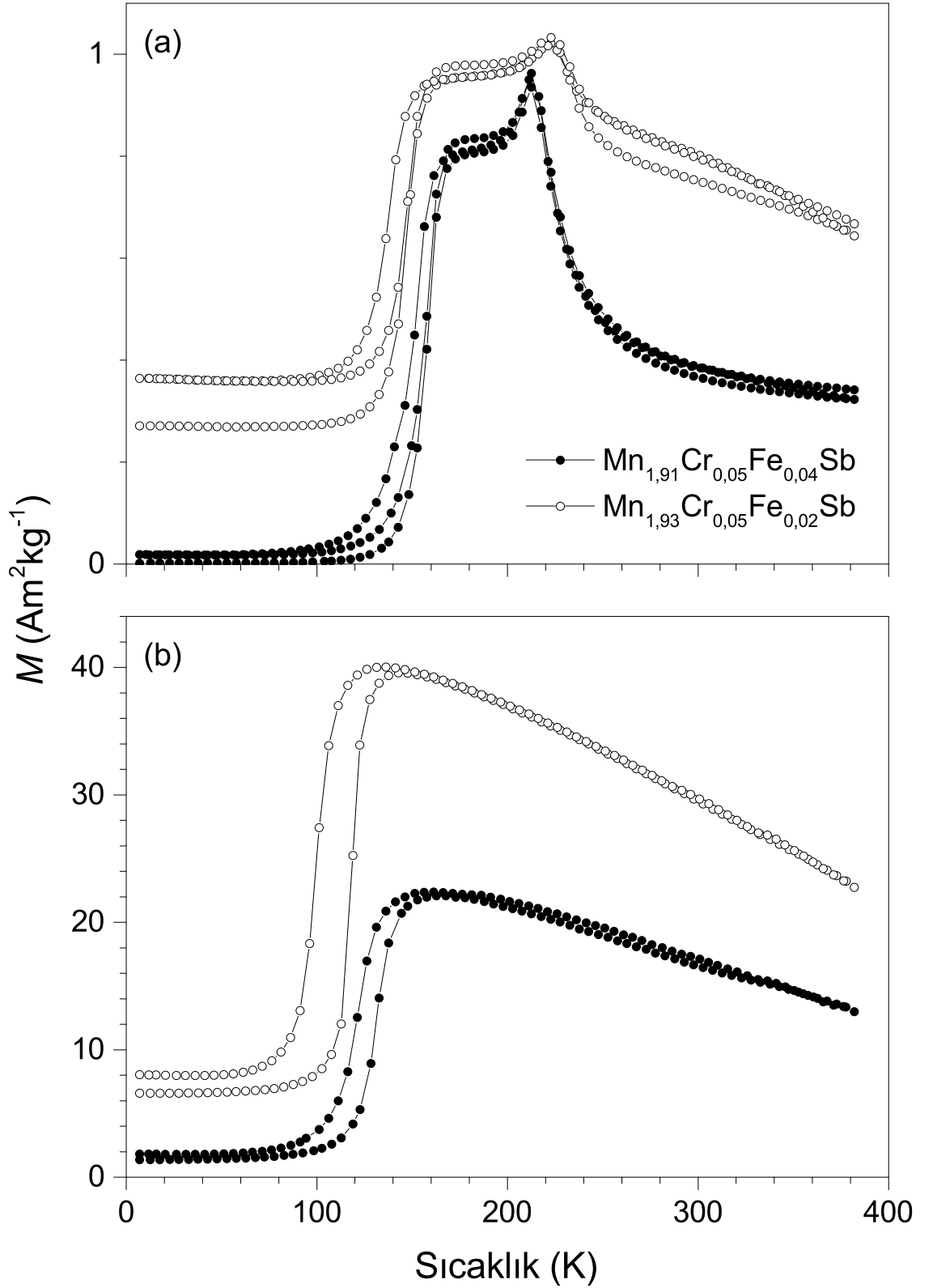
Şekil 4.38.a ve b'de X-ışını kırınımı sonuçları verilen alaşımların $M(T)$ eğrileri sırasıyla 0,005 ve 5 T manyetik alan altındaki ölçümleri gösterilmiştir. a'da beyaz içi boş daire ile gösterilen Fe_{0,02} oranındaki alaşıma uygulanan ZFC protokolünde, AF bölgesinde MnSb'dan kaynaklı ferromanyetik bir etki olduğu açıkça görülmektedir. Yaklaşık 120 K sıcaklığından sonra alaşım birinci derece AF-FI faz geçişi göstermektedir ve 150 K civarında alaşım tamamen FI durumuna geçmektedir. Sıcaklığın artması ile 240 K civarında bir pik gözlenmektedir ve bu pik daha önce de Mn₂Sb alaşımında bahsedilen spin-yeniden yöneliminden kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra mıknatıslanma giderek azalmaktadır. FC protokolünde ise bir yarılma oluşmakta ve bu sıcaklık azaldığında AF bölgesinde belirli bir manyetik momentin kinetik olarak kilitlenmesine yol açmaktadır. FW protokolü ise ZFC protokolünün bir benzeri şeklinde 400 K sıcaklığa kadar aynı tepkiyi göstermektedir. Siyah içi dolu daire ile gösterilen Fe_{0,04} oranındaki alaşımda ise görüldüğü gibi oldukça az oranda yabancı bir ferromanyetik durum gözlemlenmektedir. Benzer bir ZFC ve FC davranışı göstermektedir. 5 T manyetik alanda ise düşük Fe içeren alaşımın birinci derece AF-FI faz geçişi 100 K civarına kaymaktadır. Yaklaşık olarak 40 A m²kg⁻¹'lik bir mıknatıslanma değerine sahip olan bu alaşım, Fe oranının artırılması ile yarı değerine düşmektedir.

Şekil 4.39.a ve b'de bu alaşımların sıcaklık bağlı $M(H)$ (izoterm) eğrileri gösterilmiştir. Fe_{0,02} alaşımında 100-215 K sıcaklıklar arasında alınan eğilerde 100 K sıcaklığının altında belirli bir ferromanyetik yapı açıkça görülmektedir. 120 K sıcaklığa

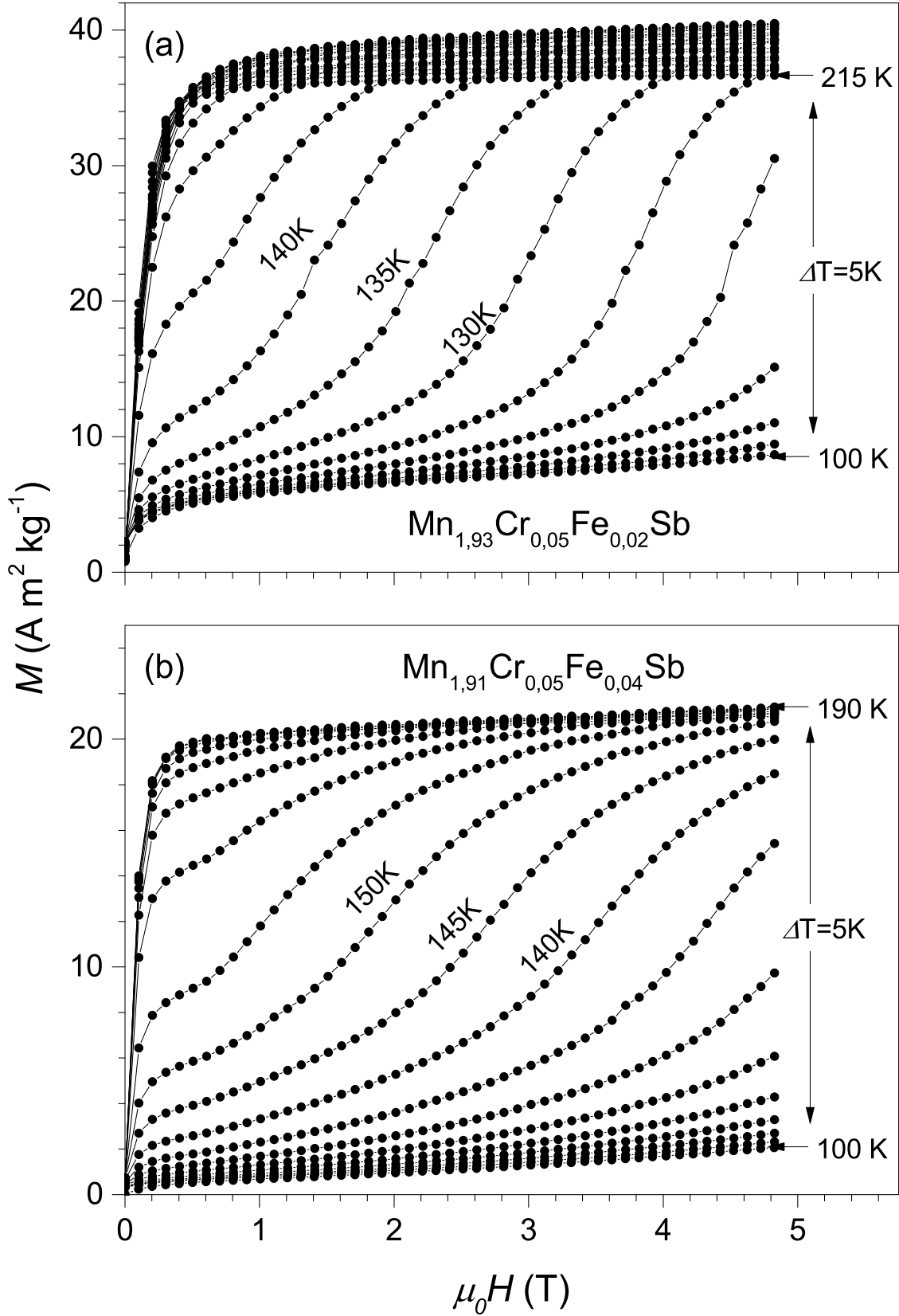


Şekil 4.37. $Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $Fe_{0,02}$ (b) $Fe_{0,04}$ oranlarına sahip alaşımlar: 1) Mn_2Sb 2) $MnSb$ 3) Fe_2Sb 4) Fe

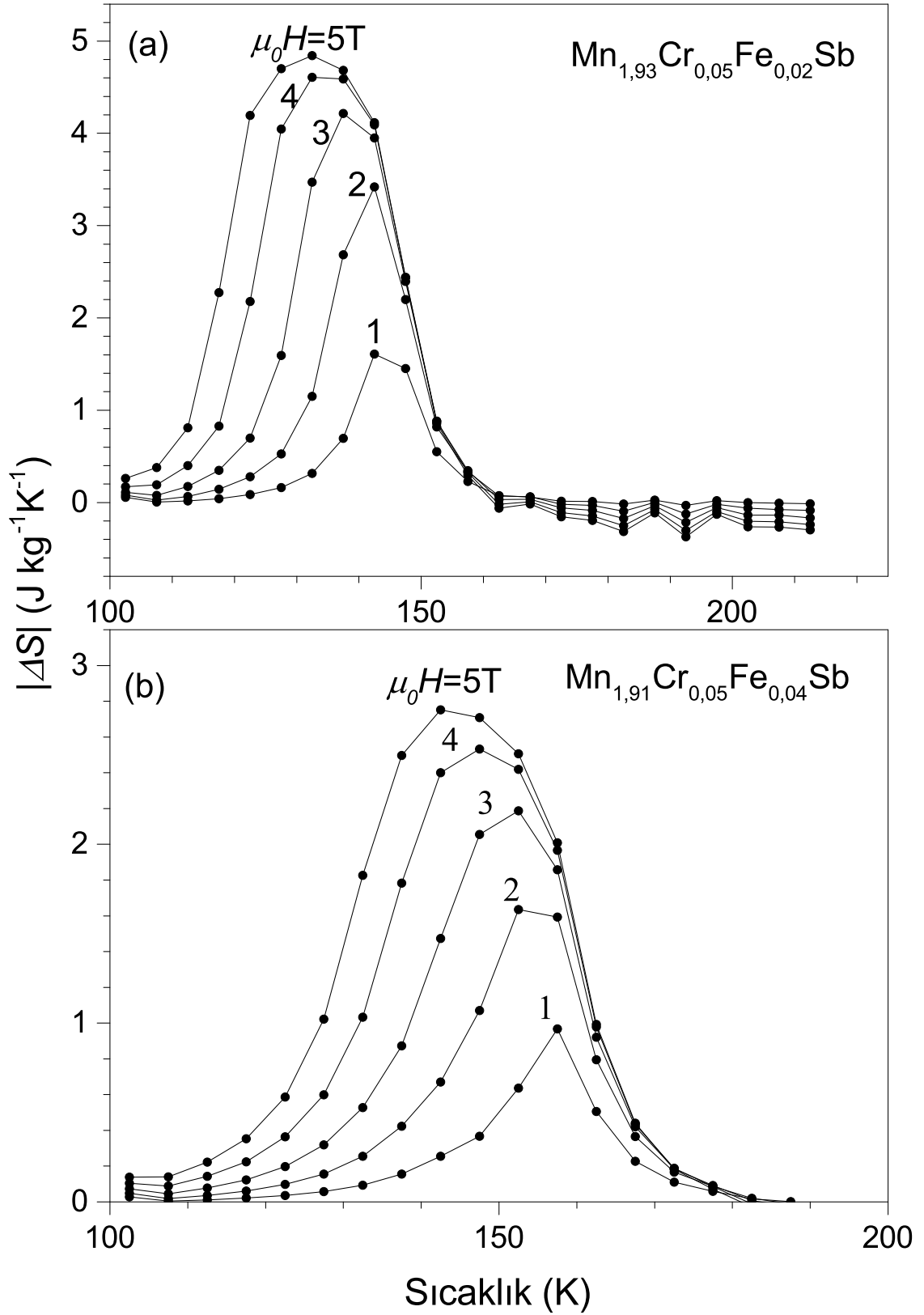
kadar alaşımdaki geçişler yüksek manyetik alanlarda olmakta bu sıcaklıktan sonra daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Fe oranı 0,04 olan alaşımda ise ferromanyetik yapı oldukça düşüktür. 100 ile 190 K arasında alınan eğrilerde geçişler bir önceki alaşıma göre daha yumuşak olmaktadır. 175 K sıcaklıktan sonra FI durumuna



