

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BARYUM KATKILI PEROVSKİT TİP MANGANİTLERİN  
ÜRETİLMESİ VE MANYETOKALORİK ETKİLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YUNUS EMRE TANIŞ**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**BARYUM KATKILI PEROVSKİT TİP MANGANİTLERİN  
ÜRETİLMESİ VE MANYETOKALORİK ETKİLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YUNUS EMRE TANIŞ**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

YUNUS EMRE TANIŞ tarafından hazırlanan “Baryum Katkılı Perovskit Tip Manganitlerin Üretilmesi Ve Manyetokalorik Etkilerinin Araştırılması” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.07.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Ahmet Çetin CAN



Eş Danışman

Yrd. Doç. Dr. Cumhur Gökhan ÜNLÜ



Üye

Prof. Dr. Cemal MERAN



Üye

Prof. Dr. Osman ASİ



Üye

Yrd. Doç. Dr. Gökhan YILMAZ



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10.08.2016 tarih ve 29/11..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

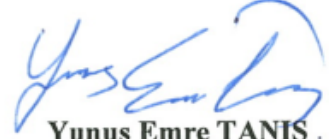


- Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP)  
tarafından desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

  
Yunus Emre TANIŞ

## ÖZET

**BARYUM KATKILI PEROVSKİT TİP MANGANİTLERİN ÜRETİLMESİ  
VE MANYETOKALORİK ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
YUNUS EMRE TANIŞ  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AHMET ÇETİN CAN)  
(EŞ DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)  
DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

Modern toplumlar soğutma sistemlerine çeşitli sebeplerden dolayı ihtiyaç duymaktadır. Manyetokalorik etkiye (MKE) dayanan manyetik soğutma geleneksel gaz sıkıştırırmalı soğutma sistemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlardan ilki, manyetik soğutma sisteminde geleneksel gaz sıkıştırırmalı soğutma sistemlerinde kullanılan ozon tabakasına zarar veren kimyasallar (CFCs) ya da sera gazı etkisi gösteren gazlar (HCFCs) kullanılmamaktadır. İkinci avantajı, manyetik soğutma sistemi daha küçük tasarlanıp üretilebilmektedir. Bir diğer avantajı ise geleneksel gaz sıkıştırırmalı soğutuculara göre daha sessiz çalışır. Son olarak, manyetik soğutucular %60'lara varan yüksek verimde soğutma yapmaktadır.

Bu çalışmada, perovskit manganitler Sol-gel yöntemiyle üretilmiştir. Örneklere kristalleşme süreci için 1000 ve 1100 °C de 24 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu süreçlerden sonra, üretilen örneklerin yapısal özellikleri XRD analizi ile belirlenmiştir. Malzemelerin manyetik özelliklerinin tayini için sıcaklık ve dış manyetik alana bağlı sıcaklık ve dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapıldı. Numunelerin manyetokalorik etkileri belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Manyetokalorik etki, Manyetik soğutma, Perovskit manganitler, Sol-gel.

## **ABSTRACT**

**PRODUCTION OF BARIUM DOPED PEROVSKITE-TYPE  
MANGANITES AND INVESTIGATING MAGNETOCALORIC EFFECT  
MSC THESIS  
YUNUS EMRE TANIŞ  
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
MECHANICAL ENGINEERING**

**(SUPERVISOR:PROF. DR. AHMET ÇETİN CAN)  
(CO-SUPERVISOR:ASST. PROF. DR. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)  
DENİZLİ, JULY 2016**

Modern society requires available refrigeration due to some needs. Magnetic refrigeration based on magnetocaloric effect (MCE) has some significant advantages compared with traditional gas-compressed refrigeration. First of all, magnetic refrigeration does not include ozone depleting chemicals (CFCs) or greenhouse gases (HCFCs) using gas compressed refrigeration. Second, it can be designed and manufactured more compactly. Other, magnetic refrigerators emit much less noise. The last one is high efficiency reached 60%.

In this study, perovskite manganites were synthesised by Sol-gel method. 1000 and 1100 °C temperatures were applied at 24 hours for each samples. After this procedure, structural properties of produced samples were investigated with XRD analysis. In order to define magnetic properties of produced samples, magnetization measurements depend on temperature and magnetic field were done. Magnetocaloric effects of produced samples were defined.

**KEYWORDS:** Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration, Perovskite manganites, Sol-gel.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PEROVSKİT MANGANİTLER</b> .....	<b>4</b>
2.1 Perovskit Kristal Yapıları .....	4
2.2 Goldschmidt Tolerans Faktörü .....	6
2.3 Manyetik Özellikler .....	8
2.3.1 Ferromanyetizma .....	9
2.3.2 Curie-Weiss Yasası .....	10
2.4 Kristal Alan Teorisi .....	11
2.5 Manyetizmada Değiş-Tokuş Etkileşimleri .....	13
2.5.1 Çiftli Değiş-Tokuş Modeli .....	13
2.5.2 Süper Değiş-Tokuş Modeli .....	14
<b>3. MANYETOKALORİK ETKİ</b> .....	<b>16</b>
3.1 Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği .....	18
3.2 Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi .....	21
3.2.1 Doğrudan Ölçüm Yöntemi .....	21
3.2.2 Dolaylı Ölçüm Yöntemi .....	21
<b>4. MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	<b>23</b>
4.1 Perovskit Manganitlerin Üretim Süreçleri .....	23
4.1.1 Sol-Gel Yöntemiyle Perovskit Manganitlerin Hazırlanması .....	23
4.2 Analiz Yöntemleri .....	25
4.2.1 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi .....	26
4.2.2 Manyetik Ölçümler .....	27
<b>5. BULGULAR</b> .....	<b>29</b>
5.1 Örneklerin X-Işını Kırınım Analizleri .....	29
5.2 Mıknatıslanmanın Sıcaklıkla Değişimi (M-T) Sonuçları .....	36
5.3 Mıknatıslanmanın Dış Alanla Değişimi (M-H) Sonuçları .....	43
5.4 Manyetik Entropi Değişiminin Sıcaklığa Bağlılığı .....	51
<b>6. SONUÇLAR</b> .....	<b>60</b>
<b>7. KAYNAKLAR</b> .....	<b>65</b>
<b>8. ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>68</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Manyetik soğutma döngüsünün şematik gösterimi. ....	1
Şekil 2.2: İdeal kübik yapılı perovskitin birim hücresi. ....	4
Şekil 2.3: B elementi ile 6 adet X elementinin oluşturduğu oktahedral yapı.....	5
Şekil 2.4: Oksijene ait p orbitallerinin elektron yoğunluğu. ....	12
Şekil 2.5: Mangana ait d orbitallerinin elektron yoğunluğu. ....	12
Şekil 2.6: Kristal alan yarılmaları. ....	13
Şekil 2.7: Çiftli Değiş-Tokuş Mekanizması.....	14
Şekil 2.8: Süper Değiş-Tokuş Mekanizması.....	15
Şekil 3.9: Farklı sıcaklıklarda mıknatıslanmanın dış alan ile değişimi.....	22
Şekil 4.10: Sol-gel yöntemiyle malzeme üretim süreci a) Çözelti olarak bütün bileşenlerin karıştırılması, b) Çözeltinin 250 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde jel hali, c) Malzemenin 350 °C sıcaklıkta yanması, d) 600 °C sıcaklıkta kalsine olduktan sonra öğütülen tozların görüntüsü, e) Preslendikten sonra 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örnekler. ....	24
Şekil 4.11: X-ışını kırınım analizinin şematik gösterimi. ....	26
Şekil 4.12: Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG Laboratuvarındaki XRD difraktometresi. ....	27
Şekil 5.13: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni.....	29
Şekil 5.14: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni.....	30
Şekil 5.15: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları. ....	30
Şekil 5.16: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni.....	31
Şekil 5.17: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları. ....	31
Şekil 5.18: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni. ....	32
Şekil 5.19: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni. ....	32
Şekil 5.20: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları. ....	33
Şekil 5.21: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni. ....	33
Şekil 5.22: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları. ....	34
Şekil 5.23: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni. ....	34
Şekil 5.24: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin XRD deseni. ....	35
Şekil 5.25: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin rombohedral kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları.....	35

Şekil 5.26: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi. ....	36
Şekil 5.27: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin manyetik uygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.....	37
Şekil 5.28: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi. ....	38
Şekil 5.29: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin manyetik uygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.....	38
Şekil 5.30: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi. ....	39
Şekil 5.31: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin manyetik uygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.....	40
Şekil 5.32: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi. ....	41
Şekil 5.33: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin manyetik uygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.....	41
Şekil 5.34: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi. ....	42
Şekil 5.35: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin manyetik uygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.....	43
Şekil 5.36: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	44
Şekil 5.37: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi. ....	45
Şekil 5.38: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	46
Şekil 5.39: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi. ....	46
Şekil 5.40: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	47
Şekil 5.41: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	48
Şekil 5.42: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	49
Şekil 5.43: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	49
Şekil 5.44: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	50
Şekil 5.45: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi. ....	51
Şekil 5.46: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 250-331 K aralığında $\Delta T=3$ K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. ....	52
Şekil 5.47: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi. ....	53
Şekil 5.48: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 225-330 K	

	aralığında $\Delta T=3$ K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. ....	53
Şekil 5.49:	1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi. ....	54
Şekil 5.50:	1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 256-330 K aralığında $\Delta T=3$ K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. ....	55
Şekil 5.51:	1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi. ....	56
Şekil 5.52 :	1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 220-271 K aralığında $\Delta T=3$ K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. ....	57
Şekil 5.53:	1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi. ....	57
Şekil 5.54:	1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 200-264 K aralığında $\Delta T=3$ K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. ....	59
Şekil 5.55:	1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi. ....	59
Şekil 6.56:	1000 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemelerin 5 K sıcaklığında dış alan ile mıknatıslanma değişimi. ....	62
Şekil 6.57:	1000 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemelerin mıknatıslanmalarının sıcaklıkla değişimi. ....	63
Şekil 6.58:	1000 °C sıcaklığında sinterlenmiş örnekler için dış manyetik alan 0-5 T değiştiğinde manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi. ....	63
Şekil 6.59:	1000 °C sıcaklığında sinterlenmiş örnekler için dış manyetik alan 0-2 T değiştiğinde manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi. ....	64

# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

Tablo 2.1: Perovskit yapı içerisindeki bazı iyonların yarıçapları. ....	7
Tablo 6.2: Örneklerin örgü parametreleri. ....	60
Tablo 6.3: Üretilen malzemelere uygulanan dış alan 0-2 T değiştiği durumda ( $\Delta S_M$ ) <sub>maks</sub> ve görelî soğutma gücü (RCP).....	61
Tablo 6.4: Malzemelerin doyum mıknatıslanması (5 K sıcaklığında), T <sub>c</sub> sıcaklığı, dış alan 0-5 T değişimi durumunda ( $\Delta S_M$ ) <sub>maks</sub> ve görelî soğutma gücü (RCP). ....	61



## SEMBOL LİSTESİ

<b>H</b>	:	Dış Manyetik Alan
<b>M</b>	:	Mıknatıslanma
<b>T</b>	:	Sıcaklık
<b>MKE</b>	:	Manyetokalorik Etki
$\Delta S_M$	:	Manyetik Entropi Değişimi
$\Delta T_{ad}$	:	Adyabatik Sıcaklık Değişimi
$T_c$	:	Curie Sıcaklığı
<b>CFCs</b>	:	Kloroflorokarbon
<b>HCFCs</b>	:	Hidrokloroflorokarbon
<b>S</b>	:	Entropi
<b>V</b>	:	Hacim
<b>ZFC</b>	:	Sıfır Alan Soğutma
<b>FC</b>	:	Alanlı Soğutma
<b>FH</b>	:	Alanlı Isıtma
<b>XRD</b>	:	X-Işını Kırınımı
$\chi$	:	Manyetik Duygunluk
<b>RCP</b>	:	Görelî Soğutma Gücü

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, bana kazandırdıkları akademik tecrübelerden ve bilimsel katkılarından dolayı yüksek lisans tez danışmanlığımı yürüten Prof. Dr. Ahmet Çetin CAN ve Yrd. Doç. Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ' ye teşekkürü borç bilirim ve kendilerine saygılarımı sunarım.

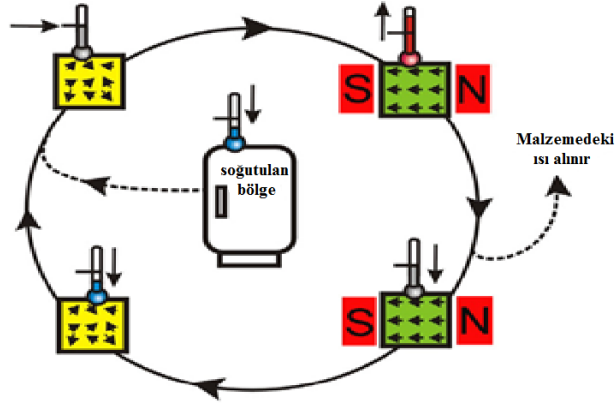
Malzemelerin analiz edilmesinde yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Süperiletken ve Nanoteknoloji Grubu çalışanlarına özellikle Arş. Gör. Dr. Burak KAYNAR ve İbrahim YAVUZ' a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım esnasında her türlü maddi ve manevi destek sağlayan Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Bayram YILDIZ, Arş. Gör. Hasan Türkmen ve Arş. Gör. Yavuz KAPLAN' a çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimin ve tez yazım sürecinde hep yanımda olan, bir gülümsemeleri bütün sıkıntılarımı unutturan, mutluluk kaynaklarım sevgili eşim Aydan TANIŞ ve oğlum Ömer Ali TANIŞ' a sonsuz teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Manyetik soğutma, gaz sıkıştırma soğutma sistemlerine göre üç önemli avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, zararlı gazların kullanılmaması, ikincisi manyetik soğutucu sistemlerin daha az yer kaplayacak şekilde üretilmesi ve manyetik soğutucuların daha sessiz bir şekilde çalışmasıdır. Son zamanlarda, oda sıcaklığında manyetokalorik etki (MKE) gösteren yeni manyetik soğutma malzemeleri keşfedilmiştir. Bu yeni malzemeler bilinen manyetik malzemelere göre önemli avantajlara sahiptir. Birinci derece manyetik faz geçişli bileşikler daha yüksek manyetokalorik etki göstermektedirler. Birinci derece faz geçişi, birden fazla faz geçişinin olduğu durumlara denmektedir. Bunun sonucunda bu manyetokalorik etki  $Gd$ 'nin manyetokalorik etkisinden daha yüksektir.



Şekil 1.1: Manyetik soğutma döngüsünün şematik gösterimi (Brück 2005).

Manyetokalorik etkiye dayalı manyetik soğutma, geleneksel gaz sıkıştırma soğutma sistemlerine alternatif yeni nesil bir teknolojidir. Manyetik malzemeler iki enerji rezervi içerirler. Bunlardan birincisi, örgünün serbestlik derecesiyle ilişkili fonon uyarılmalarıdır. Diğeri ise, spinlerin serbestlik dereceleriyle alakalı manyetik uyarılmalarıdır. Dışarıdan uygulanan manyetik alan MKE'ye neden olan spin serbestlik derecesini etkileyebilir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, rastgele dağılmış manyetik momentler bir manyetik alan altında tek bir doğrultuda yönelirler, bu manyetik malzemenin ısınmasına neden olur. Bu ısı, ısı transferiyle malzemenin

alınır ortama taşınır. Manyetik alanı kaldırdığımızda manyetik momentler rastgele dağılır ve bu malzemenin ortam sıcaklığının altında soğumasına neden olur. Böylece soğutulacak ortamdaki ısı, soğuyan manyetik malzeme tarafından alınır ve soğutma gerçekleşir. Çalışma sıcaklığına bağlı olarak, ısı transfer aracı su (antifrizli), hava ya da düşük sıcaklıklar için helyum olabilir. Bu yüzden manyetik soğutma, çevre dostu bir soğutma teknolojisidir. Bu teknolojiye ozon tabakasını delen kimyasallar (CFCs), tehlikeli kimyasallar (NH<sub>3</sub>), ya da sera gazları (HCFCs ve HFCs) kullanılmaz. Diğer bir önemli nokta ise soğutma döngüsü esnasında kaybedilen enerji miktarı, yani verimdir. Gadolinyum (Gd) ile çalışan bir manyetik soğutmadaki verimin % 60'a ulaştığı gösterilmiştir (Zimm ve diğ. 1998). En verimli gaz sıkıştırımlı soğutucularda bu oran % 40'tır. Ayrıca bu yüksek enerji verimi CO<sub>2</sub> salınımını da azaltacaktır.

Yukarıda bahsedilen ısınma ve soğuma miktarı uygulanan manyetik alana ve malzemenin manyetizasyon değişimine bağlıdır. Bu sebepten dolayı, manyetik soğutma üzerine yapılan araştırmaların birçoğunda süperparamanyetik malzemeler ve nadir toprak elementleri içeren bileşikler incelenmektedir. Buzdolabı ve klimalar gibi oda sıcaklığında çalışan makineler için Mangan (Mn) içeren bileşikler iyi bir alternatiftir. Mn farklı değerliklere sahip olan bir geçiş metalidir. Ayrıca, Nadir toprak bileşenlerinin aksine oda sıcaklığı civarındaki kritik sıcaklıklarda çok sayıda Mn bileşiği vardır. Ancak, Mn'nin manyetik momenti, ağır nadir toprak elementlerinin manyetik momentlerinin yaklaşık yarısı kadardır. Manyetik moment yönelimleriyle ilişkili kalorik etkilerin artışı birinci derece faz geçişi olmasıyla ya da kritik sıcaklıkta manyetizasyonun çok hızlı değişmesiyle elde edilebilir. Bu manyetik soğutuculardan daha yüksek verim elde etmemize neden olacaktır. Düşük manyetik alan altında yüksek MKE elde etmek, günlük yaşantımızda kullandığımız kalıcı magnetler ile süperiletken magnetlere ihtiyaç duymadan küçük ölçeklerde manyetik soğutucu yapmamızın yolunu açar. Manyetik soğutucuların diğer önemli bir avantajı ise, soğutma için harcanan gücün miliwatt ile kilowatt arasında bir skalada olmasıdır.

Manyetik soğutucularda önemli olan diğer bir husus oda sıcaklığında düşük manyetik alan altında yüksek manyetokalorik etki gösteren malzemelerin üretilmesidir. Burada incelenmesi gereken konu malzemelerin ticari olarak üretilmelerinin kolay olması ve hem ham madde maliyetleri, hem de üretim teknik maliyetleri açısından diğer malzemelere göre avantajlı olmalarıdır. Bu açıdan yüksek

maliyetlere sahip saf elementler kullanılarak üretilen manyetokalorik malzemeler yerine daha düşük maliyete sahip oksitli malzemelerden oluşan Perovskit manganitler son yıllarda manyetokalorik çalışmaları için sıkça çalışılan malzemelerin başında gelmektedir.

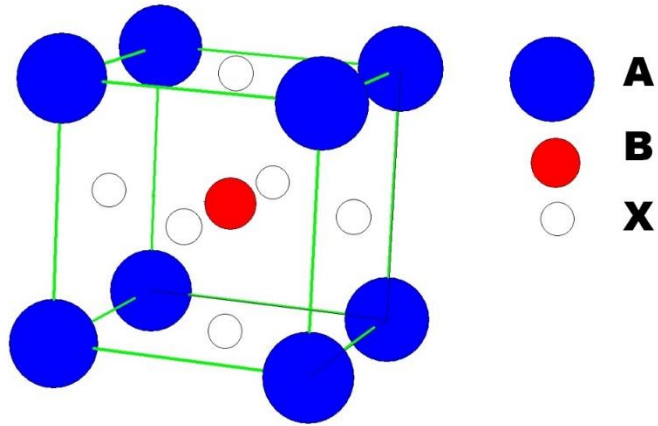
Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığı civarında çalışan manyetik soğutma sistemleri için yüksek manyetokalorik etki göstermesi beklenen perovskit tip manganitler Sol-gel yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen malzemelerin yapısal özellikleri XRD yöntemiyle belirlenmiştir. Düşük alanda (500 Oe) sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T), 5 K sıcaklıkta dış manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) ve faz geçiş sıcaklığı (Curie sıcaklığı) civarında 3 K sıcaklık aralıklarında dış manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri (izotermal M-H) yapılmıştır. Bu ölçümlerden yola çıkarak üretilen malzemelerin doyum manyetizasyonu, manyetik duygunluğun sıcaklıkla değişimi ve entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi elde edilmiştir. Yani üretilen malzemelerin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkileri incelenmiştir.

## 2. PEROVSKİT MANGANİTLER

### 2.1 Perovskit Kristal Yapıları

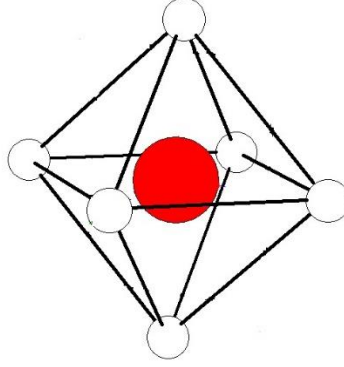
İlk olarak keşfedilen perovskit yapılı bileşik  $\text{CaTiO}_3$  mineralidir. 1839 yılında, Alman maden bilimci Gustov Rose Ural Dağlarında yaptığı çalışmalarda  $\text{CaTiO}_3$  bulmuştur. Bu minerale çalışmalarını destekleyen Rus maden bilimci Kont Lev Aleksevich von Perovski onuruna 'Perovskit' adını vermiştir (Schmidt 2011). Daha sonra  $\text{CaTiO}_3$  ile aynı kristal yapıya sahip bütün oksit bileşikleri 'Perovskit' olarak adlandırılmıştır. Bazı oksit içermeyen ama kristal yapısı  $\text{CaTiO}_3$  minerali ile aynı olan bileşiklere de perovskit adı verilmiştir.

Genel olarak perovskitler kübik yapılı bileşiklerdir.  $\text{ABX}_3$  genel formülü ile ifade edilirler. A bölgesi toprak alkali metalleri ya da nadir toprak elementleridir. A bölgesindeki atomlar kübik kafes yapısının köşelerinde yer alırlar ve bu atomların yarıçapları büyüktür. B bölgesi elementleri ise geçiş metalleridir. B bölgesindeki atomlar kübik kafes yapısının cisim merkezinde yer alırlar ve yarıçapları A bölgesindeki atomlara nispeten küçüktür. A ve B bölgelerinde katyonlar bulunurken X bölgesinde birleştirici element olarak anyonlar yer alır. Anyonlar ise kübik kafes yapının yüzey merkezinde bulunurlar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: İdeal kübik yapılı perovskitin birim hücresi.

6 adet X elementi ve B elementinin oluşturduğu BX<sub>6</sub> yapısına oktahedral (sekiz yüzlü) denir. Oktahedral yapı şekil 2.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: B elementi ile 6 adet X elementinin oluşturduğu oktahedral yapı.

X anyonu yerinde oksijen (O) atomu olduğunda (ABO<sub>3</sub>) bu tür yapılar perovskit oksitler olarak ifade edilir. B elementi yerinde Mangan (Mn) atomu ve X anyonu yerinde O atomu olduğunda (AMnO<sub>3</sub>) ise yapıya “perovskit manganitler” ya da sadece “manganitler” denir.

Perovskit manganitlerin (AMnO<sub>3</sub>) A bölgesine +3 değerlikli nadir toprak elementleri (La, Nd, Pr, Y, ...) tek başına ya da +1 değerlikli toprak alkali elementleriyle (Na, K, ...) veya +2 değerlikli alkali elementleriyle (Ba, Ca, Sr, ...) birlikte katkılanmaktadır. A bölgesine sadece +3 değerlikli bir element katkılıandığında,



yük korunumundan dolayı,

$$(+3) + (x) + 3 \times (-2) = 0 \quad (2.2)$$

$$x = +3 \quad (2.3)$$

bulunur. Yani yapıdaki Mn iyonları +3 değerlikli olur. Yapıda A bölgesine +3 değerlikli elementlerle birlikte +2 değerlikli elementler katkılıandığında katkı miktarına göre Mn<sup>+3</sup> ve Mn<sup>+4</sup> iyonları oluşur: A<sup>+3</sup><sub>(1-x)</sub> Ba<sup>+2</sup><sub>x</sub> Mn<sup>+3</sup><sub>α</sub> Mn<sup>+4</sup><sub>β</sub> O<sup>-2</sup><sub>3</sub>

ifadesinde  $x$ ,  $Ba^{+2}$  elementinin katkılama miktarı,  $\alpha$  ve  $\beta$  sırasıyla oluşan  $Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+4}$  iyonlarının miktarlarıdır. Yük korunumundan

$$(1 - x) \times (+3) + x \times (+2) + \alpha \times (+3) + \beta \times (+4) + 3 \times (-2) = 0 \quad (2.4)$$

denklemini elde edilir. B bölgesinde toplamda 1 mol atom olacağından dolayı,

$$\alpha + \beta = 1 \quad (2.5)$$

yazılır. Denklem (2.4) ve (2.5) birlikte düzenlenirse,

$$\alpha = 1 - x \quad (2.6)$$

$$\beta = x \quad (2.7)$$

bulunur. Yani katkılanan  $Ba^{+2}$  miktarı kadar yapı içerisinde  $Mn^{+4}$  iyonu elde edilir. B bölgesindeki Mn iyonunun iyonik durumu hem +3 hem de +4 durumunda ise bu tür perovskitler “karışık değerlikli manganitler” olarak adlandırılmaktadır (Kolat, 2007).  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  oranının farklı olması malzemenin manyetik, elektriksel ve yapısal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. 1951 yılında Zener  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  oranının malzemenin manyetik ve elektriksel özelliklerini değiştirdiğini çiftli değiş-tokuş (double-exchange) mekanizması olarak bilinen teoriyle açıklanmıştır (Zener 1951).

