

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KATI HAL FİZİĞİ ANA BİLİM DALI

PEROVSKİTE MANGANİTLERİN BİLYALI DEĞİRMEN
METODU İLE ELDE EDİLMESİ ve MANYETİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necati Erhan CENGİZ

Danışman: Prof. Dr. Selçuk ATALAY

Ocak-2015

Tezin Başlığı : Perovskite Manginitlerin Bilyalı Değirmen Metodu ile Elde Edilmesi ve Manyetik Özellikleri.

Tezi Hazırlayan : Necati Erhan CENGİZ

Sınav Tarihi : 14/01/2015

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

Sınav Jürisi Üyeleri;

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk ATALAY
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. V. Serkan KOLAT
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Tekin İZGİ
İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı:

.....

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Pof. Dr. Selçuk ATALAY'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığım **Perovskite Manganitlerin Bilyalı Değirmen Metoduyla Elde Edilmesi ve Manyetik Özellikleri** başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün yapıtların hem metin içinde hem de kaynakça yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Necati Erhan CENGİZ

ÖZET

PEROVSKİTE MANGANİTLERİN BİLYALI DEĞİRMEN METODUYLA ELDE EDİLMESİ ve MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Necati Erhan CENGİZ

Yüksek Lisans, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Katı Hal Fiziği Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk ATALAY
2015, 70+xi sayfa

Bu araştırmanın amacı, manyetik malzemelerin manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi, onların teknolojik uygulamaları açısından olduğu kadar aynı zamanda manyetizma ve katı-hal fiziğindeki temel problemlerin çözümü içinde önem taşımaktadır. Bu çalışmanın temel amacı LaCaMnO alaşımını nano boyutta elde ederek, bu boyuttaki perovskite numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesidir. Gerekli saflıktaki La_2O_3 , CaCO_3 , MnO numuneleri bilyalı değirmen kullanılarak laboratuvarımızda üretilmiştir.

Çalışmada kullanılan numunelerin yapısal özellikleri, X- Işınları Kırınımı Difraktometresi, SEM-EDAX analizi kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik özellikleri ise 2-300K sıcaklık aralığına sahip Titreşen Numune Manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında belli saat öğütülen numunelerin manyetokalorik özellikleri incelenerek, manyetik entropi değişimleri ve bu değişimlerin manyetik alana bağılılıkları belirlenerek sonuçlar tartışılmıştır.

Araştırmanın sonucunda, belli saat öğütülerek elde edilen nano boyuttaki LaCaMnO numunesinin manyetik özelliklerine, manyetik entropi değişimine ve buna bağlı olarak manyetokalorik özelliklerine bakılmıştır. Aynı numunenin bulk örnekleriyle bizim elde ettiğimiz nano örneklerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri karşılaştırılarak bir neticeye varılmıştır. Azalan parçacık boyutunun numunelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkileri elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Perovskite Manganitler, Manyetokalorik Etki, Manyetik Soğutma, Amorf Alaşımlar, Bilyalı Değirmen Öğütme Metodu, Nano Manyetizma

ABSTRACT

THE OBTAINING OF THE PEROVSKITE MANGANITES BY MEANS OF BALL MILLING and THEIR MAGNETIC FEATURES

Necati Erhan CENGİZ

Post Graduate, İnönü University The Institute of Life Sciences
The Field of Solid State Physics

The Counselor of the Thesis: Prof. Dr. Selçuk ATALAY
2015, 70+xi pages

The purpose of the study is to examine the magnetocaloric features of the magnetic equipment and it is of great significance in terms of technological applications as well as the solution to the basic problems in magnetism and solid state physics. The essential purpose of the study is to obtain the LaCaMnO alloy in the nano size and then to examine the magnetic and magnetocaloric features of the perovskite samples in this size. The La_2O_3 , CaCO_3 , MnO samples which have required purity were produced in our lab by using the Ball Milling.

The structural features of the samples used in the study were determined by using the analysis of X- Rays Refraction Diffractometer, SEM-EDAX. The magnetic features were determined by using Vibrating Sample Magnetometer (VSM) which has a range of 2-300K heat. In the lights of the results obtained, after the magnetocaloric features of the samples ground for certain hours were examined and their magnetic entropy changes and the dependence of these changes on the magnetic field were determined, the results were discussed.

At the end of the study, the magnetic features, the magnetic entropy change and the magnetocaloric features of the LaCaMnO sample in the nano size obtained by grinding for certain hours were checked. A result was reached by comparing the magnetic and magnetocaloric features of the bulk samples of the same sample and the nano samples we obtained. The effects of the decreasing particle size on the magnetic and magnetocaloric features were obtained.

Key Words: Perovskite Manganites, Magnetocaloric Effect, Magnetic Cooling, Amorphous Alloys, The Ball Milling Method, Nano Magnetism

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgmeden beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a;

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında gösterdikleri yoğun ilgi ve yardımlarından ötürü hocam Sayın Doç. Dr. V. Serkan KOLAT' a ve hocam Sayın Doç. Dr. Tekin İZGİ'ye ;

Yine çalışmalarım esnasında gösterdikleri yoğun ilgi ve desteğinden ötürü hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin GENCER'e;

Her fırsatta yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Gökhan KIRAT, Ali Onur KAYA, Melike PEKTAŞ, Hızır KASAP ve Ünal Eştürk' e

Her zaman ve her şartta yanımda olan ve bana desteğini esirgemeyen sevgili aileme;

İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine, 2013/34 nolu projeye desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.	vii
1.1. Giriş.....	1
2.1. Perovskite Manganitler	2
2.2. Elektronik Konfigürasyon.....	4
2.3. Manganitler ve Jahn-Teller Effect	5
2.4. Manyetizmada Exchange Etkileşimleri: Doğrudan Exchange.....	6
2.5. Dolaylı Exchange: Superexchange.	6
2.6. Double Exchange Model.....	7
2.7. Manyeto Kalorik Etki.....	8
2.8. Manyetokalorik Materyaller.....	11
3.1. Ball Milling	12
3.2. Çalışma Şekilleri.....	13
3.3. Öğütme Malzemesi	14
3.4. Mekanik Alaşımlama	15
3.5. Mekanik Alaşımlama Süreci.....	18
3.6. Diğer Bazı Değirmen Türleri	19
3.7. Spex Çalkalayıcı Değirmen	19
3.8. Attratitor Mills	20
3.9. Ticari Değirmenler	20
3.10. Süreç Değişkenleri	21
3.11. Değirmen Türü	22
3.12. Öğütme Kabı	22
3.13. Öğütme Hızı.....	22
3.14. Öğütme Süresi.....	23
3.15. Öğütme Malzemesi	23

3.16.	Top-Numune Ağırlık Oranı.....	24
3.17.	Kabın Dolum Durumu.....	25
3.18.	Öğütme Ortamı.....	25
3.19.	Süreç Kontrol Bileşenleri.....	25
3.20.	Öğütme İşleminin Sıcaklığı.....	26
3.21.	Öğütmeye Etki Eden Diğer Faktörler	27
2.21.1.	Ters Çalıştırma	27
3.21.2.	Öğütme Toplarının Sayı ve Büyüklüğü	27
3.21.3.	Öğütme Toplarının Kütlesi	27
3.22.	Ball Milling Metoduyla Üretilen Bazı Numunelerin Manyetokalorik Etkisi.....	28
4.1.	Deneysel Yöntem ve Ölçüm Sistemleri.....	30
4.2.	Ball Milling Yöntemiyle Numune Hazırlama	30
4.3.	X-Işınları Kırınımı ve SEM Ölçümleri	34
4.4.	Manyetik Ölçümler	34
5.1.	Ball Milling Metoduyla Üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Yapısal, Elektriksel, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri	36
5.1.1.	Yapısal Özellikler	36
5.1.2.	Elektriksel Özellikler	47
5.1.3.	Manyetik ve Manyetokalorik Özellikler	52
5.2.	Manyetokalorik etkinin ölçülmesi..	54
5.3.	Deneysel Metotlar	54
5.3.1.	Direk (Doğrudan) Ölçme	54
5.3.1.1a.	Değişen Manyetik Alanda Ölçüm	54
5.3.1.1b.	Sabit Manyetik Alanda Ölçüm	55
5.3.1.1c.	Termoakustik Yöntem	55
5.3.2.	Dolaylı Ölçme	56
5.3.2.1.	Manyetizasyon Ölçümleri	56
5.3.2.2.	Isı Kapasitesi Ölçümleri	57
5.3.3.	Teorik Olarak Hesaplanması.....	58

6.	Yorum ve Değerlendirme	63
7.	KAYNAKÇA	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Basit kübik perovskite ABO ₃	23
Şekil 2.2.	Bozuk perovskite manganit yapı; ortorombik (solda), rombohedral	23
Şekil 2.3.	Bir geçiş metal atomunun d durumlarınınüzerine oktahedral kristal alanın etkisi	5
Şekil 2.4.	Eğer komşu iyonlar ferromanyetik hizalanmadaysa double Exchange etkileşimin lehinedir, komşu iyonlar antiferromanyetik hizalanmadaysa double Exchange etkileşimin lehine değildir. Bir nükleer fisyon reaktörünün çalışma sistemi.....	8
Şekil 2.5.	Manyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin rastgele dağılımı	9
Şekil 2.6.	Malzemenin manyetik alan uygulanıp kaldırılmasıyla momentlerindeki meydana gelen değişim	9
Şekil 2.7.	Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi	10
Şekil 2.8.	Manyetik materyallerin farklı aileleri için $\Delta H = 5T$ da maksimum manyetik entropi değişimine karşılık gelen sıcaklık pikleri	12
Şekil 3.1.	Dörtlü dairesel bilyalı sistemi	12
Şekil 3.2.	Dairesel disk (sunwheel) ve öğütme kaplarının çalışma yönlerini gösteren çizim	13
Şekil 3.3.	Akit ve çelikten bilya ve öğütme kapları.....	14
Şekil 3.4.	Öğütme topları arasında sıkışmış tozun çarpışma sürecini(plastik deformasyon) gösteren çizim.....	15
Şekil 3.5.	Öğütme süresine bağlı olarak Ta- Ni parçacıklarının boyutundaki değişim.....	16
Şekil 3.6.	SPEX çalkalayıcı değirmen.....	19
Şekil 3.7.	Attratitor değirmenleri.....	20
Şekil 3.8.	Sanayide kullanılan bilyalı değirmen.....	21
Şekil 3.9.	Ball milling yöntemiyle hazırlanmış Nd ₅ Ge ₃ numunesinin bulk ve nano yapıdaki örneklerinin manyetik entropi değişimi	29
Şekil 3.10.	Ball milling yöntemiyle hazırlanmış Dy _{0.75} La _{0.25} Ni ₅ numunesinin manyetik entropi değişimi	29
Şekil 4.1.	Isıl işlem ve numune hazırlamak için kullanılan kül fırın	31
Şekil 4.2.	Numune üretiminde kullanılan agate top ve şişe.....	3
Şekil 4.3.	Numune hazırlamada kullanılan Fritsch Pulversitte 7 planetary ball milling.....	33
Şekil 4.4.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.....	35
Şekil 4.5.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik	35

	gösterimi	
Şekil 5.1.	İlk sette üretilen, İşlenmemiş numuneye ait X-ray sonucu	37
Şekil 5.2.	İlk sette üretilen, 2 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	37
Şekil 5.3.	İlk sette üretilen, 4 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	38
Şekil 5.4.	İlk sette üretilen, 8 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	38
Şekil 5.5.	İlk sette üretilen, 12 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	39
Şekil 5.6.	İlk sette üretilen, 16 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	39
Şekil 5.7.	İlk sette üretilen, 20 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	40
Şekil 5.8.	İlk sette üretilen, 24 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	40
Şekil 5.9.	İlk sette üretilen, 28 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	41
Şekil 5.10.	İlk sette üretilen, 32 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	41
Şekil 5.11.	İlk sette üretilen, 36 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	42
Şekil 5.12.	İlk sette üretilen, 40 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	42
Şekil 5.13.	İlk sette üretilen, 44 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	43
Şekil 5.14.	İlk sette üretilen, 56 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	43
Şekil 5.15.	İlk sette üretilen, 64 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	44
Şekil 5.16.	İlk sette üretilen, 72 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu	44
Şekil 5.17.	Ball Milling yöntemiyle üretilen 2. Set numune	45
Şekil 5.18.	(a) Sıfırıncı saat ve (b)2 saat öğütülmüş numunelere ait SEM görüntüleri.....	46
Şekil 5.20.	Mn iyonlarının beşli dejenere 3d kabuğunun şematik gösterimi...	47
Şekil 5.21.	Kristal alandaki d seviyelerindeki yarıлма.....	47
Şekil 5.22.	Mn atomunun e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) ve t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerinin oksijen orbitalleriyle yaptığı üst üste gelmeler.....	48
Şekil 5.23.	Mn^{4+} için kristal alandan dolayı enerji seviyelerinde meydana	49

	gelen yarılmalara elektron yerleşimi.....	
Şekil 5.24.	Mn^{3+} için krsital alanda düşük ve yüksek spin durumları.....	50
Şekil 5.25.	(a) farklı sürelerde öğütülmüş $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ numunesinin manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı. (b) farklı zamanlarda öğütülmüş $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ numunelerinin 5 K de ölçülmüş izotermal manyetizasyon eğrisi.....	40
Şekil 5.26.	Katı- hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $LaCaMnO_3$ numunesine ait M-T eğrileri.....	52
Şekil 5.27.	(a) farklı sıcaklıklardaki izotermal manyetizasyon eğrileri. (b) 12 saat öğütülmüş $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ için çeşitli manyetik alan değerlerindeki manyetik entropi değişimi. Manyetik entropi değişimi klasik termodinamik teoriye göre.....	54
Şekil 5.28.	Bir fark termocouple kullanılarak MCE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocouple lar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocouple, (6) numune.....	55
Şekil 5.29.	Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı.....	56
Şekil 5.30.	Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi.....	58
Şekil 5.31.	12 saat öğütülmüş numunenin $T=7.29$ K ve $T =248.96$ K arasındaki Arrot- plot eğrisi.....	60
Şekil 5.32.	Katı-hal yöntemine göre hazırlanan $LaCaMnO_3$ numunesine ait arrot plot eğrisi.....	61
Şekil 5.33.	Ball milling metoduyla 12 saat öğütülen numenin M-H ölçümleri	62
Şekil 5.34.	Katı-hal reaksiyon metoduyla hazırlanmış $LaCaMnO_3$ numunesine ait M-H ölçüm sonuçları.....	62

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	RE _{0.7} AE _{0.3} MnO ₃ manganitlerin karakteristik yapısı. (RE: La,Gd,Pr ve AE:Ba,Ca,Sr) R: Rombohedral ve O: Ortorombik	3
Tablo 1.2.	Frisch pulversitte 7 premium line için öğütme topları ve kaplarının farklı malzemeler için verdiği değerler	36
Tablo 4.1.	Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.....	41

BÖLÜM 1

1.1. Tezin Amacı

Manyetik malzemelerin manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi ve onların teknolojik uygulamaları, manyetizma ve katı hal fiziği açısından çok önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada, bilyalı değirmen metodunun mekanizması gereği elde edilen nano boyuttaki LaCaMnO alaşımının, yine aynı numunenin farklı metotlarla hazırlanan bulk örnekleri ile karşılaştırarak, manyetik, manyetokalorik, yapısal farklılıkları, avantaj ve dezavantajlarını ortaya koymayı amaçladık. LaCaMnO numuneler Ball Milling ve katı-hal yöntemi ile elde edilmiştir.

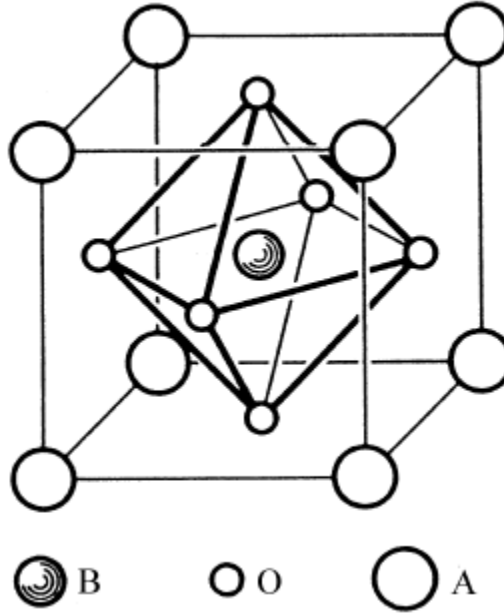
Çalışmada elde edilen numunelerin yapısal özellikleri ve parçacık boyutları, X-Işınları Kırınımı Difraktometresi, SEM cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik ve manyetokalorik özellikler titreşen numune manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak 7-133 K sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda manyetokalorik özellikler incelenerek, manyetik entropi değişimi ve bu değişimin manyetik alana ve parçacık boyutuna bağlılığı karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

Temel olarak manyetokalorik etki, bir manyetik alanın varlığında ve yokluğunda manyetik bir malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade etmektedir. Manyetokalorik etkiyi ortaya çıkaran fiziksel mekanizma, manyetik alan yüzünden numunenin entropisinde meydana gelen değişimdir. Böylece numunenin spin dizilimlerinin bir sonucu olarak manyetokalorik etki ortaya çıkmaktadır. Başlangıçta ultra soğuk ortamların soğutulması amacı ile kullanılmasına rağmen son yıllarda oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışacak manyetik malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu tez çalışması, manyetokalorik özelliklere sahip numunelerin üretim yöntemleri ve özelliklerine yönelik geliştirilmiştir. Bu tez ile manyetokalorik numunelerin manyetik, manyetokalorik, yapısal özelliklerine ve bütün bunlarla parçacık boyutu arasındaki ilişkiye bakılarak manyetik soğutma teknolojisine katkı sağlamak hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

2.1. PEROVSKİTE MANGANİTLER

Perovskite terimi ilk olarak CaTiO_3 bileşiği için kullanıldı ve onun kaşifi Perovski onuruna bu isim verildi [1]. İdeal bir perovskite yapı (formül ABO_3), örgü parametresi $a \approx 4 \text{ \AA}$ ve $\text{Pm}3\text{m}$ grubuyla birlikte kristalleşir (Şekil 2.1), 12 oksijen anyonunun çevrelediği dodekahedral sitelerde A kanyonlarının ikamet ettiği, BO_3 oktahedra köşe paylaşımlı üç boyutlu yapılardan oluşur. Açıklanan yapı merkezi simetriktr. Sadece çok az perovskite oda sıcaklığında basit kübik yapıdadır, fakat bunların birçoğu yüksek sıcaklıklarda ideal yapıya sahiptirler.



Şekil 2.1. Basit kübik perovskite ABO_3 [3]

Bozulmalara doğru eğilimi, Goldschmit tolerans faktörü t olarak tanımlanan, yapının atomik türlerinin iyonik yarıçap terimiyle tanımladı;

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2-1)$$

Burada R_A , R_O ve R_B , sırasıyla A iyonu oksijen ve B iyonu için iyonik yarıçaptır. Atomların, en yakın ideal kübik paketlemeleri için $t=1$ ile sonuçlanır. Goldschmit, t parametresinin 0,8 ve 1 arasında olması halinde perovskite yapının

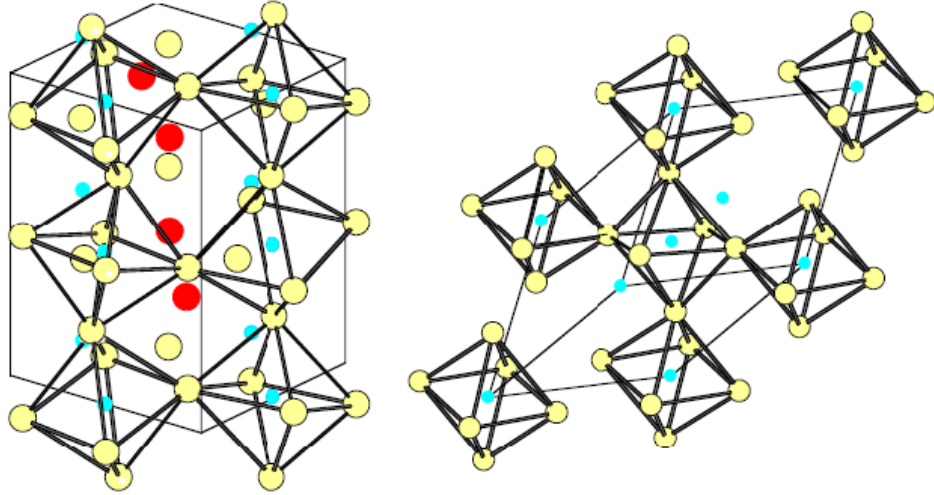
düzgün olduğunu vurgular. T yaklaşık birim olarak alınır, kübik yapı daha kararlı hale gelir. t' nin değerindeki 1 den sapma, muhtemelen bozulan bir perovskite yapının bilgisini gösterir. Her belirgin bozulma oksijen oktahedranın bir dönmesi yüzündendir [3].

Değişen A ve B katyonları; sonuç olarak onların iyonik yarıçapları, farklı yapıda ve elektronik özelliklerde birçok provskite bileşiklerin elde edilmesini sağlar. Basit ABO₃ perovskite den başlayarak, A veya B taraflarının her ikisinin veya birinin üzerine yeni bileşikler türetilebilir. Bu kompleks perovskitler, A_{1-x}A_xBO₃, AB_{1-x}B_xO₃ formüllerine sahiptir. A ve B dopant bölgeler olarak adlandırılır. Bir dopant bölgenin yerleştirilmesi, doping bülümü x e bağlı olarak bazı özellikleri geliştirir.

Perovskite manganitlerin genel formülü AMnO₃' tür [3], fakat uygulamalı araştırmalar için en ilgi çekici olanı A_{1-x}A_xMnO₃ kompleks perovskitlerdir, bunları takiben RE_{1-x}AE_xMnO₃görüldür, burada RE, üç değerli nadir toprak elementi olarak yer alır (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y) gibi, ve AE için iki değerli alkaline toprak iyonları Sr, Ca ve Ba dır. Büyük ölçekte RE üç değerlikli iyonlar ve AE iki değerli iyonlar, 12 kat oksijen koordinasyonu ile birlikte A taraf perovskiteyi işgal eder. Mix valans durumunda daha küçük Mn iyonları Mn³⁺-Mn⁴⁺ bir oksijen oktahedronun merkezinde, B tarafta 6 kat koordinasyonla birlikte yerleşmiştir. Stokimetric oksit için, 3+ ve 4+ valans durumlarındaki Mn iyonlarının oranı sırasıyla 1-x ve x dir.

BİLEŞİK	YAPI	t
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	R	0.953
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	R	0.936
$\text{Gd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	O	0.926
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	O	0.926
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	O	0.922
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	O	0.912
$\text{Gd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	O	0.908

Tablo2.1. $\text{RE}_{0.7}\text{AE}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganitlerin karakteristik yapısı. (RE: La, Gd, Pr ve AE: Ba, Ca, Sr) R: Rombohedral ve O: Ortorombik [3].



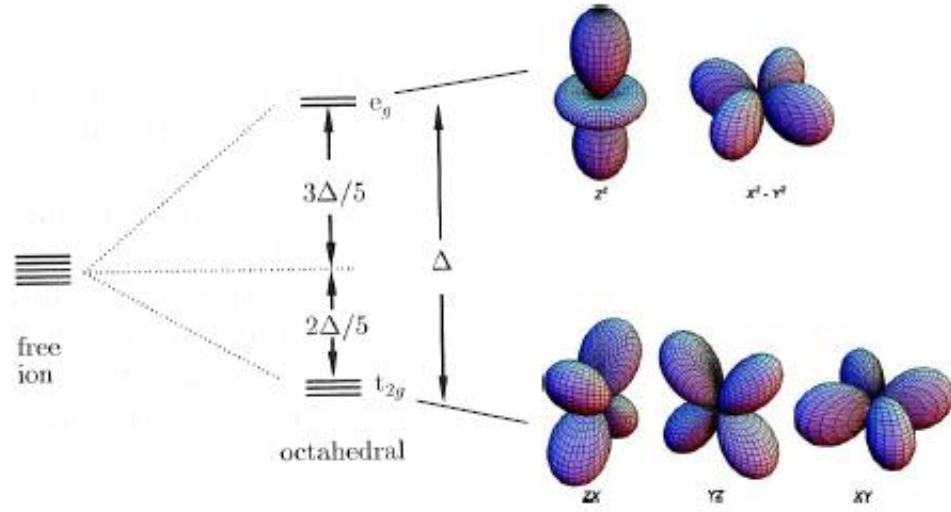
Şekil 2.2. Bozuk perovskite manganit yapısı; ortorombik (solda), rombohedral (sağda)[3].