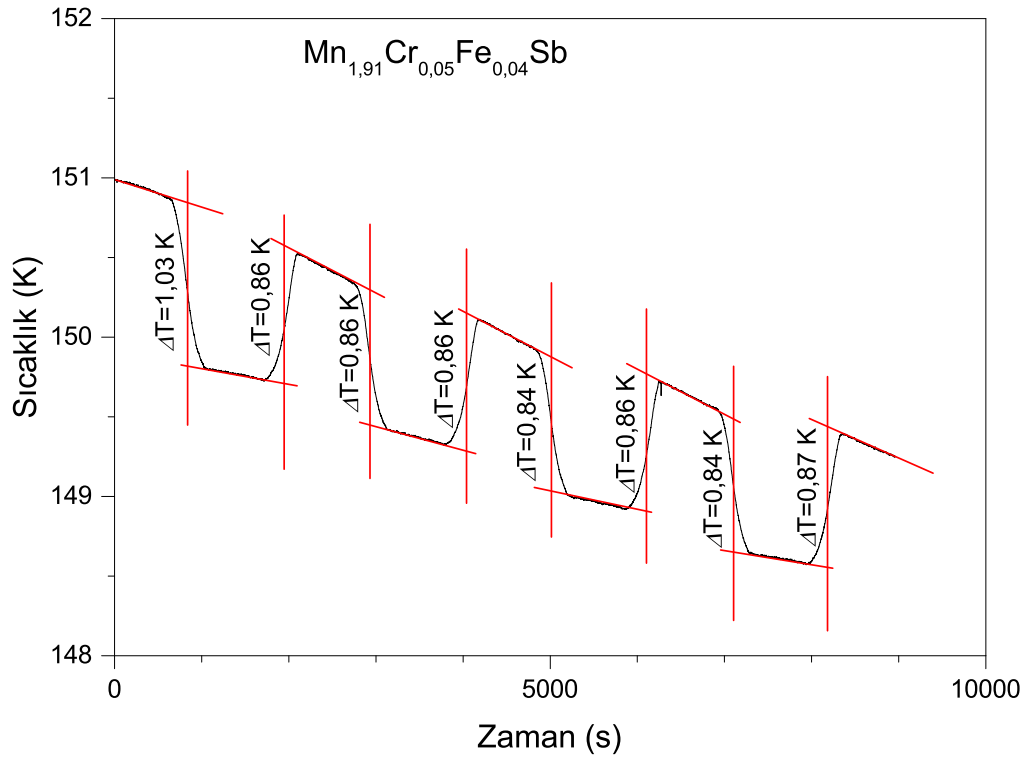
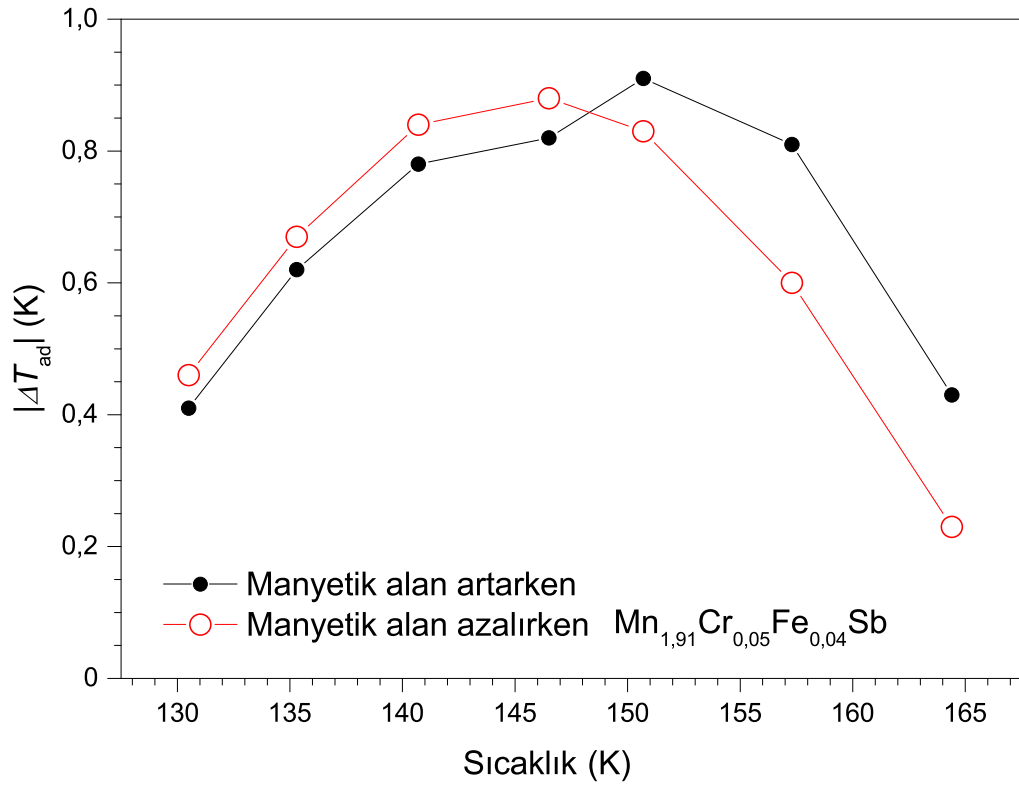
Şekil 4.38. $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_x\text{Sb}$ alaşımları (a) 0,005 T ve (b) 5 T manyetik alanlar altında elde edilen $M(T)$ eğrileri



Şekil 4.39. $Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrileri: (a) $x = 0,02$ (b) $x = 0,04$



Şekil 4.40. $Mn_{2-x}Cr_{0,05}Fe_xSb$ alaşımları için izoterm $M(H)$ eğrilerinden elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesindeki entropi değişimi: (a) $x = 0,02$
(b) $x = 0,04$



Şekil 4.41. $Mn_{1.91}Cr_{0.05}Fe_{0.04}Sb$ alaşımı için belirli sıcaklıklarda ölçülen adyabatik sıcaklık değişimlerinin manyetik alan azalırken (kırmızı çizgi) ve manyetik alan artarken (siyah çizgi) elde edilen değerleri

geçişler hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Alınan bu eğrilerden birinci derece AF-FI faz geçişi bölgesinde entropi değişimi hesaplanmıştır.

İzoterm $M(H)$ eğrilerinden hesaplanan entropi değişimleri 1-5 T manyetik alanlar için Şekil 4.40.a ve b'de gösterilmiştir. $Fe_{0,02}$ alaşımında 1 T manyetik alan altındaki entropi değişimi 145 K sıcaklıkta bir pik şeklinde hızlı bir değişime uğramıştır. Manyetik alan arttırıldığında daha geniş bir sıcaklık aralığında entropi değişimi artmaktadır. Entropi değişimi 110 ile 160 K sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. $Fe_{0,04}$ alaşımında ise manyetik alan 1 T iken $1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine 160 K'de ulaşan entropi değişimi 5 T manyetik alanda 140 K civarında $3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır.

Bu alaşımlardan, $Mn_{1,91}Cr_{0,05}Fe_{0,04}Sb$ alaşımı için adyabatik sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Belirli sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde, manyetik alanın uygulandığı zaman elde edilen soğuma ve manyetik alan kaldırıldığında elde edilen ısınma değerleri Şekil 4.41'de üstte gösterilmiştir. Bu değerler mutlak değer olarak verilerek sistemin tersinirliği karşılaştırılmak istenmiştir. Siyah çizgi ile gösterilen değişimde manyetik alanın arttırıldığı zaman elde edilen soğuma değerinde 150 K civarında yaklaşık olarak 0,9 K'lik bir soğuma elde edilmiştir. Buna karşın kırmızı çizgi ile gösterilen manyetik alan kaldırıldığında elde edilen ısınma değerlerinde 145 K civarında 0,9 K sıcaklığı elde edilebilmiştir. Bu iki değer arasındaki fark hem alaşım içinde bulunan yabancı manyetik MnSb yapısından hem de ferrimanyetik yapıdaki kinetik-kilitlenmeden kaynaklıdır. Bu kinetik-kilitlenme alaşımında belirli bir termal histerezis oluşmasına böylelikle bu iki sıcaklık arasındaki farklılığa neden olmuştur.

Şekil 4.41'de altta 4 çevrimden oluşan adyabatik sıcaklık ölçüm değerleri gösterilmiştir. Burada kırmızı çizgilerle bir yaklaşım yapılarak manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında oluşan soğuma ve ısınma değerleri çıkarılmıştır. Şekildeki 4 çevrimden oluşan ölçümde ilk manyetik alan uygulandığında elde edilen 1,03 K'lik sıcaklık değişimi dışında elde edilen 0,85 K'lik değişimler diğer çevrimlerde de sağlanmıştır. Bu durum $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ alaşımlarında anlatılmıştır.

4.7. Co ve Fe Katkılı Mn_2Sb

Cr katkılı alaşımlarda gözlemlenen sonuçlardan yola çıkılarak hem Co hem de Fe içerikli alaşımlarda birinci derece AF-FI faz geçişi elde edilmesinden dolayı, Co ve Fe elementleri Mn_2Sb alaşımında birlikte kullanılmak istenmiştir. Bu nedenle Co ve Fe elementleri alaşımında toplam 0,13 olacak şekilde 3 tip alaşım elde edilmiştir.

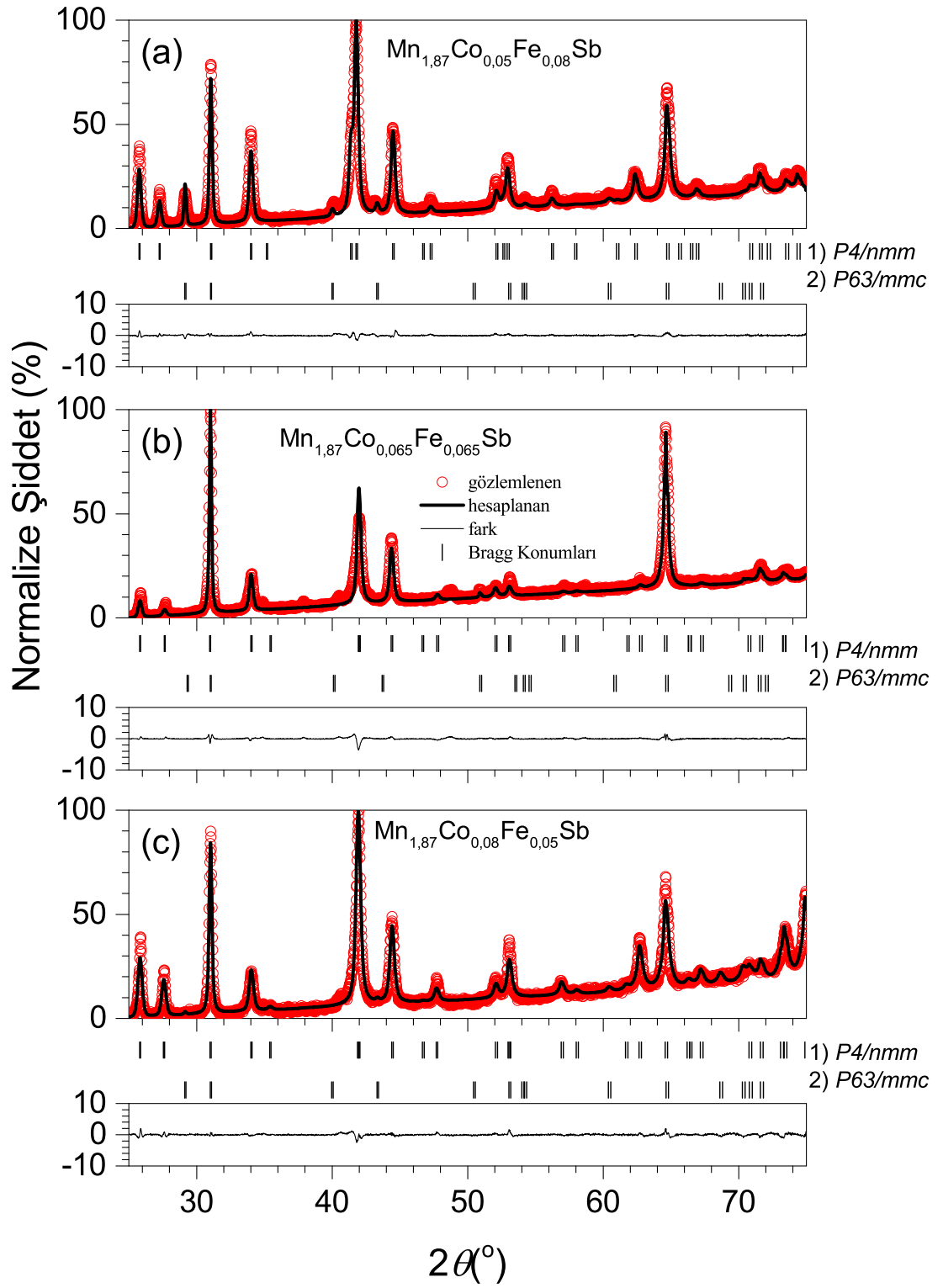
Şekil 4.42.a-c'de bu alaşımlara ait X-ışını kırınımı desenleri sunulmuştur ve bu desenler FullProf programı ile simüle edilerek örgü parametreleri ile kristal yapıları tayin edilmiştir. Kristal yapı olarak Mn_2Sb benzeri ferrimanyetik tetragonal bir yapı ile daha az baskın bir yapı olan ferromanyetik heksagonal MnSb yapısı bulunmuştur. Burada MnSb yine bir yabancı kristallenme olarak alaşım içerisinde ortaya çıkmıştır. Şekil 4.42.a'da görüldüğü gibi en belirgin piklerden 29° 'deki MnSb piki b'deki alaşım

hariç diğer iki alaşımda da açıkça görülmektedir. Bu nedenle b'deki alaşımda MnSb kristallenmesi diğerlerine göre daha az miktarda olduğu sonucuna varılmıştır. Hesaplanan örgü parametrelerinde $\text{Co}_{0,05}$ 'li alaşımda a parametresi $4,078 \text{ \AA}$; c parametresi ise $6,468 \text{ \AA}$ olarak tayin edilmiştir. $\text{Co}_{0,065}$ 'li alaşımda ise sırasıyla a ve c parametreleri $4,082$ ile $6,465 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Son olarak $\text{Co}_{0,08}$ alaşımında bu iki parametre $4,072$ ve $6,543 \text{ \AA}$ olarak elde edilmiştir. Mn_2Sb alaşımı ile karşılaştırıldığında diğer alaşımlarda gözlemlenen durum yani a parametresi neredeyse sabit kalmakta bunun yanında c parametresi daralmaktadır. Fe oranının azalması ve buna karşın Co oranının artması ile tetragonal yapının birim hücre hacmi azalmaktadır.

