

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

**Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ  
ve MANYETOKALORİK ETKİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Durmuş Serkan SÜTSEVER**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**EYLÜL 2010**

**NEVŞEHİR**



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

**Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ  
ve MANYETOKALORİK ETKİNİN İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Durmuş Serkan SÜTSEVER**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**EYLÜL 2010**

**NEVŞEHİR**

Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN danışmanlığında **Durmuş Serkan SÜTSEVER** tarafından hazırlanan "**Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> Bileşiğinin Manyetik Özellikleri ve Manyetokalorik Etkinin İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

30/09/2010

**JÜRİ:**

Başkan : Doç. Dr. Haşim YILMAZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 03/11/2010 tarih ve 2010/31-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

03 / 11 / 2010



Doç. Dr. Selçuk KERVAN  
Müdür

**TEŞEKKÜR**

“Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> Bileşiğinin Manyetik Özellikleri ve Manyetokalorik Etkinin İncelenmesi” konulu tez çalışmamın seçiminde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında bana maddi manevi yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN’a teşekkür ederim. Tez çalışmam için gerekli deneysel çalışmalarda ve kaynak araştırması için bana yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Selçuk KERVAN’a ve manyetik ölçümlerin yapılmasındaki yardımlarından dolayı sayın Doç. Dr. Hüseyin SÖZERİ’ye teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam boyunca göstermiş olduğu sabır ve manevi desteklerinden dolayı eşim Elif SÜTSEVER’ e ve çocuklarıma teşekkür ederim.

## **Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ ve MANYETOKALORİK ETKİNİN İNCELENMESİ**

**Durmuş Serkan SÜTSEVER**  
**Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2010**  
**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nazmiye KERVAN**

### **ÖZET**

Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> bileşiğinin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkinin incelenmesi, x-ışını kırınım ve mıknatıslanma ölçümleri ile incelenmiştir. Örnekler arkla-eritme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bileşik, P6/mmm uzay grubundaki hekzagonal Ce<sub>3</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>4</sub>-tipi yapıda kristalize olur. Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> bileşiği  $T_C=301$  K'de ferrimanyetik düzendedir.  $T_{den.}=40$  K'de bir dengelenme sıcaklığı noktası bulunmuştur. Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> bileşiğinin maksimum manyetik entropi değişimi  $|\Delta S_{max}|$ , 0-5 T'lik bir alan değişimi için  $0.306 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  bulunmuştur. Arrott çizimleri, Curie sıcaklığındaki manyetik faz geçişinin ikinci dereceden olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetokalorik etki; manyetik malzemeler; manyetik özellikler.

**MAGNETIC PROPERTIES AND MAGNETOCALORIC EFFECTS OF  
Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> COMPOUND**

**Durmuş Serkan SÜTSEVER**

**Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Science**

**Department of Physics, September 2010**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Nazmiye KERVAN**

**ABSTRACT**

Magnetic properties and magnetocaloric effects of Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> compound were studied by means of x-ray diffraction and magnetization measurements. The sample was prepared by arc-melting. The compound crystallizes in a hexagonal Ce<sub>3</sub>Co<sub>11</sub>B<sub>4</sub>-type structure with *P6/mmm* space group. Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> compound orders ferrimagnetically at  $T_C=301$  K. A compensation point at  $T_{comp.}=40$  K was found. The maximum magnetic entropy change  $|\Delta S_{max}|$  of Ce<sub>2</sub>GdCo<sub>11</sub>B<sub>4</sub> is  $0.306 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  for a field change of 0–5 T. The Arrott plots show that magnetic phase transition at the Curie temperature is second-order.

**Keywords:** Magnetocaloric effect; magnetic materials; magnetic properties

**İÇİNDEKİLER**

KABUL VE ONAY .....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
MANYETİK ÖZELLİKLER.....	3
2.1. Manyetizmanın Türleri.....	3
2.2. Diamanyetizma .....	3
2.3. Paramanyetizma .....	5
2.4. Ferromanyetizma.....	6
2.5. Antiferromanyetizma .....	8
2.6. Ferrimanyetizma .....	9
3. BÖLÜM	
MANYETOKALORİK ETKİ.....	11
3.1. Manyetokalorik Etkinin Tanımı .....	11
3.2. Termodinamik Kavramlar .....	14
3.2.1. İç Enerji.....	14
3.2.2. Entropi.....	15
3.2.3. Isı Kapasitesi .....	15
3.3. Termodinamiğin Yasaları.....	16
3.4. Genel Termodinamik Yaklaşım .....	19
3.5. İkinci Derece Faz Geçişi Teorisine Göre Manyetokalorik Etki.....	25



3.6.	Manyetik Bir Malzeme İçin İstatistiksel ve Ortalama Alan Modeli .....	27
3.7.	Entropi, Entropinin Değişimi ve Manyetokalorik Etki .....	32
3.8.	Mıknatıslanma Ölçümleri ile Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi .....	47
4. BÖLÜM		
DENEYSEL YÖNTEMLER .....		52
4.1.	Örneklerin Elde Edilmesi .....	52
4.2.	X-ışını Toz Kırınımı .....	53
4.2.1.	X-ışını Kırınımı .....	53
4.2.2.	X-ışını Toz Kırınım Analizi .....	53
4.2.3.	X-ışını Toz Kırınım Ölçümleri .....	54
4.3.	Mıknatıslanma Ölçümleri .....	54
5. BÖLÜM		
SONUÇ VE TARTIŞMA .....		56
KAYNAKLAR .....		61
ÖZGEÇMİŞ .....		65

**TABLULAR LİSTESİ**

Tablo 2.1.	Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.....	5
Tablo 2.2.	Bazı paramanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.....	6
Tablo 3.1.	Farklı bileşiklerin manyetokalorik etki değerleri .....	13

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	$Ce_3Co_{11}B_4$ -tipi kristal yapısı .....	2
Şekil 2.1.	Bir diamanyet için $M(H)$ ve $\chi(T)$ eğrileri .....	4
Şekil 2.2.	Paramanyetik bir malzemenin örgü yapısı .....	5
Şekil 2.3.	Paramanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı grafiği .....	5
Şekil 2.4.	Paramanyetik bir malzemedede manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa bağlı grafiği. ....	6
Şekil 2.5.	Ferromanyetik bir malzemenin örgü yapısı.....	6
Şekil 2.6.	Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa bağlı değişimi .....	7
Şekil 2.7.	$T_C$ sıcaklığının altında doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi .....	7
Şekil 2.8.	Ferromanyetik bir katıda doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi.....	7
Şekil 2.9.	Manyetik alanı azalan bir ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma eğrisi (düz çizgi). Histerisis eğrisi (kesikli çizgi) .....	8
Şekil 2.10.	Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin, sıcaklığa bağlı grafiği .....	9
Şekil 2.11.	Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenişi .....	9
Şekil 2.12.	Ferrimanyetik bir malzemenin örgü yapısı.....	9
Şekil 2.13.	Ferrimanyetik bir malzeme için $T_C$ sıcaklığının altındaki doğal mıknatıslanma.....	10
Şekil 2.14.	Ferrimanyetik bir malzeme için mıknatıslanma eğrileri .....	10
Şekil 2.15.	Ferrimanyetik bir malzeme için $1/\chi - T$ grafiği .....	10
Şekil 3.1.	Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi .....	12
Şekil 3.2.	İzotermal süreç ve adyabatik sürecin şematik gösterimi .....	12
Şekil 3.3.	Bir ferromanyetik malzemedede iki farklı $H_1$ ve $H_2$ ( $H_2 > H_1$ ) alanında manyetik entropinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	37
Şekil 3.4.	(a) Isı kapasitesinin (b) Manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	40
Şekil 3.5.	Sıfır ve sıfırdan farklı manyetik alanda basit bir ferromanyetiğin toplam entropisi $S(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı .....	41
Şekil 3.6.	(a) $T/C$ 'nin (b) $\Delta T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.....	43
Şekil 3.7.	EuS için farklı H manyetik alanlarında, manyetik entropi değişimi $\Delta S_M(T)$ ,	

	$H$ )'nin, manyetik entropi $S_M(T,H)$ 'nin ve toplam entropi $S(T,H)$ 'nin sıcaklığa göre değişimi.....	45
Şekil 3.8.	Gd ve ErAl <sub>2</sub> için $\Delta H = 50kOe$ iken manyetik entropi değişimi ve $\Delta S_M(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.....	51
Şekil 3.9.	ErAl <sub>2</sub> ve Gd için $\Delta S_M$ 'de bağıl toplam hatanın sıcaklığa bağlılığı.....	51
Şekil 4.1.	Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını.....	52
Şekil 4.2.	X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı.....	53
Şekil 4.3.	SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre.....	55
Şekil 4.4.	Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID gerilimi - örnek konumu grafiği.....	55
Şekil 5.1.	Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğinin x-ışını toz kırınım analizi.....	56
Şekil 5.2.	Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğine ait 1 T manyetik alan altındaki mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı grafiği.....	57
Şekil 5.3.	Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğinin 4 K'deki dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.....	57
Şekil 5.4.	Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğinin Curie sıcaklığı yakınlarında 5 T manyetik alana kadar mıknatıslanma ölçümleri.....	58
Şekil 5.5.	Çeşitli manyetik alanlarda Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğinin manyetik entropi değişimi.....	59
Şekil 5.6.	Çeşitli sıcaklıklarda Ce <sub>2</sub> GdCo <sub>11</sub> B <sub>4</sub> bileşiğinin Arrott çizimleri.....	59

## 1. BÖLÜM

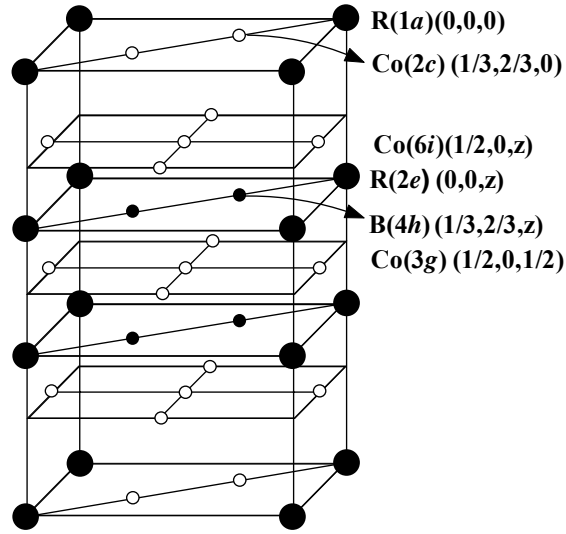
### GİRİŞ

Manyetokalorik etki (MCE), ilk defa Alman bilim adamı Emil WARBURG tarafından 1881 yılında bir demir parçası üzerinde gözlenmiştir [1]. Daha sonra Debye [2] ve Giaque [3] adyabatik demanyatizasyon ile manyetik soğutmanın temel özelliklerini ve nasıl yapılacağını keşfetmişlerdir. Manyetik soğutma sistemi ilk defa 1933 yılında Nobel ödülü sahibi kimyacı William F. Giaque ve meslektaşı D.P. MacDougall tarafından üretilmiş ve bu sistemle 0.25 K değerine ulaşılmıştır [4]. Oda sıcaklığı civarında çalışabilen ilk manyetik soğutucu sistemi 1997 yılında, Iowa State Üniversitesi Ames Laboratuvarında Prof. Karl A. Gschneidner tarafından üretilmiştir [5]. Sistemin ortaya çıkmasından sonra günümüze kadar manyetik soğutma sistemleri ve manyetokalorik etki konusuna olan ilgi hızla artmıştır.

Manyetokalorik etki kısaca, bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla onun sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade eder. Hayatımızın vazgeçilmez parçalarından olan soğutma sistemleri üzerine yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları son yıllarda çok büyük hız kazanmıştır. Bu çalışmalarda en önemli konu verimi artırma çabasıdır. Birçok bilim adamı tarafından yürütülen bu çalışmaların önemli bir kısmı uygun şartlar altında en verimli manyetokalorik etkiyi gösterecek malzemelerin elde edilmesi ve bu sayede manyetokalorik etki prensibiyle çalışan manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır.

$R$ ; Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy gibi nadir toprak elementi olmak üzere  $R_3Co_{11}B_4$  bileşikleri, uzay grubu  $P6/mmm$  olan hegzagonal  $Ce_3Co_{11}B_4$ -tipi yapıda kristallenirler [6]. Bu bileşikler  $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \infty$ ) ailesindedir.  $R_{n+1}Co_{3n+5}B_{2n}$  bileşiklerinin birim hücreleri, bir tane  $RCO_5$  katmanı ve  $RCO_3B_2$  birim hücresinden oluşan  $n$  tane katmanın c-ekseni boyunca alternatif olarak dizilmesi ile oluşmuştur. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi  $Ce_3Co_{11}B_4$ -tipi yapıda ( $n=2$ ), nadir toprak atomları iki

konumda (1a, 2e), kobalt atomları üç farklı konumda (2c, 3g, 6i), bor atomları ise sadece bir konumda (4h) konumlanmıştır.  $R_3Co_{11}B_4$  bileşikleri hakkında daha önce yapılan araştırmalar,  $Ce_3Co_{11}B_4$  bileşiğinin ferromanyetik,  $Gd_3Co_{11}B_4$  bileşiğinin ferrimanyetik olduğunu göstermiştir [7-10]. Curie sıcaklıkları ( $T_C$ ), sırasıyla  $Ce_3Co_{11}B_4$ 'de 265 K,  $Gd_3Co_{11}B_4$ 'de ise 460 K'dir. Ayrıca  $Gd_3Co_{11}B_4$  bileşiğinin 433 K'de dengelenme sıcaklığı ( $T_{den}$ ) bulunmaktadır.



Şekil 1.1.  $Ce_3Co_{11}B_4$ -tipi kristal yapısı.

Curie sıcaklığı oda sıcaklığı yakınlarında olan nadir toprak elementi içeren intermetalik bileşikler, manyetik soğutucularda kullanılacak manyetik malzemeler olabilirler. Bu tez çalışmasında, manyetik soğutucularda kullanılacak yeni manyetik malzemelerin bulunması amacı ile ferrimanyetik  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin Curie sıcaklığı ( $T_C=301$ ) oda sıcaklığı yakınlarında olduğu için manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkisi incelenmiştir.

## 2. BÖLÜM

### MANYETİK ÖZELLİKLER

#### 2.1. Manyetizmanın Türleri

Evrendeki bütün maddeler farklı manyetik özelliğe sahiptir. Manyetik alan içine konan maddeler mıknatıslanır. Birim hacim başına düşen toplam manyetik moment mıknatıslanma olarak ifade edilebilir. Maddelerin manyetik özellikleri manyetik alınganlık ölçümleri ile incelenir. Manyetik alınganlık ( $\chi$ ), mıknatıslanmanın ( $M$ ) uygulanan manyetik alana ( $H$ ) oranıdır. Manyetik alınganlık boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik alınganlık tayininde kullanılan yöntemler, Gouy terazisi, Faraday yöntemi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemidir. Son iki yöntem mikro ölçek çalışmalar için uygundur. Manyetizma, maddenin atom ve kristal yapılarına bağlıdır. Manyetik özelliklerin büyüklükleri ve sıcaklığa bağımlılıkları farklıdır. Manyetizmanın türleri şunlardır:

- (a) Diamanyetizma
- (b) Paramanyetizma
- (c) Ferromanyetizma
- (d) Antiferromanyetizma
- (e) Ferrimanyetizma

#### 2.2. Diamanyetizma

Diamanyetik bir madde, manyetik alan içinde yavaşça itilir. Bu durum, herhangi bir maddeye manyetik alan uygulanmasının madde içindeki elektronları ivmelendiren bir elektromotor kuvvet oluşmasına (Faraday yasası) neden olmasıyla açıklanabilir [11].

Diamanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahip değildirler. Fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, yörüngedeki elektronlar bu

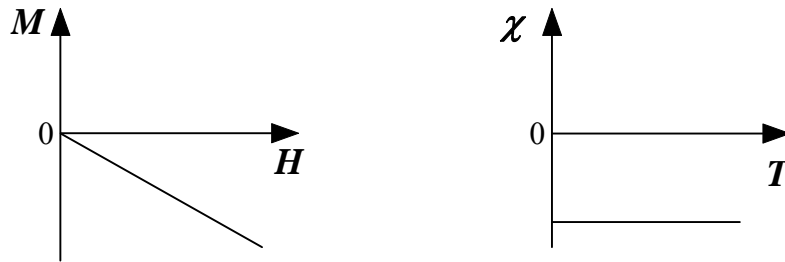
manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar, bir teldeki akım gibi düşünülebilir. Çembersel bir telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline döndürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip manyetik malzemelere “diamanyetik” malzemeler denir.

Diamanyetik madde atomlarının daimi bir manyetik dipol momentleri yoktur. Ancak manyetik olarak etkin olan atomlarda, dış manyetik alan etkisi ile bir manyetik dipol momentini üretmek mümkündür. Bu şekilde üretilen manyetik momentin yönü, kendisini üreten alan ile ters yönde olmaktadır. Çekirdeğin etrafında zıt yönlerde fakat aynı süratle dolanan iki elektronlu klasik atom modelini düşünerek diamanyetizmayı bir ölçüde anlayabiliriz.

Diamanyetik malzemeler için manyetik alınganlık ( $\chi$ ) sıcaklığa çok az bir şekilde bağlıdır ve negatif değerler alır. Birim hacimde  $N$  atom bulunuyorsa,

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu}{H} = -\frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (2.1)$$

şeklinde birim hacim başına diamanyetik alınganlık bulunabilir. İfadede  $r^2$ 'nin beklenen değeri kuantum mekaniğinde  $\langle r^2 \rangle = \int \psi^* r^2 \psi d^3r$  eşitliği ile bulunabilir. Burada  $\psi$  elektrona ait dalga fonksiyonudur. Bir diamanyet için mıknatıslanma-manyetik alan  $M(H)$  ve alınganlık-sıcaklık  $\chi(T)$  eğrileri şekil 2.1'deki gibi olur [11]. Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları tablo 2.1'de görülmektedir [5].



Şekil 2.1. Bir diamanyet için  $M(H)$  ve  $\chi(T)$  eğrileri.

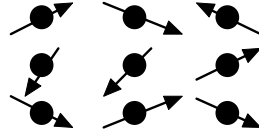


Tablo 2.1. Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.

Diamanyetik Madde	Manyetik Alınganlık
Bizmut	$-1.66 \times 10^{-5}$
Bakır	$-9.8 \times 10^{-6}$
Elmas	$-2.2 \times 10^{-5}$
Altın	$-3.6 \times 10^{-5}$
Kurşun	$-1.7 \times 10^{-5}$
Civa	$-2.9 \times 10^{-5}$
Azot	$-5.0 \times 10^{-9}$
Gümüş	$-2.6 \times 10^{-5}$

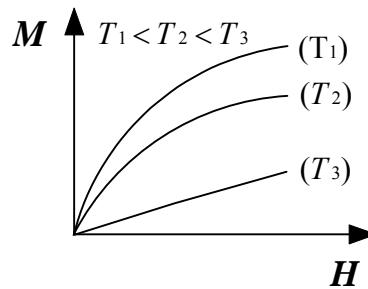
### 2.3. Paramanyetizma

Paramanyetiklerde her bir atom veya iyon net bir manyetik momente sahiptir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bu manyetik momentler dağınık olarak yönelmişlerdir.