## 2.2 Goldschmidt Tolerans Faktörü

A ve B bölgelerine katkılanan elementlere bağlı olarak perovskit kristal yapıda meydana gelen bozulmaların, bu elementlerin yarıçaplarına nasıl bağlı olduğu ilk defa 1950 yılında Goldschmidt tarafından çalışılmıştır. Goldschmidt ideal kübik yapıyı birim hücreyi baz alarak, “ $a$ ” birim hücre parametresini,

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) \quad (2.8)$$

ve

$$a = 2(r_B + r_O) \quad (2.9)$$

şeklinde iyonik yarıçaplara bağlı olarak ifade etmiştir. Burada  $r_A$ ,  $r_B$  ve  $r_O$  sırasıyla A bölgesindeki, B bölgesindeki iyonların ve oksijenin iyonunun iyonik yarıçaplarıdır. Denklem (2.8)'in (2.9)'ye oranı “Goldschmidt tolerans faktörü ( $t$ )” olarak ifade edilmektedir:

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (2.10)$$

Burada  $\langle r_A \rangle$  ve  $\langle r_B \rangle$  sırasıyla A ve B (Mn) bölgelerindeki iyonların ortalama iyonik yarıçaplarıdır. Üretilen perovskit yapılarda bulunan iyonların yarıçapları tablo (2.1)'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Perovskit yapı içerisindeki bazı iyonların yarıçapları.

İyon	Yarıçap (nm)
Ba <sup>+2</sup>	0.161
La <sup>+3</sup>	0.1032
Mn <sup>+3</sup>	0.0645
Mn <sup>+4</sup>	0.053
Nd <sup>+3</sup>	0.127
O <sup>-2</sup>	0.140

Goldschmidt tolerans faktörü hesaplanarak oluşturulmak istenen perovskit yapının kararlı olup olmayacağı önceden saptanabilir.  $0.89 < t < 1.02$  aralığında perovskit kristal yapısı korunur. Bunun haricinde perovskit yapı oluşmaz.  $t = 1$  olduğu durumda perovskit ideal kübik yapıdadır ve Mn-O-Mn arasında bağ açısı  $180^\circ$ 'ye eşittir. A bölgesine farklı iyonik yarıçaplarda atomların katılanmasıyla tolerans 1'den farklı değerler alır ve Mn-O-Mn arasında bağ açısı  $180^\circ$ 'den daha küçük bir değer olur, yani oktahedral yapı bükülür. Eğer tolerans faktörü  $0.96 < t < 1$  aralığında ise kübik yapı rombohedral bozunmaya uğrarken,  $0.89 < t < 0.96$  aralığında ise kristal yapısı ortorombik kristal simetriye sahip olur. Malzemenin farklı kristal fazlarda olması, malzemenin elektriksel, optik, manyetik vb. fiziksel özelliklerinin değişmesine neden olacaktır.

### 2.3 Manyetik Özellikler

Dış manyetik alan altında, bilenen bütün manyetik malzemelerin sahip oldukları manyetik momentler düzenlenir. Ama bu malzemelerin dış manyetik alana karşı gösterdikleri tepkiler farklıdır. Dış manyetik alan altında malzemelerin gösterdikleri farklı tepkilere göre manyetik malzemeler paramanyetik, diyamanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik olarak sınıflandırılmaktadırlar. Paramanyetik malzemeler hariç, düşük sıcaklıklarda manyetik malzemeler dış manyetik alan uygulanmasa bile kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip oldukları gözlenir. Bu durum dipol momentlerinin aynı yönde yönelmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı yönde yönelen momentlerin oluşturduğu bölgelere “Domain” denir. Bu tür malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Perovskit manganitleri bünyesinde bulunduran ferromanyetik malzemeler bağıl manyetik geçirgenlikleri bir den çok büyük malzemeler olup dış manyetik alan olmadığında bile kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip olabilen malzemelerdir. Dış manyetik alan etkisi altında ferromanyetik malzemelerin manyetik dipollerinin yönü manyetik alan ile aynı olur. Ayrıca, ferromanyetik malzemeler histerisis eğrisine sahiptirler ve Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) üzerinde paramanyetik malzeme durumuna geçmektedirler.

$H$  manyetik alan şiddeti ve  $B$  manyetik akı yoğunluğu olmak üzere birbirleriyle aşağıdaki denkleme göre ilişkilidir:

$$B = \mu H \quad (2.11)$$

veya

$$\mu = \frac{\partial B}{\partial H} \quad (2.12)$$

$\mu$  parametresi manyetik geçirgenlik olarak adlandırılır ve  $H$  dış manyetik alanının uygulandığı ve  $B$  manyetik akı yoğunluğunun ölçüldüğü belirli bir ortama ait özelliktir. Vakum altında manyetik geçirgenlik  $\mu_0$  olarak ifade edilir ve evrensel bir sabittir ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m).

Katı malzemelerin manyetik özelliklerini tanımlamak için bazı parametreler kullanılır. Bunlardan biri malzemenin manyetik geçirgenliğinin vakumun manyetik geçirgenliğine oranıdır;

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.13)$$

Burada  $\mu_r$  malzemenin bağıl manyetik geçirgenliği olarak adlandırılır ve birimsizdir. Bir malzemenin manyetik geçirgenliği veya bağıl geçirgenliği, malzemenin mıknatıslanma derecesinin veya dışarıdan uygulanan bir  $H$  manyetik alan etkisinde  $B$  alanının kolayca oluşmasının bir ölçüsüdür.

Katı malzemelerin “mıknatıslanması” ya da “manyetizasyonu” olarak adlandırılan başka bir alan miktarı,  $M$ , ifadesi ile tanımlanır.

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (2.14)$$

Denklem (2.11), denklem (2.14) de yerine yazıldığında,

$$M = \chi_m H \quad (2.15)$$

veya

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada  $\chi_m$ , manyetik duygunluk olarak adlandırılır ve bağıl manyetik geçirgenlikle arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\chi_m = (\mu_r - 1) \quad (2.17)$$

### 2.3.1 Ferromanyetizma

Dış manyetik alana ihtiyaç duymaksızın, kalıcı manyetik momente sahip olan malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Bu malzemelerin manyetik davranışları kalıcıdır ve manyetik akı yoğunlukları çok büyüktür. Ferromanyetik

malzemelerde manyetik duygunluk  $10^6$  kadar yüksek değer alabilir. Sonuç olarak  $H \ll M$  olduğundan, denklem (2.14) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$B \cong \mu_0 M \quad (2.18)$$

Ferromanyetik malzemelerde kalıcı manyetik momentler valans bandındaki serbest elektronların spin hareketlerinden meydana gelmektedir. Elektroların yörüngesel hareketlerinden dolayı meydana gelen manyetik momentler, spin hareketlerinden meydana gelen manyetik momentten çok küçüktür. Elektronların tam dolu olduğu kabuklarda spin manyetik momenti oluşmaz. Bu yüzden sadece tam dolu olmayan kabuklara ( $3d$  ve  $4f$ ) sahip olan geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerinde yüksek mıknatıslanma görölür.

Ferromanyetik malzemeler, dış manyetik alan altında bütün spinleri tek yönde yöneldiğinde maksimum mıknatıslanmaya ulaşır. Bu mıknatıslanma değerine “doyum manyetizasyonu yada doyum mıknatıslanması” denir.

### 2.3.2 Curie-Weiss Yasası

Curie-Weiss yasası, Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik bölgedeki ferromanyetik malzemelerin manyetik duygunluğunu ( $\chi_m$ ) tanımlar. Matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.19)$$

Burada  $C$ , Curie sabitini,  $T$ , mutlak sıcaklığı,  $T_c$ , Curie sıcaklığını ifade etmektedir.  $T_c$  sıcaklığının altında ferromanyetik malzemeler kendiliğinden bir manyetizasyona sahiptir.

Curie-Weiss yasası, ferromanyetik malzemelerdeki manyetik momentleri etkileyen ve bu manyetik momentleri aynı yönlü hizalanmasını sağlayan i moleküler alanın olduğu varsayımı üzerine geliştirilmiştir. Bu moleküler alan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisinden kaynaklanmaktadır.  $T_c$  sıcaklığının üzerinde moleküler alanın izinli enerji seviyesi, termal enerjisinden ( $kT$ ) daha düşük

olmaktadır ve bu durumda malzemenin manyetik momentleri rastgele yönelir. Yani malzeme paramanyetik davranış sergiler.

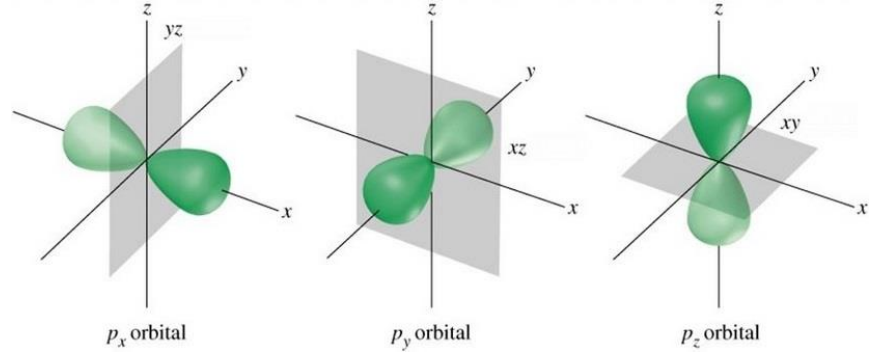
Denklem (2.19)'ye bakıldığında ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemelerde  $T_c$  sıcaklığında manyetik duyguluk ( $\chi_m$ ) pik yapmaktadır.

## 2.4 Kristal Alan Teorisi

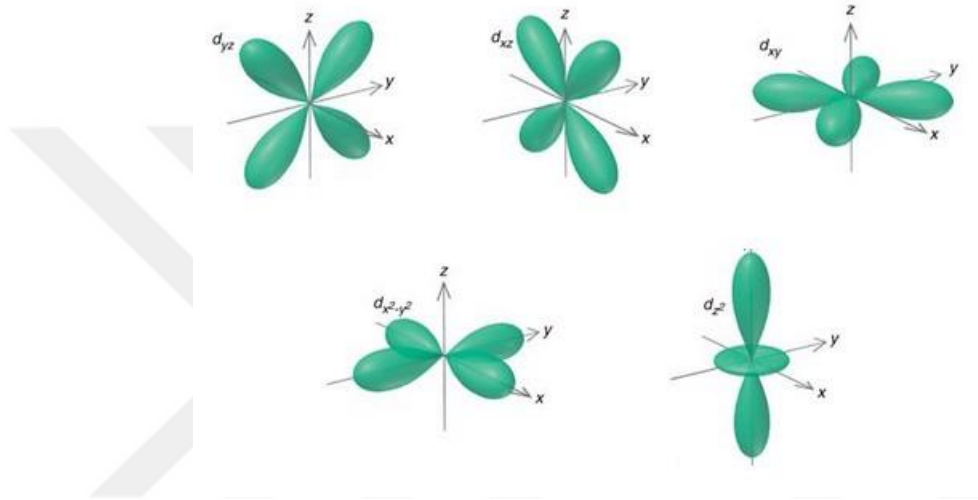
Kristal alan teorisi, metal iyonları ile onları çevreleyen komşu anyonlar arasında oluşan statik elektrik alandan dolayı elektronların buldukları enerji seviyelerinin yarılmalarını açıklayan bir modeldir. Bu teori geçiş metal bileşiklerinin bazı manyetik özelliklerini başarılı bir şekilde açıklar.

Metal iyonunun komşusu olan ve metal iyonuna bağlı bulunan anyon ve moleküllere “ligant” denir. Ligantlar ile geçiş metali arasındaki etkileşim metal kationunun pozitif yükü ile ligatin bağ yapmamış elektronlarının çekiminden kaynaklanmaktadır. Metal iyonuna direkt olarak bağlanan ligantlar iyonun birinci koordinasyon küresini oluşturmaktadır. Bu birinci koordinasyon küresinde bulunan ligantların sayısına bileşiğinin “koordinasyon sayısı” denir. Kimya dalında dişlilik ifadesi karmaşık bileşikte metal iyonuyla bağ kurmuş ligantların verici atomlarının sayısı ile ifade edilir. Örneğin tek verici atomlu ligantlar sadece bir atom yardımıyla merkez atoma bağlanacaklarından dolayı bu ismi almışlardır. Ligantlar bir veya birden fazla dişli olabilir. Ligant birden fazla dişli ise oluşan yapıya “şelat” denir.

Kristal alan teorisine göre bir metal iyonu ligantlar ile çevrelendiği zaman d orbitalinin enerji seviyeleri, serbest metal durumdaki halinden farklı olacaktır.



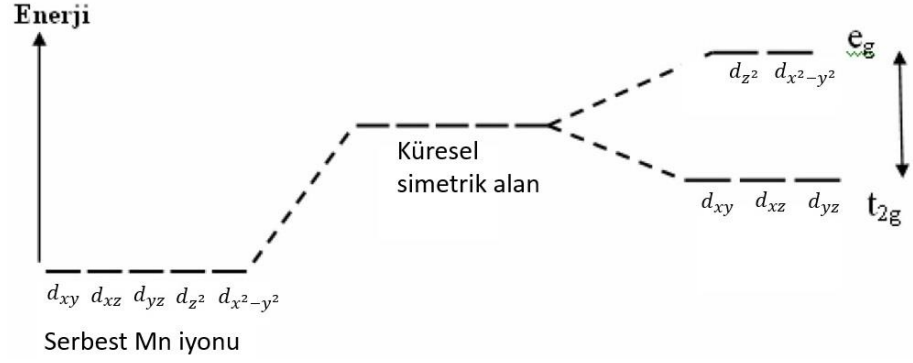
Şekil 2.4: Oksijene ait p orbitallerinin elektron yoğunluğu.



Şekil 2.5: Mangana ait d orbitallerinin elektron yoğunluğu.

Perovskit manganitlerin merkezinde bulunan Mn katyonu 6 adet O anyonu ile oluşturduğu oktahedral yapıda, Mn'ın d orbitalinde kristal alan yarılması görülmektedir. Perovskite manganitlerde Mn katyonu ile bağ yapan O anyonları ligantlardır. Oksijenin p orbitalleri ile Mn'ın d orbitallerine ait elektron yoğunlukları şekil 2.4 ve 2.5'de gösterilmiştir.

Şekil 2.4 ve 2.5'de görüldüğü üzere Mn'ın  $d_{x^2-y^2}$  ile  $d_{z^2}$  orbitalleri oksijenin p orbitalleri ile üst üste binmektedir. Bu büyük bir Coulomb itmesine neden olur ve Mn'ın  $d_{x^2-y^2}$  ile  $d_{z^2}$  orbitalleri diğer orbitallerine göre daha kararsızlaşır. Yani  $d_{x^2-y^2}$  ile  $d_{z^2}$  orbitallerinin  $e_g$  enerji seviyesi, diğer üç orbitalin  $t_{2g}$  enerji seviyesinden daha büyük olur. Oktahedral yapıda  $e_g$  ile  $t_{2g}$  enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına “Oktahedral Kristal Alan Yarılması” denir (Şekil 2. 6).

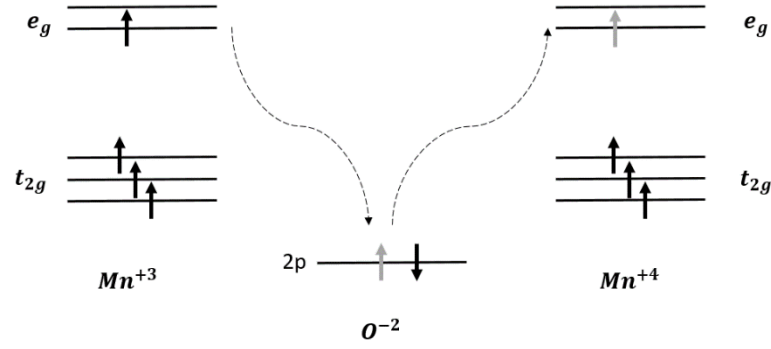


Şekil 2.6: Kristal alan yarılmaması.

## 2.5 Manyetizmada Değiş-Tokuş Etkileşimleri

### 2.5.1 Çiftli Değiş-Tokuş Modeli

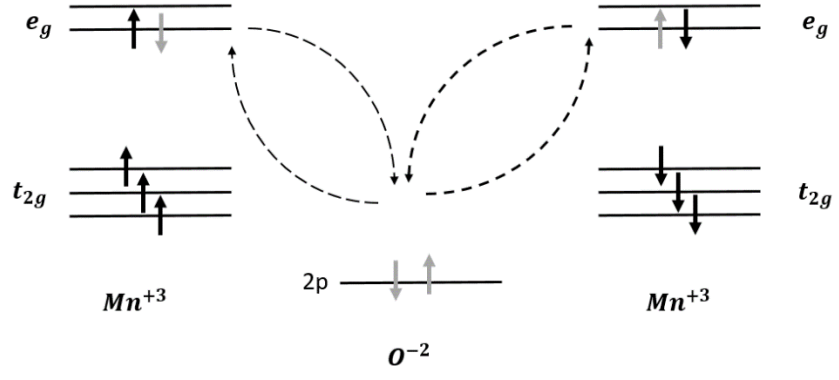
Perovskit manganitlerde A bölgesinde +3 değerlikli elementler bulunduğu, Mn iyonu +3 değerlikli olduğunun hesabı yapılmıştır. Bu durumda perovskit manganitler antiferromanyetik özellik gösterirler. A bölgesine bir miktar +2 değerlikli elementler katıldığında yapı içerisinde katkı miktarına oranla  $Mn^{+4}$  iyonları olacaktır ve bu durumda malzemenin ferromanyetik duruma geçiş yaptığı gözlenmiştir. A bölgesine +2 değerlikli iyon katıldığında antiferromanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş yaparken aynı zamanda malzemenin yalıtkan halden iletken hale geçiş yaptığı gözlenmiştir. Manyetik ve elektronik özelliklerin katılma ile aynı anda değişimini açıklamak için Zener 1951 yılında ‘Çiftli Değiş-Tokuş Modelini’ ortaya atmıştır. Bu modele göre perovskit yapı içerisindeki  $Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+4}$  iyonları arasındaki etkileşme, oksijen atomlarının aracılığıyla gerçekleşmektedir.  $Mn^{+3}$  durumunda  $e_g$  bandında bulunan bir elektron komşu  $Mn^{+4}$  iyonun boş bulunan  $e_g$  bandına oksijen iyonu aracılığıyla geçiş yaparak malzemenin iletkenliğini artırırken aynı zamanda elektronlara ait manyetik momentlerin de aynı yönlü dizilmesini sağlar (Şekil 2.7). Bu durum, manyetik değiş-tokuş ve elektron transferi etkileşmesinin birleşmesi sebebiyle “Çiftli Değiş-Tokuş” etkileşmesi olarak adlandırılır.



Şekil 2.7: Çiftli Değiş-Tokuş Mekanizması.

### 2.5.2 Süper Değiş-Tokuş Modeli

Antiferromanyetik malzemelerde komşu manyetik momentler birbirlerine zıt olarak yönelmişlerdir. Perovskit manganitlerde antiferromanyetik durum “Süper Değiş-Tokuş Mekanizması” ile açıklanmaktadır. Bu model komşu iki  $Mn^{+3}$  veya komşu iki  $Mn^{+4}$  iyonu arasında gerçekleşen elektron transferini açıklamaktadır (Şekil 2.8). Bu etkileşimde malzeme antiferromanyetik özellik göstermektedir. Bunun nedeni elektronun komşu  $Mn^{+3}$  ya da  $Mn^{+4}$  iyonuna geçiş yapabilmesi için komşu Mn atomundaki serbest elektronların spinlerinin Pauli ilkesi ve Hund kuralına göre ters yönelimli olması gerekir. Yani  $Mn^{+3}-O- Mn^{+3}$  ya da  $Mn^{+4}-O- Mn^{+4}$  bağ durumunda malzeme antiferromanyetik özellik gösterir.  $Mn^{+3}-O- Mn^{+4}$  durumda ise yukarıda bahsettiğimiz gibi çiftli değiş tokuş mekanizmasından dolayı malzeme ferromanyetik özellik göstermektedir.  $Mn^{+3}-O- Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+3}-O- Mn^{+4}$  durumları malzeme içerisinde beraber bulunmaktadır. Böyle durumlarda malzeme  $Mn^{+3}-O- Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+3}-O- Mn^{+4}$  durumlarının baskınlığına göre malzemenin elektriksel özellikleri değişir. Ferromanyetik durumda elektriksel iletme katkı sağlanırken, antiferromanyetik durumda elektriksel iletkenlik azalır.



Şekil 2.8: Süper Değiş-Tokuş Mekanizması.



### 3. MANYETOKALORİK ETKİ

Dış manyetik alan altında malzemede oluşan sıcaklık değişimine “Manyetokalorik Etki” (MKE) denir. Manyetokalorik etki, bütün manyetik malzemelerde görülür ve dışarıdan uygulanan bir manyetik alan ile sistemin spinlerinin yönelmesi sonucu ortaya çıkar. Manyetik malzemeye adyabatik olarak manyetik alan uygulandığında, malzemenin spinleri manyetik alana paralel şekilde yönelirler. Manyetik entropinin azalmasından dolayı kaybolan manyetik entropiyi dengelemek için, örgü entropisi artar ve malzeme ısınır. Manyetik alan kaldırıldığında, spinlerin rastgele yönelmeleri manyetik entropinin artmasına ve örgü entropisinin azalmasına neden olur (yani sıcaklık düşer). Bilim insanları ve mühendisler manyetik soğutma sisteminin hayata geçirilebilir bir teknoloji olduğunu ve gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemler ile rekabet edecek potansiyele sahip olduğunu gösterdiler (Gschneidner ve Pecharsky 2000). Manyetik soğutma sistemleri, gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemlerine kıyasla üç avantaja sahiptir (Gschneidner ve diğ. 2005). (i) Carnot çevrim soğutma verimi daha yüksektir. (%5-10’a karşı %30-60). (ii) katı malzemeler kullanılarak manyetik soğutucular daha küçük boyutlarda üretilebilir. (iii) ozon tabakasına zarar veren ve küresel ısınmaya neden olan gazlar kullanılmadığı için manyetik soğutucular çevre dostu bir teknolojidir.

Tarihsel açıdan bakılırsa, manyetik soğutma sistemleri önce düşük sıcaklıklarda soğutma sistemlerinde kullanılırken zaman içerisinde yüksek sıcaklıklarda soğutma işlemleri için de kullanılmaktadır. 1926 yılında Debye (1926) ve 1927 yılında Giauque (1927) birbirlerinden bağımsız daha düşük sıcaklıklara inmek için manyetik soğutma sisteminin kullanılabileceğini önerdiler. 1933 yılında Giauque ve MacDougall (1933) 3,5 K’den 0,5 K’e soğutma yapmak için adyabatik demanyetizasyonun önerilen bu metodunu kullanmıştır. 1990 yılında helyum sıvılaştırma için 1,2 K ile 15 K sıcaklık aralığında çalışan devirli manyetik soğutucular tasarlanmıştır (Barclay ve diğ. 1990). Çalışma sıcaklığı geniş aralıkta olan manyetik soğutucular tasarlamak için (özellikle oda sıcaklığı civarında) büyük manyetik entropi değişimi gösteren soğutucuları araştırmaya teorik ve deneysel olarak çok fazla çaba harcanmıştır. Curie-Weiss yasasına göre, yüksek etkili Bohr magneton sayılı  $P$  ( $P=g[J(J+1)]^{(1/2)}$ ) ferromanyetik malzemelerin  $T_c$  Curie

sıcaklığında çok büyük  $\Delta S_M$  'ye sahip olacakları beklenir, burada g, (g faktör) parçacığın manyetik momentini tanımlayan boyutsuz bir niceliktir ve J, toplam açısız momentum kuantum sayısıdır (Hashimoto ve diğ. 1981). Bu bakış açısıyla, önceki çalışmalarda araştırmacılar yüksek J 'li nadir toprak metal alaşımları ve intermetalik bileşikler üzerinde yoğunlaştılar. 1976 yılında Brown, Gadolinyum (Gd) elementinin oda sıcaklığında büyük manyetokalorik etki gösterdiğini bulmuştur (Brown 1976). Bu tarihten sonra Gd oda sıcaklığında en uygun soğutucu olduğu düşünüldü. Ancak Gd oldukça pahalıdır. Bu yüzden Gd'den daha iyi performans gösteren ve daha ucuz olan malzemeler araştırılmaktadır.