2.2. Elektronik Konfigürasyon

İzole bir Mn atomu ($Z= 25$, elektronik konfigürasyon $3d^5 4s^2$), beş kat dejenere 3d seviyeleri birinci Hund kuralına göre, paralel spinli elektronlarla tek başına doldurulur [3].

Eğer Mn atomu izole değilse, oktahedra MnO_6 'nın merkezinin yerine, oktahedral kristal alanın etkisi, altı komşu oksijen atomunun p orbitalleri yüzünden, kısmen yörünge dejenerasyonunu kaldırmak için, t_{2g} adında üçlü düşük enerjili bir

durum yaratılır (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ve duble ikili enerji durumları ise $e_g(d_x^2 - y^2, d_z^2)$, $\Delta \sim 1.5$ eV bir ayırmayla birlikte, aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [3].



Şekil 2.3. Bir geçiş metal atomunun d durumlarının üzerine oktahedral kristal alanın etkisi [3].

Mn^{3+} iyonunun nominal elektronik konfigürasyonları $3d^4$ dür ve 4 tane d elektronu içerir. Elektronlar toplam spin $S=3/2$ ile birlikte bir ‘core spin’ formunda t_{2g} seviyesinde hizalanırlar. t_{2g} durumları bir yarı dolu band formundadır ve bununla birlikte iletkenliği desteklemezler. Son d elektronu (e_g elektronu) güçlü Hund çiftlenimi aracılığıyla çekirdek spinine hizalanmıştır ve enerjide iyi ayrılmıştır. Gevşek bağlı bir durumdadır. Bu e_g elektronu manganitlerin iletiminde, manyetik düzenlerinin saptanmasında ve diğer özelliklerinde anahtar rolü oynar [3].

2.3. Manganitler ve Jahn-Teller Effect

Manganitlerde Mn^{+3} ün varlığı Jahn-Teller (JT) etkisini ortaya çıkarır, bu etki materyalin kristal yapısını ve fiziksel özelliklerini etkiler. Bahsedildiği üzere, Mn^{+3} elektronik konfigürasyonu $t_{2g}^3 e_g^1$ dir, iki kat dejenere e_g seviyesindeki tek bir elektronun varlığı tarafından karakterize edilir. Jahn-Teller teoremine göre, $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ içindeki $Mn^{3+}O_6$ grupları sistemin toplam enerjisini azaltmak amaçlı bozulmalara doğru düzensiz enerjetiklerdir, e_g seviyelerinin dejenerasyonunda artmayla sonuçlanır. Bozulmaların derecesi, örgü bozulmalarıyla ilişkili elastik

enerjinin artışı ve e_g yarılmalari yüzünden oluşan enerjideki artış arasındaki yarış tarafından belirlenir [3]. Oktahedra bozulmaların uzamalar olduğu sanılmaktadır, örneğin z eksenini boyunca. Kristal alan Mn iyonu çevresinde artık kübik simetriye sahip değildir, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjileri artar, çünkü onlar p oksijen orbitallerine yaklaşmışlardır, tam tersine; d_z^2 , d_{xz} , ve d_{yz} orbitallerinin enerjileri azalır, p oksijen orbitallerinden uzaklaşmışlardır. Bu bozulmuş sistemin düşük bir elektronik enerjisi vardır, fakat deformasyon yüksek bir elastik enerjiye neden olur. Bununla birlikte spontane olarak eğer kazanılan elektronik enerji kaybedilen elastik enerjiden daha büyükse, sistem bozulmaya eğilimli olur. Bu bozulma Jahn-Teller etkisi olarak adlandırılır [3]. e_g orbitallerinde eşlenmemiş elektronların varlığı yüzünden Mn^{4+} iyonları JT de aktif değildir.

2.4. Manyetizmada Exchange Etkileşimleri (Doğrudan Exchange)

Exchange etkileşimleri uzun erimli manyetik düzen fenomenlerinin kalbinde yatar. Her ne kadar Exchange etkileşimleri doğadaki manyetizmanın sonucu olsa da, sebep bu değildir. Exchange etkileşimleri birincil olarak elektrostatik etkileşimlerden oluşur. Gerçekte bir elektron çifti arasındaki doğrudan manyetik etkileşim, elektriksel etkileşimle kıyaslandığında yok denecek kadar küçüktür.

Eğer elektronlar exchange aracılığı ile en yakın komşu manyetik atomlar üzerine etkileşirse, bu doğrudan exchange olarak bilinir [3]. Doğrudan Exchange Heisenberg Exchange Hamiltonian tarafından modellenir:

$$H_{ex} = -\sum J_{ij} S_i \cdot S_j$$

burada J_{ij} , i^{th} ve j^{th} spinleri arasındaki Exchange sabitidir, düzenli bir örgü üzerine dağılmıştır. Sadece en yakın komşular genellikle toplama dahildir. Kristalin manyetik özellikleri spinler arasındaki etkileşimin gücüne ve işaretlerine bağlıdır. Eğer $J_{ij} = J < 0$, en yakın komşu spinlerin antiparalel olmasıyla birlikte manyetik düzen antiferromanyetiktir.

Bunula birlikte manganitler için, birçok başka manyetik materyal içinde, doğrudan Exchange etkileşiminin bazı çeşitlerini değerlendirmek gerekir, çünkü Mn iyonları örgüdeki Oksijen ile birlikte değişir.

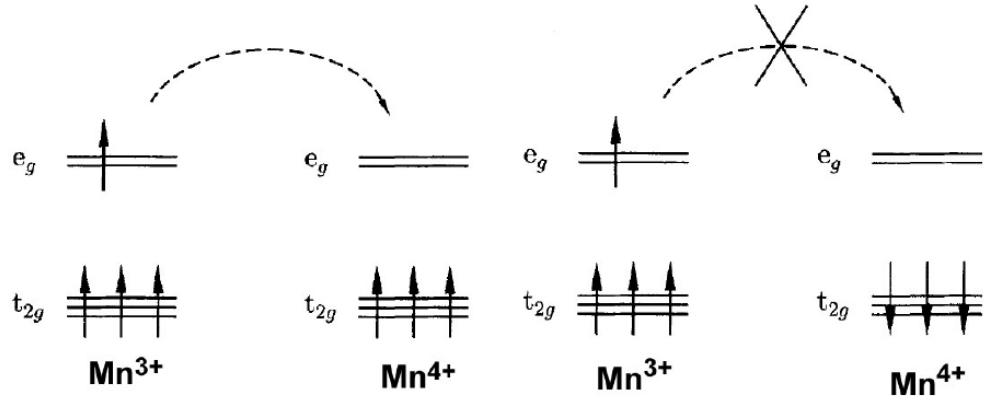
2.5. Dolaylı Exchange (Superexchange)

Superexchange komşu olmayan manyetik iyonlar arasında bir dolaylı Exchange etkileşimidir, bunların tam ortasına yerleşmiş manyetik olmayan bir iyon aracılığıyla olur. Bu etkileşim ilk olarak Kramers [14] tarafından 1934 de izole geçiş metal oksitlerde gözlemlenen manyetik özelliklere bir açıklama bulmak amacıyla yapılmıştır. Burada manyetik iyonlar çok uzak olduğundan, doğrudan Exchange etkileşimi manyetik düzenin varlığını açıklayamamıştır, bu yüzden uzun erimli etkileşimler işletiliyordu bu durumda ‘süper’ olabilirdi. Problem daha sonra antiferromanyetik düzenin lehine gösteren ilk kantitatif formülasyon ile Anderson tarafından teorik olarak iyileştirilmiştir [3].

2.6. Double Exchange Model

Bazı oksitlerde, mix valans manyetik iyonlar yüzünden bir ferromanyetik Exchange etkileşimi görülebilir. Örnek olarak $RE_{1-x}AE_xMnO_3$, burada Mn iyonu 3+ ve 4+ oksidasyon durumuyla verilebilir. Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonları arasındaki ferromanyetik çiftlenim, elektron transferine katılan, double Exchange mekanizması yüzünden, ilk olarak Zener tarafından 1951 de yürütüldü [16]. Bir Mn^{3+} iyonu üzerindeki e_g elektronu, bazı spinlerde boş pozisyon varsa komşu tarafa atlayabilir. Eğer komşu e_g kabuğunda elektronları olmayan bir Mn^{4+} iyonu ise , bu problem olmayabilir. Bununla birlikte hepsi birden uyumlu olmak isteyen t_{2g} seviyesindeki üç elektron ve e_g elektronları arasında güçlü bir Exchange etkileşimi vardır (birinci Hund kuralı). Buradaki t_{2g} spinleri e_g elektronuna antiparalel olacağından komşu iyonla sışramak isteyen bir e_g elektronu için olumlu olmayacaktır. Komşu iyonların ferromanyetik dizilimleri için ise verilen ve alınan her iki iyonların yüksek spin düzeninin sürdürülmesi gereklidir [16].

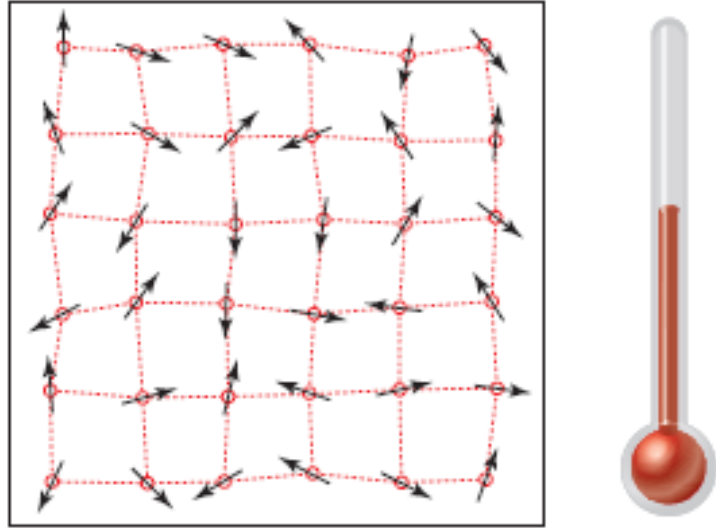
Çünkü atlama kabiliyeti bir kinetik enerji tasarrufu verir, atlama işlemi aşırı enerji tüketimini azaltır. O yüzden, iyonlar enerji tasarrufu için ferromanyetik hizalanırlar. Bununla birlikte ferromanyetik hizalanma e_g elektronlarının kristal boyunca atlamasına izin verir ve materyal metalik hale gelir.



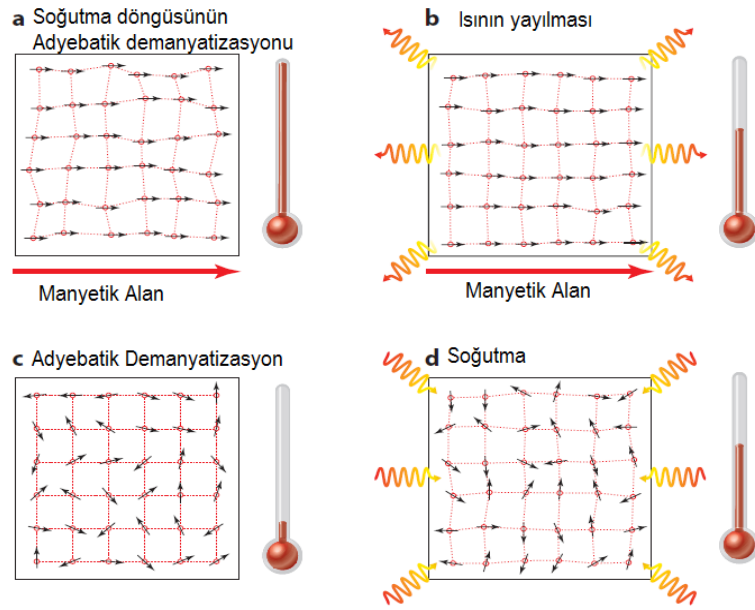
Şekil 2.4. Eğer komşu iyonlar ferromanyetik hizalanmadaysa double Exchange etkileşimin lehinedir, komşu iyonlar antiferromanyetik hizalanmadaysa double Exchange etkileşimin lehine değildir [3].

2.7. Manyetokalorik Etki

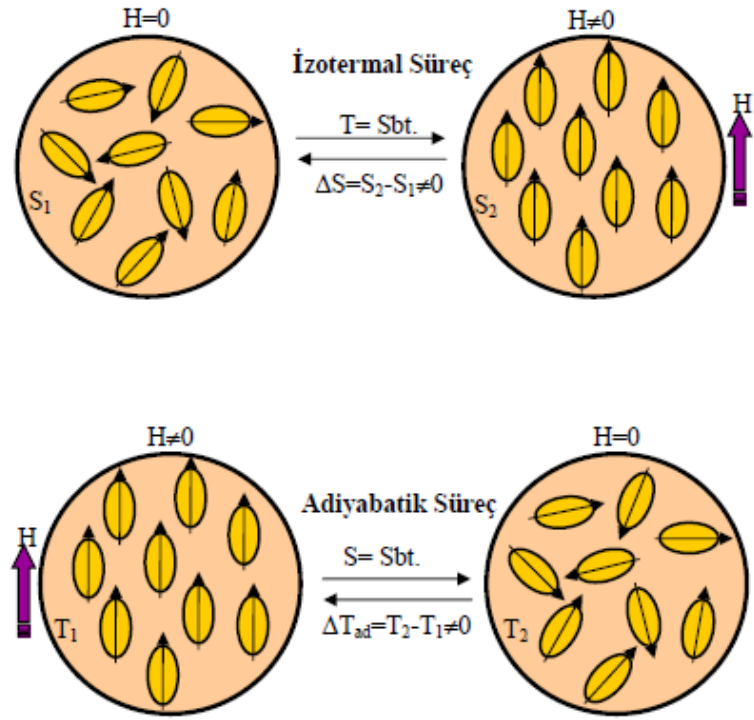
Artan veya azalan bir manyetik alan altında bulunan, manyetik malzemenin entropisindeki değişimden kaynaklanan adyabatik sıcaklık değişimine Manyetokalorik etki (MKE) denir [2]. İlk olarak 1881 yılında bir demir parçası üzerinde gözlenen manyetokalorik etki (MKE), bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla onun sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade eder. Yani, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında malzeme çevreden ısı soğurur veya çevreye ısı yayar. Bu fiziksel gerçek malzemenin entropisiyle doğrudan ilişkilidir. Şöyle ki; çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında, malzemenin rastgele yönelmiş olan atomik momentleri aynı doğrultuda yönelirler ve bu durum sistemin daha düzenli bir yapı oluşturmaya sebep olur. Yani, sistemin termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanan entropisi azalır. Bunun sonucu olarak, azalan entropi dengesini yeniden eski haline getirmek için sistem ısısını birkaç derece artırır. Dolayısıyla malzeme ısı soğurarak çevresini soğutur. Bu durum manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturur [2].



Şekil 2.5. Manyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin rastgele dağılımı [6].



Şekil.2.6. Malzemenin manyetik alan uygulanıp kaldırılmasıyla momentlerindeki meydana gelen değişim [6].

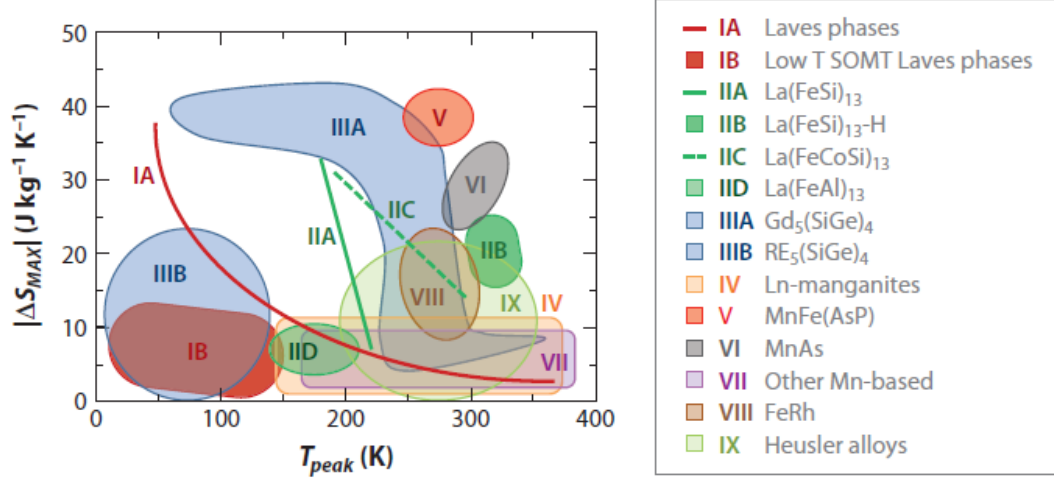


Şekil 2.7. Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi [2].

Bir malzemenin manyetokalorik etkisi manyetik alanın uygulanması ve ortadan kaldırılması sırasında olmak üzere iki temel süreç sonunda ortaya çıkar [2]. Bunlardan ilki izotermal süreç, diğeri ise adiyabatik süreçtir. Bu durum Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir. İzotermal süreçte malzemeye manyetik alan uygulanır ve sabit sıcaklık altında atomik spinler düzene girerek manyetik entropi azalır. Adiyabatik süreçte ise, manyetik alan ortadan kaldırılır ve malzemenin sıcaklığı değişir.

2.8. Manyetokalorik Materyaller

Geniş manyetokalorik etkileri ve kontrol edilebilir Curie sıcaklıklarıyla birlikte materyallerin gelecek vadede birçok sınıfı vardır. Oda sıcaklığı uygulamaları için bunların tümü büyük potansiyeller gösterir. Manyetokalorik materyallerin genel bir sınıflandırması, manyetik faz geçişlerinin doğasına göre onları ikiye böler. Manyetik faz geçişi civarında MCE en yüksektir ve bu geçişler civarında materyalin davranışı soğutma performansı açısından önemlidir. Materyaller, first order transition materyaller (FOMT) ve second order transition materyaller (SOMT) olarak ikiye ayrılabilir [6]. Manyetokalorik etkinin en yüksek değerlerini gösterdiği için FOMT materyaller en çok gelecek vadede materyallerdendir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetizasyonlarında çok ani değişiklikler olduğu için FOMT larda MCE değerleri yüksektir. Manyetizasyonun türetilmesi manyetik entropi değişimiyle orantılıdır ve çok ani faz geçişleri nedeniyle dar bir sıcaklık aralığında tipik yüksek bir MCE verir. Bununla birlikte SOMT materyaller düşük bir MCE değeriyle birlikte genelde geniş bir geçişe sahiptir. FOMT ların genelde SOMT larından daha yavaş işleyiş mekanizmaları vardır ve normal olarak onların yapısal değişiklikleriyle bağlantılıdır. Bu durum farklı histerisis fenomenlerine yol açar ki bu durumda teknolojik uygulamalarda istenmez. Bir diğer durumda, bilinen FOMT materyal sistemlerinin çoğunun ya çok pahalı (Gd) ve zehirli (As) element içermesi ya da pahalı ve komplike yollardan elde edilmesidir. (La-Fe-Si-H) Buna karşın manganitler ucuz, zehirli olmayan, korozyona karşı dirençli, üretimi kolay ve iyi bir MCE ye sahiptirler, geçiş sıcaklıkları kolaylıkla akort edilebilir [6].



Şekil 2.8. Manyetik materyallerin farklı aileleri için $\Delta H = 5T$ da maksimum manyetik entropi değişimine karşılık gelen sıcaklık pikleri [6].

BÖLÜM 3

3.1. BİLYALI DEĞİRMEN

Bilyalı değirmen, madenleri, kimyasalları, seramik ham malzemeleri ve toz karışımları öğütmek için kullanılan bir çeşit öğütücü cihazdır.

Öğütme bir disk üzerine öğütme için uygun şekilde şekillendirilmiş bir kap ile aynı malzemeden yapılmış öğütme topları yardımı ile gerçekleştirilir. Öğütme, toprak, numune ve öğütme kabı duvarı arasındaki etkileşme sonucunda olur ve teknik yumuşak, orta sertlik ve hatta çok sert malzemeler ile birlikte lifsi malzemelerde de eşit derecede iyi sonuç verir. Genel olarak küçük öğütme topları ve uzun öğütme süresi parçacık boyutunu küçültmek için gereklidir [1].



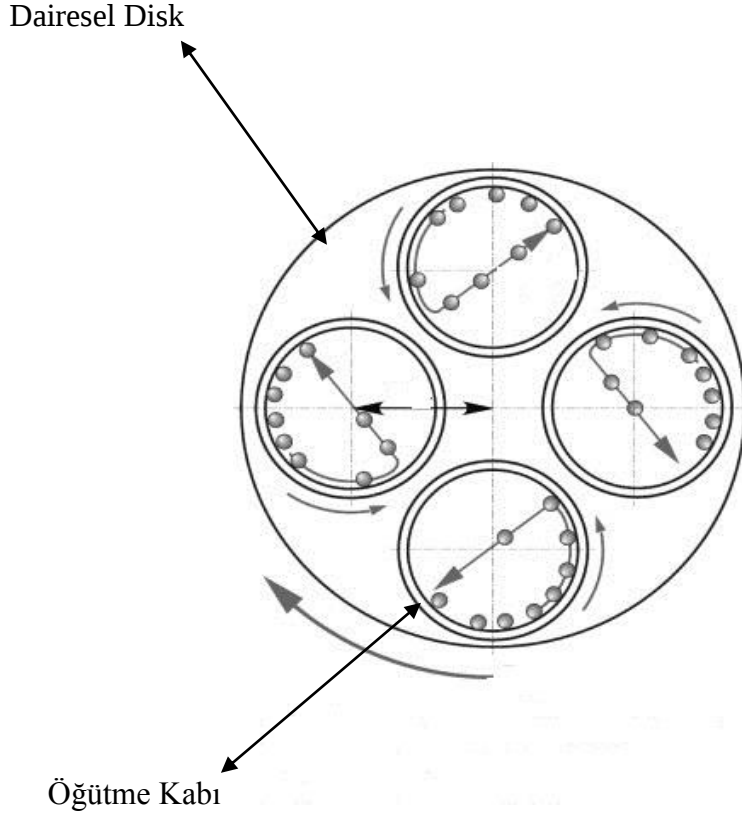
Şekil 3.1. Dörtlü dairesel bilyalı sistemi [25].

3.2. Çalışma Şekilleri

Dairesel bilyalı değirmen olarak adlandırılan türünde, sunwheel olarak adlandırılan dairesel bir disk üzerinde bulunan istasyonlara bir veya birkaç öğütme kabı yerleştirilir. Dairesel disk döndükçe her istasyon veya öğütme kabı da kendi eksenini etrafında zıt yönde döner. Bu durum öğütme toplarını büyük bir hızla merkezkaç kuvvetinin etkisi altında ivmelendirir. Parçacıkların kabın bir tarafından diğerine doğru ani ivmelenmesi toprak ve numune arasında güçlü bir etkileşme yaratırken aynı zamanda da sürtünme kuvveti aracılığı ile de ek bir öğütme işlemi gerçekleştirilir. Bu durumda öğütme enerjisi dikkate değer bir biçimde artar ve diğer bilyalı değirmen türleri ile karşılaştırıldığında daha küçük parçacıklar üretme imkanı doğacaktır. Hem dairesel diskin ve hem de öğütme kaplarının dönme hızı birkaç yüz rpm olabilir. Öğütme süreci birkaç saatten birkaç güne kadar değişebilir. Bu durum

numunenin türüne veya istenilen tanecik büyüklüğüne göre değişir. Öğütücü olarak seramik, akit taşı ve paslanmaz çelik bilyalar gibi farklı malzemeler kullanılabilir. Yüksek kalite bilyalı değirmenler çok daha pahalıdır ve parçacıkları nanometre mertebesine parçalayarak reaksiyon oranını ve tepkime yüzeyini çok yüksek derecede artırabilir [1].

