T.C.

ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_x$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0) PEROVSKİT MANGANİT MALZEMELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİDAR ZİŞAN ÇİFÇİ

DANIŞMAN

PROF. DR. ALİ OSMAN AYAŞ

ADIYAMAN, 2025

T.C.

ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_x$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0) PEROVSKİT MANGANİT MALZEMELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİDAR ZİŞAN ÇİFÇİ

DANIŞMAN

PROF. DR. ALİ OSMAN AYAŞ

ADIYAMAN, 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen TFYL/2017-0001 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_x$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0) PEROVSKİT MANGANİT MALZEMELERİNİN YAPISAL, MORFOLOJİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Didar Zişan ÇİFÇİ
Fizik Anabilim Dalı
Adıyaman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül/2025, Sayfa: 85
Danışman: Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ

Bu çalışmada, optimum özelliklere sahip manyetik soğutucu malzeme arayışı kapsamında perovskit malzeme ailesinden olan La tabanlı $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ perovskit manganit bileşikleri x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 ve 1.0 formülüne bağlı olarak sol-jel yöntemi ile üretilmiş, Mn ile Ru iyonlarının yer değiştirmesinin üretilen malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Üretilen malzemelerin kristal ve morfolojik yapıları incelenmiştir. Manyetik açıdan katkısız malzemenin 326 K manyetik faz geçiş sıcaklığı sergilediği artan Ru ile bu değerin yaklaşık 330 K civarında olduğu görülmüştür. Diğer yandan manyetik entropi değişim değerinin ise oldukça yüksek oranlarda olumsuz yönde etkilendiği ortaya konulmuştur. Malzemelerin ikinci dereceden manyetik faz geçişi sergilemeleri manyetik soğutma çevrimi açısından olumlu bir özellik olarak ön plana çıkmıştır. Oda sıcaklığının üzerinde ve histerezis kayıpları düşük malzemeler olmaları açısından ilgi çekici manyetik soğutucu malzemeler olarak değerlendirilmişlerdir.

Anahtar Kelimeler: Arrot grafikleri; Erişilebilir ve temiz enerji; Manyetik entropi değişimi; Manyetik faz geçiş sıcaklığı; Manyetik soğutma.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_x$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 1.0) PEROVSKITE MANGANITE MATERIALS

Didar Zişan ÇİFÇİ
Department of Pyhsics
Adıyaman University, Graduate Education Institute, September/2025 Page: 85
Supervisor: Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ

In this study, within the scope of the search for magnetic cooler materials with optimal properties, La-based $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ perovskite manganite compounds x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, and 1.0, were produced using the sol-gel method. The effects of Mn and Ru ion substitution on the structural, magnetic, and magnetocaloric properties of the produced materials were investigated. The crystal and morphological structures of the produced materials were examined. It was observed that the magnetic phase transition temperature of the unmodified material was 326 K, and with increasing Ru, this value was approximately 330 K. On the other hand, it was found that the magnetic entropy change value was significantly negatively affected. The fact that the materials exhibit a second-order magnetic phase transition stands out as a positive feature in terms of magnetic cooling cycles. They were evaluated as interesting magnetic cooling materials due to their low hysteresis losses and the fact that they are above room temperature.

Keywords: Affordable and clean energy; Arrot diagrams; Magnetic cooling; Magnetic entropy change; Magnetic phase transition temperature.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince, bilimsel düşünce yapımı geliştirmemde ve akademik yolculuğuma yön vermemde büyük katkıları olan; yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe, öneri ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her aşamada yanımda olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ'a içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Temel fizik bilgilerimi sağlam temellere oturtmamda büyük katkıları olan, bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren Adıyaman Üniversitesi Fizik Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine, saygıdeğer hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince laboratuvar olanaklarını kullanmama imkân tanıyan, bilimsel katkılarını ve teknik desteğini esirgemeyen başta Sayın Arda KANDEMİR olmak üzere Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü İleri Malzeme Araştırma Grubu üyelerine teşekkür ederim.

Hayatım ve eğitim sürecim boyunca yanımda olan; sevgisi, sabrı, inancı ve fedakârlığıyla her zaman bana güç veren kıymetli annem Süheyla KAYA'ya; yüksek lisans sürecimin her aşamasında anlayışı, teşviki ve sonsuz desteğiyle yanımda duran sevgili eşim Recep Mutlu ÇİFÇİ'ye ve sevgisiyle, neşesiyle en büyük motivasyon kaynağım olan canım oğlum Mehmet Göktuğ ÇİFÇİ'ye gönülden teşekkür ederim.

03/09/2025

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" ile tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Didar Zişan ÇİFÇİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI……..……..i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvii
1.GİRİŞ 1
1.1. Manyetokalorik Etkinin Bilimsel Gelişim Süreci 2
1.2. Manyetokalorik Etkinin Mekanizması ve Kuramsal Açıklaması 4
1.3. Manyetokalorik Etkinin Termodinamik Prensipleri 7
1.4. Kritik Manyetik Sıcaklık 11
1.5. Manyetokalorik Soğutma Sistemleri 13
1.5.1. Oda sıcaklığında manyetik soğutucular 14
1.6. Manyetik Faz Geçişleri 15
1.6.1. Birinci dereceden manyetik faz geçişi (FOMT) 15
1.6.2. İkinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT) 15
1.6.3. FOMT ve SOMT arasındaki farklar 15
1.7. Manyetik Karakterizasyon İçin Arrott Grafikleri 17
1.8. Manyetokalorik Etkinin Ölçüm Teknikleri 17
1.8.1. Doğrudan ölçümler 18
1.8.2. Dolaylı ölçümler 18
1.8.2.1. İzotermal manyetik entropi değişiminin ölçülmesi 18
1.8.2.2. Manyetokalorik etkinin ısı kapasitesi temelli ölçümleri 19
1.9. Manyetokalorik Uygulamalar İçin Malzeme Seçim Ölçütleri 19
1.9.1. Manyetokalorik etkinin yoğunluğu 20
1.9.2. Geniş sıcaklık aralığında sergilenen manyetokalorik etki 20
1.9.3. Sıfıra yakın manyetik histerezis 20

1.9.4. Yüksek ısıl iletkenlik 21
1.9.5. Manyetik soğutucu malzemenin arzu edilen T_C sıcaklığı 21
1.9.6. İyi korozyon direnci ve kimyasal kararlılık 21
1.9.7. İyi üretim özellikleri 21
1.9.8. Yüksek elektriksel direnç 21
1.10. Perovskit Yapılar 22
1.10.1. Perovskit yapıların tarihsel gelişimi 22
1.10.2. Perovskite manganit yapının yapısal ve manyetik karakteristikleri 22
1.10.3. Perovskit yapıda A bölgesi katyon boyut uyumsuzluğu ve Goldschmidt tolerans faktörü incelemesi 23
1.10.4. MnO_6 oktahedralinin perovskit yapı içindeki bükülmesi ve bozulması 26
1.10.5. Perovskit manganitlerde kristal alan yarılması ve Jahn-Teller bozunumu 27
1.10.6. Manganit bileşiklerinin manyetik yapısı ve özellikleri 29
1.10.6.1. Çiftli değiş tokuş (double exchange) etkileşimi 29
1.10.6.2. Süper yer değiştirme (super exchange) etkileşimi 30
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 32
3. MATERYAL VE METOD 35
3.1. Giriş 35
3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri 36
3.2.1. Sol-jel yöntemiyle numune hazırlama 36
3.2.2. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlama 37
3.3. Malzemelerin Karakteristik Ölçüm Teknikleri 39
3.3.1. X-ışınları kırınım analizi 39
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 41
3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) 43
3.3.4. Titreşimli numune manyetometresi (VSM) 44
3.3.5. Düşük sıcaklıkta elektriksel direnç ölçüm sistemi 46
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 48
4.1. X Işınları Kırınım Desenleri Analizi 48
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları 50
4.3. Enerji Dağınımlı X-Işını Spektrumu Analizleri 62
4.4. Manyetik Analizler 65
4.4.1. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri 65

4.4.2. Uygulanan alana bağlı manyetizasyon ölçümleri 69
4.4.3. Manyetik entropi değişimi sonuçları 72
4.5. Arrot Grafikleri..... 75
5. SONUÇLAR..... 79
KAYNAKÇA..... 80
ÖZ GEÇMİŞ

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0,0–0,6) numunelerinin Rietveld arıtımıyla elde edilen temel kristal parametreleri ve χ^2 değerleri..... 50

Tablo 4.2. $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0.0–0.6) numunelerine ait dM/dT–T eğrilerinin minimumlarından belirlenen T_C değerleri, etkin manyetik momentleri, 5 T altında elde edilen maksimum $-\Delta S_M$ değerleri ve RCP değerleri..... 68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Manyetik malzemede manyetik momentlerin düzensiz dizilimi 4

Şekil 1.2. Manyetik alan uygulama ve kaldırma sonucu moment değişimi 5

Şekil 1.3. Ferromanyetik malzemede manyetik alanın sıcaklığa bağlı entropi değişimi 6

Şekil 1.4. Manyetik alanın uygulanması ve kaldırılmasıyla atomik moment değişimi 6

Şekil 1.5. Adyabatik koşullarda manyetik alan etkisiyle spin düzenlemeleri 11

Şekil 1.6. İzotermal koşullarda manyetik alan etkisiyle spin düzenlemeleri 11

Şekil 1.7. Ferromanyetik malzemenin ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı (Tc) 12

Şekil 1.8. Curie sıcaklığında adyabatik sıcaklık ve manyetik entropi değişimleri 13

Şekil 1.9.a. Klasik gaz sıkıştırma işlemi **b.** Manyetik alan temelli soğutma döngüsü 14

Şekil 1.10. Manyetizasyon (a, b) ve öz ısı (c, d) ile birinci ve ikinci dereceden faz geçişlerinin şematik karşılaştırması. 16

Şekil 1.11. ABO_3 perovskit yapısının BO_3 oktahedrallerle görselleştirilmiş düzeni 23

Şekil 1.12. Goldschmidt tolerans faktörünün ideal kübik yapıdan sapmayı gösteren geometrik ilişkiler **a.** A-O iyonları **b.** O-Mn iyonları ilişkileri 24

Şekil 1.13. Tolerans faktöründe kristal kafes yapısı 25

Şekil 1.14. MnO_6 oktahedralında ideal ($\theta = 180°$) ve bozulmuş ($\theta < 180°$) yapılar 26

Şekil 1.15. Mn atomunda e_g seviyelerinin Coulomb etkileşimleri sonucu ayrılması 27

Şekil 1.16. Mn^{4+} iyonunun d-orbitallerinin kristal alan nedeniyle ayrılması 28

Şekil 1.17. Mn^{3+} iyonunda kristal alan yarılması ve yüksek/düşük spin durumları 28

Şekil 1.18. MnO_6 oktahedral yapısında Jahn-Teller bozunmasının şematik gösterimi 29

Şekil 1.19. Mn^{3+} ile Mn^{4+} iyonları arasındaki çift yer değiştirme etkileşiminin diyagramı ... 30

Şekil 1.20. Mn^{3+}-Mn^{3+} iyonları arasındaki süper değişim etkileşiminin diyagramı 30

Şekil 3.1. Sol-jel yönteminin şematik gösterimi 36

Şekil 3.2. Katı hal reaksiyonuna dayalı malzeme hazırlama diyagramı 38

Şekil 3.3. X-ışını kırınımı..... 40

Şekil 3.4. X-Işını kırınımı cihazı (XRD)..... 40

Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu görüntü analizi süreci gösterimi..... 42

Şekil 3.6. Quanta 650 Field Emission SEM cihazı..... 43

Şekil 3.7. VSM sistemi ve ölçüm mekanizmasının şematik gösterimi..... 45

Şekil 3.8. Titreşimli numune manyetometresi (VSM)..... 46

Şekil 3.9. Elektriksel direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi 47

Şekil 4.1. $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ numunelerine ait XRD kırınım desenleri 48

Şekil 4.1. (Devamı) $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ numunelerine ait XRD kırınım desenleri 49

Şekil 4.2. LNM numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 50

Şekil 4.3. LNM numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 51

Şekil 4.4. LNM numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 51

Şekil 4.5. LNM numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 51

Şekil 4.6. LNM numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 52

Şekil 4.7. LNMR-1 numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 52

Şekil 4.8. LNMR-1 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 52

Şekil 4.9. LNMR-1 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 53

Şekil 4.10. LNMR-1 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 53

Şekil 4.11. LNMR-1 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 53

Şekil 4.12. LNMR-2 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 54

Şekil 4.13. LNMR-2 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 54

Şekil 4.14. LNMR-2 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 54

Şekil 4.15. LNMR-2 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 55

Şekil 4.16. LNMR-3 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 55

Şekil 4.17. LNMR-3 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 55

Şekil 4.18. LNMR-3 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 56

Şekil 4.19. LNMR-3 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 56

Şekil 4.20. LNMR-4 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 56

Şekil 4.21. LNMR-4 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 57

Şekil 4.22. LNMR-4 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 57

Şekil 4.23. LNMR-4 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 57

Şekil 4.24. LNMR-5 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 58

Şekil 4.25. LNMR-5 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 58

Şekil 4.26. LNMR-5 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 58

Şekil 4.27. LNMR-5 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 59

Şekil 4.28. LNMR-6 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 59

Şekil 4.29. LNMR-6 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı..... 59

Şekil 4.30. LNMR-6 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 60

Şekil 4.31. LNMR-6 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 60

Şekil 4.32. LNR numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 60

Şekil 4.33. LNR numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 61

Şekil 4.34. LNR numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 61

Şekil 4.35. LNR numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 61

Şekil 4.36. LNR numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı 62

Şekil 4.37. LNM numunesine ait EDS spektrumu 62

Şekil 4.38. LNMR-1 numunesine ait EDS spektrumu 63

Şekil 4.39. LNMR-2 numunesine ait EDS spektrumu 63

Şekil 4.40. LNMR-3 numunesine ait EDS spektrumu 63

Şekil 4.41. LNMR-4 numunesine ait EDS spektrumu 64

Şekil 4.42. LNMR-5 numunesine ait EDS spektrumu 64

Şekil 4.43. LNMR-6 numunesine ait EDS spektrumu 64

Şekil 4.44. LNR numunesine ait EDS spektrumu 65

Şekil 4.45. LNM numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 65

Şekil 4.46. LNMR-1 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{1}-T grafiği 66

Şekil 4.47. LNMR-2 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 66

Şekil 4.48. LNMR-3 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 66

Şekil 4.49. LNMR-4 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 67

Şekil 4.50. LNMR-5 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 67

Şekil 4.51. LNMR-6 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 67

Şekil 4.52. LNR numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği 68

Şekil 4.53. LNM numunesine ait M(H) grafiği 69

Şekil 4.54. LNMR-1 numunesine ait M(H) grafiği 69

Şekil 4.55. LNMR-2 numunesine ait M(H) grafiği 70

Şekil 4.56. LNMR-3 numunesine ait M(H) grafiği 70

Şekil 4.57. LNMR-4 numunesine ait M(H) grafiği 70

Şekil 4.58. LNMR-5 numunesine ait M(H) grafiği 71

Şekil 4.59. LNMR-6 numunesine ait M(H) grafiği 71

Şekil 4.60. LNR numunesine ait M(H) grafiği 71

Şekil 4.61. LNM numunesine ait ΔS_M-T grafiği 72

Şekil 4.62. LNMR-1 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 72

Şekil 4.63. LNMR-2 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 73

Şekil 4.64. LNMR-3 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 73

Şekil 4.65. LNMR-4 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 73

Şekil 4.66. LNMR-5 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 74

Şekil 4.67. LNMR-6 numunesine ait ΔS_M-T grafiği 74

Şekil 4.68. LNR numunesine ait ΔS_M-T grafiği 74

Şekil 4.69. LNM numunesine ait Arrot grafiği 75

Şekil 4.70. LNMR-1 numunesine ait Arrot grafiği 75

Şekil 4.71. LNMR-2 numunesine ait Arrot grafiği 76

Şekil 4.72. LNMR-3 numunesine ait Arrot grafiği 76

Şekil 4.73. LNMR-4 numunesine ait Arrot grafiği 76

Şekil 4.74. LNMR-5 numunesine ait Arrot grafiği 77

Şekil 4.75. LNMR-6 numunesine ait Arrot grafiği 77

Şekil 4.76. LNR numunesine ait Arrot grafiği 77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AMR	:Aktif Manyetik Rejeneratör
EDS	:X-Işını Spektroskopisi
EDX	:Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FOMT	:Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi
M	:Manyetizasyon
MCE	:Manyetokalorik Etki
MKE	:Manyetokalorik Etki
P	:Basınç
Q	:Isı
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SOMT	:İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi
U	:İç Enerji
V	:Hacim
VSM	:Titreşimli Numune Manyetometresi
W	:İş
XRD	:X-Işınları Kırınım.

1.GİRİŞ

Modern yaşamda vazgeçilmez bir rol oynayan soğutma sistemleri, küresel ısınmanın etkilerinin daha fazla hissedildiği günümüzde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Evlerden ofislere, sanayi tesislerinden ulaşım araçlarına kadar çok çeşitli alanlarda kullanılan buzdolabı, derin dondurucu, klima ve endüstriyel soğutma sistemleri, insan yaşamını kolaylaştırmasına rağmen çevresel, ekonomik ve insan sağlığı ile ilgili bazı olumsuz etkileri de beraberinde getirmektedir. Soğutma sistemlerinin çevresel etkilerinin başında, kullanılan soğutucu akışkanların doğrudan atmosfere salınması yer almaktadır. Kloroflorokarbon ve hidro-kloroflorokarbon gazları, ozon tabakasının incelmesine neden olmakta ve bu da ozon tabakasının filtre görevini yapamayarak zararlı ultraviyole ışınların yeryüzüne ulaşmasına ve diğer yandan da küresel ısınmanın hızlanmasına yol açmaktadır. Ayrıca, eskiyen veya bozulan soğutma cihazlarının çoğu, uygun şekilde geri dönüştürülmemekte; bu cihazların içerdikleri gazlar ve metal aksamlar çevreye zararlı atıklara dönüşebilmektedir. Geri dönüşüm sistemlerindeki yetersizlik, çevre kirliliğine ve halk sağlığını tehdit eden risklere yol açmaktadır. Soğutma sistemleri hava koşullarına bağlı olarak büyük miktarda elektrik enerjisi tüketmektedir. Bu enerji genellikle fosil yakıtlarla çalışan santrallerden elde edildiğinden, yüksek oranda karbon salınımına neden olmaktadır. Soğutma sistemlerinde kullanılan kimyasal maddeler de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir. Örneğin, amonyak ve klor gibi maddeler sızıntı durumunda zehirli olabilir ve ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Yanlış kullanılan klimalar ise solunum yolu hastalıklarına neden olabilmekte ve iç hava kalitesinin kötüleşmesine yol açmaktadır.

Günümüzde, geleneksel iklimlendirme sistemleri, soğutucu olarak kullanılan gazların genleşme/sıkıştırılma prensibiyle soğutma sağlayan gaz kompresör sistemleriyle çalışmaktadır. Bu geleneksel gaz sıkıştırmalı sistemler, uzun yıllardır bu sektörde yaygın olarak kullanılmakta olup bu süreç boyunca pazara hâkimdir. Ancak yenilikçi birçok teknolojide olduğu gibi geleneksel soğutma sistemlerinin de çevreye ve modern toplumun sağlığına yönelik bilinen zararlı etkilerini elemine etmek için araştırmacılar, termoelektrik, termo-akustik ve manyetik soğutma gibi alternatif soğutma teknolojileri üzerine çalışmalar yürütmektedir. Alternatif teknolojiler arasında en umut vaat eden aday ise manyetik soğutmadır. Manyetik soğutma sistemlerinde, manyetokalorik etki, manyetik bir malzemenin üzerinde gerçekleşen bir manyetik alanın değişimi sonucunda o malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade etmektedir. Bu etkinin temelinde yatan fiziksel gerçek, manyetik alan etkisiyle ortaya çıkan manyetik entropi değişimidir. Dolayısıyla

manyetik entropi, malzemenin spin düzenlenişlerinin bir sonucu olarak değişmektedir. 20. yüzyılın sonlarına doğru oldukça ilgi çekici hale gelen bu teknolojinin keşfi bu tarihten yaklaşık yüz yıl önceye kadar dayanmaktadır. Manyetik soğutma, keşfedildiği dönemde bilinen özelliklerinden kaynaklı öncelikli olarak deneysel olarak düşük sıcaklıklar elde edilmek için kullanılmaya çalışılmış ve genel olarak sıvı azot veya helyum gibi düşük sıcaklıklarda sıvılaşan gazları sıvılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu alandaki başarılar, araştırmacıları oda sıcaklığında manyetik soğutucuların keşfine yönelik araştırmaya yöneltmiştir. Araştırmalar, düşük manyetik alan değişimlerinde uygun soğutma kapasitesinde manyetik soğutucuların sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile devam etmektedir. Ayrıca, yüksek enerji verimliliği sağlayarak ticari soğutma sistemleriyle rekabet edebilecek kapasitede bir soğutma sisteminin tasarımı üzerine de çalışmalar sürdürülmektedir.

Perovskit yapılı manganitler (genel formülü $RE_{1-x}A_xMnO_3$, burada RE: Nadir toprak elementi; A: Alkali veya alkali toprak metalidir) manyetik, elektronik ve yapısal özellikleriyle çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Bu malzemelerdeki manyetokalorik etki (MCE), manyetik faz geçişleri ile doğrudan ilişkilidir ve bu geçişlerin doğası, yapısal düzen ve katkılama ile güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu tez çalışmasında, $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0.0-1.0) perovskit manganit malzemeleri sentezlenmiş ve bu malzemelerin yapısal, morfolojik ve manyetokalorik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmada, özellikle Rutenyum (Ru) elementinin Mn yerine ikame edilmesinin malzeme üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Ru katkısının, Mn-O-Mn bağ açılarını, manyetik geçiş sıcaklığını (T_x), manyetik entropi değişimini (ΔS_m) ve soğutma kapasitesini (RC) nasıl etkilediği incelenmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı, belirli oranlarda Ru katkılanmış La-Na bazlı manganitlerin manyetokalorik performansını optimize etmektir. Böylelikle, yüksek performanslı manyetokalorik malzeme geliştirilmesi yolunda önemli bir adım atılması hedeflenmiştir. Literatürde bu kompozisyonun geniş oranlarda sistematik olarak incelendiği çalışmalara nadiren rastlanmakta olup, bu yönüyle tez yenilikçi ve literatüre katkı sağlayıcı bir nitelik taşımaktadır.

1.1. Manyetokalorik Etkinin Bilimsel Gelişim Süreci

Manyetik soğutma sistemleri, malzemelerin manyetik alan değişimlerine karşı verdiği termodinamik tepki olan manyetokalorik etki (MKE) prensibine dayanmaktadır. MKE, bir

malzemenin üzerine uygulanan veya kaldırılan manyetik alan sonucunda entropisinde meydana gelen değişikliklere bağlı olarak, sistemin sıcaklığında gözlemlenen artış veya azalışla karakterize edilmektedir. Bu etkinin şiddeti, malzemenin manyetik yapısına ve yapısal özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Manyetokalorik etki, sıcaklık değişimlerini gerçekleştirmek için gereken harici enerji miktarını azaltarak çevresel etkileri minimize eden ve yüksek enerji verimliliği sunan soğutma sistemleri açısından önemli bir uygulama potansiyeline sahiptir [1].

MKE'nin ilk deneysel gözlemi, 19. yüzyılın sonlarına kadar uzanır. 1881 yılında Emil Warburg [2], saf demir numuneleri üzerinde yaptığı çalışmalarda, uygulanan manyetik alanların sıcaklık üzerinde değişime yol açtığını gözlemlemiş ve bu etkiyi ilk kez tanımlamıştır. Warburg'un bu bulguları, manyetokalorik etkinin keşfi adına önemli bir ilk adımdı, ancak etkinin daha derinlemesine teorik açıklamaları ve sistematik deneysel çalışmaları, yaklaşık yarım yüzyıl sonra ortaya çıkmıştır.

Fizikçiler Peter Debye ve J. Willard Giauque [3,4] tarafından 1926'da başlatılan ve 1927 yılında devam eden çalışmalar, MKE'nin fiziksel doğasını açıklığa kavuşturmuştur. Bu araştırmalarda özellikle adyabatik demanyetizasyon tekniği kullanılarak paramanyetik tuzların ultra düşük sıcaklıklara soğutulması amaçlanmış ve bu çalışma manyetokalorik etki üzerinde yapılacak sonraki araştırmaların temellerini atmıştır. Adyabatik demanyetizasyon, manyetik bir malzemenin manyetik alanının hızlıca kaldırılmasıyla, malzemenin entropisinin azalması ve bunun sonucunda sıcaklığının düşmesi sürecini içerir.

Özellikle 1933 yılında Giauque ve MacDougall [5] tarafından gerçekleştirilen çalışma, MKE'nin uygulamalı alandaki potansiyelini gözler önüne sermiştir. Bu çalışmada, gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) kullanılarak, 8 kOe manyetik alan altında 1.5 K'den 0.25 K'ye kadar sıcaklık düşüşü sağlanmıştır. Bu gelişme, mikro Kelvin seviyelerine kadar inebilen soğutma teknolojilerinin temelini oluşturmuş ve kriyojenik araştırmalarda önemli bir dönüm noktası olarak kabul edilmiştir. Bu bulgular, manyetokalorik etkinin soğutma alanında nasıl kullanılabileceğini anlamada kritik bir rol oynamıştır.

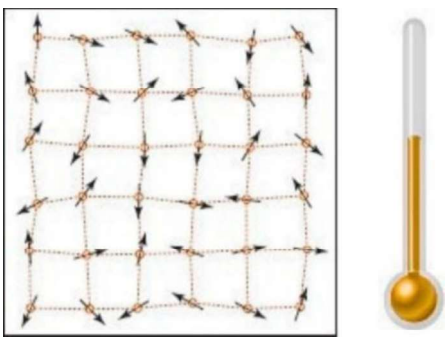
1970'li yıllarda, gadolinyum temelli malzemelerin oda sıcaklığına yakın koşullarda sergilediği manyetokalorik davranışlar dikkat çekmeye başlamıştır. G.V. Brown'un [6] 1976 yılında gerçekleştirdiği çalışmalar, Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetik soğutucular için uygun adaylar olduğunu göstermiştir. Brown'un bu keşfi, özellikle oda sıcaklığında manyetokalorik etkinin gözlemlenebilmesi ve bu tür malzemelerin ticari uygulamalarda kullanılabilirliği konusunda yeni bir yol açmıştır.

Manyetokalorik etki literatüründe çığır açan bir diğer gelişme, 1997 yılında Pecharsky ve Gschneidner'in [7] $Gd_5(Si,Ge)_4$ alaşımında gözlemledikleri "Dev Manyetokalorik Etki (GMCE)" olarak adlandırılan güçlü entropi değişimi olmuştur. Bu keşif, manyetokalorik etkinin güçlendirilmesi için yeni bir anlayış getirmiş ve farklı metalik sistemlerde ve alaşımlarda araştırmalar yapılmasına yol açmıştır. Bu bulguyla birlikte, Gd-tabanlı sistemlerin yanı sıra, La(Fe-Si)H, GdDy, ve Gd(Si−Ge) gibi çeşitli alaşım sistemlerin ve MnFe(P-As) ile FeSiB bazlı amorf yapıların potansiyel uygulama alanları araştırılmaya başlanmıştır. Bu gelişme, manyetokalorik etki uygulamalarının geniş bir malzeme yelpazesinde araştırılmasını ve uygulamalara dönüşmesini sağlamıştır.

1990'lı yılların ortasında, perovskit yapılı manganitlerin manyetokalorik etki alanında değerlendirilmesi önemli bir gelişme olmuştur. Özellikle $LaAMnO_3$ (A = Ca, Ba, Sr) tipi film alaşımlarında yapılan deneyler, bu malzemelerin de manyetokalorik etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, perovskit yapılı manganitlerin, özellikle manyetokalorik soğutma sistemleri için potansiyel adaylar olduklarını göstermiştir. Aynı dönemde Zhang [8], LaCaMnO seramik malzemelerinde daha yüksek manyetokalorik etki gözlemi yapmış ve bu malzemelerin uygulama potansiyelini daha da ortaya koymuştur.

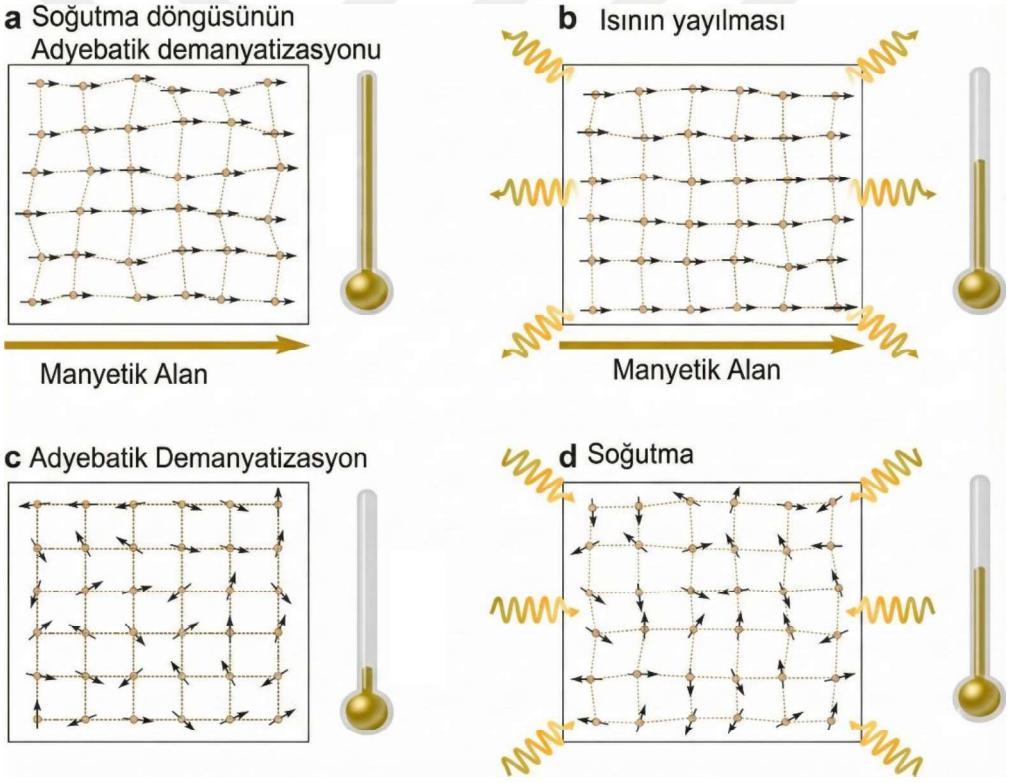
1.2. Manyetokalorik Etkinin Mekanizması ve Kuramsal Açıklaması

Manyetokalorik etki (MCE), bir manyetik malzemenin değişen bir manyetik alana maruz kaldığında gösterdiği termodinamik tepki olarak tanımlanır. MCE, iki farklı süreçte incelenebilir: bunlardan ilki izotermal koşullarda gerçekleşen manyetik entropideki değişimdir ve $\Delta S_M(T, \Delta H)$ formülü ile ifade edilir, diğer süreç ise adyabatik koşullarda gerçekleşen sıcaklık değişimidir ve $T_{ad}(T, \Delta H)$ formülü ile gösterilir. İzotermal süreç, sabit sıcaklık altında meydana gelen bir manyetokalorik etkidir.