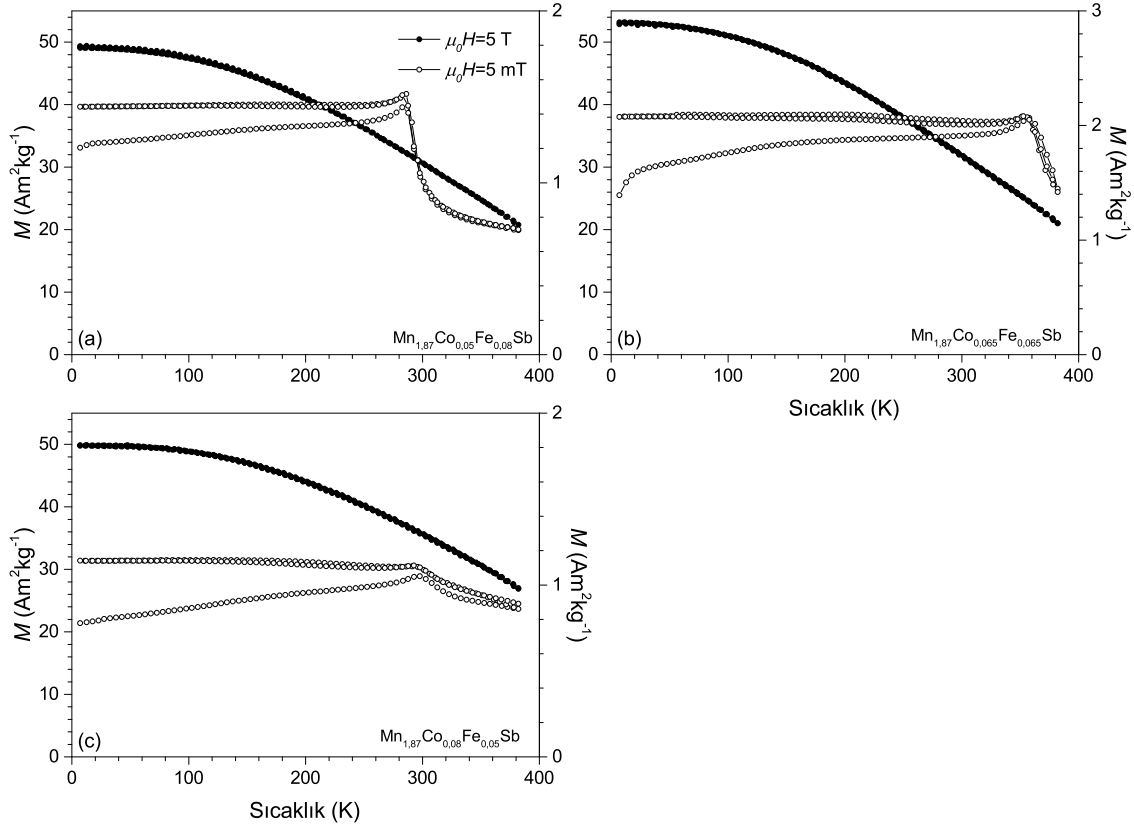
Şekil 4.43.a'da $\text{Mn}_{1,87}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,08}\text{Sb}$ alaşımına ait $0,005$ (içi boş daire) ve 5 T (içi dolu daire) manyetik alan altındaki $M(T)$ eğrileri görülmektedir. Uygulanan 3 ölçüm protokolü sonucu düşük manyetik alan altında ZFC protokolünde belirli bir mıknatıslanma gözlenmekte ve bu durum yaklaşık 290 K değerine kadar az da olsa lineer olarak artmaktadır. 290 K 'den sonra ani bir azalma yaşanmaktadır. Bu azalma Mn_2Sb alaşımında gözlemlenen tetragonal yapının spin-yeniden yöneliminden kaynaklanmaktadır. FC protokolünde ise belirli bir miktardaki manyetik momentin, manyetik alan yönüne dönmesi sonucu alaşımda gözlemlenen mıknatıslanma değeri daha yüksek bir değere ulaşmaktadır. Bu sıcaklığa bağlı durum, manyetik alanın 5 T değerindeki ölçümde Mn_2Sb benzeri bir FI özellik gösteren bir alaşım halini almaktadır. 7 K 'de yaklaşık $50 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ 'lik bir mıknatıslanma görülmektedir ve bu değer Mn_2Sb alaşımında gözlemlenen değerden yüksektir.

X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen sonuçlarda, $\text{Mn}_{1,87}\text{Co}_{0,065}\text{Fe}_{0,065}\text{Sb}$ alaşımında yabancı ferromanyetik MnSb kristallenmesinin daha az olduğu belirlenmişti ve bu alaşım için ölçülen $0,005$ ve 5 T manyetik alan altındaki $M(T)$ eğrileri Şekil 4.43.b'de sunulmuştur. Bu alaşımda, Co oranının artırılması ile spin-yeniden yönelim piki 360 K sıcaklığına kadar kaymıştır. Bununla birlikte düşük manyetik alanda gözlenen bu durum, Co elementinin sert manyetik bir özelliğe sahip olması muhtemeldir. Yüksek manyetik alanda ise elde edilen maksimum mıknatıslanma değeri, bir önceki ve temel alaşım olan Mn_2Sb 'da görülen mıknatıslanma değerinden daha yüksek bir değere, $53 \text{ A m}^2\text{kg}^{-1}$ ulaşmıştır.

Şekil 4.43.c'de artan Co oranı ve azalan Fe oranı ile spin-yeniden yönelim sıcaklığı 300 K değerine azalmıştır. Buradaki durumda Co'ın sert yapısı bu piki kaydırmaktan çok düşük sıcaklıkta, diğer alaşımlarda da görüldüğü gibi ZFC ve FC arasında bir yarılmaya neden olmaktadır. Maksimum mıknatıslanma değeri ise diğer iki alaşıma göre azalmıştır.



Şekil 4.42. $\text{Mn}_{2-x}(\text{Co}_y\text{Fe}_z)_x\text{Sb}$ alaşımları için elde edilen X-ışını kırınımı desenleri ve bunlara ait FullProf programı ile elde edilen simüle desenler ve bunlara ait Bragg konumları. (a) $y = 0,05$; $z = 0,08$ (b) $y = 0,065$; $z = 0,065$ (c) $y = 0,08$; $z = 0,05$: 1) Mn_2Sb 2) MnSb



Şekil 4.43. $\text{Mn}_{2-x}(\text{CoFe})_x\text{Sb}$ alaşımlarına ait 0,005 T ve 5 T manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri. a) $\text{Mn}_{1,87}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,08}\text{Sb}$ b) $\text{Mn}_{1,87}\text{Co}_{0,065}\text{Fe}_{0,065}\text{Sb}$ c) $\text{Mn}_{1,87}\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{0,05}\text{Sb}$

Çizelge 4.1. Mn₂Sb bazlı alaşımlarda elde edilen tetragonal yapının örgü parametreleri, alaşımlardaki manyetik moment miktarlarının bohr magnetonu μ_B cinsinden değeri ve AF-FI faz geçişinin gerçekleştiği başlangıç-bitiş sıcaklıkları

Alaşımlar	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	e/a	μ_B	$T_i(K)$	$T_s(K)$	ΔM (Am ² kg ⁻¹)	$\partial T/\partial H$ (KT ⁻¹)	$\Delta S(T)$ C-C (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta S(T)$ $M(H)$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
Mn ₂ Sb	4,077	6,563	6,333	0,583	–	–	42,19			
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb	4,082	6,539	6,317	0,574	111	196	41,54	3,2	6,3	4,7
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,079	6,530	6,283	0,570	113	191	41,34	3,5	5,5	6,0
Mn _{1,91} Cr _{0,09} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,082	6,512	6,270	0,576	185	254	41,80	3,1	5,0	6,2
Mn _{1,87} Cr _{0,13} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,083	6,503	6,257	0,557	243	296	40,42	2,8	5,0	5,1
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,078	6,542	6,283	0,391	113	191	28,60	4,1	2,7	3,3
Mn _{1,91} Cr _{0,09} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,080	6,538	6,270	0,383	185	254	28,04	4,0	2,1	2,7
Mn _{1,87} Cr _{0,13} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,081	6,534	6,257	0,370	243	296	27,08	3,1	2,8	3,4
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb	4,082	6,435	6,453	0,606	58	146	43,71	7,6	2,7	3,0
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,078	6,489	6,420	0,643	7	93	46,43	-	-	-
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,067	6,489	6,420	0,485	90	194	35,38	6,8	2,5	2,2
Mn _{1,80} Co _{0,20} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,081	6,472	6,433	0,512	100	212	37,31	6,9	2,6	2,0
Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb	4,081	6,489	6,393	0,602	116	198	43,48	4,5	4,9	5,0
Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,068	6,540	6,360	0,531	-	-	38,44	-	-	-
Mn _{1,93} Cr _{0,05} Fe _{0,02} Sb	4,078	6,545	6,323	0,601	71	139	43,48	4,9	4,9	4,8
Mn _{1,91} Cr _{0,05} Fe _{0,04} Sb	4,077	6,538	6,330	0,363	65	168	26,27	4,3	2,6	2,8
Mn _{1,83} Cr _{0,13} Co _{0,04} Sb	4,085	6,486	6,317	0,726	169	223	52,55	5,5	4,4	4,5
Mn _{1,87} Cr _{0,09} Co _{0,04} Sb	4,090	6,484	6,330	0,680	238	292	49,22	3,7	4,4	4,7
Mn _{1,91} Cr _{0,05} Co _{0,04} Sb	4,084	6,495	6,343	0,724	163	213	52,37	4,7	4,6	5,6
Mn _{1,91} Co _{0,05} Fe _{0,08} Sb	4,078	6,468	6,403	0,657	-	-	47,42	-	-	-
Mn _{1,91} Co _{0,065} Fe _{0,065} Sb	4,082	6,465	6,398	0,708	-	-	50,98	-	-	-
Mn _{1,91} Co _{0,08} Fe _{0,05} Sb	4,072	6,543	6,393	0,663	-	-	47,91	-	-	-

Çizelge 4.2. Mn₂Sb bazlı alaşımlarda elde edilen hekzagonal MnSb yabancı kritallenmesi için elde edilen örgü parametreleri, FullProf programında Profile matching yapılarak simüle edilen desenlerin Chi-kare değerleri

Alaşımlar	a_{MnSb} (Å)	c_{MnSb} (Å)	Chi-kare
Mn ₂ Sb	4,130	5,767	0,810
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb	4,130	5,780	0,812
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,126	5,775	0,819
Mn _{1,91} Cr _{0,09} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,175	5,773	0,914
Mn _{1,87} Cr _{0,13} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,160	5,790	0,925
Mn _{1,95} Cr _{0,05} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,140	5,682	1,470
Mn _{1,91} Cr _{0,09} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,138	5,680	1,670
Mn _{1,87} Cr _{0,13} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,134	5,681	1,320
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb	4,176	5,790	3,400
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,187	5,795	1,730
Mn _{1,82} Co _{0,18} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,101	5,770	0,965
Mn _{1,80} Co _{0,20} Sb _{0,95} Ga _{0,05}	4,080	5,770	0,855
Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb	4,123	5,693	1,210
Mn _{1,82} Fe _{0,18} Sb _{0,95} In _{0,05}	4,138	5,753	1,820
Mn _{1,93} Cr _{0,05} Fe _{0,02} Sb	4,125	5,700	2,260
Mn _{1,91} Cr _{0,05} Fe _{0,04} Sb	4,117	5,709	1,850
Mn _{1,83} Cr _{0,13} Co _{0,04} Sb	4,171	5,697	7,450
Mn _{1,87} Cr _{0,09} Co _{0,04} Sb	4,175	5,710	2,010
Mn _{1,91} Cr _{0,05} Co _{0,04} Sb	4,176	5,777	2,190
Mn _{1,91} Co _{0,05} Fe _{0,08} Sb	4,175	5,763	0,779
Mn _{1,91} Co _{0,065} Fe _{0,065} Sb	4,140	5,763	0,607
Mn _{1,91} Co _{0,08} Fe _{0,05} Sb	4,176	5,760	0,448

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, ferrimanyetik Mn_2Sb alaşımının Cr, Fe, Co ve bunların ikili kombinasyonları (Cr-Co, Cr-Fe, Co-Fe) ile katkılanması sonucu elde edilen alaşımlar incelenmiştir. Bu alaşımlarda manyetik soğutmanın temelini oluşturan manyetokalorik etkinin, birinci derece AF-FI faz geçişlerinde, alaşımların element seçimleri ve üretim aşamasının önemi vurgulanarak yapısal, manyetik ve manyetokalorik karakterizasyonları yapılmıştır.