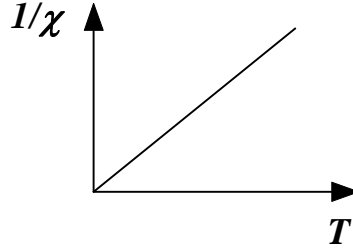
Şekil 2.2. Paramanyetik bir malzemenin örgü yapısı.

Manyetik alan uygulanmasıyla manyetik momentlerin doğrultusu değişir ve alana paralel bir mıknatıslanma oluştuğu görülür. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bu mıknatıslanma miktarı yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Artan sıcaklıkla birlikte alanın mıknatıslanmasındaki değişim daha lineer hale gelir. Mıknatıslanma 0 K'de sonsuz olur ve sıcaklığın artması ile azalır. Paramanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları oda sıcaklığında genelde  $10^{-3}$  ile  $10^{-5}$  arasındadır. Tablo 2.2'de bazı paramanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları verilmiştir [5].



Şekil 2.3. Paramanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi ideal durumlarda manyetik alınganlığın tersi sıcaklıkla birlikte lineer olarak değişir. Bu durum Curie yasası ile ifade edilir [12].



Şekil 2.4. Paramanyetik bir malzemede manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa bağlı grafiği.

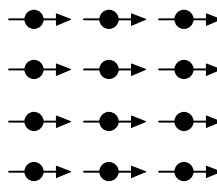
Gerçek malzemelerde, özellikle düşük sıcaklıklarda Curie yasasından sapmalar görülür. Metallerde, iletim elektronları paramanyetik davranışa yol açabilir. Pauli paramanyetizması olarak adlandırılan bu durumda alınganlık hemen hemen sıcaklıktan bağımsızdır [12].

Tablo 2.2. Bazı paramanyetik maddelerin 300 K’deki manyetik alınganlıkları.

Paramanyetik Madde	Manyetik Alınganlık
Alüminyum	$2.3 \times 10^{-5}$
Kalsiyum	$1.9 \times 10^{-6}$
Krom	$2.9 \times 10^{-4}$
Lityum	$2.1 \times 10^{-5}$
Magnezyum	$1.2 \times 10^{-5}$
Oksijen	$2.1 \times 10^{-4}$
Platin	$2.9 \times 10^{-4}$
Tungsten	$6.8 \times 10^{-5}$
Nayobiyum	$2.6 \times 10^{-4}$

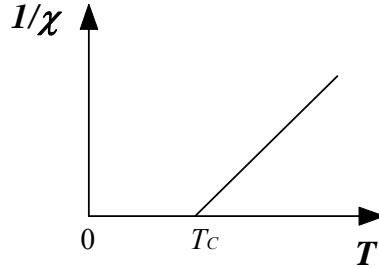
## 2.4. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemelerin alt örgülerinde komşu atomların manyetik momentleri şekil 2.5’deki gibi paralel dizilmişlerdir. Manyetik momentlerin dizilimi uygulanan manyetik alanla aynı yönlüdür.



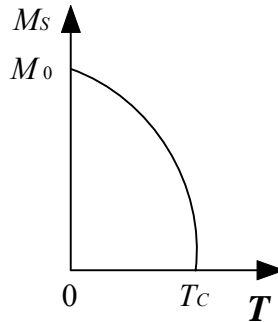
Şekil 2.5. Ferromanyetik bir malzemenin örgü yapısı.

Ferromanyetizma için yüksek sıcaklıkta manyetik alınganlığın tersinin sıcaklığa bağlı değişimi paramanyetikliğe benzer bir özellik taşır. Curie-Weiss yasası olarak adlandırılan bu durum Şekil 2.6’da gösterilmiştir [12].

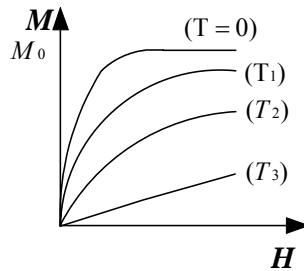


Şekil 2.6. Ferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Paramanyetik malzemelerde 0 K sıcaklığında manyetik alınganlık sonsuz iken ferromanyetik malzemelerde manyetik alınganlık Cruie sıcaklığı olarak adlandırılan  $T_C$  karakteristik sıcaklığında sonsuz olur. Bu sıcaklığın altında, etkileşmeler termal uyarılmaların üstesinden gelir ve uygulanan manyetik alanın yokluğunda, şekil 2.7’de görülen doğal mıknatıslanma ( $M_S$ ) ortaya çıkar. Bu doğal mıknatıslanma, ayrı momentlerin hepsinin paralel olmasına uygun olan 0 K’de, şekil 2.8’de görüldüğü gibi maksimum değerine ( $M_0$ ) ulaşır [12].

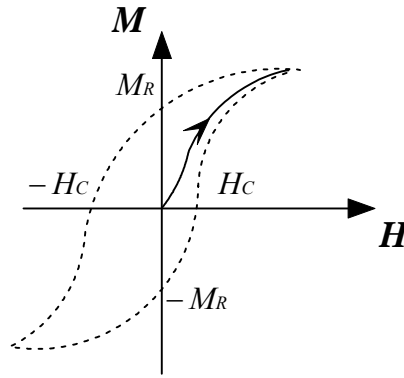


Şekil 2.7.  $T_C$  sıcaklığının altında doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi.



Şekil 2.8. Ferromanyetik bir katıda doğal mıknatıslanmanın sıcaklıkla ilişkisi.

Ferromanyetik malzemelerde,  $T_C$  sıcaklığının altında malzemelerin manyetik momentler toplamı sıfır olabilir. Yani malzemenin mıknatıslanması kaybolur. Bu durum malzemenin Weiss alanları olarak adlandırılan ve her bir alanda doğal mıknatıslanma atomlarının bulunduğu yeni alanların oluşmasının sonucudur. Doğal mıknatıslanma durumunda manyetik momentler, manyetik momentlerin toplamı sıfır olacak şekilde yön değiştirebilir. Manyetik alan uygulandığında ise manyetik momentlerin dağılımı değişebilir. Şekil 2.9'da makroskopik ölçüde ferromanyetik bir malzemedeki, uygulanan alan sonucunda ortaya çıkan güçlü mıknatıslanma görülmektedir.

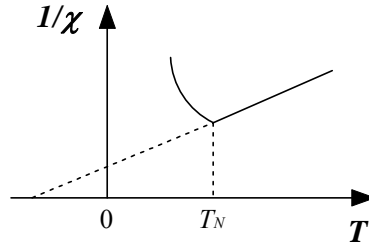


Şekil 2.9. Manyetik alanı azalan bir ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma eğrisi (düz çizgi). Histerisis eğrisi (kesikli çizgi).

Uygulanan manyetik alanın belli bir değerinden sonra mıknatıslanma doyuma ulaşır. Eğer uygulanan manyetik alan iki uç değer arasında  $\pm H_C$  sürekli olarak değiştirilirse histerisis eğrisi adı verilen mıknatıslanma süreci tersinir değildir. Birçok teknolojik uygulamada şekil 2.9'daki bu eğriden yararlanılmaktadır.

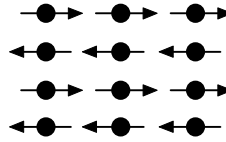
#### 2.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizma makroskopik açıdan paramanyetizmaya benzemektedir. Antiferromanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları pozitifdir. Antiferromanyetizma zayıf bir manyetizma türüdür. Manyetik alınganlığın tersinin, sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 2.10'daki gibidir ve Neel sıcaklığı ( $T_N$ ) olarak tabir edilen noktada minimuma ulaşır. Manyetik alınganlıktaki maksimum değer ise  $T_N$  sıcaklığının altında manyetik momentlerin antiparalel dizilimiyle görülür [12].



Şekil 2.10. Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik alınganlığının tersinin, sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi örgü dağılımı en basit durumda iki alt örgü içerisinde birbirlerinin mıknatıslanması ile eşit ve ters yönde olacak şekilde dağılır. Manyetik alanın yokluğunda mıknatıslanma sıfır olur. Manyetik momentlerin bu antiparalel dizilimi komşu atomların etkileşimleri sonucunda ortaya çıkar.

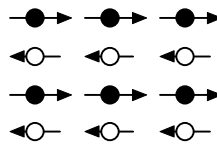


Şekil 2.11. Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenişi.

Sıcaklığın  $T_N$  sıcaklığının altına düşmesiyle, manyetik momentlerin antiferromanyetik dizilimi karşısında ortaya çıkan termal uyarılmadaki düşüşle birlikte manyetik alınganlık düşer. Yüksek sıcaklıklarda termal uyarılma etkisi, atomların etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan etkiden fazladır. Bu durumda manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi paramanyetizmaya benzer şekilde görülür. Bu durum antiferromanyetik malzemelerdeki antiparalel alt örgülerin ortaya çıkardığı olaydır.

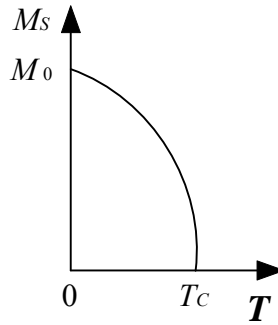
## 2.6. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma mikroskobik açıdan antiferromanyetik malzemelere benzemektedir. Fakat iki alt örgü Şekil 2.12’de görüldüğü gibi aynı şekilde mıknatıslanmaz. İki alt örgü birbiriyile tam olarak örtüşmez.

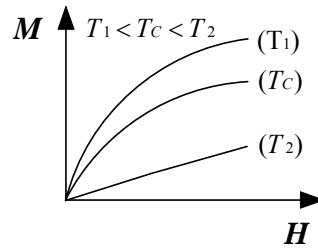


Şekil 2.12. Ferrimanyetik bir malzemenin örgü yapısı.

İki alt örgünün birbiriyle tam olarak örtüşmemesi sonucunda  $T_C$  sıcaklığının altında şekil 2.13’de görüldüğü gibi bir doğal mıknatıslanma meydana gelir. Belirtilen sıcaklık aralığında ferrimanyetik malzemenin makroskopik özellikleri ferromanyetik malzemenin özelliklerine benzemektedir [12]. Şekil 2.14’de ise ferrimanyetik bir malzeme için  $T_C$  sıcaklığında,  $T_C$  sıcaklığının altında ve üstünde mıknatıslanma eğrileri verilmiştir.

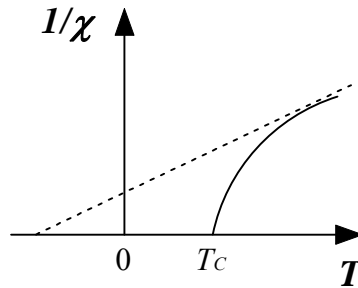


Şekil 2.13. Ferrimanyetik bir malzeme için  $T_C$  sıcaklığının altındaki doğal mıknatıslanma.



Şekil 2.14. Ferrimanyetik bir malzeme için mıknatıslanma eğrileri.

Şekil 2.15’de görülen  $1/\chi - T$  grafiğinde yüksek sıcaklıklardaki asimptot ferromanyetik malzemelerde olanın aksine genelde negatif değerlerde sıcaklık eksenini kesmektedir.



Şekil 2.15. Ferrimanyetik bir malzeme için  $1/\chi - T$  grafiği.

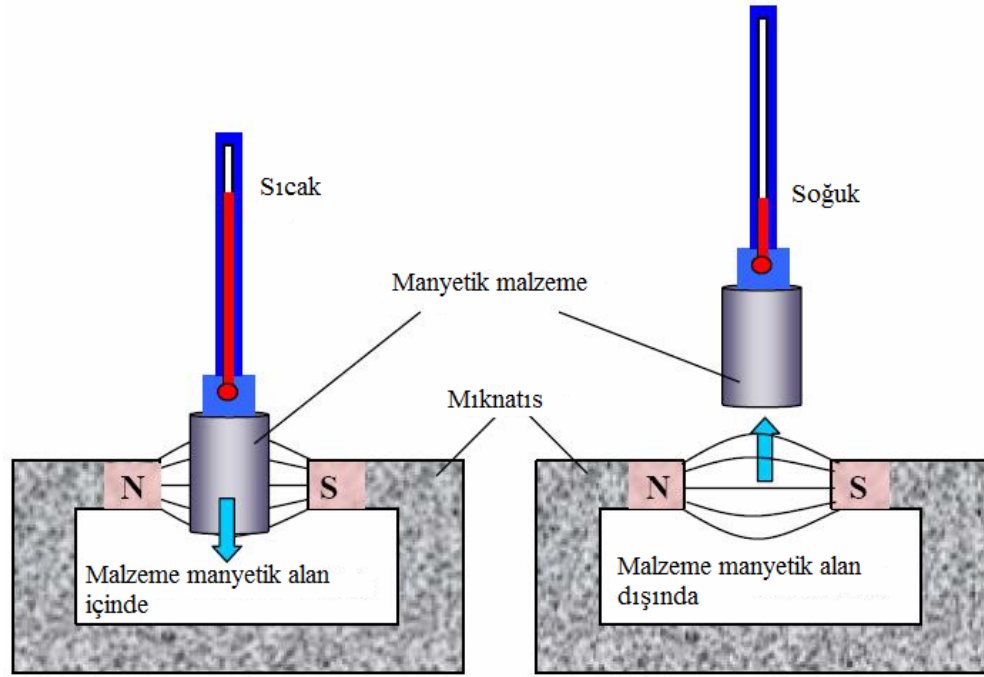
## 3. BÖLÜM

### MANYETOKALORİK ETKİ

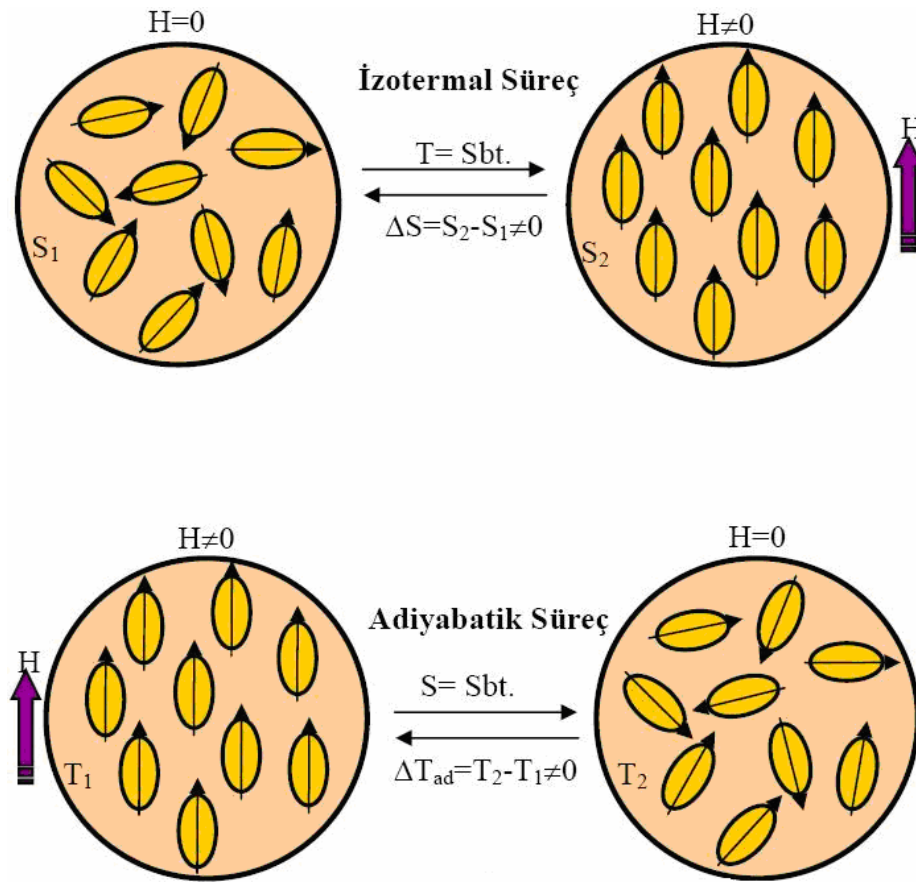
#### 3.1. Manyetokalorik Etkinin Tanımı

Manyetokalorik etki kısaca bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla onun sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade eder. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında manyetokalorik malzemenin sıcaklığı artar dolayısıyla da çevresiyle ısı alış verişinde bulunur. Çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında, malzemenin düzensiz yönelmiş olan atomik manyetik momentleri aynı doğrultuda yönelirler ve bu durum sistemin daha düzenli bir yapı oluşturmasına neden olur. Sistemin termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanan entropisi azalır. Bunun sonucu olarak, azalan entropi dengesini yeniden eski haline getirmek için sistem sıcaklığını birkaç derece artırır. Dolayısıyla malzeme ısı yayarak çevresini ısıtır. Manyetik alan uygulandığında düzenlenen manyetik dipoller manyetik alan ortadan kaldırıldığında yeniden gelişigüzel bir yönelim kazanır. Sistemin entropisi artar ve metal soğur. Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen bu fiziksel durum manyetokalorik etki olarak bilinir [13].

Manyetik alanın uygulanması izotermal süreç olarak isimlendirilirken, manyetik alanın ortadan kaldırılması ise adiyabatik süreç olarak isimlendirilir. Manyetokalorik etki bu iki temel süreç sonunda ortaya çıkar. Bu durum şekil 3.2.’de şematik olarak gösterilmiştir [13]. İzotermal süreçte malzemeye uygulanan manyetik alan ve sabit sıcaklık altında atomik spinler düzene girer ve manyetik entropi azalır. Adiyabatik süreçte ise, manyetik alan ortadan kaldırılır ve malzemenin sıcaklığı azalır.



Şekil 3.1. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi.



Şekil 3.2. İzotermal süreç ve adiabatik sürecin şematik gösterimi.



Tablo 3.1’de ise farklı bileşiklerin manyetokalorik etki değerleri görülmektedir [5]. Oda sıcaklığında en iyi manyetokalorik etki gösteren bileşiği elde etme çalışmaları hızla sürmektedir.

Tablo 3.1. Farklı bileşiklerin manyetokalorik etki değerleri.