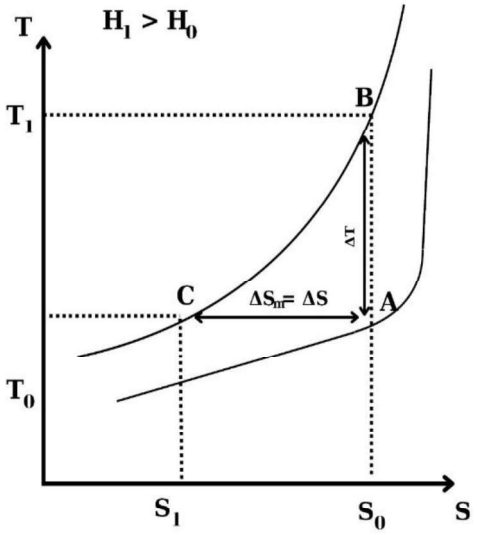


Şekil 1.1. *Manyetik malzemede manyetik momentlerin düzensiz dizilimi*

Bu süreçte, (Şekil 1.1) manyetik malzemeye (Şekil 1.2a) manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler (Şekil 1.2b) belirli bir düzene girer ve bu durum, malzemenin manyetik entropisinin azalmasına yol açar. Yani, izotermal süreç, sabit sıcaklık altında entropideki değişim ile karakterizedir. Manyetik alanın uygulandığı esnada, manyetik momentlerin düzenli bir hale gelmesiyle entropi düşer. Adyabatik işlem basamaklarındaysa, entropi parametresi değiştirilmeden korunur. Bu durumda, malzemenin ısı transferine müsaade edilir. Manyetik alanın uygulanmasına son verildiğinde (Şekil 1.2c), manyetik momentler başlangıçta rastgele yönelme isteği sergiler, ancak entropi değişmediğinden manyetik momentler bu şekilde düzenlenemez ve bunun sonucunda (Şekil 1.2d), malzemenin sıcaklığında bir değişim meydana gelir. Yani, adyabatik süreç, sabit entropi altında sıcaklık değişimini ifade eder.

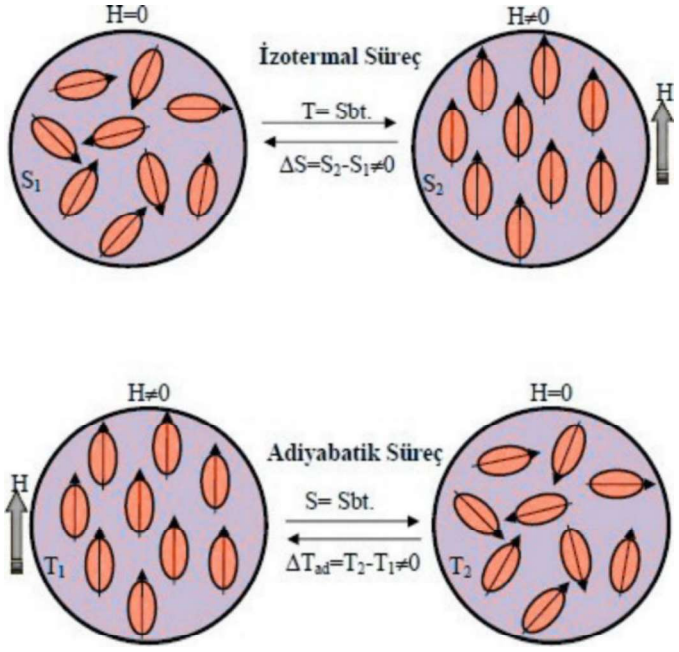


Şekil 1.2. *Manyetik alan uygulama ve kaldırma sonucu moment değişimi*



Şekil 1.3. *Ferromanyetik malzemede manyetik alanın sıcaklığa bağlı entropi değişimi*

Gerçekleşen değişim $\Delta S_M(T, \Delta H)$ veya $T_{ad}(T, \Delta H)$ şeklinde iki çeşittir. Bu değişiklikler, özellikle manyetik faz geçişlerinin gerçekleştiği bölgelerde en yüksek değerlere ulaşır, çünkü manyetik faz geçişleri sırasında malzemenin termodinamik özelliklerinde büyük değişimler gözlemlenir. Bu değişiklikler, malzemenin manyetik alanla olan etkileşiminin sıcaklık ve entropi üzerindeki etkisini yansıtır ve bahsedilen süreçler Şekil 1.3 ile sembolize edilmiştir.



Şekil 1.4. *Manyetik alanın uygulanması ve kaldırılmasıyla atomik moment değişimi*

Şekil 1.3 ve 1.4 uygulanan manyetik alanın bir manyetik sistemin entropisi ve sıcaklığı üzerindeki termal bağımlılığını göstermektedir. Entropi sabit tutulduğunda, MCE durumu $\Delta T_{ad} = T_1-T_0$ şeklinde ifade edilir. Burada, T_1 ve T_0, manyetik alanın uygulandığı ve kaldırıldığı sırasındaki sıcaklık farklarını temsil eder. Sıcaklık sabit tutulduğunda ise, entropi değişimi şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta S_M = S_{0-}S_1 \tag{1.1}$$

Bu formül, manyetokalorik etkinin izotermal ve adyabatik süreçler altındaki etkilerini ve malzemenin termal özelliklerinin manyetik alan değişimleri ile nasıl etkileşime girdiğini açıkça ortaya koymaktadır [9,10].

1.3. Manyetokalorik Etkinin Termodinamik Prensipleri

Manyetokalorik etki (MCE), bir malzemenin manyetik alan değişimlerine verdiği termodinamik tepkiyi ifade eder ve bu etki, enerji korunumu ilkelerine dayanır. Manyetik alanın malzeme üzerinde oluşturduğu etkiler, sistemin enerji dengesine katkıda bulunur ve bu etkileşimler termodinamik bir analiz ile açıklanabilir.

Temelde, iç enerji (U) ve ısı (Q) ile yapılan iş (W) arasındaki ilişkiyi tanımlayan temel denklemler kullanılır.

$$dU = dQ - dW \tag{1.2}$$

Manyetik alan uygulandığında, sisteme enerji eklenir ve bu, manyetik ve mekanik işlerin birbirine dönüştüğü süreçleri başlatır. Örneğin, sistemdeki mekanik iş; dW_{mek}=PdV (P=basınç, V=hacim) ile ifade edilebilir. Manyetik alanda yapılan iş ise; dW_{mag}=MdH (M=manyetik moment, H=manyetik alan) veya dW_{mag}=-HdM ile tanımlanır.

Sisteme verilen ısı, dQ=TdS (burada T sıcaklık ve S entropiyi temsil eder) ile gösterilir Sistemin iç enerjisi, S, V, ve M gibi parametrelere bağlı biçimde şu şekilde yazılabilir:

$$dU(S,V,M) = TdS - PdV + HdM \tag{1.3}$$

Diğer bir ifade ile, iç enerji S, V ve H parametreleri olarak da şu şekilde gösterilebilir:

$$dU(S,V,H) = TdS - PdV - MdH \tag{1.4}$$

Bilindiği üzere iç enerji, TdS çarpımını barındırır ve kontrolü zor olan bir parametre olduğundan, bu enerjiyi kontrol edebilmek için sistemin enerjisini yeniden yazmalıyız ve bu ifade T, P ve H parametrelerini sayesinde kontrolü kolaylaştıracak şekilde içermelidir. Bu noktada, Gibbs serbest enerjisi devreye girer. Gibbs serbest enerjisini şu şekilde yazabiliriz:

$$G = U + PV - TS - HM \tag{1.5}$$

dG ifadesini elde etmek için Denklem 1.5 ün türevinin alınması ile:

$$dG = dU + PdV + VdP - (TdS + SdT) - (HdM + MdH)$$

halini elde ederiz. Burada eşitliği düzenlersek şu hale gelir:

$$dG = TdS - PdV + HdM + PdV + VdP - (TdS + SdT) - (HdM + MdH)$$

Sonuç olarak, bu denklem şu şekilde sadeleşir:

$$dG = -SdT + VdP - MdH \tag{1.6}$$

Eşitlik (1.6)'te P ve H sabit alındığında, Gibbs serbest enerjisinin türevi şu şekilde yazılır:

$$S = \frac{\partial G}{\partial T_{P,H}} \tag{1.7}$$

Bu denkleme göre, sıcaklık değiştiğinde sistemin entropisinin nasıl değiştiği belirlenebilir. Eğer P ve T sabit tutulursa, M üzerindeki türev şu şekilde yazılır:

$$M = \frac{\partial G}{\partial H_{P,T}} \tag{1.8}$$

Denklem (1.7)'daki S'nin ve denklem (1.8)'deki M'nin türevleri, Maxwell eşitliklerinin temelini oluşturur [11,12].

$$\frac{\partial S}{\partial H_{T,P}} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \tag{1.9}$$

$$\frac{\partial M}{\partial H_{T,P}} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \tag{1.10}$$

Maxwell eşitliği, tersinir sıcaklık değişimini tanımlamak için adyabatik koşullarda manyetik alan değerinin değiştirilmesiyle kullanılabilir. En son formülasyonu şu şekilde yazabiliriz:

$$\frac{\partial S}{\partial H_T} = \frac{\partial M}{\partial T_H} \tag{1.11}$$

Bu eşitlik, adyabatik bir işlemde sıcaklık değişimlerini ve manyetik alanın etkilerini belirlemek için kullanılır.

Isı kapasitesinin tanımına göre, sabit büyüklükte bir parametre için (örneğin x=P,H) ısı kapasitesi şu şekilde yazılabilir [13].

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_X = \mathrm{T}\left(\frac{\partial M}{\partial T_H}\right)_X \left[dS = \frac{\delta Q}{T}\right] \tag{1.12}$$

Bu denklem, entropi ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi ifade eder. Isı kapasitesinin kullanımı ile manyetik alanın değişiminden kaynaklanan sıcaklık değişimi şu şekilde yazılabilir:

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \tag{1.13}$$

Burada, sıcaklık değişimi ile manyetik alan arasındaki ilişki belirlenir. Manyetik alan değişikliğine bağlı toplam sıcaklık değişimi şu şekilde yazılır:

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H0}^{H1} \frac{T}{C}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH \tag{1.14}$$

Bu denkleme göre, manyetik alanın H_0 ile H_1 arasındaki değişimi, sıcaklık değişimini belirler.

İzotermal bir süreçte değişken manyetik alan tabanlı manyetik entropi değişimi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} dH = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \tag{1.15}$$

Bu denklemde Maxwell eşitliğinden faydalanarak izotermal manyetokalorik etkinin analitik bir ifade şekli elde edilir. Değişen manyetik alan için sıcaklık ve entropi değişimleri şu şekilde:

$$\Delta S_M = \int_{H0}^{H1} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \tag{1.16}$$

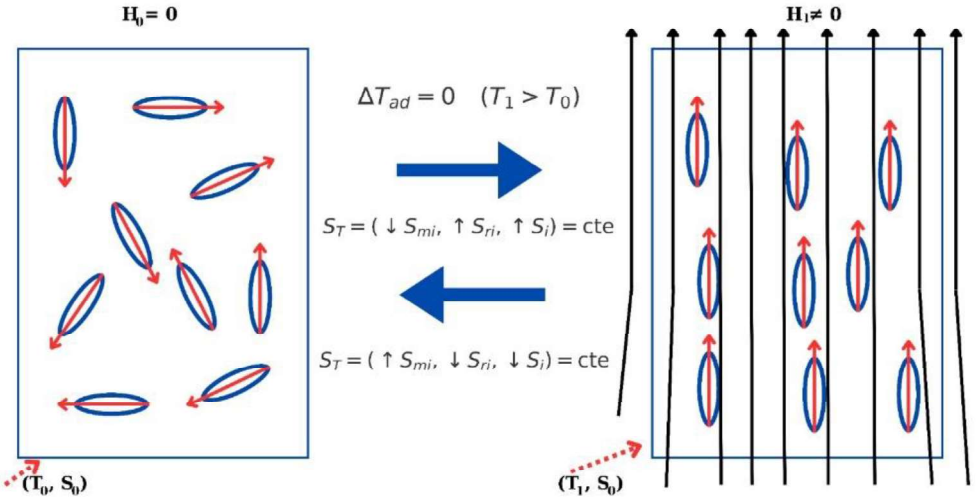
$$\Delta S_M \approx \frac{1}{\partial T}\left[\int_{H0}^{H1} M\,(T + \partial T, H)dH - \int_{H0}^{H1} M(T,H)dH\right] \tag{1.17}$$

Bu, izotermal bir işlemdeki manyetik entropi değişimini tanımlar. Son olarak, MCE'nin ikinci tanımı, S_M'nin işaretinin negatif olduğu durumlarda pozitif, pozitif olduğu durumlarda ise negatif MCE olarak bilinir. Katı bir malzemede manyetokalorik etkinin termodinamik davranışını anlayabilmek için, uygulanan manyetik alan altındaki toplam entropi değişimi dikkate alınmalıdır. Manyetik özellik gösteren bir maddenin toplam entropisi, dört temel bileşenin toplamı olarak tanımlanabilir: manyetik entropi (S_m), örgü (kafes) entropisi (SL) elektronik entropi (S_e) ve çekirdek entropisi (Sç). Ancak çekirdek entropisinin katkısı genellikle çok düşük sıcaklıklarda önemli olduğundan çoğu zaman ihmal edilebilir [14]. Dolayısıyla sabit basınç altında bir katı maddenin toplam entropisi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$S(T,H) = S_m(T,H) + S_L(T) + S_e(T) \tag{1.18}$$

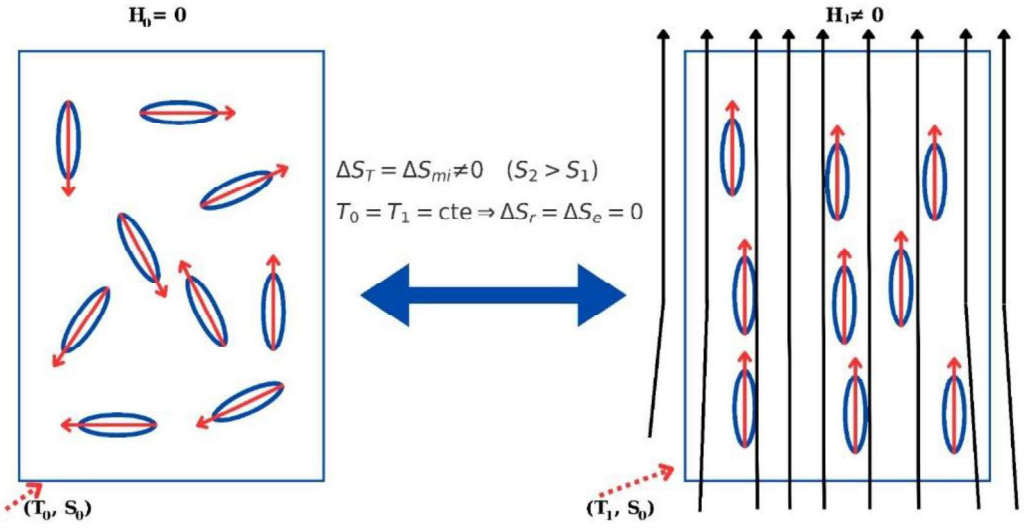
Bu denklemde, S_m hem sıcaklığa hem de manyetik alana bağlıyken; S_L ve S_e yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değişir.

Ferromanyetik özellik taşıyan bir maddeye adyabatik koşullar altında dış manyetik alan uygulandığında, sistemdeki spinler bu alanla hizalanmaya zorlanır (Şekil 1.5). Bu hizalanma sonucunda manyetik entropide bir azalma, buna karşılık örgü entropisinde bir artış meydana gelir. Çünkü sistem, toplam entropiyi korumaya çalışır. Bu durum, uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlı olarak malzemenin sıcaklığında bir yükselmeye neden olur. Alan kaldırıldığında ise spinler tekrar rastgele dizilişlerine döner ve süreç tersine işler.



Şekil 1.5. *Adyabatik koşullarda manyetik alan etkisiyle spin düzenlemeleri*

İzotermal koşullarda, yani sıcaklık sabitken malzemeye manyetik alan uygulanması durumunda, elektronik ve örgü entropileri sabit kalır (Şekil 1.6). Ancak manyetik alanın etkisiyle manyetik entropide azalma görülür. Böylece toplam entropide de bir düşüş yaşanır [15].

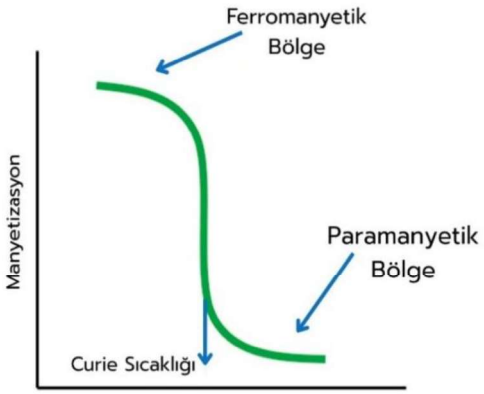


Şekil 1.6. *İzotermal koşullarda manyetik alan etkisiyle spin düzenlemeleri*

1.4. Kritik Manyetik Sıcaklık

Sıcaklık, malzemelerin manyetik özelliklerini doğrudan etkiler. Bir katı malzemenin sıcaklığı arttıkça, atomlar arasındaki termal titreşimler de artar. Bu artış, ferromanyetik malzemelerde atomik dipoller arasındaki etkileşimi zayıflatır. Atomik hareketlerin etkisiyle,

özellikle ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemelerde manyetik dipoller arasındaki bağlantı kuvvetleri azalır. Bu durum, doygunluk mıknatıslanmasını olumsuz yönde etkiler. Doygunluk mıknatıslanması, 0 K'de (sıfır Kelvin) en yüksek değere ulaşır çünkü burada termal titreşimler minimumdur. Sıcaklık arttıkça termal etkiden dolayı azalan doyum mıknatıslanması Curie sıcaklığı (T_C) şeklinde ifade edilen kritik bir sıcaklıkta aniden sıfıra düşer. Bu kritik sıcaklıkta malzemeler (Şekil 1.7) ferromanyetik fazdan paramanyetik faza manyetik faz geçişi sergilerler. Böylelikle malzeme kalıcı mıknatıslanma göstermez. T_C'in üzerinde, malzemenin ısısal enerjisi o kadar artar ki atomik momentler rastgele yönelmeye başlar ve böylece malzeme paramanyetik faza geçer. T_C'a ulaşıldığında, ferromanyetik malzeme, kalıcı manyetik özelliklerini kaybeder ve paramanyetik özellikler sergilemeye başlar.

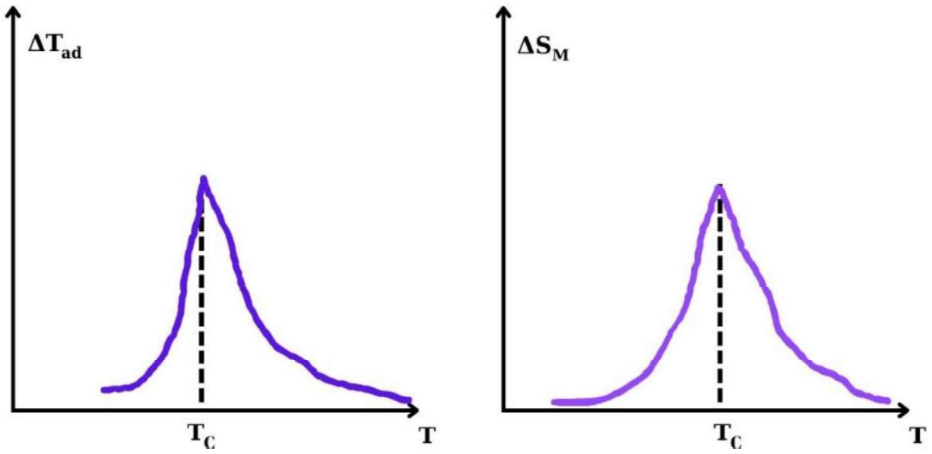


Şekil 1.7. *Ferromanyetik malzemenin ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı (Tc)*

Deneysel olarak, Curie sıcaklığı, sabit bir manyetik alanda aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$T_C = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) \tag{1.19}$$

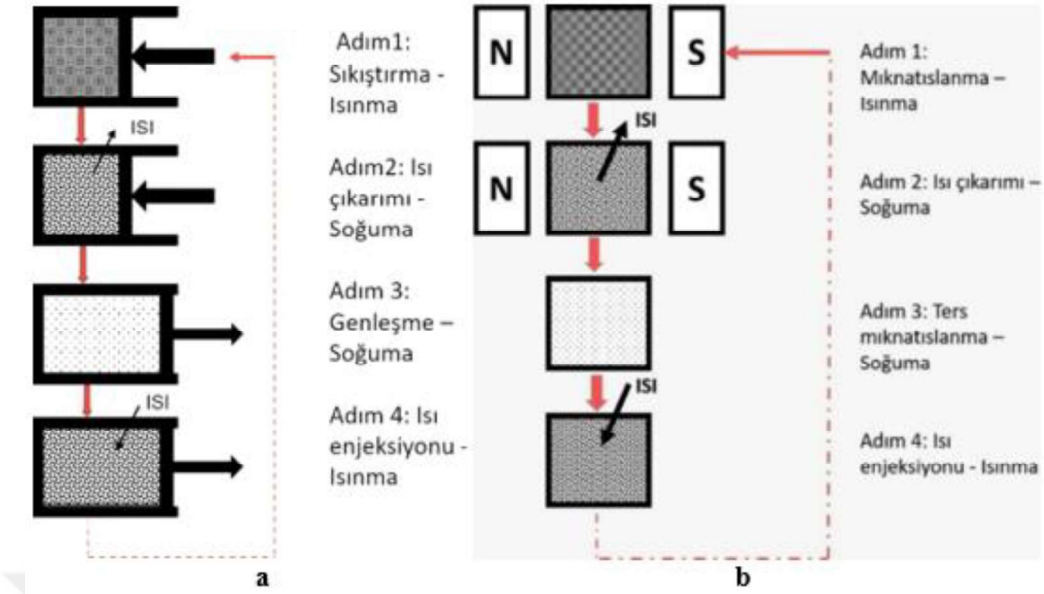
Bu denkleme göre, manyetik alanın etkisiyle malzemenin mıknatıslanma özelliğinin sıcaklıkla nasıl değiştiği hesaplanabilir. Deneysel veriler, MCE'nin T_C sıcaklığında maksimum olduğunu ve sıcaklıkla birlikte manyetik entropi değişiminin de bu noktada zirveye çıktığını göstermektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. *Curie sıcaklığında adyabatik sıcaklık ve manyetik entropi değişimleri*

1.5. Manyetokalorik Soğutma Sistemleri

Ferromanyetik bir malzeme üzerine T_C değerine yakın bir sıcaklıkta manyetik bir alan uygulanırsa malzemenin manyetik momentleri uygulanan manyetik alan ile aynı yönde yönelmeye başlar. Bu yönelim, manyetik entropinin azalmasına yol açar. T_C sıcaklığında, malzemenin manyetik momentleri, paramanyetik faza geçmeden önce düzenli bir şekilde hizalanır. MCE, bu sıcaklıkta maksimum düzeye ulaşır. Bu işlem adyabatik koşullarda uygulanmakta ise manyetik entropi kaybını telafi etmek için malzemenin sıcaklığı artar. Manyetik alan kaldırıldığında ise spinler, manyetik entropiyi artıracak şekilde düzensiz bir hâle gelir ve malzeme soğur. Sonuç olarak, malzemenin sıcaklığı adyabatik olarak ΔT_{ad} kadar artar. Bu ısınmış sistem üzerinden bir soğutma akışkanı geçirilerek, sistemin soğuması sağlanabilir. Dış manyetik alan kaldırıldığında, alana paralel yönelen momentler, önceki rastgele konumlarına geri döner ve sistemin manyetik entropisi artar. Bu süreç, manyetik soğutma işlemi olarak adlandırılır ve döngüsel olarak devam ettirildiğinde, sistem istenilen düşük sıcaklıklara kadar soğutulabilir.



Şekil 1.9.a. *Klasik gaz sıkıştırma işlemi* **b.** *Manyetik alan temelli soğutma döngüsü*

Şekil 1.9. a, gaz sıkıştırma-genleşme işleminin dört temel basamağını (sıkıştırma, ısının çıkarılması, genleşme ve ısının enjeksiyonu) gösterirken, b, manyetik soğutma işleminin karşılık geldiği dört aşamayı, yani manyetik alanın uygulanması, manyetik alanın kaldırılması, ısıtma ve soğutma aşamalarını vurgular.

1.5.1. Oda sıcaklığında manyetik soğutucular

Oda sıcaklığına yakın faz geçişi sergileyen ferromanyetik malzemelerde, örgü tabanlı entropi parametresinin büyük olduğu ve ΔS_M değerinin T_C civarında en yüksek değeri aldığı görülür. Ancak, genel anlamda ΔS_M değerinin oda sıcaklığı civarında küçük kaldığı bilinmektedir. Bunun başlıca sebepleri arasında, yüksek manyetik alan uygulamalarının sınırlı olması (yüksek akım ve aşırı ısınma gibi faktörler nedeniyle) yer almaktadır. Sonuç olarak, oda sıcaklığında çalışan bir manyetik soğutucunun geliştirilmesi, düşük sıcaklıklar için geliştirilmiş kriyojenik manyetik soğutuculardan geride kalmıştır. Ancak 1976 yılında Brown [6] ve 1997 yılında Steyert [16], oda sıcaklıklarında çalışabilen manyetik soğutma sistemlerini geliştirmeyi başarmışlardır. Bu geliştirmeler, dünya çapında bilim insanlarının oda sıcaklığı civarında optimum özelliklere sahip manyetik soğutma sistemlerine olan isteğini artırmış ve bunun donucunda ise alandaki çalışmalar günümüze kadar hızla artarak devam etmektedir.

1.6. Manyetik Faz Geçişleri

Katı malzemelerde manyetik faz geçişleri, genellikle iki ana kategoride incelenir: Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (FOMT) ve İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (SOMT). FOMT ve SOMT arasında önemli farklar bulunmakla birlikte, her ikisi de malzemenin manyetik özelliklerinin kritik bir sıcaklıkta veya manyetik alan altında keskin bir şekilde değişmesini ifade eder.

1.6.1. Birinci dereceden manyetik faz geçişi (FOMT)

Ferromanyetik sistemlerde FOMT genellikle paramanyetik bir faza geçişi ifade eder. Ferromanyetik malzemelerde, manyetizasyon (M) sıfırdan farklıdır ve bu durum manyetik alanın etkisiyle değişir. M, manyetik alana karşı serbest enerjinin türevini alarak hesaplanır. Denklem (1.20)'de görüldüğü gibi, M aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$M(T,H,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} \tag{1.20}$$

Burada G, serbest enerji, H ise manyetik alanı temsil eder. Manyetik geçiş sırasında meydana gelen ani bir sıçrama, serbest enerjinin birinci türevindeki süreksizliği ifade eder ve bu tür geçişler, "birinci dereceden manyetik faz geçişi" olarak adlandırılır. Bu geçiş, manyetik malzemenin manyetik alan değişimi sonucu ani ve keskin bir şekilde faz değiştirmesiyle karakterizedir [17].

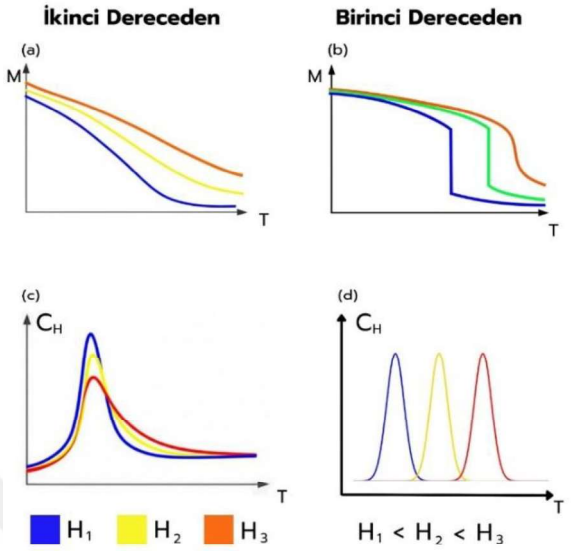
1.6.2. İkinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT)

İkinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT), daha yumuşak ve sürekli bir değişim gösterir. Bu geçişlerde, M) sabit kalır ve entropi sürekli olarak değişir. Bunun sonucunda, manyetik malzemeler daha geniş bir sıcaklık aralığında manyetik faz geçişi gösterirler. Eşitlik (1.11)' den faydalanarak, ikinci dereceden geçişlerde M genellikle sürekli olarak değişir. Bu tür geçişler, birinci dereceden geçişlere kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığına yayılır ve manyetokalorik etkinin büyüklüğü daha küçük olur.

1.6.3. FOMT ve SOMT arasındaki farklar

FOMT ve SOMT arasındaki temel fark, faz geçişlerinin sürekliliğidir. FOMT, genellikle keskin ve ani bir faz geçişine yol açarken, SOMT geçişi daha sürekli ve yumuşak

bir şekilde gerçekleşir. Şekil 1.10, M ve öz ısı arasında sıcaklık ve manyetik alanla ilişkili olarak birinci ve ikinci dereceden geçişler arasındaki farkları şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.10. *Manyetizasyon (a, b) ve öz ısı (c, d) ile birinci ve ikinci dereceden faz geçişlerinin şematik karşılaştırması.*

Sıcaklığın fonksiyonu olarak öz ısının, entropi değerinin birinci türevi ile orantılı olarak süreksiz olması birinci dereceden geçişlerde gözlenen bir durumdur. Şekil 1.10'dan da görüleceği üzere, dış manyetik alanın artışı ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak öz ısı eğrisinde genişletilmiş bir tepe gözlemlenir ve tepe yüksek sıcaklıklara kayar. FOMT'ta ise, manyetik alanın artırılması düşük sıcaklıkları dengeleyerek tepeyi sıcaklık olarak düşük değerlere kaydırır ve bu geçiş sivri bir şekil alır.

FOMT, öz ısının manyetik alanla olan bağımlılığını daha az gösterirken, tepe yüksekliği genellikle alan kuvveti ile hassas gözlemlerle genişler. SOMT sistemlerinde ise, maksimum ΔS (entropi değişimi), artan manyetik alanla birlikte büyür. Maxwell alan teorisinden, $H^{2/3}$ bağımlılığı öngörülmüş ve birçok manyetokalorik sistemde rapor edilmiştir [18,19]. Bu bağlamda, manyetokalorik etkinin maksimuma çıkabilmesi için başlangıçta küçük bir manyetik alan sağlamak önemlidir. Bu, düşük sıcaklıklara ulaşmak için başlangıç alanının sıfır olduğu durumlarla ilişkilidir. FOMT özellik gösteren MC malzemelerde bir diğer bilinen karakteristik ise geçişle birlikte gerek termal gerekse manyetik histerezis varlığının tespit edilmesidir. Histerezis kaynaklı kayıp, manyetik soğutma uygulamaları için kaçınılması gereken bir problemi teşkil eder. FOMT geçişleri, genellikle iki alt gruba ayrılabilir: Manyeto-yapısal geçişler ve manyeto-elastik geçişler. Manyeto-elastik geçişler

daha düşük veya ayarlanabilir histerezisler sergiler. FOMT ve SOMT arasındaki farklar, bu sistemlerin manyetik alanla etkileşiminin derecesine ve faz geçişlerinin sürekliliğine göre değişir [20].

1.7. Manyetik Karakterizasyon İçin Arrott Grafikleri

Arrott diyagramları, manyetik faz geçişlerinin türünü ve doğasını incelemek için yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Bu diyagramlar, M ölçümleri ile elde edilen H/M ve M^2 verileri kullanılarak çizilir. H/M ve M^2 arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerden teşekkür eden grafikler araştırmacılar arasında "Arrott grafikleri" şeklinde tanımlanır. Arrott grafiklerinin fiziksel mekanizmasına, manyetik serbest enerjinin F(M, T) M, sıcaklık (T) ile ilişkilendirilerek genişletilmesiyle ulaşılabilir [21]. Serbest enerji denklemi şu şekilde verilir:

$$F(M,T) = \frac{C_1(T)}{M^2} + \frac{C_3(T)}{2} M^4 - MH_4 \qquad (1.21)$$

Burada C_1(T) ve C_3(T) Landau katsayısı olup dengede, ∂F(M, T)/∂M=0 olduğu kabul edilerek işlem yapılır.