Cihazın kullanımı için numunenin türüne göre farklı çalışma şekilleri vardır. Eğer uzun zamanlı öğütme gerekli ise tek yönde cihaz durdurulmadan çalıştırılabilir veya belirli zaman sonra otomatik olarak durmaya ayarlanabilir. Yine numunenin türüne göre cihaz çift yönlü çalıştırılabilir. Ayrıca çalışma aralarında durdurularak da farklı yönlerde çalıştırılabilir [1].



Şekil 3.2. Dairesel disk (sunwheel) ve öğütme kaplarının çalışma yönlerini gösteren çizim [1].

3.3. Öğütme Malzemesi

Yapılan işlemlerde genellikle sert çelikten kap ve bilyeler kullanılır, ancak malzemenin türüne göre çelikten 60 kat daha sert olan zirkonyum oksit kaplar, asidik

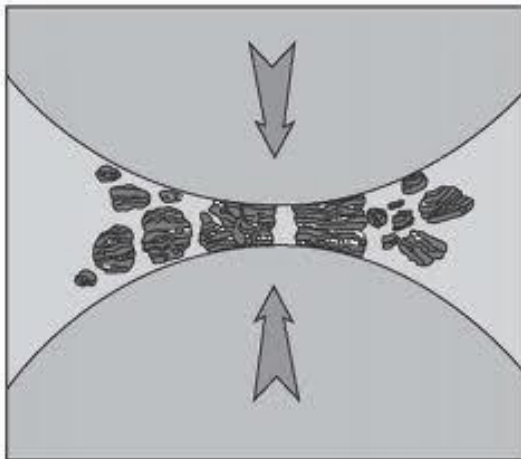
numunelerde akit taşından kap ve bilyalar gibi çok çeşitli çap ve boyutta malzemeler kullanılabilir [1].



Şekil 3.3. Akit ve çelikten bilya ve öğütme kapları [26].

3.4. Mekanik Alaşımlama

Daha çok kararsız yapıları sentezlemek için kuru ve yüksek enerjili bir öğütme sürecidir. Gerekli tozlar öğütme kabına (genellikle çelik) gerekli miktarlarda konularak çoğunlukla oda koşullarında kapatılır. Numune ve tozlarla birlikte % 50 oranında doldurulan kap, büyük bir hızla yüksek enerjili öğütücü tarafından öğütme topları arasında ve öğütme topları ile kap arasında birkaç m/s'lik çarpışma hızı ile sürtünme etkileşimleri ortaya çıkarılır. Çarpışmalar esnasında parçalanma ve yeniden yapılanma süreci malzemenin kalıcı olarak değiş tokuş yapmasına neden olur ve sonuçta oluşan alaşımda genellikle parçacıklar mikron veya mikron altı büyüklükte olur [1].

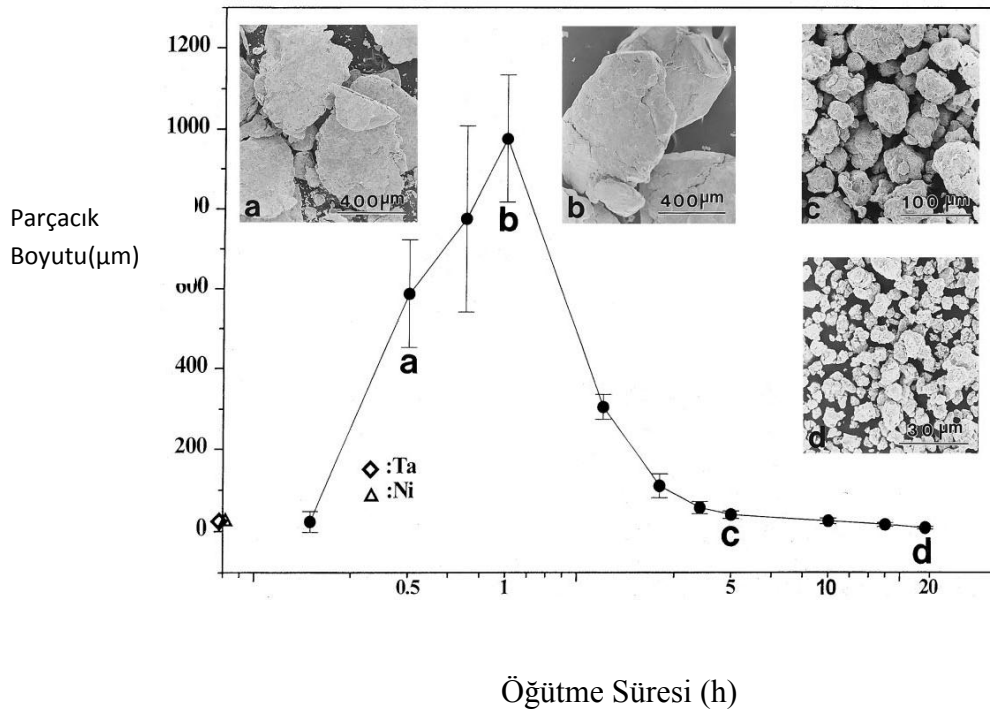


Şekil 3.4. Öğütme topları arasında sıkışmış tozun çarpışma sürecini(plastik deformasyon) gösteren çizim [1].

Yüksek enerjili öğütme süreci numuneyi çarpıstıran, sıkıstıran ve basınç uygulayan bir yöntemdir. Bu öğütme sürecinde basınç uygulandığında (bu basınç yeterince büyükse) toz parçacıkları plastik deformasyona, kırılmaya ve soğuk kaynak olayına maruz kalır. Mekanik alaşımlama nano malzemeleri tam öğütülmemiş malzemenin plastik deformasyonu sonucu oluşur [1].

Mekanik alaşımlama süreci bir bilyalı değirmende istenilen sonuca (malzeme kompozisyonuna) ulaşınca kadar tozların tekrarlanan deformasyonu (oluşum, tekrar parçalanma, tekrar oluşum) sürecinden oluşur [1].

Bu süreç önceden karışılmamış malzemenin veya tozların yüksek enerjili baskı kuvveti verebilen (bilyalı değirmen gibi) çeşitli öğütme cihazlarında öğütülmesidir. Herhangi bir malzemede yeterli öğütme süresi ile nanometre boyutlarına inilebileceği kanıtlanmıştır.



Şekil 3.5. Öğütme süresine bağlı olarak Ta- Ni parçacıklarının boyutundaki değişim [1].

Literatürde yüksek enerjili öğütmede toz halindeki numuneler üzerinde işlem yapmayı açıklayan farklı yöntemler vardır. Bunlar (MA) Mekanik alaşımlama; homojen alaşım elde etmek için madde transferi gereken toz numunelerin (farklı

metallerin veya alaşım bileşiklerinin) ğütölme sürecidir. Diğler taraftan mekanik ğütme (MM) ise homojenizasyon için madde transferinin gerekmediğı saf veya intermetalik gibi bazı malzemelerin ğütölmesi olarak tanımlanır.

Mekanik düzensizleşme (MD) ise bir amorf faz oluşturmak ya da intermetalik faz oluşturmak için kristal yapının bozulmasıdır [1]. MM/MD nin MA' ya göre avantajı, malzemeler önceden alaşımlanmış olduğı için parçacık boyutunun küçültölmesinin mekanik olarak yapılması ve sürecin daha kısa zamanda tamamlanmasıdır. Örnek olarak MM, MA nın aynı etkisini yarı zamanda gerçekleştirir. Buna ek olarak MM tozlarının oksidasyon sürecini zamanın daha kısa olması dolayısıyla azaltır.

Mekanik alaşımlama MM ve MD terimlerinin tamamını içeren genel bir terim olarak da kullanılmaktadır. Ancak MA ve MM beraber kullanıldığında ğütme sırasında madde transferi olup olmadığına göre yukarıda anlatıldığı gibi anlamları farklılaşmaktadır [1].

Literatürde mekanik alaşımlama için geliştirilen, reaction millin (RM), cryomilling, rod milling, mevhhanically activated annealing (M2A) ve mechanically activated self-propagating high temperature synthesis (MASHS) olarak adlandırılan farklı yöntemler de bulunmaktadır [1].

Jagg tarafından öncölüğü yapılan RM, MA' nın bir katıhal reaksiyon yöntemi ile beraber gerçekleştirilmesidir. Bu süreçte tozlar oksit ve karbitlerin alüminyum içerisinde iyi dağılmasını gerçekleştirmek için hiçbir kontrol mekanizmasının yardımı olmadan ğütölür. ğütme ortamının kontrolöl ile (oksijen, argon, azot, hava vs) oksitlenme sağlanır. Sonuçta bir alüminyum matris içerisinde Al_4C_3 ve AlO_3 dağılımı sağlanır. Metal tozlarının reaktif katı-sıvı-gazlarla ğütölmesi (Kimyasal reaksiyonların oluşması için) metal oksitleri, nitritleri ve karbitleri sentezlemek için kullanılmaktadır.

Bu yöntemde titanyum azotlu bir ortamda ğütölmesi ile titanyum-nitriti sentezlemiş ve birçok farklı bileşik benzer şekilde sentezlenmiştir. Tungstenin karbit ile ğütölmesi tungsten-karbiti, metal tozlarının bor ile ğütölmesi TiB_2 gibi boridleri üretmiştir. Günümüzde kullanılan diğler bir ğütme yöntemi ise sıvı azot gibi çok düşük sıcaklıklı ortamlarda yapılan soğuk ğütmedir (cryomilling). Alüminyum veya alüminyum bileşikleri soğuk ğütmeye tabi tutulduğunda alüminyum matris yapıyı güçlendiren 30-40 nm büyüklüğünde alüminyum-nitrit veya oksit-nitrit parçacıklar oluşturulur.

Geleneksel bilyalı değirmenlerde öğütme yapılırken çarpışma kuvvetleri sayesinde numune üzerinde öğütme kabından ve öğütme toplarından çok küçük parçalar kopup yapışır ve bu da numunenin kirlenmesine neden olur. Japonya da geliştirilen bir yöntem olan rod milling, shear kuvvetlerini etkin kılarak numunenin kirlenmesini azaltmaktadır. Bunu başarmak için sisteme öğütme topları ile birlikte uzun çubuklar yerleştirilir. Silindirik öğütme kabı içinde dönen uzun çubuklar malzemeye baskın olarak Shear kuvvetleri uygulayacak ve bu sayede bilyalı değirmene göre kirlenme daha az olmaktadır [1].

Mechanically activated annealing (MA) yöntemi ise kısa süreli mekanik alaşımlama ve düşük sıcaklık izotermal ısıtmayı birleştirir. Bu iki yöntemin birleştirilmesinin silikatlar gibi ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde etkili olduğu bulunmuştur. Örnek olarak molybdenum ve silikonun 2-24 saat 800°C ' de ısıtılmasından sonra 1-2 saat dairesel bilyalı değirmende öğütülmesi MoSi_2 fazını ortaya çıkartmıştır. Bu yöntemde ısıtma olayını öğütme kaplarının içinde gerçekleştirerek numunenin hava ile temasının kesilmesi planlanmaktadır.

Bu alanda kullanılan bir diğer yöntem ise SHS ve MA yöntemlerinin bileşimini temel alan Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis'dir (MASHS). Bu süreçte toz karışımı nanokristal yapı oluşması için MA'ya tabi tutulduktan sonra malzeme pelet haline getirilip fırında ısıtılmasına tabi tutularak SHS reaksiyonu sağlanır. MA ikinci aşamada reaksiyon ısısını 100°C kadar düşürür. Bazı demir-alümina ve NbAl_3 intermetalikleri bu şekilde sentezlenmiştir.

3.5. Mekanik Alaşımlama Süreci

MA süreci tozların doğru oranda karıştırılıp öğütme malzemesi ile birlikte bir bilyalı değirmene konulması ile başlar. Daha sonra bu karışım kompozisyonundaki istenen oransal miktar tutturulup kararlı bir duruma ulaşmaya kadar geçerli süre öğütülür. Öğütülen bu toz bulk bir hale getirilir ve istenilen mikro yapı ve özellikleri elde edilinceye kadar ısıtılmasına tabi tutulur. MA sürecinde önemli bileşenleri ham malzemeler, öğütücü ve süreçteki değişkenlerdir. Bu bileşenler özet olarak aşağıda tartışılmıştır.

MA için kullanılan ham malzemeler ticari olarak satılan boyutları 1-200 μm arasında değişen saf tozlardır. Ham tozlar saf metal, ana alaşımlar, yarı alaşımlanmış

tozlar, ısıya dayanıklı bileşiklere dönüştürülür. Dispersiyonla kuvvetlendirilmiş malzemeler genellikle karbit, nitrit ve oksitlerinde eklenmesiyle oluşturulur. Oksitler bunlar arasında en yaygın olanlardır ve genelde oksid-dispersiyonla güçlendirilmiş malzemeler (ODS) olarak bilinirler.

MA' nın ilk zamanlarında yatak görevi yapması için en az %15 hacimde, sünme oranı yüksek (ductile), deforme olabilir metal tozlar konulurdu. Günümüzde ise yatak malzeme olmadan sert veya kırılğan malzemelerin başarılı bir şekilde alaşımlandığı bilinmektedir. Bunun dışında esnek-esnek, esnek-kırılğan ve kırılğan-kırılğan toz karışımları yeni alaşımlar üretmek için sorunsuz kullanılabilir. Ayrıca katı toz parçacıkları ile sıvılar da öğütme işlemlerinde kullanılmaktadır [1].

Metal tozlarının sıvı ortamda öğütülmesi işleminde ıslak öğütme, eğer işlemde hiç sıvı malzeme yoksa kuru öğütme olarak tanımlanır [1]. Islak öğütmede daha az kümeleşmiş durumdaki toz parçacıklarının bulunması önemli bir faktördür. Amorflaşma oranının ıslak öğütmede kuru öğütmeden daha fazla olduğu rapor edilmiştir [1]. Bununla beraber ıslak öğütmenin bir dezavantajı kullanılan tozların daha fazla kirlenmesidir. Dolayısıyla birçok MA/MM işlemleri kuru yapılmaktadır.

3.6. Diğer Bazı Değirmen Türleri

MA için çok farklı yüksek enerjili öğütme sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler kapasite, öğütme etkinliği, ısıtma ve soğutma gibi ek düzenlemelerle farklılaşır. Aşağıda bu sistemlerin bir özeti verilmiştir.

3.7. SPEX Çalkalayıcı Değirmen

SPEX çalkalayıcı değirmen 10-20 gr tozu öğütebilen ve laboratuvar araştırmaları için en çok kullanılan türlerden biridir. En çok bilinen dizaynı dakikada birkaç bin defa ileri geri hareket eden, öğütme topları ve numuneyi içeren bir öğütme kabına sahiptir. İleri-geri harekete kabın uçlarında yanal hareket de eklenir ve bu sayede son kap bir sonsuz şekli çizerek hareket eder. Kabın her sallanışında toplar kabın uçlarında numuneye büyük bir hızla çarparak hem öğütme hem de sıkıştırma işlemlerini gerçekleştirir [1].

Genişliğin ve hızın yüksek oluşu ve öğütme toplarının da hızının büyük olması (yaklaşık 5 m/s) yüksek çarpışma enerjisi sağlar. Dolayısıyla bu değirmenler yüksek enerji türünden sayılabilir.



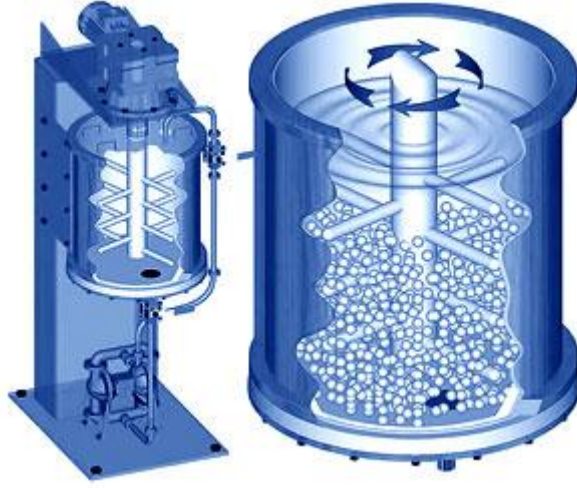
Şekil 3.6. SPEX çalkalayıcı değirmen

3.8. Attratitor Mills (Aşındırıcı Değirmenler)

Geleneksel bilyalı değirmenler içi küçük çelik toplarla yarı dolu durumda olan ve yatayda dönen bir silindirden oluşur. Silindir döndükçe metal toplar öğütülen tozun üzerine düşer. Dönme hızı arttıkça öğütme hızı artar. Ancak yüksek hızlarda malzeme ve toplar üzerine etki eden merkezkaç kuvveti artacak, yerçekimini aşacak ve toplar öğütme kabının duvarlarına yapışacaktır. Bu noktada öğütme durur.

Bir aşındırıcı değirmen içinde bir şafta bağlı, birkaç karıştırıcı bulunan dikey bir silindire sahiptir. Topları silindir içerisinde döndüren şaft güçlü bir motora bağlıdır. Birbirlerine dik bir açı ile yerleştirilen dikey kollar toplar ve arası, öğütme kabı ve toplar arası, karıştırıcı kollar ve toplar arası çarpışmaları daha yüksek enerjili yaparak numunenin boyutunu küçültür. Tüm bunların dışında parçacıklar arası çarpışmalar ve topların numune üzerinde kayması da numunenin boyutunu küçültmeye yardımcı olur.

Aşındırıcı değirmenlerde aynı anda 0.5 ile 40 kg numune öğütülebilir. Öğütmenin hızı bilyalı değirmenlerde SPEX değirmenlere göre düşüktür ve sonuç olarak aşındırıcı değirmenlerin enerjisi düşük olarak kabul edilebilir [1].



Şekil 3.7. Attratitor değirmenleri [24].

3.9. Ticari Değirmenler

Laboratuar uygulamalarında kullanılan değirmenlerden çok daha büyük boyutlarda olup aynı anda birkaç yüz kg lık malzemeyi öğütebilmektedir. Öğütme zamanı için kullanılan türleri 1250 kg kapasiteye ulaşabilmektedir. Öğütme zamanı değirmende kullanılan enerji arttıkça azalır. SPEX türü değirmenlerde 20 dakikada yapılan öğütme Invicta BX 920/2 türü düşük enerjili değirmenlerde 20 saatte yapıldığı rapor edilmektedir [1].



Şekil 3.8. Sanayide kullanılan bilyalı değirmen [23].

3.10. Süreç Değişkenleri

Mekanik alaşımlama istenilen mikro yapıya ve/veya faza ulaşmak için çeşitli değişkenlerin optimize edildiği karmaşık bir süreçtir. Sonuca etki eden bu parametrelerden bazıları aşağıdaki gibidir [1]:

- Değirmen türü
- Öğütme kabı
- Öğütme hızı
- Öğütme numunesinin tür, boyut ve boyut dağılımı
- Öğütme toplarının numuneye ağırlık oranı
- Öğütme ortamı
- Süreç kontrol mekanizması
- Öğütme ısısı

Yukarıdaki değişkenlerden hiçbiri tamamen birbirinden bağımsız olarak düşünülemez. Örneğin en uygun değerde öğütme zamanı değirmen türüne, öğütme numunesinin boyutuna, öğütme ısısına, öğütme topu-numune ağırlık oranına vs. bağlıdır [1].

3.11. Değirmen Türü

Daha önce anlatıldığı gibi MA için çok farklı değirmen türleri kullanılmaktadır. Bunlar kapasite, öğütme hızı, sıcaklığı kontrol etme ve kirlenmeyi azaltma açısından farklılaşır.

Değirmen türü kullanılan numunenin miktarına, türüne ve istenilen sonuca bağlı olarak seçilir. Bununla beraber SPEX çalkalayıcı değirmen küçük miktarlarda; bilyalı değirmen ve aşındırıcı değirmenler nispeten daha büyük miktarlarda toz öğütmede kullanılır [1].

3.12. Öğütme Kabı

Öğütme kabı, öğütücü malzemenin kabın duvarlarına çarpıp bir miktar öğütme malzemesini numuneye karıştırıp karıştırmaması aşamasında önemlidir. Bu durum öğütülen malzemeyi kirletip kimyasal kompozisyonu değiştirecektir.

Diğer yandan eğer iki malzemede aynı ise, fazlardan malzeme eklenmesini telafi etmek için gerekli önlemler alınmadıkça yine kirlenme gerçekleşecektir. Bunun dışında kabın şeklide önemlidir. Örnek olarak SPEX değirmenlerde yuvarlak ve düz uçlu kaplarda gözle görülür bir biçimde iyi sonuç verdiği saptanmıştır [1].

3.13. Öğütme Hızı

Öğütme hızı ile ilgili değirmen ne kadar hızlı dönerse öğütülecek malzemeye o kadar yüksek enerji aktarımı olacağı belirtilmektedir. Ancak değirmenin tasarımına göre bu hızda da bir sınır vardır. Örnek olarak geleneksel bir bilyalı değirmende dönme hızının artması öğütme toplarının hızını artıracaktır. Ancak kritik bir hız aşıldığında toplar öğütme kabının duvarlarına yapışacak ve numune üzerine hiç kuvvet uygulamayacaktır. Dolayısıyla en yüksek hız, bu kritik hız değerinin hemen altında olmalı ve toplar mümkün olan en yüksek noktadan kaba düşerek numuneye en fazla çarpışma enerjisini aktarmalıdır [1].

Hızla ilgili bir diğer kısıtlama da ısınma sorunudur. Yüksek hızlarda öğütme kabının içindeki sıcaklık çok yüksek değerlere ulaşabilir. Buna ek olarak yüksek sıcaklık numunenin kirlenmesine de neden olabilir. Ulaşılabilecek en yüksek sıcaklık değirmen türüne göre değişiklik göstermektedir [1].

3.14. Öğütme Süresi

Öğütme süresi en önemli parametredir. Genellikle süre numunenin parçalanma ve soğuk kaynak olayına maruz kalarak kararlı bir yapı oluşturmaya uygun olarak belirlenir. Öğütme için gerekli zaman değirmen türüne, öğütme şiddetine, top-numune ağırlık oranına ve öğütme sıcaklığına göre değişir. Ancak gerekli zamandan daha fazla öğütme yapıldığında numunenin kirlenmesi artacağı gibi bazı istenmeyen fazlarında oluştuğu bilinmektedir [1].

3.15. Öğütme Malzemesi

Öğütme malzemesi olarak sertleştirilmiş çelik, sertleştirilmiş krom katkılı çelik, paslanmaz çelik, kobalt katkılı tungsten-karbid vs. gibi birçok değişik malzeme kullanılmaktadır. Öğütme malzemelerinin yoğunluğu (öğütülecek numuneye yeterince büyük enerji vermesi açısından) yüksek olmalıdır. Numunenin daha fazla kirlenmemesi ve öğütme malzemesinin zarar görmemesi için öğütme toplarının ve kapların aynı malzemeden olması tercih edilir [1].

Öğütme toplarının büyüklüğü de, etkin öğütmede önemlidir. Genel olarak büyük boyutta (ve yüksek yoğunlukta) öğütme malzemesi yüksek çarpışma enerjisi verecektir. Örnek olarak 15 mm lik öğütme toparları Ti-Al toz karışımında kullanıldığında titanyum içinde alüminyum katı çözültisi oluşmuştur. Diğer taraftan, 20 ve 25 mm lik toparlar uzun öğütme süresinden sonra bile sadece titanyum ve alüminyum fazlar oluşturmuştur. Bir diğer araştırmada 3/16 toparlar kullanıldığında Ti-Al alaşım içinde amorf faz, 3/4 toparların kullanıldığından daha hızlı oluşmuştur. Genelde 10 mm den büyük öğütme toparları büyük olarak kabul edilir ve sistem üzerine yüksek mekanik yük bindirebilirler [1]. Büyük kütleli toparlar daha fazla ivmeleneyeceği için sistemde daha yüksek çarpışma etkisi olacaktır. Aynı şekilde öğütülecek malzemenin büyüklüğü ve yoğunluğu daha yüksek mekanik yük anlamına gelir.