Bileşik	$-\Delta S_M (mJcm^{-3}K^{-1})$			$\Delta T_{AD} (K)$		Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>
	T <sub>C</sub> (K)	0-20 kOe	0-50 kOe	0-20 kOe	0-50 kOe	
TbCo <sub>2</sub>	236	26	48	1.9	3.6	9.087
DyCo <sub>2</sub>	142	101	128	4.5	6.3	10.013
HoCo <sub>2</sub>	83	112	203	4.0	8.8	10.172
ErCo <sub>2</sub>	37	300	331	3.0	7.4	10.343
Gd <sub>7</sub> Pd <sub>3</sub>	323	22	57	3.0	8.5	8.707
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	332	15	27	2.2	4.2	10.073
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>2.25</sub> Sb <sub>0.75</sub> )	308	27	47	3.7	6.8	9.679
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>1.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> )	289	24	47	3.1	6.5	9.259
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>0.75</sub> Sb <sub>2.25</sub> )	273	26	49	3.2	6.4	8.834
Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	265	29	55	3.2	6.4	8.414
Gd <sub>2</sub> In	194	18.5	37	2.0	4.4	8.316
GdRu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	34	23	56	1.5	4.0	9.459
GdPd <sub>2</sub> Si	17	42	142	3.2	8.6	9.358
Mn <sub>1.95</sub> Cr <sub>0.05</sub> Sb	198	41	49	—	—	7.039
Mn <sub>3</sub> GaC	160	-103	-109	-5.5	-5.5	6.933
Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	62.5	-5.1	-24.5	—	—	5.987
DyMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	40	85	108	5.2	7.2	8.033

## 3.2. Termodinamik Kavramlar

### 3.2.1. İç Enerji

Klasik mekanikte, sistemin toplam enerjisinin (tüm parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı) sabit olduğu, yani zamanla değişmediği gösterilebilir. Fakat Joule deneyinde kütle azalırken, kütle ile ilgili potansiyel enerji de azalır. Sistemin enerjisinin azaldığı görülür. Eğer kaybolan enerjinin gittiği yer açıkça belirtilebilirse, enerji her zaman korunur kavramı anlaşılır.

Sistemin denge durumunda verilen bir değişiklik etkisi için yapılan iş miktarının ara süreçlere bağlı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu gözlemin bir sonucu olarak sistemin iç enerjisi kavramı tanımlanabilir. İç enerji  $U$  ile gösterilir. Termal olarak yalıtılmış bir sistem bir durumdan diğer bir duruma  $W$  işi yapılarak getirilirse, iç enerjinin  $W$ 'ye eşit olan bir  $\Delta U$  miktarı kadar arttırıldığı söylenir. Potansiyel enerjideki herhangi bir kayıp iç enerjideki kazanç ile dengelenir.

Toplam yapılan iş, ilk durumdan son denge durumuna kadar seçilen yoldan bağımsızdır. Bunun sonucu olarak  $U$  niceliği sadece ilk ve son durumların bir fonksiyonudur. Bu yüzden  $U$  bir durum fonksiyonudur.

$U$ 'yu tamamen belirtmek için bir referans değeri ( $U_0$ ) seçilir ve daha sonra herhangi bir diğer denge durumu için iç enerji  $U=U_0+\Delta U$  eşitliği kullanılarak elde edilebilir. Referans enerjisinin seçimi keyfidir.

Termal olarak yalıtılmamış bir sistemin iç enerjisi değiştirilebilir. Çünkü sisteme enerji girebilir veya sistemden enerji çıkabilir. Enerjinin korunumu yasası gereği iç enerjideki değişim ilk değeri olan  $U_i$ 'den son değeri olan  $U_f$ 'ye kadar yazılırsa:

$$\Delta U = U_f - U_i = W - Q \quad (3.1)$$

olur. Burada  $Q$  sisteme eklenen ısı olarak tanımlanır ve  $W$  de sistem üzerine yapılan iştir. İç enerjideki değişim, sistem üzerinde yapılan iş ve eklenen ısının toplamıdır.  $Q$  ilave terimi termal olarak yalıtılmamış sistemlerde enerjinin korunumu yasasını

sağlayabilmesi için ilave edilir. Termodinamiğin 1. yasası göz önüne alınırsa enerjinin korunacağını söyler.

### 3.2.2. Entropi

Geçen yüzyılın ortasında tersinir termodinamik işlemler üzerinde önemli bir keşif yapılmıştır. İç enerji gibi, bir cismin (veya bir sistemin) entropi adı verilen önemli başka bir durum fonksiyonuna daha sahip olduğu bulunmuştur. Bir sistem bir  $T$  sıcaklığında bir halden diğerine geçişte sonsuz küçük bir işlem süresinde  $dQ$  ısısını alırsa,  $dQ/T$  oranı bir  $S$  fonksiyonunun tam diferansiyeli olur. Bu fonksiyona entropi adı verilir ve buna göre bir sistemin entropisi aşağıdaki denklem ile bulunabilir:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (3.2)$$

Diferansiyeli  $dQ/T$  olan bir fonksiyonun varlığı doğanın çok önemli kanunlarından birisidir ve termodinamiğin ikinci kanununun bir temel parçasıdır. İlk kez Clausius tarafından hesaplara sokulan entropi bir sistemin iş yapma kapasitesini anlatan ve ölçülebilen bir niceliktir. Entropinin her zaman kullanılan birimleri, kalori/derece veya Joule/derece'dir. Entropinin değeri yalnız sistemin durumuna bağlı olup onun önceki geçmişine bağlı değildir [14].

### 3.2.3. Isı Kapasitesi

Fonon kavramı, kristallerin termal özelliklerinin özellikle de ısı sığasının belirlenmesi için kullanılabilir. Bu, özellikle uyarımların kuantum doğasının önemli olduğu düşük sıcaklıklarda ilgi çekicidir ve klasik sonuçlardan oldukça farklı davranış gösterir. Isı sığası olarak sabit hacimdeki ısı sığası anlaşılabilir. Deneysel yöntemler sabit basınçtaki ısı sığasını ölçer, ama sabit hacimdeki ısı sığası daha temel bir büyüklüktür. Termodinamik bir bağıntı  $C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT$  ilişkisini verir: burada  $\alpha$  doğrusal genleşme katsayısı,  $V$  hacim ve  $B$  hacimsel modüldür.  $C_p$  ile  $C_V$  arasındaki fark genellikle küçüktür ve ihmal edilebilir.  $T \rightarrow 0$  olduğunda  $\alpha$  ve  $B$  sabitse,  $C_p \rightarrow C_V$  olur.

Sıcaklığı  $T$  ve enerjisi  $U$  olan bir maddenin sabit hacimdeki ısı sığası  $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  olarak tanımlanır. Bir kristalin ısı sığasına fononların katkısı örgü ısı sığası olarak isimlendirilir ve  $C_{lat}$  ile gösterilir.

### 3.3. Termodinamiğin Yasaları

Termodinamiğin 1. yasaı: Eğer birbiriyle etkileşen parçacıklar içeren bir makroskopik sistem göz önüne alınırsa, bu sistemin korunum ilkesini sağlayan iyi tanımlanmış bir toplam enerjiye sahip olduğu söylenir. Bir termodinamik enerji fonksiyonunun varlığında, bu basit açıklama tarihsel gelişimden çok farklıdır. Çünkü termodinamikler, maddenin atomik teorisi kabul edilmeden önce geliştirilmiştir. Tarihsel olarak, bir makroskopik enerji korunum ilkesinin varlığı tamamen makroskopik gözlemler ile gösterilmiştir. Bu gözlemler Joseph Black, Benjamin Thompson, Robert Mayer ve James Joule tarafından yapılmıştır [15].

Yalıtılmış duvarlar ile çevrili bir sistem göz önüne alınsın. Böyle bir sistem termal olarak yalıtılmıştır. Bir adyabatik süreçte, sistemin durumu sadece sistem üzerine yapılan işle değiştirilir. Çok büyük gözlemsel gerçekten bilinir ki, termal olarak yalıtılmış bir sistemin durumunu değiştirmek için gerekli iş sadece sistemin ilk ve son durumlarına bağlıdır. Yani yapılan iş yoldan bağımsızdır. Bu şartlar altında yol bağımsızlığı gösterir ki, 1. durumdan 2. duruma bir değişim için bir  $U$  fonksiyonu tanımlanabilir. Termal olarak yalıtılmış sistem üzerindeki yapılan iş  $U$ 'daki değişime eşittir:

$$W=U_2-U_1 \quad (\text{adyabatik süreç}) \quad (3.3)$$

$U$  niceliği sistemin iç enerjisi olarak adlandırılır. Denklem (3.3) ile tanımlanan iç enerji kütle merkezine göre ölçülür.  $U$  enerjisi bir durum fonksiyonuna örnektir, yani bu enerji makroskopik bir sistemin durumunu karakterize eder ve yoldan bağımsızdır.

Eğer sıfır enerjiye sahip bir referans durumu seçilirse, sistemin her bir durumu için  $U$  tek bir değere sahip olur. Çünkü adyabatik süreç için  $W$  yoldan bağımsızdır ( $W$  genellikle yola bağlıdır). Eğer değişim adyabatik olur ve sistemin çevresi ile etkileşmesine izin verilirse, genelde  $\Delta U \neq W$  bulunurdu. Adyabatik süreçte  $\Delta U$  ve  $W$

arasındaki fark sıfırdır. Sistem ve çevresi arasındaki sıcaklık farkından dolayı sistem üzerine iş yaparak veya sistemi ısıtarak sistemin enerjisi arttırılabilir. Kapalı bir sistemin iç enerjisindeki değişim genelde şu şekilde verilir:

$$\Delta U = W - Q \quad (\text{termodinamiğin 1. yasası}) \quad (3.4)$$

$Q$  niceliği ısıtmadan ( $Q > 0$ ) veya soğutmadan ( $Q < 0$ ) kaynaklanan sistem enerjisindeki değişimdir.  $W$  de sistem üzerine yapılan iştir. Denklem (3.4) enerjinin korunum yasasını ifade eder ve “Termodinamiğin 1. Yasası” olarak bilinir. Bu denklem bir sistemin iç enerjisini değiştirmenin iki makroskopik yolu olduğunu söyler: sistem üzerine iş yapmak ve sistemi ısıtmak veya soğutmak.

Termodinamiğin 1. yasasının bir sonucu,  $W$  ve  $Q$  yola bağlı olmasına rağmen  $\Delta U$  nun yoldan bağımsız olmasıdır. Bu bakış açısından, termodinamiğin 1. yasası enerjinin korunumunu ifade eder. Ancak, diğer bir bakış açısına göre, 1. yasa gösterir ki  $W$  ve  $Q$  yola bağlı olmalarına rağmen, onların toplamı yoldan bağımsızdır.

Termodinamiğin 2. yasası: Termodinamiğin 1. yasasının sonuçları şu ifadelerle özetlenebilir:

- i) Termal süreçte enerji korunur.
- ii) Isıtma, enerji transferinin bir biçimidir.

Dikkat edilmelidir ki bir sistemin iç enerjisi parçacıkların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı ile tanımlanabilir (Kütle merkezi hızının sıfır olduğu bir referans çerçevesinde).

Doğada meydana gelmeyen birçok süreç vardır. Fakat bu süreçlerin meydana gelmesi 1. yasa ile tutarlı olur. Örneğin, 1. yasa soğuk bir cisimden sıcak bir cisme eş zamanlı olarak enerji transferini yasaklamaz. Sistemlerin hesaba katılması gereken bir diğer özelliği entropidir.

Bir ideal gazın izotermal genişmesi ne demektir? Bu süreç 2. yasayı bozar mı? Gaz genişlediğinde, piston üzerine iş yapar. Bu da gazın enerji kaybetmesine sebep olur. Süreç izotermal olduğu için, gaz enerjisi soğurmalı ki gazın iç enerjisi sabit kalsın (Bir ideal gazın iç enerjisi sadece sıcaklığa bağlıdır.). Buradan,

$$\Delta U = Q - W = 0 \quad (3.5)$$

$W = -Q$  olduğu görülür. Yani, gaz üzerine yapılan iş  $-W$  ve gaz tarafından yapılan iş  $Q$ 'dur. Buradan, soğurulan enerji tamamen işe dönüşür sonucu çıkarılabilir. Ancak, bu dönüşüm gazın durumu baştan sona farklı olduğundan Kelvin ifadesini bozmaz. Bir makine yapmak için bu gaz kullanılamayabilir.

Deneysel gözlemlere dayanan 2. yasanın bir diğer ifadesi (enerji soğuk bir cisimden sıcak bir cisme eş-zamanlı olarak gidemez) şu şekilde ifade edilebilir:

2. yasanın Kelvin ve Clausius ifadeleri farklı görünür. Fakat her bir ifade diğerini ima eder. Bu yüzden bu ifadelerin sonuçları aynıdır.

2. yasanın çok özet bir yorumu (deneysel gözlemlere doğrudan dayanamaz fakat birçok kaynakta çok kullanılmıştır) şu şekilde ifade edilebilir:

Durum fonksiyonuna yalıtılmış bir sistemde hiçbir zaman azalmayan ve entropi  $S$  olarak bilinen bir fonksiyon eklenir.

Mademki yalıtılmış bir sistemde entropi azalmıyor, o zaman dengede yalıtılmış bir sistem için entropinin maksimum olduğu sonucuna varılır. İlave terimi şu anlama gelir: iki sistemin entropisi sırasıyla  $S_A$  ve  $S_B$  ise, birleştirilmiş sistemin toplam entropisi  $S_{toplam} = S_A + S_B$  olur.

Entropi açısından 2. yasanın ifadesi sadece yalıtılmış sistemlere (bir sistem yalıtılmış, sert ve su ve hava geçirmeyen duvarlar ile sarılmıştır) uygulanabilir. Normal sistemler çevresi ile enerji değiş-tokuşu yapabilir.

Eğer değişim tersinir ise, Clausius ifadesini bozmasından dolayı  $\Delta S_{birleşik} > 0$  olmayacaktır. Bundan dolayı tek olasılık şu olur:

$$\Delta S_{birleşik} = 0 \quad (\text{tersinir süreç}) \quad (3.6)$$

Bu karışıklıktan kurtulmak için, sabit entropi sürecine eşdeğer olan tersinir terimi kullanılır. Tersinir olan bir süreç için koşul, kapalı bir sistemin toplam entropisinin sabit olmasını gerektirir.

Termodinamiğin 3. yasası: Tamamen termodinamik bağıntılar kullanılarak entropideki farklar hesaplanabilir. Termodinamiğin 3. yasası kullanılarak entropinin mutlak değeri belirlenebilir. Bu yasa şu şekilde ifade edilebilir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{termodinamiğin 3. yasası}) \quad (3.7)$$

Bu eşitlik ilk kez deneysel gözlemlere dayanarak 1906'da Nernst tarafından sunulmuştur [15]. Termodinamik bağlamda 3. yasa sadece deneysel gözlemlerin bir sonucu olarak anlaşılabilir.

Üçüncü yasanın en önemli sonucu olarak, sıcaklık sıfıra yaklaştıkça tüm ısı kapasiteleri sıfıra gitmelidir. Sabit hacimdeki değişimler için:

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT \quad (3.8)$$

eşitliği bilinmektedir. Denklem 3.7'deki koşul  $T \rightarrow 0$  limitinde, denklem 3.8'deki integralin sonlu bir limite gitmesini söyler ve bundan dolayı  $T \rightarrow 0$  giderken  $C_v \rightarrow 0$  gider. Benzer olarak,  $T \rightarrow 0$  giderken  $C_p \rightarrow 0$  gider. Dikkat edilmelidir ki bu sonuçlara göre  $C_v$  ve  $C_p$ 'nin düşük sıcaklık davranışı sistemin doğasından bağımsızdır. Isı kapasitesinin bu düşük sıcaklık davranışı ilk kez 1910-1912'de deneysel olarak belirlenmiştir [15]. Bir klasik ideal gaz için ısı kapasitesi sabittir. Bundan dolayı, durumun termal denklemi yeterince düşük sıcaklıklarda uygulanabildiği için sona ermelidir.

### 3.4. Genel Termodinamik Yaklaşım

Manyetik malzemelerdeki manyetotermal etkiyi açıklamak için kullanılan termodinamik fonksiyonlar şunlardır: İç enerji  $U$ , serbest enerji  $F$  ve Gibbs serbest enerjisi  $G$ .

Sistemin  $U$  iç enerjisi;  $S$  entropi,  $V$  hacim ve  $H$  manyetik alanın bir fonksiyonu olarak [16-18]:

$$U = U(S, V, H) \quad (3.9)$$

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

$$U = U(S, V, M) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilebilir.

$U$  iç enerjinin bu ifadelere karşılık gelen diferansiyeli

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (3.11)$$

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (3.12)$$

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

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

$T$ ,  $V$  ve  $H$ 'nin fonksiyonu olan  $F$  serbest enerji, sabit hacimli sistemler için kullanılır [16-18] ve

$$F = U - TS \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanır.

Serbest enerji  $F$ 'nin diferansiyeli

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (3.14)$$

şeklindedir.

$G$  Gibbs serbest enerjisi  $T$ ,  $p$  ve  $H$ 'nin fonksiyonudur ve sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır [16-18]:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (3.15)$$

Diferansiyeli



$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (3.16)$$

şeklindedir.

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

$$S(T, H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (3.17)$$

$$M(T, H, V) = - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T} \quad (3.18)$$

$$p(T, V, H) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (3.19)$$

Aynı şekilde Gibbs serbest enerjisi için benzer eşitlikler de söz konusudur [16-18]:

$$S(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (3.20)$$

$$M(T, H, p) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (3.21)$$

$$V(T, H, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (3.22)$$

Eğer Gibbs serbest enerjisinde manyetik moment  $M$ , manyetik alan  $H$  yerine dış değişken olarak seçilirse, o zaman

$$H = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T, p} \quad (3.23)$$

eşitliği sağlanır. Maxwell eşitlikleri olarak adlandırılan eşitlikler, (3.20) ve (3.21) eşitlikleri, (3.20) ve (3.22) eşitlikleri, (3.20) ve (3.23) eşitliklerinden elde edilebilir [16-19]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (3.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (3.26)$$

$x$  sabit parametre olmak üzere  $C$  ısı kapasitesi aşağıdaki şekilde tanımlanır [16-17]:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x \quad (3.27)$$

Burada  $\delta Q$ ,  $dT$  sıcaklık değişimiyle sistemde meydana gelen ısı değişimini ifade eder. Termodinamiğin ikinci yasası kullanırsa [16-17]:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.28)$$

ve ısı kapasitesi şu şekilde ifade edilebilir:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (3.29)$$

Termal geçiş katsayısı  $\alpha_T(T, H, p)$  şu şekilde tanımlanabilir [16-17]:

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (3.30)$$

veya (3.25) eşitliği kullanırsa,

$$\alpha_T(T, H, p) = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (3.31)$$

elde edilir.

Manyetik sistemin toplam entropisinin diferansiyeli  $T$ ,  $H$  ve  $p$ 'nin fonksiyonu olarak

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} dp \quad (3.32)$$

şeklinde yazılabilir.

(3.24), (3.29), (3.31) ve (3.32) eşitlikleri kullanılarak adyabatik süreç için ( $dS = 0$ )

$$\frac{C_{H,p}}{T} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (3.33)$$

eşitliği elde edilebilir. Burada  $C_{H,p}$  sabit manyetik alan ve basınç altındaki ısı kapasitesidir.