Geçtiğimiz yıllarda, bu konular üzerine yapılan araştırmalarda önemli mesafeler kat edildi. 1997'de, Pecharsky ve Gschneider tarafından  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  alaşımlarının yüksek MKE gösterdiği gözlemlendi (Pecharsky ve Gschneider 1997). Bu keşif manyetik soğutma konusunda dönüm noktası olarak düşünülebilir. Çünkü bu keşiften sonra, alternatif malzemeler aramak için, özellikle nadir toprak elementi bulundurmayan ya da az bulunduran ve oda sıcaklığı civarında yüksek MKE gösteren malzemeler üzerine teorik ve deneysel birçok çalışma yapılmıştır. Hu ve arkadaşları Heusler alaşımının (Ni-Mn-Ga) yüksek MKE gösterdiğini bulmuştur (Hu ve diğ. 2000). Yüksek MKE gösteren diğer bazı malzemeler Wada ve Tanabe (2001) tarafından Mn-As-Sb alaşımları, Fujida ve arkadaşları (2002) tarafından La-Fe-Co-Si alaşımları, Tegus ve arkadaşları (2002) tarafından Mn-Fe-P-As alaşımları şeklindedir. Ama bu malzemeler aktif manyetik soğutma (AMS) için faydasız olarak düşünülen yüksek termal ve alan histerisisleri göstermişlerdir. 1995 ve 1996 yıllarında, Cruie sıcaklığında perovskit tip ferromanyetik oksitlerde anormal termal genleşmeler gözlemlendi. Bunların bazıları ani manyetizasyon değişikliği ve ferromanyetik geçişlerde süresiz bir değer değişimi göstermişlerdir (Kuwahara 1996).  $T_c$  sıcaklığında rastgele yapısal ve manyetik değişimler, manyetik entropi değişiminde güçlü etkilere sebep olabilirdi. Bu bakış açısıyla, Guo ve çalışma arkadaşları perovskit tip manganit oksitlerin manyetik entropi değişimini ölçtü ve  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x=0.2, 0.33$ ) bileşiğinin manyetik entropi değişiminin  $|\Delta S_M|$  pik değerinin Gd'nin manyetik entropi değişiminin pik değerinden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir (Guo ve diğ. 1997). Nadir toprak metalleri ve alaşımlarıyla karşılaştırıldığında, perovskite tip oksit malzemeler önemli derecede daha küçük manyetik histerisis, daha yüksek kimyasal kararlılık ve Eddy-Current ısınma değerini

daha küçük tutmasını sağlayan daha düşük elektriksel özdirenç gösterir. Diğer bir deyişle, perovskit tip oksit malzemeler yüksek sıcaklıkta (özellikle oda sıcaklığı civarında) manyetik soğutma sistemleri için daha uygun aday oldukları görülmektedir.

### 3.1 Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

Manyetik bir malzemeye dış manyetik alan uygulandığında, manyetik spinler dış alan yönünde yönelirler ve manyetik düzensizlik yani manyetik entropi azalır. Sabit sıcaklıkta yapılan bu işleme izotermal süreç denir. Dış manyetik alan ortadan kaldırıldığında ise manyetik spinler rastgele dağılır ve malzemenin sıcaklığı azalır. Bu sürece adyabatik süreç denir. Malzeme üzerindeki dış manyetik alan  $H_i$ 'den  $H_s$ 'ye değiştiği durumda izotermal entropi değişimi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = |S(T)_{H_i} - S(T)_{H_s}| \quad (3.1)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi ise;

$$\Delta T_{Ad}(T)_{\Delta H} = |T(S)_{H_i} - T(S)_{H_s}| \quad (3.2)$$

ile ifade edilir.

Manyetik bir malzemenin entropisi, örgü entropisi ( $S_l$ ), elektronik entropi ( $S_e$ ) ve manyetik entropinin ( $S_M$ ) toplamı şeklindeki aşağıdaki denklem ile ifade edilir;

$$S(H, T) = S_l(H, T) + S_e(H, T) + S_M(H, T) \quad (3.3)$$

Genel bir yaklaşım olarak, manyetik entropi ( $S_M$ ) manyetik alanın bir fonksiyonu iken, örgü entropisi ( $S_l$ ) ve elektronik entropi ( $S_e$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kabul edilir. Buna göre, bir malzeme manyetik alan altında mıknatıslanıyorsa, manyetik entropisinde ( $S_M$ ) bir değişim olur. Adyabatik koşullar altında, manyetik entropideki bu değişime ters olarak örgü entropisinde değişim meydana gelmelidir. Bu ise malzemede sıcaklık değişimine neden olur. Değişen bu sıcaklığa manyetokalorik etki (MKE) denir. Bu termodinamik Maxwell Denklemine bağlı malzemenin manyetik özelliğiyle alakalıdır.

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H \quad (3.4)$$

(3.4) Farklı sıcaklık değerlerinde yapılan manyetizasyon ölçümleri için  $\Delta S_M$  şu şekilde hesaplanabilir:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (3.5)$$

Burada  $M_{(i+1)}(T_{(i+1)}, H)$  ve  $M_i(T_i, H)$  sırasıyla  $T_{(i+1)}$  ve  $T_i$ , sıcaklıklarında  $H$  manyetik alan altındaki manyetizasyon değerleridir. Bu ifade çok küçük değişimler altında şu şekilde yazılır:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_i=0}^{H_s} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (3.6)$$

Böylece dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafikleri yardımıyla denklem (3.6) kullanılarak sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimleri ( $\Delta S_M$ ) elde edilir.

Sıcaklığa bağlı  $\Delta S_M$  eğrileri yardımıyla MKE'nin tanımlanmasında kolaylık sağlayan göreceli soğutma gücü (RCP) parametresi şu şekilde hesaplanır:

$$RCP = -\Delta S_M(max) \times \delta T_{FWHM} \quad (3.7)$$

Burada  $\Delta S_M(max)$  maksimum manyetik entropi değeri ve  $\delta T_{FWHM}$  ise manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı grafiğinde  $\Delta S_M$ 'nin maksimum olduğu değer in yarı genişliğidir.

Adyabatik sıcaklık değişimi ile izotermal entropi değişimi arasındaki ilişkiyi birleştiren nicelik malzemenin ısı kapasitesi'dir. Isı kapasitesi, bir malzemenin birim sıcaklık değişimi için gereken enerji miktarı olarak ifade edilir. Termodinamiğin ikinci yasasına göre, sabit basınçta entropi ile ısı kapasitesi arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T}\right)_H = \frac{C(T, H)}{T} \quad (3.8)$$

Manyetik entropi değişimi ısı kapasitesinin manyetik alana bağımlılığının kalorimetrik ölçülmesiyle direkt olarak elde edilebilir:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^T \frac{C(T', H) - C(T', 0)}{T'} dT' \quad (3.9)$$

Burada  $C(T, H)$  ve  $C(T, 0)$  sırasıyla manyetik alan  $H$  ve sıfır iken ısı kapasitesinin değerleridir. Manyetizasyon ölçümlerinden yararlanarak denklem (3.6) ile elde edilen  $\Delta S_M(T, H)$  değerleri ile kalorimetrik ölçümden elde edilen birbirine uyduğu doğrulanmıştır.

Adyabatik sıcaklık değişimi ile entropi arasındaki ilişki denklem (3.6) ile (3.8)'in birleştirilmesiyle,

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \int_{H_i=0}^{H_s=H} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.10)$$

veya

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = - \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \Delta S_M(T, H) \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Adyabatik sıcaklık değişimi, deneysel olarak ölçülen ya da teorik olarak bilinen manyetizasyon ve ısı kapasitesini kullanarak denklem (3.10)'da gösterildiği gibi hesaplanabilir.

Denklem (3.10)'da görüldüğü gibi  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  ifadesi büyük olduğunda ve aynı sıcaklıkta  $C(T, H)$  küçük olduğunda MKE yüksek olur. Bu durum manyetik alinganlığın diverjansının ve ısı kapasitesinin sıfıra yaklaştığı sıfır Kelvin civarında paramanyetik malzemeler için geçerlidir. Bu yüzden manyetik soğutma ilk olarak çok düşük sıcaklıklarda çalışılmıştır(5). Yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit yasasına göre ısı kapasitesi yaklaşık  $3NR$  'dir. Burada  $N$  atom sayısı ve  $R$  molar gaz sabitidir. Bu sebepten dolayı yüksek sıcaklıklarda yüksek MKE elde etmek için manyetizasyonda büyük bir değişim bulmaya odaklanmalıyız.  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  ifadesi, Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) maksimum değere ulaştığından dolayı, bu manyetik faz geçişlerine yakın sıcaklıklarda büyük bir MKE olması beklenir.

## 3.2 Manyetokalorik Etkinin Belirlenmesi

### 3.2.1 Doğrudan Ölçüm Yöntemi

Doğrudan ölçüm yöntemiyle MKE'nin belirlenmesi, adyabatik olarak yalıtılmış bir ortamda dış manyetik alan altında malzemenin sıcak değişiminin  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$  sıcaklık ölçer yardımıyla ölçülmesiyle yapılmaktadır. Adyabatik olarak yalıtılmış bir sistemde dış manyetik alan değişimi  $\Delta H$  ise ve malzeme  $T_i$  sıcaklığından  $T_s$  sıcaklığına ısınır. Malzemeye ait adyabatik sıcaklık değişimi,

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = T_s - T_i \quad (3.12)$$

ile ifade edilir. Bu yöntemde sıcaklık termoçift yardımıyla bilgisayar yazılımı ile ölçülür.

### 3.2.2 Dolaylı Ölçüm Yöntemi

Dolaylı ölçüm yöntemiyle MKE'nin ölçülmesi malzemenin entropi değişiminin belirlenmesiyle gerçekleştirilir. Entropi değişiminin en büyük olduğu sıcaklık malzemede faz geçişinin olduğu bölgedir. Bu bölge sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) eğrilerinden belirlenebilir. Faz geçişinin olduğu bu bölge civarında malzemenin belli sıcaklık aralıklarında dış manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri yapılır. Örneğin sıcaklık kontrollü olarak 3 K arttırılır ve her artışta M-H eğrileri çizdirilir. Bu eğriler Şekil 3.9'daki gibidir.

Denklem 3.5'deki ifade de  $\Delta T$  ifadesi sabit olduğundan şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\frac{1}{\Delta T} \times \sum_i (M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H))\Delta H \quad (3.13)$$

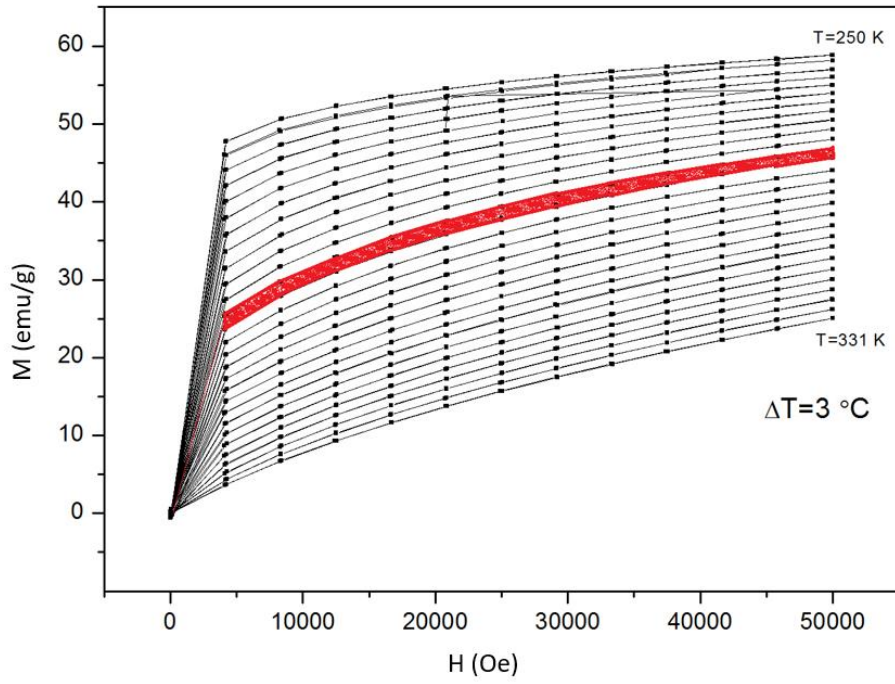
Burada,

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \sum_i (M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H))\Delta H \quad (3.14)$$

ifadesi Şekil 3.9'daki ardışık iki eğri arasındaki alanı vermektedir. O halde,

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (3.15)$$

elde edilir. Buradaki negatiflik Şekil 3.9'a bakıldığında alanı hesaplanan iki eğri arasında üstteki eğrinin sıcaklığı alttaki eğrinin sıcaklığından küçük olması, yani  $\Delta T$  değerinin negatif olmasındandır.



Şekil 3.9: Farklı sıcaklıklarda mıknatıslanmanın dış alan ile değişimi.

## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1 Perovskit Manganitlerin Üretim Süreçleri

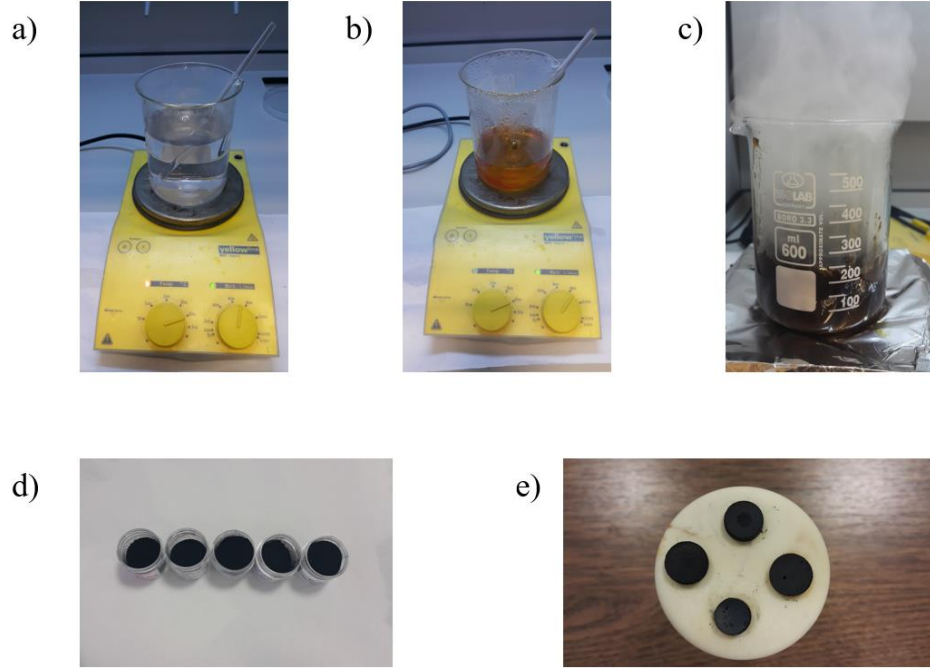
Polikristal haldeki perovskit manganit bileşikleri hazırlamak için genellikle sol-jel yöntemi ve katı hal tepkime yöntemi kullanılmaktadır. Bu iki yöntemin amacı homojen polikristal bileşik elde etmektir. Oldukça ucuz maliyetleri, kolay üretim süreçleri ve uygulanan ısı işlem ile istenilen tanecik büyüklüklerine ulaşılabilmesi gibi avantajlarından dolayı bu iki yöntem tercih edilmektedir. Sol-gel yönteminin katı hal tepkime yöntemine göre birkaç avantajı vardır. Sol-gel yöntemi ile istenilen yapıdaki bileşiği oluşturmak katı hal tepkime yöntemine göre daha kolaydır. Bunun sebebi sol-gel yönteminde kullanılan yapının bağlarının oluşmasını sağlayan sitrik asittir. Bir diğer avantaj, hazırlanan bileşik jel halde spin-coating (dönme ile kaplama) yöntemi ile bir yüzeye ince film olarak kaplanabilir. Ayrıca sol-gel yöntemi ile hazırlanan örnekler nano boyutlardadır. Bu tür avantajlarından dolayı bu tez kapsamında numuneler sol-gel yöntemi ile hazırlanmıştır.

#### 4.1.1 Sol-Gel Yöntemiyle Perovskit Manganitlerin Hazırlanması

Sol-gel yöntemi metal oksit bileşikleri üretmek için kullanılan bir kimyasal yöntemdir. Bu yöntem ile numune hazırlamak için başlangıç malzemesi olarak metal tuzları, nitratlar, oksitler ve hidroksitler kullanılır. Bu yöntemde izlenmesi gereken süreç şu şekildedir:

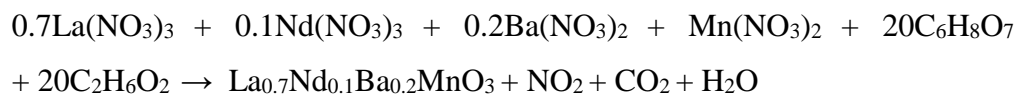
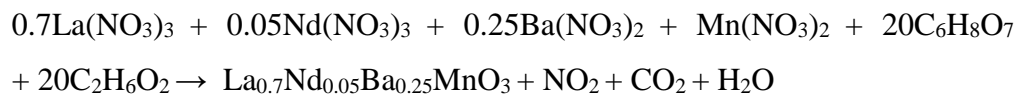
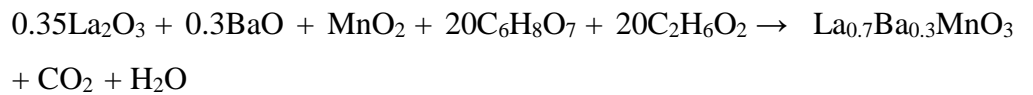
Öncelikle hazırlanacak olan numune belirlenir ve stokiyometrik hesap yapılır. Başlangıç malzemeleri yapılan stokiyometrik hesaba göre hassas terazi ile tartılır ve ayrı ayrı çözülebilecekleri bir sıvı içerisinde çözdürülürler. Sonrasında, bu çözeltiler tek bir beherde birleştirilir ve ayrıca içerisine şelatlayıcı (bağlayıcı) olarak sitrik asit ( $C_6H_8O_7$ ) ve jelleştirici olarak etilen glikol ( $C_2H_6O_2$ ) ilave edilir. Manyetik karıştırıcı üzerinde solüsyon karıştırma işlemine tabi tutulur. Solüsyon önce jel haline gelir. Daha sonra malzeme yanmaya başlar ve malzeme içerisindeki organik

bileşikleri yapıdan uzaklaştırmak kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Geriye çok küçük boyutlarda toz malzeme kalır. Homojenliği sağlamak için bu tozlar havan ile öğütülür ve hidrolik pres ile basınç uygulanarak bir kalıp içerisinde tabletler haline getirilir. Tabletler ısı ile işleme tabi tutulur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: Sol-gel yöntemiyle malzeme üretim süreci a) Çözelti olarak bütün bileşenlerin karıştırılması, b) Çözeltinin 250 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde jel hali, c) Malzemenin 350 °C sıcaklıkta yanması, d) 600 °C sıcaklıkta kalsine olduktan sonra öğütülen tozların görüntüsü, e) Preslendikten sonra 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örnekler.

Bu tez kapsamında,  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  bileşikler sol-gel yöntemiyle üretilmiştir. Bu bileşikler oluşturmak için kullanılan başlangıç malzemeleri şunlardır:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Oksitli bileşikler  $\text{HCl}$  asit ile çözülürken, nitratlı bileşikler saf su ile çözülmüştür.



Oluşması istenilen bileşiklerin içindeki oksijen hariç metallerin toplam mol sayısının 10 katı mol sayısı sitrik asit ve etilen glikol, çözdürülen başlangıç bileşikleriyle birlikte beher içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde 250 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Malzeme önce jel hale gelir daha sonra yanmaya başlar. 600 °C sıcaklıkta 12 saat yakılarak içerideki organik bileşikler yapıdan uzaklaştırılmıştır. Toz haldeki malzeme havan ile öğütülerek homojenleştirilmiştir. Daha sonra 1g'lık toz hidrolik pres ile 106 MPa basınç uygulanarak bir kalıp içerisinde 13 mm çapında 2 mm kalınlığında tabletler haline getirilmiştir. Her numune için 2 tablet yapılmış ve ayrı ayrı 1000 ve 1100 °C olmak üzere 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur.

## 4.2 Analiz Yöntemleri

Üretilen malzemelerin X-ışınları kırınım (XRD) analizleri yapılarak kristal yapıları, tanecik boyutları analizleri yapılmıştır. Ayrıca Fullprof programı ile elde edilen XRD grafiklerine Rietveld arıtımı uygulanmıştır. Kristal yapının örgü parametreleri ve buradan da birim hücrelerinin hacimleri hesaplanmıştır. Rietveld arıtımı sonrası bileşik içerisindeki kimyasal kompozisyon miktarları tayin edilmiştir.

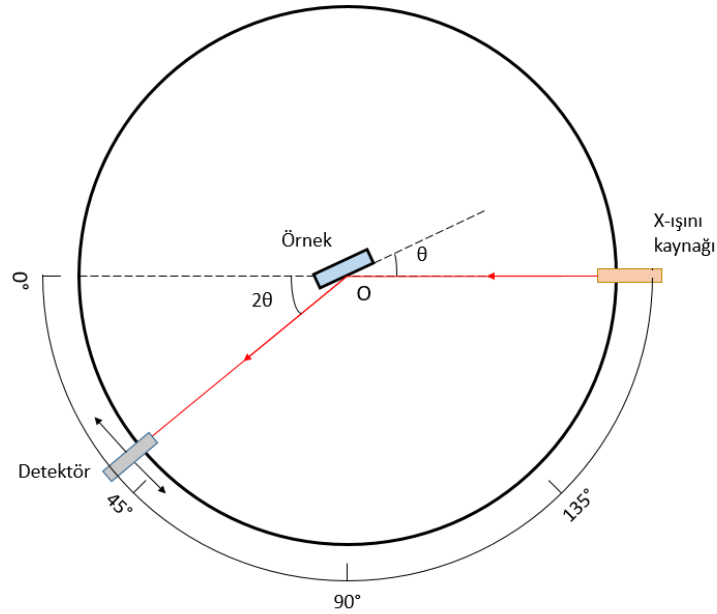
Yapısal analiz sonrası, numunelerin manyetik özellikleri Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ölçülmüştür. Manyetik ölçümler  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  için 14.3 mg'lık,  $La_{0.7}Nd_{0.05}Ba_{0.25}MnO_3$  için 4.7 mg'lık ve  $La_{0.7}Nd_{0.1}Ba_{0.2}MnO_3$  için 8.8 mg'lık toz numuneler ile yapılmıştır. Malzemelerin mıknatıslanmasının sıcaklık ile değişimi (M-T) ölçümü 5 K ile 310 K arasında yapılmıştır. 5 K sıcaklıkta mıknatıslanmanın dış manyetik alan ile değişimi (M-H) -3 T ile 3 T aralığında ölçülmüştür. Malzemenin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş aralığı M-T grafiği ile belirlenerek geçiş sıcaklıkları civarında 3 K aralıklarla izotermal M-H ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerden malzemelerin manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkileri bulunmuştur.

#### 4.2.1 X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Perovskit manganitlerin manyetik özellikleri, yapısal özellikleriyle ilintilidir. Bu sebepten dolayı üretilen malzemelerin yapısal özellikleri incelenmesi gerekmektedir.

Kristal yapıya sahip malzemelerin atomlarının geometrik düzeni ve atomları arasındaki uzaklık X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle belirlenir. Kristal yapı malzemelerin XRD grafikleri her malzeme için ayrı veriler içermektedir. Bu yüzden XRD grafiğine bakılarak malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edilebileceği gibi yapı içerisindeki elementlerin miktarları analiz edilebilir.