İlk aşamada ferrimanyetik özellik gösteren düşük histerezise sahip Mn_2Sb alaşımı incelenmiştir. Bu alaşımdan yola çıkılarak literatürde varolan birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren Cr, Co ve Fe katkılı Mn_2Sb alaşımları üretilmiştir. Literatürde karakterizasyonları mevcut olan bu alaşımlar tezin bütünlüğünü sağlaması bakımından ve yeni üretilen alaşımlara bir temel oluşturması için karakterizasyonları yapılmıştır. Bu ölçümlerin geliştirilmesi içinde adyabatik kalorimetre ile sıcaklık değişimleri ölçülerek, sahip oldukları ters MKE özelliği ve alaşımların soğutma değerleri belirlenmiştir.

5.1. Yapısal Karakterizasyon

Bu alaşımların yapısal incelemesinde elde edilen sonuçlarda iki önemli husus üzerinde durulmuştur:

- Mn_2Sb alaşımının sahip olduğu tetragonal yapıya sahip yapılar elde etmek
- Manyetik özelliğe sahip tek bir kristal yapı gösterebilen alaşım üretmek

Burada Mn_2Sb alaşımı, tetragonal bir yapıda kristallenen ferrimanyetik bir özelliğe sahip olması ve bu yapıdaki c parametresinde, bazı elementlerin eklenmesi ile oluşan değişimlerde, birinci derece AF-FI faz geçişi gösterebilme yeteneğinden dolayı önem arz etmektedir. İkinci husus ise Mn_2Sb alaşımında daha önce de anlatıldığı gibi iki farklı kristallenmenin, ferrimanyetik Mn_2Sb ve ferromanyetik $MnSb$ 'nin, mevcut olmasıdır. Bu durum ancak 900 K sıcaklıkta yabancı kristallenme $MnSb$ 'nin kaybolması ile aşılabilmektedir, fakat düşük sıcaklıklarda bu yapı mutlak Mn_2Sb kristallenmesinde oluşmaktadır. Bu çalışmada bu yapı X-ışını kırınımında gözlenmiştir ve Cr, Co ve Fe katkılı alaşımlarda In ve Ga elementleri ile indirgenmeye çalışılmıştır. Daha sonrasında Cr-Co, Cr-Fe gibi iki elementinde alaşımda kullanılarak $MnSb$ yapısına etkileri incelenmiştir.

Tüm alaşımlardan X-ışını kırınımı sonucu elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Cr katkılı Mn_2Sb alaşımında In elementinin Sb elementi ile yer değiştirilmesi sonucu bu alaşımlarda yabancı kristallenmenin indirgenmesi konusunda oldukça

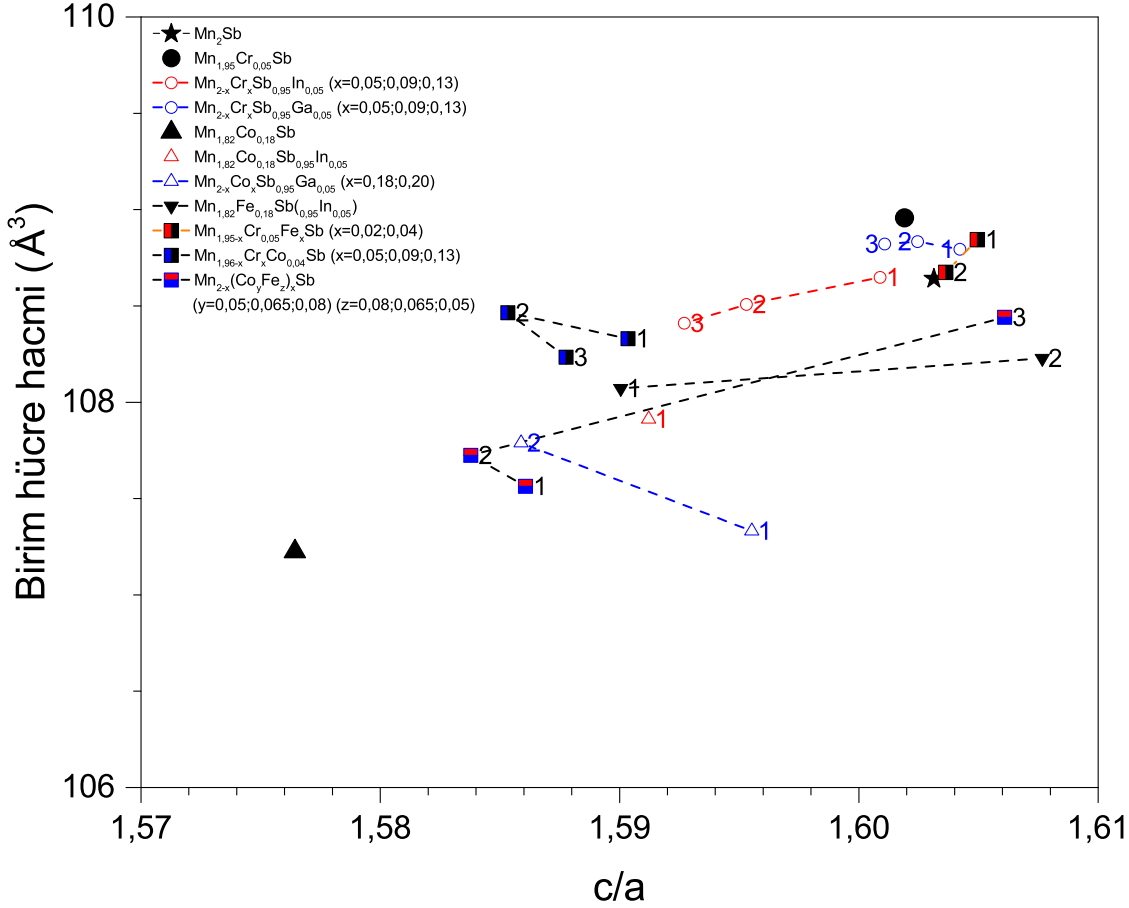
iyi bir sonuç elde edilmiştir (Şekil 4.2). Swoboda vd (1960)'nin yapmış olduğu çalışmada, In elementi ile MnSb yapısının indirgenebildiği ve alaşım içindeki Cr miktarının arttırılmasıyla da bu yabancı kristallenmenin daha iyi bir şekilde indirgenebildiğini göstermişlerdir. Bu tez çalışmasında da mevcut gözlemler aynı şekilde elde edilmiştir.

- Cr katkılı Mn₂Sb alaşımında ayrıca Ga elementi, In elementi yerine kullanılarak benzer bir alaşım serisi üretilmiştir. Ga elementinin eklenmesi ile alaşımın miktatsızlanma değeri In'lu benzerlerine göre daha düşük seviyelerde kalmasına rağmen hem Ga hem de Cr katkısının Mn₂Sb alaşımında yabancı manyetik MnSb fazının indirgenmesini sağlamıştır. Ga elementinin eklenmesi ile MnSb indirgenmesi daha hızlı bir şekilde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Bunun yanında Cr elementinin alaşım içerisinde arttırılması ile In'lu alaşımlarda olduğu gibi giderek azalan yabancı MnSb kristallenmesi daha iyi bir tek yapıya sahip alaşım oluşturmada başarılı olmuştur.
- Co katkılı Mn₂Sb alaşımında elde edilen X-ışını kırınımı (Şekil 4.14) sonuçlarında iki kristallenme açıkça görülmüştür. Fakat burada MnSb'nun kuvvetli pikleri düşük olmasından kaynaklı alaşım içerisinde az miktarda bulunduğu saptanmıştır. In katkılı olduğunda ise bu iki kristallenmeye ek olarak kübik bir kristallenme gözlemlenmiştir, fakat bu yapı manyetik özellik içermemektedir. Bunun yanında MnSb yapısının, In'suz alaşımına göre kuvvetlendiği belirlenmiştir.
- Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05} alaşımında In yerine Ga elementi kullanılarak üretilen alaşımların kristal yapılarında (Şekil 4.24) MnSb yapısının oldukça kuvvetli olduğu görülmüştür ve bu tür alaşımlarda Ga elementi ile yabancı manyetik kristallenmenin yok edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.
- Fe katkılı Mn₂Sb alaşımında elde edilen X-ışını kırınımı deseninde (Şekil 4.28) 4 farklı kristallenme gözlemlenmiştir. Elbetteki burada manyetik olanlar ana kristallenme olan Mn₂Sb benzeri yapıyı bozmasından ötürü daha ön plana çıkmaktadır. Bu alaşımında da ferromanyetik MnSb yapısı oldukça kuvvetlidir. Bu durum desendeki 29°'deki kuvvetli pikten açıkça anlaşılmıştır. In katkılı olarak üretilen Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05} alaşımında In elementinin etkisi ile 29°'deki pikin şiddetinin azaldığı yani MnSb yapısının indirgenebildiği görülmüştür.
- Cr ve Co elementlerinin birlikte katkılı olduğu Mn_{1,96-x}Cr_{0,05}Co_xSb ($x = 0,05; 0,09; 0,13$) alaşımlarında, X-ışını kırınımı sonuçlarında (Şekil 4.32); Mn₂Sb benzeri ve MnSb kristallenmeleri gözlemlenmiştir. Burada dikkat çekici husus In veya Ga elementlerinin alaşım içerisinde olmamasına rağmen MnSb kristallenmesinin X-ışını deseninde çok düşük bir oranda oluşmasıdır. Co_{0,05} ve Co_{0,09} alaşımlarında, MnSb kristallenmesine ait olan en kuvvetli 29°'deki pik neredeyse yok gibidir. Bununla birlikte Co_{0,13} alaşımında diğer iki alaşıma oranla bu pik oldukça yüksektir ve bu da alaşım içinde MnSb kristallenmesinin arttığına göstergesidir.

- Cr ve Fe elementleri ile katkılanan Mn_2Sb alaşımında ölçülen X-ışını deseninde (Şekil 4.37) 4 farklı kristallenme gerçekleşmektedir. $MnSb$ kristallenmesinin, alaşım içinde az olduğu kendi karakteristik piklerinden belirlenebilmektedir. Diğer iki farklı kristallenme ise manyetik özelliğe sahip değildir.
- Son olarak Co ve Fe katkılı Mn_2Sb alaşımlarında elde edilen X-ışını desenlerinde (Şekil 4.42) Fe oranının Co oranına göre daha fazla olan alaşım hariç diğer iki alaşımda da $MnSb$ kristallenmesi pik şiddetlerinden az olduğu açıkça görülmüştür.

Tüm alaşımların örgü parametreleri FullProf programı ile hesaplanmıştır ve Tablo 4.1’de gösterilen bu a ve c parametreleri c/a şeklinde oranlanarak her bir alaşımın birim hücre hacmindeki değişimlerinin karşılaştırılabilmesi için Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Mn_2Sb (yıldız ile gösterilen) alaşımının hesaplanan c/a oranı 1,602 civarındadır ve bu değerde birim hücre hacmi yaklaşık olarak $108,5 \text{ \AA}^3$ ’dur. Cr katkılanan alaşımda (içi dolu daire) c/a oranı azalmakta buna karşın birim hücre hacmi $109,0 \text{ \AA}^3$ değerine kadar yükselmiştir. Bu alaşıma In elementi eklendiğinde ise (kırmızı içi boş daire) hem c/a oranı azalmakta hem de birim hücre hacmi azalmaktadır. In’lu alaşımda Cr miktarı artırıldığında da ($1 \rightarrow 3$) birim hücre hacmi $108,5 \text{ \AA}^3$ değerinin altına inmektedir. Bu alaşımlarda Cr eklenmesi birim hücrede bir genişlemeye neden olmakla birlikte X-ışını desenlerinde çıkan yüksek orandaki yabancı $MnSb$ kristallenmesi bunun sebeplerinden biri olabilir. In elementi eklendiğinde ise daha düşük bir $MnSb$ kristallenmesi ile birim hücrenin hacmi daralmakta ve Cr miktarının artırılması ile giderek azalmaktadır. Bu durum, tetragonal bir yapıya sahip olan bu alaşım için Mn(I)-Mn(II)-Mn(I) üç katlı kristal yapısında manyetik momentlerin birbiri ile olan etkileşmelerini arttırmaktadır ve bu da birinci derece AF-FI faz geçişine neden olmaktadır. $Mn_{2-x}Cr_xSb$ alaşımında Ga eklenen durum için ise (mavi içi boş daire) c/a oranı Cr artışı ile 1,604’ten 1,600 değerine inmektedir. In’lu alaşımlarda gözlemlenen ani c/a oranı azalması bu alaşımlarda daha az bir değişime uğramıştır. Birim hücre hacmi ise $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$ ’nun değerine göre bir miktar azalmaktadır. Co katkılı Mn_2Sb alaşımında Co elementinin eklenmesi (düz içi dolu üçgen) ile c/a oranı 1,575 değerine kadar hızlı bir düşüş gerçekleştirmekte ve buna bağlı olarak birim hücre hacmi $108,5$ ’tan $107,25 \text{ \AA}^3$ seviyelerine kadar azalmaktadır. In katkılı alaşımında hem c/a hem de birim hücre hacmi artmaktadır. Ga’lu alaşımlarında ise $Co_{1,82}$ için elde edilen c/a oranı yüksek olmasına rağmen birim hücre hacmi azalmıştır. Buna karşın $Co_{0,20}$ alaşımı daha düşük bir c/a oranına ve daha yüksek bir birim hücre hacmine sahiptir. Fe katkılanan Mn_2Sb alaşımı ve In katkılanmış durumu için (ters içi dolu üçgen) Fe katkılanması ile azalan c/a ve birim hücre hacmi In eklenmesi ile c/a oranını 1,61 seviyesine kadar arttırmaktadır. Cr ve Fe elementleri Mn_2Sb alaşımında birlikte kullanıldığında (kırmızı ve siyah şeride sahip kare) c/a oranları Fe’in 0,02 ve 0,04 değerleri için büyük bir değişim yapmamaktadır. Birim hücre hacminde ise 0,02 oranındaki Fe içeren alaşımda bir miktar artma olsa da büyük bir değişim olmamasından ötürü hata sınırları içinde olacaktır. Cr ve Co elementleri birlikte kullanıldığında ise (mavi ve siyah şeride sahip kare) Co elementinin etkisi ile alaşımların c/a oranları 1,59

değerine ani bir düşüş göstermiştir. Co ve Fe elementlerinin kullanılması sonucuda 1,59 seviyelerine düşen c/a oranları Fe etkisi ile de birim hücre hacminde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 5.1. Mn₂Sb bazlı alaşımlar için elde edilen örgü parametrelerinin birbirine oranlarına karşı çizilen birim hücre hacim grafiği