Manyetik alan ve M arasındaki ilişki şu denklemlerle ifade edilebilir:

$$H = C_1(T)M + C_3(T)M^3 \qquad (1.22a)$$

veya

$$\frac{H}{M} = C_1(T) + C_3(T)M^2 \qquad (1.22b)$$

Burada C_3(T) katsayısının işareti, faz geçişinin doğasını işaret eder. C_3(T)<0 durumunda FOMT, C_3(T)>0 durumunda ise SOMT şeklinde yorumlanır. Arrott diyagramında, eğimin negatif (-) olduğu durumda, T_C değerinde birinci dereceden geçişi pozitif (+) olduğunda ise SOMT olarak yorumlanır.

1.8. Manyetokalorik Etkinin Ölçüm Teknikleri

Manyetokalorik etkinin ölçülmesi için kullanılan yöntemler iki ana grupta toplanabilir. Birincisi doğrudan ölçüm teknikleridir, burada manyetokalorik etki doğrudan ölçülür [22]. Diğer yöntemde ise ısı kapasitesi veya M ölçümleriyle dolaylı teknikler ile hesaplamalar

yapılabilir [23-25]. Her iki teknik de sıcaklık ve manyetik alanın fonksiyonu olarak değerlendirilir. Ancak, her iki tekniğin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

1.8.1. Doğrudan ölçümler

Doğrudan ölçümde, numunenin termal olarak izole edilmesi büyük önem taşır. Başlangıçta sıcaklık, belirli bir alandaki bir ölçüm ile belirlenir. Daha sonra, manyetik alan başlangıç değerinden son değere kadar değiştirilir ve numunenin son sıcaklığı ölçülür. Bu iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak adyabatik sıcaklık değişimi hesaplanır. Bu tekniği öncelikle Weiss ve Forrer [26] 1926 yılında tasarlanmış ve1969 yılında ilk defa Clark ve Callen tarafından kullanılmıştır. 1988'de Green, daha yüksek alanlar için elektromıknatıs yerine süperiletken selenoid kullanarak bu metodu geliştirmiştir.

1.8.2. Dolaylı ölçümler

1.8.2.1. İzotermal manyetik entropi değişiminin ölçülmesi

Birçok laboratuvar, manyetik entropi değişiminin $\Delta S_M(T, H)$ dolaylı olarak ölçülmesi için manyetometriyi kullanmaktadır. Bu yöntem ile $\Delta S_M(T, H)$ hesabı özellikle SOMT gösteren malzemelerde uzun sürer. Bu nedenle, yaygın olarak tercih edilen yöntem Titreşimli Numune Manyetometrenin (VSM), oda sıcaklığı civarında çalışan manyetokalorik malzemeler için uygun sıcaklık aralıklarında ölçüm almasıdır [27]. Maxwell eşitliklerinden türetilen eşitlik (1.17), manyetik entropi değişimini hesaplamak için yaygın olarak kullanılır.

Manyetik entropi değişimi sıcaklık ve manyetik alan ile bağlantılıdır. Ancak, FOMT sergileyen malzemelerde $\partial M/\partial T$ türevi sonsuz olduğundan bu formül yalnızca SOMT sergileyen malzemelerin mıknatıslanma eğrilerinden manyetik entropi değişimini hesaplamak için kullanılabilir [28].

Eşitlik (1.14)'den faydalanarak manyetik entropi değişimi şu şekilde hesaplanabilir:

$$|\Delta S_M| = \sum_{i} \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1})\, \Delta H \qquad (1.23)$$

Bu eşitlik kullanılarak, malzemenin paramanyetik ve ferromanyetik faz geçiş sıcaklıkları, yani Curie sıcaklıkları belirlenir. Daha sonra, bu sıcaklıkların altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda malzemeye manyetik alan uygulanarak mıknatıslanma değerleri elde edilir.

Uygulanan manyetik alan ile oluşan M eğrileri farklı sıcaklıklarda çizilir ve her ardışık sıcaklık değeri için oluşan eğrilerin arasında kalan alan hesaplanır [29,30].

1.8.2.2. Manyetokalorik etkinin ısı kapasitesi temelli ölçümleri

Manyetik entropi değişimi ve dolayısı ile Manyetokalorik etkinin hesaplanması, değişik manyetik alanlardaki ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığından da ortaya konulabilir. Bu etkili yöntem Brown [6] ve Gschneidner [31] tarafından sırasıyla 1976 ve 1996 yıllarında geliştirilmiştir.

Bir manyetik soğutucu adayının C(T, H) değerinin deneysel verileri S(T, H) değerleri aşağıdaki verilen denklemle bulunabilir:

$$S(T,H) = \int_{o}^{T} \frac{C(T,H)}{T} dT + So \tag{1.24}$$

Burada So, T=0 K'deki sıcaklık entropisi olup genellikle sıfır kabul edilir. Ayrıca H_i başlangıç manyetik alanı ve $H_f$ise son manyetik alan değerini temsil eder. Bu denkleme göre, manyetik entropi değişimi şu şekilde hesaplanabilir:

$$\Delta S_M(T,H) = S\left(T,H_f\right) - S(T,H_i) \tag{1.25}$$

$$\Delta S_{ad}(T,H) = T\left(S,H_f\right) - T(S,H_i) \tag{1.26}$$

Bu yöntem, çok sayıda araştırmacı tarafından kullanılmıştır [32]. Ayrıca ΔT_{ad}(T, H), deneysel M ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak da hesaplanabilir:

$$\Delta T_{ad}(T,H) = -\left[\frac{T}{C(T,H)_H}\right] \Delta S_M(T,H) \tag{1.27}$$

1.9. Manyetokalorik Uygulamalar İçin Malzeme Seçim Ölçütleri

Manyetik soğutucular için uygun malzeme seçimi, yalnızca malzemenin özelliklerine dayalı olmamalıdır. Aynı zamanda, uygulamanın gereksinimlerine uygun olmasına da dikkat edilmelidir. Bir malzeme, belirli bir uygulama için optimal verimliliği sağlamak amacıyla aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1.9.1. Manyetokalorik etkinin yoğunluğu

Manyetik soğutucu (MS) adayı bir malzeme seçiminde en dikkat edilmesi gereken faktör, MCE'nin yoğunluğudur. MCE, malzemenin uygulanan manyetik alan değişimine karşılık izotermal manyetik entropi değişimi ve/veya adyabatik sıcaklık değişimi ile tanımlanabilir. MS aday malzemelerin, aktif manyetik soğutma (AMS) uygulamalarında ΔT_{ad}, değeri ΔS_M değerinden daha önemli bir özellik olarak sergilerler. Diğer bir deyişle malzemenin düşük ΔS_M değerine sahipken yüksek ΔT_{ad} değerine sahip olması arzu edilen bir özellik olarak tanımlanabilir. Isı transferi özellikleri ile güçlü bir şekilde ilişkili olan bu özellik, ısı transferinin geri dönüşümsüzlük kayıpları nedeniyle cihazın performansını doğrudan etkiler.

1.9.2. Geniş sıcaklık aralığında sergilenen manyetokalorik etki

Manyetokalorik malzemenin geniş bir sıcaklık aralığında (büyük) manyetokalorik etkiye sahip olması büyük bir avantajdır. Bu özellik, özellikle Aktif Manyetik Rejeneratör (AMR) gibi sistemlerde önemlidir. MKE'nin geniş bir sıcaklık aralığında yoğun bir şekilde gerçekleşmesi, malzemenin Curie sıcaklığından uzak bölgelerde dahi etkili olmasını sağlar. Ancak, mevcut manyetokalorik malzemelerin çoğu daha dar sıcaklık aralıklarında çalışmaktadır. Bu nedenle, geniş sıcaklık aralıklarında manyetik soğutma sistemlerinin elde edilebilmesi için farklı ve T_C değeri oda sıcaklığı civarında olan manyetik soğutucu malzemelerin katmanlaması faydalı bir çözüm olacaktır. Katmanlama ile elde edilen MS sistemi, soğutma sürecinin tamamında belirli bir sıcaklık profiliyle istenilen şiddette bir MS elde edilmesine imkân verir. Ayrıca, Gd gibi SOMT sergileyen malzemeler, geniş bir sıcaklık aralığında MKE gösterir.

1.9.3. Sıfıra yakın manyetik histerezis

Manyetik Soğutucu Malzemelerin (MSM), histerezis kaybı oldukça küçük olmalıdır. Manyetik ve termal şekilde ortaya çıkan bu histerezis soğutma çevrimin uygulanabilmesi için oldukça önemlidir. Manyetik histerezis, FOMT ve bağlı olarak yapısal değişikliklerle ilişkilidir. Bu kayıp genellikle SOMT sergileyen malzemelerde ihmal edilebilecek düzeydedir. Bahsedilen iki histerezis de enerji kaybına yol açacağından MS sisteminin verimliliğini büyük ölçüde azaltabilir [33].

1.9.4. Yüksek ısıl iletkenlik

MSM'lerin yüksek ısıl iletkenlik yeteneğine sahip olmaları büyük önem taşır. Bu özellik, malzemenin daha hızlı bir sıcaklık değişimi tepkisi vermesini sağlar ve ısı transfer akışkanları ile malzeme arasında daha yoğun ısı enerjisi aktarımı sağlar. Ancak, yüksek ısıl iletkenlik, MS'nin performansını, ısı transfer sıvısının akış yönünde MSM'deki sıcaklık dağılımının etkisiyle düşürebilir. Bu durum, özellikle kısa AMR'lerde belirginleşir.

1.9.5. Manyetik soğutucu malzemenin arzu edilen T_C sıcaklığı

Hedeflene bir sıcaklık aralığı için bir MSM seçildiğinde, T_C değerinin uygunluğu büyük bir öneme sahiptir. Curie sıcaklığı, manyetik malzemenin ferromanyetik ve paramanyetik fazlar arasındaki faz geçiş sıcaklığıdır ve manyetokalorik etki ile en güçlü ilişkili olan sıcaklıktır. Curie sıcaklığından uzak bölgelerdeki manyetokalorik etkiler, pratikte göz ardı edilebilir.

1.9.6. İyi korozyon direnci ve kimyasal kararlılık

MSM'lerin, kimyasal açıdan kararlı ve aşınma açısından dirençli olması tercih edilir. Seramik manganit MSM'ler, bu açıdan avantajlıdır. MSM'lerde korozyon açısından dezavantajlı bir durum varsa ısı transfer sıvılarına uygun inhibitörler karıştırmak uygun bir çözüm önerisi olabilir.

1.9.7. İyi üretim özellikleri

MSM'lerin, verimli bir AMR kullanılabilmesi için uygun ve ucuz imalat, kolay döküm, optimum mekanik ve işleme özelliklerde olmaları beklenir.

1.9.8. Yüksek elektriksel direnç

MSM'lerin nispeten yüksek elektriksel dirençleri, o malzemelere uygulanan değişken manyetik alandan kaynaklı girdap akımlarının oluşmasını engelleyici yönde davranır. Bir MS sisteminde, 10 Hz gibi düşük frekanslarda çalışıldığında, girdap akımlarının etkisi genellikle ihmal edilebilir. Ancak daha yüksek frekanslarla çalışan uygulamalar için bu etki önemli bir rol oynayabilir.

1.10. Perovskit Yapılar

1.10.1. Perovskit yapıların tarihsel gelişimi

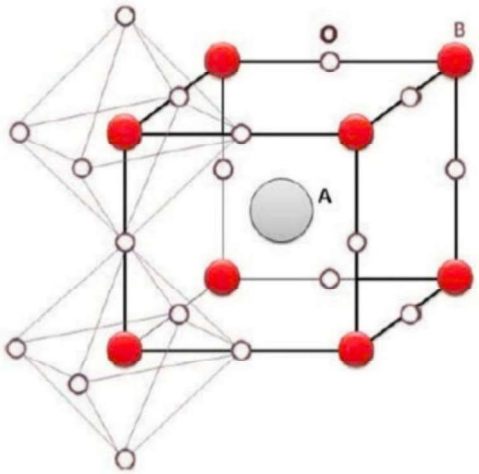
Perovskit yapılar, mineral perovskit olarak bilinen seramikler sınıfına aittir. Bu yapı 1830 yılında Jeolog Gustav Rose tarafından tanımlanan bu yapı Rus minerolog Kont Lev Aleksevich von Perovski'ye atfen Perovskit olarak isimlendirilmiştir. Bu yapıların genellikle basit kübik kristal yapıda oldukları kabul edilse de $CaTiO_3$'ün ortorombik yapısı vardır. Tüm polikristal seramikler, $CaTiO_3$'e benzeyen bir yapı sergilemekle beraber üretim koşulları, yapıya dahil edilen iyonların fiziksel özellikleri gibi parametrelere bağlı olarak hafif değişiklikler gözlenebilmektedir [34,35].

Karışık değerlikli (Mixed-valence) perovskit manganit yapıları, üstün yapısal, manyetik, elektriksel ve manyetokalorik özellikler sergilediğinden, 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren sentezlenmeye başlanmış ve bu özellikler üzerinde yapılan araştırmalar devam etmektedir [36-40]. Özellikle bu tür yapıların devasa manyeto-direnç (CMR) özelliği göstermesi, pratik kullanım açısından zengin özellikli bir malzeme olarak kabul edilmelerini sağlamıştır [41,42]. Son yıllarda yapılan MCE çalışmalarında da bu numunelerin MS teknolojileri açısından potansiyel taşıdığı vurgulanmıştır [43,44]. Buna ek olarak polikristal karışık değerlikli manganitlerin ($A_{1-x}A_xMnO_3$) keşfi, manyetik ve yapısal özellikleri incelenmesi ve doping konsantrasyonunun (x) bu özelliklere etkisinin belirlenmesi araştırmacılar arasında ayrı bir heyecan oluşturmuştur. Bu alaşımlarda gözlemlenen manyetik özellikleri, çiftli değiş tokuş mekanizmasıyla açıklanmıştır [45,46]. Bu mekanizma sayesinde, bu alaşımlarla yapılan çalışmalar hız kazanarak günümüze kadar gelmiştir. 1996 yılından günümüze birçok araştırmacı, bu alaşımların manyetokalorik etki özelliklerini karakterize ederek optimum özellikleri ortaya koymuşlardır [47-49].

1.10.2. Perovskite manganit yapının yapısal ve manyetik karakteristikleri

Perovskite yapısının genel formu ABX_3'tür. Burada A ve B katyonları, X ise anyonu ifade eder. B bölgesinde Mangan tabanlı Perovskit malzemeler, zengin fiziksel özellikleri nedeni ile yüksek sıcaklık süperiletkenliği, devasa manyetik tabanlı direnç (GMR) ve MKE uygulamaları gibi manyetizma çerçevesindeki uygulamalar için potansiyel adaylardır. Bu malzemeler $R_{1-x}A_xMnO_3$, genel formu ile tanımlanır. Burada R, 3^+ değerlikli nadir toprak iyonlarını (La, Pr, Nd, vb.), A ise tek veya iki değerlikli alkali toprak elementlerini (Ca, Sr, Ba, Na, K vb.) metal elementlerini temsil eder [50].

Perovskite manganitlerin yapısının ABO_3'ün (Şekil 1.11) ideal yapısı, kübik bir birim hücrede düzenlenmiş olup, köşelerde Mn atomları, merkezde A atomları ve A ve B atomları ile ideal açıya sahip olan O oktahedral yapıları atomları bulunur. Bu yapıda, A atomları on iki O atomuyla, B atomları ise altı O atomuyla oktahedral şeklinde çevrelenir [51].



Şekil 1.11. *ABO_3 perovskit yapısının BO_3 oktahedrallerle görselleştirilmiş düzeni*

1.10.3. Perovskit yapıda A bölgesi katyon boyut uyumsuzluğu ve Goldschmidt tolerans faktörü incelemesi

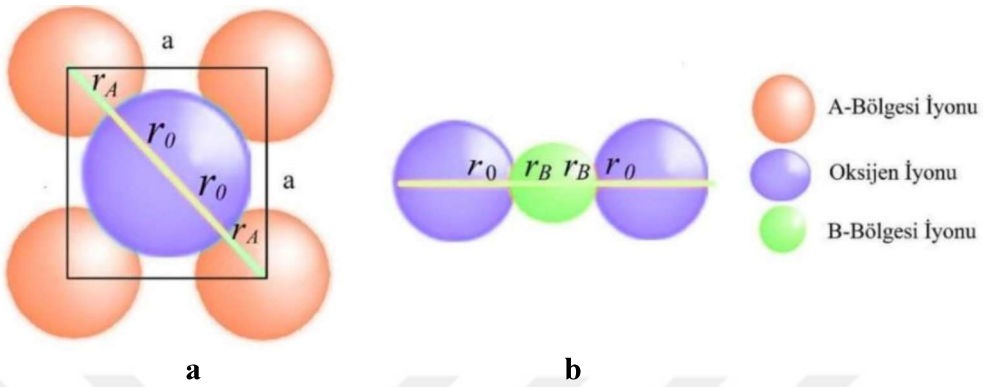
Perovskit bileşiğinde, A bölgesine 2^+ veya 1^+ gibi 3^+ değerlikli iyondan farklı değerlikli bir element katkısı yapıldığında, başlangıç yapının orijinal yapısından farklı bir kristal yapıda yeni bileşikler elde edilir. Bu yeni bileşiğin A bölgesindeki iyonlarının ortalama iyonik yarıçapları ile A bölgesindeki her bir iyonun iyonik yarıçapı arasında bir uyumsuzluk ortaya çıkar. Bu A-bölgesi katyon büyüklüğü uyumsuzluğu (σ^2) şeklinde tanımlanır.

$$\sigma^2 = \sum x_i r^2 - (r_A)^2 \tag{1.28}$$

Denklemde x_i ($\sum x_i = 1$); A-bölgesinde bulunan iyonun katkı yüzdesini, r_i, iyonun iyonik yarıçapını ifade eder. İlk başta, ideal durumdaki perovskit yapısının kübik simetriye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak yapılan katkılarla, yeni bileşiklerin kristal simetrileri ve örgü parametrelerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, perovskite yapısının kararlı bir şekilde korunmasına rağmen, belirli koşullarda simetri bozulmalarını da içerebilir.

Perovskit manganit bileşiğinde, ideal kübik simetrinin sapma derecesini belirlemek için kullanılan ölçüt Goldschmidt tolerans faktörüdür. A ve B bölgelerinde bulunan iyonların

iyonik yarıçapları, ideal kübik simetrinin kararlılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tolerans faktörü, birim hücre içindeki iyonların geometrisi kullanılarak belirlenir ve ideal bir perovskite bileşiğinin kübik simetrisine sahip olup olmadığını gösterir.



a **b**

Şekil 1.12. *Goldschmidt tolerans faktörünün ideal kübik yapıdan sapmayı gösteren geometrik ilişkiler* ***a.*** *A-O iyonları* ***b.*** *O-Mn iyonları ilişkileri*

Şekil 1.12a'da gösterilen yapı, kenar uzunluğu a olan kare biçimli bir yüzeyin Perovskit kristal yapısındaki bir yan düzlemini temsil etmektedir. Bu kare yüzeyin köşe noktalarında A bölgesine ait iyonlar yer almakta, yüzeyin tam merkezinde ise bir oksijen iyonu bulunmaktadır. Yapının daha ayrıntılı analiz edildiği Şekil 1.12b'de, oksijen iyonlarının çevresinde konumlanan Mn iyonları gösterilmektedir. Küp geometrisinin bir köşesinden, karşı köşedeki A bölgesi iyonuna uzanan doğrusal uzaklık a ile ifade edilmektedir.

İdeal Perovskit bileşiklerde tolerans faktörü şu şekilde yazılır:

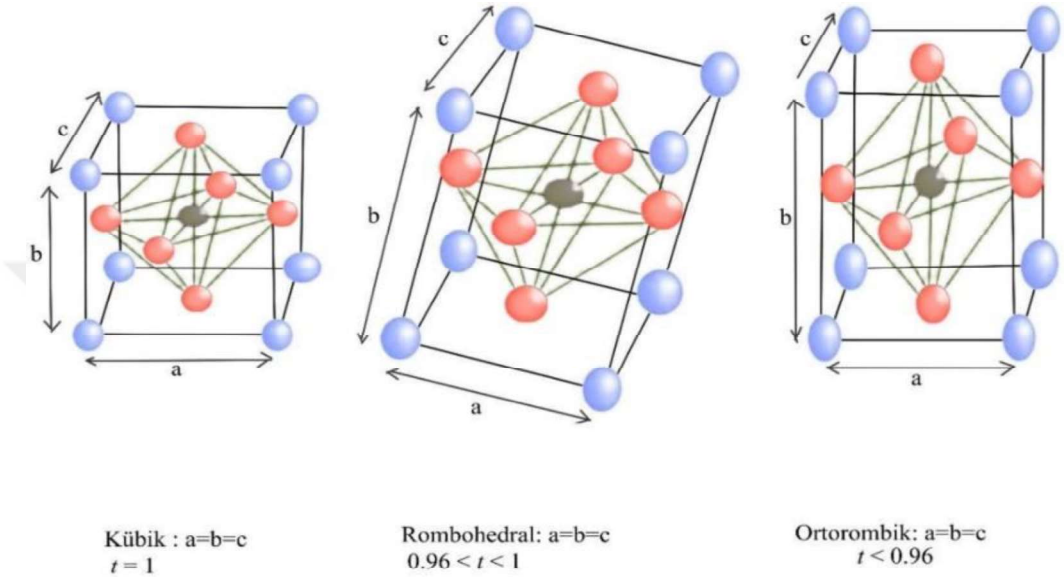
$$\frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_0 + r_B)} = 1 \tag{1.29}$$

Bu oran, Perovskit yapının geometrik istikrarı açısından A, B ve O iyonları arasındaki boyutsal uyumu ortaya koyar. İdeal perovskite bileşiklerde bu oran, genellikle 1 olarak kabul edilir. Ancak, perovskite bileşiklerin tanımlanmasında esas alınan oran şu şekilde ifade edilir:

$$t = \frac{(r_A) + r_0}{\sqrt{2}\big((r_B) + r_0\big)} \tag{1.30}$$

Denklem 1.28 de verilen $\langle r_A \rangle$, A-bölgesinde bulunan iyonlarının ortalama iyonik yarıçapını, $\langle r_B \rangle$, B-bölgesinde bulunan iyonlarının ortalama iyonik yarıçapını ve r_0, oksijen iyonunun iyonik yarıçapını ifade eder.

T_f değerinin değişimine bağlı olarak kristal simetrisi değişir. Bu değişime bağlı ortaya çıkan simetriler, Şekil 1.13'te gösterildiği şekilde açıklanabilir.



Şekil 1.13. *Tolerans faktöründe kristal kafes yapısı*

Kübik kristal yapının özellikleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

Örgü parametreleri a = b= c

Bağ açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Ortorombik kristal yapının özellikleri ise:

Örgü parametreleri $a \neq b \neq c$

Bağ açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

Rhombohedral kristal yapının özellikleri:

Örgü parametreleri $a = b \neq c$

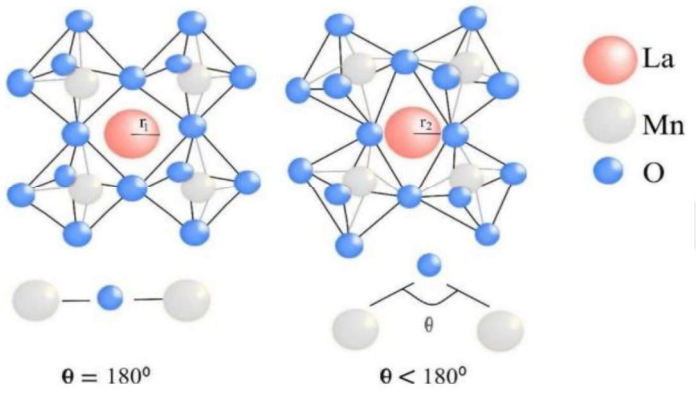
Bağ açıları $\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$

Tolerans faktörü, katkılamalar ve iyonik yarıçap değişikliklerine bağlı olarak değişmektedir. Tolerans faktörü, ideal bir perovskite bileşiğinde 1'e eşittir, bu da kübik simetriyi ve 180° olan Mn-O-Mn bağ açısını ifade eder. Yapılan katkılamalar sonucu tolerans faktörü değişiklik gösterir ve bu değer 0.96 ile 1 arasında olursa kristal simetri rombohedral olur.

Katkılama sonucunda tolerans faktörü rombohedral yapıdan daha düşük ise (t <0,96), kristal yapının simetrisi ortorombik bir yapıya dönüşür.

1.10.4. MnO_6 oktahedralinin perovskit yapı içindeki bükülmesi ve bozulması

$LaMnO_3$ perovskit yapısındaki kristal yapıda, tüm Mn iyonları 3^+ değerlik almaktadır. Bu ideal kristal yapıda, Mn iyonlarının oksijenlerle oluşturduğu Mn-O-Mn bağları 180°'lik bir açıya sahiptir. Ancak, $LaMnO_3$ bileşiği içindeki La elementinin yerine yapılan 1^+ veya 2^+ değerlikli element katkıları ile kristal yapısındaki Mn iyonlarının bir kısmı Mn^{3+}'ten Mn^{4+}'e yükseltgenebilir. Bu yükseltme, oktahedral yapıdaki Mn iyonlarının farklı değerlikler almasına neden olur. Bu durum elde edilen yeni bileşiğin (Şekil 1.14) kristal yapısının, ideal kübik simetrinin dışında farklı bir simetriye dönüşmesine yol açabilir.



Şekil 1.14. *MnO_6 oktahedralında ideal (θ = 180°) ve bozulmuş (θ <180°) yapılar*

Ek olarak, A-bölgesindeki iyonların yerine yapılan farklı iyonik yarıçapa sahip element katkısı, A-bölgesindeki iyonik yarıçap ortalamasını değiştirir. Bu değişiklik, perovskite yapısının B-bölgesindeki iyonik yarıçap üzerinde de etkili olabilir. A-bölgesine yapılan katkı elementinin değerliği ve katkı miktarına bağlı olarak, kristal yapıdaki Mn^{3+} iyonlarının bir kısmı Mn^{4+} iyonlarına dönüşür. Mn^{4+} iyonları, Mn^{3+} iyonlarından daha küçük iyonik yarıçapa sahiptir ve bu durum, B-bölgesindeki iyonik yarıçapın da değişmesine yol açar.

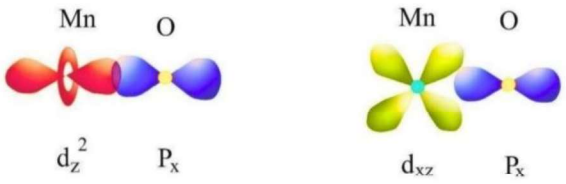
Bu tür bozulmalar, Mn-O-Mn bağ açılarının ve Mn-O bağ uzunluklarının değişmesine neden olabilir. İdeal kübik simetriye sahip bir perovskite bileşiğinde Mn-O-Mn bağ açısı 180° iken, oksijen oktahedrasının bükülmesiyle bu bağ açısı daha küçük değerlere inebilir.

Bu tür yapısal değişiklikler, malzemenin elektriksel, manyetik ve yapısal özelliklerinde farklılıklara yol açabilir.

1.10.5. Perovskit manganitlerde kristal alan yarılması ve Jahn-Teller bozunumu

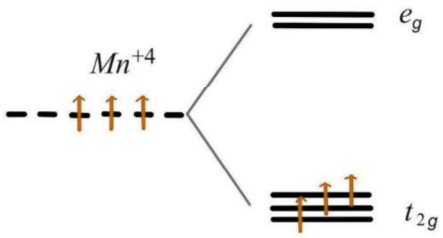
Etrafından izole edilmiş bir Mn iyonunun elektron konfigürasyonu $3d^5 4s^2$ şeklindedir. Bu durumda, Mn iyonu 5-katlı dejenereliğe sahip bir elektron yapı gösterir. Ancak MnO_6 oktahedrali içinde bulunan Mn iyonları, etrafındaki oksijen iyonlarının p-orbitalleriyle etkileşime girer ve bu etkileşim, Mn iyonunun enerji seviyelerinin ikiye yarılmasına neden olur. Bu fenomen, "kristal alan yarılması" olarak bilinir. Bu yarılama sonucunda, d orbitallerinden t_{2g} (dxy, dxz, dyz) düşük enerji seviyesini, e_g (dx^2-y^2, dz^2) ise yüksek enerji seviyelerini oluşturur. Kristal alan yarılması, enerji seviyelerinde farklı Coulomb etkileşimleri nedeniyle ortaya çıkar ve mangan oksit yapılarında genellikle 1-2 eV civarında bir yarılma enerjisi gözlemlenir.

Manganit bileşiklerinde meydana gelen bir başka önemli fenomen, "üstüste binme" olarak tanımlanır. Bu durum, e_g enerji seviyesindeki dx^2-y^2 ve dz^2 orbitallerinin, oksijen iyonunun p-orbitalleriyle etkileşime girmesi anlamına gelir. Bu etkileşim, orbitaller arasındaki güçlü Coulomb etkileşimlerine yol açar ve sonuç olarak orbitaller daha yüksek enerji seviyelerine yükselir. Benzer şekilde, t_{2g} enerji seviyesinde bulunan dxy, dxz, dyz orbitallerinin lobları, oksijen iyonlarının p-orbitalleri arasındaki alana yönlendirilir ve daha az Coulomb etkileşimine maruz kalır, bu nedenle alt enerji seviyelerine düşer. Şekil 1.15' te Coulomb etkileşimlerinin Mn atomunun *eg* enerji seviyesi gösterimi verilmiştir.



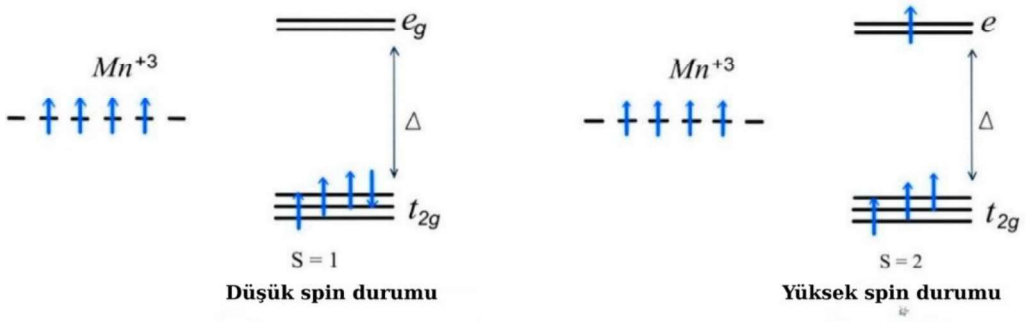
Şekil 1.15. *Mn atomunda e_g seviyelerinin Coulomb etkileşimleri sonucu ayrılması*

Şekil 1.16'da açıkça görüldüğü üzere, t_{2g} (dxy, dxz, dyz) orbitallerindeki elektronlar, Hund Yasası'na göre spinlerini paralel şekilde yerleştirirken, e_g (dx^2-y^2, dz^2) orbitalleri ise boş kalır. Bu özel düzenleme, manganit bileşiklerinin elektron dağılımındaki önemli bir dinamiği yansıtır ve bu yapı, manyetik ve elektronik özelliklerin şekillenmesinde kritik bir rol oynar.