Aslında bazı durumlarda büyük çelik toparlarla öğütme yapıldığında amorf fazın oluşmadığı ve sadece kararlı kristal bileşiklerin oluştuğu görülmüştür. Bir başka araştırmada amorf bir fazın Ti-Al toz karışımının sadece 5 ve 8 mm lik toparlarla oluştuğu, 12 mm lik toparlarla bile oluşmadığı görülmüştür. Benzer bir durum Pd-Si karışımında toparlar küçüldükçe amorf faz oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Küçük top boyutunun daha çok sürtünme kuvveti üreterek amorf faz oluşumunu artırdığı önerilmiştir. Soft öğütmelerin (küçük top boyutu, düşük enerji ve düşük top-numune ağırlık oranı vs.) amorflaştırma ve yarı kararlı şekillenimleri arttırdığı görülmüştür. 5 mm ve daha küçük çaptaki toparlar yüksek sıcaklık yaratacaktır. Bu toparlar ile öğütme yapılırken yüzeyin fazla olması daha fazla sürtünme etkisi çıkaracak ve bu durumda sıcaklık artışı gözlenecektir. Bazı durumlarda sadece 5 dakikalık çalışma ile kabın dış sıcaklığının 100⁰ C ve kabın iç sıcaklığının 200⁰ C olduğu gözlemlenmiştir [1]. Bu durum, cihazın zarar görmemesi için bir yüzey sıcaklık alıcısı ile ölçülmelidir.

Islak öğütmede kaynama noktası yüksek ve düşük buhar basınçlı sıvılar tercih edilmelidir. Düşük viskoziteye sahip sıvı malzemelerle ıslak öğütme veya sadece sıvı malzemelerle koloidal öğütme yapılırken numunenin az konulması toplara ve kaba zarar verecektir. Bu durumda malzeme öğütme toplarına yeterli direnci gösteremeyecek ve toplar kabın çeperlerine daha büyük kuvvet uygulayarak orada bir yatak oluşturacak ve bu durum hem kaba zarar verecek hem de öğütme zamanını oldukça arttıracaktır. Eğer tutuşabilir malzemeler kullanılacaksa, öğütme kabındaki ısınmanın numunenin kaynama noktasına ulaşmamasına dikkat edilmelidir. Soğutma işlemi uygulaması gerekebilir. Eğer öğütme sırasında buhar basıncı çok yüksek bir değere ulaşırsa sızan gaz tutuşabilir [1].

3.16. Top-Numune Ağırlık Oranı

Top-numune ağırlık oranı önemli bir öğütme parametresidir. Farklı araştırmalarda 1:1 den 220:1 e kadar oranlarda kullanılmaktadır. Genelde SPEX ve bilyalı değirmenler gibi nispeten az numune üreten modellerde 50:1 ve hatta 10:1 oranı kullanılabilir [1].

Top-numune ağırlık oranı numune üzerine istenilen kompozisyona ulaşmak için ihtiyaç duyulan zaman üzerinde, önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek oran daha kısa öğütme zamanı demektir. Örnek olarak SPEX değirmenlerde yine Ti-Al alaşımında amorf faza 10:1 ile 7 saatte; 50:1 oranı ile 2 saatte; 100:1 oranı ile bir saatte ulaşılmıştır [1].

Yüksek oran durumunda birim zaman başına çarpışma sayısı artacak, numuneye daha fazla enerji transferi gerçekleşecek ve sonuç olarak alaşımlama daha çabuk olacaktır. Ancak burada yüksek enerjiye bağlı olarak sıcaklık artışı numunenin kompozisyonunu bozabilir. Eğer sıcaklık yeterince fazla ise oluşturulan amorf faz kristalize olabilir. Daha önce bahsedildiği gibi soft şartlar altında MA yarı kararlı fazlar oluşturmakta iken, hard durumda kararlı fazlar elde edilmektedir. Bu durum ilk defa soft şartlar altında Zr-Co yapısında gözlenmiştir. Başka alaşımlar için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örnek olarak, Cu-In-Ga-Se alaşımında düşük top-numune oranı durumunda yarı kararlı kübik faz gözlenirken, yüksek oranda kararlı tetragonal faz oluşmuştur.

3.17. Kabın Dolum Durumu

Numunenin alaşımlanması çarpışma enerjisi ile ilgili olduğu için toprak ve numunenin hareketi için kap içinde boş yer bırakılması önemlidir. Malzemelerin az konulması üretim oranını düşürür. Eğer malzeme miktarı fazla ise çarpışma enerjisi düşük olacaktır. Genel olarak kabın %50 si boş bırakılmaktadır [1].

3.18. Öğütme Ortamı

Öğütme ortamının en önemli etkisi numunenin kirlenmesidir. Dolayısıyla kaplar içindeki numune ya vakumlanmalı veya helyum, argon gibi inert bir gaz ile doldurulmalıdır. Azot gazının nitrit üretimi yapılmadıkça, metal tozları ile etkileşime girdiği ve dolayısı ile numune kirliliğini önleyemediği bulunmuştur. Kirlilik ve oksitlenmeyi önlemek için en iyi ortam olarak yüksek saflıkta argon kullanılmaktadır [1].

Kapların doldurulup boşaltılması genelde glove-box içerisinde yapılmaktadır. Hatta bazı durumlarda öğütme işlemi glove-box içinde yapılmaktadır. Öğütme ortamının türü, sonucu da çok farklı şekillerde etkileyebilmektedir. Yapılan bir araştırmada Cr-Fe toz karışımlarının farklı ortamlarda öğütülmesi, sonuçta oluşan alaşımı tamamen değiştirmiştir. Numune argon ortamında öğütüldüğünde amorf fazın oluşmadığı ve X-ray ölçümlerinde Cr piklerinin kaldığı gözlenmiştir. Benzer olarak oksijenin Ni-Nb sisteminde amorflaştırma işlemini hızlandırdığı gözlemlenmiştir.

3.19. Süreç Kontrol Bileşenleri

Öğütme sırasında toz parçacıkları (eğer sünen malzemelerse) plastik deformasyona bağlı olarak birbirlerini soğuk kaynak olayına maruz bırakacaklardır. Fakat asıl alaşımlama olayı taneciklerin soğuk kaynak olayı ile parçalanma arasında bir denge durumu yakalandığında oluşacaktır. Bir süreç kontrol bileşeni, toz karışımında soğuk kaynak olayının etkisini azaltmak için katkılanır. Bu malzemeler genelde organik olmakla birlikte yüzey aktif faktörleri olarak davranırlar. Süreç kontrol bileşenleri, toz karışımının yüzeyindeki bir miktar toz parçacığını emer ve

soğuk kaynak olayını minimize ederek toz parçacıkları arasındaki kümeleşme olayını azaltır. Ayrıca numunenin yüzey gerilimini de azaltır [1].

Şimdiye kadar öğütme işlemlerinde bir çok kontrol bileşeni kullanılmıştır. Ağırlık olarak karışımın %1-5 arası bir miktar katılır. En çok metanol, etanol, stearik asit, hekzan gibi malzemeler kullanılır.

Tüm numuneler için kullanılan genel bir süreç kontrol bileşeni yoktur. Bileşenin miktarı:

- 1- Toz taneciklerinin soğuk kaynak karakteristiğine
- 2- Süreç kontrol bileşenin kimyasal ve termal kararlılığına
- 3- Kullanılan numunenin ve öğütme malzemesinin miktarına bağlıdır.

Numunenin büyüklüğü eğer süreç kontrol bileşeninin, toza ağırlık oranı kritik bir değerin altında ise artma, üzerinde ise azalma eğilimi gösterir. Hangi süreç kontrol bileşeninin kullanılacağı numune ve kontrol bileşeni içindeki bileşenlerden mümkün olabilecek etkileşimler hesaba katılarak seçilmelidir. Ayrıca kontrol bileşeninin seçimi öğütme yapılacak numunenin türüne ve sonuçta elde edilecek son ürünün saflık derecesine göre değişir. Daha önce de anlatıldığı üzere kontrol bileşeninin etkinliği ve miktarı sonuçta oluşacak ürünü ve parçacık büyüklüğünü etkileyecektir. Aslında bileşenin etkinliğini ölçmenin bir yolu MA dan sonra oluşan toz karışımına bakmaktır. Eğer son ürün miktarı yüksekse kontrol bileşeni etkindir. Eğer düşükse kontrol bileşeni miktarı azdır ya da doğru süreç kontrol bileşeni kullanılmamıştır. Yapılan bir araştırmada 15 saatlik öğütmeden sonra numunenin sadece %2 ağırlık oranında polietilen glikol ile numunenin %50 sinin kaplandığı, fakat stearik asit kullanıldığında numunenin tamamının kaplandığı rapor edilmiştir [1]. Bunun dışında öğütme kabında hava bulunmasının veya çok düşük sıcaklıklarda öğütme yapmanın da toz parçacıklarının kırılma hızına bağlı olarak soğuk kaynak olayını azalttığı görülmüştür.

3.20. Öğütme İşleminin Sıcaklığı

Sıcaklık, öğütme işleminde sonucu belirleyen bir diğer önemli parametredir. Sonuçta üretilen alaşımda difüzyon süreci malzemenin amorf fazda, katı çözelti, intermetalik veya nano yapıda olmasından bağımsızdır. Bu durum daha çok öğütmenin sıcaklığı ile ilgilidir [1].

Öğütme sırasında sıcaklık kontrolü için öğütme kabına sıvı azot damlatılarak sıcaklığın düşmesi veya kabın doğrudan ısıtılmasıyla sıcaklığın artırılması gerçekleştirilmektedir. Bu araştırmalar öğütme sıcaklığının kontrolü ile amorf veya nanokristal yapıların farklı sıcaklıklarda oluşup oluşmadığını gözlemlemek için yapılmıştır [1].

3.21. Öğütmeye Etki Eden Diğer Faktörler

3.21.1. Ters Çalıştırma

Öğütme kaplarının önce belirli bir süre saat yönünde, daha sonra belirli bir süre saatin tersi yönünde çalıştırılmasıdır. Mekanik alaşımlamada faydalıdır ve numunenin homojenliğini artırır [1].

3.21.2. Öğütme Toplarının Sayı ve Büyüklüğü

Sert malzemeleri büyük toparlarla ön öğütmeye tabi tutmak parçacık boyutun küçültülmesi açısından faydalıdır. Büyük miktarda küçük çaplı öğütme topu kullanmak, uzun öğütme zamanı ile orantılı olarak tanecik boyutunun küçülmesi açısından faydalıdır [1].

3.21.3. Öğütme Toplarının Kütlesi

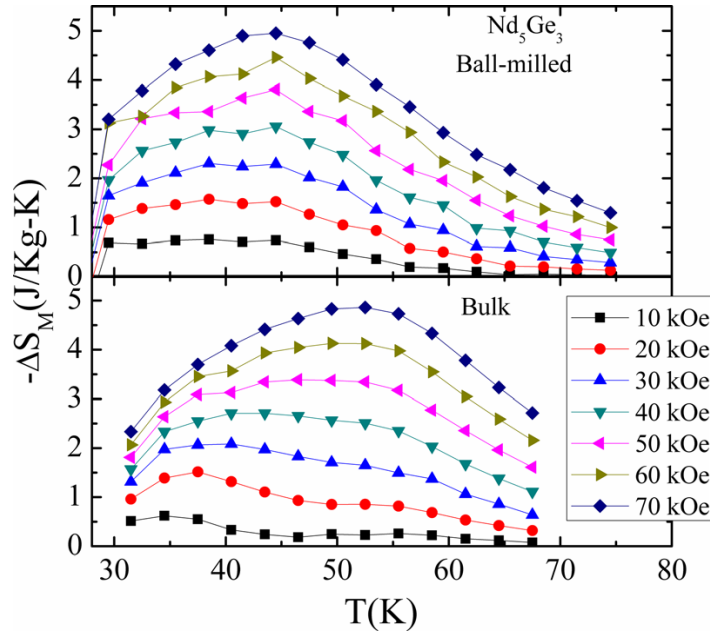
Yüksek yoğunluklu öğütme topu kullanmak, öğütmeyi hızlandırır. Öğütme topları ve kaplarda ki aşınmayı önlemek için, öğütücü malzemenin yoğunluğu, öğütülecek malzemeden daha fazla olmalıdır. Yüksek yoğunluk yüksek çarpışma enerjisi anlamına gelir [1].

Malzeme (Toplar ve kap)	Malzemenin Ana Bileşimi	Yoğunluk g/cm³	Aşınmaya dayanıklılık	Kullanıldığı Öğütme Malzemesi
Agate	%99,9 SiO ₂	2,65	İyi	Yumuşak veya orta sertlikte malzemeler
Sinterede Corundum	%99,7 Al ₂ O ₃	3,7	Normal	Orta sertlikte, lifli malzemeler
Zirkoniumoxide	%95 ZrO ₂	5,7	Çok iyi	Lifli, aşındırıcı malzemeler
Paslanmaz Çelik	Kap: (%17-19Cr+%8-10 Ni) Toplar: (%12,5-14,5Cr + %1 Ni)	7,8	Normal	Orta sertlikte kırılğan malzemeler
Güçlendirilmiş Çelik		7,9	İyi	Sert kırılğan malzemeler
Tungsten Carbide		14,7	Çok iyi	Sert aşındırıcı malzemeler
Silicon Nitride		3,1	Son derece iyi	Aşındırıcı malzemeler, demirsiz öğütme

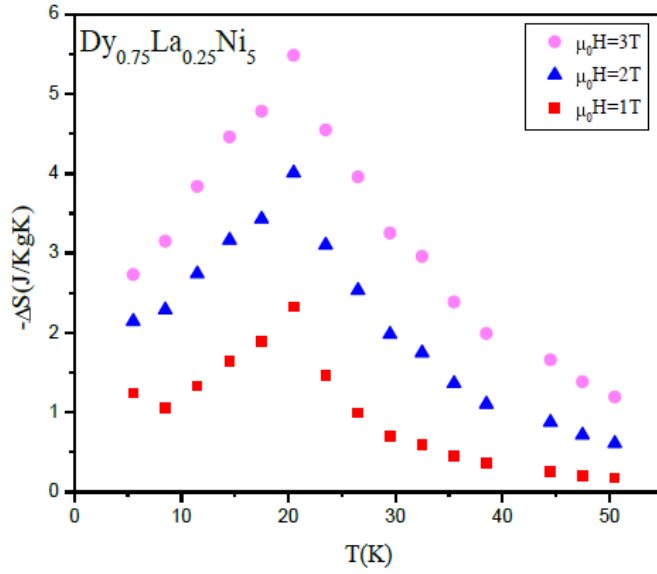
Tablo 3.2. Frisch pulversitte 7 premium line için öğütme topları ve kaplarının farklı malzemeler için verdiği değerler [16].

3.22. Bilyalı değirmen metoduyla üretilen bazı numunelerin manyetokalorik etkisi

Daha önceden yapılan çalışmalarda da bilyalı değirmen yöntemiyle elde edilen numunelerde manyetokalorik etki gözlenmiştir.



Şekil 3.9. Bilyalı değirmen yöntemiyle hazırlanmış Nd_5Ge_3 numunesinin bulk ve nano yapıdaki örneklerinin manyetik entropi değişimi [13].



Şekil 3.10. Bilyalı değirmen yöntemiyle hazırlanmış $\text{Dy}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ni}_5$ numunesinin manyetik entropi değişimi [13].

Örnek	a (Å)	c (Å)	T _c (K)	$ \Delta S_M $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	δT_{FWHM} (K)	RCP (J kg ⁻¹)
Pr-Bulk	8.585	12.466	285(2)	2.6	40	105
Pr-BM	8.588	12.470	292(10)	2.1	51	107
Nd-Bulk	8.582	12.462	339(2)	1.7	50	82
Nd-BM	8.586	12.463	340(10)	1.2	72	87

Şekil 3.11. Bilyalı değirmen ile öğütülmüş Pr veNd numunelerinin bulk halleriyle nano hallerinin manyetik entropi değişimlerinin karşılaştırılması [9].

BÖLÜM 4

4.1. Deneysel Yöntem ve Ölçüm Sistemleri

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

Numunelerin istenen şartlar altında ve özelliklerde üretiminin sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi, bu numunelerle yapılacak manyetik ve elektriksel ölçümler için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-Işınları kırınımı ve SEM (Scanning Electron Microscope) sistemleri kullanılmıştır. Böylelikle üretilen her numunenin öncelikle yapısal durumu belirlenmeye çalışılmış, daha sonra manyetik davranışı incelenmiştir. Elektriksel ve manyetik ölçümler 2-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4.2. Bilyalı Değirmen Yöntemiyle Numune Hazırlama

Lantanit manganitler birkaç farklı sentezlenme tekniğiyle üretilebilmektedir. Üretilmek istenen numunenin özelliğine bağlı olarak sentezleme yöntemi de değişiklikler göstermektedir. Manganit numuneler polikristal toz yada pelet, ince film, kalın film, fiber ve tek-kristal olarak üretilebilmektedir. Bu numunelerin her biri için tercih edilen farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır. Toz veya pelet halinde numuneler üretmek için kullanılan iki genel üretim metodu bulunmaktadır. Bu metodlara ek toz numunelerin hazırlanmasında ball milling kullanılan etkili yöntemlerden birisidir. Bu numuneler hazırlanırken bilyalı değirmen yöntemi kullanılmıştır. Bilyalı değirmen metodu diğer yöntemlere göre daha kısa sürede istenilen yapının oluşabileceğini göstermiştir. Ayrıca sanayi tipi değirmenlerin varlığı sayesinde daha kısa sürede daha fazla miktarda numunenin üretilebilmesi diğer yöntemlere göre üretim maliyetinin ucuzluğu ve üretim işleminin basitliği açısından avantajlar içermektedir. Bu çalışmada da kullanılan tüm numuneler bilyalı değirmen yöntemiyle toz numuneler şeklinde üretilmiştir. Ayrıca ball milling metodu ile üretilen ilk numuneler nano boyutta ve amorf yapıdadır bu da bu yöntemin avantajlarından bir tanesidir. Temel olarak bu yöntem tekrarlayan bir dizi öğütme işleminin sonucudur. Öncelikle üretilmek istenen numunenin tablo 4.1 de

gösterilen oksit çıkış bileşikleri bir miktar alınıp karışım hazırlanmadan önce 45 dk 150⁰ sıcaklıktaki fırında, nemden arındırılması için fırınladı. Kısa süreli fırınlama işleminden sonra bileşikler hassas terazide istenilen oranlarda tartılarak agate havana konuldu. Agat havanda ön karıştırma işlemi yapılarak elde öğütme sonucunda homojenizasyon sağlandıktan sonra elde homojenize edilen bileşik ısıtma işlemi için şekilde 4.1 de görülen 800 C⁰ lik kül fırında 12 saat süreyle ısıtma işlemine tabi tutuldu. Isıtma işleminden sonra ball millinge konuldu. İki ayrı numune seti de hazırlanırken başlangıç işlemleri bu şekilde yapılmıştır.



Şekil 4.1. Isıtma işlem ve numune hazırlamak için kullanılan kül fırın.

Çıkış Bileşiği	Formülü	Safılığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Lantan Oksit	La ₂ O ₃	99.9	325.82	Aldrich
Kalsiyum Karbonat	CaCO ₃	99+	100.09	Aldrich
Mangan(II) Oksit	MnO	99	70.94	Aldrich

Tablo 4.1. Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikler.

Numunenin hazırlanması için Şekil 4.2 de görülen 45 ml litrelik agate Şişe ve 15 adet 10 mm lik agate top kullanılmıştır. Agate'ı tercih etmemizn en büyük nedeni toz numunelerin yumuşak olması nedeniyle numunenin Şişenin ve topların yüzeylerine yapıŐmasını ve numune kaybını en aza indirmektir. Numunelerin hazırlanması için gerekli olan top numune ağırlık oranı olarak 10:1 oranı se ilmiŐtır. Genel olarak numune hazırlamada kullanılan oran budur. Şekil 4.3 de görülen bilyalı değirmen 500 rpm hızla çalıŐtırılmıŐtır.



Şekil 4.2. Numune  retiminde kullanılan agate top ve Şişe.



Şekil 4.3. Numune hazırlamada kullanılan Fritsch Pulversitte 7 planetary bilyalı değirmen.

İlk numunenin öğütölüş işlemleri ile ikinci numunenin işlemleri birbirinden farklı olarak yapılmıştır. İlk numune başlangıç işlemleri tamamlandıktan ilk tartımlardan sonra 2 gr olarak harılanmış ve sonra 10:1 oranında ball millinge yerleştirilmiş ve öğütölüş işlemine başlanmıştır. İlk numune toplamda 72 saat öğütölüşmüştür. Numuneler 2. saat- 4. saat- 8. saat- 12. saat- 16. saat- 20. saat-24. saat- 28. saat- 32. saat- 36. saat- 40. saat- 44. saat- 56. saat- 64. saat ve 72. saatlerde ball milling durdurularak alınmış ve numune alındıktan sonra kalınan yerden cihaz çalıştırılmaya devam edilerek hazırlanmıştır. Her alınan numune X- ışınları kırınımı ile incelenerek numunenin yapısına bakılmıştır. Öğütölüş esnasında topların oluşturduğu basınç ve sürtünmeler sonucunda numunenin yüzeyinde meydana gelen kırılmalar ve bu yeni yüzeylerden numunelerin yine topların sağladığı enerji sayesinde soğuk kaynak yapmaları sonucunda uzun erimli perovskite yapı oluşmaktadır. İlk numunede 2 saatlik öğütölüşmeden sona kristal yapının oluşmaya başladığı X ışını kırınımı spektrometresinde görölmektedir. Öğütölüşmeye devam edildiğinde 40 saatten sona yapının kristal fazdan amorf faza kaydığı alınan numunelerden görölmektedir. Öğütölüşmeye devam edildiğinde 64 üncü saatten sonra kristal fazın tekrar hakim olduğu görölmüştür.

2. set numune hazırlanırken başlangıç koşulları ve top, numune oranı aynı alınmış öğütölüş aşamasına kadar bütün adımlar aynen tekrarlanmıştır. Öğütölüş aşamasından itibaren ikinci set numune farklı olarak hazırlanmıştır. 2 saat, 12 saat, 24 saat, 44 saat ve 72 saat olmak üzere toplamda 3 er gramlık 5 ayrı numune üretildi. Bu numuneler her defasında başlangıç işlemleri aynen tekrarlandıktan sonra yine agate şişede ve 10:1 top numune oranında değirmene yerleştirilmiştir. Ancak bu defa numunelerin her biri bilyalı değirmen durdurulmadan belirtilen süreler tamamlanıncaya kadar aralıksız öğütölüş işlemi bölünmeden üretilmiştir. 2. set numunelerin X ışını incelemesinde yapının oluştuğu ancak amorf fazın oluşmadığı ve numunenin kristal fazda kaldığı gözlenmiştir.