X-ışını kırınım yönteminde monokromatik X-ışını demeti incelenecek toz haldeki örnek üzerine düşürülür. Gönderilen X-ışını demetinin dalga boyu sabittir. Örnek X-ışını kaynağına belli bir başlangıç açısı ile yerleştirilir. Örnek ve yansıyan ışını algılayacak olan detektör belli küçük açı değerleri ile döndürülür. Burada dikkat edilmesi gereken örnek  $\theta$  açısı kadar döndüğünde detektör  $2\theta$  açısı kadar dönmektedir (Şekil 4.11). Kristal düzlemleri Bragg yasası gereği  $2\theta$  açısına denk geldiğinde yani tam yansıma olduğunda detektördeki ışık şiddeti maksimum olur. Böylelikle XRD deseni elde edilir.



Şekil 4.11: X-ışını kırınım analizinin şematik gösterimi.

Pelet halde üretilen numunelerin XRD analizi için gerekli miktarı agat havanda öğütülerek toz hale getirildi. Ölçüm esnasında 1.541 Å dalga boyuna sahip Cu-K $\alpha$  X-ışını kaynağı kullanıldı. XRD desenleri 2 $\theta$  değeri 20° ile 80° arasında 0.02°'lik adımlar ile oda sıcaklığında oluşturuldu. XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG Laboratuvarında yapılmıştır. Ölçüm yapılan cihazın görüntüsü şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12: Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü SNTG Laboratuvarındaki XRD difraktometresi.

Bileşiklerin kristal özelliklerini belirlemek için XRD desenlerine Fullprof programı yardımıyla Rietveld arıtım yöntemi kullanılmıştır. Rietveld arıtım yöntemi en küçük kareler metodunu kullanarak elde edilen XRD desenini bir eğriye uydurur. Böylelikle malzemelerin yapıları analiz edilir (Rietveld 1967).

#### 4.2.2 Manyetik Ölçümler

Üretilen malzemelerin manyetik ölçümleri Hacettepe Üniversitesi SNTG Laboratuvarında bulunan Quantum Design marka fiziksel özellikler ölçüm düzeneği (PPMS) kapsamında bulunan titreşen örnek magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır.

Pelet olarak üretilen 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenen malzemelerin mıknatıslanmalarının (manyetizasyon,  $M$ ) sıcaklık ile değişimini (M-T) belirlemek için sıfır alanlı soğutma (ZFC), alanlı ısıtma (FH) ve alanlı soğutma işlemleri

uygulanmıştır. Malzeme oda sıcaklığından 5 K sıcaklığına soğutularak ZFC durumuna getirildi. Daha sonra düşük bir dış manyetik alan altında (500 Oe) malzeme ısıtılarak FH işlemi uygulanmıştır. Son olarak malzeme tekrar 5 K sıcaklığa kadar aynı dış alan altında soğutularak FC işlemi uygulanmıştır. Bu işlemler esnasında malzemelerin mıknatıslanma değerleri sıcaklığa (M-T) bağlı olarak elde edilmiştir. Elde edilen verilerden malzemenin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklık aralığı belirlenmiş ve  $T_c$  sıcaklığı bulunmuştur.

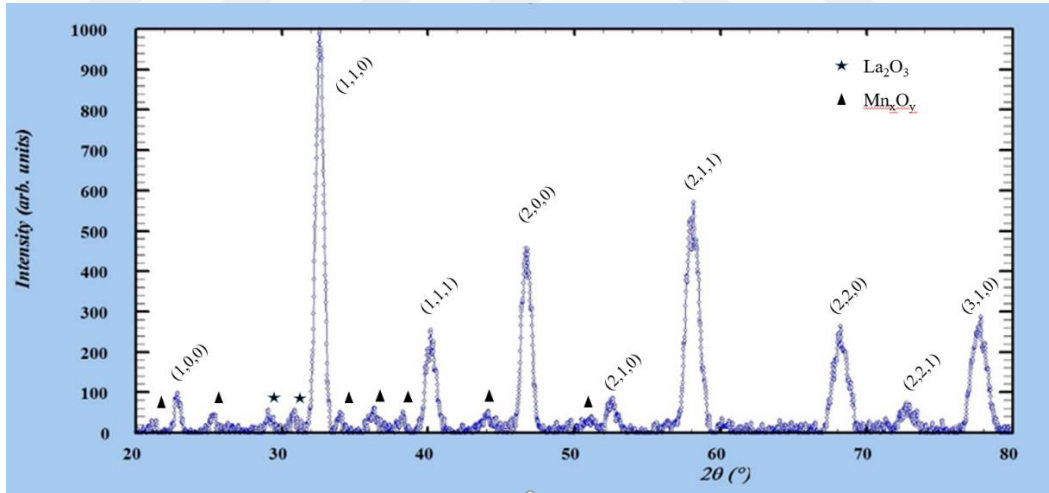
M-T eğrilerine bakılarak malzemenin faz geçiş sıcaklığını içine alan bölge etrafında 3 K sıcaklık aralıkları ile her sıcaklık için dış manyetik alan ( $H$ ) altında (0-5 T aralığında) mıknatıslanma ( $M$ ) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüme izotermal M-H ölçümü denir. İzotermal M-H ölçümünden malzemenin entropi değişiminin sıcaklığa bağlı grafikleri elde edilmiştir.

Düşük sıcaklıkta (5 K) malzemenin mıknatıslanmasının dış alan ile değişimi (M-H) ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm sonrasında malzemelerin histerisis eğrileri çizdirilmiştir. Buradan malzemelerin doyum mıknatıslanmaları belirlenmiştir.

## 5. BULGULAR

### 5.1 Örneklerin X-Işını Kırınım Analizleri

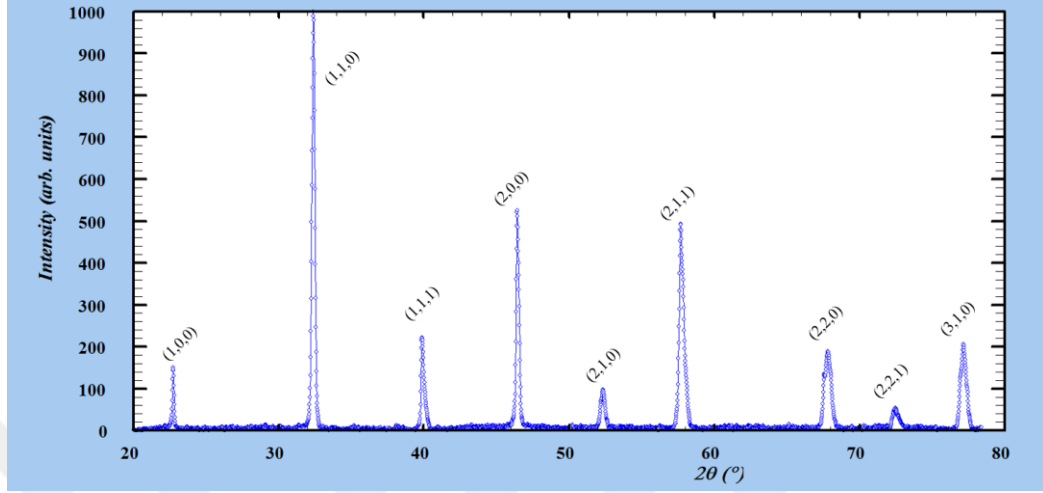
600 °C sıcaklıkta kalsine edilen sinterlenmemiş örneklerin XRD desenine bakıldığında piklerin geniş olduğu görülmektedir. Bunun sebebi toz halde bu sıcaklıkta kalsine edilen malzemelerin tanecik boyutlarının küçük olmasıdır. Sol-gel yöntemiyle hazırlanan 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni şekil 5.13'de gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında kübik yapılı perovskit yapıya ait piklerin yanı sıra üretim esnasında yapıya girmeyen  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  kalıntılarının ait pikler vardır. Burada perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.58^\circ$  de görülmektedir ve perovskit pikleri üzerinde kristal düzlemleri verilmiştir. Üretilen malzemedeki stokiometrik oranın istenilen şekilde olması için kalıntıların olması istenmez. Ayrıca bu kalıntılar malzemenin manyetik özelliklerini değiştirir.



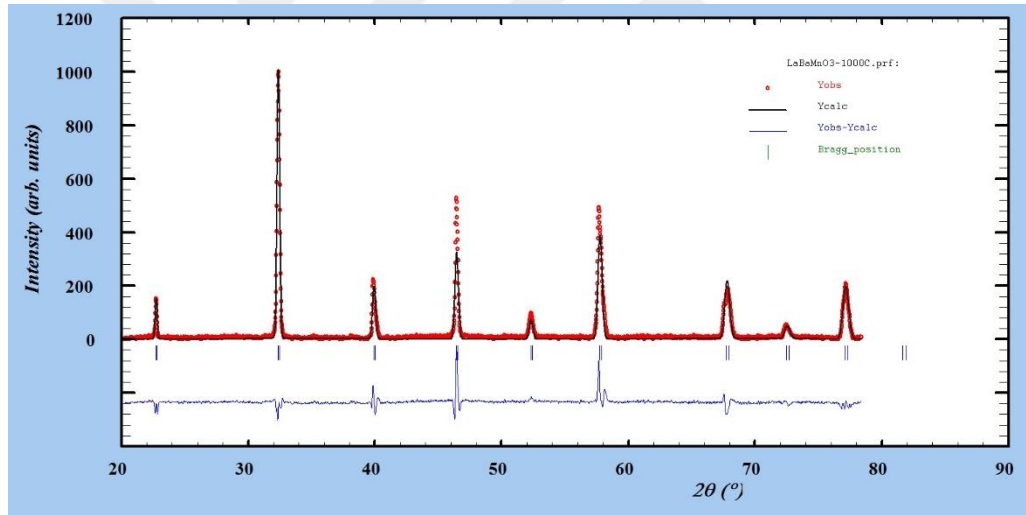
Şekil 5.13: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.

Şekil 5.14'de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğine ait XRD deseni verilmiştir. 600 °C sıcaklıktaki örnekte yapıya girmeyen kalıntıların yapıya katıldığı ve sadece perovskit yapıya ait pikler görülmektedir. 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.40^\circ$  de görülmektedir. Ayrıca pik değerlerine karşılık gelen düzlemler belirtilmiştir. Elde edilen XRD desenine FullProf Programı ile en küçük kareler

metoduna dayanan Rietveld Arıtım Metodu uygulanmıştır (Şekil 5.15). Malzemenin kübik yapıya sahip olduğu, örgü parametresi  $a=3.9085 \text{ \AA}$  ve birim hücre hacmi  $V=59.7067 \text{ \AA}^3$  bulunmuştur.



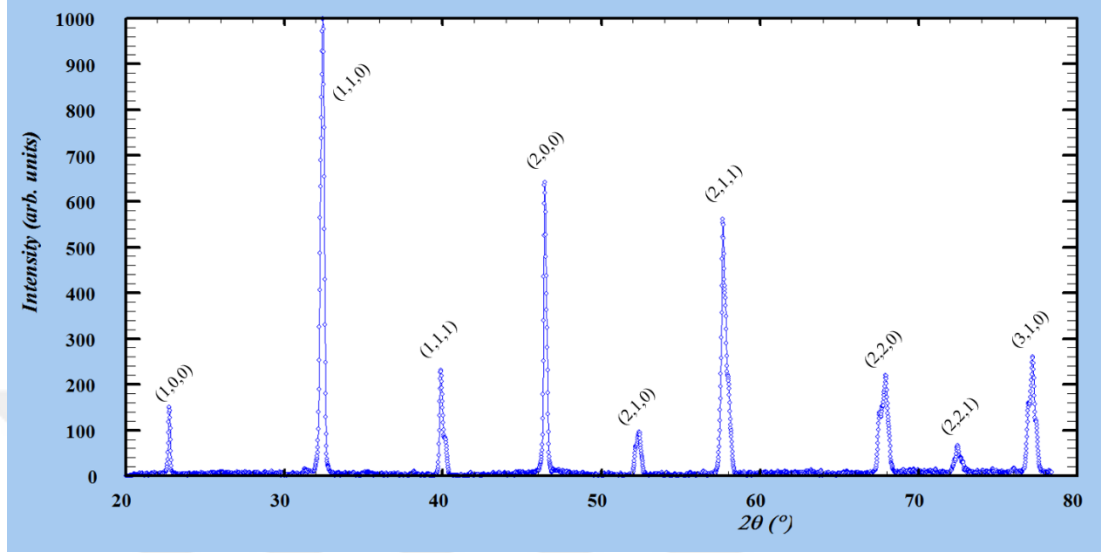
Şekil 5.14: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.



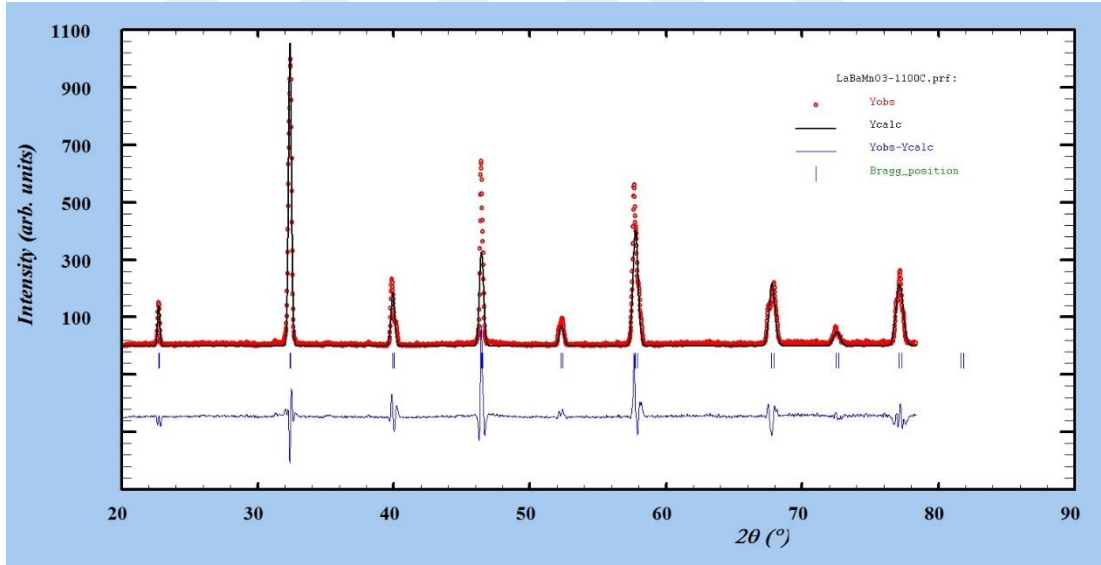
Şekil 5.15: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları.

Şekil 5.16'da 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğine ait XRD deseni verilmiştir. 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseninin 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen örneğin XRD deseni ile çok benzediği görülmektedir. 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.43^\circ$  de görülmektedir. Pik değerlerine karşılık gelen düzlemler XRD deseni üzerinde belirtilmiştir. Elde edilen XRD desenine FullProf Programı ile en küçük kareler metoduna dayanan Rietveld Arıtım Metodu

uygulanmıştır (Şekil 5.17). Malzemenin kübik yapıya sahip olduğu, örgü parametresi  $a=3.9090 \text{ \AA}$  ve birim hücre hacmi  $V=59.7295 \text{ \AA}^3$  bulunmuştur.

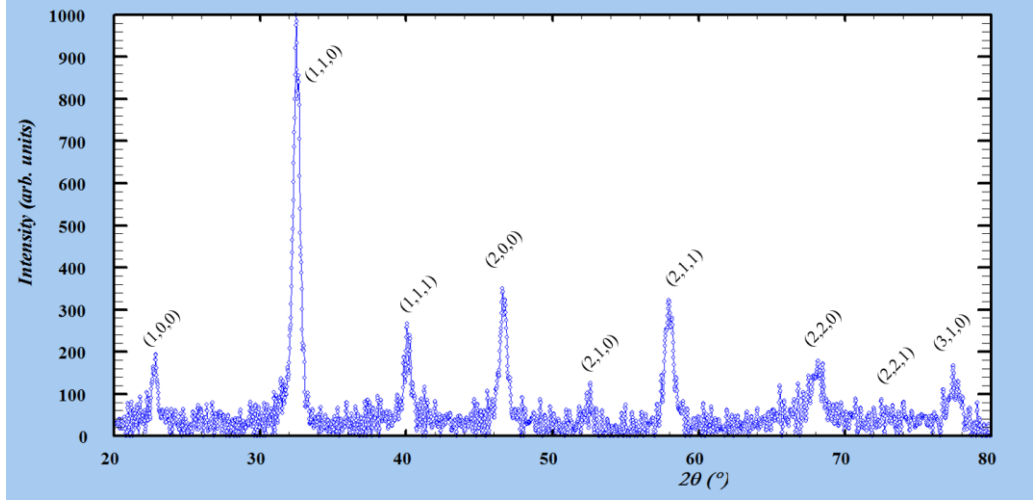


Şekil 5.16: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.



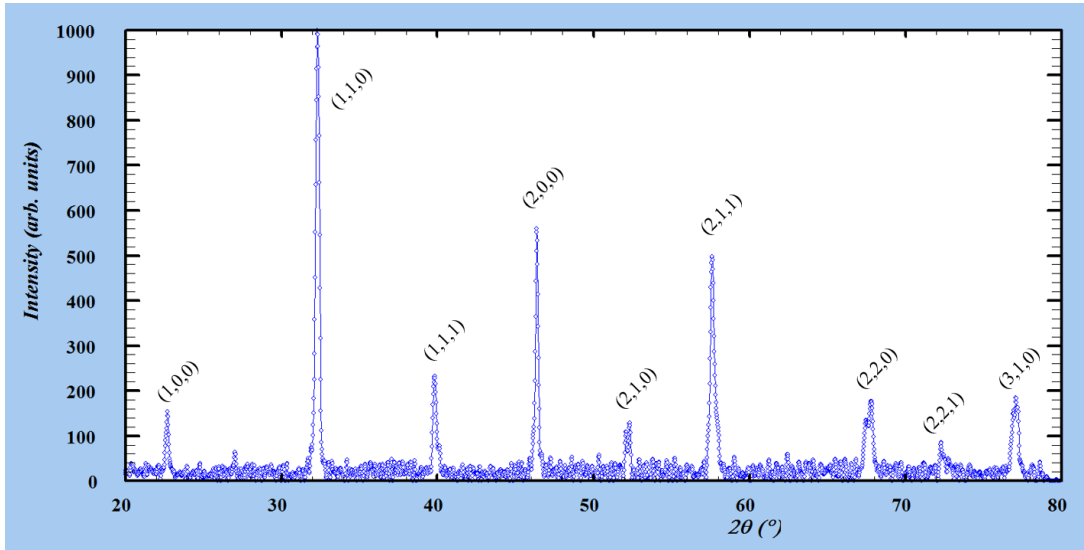
Şekil 5.17: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları.

Şekil 5.18’de sol-gel yöntemiyle hazırlanan 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni verilmiştir. Şekil 5.18’e bakıldığında kübik yapıli perovskit yapıya ait piklerin yanı sıra çok küçük şiddetli kalıntılara ait pikler vardır. Burada perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.37^\circ$  de görülmektedir ve perovskit pikleri üzerinde kristal düzlemleri verilmiştir.

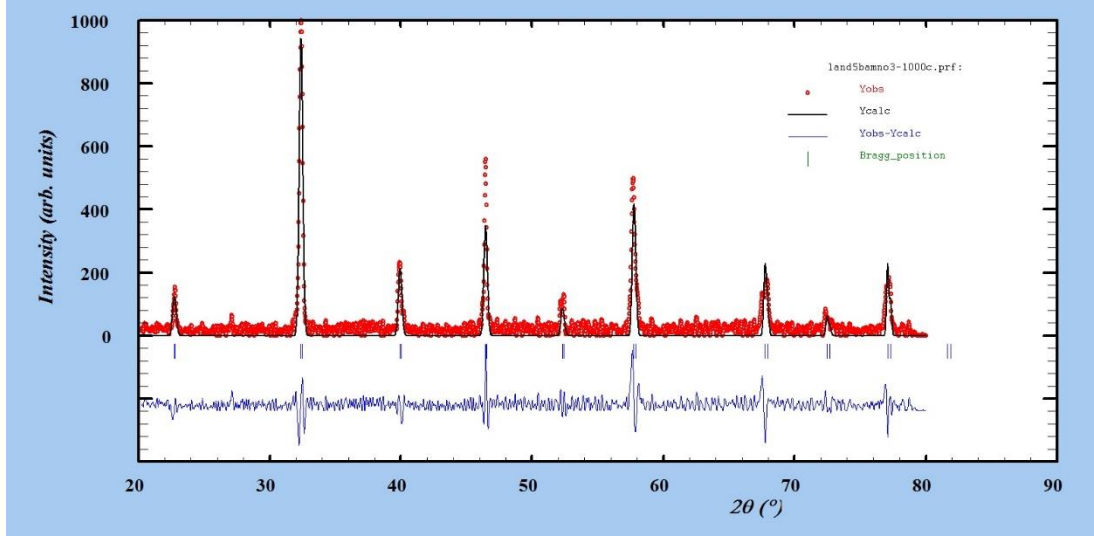


Şekil 5.18: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.

Şekil 5.19’da 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğine ait XRD deseni verilmiştir. 600 °C sıcaklıktaki örnekte yapıya girmeyen kalıntıların yapıya katıldığı ve sadece perovskit yapıya ait pikler görülmektedir. 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.32^\circ$  de görülmektedir. Ayrıca pik değerlerine karşılık gelen düzlemler belirtilmiştir. Elde edilen XRD desenine FullProf Programı ile en küçük kareler metoduna dayanan Rietveld Arıtım Metodu uygulanmıştır (Şekil 5.20). Malzemenin kübik yapıya sahip olduğu, örgü parametresi  $a=3.9033 \text{ \AA}$  ve birim hücre hacmi  $V=59.4697 \text{ \AA}^3$  bulunmuştur.

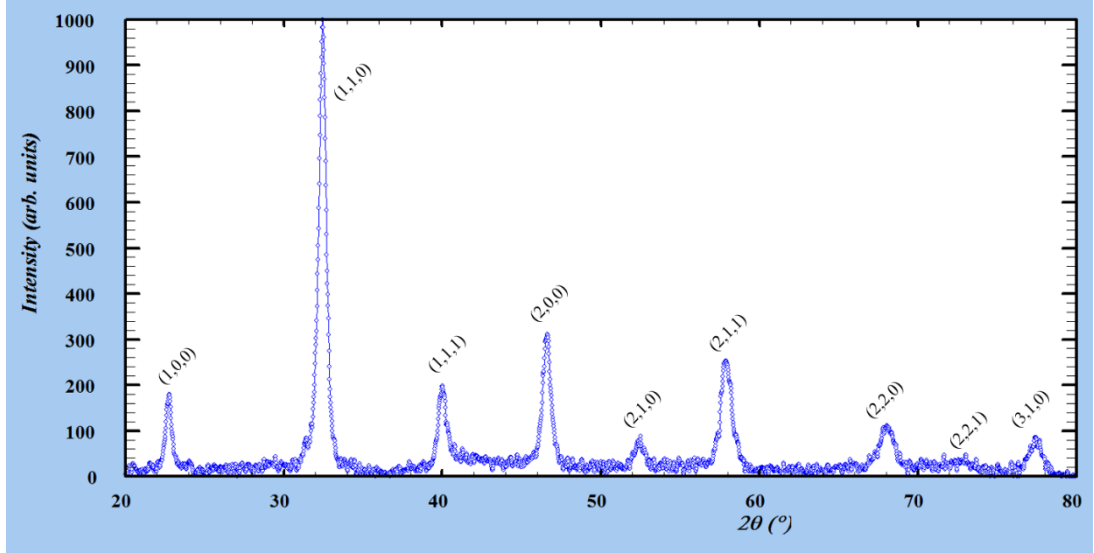


Şekil 5.19: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.

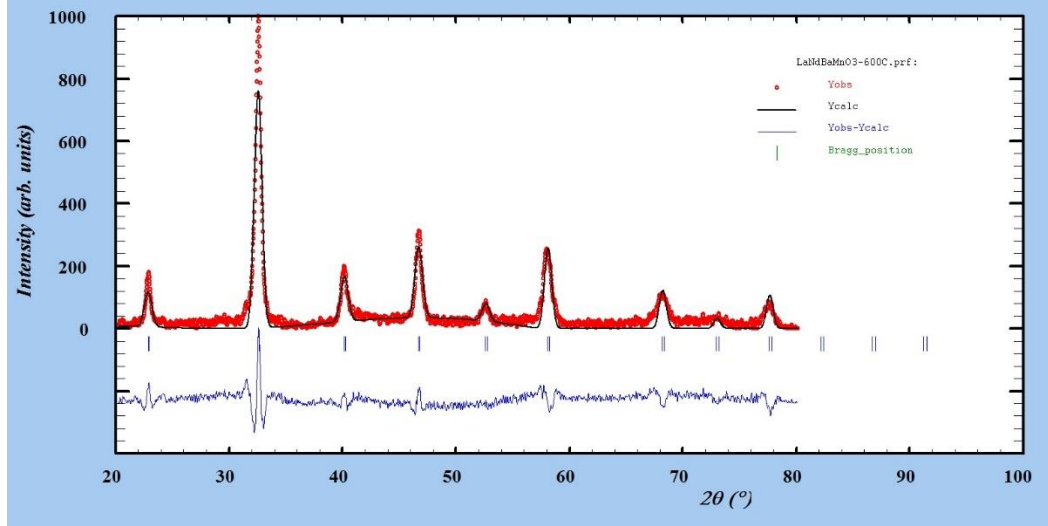


Şekil 5.20: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları.