Adyabatik-izobarik süreç altında ( $dp = 0$ , bu süreç, genellikle manyetokalorik deneylerde mümkündür) manyetik alanın (manyetokalorik etki) değişiminden dolayı sıcaklık değişimi (3.33) eşitliğinden

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (3.34)$$

şeklinde elde edilebilir.

Adyabatik-izokorik süreç ( $dV = 0$ ) için ise  $V(T, H, p)$ 'nin diferansiyeli

$$dV = \alpha_T V dT + \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} dH - V \kappa^{-1} dp \quad (3.35)$$

şekline sahiptir. Burada  $\kappa$  hacimsel modülüdür:

$$\frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (3.36)$$

Adyabatik-izokorik süreç için (3.33) ve (3.35) eşitliklerinden yararlanarak:

$$\left\{ \frac{C_{H,p}}{T} - \alpha_T^2 \kappa V \right\} dT + \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH = 0 \quad (3.37)$$

ifadesi elde edilir. Kıvrık parantez içindeki ikinci terim küçük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda manyetokalorik etki şu hale gelir:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left[ \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left( \frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \quad (3.38)$$

Burada ikinci terim sabit hacmin korunduğu sistemin, manyetik alandaki değişiklikten ortaya çıkan iç manyetik durumuyla ilgili değişiminden gelmektedir.

(3.32) eşitliği kullanılarak,  $dH$  alanı tarafından izobarik şartlar ve adyabatik manyetizasyon altında, manyetik malzemede ortaya çıkan  $dT$  manyetokalorik etki için genel açılım:

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{(\partial S / \partial H)_{T,p}}{(\partial S / \partial T)_{H,p}} \quad (3.39)$$

şeklinde elde edilebilir.

Toplam entropi değişimi ise  $T$ ,  $M$  ve  $p$  cinsinden şu şekilde yazılabilir:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,p} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} dM + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,M} dp \quad (3.40)$$

(3.26), (3.29) ve (3.40) eşitliklerinden manyetizasyonun adyabatik-izobarik değişiminden ortaya çıkan manyetokalorik etki için açılım:

$$dT = \frac{T}{C_{M,p}} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (3.41)$$

şeklinde elde edilebilir. (3.34) veya (3.41) eşitliklerinin integralleri alınarak, adyabatik manyetizasyon altında  $\Delta T = T_2 - T_1$  sonlu sıcaklık değişimi hesaplanabilir.

(3.40) eşitliğinden izobarik şartlarda  $dT$  ve  $dM$ 'yi birleştiren genel bir eşitlik elde edilebilir. (3.39) eşitliğine benzer şekilde:

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{(\partial S / \partial M)_{T,p}}{(\partial S / \partial T)_{M,p}} \quad (3.42)$$

elde edilebilir.

Bu kesimde sistem içerisinde ve sistemdeki mikroskobik etkileşimlerde varsayımlar yapılmadan genel termodinamik eşitliklerinden bahsedildi. Sistemin manyetokalorik etkilerine daha fazla yoğunlaşmak için  $F$  veya  $G$  termodinamik fonksiyonlarla ilgili bazı varsayımlara ihtiyaç duyulur.

$F$  ve  $G$ , bağımsız değişkenler olarak sayılan  $M$  ve  $V$  veya  $p$  iç parametrelerine bağlı denge durumunda olmayan  $\Phi(T, H, M, p, V)$  termodinamik potansiyeli kullanılarak oluşturulabilir.  $G$  denge Gibbs serbest enerjisi veya  $F$  denge serbest enerjisini elde etmek için,  $\Phi$  ifadesi  $M$  ve  $V$  veya  $M$  ve  $p$ 'lere göre minimum yapılıdır:

$$G(T, H, p) = \min_{M,V} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (3.43)$$

$$F(T, H, V) = \min_{M,p} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (3.44)$$

O zaman, termodinamik eşitlikler olan (3.17), (3.18), (3.19), (3.20), (3.21), (3.22) ve (3.23) eşitliklerinden faydalanarak bir sistemin denge iç parametreleri elde edilebilir. Sistemin denge durumunda olmayan  $\Phi$  potansiyeli simetri ve/veya mikroskobik yaklaşımla belirlenebilir.

### 3.5. İkinci Derece Faz Geçişi Teorisine Göre Manyetokalorik Etki

Belov, ikinci derece faz geçişlerinin Landau teorisini ikinci derece manyetik faz geçişlerine uyarlamıştır [20]. Özellikle herhangi bir geçiş,  $T_C$  Curie sıcaklığı noktasında

bir ferromanyetikte yer alır. Belov'un teorisine göre Curie noktasının yakınında bir ferromanyetiğin potansiyeli, sıralı parametrenin kuvvet serisi olarak açılabilir, daha sonrakiler Curie noktasında sıfır olur. Manyetik sistemlerde sıralı parametreler mıknatıslanmadır ve tekli alan için izotropik ferromanyetikdir. Manyetik alan bulunmadığı durumda bu açılım tekli alan için

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}M^2 + \frac{\beta}{4}M^4 + \dots \quad (3.45)$$

şeklini alır. Burada  $\Phi_0$  manyetizasyonla ilgili olmayan potansiyelin bir kısmıdır. Denklemden  $M$  mıknatıslanmadır ve  $\alpha$  ile  $\beta$  termodinamik katsayılarıdır.  $\alpha$ 'nın sıfır olduğu Curie noktası civarında

$$\alpha = \alpha_\theta(T - T_C) + \dots \quad (3.46)$$

şeklinde açılabilir.  $\alpha$  katsayısı,  $T_C$  sıcaklığının altında negatif, üzerinde pozitiftir.  $T_C$  sıcaklığı civarında  $\beta$  katsayısı,  $T$ :  $\beta = \beta(T_C)$  ifadesine bağlı değildir.  $\Phi$  potansiyelinin minimum durumundan ( $d\Phi/dM = 0$ ) doğal mıknatıslanma  $M_s$  hesaplanabilir:

$$M_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_\theta(T - T_C)}{\beta} \quad (3.47)$$

$M_s$  (3.45) eşitliğinde yerine koyulursa termodinamik potansiyel  $\Phi$ 'nin denge değeri elde edilir.

Manyetoelastik etki hesaba katılırsa manyetik alan  $H$  içerisindeki ferromanyetik için  $\Phi$  potansiyeli şu şekilde yazılabilir:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}M^2 + \frac{\beta}{4}M^4 + \frac{1}{2}\gamma M^2 p - HM \quad (3.48)$$

Bu eşitlik  $M$ 'ye göre minimum yapılırsa, Curie noktası civarında mıknatıslanma [20]:

$$(\alpha + \gamma p)M + \beta M^3 = H \quad (3.49)$$

şeklinde bulunur.

$\gamma$  katsayısı manyetoelastik etkiyi tanımlar ve aşağıdaki eşitlik ile basınç altında Curie sıcaklık değişimiyle ilgilidir ( $T_C$  sıcaklığında  $(a + \gamma p) = 0$  şartından hareketle):

$$\frac{\Delta T_C}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\alpha_\theta} \quad (3.50)$$

(3.49) eşitliği kullanılarak  $(\partial H/\partial T)_M$  türevi hesaplanabilir ve (3.41) eşitliğinde yerine yazabilir. Bu, Curie sıcaklığı yakınında manyetokalorik etkinin değerini verir:

$$dT = \frac{1}{2} \frac{\alpha_\theta T}{C_{M,p}} dM^2 \quad (3.51)$$

(3.51) eşitliğinden de görüldüğü gibi, sıcaklık değişimi manyetik alan değişimindeki mıknatıslanmanın karesiyle orantılıdır.  $\Delta T = k\Delta M^2$  ifadesinde  $k$  orantı katsayısıdır. Bu sonuç ve (3.49) eşitliği kullanırsa bir ferromanyetikte Curie sıcaklığına bağlı manyetokalorik etki alanının eşitliği [20]:

$$\frac{\alpha + \gamma p}{k^{1/2}} + \frac{\beta}{k^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (3.52)$$

şeklinde elde edilebilir.

### 3.6. Manyetik Bir Malzeme İçin İstatistiksel ve Ortalama Alan Modeli

Bir sistemin istatistiksel toplamı veya bölüşüm fonksiyonu [19,21]

$$Z = \sum_n \exp[-E_n / (k_B T)] = S_p \left( \exp \left[ -\hat{H} / k_B T \right] \right) \quad (3.53)$$

şeklinde belirlenebilir. Burada  $\hat{H}$  sistemin Hamiltonyeni,  $E_n$  özdeğerleri ve  $k_B$  Boltzmann sabitidir.  $Z$  değeri bilinirse, sistemin serbest enerjisi [19,21]:

$$F = k_B T \ln Z \quad (3.54)$$

şeklinde yazılır ve (3.17), (3.18) ve (3.19) eşitlikleri kullanılarak sistemin iç parametreleri hesaplanabilir.

Eğer manyetik sistem paramanyetik ise, bir atom için Hamiltonyen şu şekilde olur:

$$\hat{H} = -\hat{M}_J \vec{H} \quad (3.55)$$

Burada  $\vec{H}$  manyetik alan vektörü,  $\hat{M}_J = g_J \mu_B \hat{J}$  manyetik moment operatörüdür. Bu durumda bir atom için bölüşüm fonksiyonu şu şekli alır:

$$Z_J(x) = \sum_{m=-J}^J \exp\left[\frac{mx}{J}\right] \quad (3.56)$$

Burada  $x$ ,

$$x = \frac{M_J H}{k_B T} \quad (3.57)$$

şeklinde tanımlanır.

$g_j$  atomun  $g$ - faktörü,  $J$  toplam açısal momentum kuantum sayısı,  $m = J, J - 1, \dots, -J$  ve  $M_J = g \mu_B J$  bir atomun manyetik momentidir.

(3.56) eşitliğinin sadeleştirilmiş şeklinden şu eşitlik elde edilir:

$$Z_J(x) = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} \quad (3.58)$$

Sistemin manyetik serbest enerjisi (malzemenin manyetik alt sistemi ile ilgili olan enerjinin kısmı)  $N$  manyetik atomdan oluşursa

$$F_M = -k_B T \ln(Z_J(x))^N \quad (3.59)$$



şekline sahiptir. Bu eşitliği kullanarak, (3.18) eşitliği ile sistemin manyetik momenti hesaplanabilir:

$$M = NM_J B_J(x) \quad (3.60)$$

Burada  $B_J(x)$  Brillouin fonksiyonudur:

$$B(J, x) = \frac{2J+1}{2J} \text{Coth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \text{Coth} \left( \frac{x}{2J} \right) \quad (3.61)$$

$x \ll 1$  için (bu durum yüksek sıcaklık bölgesi için karakteristiktir ve genellikle manyetikten paramanyetik duruma dönüşüm sıcaklığı yakınlarında göz önünde bulundurulur)  $B_J(x)$  şu şekilde açılabilir:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x - \frac{((J+1)^2 + J^2)(J+1)}{90J^2} x^3 + \dots \quad (3.62)$$

Paramanyetiklerin bu açılımı Curie yasasını açıklamada kullanılır:

$$M = \frac{C_J}{T} H \quad (3.63)$$

burada  $C_J = N\mu_B^2 g_J^2 J(J+1) / 3k_B$  Curie sabitidir.

(3.34) eşitliğinden bir paramanyetiğin manyetokalorik etkisi elde edilebilir:

$$dT = \frac{T}{2C_{H,p} C_J} \delta(M^2)_{T,p} \quad (3.64)$$

Burada  $\delta(M^2)_{T,p} = (\partial M^2 / \partial H)_{T,p} dH$  mıknatıslanmanın karesinin izotermobarik değişimidir.

Bir izotropik ferromanyetiğin Hamiltonyeni

$$\hat{H} = -\sum_{i>j} M_{ij} (\hat{J}_i \hat{J}_j) - \sum_i \hat{M}_{i,j} \vec{H} \quad (3.65)$$

şekline sahiptir.

Burada  $M_{ij}$ ,  $i$  ve  $j$  iyonları arasında etkileşme için değişim integralidir ve  $\hat{J}_i$  iyonun toplam açısal momentum operatörüdür. Ortalama alan yaklaşımında (MFA), (3.65) eşitliği

$$\hat{H} = -\sum_{i>j} M_{ex} z J (\hat{J}_j \vec{n}) - \sum_i \hat{M}_{i,j} \vec{H} \quad (3.66)$$

şeklini alır.

Burada  $z$  en yakın komşu manyetik iyonlarının sayısı,  $J$  toplam açısal momentum kuantum sayısı,  $n$  iyonun toplam manyetik momentinin yönünü belirleyen birim vektör ve  $M_{ex}$  değişim integrali (en yakın komşuların her çifti için değiş tokuş etkileşmesinin  $M_{ex}$  ile aynı değere sahip olduğu MFA'da desteklenir) MFA'da değiş tokuş etkileşmesi, etkin değiş tokuş alanı  $H_m$  (moleküler alan) ile yer değiştirmiştir:

$$H_m = wM \quad (3.67)$$

burada  $w$  moleküler alan katsayısıdır ve değiş tokuş integraline bağlıdır. Moleküler alan dış manyetik alana eklenir ve (2.57) eşitliği

$$x = \frac{M_j (H + wM)}{k_B T} \quad (3.68)$$

şeklini alır. Doğal mıknatıslanma  $M_s$ 'nin alana ve sıcaklığa bağlılığı, (3.60) ve (3.68) eşitliklerinin birlikte çözümü ile bulunabilir.

$T > T_C$  ve  $H = 0$  için eşitlikler yalnız  $M_s = 0$  için tek çözüme sahiptir.  $T_C$ 'nin altındaki sıcaklık için, doğal manyetik momente uygun kararlı sıfırdan farklı bir çözüm

$$x \ll 1 \text{ iken } M_s^2 = M_{s0}^2 \frac{10(J+1)^2}{3((J+1)^2 + J^2)} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (3.69)$$

şeklinde olur. Burada  $M_{s0} = NM_j$ ,  $T=0$  K'deki doğal manyetik momenttir.

$x \ll 1$  olduğu paramanyetik bölgede, (3.62) eşitliğindeki yalnız ilk terim göz önüne alınır ve manyetizasyon eşitliği Curie-Weiss yasasının şeklini alır:

$$M = \frac{C_J H}{T - T_C} \quad (3.70)$$

Burada Curie sıcaklığı  $T_C$ , şu şekilde yazılabilir:

$$T_C = \frac{NM_{eff}^2 w}{3k_B} = \frac{2(J+1)}{3Jk_B} zM_{ex} \quad (3.71)$$

ve  $M_{eff} = g_J(J(J+1))^{1/2} \mu_B$  bir atomun etkin manyetik momentidir. (3.34) eşitliği kullanılarak, paramanyetik bölgedeki ( $T > T_C$ ) (3.64) eşitliğiyle aynı şekle sahip bir ferromanyetiğin manyetokalorik etkisi için bir eşitlik elde edilebilir.  $T < T_C$  sıcaklığında ve sıfırdan farklı manyetik alanda bulunan bir ferromanyetik için (3.64) eşitliğinden daha karmaşık bir sonuç ortaya çıkar [22]:

$$dT = \frac{T_C}{2C_{H,p} C_J} \delta(M^2)_{T,p} \quad (3.72)$$

Yukarıda, manyetik sistemin kuantum mekaniksel yaklaşımı yapılmıştır. Klasik durumda uzayın, rastgele yönelmiş olan  $\mu$  manyetik momentli parçacıklardan oluştuğu kabul edilmektedir. Herhangi bir sistem için manyetik moment formülü şu şekildedir [21]:

$$M = N\mu L(x) \quad (3.73)$$

burada

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (3.74)$$

Langevin fonksiyonu olarak adlandırılır ve  $x$ ; paramanyetikler için

$$x = \frac{\mu H}{k_B T} \quad (3.75)$$

ferromanyetikler için

$$x = \frac{\mu(H + wM)}{k_B T} \quad (3.76)$$

şeklindedir.

$x \ll 1$  için  $L(x)$  açılımı şu şekilde olabilir

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} - \dots \quad (3.77)$$

Bu durumda (3.63), (3.64), (3.70) ve (3.72) eşitlikleri

$$C_J = N\mu_{et}^2 / 3k_B \quad (3.78)$$

Curie katsayısı ile geçerlidir ve Curie sıcaklığı

$$T_C = \frac{N\mu^2 w}{3k_B} \quad (3.79)$$

şeklindedir.

### 3.7. Entropi, Entropinin Değişimi ve Manyetokalorik Etki

Bir manyetik malzemenin önemli karakteristikleri, malzemenin toplam entropisi  $S$  ve manyetik alt dizenin entropisi  $S_M$  (manyetik entropi)'dir. Entropi manyetik alan, sıcaklık ve diğer termodinamik parametrelerinin değişimi ile değişebilir. Manyetik entropi ve değişimi, manyetokalorik etki ve ısı kapasitesine manyetik katkı ile yakından ilgilidir. Manyetik entropi değişimi, manyetik soğutucuların soğutma kapasitesi ve benzeri karakteristiklerini belirlemek için kullanılır.

Manyetik malzemenin toplam entropisi sabit basınç altında genel olarak [23]

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_l(H, T) + S_e(H, T) \quad (3.80)$$

şeklinde açıklanabilir. Burada  $S_M$  manyetik entropidir,  $S_l$  örgünün ve  $S_e$  elektronun toplam entropiye katkılarıdır. Bu formül nadir manyetik malzemeler için geçerlidir. Fakat  $3d$  elektronlarının bulunduğu  $3d$  geçiş malzemelerin durumunda alanın iletkenliğe katkıları  $s$ - ve  $p$ - elektronlarının katkıları ile karşılaştırılır. Bu durumda örgü entropisinin ayrımı yalnız elektron-fonon etkileşmesi hesaba katılmadığında mümkün olur.

Genelde, üç katkının hepsi sıcaklık ve manyetik alana bağlıdır ve açıkça ayrılmayabilir. Bu durum, elektronik ısı kapasitesi katsayısı  $a_e$ 'nin manyetik alanın etkisiyle veya manyetik, yapı ve elektronik faz geçişleri durumundaki düşük sıcaklık bölgesi durumunda özellikle zordur. Örneğin Sc [24], CeB<sub>6</sub>, ve CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [25] ve UBe<sub>13</sub> [26] gibi yüksek  $a_e$  değerine sahip malzemelerde  $10\text{ K}$  altındaki sıcaklıklarda elektronik entropi ve elektronik ısı kapasitesi, sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak lineer olmayan bir değişim gösterir. Ancak ilk yaklaşımda entropinin örgü ve elektronik kısmının sadece sıcaklığa bağlı olduğu düşünülebilir. Manyetik alana bağlı tüm katkılar (manyetik alt sistemin herhangi değişiminden)  $S_M(H, T)$  ile (3.80) eşitliğinde entropinin toplam değerinde görülür.