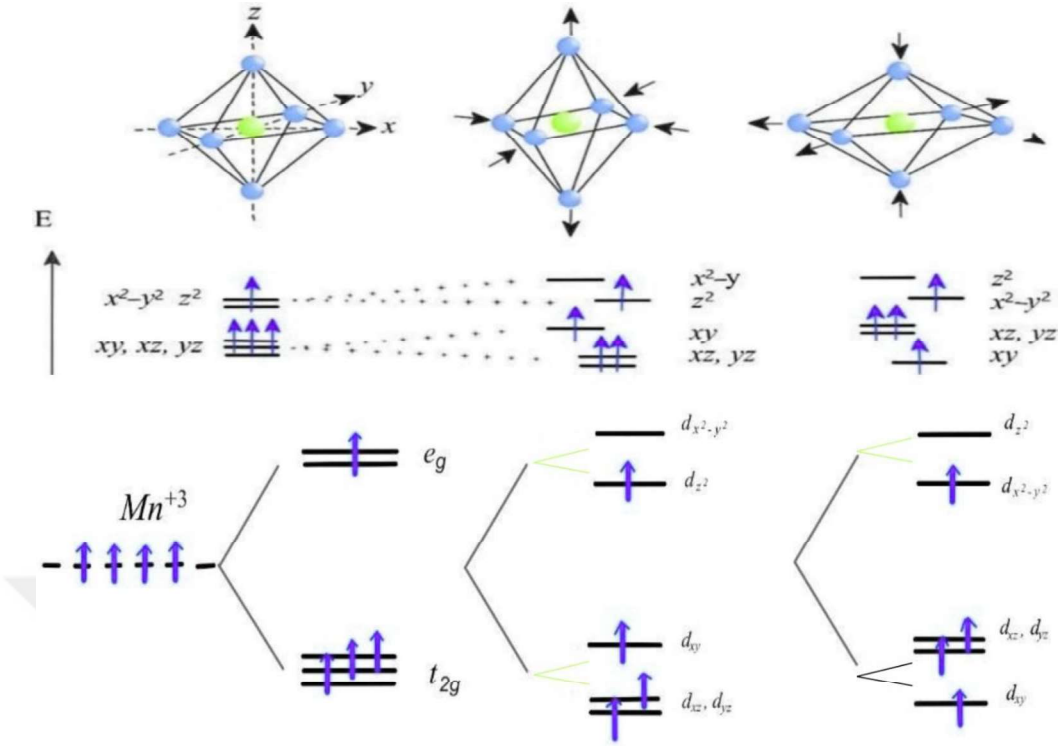
Şekil 1.16. *Mn^{4+} iyonunun d-orbitallerinin kristal alan nedeniyle ayrılması*

Mn^{3+} iyonunun elektron konfigürasyonu $3d^4 4s^0$ olarak ifade edilir. Bu durumda, son yörüngedeki dört elektronun üçü t_{2g} orbitallerine yerleşir ve bu durum sınırlı iletkenliğe yol açan yarı dolu bir bant oluşturur. Kalan dördüncü elektronun, e_g ve t_{2g} enerji seviyelerine yerleşme olasılıkları arasında seçim yapılması gerekir. Jahn-Teller teorisi, bu tür enerji seviyelerindeki dejenereliği, Mn^{3+} iyonlarının çevresindeki oktahedral kristal yapının simetrisini değiştirmesi sonucu ortadan kalktığını öne sürer.



Şekil 1.17. *Mn^{3+} iyonunda kristal alan yarılması ve yüksek/düşük spin durumları*

Düşük enerji seviyeli olan t2g spinlerinin (Şekil 1.17), genel davranışlarının aksine yüksek spin (YS) durumundaki eg enerji seviyesindeki elektronlar (t2g 3 eg 1), daha hareketli olma eğilimindedir. Bu elektronlar iletkenliğe katkıda bulunurlar. Buna ek olarak YS durumundakinden farklı bir dejenerasyon durumun daha vardır. Bu dejenerasyon Jahn-Teller (J-T) dejenerasyonu olarak bilinir ve eg enerji seviyesine yerleşecek bir elektronun (Şekil 1.18), dx^2-y^2 ve dz^2 orbitalleri arasında seçim yapması şeklinde ifade edilebilir [52-54].



Şekil 1.18. *MnO_6 oktahedral yapısında Jahn-Teller bozunmasının şematik gösterimi*

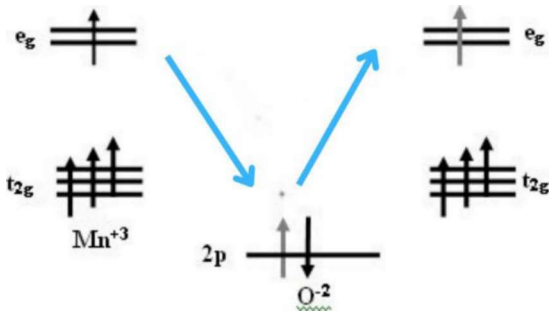
1.10.6. Manganit bileşiklerinin manyetik yapısı ve özellikleri

Perovskit manganit (PM) malzemeler, manyetik karakteristiklerini etkileyen girift etkileşim ağları içerir. Bu etkileşimler, Mn-O oktahedral yapısı ve bunların aralarındaki elektron hareketlerinden kaynaklanır. Manganit malzemelerinin manyetik özelliklerini açıklamak için, çiftli değiş-tokuş mekanizması önemli bir rol oynamaktadır. Bu fiziksel işleyiş, PM bileşiklerinin yapısal, manyetik ve elektriksel davranışını anlamak boyutunda büyük önem taşır.

1.10.6.1. Çiftli değiş tokuş (double exchange) etkileşimi

Karışık değerlikli perovskit manganit sistemlerde, katkı miktarının artırılmasıyla, başlangıçta antiferromanyetik özellik gösteren bileşiklerde, ferromanyetik faz oluşmaya başlar ve katkılama miktarı daha da artırıldığında, tekrar antiferromanyetik faz gözlemlenir. Bunun nedeni yapıya 2^+ veya 1^+ yüklü iyon katkılanması ile yapıda Mn^{3+} ile Mn^{4+} iyonlarının karışık halde ve birlikte bulunmasıyla elektron transferinin daha kolay hale gelmesi ve ferromanyetik doğanın güçlenmesidir. Ayrıca, bu yapılar manyetik özelliklerin yanı sıra, yalıtkan durumdan iletken duruma ve katkılamanın artmasıyla tekrar yalıtkan

duruma geçiş gösterir (Şekil 1.19). Zener [55] tarafından 1951'de ortaya atılan "Çift Yer Değiştirme Etkileşimi modeli" bu ilginç manyetik ve elektronik özellikleri açıklar.

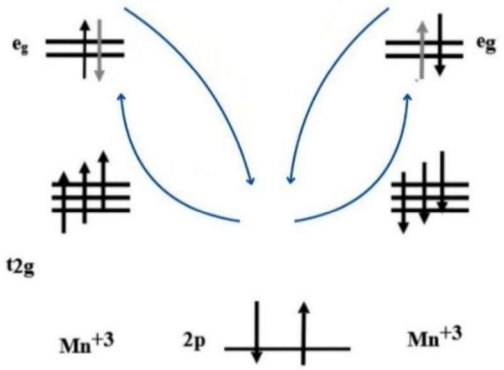


Şekil 1.19. *Mn^{3+} ile Mn^{4+} iyonları arasındaki çift yer değiştirme etkileşiminin diyagramı*

Biraz daha detaylandırmak gerekirse bu modelde, Mn^{4+} ile Mn^{3+} arasındaki etkileşim, oksijen atomlarının aracılığıyla gerçekleşir. Bu etkileşim, elektronların komşu Mn^{4+} iyonlarının boş e_g bandına geçmesi ile iletkenliği artırırken, aynı zamanda elektronların manyetik momentlerinin paralel şekilde düzenlenmesine de neden olur. Bu etkileşim, elektron transferi ve manyetik yer değiştirme etkileşiminin birleşimi olarak "Çift Yer Değiştirme Etkileşimi" olarak adlandırılır.

1.10.6.2. Süper yer değiştirme (super exchange) etkileşimi

Bu teori, perovskite manganitlerde gözlemlenen antiferromanyetik özellikleri açıklamak için geliştirilmiştir. Komşu Mn^{3+} veya Mn^{4+} iyonlarının birbirleriyle olan etkileşimlerini açıklar. Bu etkileşim, oksijen iyonları vasıtasıyla elektronların geçiş yapabilmesiyle gerçekleşir ve bu durum, sistemin anti-ferromanyetik özellikler göstermesine neden olur (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. *Mn^{3+}-Mn^{3+} iyonları arasındaki süper değişim etkileşiminin diyagramı*

Son yıllarda artan sayıda yürütülen çalışmalar, perovskit manganit bileşiklerin GMR ve MKE gösterdiklerini ortaya koymuştur. Ayrıca, bu malzemelerin düşük maliyeti ve kolay üretimi, onları bilimsel ve ticari açıdan önemli kılmaktadır. Bu malzemeler, manyeto-yapısal faz geçişleri ve entropi değişimleri sayesinde, özellikle manyetik soğutma teknolojilerinde de kullanılmaya başlanmıştır [56].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Manyetik soğutma teknolojilerinde perovskit manganitler ($Ln_{1-x}A_xMnO_3$, Ln = nadir toprak elementleri, A = alkali/alkalin metal) yukarıda da açıklandığı üzre önemli bir araştırma alanıdır. Bu bileşikler, kararlı kimyasal yapı, düşük manyetik alanda nispeten yüksek ΔS_M, katkılama ile T_C değerinin ayarlanabilmesi gibi önemli avantajlara sahip olup Mn bölgesine Ru yer değiştirmesi ile T_C değerinin ayarlanabilmesi veya olası yüksek ΔS_M değeri elde edilebilmesi açısından. $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ gibi Na katkılı ve Ru ile yer değiştirmiş sistemler ilgi çekici hale gelmiştir. Bu bölümde, $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ ile doğrudan ilişkili veya benzer bileşikler üzerine yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

Zhang vd. [57], yaptıkları çalışmada La ile Ca yer değiştirmesinin etkilerini araştırmışlar ve örneklerinde 13.5 kOe manyetik alan değişimi altında $La_{0.9-x}Ca_xPb_{0.1}MnO_3$ formülüne göre x= 0.3, 0.2 ve 0.1 için sırasıyla 2.55, 2.53 ve 3.72 J/kg değerlerinde manyetik entropi değişimi elde etmişlerdir. Bu değişimler 300 K civarında olduğundan oda sıcaklığı civarında AMR malzemelerinin elde edilmesi açısından anlamlı bulunmuştur.

Atanasov vd. [58] yaptıkları çalışmada katı-hal reaksiyon metodu ile ürettikleri hacimsel (bulk) ve sol-jel yöntemi ile ürettikleri nano boyutlu $Pr_{0.65-x}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ bileşiklerinin ($x \leq 0.35$) yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerine ilişkin araştırmalarını ortaya koymuşlardır. Hacimsel örneklerde Oksijen eksikliği nano boyutlu numunelerde ise fazlalığının olduğunu tespit etmişlerdir. Tüm örnekler için T_C değerini oda sıcaklığı civarında bulmuşlardır. Nd miktarının artması ile x = 0 da 295 K değerinden x = 0.35'e geldiğinde 255 K değerine düştüğünü ve tüm örneklerin 2. dereceden manyetik faz geçişi sergilediklerini bildirmişlerdir. En yüksek manyetik entropi değişiminin x = 0.25 örneği için 4 T manyetik alan değişimi altında 5,74 J $kg^{-1}K^{-1}$ olduğunu raporlamışlardır. Elde edilen sonuçların bu malzemeleri kuvvetli bir manyetik soğutucu aday malzeme haline getirdiğini ifade etmişlerdir.

Aliev ve Gamzatov [59] yaptıkları çalışmada $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ve $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganitlerde, 20 Hz'ye kadar frekanslarda ve 6,2 kOe genlikte alternatif manyetik alanlarda manyetokalorik etkinin doğrudan ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ve $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$'te alan frekansı %20, %55 ve %70'e ulaştığında MCE'nin azaldığını tüm incelenen Manganitler için keşfettiklerini ifade etmişlerdir. Alternatif manyetik alanın frekansına bağlı olarak soğutma gücünün değer tahminlerini yapmışlardır. İncelenen malzemeler arasında en büyük değerin, manyetik soğutma teknolojisinde kullanılması en umut verici olan $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ manganit için elde

edildiğini vurgulamışlardır. Sonuç olarak MCE'nin uygulanan manyetik alan değişim sıklığına bağlı olduğunu, manyetik alan değişim hızının artması ile T_C değerinin azaldığını ve bunların esas olarak manyeto-strüktürel etki ile açıklandığını ve malzemedeki çekirdeklenme süreci ile ilgili olduğunu ifade etmişlerdir.

BaO vd. [60] simetri perspektifinden polikristal $Bi_{0.3-x}La_xCa_{0.7}MnO_3$ (x = 0, 0.1, 0.2) seramiklerin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkilerini rapor etmişlerdir. Raman aktif modlarını ve karşılık gelen fononları, yük düzensizliğini ve yerel yapı bozulmasını tespit etmek için prob olarak kullanmışlardır. Ayrıca, La dopinginin neden olduğu Jahn-Teller bozulması ve valans pertürbasyonları ile büyük MCE açıklanmaktadır. Yapılan çalışmalar dopingli manganitlerdeki ortorombik ve rombohedral yapısal geçiş, karmaşık manyetik faz geçişi ile manyetik entropi arasında bir bağlantı olduğunu göstermiştir. Bu ilginç davranışları, orbital düzen ile yük düzeni arasındaki sıcaklığa bağlı rekabete bağlamışlardır. Sonuçları, gelecekteki manyetik soğutma uygulamaları için manganit sistemlerinin MCE'sini iyileştirmeye yönelik bir önemli bir yaklaşım sunmuştur.

Zhang vd. [61] bir dizi Eu^{3+} ikameli $La_{0.80-x}Eu_xNa_{0.20}MnO_3$ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) perovskit manganitleri sol-jel yöntemi ile sentemişlerdir. Eu^{3+} içeriğinin artmasıyla, A-bölgesi katyonlarının ortalama iyon yarıçapları $\langle r_A \rangle$ ve tolerans faktörü $\langle t \rangle$ değerlerinin azaldığını bulmuşlardır. Bu azalmayı da yapısal bozulmanın artmasına yönelik bir faktör olarak değerlendirmişlerdir. Bu bozulmanın, Mn^{3+}/Mn^{4+} oranına bağlı olarak çiftli değiş tokuş mekanizmasına olumsuz etki oluşturacağını ve böylelikle ferromanyetik etkileşimi zayıflatacağını iddia etmişlerdir. T_C'nin x = 0 için 333 K'den x = 0.20 için 151 K'ne düşüşü bu bozulma ile açıklamışlardır. Ayrıca, kafes bozulmasının yoğunlaşması ile, rombohedral R3c'den ortorombik Pnma kristal yapısına kademeli bir faz geçişin de gözleneceğini ifade etmişlerdir. x = 0.10 ve 0.15 olduğunda, R3c ve Pnma fazlarının bir arada bulunduğunu ve literatürde bildirilen kompozitlerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerine benzer özellikler gösterdiğini ifade etmişlerdir. Özellikle, $La_{0.65}Eu_{0.15}Na_{0.20}MnO_3$ örneğinde, iki ardışık manyetik geçiş süreci (243 ve 176 K'da) ve $|\Delta S_M|$-T eğrisindeki çift tepe noktası nedeniyle MCE-sıcaklık eğrisi geniş aralıklı bir MCE davranışı sergilediğini söylemişler ve kısa menzilli ferromanyetik Griffiths fazının oluşumunun da bu geniş aralıklı MCE eğrisinin oluşumuna katkıda bulunacağını eklemişlerdir.

Trabelsi vd. [62] Pechini yöntemi ile sentezlenen yarı katkılı $Sm_{0.5}Ca_{0.4}A_{0.1}MnO_3$ ($A=Na^+$, K^+) malzemelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik etki değerini araştırmışlardır. XRD piklerinin yarı maksimum genişliğinden hesaplanan kristalit boyutun

nanometre mertebesinde olduğunu raporladılar. SEM görüntülerinden, elementlerin tane sınırlarında önemli bir birikme olmaksızın homojen bir şekilde dağıldığını görmüşlerdir. Her iki örnek için de kararlı CO durumunun varlığını görmüşler; bununla birlikte, Sm/Ca yarı katkılı manganitin CO-AFM yalıtım durumunun kararsız hale geldiğini ve %10 gibi küçük bir K ikamesi ile FM-metalik durumu indüklediğini ifade etmişlerdir. K yer değiştirmesinin malzemenin soğutucu kapasitesini artırdığını bulmuşlardır. Böylece RCP'nin oldukça yüksek 55 J $kg^{-1}K^{-1}$ elde edildiğini ve bu bileşiğin düşük sıcaklık bölgesinde manyetik soğutma uygulamaları için daha kullanışlı hale geldiğini aktarmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Giriş

Bu tez çalışmasının deneysel bölümünde, araştırma kapsamında incelenen malzemelerin hazırlanma süreçleri ve bu süreçlerde tercih edilen üretim yöntemleri kapsamlı biçimde ele alınmaktadır. Numunelerin sentezi sırasında izlenen yöntemsel adımlar, her bir aşamanın bilimsel gerekçesiyle birlikte detaylı olarak sunulmuş; aynı zamanda elde edilen ürünlerin hedeflenen fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıyıp taşımadığının değerlendirilmesine olanak tanıyan analiz yöntemlerine de yer verilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan numuneler, katı-hal reaksiyonu ve sol-jel yöntemi olmak üzere iki farklı sentez tekniğiyle hazırlanmıştır. Bu yöntemler, özellikle seramik ve oksit esaslı malzemelerin homojen yapıda ve kontrollü şekilde üretilmesini sağladığından, araştırmanın hedefleri doğrultusunda uygun bulunmuştur. Katı-hal reaksiyonu, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ve toz halindeki öncül maddelerin difüzyon yoluyla reaksiyona girerek katı faz ürün oluşturmasını sağlayan klasik bir yöntemdir. Diğer yandan sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıkta kimyasal çözelti bazlı reaksiyonlar yoluyla daha homojen ve nano-boyutlu yapılar elde etmeye imkân tanıyan modern bir tekniktir. Her iki yöntemle de pelet formunda numuneler hazırlanarak ölçüme uygun fiziksel forma kavuşturulmuştur.

Numunelerin sentez sonrasında, hedeflenen yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklere sahip olup olmadığının değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir. Çünkü bu özelliklerin belirlenmesi, hem numunelerin araştırma kapsamındaki uygunluğunu teyit etmek hem de sonraki aşamalarda gerçekleştirilecek ölçümlerin güvenilirliğini sağlamak açısından gereklidir. Bu amaçla öncelikle numunelerin kristal yapısal özelliklerini analiz edebilmek için X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction, XRD) tekniği uygulanmıştır. Bu yöntem, kristal yapıdaki fazların belirlenmesi, kristal boyutu tahmini ve kristallik derecesinin değerlendirilmesi gibi parametreler hakkında bilgi sağlamaktadır.

Yapısal analizlerin bir diğer tamamlayıcı yöntemi olarak Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) kullanılmıştır. SEM görüntüleri aracılığıyla numunelerin yüzey morfolojisi, tane boyutu dağılımı, porozite yapısı ve mikro çatlaklar gibi mikroyapısal özellikler gözlemlenmiştir. Böylelikle her bir numunenin üretim sonrası morfolojik durumu ayrıntılı şekilde ortaya konmuş, gözlemlenen yapısal parametrelerin sentez yöntemiyle ilişkisi kurulmuştur.

Yapısal karakterizasyonun ardından numunelerin elektriksel ve manyetik davranışları da kapsamlı biçimde incelenmiştir. Manyetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla VSM cihazı

kullanılmıştır. Bu cihaz, 2 K ile 300 K arasında değişen sıcaklık aralığında çalışabilmekte olup, farklı sıcaklıklarda numunelerin mıknatıslanma davranışlarını gözlemlemeye imkân tanımaktadır. Bu sayede numunelerin manyetik faz geçiş sıcaklıkları, histerezis özellikleri ve manyetik alan karşısındaki tepkileri detaylı biçimde analiz edilmiştir.

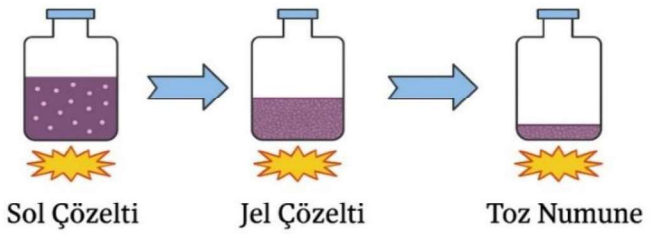
Ayrıca, numunelerin elektriksel iletkenlik ve direnç gibi özellikleri de benzer sıcaklık aralıklarında çalışan bir elektriksel ölçüm sistemi aracılığıyla değerlendirilmiştir. Bu ölçümler, özellikle sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimlerinin belirlenmesi ve manyetokalorik özelliklerle olan ilişkilerinin incelenmesi açısından önemlidir. Elde edilen veriler, yapısal karakterizasyon sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak analiz edilerek, sentez yöntemlerinin ve yapısal parametrelerin fiziksel özellikler üzerindeki etkisi bütüncül bir yaklaşımla değerlendirilmiştir.

3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri

Perovskite oksit malzemelerinin sentezlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın yöntemler, polikristal numunelerin üretimi için katı-hal sentez yöntemi ve bilyeli öğütme (ball milling) yöntemi iken, nanokristal numuneler için sol-jel sentez yöntemi tercih edilmektedir.

3.2.1. Sol-jel yöntemiyle numune hazırlama

Sol-jel yönteminde, kullanılan bileşiklerin çözelti formunda olması nedeniyle, elde edilen ürün oldukça homojen bir yapıya sahiptir. Bu durum, sol-jel yönteminde kimyasal maddelerin sıvı ortamda moleküler seviyede çözünmesi sonucu ortaya çıkar. Ancak, bu yöntemin uzun numune hazırlama süresi ve istenilen stokiyometrik oranlara ulaşmanın zorluğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Şekil 3.1. de Sol-jel yönteminin şematik gösterimi ve işlem basamakları verilmektedir.



Şekil 3.1. *Sol-jel yönteminin şematik gösterimi*

Sol-jel yöntemi için başlangıç bileşenleri olarak nitratlı ve asetatlı bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler, belirli stokiyometrik oranlarda tartılarak, uygun çözücülerle (örneğin etilen glikol) karıştırılır ve 2-10 saat boyunca çözünmeleri sağlanır. Bu aşamada, çözelti 333°K ile 393°K arasında bir sıcaklıkta ısıtılarak viskoz hale getirilir.

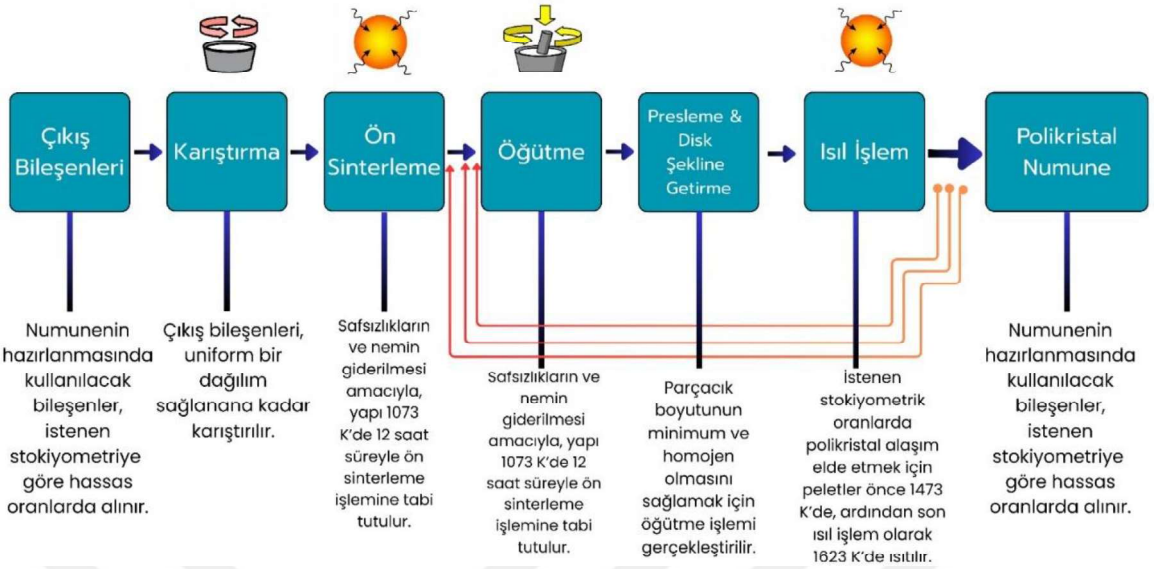
Bu viskoz yapı, sol-jel yönteminin "Sol" aşamasını oluşturur ve bileşiklerin homojen şekilde çözündüğü bir yapıya sahip olur. Ardından, çözelti 363 K ile 423 K arasında buharlaşmaya izin verilerek ısıtılır ve oda sıcaklığına soğutulur. Bu aşama, "Jel" kısmını oluşturur. Son adımda, jel yapı, kullanılan bileşenlere ve çözücülere bağlı olarak, 523°K ile 773°K arasında ısıl işleme tabi tutulur. Bu işlemle birlikte, yapıdaki safsızlıklar (nitrat, asetat, amonyak ve su) buharlaştırılarak toz numune elde edilir. Perovskite yapının oluşumunu sağlamak ve iyi bir kristalleşme elde edebilmek için, elde edilen toz numuneler pelet formuna getirilip 1273°K'de 24 saat ısıl işleme tabi tutulur.

3.2.2. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlama

Katı-hal reaksiyon yöntemi, perovskite oksit malzemelerinin hazırlanmasında en geleneksel yöntemlerden biridir. Bu yöntem, iyonik difüzyon ile tek fazlı bir malzeme elde etmek için uygun bir yol sunar. Bu yöntemin uygulanabilmesi için, kullanılan ham maddelerin partikül boyutlarının difüzyon uzunluğundan daha küçük olması gereklidir.

$$(2Dt)^{\frac{1}{2}} \geq L \tag{3.1}$$

Burada $(2Dt)^{1/2}$ difüzyon uzunluğunu, D reaksiyon sıcaklığına ve malzemelere bağlı difüzyon sabitini, t reaksiyon süresini ve L ise parçacık boyutunu belirtmektedir. İyonik difüzyon genellikle yavaş bir işlem olduğundan, katı-hal reaksiyon yönteminde yüksek sıcaklıklar ve uzun ısıtma süreleri gerekmektedir [63,64].



Şekil 3.2. *Katı hal reaksiyonuna dayalı malzeme hazırlama diyagramı*

Polikristal manganit malzemelerinin üretiminde katı-hal reaksiyon yönteminin malzeme hazırlama diyagramı Şekil 3.2'de sunulmuştur. Bu yöntem, belirli stokiyometrik miktarlardaki oksit bileşiklerinin karıştırılması, öğütülmesi ve yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmasıyla gerçekleşir. Yüksek sıcaklık, malzemenin safsızlıklarını ortadan kaldırarak homojen bir yapı oluşturulmasını ve doğru fazın oluşmasını sağlar. Ayrıca, tanecik boyutlarının küçültülmesi amacıyla uzun süreli öğütme işlemleri uygulanır.

Çalışmada üretilen perovskite manganit bileşenleri, belirli stokiyometrik oranlarda karıştırılmış ve ince toz haline getirebilmek için agat havanda öğütülmüştür. Öğütülen karışım, daha sonra kalsinasyon işlemine alınır. Bu adımda, karışıma karışmış olabilecek yabancı maddeler, nem, uçucu bileşikler ve kararsız fazlar ısı yardımıyla sistemden uzaklaştırılır. Kalsinasyon işlemi, belirli sıcaklıklarda ve sürelerde kontrollü atmosfer koşullarında gerçekleştirilir. Genellikle seramik potalar içerisinde yapılan bu işlemde, kullanılan pota materyalinin bileşime herhangi bir katkı yapmaması, yani tepkimeye girmemesi büyük önem taşır. Kalsinasyondan çıkan tozlar, faz oluşumunun daha homojen gerçekleşmesi amacıyla tekrar öğütülür; bu işlem literatürde ara öğütme olarak tanımlanır ve gerektiğinde birden fazla kez uygulanabilir. Sonrasında, bu tozlar presleme işlemine tabi tutulur. Bu basamakta, yüksek basınç altında (genellikle 4-6 ton) sıkıştırılarak silindirik ya da disk şeklinde tabletler oluşturulur. Presleme hem numuneye mekanik bütünlük kazandırır hem de sinterleme sırasında tane sınırlarında yeterli bağ oluşumunu destekler. Hazırlanan tabletler, son olarak sinterleme adı verilen yüksek sıcaklıklı tavlama işlemine alınır. Bu

aşamada, atomlar arası bağların güçlendirilmesi, kristalin yapının gelişmesi ve süperiletken fazın tam anlamıyla oluşması hedeflenir. Sinterleme genellikle oksijen atmosferinde gerçekleştirilir. Numune, oda sıcaklığından hedef sıcaklığa kadar kontrollü şekilde ısıtılır, belirli bir süre bu sıcaklıkta bekletilir ve ardından yine kontrollü bir hızla soğutularak oda sıcaklığına getirilir. Yavaş soğutma, kristal yapıdaki iç gerilmelerin ve olası çatlakların önlenmesinde kritik rol oynar. Sonuç olarak, katı-hal yöntemiyle yapılan sentezlerde; öğütme kalitesi, ara ısıl işlem sayısı, presleme basıncı, tavlama sıcaklığı, sinterleme süresi ve soğutma hızı gibi parametreler numunenin faz saflığı ve kristal yapısı özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, her adımda maksimum özen gösterilmesi gereklidir [65-67]

3.3. Malzemelerin Karakteristik Ölçüm Teknikleri

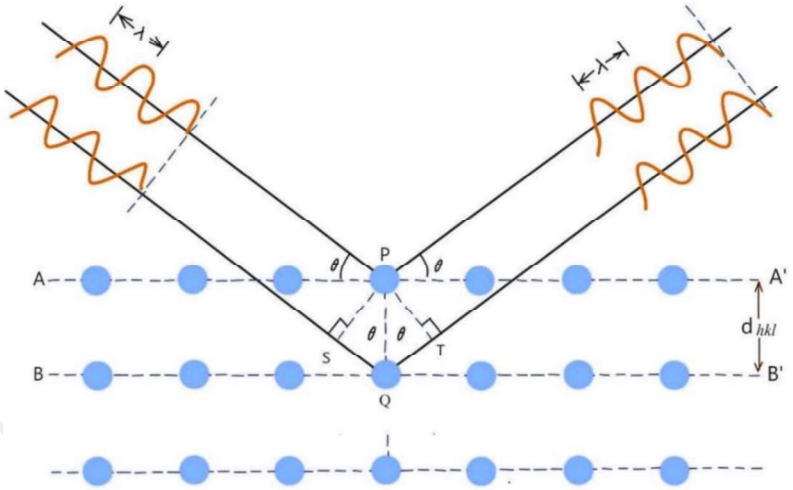
3.3.1. X-ışınları kırınım analizi

X-ışınları kırınım (XRD) yöntemi, bileşiklerin kristal yapılarını ve örgü parametrelerini belirlemek amacıyla kullanılan etkili bir tekniktir. Bu yöntem, her kristal fazın kendine özgü atomik dizilime sahip olması ve bu dizilimlerin X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansıması sonucunda karakteristik kırınım desenleri oluşturması ilkesine dayanır. Her kristal faz için elde edilen kırınım deseni benzersizdir ve bu desen, söz konusu kristalin kimliğini belirlemede kullanılır. Bu nedenle, XRD, kristal yapının belirlenmesinde yaygın ve güvenilir bir analiz yöntemidir.

XRD tekniği, malzeme üzerinde herhangi bir zarar vermeksizin, çok küçük miktarlarda ölçüm yapma imkânı sunar. Ayrıca bu ölçüm, malzemenin türüne bakılmaksızın (sıvı, toz, kristal ya da ince film) uygulanabilir. Bu özelliği sayesinde, XRD, üretilen malzemelerin kristal yapıları, kristal simetrileri, kristalleşme durumları, tane boyutları, örgü parametreleri, birim hücre hacmi, malzeme içerisindeki safsızlıklar ve ikincil fazların tespiti gibi çeşitli özellikler hakkında ayrıntılı bilgi sağlar.