Burada elde edilen sonuçlarda Mn₂Sb alaşımı:

- In ve Ga elementi, Cr elementi ile birlikte katkılındıklarında alaşım içindeki yabancı kristallenmeleri (özellikle manyetik özellik gösterenleri) minimuma indirgeyebilmektedir.
- Bu iki elementin dışında ayrıca Mn₂Sb'a Cr-Co ve/veya Cr-Fe elementlerinin belirli oranlarda eklenmesi ile bu yabancı kristallenme azaltılabilmektedir.
- Cr elementinin eklenmesi tetragonal yapının c parametresini azaltmaktadır dolayısıyla c/a oranı azalmaktadır. Alaşıma In elementinin eklenmesi ve Cr miktarının artırılması ile bu orandaki azalma devam etmektedir.

- Co elementinin alaşıma eklenmesi ile c/a oranında hızlı bir düşüş gerçekleşmektedir.
- Ga elementi hem Cr hem de Co içeren alaşımlarda birim hücre hacmini, In elementine göre daha az değiştirmektedir. Bundan ötürüde Ga elementinin buradaki görevi yabancı ferromanyetik MnSb kristallenmesini azaltıcı bir etki sağlamaktadır.
- Genel olarak tüm elementlerin eklenmesi ile azalan c/a ve birim hücre hacmi gözlenmektedir. Bunun yanında dikkat çekici sonuçlardan birisi de Co elementinin alaşıma eklenmesi ile c/a oranında çok büyük bir düşme, Fe elementinin eklenmesi ile de birim hücre hacminde ani bir azalma görülmüştür.

5.2. Manyetik Karakterizasyon

Alaşımların manyetik karakterizasyonları iki farklı manyetik alan (0,005 T ve 5 T) için sıcaklık bağlı mıknatıslanma ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunun yanında birinci derece AF-FI faz geçiş bölgelerinde 5 K sıcaklık aralıkları ile manyetik alan bağlı mıknatıslanma eğrileri ölçülmüştür.

5.2.1. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma

Mn₂Sb yapısına eklenen elementlerden elde edilen sonuçlarda,

- Cr, Co ve Fe elementlerinin katılması ile alaşımlarda birinci derece AF-FI faz geçişi gerçekleşmektedir. Üç alaşımda da X-ışını desenlerinde görülen yabancı ferromanyetik kristallenme AF bölgesinde açıkça görülmektedir.
- In ve Ga elementleri katılan Cr, Co ve Fe (sadece In katılı) alaşımlarında;
 - Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb alaşımında In eklenmesi ile bu yabancı kristallenmeden kaynaklı ferromanyetik yapı oldukça azalmıştır. Bunun yanında Cr elementinin alaşım içersindeki oranının artırılması ile ferromanyetiklik minimum duruma inmektedir. Yani Mn-Sb arasındaki etkileşmeyi azaltarak MnSb kristallenmesini engellemektedir. Cr elementinin artması ile birinci derece AF-FI faz geçişi oda sıcaklığına doğru kaymaktadır. Ga elementinin eklenmesi ile In elementine göre daha iyi bir şekilde ferromanyetikliği azaltmıştır. Yine benzer biçimde artırılan Cr miktarı ile faz geçişi oda sıcaklığı civarına kaymıştır.
 - Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb alaşımında gözlemlenen birinci derece AF-FI faz geçişinin yanında manyetik-cam özelliği gözlemlenmiştir. Bu alaşımda In katıldığı takdirde tamamen manyetik-cam özelliği göstermiştir. Burada faz geçişi sadece ZFC protokolünde 7 K sıcaklıktan başlayarak görülmüştür. Ga elementinin eklenmesi ile faz geçişlerinde gözlemlenen yabancı kristallenme MnSb yapısının daha da kuvvetlendiği görülmüştür.

- »» $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$ alaşımında ise In katkılanması sonucu birinci derece AF-FI faz geçişi gerçekleşmemektedir. Bunun yerine bir FI durum oluşmaktadır.
- Mn_2Sb alaşımına katkılanan Cr-Co, Cr-Fe, Co-Fe element çiftlerinden elde edilen sonuçlarda;
 - »» Cr ve Co eklenen alaşımda In veya Ga elementi eklenmesine gerek kalmadan yabancı MnSb kristallenmesi minimum seviyeye indirilmiştir. Burada Cr miktarı 0,05, 0,09 ve 0,13 oranlarında uygulanmıştır ve Cr artırılması ile 0,09 Cr içeren alaşımda oda sıcaklığı civarında daha önceki alaşımlara göre daha dar bir aralıkta gerçekleşen faz geçişi elde edilmiştir. 0,13 Cr içeren alaşımda ise gerileyen bir faz geçiş sıcaklığı ile yüksek miktarda MnSb kristallenmesinden kaynaklı ferromanyetiklik elde edilmiştir.
 - »» Cr-Fe eklenen alaşımda da Fe oranına bağlı olarak yapılan alaşımların ölçümlerinde 0,02 Fe oranında yüksek oranda yabancı kristallenme MnSb gözlemlenmiş, 0,04 oranında ise daha düşük bir MnSb yapısı elde edilmiştir. Bununla birlikte miktatsızlanma oranlarında bir düşüş görülmüştür ve alaşımın termal histerezisinde bir artış elde edilmiştir.
 - »» Co ve Fe katkılanan alaşımlarda herhangi bir faz geçişi olmamakla birlikte eklenen elementlerin yüksek miktatsızlanma özelliğinden ötürü Mn_2Sb alaşımına göre daha yüksek bir FI durum elde edilmiştir. Spin-yeniden yönelim sıcaklıklarında ise oda sıcaklığına doğru bir kayma mevcuttur.

5 mT manyetik alan altında ölçülen sıcaklık bağlı ölçümlerde elde edilen sonuçlarda;

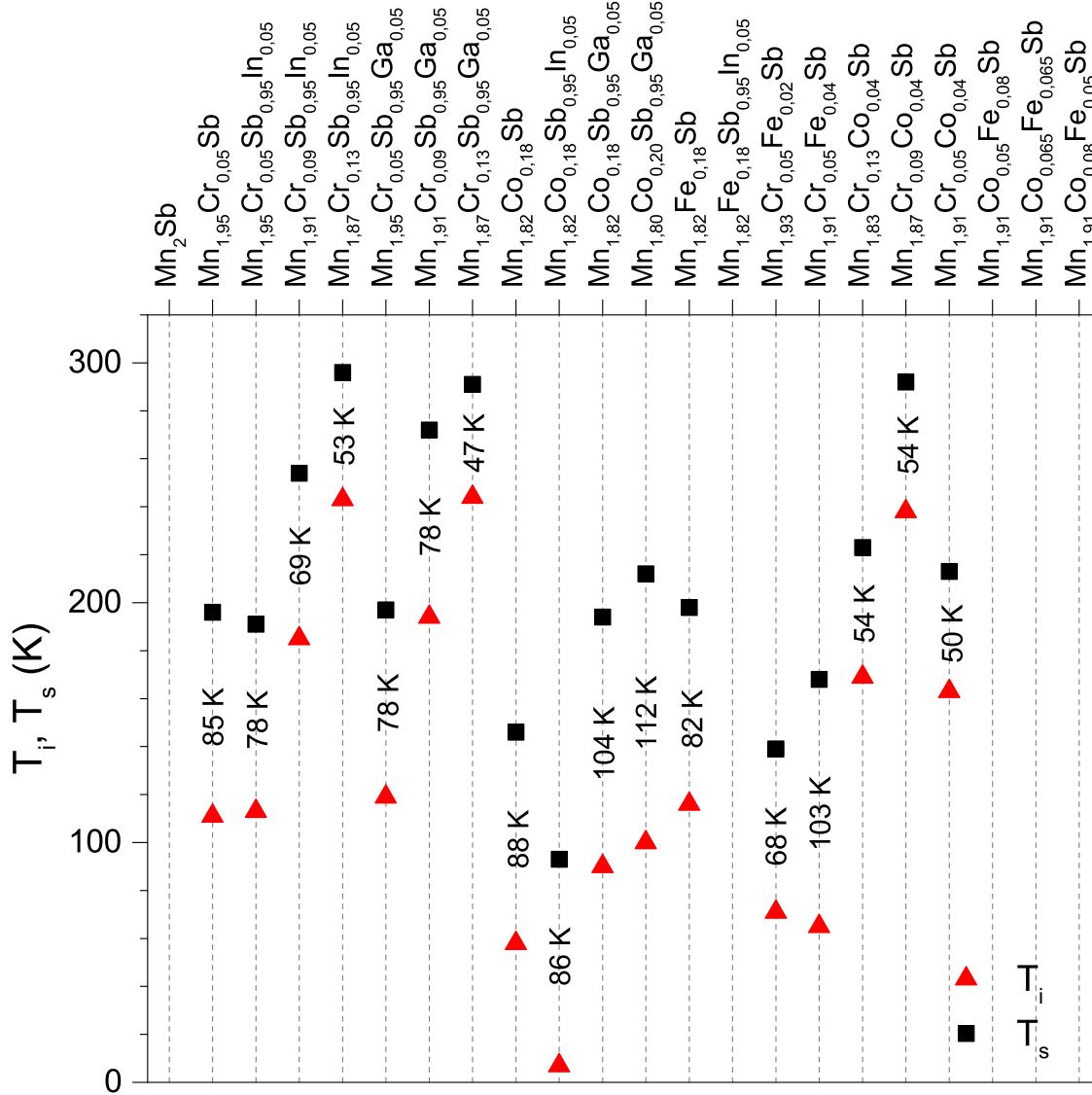
- Mn_2Sb , $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ ve $Mn_{2-x-y}Co_xSb_ySb$ alaşımlarında birinci derece AF-FI faz geçişi gözlemlenmemiştir. Bu alaşımlarda dikkat çekici husus temel alaşım olan Mn_2Sb 'da gözlemlenen spin-yeniden yönelim sıcaklığıdır. Bu sıcaklık bir pik halinde belirli bir sıcaklıkta tüm alaşımlarda gözlemlenmiştir.
- Kristal yapılarında gözlemlenen yabancı ferromanyetik kristallenme olan MnSb bir çok numunede düşük sıcaklıklarda ZFC ve FC arasında yarılmalara neden olmaktadır.
- Birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren alaşımlarda bu faz geçişi örgü parametrelerindeki değişimden dolayı meydana gelmektedir.
- Özellikle, Co katkılı alaşımlarda ($Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ ve $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}Ga_{0,05}$) ZFC protokolünde birinci derece faz geçişinin tamamlandığı sıcaklıkta Hopkinson piki daha net bir biçimde görülmektedir.

Düşük manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinden elde edilen manyetik özelliklere bağlı olarak 5 T manyetik alan altındaki ölçümlerde;

- Tüm alaşımlarda kuvvetli manyetik alana bağlı olarak birinci derece AF-FI faz geçişlerinde bir miktar sıcaklık düşmesi gerçekleşmiştir. Faz geçişine sahip alaşımların $M(T)$ eğrileri, Mn_2Sb alaşımına ait eğrinin altında olacak şekilde bir zarf görünümünde davranış sergilemişlerdir.
- $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ ve In katkılı $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb$ alaşımlarında gözlemlenen kinetik-kilitlenme durumları hariç faz geçişine sahip tüm alaşımlarda oldukça düşük bir termal histerezise rastlanmıştır.
- X-ışını ölçümlerinde gözlemlenen yabancı ferromanyetik $MnSb$ etkisi yüksek manyetik alan altında, faz geçişine sahip alaşımlar için AF bölgesinde rahatlıkla gözlemlenerek Guillaud (1943)'un tezinde önerildiği gibi mıknatıslanma değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen değerler alaşımın toplam kütlelerinden çıkarılarak doyum mıknatıslanması değerleri belirlenmiştir. Böylelikle temel olarak elde edilebilecek Mn_2Sb benzeri tetragonal yapının AF-FI faz geçişinde elde edilebilecek mıknatıslanma değeri bulunmuştur.