Örgü entropisi Debye interpolasyon formülü ile hesaplanabilir [27]:

$$S_l = n_a R \left[ -3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (3.81)$$

burada  $R$  gaz sabiti,  $T_D$  Debye sıcaklığı ve  $n_a$ 'da bir maddede molekül başına atomların sayısıdır. (3.81) eşitliğinden,  $S_l$ 'nin  $T_D$  arttırıldığında azaldığı görülür.

Elektron entropisi standart bağlantı ile hesaplanabilir:

$$S_e = a_e T \quad (3.82)$$

burada  $a_e$  elektronik ısı kapasite katsayısıdır.

(3.80) ve (3.29) eşitlikleri kullanılarak, manyetik bir malzemenin toplam ısı kapasitesi

$$C_H = C'_H + C_l + C_e \quad (3.83)$$

şeklinde verilebilir. Burada  $C'_H$ ,  $C_l$  ve  $C_e$  değerleri sırasıyla manyetik, örgü ve elektron katkılarıdır.

Manyetik altsistemin ısı kapasitesi (manyetik ısı kapasite)  $C'_H(T, H)$ , (3.29) eşitliği kullanılarak

$$C'_H(T, H) = T \left( \frac{\partial S_M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (3.84)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki  $H$  alt indisi ısı kapasitenin sabit manyetik alan içerisinde hesaplandığını ifade etmektedir.

Örgü ve iletim elektronlarının toplam ısı kapasitesine katkısının manyetokalorik etkiyi azaltan ek bir ısı ile olabileceğine ((3.34) eşitliği) dikkat edilmelidir.

$N$  manyetik atoma sahip bir sistem için,  $J$  bir atomun toplam açısal momentum kuantum sayısı olmak üzere manyetik entropi  $S_M$ , (3.17) ve (3.59) eşitlikleri kullanılarak [21]:

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[ \ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} - xB_J(x) \right] \quad (3.85)$$

şeklinde elde edilebilir.

Yüksek sıcaklık ve düşük alan ( $x \ll 1$ ) durumunda (3.59) eşitliğindeki istatistiksel toplam  $x$ 'in kuvvet serisi olarak açılabilir. Bu sayede paramanyetiğin  $S_M$  hesaplaması için şu eşitlik elde edilir [18]:

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[ \ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \right] \quad (3.86)$$

burada  $C_J$  Curie sabitidir ve Curie sıcaklığı üzerinde bir ferromanyetiğin  $S_M$ 'si için ifade

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[ \ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \right] \quad (3.87)$$

şeklindedir. Maksimum manyetik entropi değerine  $T \rightarrow \infty$  ve  $H = 0$  şartlarının sağlandığı durumda ulaşılır. (3.86) ve (3.87) eşitliklerine göre, toplam açısal momentum kuantum sayısı  $J$  olan manyetik atomların her molündeki maksimum manyetik entropi değeri şuna eşittir:

$$S_M = N_A k_B \ln(2J + 1) = R \ln(2J + 1) \quad (3.88)$$

burada  $N_A$  Avagadro sayısıdır.

İzobarik şartlar altında manyetik alan ve sıcaklığın değişimiyle bir manyetik malzemenin  $S(H, T)$  entropisinin değiştiği düşünölsün. (3.60), (3.29) eşitlikleri ve manyetik alan üzerine  $S_l$  ve  $S_e$  nin bağımsızlığı hakkındaki düşöncelere göre  $S(H, T)$  nin toplam diferansiyeli

$$dS(H, T) = \frac{C_l(T)}{T} dT + \frac{C_e(T)}{T} dT + \frac{C'_H(H, T)}{T} dT + \left( \frac{\partial S_{M(H, T)}}{\partial H} \right)_T dH \quad (3.89)$$

şeklinde yazılabilir. (3.89) eşitliğindeki son iki terim manyetik entropi  $S_M$ 'nin toplam diferansiyelini verir:

$$dS_M(H, T) = \frac{C'_H(H, T)}{T} dT + \left( \frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \quad (3.90)$$

(3.24)'deki Maxwell eşitliği kullanılarak da

$$dS_M(H, T) = \frac{C'_H(H, T)}{T} dT + \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_T dH \quad (3.91)$$

şeklinde elde edilir.

Görüldüğü gibi,  $dS_M$  iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlardan birisi sıcaklık değişimi (alan sabit iken) diğeri ise manyetik alan değişimini (izotermal kısım) ifade etmektedir. Bu iki kısmı ayırt etmek için parçalardan birincisini  $dS_{MH}$  ikincisini  $dS_{MT}$  olarak gösterelim.

Sıcaklık değişiminin  $\Delta T = T_2 - T_1$  ve  $H$  değişiminin  $\Delta H = H_2 - H_1$  olduğu durumda toplam manyetik entropi değişimi şu şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}\Delta S_{M_{tot}}(H, T) &= S_M(H + \Delta H, T + \Delta T) - S_M(H, T) \\ &= \int_H^{H+\Delta H} \left( \frac{\partial M(H, T + \Delta T)}{\partial T} \right) dH + \int_T^{T+\Delta T} \frac{C'_H(H, T)}{T} dT\end{aligned}\quad (3.92)$$

İzotermal manyetik entropi değişimi, manyetik alan değişiminin  $\Delta H = H_2 - H_1$  olması durumunda (3.24) Maxwell eşitliğinden faydalanarak, mıknatıslanma verileri temel alınarak hesaplanabilir ve

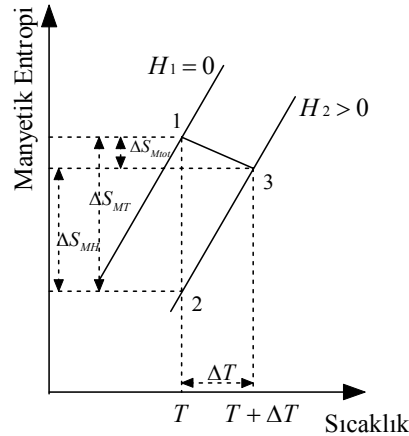
$$\begin{aligned}\Delta S_{MT}(H, T) &= S_M(H_1, T) - S_M(H_2, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S_M(H, T)}{\partial H} \right)_T dH \\ &= \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH = S(H_2, T) - S(H_1, T) = \Delta S(H, T)\end{aligned}\quad (3.93)$$

şeklinde tanımlanabilir.  $\Delta S_{MT}$ 'nin, toplam entropinin izotermal değişimi  $\Delta S$ 'ye eşit olduğuna dikkat etmelidir. Bu durum  $S_l$  ve  $S_e$  değerleri  $H$ 'ye bağlı olmadığında geçerlidir.

(3.92) eşitliğindeki ikinci integral  $\Delta S_{MH}$ 'a manyetik entropinin izoalan değişimini tanımlar.  $\Delta S_{MT}$  ve  $\Delta S_{MH}$  tarafından yapılan etki şekil 3.3'de gösterilmiştir. Burada izobarik-adyabatik mıknatıslanma sürecinde ferromanyetik malzeme için manyetik alan  $H_1 = 0$  ve  $H_2 > 0$  iken  $S_M$  manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bilindiği üzere ferromanyetik veya paramanyetiklerin manyetik entropisi manyetik alan içerisinde azalır, bu durum  $H \neq 0$  ve  $H = 0$  iken şekil 3.3'de gösterilmiştir. Bu süreçte toplam entropi değişimi sifıra eşittir ( $S(T, H) = \text{sabit}$ ) ve malzemenin başlangıç sıcaklığı  $T$ , manyetokalorik etkiye bağlı olarak değişiklik gösterebilir.



Sürecin sonu entropi değişiminin sıralı toplamı olarak düşünülebilir: İzotermal ( $T=\text{sabit}$ ) iken manyetik alanın değişimi  $H_1 \rightarrow H_1 + \Delta H = H_2$  (izotermal entropi değişimi  $\Delta S_{MT}$  ile ilgili olarak şekil 3.3’de süreç  $1 \rightarrow 2$ ) ve sabit manyetik alan ( $H=\text{sabit}$ ) altında sıcaklık değişimi ( $T \rightarrow T + \Delta T$ ) (izoalan içerisinde entropi değişimi  $\Delta S_{MH}$  ile ilgili olarak şekil 3.3’de süreç  $2 \rightarrow 3$ ) şeklindedir. Burada  $\Delta T$ , sonlu alan değişimi  $\Delta H = H_2 - H_1$  tarafından sebep olunan manyetokalorik etkinin sonlu değeridir. Hem izotermal hem de izoalan kısımlar adyabatik mıknatıslanma veya demıknatıslanma altında manyetik entropinin toplam değişimine katkı sağlar. İzoalan etkisinin ( $\Delta S_{MH}(T,H)$ ) artışı toplam  $\Delta S_{Mtot}(T,H)$  değerinin azalmasına ve manyetokalorik etkinin artmasına neden olur (2 ve 3 noktaları arasındaki mesafe).



Şekil 3.3. Bir ferromanyetik malzemede iki farklı  $H_1$  ve  $H_2$  ( $H_2 > H_1$ ) alanında manyetik entropinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Bu durumda manyetik entropinin toplam adyabatik değişimi  $\Delta S_{Mtot}(T,H)$  ve manyetik entropinin izotermal değişimi  $\Delta S_{MT}(T,H)$ , belirgin şekilde farklılık gösterebilir ve eşit kabul edilemez.  $\Delta S_{Mtot}$  ve  $\Delta S_{MT}$  değerleri yalnızca küçük  $C'_H / T$  değerlerinde (örneğin manyetik etkinin küçük değerlerinde birbirlerine yaklaşırlar,  $C'_H$ 'ın ısı kapasitesinin toplamına ve/veya yüksek sıcaklıklarda) ve/veya  $\Delta T$ 'nin küçük değerlerinde (2 ve 3 noktaları birbirinde yakın olduğunda: Şekil 3.3’de görüldüğü gibi) manyetokalorik etkinin değeri ( $T$  ekseninde 2 ve 3 noktaları arasındaki mesafe)  $\Delta S_{MH}$ 'nin değerleri ve  $\Delta S_{MT}$ 'nin  $\Delta T$  eğrisi üzerindeki etkisi ile  $S_M(T)$ 'nin yer değişimi doğrultusunda belirlenir.

Oda sıcaklığında katılarda spin-örgü gevşeme zamanı yaklaşık olarak  $10^{-12}$  saniye [28] ve Ahiezer ve Pomeranchuk'e göre bu değer  $10^{-4}$  K'de yaklaşık 1 saniye kadardır. Bu durum (3.89) eşitliğinden faydalanarak

$$\frac{C_1(T)}{T}dT + \frac{C_e(T)}{T}dT = - \left[ \left( \frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH + \frac{C'_H(T, H)}{T} dT \right] \quad (3.94)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Genellikle, manyetokalorik etki deneylerinde net örgü sıcaklığı ölçülebilir. Ancak, dengede olmayan bazı özel durumlarda (örneğin manyetik, elektrik ve örgü altsistemleri arasında enerji değişiminin mümkün olmadığı) elektronların ve örgü altsistemlerinin sıcaklıkları farklılık gösterebilir.

(3.94) eşitliğinden hareketle adyabatik-izobarik süreç altında manyetokalorik etki büyüklüğü

$$\begin{aligned} dT(T, H) &= - \frac{T}{C_H(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \\ &= - \frac{T}{C_H(T, H)} dS_{MT}(T, H) = - \frac{T}{C_H(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \end{aligned} \quad (3.95)$$

şeklinde elde edilebilir.

(3.95) eşitliğinden  $dT$  değerinin, Maxwell bağıntısı (3.24) ile hesaplanabilen  $S_M$ 'nin izotermal değişimi ile orantılı olduğu sonucuna ulaşılabilir ve sıcaklık değişiminden ileri gelen manyetik entropi değişimi toplam ısı kapasitesine bağlı olarak manyetokalorik etkiyi dolaylı yoldan etkiler. Ancak manyetokalorik etkinin sınır değeri izobarik adyabatik süreçte izoalan adyabatik  $\Delta S_{MH}$  değişimiyle belirlenir. Manyetokalorik etki maksimum değerine  $\Delta S_{Mtot}$  sifıra eşit olduğunda ulaşır. Bu durumda  $\Delta S_{MH} = \Delta S_{MT}$  şartı vardır. Manyetik adyabatik gibi bir durum altında manyetokalorik etki değeri (3.90) ve (3.91) eşitliklerinden hareketle

$$dT(T, H) = - \frac{T}{C'_H(T, H)} \left( \frac{\partial S_M(T, H)}{\partial H} \right)_T dH = - \frac{T}{C_H(T, H)} \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.96)$$

şeklindeki formül ile hesaplanabilir. (3.96) eşitliğinde manyetik ısı kapasitesi  $C'_H$ 'nin (3.95)'deki örgü ve elektron katkısını içeren toplam ısı kapasitesi  $C_H$  yerine kullanıldığına dikkat edilmelidir. Benzer sonuçlar  $S(H_2, T)$  ve  $S(H_1, T)$  durumlarında  $H_2 > H_1$  iken antiferromanyetiklerin değişim durumunda geçerlidir.

Literatürde manyetokalorik etkiye bağlı olarak, izotermal manyetik entropi değişimi  $\Delta S_{MT}$  genellikle farklı hesaplamalar kullanılır. Bu nedenle, buradan itibaren manyetik entropi değişiminde  $T$  indisi belirlenir ve yok sayılacaktır. Sadece  $\Delta S_M$  veya  $dS_M$  kullanılabilir. Bu durumun, özel durum olmadığı sürece izotermal manyetik entropi değişiminde olduğu unutulmamalıdır.

Manyetik entropinin değişimi  $dS_M$  son derece az olduğunda

$$\Delta S_M(T) = \frac{C_H}{T} dT \quad (3.97)$$

şeklinde yazılabilir. (3.97) eşitliğinin integrali alınır, termodinamiğin üçüncü yasasından hareketle  $T = 0$  iken entropinin sıfır olacağı bilindiğinden, entropi değişimi  $\Delta S(T)$  ve manyetik entropi değişimi  $\Delta S_M(T)$ , ısı kapasitesi  $C_H(T)$  ye bağlı olarak

$$\Delta S_M(T) = \Delta S(T) = \int_0^T \frac{[C_H(H_2, T) - C_H(H_1, T)]}{T} dT \quad (3.98)$$

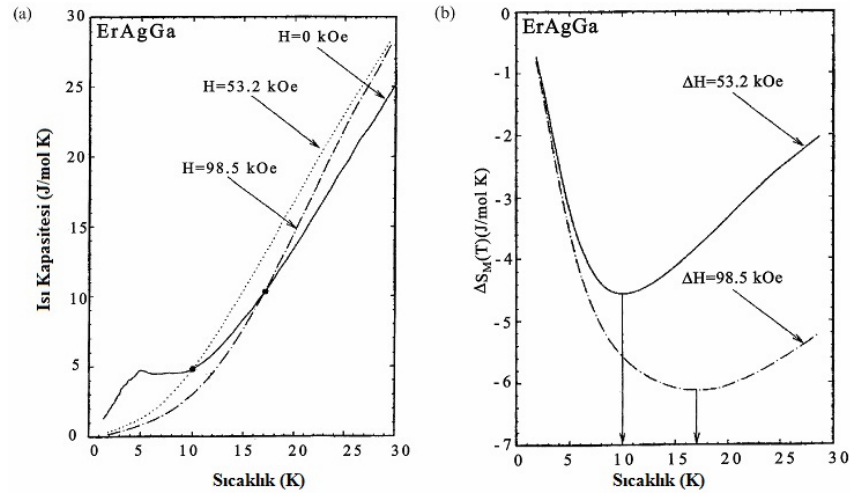
şeklinde yazılır. (3.98) eşitliği göz önüne alınacak olursa,  $\Delta S(T)$  ve  $\Delta S_M(T)$ 'nin büyük değerleri, düşük sıcaklık aralığında ve  $H_1$  ve  $H_2$  'de ısı kapasiteleri arasındaki büyük fark için beklenebilir. (3.98) eşitliği için bir fonksiyonun ekstremum ve maksimum veya minimum şartı uygulanarak  $\Delta S_M(T)$  (veya  $\Delta S(T)$ ) noktasını belirlemek mümkündür. Pecharsky'nin sonuçlarına göre  $\Delta S_M(T)$ 'deki maksimum değer [29]:

$$C_H(H_1, T) = C_H(H_2, T) \text{ ve } \frac{\partial C_H(H_2, T)}{\partial T} < \frac{\partial C_H(H_1, T)}{\partial T} \quad (3.99)$$

ve minimum değer

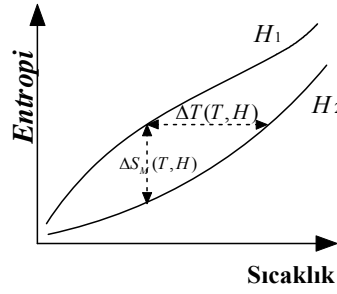
$$C_H(H_1, T) = C_H(H_2, T) \text{ ve } \frac{\partial C_H(H_2, T)}{\partial T} > \frac{\partial C_H(H_1, T)}{\partial T} \quad (3.100)$$

için gözlenir. (3.99) ve (3.100) denklemlerinde verilen şartlar, Şekil 3.4 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Şekilde  $H = 0, 53.2$  ve  $98.5$  kOe değerlerinde ErAgGa'nın ısı kapasitesi verileri kullanılarak manyetik entropi değişimi (3.98) eşitliğinden faydalanarak hesaplanmıştır. Şekil 3.4'den de görüleceği üzere ErAgGa için (3.100) şartı  $\Delta S_M(T)$ 'nin minimumuna bağlıdır. Minimum sıcaklık değerleri  $H=0$ 'da  $C(T)$  eğrisi ve  $H \neq 0$ 'da uygun  $C(T)$  eğrisi arasında kesişimleri belirlenir (Şekil 3.4'de kesişimler koyu noktalarla belirtilmiştir).  $\Delta S_M(T, H)$ 'a ait minimum ve maksimum değerleri manyetik faz dönüşümleri noktası yakınlarında gözlenir [29].