Şekil 5.21’de sol-gel yöntemiyle hazırlanan 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni verilmiştir. Şekil 5.21’e bakıldığında kübik yapılu perovskit yapıya ait piklerin yanı sıra çok küçük şiddetli kalıntılara ait pikler vardır. Burada perovskit yapı için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.44^\circ$  de görülmektedir ve perovskit pikleri üzerinde kristal düzlemleri verilmiştir.

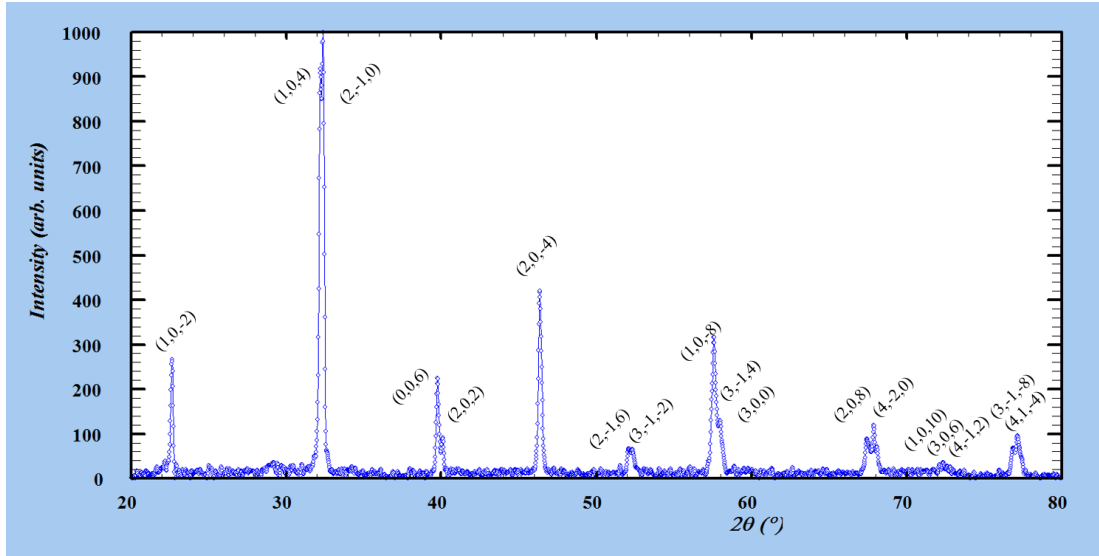


Şekil 5.21: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.



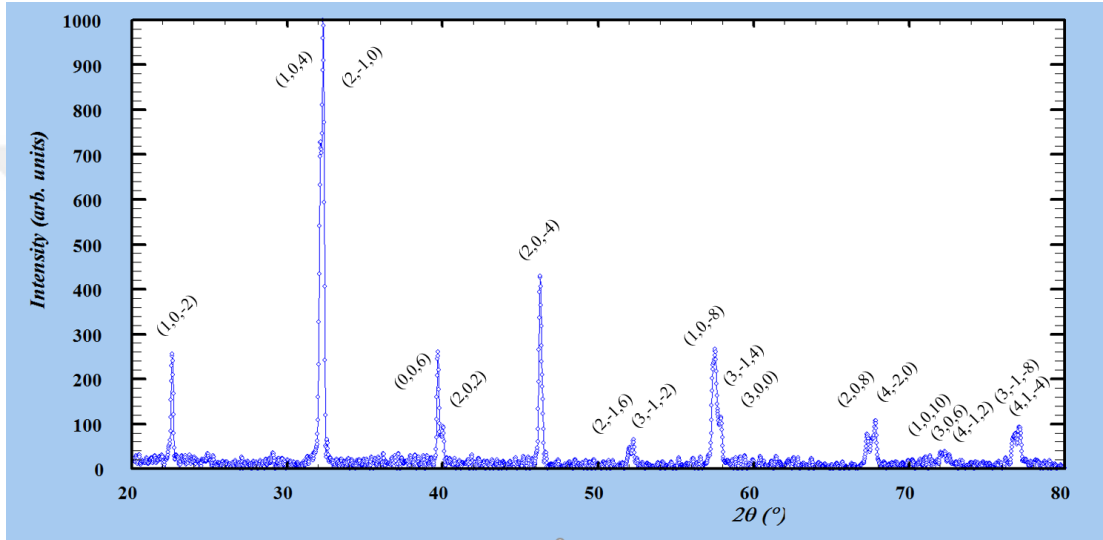
Şekil 5.22: 600 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin kübik kristal faza göre Rietveld Arıtımı sonuçları.

Şekil 5.23’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğine ait XRD deseni verilmiştir. Bu örnek için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.20^\circ$  ve  $32.38^\circ$  de çatalanmış olarak görülmektedir. Ayrıca XRD deseni üzerinde pik değerlerine karşılık gelen düzlemler belirtilmiştir. Elde edilen XRD desenine FullProf Programı ile en küçük kareler metoduna dayanan Rietveld Arıtım Metodu uygulanmıştır. Malzemenin rombohedral yapıya sahip olduğu, örgü parametreleri  $a=b=5.5067 \text{ \AA}$ ,  $c=13.5863 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  ve birim hücre hacmi  $V=356.7852 \text{ \AA}^3$  bulunmuştur.

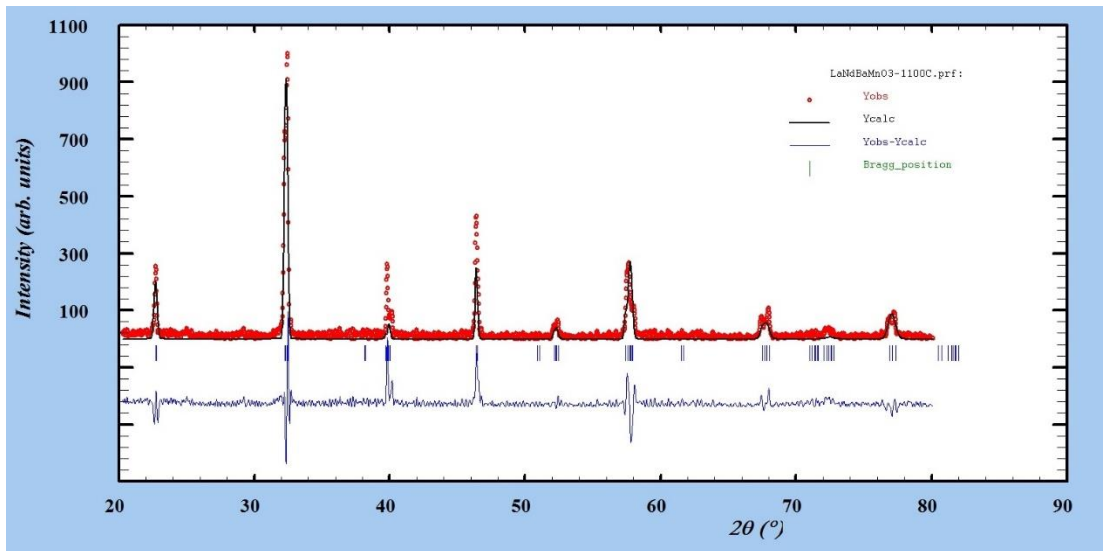


Şekil 5.23: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.

Şekil 5.24'de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğine ait XRD deseni verilmiştir. Bu örnek için karakteristik  $2\theta$  piki  $32.15^\circ$  ve  $32.35^\circ$  de çatalanmış olarak görülmektedir. Ayrıca XRD deseni üzerinde pik değerlerine karşılık gelen düzlemler belirtilmiştir. Elde edilen XRD desenine FullProf Programı ile en küçük kareler metoduna dayanan Rietveld Arıtım Metodu uygulanmıştır (Şekil 5.25). Malzemenin rombohedral yapıya sahip olduğu, örgü parametreleri  $a=b=5.5069$  Å,  $c=13.5867$  Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  ve birim hücre hacmi  $V=356.8280$  Å<sup>3</sup> bulunmuştur.



Şekil 5.24: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin XRD deseni.

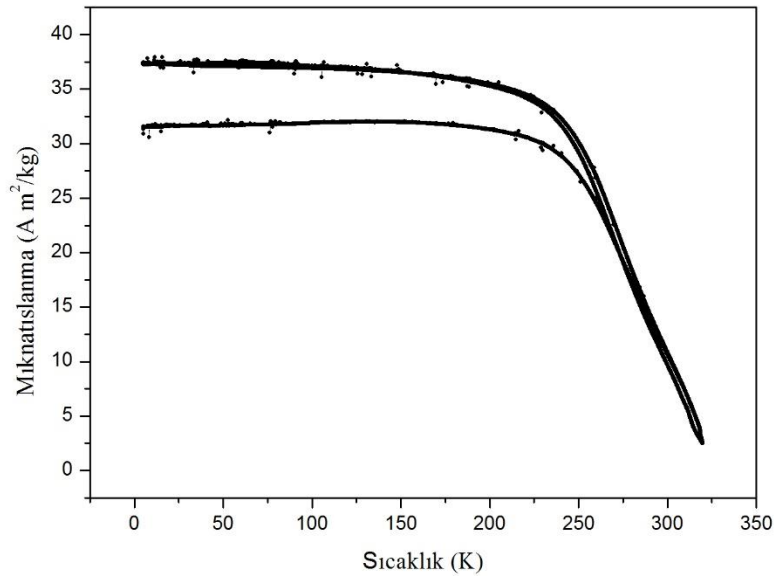


Şekil 5.25: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin rombohedral kristal faza göre Rietveld Arıtım sonuçları.

## 5.2 Mıknatıslanmanın Sıcaklıkla Değişimi (M-T) Sonuçları

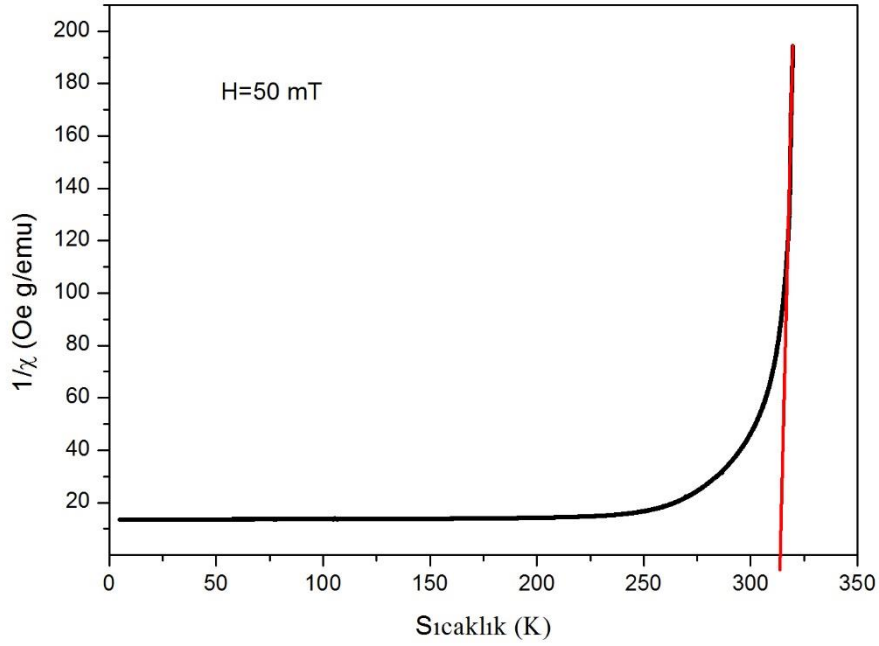
Sol-gel yöntemiyle üretilen ve 1000-1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş örneklerin mıknatıslanmalarının sıcaklıkla değişimi ölçümleri alansız soğutma (ZFC), alanı soğutma (FC) ve alanlı ısıtma (FH) şeklinde yapıldı. Oda sıcaklığında olan numune dış manyetik alan uygulanmadan 5 K sıcaklığına soğutulur (ZFC). Sonra 500 Oe dış alan altında ısıtılırken mıknatıslanma ölçümü yapılır. Ardından aynı dış alan altında 5 K sıcaklığına soğutulurken mıknatıslanma ölçümleri yapılır (FC). Son olarak, dış alanı değiştirmeden malzeme oda sıcaklığına doğru ısıtılırken mıknatıslanma ölçümü yapılır (FH).

Şekil 5.26'da 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimini gösteren grafik verilmiştir. Bu ölçüm 5 K ile 320 K sıcaklıkları arasında ZFC-FC-FH uygulanarak yapılmıştır. Grafiğe bakıldığında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş işlemi tamamlanmamıştır. Paramanyetik faza 320 K sıcaklıktan sonra tam olarak geçiş olacaktır. 220 K ile 320 K sıcaklıkları arasında  $T_c$  geçiş sıcaklığına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bu ölçümdeki verilerden ve denklem 2.16'dan yararlanarak manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği elde edilir (Şekil 5.27).



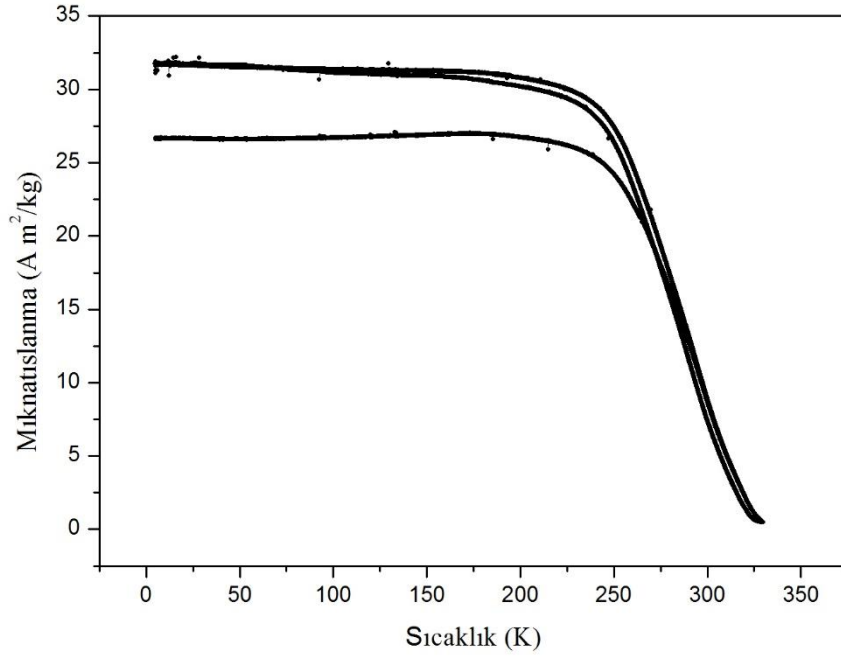
Şekil 5.26: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.27'ye baktığımızda manyetik duygunluğun tersinin düşük olduğu bölgede malzeme ferromanyetik faza sahipken, yüksek olduğu kısımda paramanyetik faza sahiptir. Manyetik duygunluğun artış gösterdiği kısma bir doğru fit ettiğimizde doğrunun sıcaklık eksenini kestiği yeri yaklaşık olarak  $T_c$  olarak kabul edebiliriz. Ayrıca bu sıcaklık civarına yüksek entropi değişimi olmasını bekleriz. Bu sebeple izotermal M-H ölçümleri bu sıcaklık civarında yapılır.

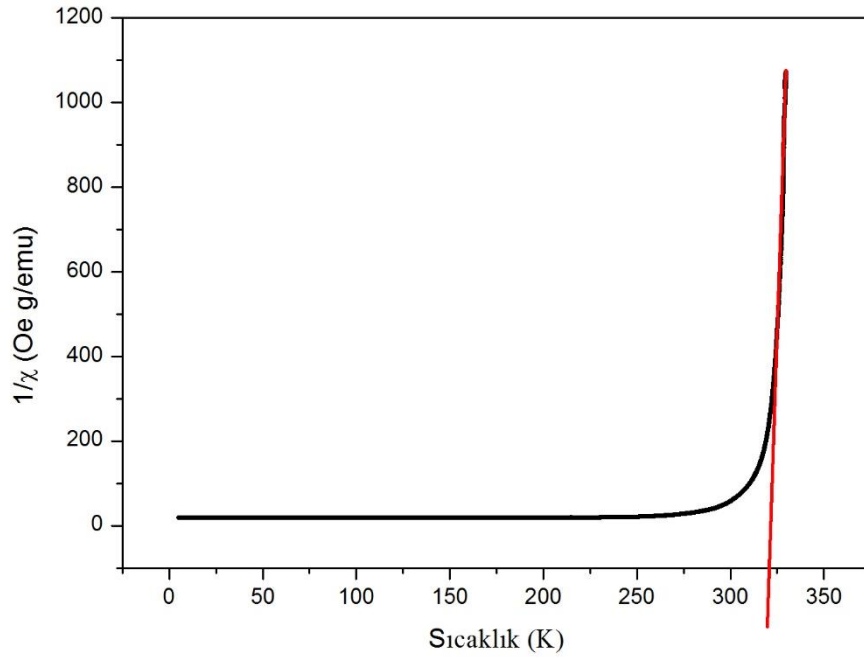


Şekil 5.27: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  örneğinin manyetik duygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.

1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi Şekil 5.28'de verilmiştir. Ölçümler 5 K ile 330 K sıcaklıkları arasında ZFC-FC-FH uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan 500 Oe'dir. Yaklaşık 240 K sıcaklıkta malzeme faz geçişine başlamış 330 K sıcaklık civarında paramanyetik faza geçeceği görülmektedir. O halde  $T_c$  sıcaklığının bu sıcaklıklar arasında olması beklenir. Manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği çizdirildiğinde (Şekil 5.29) yaklaşık  $T_c$  sıcaklığı belirlenir. Böylelikle, yüksek entropi değişimi olduğu sıcaklık civarında izotermal M-H ölçümleri yapılır.

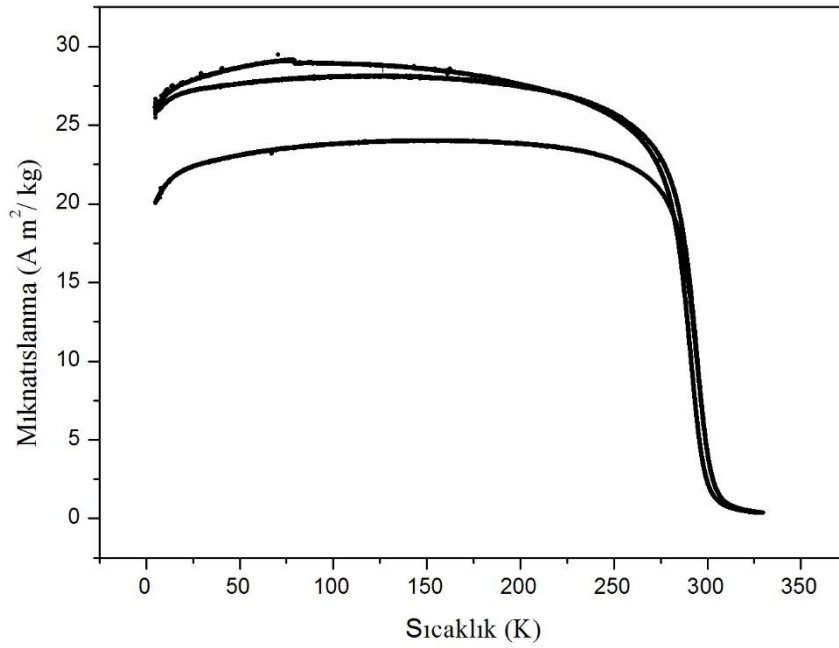


Şekil 5.28: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi.



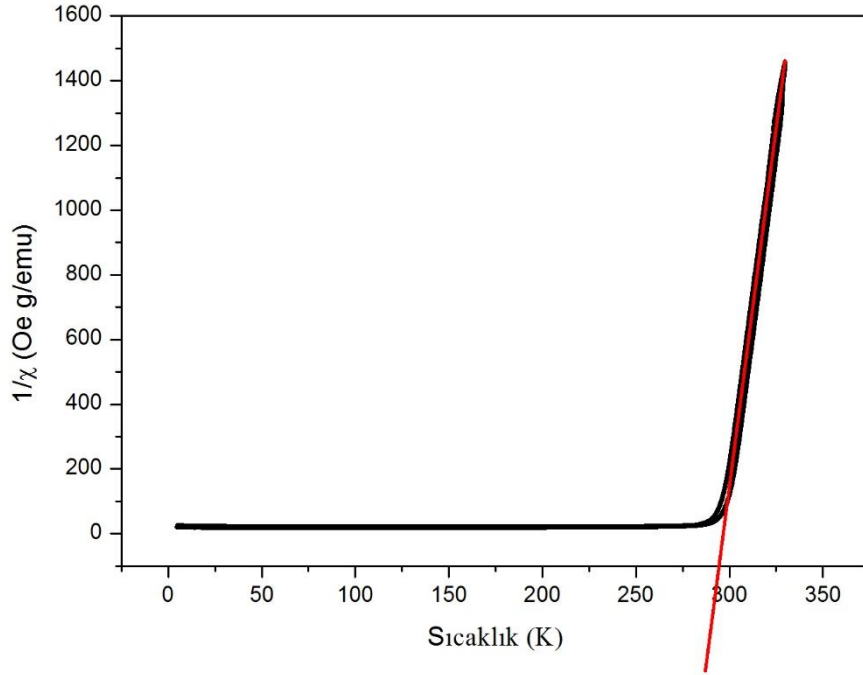
Şekil 5.29: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin manyetik duyunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.

1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi şekil 5.30'da verilmiştir. Ölçümler 5 K ile 330 K sıcaklıkları arasında ZFC-FC-FH uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan 500 Oe'dir. Yaklaşık 280 K sıcaklıkta malzeme faz geçişine başlamış 300 K sıcaklık civarında paramanyetik faza geçtiği görülmektedir. O halde  $T_c$  sıcaklığının bu sıcaklıklar arasında olması beklenir. Manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği çizdirildiğinde (Şekil 5.29) yaklaşık  $T_c$  sıcaklığı belirlenir. Böylelikle, yüksek entropi değişimi olduğu sıcaklık civarında izotermal M-H ölçümleri yapılır.



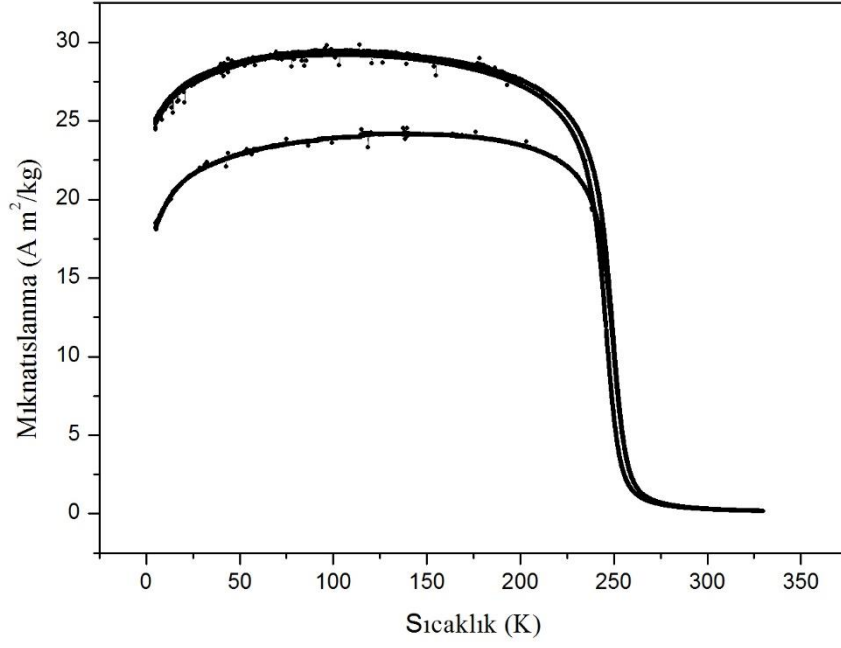
Şekil 5.30: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.31'e baktığımızda manyetik duygunluğun tersinin düşük olduğu bölgede malzeme ferromanyetik faza sahipken, yüksek olduğu kısımda paramanyetik faza sahiptir. Manyetik duygunluğun artış gösterdiği kısma bir doğru fit ettiğimizde doğrunun sıcaklık eksenini kestiği yeri yaklaşık olarak  $T_c$  olarak kabul edebiliriz. Ayrıca bu sıcaklık civarına yüksek entropi değişimi olmasını bekleriz. Bu sebeple izotermal M-H ölçümleri bu sıcaklık civarında yapılır.