Şekil 5.2'de tüm alaşımlar için elde edilen birinci derece AF-FI faz geçişlerinin başlangıç (T_i) ve bitiş (T_s) sıcaklıkları grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu gösterimde, kırmızı üçgen ile gösterilen noktalar T_i sıcaklıklarını, siyah kare ile gösterilen noktalar T_s sıcaklıklarını sembolize etmektedir. Cr elementinin In ve Ga ile birlikte kullanıldığı alaşımlarda faz geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığına doğru kaymaktadır. Co tek başına kullanıldığı alaşımlarda faz geçişi 200 K'nin altında gerçekleşmekte bununla birlikte Cr ve Co elementlerinin birlikte kullanımında faz geçişi Cr elementinin etkisi ile oda sıcaklığına kaymaktadır. Oda sıcaklığı civarında elde edilen faz geçişleri incelendiğinde ise T_f-T_i arasındaki sıcaklık aralığıdır. Bu sıcaklık aralığında alaşım AF'ten FI'e geçişi gerçekleştirmekte ve burada manyetik entropide bir artış görülmektedir. Cr ile In ve Ga ayrıca Cr ile Co elementlerinin eklendiği alaşımlarda bu aralık giderek daralmaktadır.

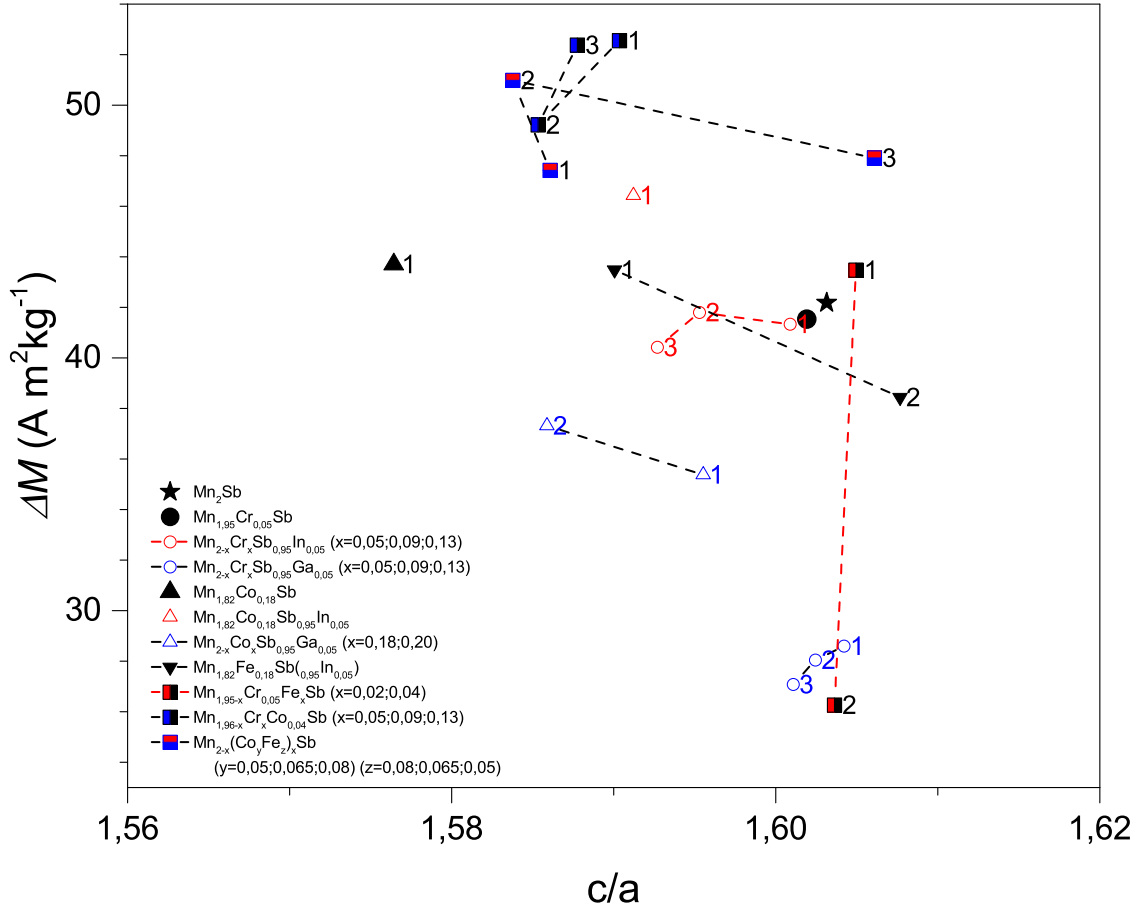
Şekil 5.3'te tüm alaşımlara ait maksimum mıknatıslanma değerleri hesaplanan c/a oranına göre sunulmuştur. Bu mıknatıslanma değerlerinin hesabında ilk olarak alaşım içerisindeki $MnSb$ miktarı belirlenerek sadece Mn_2Sb kristallenmesine benzeyen ve alaşımda baskın olan kristal yapı tetragonal yapının alaşıma sağlamış olduğu mıknatıslanma değerleri elde edilmiştir. Bu değerler daha sonrasında karşılaştırma yapmak için 7 K sıcaklığa kadar ekstrapole edilmiştir. Bu ekstrapole birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren alaşımlarda AF şekilde dizilen manyetik momentlerin FI şekilde dizildiğinde elde edilmesi gereken mıknatıslanmayı göstermektedir. Özellikle $Mn_{1,82}Co_{0,18}Sb_{0,95}In_{0,05}$ ile Cr-Co ve Co-Fe ikili elementlerinin katkılı olduğu Mn_2Sb alaşımları, temel alaşım olan Mn_2Sb alaşımdan daha yüksek bir mıknatıslanma sağlayabilmektedir.



Şekil 5.2. Mn₂Sb bazlı alaşımlar birinci derece AF-FI faz geçişlerinin başlangıç (T_i) ve bitiş (T_f) sıcaklıklarının gösterimi

5.2.2. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma

Birinci derece AF-FI faz geçişine sahip alaşımlarda faz geçiş sıcaklığı bölgesinde 5 K sıcaklık aralığı ile $M(H)$ eğrileri ölçülmüştür. Bu eğrilerde alaşım AF durumunda iken ölçülen eğrilerde belirli bir mıknatıslanma değeri ile başlama durumları gözlemlenmiş ve bu durum yapısal ve $M(T)$ ölçümlerinde de gözlemlenen yabancı ferromanyetik kristallenme MnSb'nun etkisi olduğu belirlenmiştir. Ölçülen bu eğrilerden faz geçişi gösteren alaşımlar için entropi değişimleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.3. Mn_2Sb bazlı alaşımlar için elde edilen mıknatıslanma değerine karşı çizilen c/a oranı

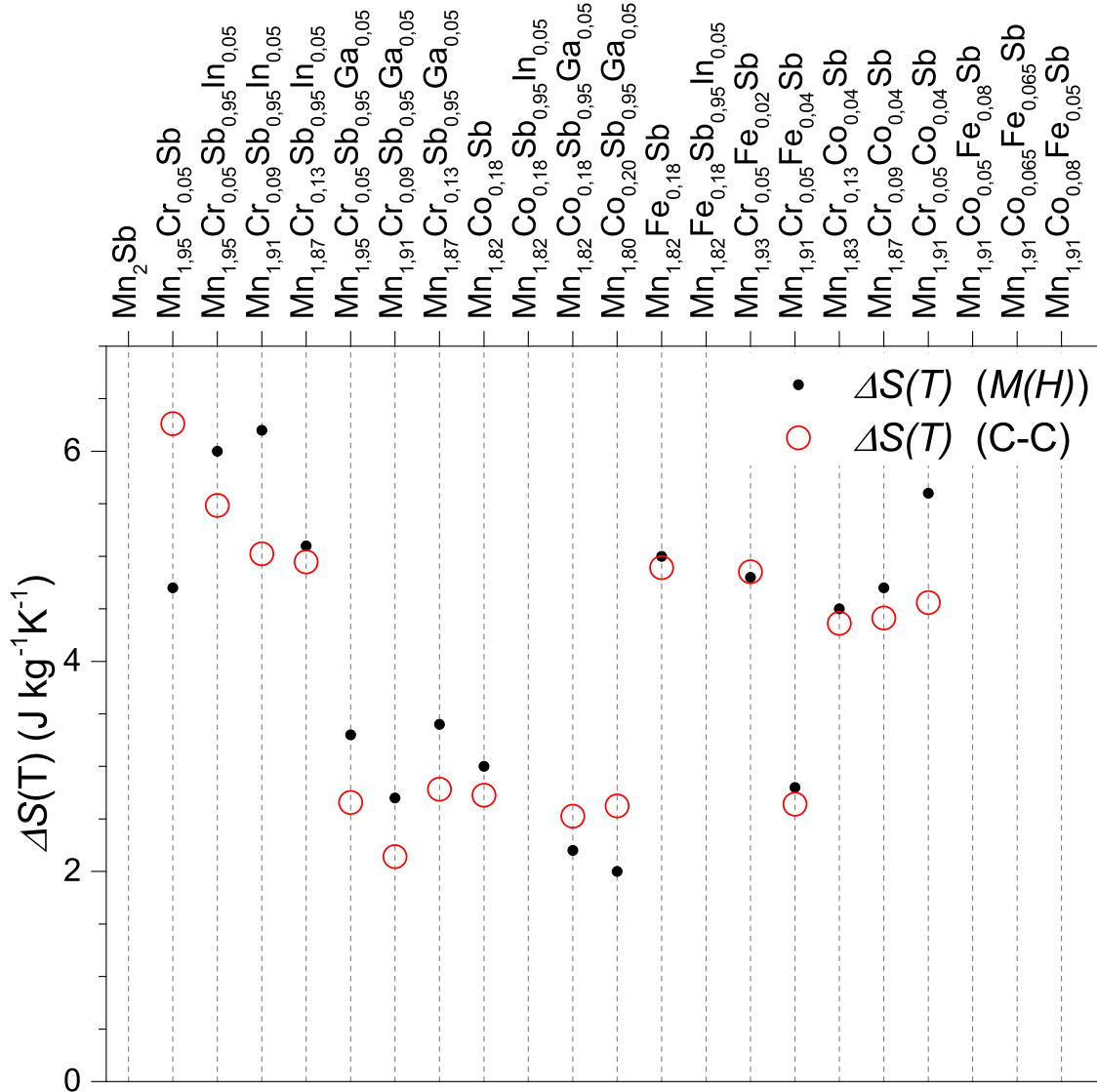
5.3. Manyetokalorik Etki

Adyabatik sıcaklık değişimi ölçümleri tüm alaşımlarda gerçekleştirilmemiştir. Özellikle oda sıcaklığı civarında bir manyetik entropi değişimi gösteren alaşımlarda bu ölçüm gerçekleştirilmiştir. Burada bölüm 2’de kısım 2.7.’de anlatıldığı gibi hem dolaylı hem de direk ölçümler şeklinde MKE’leri belirlenmiştir.

5.3.1. Entropi değişimi

Alaşımlarda $M(H)$ eğrileri üzerinden hesaplanan entropi değişimleri, denklem 2.26 ile gösterilen Clasius-Clapeyron denklemi ile bir yaklaşım olarak hesaplanmıştır. Bu denklem ile hesaplanan toplam entropi değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Bu denklem 2.26’da verilen Clasius-Clapeyron denkleminde dT_t/dH geçiş sıcaklığındaki değişimin uygulanan alana oranını; ΔM seçilen bir T_t sıcaklığındaki düşük ve yüksek mıknatıslanma değerleri arasındaki farkı ve ΔS_t faz geçişindeki toplam entropiyi göstermektedir. Tablo 4.1’de hesaplanan değerler daha önce $M(H)$ eğrileri

üzerinden hesaplanan değerler ile bir miktar farklılık göstermektedir. Bu durum faz geçişinin gerçekleştiği bölgedeki eğrilerin genişliğine bağlı olarak tam anlamıyla belirlenememesinden ötürü farklı çıkmaktadır. Bu değerlerin yakın olması, $M(H)$ eğrilerinden elde edilen ve bu denklem yardımıyla elde edilen değerler arasında yakın bir ilişki olduğunu göstermektedir. Buna dair hesaplanan değerler Şekil 5.4’de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Mn₂Sb bazlı alaşımlar için faz geçiş bölgesinde elde edilen entropi değişimlerinin $M(H)$ eğrilerinden (siyah nokta) hesaplanması ve Claius-Clapeyron denklemi ile hesaplanmış değerlerinin karşılaştırılması

Faz geçişi gösteren alaşımlarda, hesaplanan entropi değişimleri yardımıyla alaşımların görece soğutma güçleri hesaplanmıştır ve Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Burada

1-5 T manyetik alanları altında hesaplanan RCP değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. $Mn_{1,95}Cr_{0,05}Sb$, $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ ve $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ alaşımlarında RCP değerleri giderek azalmaktadır. Cr eklenen Mn_2Sb 'da elde edilen $170 J kg^{-1}$ değere sahipken In eklenmesi ile $150 J kg^{-1}$ ve Cr elementinin artırılması ile $110 J kg^{-1}$ değerine kadar azalmaktadır. Cr elementinin eklenmesi ve Ga elementinin eklenmesi, alaşım içindeki $MnSb$ kristallenmesini indirgemesi nedeniyle benzer bir sonuç elde edilmiştir. Diğer alaşımlarda elde edilen RCP değerlerinde, entropi değişimlerinin geniş bir sıcaklık aralığında olmasından kaynaklı yüksek değerler elde edilmiştir. Bu geniş sıcaklık aralığı, manyetik soğutma için oda sıcaklığı civarında elde edilmesi istenen malzeme için çok ideal değildir. Bu açıdan sıcaklık aralığı dar olan yüksek entropi değişimi gerçekleştiren alaşımlar gereklidir.