X-ışınları kırınım desenlerini elde etmek için, Bragg kırınım koşulunun sağlanması gerekmektedir. Bragg kırınımı, kristalin paralel düzlemlerden oluştuğu ve gelen X-ışınlarının bu düzlemlerden yansıyarak bir etkileşim deseni oluşturduğu fikrine dayanır. Birçok örgü düzlemi bulunduğundan, bu düzlemlerden yansıyan X-ışınları arasında faz farkları meydana gelir. Yapıcı girişimin gerçekleşmesi için, yansıyan X-ışınlarının yol farklarının ve dalga boylarının (λ) tam katları olması gerekir. Bragg kırınım yasasının geçerli

olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ koşulunun sağlanması gerekir. Bu kurallar doğrultusunda, n. mertebeden λ dalga boyuna sahip bir X-ışınının kırınımı Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. *X-ışını kırınımı*

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan, Cu-Kα X-ışını kaynağına sahip PANalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). XRD cihazı yüksek çözünürlükte tarama yapabilecek ve gonyometre tarama hızı 0.0001°/dak ve 70°/ dakikadır. Ölçümler, 20° ile 90° arasındaki 2θ açılarında yapılmıştır.

Şekil 3.4. *X-Işını kırınımı cihazı (XRD)*

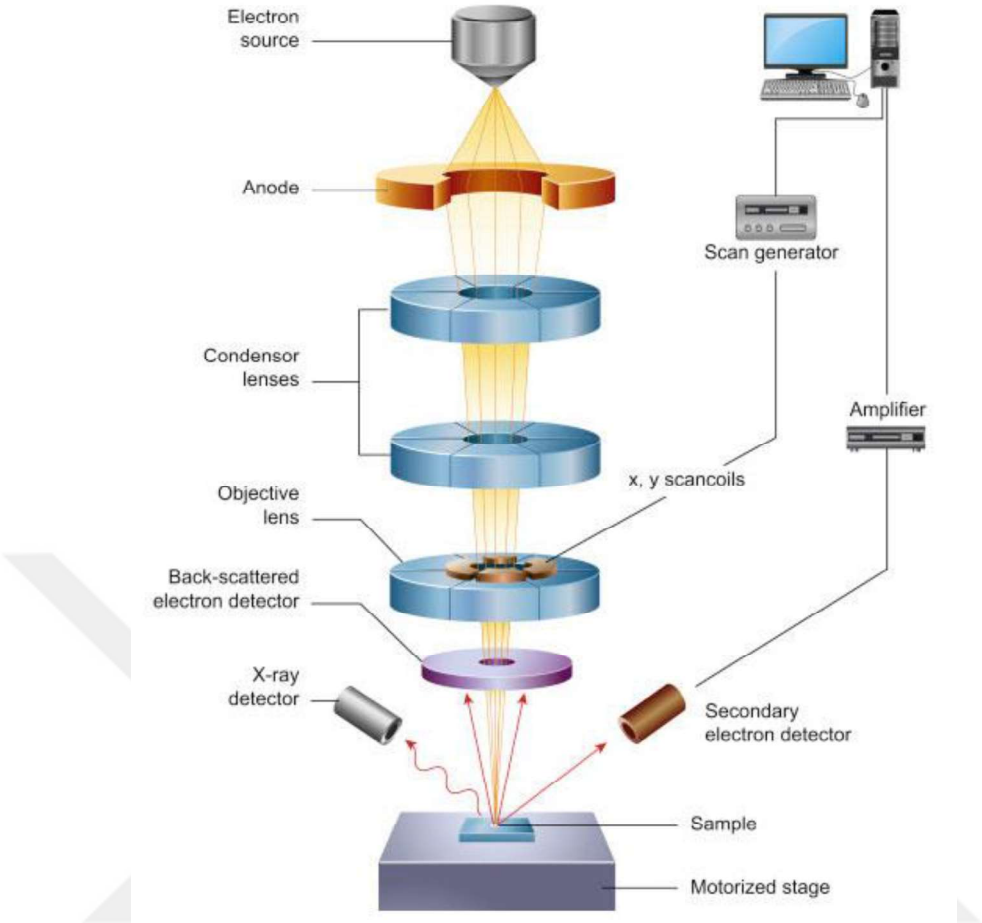
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), bir elektron demeti kullanarak örnek yüzeyini tarayarak yüksek çözünürlüklü görüntüler elde eden bir mikroskop türüdür. SEM, optik mikroskoplarla mümkün olamayacak kadar küçük yüzey yapılarının detaylı bir şekilde incelenmesini sağlar. Ayrıca, SEM, daha derin odaklanma kapasitesine sahip görüntüler sunarak, pürüzlü yüzeylere sahip örneklerin 3D görüntülerinin elde edilmesini mümkün kılar. SEM, katı örneklerin yüzeyinde, yüksek enerjili bir elektron ışını kullanarak farklı sinyaller üretir. Elektron-örnek etkileşimleri sonucu elde edilen sinyaller, malzemenin dış yapısı, kimyasal bileşimi, kristal yapısı ve malzemenin bileşimindeki uyum hakkında bilgi sağlar.

Genel olarak, SEM verileri, örneğin yüzeyindeki seçilen bir alanda toplanır ve bu veriler üzerinden örneğin uzamsal değişimlerini yansıtan iki boyutlu bir görüntü oluşturulur. SEM ile yaklaşık 1 cm ile 5 μm arasında değişen örnekler taranarak görüntülenebilir.

SEM cihazındaki hızlandırılmış elektronlar yüksek kinetik enerji taşır. Bu elektronlar, örnekle etkileşime girdiklerinde, çeşitli sinyaller yayarlar. Bu sinyaller arasında ikincil elektronlar (SEM görüntülerini oluşturan), geri saçılan elektronlar (kristal yapı ve yönelim belirleme amacıyla kullanılır), fotonlar (element analizi ve X-ışınları için) ve görünür ışık (katodolüminesans) yer alır. İkincil elektronlar, örneklerin morfolojik ve topografik özelliklerini görmek için kullanılırken, geri saçılan elektronlar ise bileşim farklarını belirlemek için faydalıdır. X-ışınları, uyarıcı elektronların örneğin atomlarındaki elektronlarla elastik olmayan çarpışmaları sonucunda üretilir. Uyarılan elektronlar düşük enerji seviyelerine dönerken, sabit dalga boylarına sahip X-ışınları yayarlar. Her elementin karakteristik X-ışınları, elektron ışını tarafından "uyarılan" malzemede üretilir.

SEM analizi, "tahribatsız" olarak kabul edilir, çünkü elektron etkileşimleri örneğin hacminde kayba yol açmaz, bu nedenle örnekler tekrar tekrar analiz edilebilir. Bir SEM cihazının temel bileşenleri elektron kaynağı, elektron lensleri, örnek evresi sinyaller için dedektörler, ekran/veri çıkış cihazlarıdır. SEM cihazlarının çalışması için Manyetik ve elektriksel alanlardan arındırılmış bir ortam, Güç kaynağı, Vakum sistemi, Soğutma sistemi ve Titreşimsiz zemine gereksinim duyulur.



Şekil 3.5. *Taramalı elektron mikroskobu görüntü analizi süreci gösterimi*

SEM cihazlarının çoğu, ikincil elektron dedektörü gibi en az bir dedektöre sahip olup, bazı cihazlar daha fazla dedektöre de sahip olabilir. Cihazın özel yetenekleri, sahip olduğu dedektörlere göre değişiklik gösterir.

Şekil 3.5'de gösterilen şematik diyagramda, SEM cihazının üst kısmına yerleştirilen bir elektron tabancası ile üretilen elektron demeti kullanılmaktadır. Bu tabanca, genellikle tungsten gibi metalik filamentlere sahip olup, yüksek hızda hızlandırılan elektronları oluşturmak için kullanılır. Elektron demeti, önceden odaklanmış elektromanyetik lenslerden geçerek malzeme yüzeyine yönlendirilir.

Elektron demeti, malzeme yüzeyiyle etkileşime girdiğinde (elastik ve elastik olmayan çarpışmalar dahil), malzeme yüzeyinden saçılan ışınlar özel bir dedektör aracılığıyla toplanarak görüntü oluşturur. SEM cihazlarında, genellikle 1 eV ile 30 KeV arasında enerjiye sahip elektronlar kullanılır.

Bu çalışmada, Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI marka Quanta 650 Field Emission model SEM cihazı ile bileşiklerin SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.6). Ayrıca, hedeflenen bileşik ile üretilen bileşiğin kimyasal kompozisyonlarını karşılaştırmak ve olası safsızlıklar ile ikincil fazları tespit etmek amacıyla enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri yapılmıştır.

Şekil 3.6. *Quanta 650 Field Emission SEM cihazı*

3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX), SEM ile birlikte kullanılan bir mikroanaliz yöntemidir. Bu teknik, örneği bombalayan elektron ışını ile yayılan X-ışınlarını tespit ederek, örneğin bileşenlerini belirlemeyi amaçlar.

SEM'in elektron ışını, örneğin yüzeyindeki atomlarla etkileşime girdiğinde, atomlardan elektronlar serbest kalır. Bu serbestleşen elektron boşluğu, daha yüksek enerjiye sahip elektronlar tarafından doldurulur ve aradaki enerji farkını dengelemek amacıyla bir X-ışını yayımlanır. Yayılan X-ışının enerjisi, ilgili elementin karakteristik bir özelliğidir. EDX, bu X-ışınlarının enerjilerine karşılık gelen pikleri gösteren spektrumlar üretir, bu da örneğin elementel bileşiminin belirlenmesine olanak tanır.

EDS X-ışını dedektörü, yayılan X-ışınlarının enerjileri ile orantılı olarak bunların göreceli yoğunluklarını ölçer. X-ışınları dedektöre çarptığında, bu çarpma enerjisiyle orantılı bir yük atımı oluşur. Bu sinyal, çok kanallı analizöre iletilir ve burada voltajla sıralanır. Ölçülen voltaj, her bir X-ışını olayı için enerji seviyesini belirler ve bu veriler bilgisayara

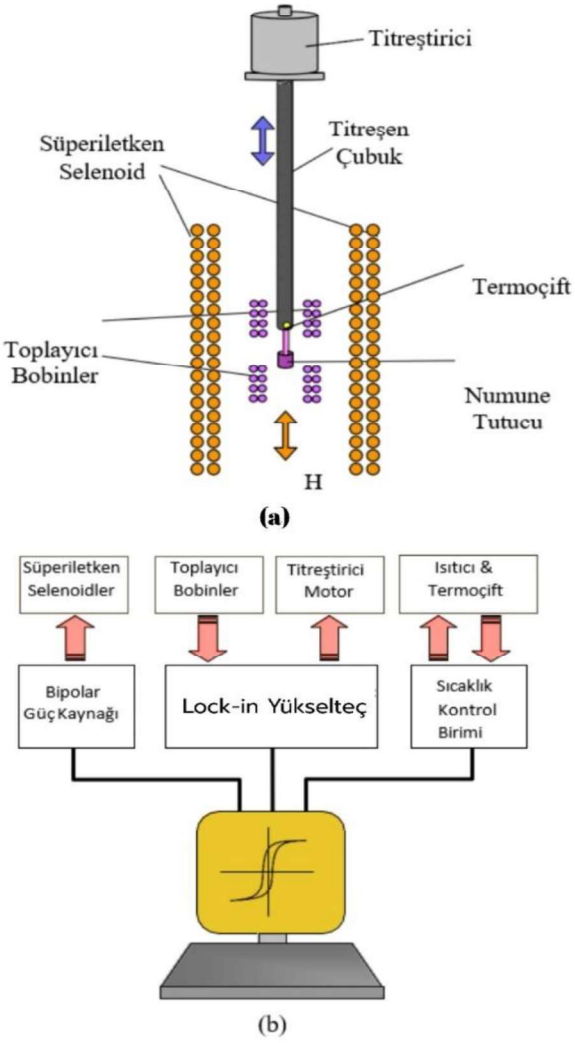
aktarılır. Elde edilen X-ışını enerjisi spektrumu, örneğin elementel bileşiminin tespit edilmesinde kullanılır.

3.3.4. Titreşimli numune manyetometresi (VSM)

Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM), manyetik alan ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisiyle manyetik malzemelerdeki manyetik momentlerin incelenmesini sağlayan hassas bir cihazdır. Bu cihaz, Faraday İndüksiyon Yasası'na dayanarak, titreşimli bir bileşen ile manyetik alanın değişimi sonucu bir bobinde elektriksel alan oluşumunu ölçer. İlk kez 1959 yılında Simon Foner [68] tarafından Lincoln laboratuvarlarında geliştirilmiştir.

VSM cihazında, örnek düzgün bir manyetik alan içine yerleştirildiğinde, örnekte bir mıknatıslanma oluşur. Titreşimli bileşen sinüzoidal hareketle titreşim yapacak şekilde tasarlanmıştır. Bu titreşim sırasında, örneğin mıknatıslanması zamanla değişir ve bu değişiklikler, sinyallerde analiz edilir. Sinyaldeki bu değişiklikler, genellikle manyetik alan H'ye karşı mıknatıslanma M'nin grafiksel bir gösterimi olarak histerezis döngüsüyle bilgisayara aktarılır.

Titreşimli numune manyetometresi, su soğutmalı elektromıknatıs, güç kaynağı, titreşim uyarıcısı, örnek tutucu, sensör bobinleri, yükselteç, kontrol gövdesi, kilitli yükselteç, ölçüm sayacı ve bilgisayar arayüzü gibi bileşenlerden oluşur. Şekil 3.7'de bu cihazın şematik görüntüsü sunulmaktadır.



Şekil 3.7. *VSM sistemi ve ölçüm mekanizmasının şematik gösterimi*

Bu çalışmada kullanılan titreşimli numune manyetometresi, Şekil 3.8'de gösterilen Quantum Design marka PPMS DynaCool-9 model cihazıdır. Bu sistem, donanımda herhangi bir değişiklik yapmadan, 1.85 K ile 400 K arasındaki sıcaklık aralığında ve belirli açılarda ölçüm yapılmasına olanak tanır. Düşük alan gürültüsü, ölçümlerde yüksek doygunluklu manyetik alanların uygulanmasına imkân verir. Bu özellik, düşük mıknatıslık giderici örnekler ve katmanlı yapıların analizini mümkün kılar. Ayrıca, sistem ± 9T'ye kadar maksimum manyetik alan sağlama kapasitesine sahiptir.

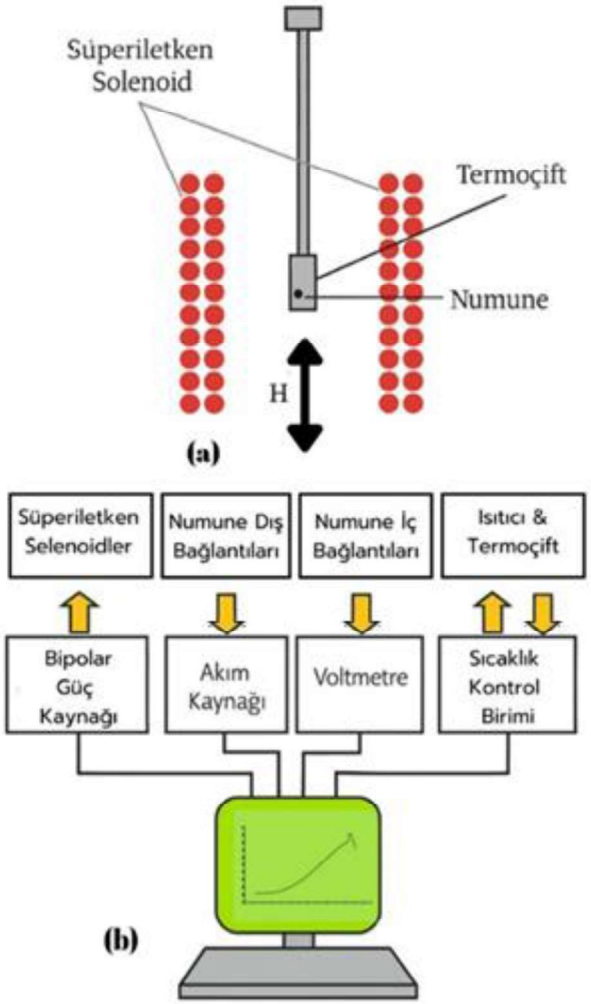
Şekil 3.8. *Titreşimli numune manyetometresi (VSM)*

3.3.5. Düşük sıcaklıkta elektriksel direnç ölçüm sistemi

Numunelerin elektriksel özelliklerini belirlemek için, 2-300 K sıcaklık aralığında çalışan ve vakum ortamında işlev gören bir fiziksel özellikler ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numunelere, pelet formunda dört kontak yöntemiyle gümüş boya ile bağlantı yapılmış ve cihaz sistemine yerleştirilmiştir. Ayrıca, sistem, ±7 Tesla'lık manyetik alan altında direnç-sıcaklık ve sabit sıcaklıkta manyetodirenç-manyetik alan ölçümleri yapma kapasitesine sahiptir. Dört kontak yönteminde, dış kontaklara akım uygulanırken, iç kontaklarda oluşan potansiyel fark ölçülür. Direnç değeri, Ohm yasasına göre şu şekilde hesaplanır:

$$R = \frac{1}{T}\sum_{i-1}^{T}\frac{V_i}{|\dot{I}|} \tag{3.2}$$

En doğru direnç değerinin belirlenmesi için ölçüm, T kadar tekrarlanmalıdır. Şekil 3.9'da fiziksel özellikler ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. Vakum ortamında, süperiletken selonoid içine yerleştirilen numunenin direnç değeri, sıcaklık ve manyetik alanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir [69].

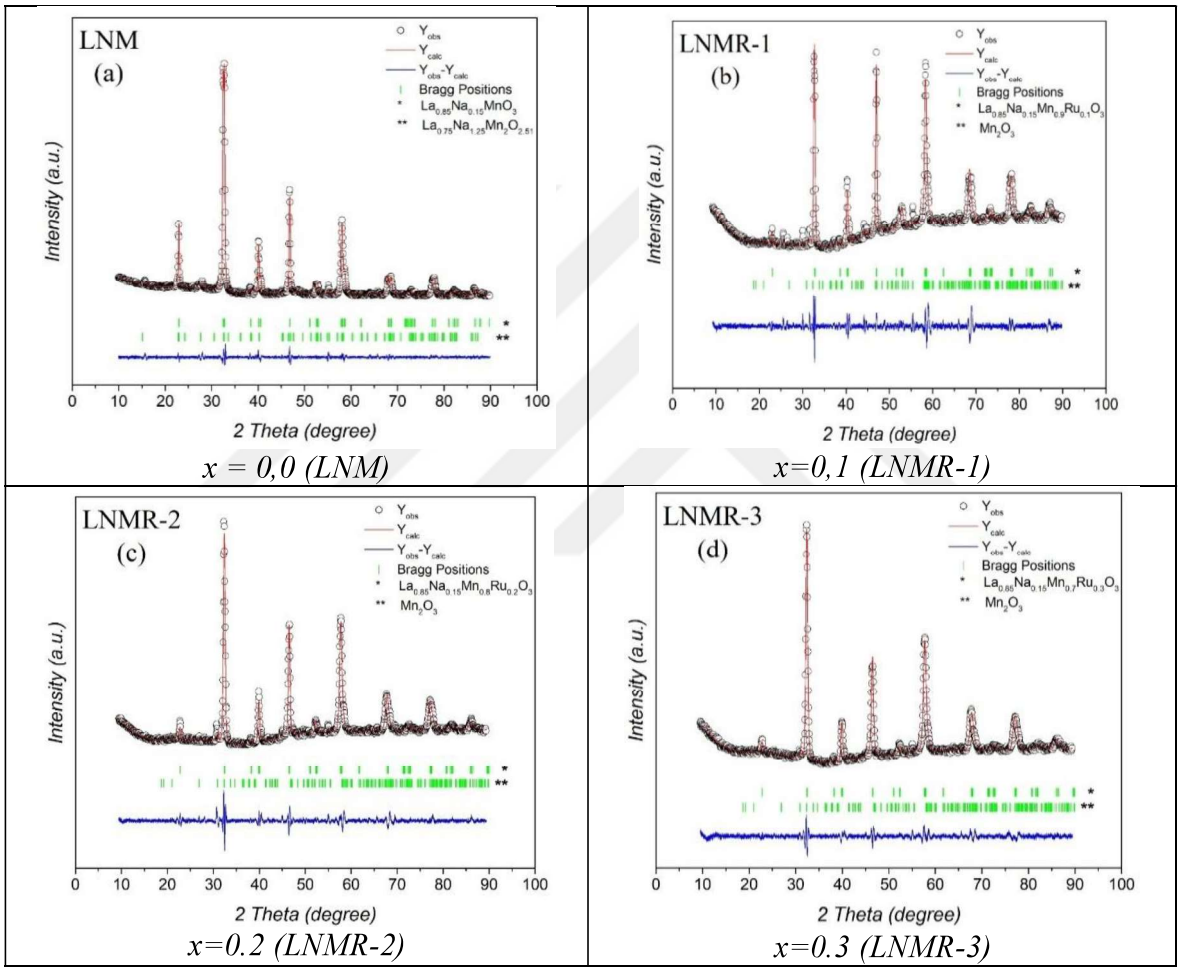


Şekil 3.9. *Elektriksel direnç ölçüm düzeneğinin şematik gösterimi*

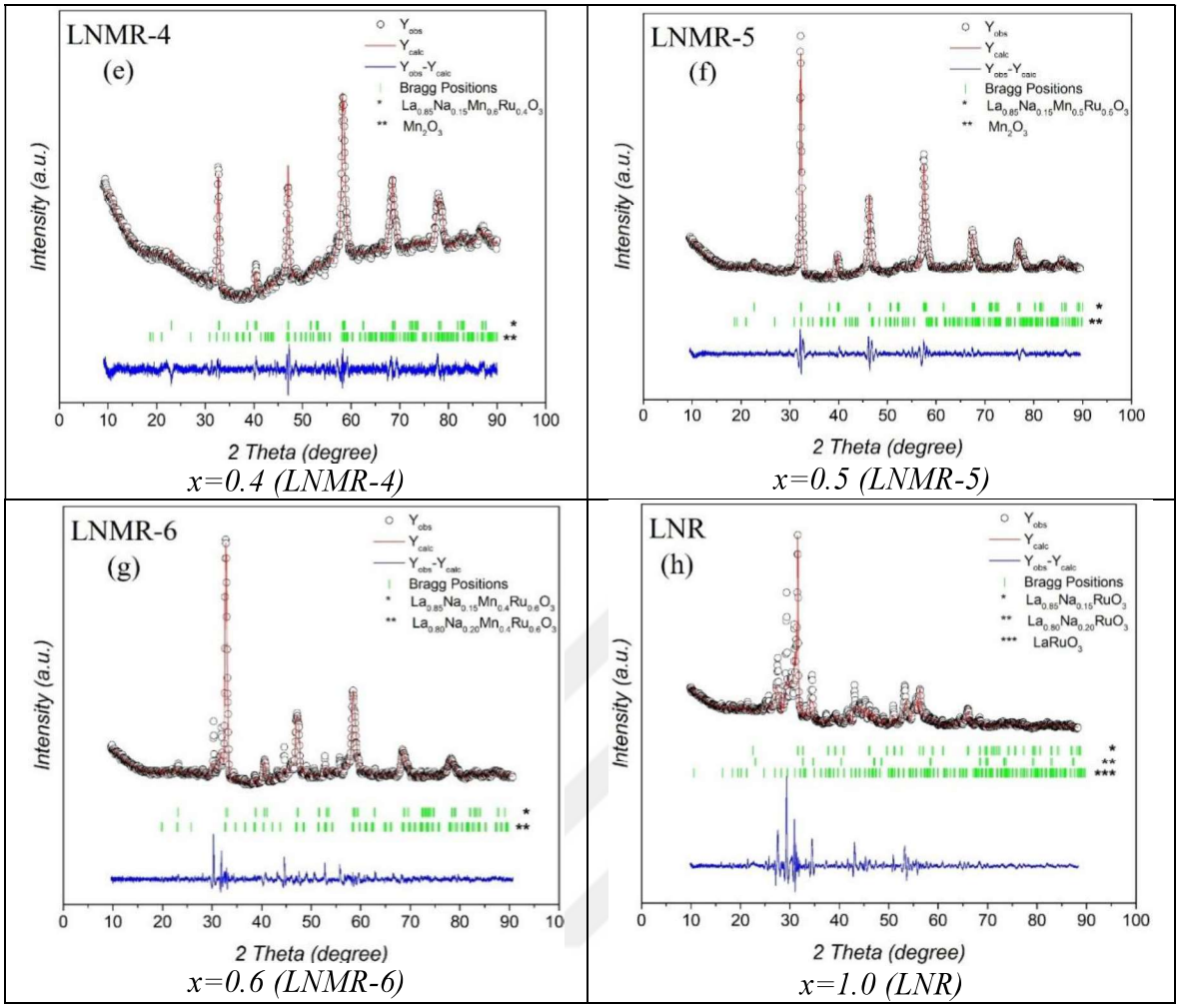
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. X Işınları Kırınım Desenleri Analizi

Örneklerin kristal yapılarının analizleri oda sıcaklığında 2θ = 10-90° aralığında alınan X ışınları kırınımı (XRD) ölçümü ile yapılmıştır. Elde edilen XRD verileri Rietveld Analiz yöntemi ile analiz edilmiş olup ortaya çıkan XRD kırınım desenleri Şekil 4.1 a-h ile verilmiştir.



Şekil 4.1. *$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ numunelerine ait XRD kırınım desenleri*



Şekil 4.1. (Devamı) *$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ numunelerine ait XRD kırınım desenleri*

Şekil 4.1(a–h)'de verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde, LNM örneğinin ana kristal yapısının ortorombik olduğu; Ru ile Mn arasında gerçekleşen yer değişiminin x = 0.2'ye kadar kristal yapıda büyük bir değişime yol açmadığı, ancak safsızlık fazlarının ortaya çıktığı ve artan Ru miktarıyla bu safsızlıkların belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, yüksek oranlarda Ru katkılandığında Ru iyonlarının kristal yapıya girmek yerine safsızlık fazları oluşturduğunu göstermektedir. Elde edilen kristal yapı parametreleri Tablo 4.1'de sunulmuştur. A ve B bölgelerinin ortalama iyon yarıçapları Ru–Mn yer değişimiyle önemli ölçüde etkilenmiştir. Bu çalışmada B bölgesindeki yer değişimi, yalnızca ortalama iyon yarıçapını değil, bağ uzunluğu ve bağ açısını da değiştirmiştir. Tablo 1'de bileşiklerin kristal yapısındaki bozulma düzeyi açıkça görülmektedir.

Tablo 4.1. *$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0,0–0,6) numunelerinin Rietveld arıtımıyla elde edilen temel kristal parametreleri ve χ^2 değerleri*

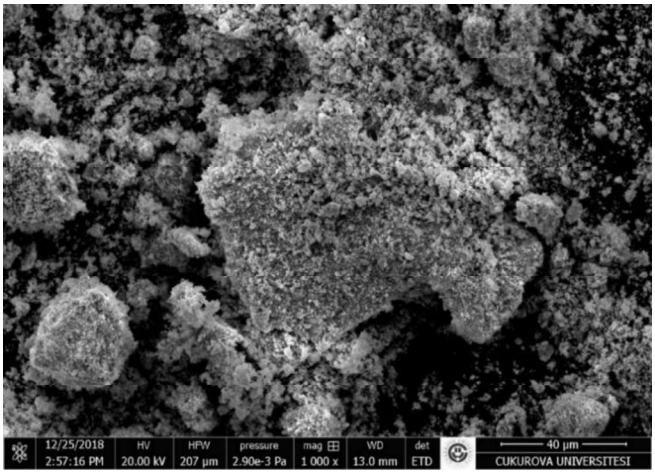
Yapısal Parametreler	Bileşikler						
	LNM	**LNMR-1**	**LNMR-2**	**LNMR-3**	**LNMR-4**	**LNMR-5**	**LNMR-6**
a (Å)	5.51225	5.45969	5.5161	5.51907	5.45341	5.557	5.46367
b (Å)	5.51225	5.45969	5.5161	5.51907	5.45341	5.557	5.46367
c (Å)	13.3505	13.4431	13.5673	13.5627	13.4524	13.515	13.1961
V ($Å^3$)	351.306326	347.02922	357.510092	357.773874	346.470877	361.432758	341.149802
Kristal Yapı	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Uzay Grubu	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$
t_f	0.922298	0.921524	0.920751	0.919980	0.919210	0.918442	0.917674
$\langle r_A \rangle$ (Å)	1.163	1.163	1.163	1.163	1.163	1.163	1.163
$\langle$B-O-B$\rangle$ (°)	167.523	175.0906	174.255	173.7842	175.0818	170.7264	166.662
$\langle d_{B-O} \rangle$ (Å)	1.96154	1.94143	1.96368	1.966	1.94042	1.98828	1.98
D (nm)	20.9	20.3	18.8	14.5	12.4	11.7	28.6
σ^2 ($Å^2$)	5.1E-05	5.1E-05	5.1E-05	5.1E-05	5.1E-05	5.1E-05	5.1E-05
W	0.094044	0.097989	0.094125	0.093717	0.098167	0.089930	0.090933
χ^2	2.06	4.95	4.16	2.52	2.2	4.43	6.43

Ortalama iyon yarıçapındaki değişiklik Goldschmidt faktörünü de etkiler ve yapısal açıdan değişimi gösterir. Bu önemli parametre aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

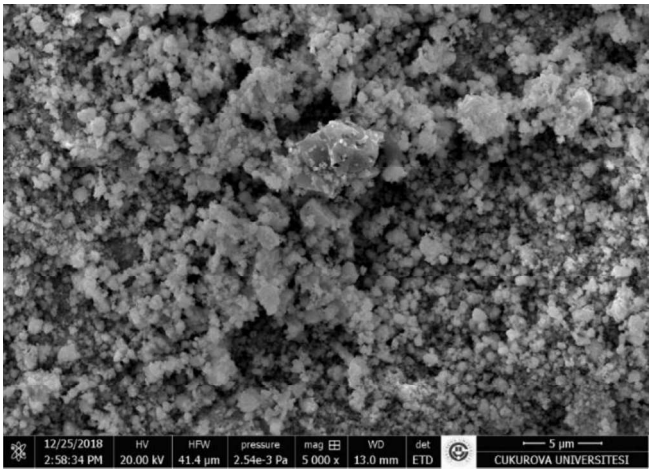
$$t_G = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_{Mn} \rangle + r_O)} = 1 \qquad (4.1)$$

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Sonuçları

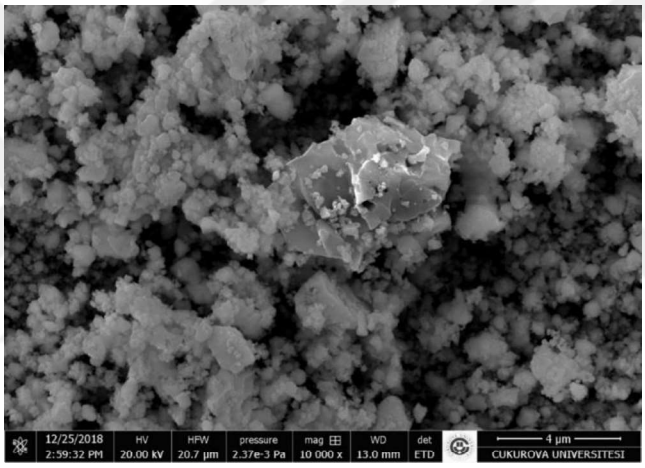
Üretilen örneklerin SEM fotoğrafları 1k, 5k, 10k, 20k ve 40k büyütmelerde alınmış ve aşağıda Şekil 4.2-4.36 ile verilmiştir.