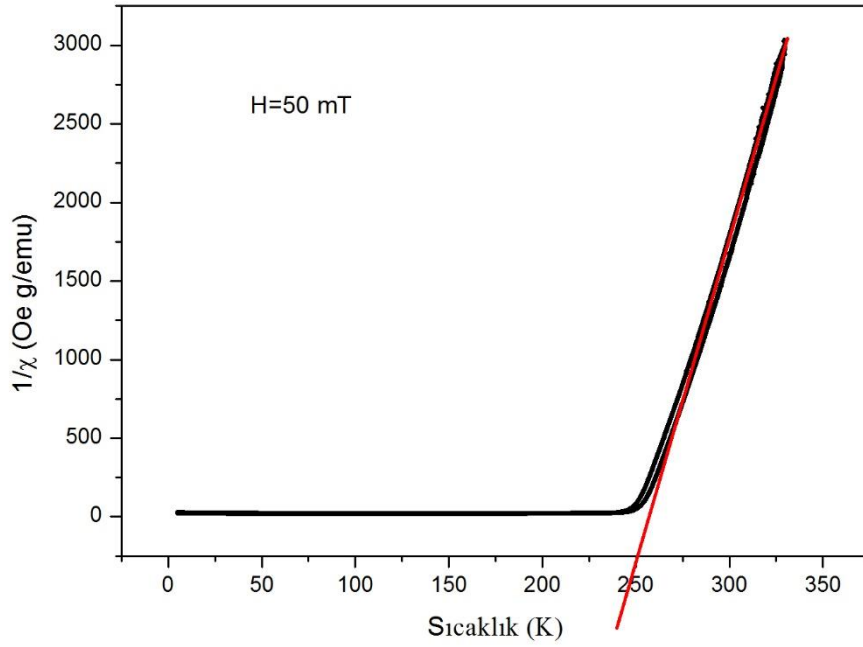


Şekil 5.31: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin manyetik duygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.

1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi şekil 5.32’de verilmiştir. Ölçümler 5 K ile 330 K sıcaklıkları arasında ZFC-FC-FH uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan 500 Oe’dir. Yaklaşık 240 K sıcaklıkta malzeme faz geçişine başlamış 260 K sıcaklık civarında paramanyetik faza geçtiği görülmektedir. O halde  $T_c$  sıcaklığının bu sıcaklıklar arasında olması beklenir. Manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği çizdirildiğinde (Şekil 5.33) yaklaşık  $T_c$  sıcaklığı belirlenir. Böylelikle, yüksek entropi değişimi olduğu sıcaklık civarında izotermal M-H ölçümleri yapılır.

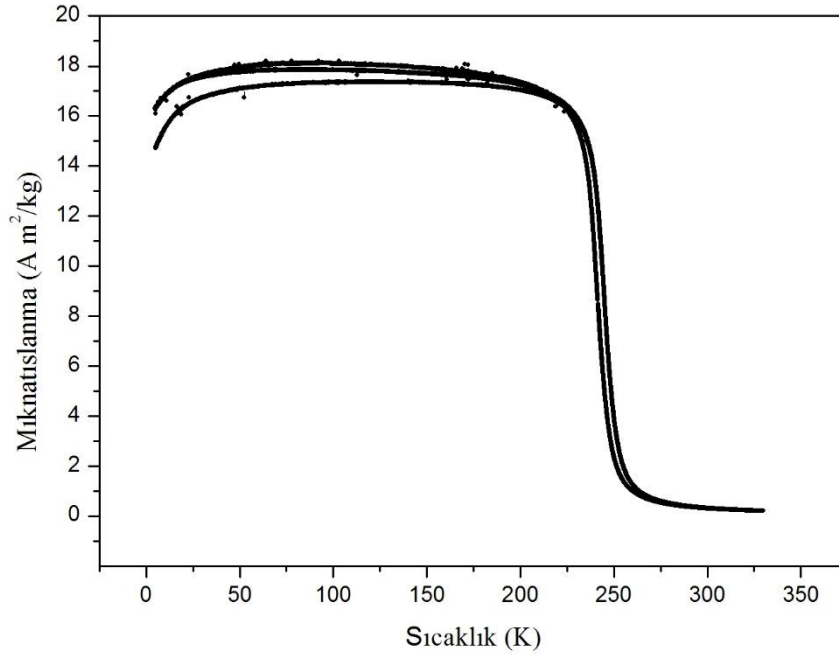


Şekil 5.32: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi.

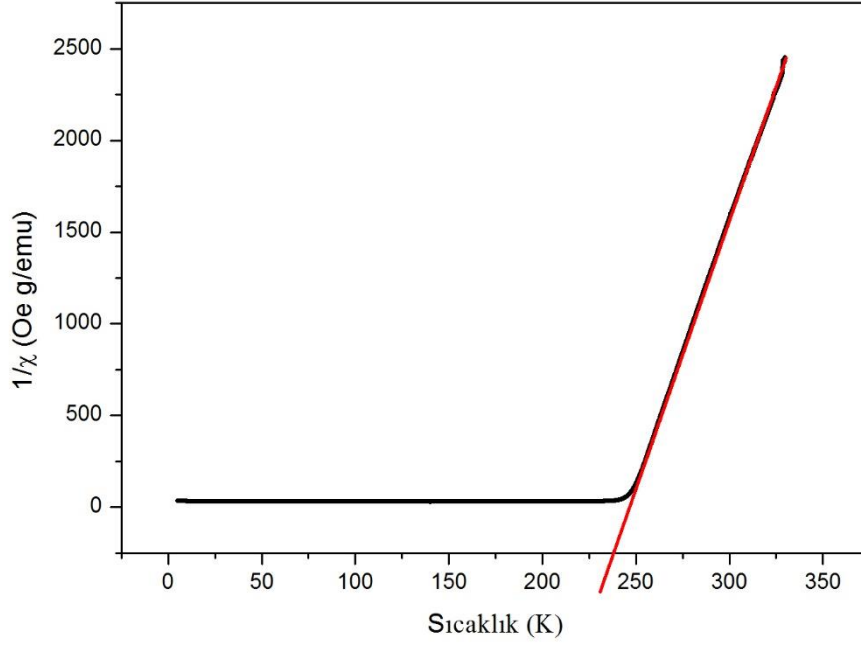


Şekil 5.33: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin manyetik duygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.34’de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Ölçümler 5 K ile 330 K sıcaklıkları arasında ZFC-FC-FH uygulanarak yapılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan 500 Oe’dir. Yaklaşık 240 K sıcaklıkta malzeme faz geçişine başlamış 260 K sıcaklık civarında paramanyetik faza geçtiği görülmektedir. O halde  $T_c$  sıcaklığının bu sıcaklıklar arasında olması beklenir. Manyetik duygunluğun tersinin sıcaklıkla değişimi grafiği çizdirildiğinde (Şekil 5.35) yaklaşık  $T_c$  sıcaklığı belirlenir. Böylelikle, yüksek entropi değişimi olduğu sıcaklık civarında izotermal M-H ölçümleri yapılır.



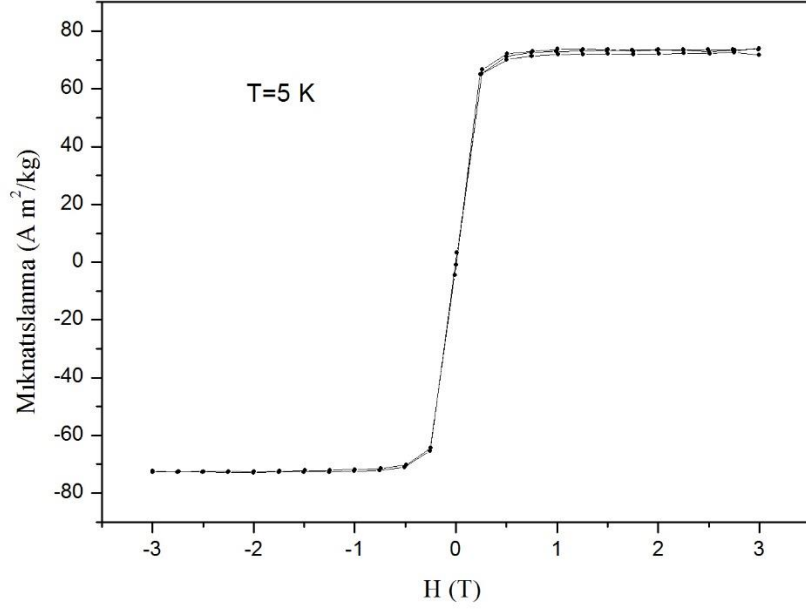
Şekil 5.34: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 5.35: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin manyetik duygunluğunun tersinin sıcaklıkla değişimi.

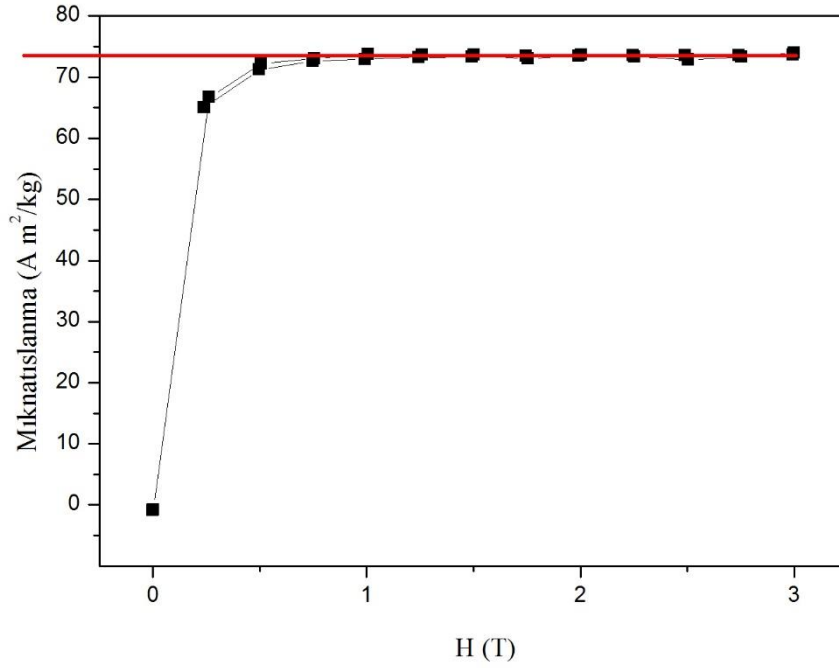
### 5.3 Mıknatıslanmanın Dış Alanla Değişimi (M-H) Sonuçları

1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi şekil 5.36'da verilmiştir. Ölçümler 5 K sıcaklığında -3 T ile 3 T arasında yapılmıştır. Başlangıçta mıknatıslanmanın sıfır olduğu malzemeye 3 T'ye kadar dış alan uygulanır. Daha sonra ters yönde alan uygulanır dış alan sıfır olduğunda mıknatıslanma değeri sıfır olmaz yaklaşık  $3 \text{ A m}^2/\text{kg}$ 'lık bir kalıcı mıknatıslanma gözlenir. Devamında, ters yönde -3 T'ye kadar dış alan uygulanır, sonra -3 T'den 3 T'ye alan uygulanır. Bu şekilde histerisis etki ortaya çıkar. Kalıcı mıknatıslanma doyum mıknatıslanmasından çok küçüktür. Ayrıca  $H_c$  koersif alan da oldukça küçüktür. Bu tür manyetik malzemelere yumuşak manyetik malzemeler denir.



Şekil 5.36: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

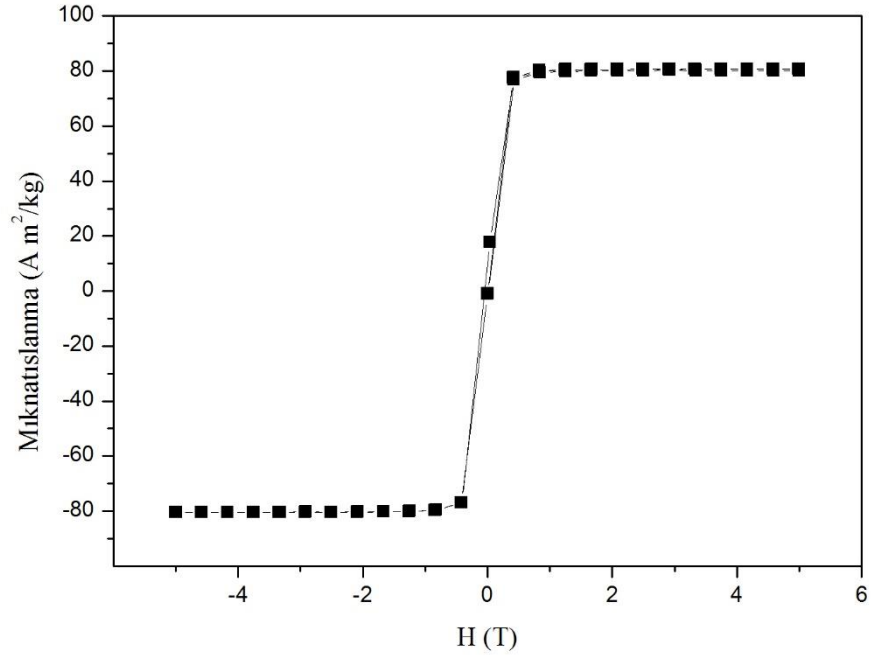
Şekil 5.37’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> örneğinin 5K’de mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimine bakarak doyum mıknatıslanması belirlenmiştir. Bu malzeme için doyum mıknatıslanması 73.37 Am<sup>2</sup>/kg olarak bulunmuştur.



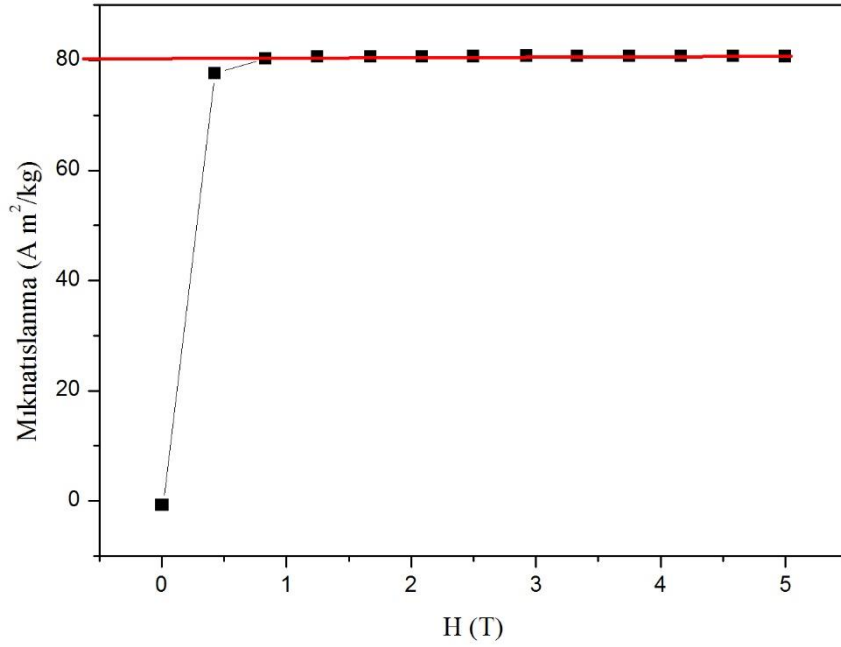
Şekil 5.37: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi.

1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin miknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi Şekil 5.38’de verilmiştir. Ölçümler 5 K sıcaklığında -5 T ile 5 T arasında yapılmıştır. Başlangıçta miknatıslanmanın sıfır olduğu malzemeye 5 T’ye kadar dış alan uygulanır. Daha sonra ters yönde alan uygulanır dış alan sıfır olduğunda miknatıslanma değeri sıfır olmaz yaklaşık 3 A m<sup>2</sup>/ kg’lık bir kalıcı miknatıslanma gözlenir. Devamında, ters yönde -5 T’ye kadar dış alan uygulanır, sonra -5 T’den 5 T’ye alan uygulanır. Bu şekilde histerisis etki ortaya çıkar. Kalıcı miknatıslanma doyum miknatıslanmasından çok küçüktür. Ayrıca  $H_c$  koersif alan da oldukça küçüktür. Bu yüzden malzememiz yumuşak manyetik malzemedir.

Şekil 5.39’da 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin 5K’de miknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimine bakarak doyum miknatıslanması belirlenmiştir. Bu malzeme için doyum miknatıslanması 80.66 Am<sup>2</sup>/kg olarak bulunmuştur.

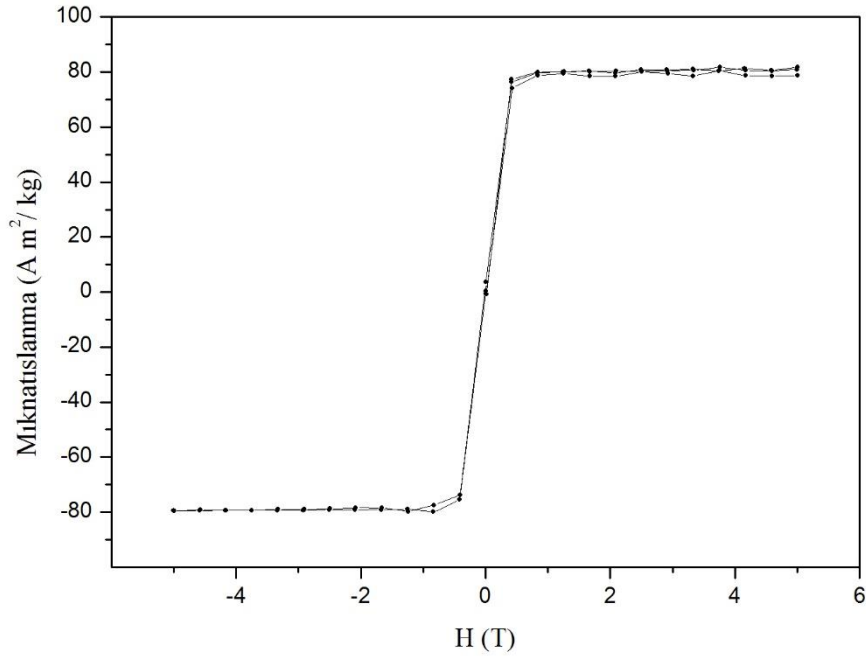


Şekil 5.38: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.



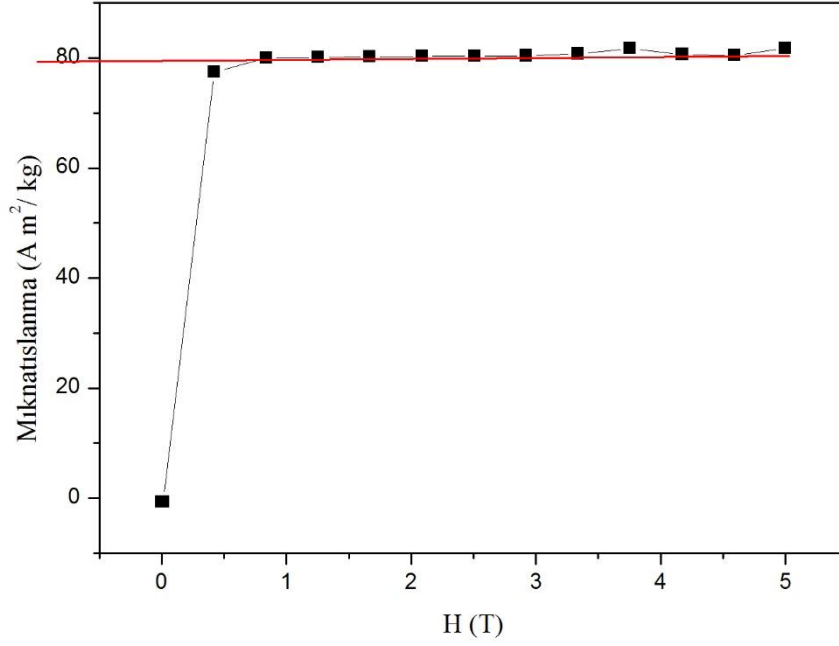
Şekil 5.39: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi.

1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi şekil 5.40'da verilmiştir. Ölçümler 5 K sıcaklığında -5 T ile 5 T arasında yapılmıştır. Başlangıçta mıknatıslanmanın sıfır olduğu malzemeye 5 T'ye kadar dış alan uygulanır. Daha sonra ters yönde alan uygulanır dış alan sıfır olduğunda mıknatıslanma değeri sıfır olmaz yaklaşık  $3 \text{ A m}^2/\text{kg}$ 'lık bir kalıcı mıknatıslanma gözlenir. Devamında, ters yönde -5 T'ye kadar dış alan uygulanır, sonra -5 T'den 5 T'ye alan uygulanır. Bu şekilde histeresis etki ortaya çıkar. Kalıcı mıknatıslanma doyum mıknatıslanmasından çok küçüktür. Ayrıca  $H_c$  koersif alan da oldukça küçüktür. Bu yüzden malzememiz yumuşak manyetik malzemedir.



Şekil 5.40: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

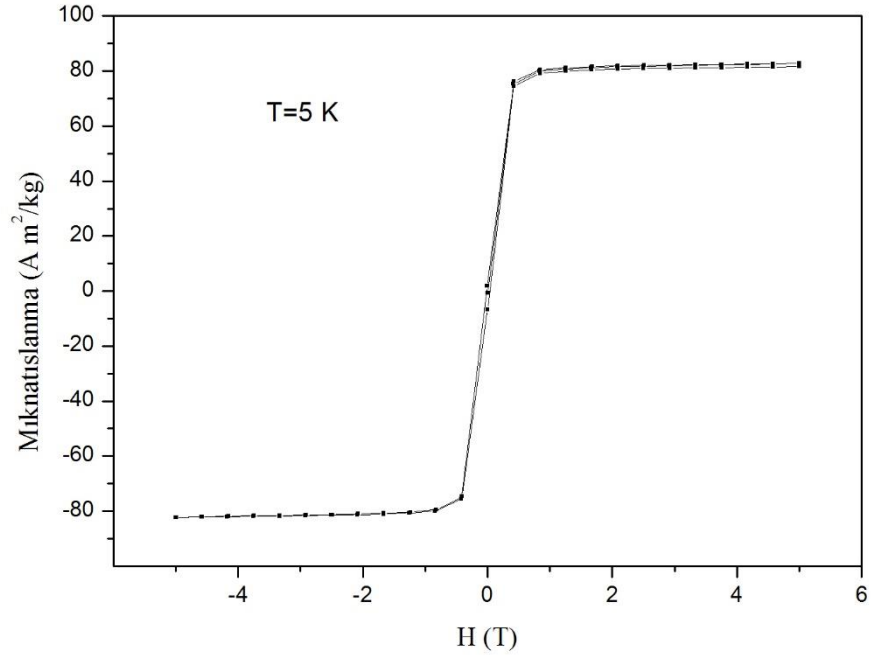
Şekil 5.41'de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin 5K'de mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimine bakarak doyum mıknatıslanması belirlenmiştir. Bu malzeme için doyum mıknatıslanması  $79.98 \text{ Am}^2/\text{kg}$  olarak bulunmuştur.