5.3.2. Adyabatik sıcaklık değişimi

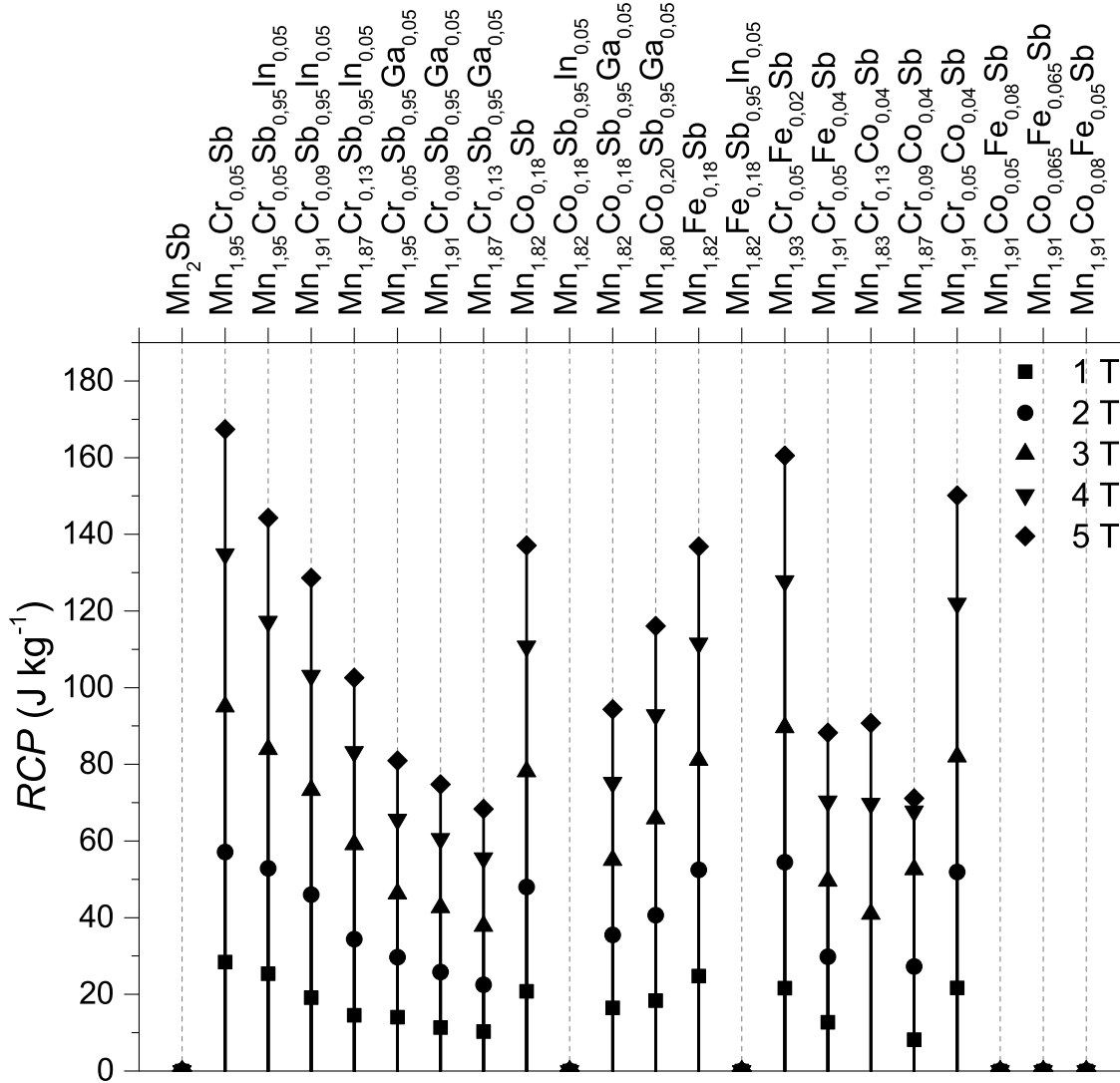
Entropileri belirlenen alaşımlar içinde birinci derece AF-FI faz geçişi gösteren alaşımlardan, faz geçiş bölgesindeki manyetik davranışlarına göre bazı alaşımların adyabatik sıcaklık değişimleri ölçülmüştür. Bu alaşımlar birinci derece AF-FI faz geçişlerinin dar bir aralıkta olmasına, yabancı kristallenmelerinin az olmasına ve oda sıcaklığı civarında gerçekleşmesine bağlı olarak seçilmişlerdir:

- $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}In_{0,05}$ ($x = 0,05; 0,09; 0,13$)
- $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0,95}Ga_{0,05}$ ($x = 0,05; 0,09; 0,13$)
- $Mn_{1,87}Cr_{0,09}Co_{0,04}Sb$
- $Mn_{1,82}Fe_{0,18}Sb$

Elde edilen sonuçlarda oda sıcaklığı civarında elde edilen ters MKE değerleri yaklaşık olarak 2 K civarındadır. 4 çevrimli ölçümlerde elde edilen sonuçlarda tersinirlik durumu yani alaşımın manyetik alan arttırıldığında soğuması ve azaltıldığında ısınması için elde edilen değerler oldukça birbirine yakındır. Bu durum manyetik soğutma için yapılan sistemlerde devamlı bir çevrim içinde çalışması gerekliliğinden dolayı oldukça iyi bir sonuçtur.

5.4. Son Değerlendirme

Üretilen Mn_2Sb temelli alaşımlarda Cr ile In veya Ga katkılı alaşımlar ile Cr-Co katkılı alaşımlar oda sıcaklığı civarında birinci derece AF-FI faz geçişi göstermiştir. Bu geçişlerde elde edilen adyabatik sıcaklık değişimleri 2 K'lik soğuma şeklindedir. Bu değişim şu an için mevcut olan gadolinyum katkılı alaşımlardaki değişimden



Şekil 5.5. Mn₂Sb bazlı alaşımlar için entropi değişimlerinden hesaplanan görece soğutma güçleri

düşük olmakla birlikte düşük maliyeti ve tersinir bir çevrim içinde uygulanabilecek bir durum için oldukça idealdir. Temel olarak histerezis kaybı çok düşük olan bu sistemler mıknatıslanma değerlerinin uygun elementler ile artırılması sonucu ideal bir manyetik soğutucu şeklinde görev yapabilirler. Histerezis etkisinin bu alaşımlarda düşük olması, soğutma ve ısıtma çevrimlerinde tersinir durumlar için oldukça iyi sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Bu tez çalışmasında, bu konu ile ilgili olarak şu sonuçlara ulaşılmıştır:

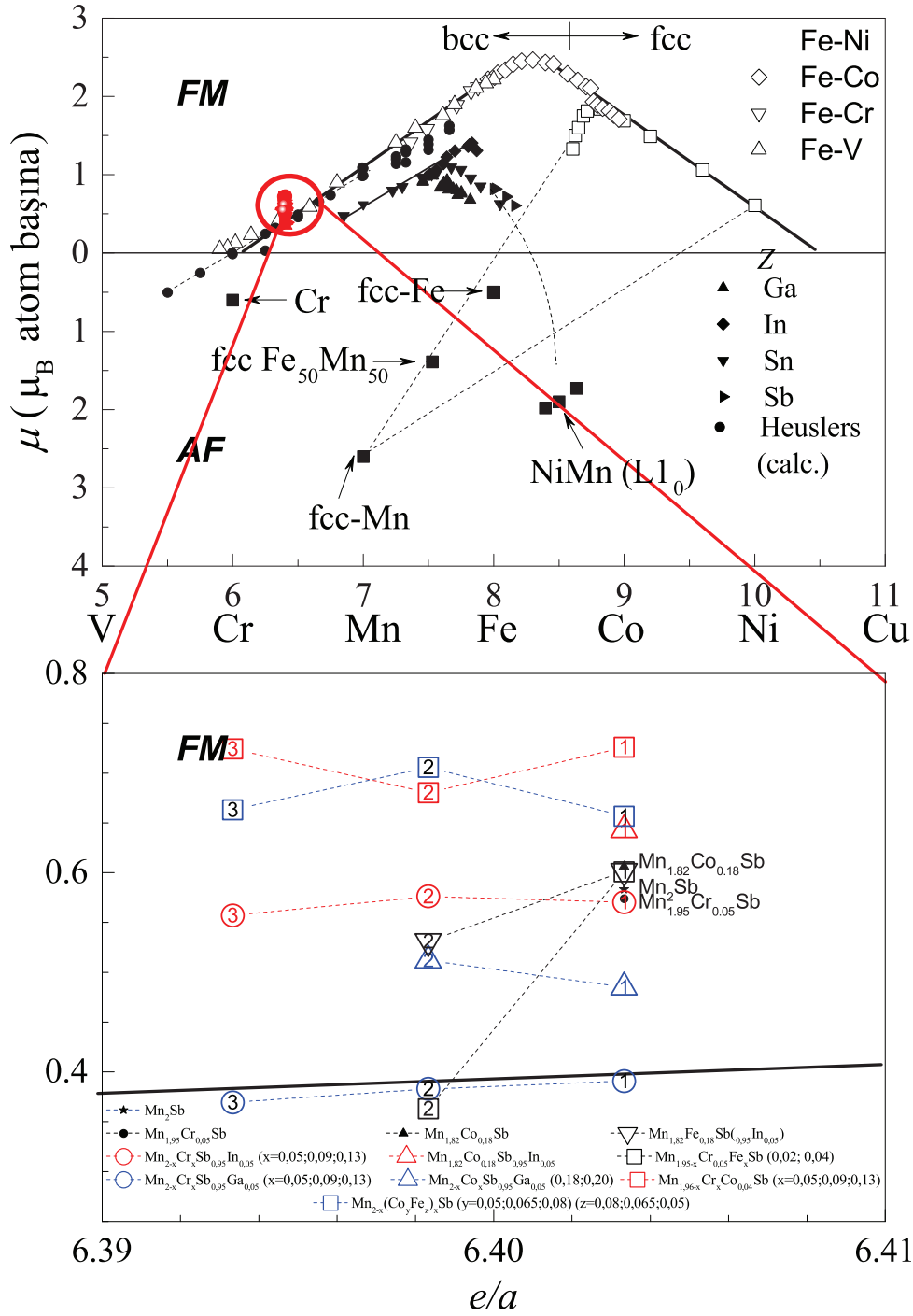
- Üretilen alaşımlar tek bir yapıda kristallenmelidir.
- Toplam entropiyi oluşturan manyetik, örgü ve elektronik entropilerinin üçüde birinci derece AF-FI faz geçişinde rol oynamaktadır.

- Ferrimanyetik özellik gösteren alaşımlar düşük histerezislerinden kaynaklı daha iyi sonuçlar vermektedir.
- Faz geçişinin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi yani dar bir sıcaklık aralığında entropi değişiminin olması alaşımın yüksek sıcaklık değişimleri göstermesini sağlamaktadır.
- Histerezis etkisi bir çevrim içinde çalışan sistemler için manyetik alan uygulanmasında belirgin bir rol oynamaktadır.
- *RCP* değerlerinin yüksek olmasının yanında dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşerek yüksek entropi göstermeleri daha iyi bir değerlendirme parametresi olacaktır.

Şekil 5.6'de geçiş metallerinin ve alaşımlarının manyetik özelliklerinin belirlendikten sonra belli bir uyum içinde olduğunu gösteren Slater-Pauling eğrisi verilmiştir. Bu eğride geçmiş verilerden oluşturulan Bohr manyetonu-elektron konsantrasyonuna karşı grafiksel hale getirilmiş değerler için elde etmiş olduğumuz alaşımlar karşılaştırılmıştır. Görüleceği üzere tez içerisinde üretilen tüm alaşımlar bu eğrinin sol kolu üzerinde bulunmaktadır. Bu durum yapmış olduğumuz alaşımlarda elde etmiş olduğumuz Bohr manyetonu değerlerinin literatürdeki verilerle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Bu tez çalışması sürecinde;

- "The structural, magnetic, and magnetocaloric properties of In-doped $Mn_{2-x}Cr_xSb$ " (Tekgül vd 2015) isimli makale yayınlanmıştır.