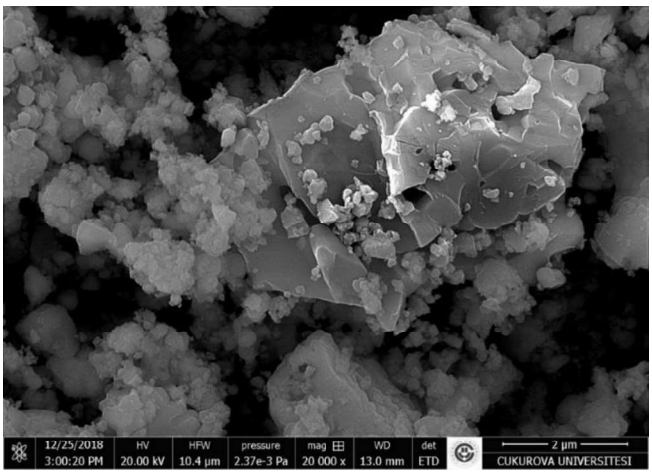
Şekil 4.2. *LNM numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



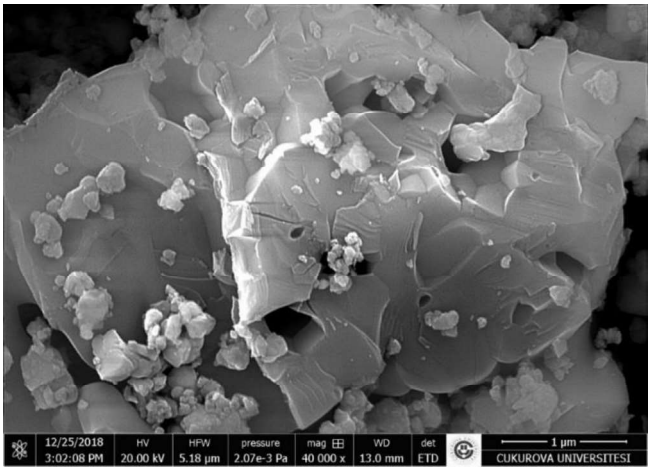
Şekil 4.3. *LNM numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



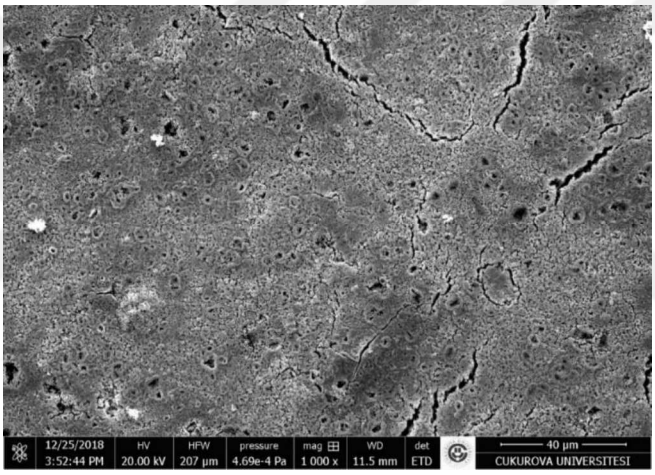
Şekil 4.4. *LNM numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



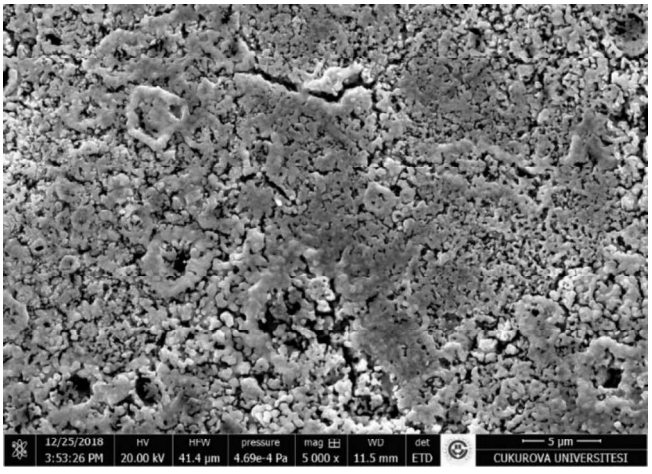
Şekil 4.5. *LNM numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



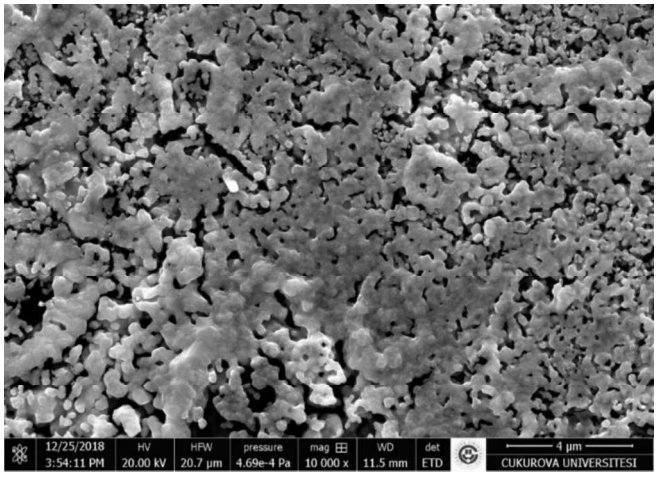
Şekil 4.6. *LNM numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



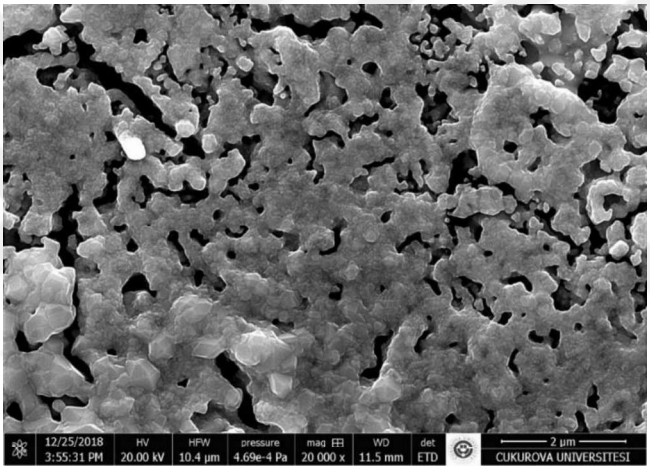
Şekil 4.7. *LNMR-1 numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



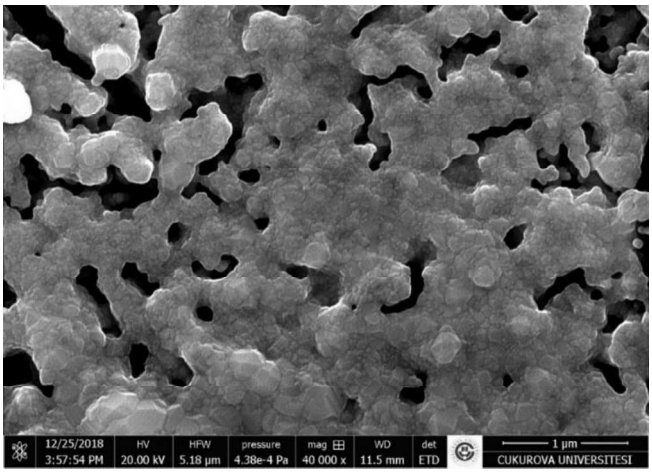
Şekil 4.8. *LNMR-1 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



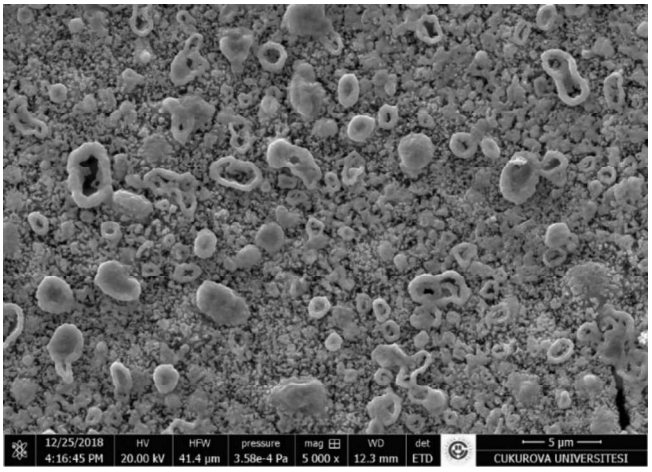
Şekil 4.9. *LNMR-1 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



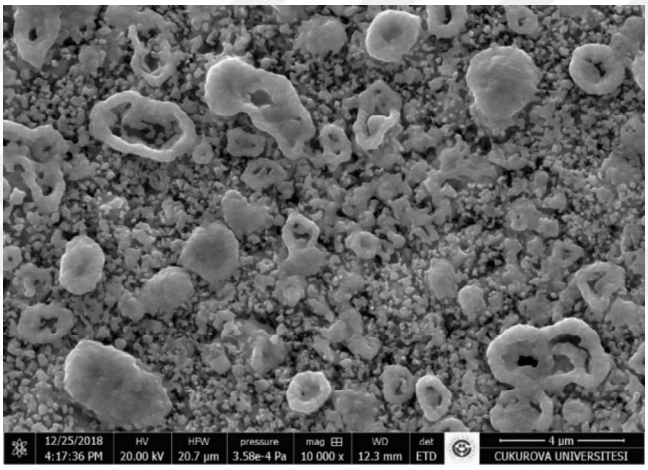
Şekil 4.10. *LNMR-1 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



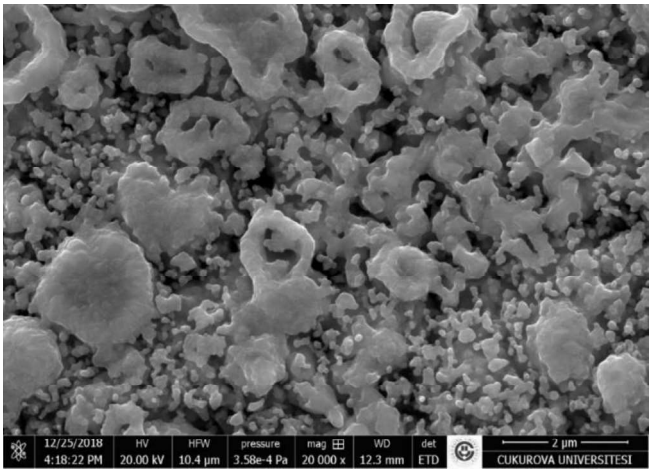
Şekil 4.11. *LNMR-1 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



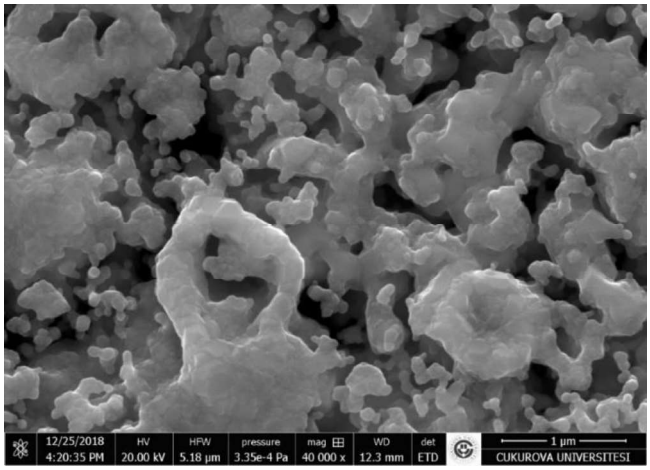
Şekil 4.12. *LNMR-2 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



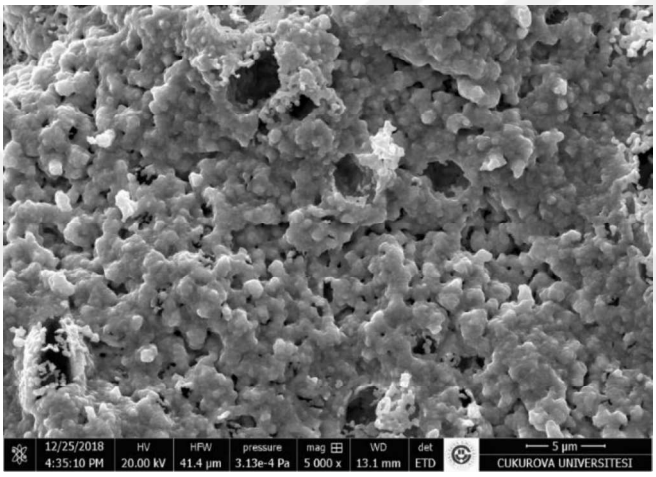
Şekil 4.13. *LNMR-2 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



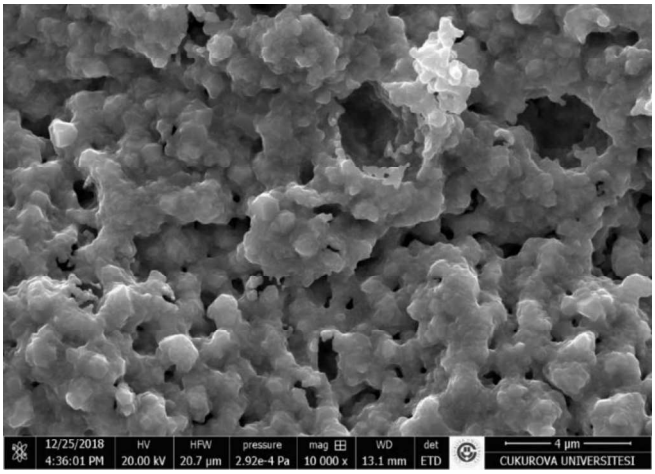
Şekil 4.14. *LNMR-2 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



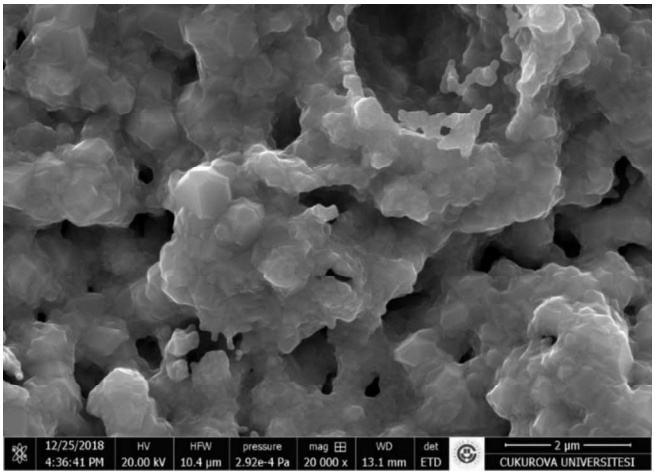
Şekil 4.15. *LNMR-2 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



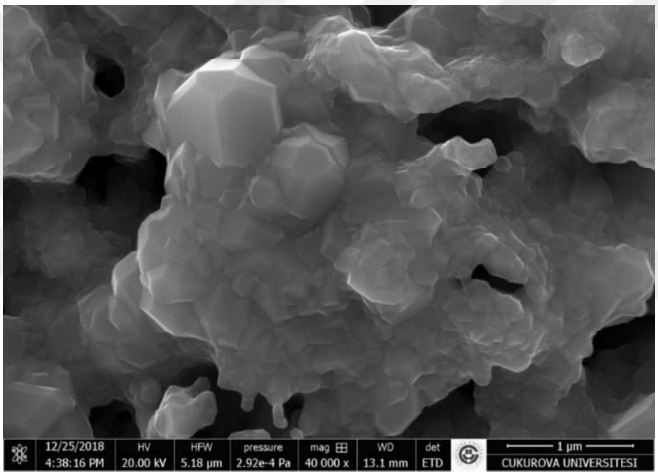
Şekil 4.16. *LNMR-3 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



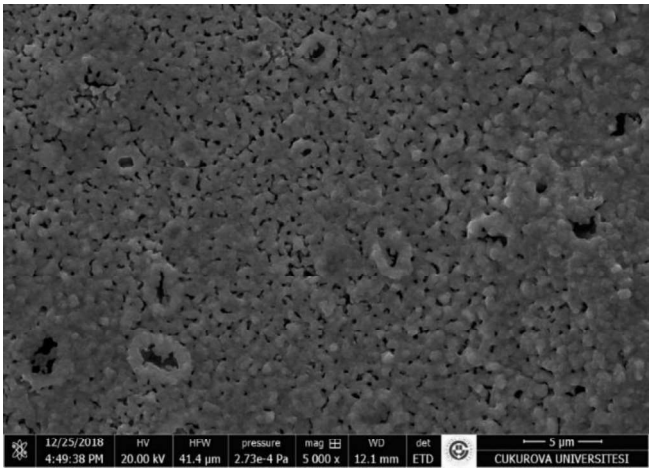
Şekil 4.17. *LNMR-3 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



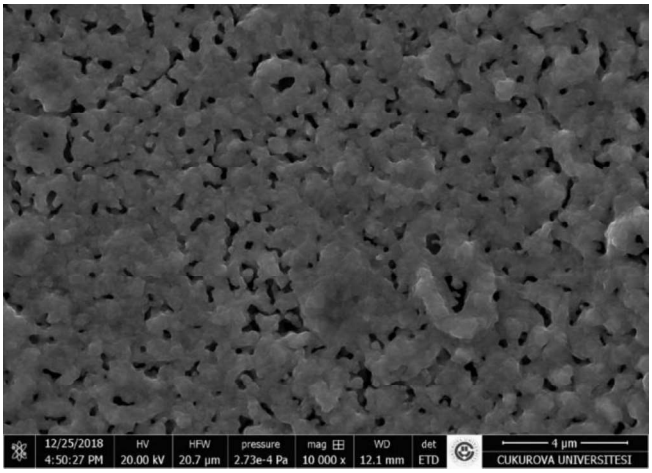
Şekil 4.18. *LNMR-3 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



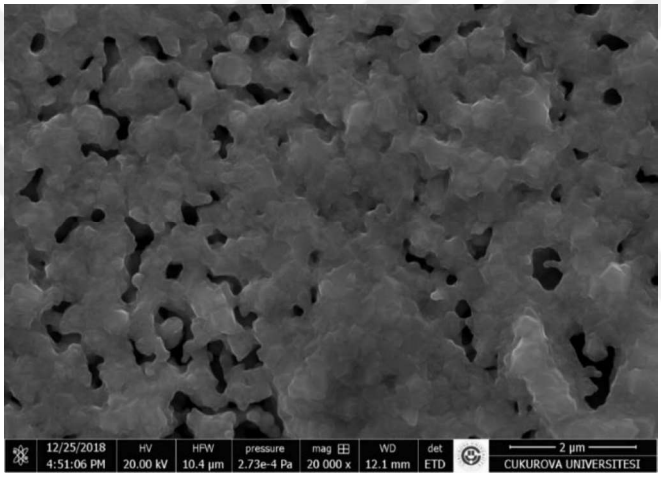
Şekil 4.19. *LNMR-3 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



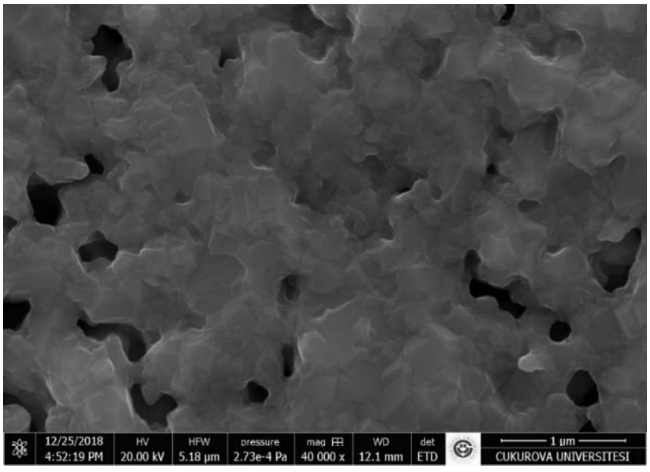
Şekil 4.20. *LNMR-4 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



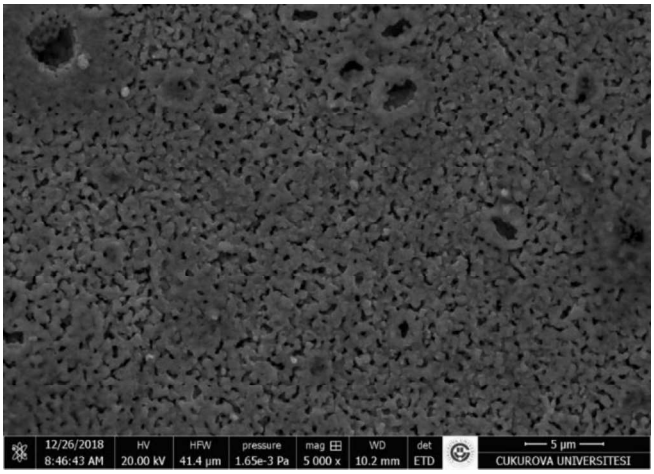
Şekil 4.21. *LNMR-4 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



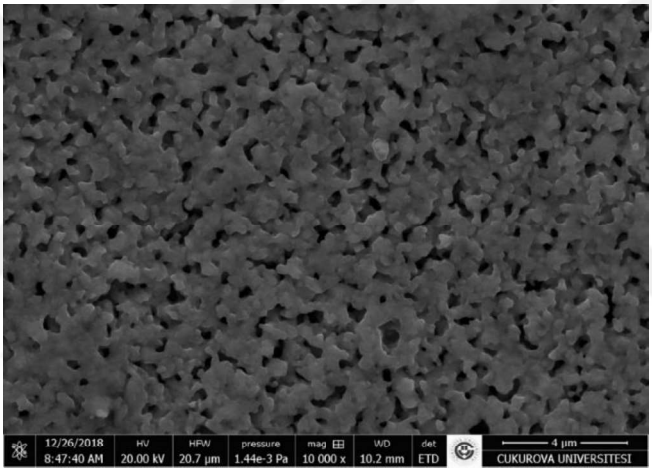
Şekil 4.22. *LNMR-4 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



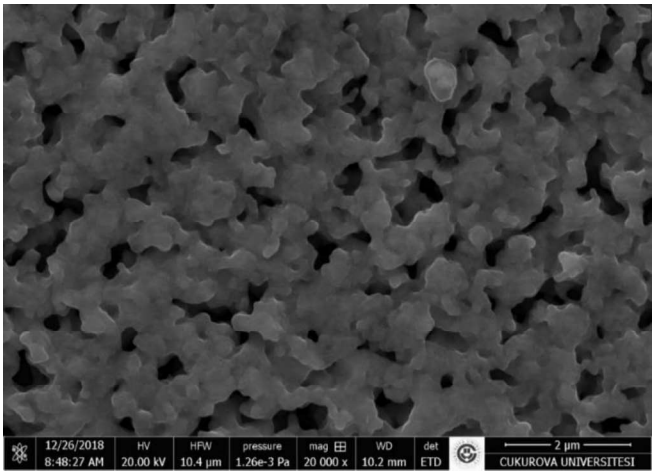
Şekil 4.23. *LNMR-4 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



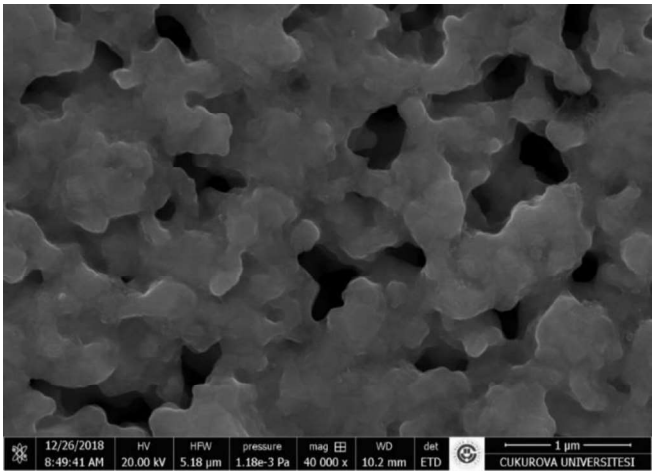
Şekil 4.24. *LNMR-5 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



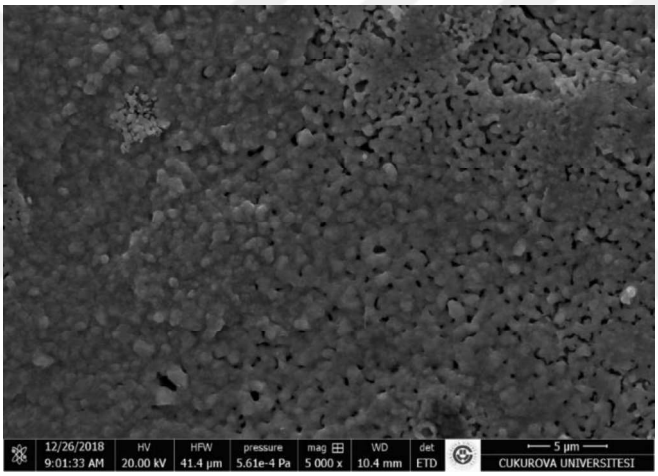
Şekil 4.25. *LNMR-5 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



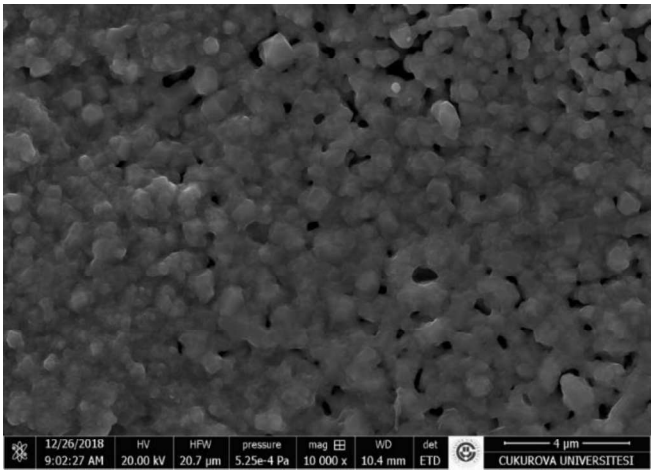
Şekil 4.26. *LNMR-5 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



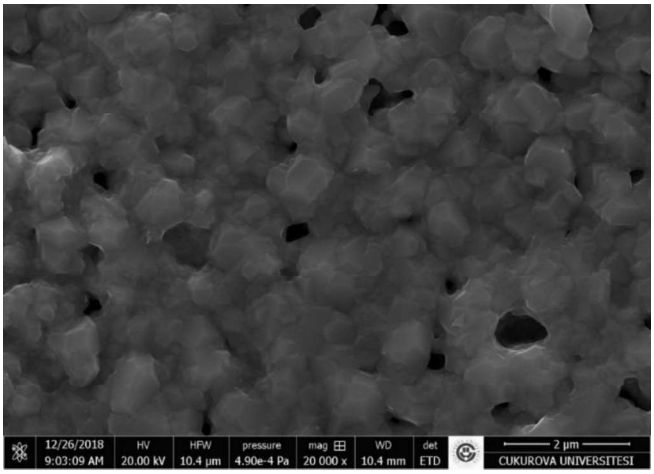
Şekil 4.27. *LNMR-5 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



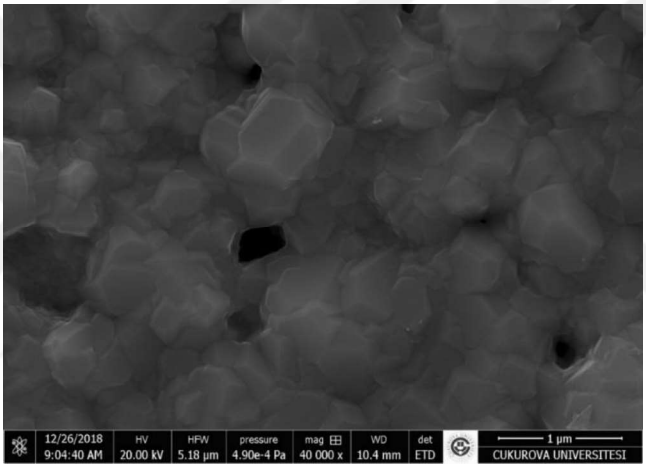
Şekil 4.28. *LNMR-6 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



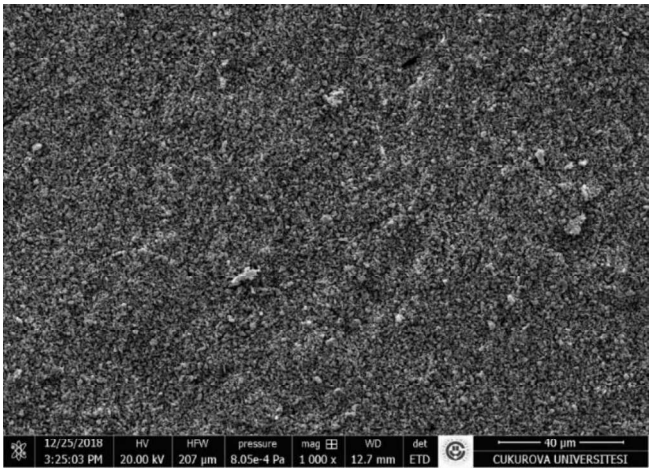
Şekil 4.29. *LNMR-6 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



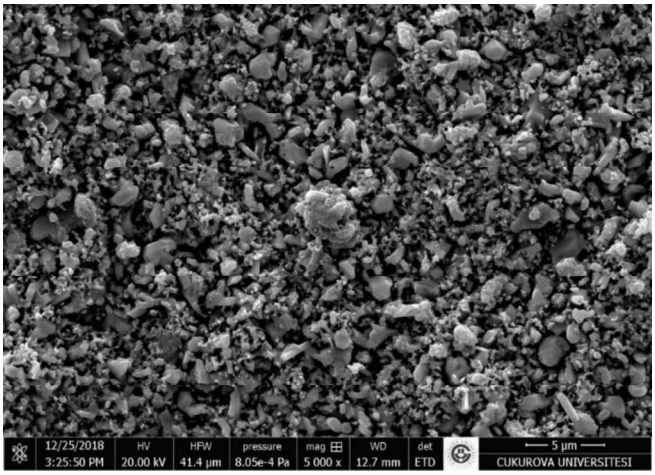
Şekil 4.30. *LNMR-6 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



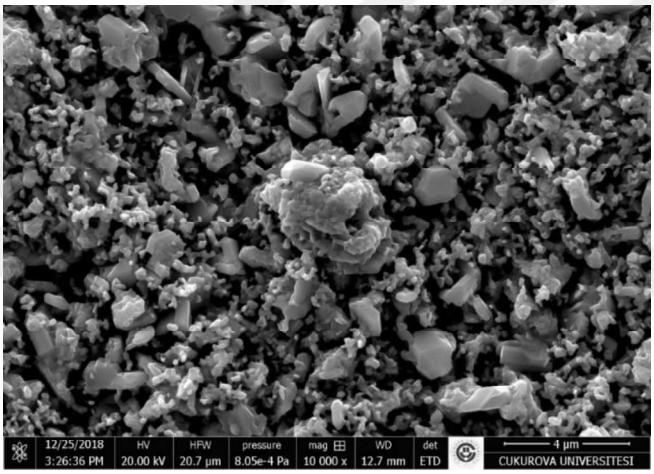
Şekil 4.31. *LNMR-6 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



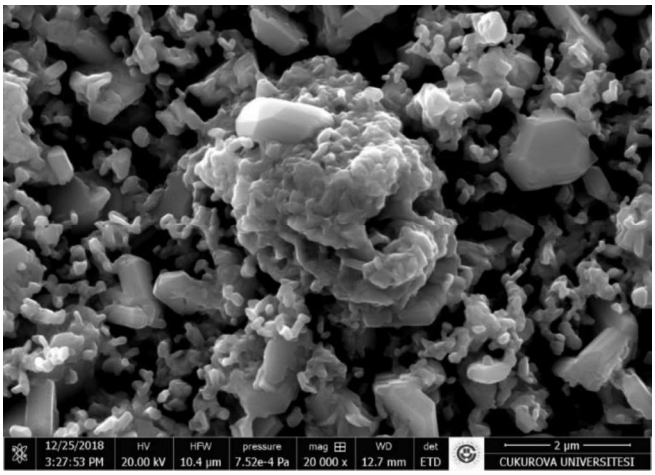
Şekil 4.32. *LNR numunesine ait 1000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



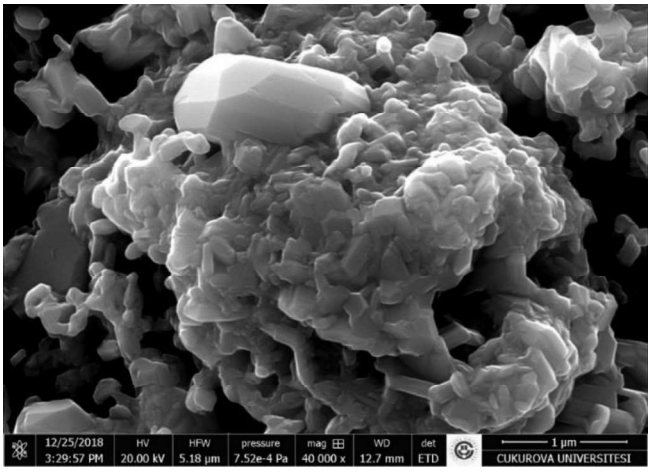
Şekil 4.33. *LNR numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



Şekil 4.34. *LNR numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*



Şekil 4.35. *LNR numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*

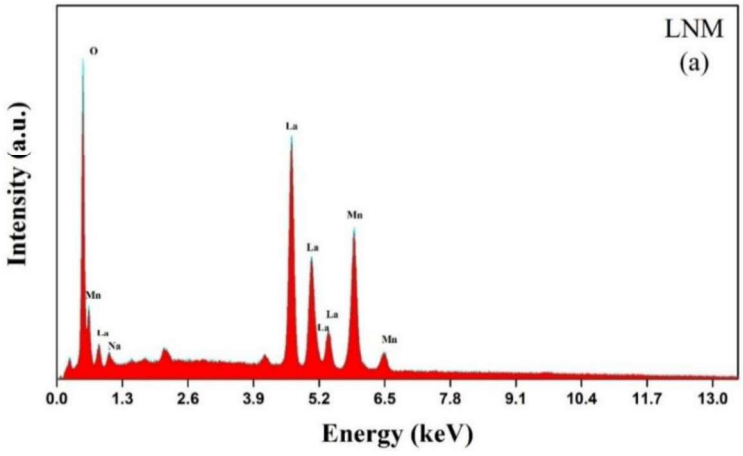


Şekil 4.36. *LNR numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı*

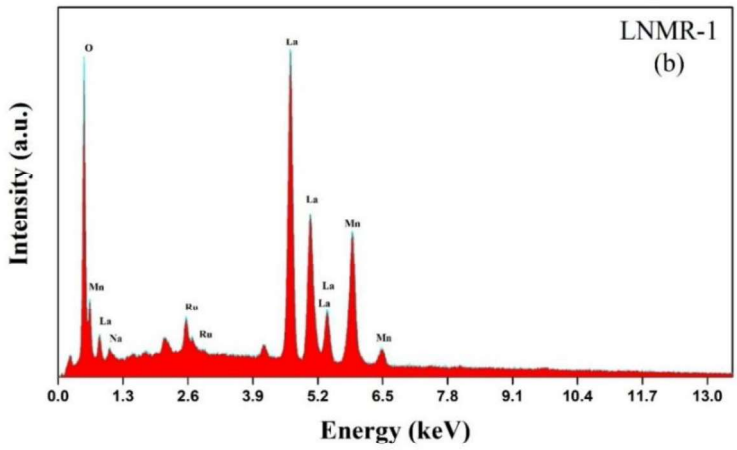
Görsel 4.1-4.35 ile verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde katkısız örnekte taneciklerin homojen olmayan biçimde oluştuğu görülmekle beraber Ru yer değiştirmesinin ardından homojenliğin arttığı ve küçük eriyik bölgelerin de bulunduğu öbeksi yapıların oluştuğu görülmüştür. Yapıya Ru kazandırılması ile farklı poligonik şekillerde taneciklerin oluştuğu, rastgele yönelen bu taneciklerin farklı büyüklüklerde oldukları tespit edilmiştir.