4.3. X-Işınları Kırınım ve SEM Ölçümleri

X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Katılmal-reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen perovskite yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında ve

sabit tarama hızında(3 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

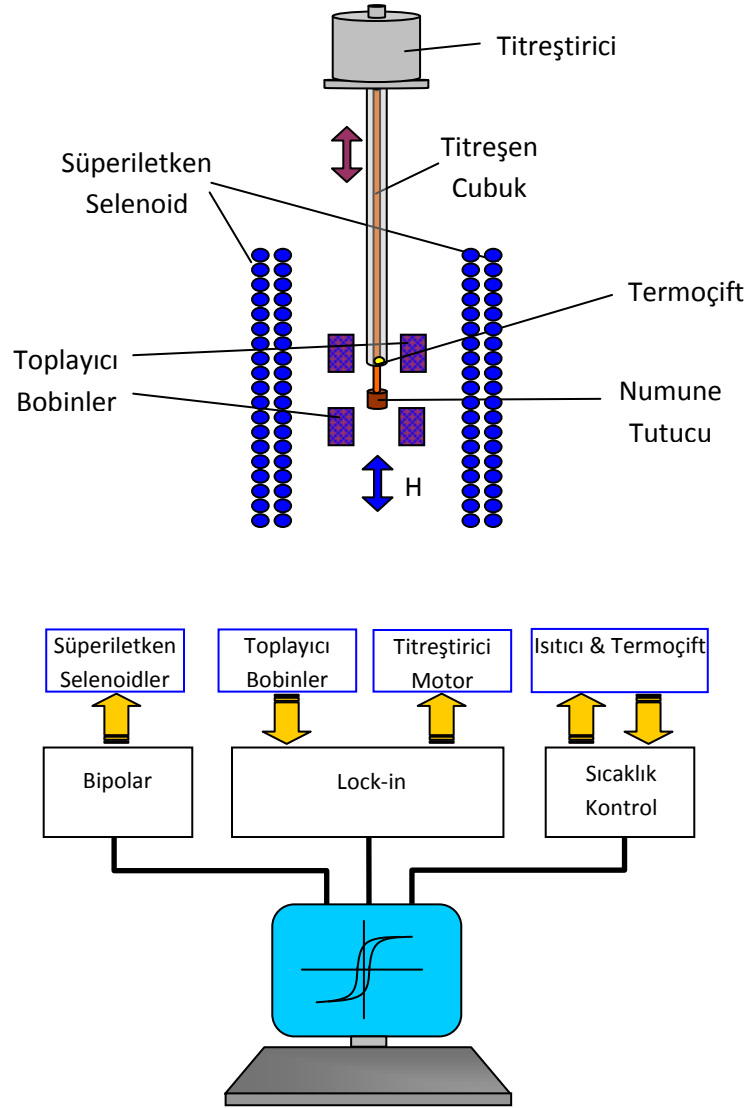
Deneysel çalışmada üretilen numunelerin mikroyapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. EDAX sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir [2].

4.4. Manyetik Ölçümler

Üretilen numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer(VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar(çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid tarafından üretilmektedir. . Şekil 4.4. da kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir. Şekil 4.5. de ise VSM sistemimin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.



Şekil 4.5. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi [2].

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

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

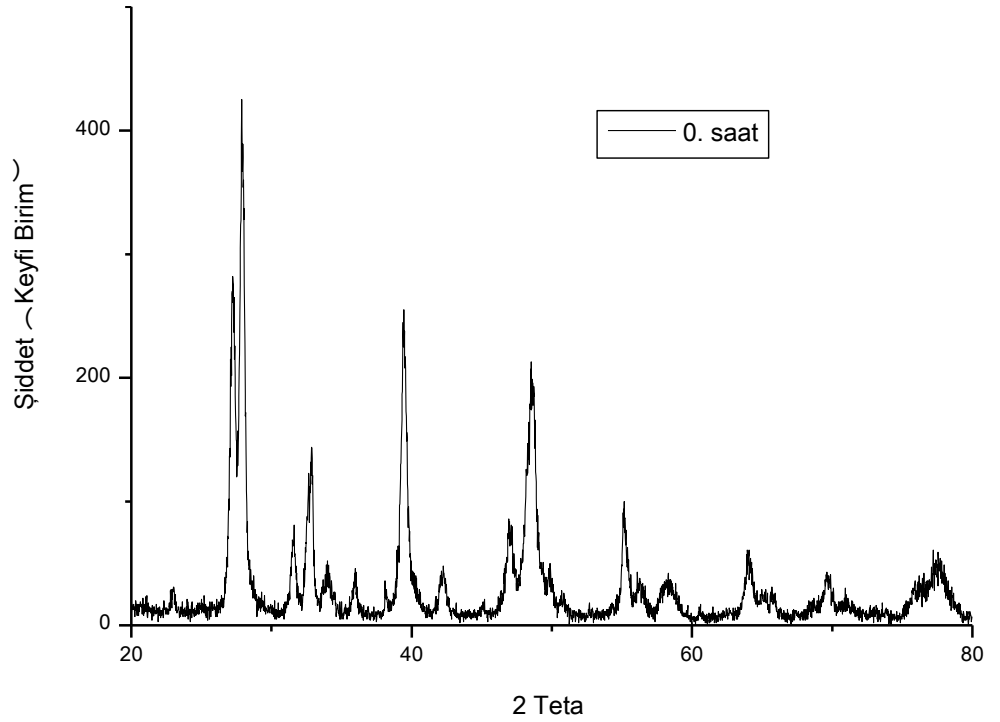
Eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur.

BÖLÜM 5

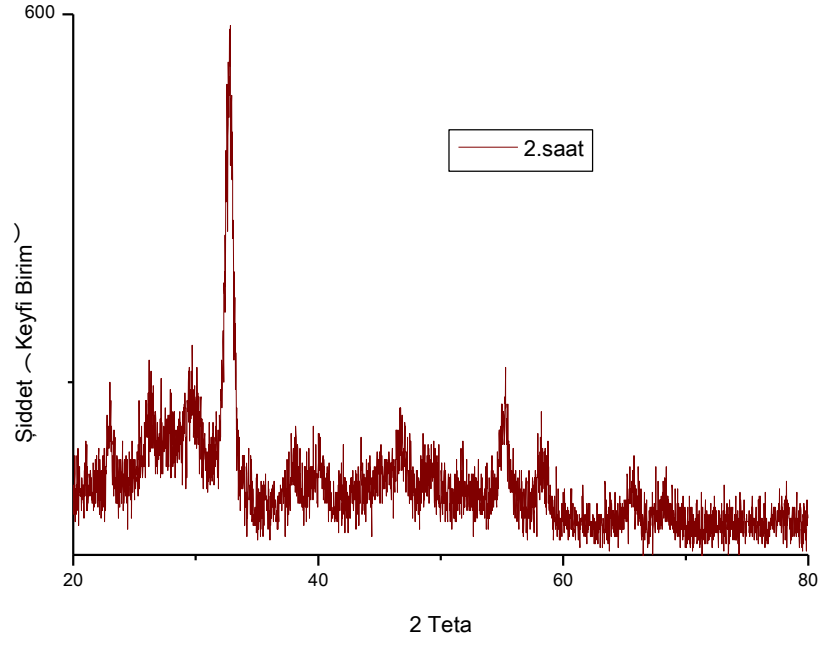
5.1. Bilyalı Değirmen Metoduyla üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Numunesinin Yapısal, Elektriksel , Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

5.1.1 Yapısal Özellikleri

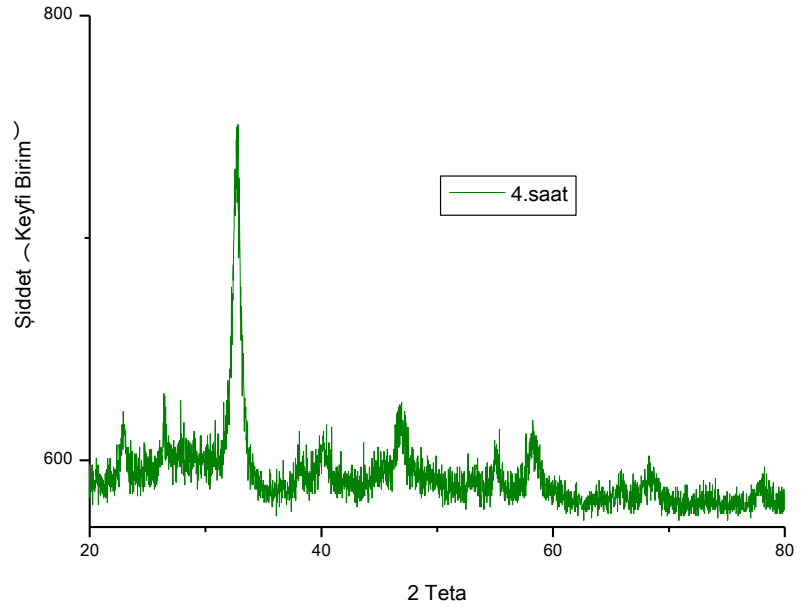
Yapısal özelliklerine bakılacak olursa ilk sette hazırlanan ve 72 saate kadar öğütölmüş numunenin X- ray analiz sonuçları aşağıdaki şekillerde görölmektedir. Öğütölmeye başlanmadan önceki X- ray analizinde (sıfırıncı saatte) başlangıç oksitlerine ait pikler görölmektedir. Ancak 2 saat öğütöldükten sonra başlangıç oksitlerine ait bütün pikler tamamen ortadan kaybolduğu görölmüşür. 2 saatlik öğütmeden sonra perovskite manganit yapıya karşılık gelen pik $2\theta=32^\circ$ de görölmektedir. 4 saate kadar öğütöldüğünde ise $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ yapının tek fazda olduğunu görüyoruz. 12 saate kadar öğütölmeye devam ettiğimizde artan öğütme süresiyle birlikte perovskite yapıya ait pikin şiddetinde artış görüyoruz.



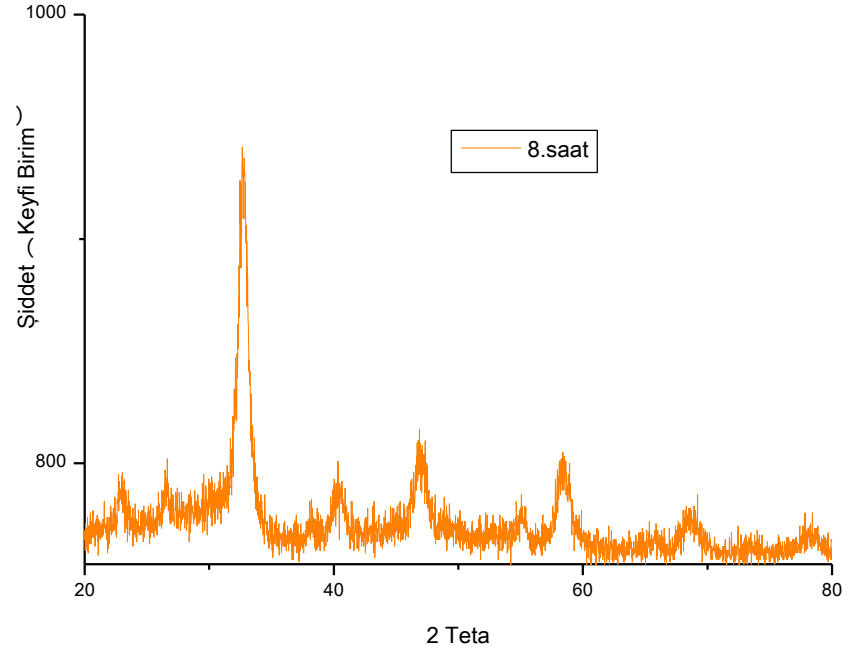
Şekil 5.1. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, İşlenmemiş numuneye ait X-ray sonucu.



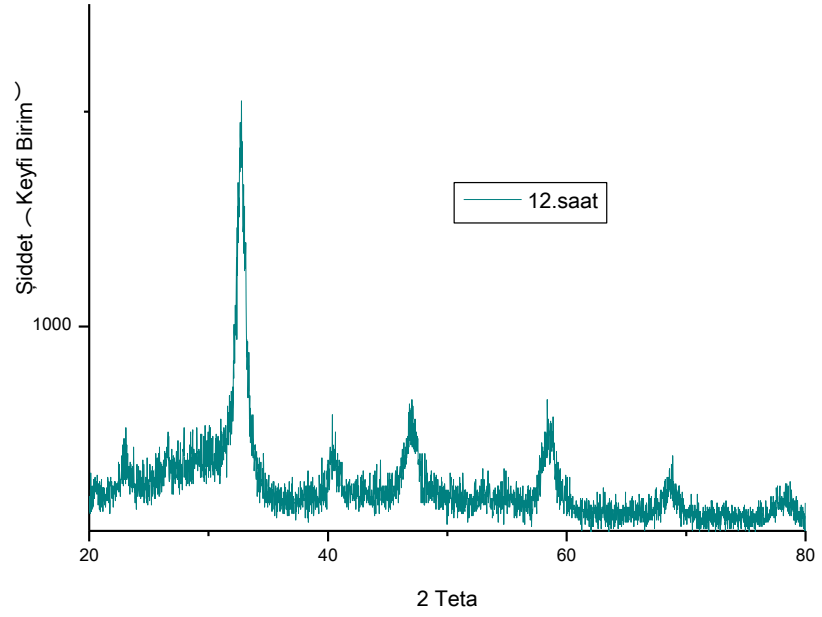
Şekil 5.2. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 2 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



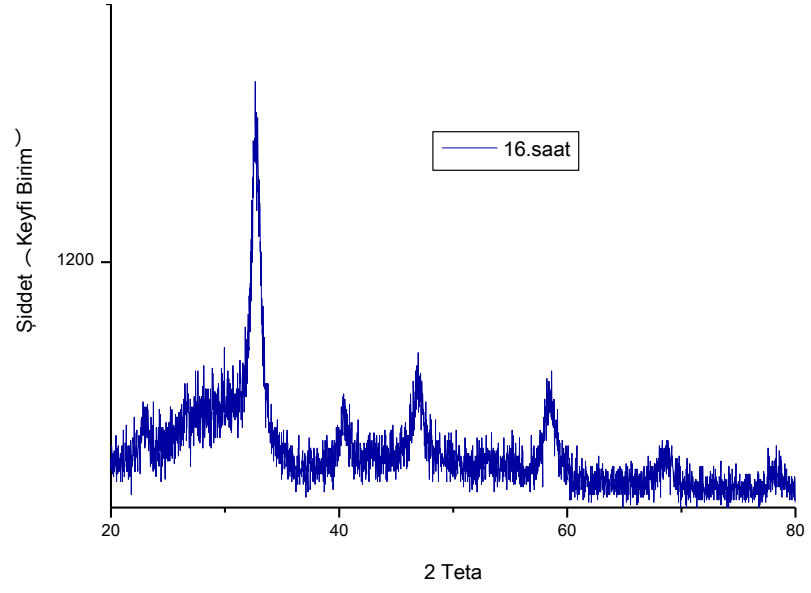
Şekil 5.3. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 4 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



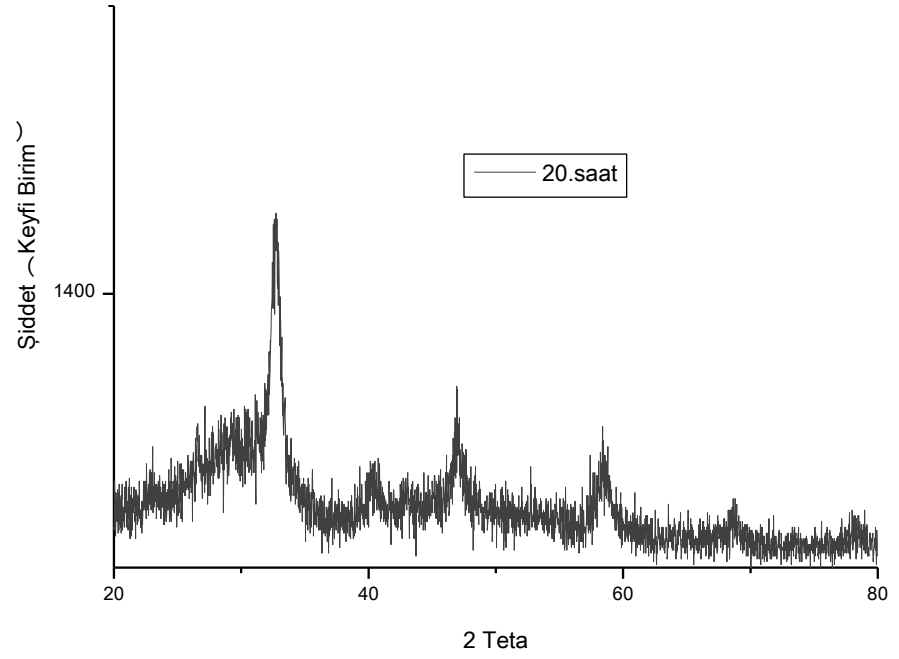
Şekil 5.4. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 8 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



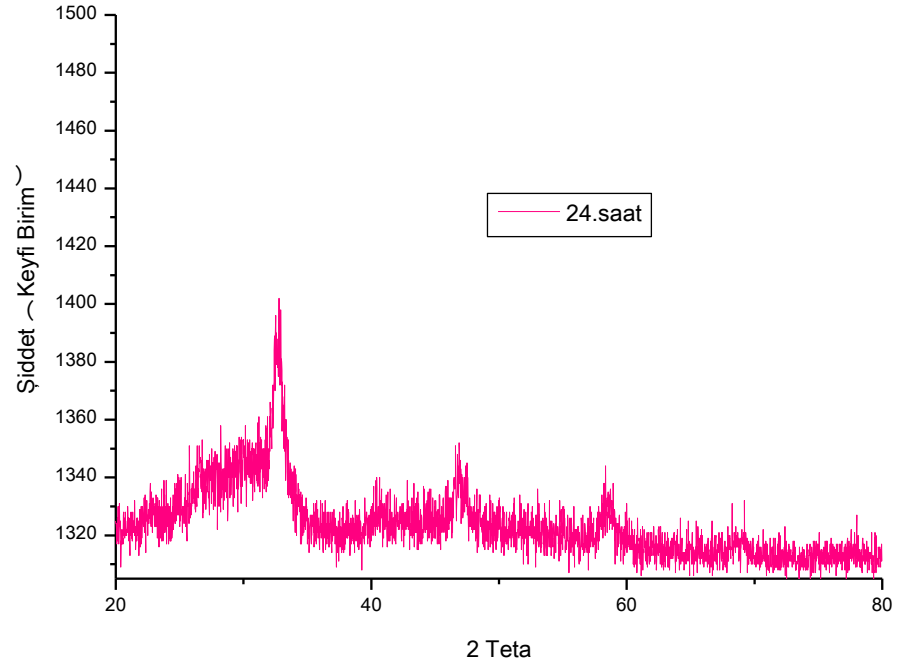
Şekil 5.5. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 12 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



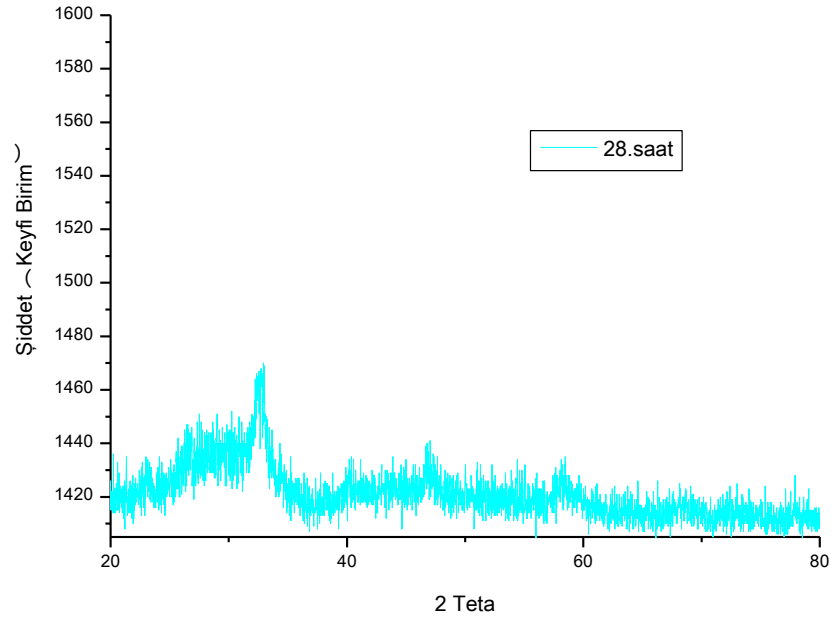
Şekil 5.6. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 16 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



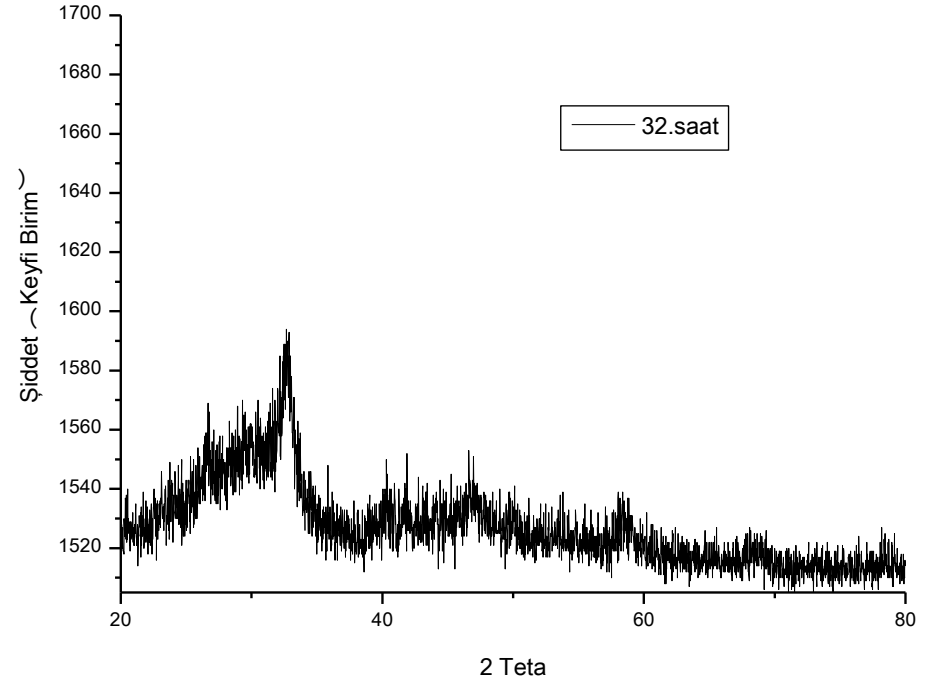
Şekil 5.7. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 20 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



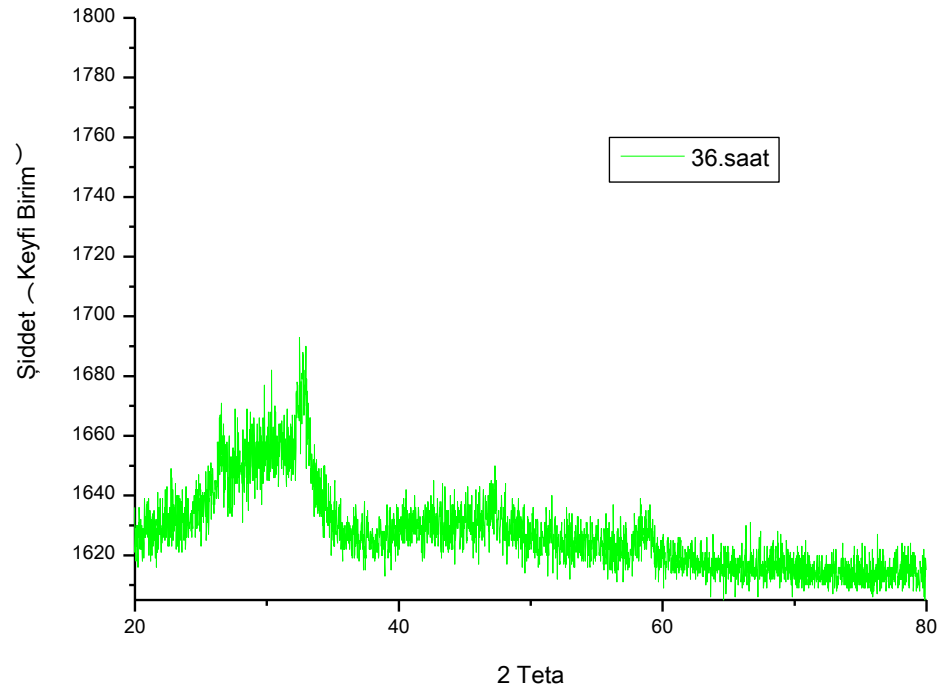
Şekil 5.8. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 24 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