Şekil 5.6. Mn_2Sb bazlı alaşımlar için elde edilen elektron konsantrasyonuna karşı çizilen atom başına Bohr manyetonu sayılarını Slater-Pauling eğrisinde gösterimi. Slater-Pauling eğrisi referans Krenke (2007)'den alınarak düzenlenmiştir

6. KAYNAKLAR

- AKSOY, S. 2006. $Gd_5Si_{2-y}Ge_{2-y}Ga_{2y}$ Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Master tezi, Ankara Üniversitesi.
- AKSOY, S. 2010. Magnetic interactions in martensitic Ni – Mn based Heusler systems. Ph.D. thesis, Duisburg-Essen University.
- AUSTIN, A.E. ADELSON, E. and CLOUD, W.H. 1963. Magnetic structures of chromium-modified Mn_2Sb . *Phys. Rev.*, 131:1511–1517.
- BARANOV, N.V., KHRULEV, YU.A., BARTASHEVICH, M.I., GOTO, T., KATORI, H. ARUGA, PERTHOLD, G. HILSCHER and W. 1995. On the nature of the first order magnetic phase transitions in modified $Mn_{2-x}Sb$ compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144:1543–1544. International Conference on Magnetism.
- BARTASHEVICH, M.I., GOTO, T., GAVIKO, N.V. BARANOV and V.S 2004. Volume magnetostriction at the AF – FRI metamagnetic transition in the itinerant-electron system $Mn_{2-x}T_xSb$ ($T = Co, Cr$). *Physica B*, 351:71 – 76.
- BARTASHEVICH, M.I., GOTO, T., TOMITA, T., BARANOV, N.V., ZEMLYANSKI, S.V., MICHOR, G. HILSCHER and H. 2002. AF – FRI metamagnetic transition in itinerant $Mn_{2-x}Co_xSb$ system: high-field and high-pressure effects. *Physica B*, 318:198 – 210.
- BASSO, V., SASSO, C.P., SKOKOV, K.P., GUTFLEISCH, O. and KHOVAYLO, V.V. 2012. Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni – Mn – Ga and Ni – Mn – Co – Sn heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 85.
- BAZAROV, I.P. 1964. Thermodynamics. Pergamon Press, Oxford, New York.
- BELOV, K.P. 1961. Magnetic Transitions. Consultants Bureau, New York.
- BITHER, T.A., WALTER, P.H.L., CLOUD, W.H., BIERSTEDT, T.J. SWOBODA and P.E. 1962. New modified Mn_2Sb compositions showing exchange inversion. *J. Appl. Phys.*, 33:1346–1347.
- BLAAUW, C. LEIPER, G.R. MACKAY and W. 1977. Magnetic structures on $Mn_{2-x}Fe_xSb$. *Physica B+C*, 86:885 – 886.
- BRAWER, S.A. 1984. Theory of relaxation in viscous liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 81:954–975.
- BROWN, G.V. 1976. Magnetic heat pumping near room-temperature. *J. Appl. Phys.*, 47:3673–3680.

- BRÜCK, E. 1976. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D*, 38:R381–R391.
- ÇAKIR, A. ACET, M. and FARLE, M. 2014. Kinetic arrest and exchange bias in L10 Ni-Mn-Ga. *Physica Status Solidi b*, 251.
- CARON, L., MIAO, X.F., KLAASSE, J.C.P, GAMA, S. and BRÜCK, E. 2013. Tuning the giant inverse magnetocaloric effect in $Mn_{2-x}Cr_xSb$ compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 103:–.
- CHADDAH, P. 2006. Studies on magnetic-field-induced first-order transitions. *PRAMANA-J. Phys.*, 67:113–119.
- CHATTOPADHYAY, M.K. ROY, S.B. and CHADDAH, P. 2005. Kinetic arrest of the first-order ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in $Ce(Fe_{0.96}Ru_{0.04})_2$: Formation of a magnetic glass. *Phys. Rev. B*, 72:180401.
- DARNELL, F.J. CLOUD, W.H. and JARRETT, H.S. 1963. X-ray and magnetization studies of Cr modified Mn_2Sb . *Phys. Rev.*, 130:647–655.
- FUNAHASHI, S. 1983. Spin-wave dispersion relations in Mn_2Sb doped with Cr and Fe. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 31:595–596.
- GESHEV, J., POPOV, O., MIKHOV, M., LL, J.L. SANCHEZ, LECCABUE, N. SUAREZ and F. 1992. The hopkinson effect in a $BaFe_{12}O_{19}$ fine particle system: demagnetization field effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 117:190 – 194.
- GUILLAUD, C. 1943. Ferromagnetisme des alliages binaires de manganese. PhD thesis, Strasbourg University.
- HEER, J.G. DAUNT and C.V. 1976. Addendum: Heat flow in metals below 1° K and a new method for magnetic cooling. *Phys. Rev.*, 76:985–986.
- ITO, T., KANOMATA, T., MORI, S., HASEBE, Y., ISHIGAKI, H., ABE, S., YOSHIDA, H. and KANEKO, T. 1993. Spin reorientation of $Mn_{2-x}Fe_xSb$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32:275–277.
- ITO, W., ITO, K., UMETSU, R.Y., KAINUMA, R., KOYAMA, K., WATANABE, K., FUJITA, A., OIKAWA, K., ISHIDA, K. and KANOMATA, T. 2008. Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 92:–.
- KANOMATA, T., HASEBE, Y., KANEKO, T., NAKAGAWA, S. ABE and Y. 1992. Field-induced transitions in intermetallic compounds $Mn_{2-x}Co_xSb$ ($x=0.15$). *Physica B: Condensed Matter*, 177:119 – 122.

- KARSLI, S. SARAÇ, H. GÜLLÜCE and H. 2012. Isıtma ve soğutma sistemlerinde enerji maliyetlerinin karşılaştırılması.
- KITTEL, C. 1958. Elementary Statistical Physics. Wiley, New York.
- KRENKE, THORSTEN 2007. Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In- und Ni-Mn-Sn-Heusler-Legierungen. Ph.d. thesis, Duisburg-Essen University.
- KRENKE, T., AKSOY, S., DUMAN, E., ACET, M., MOYA, X., MANÓSA, L. and PLANES, A. 2010. Hysteresis effects in the magnetic-field-induced reverse martensitic transition in magnetic shape-memory alloys. *J. Appl. Phys.*, 108.
- KUSHWAHA, P. CHADDAH, R RAWAT and P 2008. Metastability in the ferrimagnetic-antiferromagnetic phase transition in Co substituted Mn_2Sb . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:022204.
- LAKHANI, A., KUSHWAHA, P., CHADDAH, R. RAWAT and P. 2009. Magnetic force microscopic study of the magnetic field induced antiferro to ferrimagnetic transition in $Mn_{1.85}Co_{0.15}Sb$. *Applied Surface Science*, 256:404–406.
- LANDAU, D.P. and LIFSHITZ, E.M. 1958. Statistical Physics. Pergamon, New York.
- LIU, J., GOTTSCHALL, T., SKOKOV, K.P., MOORE, J.D. and GUTFLEISCH, O. 2012. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials*, 11:620–626.
- LUO, H.Z., ZHANG, H.W., ZHU, Z.Y., MA, L., XU, S.F., WU, G.H., ZHU, X.X., JIANG, C.B. and XU, H.B. 2008. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) heusler alloys: A first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 103.
- MYDOSH, J.A. 1992. Spin Glasses. Taylor & Francis, London.
- NOWOTNY, F. HALLA and H. 1936. Röntgenographische untersuchungen im system Mn – As. *Z. Phys. Chem. B*, 34:141.
- PECHARSKY, V.K. and GSCHNEIDNER, K.A. 2001. Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials. *J. Appl. Phys.*, 90:4614–4622.
- PECHARSKY, V.K., GSCHNEIDER, K.A., PECHARSKY, A.O. and TISHIN, A.M. 2001. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Phys. Rev. B*, 64:144406.
- PEREKOS, A.E., CHERNENKO, V.A., BUNYAEV, S.A., ZALUTSKIY, V.P., RUZHITSKAYA, T.V., KAKAZEI, O.F. BOITSOV and G.N. 2012. Structure and magnetic properties of highly dispersed Ni – Mn – Ga powders prepared by spark-erosion. *J. Appl. Phys.*, 112:093909.

- ROY, S.B. and CHATTOPADHYAY, M.K. 2009. Contrasting the magnetic response between a magnetic glass and a reentrant spin glass. *Phys. Rev. B*, 79:052407.
- ROY, S.B., PERKINS, G.K., CHATTOPADHYAY, M.K., NIGAM, A.K., SOKHEY, K.J.S., CHADDAH, P., CAPLIN, A.D. and COHEN, L.F. 2004. First order magnetic transition in doped CeFe_2 alloys: Phase coexistence and metastability. *Phys. Rev. Lett.*, 92:147203.
- RYZHKOVSKII, V.M., VIRCHENKO, V.A., DYMONT, V.P. and EROFEENKO, Z.I. 1996. Mössbauer study of $\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Sb}$ alloy with Cu_2Sb -type structure. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 158:K27.
- SCHEIBEL, F., GOTTSCHALL, T., SKOKOV, K., GUTFLEISCH, O., GHORBANI-ZAVAREH, M., SKOURSKI, Y., WOSNITZA, J., ÇAKIR, Ö., FARLE, M. and ACET, M. 2015. Dependence of the inverse magnetocaloric effect on the field-change rate in mn_3gac and its relationship to the kinetics of the phase transition. *Journal of Applied Physics*, 117:–.
- SWALIN, R.A. 1962. *Thermodynamics of Solids*. Wiley, New York.
- SWOBODA, T.J., CLOUD, W.H., BITHER, T.A., SADLER, M.S. and JARRETT, H.S. 1960. Evidence for an antiferromagnetic-ferrimagnetic transition in Cr-modified Mn_2Sb . *Phys. Rev. Lett.*, 4:509.
- TEGUS, O., BRÜCK, E., ZHANG, L., DAGULA, BUSCHOW, K.H.J. and DE BOER, F.R. 2002. Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects. *Phys. B*, 319:174–192.
- TEKGÜL, A., ÇAKIR, Ö., ACET, M., FARLE, M. and ÜNAL, N. 2015. The structural, magnetic, and magnetocaloric properties of In- doped $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. *Journal of Applied Physics*, 118:–.
- TISHIN, A.M. 1990. Magnetocaloric effect in strong magnetic-fields. *Cryogenics*, 30:127–136.
- TITOV, I., ACET, M., FARLE, M., GONZALEZ-ALONSO, D., MANÓSA, L., PLANES, A. and KRENKE, T. 2012. Hysteresis effects in the inverse magnetocaloric effect in martensitic Ni – Mn – In and Ni – Mn – Sn. *J. Appl. Phys.*, 112.
- VONSOVSKII, S.V. 1974. *Magnetism*. Israel Program Sci. Translations, Jerusalem.
- WADA, H. TANIGUCHI, K. and TANABE, Y. 2002. Extremely large magnetic entropy change of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ near room temperature. *Mater. Trans.*, 43:73–77.
- WADA, H. and TANABE, Y. 2001. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3302–3304.

WARBURG, E. 1881. Magnetische untersuchungen. *Ann. Phys. Leipzig*, 13.

WIJNGAARD, J.H. HAAS, C. and DE GROOT, R.A. 1992. Ferrimagnetic-antiferromagnetic phase transition in $Mn_{2-x}Cr_xSb$: Electronic structure and electrical and magnetic properties. *Phys. Rev. B*, 45:5395–5405.

WILKINSON, M.K. GINGRICH, N.S. and SHULL, C.G. 1957. The magnetic structure of Mn_2Sb . *J. Phys. Chem. Solids*, 2:289 – 300.

ZHANG, Y.Q. and ZHANG, Z.D. 2004. Giant magnetoresistance and magnetocaloric effects of the $Mn_{1.82}V_{0.18}Sb$ compound. *J. Alloy. Compd.*, 365:35–38.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad/Name: Atakan TEKGÜL

Doğum tarihi/Birth date: 10.05.1982

Doğum yeri/Birth place: BURSA

Eğitim/Education:

2011-present	Doktora Öğrencisi, Fizik Bölümü Akdeniz Üniversitesi Antalya/Türkiye	Ph.D. candidate, Department of Physics Akdeniz University Antalya/Turkey
2010-2011	Doktora Öğrencisi, Fizik Bölümü Uludağ Üniversitesi Bursa/Türkiye	Ph.D. candidate, Department of Physics Uludag University Bursa/Turkey
2007-2010	Yüksek Lisans Öğrencisi, Fizik Bölümü Uludağ Üniversitesi Bursa/Türkiye Tez ismi: "Co/Cu çok katmanlı nanoyapılar üzerine Fe içeriğinin etkisi"	M.Sc. candidate, Department of Physics Uludag University Bursa/Turkey Thesis Title: "The effect of Fe content on Co/Cu multilayers"
2003-2007	Lisans Öğrencisi, Fizik Bölümü Uludağ Üniversitesi Bursa/Türkiye	Bachelor of Physics, Department of Physics Uludag University Bursa/Turkey
2000-2003	Lisans Öğrencisi, İktisat Bölümü Balıkesir Üniversitesi Balıkesir/Türkiye	Bachelor of Economics, Department of Economics Balıkesir University Balıkesir/Turkey

1996-1999	Lise Öğrencisi Süleyman Çelebi Lisesi Bursa/Türkiye	High School Süleyman Çelebi High School Bursa/Turkey
-----------	--------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------

Yurtdışı Deneyim:

2012-2013 (10 Ay-10 Month)	ERASMUS Student Exchange Program, Universitat Duisburg-Essen, Thesis
2014-2015 (6 Ay-6 Month)	TUBİTAK 2214a Yurtdışı Doktorasrası Araştırma Programı, Universitat Duisburg-Essen, Thesis

Yayın Listesi/List of Publications

Tekgöl, A., Cakir, O., Acet, M, Farle, M, Unal, N,
The structural, magnetic, and magnetocaloric properties of In-doped $Mn_{2-x}Cr_xSb$,
Journal of Applied Physics, Vol:118, 2015, 153903.

The following publications are not included in this thesis.

Tekgöl, Atakan, Alper, Mürsel, Kockar, Hakan, Hacıismailoglu, Mürside
The effect of ferromagnetic and non-ferromagnetic layer thicknesses on the electrodeposited CoFe/Cu multilayers,
Journal of Materials Science-Materials in Electronics, Vol:26, 2015, 2411-2417.

Ahmetoglu, M, **Tekgul, A**, Alper, M, Kucur, B,
The electrical characterization of electrodeposited Ni thin film on silicon: Schottky Barrier diodes,
Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, Vol:6, 2012, 304-306.

Tekgöl, Atakan, Alper, Mürsel, Kockar, Hakan, Safak, Mürside, Karaagac, Oznur,
The Effect of Fe Content in Electrodeposited CoFe/Cu Multilayers on Structural, Magnetic and Magnetoresistance Characterizations,
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol:10, 2010, 7783-7786.