4.3. Enerji Dağınımlı X-Işını Spektrumu Analizleri

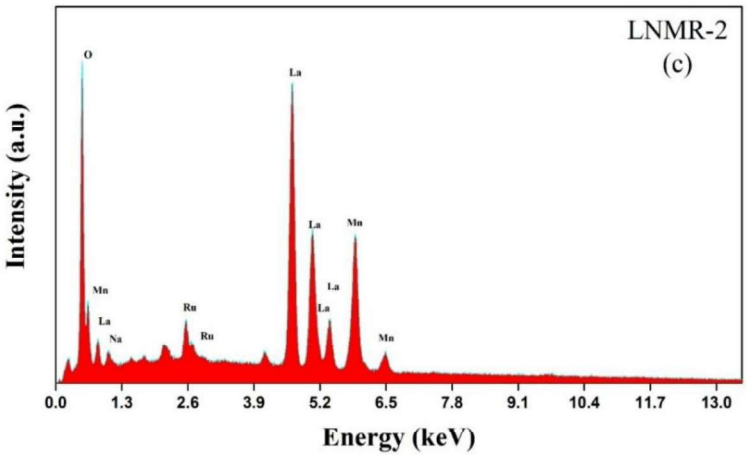
Bileşiklerin elementel analizleri enerji Dağınımlı X ışını spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş olup elde edilen spektrumlar Şekil 4.37-4.44 ile verilmiştir.



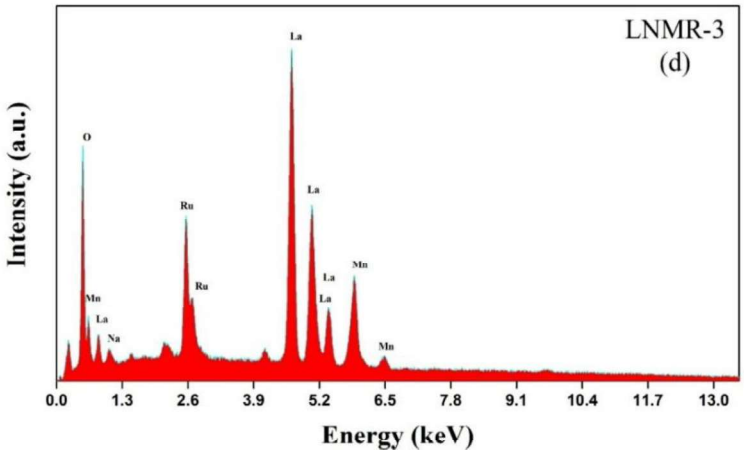
Şekil 4.37. *LNM numunesine ait EDS spektrumu*



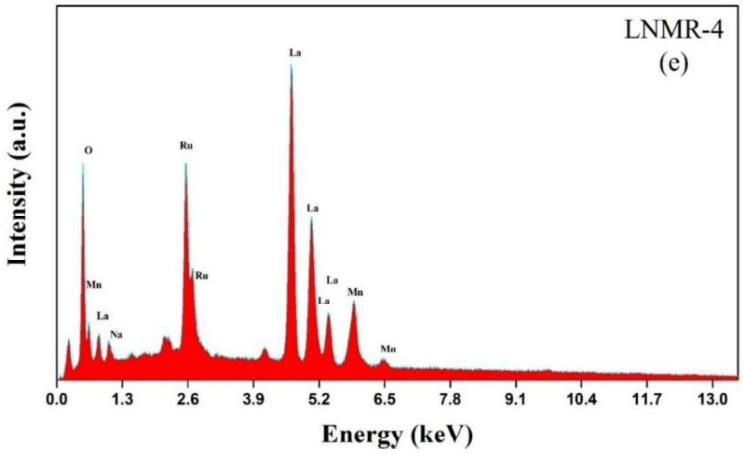
Şekil 4.38. *LNMR-1 numunesine ait EDS spektrumu*



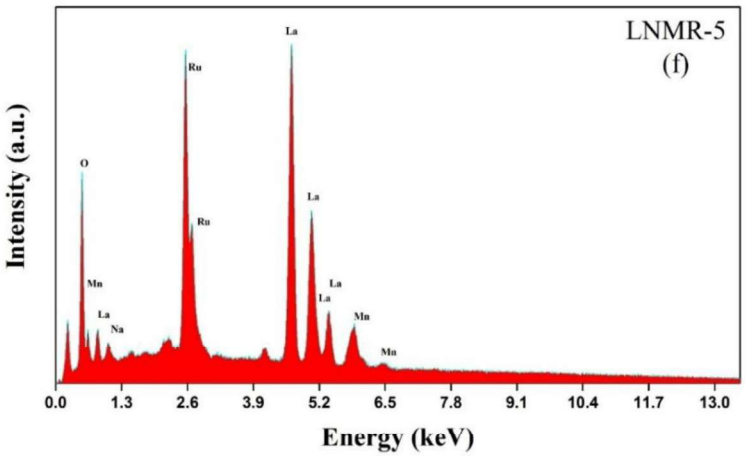
Şekil 4.39. *LNMR-2 numunesine ait EDS spektrumu*



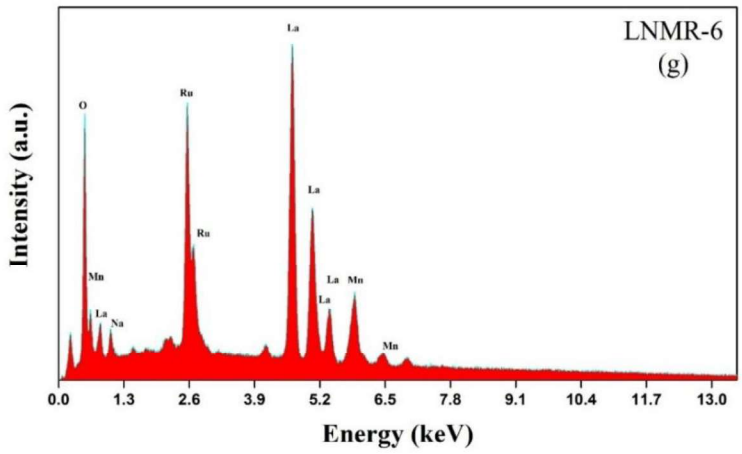
Şekil 4.40. *LNMR-3 numunesine ait EDS spektrumu*



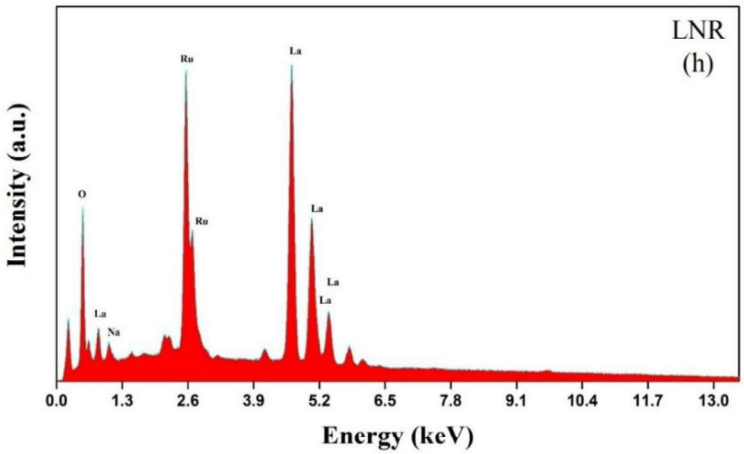
Şekil 4.41. *LNMR-4 numunesine ait EDS spektrumu*



Şekil 4.42. *LNMR-5 numunesine ait EDS spektrumu*



Şekil 4.43. *LNMR-6 numunesine ait EDS spektrumu*



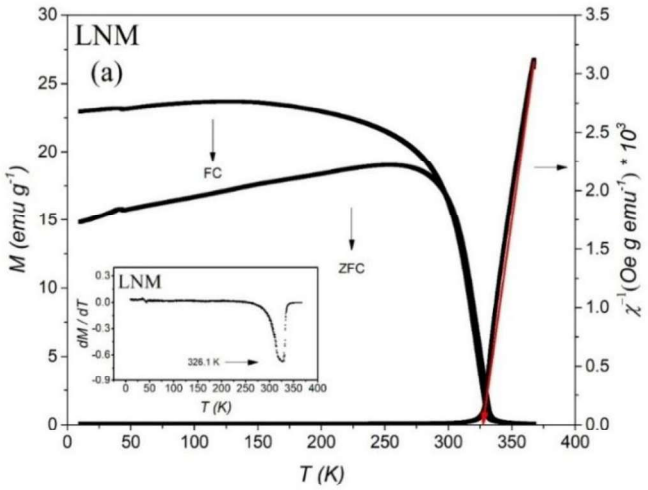
Şekil 4.44. *LNR numunesine ait EDS spektrumu*

Şekil 4.37–4.44'te verilen EDS spektrumları, tüm numunelerde beklenen elementlerin yapı içinde bulunduğunu; ısıl işlem sırasında herhangi bir element kaybının olmadığını ve üretim aşamasından yabancı bir elementin yapıya karışmadığını göstermektedir.

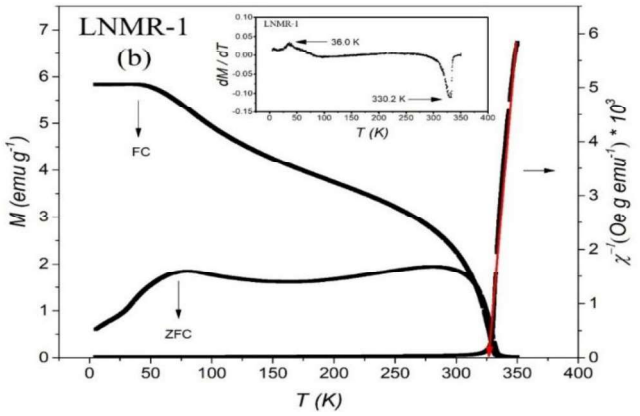
4.4. Manyetik Analizler

4.4.1. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri

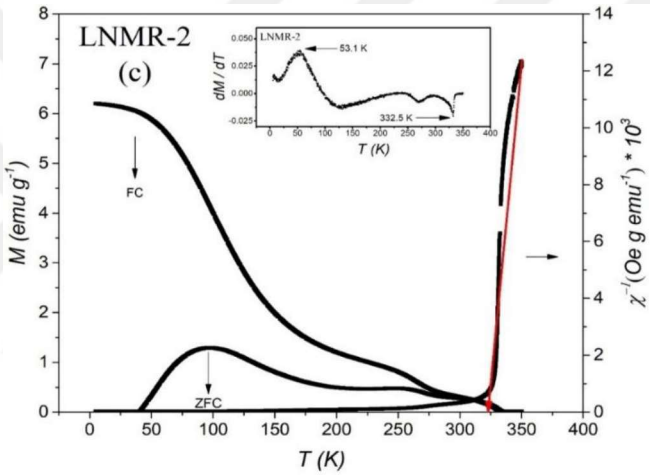
Örneklerin sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri, 250 Oe alan altında 10–360 K aralığında sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) modlarda alınmış olup sonuçlar Şekil 4.45–4.52'de verilmiştir. Aynı grafiklerin sağ ekseninde ise H/M verilerinden elde edilen ters duyarlılık grafiği gösterilmiştir.



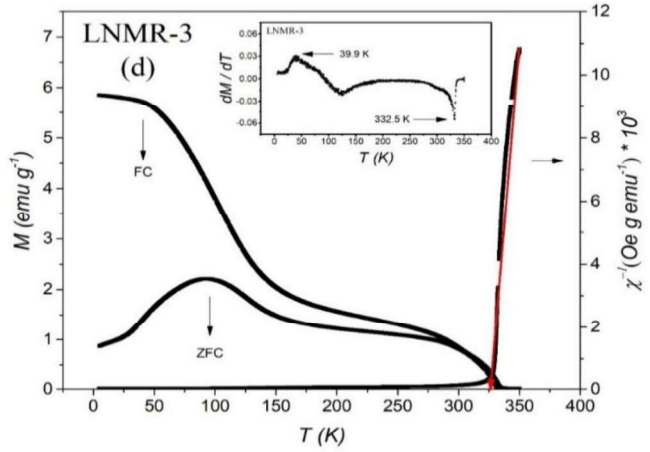
Şekil 4.45. *LNM numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



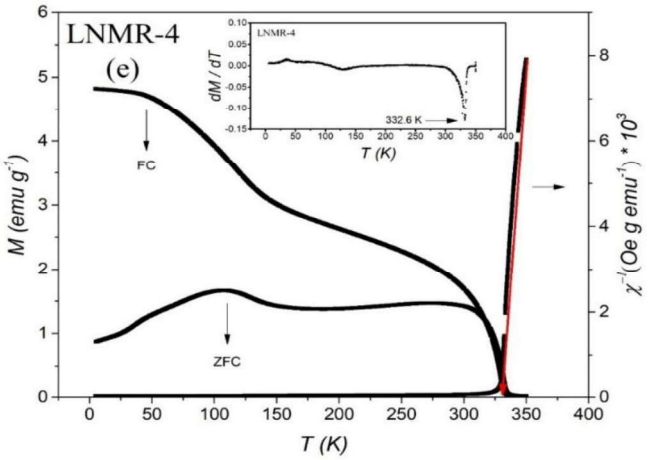
Şekil 4.46. *LNMR-1 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



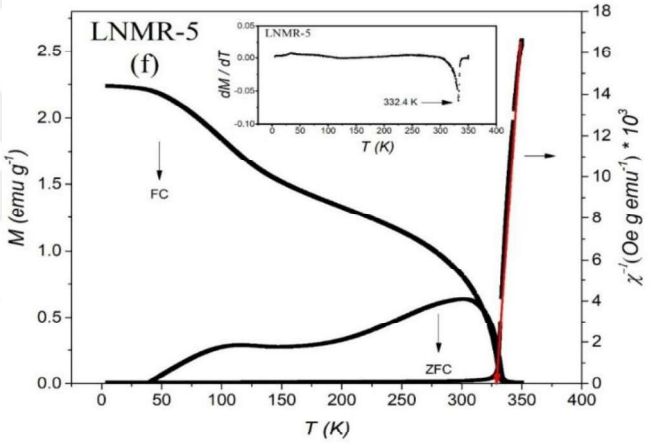
Şekil 4.47. *LNMR-2 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



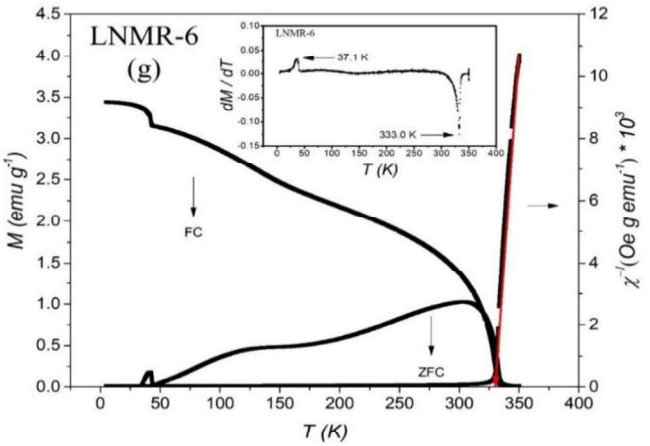
Şekil 4.48. *LNMR-3 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



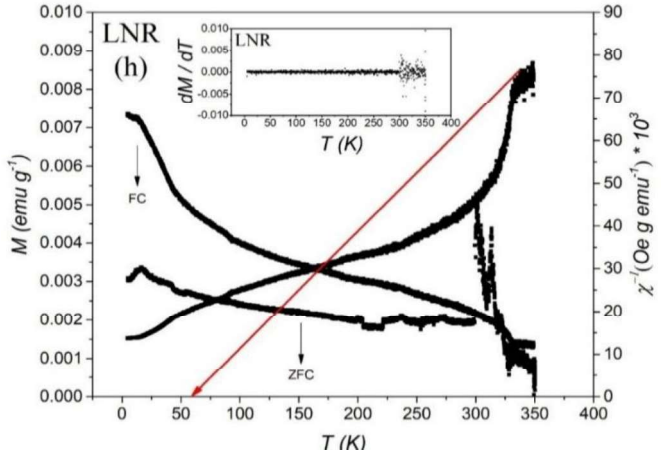
Şekil 4.49. *LNMR-4 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



Şekil 4.50. *LNMR-5 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



Şekil 4.51. *LNMR-6 numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*



Şekil 4.52. *LNR numunesinin M(T) ölçümleri: Sol eksen ZFC/FC modları, sağ eksen χ^{-1}-T grafiği*

Şekil 4.45-4.52'deki M(T) eğrileri incelendiğinde, Ru katkısız örneğin ZFC ve FC ölçümlerinde mıknatıslanmanın önce hafif artıp ardından keskin şekilde azaldığı görülmektedir; bu, malzemenin ferromanyetikten paramanyetik faza keskin geçiş yaptığını göstermektedir. Ru katkısı ile özellikle ZFC ölçümlerinde M artışı daha belirgin olmuş ve sıcaklık arttıkça keskin düşüş devam etmiştir. Mn ile Ru tamamen yer değiştirdiğinde M değerleri oldukça düşük olup ferromanyetik yapı kaybolmuştur. LNR örneği hariç diğer örneklerin manyetik faz geçiş sıcaklıkları Tablo 4.2'de verilmiştir.

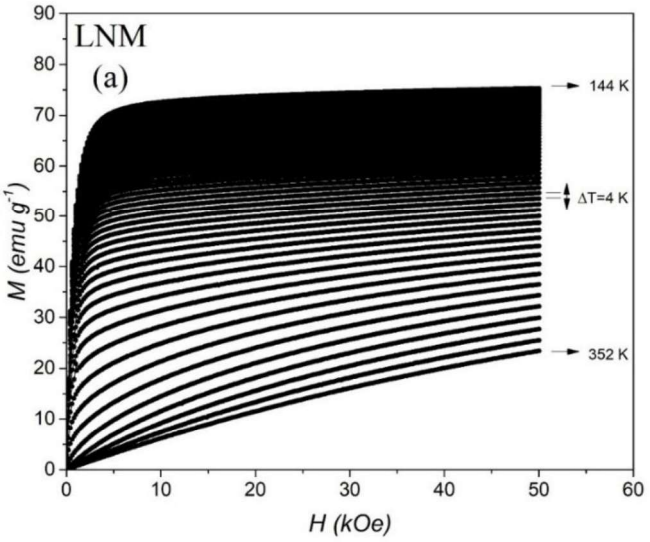
Tablo 4.2. *$La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0.0–0.6) numunelerine ait dM/dT–T eğrilerinin minimumlarından belirlenen T_C değerleri, etkin manyetik momentleri, 5 T altında elde edilen maksimum $-\Delta S_M$ değerleri ve RCP değerleri*

Sample	T_C (K)	m_{eff} (m_B)	$-\Delta S_M$ (J kg^{-1}K^{-1})	RCP (J kg^{-1}K^{-1})
LNM	326.1	2.21	3.62	N/A
LNMR-1	330.2	1.24	0.89	N/A
LNMR-2	332.5	0.81	0.35	N/A
LNMR-3	332.5	0.9	0.27	N/A
LNMR-4	332.6	1.03	0.48	N/A
LNMR-5	332.4	0.72	0.23	N/A
LNMR-6	333	0.9	0.39	N/A

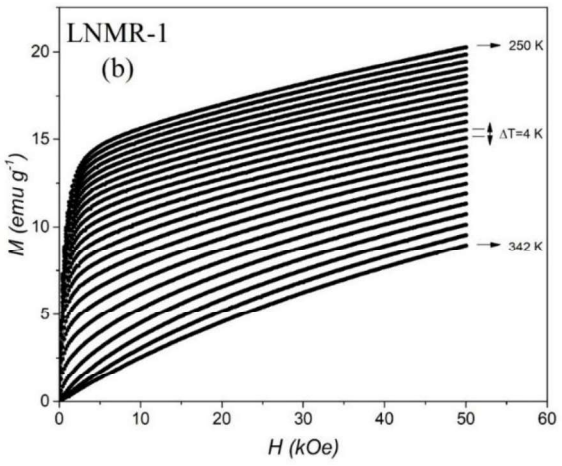
Tablo 4.2 incelendiğinde ferromanyetik-paramanyetik faz geçiş sıcaklığı (T_C) değerinin 326 K değerinden Ru eklenmesi ile 330 K değerine yükseliş sergilediği görülmektedir. Bu değerleri oda sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda manyetik soğutucu elde edilmesi adına olumlu bir katkı sunduğu söylenebilir.

4.4.2. Uygulanan alana bağlı manyetizasyon ölçümleri

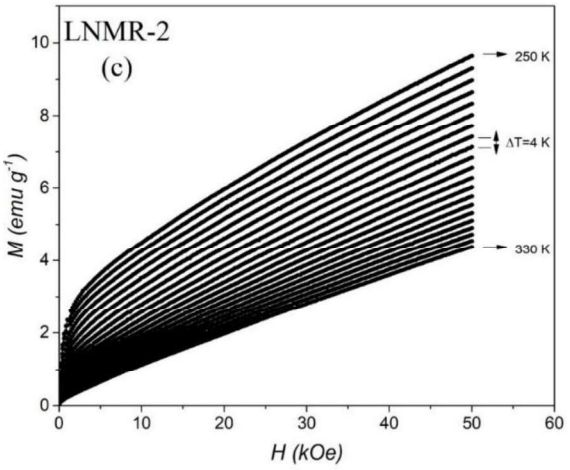
Tüm örneklerin uygulanan alana karşılık manyetizasyon *M(H)* ölçümleri faz geçiş sıcaklığı civarında ve 4 K sıcaklık aralıkları ile alınmıştır. Elde edilen *M(H)* eğrileri Şekil 4.53-4.60 ile verilmiştir.



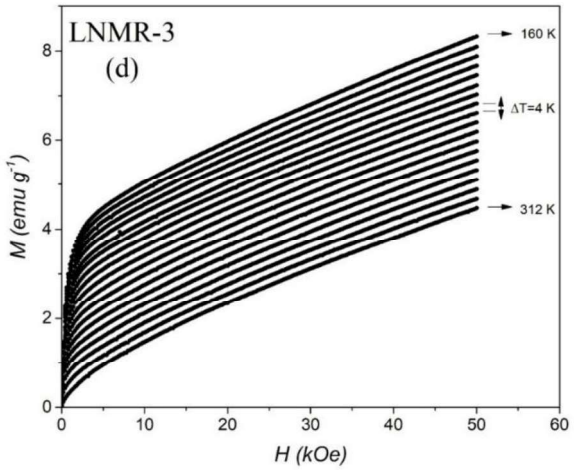
Şekil 4.53. *LNM numunesine ait M(H) grafiği*



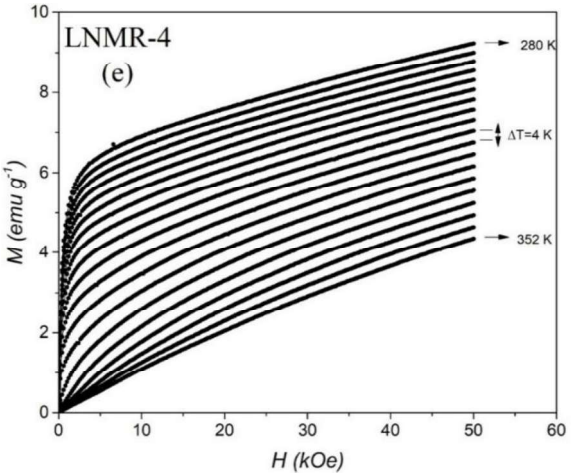
Şekil 4.54. *LNMR-1 numunesine ait M(H) grafiği*



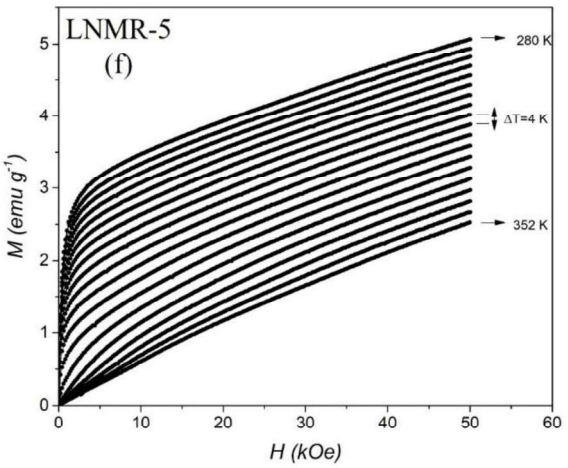
Şekil 4.55. *LNMR-2 numunesine ait M(H) grafiği*



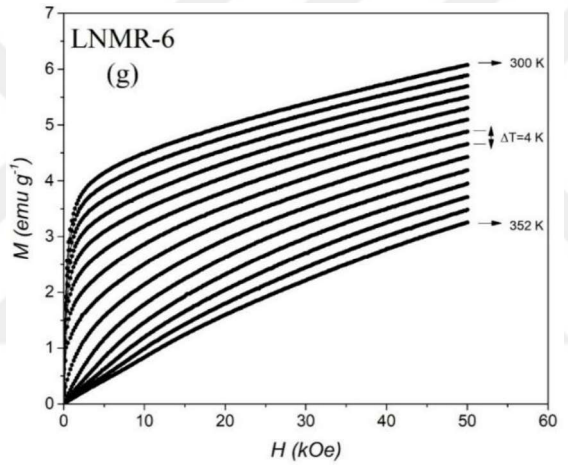
Şekil 4.56. *LNMR-3 numunesine ait M(H) grafiği*



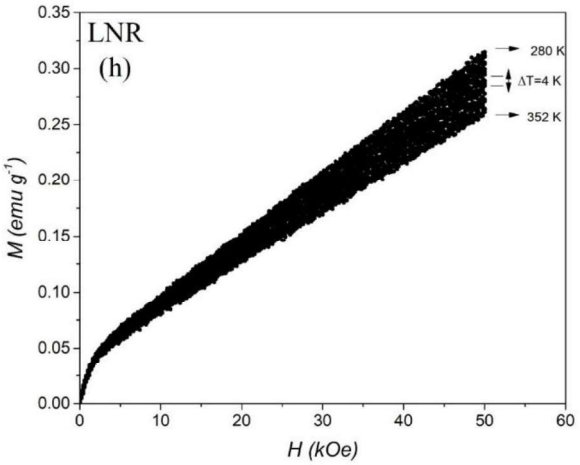
Şekil 4.57. *LNMR-4 numunesine ait M(H) grafiği*



Şekil 4.58. *LNMR-5 numunesine ait M(H) grafiği*



Şekil 4.59. *LNMR-6 numunesine ait M(H) grafiği*

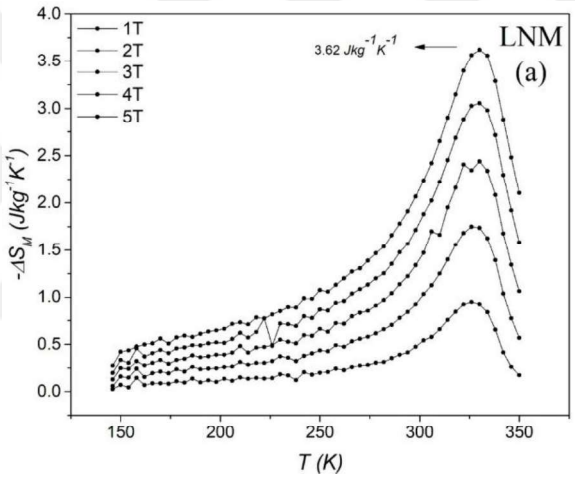


Şekil 4.60. *LNR numunesine ait M(H) grafiği*

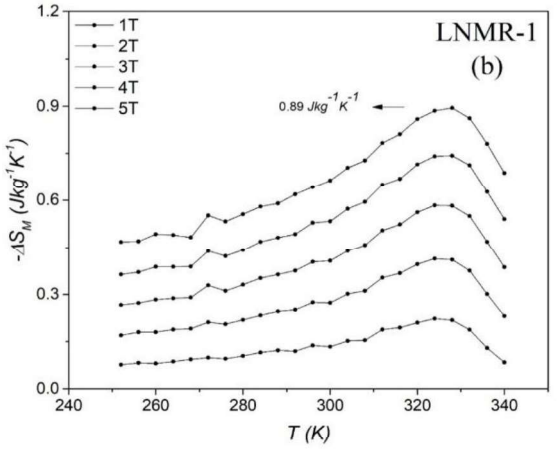
Katkısız ve x= 0.6 değerine kadar olan Ru katkılı örneklerde uygulanan manyetik alanla birlikte M'nin hızlıca arttığı devamında doyuma yaklaşan bir davranış sergilediği, yüksek sıcaklıklarda ise M eğrileri lineer bir davranış sergilemeye başlamaktadır. Bu durum düşük sıcaklıklarda malzemenin ferromanyetik yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik bir davranış sergilediğini göstermektedir. Bu değişim *M(T)* eğrilerinden de görüldüğü gibi malzemelerin ferromanyetik - paramanyetik faz geçişi davranışını desteklemektedir.