Şekil 3.4. (a) Isı kapasitesinin (b) Manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

$H_1$ 'den  $H_2$  'ye manyetik alanın adyabatik değişimi sadece manyetik entropi  $\Delta S_M$ 'de değişikliğe neden olmaz. Bunun yanında  $T_1$  'den  $T_2$  'ye sıcaklık değişimine de neden olur (manyetokalorik etki  $\Delta T = T_2 - T_1$ ). Bu süreç Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Burada toplam entropi sıcaklığı tipik bir ferromanyetik için  $H = 0$  ve  $H \neq 0$  değerleri için gösterilmiştir. Bu diyagrama göre verilen  $\Delta T$  sıcaklığında MCE  $S(T, H_1) = S(T + \Delta T, H_2)$  adyabatik şartı ile belirlenebilir. (3.95) eşitliğinin integrali manyetokalorik etki  $\Delta T$ 'yi açıklar:



Şekil 3.5. Sıfır ve sıfırdan farklı manyetik alanda basit bir ferromanyetiğin toplam entropisi  $S(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.

$$\begin{aligned} \Delta T(T, \Delta H) &= T \left\{ \exp \left[ - \int_{H_1}^{H_2} \frac{dS_M}{C_H(T, H)} \right] - 1 \right\} \\ &= T \left\{ \exp \left[ - \int_{H_1}^{H_2} \frac{\partial M(T, H) / \partial T}{C_H(T, H)} dH \right] - 1 \right\} \end{aligned} \quad (3.101)$$

Isı kapasitesinin manyetik alana bağlı olmadığı düşünülürse (3.101) eşitliği daha sade olarak

$$\Delta T(T, \Delta H) = T \left\{ \exp \left[ - \frac{\Delta S_M(T, \Delta H)}{C_H(T)} \right] - 1 \right\} \quad (3.102)$$

şeklinde yazılabilir. (3.102) eşitliği  $\Delta T(T; \Delta H)$ 'nin davranışı ve  $\Delta S_M$  ile ilgisi hakkında bazı sonuçlara izin verir.  $\Delta T$  değeri  $\Delta S_M$  negatif iken pozitifdir ve işareti  $\Delta S_M = 0$  iken değişir. Kıvrık parantez içindeki açılımın  $\Delta S_M < 0$  için  $\Delta S_M$  mutlak değerinin artmasıyla ekspanansiyel olarak arttığına dikkat etmelidir. Eğer  $\Delta S_M(T)$  mutlak değer olarak yüksek bir değere sahipse  $\Delta T$ 'nin bir maksimumu olmalıdır. Pozitif  $\Delta S_M$  için (antiferromanyetiklerde görülür) kıvrık parantez içindeki açılım, küçük  $\Delta S_M / C_H$  için küçük negatif değerle sahiptir ve büyük  $\Delta S_M / C_H$  için artarak -1 değerine ulaşmasıyla hızlı şekilde azalır. Bu durumda  $\Delta T \approx -T$  şartı vardır ve büyük  $\Delta S_M / C_H$  değerleri için  $\Delta S_M$ 'ye bağlı değildir.

(3.101) eşitliği daha fazla basitleştirmek istenirse, üstel fonksiyon açılımında  $\Delta S_M / C_H$  küçük farzedilebilir. Tsihin (1997)'nin de dikkat çektiği [30] gibi, bu varsayımlar

yalnızca bağıl olarak zayıf alanlarda geçiş noktalarından uzak bölgede vardır. Elde edilen eşitlik şu şekilde olur:

$$\Delta T = -\frac{T\Delta S_M}{C_H} \quad (3.103)$$

(3.87) eşitliğinden  $\Delta T$  değerinin sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir (aynı  $\Delta S_M$  ve  $C_H$  için) ve daha büyük  $\Delta T$ 'nin, düşük toplam ısı kapasitesine sahip olan malzemelerde olması beklenir. Burada Debye sıcaklığı  $T_D$ 'nin üzerinde katının ısı kapasitesine örgü katkısının  $3R$  değerine yaklaştığına (DuLong-Petit limiti) ve bu faktörün  $T_D$ 'nin üzerindeki yüksek sıcaklık bölgesinde  $\Delta T$ 'nin artmasında rol oynadığına dikkat etmelidir. Debye sıcaklığı manyetokalorik etki üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Yukarıdaki bilgilere göre, ferromanyetik ve paramanyetiklerde en yüksek manyetokalorik etki değerine, negatif  $S_M$ 'nin yüksek mutlak değerinde, elektron iletkenliğinin ve örgü altsistemünün ısı kapasitesine etkisi az olduğunda ulaşılmaktadır. Örgü şartları düşük sıcaklık bölgesinde  $C_e$  ve  $C_l$  sifira yaklaşırken sağlanabilir. Ayrıca manyetokalorik etkinin değerinin sıcaklık ile doğrudan orantılı olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

Pecharsky [29] bu konuda yaptığı deneylerle (3.103) eşitliğini doğrulamak için ekstremum noktasında  $\Delta T$ 'nin davranışını incelemiştir ve genel anlamda minimum (veya maksimum)  $\Delta T(T)$  değerinin  $\Delta S_M(T)$ 'deki sıcaklıkla ilgili olmadığını göstermiştir. Maksimum  $\Delta T(T)$  şartları

$$C(T, H_2) \geq C(T, H_1) \text{ ve } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{T}{C(T, H_2)} \right) \geq 0 \quad (3.104)$$

veya

$$C(T, H_2) \leq C(T, H_1) \text{ ve } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{T}{C(T, H_2)} \right) \leq 0 \quad (3.105)$$

şeklinindedir. Söz konusu şartlar ErAgGa için Şekil 3.6 (a) ve (b)'de  $T/C(H, T)$ 'nin ve  $\Delta T(T)$ 'nin sıcaklığa bağlı değişimlerinde görülmektedir [29]. Şekilde manyetik alan

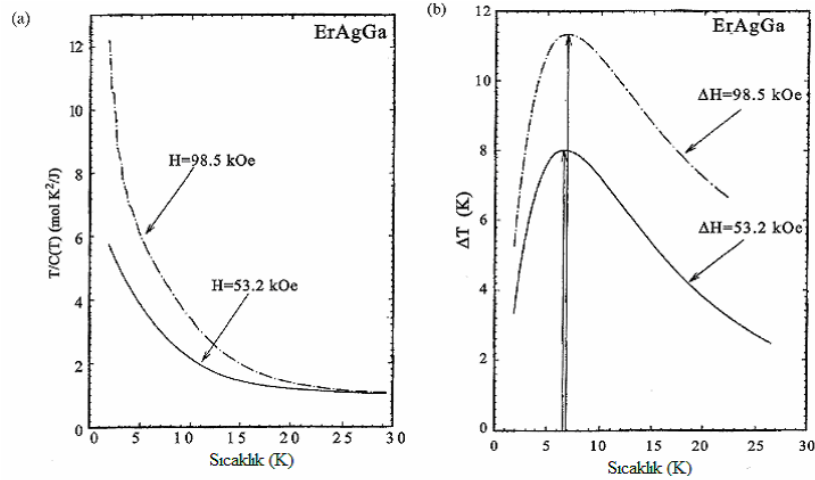
$H=53,2$  ve  $98,5$  kOe değerlerindedir. Burada düşük sıcaklıklarda  $d/dT(T/C(H, T)) < 0$  şartı vardır ve  $\Delta T(T)$ 'nin maksimum değeri  $C(T, H_2) \leq C(T, H_1)$  için gözlenebilir. (Şekil 3.6(a)) sıcaklık  $10K$ 'in altındaki değerdedir. ErAgGa'da  $\Delta T(T)$ 'nin maksimumu (Şekil 3.6(b)),  $\Delta S_M(T)$ 'nin maksimum noktalarındaki sıcaklığında daha düşük bir sıcaklık olan  $7K$  civarında gözlenir.

Paramanyetik ve ferromanyetik için  $T_C$  üzerindeki  $\Delta S_M$  değeri (3.63), (3.70) ve (3.93) eşitlikleri kullanılarak:

$$\Delta S_M = -\frac{1}{2} \frac{C_J \Delta(H)^2}{T^2} \quad (3.106)$$

$$\Delta S_M = -\frac{1}{2} \frac{C_J \Delta(H)^2}{(T - T_C)^2} \quad (3.107)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada  $\Delta(H)^2 = H_2^2 - H_1^2$  dir.



Şekil 3.6. (a)  $T/C$ 'nin (b)  $\Delta T$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.

(3.91) ve (3.92) eşitliklerinde  $\Delta S_M$ 'nin büyük değerinin,  $M_{eff}$  değerli manyetik malzemelerde ve paramanyetikler için ve  $0 K$ 'e yakın ferromanyetikler için  $T_C$ 'ye yakın sıcaklık oranlarında beklendiği açıktır.

$T_C$  sıcaklığı civarında ferromanyetiklerde  $\Delta S_M$ 'nin alana bağıllığı Oesterreicher ve Parker tarafından şu şekilde açıklanmıştır [31]:

$$\Delta S_M = -1.07 N k_B \left( \frac{g_J \mu_B J H}{k_B T_C} \right)^{2/3} \quad (3.108)$$

Bu eşitlikten  $T_C$  civarında  $\Delta T \approx H^{2/3}$  olduğu görülmektedir ((3.103)'de görüldüğü gibi).

Bazı deneylerde, manyetik entropi  $S_M$ 'nin hesaplarında manyetokristalite anizotropi etkisinin hesaba katıldığı çalışmalar olmuştur. Bennett [32], aşağıda verilen toplam Hamiltoniyen ifadesini kullanarak eksensel anizotropili bir ferromanyetiğin manyetik entropisini düşünmüştür:

$$\hat{H} = - \sum_{i>j} M_{ij} \hat{s}_i \hat{s}_j - \mu_B \sum_i (\hat{s}_i \cdot \vec{H} + a \hat{s}_{zi}^2) \quad (3.109)$$

Burada  $s_i$  spin açısal momentum operatörüdür ve manyetik alan z eksenine boyuna yönelmiştir. Eğer  $a > 0$  ise spinlerin tercihli yönleri  $\pm z$  yönündedir (tek eksenli anizotropi),  $a < 0$  için spinler z eksenine dik düzlemde bulunur (düzlemde anizotropi).  $20 \times 20 \times 20$  fcc örgüsünün toplam manyetik momenti (3.109)'da verilen Hamiltoniyen kullanılarak Monte Karlo yöntemiyle hesaplanmıştır ve  $\Delta S_M$ ,  $H_1 = 0$  ve  $H_2 = 10 \text{ kOe}$  için (3.93) eşitliği kullanılarak belirlenmiştir. Tek eksenli anizotropi durumu için,  $a$ 'nın arttığı ve  $T_C$  civarında  $\Delta S_M$  artışının olduğu durumda kuvvetlenmelerin olduğu, ancak geri kalan sıcaklık aralığında eğrilerin hemen hemen benzer olduğu görülmüştür. Ancak düzlemsel anizotropide,  $T_C$  civarında  $\Delta S_M$ 'de artış ve paramanyetik bölgede  $a$ 'nın artışıyla  $T_C$  sıcaklığının üstünde azalma söz konusudur.

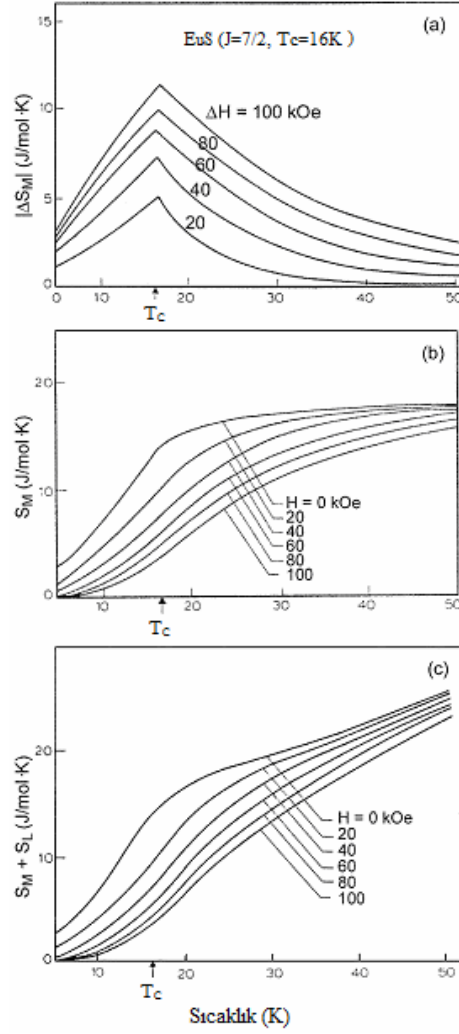
Druzhinin [33], (3.65) eşitliğindeki Hamiltoniyenini kullanarak tek iyon hegzagonal manyetokristalite anizotropi formülünü şu şekilde hesaplamıştır:

$$\hat{H}_a = - \sum_i \left( a \hat{J}_z^2 + b \hat{J}_z^4 + c \hat{J}_z^6 + \frac{d}{2} (\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6) \right) \quad (3.110)$$

Şekil 3.7, ferromanyetik EuS için tipik toplam entropi  $S(T,H)$ , manyetik entropi  $S_M(T,H)$  ve manyetik entropi değişimi  $\Delta S_M(T,H)$ 'nin durumunu göstermektedir. Yüksek



sıcaklıklarda  $S_M(T,H)$  üst limiti olan  $R \ln(2J + 1)$  ((3.87)'te görüldüğü gibi) değerine yaklaşır ve  $\Delta S_M(T,H)$ ,  $T_C$  civarında maksimuma sahiptir. Yüksek sıcaklık bölgesinde gözlenen toplam entropi artışı, örgü ve iletkenlik elektronlarının entropisinin artmasıyla olmaktadır [34].



Şekil 3.7. EuS için farklı H manyetik alanlarında, manyetik entropi değişimi  $\Delta S_M(T,H)$ 'nin, manyetik entropi  $S_M(T,H)$ 'nin ve toplam entropi  $S(T,H)$ 'nin sıcaklığa göre değişimi.

(3.110) eşitliğindeki  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ve  $d$  katsayıları kristal alan katsayısı  $A^m_1$  ile ilgilidir [35] ve manyetik entropi  $S_M$ , Boltzmann eşitliği ile

$$S_M = -k_B N \sum_n \frac{\exp(-E_n / k_B T)}{Z} \ln \left[ \frac{\exp(-E_n / k_B T)}{Z} \right] \quad (3.111)$$

şeklinde hesaplanmıştır.  $S_M$  hesaplamaları  $H = 0$  iken  $T_b$  ve  $D_y$  için yapılmıştır [36]. Sonuçları MFA'nın teorik çerçevesinde (3.65) izotropik Hamiltoniyenin temeli üzerinde yapılan hesaplamalardan deneysel veriler ile daha iyi uyum gösterir.

$\mu$  manyetik momentli  $N$  parçacıktan oluşan sistemin, bölüşüm fonksiyonu, serbest enerjisi ve manyetik entropisi klasik limitte

$$Z_\infty = 4\pi \frac{\sinh x}{x} \quad (3.112)$$

$$F = -k_B T \ln(Z_\infty(x))^N \quad (3.113)$$

$$S_M = Nk_B \left[ \ln \left( 4\pi \frac{\sinh x}{x} \right) - x \ln(x) \right] = Nk_B \left[ 1 - x \coth x + \ln \left( 4\pi \frac{\sinh x}{x} \right) \right] \quad (3.114)$$

şeklindedir. Burada  $x$  değerleri (3.75) ve (3.76) eşitlikleri ile belirlenir.

Kuantum durumundaki gibi, klasik limitte  $H_1$ 'den  $H_2$ 'ye manyetik alanlarında manyetizasyon altında manyetik entropi değişimi (3.93) eşitliği

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = -\frac{N\mu^2}{6k_B} \frac{\Delta(H)^2}{T^2} \quad (3.115)$$

şeklinde hesaplanır ve  $T > T_C$  iken ferromanyetikler için

$$\Delta S_M = -\frac{N\mu^2}{6k_B} \frac{\Delta(H)^2}{(T - T_C)^2} \quad (3.116)$$

klasik limitte elde edilir.

Daha genel bir yaklaşımla, manyetik alanın sıfırdan  $H$ 'ye kadar değişimi sonucunda oluşan  $\Delta S_M$  değişimi

$$\Delta S_M = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = Nk_B \left[ 1 - x \coth x + \ln \frac{\sinh x}{x} \right] \quad (3.117)$$

şeklindedir.

Manyetik alanın yokluğunda  $T_C$  sıcaklığının altında bir ferromanyetikte kendiliğinden oluşan manyetizasyonun sebep olduğu manyetik entropi değişimi Landau'nun ikinci dereceden faz geçişleri teorisi ile tanımlanabilir. Termodinamik potansiyel  $\Phi$  için (3.45) eşitliği dengedeki kendiliğinden manyetizasyon için (3.47) eşitliği ve  $S = -d\Phi/dT$  eşitliği kullanılarak entropi değişimi için

$$\Delta S_M = -\frac{\alpha_\Theta}{2} M_s^2 = -\frac{(\alpha_\Theta)^2}{2\beta} (T - T_C) \quad (3.118)$$

ifadesi elde edilebilir.

### 3.8. Mıknatıslanma Ölçümleri ile Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi

Mıknatıslanma izotermi  $M(H)$  üzerindeki deneysel veriler (3.93) eşitliği ile manyetik entropi değişimi  $\Delta S_M$ 'yi hesaplamada kullanılabilir:

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.119)$$

veya alan sıfırdan  $H$ 'ye değişirse manyetik entropi değişimi

$$\Delta S_M = \int_0^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.120)$$

şeklindedir.

(3.119) ve (3.120) eşitlikleri istenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında  $T_1, T_2, \dots$  gibi farklı sıcaklıklardaki mıknatıslanma izotermi  $M(H)$  durumu göz önüne alınarak sayısal olarak integrallenebilir.  $dM/dT$  türevi de sayısal olarak hesaplanabilir. McMichael [37]  $\Delta S_M$ 'nin sayısal hesaplamaları için aşağıdaki basit formülü ileri sürmüştür:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} + T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (3.121)$$

Nadir toprak metallere  $\Delta S_M$ 'nin mıknatıslanma izotermi üzerindeki sayısal hesaplamaları McMichael [37], Foldeki [38], Dan'kov [39], Pecharsky ve Gschneidner [40] ve diğer kişiler tarafından yapılmıştır.

(3.119) ve (3.120) eşitlikleri ikinci derece manyetik faz geçişi sistemlerinin mıknatıslanma verilerinden manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında kullanılabilir. Çünkü birinci derece geçişlerinde  $dM/dT$  türevinin değeri sonsuzdur. Birinci derece manyetik faz geçişi ile ilişkili olan manyetik entropi değişimi Clapeyron-Clausius eşitliği kullanılarak belirlenir. Ancak sonsuz  $dM/dT$  değeri yalnızca birinci derece faz geçişlerinde ortaya çıkar ve gerçek malzemelerde (3.119) ve (3.120) eşitliklerinin kullanıldığı durumda  $dM/dT$  genelde sonlu olur. Ancak (3.119) ve (3.120) eşitlikleri birinci derece faz dönüşümü için kullanılacak olursa bazı durumlarda  $\Delta S_M$ 'nin aşırı değere sahip olabileceğine dikkat edilmelidir. (3.119) ve (3.120) eşitliklerinin kullanımıyla ilgili tartışmalar Giguere [41], Sun [42], Gschneidner [43] ve Wada [44] tarafından yapılmıştır.