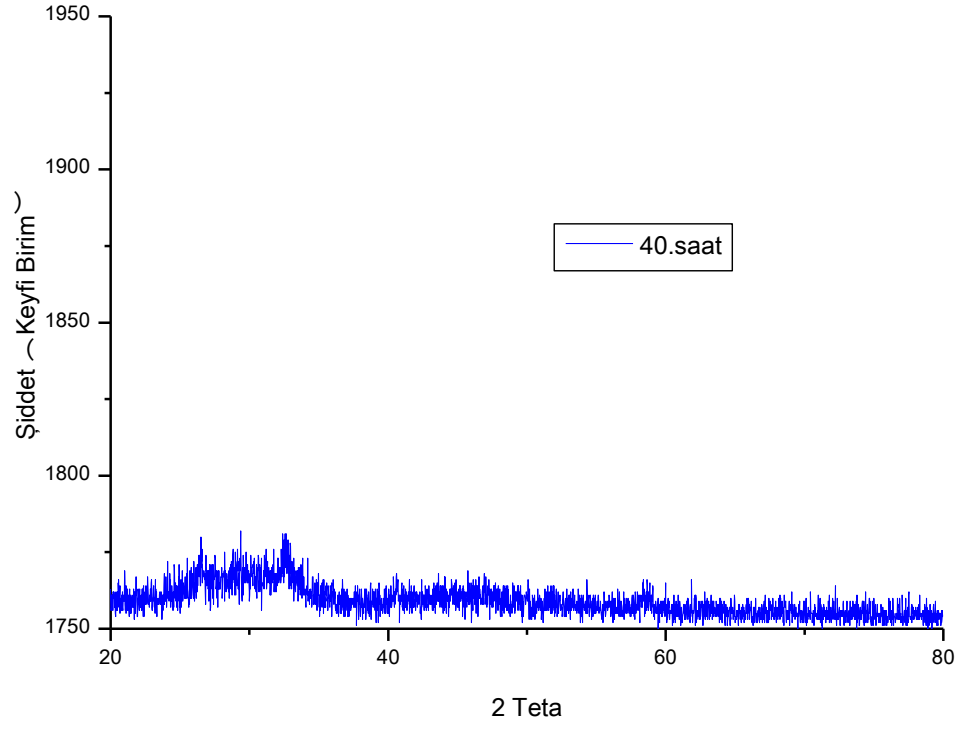
Şekil 5.9. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 28 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



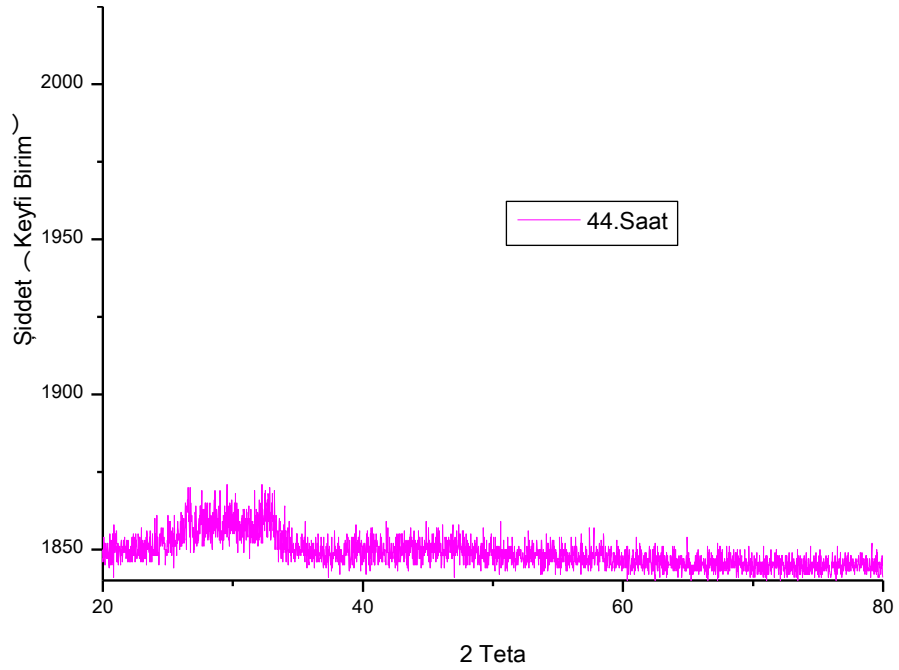
Şekil 5.10. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 32 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



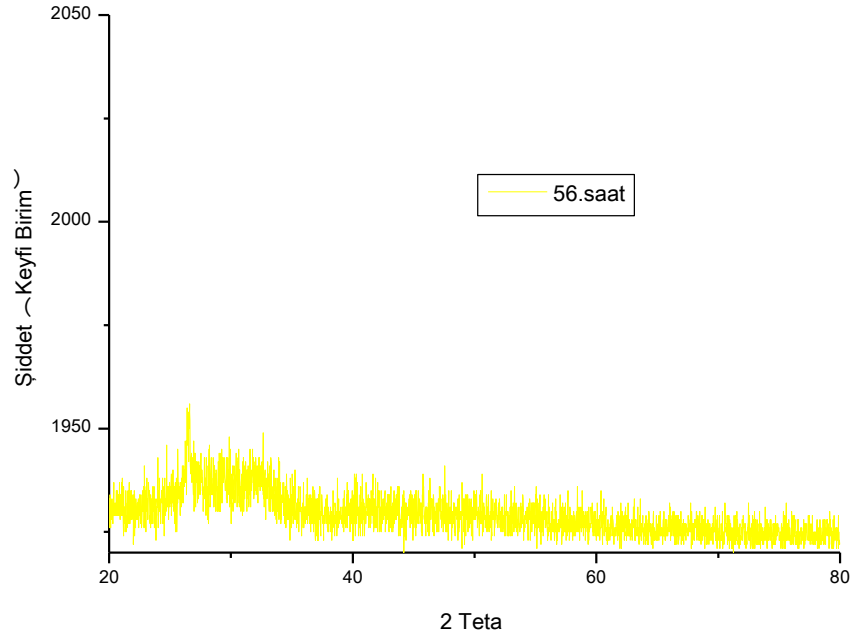
Şekil 5.11. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 36 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



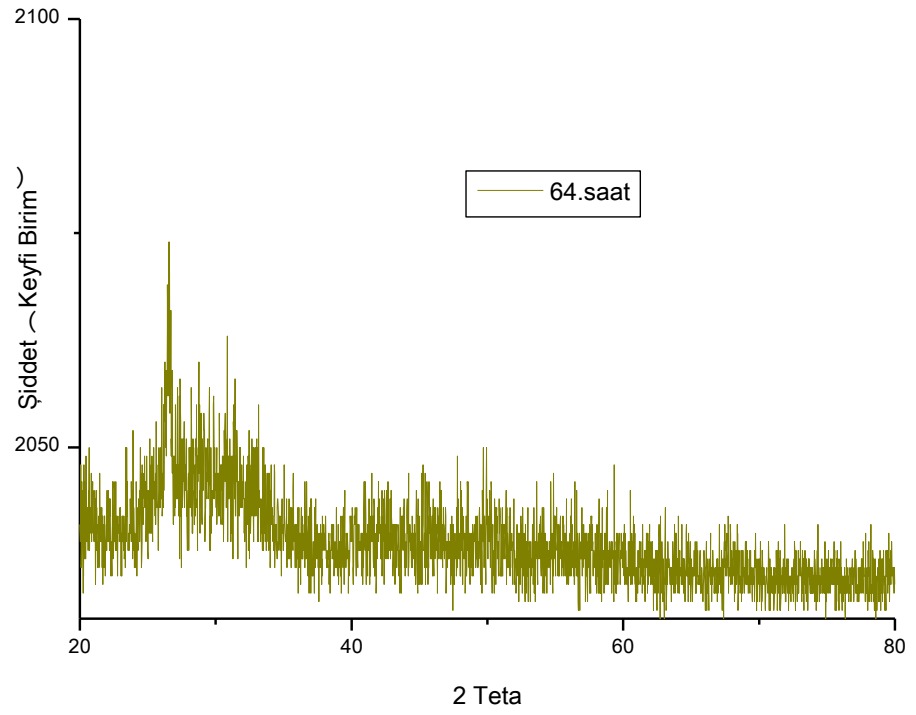
Şekil 5.12. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 40 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



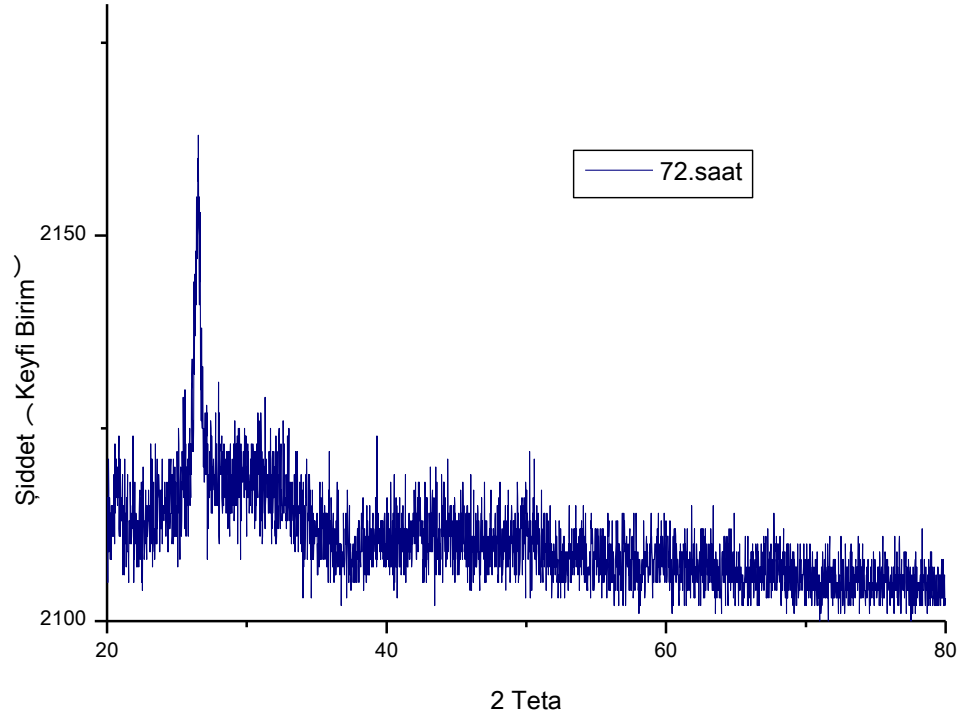
Şekil 5.13. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 44 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



Şekil 5.14. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 56 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.

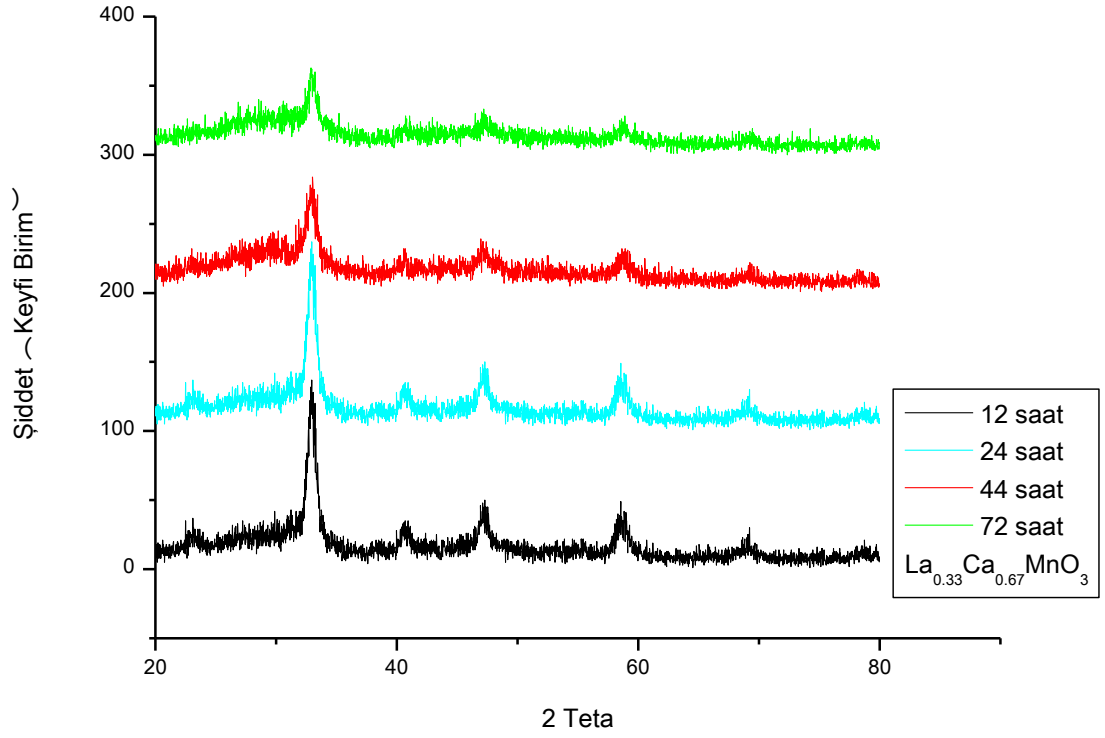


Şekil 5.15. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 64 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.



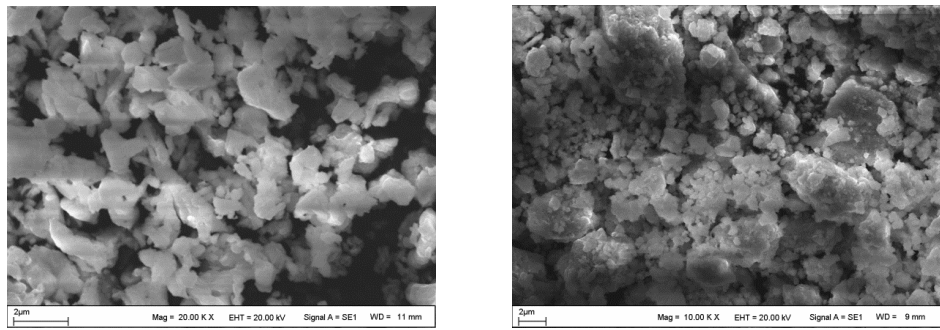
Şekil 5.16. İlk sette üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 72 saat öğütülmüş numuneye ait X-ray sonucu.

12 saatten itibaren öğütmeye devam edildiğinde, piklerin şiddetinin gittikçe azalıp yayvanlaştığını ve amorf fazın oluşmaya başladığı görülüyor. 40. saatteki sonuca bakılacak olursa kristal yapının ortadan kaybolduğu ve amorf fazın tam olarak şekillendiği görülüyor. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere öğütme süresi ayarlanarak kristal fazdan amorf faza doğru geçiş elde edilebilir. Bununla birlikte XRD sonuçları gösteriyor ki öğütme süresi olarak, 56 saatin üzerine çıkıldığında kristalleşme pikleri tekrar görülmeye başlanmıştır. Buna göre, Ball milling metodunun avantajlarından biriside kristal fazdan amorf faza transfer sağlayabiliyor olmasıdır.



Şekil 5.17. Bilyalı değirmen yöntemiyle üretilen 2. Set $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ numune.

2. sette üretilen numunenin XRD analizi ise Şekil 5.17 de verilmiştir. Yine birinci set numune de olduğu gibi ikinci numunede de $2\theta = 32^\circ$ de perovskite yapının oluştuğu görülmektedir. Bu üretilen numunede öğütmeye 40 saatin üstünde devam edilmesine karşın 1. Set numunede olduğu gibi amorfleşme görülmemiştir. Yapının oluşmasından itibaren 72. Saate kadar hep tek fazda gitmiştir.



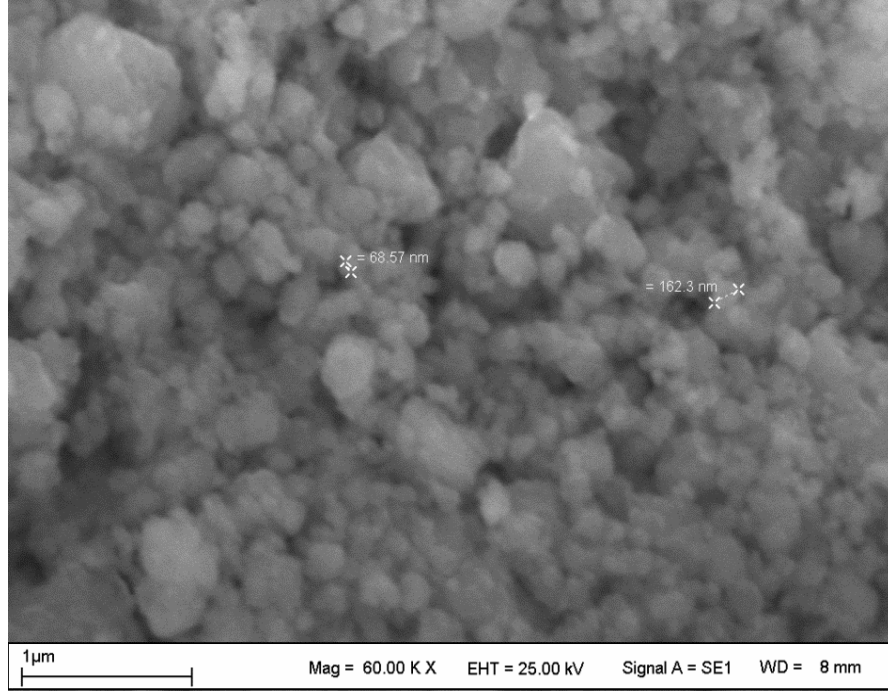
(a)

(b)

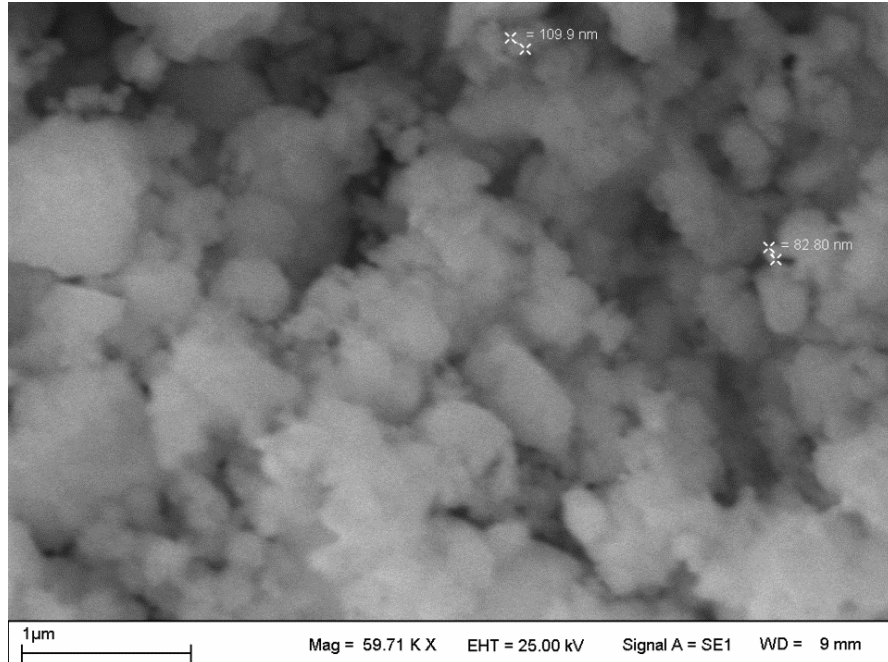
Şekil 5.18. (a) Sıfırıncı saat ve (b) 2 saat öğütülmüş numunelere ait SEM görüntüleri.

Şekil 5.18’de, iki resim arasındaki farka bakılacak olursa, mekanik öğütme sonucu elde edilen numunedeki kırılmalar ve örneklerin boyutlarında meydana gelen

küçülmeler net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.19 (a) ve 5.19 (b) de 24 saat ve 44 saat öğütülen numunelerde işleme sonucu mikro boyutta parçacıkların yanında yer yer nano boyutta parçacıklarında elde edildiği görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.19. (a) 24 saat ve (b) 44 saat öğütülen numunenin SEM görüntüsü.

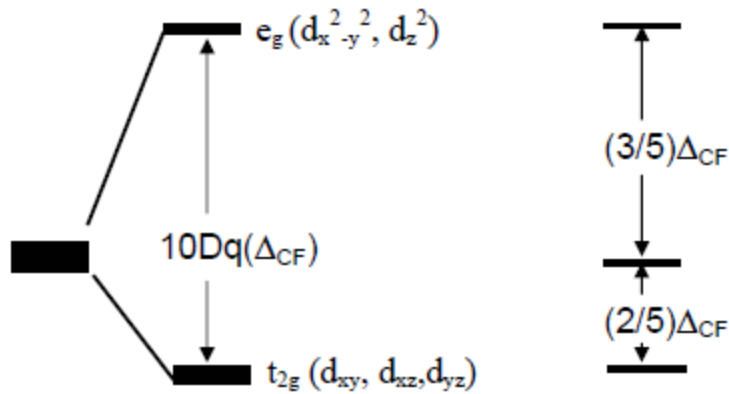
5.1.2. Elektriksel Özellikleri

Bu yapıların elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin anlaşılabilmesi için elektronik durumlarının belirlenmesi önemlidir. İzole Mn iyonlarında kısmen dolu 3d kabukları beşli dejenereliğe sahiptir.(Şekil 5.20)



Şekil 5.20. Mn iyonlarının beşli dejenere 3d kabuğunun şematik gösterimi [2].

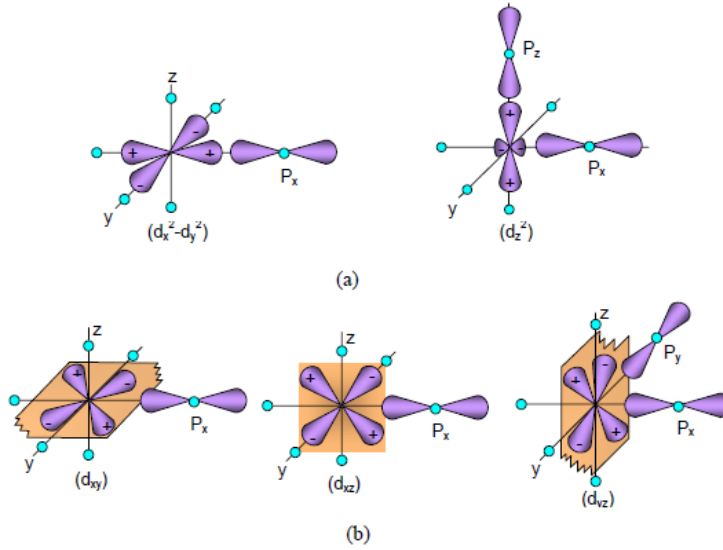
Bu seviyeler Hund kuralına uyularak doldurulur. Elektronlar arası Coulomb etkisini en aza indirmek için her bir elektron farklı bir d- orbitalinde ve mümkün olan maksimum spini verecek şekilde yönlendirilir. Şekil 5.20 deki gibi serbest Mn atomu kristal içine konulduğu zaman izole edilmiş durumdaki küresel simetri bozulur. Buna bağlı olarak da orbital dejenereliği kısmen ortadan kalkmış olur. Bu durum, kristal alan içinde seviyelerin yarılması olarak adlandırılır. Mn lar oksijenlerin oluşturduğu oktahedral simetriye sahip bir kristal alan içinde bulunmaktadır. Bu kristal alan içinde d-seviyeleri biri üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) seviyelerini, diğeri ikili dejenereliğe sahip e_g ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$) seviyelerini oluşturacak şekilde ikiye ayrılır. Şekil 5.21'den de görüleceği üzere dejenereliğe sahip t_{2g} grubu enerji bakımından daha düşük değerdedir. Bu iki seviye arasındaki yarıлма enerjisi Δ_{CF} veya $10Dq$ ile ifade edilir. Mn oksitlerde bu değer yaklaşık 1-2 eV civarındadır.



Şekil 5.21. Kristal alandaki d seviyelerindeki yarıлма [2].

Başlangıçta dejenere durumda bulunan beş ayrı orbitalin yönelimleri yarıلمانın neden bu şekilde olduğunu anlamamıza yardımcı olur. (Şekil 5.22a) e_g

orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) elektron yoğunlukları oktahedral yapıdaki oksijenlerin p-orbitalleri ile aynı yönde yönelmiş durumdadır.

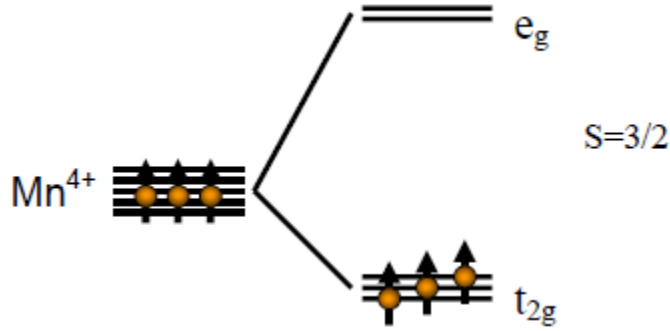


Şekil 5.22. Mn atomunun e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ve t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerinin oksijen orbitalleriyle yaptığı üst üste gelmeler [2].