4.4.3. Manyetik entropi değişimi sonuçları

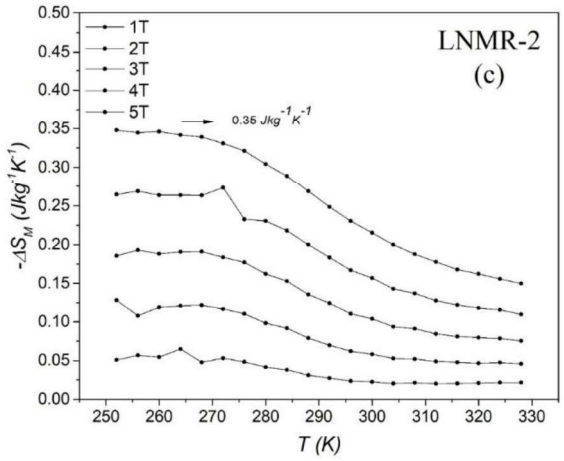
M(H) eğrilerinden malzemelerin manyetik entropi değişim değeri (ΔS_M) hesaplanmış, elde edilen ΔS_M-T eğrileri Şekil 4.61- 4.68 ve bulunan değerler Tablo 4.2 ile verilmiştir.



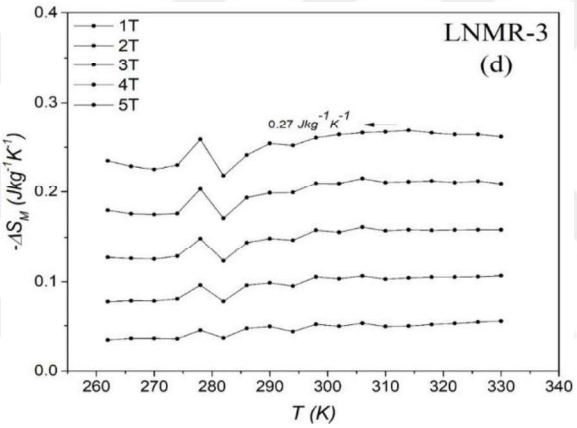
Şekil 4.61. *LNM numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



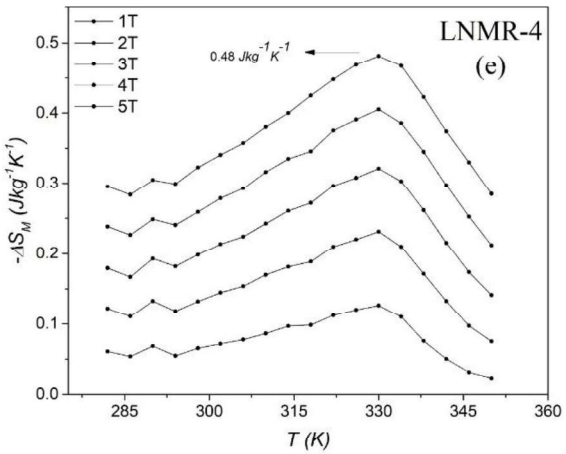
Şekil 4.62. *LNMR-1 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



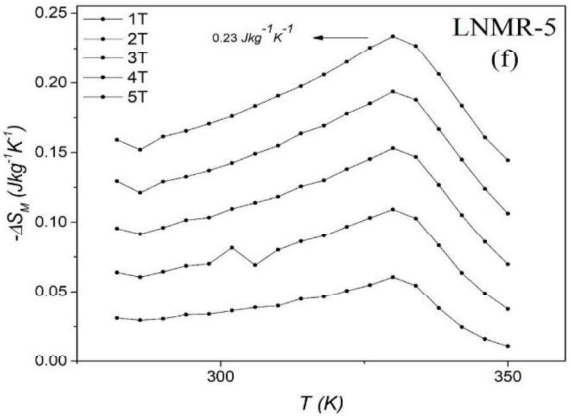
Şekil 4.63. *LNMR-2 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



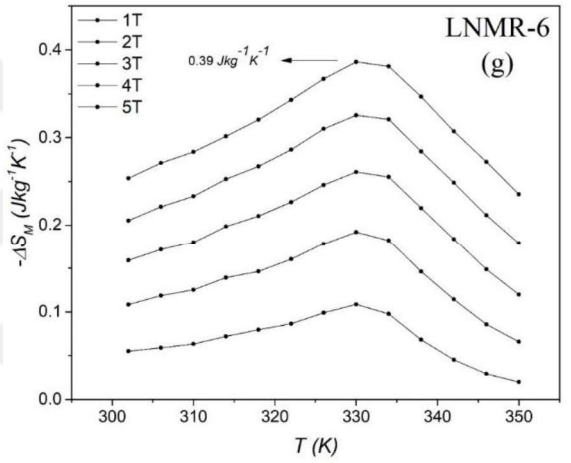
Şekil 4.64. *LNMR-3 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



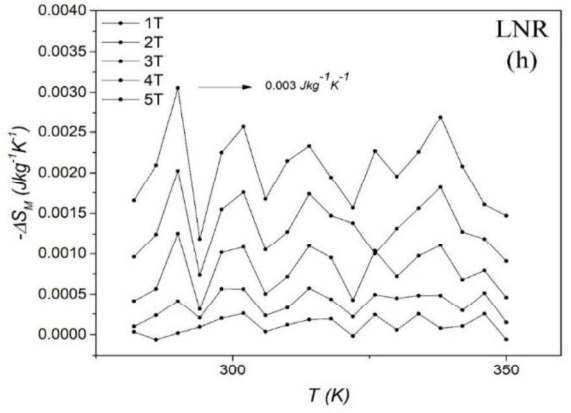
Şekil 4.65. *LNMR-4 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



Şekil 4.66. *LNMR-5 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*



Şekil 4.67. *LNMR-6 numunesine ait ΔS_M-T grafiği*

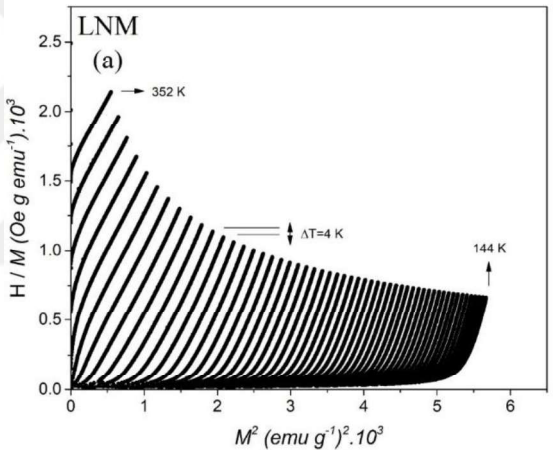


Şekil 4.68. *LNR numunesine ait ΔS_M-T grafiği*

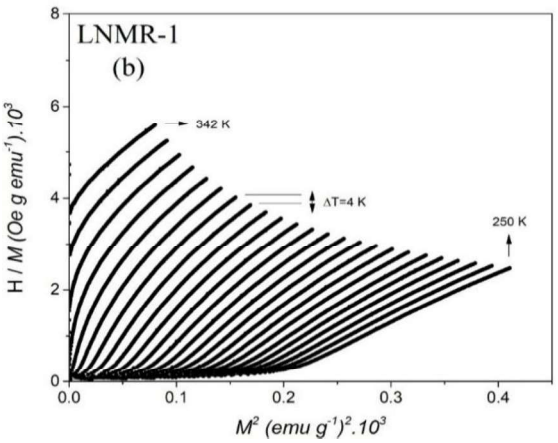
Tablo 4.2 incelendiğinde ΔS_M değerinin 3.62'den 0.23 J $kg^{-1}K^{-1}$ değerine kadar azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedeninin Ru elementinin yapıya girmeyerek safsızlık fazı oluşturması ve çiftli değiş tokuş mekanizması gibi malzemelerin manyetik doğasını doğrudan etkileyen mekanizmaları zayıflatması olduğu düşünülmektedir.

4.5. Arrot Grafikleri

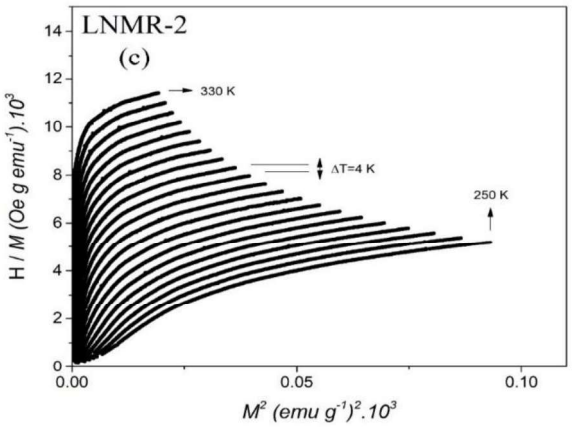
Üretilen malzemelerin manyetik soğutucu olarak kullanımını etkileyen önemli özelliklerden bir tanesi de malzemelerin manyetik faz geçiş türünün belirlenmesidir. Bu anlamda malzemelerin manyetik faz geçiş türünün belirlenmesinde Arrot grafikleri yorum yapma imkânı sağlar. Tez kapsamında üretilen malzemelerin Arrot grafikleri Şekil 4.69-4.76 ile verilmiştir.



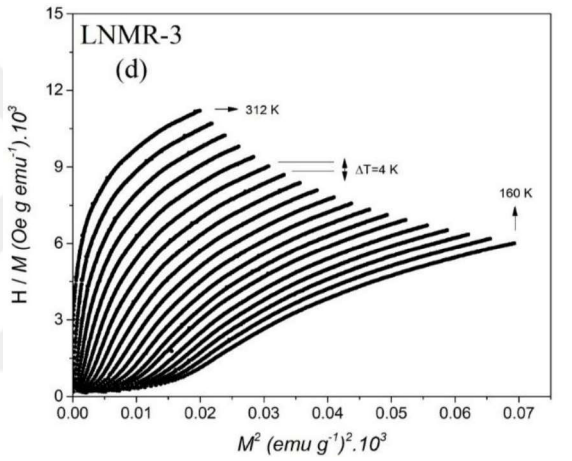
Şekil 4.69. *LNM numunesine ait Arrot grafiği*



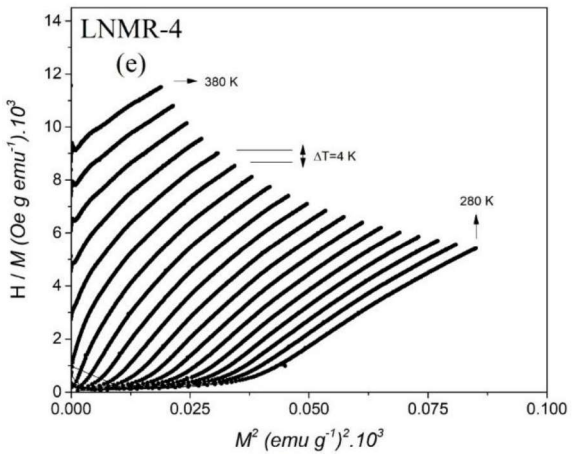
Şekil 4.70. *LNMR-1 numunesine ait Arrot grafiği*



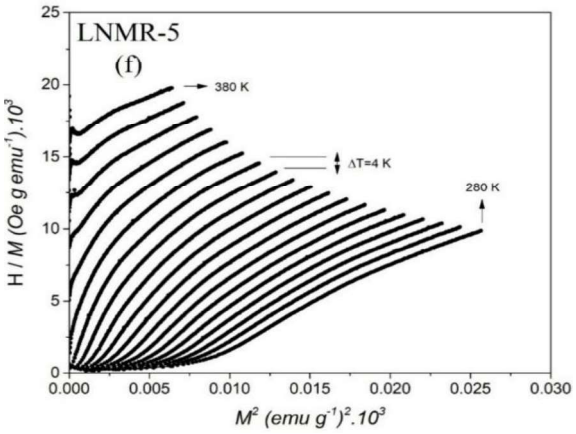
Şekil 4.71. *LNMR-2 numunesine ait Arrot grafiği*



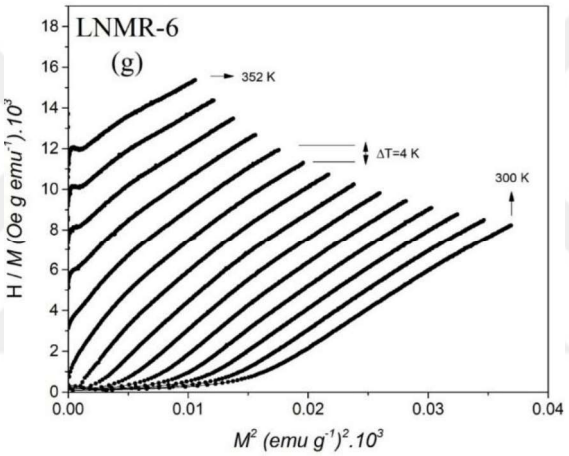
Şekil 4.72. *LNMR-3 numunesine ait Arrot grafiği*



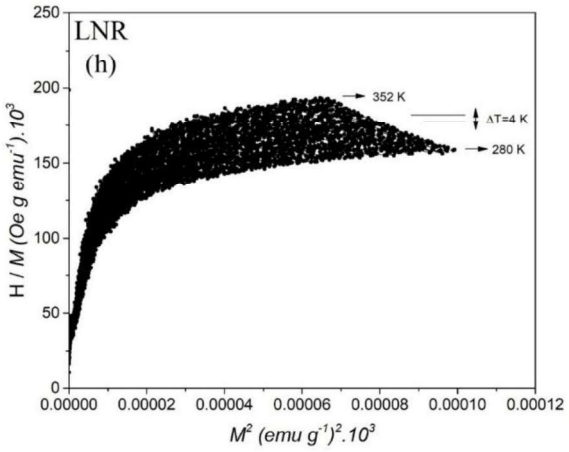
Şekil 4.73. *LNMR-4 numunesine ait Arrot grafiği*



Şekil 4.74. *LNMR-5 numunesine ait Arrot grafiği*



Şekil 4.75. *LNMR-6 numunesine ait Arrot grafiği*



Şekil 4.76. *LNR numunesine ait Arrot grafiği*

Arrot grafiklerinin eğimlerinin negatif olduğu durumlarda örneklerin birinci dereceden manyetik faz geçişi pozitif eğimlerinin olduğu durumlarda ise ikinci dereceden manyetik faz geçişi sergilediğine dair bir yaklaşım kabul edilebilir. Şekil 4.69-4.76 ile verilen Arrot grafikleri incelendiğinde tüm örneklerde malzemelerin Arrot grafiklerinin eğimlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum manyetik faz geçişi sergileyen tüm örneklerin ikinci dereceden manyetik faz geçişi sergilediğini ve bunun manyetik soğutma çevriminde göz ardı edilebilir seviyede histerezis kayıpları anlamına geldiğinden bu malzemelerin manyetik soğutucu olarak kullanılabilirliğini artıracağı şeklinde yorumlanabilmektedir.

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında $La_{0.85}Na_{0.15}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 ve 1.0) formülüne bağlı olarak perovskit manganit bileşikleri sol-jel yöntemi ile üretilmiş, üretilen malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri araştırılmıştır.

Malzemelerin yapısal özellikleri incelendiğinde Trigonal kristal yapıda $R\bar{3}c$ uzay grubunda oldukları ve yapıya Ru iyonunun dahil olması ile yapıda küçük miktarlarda da olsa safsızlık piklerinin olduğu görülmüştür. Artan Ru iyonlarının perovskit yapı matrisine artan oranlarda katılmayarak en son tamamen yer değişimi olduğunda yapıyı ve fonksiyonları bozacak düzeyde katılmadığı anlaşılmıştır. Morfolojik olarak örneklere Ru katkılanması ile katkısız örneğe kıyasla öbeksi yapıların oluştuğu tanecik sınırlarının belirgin hale geldiği değişik poligonal yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Manyetik açıdan katkısız örneğin 326 K değerinde ferromanyetik paramanyetik faz geçiş özelliği sergilediği, R katkılaması ile bu geçiş sıcaklığının 330 K değerine yaklaştığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak Ru ile Mn elementlerinin tamamen yer değiştiği LNR örneğinde malzemenin ferromanyetik yapısı ortadan kalkmıştır. Diğer yandan artan Ru miktarı malzemenin manyetik entropi değişim değerini oldukça olumsuz etkilemiş ve Mn ile Ru elementlerinin tamamen yer değiştirmesi ile bu değer yaklaşık sıfır değerine yaklaşmıştır. Üretilen numunelerin manyetik faz geçişi sergileyen örneklerinin ikinci dereceden manyetik faz geçişi sergilemesi bu örneklerin manyetik soğutmada histerezis kaybı yaşamayan örnekler olarak yerini almasını sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlardan yapı içerisine Mn ile Ru yer değiştirmesinin manyetik entropi değişim değerine olumsuz katkı sunduğu görülmüştür. Burada artan Ru miktarının yapıya girmek yerine safsızlık oluşturmasından kaynaklı olduğu düşünüldüğünden ileri dönem çalışmalarda düşük oranlarda Mn-Ru yer değiştirmesinin sonuçlarının araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Lei, G., Pengyu, W., Juan, C., Hao, P., Lingjuan, K., Xiang, J., Boyu, S., Fei, G., Mohan, D.,Yaru, G. & Cuilan, L. (2024). "Magnetocaloric Effect and Applied Refrigeration Performance of La (Fe, Si)13-Based Compounds". Intermetallics, 169, 108299.

[2] Warburg, E. (1881). "Magnetische Untersuchungen". Annalen der Physik, 249(5), 141–164.

[3] Debye, P. (1926). "Einige Bemerkungen Zur Magnetisierung Bei Tiefer Temperatur". Annalen der Physik, 386(25), 1154–1160.

[4] Giauque, W. F. (1927). "A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute". Journal of the American Chemical Society, 49(8), 1864–1870.

[5] Giauque, W. F. & MacDougall, D. P. (1933). "Attainment of Temperatures Below 1° Absolute By Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3.8H_2O$". Physical Review, 43(9), 768.

[6] Brown, G. V. (1976). "Magnetic Heat Pumping Near Room Temperature". Journal of Applied Physics, 47(8), 3673–3680.

[7] Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (1997). "Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from~ 20 to~ 290 K". Applied Physics Letters, 70(24), 3299-3301.

[8] Zhang, X. X., Tejada, J., Xin, Y., Sun, G. F., Wong, K. W. & Bohigas, X. (1996). "Magnetocaloric Effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{\delta}$ and $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{\delta}$ Bulk Materials". Applied Physics Letters, 69(23), 3596–3598.

[9] Gómez, J. R., Garcia, R. F., Catoira, A. D. M. & Gómez, M. R. (2013). "Magnetocaloric Effect: A Review of The Thermodynamic Cycles in Magnetic Refrigeration". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17, 74–82.

[10] Nguyên, T. (2017). Influence of Compositions and Size on the Giant Magnetocaloric Effect in $(Mn, Fe)_2(P, Si)$-Based Compounds. PhD Thesis. Delft: Delft University of Technology.

[11] Franco, V., Blázquez, J. S., Ipus, J. J., Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M. & Conde, A. (2018). "Magnetocaloric Effect: From Materials Research to Refrigeration Devices". Progress in Materials Science, 93, 112-232.

[12] Hansen, B. R. (2010). Materials for Room Temperature Magnetic Refrigeration. PhD Thesis. Roskilde: Danmarks Tekniske Universitet.

[13] Bratko, M. (2013). The Magnetocaloric Effect at a First Order Phase Transition. PhD Thesis. London: Imperial College London.

[14] De Oliveira, N. A. & Von Ranke, P. J. (2010). “Theoretical Aspects of the Magnetocaloric Effect”. Physics Reports, 489(4-5), 89–159.

[15] Hussain, I., Anwar, M. S., Lee, S. R. & Koo, B. H. (2015). “Effect of Zn on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of $(0.95)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/(0.05)Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Composites”. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 28(11), 3323–3328.

[16] Steyert, W. A. (1978). “Stirling-Cycle Rotating Magnetic Refrigerators and Heat Engines for Use Near Room Temperature”. Journal of Applied Physics, 49(3), 1216–1226.

[17] Nguyen, T. T. (2010). First Order Phase Transitions and Giant Magnetocaloric Effect. PhD Thesis. Delft: Delft University of Technology.

[18] Oesterreicher, H. & Parker, F. T. (1984). “Magnetic Cooling Near Curie Temperatures Above 300 K”. Journal of Applied Physics, 55(12), 4334–4338.

[19] Franco, V., Blázquez, J. S. & Conde, A. (2006). “Field Dependence of the Magnetocaloric Effect in Materials with A Second Order Phase Transition: A Master Curve for the Magnetic Entropy Change”. Applied Physics Letters, 89(22).

[20] Planes, A., Mañosa, L., Moya, X., Krenke, T., Acet, M. & Wassermann, E. F. (2007). “Magnetocaloric Effect in Heusler Shape-Memory Alloys”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2767–2769.

[21] Tishin, A. M. & Spichkin, Y. I. (2003). The Magnetocaloric Effect and Its Applications. Bristol and Philadelphia: CRC Press.

[22] Li, L., Niehaus, O., Kersting, M. & Pöttgen, R. (2015). “Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in the Rare Earth-Rich Phases RE_4PtMg (RE = Ho And Er)”. Intermetallics, 62, 17–21.

[23] Mellari, S. (2023). “Introduction to Magnetic Refrigeration: Magnetocaloric Materials”. International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, 31(1), 5.

[24] Lyubina, J. (2017). “Magnetocaloric Materials for Energy Efficient Cooling”. Journal of Physics D: Applied Physics, 50(5), 053002.

[25] Salazar-Muñoz, V. E., Guerrero, A. L. & Palomares-Sánchez, S. A. (2022). “Review of Magnetocaloric Properties in Lanthanum Manganites”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 562, 169787.

[26] Weiss, P. & Forrer, R. (1926). “Magnetization of Nickel and the Magnetocaloric Effect”. Annales de Physique, 5, 153.

[27] Spichkin, Y. I. & Gimaev, R. R. (2014). “Experimental Methods of the Magnetocaloric Effect Studies”. International Journal of Refrigeration, 37, 230–236.

[28] Turcaud, J. A. (2015). Magnetocaloric Effect and Thermal Transport Management in Lanthanum Manganites. PhD Thesis. London: Imperial College London.

[29] Kolat, V. S. (2007). Magnetic and Magnetocaloric Properties of LaCaMnO and FeCrCuNbSiB Compounds. PhD Thesis. Malatya: İnönü Üniversitesi, Fizik Bölümü.

[30] Zhang, X., Guo, Z., Zhang, F. & Li, Y. (2025). "Recent Advances in Magnetocaloric Effect of High-Entropy Alloys". Coatings, 15(12), 1425.

[31] Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, V. K. & Malik, S. K. (1996). "The $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$ Alloys as Active Magnetic Regenerators for Magnetic Refrigeration". Springer US, 42, 475-483.

[32] Nehan, P. Z. Z., Vitayaya, O., Munazat, D. R., Manawan, M. T., Darminto, D. & Kurniawan, B. (2024). "The Magnetocaloric Effect Properties For Potential Applications of Magnetic Refrigerator Technology: A Review". Physical Chemistry Chemical Physics, 26(20), 14476–14504.

[33] Balli, M., Roberge, B., Fournier, P. & Jandl, S. (2017). "Review of the Magnetocaloric Effect in $RMnO_3$ and RMn_2O_5 Multiferroic Crystals". Crystals, 7(2), 44.

[34] Roger, M. H. (2002). Perovskite: Modern and Ancient. Canada: Almaz Press Incorporated.

[35] Megaw, H. D. (1946). "Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type". Proceedings of the Physical Society, 58(2), 133–142.

[36] Mira, J., Rivas, J., Hueso, L. E., Rivadulla, F. & Lopez Quintela, M. A. (2002). "Drop of Magnetocaloric Effect Related to the Change from First- to Second-Order Magnetic Phase Transition in $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$". Journal of Applied Physics, 91(10), 8903–8905.

[37] Guo, Z. B., Yang, W., Shen, Y. T. & Du, Y. W. (1998). "Magnetic Entropy Change in $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ Perovskites". Solid State Communications, 105(2), 89–92.

[38] Jonker, G. H. & Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure". Physica, 16(3), 337-349.

[39] Guo, Z.B., Zhang, J.R., Huang, H., Ding, W.P. & Du, Y.W. (1997). "Large Magnetic Entropy Change in $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$". Applied Physics Letters, 70(7), 904-905.

[40] Ram, N. R., Prakash, M., Naresh, U., Kumar, N. S., Sarmash, T. S., Subbarao, T., Kumar, R.J., Kumar, G.J. & Naidu, K. C. B. (2018). "Review on Magnetocaloric Effect and Materials". Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(7), 1971-1979.

[41] Liu, L., Xia, Z. C. & Yuan, S. L. (2006). "Effect of Mg Doping on the Transport Properties and Magnetoresistance of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ Prepared in Low Temperature". Materials Science and Engineering: B, 128(1–3), 50–52.

[42] Mahesh, R., Mahendiran, R., Raychaudhuri, A. K. & Rao, C. N. R. (1996). "Effect of Particle Size on the Giant Magnetoresistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$". Applied Physics Letters, 68(16), 2291–2293.

[43] Yu, B. F., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X. Z. & Chen, Z. (2003). “Review on Research of Room Temperature Magnetic Refrigeration”. International Journal of Refrigeration, 26(6), 622-636.

[44] Phan, M. H. & Yu, S. C. (2007). “Review of the Magnetocaloric Effect in Manganite Materials”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308(2), 325–340.

[45] Basso, V., Küpferling, M., Curcio, C., Bennati, C., Barzca, A., Katter, M., Bratko, M., Lovell, E., Turcaud, J. & Cohen, L.F. (2015). “Specific Heat and Entropy Change at the First Order Phase Transition of La (Fe-Mn-Si)$_{13}$-H Compounds”. Journal Applied Physics, 118(5).

[46] Zener, C. (1951). “Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Sructure”. Physical Review, 82(3), 403–405.

[47] Morelli, D. T., Mance, A. M., Mantese, J. V. & Micheli, A. L. (1996). “Magnetocaloric Properties of Doped Lanthanum Manganite Films”. Journal of Applied Physics, 79(1), 373–375.

[48] Law, J. Y., Moreno-Ramírez, L. M., Díaz-García, Á. & Franco, V. (2023). “Current Perspective in Magnetocaloric Materials Research”. Journal of Applied Physics, 133(4), 040903.

[49] Guo, Z.B., Du, Y.W., Zhu, J.S., Huang, H., Ding, W.P. & Feng, D. (1997). “Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides”. Physical Review Letters, 78(6), 1142-1145.

[50] Ezaami, A., Cheikhrouhou-Koubaa, W. & Cheikhrouhou, A. (2017). “Improvement of Magnetocaloric Properties Over a Large Temperature Range in 0.5$La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$/0.5$La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ Composite”. Journal of Alloys and Compounds, 724, 851–858.

[51] Tikkanen, J. (2017). Praseodymium Calcium Manganites: Magnetism Across Length Scales. PhD Thesis. Turku: University of Turku.

[52] Rodriguez-Martinez, L. M. & Attfield, J. P. (1996). “Cation Disorder and Size Effects in Magnetoresistive Manganese Oxide Perovskites”. Physical Review B, 54(22), R15622.

[53] Jahn, H. A. & Teller, E. (1937). “Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States-I—Orbital Degeneracy”. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 161(905), 220–235.

[54] Namboothiri, P., Supin, K. K., Arun, B., Anikin, M. S. & Vasundhara, M. (2025). “Tailored Magnetic Transitions and Magnetocaloric Properties Towards Room Temperature in $La_{0.67-x}Bi_xSr_{0.33}MnO_3$ (x= 0.05–0.25) Manganites”. Physical Chemistry Chemical Physics, 27(36), 19365-19378.

[55] Zener, C. (1951). “Interaction Between the d Shells in the Transition Metals”. Physical Review, 81(3), 440.

[56] Bahl, C. R., Velázquez, D., Nielsen, K. K., Engelbrecht, K., Andersen, K. B., Bulatova, R. & Pryds, N. (2012). "High Performance Magnetocaloric Perovskites for Magnetic Refrigeration". Applied Physics Letters, 100(12).

[57] Zhang, P., Lampen, P., Phan, T. L., Yu, S. C., Thanh, T. D., Dan, N. H., Lam, V.D., Srikanth, H. & Phan, M. H. (2013). "Influence of Magnetic Field on Critical Behavior Near A First Order Transition in Optimally Doped Manganites: The Case of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$)". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 348, 146-153.

[58] Atanasov, R., Hirian, R., Bortnic, R., Souca, G., Szatmari, A., Barbu-Tudoran, L. & Deac, I. G. (2024). "Near-Room-Temperature Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Polycrystalline and Nano-Scale Manganites $Pr_{(0.65-x)}Nd_xSr_{0.35}MnO_3$ ($X \leq 0.35$)". Journal of Alloys and Compounds, 1004, 175932.

[59] Aliev, A. M. & Gamzatov, A. G. (2022). "Magnetocaloric Effect in Manganites in Alternating Magnetic Fields". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 553, 169300.

[60] Bao, X., Wang, J., Wu, X., He, C., Luo, H., Bai, Q., Liu, J. & Zhao, S. (2023). "The Symmetry Aspect of Magnetocaloric Effect in $La_xBi_{0.3-x}Ca_{0.7}MnO_3$ Manganites". Physica B: Condensed Matter, 671, 415410.

[61] Zhang, H., Yan, J., Shao, C., Zhu, Y., Zhu, F., Chen, Y., Cheng, Y., Gu, W., Li, H., Liu, Z., Jin, C. & Xia, A. (2025). "Structural and Magnetic Properties of La0.80-xEuxNa0.20MnO3 Perovskite Manganites with Enhanced Magnetocaloric Effect by Appropriate Eu-Doping Content". Ceramics International 51(16), 21856-21866.

[62] Trabelsi, H., Regaieg, Y., Akl, M., Akl, S. H. & Valente, M. A. (2024). "Phase Separation, Inverse Magnetocaloric Effect and Signature of Griffiths Phase in the Alkali–Ion Doped Sm0.5Ca0.4A0.1MnO3 (A= Na^+, K^+) manganites". Inorganic Chemistry Communications, 165, 112487.

[63] Gschneidner K.A. & Pecharsky, V.K. (2000). "Magnetocaloric Materials". Annual Review of Materials Science, 30(1), 387-429.

[64] Dagotto, E., Hotta, T., & Moreo, A. (2001). "Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation". Physics reports, 344(1-3), 1-153.

[65] Ramakrishnan, T. V. (2007). "Modelling Colossal Magnetoresistance Manganites". Journal of Physics: Condensed Matter, 19(12), 125211.

[66] Radhika, T., Ramalingam, R. J., Hasna, P. T., Tawfeek, A. M., Syed, S. R., Al-Lohedan, H. & Al-Dhayan, D. M. (2019). "Synthesis, Structural Characterization and Thermoelectric Properties of $Sr_2(Sr_{n-1}Ti_nO_{3n+1})$ N-Type Ceramic Materials". Journal of Ovonic Research, 15(5), 315-323.

[67] Wongmaneerung, R., Yimnirun, R. & Ananta, S. (2007). "Effects of Sintering Condition on Phase Formation, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Titanate Ceramics". Applied Physics A, 86(2), 249–255.

[68] Foner, S. (1959). “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer”. Review of Scientific Instruments, 30(7), 548-557

[69] El-Badry, S. A. (2011). “Influence of Processing Parameters on the Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites”. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 10(05), 397-407.