Mıknatıslanma ve ısı kapasitesinin deneysel verilerinden manyetokalorik etkinin  $\Delta T$  değerinin hesaplanmasında (3.35) eşitliği kullanılabilir:

$$\Delta T(T, H) = \int_{T(H=0)}^{T(H)} dT = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.122)$$

burada  $\Delta T(T, H) = T(H) - T(H = 0)$  eşitliği mevcuttur.  $T$ 'nin manyetik alan hareketi ile tamamen değiştiğine ve  $C_{p,H}$  değerinin  $H$ 'ye kuvvetli bir şekilde bağlı olduğuna dikkat etmelidir. Bu nedenle  $T$  ve  $C_{p,H}$  ifadelerinden hiçbiri (3.122) eşitliğinde integral dışına alınamaz. Deney esnasında alan genellikle  $H = 0$  değerinden  $H$  değerine doğru değişir. Bu durumda manyetik alan değeri  $H_1$ 'den  $H_2$ 'ye değişir. Bu değerler (3.121) eşitliğinde integralin sınırları olarak alınabilir. İntegralin parçalara ayrılması ile (3.121) eşitliğini şu şekilde yazmak mümkündür [38]:

$$\int_0^{H_0} \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \left[ \frac{T}{C_{H,p}} \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' \right]_0^{H_0} - \int_0^{H_0} \left\{ \frac{d}{dH} \left( \frac{T}{C_{H,p}} \right) \left[ \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H'} \right] \right\} dH \quad (3.123)$$

Eğer  $T/C_{pH}$  değeri manyetik faz geçişlerinin bölgesinde olduğu varsayılan  $(dM/dT)_H$  türevinden çok daha yavaş olarak  $H$  ile değişiyorsa, o zaman (3.123) eşitliğindeki ikinci integral ihmal edilir ve manyetokalorik etki

$$\Delta T(T, H) = -\frac{T}{C_{p,H}(T, H)} \Delta S_M(T, H) \quad (3.124)$$

şeklinde hesaplanabilir (Ayrıca (3.103) eşitliğinde görüldüğü gibi). Foldeaki'ye göre (3.124) eşitliğindeki  $\Delta S_M$  ve  $C_{p,H}$  değerleri aynı sıcaklık ve alanda tanımlanmalıdır [45]. Verilen  $H$  manyetik alanında ısı sığası deneysel olarak ölçülen sıfır alan ısı sığasından hareketle belirlenebilir ve (3.29) eşitliği  $\Delta S_M$  verilerinden manyetik alanın sebep olduğu ısı kapasitesi değişimi hesabına izin verir:

$$\Delta C_p = C_p(H) - C_p(0) = T \left( \frac{\partial \Delta S_M}{\partial T} \right)_p \quad (3.125)$$

Burada  $\Delta S_M = S_M(H) - S_M(0)$  eşitliği söz konusudur. (3.124) eşitliği yalnızca ısı sığası manyetik alana bağlı olmadığında geçerlidir. Örneğin  $C_p(0, T) = C_p(H, T)$ . Foldeaki hesaplamalarına göre hesaplanan  $\Delta S_M$  değerindeki hata 60 kOe ( $\pm 7.5\%$ ) mıknatıslanma ortamında %0.5'ten daha azdır [38]. Pecharsky ve Gschneidner  $\Delta S_M$  değerindeki hataları yukarıda bahsedilen yöntemle hesaplayarak analiz etmişlerdir [40].  $\Delta S_M$  yamuk kuralı kullanılarak

$$\Delta S_M(T_{ort}) = \frac{\delta H}{2\delta T} \left( \delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (3.126)$$

şeklinde hesaplanmıştır.

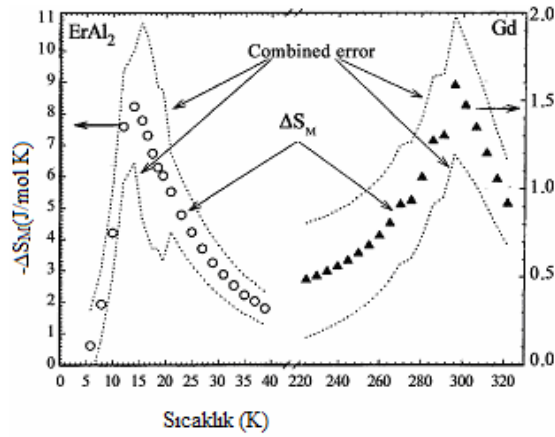
Her izotermdeki mıknatıslanmanın  $n$  alan noktalarında  $\delta H = \Delta H / (n - 1)$  aralıkları ile bulunduğu varsayılmıştır. Burada  $\Delta H$  manyetik alan değişimini ifade etmektedir. (3.126) eşitliğinde,  $ST = T_u - T_l$  değeri  $T_u$  ve  $T_l$  sıcaklıklarında ölçülen iki izoterm arasındaki sıcaklık farkıdır,  $T_{ort} = (T_u + T_l) / 2$   $\Delta S_M$ 'nin hesaplandığı ortalama sıcaklık, 1'den  $n$ 'ye her manyetik alan noktasında  $T_u$  ve  $T_l$ 'de ölçülen izoterimlere bağlı manyetizasyonlardaki farktır.

Manyetizasyon, manyetik alan ve sıcaklık ölçümleri ile ilgili sapmalarda ortaya çıkan hatalar hesaba katılmıştır. Aşağıdaki eşitlik  $\Delta S_M$  değerindeki toplam hata için oluşturulmuştur:

$$\sigma|\Delta S_M(T_{av}, \Delta H)| = \frac{1}{2|\delta T|} \left\{ \begin{aligned} & \left| \delta H \left( \sigma M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \sigma M_k + \sigma M_n \right) \right| \\ & + \left( \left| \delta M_1 \right| \sigma H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \left( \left| \sigma M_k \right| \sigma M_k \right) + \left| \sigma M_n \right| \right) \\ & + 2|\Delta S_M(T_{av}, \Delta H)|(\sigma T_u + \sigma T_l) \end{aligned} \right\} \quad (3.127)$$

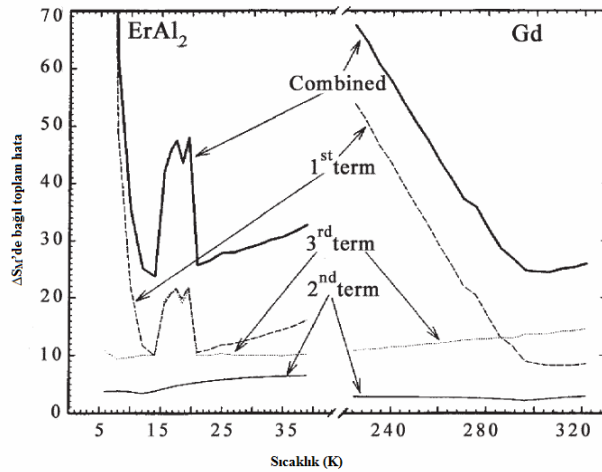
burada,  $\sigma T$  sıcaklık ölçümlerinden kaynaklanan hatalardır,  $\sigma M_k = [\sigma M(T_u)_k + \sigma M(T_l)_k]$  ifadesi  $H_k$  manyetik alanında  $T_u$  ve  $T_l$  sıcaklıklarında mıknatıslanma ölçümlerinden kaynaklanan hatalar toplamıdır ve  $\sigma H_k = [\sigma H(T_u)_k + \sigma H(T_l)_k]$  ifadesi  $T_u$  ve  $T_l$  sıcaklıklarındaki manyetik alan hatalarının toplamıdır. (3.127) eşitliğindeki birinci terim etki mıknatıslanma sapmaları, ikinci terim alan sapmaları ve üçüncü terim sıcaklık sapmaları ile ilgili katkıları göstermektedir. (3.127) eşitliğinin analizi manyetik entropideki toplam hatanın  $\delta T$  ve  $\delta H$  azalırken arttığını göstermektedir. Bu değerlerin çok büyük değerler olmadığı unutulmamalıdır. Aksi takdirde (3.126) eşitliği geçersiz bir eşitlik olacaktır.

Şekil 3.8’de polikristal  $\text{ErAl}_2$  ve tek kristal Gd (alan [0001] boyunca yönlendirilmiştir) için deneysel manyetizasyon verileri üzerine (3.126) eşitliği ile hesaplanan  $\Delta S_M(T)$  bağımlılığı (daireler ve üçgenler) ve aynı zamanda (3.127) eşitliği ile hesaplanan  $\sigma|\Delta S_M(T)|$  uygun toplam hatanın (noktalı çizgiler) sıcaklık bağımlılığı görülmektedir. Ölçümler Curie noktaları bölgesinde  $\text{ErAl}_2$  için  $T_C$  yakınlarında 1 K ve Gd için bütün sıcaklık aralığında 5 K,  $T_C$  üzerinde ve 2K’in altında ise  $\delta T$  sıcaklık aralıkları ile yapılmıştır.  $\text{ErAl}_2$  için manyetik alan  $6H$  noktasında 1 kOe ve Gd için 2 kOe dir. Manyetizasyon ölçümlerinin doğruluğu %0.5 ve manyetik alan için %0.1 olduğu farzedilmiştir. Sıcaklıktaki doğruluk ise  $\sigma T = 0.1K + 0.001T$  şeklinde hesaplanmıştır [40].



Şekil 3.8. Gd ve  $\text{ErAl}_2$  için  $\Delta H = 50kOe$  iken manyetik entropi değişimi ve  $\Delta S_M(T)$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 3.9'da  $\Delta S_M$ 'de bağıl toplam hatanın sıcaklığa bağlılığı ve  $\text{ErAl}_2$  ve Gd için (3.127) eşitliğine göre farklı sapmaların katkısı görülmektedir. Görüldüğü gibi,  $\text{ErAl}_2$  ile karıştırılan Gd'de  $\delta H$ 'nin iki kat artması uygun manyetik alanın toplam hataya katkısını da iki kat azaltmamaya sebep olmaktadır.  $\text{ErAl}_2$ 'deki  $\delta T$ 'nin iki katlık azalması (sıcaklık aralığının 15'ten 20 K'e getirilmesi) mıknatıslanma ve sıcaklık hatalarında artışa sebep olmaktadır. Ayrıca bağıl hata  $\Delta H$  değerine bağlıdır. Bağıl hata  $\delta H$ 'nin sabitliğini sağlayan daha düşük  $\Delta H$  için düşüktür.  $\Delta S_M$ 'deki toplam bağıl hata aslında manyetizasyon katkılarında artmaya sebep olan Curie sıcaklığının altında artmıştır. Manyetik alan ve sıcaklıktan kaynaklanan hatalar küçüktür ve sıcaklığa bağlıdır. Curie sıcaklığı yakınlarında toplam bağıl hata  $\text{ErAl}_2$  ve Gd'de yaklaşık %25'tir ve düşük sıcaklık bölgesinde hızlı bir şekilde kötüleşmektedir.



Şekil 3.9.  $\text{ErAl}_2$  ve Gd için  $\Delta S_M$ 'de bağıl toplam hatanın sıcaklığa bağlılığı.

## 4. BÖLÜM

### DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 4.1. Örneklerin Elde Edilmesi

Çalışmamızda kullanılan örnekler, bileşiği oluşturan Ce, Gd, Co ve B elementlerinin ark fırını kullanılarak su soğutmalı bakır pota içinde eritilmesi yöntemiyle elde edilmiştir. Oksitlenmeyi engellemek için eritme işlemi argon atmosferi içinde yapılmıştır. Bakır potada oluşan ısı, içinden geçirilen su ile alınarak hem erimesi hem de üretilen örneğe bakır bulaşması engellenir. Kullanılan Ce'un saflığı %99,9, Gd'un saflığı %99,9, Co'ın saflığı %99,5 ve B'un saflığı ise %99,7'dir. Eritme işleminden önce parça şeklindeki saf elementler 0.1 mg hassasiyete sahip elektronik terazi ile mol oranlarına göre tartılmıştır. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi birkaç defa yapılmıştır.



Şekil 4.1. Örneklerin üretilmesinde kullanılan ark fırını.

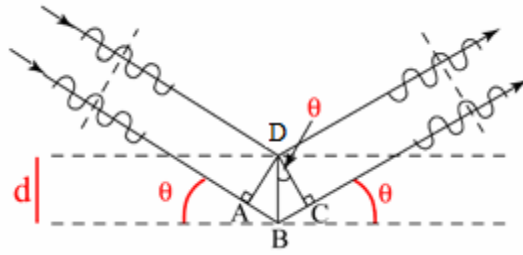


Örnek, şekil 4.1’de gösterilen en yüksek 200 A akım verebilen güç kaynağına sahip ark fırını (Edmund Bühler Mini Arc Metler MAM-1) ile üretilmiştir.

## 4.2. X-ışını Toz Kırınımı

### 4.2.1. X-ışını Kırınımı

Kristal yapı analizinde kullanılan yöntemlerden biri de x-ışını kırınım yöntemidir. Bir kristalde kırınım olayı, W. L. Bragg tarafından 1912 yılında açıklanmıştır [46]. Aralarındaki uzaklık  $d$  olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu kırınım olayı oluşur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. X-ışınlarının bir kristalin düzlemlerinden kırınımı.

Şekilde görülen yansıma esnasında x-ışınlarının esnek olarak saçıldığı varsayılmıştır. D ve B noktalarından yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $AB+BC=2d\sin\theta$  kadardır. Eğer bu yol farkı, dalga boyunun tam katları ise, şekil 4.2’de görüldüğü gibi yapıcı girişim, diğer durumlarda ise, yıkıcı girişim meydana gelir. Böylece Bragg yasası

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (4.1)$$

şeklinde yazılır. Bragg yasasının geçerli olabilmesi için  $\lambda \leq 2d$  koşulu sağlanmalıdır.

### 4.2.2. X-ışını Toz Kırınım Analizi

X-ışını toz kırınım analizinde, verilen örneğe ait x-ışını toz kırınım deseni kullanılır. Bu desen saçılma açılarından ( $2\theta_i$ ) ve bu açılarda ölçülen sayım değerlerinden ( $y_i^d$ ) oluşur. Başlangıç noktası  $2\theta_b$ ’den başlayan  $2\theta_i$  değerleri,

$$2\theta_i = 2\theta_b + (i-1) \quad \text{ADIM} \quad (4.2)$$

şeklinde ADIM büyüklüğüne bağlı olarak adım adım atar. Her  $2\theta_i$  konumuna bağlı gelen sayım değerleri deneysel yollarla ölçülür. Bu sayede x-ışını toz kırınım deseni elde edilmiş olur. Adım büyüklüğünün değeri laboratuarlarda kullanılan x-ışını toz difraktometreleri için  $0.005^\circ$  ile  $0.05^\circ$  arasında olabilir. Herhangi bir  $2\theta_i$  konumunda hesaplanan sayım

$$y_i^h = y_{bi} + s \sum_k I_k \Omega(x_{i,k}) \quad (4.3)$$

$$x_{i,k} = 2\theta_i - 2\theta_k \quad (4.4)$$

$$I_k = L_k A_k P_k |F_k|^2 \quad (4.5)$$

şeklinde verilir. Burada  $y_{bi}$  taban sayımı,  $s$  skala faktörü,  $\Omega(x)$  pik fonksiyonu,  $k$  Miller indisleri,  $P_k$  tercihli yönelim fonksiyonu,  $L_k$  Lorentz ve kutuplanma düzeltmesi ile çokluk çarpanını içeren katsayı,  $I_k$  şiddet ve  $A_k$  asimetri fonksiyonudur [11].

#### 4.2.3. X-ışını Toz Kırınım Ölçümleri

Külçe şeklinde elde edilen örnekler, agat havanda öğütülüp toz haline getirilerek x-ışını toz difraktometresinde  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  olmak üzere incelenmişlerdir. Elde edilen verilerin x-ışını toz kırınım analizleri, FULLPROF programı ile yapılmıştır. Bu analizler ile elde edilen örneklerde yabancı fazlar kontrol edilmiş ve ciddi bir safsızlık gözlenmemiştir. Toz kırınım desenleri  $P6/mmm$  uzay grubuna göre indislenerak, hegzagonal örgü parametreleri  $a$  ve  $c$  duyarlı bir şekilde bulunmuştur. Bu deneylerde Bruker D8 Advance x-ışını toz difraktometresi kullanılmıştır.

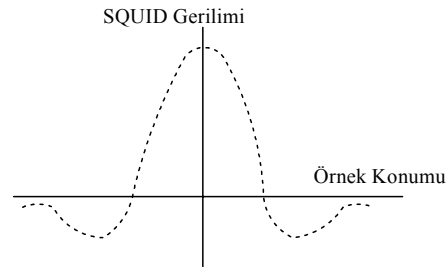
#### 4.3. Mıknatıslanma Ölçümleri

Mıknatıslanma ölçümleri için 5 Tesla üstüniletken manyete sahip SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre [47] kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) manyetometre.

SQUID sisteminde üstün iletken durumundaki algılama kanalı sıvı helyum içindedir. Algılama kanalı içinde sabit hızla hareket eden örneğin bulunduğu konuma göre gerilim değerleri SQUID algılayıcı sayesinde ölçülür. Konuma göre ölçülen bu gerilim değerlerinden şekil 4.5'deki gibi bir eğri elde edilir. İstenilen sıcaklık ve manyetik alan değerinde, mıknatıslanması bilinen bir örnek kullanılarak bu işlem yapılır ve eğrinin tepe noktasındaki gerilim değeri bulunur. Bu gerilim değeri, örneğin mıknatıslanmasına eşitlenerek kalibrasyon katsayısı bulunur. Artık istenilen örnekler için bulunan tepe noktasındaki gerilim değerleri de bu kalibrasyon katsayısı ile çarpılarak mıknatıslanma elde edilebilir.



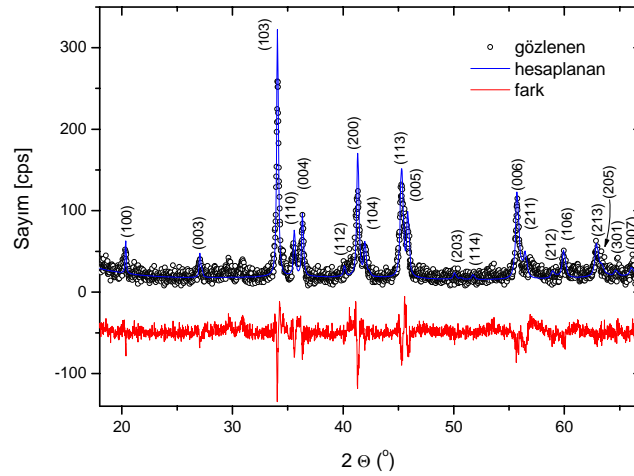
Şekil 4.4. Mıknatıslanma ölçümlerinde kullanılan SQUID gerilimi - örnek konumu grafiği.

Kullanılan SQUID'in duyarlılığı  $10^{-8}$  emu'dur. Doğru ölçüm yapabilmek için merkezleme işleminin hassas bir şekilde yapılması gerekir.  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin oda sıcaklığı altında 4 K ile 400 K aralığında mıknatıslanma ölçümleri SQUID manyetometre kullanılarak yapılmıştır.