(Şekil 5.22b) de t_{2g} orbitalleri ise oksijenlerin p-orbitallerinin arasındaki bölgelere doğru yönelmiş durumdadırlar. E_g orbitalleri, çevrelerindeki ligandlardan dolayı t_{2g} orbitallerine göre daha fazla Coulomb itmesine maruz kalırlar. Bu durumun bir sonucu olarak e_g orbitallerinin enerjisi artar. Kristal alan yarılmasına diğer bir katkı da Mn nin d- orbitalleri ile oksijenin p- orbitalleri arasındaki hibritleşmeye dayanan kovalensi katkısıdır. Hibritleşmeye bağlı olarak orbitallerin karışımı d ve p seviyelerinin yarılmasına neden olur. e_g orbitalleri oksijenin p-orbitallerine doğru yöneldiği için bunların üst üste binmesi daha büyüktür. Bu durumda e_g ve p-orbitalleri σ orbitallerini verecek şekilde güçlü bir hibritleşmeye giderler. Benzer şekilde t_{2g} orbitalleri ile p- orbitalleri arasındaki hibritleşme e_g orbitallerinden daha küçüktür. t_{2g} orbitalleri p- orbitallerine dik oldukları için bunların σ üst üste gelmeleri sıfırdır. Bu durumda geriye kalan sadece π üstüste binmesidir. t_{2g} -p karışımı daha zayıf olduğu için t_{2g} seviyesi daha aşağıdadır.

Perovskite yapının elektriksel ve manyetik davranışının anlaşılması, Mn atomlarının enerji seviyelerinde elektronların dağılım incelemesi açısından önemlidir. d- orbitallerindeki elektron sayısının üçe kadar olan durumları için

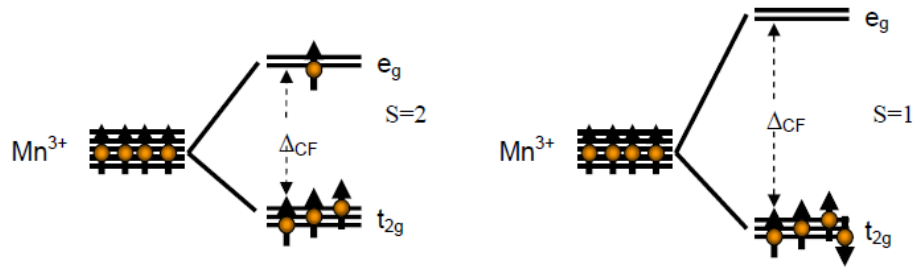
herhangibir problem yoktur. Hund kuralı çerçevesinde elektronlar spinlerini paralel yaparak her biri t_{2g} seviyesindeki bir orbitale yerleşir [2].



Şekil 5.23. Mn^{4+} için krsital alandan dolayı enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara elektron yerleşimi [2].

Şekil 5.23 da Mn^{4+} için kristal potansiyelinden dolayı enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara elektron yerleşiminin şematik gösterimi verilmektedir. $S=3/2$ toplam spini verecek şekilde, t_{2g} seviyeleri paralel yönelmiş spinlerle doldurulmuştur ve e_g bandı ise boştur.

Elektron sayısının dört olması durumunda bunların yerleşiminde bazı sorunlar görülmektedir. Hund kuralına göre dördüncü elektronun spininin diğerlerine paralel olması için ancak daha yüksek enerjili e_g seviyesine ihtiyaç duyulmaktadır. Buna göre elektron Δ_{cf} kadarlık bir enerji almalıdır. Diğer bir seçenek ise elektronun daha düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmesidir. Bu durumda ise Pauli prensibine göre elektronun spini ters olmalıdır. Uygulamada her iki durumda mümkündür. İlk durum ‘high spin’ ikinci durum ise ‘low spin’ durumu olarak isimlendirilir. High spin mi yoksa low spin mi olduğuna karar vermek için bunların Δ_{cf} yarıma enerjisi ile Hund kuralı gereği ferromanyetik Exchange etkileşmesi enerjisine bakılması gerekir. Δ_{cf} değeri J_H den büyükse sistem low spin durmunu tercih eder. Tersisi durum söz konusuysa sistem high spin durmunu tercih eder. Oktahedral simetriye sahip kristal alan içindeki Mn^{3+} iyonları high spin durmunu tercih eder. Mn^{3+} için sözü edilen her iki durum şekil 5.24 da gösterilmiştir.



Şekil 5.24. Mn^{3+} için krsital alanda düşük ve yüksek spin durumları [2].

Perovskite manganitlerin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini belirleyen diğer bir olayda bölüm birde anlatılan Jahn Teller bozulmasıdır. Kazanılan elektronik enerji kaybedilen elastik enerjiden daha büyükse sistem bozulmaya eğilimli olur. Buna ‘Jahn Teller’ etkisi denir. Perovskitelerde bu durum, yapıdaki oktahedronların tetragonal bozulmaya uğrayarak Mn^{3+} etrafındaki simetriyi bozmasıyla sağlanır. Bunun sonucunda oluşan yapısal deformasyona ‘Jahn Teller’ etkisi denir. Daha sona Mn^{3+} durumundaki atomun e_g bandındaki enerji seviyeleri yarılarak dejenerelik ortadan kaldırılmış olur.

Oksijen oktahedronlarının z eksenindeki lokal uzamaları d_z^2 orbitalinin Coulomb enerjisini düşürürken, $d_x^2-d_y^2$ orbitalinin enerjisini artırır. Bunun sonucunda e_g bandındaki dejenerelik ortadan kalkar. Oktahedronların z yönünde bölgesel sıkışması ise $d_x^2-d_y^2$ orbitalinin enerjisinin düşürür. Manganitlerde d_z^2 nin Coulomb enerji düşüşü $d_z^2-d_y^2$ ninkine göre daha fazla olduğundan, JT bozulması genellikle z ekseninin lokal uzaması şeklinde olmaktadır. JT bozulması ve bunun onucunda ortaya çıkan orbital düzenlenişi manganitlerde ve onların manyetik özellikleri üzerinde oldukça önemlidir. Böylece d_z^2 nin enerjisi $d_x^2-d_y^2$ ninkine göre daha aşağıda olmaktadır ve dördüncü elektron bu seviyeye gitmektedir.

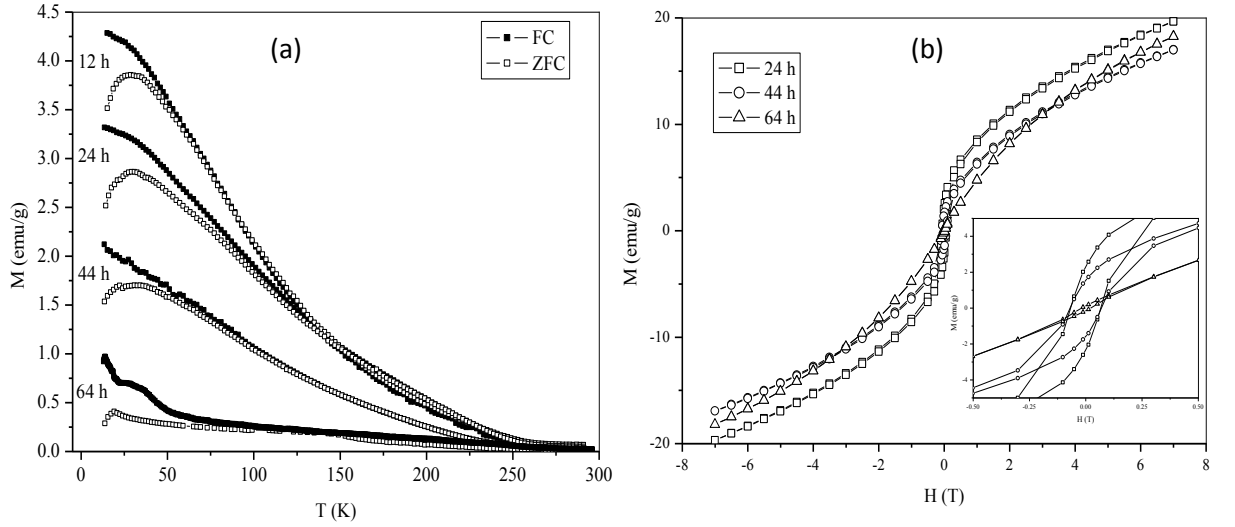
Perovskite manganitlerde mangan iyonları arasındaki etkileşme doğrudan değil oksijen atomları aracılığıyla meydana gelmektedir. Manyetik ve elektriksel özellikleri belirleyen bu dolaylı etkileşimlerin mekanizması bulunmaktadır. Bunlar daha önceden de bölüm 1 de bahsedilen süper-exchange (SE) ve double-axchange (DE) etkileşmeleridir. SE iki üç değerlikli ($Mn^{3+}-Mn^{3+}$) mangan iyonu veya iki dört

değerlikli (Mn^{4+} - Mn^{4+}) mangan iyonu arasında mevcut olan bir Exchange etkileşmesidir.

Bu tür bir yapı CaMnO_3 ü tanımlar ve bu yapı antiferromanyetik (AFM) yalıtıcıdır. Sonuç olarak, G tipi diye adlandırılan antiferromanyetik bir yapı kurulur.

İkinci olarak Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} yapısında süper-exchange etkileşmesi düzlemleri ferromanyetik spin durumunda tutarken, düzlemler arası antiferromanyetik durumdadır. LaMnO_3 yapısı buna örnektir. Bu tip manyetik düzenlenişe A-tipi AFM düzenlenişi denir.

5.1.3. Manyetik ve Manyetokalorik Özellikler

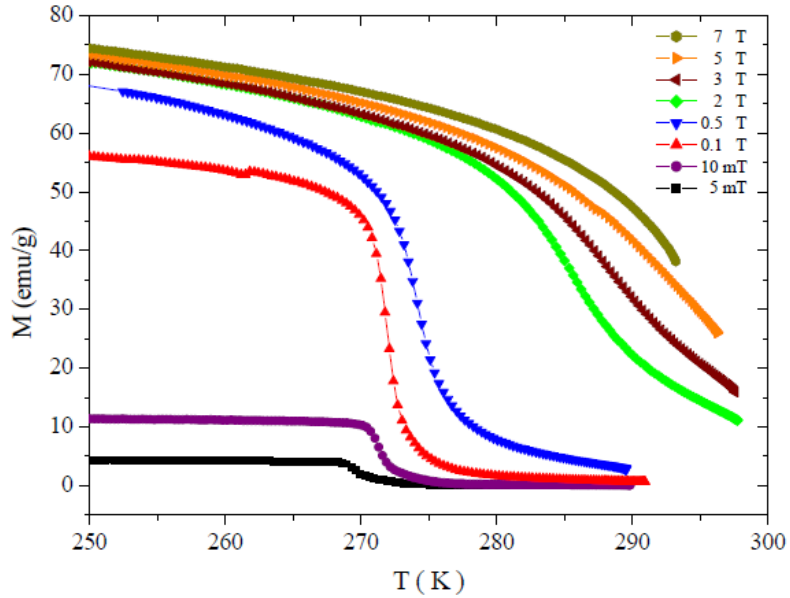


Şekil 5.25. (a) farklı sürelerde öğütülmüş $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı. (b) farklı zamanlarda öğütülmüş $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunelerinin 5 K de ölçülmüş izotermal manyetizasyon eğrisi [10].

Veriler, sıfır alan altında (ZFC) ve alan altında (FC) soğutulduktan sonra 0.1 T değerindeki uygulanan alan altında alındı. Azalan sıcaklıkla birlikte manyetizasyonun arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Artan öğütme süresine bağlı olarak, yüzey atomlarında artan ölü manyetik bölgeler nedeniyle ZFC ve FC de maksimum manyetizasyonun değerinin artan öğütme süresiyle birlikte azaldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda manyetizasyon, ZFC ve FC eğrilerinde bir ayrılma göstermektedir. Daha önce yapılmış birçok çalışmada da ZFC ve FC

eğrilerindeki bu ayrılmanın tam olarak tipik bir ferromanyetik durum olmadığını homojen olmayan bir manyetik durumun olduğunu ıspatlar [10].

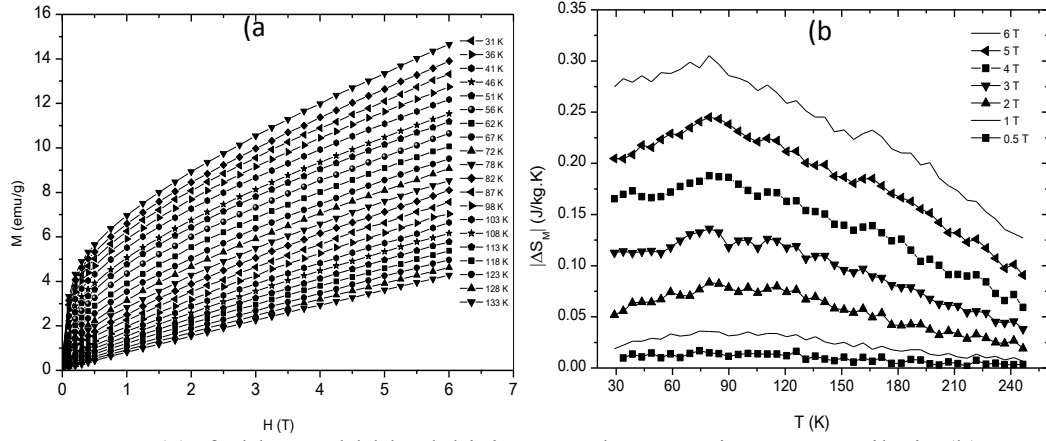
Şekil 5.25 (b) ise 5 K sıcaklıkta farklı sürelerde öğütülmüş $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunelerinin manyetik alanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon ölçümleri görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere uygulanan alanın 7 T 'ya varmasına rağmen manyetizasyon eğrileri doyuma ulaşmamıştır. Şekil 5.25 (b) ye yerleştirilen küçük resimden anlaşılacağı üzere, izotermal manyetizasyon eğrileri spinn-glass durumundaki zayıf bir ferromagnetizma ile birlikte temel olarak antiferromanyetizmadan oluşan numunelerin çok yumuşak ferromanyetik davranışı doğrulayan 5 K sıcaklıkta çok küçük histerisis ve koersivite alanlarını göstermektedir [10].



Şekil 5.26. Katı- hal reaksiyon yöntemiyle üretilen LaCaMnO_3 numunesine ait M-T eğrileri [2].

Şekilde 5.26'da görüleceği üzere katı-hal metoduyla hazırlanan bulk numunelerin manyetizasyonu çok daha büyük değerlere sahip. Çünkü bilyalı değirmen metoduyla elde edilen numunelerde, bu metodun doğası gereği yapı oluşurken parçacık boyutu azalır ve bulk numuneye göre yapıda ölü manyetik bölgeler oluşur. Bu ölü manyetik bölgeler bulk numuneye göre manyetizasyonun maksimum değerini azlatır. Şekil 5.25(a) ve Şekil 5.26'ya bakılacak olursa manyetizasyonun maksimum değerleri arasındaki fark rahatlıkla görülebilir.

Manyetik entropi, manyeto kalorik etkiyle ilişkili olduğundan izotermal manyetizasyon eğrilerinden hesaplanabilir.



Şekil 5.27. (a) farklı sıcaklıklardaki izotermal manyetizasyon eğrileri. (b) 12 saat öğütülmüş $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ için çeşitli manyetik alan değerlerindeki manyetik entropi değişimi. Manyetik entropi değişimi klasik termodinamik teoriye göre [10].

Hesaplama yöntemlerine aşağıda değinilmiştir.

5.2. Manyetokalorik etkinin ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ve manyetik entropi değişiminin ölçüm metotlarını deneysel ve teorik teknikler olarak iki ana grupta toplayabiliriz. Deneysel olarak ölçmek için ise iki ayrı yöntem vardır. Birinci olarak, manyetokalorik etki doğrudan teknikler kullanılarak ölçülebilir. İkinci olarak ise, manyetizasyon veya ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı tekniklerle hesaplanabilir.

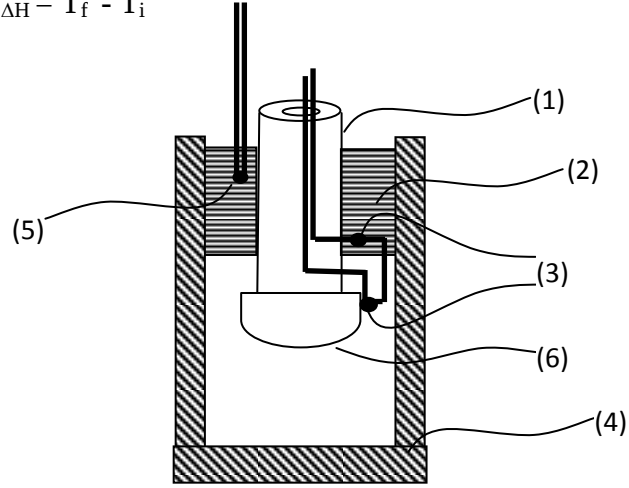
5.3. Deneysel Metotlar

5.3.1 Direk (Doğrudan) Ölçme

5.3.1.1a. Değişen Manyetik Alanda Ölçüm

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

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



Şekil 5.28. Bir fark termocouple kullanılarak MCE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocouple lar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocouple, (6) numune [2].

5.3.1.1b. Sabit Manyetik Alanda Ölçüm

Süper iletken bobinler kullanılarak yaklaşık 10 T civarında manyetik alan üretilir. Bu tekniğe göre numune başlangıçta selenoidin dışındadır ve selenoid istenilen alan değerine ulaştığında numune hızlı bir şekilde ($\sim 1s.$) selenoidin merkezine yerleştirilir ve sıcaklığı ölçülür.

5.3.1.1c. Termoakustik Yöntem

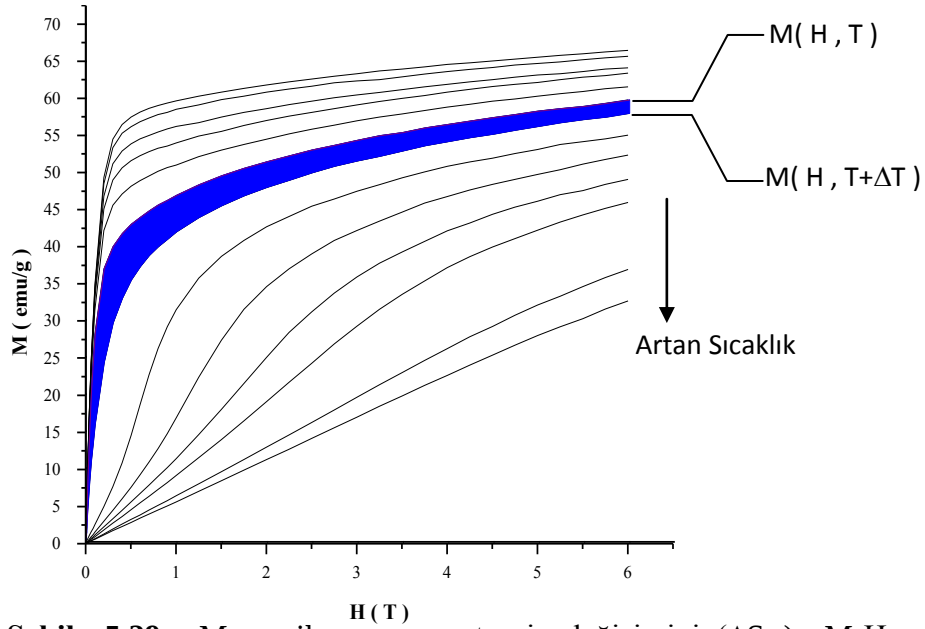
İlk olarak 1995 te kullanılan bu yöntemde numune, içi gaz dolu bir kabın içerisine yerleştirilir ve kap ile beraber belirli frekanslarda değişen bir manyetik alana sokulur. Manyetik alandan dolayı ısınan gaz genişler ve basıncı artar. Artan basınç ile termoakustik dalgalar üretmeye başlar ve bu dalgalar ölçülerek numunenin manyetokalorik özelliği hakkında bilgi elde edilir.

5.3.2. Dolaylı Ölçme

5.3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri

Hazırladığımız numunenin manyetik entropi değişimi, Şekil (4-4) deki VSM sistemi ile alınan izotermal manyetizasyon ($M(H)$) verileri kullanılarak hesaplanmıştır. İstenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak aşağıdaki denklemden yararlanarak hesaplanır.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (5-1)$$



Şekil 5.29. Manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı [2].

Buna göre iki farklı sıcaklık aralığında bulunan (T ve $T+\Delta T$) M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak ($T+\Delta T/2$) sıcaklık aralığına karşılık gelen ΔS_M değişimi aşağıda verilen eşitlik ile bulunmuştur. Bu hesaplama yöntemi Eşitlik te verilen nümerik hesabın eşitidir.

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (5-2)$$

5.3.2.2. Isı Kapasitesi Ölçümleri

MCE ve manyetik entropi değişimi farklı manyetik alanlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı ölçümlerinden belirlenebilir. Bu metot 1976 yılında Brown ve 1996 yılında Gschneidner tarafından geliştirilmiştir.

Bir malzemenin bir manyetik alan altındaki toplam entropisi ($S(T,H)$), eğer onun ısı kapasitesi, $C(T,H)$, biliniyorsa kolaylıkla hesaplanabilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (5-3)$$

Burada S_0 , $T=0$ K'deki mutlak sıcaklık entropisidir ve genellikle sıfır kabul edilir. H_1 ve H_2 gibi iki farklı manyetik alanda yapılan manyetik entropi ölçümü;

$$S(T)_{H_1} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \quad (5-4)$$

ve

$$S(T)_{H_2} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT \quad (5-5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $S_0(H_1)$ ve $S_0(H_2)$ terimleri ihmal edilmiştir. Eşitlik 4 ve 5 kullanılarak;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[\int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \right] \quad (5-6)$$

ve

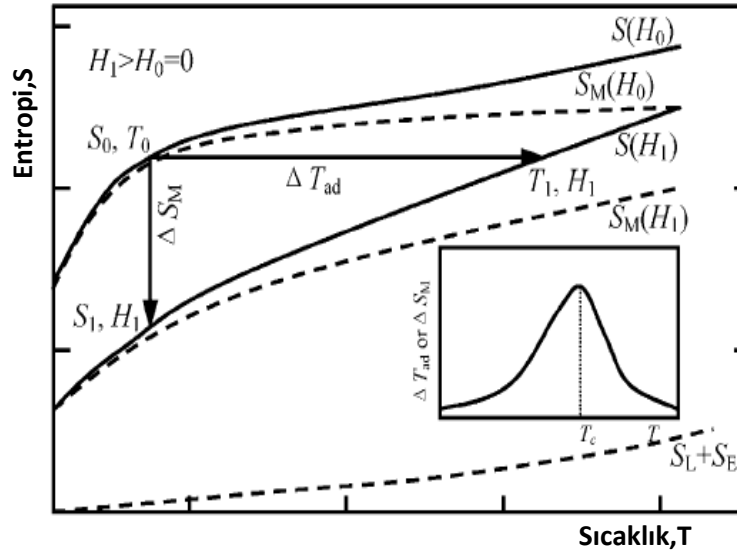
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}] \quad \text{elde edilir.} \quad (5-7)$$

5.3.3. Teorik olarak Hesaplanması

Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir [2].

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

Burada, S_M manyetik, S_{Lat} örgü ve S_{El} , elektronik entropiyi göstermektedir. Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını veren eğri Şekil 5.30' de verilmiştir.



Şekil 5.30. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi [2].