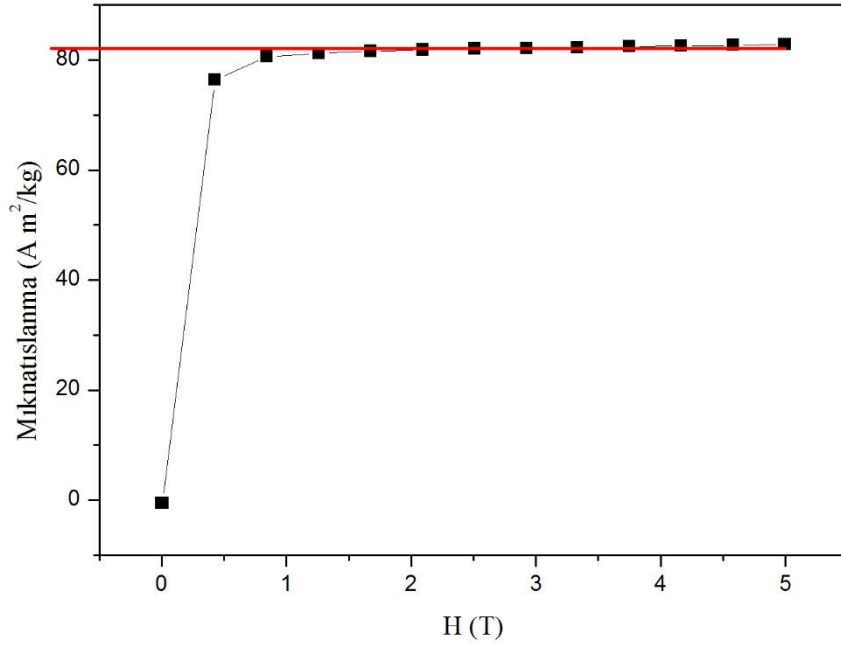
Şekil 5.41: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi şekil 5.42’de verilmiştir. Ölçümler 5 K sıcaklığında -5 T ile 5 T arasında yapılmıştır. Başlangıçta mıknatıslanmanın sıfır olduğu malzemeye 5 T’ye kadar dış alan uygulanır. Daha sonra ters yönde alan uygulanır dış alan sıfır olduğunda mıknatıslanma değeri sıfır olmaz yaklaşık  $3 \text{ A m}^2/\text{kg}$ ’lık bir kalıcı mıknatıslanma gözlenir. Devamında, ters yönde -5 T’ye kadar dış alan uygulanır, sonra -5 T’den 5 T’ye alan uygulanır. Bu şekilde histerisis etki ortaya çıkar. Kalıcı mıknatıslanma doyum mıknatıslanmasından çok küçüktür. Ayrıca  $H_c$  koersif alan da oldukça küçüktür. Bu yüzden malzememiz yumuşak manyetik malzemedir.

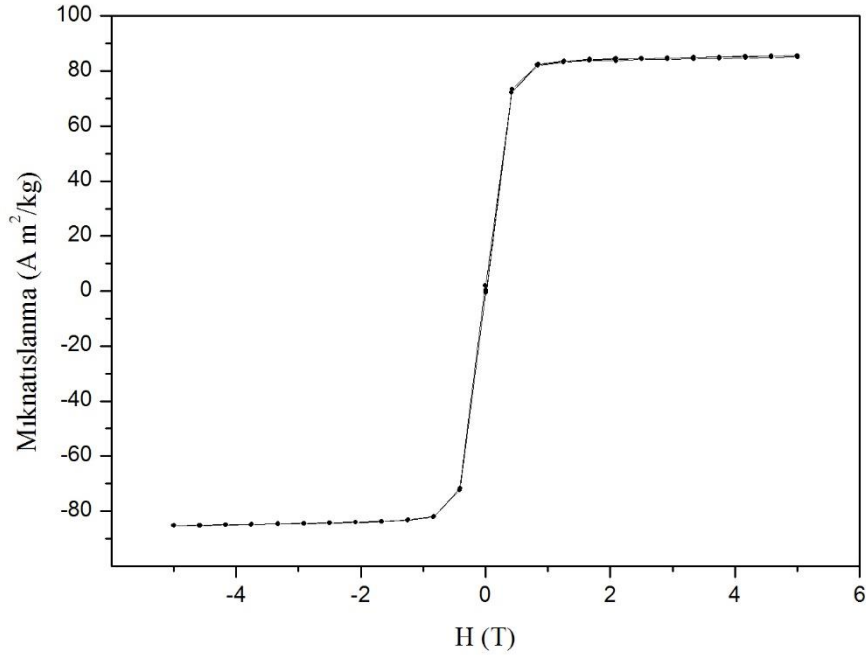
Şekil 5.43’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin 5K’de mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimine bakarak doyum mıknatıslanması belirlenmiştir. Bu malzeme için doyum mıknatıslanması  $81.83 \text{ Am}^2/\text{kg}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.42: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

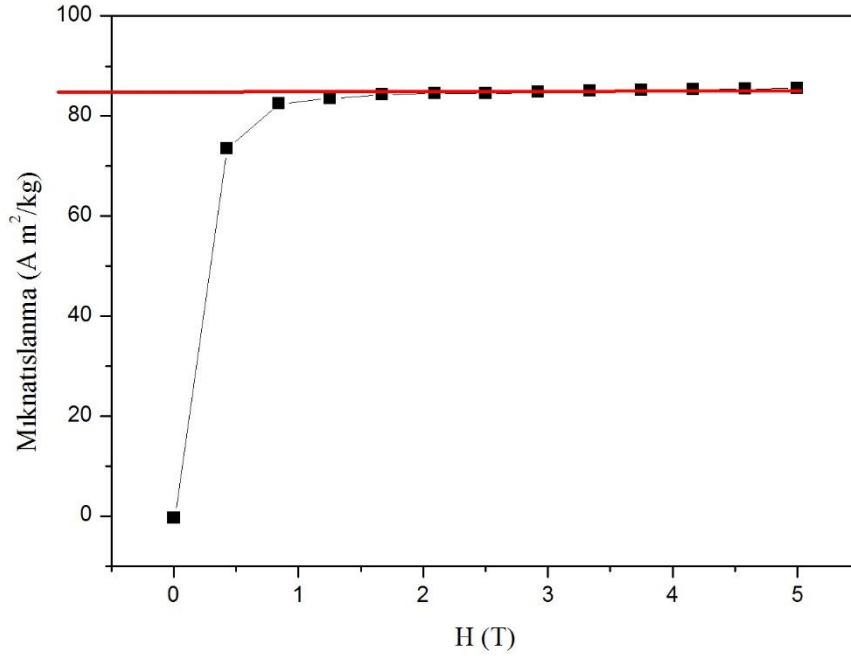


Şekil 5.43: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.



Şekil 5.44: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi şekil 5.44’de verilmiştir. Ölçümler 5 K sıcaklığında -5 T ile 5 T arasında yapılmıştır. Başlangıçta mıknatıslanmanın sıfır olduğu malzemeye 5 T’ye kadar dış alan uygulanır. Daha sonra ters yönde alan uygulanır dış alan sıfır olduğunda mıknatıslanma değeri sıfır olmaz yaklaşık  $3 \text{ A m}^2/\text{kg}$ ’lık bir kalıcı mıknatıslanma gözlenir. Devamında, ters yönde -5 T’ye kadar dış alan uygulanır, sonra -5 T’den 5 T’ye alan uygulanır. Bu şekilde histerisis etki ortaya çıkar. Kalıcı mıknatıslanma doyum mıknatıslanmasından çok küçüktür. Ayrıca  $H_c$  koersif alan da oldukça küçüktür. Bu yüzden malzememiz yumuşak manyetik malzemedir.



Şekil 5.45: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimi.

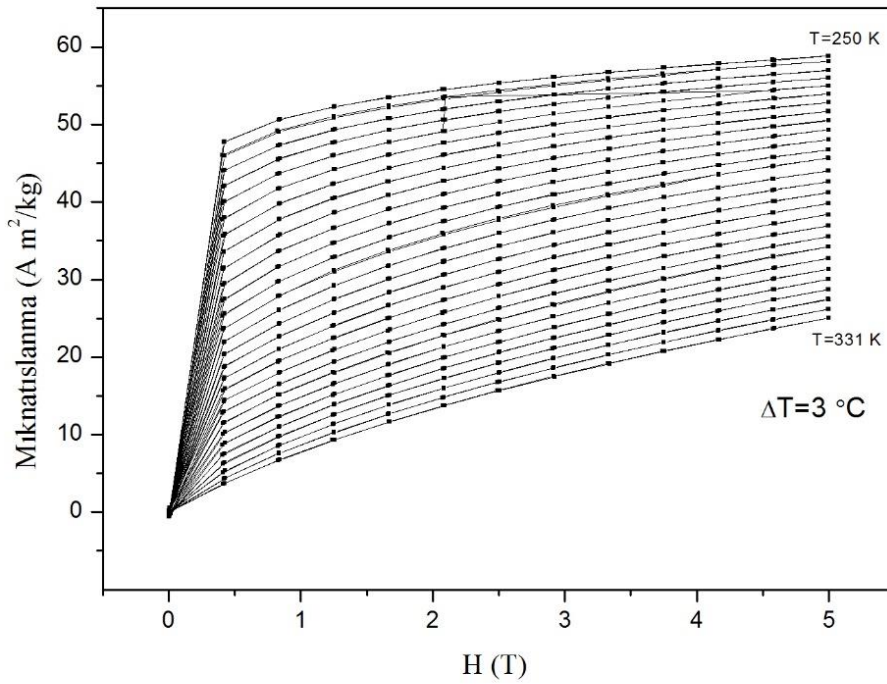
Şekil 5.45’de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin 5K’de mıknatıslanmasının dış manyetik alan ile değişimine bakarak doyum mıknatıslanması belirlenmiştir. Bu malzeme için doyum mıknatıslanması 84.49  $\text{Am}^2/\text{kg}$  olarak bulunmuştur.

#### 5.4 Manyetik Entropi Değişiminin Sıcaklığa Bağlılığı

Malzemedeki entropi değişimi manyetokalorik etkiyi gösteren bir ölçüdür. Bu sebeple, üretilen perovskit tip manganitlerin manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı hesaplanmalıdır. Bu hesabı yaparken, dış manyetik alan 0-5 T aralığında  $T_c$  sıcaklığının altında ve üstündeki belirli sıcaklıklarda  $\Delta T=3$  K sıcaklık artışlarıyla her sıcaklık için M-H (izotermal M-H) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler kullanılarak her malzeme için entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı hesaplanmıştır.

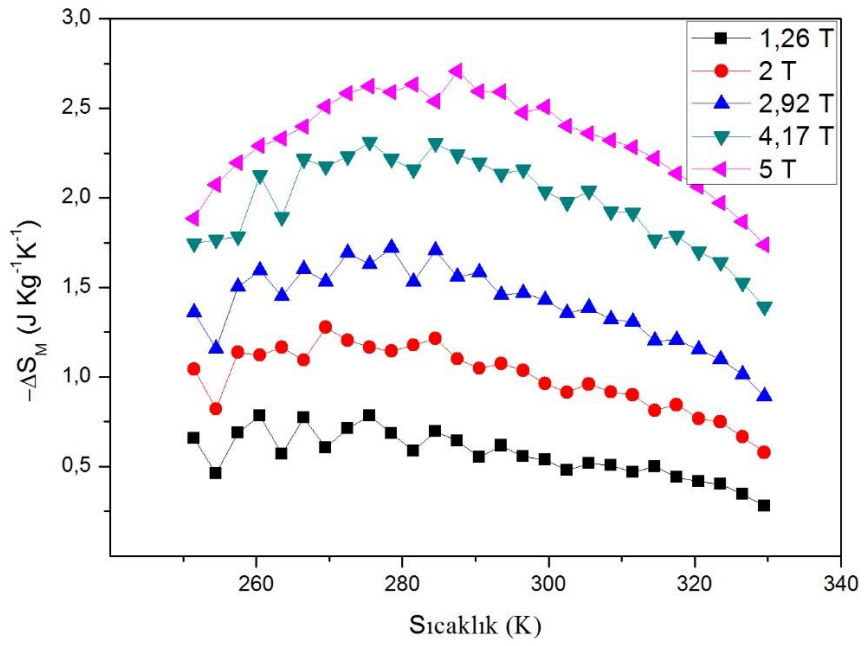
Şekil 5.46’da 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi ölçümleri verilmiştir. 250-331 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır.

Ölçüm yapılacak sıcaklık aralığı belirlerken aynı malzeme için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi grafiğine bakılmıştır. Şekil 5.46'ya bakıldığında Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzemenin mıknatıslanması dış alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu paramanyetik davranışın göstergesidir. Curie sıcaklığının altında ise küçük bir dış alan ile yüksek mıknatıslanma değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olduğunda ısı enerjisi spinleri rastgele yönlü titreştirmeye başladığından dolayı mıknatıslanma değerinde düşüş olmaktadır.

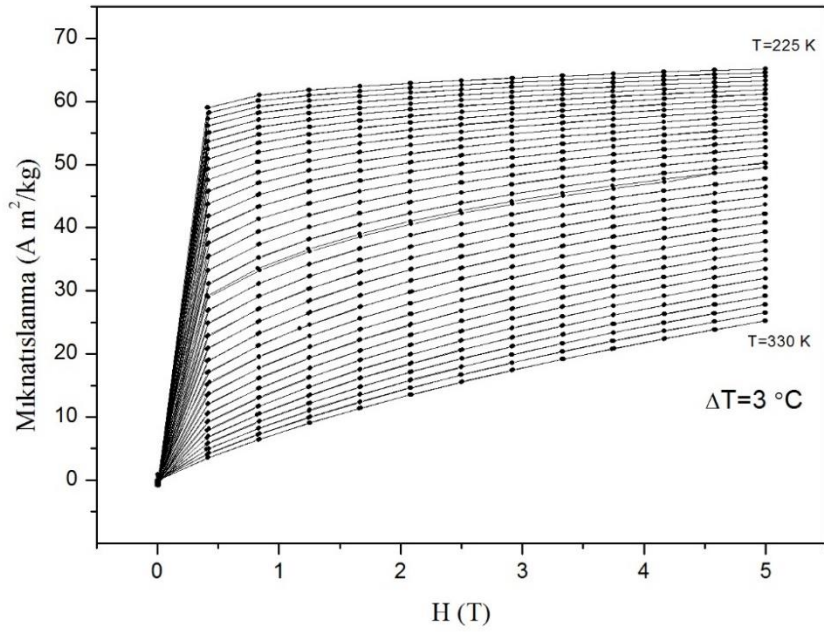


Şekil 5.46: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 250-331 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır.

Şekil 5.47'de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T - 2 T - 2.92 T - 4.17 T - 5 T dış manyetik alanları altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu hesabı yaparken şekil 5.46'daki eğrilerden yararlanılmıştır. Maksimum entropi değişimi 288 K'de olduğu görülmektedir. 5 T dış alan uygulandığında manyetik entropi değişimi 2,7 J/kg K olurken, 2 T dış alan uygulandığında 1,2 J/kg K'lık entropi değişimi meydana gelmektedir

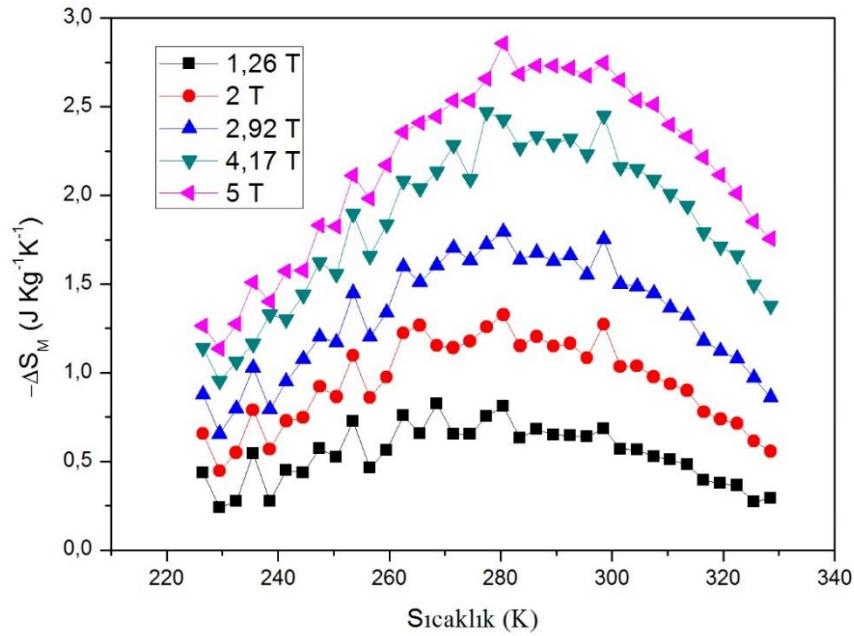


Şekil 5.47: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi.



Şekil 5.48: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 225-330 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır.

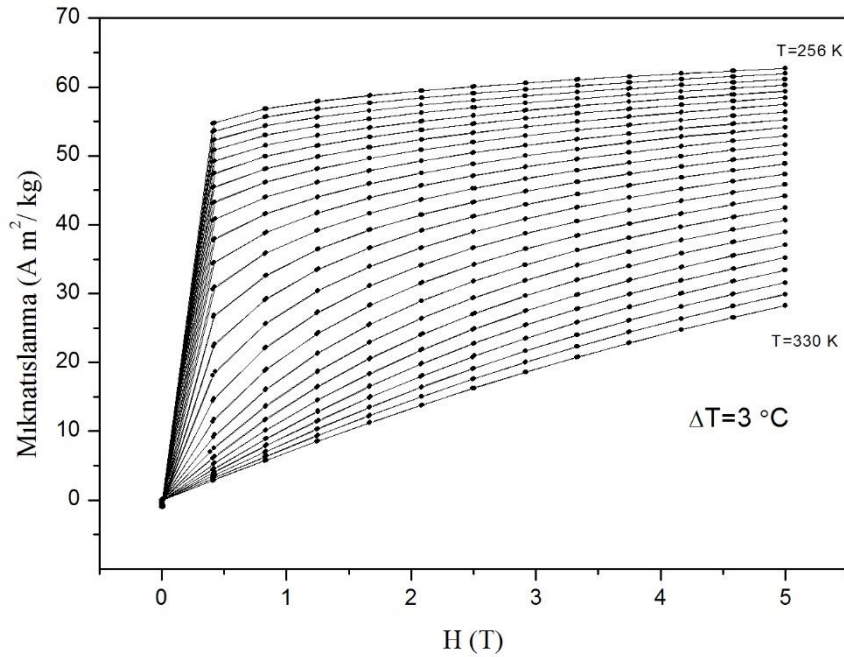
Şekil 5.48’de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi ölçümleri verilmiştir. 225-330 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapılacak sıcaklık aralığı belirlerken aynı malzeme için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi grafiğine bakılmıştır. Şekil 5.48’e bakıldığında Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzemenin mıknatıslanması dış alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu paramanyetik davranışın göstergesidir. Curie sıcaklığının altında ise küçük bir dış alan ile yüksek mıknatıslanma değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olduğunda ısı enerjisi spinleri rastgele yönlü titreştirmeye başladığından dolayı mıknatıslanma değerinde düşüş olmaktadır.



Şekil 5.49: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T- 2 T- 2.92 T- 4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi.

Şekil 5.49’da 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.26 T - 2 T - 2.92 T - 4.17 T - 5 T dış manyetik alanları altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu hesabı yaparken şekil 5.48’deki eğrilerden yararlanılmıştır. Maksimum entropi değişimi 289 K’de olduğu görülmektedir. 5 T dış alan uygulandığında manyetik entropi değişimi 2,73 J/kg K olurken, 2 T dış alan uygulandığında 1,2 J/kg K’lık entropi değişimi meydana gelmektedir.

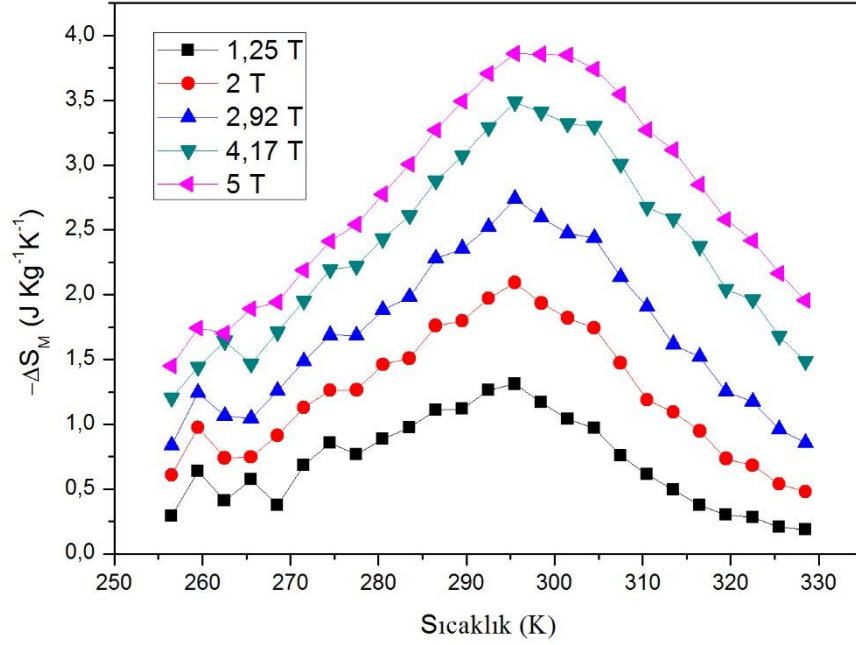
Şekil 5.50’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi ölçümleri verilmiştir. 256-330 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapılacak sıcaklık aralığı belirlerken aynı malzeme için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi grafiğine bakılmıştır. Şekil 5.50’ye bakıldığında Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzemenin mıknatıslanması dış alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu paramanyetik davranışın göstergesidir. Curie sıcaklığının altında ise küçük bir dış alan ile yüksek mıknatıslanma değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olduğunda ısı enerjisi spinleri rastgele yönlü titreştirmeye başladığından dolayı mıknatıslanma değerinde düşüş olmaktadır.



Şekil 5.50: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 256-330 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır.

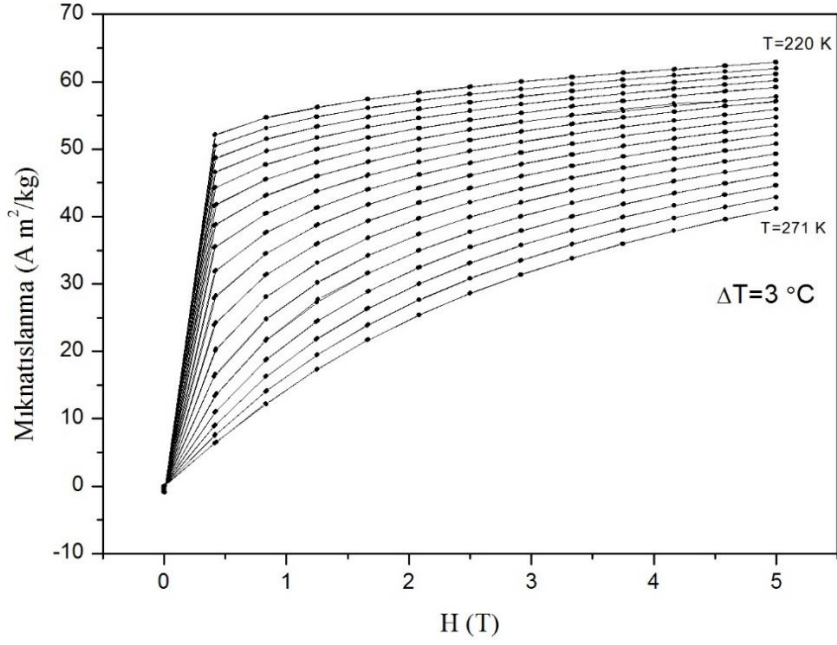
Şekil 5.51’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T - 2 T - 2.92 T - 4.17 T - 5 T dış manyetik alanları altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu hesabı yaparken şekil 5.50’deki eğrilerden yararlanılmıştır. Maksimum entropi değişimi 295 K’de olduğu görülmektedir. 5 T dış alan uygulandığında manyetik entropi değişimi

3,86 J/kg K olurken, 2 T dış alan uygulandığında 2.09 J/kg K'lık entropi değişimi meydana gelmektedir.

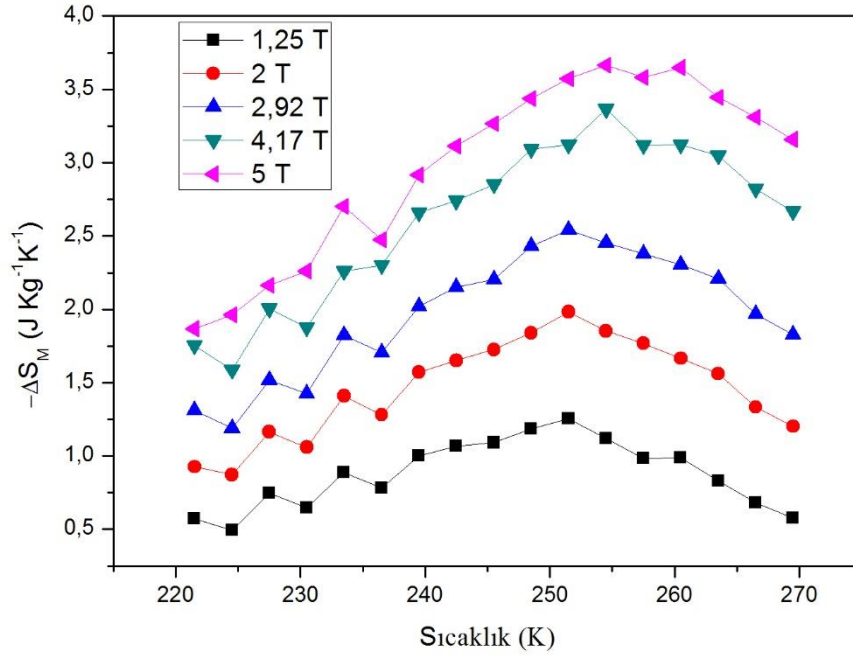


Şekil 5.51: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi.