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ VE TARTIŞMA

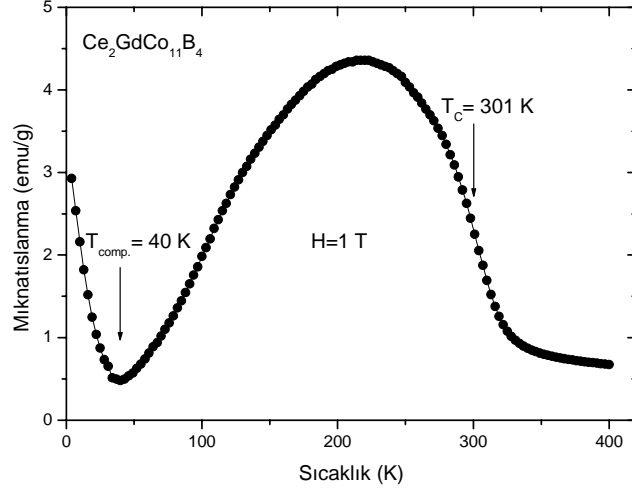
Şekil 5.1’de görülen x-ışını toz kırınım analizi,  $P6/mmm$  uzay grubunda kristalleşen hekzagonal  $Ce_3Co_{11}B_4$ -tipi yapıya sahip bileşikte, ana faz ve az miktarda yabancı fazın olduğunu göstermektedir. FULLPROF [48] programı ile standart profil eşleştirme yöntemi kullanılarak oda sıcaklığındaki örgü parametreleri  $a = 5.0498 \text{ \AA}$  ve  $c = 9.8988 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur. Örgü parametrelerinin değerleri beklendiği gibi  $Ce_3Co_{11}B_4$  ve  $Gd_3Co_{11}B_4$  bileşikleri için elde edilen değerlerin arasındadır [49-51].



Şekil 5.1.  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin x-ışını toz kırınım analizi.

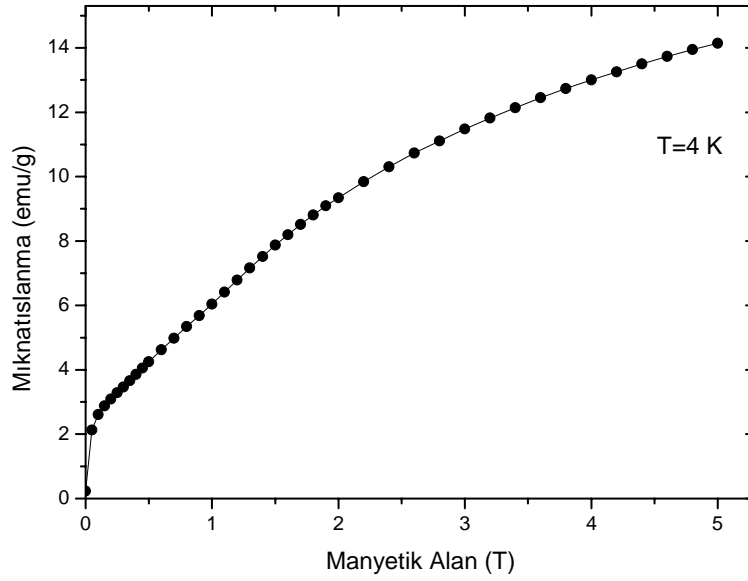
Şekil 5.2  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  numunesi için uygulanan 1 T alan altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. 301 K’de  $M-T$  eğrisindeki büyük düşüş ferrimanyetikten paramanyetik faza geçişe tekabül etmektedir. Bileşiğin  $T_C$ ’si  $dM/dT$ ’nin en düşük değerine ulaştığı sıcaklık olarak tanımlanır.  $R$  altörgüsünün manyetik momenti Co altörgüsünün manyetik momentinden artan sıcaklıkla hızla azaldığından,  $T_{den} = 40 \text{ K}$ ’de görülen dengelenme noktasını verir. Daha düşük sıcaklıklarda Co alt-örgü momentini  $R$  alt-örgü momentini iptal edebilir, zira Gd’un Ce ile

değiştirilmesi nadir toprak alt-örgüsünün manyetik momentini güçlü şekilde zayıflatır. Bu nedenle,  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiğinin dengelenme sıcaklığı  $\text{Gd}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$  bileşiğinkinden çok daha düşüktür.



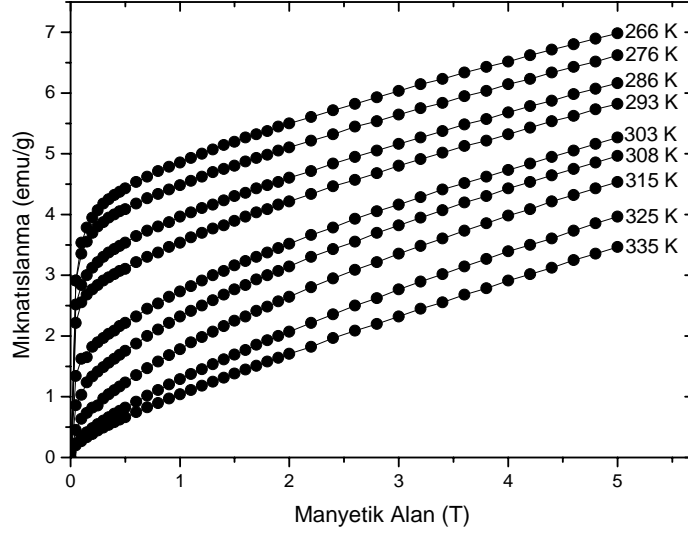
Şekil 5.2.  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiğine ait 1 T manyetik alan altındaki mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı grafiği.

4 K'deki  $M_S$  ( $1.58 \mu_B$ ) doyum mıknatıslanması  $M-H$  eğrisinin yüksek alanlı kısmından türetilmiştir. 4 K'deki dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3.  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiğinin 4 K'deki dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.

Şekil 5.4,  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiğinin 5 T'ya kadar olan manyetik alanlar altında Curie sıcaklıkları civarında ölçülen mıknatıslanma değerlerini göstermektedir.



Şekil 5.4.  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiğinin Curie sıcaklığı yakınlarında 5 T manyetik alana kadar mıknatıslanma ölçümleri.

Mıknatıslanmanın izotermal süreci sırasında, malzemelerin manyetik entropi değişimi,  $H$  manyetik alanı üzerinden  $M$  mıknatıslanmanın integralinin alındığı Maxwell bağıntısından elde edilebilir:

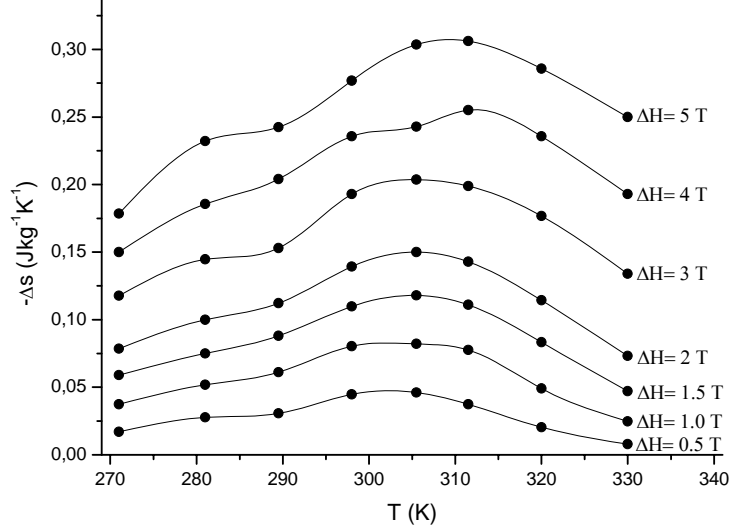
$$\Delta S_m(T, H) = S_m(T, H) - S_m(T, 0) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (5.1)$$

$\Delta S_m$  manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığını elde etmek için, genellikle denklem 5.1'deki integralin aşağıdaki nümerik yaklaşımı uygulanır:

$$|\Delta S_m| = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (5.2)$$

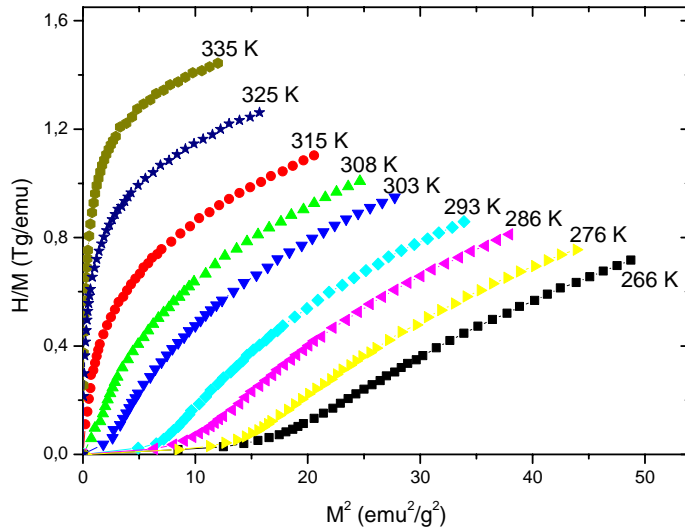
burada  $M_i$  ve  $M_{i+1}$ , sırasıyla uygulanan  $H$  manyetik alanında  $T_i$  ve  $T_{i+1}$ 'de ölçülen mıknatıslanmanın deneysel verileridir.  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiği için alan varyasyonu ile ilişkili  $\Delta S_m$ , denklem 5.2'ye göre hesaplanabilir. Şekil 5.5,  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  bileşiği için  $\Delta S_m$  manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığını göstermektedir. Beklendiği gibi, maksimum entropi Curie sıcaklığı etrafında gözlenmiştir. Uygulanan manyetik

alanın artmasıyla  $\Delta S_m$  gözle görülür biçimde artmaktadır.  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiği için maksimum  $\Delta S_m$  değeri 0–5 T'lik bir alan değişimi için  $0.306 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'e ulaşır.



Şekil 5.5. Çeşitli manyetik alanlarda  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin manyetik entropi değişimi.

$Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiği için 0 T'dan 5 T'ya kadar artan alanda Arrott çizimleri ( $M^2$  ve  $H/M$  eğrileri) şekil 5.6'da gösterilmiştir. Arrott çizimi  $T_C$  Curie sıcaklığı yakınında hemen hemen doğrusaldır. Tüm Arrott çizimleri, ferrimanyetik ve paramanyetik fazlar arasındaki geçişin Banerjee kriterine göre ikinci dereceden olduğunu gösteren pozitif eğim sergilemektedir [52].



Şekil 5.6. Çeşitli sıcaklıklarda  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin Arrott çizimleri.

Genel olarak, manyetik faz geçişlerinin çoğu ikinci derecedendir. İkinci dereceden manyetik faz geçişleri olan malzemeler birinci derece manyetik faz geçişlerine kıyasla daha az manyetokalorik etki sergilemektedir [53,54].  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  numunesindeki manyetik entropi değişiminin küçük değeri ikinci derece manyetik faz geçişi ve doyum mıknatıslanmanın küçük değeri ile yakından ilişkilidir.

Sonuç olarak,  $Ce_3Co_{11}B_4$ -tip hekzagonal yapılı  $Ce_2GdCo_{11}B_4$  bileşiğinin manyetokalorik etkisi incelenmiştir. Ferrimanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı 1 T'lık uygulanan bir manyetik alan altında 301 K'dir.  $Ce_2GdCo_{11}B_4$ 'nin  $|\Delta S_{max}|$  maksimum manyetik entropi değişimi 5 T'lık bir alan değişimi için  $0.306 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'e eşittir. Arrott çizimleri ferrimanyetikten paramanyetiğe doğru olan manyetik faz geçiş türünün ikinci dereceden olduğunu göstermektedir. Manyetik entropi değişiminin küçük değeri, doyum mıknatıslanmasının küçük değeri ve ikinci derece faz geçişi olarak yorumlanır [55].



## KAYNAKLAR

1. Warburg, E., Magnetische Untersuchungen, Annalen der Physik(Leipzig), 249: 141-146, 1881.
2. Debye, P., Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur, Annalen der Physik, 386:1154-1160, 1926.
3. Giauque, W.F., A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute, J. Amer. Chem. Soc., 49:1864–1870, 1927.
4. Giauque, W.F., MacDougall, D.P., Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , Phys. Rev., 43:768-768, 1933.
5. Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K., Tsokol, A.O., Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys., 68:1482-1533, 2005.
6. Kuzma, Yu.B., Bilonizhko, N.S., Sov. Phys. Crystallogr., 18:447, 1974.
7. Smit, H.H.A., Theil, R.C., Buschow, K.H.J. J., Phys. F: Met. Phys., 18:295, 1988.
8. Kowalczyk, A., Stefanski, P., Crystallographic And Magnetic-Properties Of  $R_3Co_11b_4$  (R=Y And Gd) Compounds, IEEE Trans. Magn., 30:648-650, 1994.
9. Galatanu, A., et al., Effect of aluminium on phase stability in the  $Gd_3Co_{11}(B,A)_4$  system, J. Alloys Compd., 262-263:356-362, 1997.
10. Ido, H., Yamaguchi, Y., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 487:272-276, 2004.
11. Kervan, S.,  $R_{1-x}R'_xMn_2Ge_2$  İntermetalik Bileşiklerin Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2001.
12. Gignoux, D., Schlenker, M., Magnetism. Vol. 1, Fundamentals (ISBN 0387229671), 532:79-84, 2005.
13. Merida, W., Hall, J., et. al., IESVic/Cryofuel Systems, University of Victoria, <http://www.mech.ubc.ca/FCH2/Publications/MagneticRefrigeration.pdf#search=%22W.%20Merida%2C%20J.%20Hall%22>.
14. Gould, H., Tobochnik, J., Thermal and Statistical Physics, Princeton University Press, 39:50-52, 67, 2006.

15. Ağıl, H., Bor Esaslı İntermetalik Bileşiklerin Manyetik, Yapısal Ve Termal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
16. Swalin, R.A., Thermodynamics of Solids (New York: Wiley), 23:131-140, 1962.
17. Bazarov, I.P., Thermodynamics (Oxford, New York: Pergamon Press), 1964.
18. Vonsovskii, S.V., Magnetism (Jerusalem: Israel Program Sci. Translations), 1974.
19. Kittel, C., Elementary Statistical Physics (New York: Wiley), 1958.
20. Belov, K.P., Magnetic Transformations (New York: Consultants Bureau), 1961
21. Smart, J.S., Effective Field Theories of Magnetism (Philadelphia, London:WB Saunders), 1966.
22. Kuz'min, M.D., Tishin, A.M., Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice, Cryogenics 32:545-558, 1992.
23. Tishin, A.M., Magnetocaloric effect in strong magnetic fields, Cryogenics, 30:127-136, 1990.
24. Ikeda, K., et al., Solid State Commun, 51:943-945, 1982.
25. Grewe, N., Steglich, F., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earthed K A Gschneidner Jr and L Eyring (Amsterdam: Elsevier) 14:343, 1991.
26. Stewart, G.R., Rev. Mod. Phys., 56:755-787, 1984.
27. Gopal, E.S.R., Specific Heats at Low Temperatures (New York: Plenum Press), 1966.
28. Kittel, C., Thermal Physics (New York: Wiley), 1969.
29. Pecharsky, V.K.,  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ : An Extremum Material Gschneidner, K.A., Adv. Mater., 13:683-686, 2001.
30. Tishin, A.M., Magnetocaloric effect in lanthanide materials, Journal of Alloys and Compounds, 250:635-641, 1997.
31. Oesterreicher, H., Parker, F.T., Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K, J. Appl. Phys., 55:4334, 1984.
32. Bennett, L.H., et al., The magnetocaloric effect: The role of magnetic anisotropy, J. Appl. Phys., 73:6507, 1993.
33. Druzhinin, V.V., Melnikov, V., Shkarubski, V.V., Sov. Phys.–Solid State, 21:1002, 1979.

34. Hashimoto T, et al., Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants, *Cryogenics*, 21:647-653, 1981.
35. Taylor, K.N.R., Darby, M.I., *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall), 1972.
36. Druzhinin V.V., Ponomarev, B.K., Zapasski S.P., *Sov. Phys.–Solid State* 19:25, 1977.
37. McMichael, R.D., Ritter, J.J., Shull, R.D., Enhanced magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ , *J. Appl. Phys.*, 73:6946, 1993.
38. Foldeaki, M., Chahine, R., Bose, T.K., Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design, *J. Appl. Phys.*, 77:3528, 1995.
39. Dan'kov, S.Yu., Spichkin, Yu., Tishin A.M., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 152:208-212, 1996.
40. Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.*, 86:565, 1999.
41. Giguere, A., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 83:2262, 1999.
42. Sun, J.R., Hu, F.X., Shen, B.G., *Phys. Rev. Lett.*, 85:4191, 2000.
43. Gschneidner, K.A., et al., *Phys. Rev. Lett.* 85:4190, 2000.
44. Wada, H., et al., Magnetocaloric effects of Laves phase  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  compounds, *J. All. Comp.*, 316:245-249, 2001.
45. Foldeaki, M., et al., Comparison of magnetocaloric properties from magnetic and thermal measurements, *J. Appl. Phys.* 82:309, 1997.
46. Giacovazzo, G., et al., *Fundamentals of Crystallography*. IUCr, Oxford University Press, New York, 1992.
47. McElfresh, M., *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements: Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*. Quantum Design, San Diego, 1994.
48. Rodriguez-Carvajal, J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192:55-69, 1993.
49. Smit, H.H.A., et al., *J. Phys. F: Met. Phys.* 18:295, 1988.
50. Kowalczyk, A., Stefanski, P., Crystallographic and magnetic properties of  $\text{R}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$  (R=Y and Gd) compounds, *IEEE Trans. Magn.*, 30:648-650, 1994.

51. Galatanu, A., et al., Effect of aluminium on phase stability in the  $\text{Gd}_3\text{Co}_{11}(\text{B},\text{Al})_4$  system, *AlloysCompd.*, 262/263:356-362, 1997.
52. Banerjee, S.K., On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Phys. Lett.*, 12:16-17, 1964.
53. Brück, E., et al., Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited), *Magn. Magn. Mater.*, 310:2793-2799, 2007.
54. Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K., Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, *Int. J. Ref.* 31:945-961, 2008.
55. Kervan, N., et al, Magnetic properties and magnetocaloric effect of  $\text{Ce}_2\text{GdCo}_{11}\text{B}_4$  boride, *Materials Chemistry and Physics*, 116:586-588, 2009

## ÖZGEÇMİŞ

Durmuş Serkan SÜTSEVER 1979 yılında Nevşehir’ de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Nevşehir’ de tamamladı. 1996 yılında kazandığı Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. Aynı yıl Konya’ da öğretmenlik görevine başladı. Evli ve üç çocuk babası olup halen Nevşehir H. Avni İncekara Fen Lisesinde Fizik Öğretmeni olarak görevine devam etmektedir.

**Adres:** Güzelyurt Mahallesi Duygulu Sokak

No:23/3 50300 NEVŞEHİR

**Telefon:** 0505 661 28 27

**e-posta:** dssutsever@hotmail.com