S_{Toplam} , S_{Mag} ve $S_{Lat+Elek}$ entropilerin bir manyetik alanın varlığında (H_1) ve yokluğunda (H_0) değişimi açıkça görülmektedir. Manyetik alan uygulandığında sıcaklık T_0 'dan T_1 'e yükselir ve adiyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ olur. Dolayısıyla adiyabatik sıcaklık değişimi ile manyetokalorik etki ifade edilebilir. Manyetokalorik etkiyi ifade etmenin bir başka yolu da izotermal manyetik entropi değişimidir ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). Şekil 5.30'da açıkça göstermektedir ki, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ pozitifdir ve manyetik katının ısınmasına neden olur. $\Delta S_M(T, \Delta H)$ ise negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M nin işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir.

Sonuç olarak Şekil 5'e göre manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad (5-8)$$

şeklinde değişir. Ayrıca yine Şekil 'den görüleceği üzere manyetik bir malzemenin adiabatik sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad (5-9)$$

şeklinde değişir.

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

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (5-10)$$

şeklinde bir ilişki kurulabilir. Eşitlik 10'un integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T, H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (5-11)$$

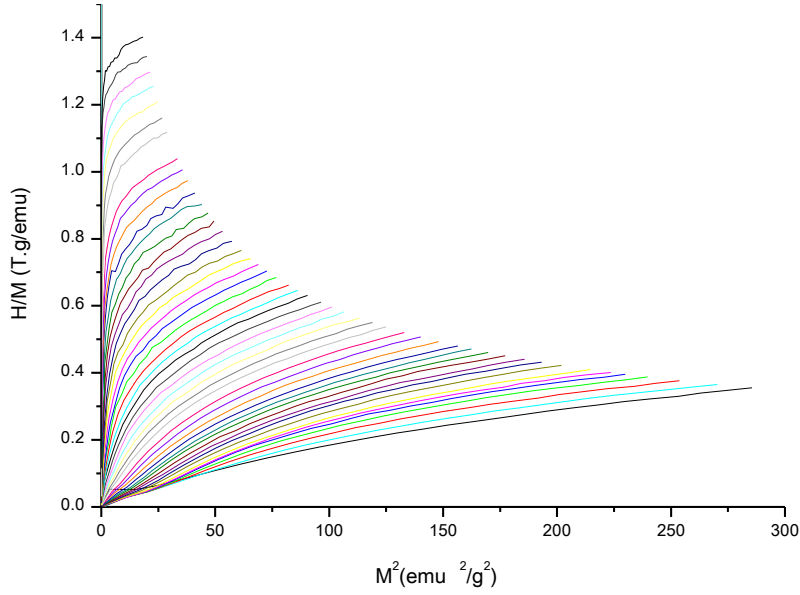
elde edilir.

Gereken işlemler yapıldıktan sonra manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (5-12)$$

olarak bulunur.

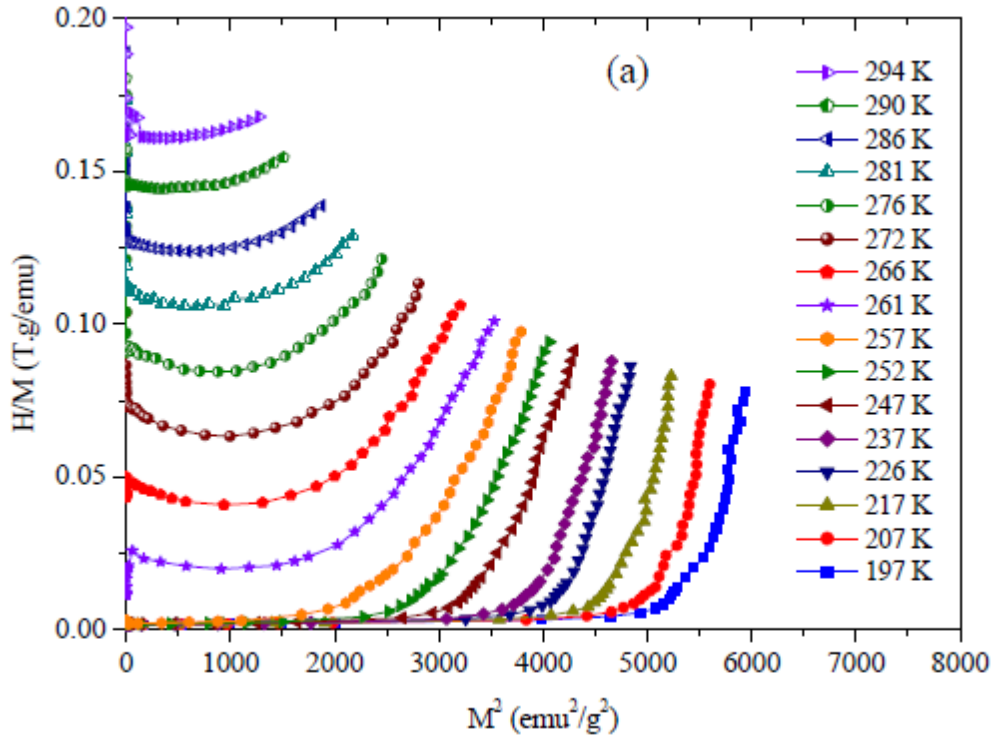
Şekil 5.13 (b) 12 saat öğütülmüş numune için farklı manyetik alanlardaki manyetik entropi değişiminin, sıcaklığın fonksiyonu olarak görüntüsünü vermektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere manyetokalorik etki çok geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Başka bir deyişle manyetik entropi değişiminin değerinde önemli bir azalma gözlenmiştir. 12 saat öğütülmüş numune için maksimum entropi değişimi, 6 T da 0.3 J/kgK olduğu görülmüştür [10].



Şekil 5.31. 12 saat öğütülmüş numunenin $T=7.29$ K ve $T=248.96$ K arasındaki Arrot-plot eğrisi.

M-T ve M-H eğrilerinden üretilen numunelerin, belirli bir kritik sıcaklığın altında ve üstünde farklı manyetik fazların var olduğu belirlenmiştir. Numuneler bu sıcaklık bölgesinde dönüşüme uğramaktadır. Bu faz geçişlerinin türü numunelere ait manyetik ve manyetokalorik özelliklerin öngörülmesi için önemli bir yer teşkil etmektedir. Üretilen numunelerden 12 saat öğütülen numune için şekil 5.31 de $(H/M)-M^2$ eğrisi elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğimine bakılarak faz geçişinin türü belirlenmiştir.

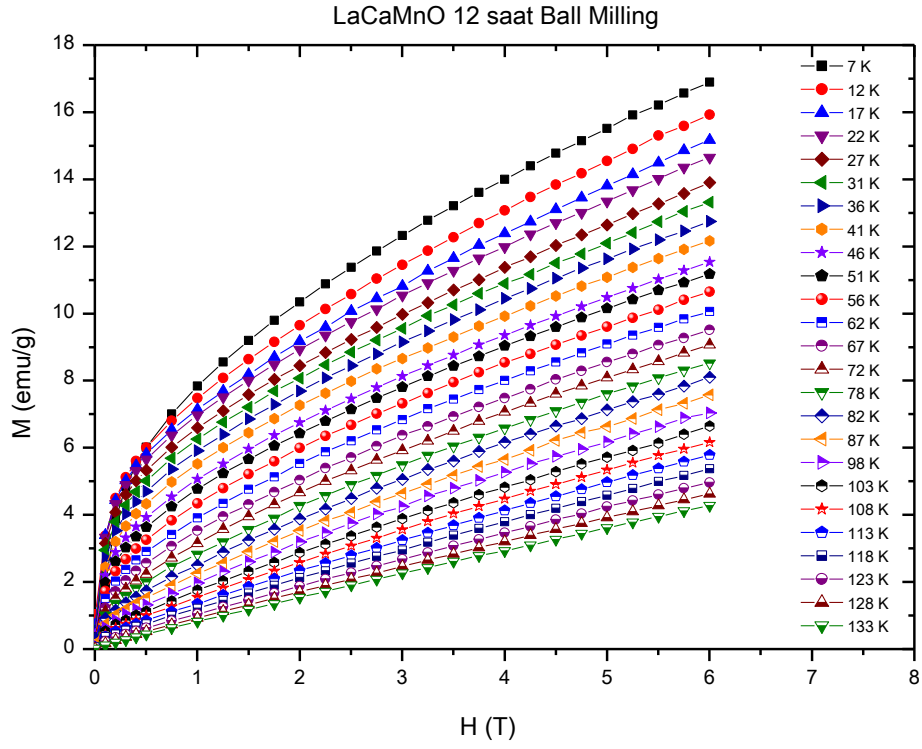
Banarjee kriterine göre, $(H/M)-M^2$ eğrisi negatif eğime sahipse kritik sıcaklık civarında yapıda meydana gelen geçiş birinci dereceden faz geçişine sahiptir [2]. Pozitif eğime sahip ise geçiş ikinci dereceden faz geçişidir. Şekilde görüldüğü gibi eğim pozitifdir ve numune ikinci dereceden faz geçişine sahiptir.



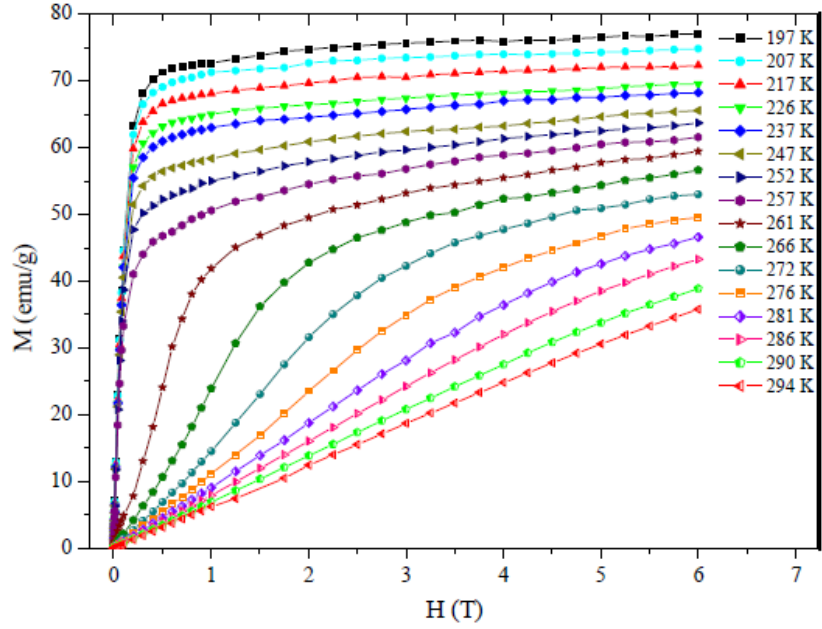
Şekil 5.32. Katı-hal yöntemine göre hazırlanan LaCaMnO₃ numunesine ait arrot plot eğrisi [2].

Katı-hal yöntemine göre üretilen bulk numunede ise eğim negatif olduğu için faz geçişi birinci dereceden faz geçişidir. Bu tür geçiş T_c civarında keskin bir değişim gösterdikleri için istenen geçiş türü birinci dereceden faz geçişidir. Birinci dereceden faz geçişi dar bir sıcaklık aralığında meydana gelir ve bu durum yüksek manyetik entropi değişimini dar bir sıcaklık bandında tutar bunun sonucunda da bu materyallerin teknolojik uygulamaları noktasında sorunlar ortaya çıkar.

Parçacık boyutunun azalması faz geçişinin birinci dereceden ikinci dereceye değişmesine neden olmuştur.



Şekil 5.33. Bilyalı değirmen metoduyla 12 saat öğütülen numenin M-H ölçümleri.



Şekil 5.34. Katı-hal reaksiyon metoduyla hazırlanmış LaCaMnO₃ numunesine ait M-H ölçüm sonuçları [2].

İki M-H ölçümüne bakıldığında manyetik fazların geçiş bölgelerinin üstünde farklı olduğu rahatça görülmektedir. Katı-hal metoduyla üretilen malzeme kritik sıcaklığın üzerinde ferromanyetik özellik gösterirken bilyalı değirmen metoduyla üretilen numune geneliyle paramanyetik malzeme gibi davranmaktadır. Parçacık boyutun küçülmesi, yapının manyetik özelliklerinin değişmesine neden olmuştur.

Sıcaklığın artışı yapıdaki termal etkileşme enerjisini artırır ve bu durumun sonucunda gelişigüzel yönelme eğiliminde olan manyetik spinler, manyetizasyonun bozulmasına neden olur.

BÖLÜM 6

6.1. Yorum ve Değerlendirme

Bilyalı değirmen yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin yapısal, elektrik, manyetik özellikleri incelenmiş olup manyetokalorik etkisine bakılmıştır. Numunenin öğütülmesi yoluyla kısa sürede yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Top numune oranı daha yüksek tutularak numunelerin üzerinde oluşturulacak mekanik baskı daha yüksek tutularak, bu sürenin kısaltılabileceği görülmüştür. Ayrıca agat top ve şişe kullanılması da numunenin üzerinde oluşturulacak baskıyı artırmış ve 2 saat gibi kısa bir sürede yapı kurulmuştur. Öğütme işlemi sayesinde nano boyutta parçacıklarında elde edildiği gözlemlenmiştir. 2 saat öğütmeden sonra 213 nm ölçeğine inildiği gözlenmiştir. 12 saatlik öğütme sonucunda 124 nm lik ölçekler gözlenmiştir. 24 saatlik öğütmeden sonra 68 nm ölçeğine kadar düşüldüğü gözlenmiştir. Öğütme süresi arttıkça parçacık boyutu gittikçe daha düşük değerlere ulaşmaktadır. Bu metodun içinde perovskite yapı, toprakla şişenin yüzeyi ya da toprakların arasında kalan numunenin, toprakların uyguladığı vurma sürtünme kuvvetlerinin sonucu daha küçük ölçeklere kırılıp yeni yüzeylerin oluşması ve bu yeni yüzeylerden birbirlerine kaynaması sonucu elde edilir. Bu nedenle bu metoda soğuk kaynak da denilir. Bu durum numunenin manyetik özelliklerinde değişikliklere yol açmıştır. Parçacıklar nano boyuta indikçe artık yüzey atomları numunenin manyetik özelliklerinde daha baskın hale gelmiştir. Parçacık boyutunun azalmasına bağlı olarak yüzey atomlarında ki düzensizlikler, manyetik ölü bölgeler hem manyetik özelliklerinin değişmesine hem de numunenin maksimum manyetizasyonunun azalmasına neden olmuştur. Azalan parçacık boyutuyla birlikte etkin hale gelen yüzey atomları homojen olmayan bir manyetik durum ortaya çıkarmıştır ve numune düşük sıcaklıklarda özellikle spinn-glass ve paramanyetizma gibi farklı manyetik özellikler göstermeye başlamıştır. Manyetik entropi değişiminin daha büyük ölçekli numuneye göre çok küçük olduğu ve bununla birlikte çok geniş bir sıcaklık aralığında oluştuğu görülmüştür. Bu durum bilyalı değirmen yöntemiyle üretilen numunelerin oda sıcaklığının altında, potansiyel soğutucu olarak değerlendirilebilir. Numune iki set olarak hazırlanmıştır. Şekil 5-12 de görüldüğü üzere ilk sette üretilen numunenin 40 saat öğütüldükten sonra amorflaşmaya başladığı ve öğütmenin sürdürülmesi ile birlikte tekrar 56 saatten itibaren kristal yapının oluşmaya başladığı gözlenmiştir. 72 saate kadar öğütülmeye

devam ettiğinde kristal yapının daha belirgin görüldüğü ortaya çıkmıştır. 2. Set numunede ise amorflaşma meydana gelmemiştir. Şekil 5-32 deki Arrot-plot eğrisine bakıldığında eğimin pozitif olması yüzünden faz geçişinin ikinci dereceden olduğu görülmektedir. Parçacık boyutunun azalması faz geçişinin bulk numuneye göre birinci dereceden ikinci derece faz geçişine dönüştürmüştür. Bu durum yukarıda da bahsedildiği üzere, parçacık boyutunun azalmasının sonucu olarak yüzey atomlarının numunenin manyetik özelliklerini belirlemede baskın hale gelmesi bununla birlikte yüzeylerde ortaya çıkan manyetik ölü bölgelerin, numunenin maksimum manyetizasyonun azalması ile ortaya çıkmıştır. İkinci dereceden faz geçişlerinde $|\Delta S_m|$ nin küçük olduğu bilindiği üzere, manyetokalorik etki açısından ball milling metodu ile üretilen numunenin bulk numuneye göre daha dezavantajlı olduğu görülmektedir. Ancak yapının daha kısa sürede elde edilmesi ve çok miktarda numunenin uygun değirmen türlerinde işlenebilmesi kolaylığı sayesinde klasik katı hal yöntemine göre daha avantajlı bir metot olduğu görülmektedir.

Amorflaşma oranının ıslak öğütmede kuru öğütmeden daha fazla olduğu rapor edilmiştir [1].

7. KAYNAKLAR:

- [1] C. Suryanarayana. ‘ Mechanical alloying and minnling.’ Department of Merallurgical and Materials Engineering, Coloradı School of Mines, Golden, CO 80401-1887, 2001 USA
- [2] V. S. Kolat. ‘ LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetoklaorik Özellikleri’ İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2007
- [3] Dr. Nathascia Lampis. ‘ Characterization of Epitaxial Thin Films and Multilayers of Manganites.’ Universita delgi Studi ‘ Federico II ‘ di Napoli
- [4] Chatrine Loise Fleck, ‘Magnetism in the complex cobaltates $Y_{1-x}Sr_xCoO_{3-x}$ ($0.7 \leq x \leq 0.95$) and $Ca_3Co_2O_6$ ‘ The University of Warwick. October 2011
- [5] Vít Prochazka, ‘ Study of cobaltites and manganites by NMR and AXAFS’ Condensed Matter Physics and Materials Research Prague, Cracow, August 2009
- [6] V. Franco, J.S. Blazquez, B. Inagle, and A. Conde, ‘ The MAGnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models. Department Fisica de la Materia Condensada, ICMSE-CSIC, Universite de Sevilla, Spain
- [7] Anders Reves Dinesen, ‘ Magnetocaloric and Magnetoresistive properties of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_3$ ’ Riso National Laborator Roskilde Denmark, August 2004
- [8] I. A. Abdel-Latif, ‘ Rare Earth Manganites and their Applications’ Journal of Physics Vol. 1 No. 3 Oct 2012
- [9] P. Alvarez, Shanchez-Marcos, J.L. Shanchez Lamazares, V. Franco, M Reiffers, J. A.Blanco and P. Gorria. ‘ Magnetocaloric Effect in Nanostructured Pr_2Fe_{17} and Nd_2Fe_{17} Synthesized by High-Energy Ball-Milling’ 14 th Czech and Slovak Conference on Magnetismi Kosice, Slovakia, July 6-9, 2010
- [10] H. Gencer, N.E. Cengiz, V.S. Kolat, T. İzgi and S.Atalay. Production of $LaCaMnO_3$ Composite by Ball Milling ‘ Inonu University Science and Arts Faculty, Physics Department, 44069 Malatya, Turkey. Acta Polonica Physica. 2013

- [11] Adrian Bezerghceanu, ‘Magnetocaloric effect in rare earth-3d transition metal intermetallic and oxidic compounds.’ Babeş-Bolyai University of Cluj-Napoca Faculty of Physics. 2012
- [12] Ercüment Yüzüak, ‘ $Tb_5Si_{2-x}Ge_{2-x}T_{2x}$ (T=Fe, Mn) Alaşımlarının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.’ Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008
- [13] Bibekananda Maji, K. G. Suresh, X. Chen, and R. V. Ramanujan. ‘Magnetic and Magnetocaloric properties of ball milled Nd_5Ge_3 .’ Journal of Applied Physics, 2012
- [14] Seda Aksoy, ‘ $Gd_5Si_{2-y}Ge_{2-y}Ga_{2y}$ Alaşımının Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.’ Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı. 2006
- [15] M. Pekala, V. Drozd, J.F. Fagnard, P. Vanderbemden, M. Ausloos, ‘Magnetocaloric effect in nano and polycrystalline manganite $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.’ Applied Physics A Material Science and Precessing. 2007
- [16] Fritsch Pulversitte 7 Planetary Ball Milling Kullanım Klavuzu
- [17] S. Thota, Q. Zhang, F. Guillou, U. Küders, N. Barrier. ‘Anisotropic magnetocaloric effect in all-ferromagnetic $(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrRuO_3)$ superlattices.’ Applied Physics Letters. 2010
- [18] Shaobo Xi, Wenjian Lu, Yuping Sun. ‘Magnetic properties and magnetocaloric effect of $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ nanoparticle tuned by particle size.’ J. Appl. Phys. 2012
- [19] Stinus Jeppesen. ‘Magnetocaloric materials.’ Faculty of Science University of Copenhag. October 2008
- [20] Sin Wai Lun. ‘Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles and Nano-Composites’ The Hong Kong Polytechnic University, July 2007
- [21] C.S. Xiong, Y.T. Mai, Y.H. Xiong, H.L. Pi, Z. M. Ren, J. Zhang, Y.B. Pi, W. Xu, G. H. Dai, S. J. Song, S. Yang. ‘A modified synthesis method of manganese perovskite $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ by high energy ball milling and post heat treatment.’

Department of Phys. Huazhong University of Science and Thecnology, Whuan 430074, China. 2006

[22] I. Panneer Muthuselvam, R.N. Bhowmik. ‘ Grain size dependent magnetization, electrical resistivity and magnetoresistance in mechanically milled $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ’ Department of Physics, Pondtcherry University , India. 2011

[23] <http://marmara.all.biz/bilyal-degirmen-g68585#.VEOpM3hrNdh>

[24] http://www.attritor.in/attritor_working.html

[25] http://www.infokimya.com.tr/d_urunler/urun/14_pulverisette_5_bilyeli_degirmen.htm

[26] <http://www.retsch.com.tr/tr/ueruenler/oeguetme/bilyali-oeguetuecue/planetary-ball-mill-pm-400/fonksiyon-ozellikler/>

[27] Vojislav Spasojevic, Ana Mrakovic, Marja Perovic, Vlaan Kusigerski, Jovan Bianusa. ‘ Superspin-glass like behavior of nanoparticle $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtained by mechanochemical milling. ‘ The Vinca Institue, University of Belgrade, Belgrade, Serbi, 2010

[28] Bean CP, Livingston JD (1959) Superparamagnetism. J Appl Phys 30:1205. Doi:10.1063/1.2185850

[29] Almeida JRL, Thouless DJ(1978) Stability of The Sherrington Kirkpatrick solution of a spinn glass model. J Phys A 11:983-990. Doi:10.1088/0305-4470/11/028

[30] Sergey P. Gubin, Magnetic Nanoparticles, Russian Academy of Science, 2009

[31] A. Biswas, S. Chandra, M.H. Phan, H. Srikanth, Journal of Alloys and Compounds, University of South Florida, 2012

[32] V. Franco, J.S. Blazquez, B. Ingale, A. Conde, The Magnetocaloric Effect abd Magnetic Refrigeration Near Room Temperature, University of Sevilla, 2012

[33] P.A. Yadav, A.V. Deshmukh, K.P. Adhi, B.B. Kale, N. Basavaih, S.I. Patil, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, University of Pune India, 2012

[34] A.M. Bolarin, F. Sanchez, S. Palomares, J.A. Aguilar, G. Torres-Villasenor. Synthesis of calcium doped Lanthanum manganite by mechanosynthesis. Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo-CıMyM. Mexico 2006

[35] Y.H. Xiong, W. Xu, Y.T. Mai, H.L. Pi, C.L. Sun, X.C. Bao, W.H. Huang, C.S. Xiong. The microstructure and electronic transport properties of mechanical milled $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites. Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China, 2007

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Necati Erhan CENGİZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Malatya - 05/07/1979

Adres : Niyazi Mısri Sosyal Bilimler Lisesi Battalgazi / MALATYA

E-posta : erhancengiz@hotmail.com

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Görevi :Halen Malatya-Niyazi Mısri Sosyal Bilimler Lisesinde fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

YAYIN LİSTESİ

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

H. Gencer, **N.E. Cengiz**, V.S. Kolat, T. İzgi and S.Atalay. Production of LaCaMnO_3 Composite by Ball Milling ‘ Inonu University Science and Arts Faculty, Physics Department, 44069 Malatya, Turkey. Acta Polonica Physica. 2013