Şekil 5.52’de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi ölçümleri verilmiştir. 220-271 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapılacak sıcaklık aralığı belirlerken aynı malzeme için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi grafiğine bakılmıştır. Şekil 5.52’ye bakıldığında Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzemenin mıknatıslanması dış alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu paramanyetik davranışın göstergesidir. Curie sıcaklığının altında ise küçük bir dış alan ile yüksek mıknatıslanma değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olduğunda ısı enerjisi spinleri rastgele yönlü titretmeye başladığından dolayı mıknatıslanma değerinde düşüş olmaktadır.



Şekil 5.52 : 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 220-271 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır.

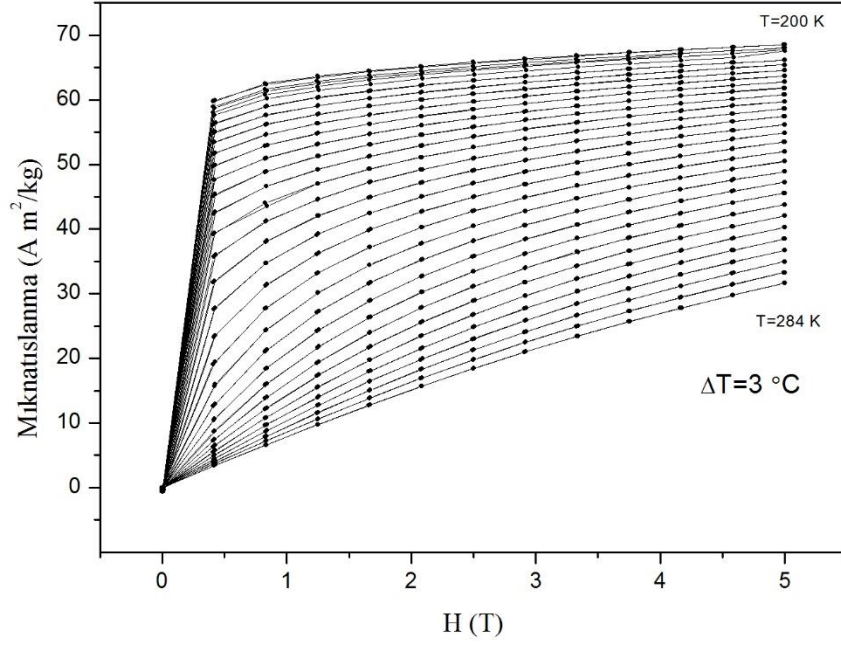


Şekil 5.53: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi.

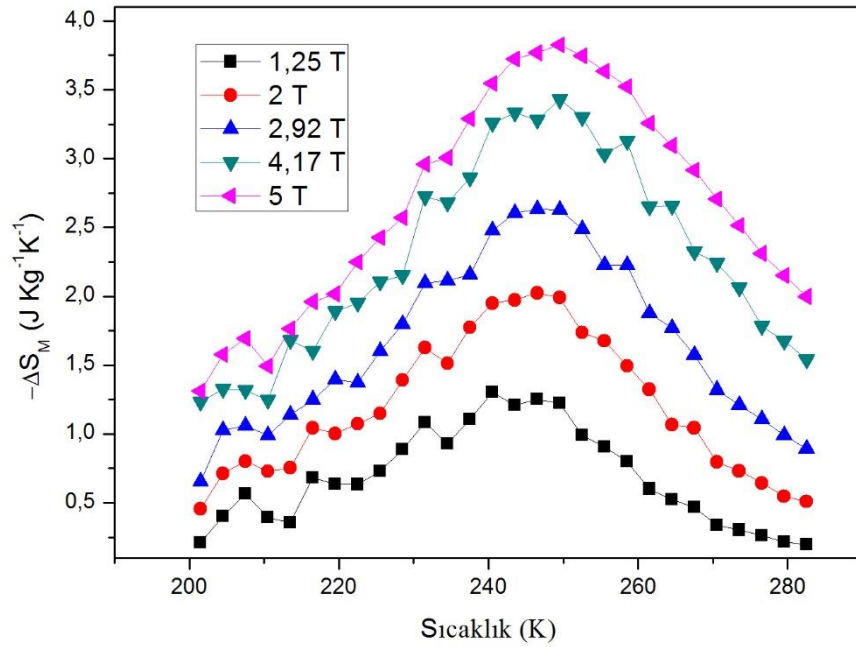
Şekil 5.53'de 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T - 2 T - 2.92 T - 4.17 T - 5 T dış manyetik alanları altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu hesabı yaparken şekil 5.52'deki eğrilerden yararlanılmıştır. Maksimum entropi değişimi 255 K'de olduğu görülmektedir. 5 T dış alan uygulandığında manyetik entropi değişimi 3,67 J/kg K olurken, 2 T dış alan uygulandığında 1,98 J/kg K'lık entropi değişimi meydana gelmektedir.

Şekil 5.54'de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin mıknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi ölçümleri verilmiştir. 200-284 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır. Ölçüm yapılacak sıcaklık aralığı belirlerken aynı malzeme için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre değişimi grafiğine bakılmıştır. Şekil 5.54'e bakıldığında Curie geçiş sıcaklığının üzerinde malzemenin mıknatıslanması dış alan ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu paramanyetik davranışın göstergesidir. Curie sıcaklığının altında ise küçük bir dış alan ile yüksek mıknatıslanma değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olduğunda ısı enerjisi spinleri rastgele yönlü titreştirmeye başladığından dolayı mıknatıslanma değerinde düşüş olmaktadır.

Şekil 5.55'de 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T - 2 T - 2.92 T - 4.17 T - 5 T dış manyetik alanları altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmiştir. Bu hesabı yaparken şekil 5.49'daki eğrilerden yararlanılmıştır. Maksimum entropi değişimi 250 K'de olduğu görülmektedir. 5 T dış alan uygulandığında manyetik entropi değişimi 3,83 J/kg K olurken, 2 T dış alan uygulandığında 2,02 J/kg K'lık entropi değişimi meydana gelmektedir.



Şekil 5.54: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin miknatıslanmasının dış manyetik alan değişimi. 200-264 K aralığında  $\Delta T=3$  K artırarak her sıcaklık değeri için 0-5 T arasında ölçüm yapılmıştır



Şekil 5.55: 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  örneğinin geçiş sıcaklığı civarında 1.25 T- 2 T- 2.92 T-4.17 T- 5 T dış manyetik alan altında entropi değişimi.

## 6. SONUÇLAR

1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda sinterlenmiş  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  örnekleri XRD analizi sonrasında Rietveld Arıtımı yapıldı. Bu örnekler Pm3m uzay grup simetrisine ve kübik perovskit yapısına sahiptirler. Her iki örnekte perovskit yapıların karakteristik piklerini vermektedir. Örgü parametreleri tablo 6.2’de verilmiştir.

Yapı içerisinde Ba yerine 0.05 mol Nd katkılındığında yapı kübik formunu korurken 0.1 mol Nd katkılındığında ise malzemenin kristal yapısı R-3c uzay grup simetrisine sahip rombohedral perovskit olduğu bulunmuştur. Örgü parametreleri tablo 6.2’de verilmiştir ( $\alpha=\beta=90^\circ$  ve  $\gamma=120^\circ$ ).

Tablo 6.2: Örneklerin örgü parametreleri.

Örnek	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Kristal Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	1000	Kübik Perovskit	3.9084	3.9084	3.9084	59.7067
	1100	Kübik Perovskit	3.9089	3.9089	3.9089	59.7295
$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$	1000	Kübik Perovskit	3.9033	3.9033	3.9033	59,4697
$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	1000	Rombohedral Perovskit	5.5067	5.5067	13.5863	356.7852
	1100	Rombohedral Perovskit	5.5069	5.5069	13.5867	356.8280

Üretilen malzemelere uygulanan dış alan 0-2 T değiştiği durumda  $(\Delta S_M)_{\text{maks}}$  ve görelî soğutma gücü (RCP) tablo 6.3’de verilmiştir.

Üretilen malzemelerin doyum mıknatıslanmaları (5 K sıcaklığında),  $T_c$  sıcaklıkları, malzemelere uygulanan dış alan 0-5 T değiştiği durumda  $(\Delta S_M)_{\text{maks}}$  ve görelî soğutma gücü (RCP) tablo 6.4’de verilmiştir.

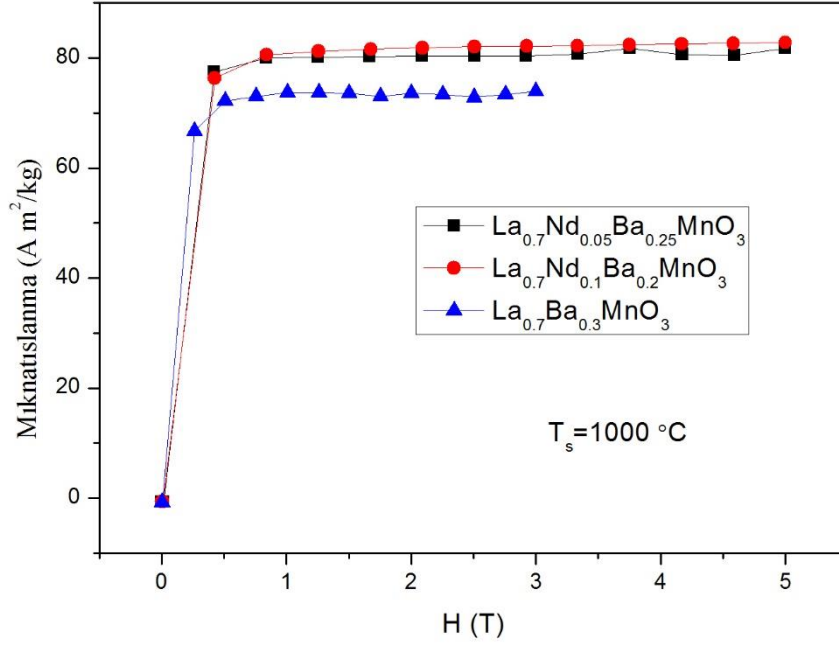
Tablo 6.3: Üretilen malzemelere uygulanan dış alan 0-2 T değiştiği durumda  $(\Delta S_M)_{maks}$  ve görelî soğutma gücü (RCP).

Örnek	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (K)	$(\Delta S_M)_{maks}$ (J/kg K)	RCP (J/kg)
<b>La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	313	1.21	108.90
	<b>1100</b>	310	1.33	117.04
<b>La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	245	2.09	83.6
<b>La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	240	1.98	83.16
	<b>1100</b>	295.5	2.02	84.84

Tablo 6.4: Malzemelerin doyum miktatsızlanması (5 K sıcaklığında), T<sub>c</sub> sıcaklığı, dış alan 0-5 T değişimi durumunda  $(\Delta S_M)_{maks}$  ve görelî soğutma gücü (RCP).

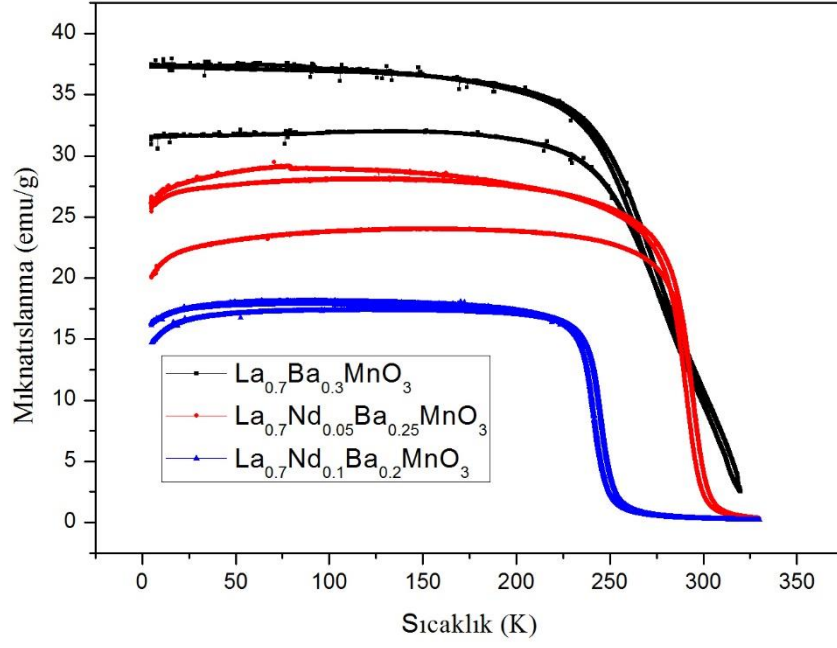
Örnek	T <sub>s</sub> (°C)	Doyum Miktatsızlanması (Am <sup>2</sup> /kg)	T <sub>c</sub> (K)	$(\Delta S_M)_{maks}$ (J/kg K)	RCP (J/kg)
<b>La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	73.37	313	2.70	194.40
	<b>1100</b>	80.66	310	2.73	204.75
<b>La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	79.98	295.5	3.86	231.60
<b>La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub></b>	<b>1000</b>	81.83	245	3.67	242.22
	<b>1100</b>	84.49	240	3.83	260.44

1000 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemelerin 5 K sıcaklığındaki doyum miktatsızlanmalarına bakıldığında (Şekil 6.56), Nd katkılı olduğunda ve Nd katkı miktarı artırıldığında doyum miktatsızlanması daha büyük olmaktadır. Bunun sebebi Nd katkılı olduğunda yapı içerisindeki Mn<sup>+3</sup> iyon sayısı artmaktadır. Bu artış yapı içerisindeki manyetik spin sayısının artması anlamına gelmektedir. Ayrıca 1100 °C sıcaklıktaki sinterlenen numunelerde 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş numunelere göre doyum miktatsızlanmalarının büyük olduğu görülmektedir.

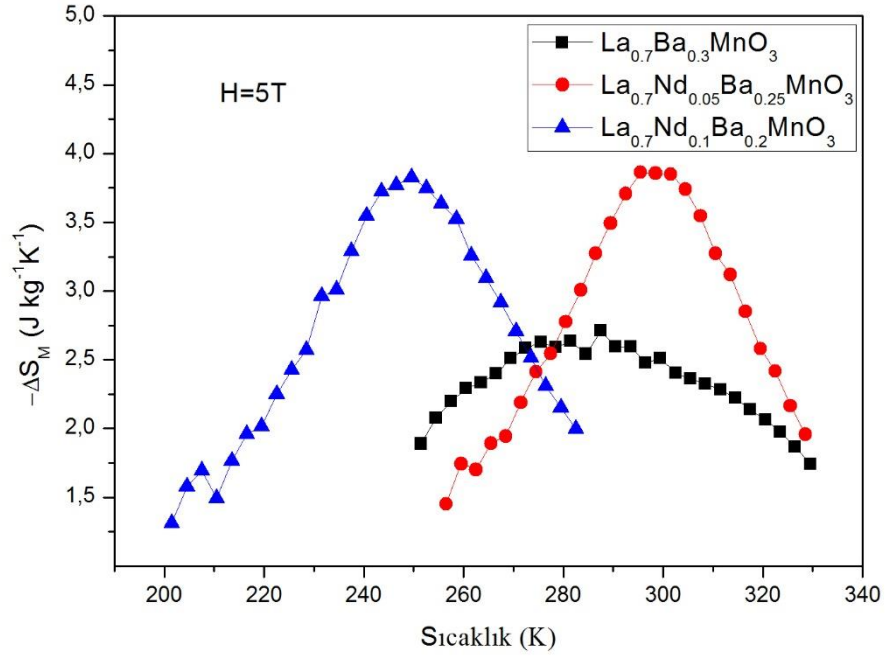


Şekil 6.56: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemelerin 5 K sıcaklığında dış alan ile miknatislanma değişimi.

1000 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerin miknatislanmalarının sıcaklıkla değişimine bakıldığında (Şekil 6.57), La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> bileşiğinin geçiş aralığının büyük skalada olduğu görülmektedir. La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> örneklerinin geçişi daha keskindir. Faz geçişlerinin olduğu bu aralıklarda malzemeler en yüksek entropi değişimi yani manyetokalorik etki gösterirler. Geçiş büyük skalada olan malzemelerin entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi grafiğine bakıldığında (Şekil 6.58) daha yayvan bir eğri olduğu görülür. Bu görelî soğutma gücündeki ( $RCP = -\Delta S_M(max) \times \delta T_{FWHM}$ )  $\delta T_{FWHM}$  teriminin büyük olmasına, yani görelî soğutma gücünün yüksek olmasına neden olur. Şekil 6.57'ye bakıldığında La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> bileşiklerî oda sıcaklığı civarında geçiş yaptıkları için oda sıcaklığı civarındaki manyetik soğutucularda kullanılabilirler.

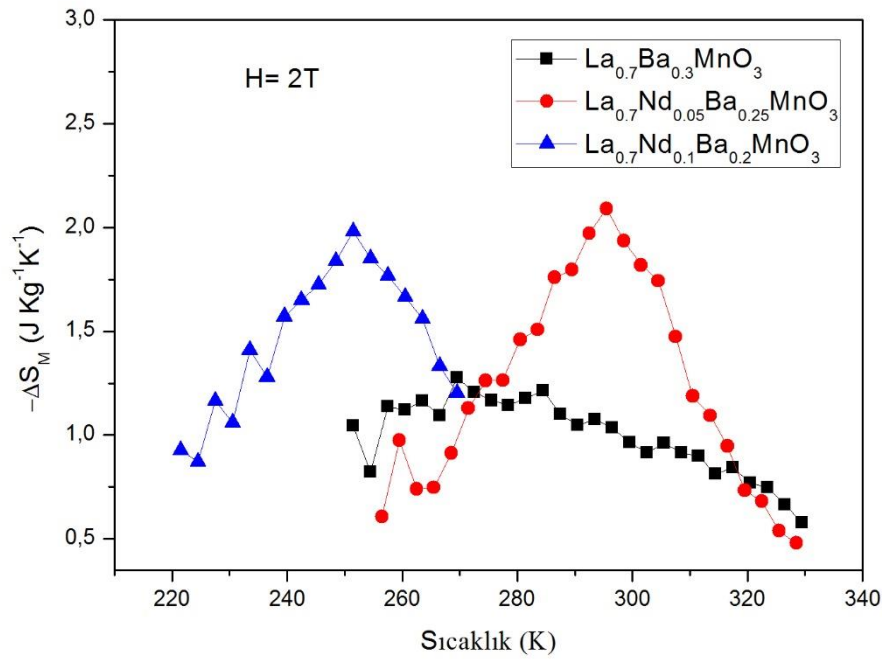


Şekil 6.57: 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen malzemelerin mıknatıslanmalarının sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.58: 1000 °C sıcaklığında sinterlenmiş örnekler için dış manyetik alan 0-5 T değiştiğinde manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi.

Perovskit manganitlerin kristal yapılarının manyetik özelliklerini etkilediğinden bahsedilmiştir. Şekil 6.58'e ve şekil 6.59'a bakıldığında kübik perovskit yapılı  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  bileşiği ile rombohedral perovskit yapılı  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  bileşiğinin manyetik entropi değişimlerinin farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca, şekil 6.58'e bakıldığında  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  bileşiği 288 K sıcaklığında yüksek entropi değişimi gösterirken, Ba yerine Nd katkılığında  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  bileşiği 295.5 K ve  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  bileşiği 250 K sıcaklıklarında yüksek entropi göstermektedir.



Şekil 6.59: 1000 °C sıcaklığında sinterlenmiş örnekler için dış manyetik alan 0-2 T değiştiğinde manyetik entropi değişiminin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 6.59'da dış alan değişimi 0-2T (dış alan yokken 2 T alan uygulanması) uygulandığında  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  bileşiği 295.5 K sıcaklığında yüksek entropi değişimi göstermektedir. Bu değer şuan manyetik soğutucularda kullanılan saf Gd için 294 K'dir. Dış alan 0-2T değiştiğinde saf Gd için görece soğutma gücü 225 J/kg iken,  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$  bileşiği için 83.6 J/kg'dır. 2 T'lık dış alanı doğal mıknatıslarla elde edebilmemiz ve bu dış alanda yüksek manyetokalorik etki görmemiz süper iletken mıknatıslara ihtiyaç duymadan oda sıcaklığında manyetik soğutucu yapılabileceği anlamına gelmektedir.

## 7. KAYNAKLAR

Barclay, J. A., Jaeger, S. R., and Prenger Jr, F. C., “Operational envelope for magnetic refrigerators” *In Advances in Cryogenic Engineering*, Springer US, 1097-1104, (1990).

Brown, G. V., “Magnetic heat pumping near room temperature”, *Journal of Applied Physics*, 47(8), 3673-3680, (1976).

Brück, E., “Developments in magnetocaloric refrigeration”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(23), R381, (2005).

Debye, P., “Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur”, *Annalen der Physik*, 386(25), 1154-1160, (1926).

Fujieda, S., Fujita, A., and Fukamichi, K., “Large magnetocaloric effect in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds”, *Applied Physics Letters*, 81, 1276-1278, (2002).

Giauque, W. F., “Paramagnetism and the third law of thermo-dynamics. interpretation of the low-temperature magnetic susceptibility of gadolinium sulfate”, *Journal of the American Chemical Society*, 49(8), 1870-1877, (1927).

Giauque, W. F., and MacDougall, D. P., “Attainment of Temperatures Below  $1^\circ$  Absolute by Demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ”, *Physical Review*, 43(9), 768, (1933).

Gschneidner, K. A., and Pecharsky, V. K. “The influence of magnetic field on the thermal properties of solids”, *Materials Science and Engineering: A*, 287(2), 301-310, (2000).

Gschneidner Jr, K. A., Pecharsky, V. K., and Tsokol, A. O., “Recent developments in magnetocaloric materials”, *Reports on Progress in Physics*, 68(6), 1479, (2005).

Guo, Z. B., Zhang, J. R., Huang, H., Ding, W. P., and Du, Y. W., “Large magnetic entropy change in  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ .”, *Applied Physics Letters*, 70(7), (1997).

Hashimoto, T., Numasawa, T., Shino, M., and Okada, T., “Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants”, *Cryogenics*, 21(11), 647-653, (1981).

Hu, F. X., Shen, B. G., and Sun, J. R., “Magnetic entropy change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> alloy”, *Applied Physics Letters*, 76, 3460, (2000).

Kolat, V.S., “LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri”, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Malatya, (2007).

Kuwahara, H., Tomioka, Y., Moritomo, Y., and Asamitsu, A., “Striction-coupled magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides”, *Science*, 272(5258), 80, (1996).

Phan, M. H., and Yu, S. C. “Review of the magnetocaloric effect in manganite materials”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 325-340, (2007).

Pecharsky, V. K., and Gschneidner Jr, K. A., “Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)”, *Physical Review Letters*, 78(23), 4494, (1997).

Rietveld, H. M., “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement”, *Acta Crystallographica*, 22, 151–152, (1967).

Srivastava, A., and Gaur, N. K., “The role of lattice distortions in determining the thermal properties of electron doped CaMnO<sub>3</sub>”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(9), 096001, (2009).

Taşarkuyu, E., Coşkun, A., Irmak, A. E., Aktürk, S., Ünlü, G., Samancıoğlu, Y., Yucel, A., Sarıkürtkçü, C., Aksoy, S., and Acet, M. “Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of La<sub>1.4</sub>Ca<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9), 3717-3722, (2011).

Tegus, O., Brück, E., Buschow, K. H. J., and De Boer, F. R., “Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications”, *Nature*, 415(6868), 150-152, (2002).

Ünlü, C.G., “Nadir Toprak Elementli Manganit Bileşiklerinde Meydana Gelen Yapısal Ve Manyetik Faz Geçişlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Muğla, (2013).

Wada, H., and Tanabe, Y., “Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ”, *Applied Physics Letters*, 79(20), 3302-3304, (2001).

Zener, C., “Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physical Review*, 82(3), 403, (1951).

Zimm, C., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V., Gschneidner Jr, K., Osborne, M., and Anderson, I., “Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator”, *In Advances in cryogenic engineering*, Springer US, 1759-1766, (1998).



## 8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yunus Emre TANIŞ

Doğum Yeri ve Tarihi : 11.01.1991

Lisans Üniversite : Adnan Menderes Üniversitesi

Elektronik posta : ytanis@pau.edu.tr

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü