

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LaCaMnO ve LaAgMnO BAZLI KOMPOZİT PEROVSKİTE MANGANİTLERİN
YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
NUREFŞAN YİĞİTER

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT

OCAK 2021

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LaCaMnO ve LaAgMnO BAZLI KOMPOZİT PEROVSKİTE MANGANİTLERİN
YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
NUREFŞAN YİĞİTER
36173612024

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT

OCAK 2021

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında başta, bilgi ve tecrübesini kullanarak beni en iyi şekilde yönlendiren, yardım ve desteğini her zaman sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT'a;

Çalışmalarım süresinde yardım ve desteğini esirgmeden bilgilerini bizimle paylaşmaya hazır olan Prof. Dr. Hüseyin GENÇER, Prof. Dr. Tekin İZGİ, Doç. Dr. Harun KAYA, ve Prof. Dr. Nevzat BAYRI'ye;

Ayrıca tez çalışmam süresince desteğini esirgmeden destekçim olan, varlığını hissettiren dostum Arş.Grv.Sebahat ALTUNDAĞ'a;

Hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmam süresinde de destek aldığım , benim için güç kaynağı olan AİLEME;

Sonsuz Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “LaCaMnO ve LaAgMnO Bazlı Kompozit Perovskite Manganitlerin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

NUREFŞAN YİĞİTER



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Tezin İçeriği.....	2
2. MANYETOKALORİK ETKİ.....	3
2.1 Manyetokalorik Etkiye Genel Bakış.....	3
2.2 Genel Termodinamik Yaklaşım.....	5
2.3 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği.....	7
2.4 Manyetik Faz Geçiş Sıcaklığı T_C	9
2.5 Manyetik Faz Geçişleri.....	11
2.5.1 Birinci dereceden manyetik faz geçişi (FOMT).....	11
2.5.2 İkinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT).....	11
2.6 Arrott Grafikleri.....	12
2.7 MCE'nin Deneysel Ölçümlerinin Belirlenmesi.....	12
2.8 İzotermal Manyetik Entropi Değişiminin Belirlenmesi.....	13
2.9 MCE için Isı Kapasitesi Ölçümleri.....	14
3. KOMPOZİT PEROVSKİTE MANGANİTLER.....	15
3.1 Kompozit Perovskite Manganitlere Genel Bakış.....	15
3.2 Kompozit Perovskite Manganitlerde MCE.....	18
4. DENEYSEL TEKNİKLER.....	63
4.1 Malzeme Hazırlanması.....	63
4.1.1 Katı-hal reaksiyon yöntemi ve ısıtma işlemi.....	63
4.2 Malzemelerin Karakteristik Ölçüm Teknikleri.....	67

4.2.1 X-ışınları kırınımı (XRD).....	67
4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	68
4.2.3 Enerji dağıtıcı X-ray (EDX) analizi.....	69
4.2.4 Manyetik ölçümler.....	69
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	71
5.1 LaCaMnO, LaAgMnO ile Kompozite Perovskite Yapılarının Yapısal Özellikleri.....	71
5.1.1 Giriş.....	71
5.1.2 Numunelerin hazırlanması.....	71
5.1.3 Yapısal özellikler.....	72
5.2 LaCaMnO, LaAgMnO ile Kompozite Perovskite Yapılarının Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri.....	87
5.2.1 LaCaMnO numunesinin manyetik özellikleri.....	87
5.2.2 LaCaMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri.....	93
5.2.3 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri.....	95
5.2.4 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri.....	100
5.2.5 %75LaCaMnO +%25 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri.....	101
5.2.6 %75LaCaMnO +%25 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik Özellikleri.....	106
5.2.7 %50LaCaMnO +%50 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri.....	107
5.2.8 %50LaCaMnO +%50 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri.....	112
5.2.9 %25LaCaMnO +%75 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri.....	113
5.2.10 %25LaCaMnO + %75 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri.....	117
6. SONUÇ VE YORUM.....	120
6.1 Tüm Numunelerin Yapısal Özellikleri.....	120
6.2 Tüm Numunelerin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri.....	121
KAYNAKLAR.....	127
ÖZGEÇMİŞ.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1:	10 kOe lik manyetik alanda $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) bileşiklerinin ΔS_{max} ve RCP değerleri.....	30
Çizelge 3.2:	2 T ve 5 T değerlerinde manyetik alanın uygulanması ile RCP ve entropi değişim değerlerinin Gd elementi ile kıyaslanması.....	32
Çizelge 3.3:	H=1 T, 2 T, 3 T ve 4.5 T da LBSMO, $(\text{LBSMO})_{0.95}/(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.05}$ ve $(\text{LBSMO})_{0.9}/(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.1}$ numunelerinin ΔS_{Max} , ΔT_{FWHM} ve RCP değerleri.....	34
Çizelge 3.4:	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ manyetikleri ve kompozit için ΔS_{M} , T_{C} ve RCP değerleri.....	37
Çizelge 3.5:	Kompozitlerin 3T manyetik alanda T_{C} , ΔS_{M} ve RCP değerleri.....	42
Çizelge 3.6:	$(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.2$) numunelerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin özeti.....	46
Çizelge 3.7:	$(0.95) \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/ (0.05) \text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) kompozitleri için curie sıcaklığı (T_{C}).....	52
Çizelge 3.8:	2 T da uygulanan manyetik alan altında tüm örnekler için $ \Delta S_{\text{M}}^{\text{max}} $, ΔT_{FWHM} ve RCP değerleri.....	56
Çizelge 4.1:	LaCaMnO ve LaAgMnO polikristal yapıları elde etmek için kullanılan ana bileşikler.....	64
Çizelge 5.1:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite yapılarının a , b , c parametreleri ve hacim değerleri.....	73
Çizelge 6.1:	Tüm numuneleri T_{C} , ΔS_{Max} , RC ve RCP değerleri.....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1:	Bir ferromanyetik malzemede uygulanan alana bağlı olarak entropinin termal bağımlılığı.....	4
Şekil 2.2:	Web of Science ISCI (International Science Citation Indexes) verilerine göre MCE ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı. Arama kelimesi “magnetocaloric effect”.....	4
Şekil 2.3:	Adyabatik sistemde bir manyetik alan uygulanmadan önce ve sonra bir numunenin manyetik sipin sisteminin düzenlenmesi.....	8
Şekil 2.4:	İzotermal sistemde bir manyetik alan uygulanmadan önce ve sonra bir numunenin manyetik sipin sisteminin düzenlenmesi.....	9
Şekil 2.5:	Ferromanyetik malzeme için paramanyetik faza (T_C) geçiş sıcaklığı.....	10
Şekil 2.6:	T_C sıcaklığın da adyabatik sıcaklık değişimi ve manyetik entropi değişimi.....	10
Şekil 3.1:	ABO_3 perovskite yapısının genel şekli ve BO_3 oktahedra ile gösterimi.....	15
Şekil 3.2:	Perovskite manganitler de Mn atomunun O atomuyla yaptığı açıya göre adlandırılması.....	16
Şekil 3.3:	Örnek bir ΔS -T grafiği.....	17
Şekil 3.4:	(a) $La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ için (b) $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ için ve (c) $0.5(La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3)/0.5(La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3)$ kompoziti için SEM görüntüleri.....	19
Şekil 3.5:	Kompozit için manyetizasyon ve sıcaklık değişimi.....	20
Şekil 3.6:	5 T da tüm numuneler için sıcaklık karşısında, $(-\Delta S_M)$ manyetik entropi değişimi.....	20
Şekil 3.7:	Kompozit perovskite manganit için XRD modelleri.....	21
Şekil 3.8:	(a) LBMO, LCMO ve kompozitin 0.05 T altında manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığı (b) dM/dT nin sıcaklığa bağımlılığı.....	22
Şekil 3.9:	LCMO, LBMO ve kompozit numune için 2 T ve 5 T alan altında izotermal entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı.....	23
Şekil 3.10:	$La_{0.7}Ca_{0.25}Sr_{0.05}MnO_3$, $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ ve kompozitler için mıknatıslanma sistemi.....	24
Şekil 3.11:	Ana bileşikler ve kompozit sistemler için manyetik entropi (ΔS_M), sıcaklık grafiği.....	25
Şekil 3.12:	2 T’lık manyetik alanda kompozit malzemelerin X bağımlılığı (ΔS_M), δT_{FWHM} ve RCP değerleri.....	26
Şekil 3.13:	Kompozit yapılar için MCE’nin $\Delta T(K)$ ile gösterimi a) LKM11/LKM13 b) LKM13/KLM15.....	27

Şekil 3.14:	18 kOe manyetik alanda LKM11/LKM13, LKM13/LKM15 ve LKM11/LKM13/LKM15 kompozit yapılar için MCE'nin sıcaklığa bağımlılığı.....	28
Şekil 3.15:	Ana bileşikler ve kompozit numuneler için XRD grafiği.....	29
Şekil 3.16:	$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ bileşiğinin a) $x=0.05$ b) $x=0.2$ değerlerindeki arrott grafikleri.....	30
Şekil 3.17:	İki ana bileşiğin yanı sıra kompozit için manyetik entropi değişiminin 5T'nin altındaki sıcaklığa göre grafiği.....	31
Şekil 3.18:	$H=2\text{ T}$ ve 4.5 T manyetik alanda LBSMO numunesi ve $(\text{LBSMO})_{1-x}/(\text{Co}_2\text{O}_3)_x$ kompozit numuneler için ΔS_M değerinin deneysel ve teorik ölçümleri.....	33
Şekil 3.19:	a) 0.1 T 'lık manyetik alanda LCMO, LKMO ve kompozitler için artan sıcaklıkta manyetizasyon ölçümleri b) dM/dT türev fonksiyonu ile T_C sıcaklıklarının bulunması.....	35
Şekil 3.20:	Manyetik alanın fonksiyonu olarak izotermal manyetizasyon a) LCMO için b) LKMO için ve c) kompozit için.....	36
Şekil 3.21:	2 T ve 5 T 'lık manyetik alanda izotermal entropi değişimi.....	37
Şekil 3.22:	Farklı manyetik alanda nanokompozit ve LSMO nanopartüllerinin manyetik entropi değerlerinin T/T_C göre gösterimi.....	38
Şekil 3.23:	A) $242\text{--}332\text{ K}$ arasındaki sıcaklık için polikristalin B) $40\text{--}300\text{ K}$ arasındaki sıcaklık için nanokristalin Arrott grafikleri.....	39
Şekil 3.24:	$0.5, 1$ ve 2 T da A) polikristal kompozitin B) nanokristal kompozitin manyetik entropi değişiminin ölçülmesi.....	40
Şekil 3.25:	2 T manyetik alanda polikristal ve nanokristal kompozit için bağıl soğutma gücü.....	41
Şekil 3.26:	3 T manyetik alanda $(\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_{1-x}/(\text{CrO}_3)_x$ kompozitlerinde RCP değerleri.....	42
Şekil 3.27:	$(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ kompozit numunelerinin XRD desenleri a) $x=0$ için b) $x=0.2$ için c) $x=0.15$ ve d) $x=0.05$ için.....	44
Şekil 3.28:	(a) Farklı sıcaklıklarda LSMO numunelerinde sentezlenen SEM görüntüleri. (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.15$ ve (d) $x = 0.2$ için $(1-x)\text{LSMO} / x\text{NaF}$ kompozitlerinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.29:	a) LCMO b) LSMO c) LCMO/ Co_3O_4 ve d) LSMO/ Co_3O_4 örneklerinin taranan elektron mikrofotoları.....	47
Şekil 3.30:	Nispi soğutma gücü değerleri LCMO, LSMO, LCMO/ Co_3O_4 ve LSMO/ Co_3O_4 örnekleri için uygulanan manyetik alanın (H) bir fonksiyonu olarak grafiği.....	48
Şekil 3.31:	LNSMO, LNSMO/5CuO ve CuO örnekleri için X ışını kırınım modelleri, CuO sekonder fazın zirveleri mavi bir yıldızla şematize edilmiştir.....	49

Şekil 3.32:	500 Oe manyetik alanı altında LNSMO ve LNSMO/5CuO için termomanyetik eğriler. İçindeki grafik: dM/dT ye karşılık gelen T eğrileri.....	50
Şekil 3.33:	Manyetik entropi değişimi ($\Delta H=0.5-1.5$ T) a) LNSMO için b) LNSMO/5CuO kompoziti için.....	51
Şekil 3.34:	Maksimum entropi değişimi ΔS_M ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak göreceli soğutma gücü RCP a) LNSMO ve b) LNSMO/5CuO numuneleri için.....	52
Şekil 3.35:	(0.95) $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / (0.05) $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) kompozitlerinin manyetisasyonunun sıcaklığa bağlılığı.....	53
Şekil 3.36:	a) (0.95) LSMO/ (0.05) $NiFe_2O_4$ b) (0.95) LSMO/ (0.05) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ kompozitleri için manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı.....	54
Şekil 3.37:	Çeşitli manyetik alanlarda 0.95PSMO/0.05BTO kompoziti için Curie sıcaklığının etrafında manyetik entropi değişimi.....	55
Şekil 3.38:	2 T uygulanan manyetik alanda PSMO/BTO kompozitleri için Curie sıcaklığının etrafında manyetik entropi değişimi.....	55
Şekil 3.39:	(1-x)PSMO/xBTO kompozitleri için manyetik uygulanmış alana kıyasla bağıl soğutma gücü (RCP).....	56
Şekil 3.40:	Oda sıcaklığında LCMO/CuO kompozitlerinin XRD desenleri.....	57
Şekil 3.41:	Kompozit numuneler için 0.05 T da M-T eğrisi Ek: 5 K'deki mıknatıslanma alan bağımlılığı.....	58
Şekil 3.42:	a) $x=0.18$ için farklı sıcaklıklarda mıknatıslanma alan bağımlılığı b) $x=0.18$ için arrott grafiği.....	59
Şekil 3.43:	LCMO/CuO kompozitleri için manyetik alana bağıl RCP değerleri.....	59
Şekil 3.44:	$(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3)_{1-x}/(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98})_x$ kompozit bileşiğinin ΔS_M-T grafiği.....	60
Şekil 3.45:	Kompozit bileşiklerin arrott plots grafikleri.....	61
Şekil 4.1:	Numunenin öğütüldüğü agat havan.....	65
Şekil 4.2:	a) presleme aleti b) peletleme sistemi	66
Şekil 4.3:	Isıl işlemlerde kullanılan fırının a) önden görünümü b) yandan görünümü.....	66
Şekil 4.4:	Üretilen polikristal perovskite manganit oksit bileşikler ve kompozit bileşikleri.....	67
Şekil 4.5:	X-ışını kırınım olayının gösterimi.....	68
Şekil 4.6:	Titreşimli Numune Manyetometresinin (Vibrating Sample Magnetometer) şematik gösterimi.....	70
Şekil 4.7:	Titreşimli Numune Manyetometresinin (Vibrating Sample Magnetometer) fotoğrafı.....	70

Şekil 5.1:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ile Kompozite perovskite numunelerinin $2\Theta=20^\circ-80^\circ$ aralığında X-ışını kırınımı (XRD) deseni... ..	73
Şekil 5.2:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerindeki X-ışını kırınımı (XRD) desenindeki perovskite pikindeki kayma.....	75
Şekil 5.3:	Katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 2500 kez (a) , 5000 kez (b) , 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş fotoğrafları.....	76
Şekil 5.4:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı.....	77
Şekil 5.5:	Katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 2500 kez (a) , 5000 kez (b) , 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş fotoğrafları.....	78
Şekil 5.6:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı.....	79
Şekil 5.7:	a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1623 K, b) $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1223 K de hazırlanmış olan numunelerin 2000 kez büyütülmesiyle alınan SEM fotoğrafları.....	80
Şekil 5.8:	%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a) , 5000 kez (b) , 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 5.9:	%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı.....	82
Şekil 5.10:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a) , 5000 kez (b) , 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	83
Şekil 5.11:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı.....	84
Şekil 5.12:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a) , 5000 kez (b) , 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	85
Şekil 5.13:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı.....	86
Şekil 5.14:	a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, b) %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ c) %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, d) %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerin 2000 kez büyütülmesiyle alınan SEM fotoğrafları.....	87
Şekil 5.15:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0.1\text{T}$ 'da M-T ve (dM/dT) -T eğrileri.....	89
Şekil 5.16:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği.....	90

Şekil 5.17:	0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri.....	91
Şekil 5.18:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği.....	92
Şekil 5.19:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değeri için 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi.....	93
Şekil 5.20:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği.....	94
Şekil 5.21:	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelî soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği.....	95
Şekil 5.22:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal numunesinin 0.1 T'lık manyetik alanda M-T grafiği ve (dM/dT)-T grafiği.....	96
Şekil 5.23:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği.....	97
Şekil 5.24:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 0-6 T aralığında, farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri.....	98
Şekil 5.25:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği.....	99
Şekil 5.26:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değeri için 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi.....	99
Şekil 5.27:	$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği.....	100
Şekil 5.28:	Görelî soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği.....	101
Şekil 5.29:	$\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin H=0.1 T'da M-T ve (dM/dT)-T eğrileri.....	102
Şekil 5.30:	$\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği.....	103
Şekil 5.31:	0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda $\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri.....	104
Şekil 5.32:	$\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği.....	105
Şekil 5.33:	$\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi.....	105
Şekil 5.34:	$\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği.....	106

Şekil 5.35:	%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelı soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağılı grafiğı.....	107
Şekil 5.36:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0.1$ T’da M-T ve (dM/dT) -T eğrileri.....	108
Şekil 5.37:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiğı	109
Şekil 5.38:	0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri.....	110
Şekil 5.39:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiğı.....	111
Şekil 5.40:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığı bağılı değışimi.....	111
Şekil 5.41:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değışiminin sıcaklığı karşı grafiğı.....	112
Şekil 5.42:	%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelı soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağılı grafiğı.....	113
Şekil 5.43:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0.1$ T’da M-T ve (dM/dT) -T eğrileri.....	114
Şekil 5.44:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiğı.....	115
Şekil 5.45:	0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri.	116
Şekil 5.46:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiğı.....	116
Şekil 5.47:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığı bağılı değışimi.....	117
Şekil 5.48:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değışiminin sıcaklığı karşı grafiğı.....	118
Şekil 5.49:	%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelı soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağılı grafiğı.....	119
Şekil 6.1:	Tüm numunelerin $H=0.1$ T’da manyetisasyon-sıcaklık grafikleri.....	121
Şekil 6.2:	Tüm numunelerin $H=0.1$ T’da (dM/dT) -T eğrileri.....	122
Şekil 6.3:	Tüm numunelerin $T=5$ K de manyetisasyonun-manyetik alana karşı grafiğı.....	123

- Şekil 6.4:** 2 T manyetik alan değişiminde tüm numunelerin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği..... 124
- Şekil 6.5:** 5 T manyetik alan değişiminde tüm numunelerin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği..... 124



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

MCE	: Manyetokalorik etki
CFC	: Kloroflorokarbonlar
HCFC	: Hidrokloroflorokarbonlar
ECE	: Elastokalorik etki
MR	: Manyetik soğutma
ΔT_{Ad}	: Adyabatik sıcaklık değişimi
T	: Sıcaklık
ΔH	: Manyetik entropi değişimi
ΔS_M	: Manyetik alan değişimi
S	: Entropi
U	: İç enerji
Q	: Isı akışı
W	: İş
M	: Manyetisasyon
M_s	: Doyum manyetisasyonu
P	: Basınç
V	: Hacim
G	: Gibbs serbest enerjisi
C	: Isı kapasitesi
S_L	: Kafes (örgü) entropisi
S_E	: Elektronik entropisi
S_C	: Çekirdek entropisi
FM	: Ferromanyetik
PM	: Paramanyetik
T_C	: Curie sıcaklığı
FOMT	: Birinci dereceden manyetik geçiş
SOMT	: İkinci dereceden manyetik geçiş
VSM	: Titreşimli manyetometre
t	: Tolerans faktörü
RCP	: Göreli soğutma gücü

RC	:Soğutucu kapasitesi
ΔT_{FWHM}	:Manyetik entropi değişimi eğrisinin yarı yüksekliği
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:X-ışınımı kırınımı
EDX	:Enerji dağıtıcı X-ışını
D	:Difüzyon sabiti



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LaCaMnO ve LaAgMnO BAZLI KOMPOZİT PEROVSKİTE MANGANİTLERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

Nurefşan YİĞİTER

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

134 + xvi sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT

Manyetokalorik etki (MCE), değişen manyetik alan sonucu manyetik malzemenin entropisinin değişmesiyle malzemenin ısınması ve soğuması olayıdır. Bu etki manyetik malzemelerin detaylandırılması neticesinde manyetik soğutma teknolojisinin gelişmesini sağlamaktadır. MCE değeri olarak iyi sonuçlar veren perovskite manganitler bu çalışmalarda kullanılan manyetik malzemeler olmuştur.

Bu tez çalışmasında $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ile $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite manganite numuneleri katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen bileşenler ile %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozitler oluşturularak onların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozitlerin, tez konusunun da temel hedefi olan oda sıcaklığı civarında geniş bir sıcaklık aralığında yüksek MCE gösteren malzemeler için, ümit vaad ettiği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki, kompozit perovskite manganite, manyetik entropi değişimi, katıhal reaksiyon yöntemi

ABSTRACT

Master Thesis

STRUCTURAL, MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF LaCaMnO and LaAgMnO BASED COMPOSITE PEROVSKITE MANGANITES

Nurefşan YİĞİTER

Inonu University

Inonu University Natural Science Institute Physics Department

134 + xvi pages

2021

Supervisor: Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT

Magnetocaloric effect (MCE) is the phenomenon of heating and cooling of the material by changing the entropy of the magnetic material as a result of the changing magnetic field. This effect provides the development of magnetic cooling technology as a result of detailing magnetic materials. Perovskite manganites, which gave good results in terms of MCE value, were the magnetic materials used in these studies.

In this thesis study, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite manganite samples were produced by using solid state reaction method. %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ and %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites were formed and their structural, magnetic and magnetocaloric properties were investigated. Wide operating temperature ranges demonstrated by composite materials of 50% $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + 50% $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 25% $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + 75% $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ have shown promising for magnetic cooling technology.

Keywords: Magnetocaloric effect, composite perovskite manganite, magnetic entropy change, solid state reaction method

1.GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Günümüzde soğutma teknolojisi vazgeçilmez ihtiyaçlardandır. Şimdiye kadar buhar sıkıştırmalı buzdolapları temel olarak soğutma uygulamaları için kullanılmıştır. Fakat, bu buzdolaplarındaki bir gazın sıkıştırma ve genleşme işlemleri çok verimli değildir. Bununla birlikte manyetik buzdolaplarının, geleneksel buhar çevrimli buzdolaplarına kıyasla %30'a varan enerji tasarrufu ile çalışması beklenmektedir. Ayrıca, kloroflorokarbonlar (CFC'ler) ve hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler) gibi gazların kullanılması yaşam ortamımıza zarar vermektedir. Manyetik soğutma (MR) teknolojisinin gelişmesi, geleneksel soğutma tekniğine göre birçok avantaj göstermektedir. Bu avantajlardan ilki manyetik soğutmanın yüksek enerji verimliliğini desteklemesidir. İkinci olarak ozon tabakasına zarar veren gazlar kullanılmamasıdır. Bu iki nedenden dolayı manyetik soğutma çevre dostu bir teknolojidir. Ayrıca tasarımında kullanılan katı maddeler sayesinde daha sessiz bir çalışma tekniğine sahiptir [1-3].

Soğutma sistemleri, bir dış parametrenin değişmesi ve ayrıca enerjiyi emmek ve salırmak için basınç veya miknatıslanma nedeniyle bir malzemenin entropi değişimini kullanır. Geleneksel soğutma sistemleri (sıkıştırma tabanlı çevrimler) elastokalorik etkiye (ECE) dayanmaktadır. Bu, manyetik alanın uygulanmadığı bir işlemde bir malzeme (çalışma sıvısı) üzerindeki basınçta değişiklik nedeniyle ısı emilimini veya emisyonunu içerir. Ayrıca MCE'ye dayalı soğutma teknolojilerinde manyetokalorik etki, manyetik bir malzemenin, basıncın etkisi olmadığı bir işlemde manyetik alan değişikliğine maruz kalınması durumunda ısının emilmesi veya yayılması olarak tanımlanabilir. Manyetik soğutma ilkesi (MR), manyetik alanın değişmesiyle, manyetik entropiyi değiştirme özelliği ve bunun yanı sıra sıcaklığını değiştiren malzemeler üzerindeki etkiye dayanır. Dolayısıyla malzeme üzerinde değişen manyetik alanda malzemenin entropisi ve sıcaklığı etkilenir. Bu etki fiziksel olarak manyetokalorik etki (MCE) olarak tanımlanır [4].

MCE ilk olarak 1881 de Alman bilim adamı Emil Warburg tarafından bir demir üzerinde gözlenmiştir[1,4]. Ancak bu etkinin altında yatan fiziksel ilkelerin bulunması uzun yıllar almıştır.MCE'nin altındaki fiziksel ilkeler 1918 yılında Weiss[4] ve Picard[4] tarafından belirlenmiştir. İlk uygulanması ise Debye (1926)[4] ve Giauque (1927)[4] sıvı helyumun altındaki sıcaklıklara ulaşmak için manyetik soğutma çevrimlerini kullanmıştır. 1933'te Giauque[1, 4] ve MacDougall[1,4], ilk olarak 1 K bariyerini aşan paramanyetik

tuzlarla deneysel olarak 250 mK'lık bir sıcaklık değerini elde etti. Manyetik soğutmanın (MR) oda sıcaklığında uygulanabilirliği, 1976 da Brown[4] tarafından Gd materyali kullanan, Ericsson dōngüsüne ve süperiletken mıknatıslar tarafından oluşturulan bir manyetik alana göre çalışan manyetik bir buzdolabı prototipi ile tanıtıldı. Brown, prototip manyetik buzdolabında 0 ile 7 T arasındaki bir manyetik alan değişimi için 319 K'den 272 K'e bir sıcaklık düşüşü elde etmiştir [1,4]. Brown'un çalışmasından sonra, oda sıcaklığında manyetik soğutmayı mümkün kılmak için çok çalışmalar yapılmaktadır[1]. Ayrıca kullanılan Gd metalinin pahalı olması nedeniyle farklı manyetik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar da artmıştır[2].

Bu tez çalışması oda sıcaklığında çalışabilecek şekilde en iyi manyetokalorik etkiyi (MCE) gösteren kompozit bir malzeme geliştirilmesine yöneliktir. Oda sıcaklığında manyetik malzemenin yaklaşık olarak 250 K ile 310 K arasında bir geçiş sıcaklığına sahip olması beklenir. Ayrıca bu tez çalışmasında manyetik malzemenin geniş bir sıcaklık aralığında çalışması üzerinde yoğunlaşılmıştır. Bunun için iki ana perovskite bileşik hazırlanarak, bu bileşiklerin belirli oranlardaki kompozit numuneleri üretilmiştir. Üretilen bu numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

1.2 Tezin İeriği

Bu tez çalışmasının 2. bölümünde manyetokalorik etki tanımlanarak bu etkinin altında yatan fiziksel mekanizmaların teorisi sunulmuştur.

3.Bölümde hâlihazırda literatürde yer alan kompozit perovskite manganite malzemeler hakkında bilgi verilmiş ve bu malzemelerin manyetokalorik etki davranışlarına ait literatür bilgisi sunulmuştur.

4.Bölümde malzemelerin hazırlanmasındaki deneysel detaylar verilerek, çalışılan malzemelerin hazırlanma aşamaları ve ölçüm araçları hakkında bilgiler verilmiştir.

5.Bölümde bu çalışmada kullanılan malzemelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri sunularak literatür bilgileri ile tutarlılığı verilmiştir.

6.Bölümde ise tüm numunelerin manyetik ve manyetokalorik sonuçları birlikte verilerek yorumlanmıştır.

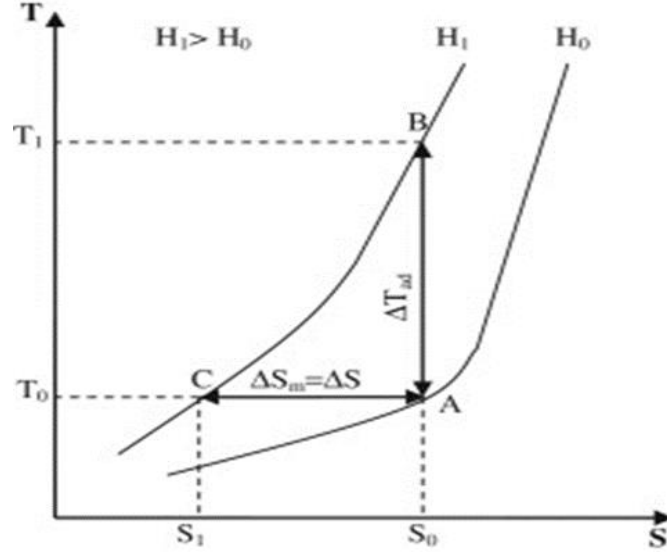
2. MANYETOKALORİK ETKİ

2.1 Manyetokalorik Etkiye Genel Bakış

Manyetokalorik etki, değişen manyetik alan sonucu manyetik malzemenin (ferromanyetik) entropisinin değişmesiyle malzemenin ısınması veya soğuması olayıdır. Burada entropi manyeto-termodinamik sistemdeki düzenin bir ölçüsüdür. Yüksek bir düzen, düşük entropi ile ilgilidir ve bunun tersi de geçerlidir. Manyetik alanın adyabatik veya izotermal koşullar altında değişip değişmediğine bağlı olarak, adyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ veya izotermal manyetik entropi değişimi $\Delta S_M(T, \Delta H)$ elde edilir [4,5]. Elde edilen sıcaklık ve entropi değişimleri, manyetik faz geçişleri civarında maksimum olur.

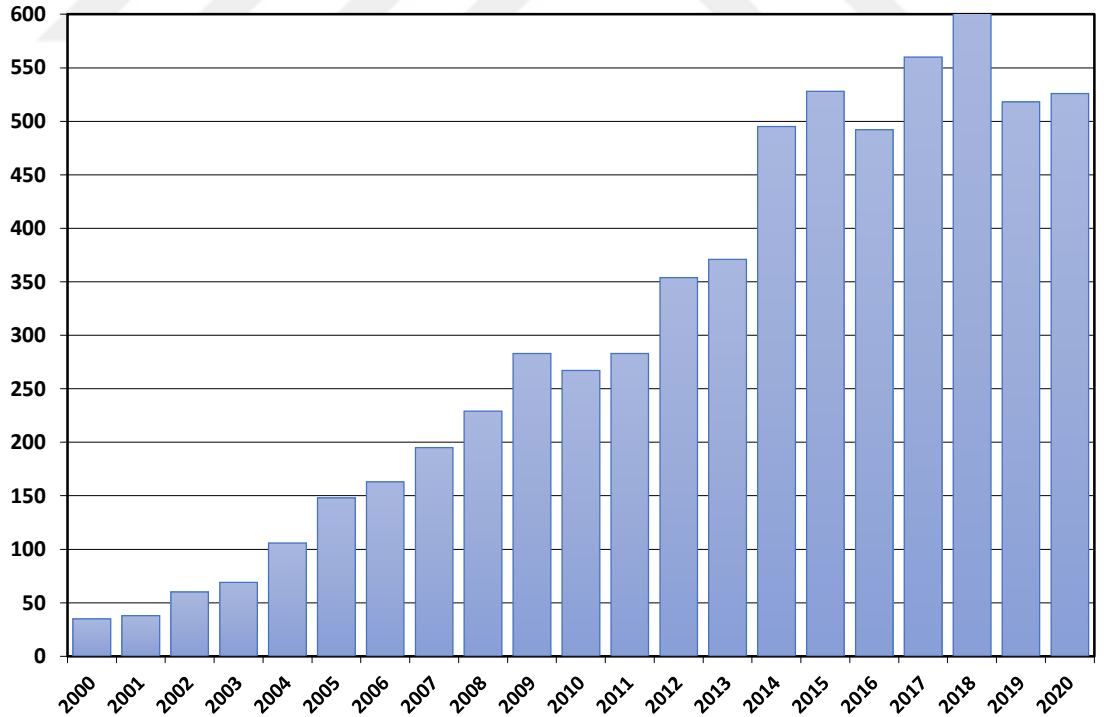
Manyetokalorik etki (MCE) iki şekilde tanımlanır. MCE, manyetik malzeme değişen bir manyetik alana maruz kaldığında izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) veya adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) olarak tanımlanır. İzotermal süreç (ΔS_M), sabit sıcaklık altında oluşur. Sabit sıcaklık altında malzemeye manyetik alan uygulanırsa atomik spinler düzene girer ve manyetik entropisi azalır. Yani izotermal süreç, sabit sıcaklık altında entropideki değişimdir. Adyabatik süreç (ΔT_{ad}) de ise entropi sabit tutulur çünkü ısı alışverişine izin verilmektedir. Malzemeye uygulanan manyetik alan kaldırıldığında atomik spinler gelişigüzel yönelmeye çalışırlar ancak entropi sabit tutulduğundan atomik spinler bunu gerçekleştiremez ve sıcaklıkları değişir. Yani adyabatik süreç, sabit entropi altındaki sıcaklık değişimi şeklinde ifade edilebilir.

Şekil 2.1’de uygulanan alana bağlı olarak bir manyetik sistemin entropisinin termal bağımlılığını ve uygulanan alana bağlı olarak bir manyetik sistemin sıcaklığının entropiye bağımlılığını gösterilmektedir. Entropi sabit tutulduğunda MCE $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ olur. Sıcaklık sabit tutulduğunda ise $\Delta S_M = S_0 - S_1$ olur [4].



Şekil 2.1 : Bir ferromanyetik malzemede uygulanan alana bağlı olarak entropinin termal bağımlılığı [4]

Şekil 2.2’de manyetokalorik etki ile ilgili 2000 yılından günümüze Web of Science’den alınan ISCI (International Science Citation Indexes) e giren uluslararası dergilerde yayınlanan yayınların sayısının yıllara göre dağılımı görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi konuya olan ilgi neredeyse her yıl artış göstermiştir.



Şekil 2.2 : Web of Science ISCI (International Science Citation Indexes) verilerine göre MCE ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı. Arama kelimesi “ magnetocaloric effect”

2.2 Genel Termodinamik Yaklaşım

Manyetik etki, termodinamik sistemlerde, enerji korunumu ilkelerini kullanarak, yapılan manyetik işle ortaya çıkar [3].

$$dU=dQ-dW \quad (2.1)$$

Burada U iç enerji, Q ısı akısı, W ise sistem üzerinde yapılan çeşitli iş türlerini belirtir. Termodinamik sisteme bir miktar ısı verildiğinde sistem üzerindeki mekaniksel iş artar ve mekanik olarak iş; $dW_{mek}=PdV$ (P =basınç, V =hacim) olur. Ayrıca sisteme verilen ısı sonucu manyetisazyonda azalama olur ve manyetik iş; $dW_{mag}=-HdM$ veya $dW_{mag}=MdH$ (H =manyetik alan, M =manyetik moment) şeklinde ifade edilir[6]. Isı ise dQ ise $dQ=TdS$ (T =sıcaklık, S =entropi) şeklinde ifade edilir [3]. Sistemin iç enerjisi S , V , M nin fonksiyonu olarak;

$$dU(S,V,M)=TdS-PdV +HdM \quad (2.2)$$

veya U iç enerji S , V , H nin fonksiyonu olarak;

$$dU(S,V,H)=TdS-PdV-MdH \quad (2.3)$$

Şeklinde gösterilebilir.

İç enerji TdS terimini içerdiğinden ve entropi kontrol edilmesi zor bir parametre olduğundan, sistemin enerjisini T , P ve H parametrelerindeki kontrolümüzü yansıtabilecek şekilde ifade edelim [6]. Bu nedenle, Gibbs serbest enerjisi olarak yazalım.

$$G=U+PV-TS-HM \quad (2.4)$$

Gibbs serbest enerjisinin diferansiyelini alırsak;

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - (TdS + SdT) - (HdM + MdH) \\ &= TdS - PdV + HdM + PdV + VdP - (TdS + SdT) - (HdM + MdH) \\ &= -SdT + VdP - MdH \end{aligned}$$

$$dG = -SdT + VdP - MdH \quad (2.5)$$

2.5 denkleminde P ve H sabit alındığında;

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \quad (2.6)$$

2.5 denkleminde P ve T sabit alındığında;

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (2.7)$$

Denklem 2.6 da S'nin H' ye göre ve 2.7'de M'nin T'ye göre ve enerjinin ikinci türevi bize Maxwell eşitliğini verir [7].

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \right) \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \right) \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.10)$$

Maxwell eşitliği bulunur.

Denklem 2.10 daki termodinamik eşitlik, adyabatik bir işlemde manyetik alan değişiminde üretilen tersinir sıcaklık değişimi olarak tanımlanan MCE de analitik bir ifade elde etmek için daha da uzatılabilir. Dolayısıyla, entropiyi manyetik alan ve sıcaklık işlevi olarak ifade edersek [3]:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH \quad (2.11)$$

dS=0 alırsak;

$$dT = - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,H} \right]^{-1} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH \quad (2.12)$$

Isı kapasitesinin tanımından (C) sabit büyüklükte x için (x=P,H) [3,8];

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad \left[dS = \frac{\delta Q}{T} \right] \quad (2.13)$$

$$dT = - \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (2.14)$$

olur.

Bir manyetik alan değişikliğine bağlı toplam sıcaklık değişimi;

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (2.15)$$

şeklindedir.

Burada H_0 başlangıç manyetik alanı H_1 ise son manyetik alandır. MCE, aynı zamanda bir izotermal işlemde manyetik alan değişiminden dolayı manyetik entropi değişimi olarak da tanımlanır [3].

Denklem 2.11’de $dT=0$ olursa,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (2.16)$$

Denklem 2.10’daki Maxwell eşitliği kullanılarak 2.16 eşitliği yazılır. Değişen manyetik alan için de aşığıdaki son eşitlik yazılır.

$$\Delta S_M = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (2.17)$$

$$\Delta S_M \approx \frac{1}{\delta T} \left[\int_{H_0}^{H_1} M(T + \delta T, H) dH - \int_{H_0}^{H_1} M(T, H) dH \right] \quad (2.18)$$

Şeklinde MCE’nin ikinci tanımı ispatlanmış olur. Türevin işareti negatif ise ΔS_M MCE olarak bilinir, pozitif ise ters MCE olarak adlandırılır [3].

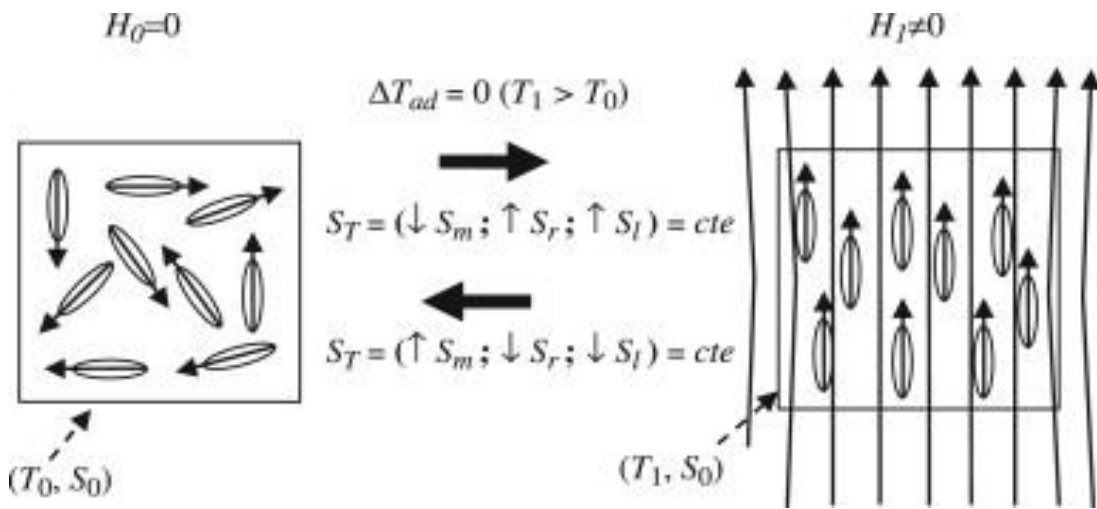
2.3 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği

Manyetokalorik etkinin termodinamiğini katı bir malzemede tartışmak için, uygulanan manyetik alanın etkisi altında toplam entropiyi bilmek gerekir. Genel olarak, manyetik bir malzemenin toplam entropisi; S_M manyetik entropisi, S_L kafes(örgü) entropisi, S_E elektronik entropisi, S_C çekirdek entropisi katkısıyla oluşur. Çekirdeğin manyetokalorik etkiye olan katkısı ihmal edilebilir, çünkü sadece çok düşük sıcaklıkta önemlidir [1]. Böylece, bir katı maddenin sabit basınç altında toplam entropisi şu şekilde yazılabilir.

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T) \quad (2.19)$$

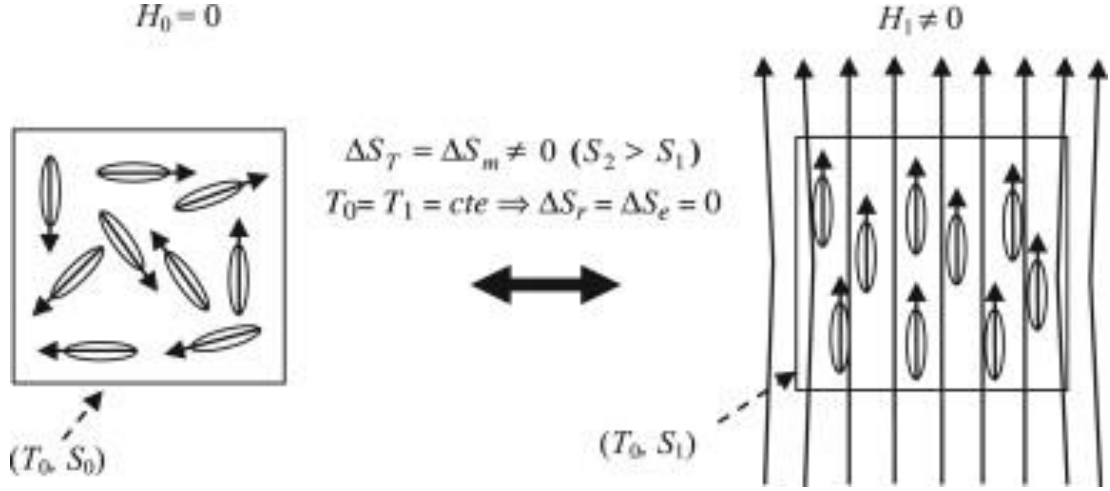
Burada S_M manyetik entropi, uygulanan manyetik alana ve sıcaklığa bağlı iken; S_L örgü entropisi ve S_E elektronik entropi sadece sıcaklığa bağlıdır.

Ferromanyetik (FM) bir malzemeye manyetik alan adyabatik olarak uygulanırsa spinleri manyetik alanla hizalamaya zorlar (şekil 2.3). Bu, manyetik entropide bir azalmaya ve malzemenin kafes(örgü) entropisinde bir artışa yol açar. Toplam entropi ise mıknatıslanma süresi boyunca sabit kalır. Bu uygulanan manyetik alan kuvvetine bağlı olarak sıcaklık artışına neden olur. Sonuç olarak malzemenin sıcaklığı yükselir. Manyetik alan çıkarıldıktan sonra etki tersine çevrilir, böylece spinlerin kendilerini daha önce olduğu gibi rastgele yeniden düzenlenmelerine izin verir [4,9]



Şekil 2.3 : Adyabatik sistemde bir manyetik alan uygulanmadan önce ve sonra bir numunenin manyetik spin sisteminin düzenlenmesi [4]

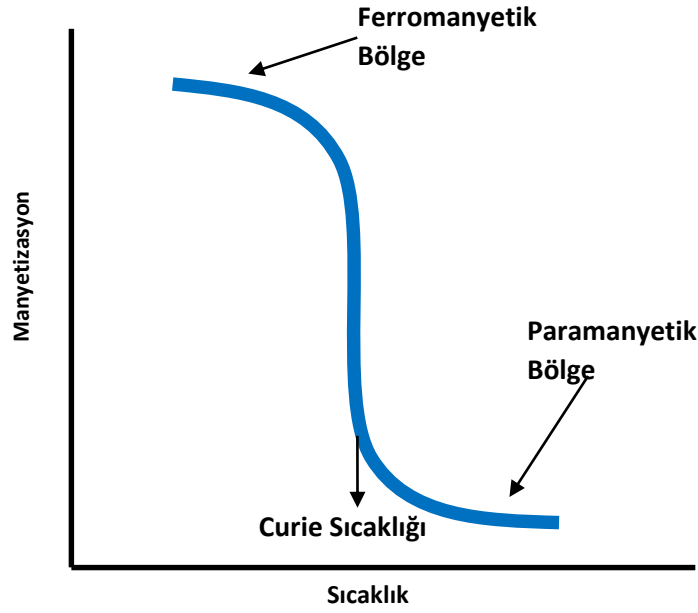
İzotermal olarak, numune üzerine manyetik alan uygulanmasında ise sıcaklık sabit tutulduğundan elektronik entropi ve örgü entropisi değişmez (şekil 2.4). Buna karşılık manyetik alanın azalmasından dolayı manyetik entropi düşer. Böylece toplam entropi de azalmış olur [4].



Şekil 2.4: İzotermal sistemde bir manyetik alan uygulanmadan önce ve sonra bir numunenin manyetik spin sisteminin düzenlenmesi [4]

2.4 Manyetik Faz Geçiş Sıcaklığı (T_C)

Sıcaklık, malzemelerin manyetik özelliklerini etkiler. Bir katının sıcaklığının artırılması, atomun termal titreşimlerinin büyüklüğünde bir artışa neden olur. Ferromanyetik malzemeler de atomik termal hareketler, harici bir alanın uygulanıp uygulanmadığına bakılmaksızın, bazı yanlış hizalamalar üreten, bitişik atom dipolleri arasındaki bağlantı kuvvetlerini azaltır. Bu, ferromanyetik ve antiferromanyetik malzemeler için doyumluk mıknatıslanmasında bir azalma yaratır. Doyumluk mıknatıslanma 0 K de en yüksektir. 0 K termal titreşimlerin minimum olduğu sıcaklıktır. Artan sıcaklık ile doyumluk manyetizasyonu yavaş yavaş azalır ve Curie (T_C) sıcaklığında aniden sıfıra düşer. Dolayısıyla T_C , bir dış manyetik alan yokluğunda bir malzemenin mıknatıslanmasının sıfır olduğu en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Ferromanyetik malzemeler için T_C özel bir durum oluşturur. Ferromanyetik malzemeler (şekil 2.5) T_C üzerindeki sıcaklıklarda ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçerler [4]. Yani madde kalıcı mıknatıslanma özelliğini kaybeder. Curie sıcaklığının üstünde maddenin ısısal enerjisi o kadar yükselir ki momentleri geliş güzel yönelir ve artık madde paramanyetik fazdadır.

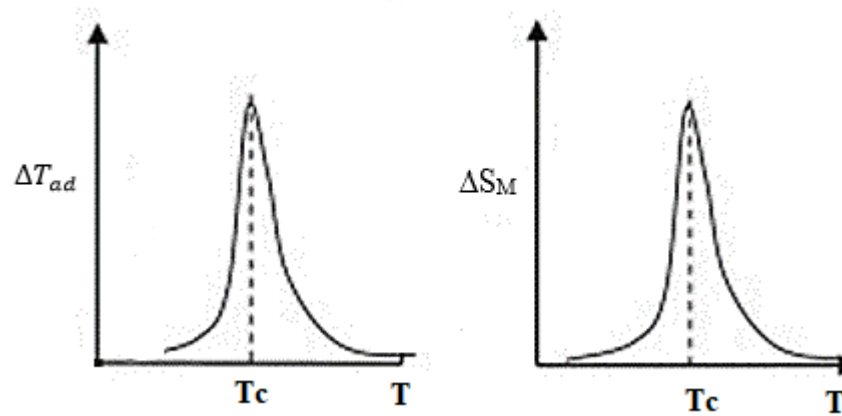


Şekil 2.5: Genel bir ferromanyetik malzeme için ferromanyetik-paramanyetik faz geçiş sıcaklığı (T_C).

Deneysel T_C , sabit manyetik alanda aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$T_C = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.20)$$

Malzemelerin deneysel olarak MCE'lerinin T_C sıcaklığında maksimum değerde olduğu görülür. Şekil 2.6'da manyetik entropi değişim değerinin ve adyabatik sıcaklık değişiminin, curie sıcaklığında maksimum olduğu görülmektedir [4].



Şekil 2.6: T_C sıcaklığın da adyabatik sıcaklık değişimi ve manyetik entropi değişimi[4]

2.5 Manyetik Faz Geçişleri

Manyetik faz geçişleri, birinci dereceden (FOMT) ve ikinci dereceden (SOMT) olmak üzere iki farklı şekilde incelenirler. Tipik olarak; SOMT manyetik materyalleri, entropinin maksimum kaldığı daha geniş bir sıcaklık aralığını kapsar ve FOMT materyallerinden daha düşük manyetokalorik etki gösterirler. FOMT manyetik materyalleri ise entropinin maksimum kaldığı sıcaklık aralığı dar olmasına rağmen daha yüksek MCE gösterirler[10].

Ayrıca manyetik materyallerin geçişleri manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı çizilen eğrilerinde yorumlanabilir. Artan manyetik alanla entropi değişiminde eğriler T_c sıcaklığında simetrik oluşuyorsa SOMT, simetri bozuluyorsa FOMT faz geçişi olduğu söylenebilir[8].

2.5.1 Birinci dereceden manyetik faz geçişi (FOMT)

Ferromanyetik sistemlerde parametre olarak, manyetik olanı manyetik olmayandan ayıran manyetizasyondur(M). Ferromanyetik sistemlerde manyetizasyon sıfırdan farklıdır($M \neq 0$). Paramanyetik sistemlerde manyetizasyon sıfırdır($M = 0$).Denklemden (2.21) görüleceği gibi manyetizasyon (M), manyetik alana göre serbest enerjinin türevi olarak tanımlanır.

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (2.21)$$

Manyetik geçiş sırasındaki bir sıçrama, serbest enerjinin birinci türevindeki süreksizlik anlamına gelir. Bu şekilde gerçekleşen geçiş “ birinci dereceden manyetik faz geçişi” denir [11].

2.5.2 İkinci dereceden manyetik faz geçişi (SOMT)

Birinci dereceden faz geçişi gösteren manyetik malzemelerin MCE sine göre daha küçüktür. Eşitlik (2.21) den faydalanarak, faz geçişi sırasında manyetizasyon (M) sürekli ise, bu geçiş “ ikinci dereceden manyetik geçişi” denir [11].

2.6 Arrott Grafikleri

Arrott grafikleri, manyetik sistemlerde manyetik geçişin ve manyetik korelasyonun doğasını araştırmak için etkili bir yöntemdir. Manyetizasyon ve manyetik alan verilerinden H/M ve M^2 değerleri hesaplanır ve bu değerlerden $H/M \propto M^2$ grafiği çizilir. $H/M \propto M^2$ eğrilerinden oluşan bu grafiklere arrott grafikleri denir.

Arrott grafiklerinin teorisi; manyetik serbest enerjinin $F(M,T)$ manyetisasyonun(M), sıcaklığa(T) bağlı olarak genişletilmesi ile elde edilir[12,13,14].

$$F(M, T) = \frac{c_1(T)}{2} M^2 + \frac{c_3(T)}{4} M^4 - MH \quad (2.22)$$

Burada $c_1(T)$ ve $c_3(T)$ Landau katsayılarıdır. Denge durumundan $\partial F(M, T)/\partial M=0$ olur[12,13,14].

$$H = c_1(T)M + c_3(T)M^3 \quad (2.23a)$$

$$\frac{H}{M} = c_1(T) + c_3(T)M^2 \quad (2.23b)$$

$c_3(T)$ nin işareti manyetik faz geçişinin türünü belirler. $c_3(T) < 0$ olduğunda birinci dereceden faz geçişi(FOMT) iken, $c_3(T) > 0$ durumunda ikinci dereceden faz geçişi (SOMT) olduğu söylenir[12,13,14]. Bu gereğe dayanarak $H/M \propto M^2$ grafiğinin eğimi eksi (-) değerli ise faz geçişi sıcaklığında (T_C) birinci dereceden geçiş, artı (+) ise ikinci dereceden geçiş olduğu yorumu yapılır [8, 9, 11].

2.7 MCE'nin DeneySEL Ölçümlerinin Belirlenmesi

Manyetokalorik etkinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) belirlenme yöntemleri doğrudan ve dolaylı yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Doğrudan ölçümlerle karşılaştırıldığında, dolaylı ölçümler manyetometreler ve kalorimetreler gibi ticari deneysel cihazların mevcudiyeti nedeniyle gerçekleştirilmesi çok daha kolaydır [3, 5, 8, 15, 16].

Doğrudan MCE'nin belirlenmesinde (ΔT_{ad}) değeri bulunur. Değişen manyetik alanda, (ΔT_{ad}) $_{\Delta H}$ ölçümü için numunenin sıcaklığı termoçift(thermocouple) kullanılarak ölçüm yapılır. Manyetik alan ise elektromıknatıslar veya süperiletkenler kullanılarak

oluşturulur. Burada T_i (ilk sıcaklık), T_f (son sıcaklık) ve H_i (ilk manyetik alan), H_f (son manyetik alan) şeklinde bir uygulama yapılır [8,15].

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad (\Delta H = H_f - H_i) \quad (2.24)$$

Manyetik entropi değişimi (ΔS_M) doğrudan ölçülemez. Ancak mıknatıslanma ölçümlerinden ya da kalorimetrik ölçümlerle belirlenebilir. Mıknatıslanma yönteminde mıknatıslanmanın çeşitli sıcaklık ve alanlarda ölçülmesiyle, izotermal manyetik entropi değişikliği elde edilebilir [5,16].

2.8 İzotermal Manyetik Entropi Değişiminin Belirlenmesi

Çok sayıda laboratuvar da kolayca erişilebilen manyetometri, $\Delta S_M(T,H)$ dolaylı olarak ölçümleri için kullanılan en yaygın yöntem olmuştur. Manyetizasyon ölçümleri özellikle birinci dereceden geçiş (FOMT) durumundaki malzemelerde $\Delta S_M(T,H)$ ölçümleri için zaman alıcıdır. Bu nedenle geleneksel titreşimli bir manyetometre (VSM), bu ölçümleri oda sıcaklığında manyetokalaorik cihazlar için geçerli olan aralıkta gerçekleştirmek için uygundur [5, 15, 16].

Maxwell eşitilerinden eşitlik 2. 10 kullanarak eşitlik 2.17 elde edilmiştir. MCE'nin hesaplanmasında; eşitlik 2.17 den $\Delta S_M(T,H)$ hesaplanması yapılır.

Eşitlik 2.17 formülü manyetik entropi değişiminin sıcaklık ve alan bağımlılıklarını manyetizasyon verilerinden saptamak için yaygın kullanılmaktadır. Fakat bu formül sadece ikinci dereceden faz geçişi (SOMT) durumunda mıknatıslanma eğrilerinden manyetik entropi değişiminin hesaplanması için kullanılabilir. Çünkü birinci faz geçişi (FOMT) bölgesinde $\partial M / \partial T$ türevi sonsuzdur. Bununla birlikte, $\partial M / \partial T$ sonsuz türevi yalnızca ideal birinci dereceden faz geçişinde ortaya çıkabilir ve gerçek malzemelerde genel olarak sonludur [15].

Eşitlik 2.17 den faydalananarak;

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.25 türetilir. Bu eşitliği kullanarak ΔS_M değerini hesaplamak için, öncelikle malzemelerin paramanyetik - ferromanyetik manyetik faz geçiş sıcaklıkları (Curie sıcaklığı) bulunur. Sonra, Curie geçiş sıcaklığının altında ve üstündeki belirlenen sıcaklıklarda

(sıcaklık artışı sabit tutularak) malzemeye manyetik alan (H) uygulanır ve mıknatıslanma (M) değerleri elde edilir. Farklı sıcaklıklarda, uygulanan dış manyetik alanla elde edilen mıknatıslanma eğrileri üst üste çizdirilir ve her bir eğri arasında kalan alan hesaplanır [8,17].

2.9 MCE için Isı Kapasitesi Ölçümleri

Adyabatik sıcaklık değişimi ve manyetik entropi değişimi, farklı manyetik alanlarda ölçülen ısı kapasitesi sıcaklık bağımlılıklarından da değerlendirilebilir. Malzemenin ısı kapasitesinin $C(T,H)$ deneysel bağımlılığı biliniyorsa toplam entropisi $S(T,H)$ aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir [15].

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (2.26)$$

Burada S_0 , $T=0$ K deki sıcaklık entropisidir ve sıfır kabul edilir. Ayrıca H_i ilk manyetik alan, H_f son manyetik olarak alınır [10]

$$\Delta S_M(T, H) = S(T, H_f) - S(T, H_i) \quad (2.27)$$

$$\Delta T_{ad}(T, H) = T(S, H_f) - T(S, H_i) \quad (2.28)$$

Bu yöntem Brown 1976, Pecharsky ve Gschneidner 1999, Lee 2004 de kullanılmıştır [15]. $\Delta T_{ad}(T, H)$ ın değeri ikinci olarak deneysel manyetizasyon ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak da bulunabilir.

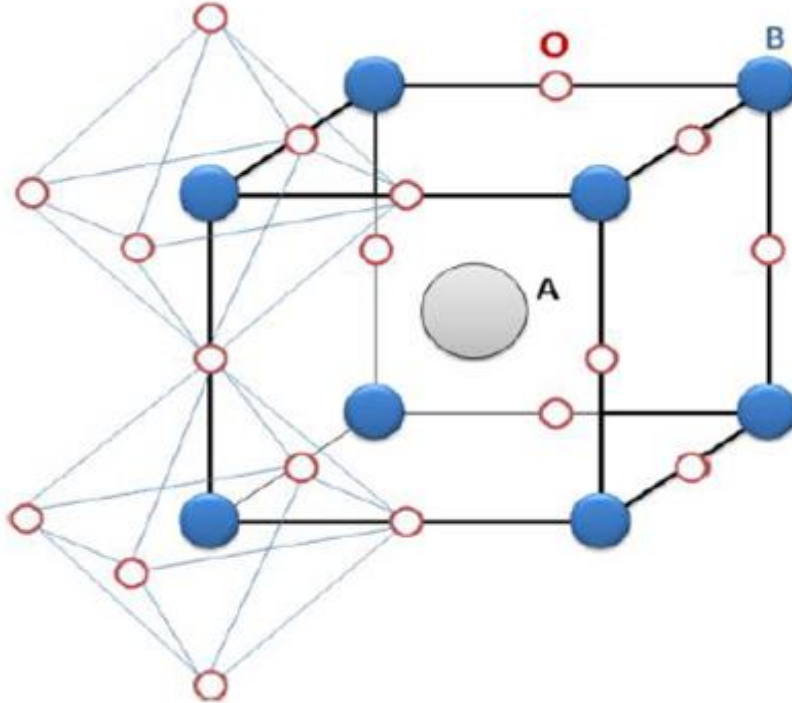
$$\Delta T_{ad}(T, H) = - \left[\frac{T}{C(T, H)_H} \right] \Delta S_M(T, H) \quad (2.29)$$

3. KOMPOZİT PEROVSKİTE MANGANİTLER

3.1 Kompozit Perovskite Manganitlere Genel Bakış

MCE çalışmalarında manyetik malzeme olarak kullanılan perovskite manganitler çok ilgi görmektedir[2,3,9,18]. Bu materyallerin detaylandırılması ve daha yüksek kimyasal kararlılık sergilemesi kolaydır. Ayrıca büyük manyetik entropi değişimleri nedeniyle de deneysel ve teorik araştırmaların konusu olmuştur. Perovskite yapının genel formu ABX_3 formülüne sahiptir. Burada A ve B katyon, X ise anyondur. Manganit perovskite yapılar ise $R_{1-x}A_xMnO_3$ genel formu ile ifade edilir. R üç değerlikli nadir toprak iyonu (La, Pr, Nd...) temsil ederken A iki değerlikli alkali toprak elementleri (Ca, Sr, Ba...) ya da tek değerlikli metal olan (Na, K...) elementleri temsil eder [18].

Genel perovskitenin ABO_3 'ün (şekil 3.1) ideal yapısı, köşelerde B atomları, merkezde A atomları ve A,B atomları ile ideal açıda olan O atomları kübik bir birim hücre şeklinde tarif edilebilir. Bu konfigürasyonda, A atomları on iki O atomuna koordine edilir ve B atomları simetrik olarak altı O atomla oktohedra ile çevrelenir [19].



Şekil 3.1 : ABO_3 perovskite yapısının genel şekli ve BO_3 oktohedra ile gösterimi [19]

Perovskite materyaller, oda sıcaklığında birkaç değişik yapı göstermektedir. Bu yapının kararsızlığı nedeniyle olur. Perovskitelerin kararlılığı tolerans (t) faktörüne tabidir.

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.1)$$

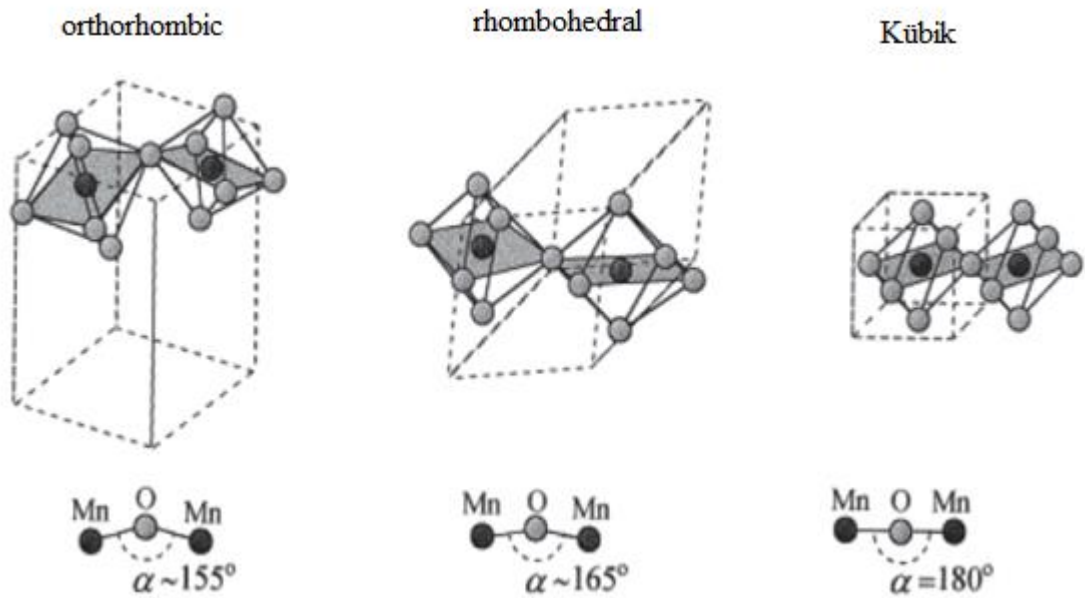
Burada R_A , R_B ve R_O ; A, B ve O iyonlarının iyonik yarıçaplarını temsil eder. $0.8 < t < 1$ aralığında bir t değerine sahip olan materyaller sabit bir kübik perovskite yapı gösterirken, daha düşük değerler için ($t < 0.8$), örgü bölgesi dalgalanma gösterecektir. Yani [20] idael kübik durum için $t=1$ iken, kararlı değerler $0.8 < t < 1$ arasındadır.

Kübik: $t=1$

Rhombohedral: $0.96 < t < 1$

Ortorombik: $t < 0.96$

Örneğin MnO_6 , manganezin çoklu değerleri yerine getirdiği ve her bir değer için t değerinin değiştirildiği, kafes dalgalanmaları nedeniyle ortorombik ve rhombohedral gibi iki yapı sergiler. Yani yapı $t < 0.96$ da MnO_6 ortorombik yapı özelliğindedir. Diğer yandan $0.96 < t < 1$ için ise rhombohedral bir yapıya sahiptir [21].

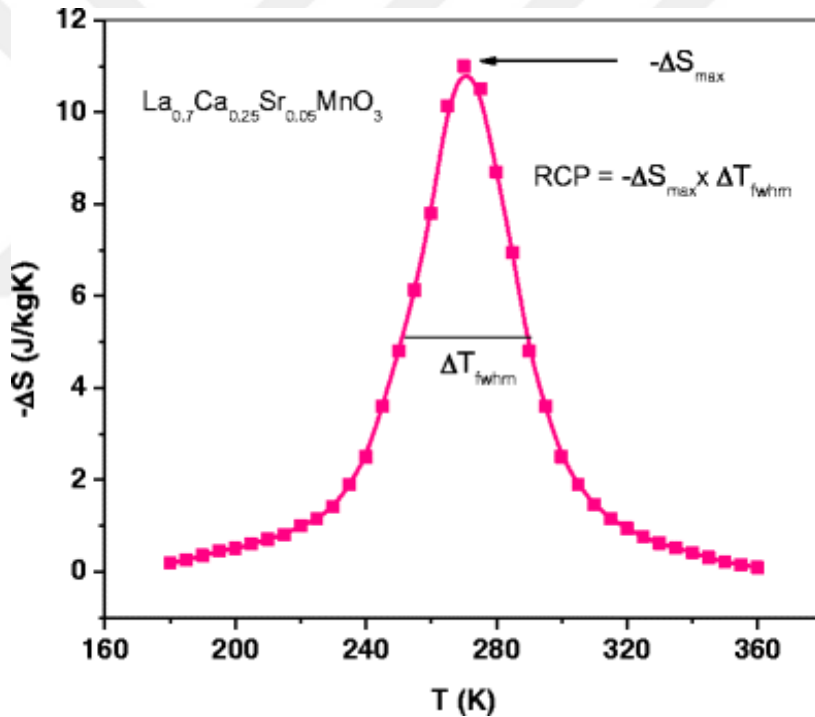


Şekil 3.2 : Perovskite manganitler de Mn atomunun O atomuyla yaptığı açığa göre adlandırılması [16]

Çalışma prensipleri manyetokalorik etkiye dayanan, manyetik soğutma cihazlarının soğutma verimlerinin değerlendirilmesi genellikle görelî soğutma gücü (RCP) hesaplanarak gerçekleştirilir. Görelî soğutma gücü aşağıdaki formül kullanılarak değerlendirilir.

$$RCP = |\Delta S_M| \times \delta T_{FWHM} \quad (3.2)$$

Burada ΔS_M maksimum manyetik entropi değişimi ve δT_{FWHM} ise tam yüksekliğin yarısındaki sıcaklık aralığıdır. Büyük RCP değerine ulaşmak için geniş bir sıcaklık aralığında büyük bir manyetik entropi değişimi arzu edilir [18]. İşte bu kompozit çalışmasında olabilecek en iyi manyetik entropi değişimi ile geniş bir sıcaklık aralığında yüksek bir RCP değeri elde etmek amaçlanmıştır. Şekil 3.3 de LaCaSrMnO₃ bileşiğinin RCP değerinin hesaplanmasında kullanılan örnek bir grafik verilmiştir.



Şekil 3.3: Örnek bir ΔS -T grafiği [21]

Manyetik malzemelerin soğutma kapasitelerini karşılaştırmak için kullanılan bir başka değerde, soğutucu kapasitesi (refrigerant cappacity) olarak adlandırılan RC değeridir[22,23]. RC sınır olarak δT_{FWHM} tam yüksekliğin yarısındaki sıcaklık aralığını ($\delta T_{FWHM} = T_{Hot} - T_{Cold}$) kullanarak ΔS_M eğrisinin altındaki alanı hesaplayarak bulunur[24,25,26].

$$RC = \left| - \int_{T_{Hot}}^{T_{Cold}} \Delta S(T) dT \right| \quad (3.3)$$

RCP ve RC arasında kaba bir $RC \sim 3/4 RCP$ ilişkisi önerilmiştir[27,28]. R. Mnassri[24] ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada $RCP_{Gd}=425$ J/kg değeri için $RC_{Gd}=3/4 \times 425 \sim 319$ J/kg olarak verilmektedir.

Bununla birlikte perovskite manganitlerin manyetik soğutma teknolojisi için yeterince iyi MCE sergilememesinden bu malzemelerin kompozitleri üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yani belirli stokiometrik oranlarda üretilen perovskite manganitler istenilen oranlarda birleştirilerek kompozit perovskite manganitler elde edilmiştir. Böylece MCE üzerinde perovskite manganitlerin çalışma aralığı artmıştır [18, 27, 29, 30, 31].

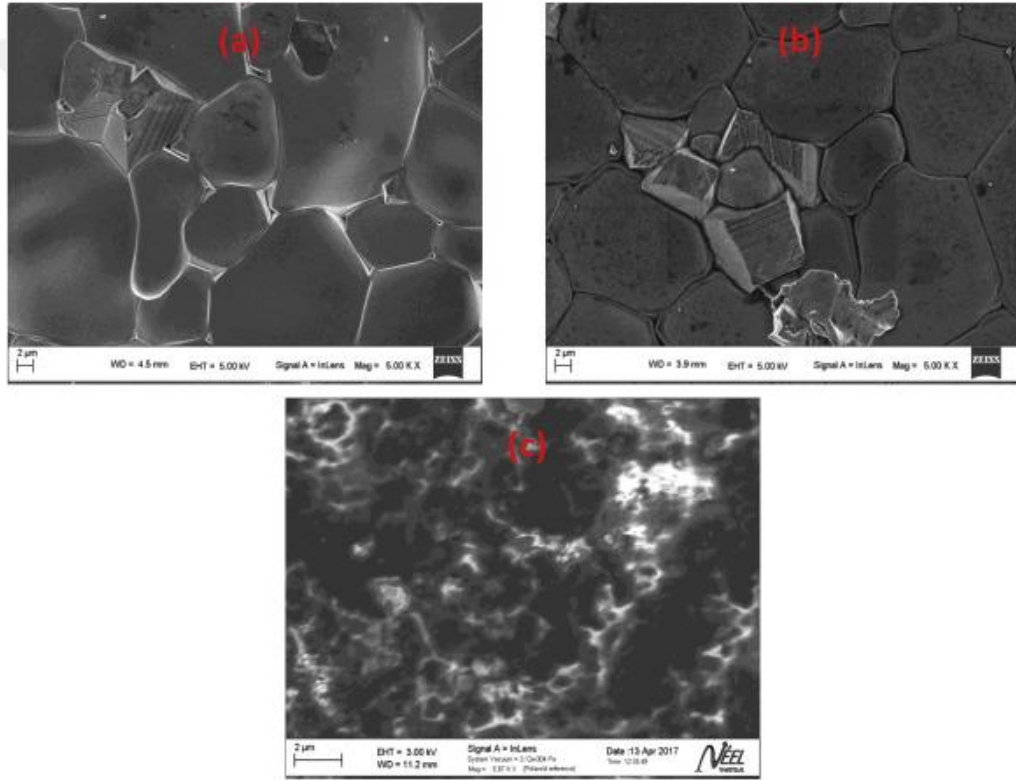
Kompozit perovskite manganitler RCP üzerinde değerlendirildiğinde genel olarak manyetik entropi (ΔS_M) değerinin düştüğü, buna karşılık (δT_{FWHM}) sıcaklık aralığının artmasıyla göreceli soğutma gücünün arttığı gözlenmiştir. Böylece kompozit malzemelerin daha geniş bir sıcaklık aralığı sunması MCE çalışmalarında avantaj oluşturmaktadır [18, 27, 29, 31].

3.2 Kompozit Perovskite Manganitlerde MCE

MCE adyabatik sıcaklık değişimi (ΔS_M) ya da izotermal manyetik entropi değişimi (ΔT_{ad}) olarak tanımlamıştık. MCE alanındaki çalışmaların en büyük araştırma konusu en iyi MCE'yi gösteren materyaller geliştirmeye yöneliktir[2,3,18]. Bununla birlikte manyetik soğutma, yeterince geniş bir sıcaklık aralığında yeterince yüksek MCE ye sahip malzemeler gerektirir.

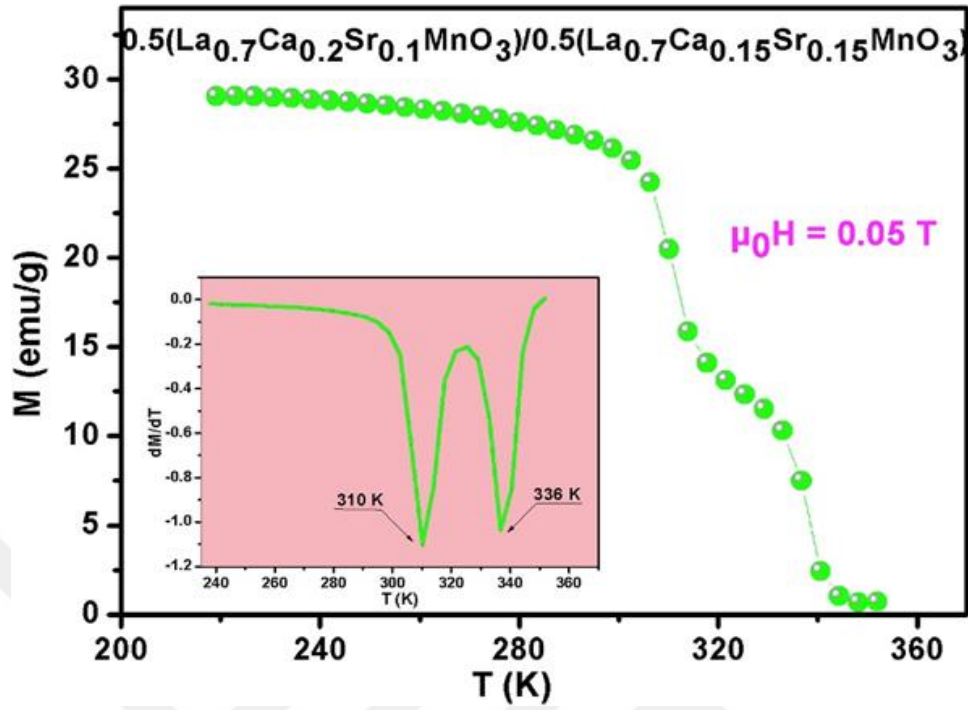
Kompozit perovskitelerle geniş bir sıcaklık aralığında iyi bir MCE gösteren malzemeyi bulmaya yönelik yürütülen literatür çalışmasında; $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ ile $La_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ numuneleri katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır[18]. Daha sonra her iki numunenin %50 si uygun miktarlarda karıştırılıp, peletlenerek kompozit haline getirilmiş ve bu kompozit 10 saat boyunca $900^\circ C$ de sinterlenmiştir. Manyetik ölçümleri ise 5 T ye kadar uygulanan bir manyetik alanla 4 K ile 400 K arasında çalışan titreşimli bir manyetometre (VSM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [18].

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesi için uzay grubu Pnma ve yapı ortarombik, olarak görülürken $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ numunesi için uzay grubu R-3C ve rhombohedral yapı gözlenmiştir. Şekil 3.4’de ana bileşikler ve $0.5(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3) / 0.5(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3)$ kompoziti için SEM görüntüleri verilmektedir. Kompozit numune için görüntülerin(c) tane sınırları belirsiz hale geldiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç arayüzey reaksiyonunun numunenin tüm bölgelerini kapsadığını göstermektedir. Kompozitdeki iki faz karanlık ve aydınlık bölgeler tarafından ayırt edilmiştir. $0.5(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3) / 0.5(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3)$ kompoziti için ve SEM görüntülerinde mevcut olan karanlık ve parlak bölgeler kompozitin iki fazdan oluştuğunu göstermektedir [18].



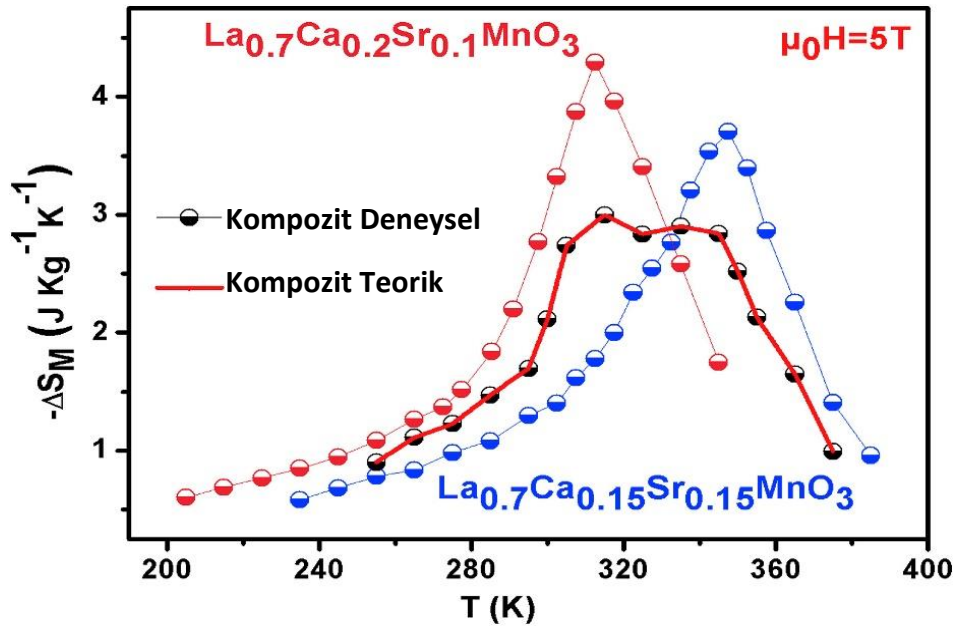
Şekil 3.4 : (a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ için (b) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ için ve (c) $0.5(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3) / 0.5 (\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3)$ kompoziti için SEM görüntüleri[18]

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ olan her iki ana bileşik için 0.05 T lık manyetik alan altında ölçülen T_C sıcaklıkları sırasıyla 308 K ve 338 K olarak bulunmuştur [18]. Şekil 3.5’de kompozit için 0.05 T’lık manyetik alan altında faz geçiş sıcaklığını belirlemek için dM /dT ye karşı T grafiği oluşturulmuş ve kompozitin heterojen yapısı nedeniyle $T_{C1}=310$ K ve $T_{C2}=336$ K olarak iki manyetik fazı içerdiği bulunmuştur [18].



Şekil 3.5 : Kompozit için manyetizasyon ve sıcaklık değişimi[18]

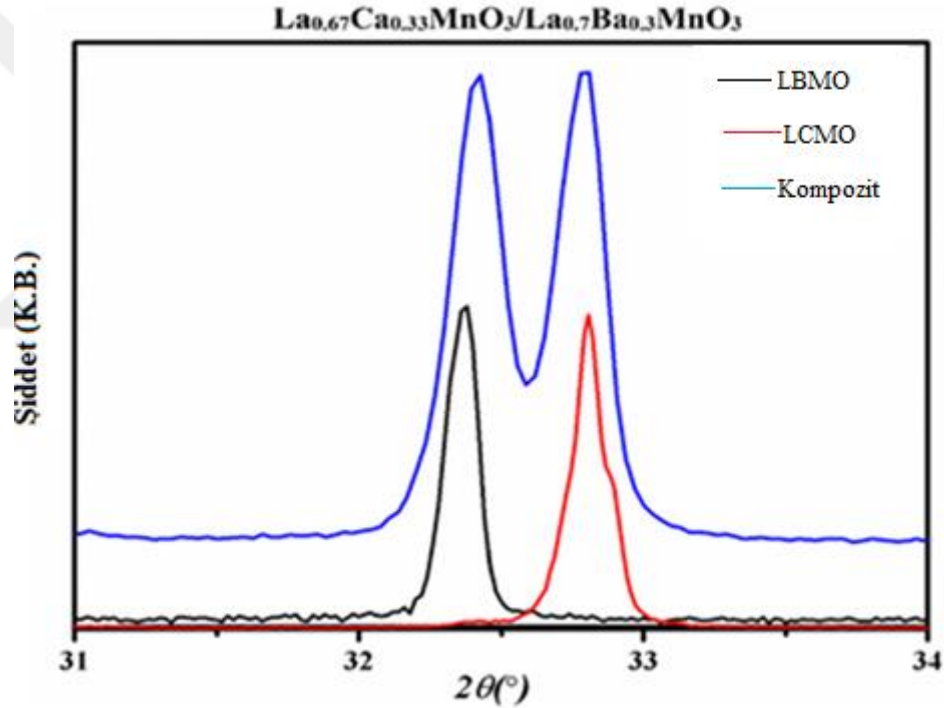
İncelenen numunelerdeki MCE'yi değerlendirmek için T_C sıcaklığı civarında bir sıcaklık aralığı belirlenerek 5 T manyetik alan ile ΔS_M hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 3.6 yardımıyla hem ana bileşiğin hem de kompozitin RCP değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.6 : 5 T da tüm numuneler için sıcaklık karşısında, $(-\Delta S_M)$ manyetik entropi değişimi[18]

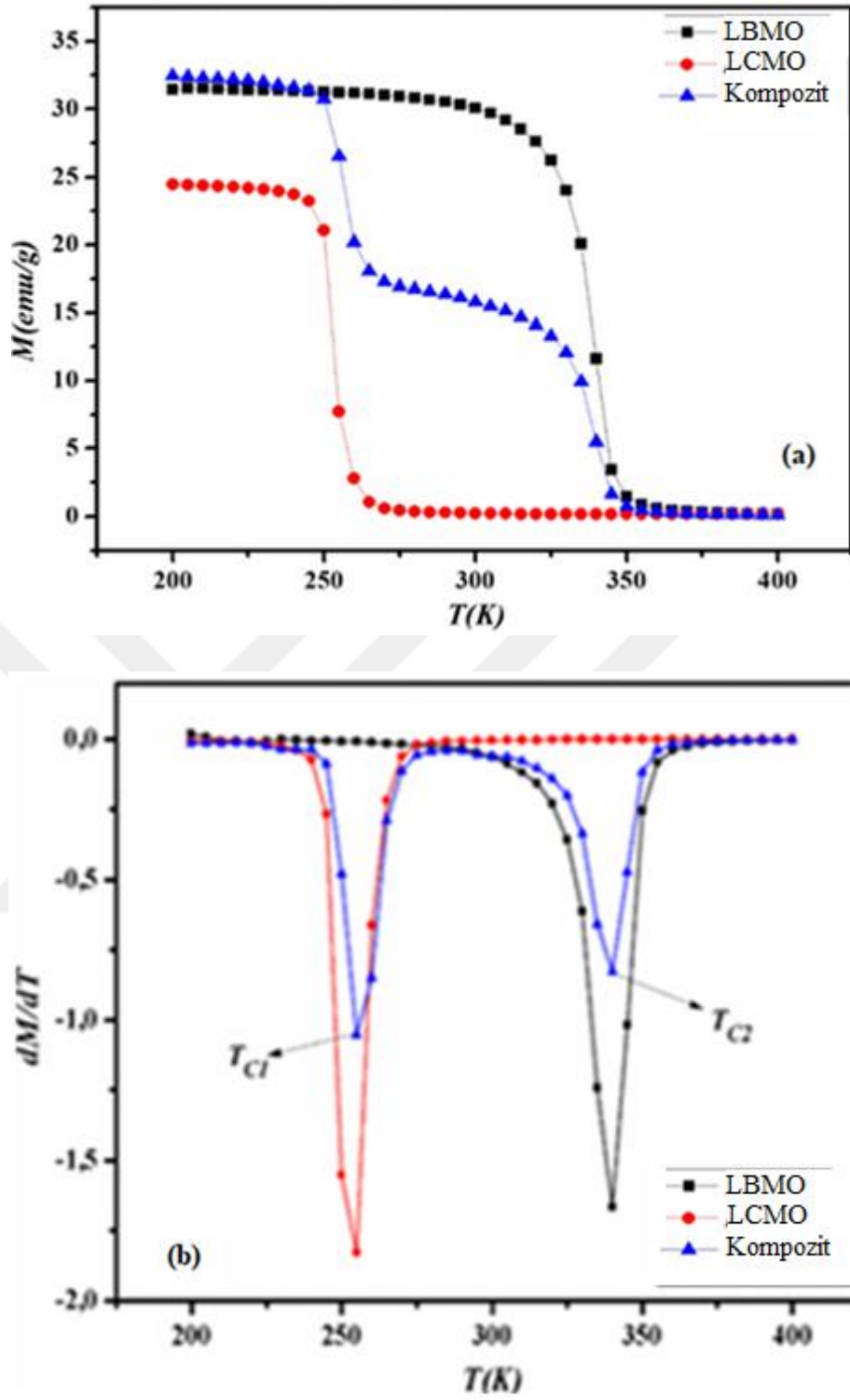
5 T da uygulanan manyetik alan altında $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ ve kompozitin numuneleri için RCP değerleri sırasıyla 219, 207, 245 J/kg olarak bulunmuştur [18]. Böylelikle kompozit bileşiğin geniş bir sıcaklık aralığında RCP değeri için daha iyi bir sonuç verdiği bulunmuştur.

J. Khelifi ve arkadaşları[27] 2017 yılında kompozit bileşiklerin MCE üzerinde nasıl bir değişiklik yaptığını incelemişlerdir. Bu kompozit çalışma için ana bileşik olarak $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ile $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ kullanılmış ve katı-hal reaksiyonu metoduyla hazırlanmıştır. Kütle oranı 1:1 olan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit bileşik 6 saat 900°C de sinterlenmiştir. Şekil 3.7’de kompozit perovskite manganit için $31^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ aralığında XRD grafiği verilmiştir. Kompozitde görülen iki pik heterojen yapısından kaynaklanmaktadır.



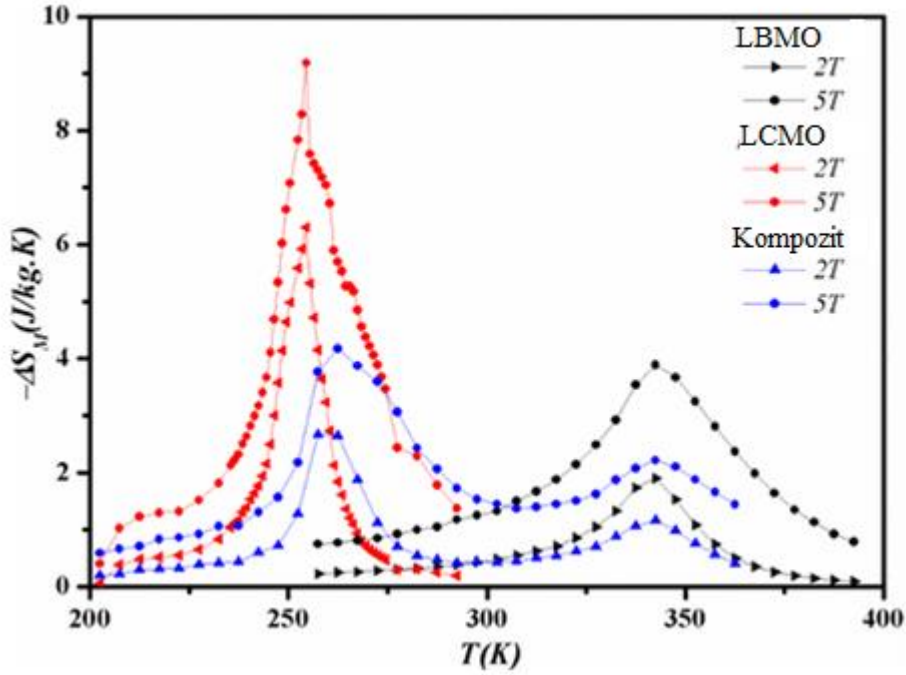
Şekil 3.7: Kompozit perovskite manganit için XRD modelleri[27]

Şekil 3.8 (a) ve (b) de ise LBMO, LCMO ve kompozit numuneleri için 0.05 T lık bir manyetik alanda M-T eğrisi ve ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığını belirlemek için dM/dT nın sıcaklığa göre grafiği verilmiştir.



Şekil 3.8 : (a) LBMO, LCMO ve kompozitin 0.05 T altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı (b) dM/dT nin sıcaklığa bağlılığı[27]

Manyetik entropi değişimi ΔS_M değeri şekil 3.9’da 2 T ve 5 T’lık manyetik alan altında LBMO, LCMO ve kompozit bileşikler için bulunmuştur. Kompozit bileşiğin, kendisini oluşturan ana bileşiklerin her birinin T_C sıcaklığında pik oluşturduğu görülmüştür. Kompozit numune için en yüksek entropi değişiminin T_C sıcaklıklarının çevresinde olduğu bulunmuştur [27].



Şekil 3.9 : LCMO, LBMO ve kompozit numune için 2 T ve 5 T alan altında izotermal entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı[27]

Manyetik soğutma verimliğinin değerlendirilmesinde önemli bir parametre olan RCP değerinin ölçülmesi için δT_{FWHM} olarak tanımlanan sıcaklık aralığını belirlemek gerekir. Bu kompozit çalışmasında δT_{FWHM} 95 K, RCP ise 210 J/kg olarak bulunmuştur. Sonuç olarak manyetik ölçümler kompozitin iki faz geçişi sergilediğini ortaya koymuştur. Kompozit numune için MCE ve soğutma kapasitesi ile birlikte geniş çalışma sıcaklığı umut verici olmuştur.

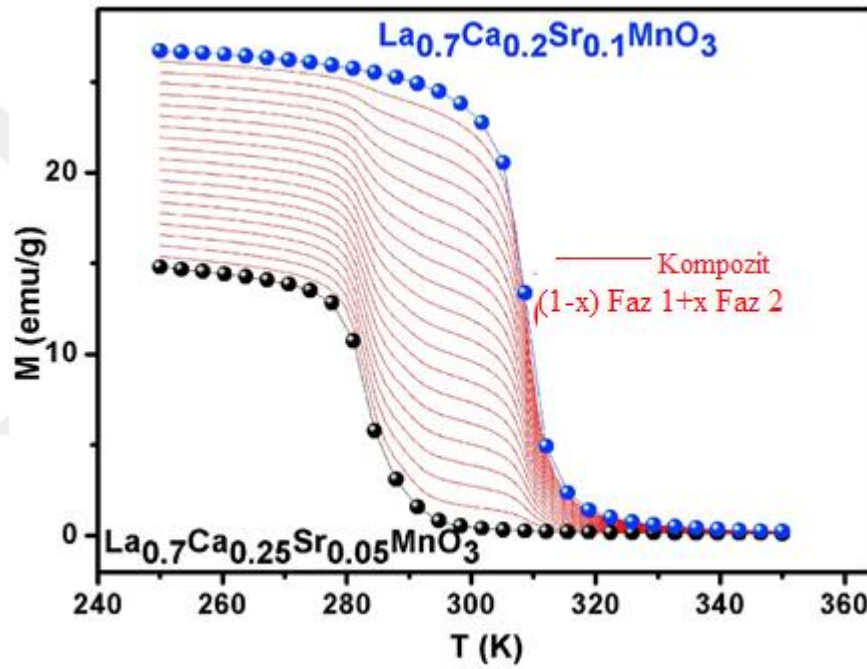
Manyetokalorik özelliklerin oda sıcaklığında incelendiği bir başka çalışmada da kompozit perovskiteler üzerinde durulmuştur [29]. Burada çalışılan kompozit malzeme $(1-X) \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3 / X \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ sistemidir. X miktarı ise $0 \leq X \leq 1$ alığında olmak üzere ayarlanmıştır. Ana bileşikler olan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ katı-hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Ana bileşiklerin XRD analizinde ortorombik yapı sergilediği ortaya çıkmıştır. Manyetik ölçümler için 0.05 T lık manyetik alanda T_C sıcaklıkları $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ için 282 K ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ için ise 308 K olduğu

bulunmuştur. Bu sıcaklıklar, bu malzemelerin oda sıcaklığının etrafındaki sıcaklık aralığıyla manyetik soğutucu için kullanılabileceğini göstermektedir [29].

Burada X değeri 0.05 adım aralığı ile 0.05 ve 0.95 aralığındadır. M(T) eğrileri aşağıdaki karışım kuralı ile belirlenmiştir [29].

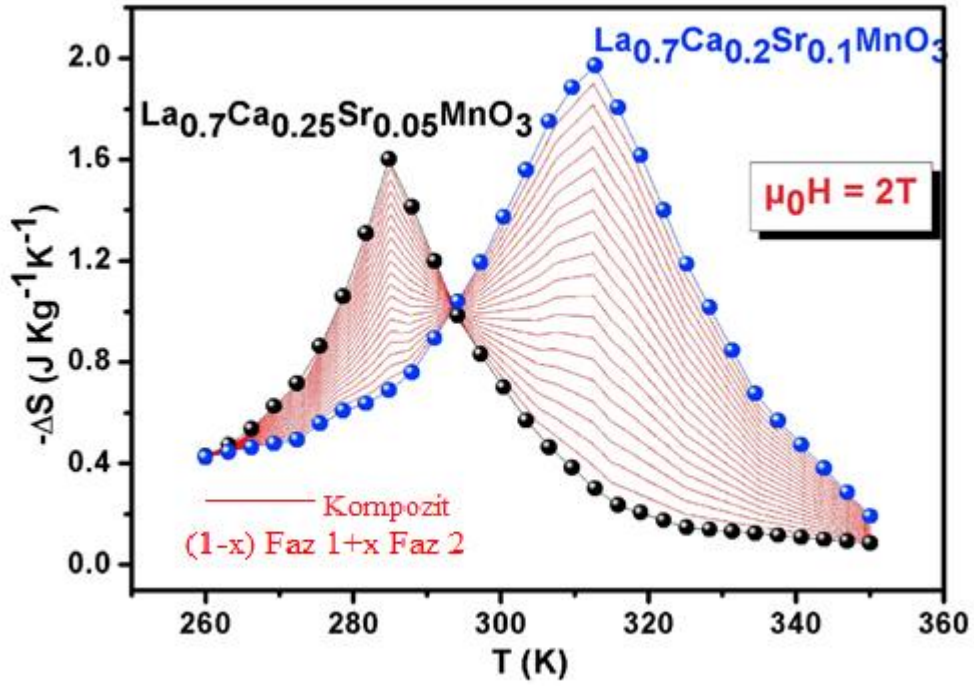
$$M(T,X)=(1-X) M_{(1.bileşik)}(T)+X M_{(2.bileşik)}(T) \quad (3.4)$$

Karışımların kuralını kullanarak kompozitlerin manyetizasyonu hesaplanmış ve ana bileşiklerin T_C sıcaklıkları arasında M-T grafiği oluşturulmuştur. Şekil 3.10 da M-T grafiğindeki manyetizasyonun teorik değerleri görülmektedir.



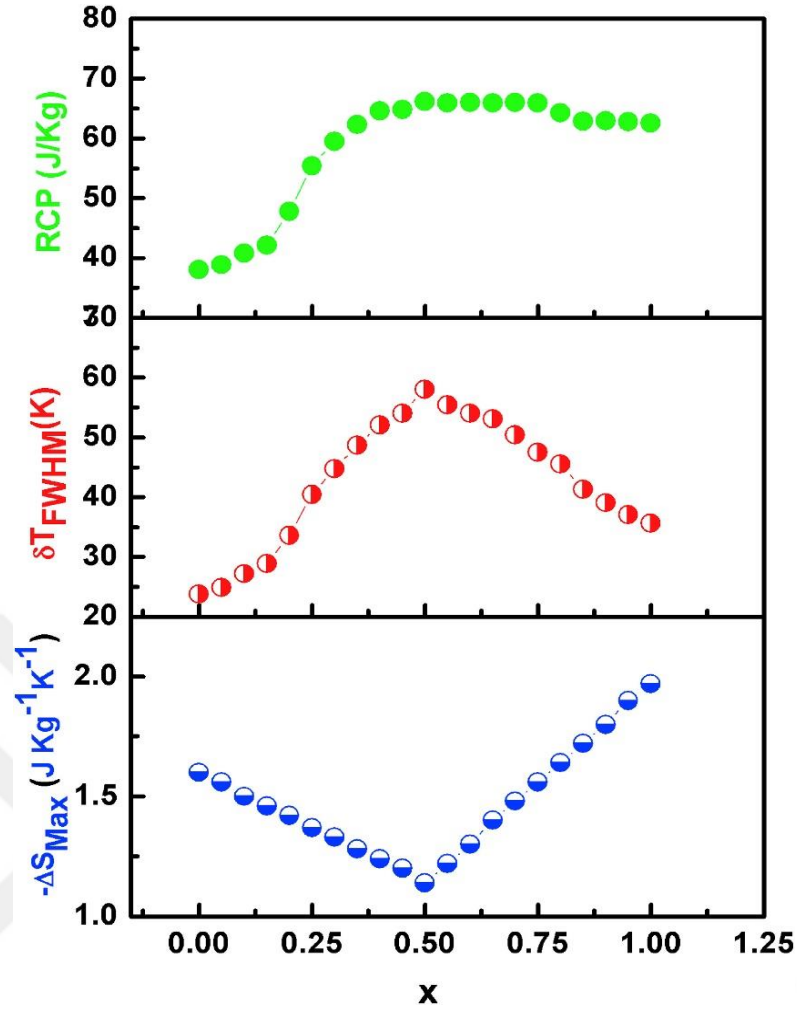
Şekil 3.10 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ve kompozitler için mıknatıslanma sistemi[29]

Ayrıca şekil 3.11’de manyetik özelliklerin değerlendirilmesinde önemli parametre olan manyetik entropi (ΔS_M) değeri de hem ana bileşikler hem de kompozit sistemler için 2 T manyetik alan altında ölçümleri alınmıştır.



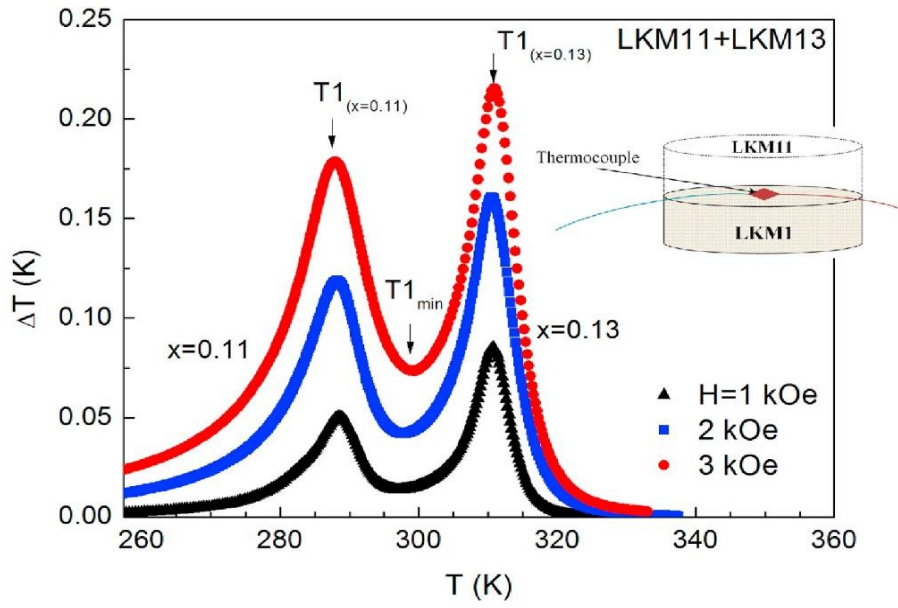
Şekil 3.11 : Ana bileşikler ve kompozit sistemler için manyetik entropi (ΔS_M), sıcaklık grafiği[29]

Manyetokalorik malzemelerin manyetik soğutma verimini değerlendirmek için baktığımız RCP değeri ise; 5 T manyetik alanda $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ için 132 J/kg, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ için de 219 J/kg olarak bulunmuştur [29]. Şekil 3.12’de (1-X) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ / X $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ kompozitlerin 2 T manyetik alanda X değerine bağlı grafiği oluşturulmuştur. Bu kompozit çalışmalarının temel amacı olan geniş bir sıcaklık aralığında büyük bir MCE gösteren en iyi kompozit malzeme X=0.5 de bulunmuştur.

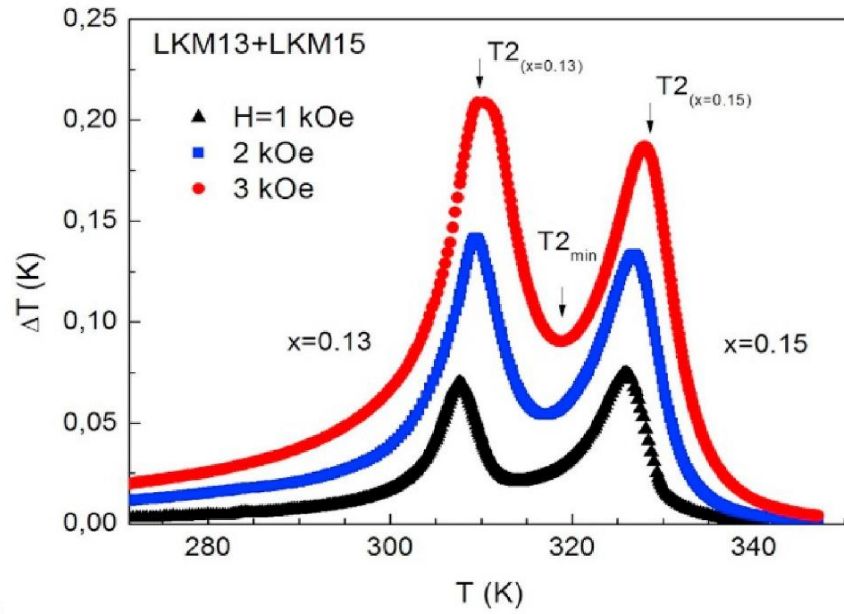


Şekil 3.12 : 2 T'lık manyetik alanda kompozit malzemelerin X bağımlılığı (ΔS_M), δT_{FWHM} ve RCP değerleri[29]

Yakın Curie sıcaklıkları olan manyetik malzemelerin kompozitlerinin RCP değerlerinin daha iyi olduğunu literatür araştırması ile görüyoruz. $La_{1-x}K_xMnO_3$ perovskite numunesinin $X=0.11, 0.13, 0.15$ değerleri alınarak elde edilen iki ve üç katmanlı kompozit yapılarda bu özellikten faydalanılmıştır [31]. Ana bileşikler olarak $La_{0.89}K_{0.11}MnO_3$ (LKM11), $La_{0.87}K_{0.13}MnO_3$ (LKM13), $La_{0.85}K_{0.15}MnO_3$ (LKM15) kullanılmıştır. $La_{1-x}K_xMnO_3$ (LKMO) bileşiğinin bütün katı çözümleri, perovskite tipi bir yapıya sahip olan rhombohedral bozukluğa sahiptir. MCE'nin ifade ediliş şekillerinden biri olan ΔT_{ad} , doğrudan ölçüm metoduyla bulunmuştur [31].



a)



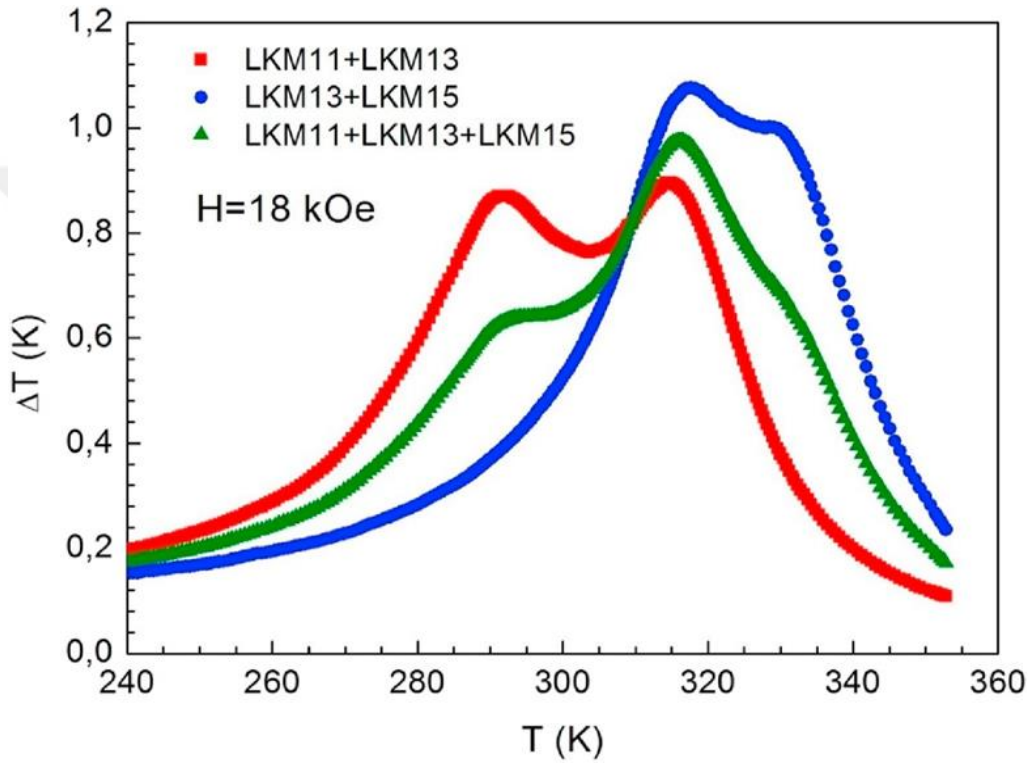
b)

Şekil 3.13: Kompozit yapılar için MCE'nin $\Delta T(K)$ ile gösterimi a) LKM11/LKM13 b) LKM13/LKM15 [31]

Şekil 3.13 de görüldüğü gibi kompozit numunelerin her biri için MCE doruklarına karşılık gelen iki tepe noktası vardır. MCE büyüklüğü de manyetik alan arttıkça artmaktadır. 18 kOe manyetik alanda LKM11, LKM13 ve LKM15 numuneleri için MCE ölçütü olan ΔT_{ad} değerleri 280 K ile 340 K arasında geniş bir sıcaklık aralığı içerir. RCP değerleri ise 18 kOe de LKM11, LKM13 ve LKM15 için sırasıyla 68, 61, 53 J/kg olarak bulunmuştur. Bu değerler gelişmiş manyetokalorik malzemelere kıyasla çok azdır. Bundan dolayı LKM11/LKM13, LKM13/LKM15 ve LKM11/LKM13/LKM15 olan kompozitler

hazırlanmıştır. LKM11 / LKM13 ve LKM13 / LKM15 çift ve LKM11 / LKM13 / LKM15 üçlü yapılarının 18 kOe'deki sıcaklık bağımlılıkları şekil 3.14'de gösterilmektedir. Üçlü yapı için MCE değeri deneysel olarak ölçülmeyerek, 3'e bölünerek örnek başına deneysel olarak elde edilen MCE değerlerinin toplamı olarak tahmin edilmiştir. Üçlü yapı için MCE teorik olarak aşağıdaki gibi formülize edilmiştir [31].

$$\Delta T(T,H)_{\text{kompozit}} = (\Delta T(T,H)_{\text{LKM11}} + \Delta T(T,H)_{\text{LKM13}} + \Delta T(T,H)_{\text{LKM15}}) / 3 \quad (3.5)$$



Şekil 3.14 : 18kOe manyetik alanda LKM11/LKM13, LKM13/LKM15 ve LKM11/LKM13/LKM15 kompozit yapılar için MCE'nin sıcaklığa bağımlılığı[31]

Ölçümler, 18 kOe manyetik alan altındaki RCP değerlerinin (LKM11/LKM13) 79 J/kg, (LKM13/LKM15) 66 J/kg ve (LKM11/LKM13/LKM15) 84 J/kg olarak göstermiştir [29]. RCP değerlerine bakarak üçlü kompozit bileşiğinin en iyi manyetokalorik özellik gösterdiği söylenebilir.

İkinci dereceden manyetik geçiş gösteren $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ numunesi ile manyetik soğutma verimini arttırmak için kompozit çalışmaları yapılmıştır [32]. $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ polikristalinin $x=0.05, 0.1, 0.15$ ve 0.2 olarak alınan bileşikleri katı-hal reaksiyonu tekniği ile hazırlanmıştır. Kompozitlerin kütlesi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

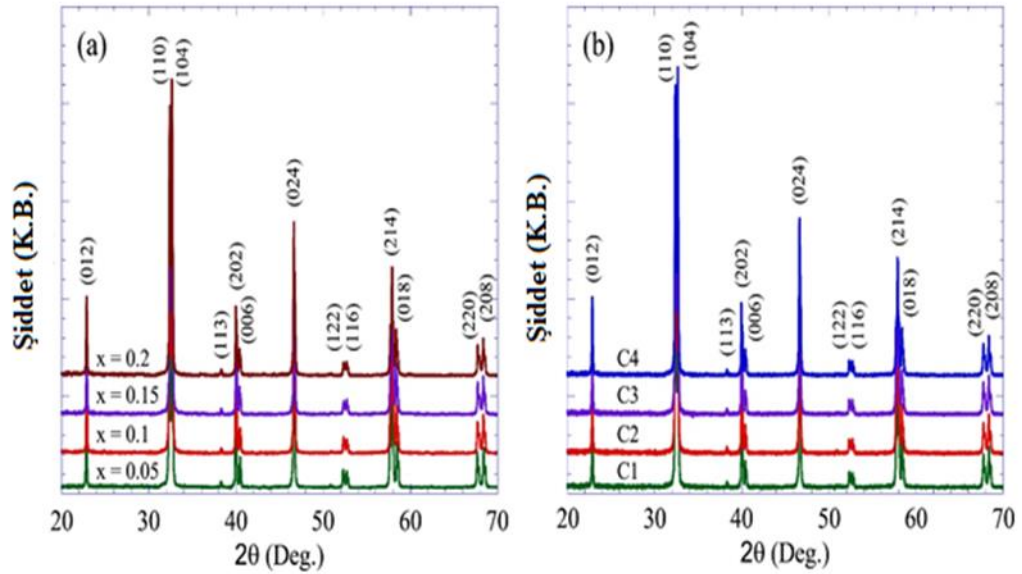
$$m_{c1}=1/2 m_{(x=0.1)}+1/2 m_{(x=0.15)}$$

$$m_{c2}=1/2 m_{(x=0.15)}+1/2 m_{(x=0.2)}$$

$$m_{c3}=1/2 m_{(x=0.1)}+1/2 m_{(x=0.2)}$$

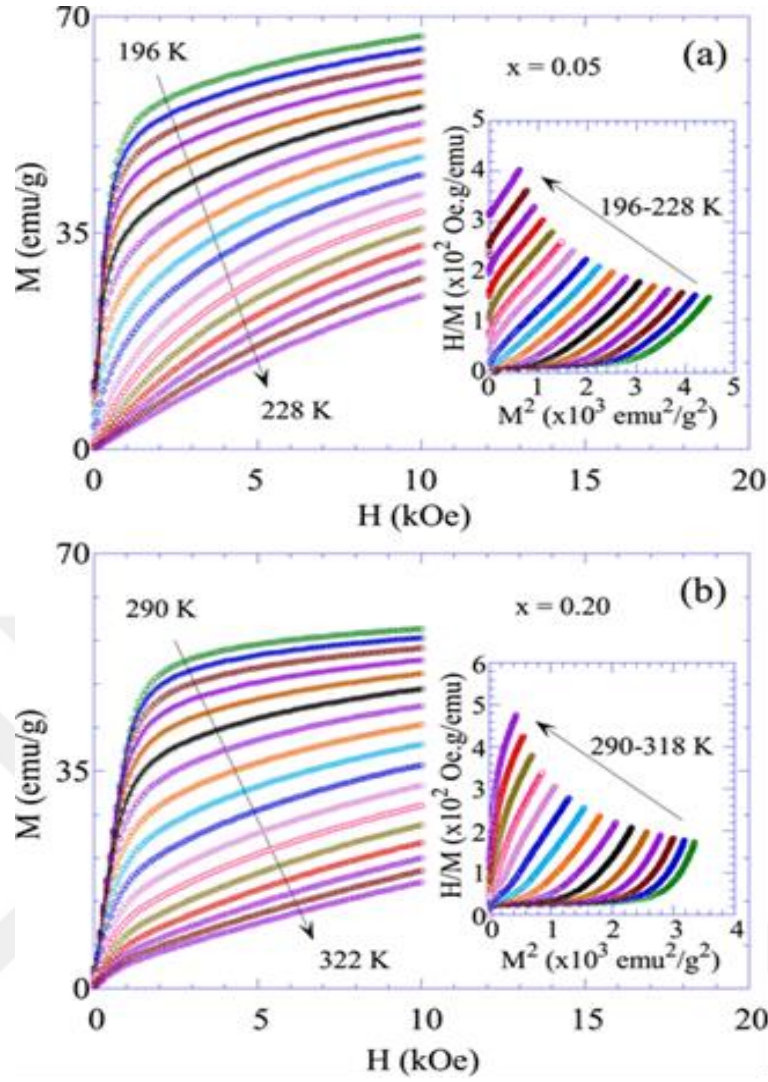
$$m_{c4}=1/3 m_{(x=0.1)}+1/3 m_{(x=0.15)}+1/3 m_{(x=0.2)}$$

Kompozit bileşiklere reaksiyonun son aşamasında 5 saat 700°C fırınlama yapılmıştır. Şekil 3.15.'de tüm numunelerin $La_{1-x}K_xMnO_3$, tek fazlı olduğuna ikinci faz için bir işaret görülmediği söylenmektedir. Tüm XRD pikleri, numunelerin yüksek kristalize ve homojen olduklarını gösteren keskin ve dardır. Ana bileşikler ile kompozitlerin XRD grafikleri, kompozitlerin son fırınlama aşamasında hiçbir kimyasal reaksiyonun meydana gelmediğini göstermektedir.



Şekil 3.15: Ana bileşikler ve kompozit numuneler için XRD grafiği[32]

Manyetizasyon verileri kullanılarak numunelerin T_C değerleri elde edilmiştir. T_C değerleri $x=0.05, 0.1, 0.15$ ve 0.2 için sırasıyla 213, 282, 296 ve 306 K olarak bulunmuştur. MCE de faz geçişlerinin değerlendirilmesinde kullanılan arrott grafiklerine (şekil 3.16) de bakılmıştır. Arrott grafiklerindeki H/M 'ye karşı M^2 eğrilerinin eğiminin pozitif olması geçişin ikinci dereceden olduğunu söylemektedir. Bu numunelerin arrott grafikleri de ikinci dereceden faz geçişi (SOMT) materyalleri olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.16 : $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ bileşiğinin **a)** $x=0.05$ **b)** $x=0.2$ değerlerindeki arrott grafikleri[32]

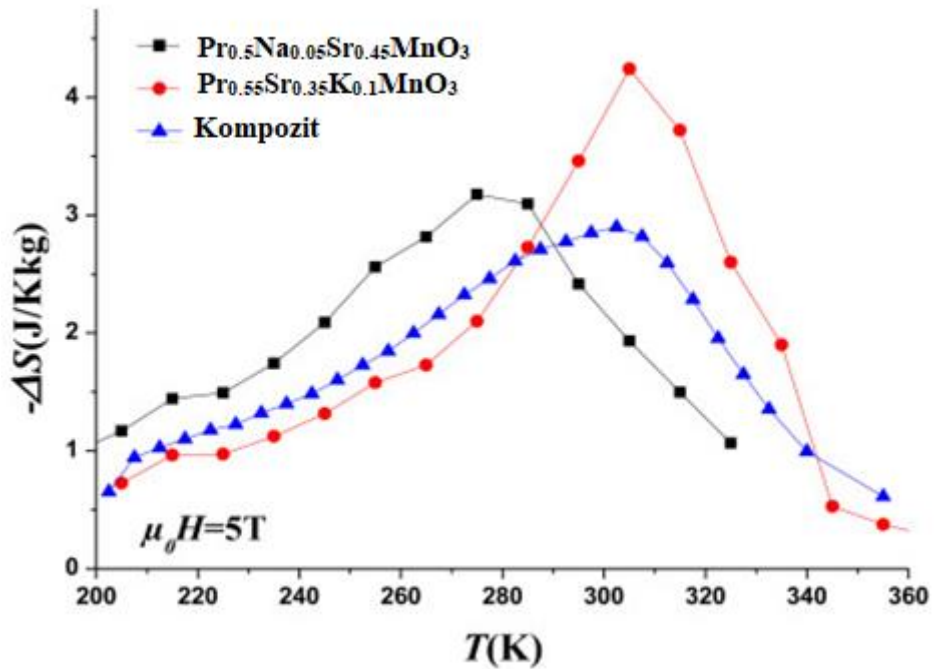
Çizelge 3.1: 10 kOe lik manyetik alanda $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) bileşiklerinin ΔS_{max} ve RCP değerleri verilmiştir [32].

Parametreler	X =0.05	X =0.1	X =0.15	X =0.2
$ \Delta S_{\text{max}} $ (J/kg K)	1.80	1.82	1.83	1.76
RCP (J/kg)	66.59	54.60	54.90	47.55

Bu veriler sonucunda RCP değerinin daha iyi bir hal alması için ana bileşiklerin belirli miktarda birleştirilerek C_1, C_2, C_3 ve C_4 kompozitleri oluşturulmuştur. 10 kOe lik manyetik alanda kompozitlerin $|\Delta S_{\text{max}}|$ değerleri 1.2 ile 1.64 J/kgK aralığında bulunmuştur. Bu değerler ana bileşiklerin değerlerinden daha düşük olsa da RCP değerinde önemli olan ΔT_{FWHM} değerini önemli ölçüde genişletmiştir. ΔT_{FWHM} 33 ile 55 K aralığında genişlemiştir.

Böylece kompozit bileşiklerin RCP değerleri 54.1 ile 60.2 J/kg aralığında elde edilmiş ve verilerin yaklaşık 10-26% daha yüksek olduğu görülmüştür [32].

Bir başka kompozit çalışmasında $\text{Pr}_{0.5}\text{Na}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ile $\text{Pr}_{0.55}\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ bileşiklerini eşit oranlarda karıştırarak incelenmiştir [30]. Katı-hal reaksiyonu ile hazırlanan bileşiklerin kompozitleri için son ısıl işlem 800°C de 24 saat uygulanmıştır. 50 mT uygulanan manyetik alan altında manyetizasyon ölçümlerinin azalan sıcaklıkla beraber paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş sıcaklık değerleri $\text{Pr}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için $T_C=304$ K, $\text{Pr}_{0.5}\text{Na}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için $T_C=270$ K ve $\text{Pr}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için de $T_C=275$ K olarak bulunmuştur. X ışını kırınım parametreleri de bileşiklerin tek fazlı olduğunu ve Pbnm uzay grubu ile ortorombik yapıda kristalleştiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte bu bileşiklerin tolerans faktörleri de hesaplanmıştır. $\text{Pr}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için $t=0.952$, $\text{Pr}_{0.5}\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için $t=0.96$ ve $\text{Pr}_{0.5}\text{Na}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ için ise $t=0.955$ olarak bulunmuştur. Ayrıca arrott grafiklerinden de bu bileşiklerin ikinci dereceden bir manyetik geçişin meydana geldiğini gösteren, pozitif bir eğim sergilediği görülmektedir. Kompozit bileşiğin heterojen yapısı gereği manyetizasyon grafiğinde iki pik değeri vardır. Manyetik soğutma veriminin hesaplanmasında kullanılan ΔS_M değerinin kompozit malzemede şekil 3.17’de azaldığı buna karşılık sıcaklık aralığının genişlediği görülmektedir [30].

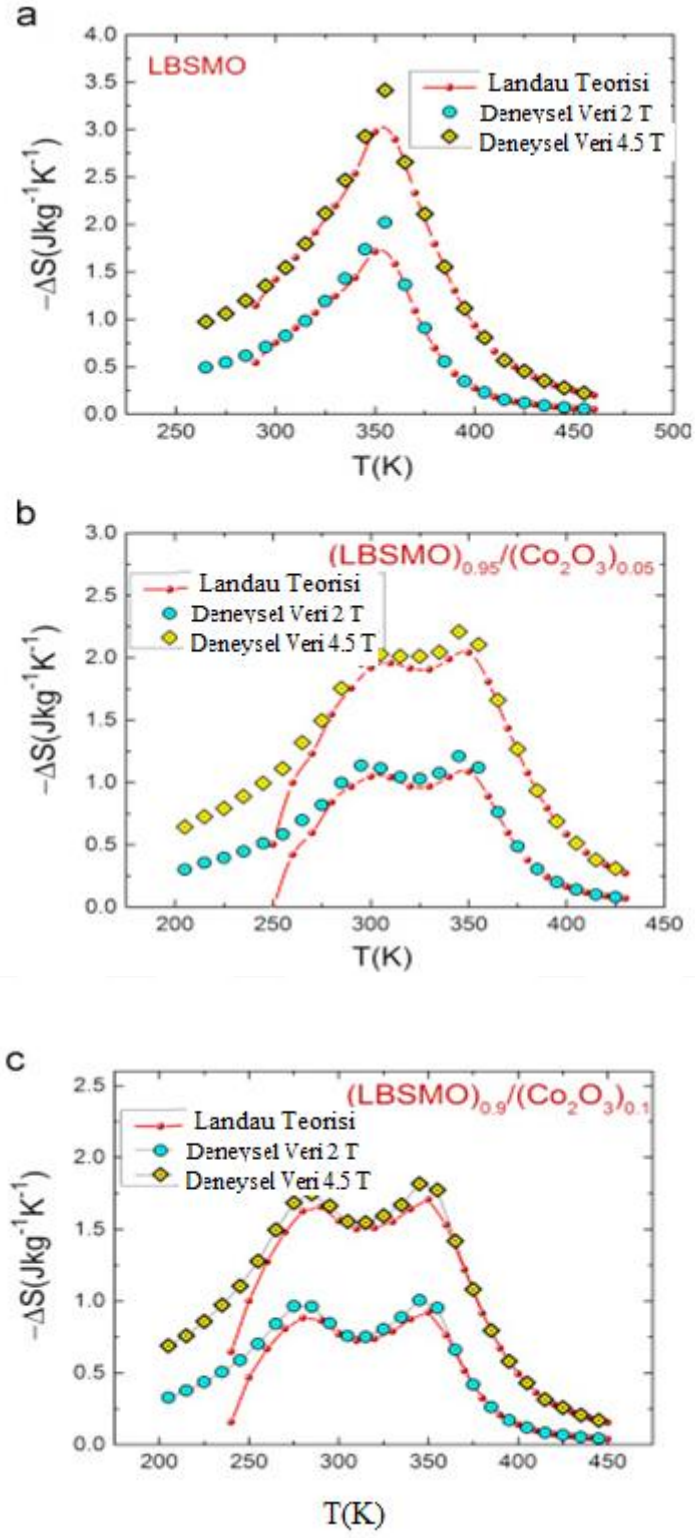


Şekil 3.17 : İki ana bileşiğin yanı sıra kompozit için manyetik entropi değişiminin 5 T nin altındaki sıcaklığa göre grafiği[30]

Çizelge 3.2 2 T ve 5 T değerlerinde manyetik alanın uygulanması ile RCP ve entropi değişim değerlerinin Gd elementi ile kıyaslanması[30]

	$\text{Pr}_{0.55}\text{Sr}_{0.35}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$		$\text{Pr}_{0.5}\text{Na}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$		Kompozit		Gd	
	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T	2 T	5 T
$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	2.20	4.25	1.60	3.18	1.40	2.90	4.2	10.2
$\Delta T_{\text{FWHM}}(\text{K})$	39.1	56.8	56.2	83.7	79.3	95.3	39.1	40.2
RCP(J/kg)	86.0	241.2	89.9	266.2	90.4	276.4	250	410

Manyetik soğutma kapasitesinin artırılmasını içeren bir başka çalışmada ise manyetik malzeme olarak $(\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3)_{1-x} / (\text{Co}_2\text{O}_3)_x$ kompozit numunesi kullanılmıştır [33]. Bu kompozit malzeme katı hal reaksiyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Tek fazlı elde edilen LBSMO perovskit yapısının toz haline $x=0.0$, 0.05 ve 0.1 oranlarında Co_2O_3 eklenerek karıştırılmış ve peletlenmiştir. Peletlenen kompozit numuneler fırından son bir sinterlemeye tabi tutulmuştur. LBSMO numunesinin X-Ray ölçümleri sonucunda R-3c uzay grubunda, kristal yapısının ise rhombohedral perovskit yapısında olduğu görülmüştür. MCE'nin değerlendirmesinde kullanılan ΔS_M ana numune ve kompozit için şekil 3.18'de 2 T ve 4.5T'lık manyetik alanlarda teorik ve deneysel ölçümleri verilmektedir [33].



Şekil 3.18 : H=2 T ve 4.5 T manyetik alanda LBSMO numunesi ve $(\text{LBSMO})_{1-x}/(\text{Co}_2\text{O}_3)_x$ kompozit numuneler için ΔS_M değerinin deneysel ve teorik ölçümleri[33]

Kompozit numuneler LBSMO ile karşılaştırıldığında ΔS_M 'nin azaldığı görülmüştür. Fakat sıcaklık aralığının genişlemesiyle RCP değerinin kompozit malzemeler için daha iyi değerlerde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.3: H=1 T, 2 T, 3 T ve 4.5 T da LBSMO, (LBSMO)_{0.95}/(Co₂O₃)_{0.05} ve (LBSMO)_{0.9}/(Co₂O₃)_{0.1} numunelerinin ΔS_{Max} , ΔT_{FWHM} ve RCP değerleri[33]

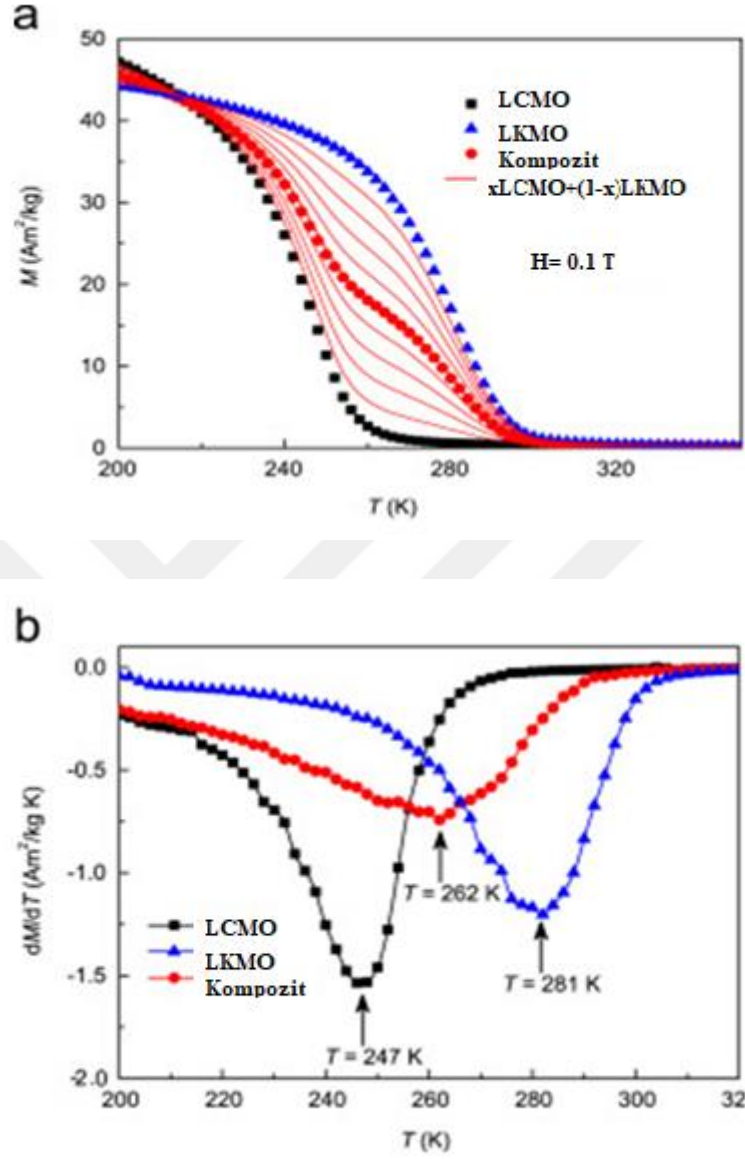
Malzeme	H(T)	ΔS_{Max} (J/kgK)	ΔT_{FWHM} (K)	RCP (J/kg)
LBSMO	1	1.03	48.04	65.98
(LBSMO) _{0.95} /(Co ₂ O ₃) _{0.05}	1	0.78	108.89	113.25
(LBSMO) _{0.9} /(Co ₂ O ₃) _{0.1}	1	0.59	128.21	100.86
LBSMO	2	2.02	56.51	152.20
(LBSMO) _{0.95} /(Co ₂ O ₃) _{0.05}	2	1.21	113.91	183.77
(LBSMO) _{0.9} /(Co ₂ O ₃) _{0.1}	2	1.01	136.83	184.26
LBSMO	3	2.56	64.12	218.87
(LBSMO) _{0.95} /(Co ₂ O ₃) _{0.05}	3	1.59	120.42	255.29
(LBSMO) _{0.9} /(Co ₂ O ₃) _{0.1}	3	1.32	145.31	255.75
LBSMO	4.5	3.42	70.78	322.76
(LBSMO) _{0.95} /(Co ₂ O ₃) _{0.05}	4.5	2.21	125.53	369.89
(LBSMO) _{0.9} /(Co ₂ O ₃) _{0.1}	4.5	1.82	151.60	367.88

Şimdiye kadar kompozit perovskite malzemelerinin katı hal yöntemiyle hazırlanan çalışmalarını inceledik. Wang ve arkadaşları[34] ise sol-jel yöntemiyle hazırlanan La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃/La_{0.8}K_{0.2}MnO₃ nanokristal kompozitin soğutma kapasitesinin ve manyetokalorik etkisinin artırılması üzerinde çalışmıştır. Kompozit numunenin kütle karışım oranı her iki ana bileşikten de aynı miktarda olacak şekilde 1:1 olarak ayarlanmıştır. XRD sonuçları LCMO ve LKMO bileşiklerinin her ikisinin de kristal yapılarının rhombohedral perovskite yapılarında ve boşluk grubunun R3c olduğunu göstermiştir [34].

LCMO, LKMO ve kompozitin manyetizasyonu 0.1 T'lık alanda ölçülmüştür. Şekil 3.19'da gösterildiği gibi Curie sıcaklıkları sırasıyla LCMO ve LKMO için 247 K ve 281 K olarak bulunmuştur. Artan sıcaklıkla LCMO ve LKMO manganitlerinin farklı sıcaklıklarda ferromanyetikden paramanyetik faza, manyetik geçişlere maruz kaldığı görülmektedir. Kompozitler için manyetizasyon 0.1'lik adımda 0.1-0.9 aralığında aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [34].

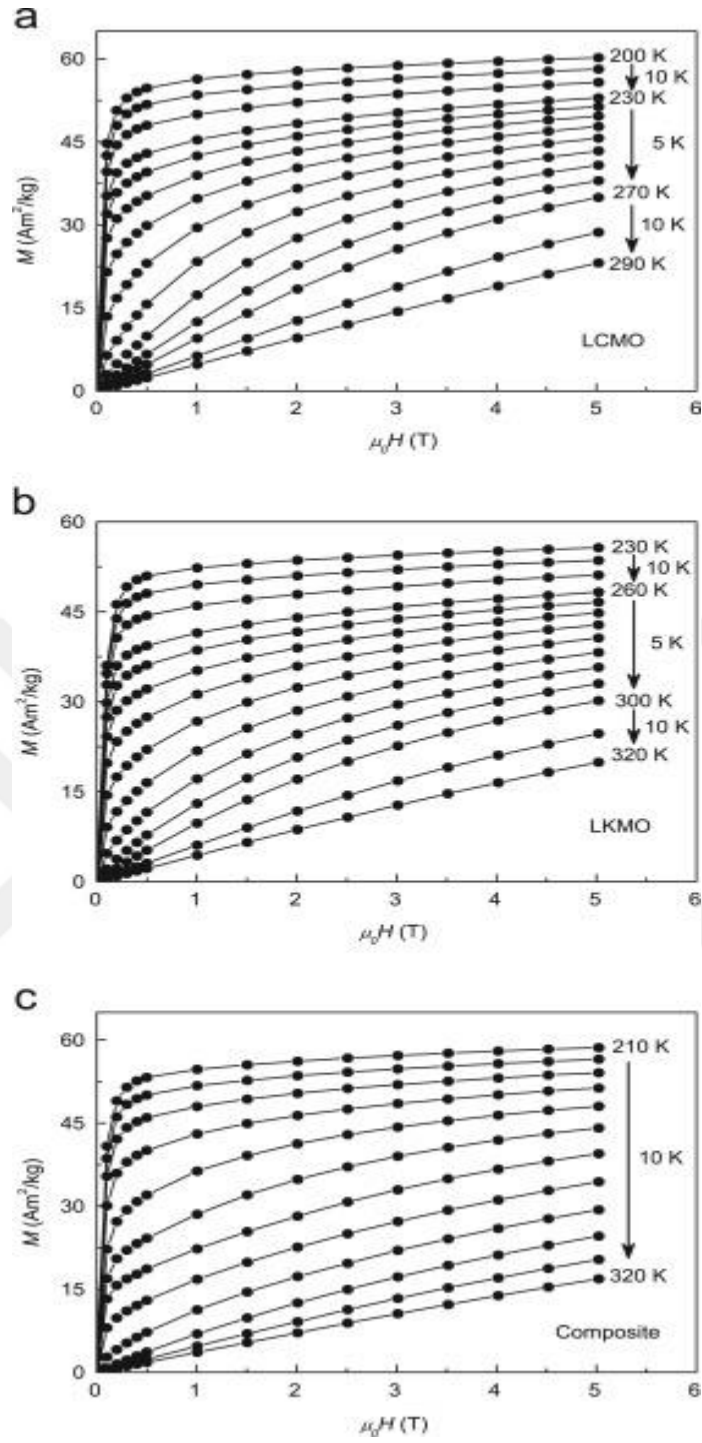
$$M(T,X)=XM_{\text{LCMO}}(T)+(1-X)M_{\text{LKMO}}(T) \quad (3.6)$$

Bununla birlikte $X=0.5$ için eğri de iki orijinal geçiş gözlenmiştir.



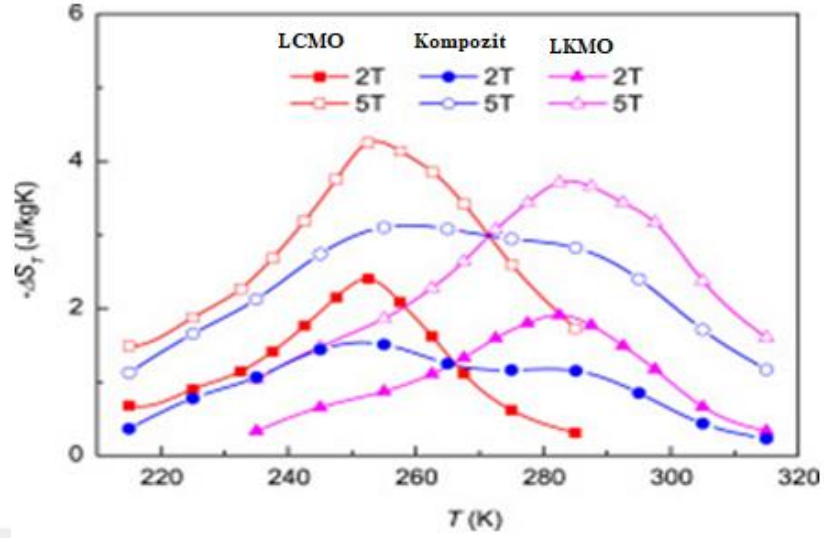
Şekil 3.19: a) 0.1 T’lık manyetik alanda LCMO, LKMO ve kompozitler için artan sıcaklıkta manyetizasyon ölçümleri **b)** dM/dT türev fonksiyonu ile T_C sıcaklıklarının bulunması[34]

Manyetik alanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon eğrileri şekil 3.20’de gösterildiği gibi LCMO, LKMO ve kompozit için Curie sıcaklığı civarında artan alan üzerinde ölçülmüştür. İncelenen numunelerin manyetizasyon izotermi bir ferromanyetik için tipik özellik sergiler, yani numune düşük sıcaklıklarda düşük manyetik alanın varlığında numune doymuş duruma mıknatıslanır.



Şekil 3.20: Manyetik alanın fonksiyonu olarak izotermal manyetizasyon **a)** LCMO için **b)** LKMO için ve **c)** kompozit için[34]

İzotermal mıknatıslanma verilerine dayanarak, izotermal entropi değişimi ΔS_M hesaplanır. Şekil 3.21’de ΔS_M ölçümleri 2 T ve 5 T’lık manyetik alanda LCMO, LKMO ve kompozit numune için bulunmuştur [34].



Şekil 3.21: 2 T ve 5 T’lık manyetik alanda izotermal entropi değişimi[34]

İki bileşen arasında hiçbir etkileşim gerçekleşmediğinden, ΔS_M kompozit aşağıdaki kurala uymalıdır:

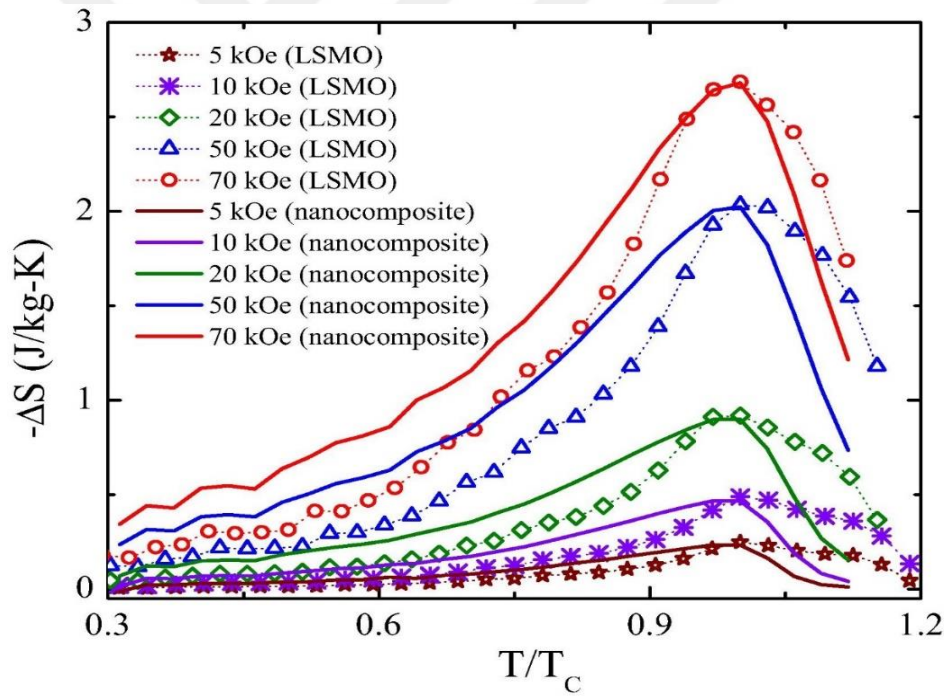
$$\Delta S_M(T, H, X) = X \Delta S_{M,LCMO}(T, H) + (1-X) \Delta S_{M,LKMO}(T, H) \quad (3.7)$$

Burada $\Delta S_{M,LCMO}$ LCMO bileşiğinin, $\Delta S_{M,LKMO}$ ise LKMO bileşiğinin izotermal entropi değişimleridir. Bu durumda $X=0.5$ için ΔS_M kompozit için $\Delta S_{M,LCMO}$ ve $\Delta S_{M,LKMO}$ ’nun ortalama değerini alır [34].

Çizelge 3.4 : $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$, $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$ manyetikleri ve kompozit için ΔS_M , T_C ve RCP değerleri[34]

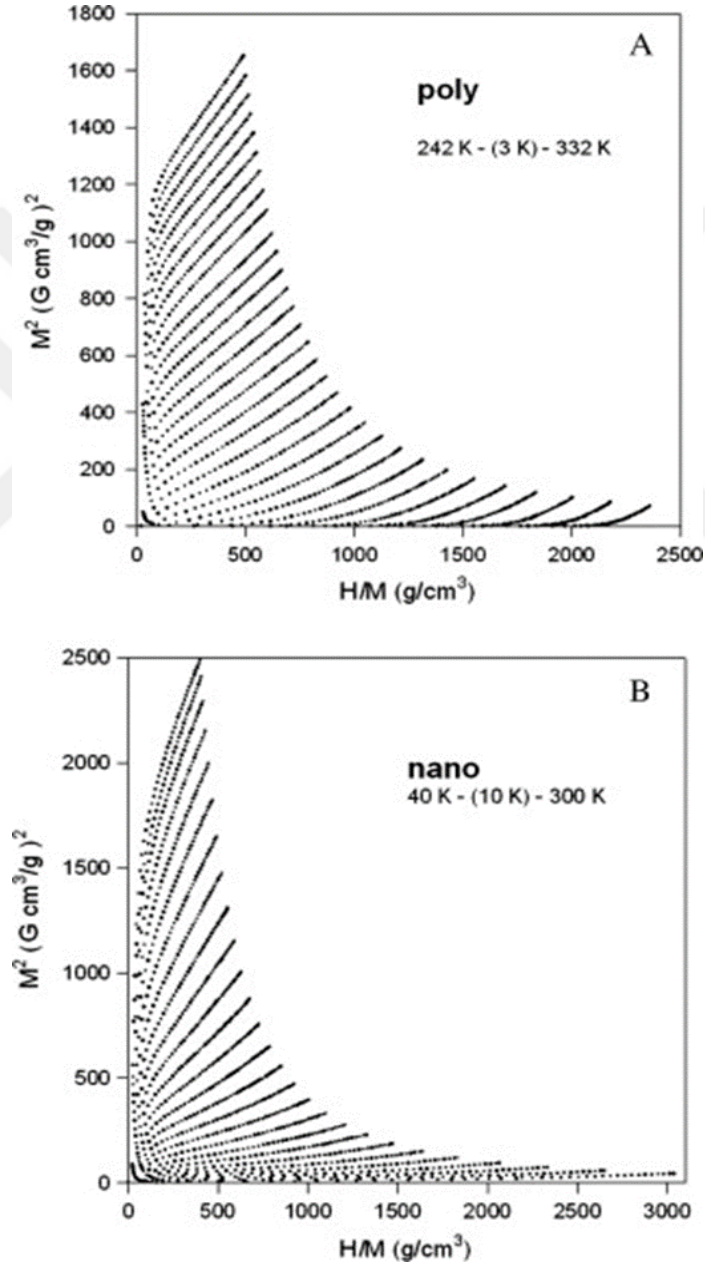
Bileşik	H(T)	$T_C(K)$	$-\Delta S_M(J/kgK)$	RCP(J/kg)
$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	2	247	2.40	60
$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	5	247	4.25	164
$La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$	2	281	1.91	63
$La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$	5	281	3.71	160
$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$	2	-	1.51	84
$La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$	5	-	3.10	217

Manyetik soğutma teknolojisi için MCE çalışması en aktif çalışmalardan biridir. Bu amaçla oda sıcaklığına yakın en iyi MCE'yi gösteren malzemeler araştırılmaktadır. Bu malzemelerden biri olan $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanokompozit malzemesinde de MCE araştırılmıştır [35]. Sol-jel yöntemi ile $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanokompozit ve $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanopartikül sentezlenmiştir. Nanokompozit malzemedeki LSMO ve PCMO bileşiklerinin ağırlık oranları 2:1 olarak alınmıştır. MCE'nin araştırılmasında önemli parametre olan ΔS_M 50 kOe lik manyetik alanda incelenmiştir. Şekil 3.22'de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanopartikülü için manyetik entropi değişimi 2.03 J/kgK iken PCMO/LSMO nanokompozit için bu değer 2.02 J/kgK bulunmuştur. Manyetik soğutmanın değerlendirilmesinde kullanılan RCP değerleri ise ve $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanopartikülünde 204 J/kg iken PCMO/LSMO nanokompozitinde 234 J/kg dır. ΔS_M değerleri birbirine çok yakın iken RCP değerinin kompozit malzeme için daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise genişleyen sıcaklık aralığıdır [35].



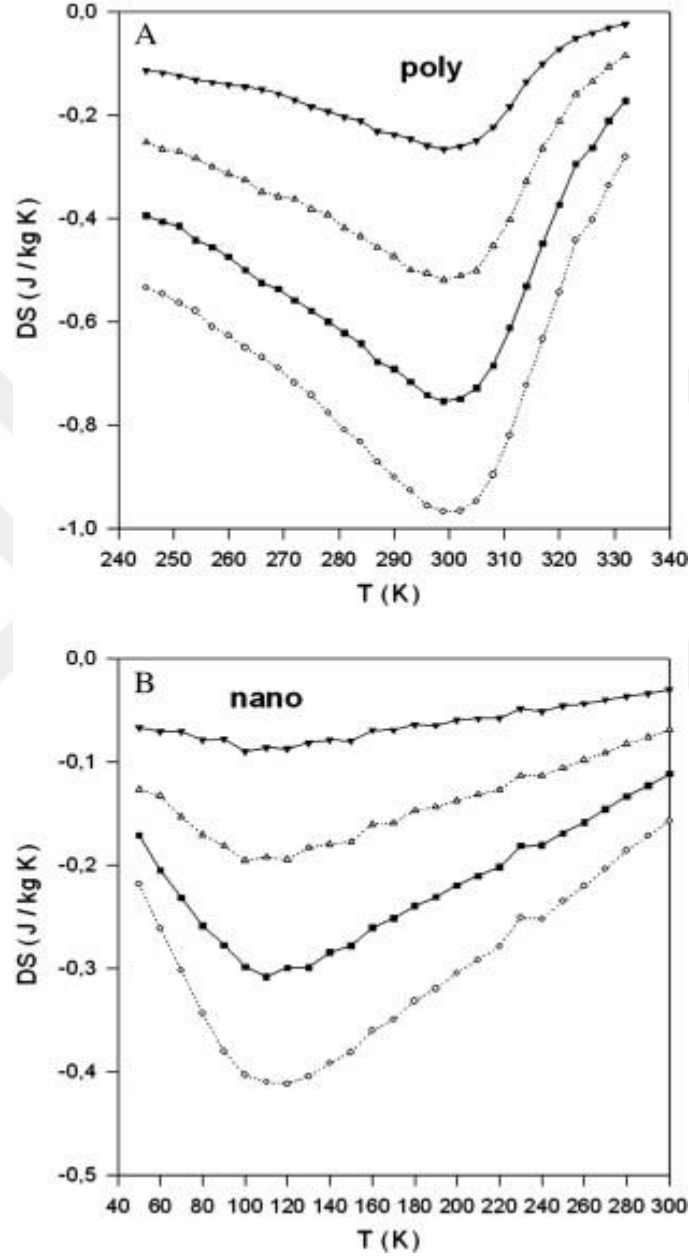
Şekil 3. 22 : Farklı manyetik alanda nanokompozit ve LSMO nanopartüllerinin manyetik entropi değerlerinin T/T_c göre gösterimi[35]

Kompozit manganit yapılarında polikristalin kompozit yapısı ile nanokristalin kompozit yapısının karşılaştırıldığı bir başka çalışmada $(1/3)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/(2/3)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganit kompoziti üzerinden MCE araştırılmıştır [36]. Ana bileşiklerin X-Işını Kırınımı ölçümleri $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortorombik, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin eşkenar dörtgen kristal yapılarını sergilediğini göstermiştir. Ayrıca şekil 3.23’de poli ve nanokristallerin arrott grafiklerindeki pozitif eğim iki kompozitinde ikinci mertebeden manyetik geçiş sergilediğini kanıtlar [36].



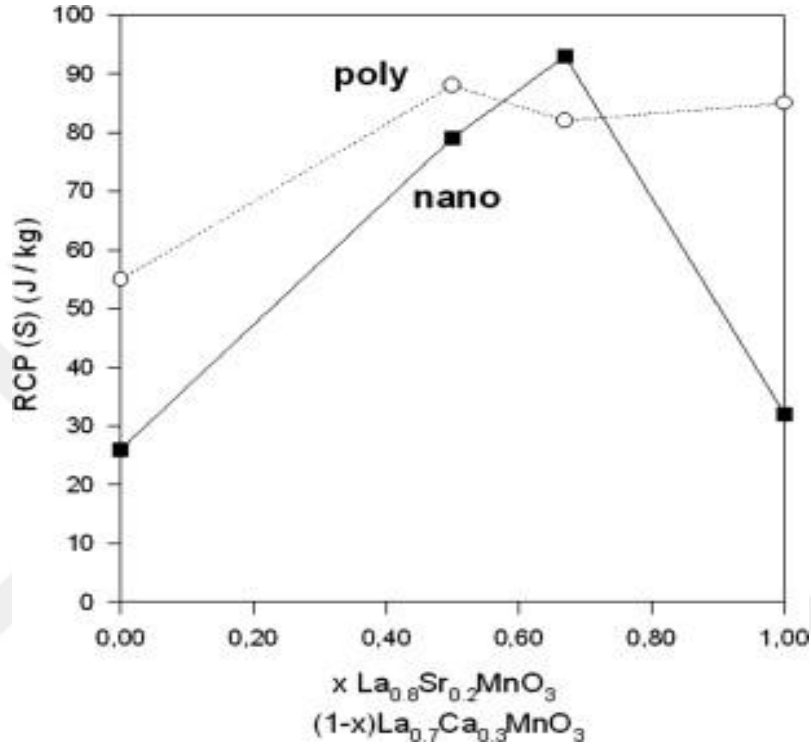
Şekil 3.23 : A) 242-332 K arasındaki sıcaklık için polikristalin B) 40-300 K arasındaki sıcaklık için nanokristalin Arrott grafikleri[36]

Şekil 3.24’de gösterildiği gibi, poli ve nano kompozitler için manyetik entropi değişimi farklı özellikler gösterir. Maksimum manyetik entropi değişimi ΔS_{Max} 2 T da polikristalin kompoziti için -1 J/kgK bulunurken, nanokristal için bu değer -0.4 J/kgK bulunmuştur.



Şekil 3.24 : 0.5, 1 ve 2 T da **A)** polikristal kompozitin **B)** nanokristal kompozitin manyetik entropi değişiminin ölçülmesi[36]

Polikristalin kompozitinin manyetik entropi değişiminin, polikristalin Ca ve Sr bazlı ana fazlara kıyasla kabaca iki kat daha küçük olduğu bulunmuştur. Aynı bileşime sahip nanokristalin kompozitinde ise manyetik entropi değişimi %8 oranında azalmıştır. Manyetokalorik etkinin geniş sıcaklık yayılımı nedeniyle, nanokristalin kompozitinin nispi soğutma gücü RCP'si, nanokristal Ca ve Sr bazlı ana fazlara kıyasla yaklaşık üç kat daha büyüktür [36].

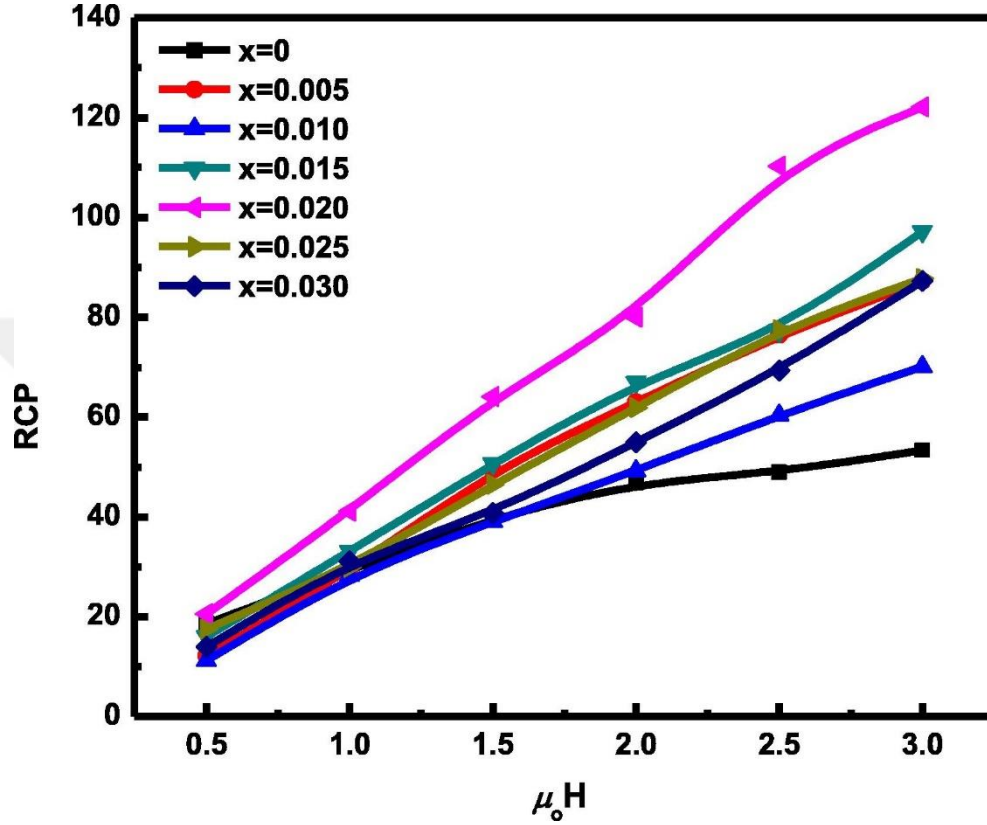


Şekil 3.25 : 2 T manyetik alanda polikristal ve nanokristal kompozit için bağıl soğutma gücü[36]

2 T'lık manyetik alanda bağıl soğutma gücünün bulunması için gerekli olan δT_{FWHM} , polikristal kompozit de 0.5 K ile 85 K iken nanokristalde 220 K ile 225 K aralığındadır. Bunun sonucunda şekil 3.25'de görüldüğü gibi polikristal kompozit için RCP 82 J/kg bulunurken nanokristal için 93 J/kg bulunmuştur[36]. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi nanokompozitlerin manyetokalorik parametreleri manyetik alan için daha hassasdır. Bu sonuç malzemelerin hazırlanma aşamasındaki tavlama sıcaklığı ve tanecik büyüklüğü ile ilişkilendirilmektedir.

Manyetokalorik malzemelerin potansiyelini açıklamak için kullanılan görelî soğutma gücü olan RCP değerini iyileştirmek için bir başka çalışmada $(Nd_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3)_{1-x}/(CrO_3)_x$ kompozit malzemeleri kullanılmıştır [37]. Burada $x=0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025$ ve 0.030 oranlarında alınmıştır. Bu bileşikler katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. X-

İşını Kırınım ölçümleri sonucunda tüm kompozitlerin ortorombik fazda olduğu görülmüştür. Kompozit numunelerin 3 T manyetik alanda T_C , ΔS_M ve RCP değerleri bulunmuştur. Manyetik entropi değerinin maksimum değeri $x=0.015$ oranında 2.37 J/kgK olarak bulunmuştur. Ayrıca şekil 3.26’da görelî soğutma gücünün en iyi değeri ise $x=0.020$ oranlı kompozitte 122.1 J/kg bulunmuştur [37].



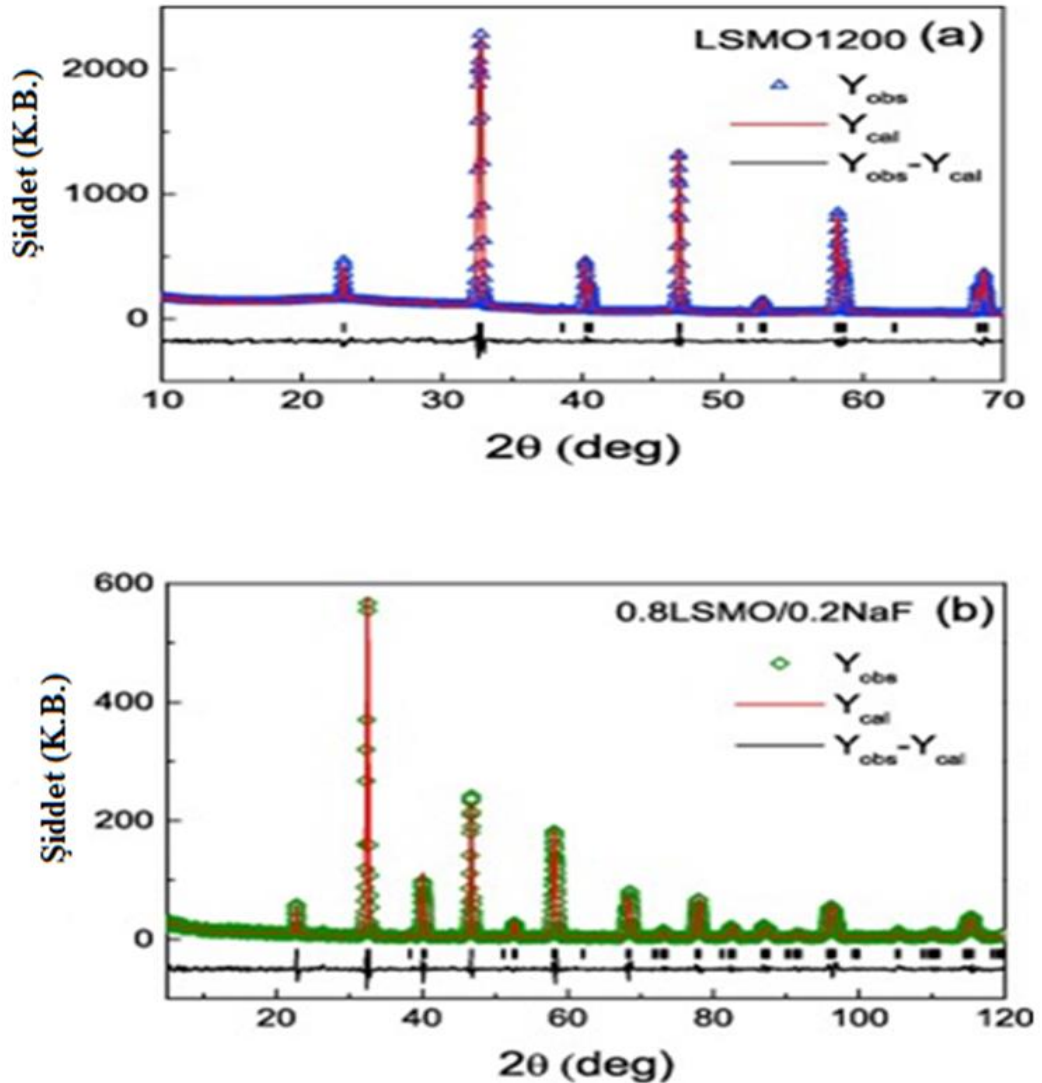
Şekil 3.26 : 3 T anyetik alanda $(\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_{1-x}/(\text{CrO}_3)_x$ kompozitlerinde RCP değerleri[37]

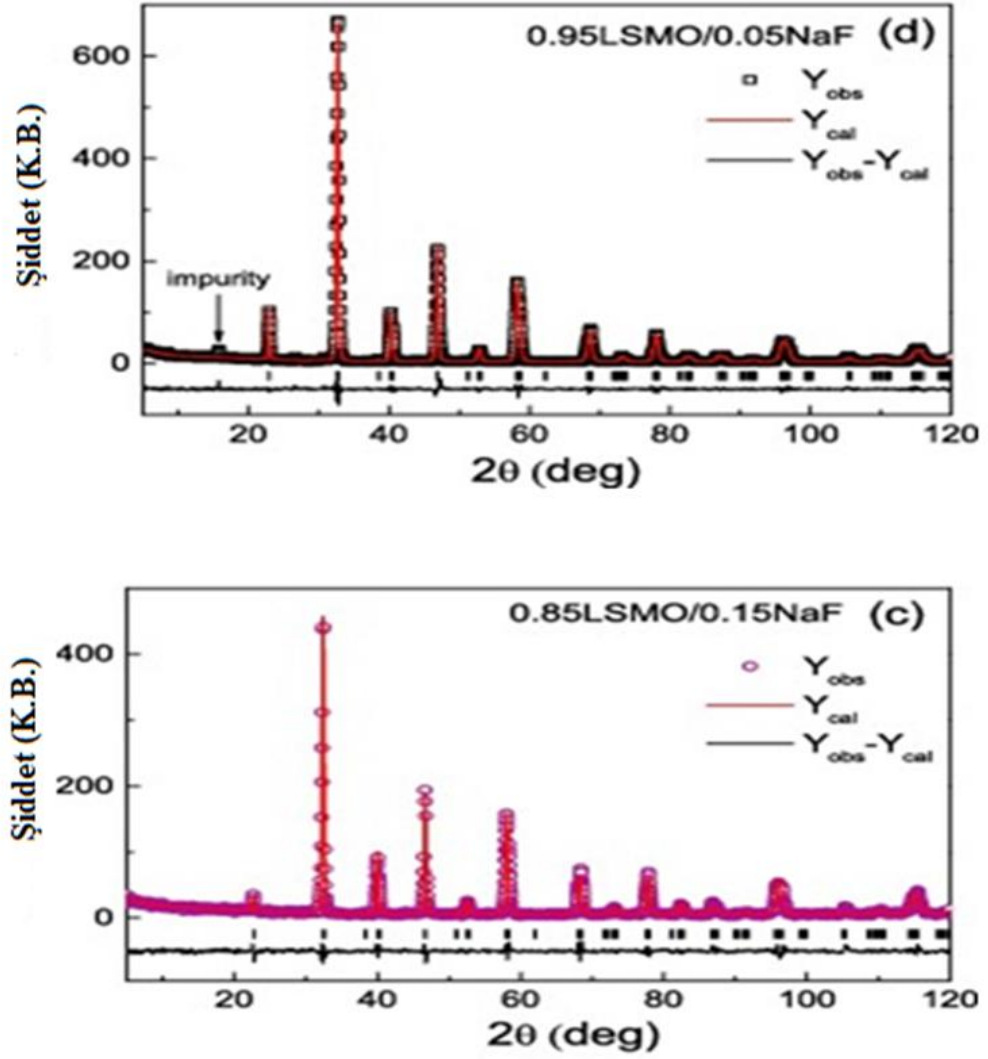
Çizelge 3.5 : Kompozitlerin 3 T manyetik alanda T_C , ΔS_M ve RCP değerleri verilmiştir[37]

Numune	$T_C(\text{K})$	$H(\text{T})$	$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	RCP(J/kg)
$(\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_{0.98}/(\text{CrO}_3)_{0.02}$	278	3	1.65	122.1
$(\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_{0.975}/(\text{CrO}_3)_{0.025}$	278	3	1.33	87.78
$(\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3)_{0.97}/(\text{CrO}_3)_{0.03}$	278	3	1.53	87.21
$\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	272	2	1.8	38

Kompozit malzemeler, orijinal bileşenlerden farklı olan ve kompozitin sentez yöntemine ve mikro yapısına bağlı olabilen yeni fiziksel özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir. Bu sebepten bir başka manyetokalorik çalışmada $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ kompozit numuneleri üzerinde çalışılmıştır [38]. $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ kompoziti $x=0.05, 0.15$ ve 0.2 oranlarında ilave edilmiş ve katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen kompozitler iki tip LSMO numunesiyle karşılaştırılmıştır. Birinci LSMO numunesi 1200°C de tavlânırken ikici LSMO numunesi 1100°C de tavlânarak katı hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada amaç LSMO numunelerinde ikincil faz NaF ilavesinin, soğutma veriminde kayıp olmadan sentez koşullarını basitleştirmek olmuştur [38].

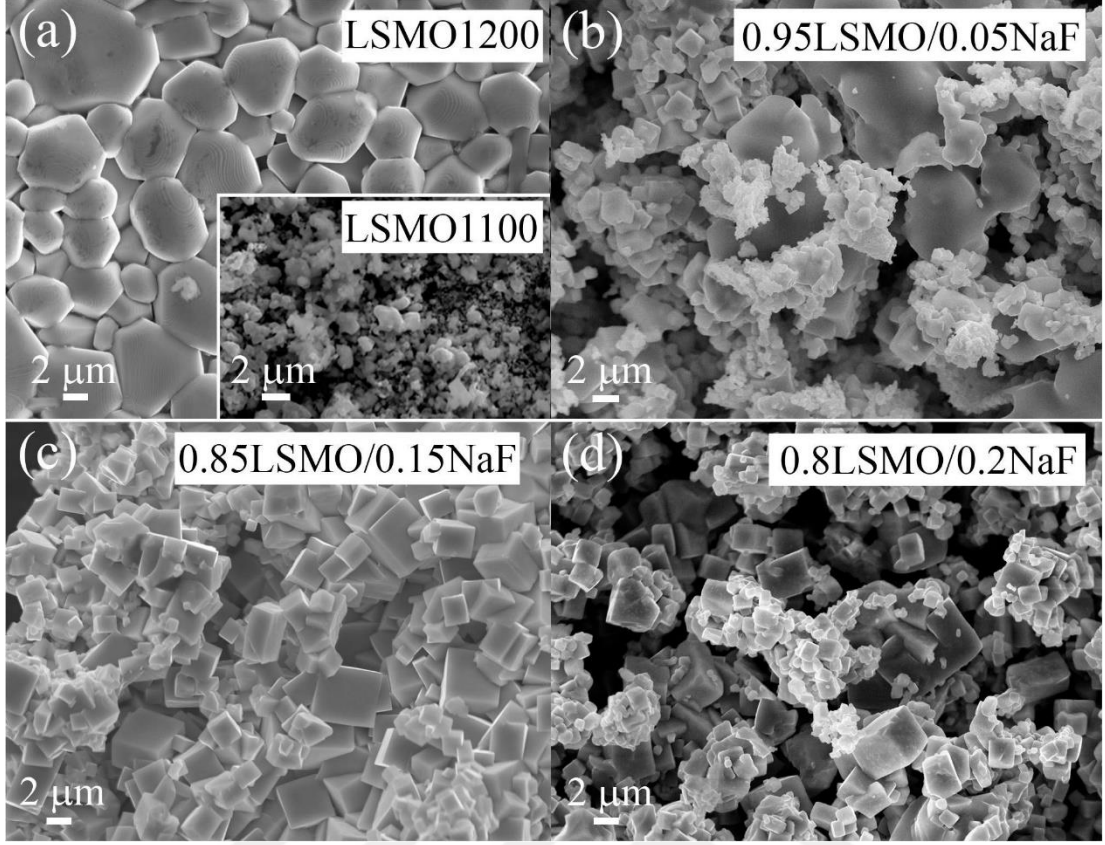
Saf LSMO ve $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ kompozit numunelerinin kristal yapısı ve kafes parametreleri X ışını kırınımı analizi ile belirlenmiştir (şekil 3.27). Numunelerin R3c uzay grubu ile tek fazlı rombohedral yapı sergilediği görülmüştür [38].





Şekil 3.27: $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ kompozit numunelerinin XRD desenleri **a)** $x=0$ için **b)** $x=0.2$ için **c)** $x=0.15$ ve **d)** $x=0.05$ için [38]

Şekil 3.28’de, LSMO1100 ve LSMO1200 örneklerinin SEM görüntüleri ile birlikte $(1-x)\text{LSMO} / x\text{NaF}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.2$) kompozit malzemelerin SEM mikrograflarını göstermektedir. Gösterildiği gibi, LSMO1100 numunesi granül bir yapıya sahip değildir, LSMO1200’ün yüksek sentez sıcaklığı granül yapıya sahip malzemelerin oluşumuna yol açmaktadır (Şekil3.28 a). NaF ilavesi ayrıca granüler yapıya sahip malzemelerin oluşumuna yol açar (Şekil 3.28 c ve d). LSMO1200’ün granülleri ise küresel bir şekilde kapalı bir polihedron şekline sahiptir. Düşük sodyum florür konsantrasyonu ($x = 0.05$) için, kompozit malzeme, küp şeklindeki granüllerin ve düzensiz fazın karışımıdır (Şekil 3.28 b).



Şekil 3.28 : (a) Farklı sıcaklıklarda LSMO numunelerinde sentezlenen SEM görüntüleri. (b) $x = 0.05$, (c) $x = 0.15$ ve (d) $x = 0.2$ için $(1 - x)$ LSMO / x NaF kompozitlerinin SEM görüntüleri[38]

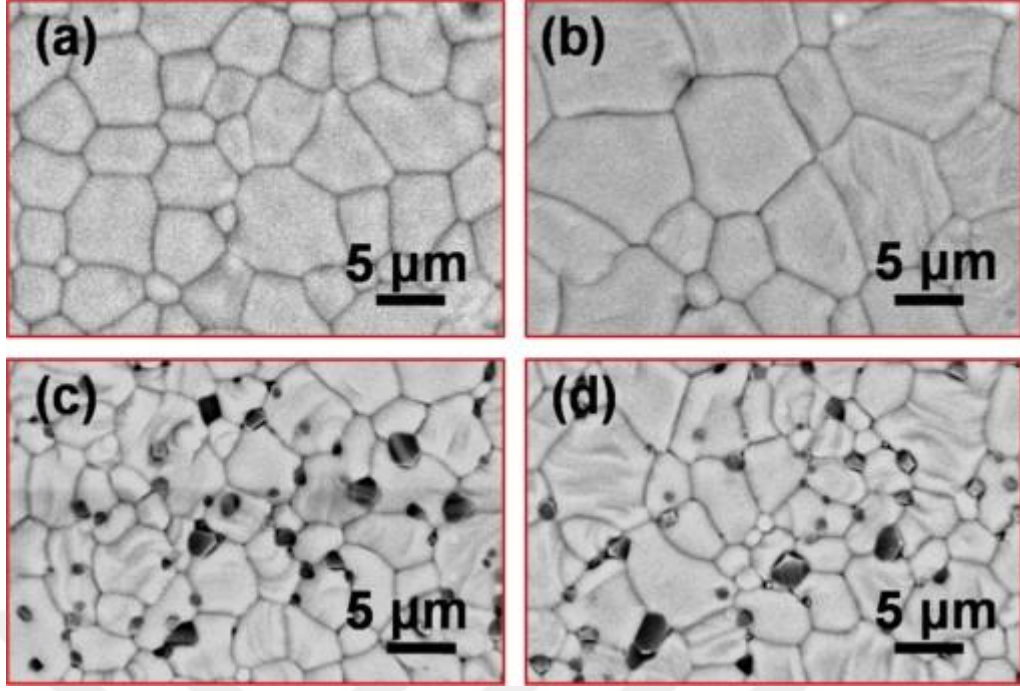
Manyetokalorik özellikteki sonuçlar, yüksek konsantrasyonlu ($x=0.15,0.2$) numunelerin daha düşük manyetik entropi değişimi sergilediğini göstermektedir. Her ne kadar $(1 - x)$ LSMO / x NaF ($x = 0.15, 0.2$) için manyetik entropi değişiminin değerleri LSMO1200 için daha küçük olsa da, kompozit numuneler daha geniş bir sıcaklık aralığında yayılır. Bu nedenle RCP değerleri biraz daha yüksek olur.

Çizelge 3. 6 : $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{NaF}$ ($x=0, 0.05, 0.15, 0.2$) numunelerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin özeti[38]

X	0 (LSMO1100)	0 (LSMO1200)	0.05	0.15	0.20
$T_C(K)$	368	358	365	354	353
$M(\text{emu/g})(T=50K'de)$	33	68	51	48	53
$\Delta S_{\max}(J/kgK) H=1T$	0.42	1.45	0.69	0.95	1.06
$\Delta S_{\max}(J/kgK) H=9T$	2.72	6.17	4.24	5.45	5.13
$RCP(J/kgK) H=1T$	24.5	29.16	33.6	31.2	34.5
$RCP(J/kgK) H=9T$	244	-	369	368	369

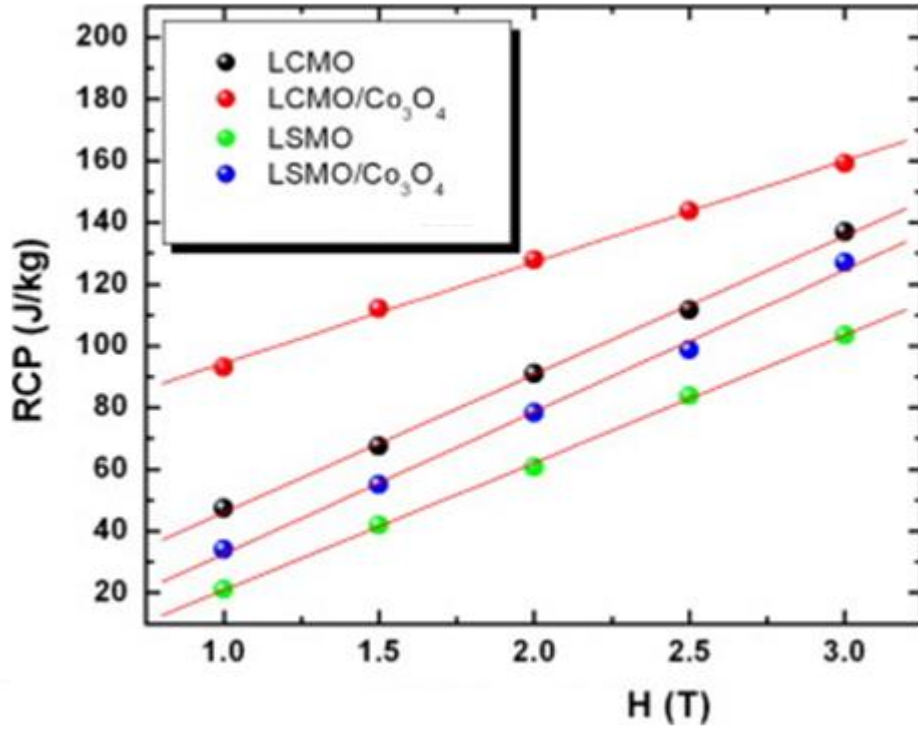
Manyetik soğutucu teknolojisi için incelenen RCP değerlerinin iyileştirilmesi araştırılmasında bir başka çalışmada perovskite numunelere ikincil faz için Co_3O_4 eklenmiştir [39]. Bu çalışmada $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ kompozit numunelerin manyetokalorik etkileri incelenmiştir. Ana bileşikler olan $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) katı hal reaksiyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Ardından LSMO ve LCMO tek fazlı perovskite yapısına 0.1 oranında Co_3O_4 eklenmiştir. Elde edilen $(\text{LCMO})_{0.9}/(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.1}$ ve $(\text{LSMO})_{0.9}/(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.1}$ numuneleri 8 saat 1000°C de sinterlenmiştir [39].

İkincil fazın varlığının kanıtı, iki farklı tipte kristalitleri açıkça gösteren SEM mikrograflarından doğrulanmıştır. Şekil 3.29 (a)'da gösterildiği gibi saf LCMO da berrak bir tane sınırı gözlenmiştir. Bununla birlikte LCMO tane sınırları Co_3O_4 ilavesiyle belirsiz hale gelir bu kompozitte ikinci bir fazın oluştuğunu göstermektedir [39].



Şekil 3.29 : a) LCMO b) LSMO c) LCMO/ Co₃O₄ ve d) LSMO/ Co₃O₄ örneklerinin taranan elektron mikografileri[39]

Sıcaklık bağımlı mıknatıslanma ölçümleri ve Arrott analizi, kompozit örneklerde faz geçişinin ikinci mertebeden olduğunu göstermektedir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerinde ikincil faz olarak Co_3O_4 ilavesi göreceli soğutma gücünü (RCP) arttırmıştır. Şekil 3.30’da görüldüğü gibi RCP değerleri, uygulanan manyetik alana neredeyse doğrusal bir bağımlılık sergiler. Diğer taraftan, kompozitlerin RCP değerleri LSMO/ Co_3O_4 için 128 J/kg iken LCMO/ Co_3O_4 için 160 J/kg bulunmuştur. LSMO/ Co_3O_4 ve LCMO/ Co_3O_4 kompozit örneklerinin elde edilen RCP değerleri, LSMO ve LCMO örneklerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur [39].

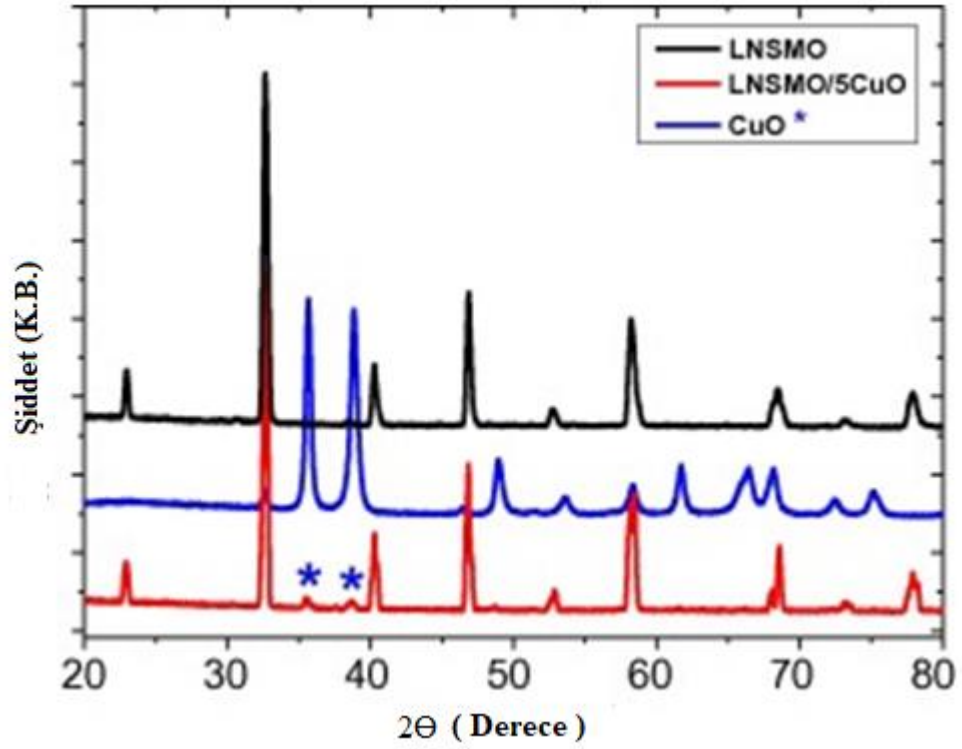


Şekil 3.30 : Nispi soğutma gücü değerleri LCMO, LSMO, LCMO/ Co₃O₄ ve LSMO/ Co₃O₄ örnekleri için uygulanan manyetik alanın (H) bir fonksiyonu olarak grafiği[39]

Şimdiye kadar incelediğimiz kompozit çalışmalarında genellikle manyetik ölçümleri sonucunda izotermal manyetik entropinin azaldığını buna karşılık görelî soğutma (RCP) de kullanılan δT_{FWHM} değerinin artmasıyla RCP değerinin de arttığını gördük.

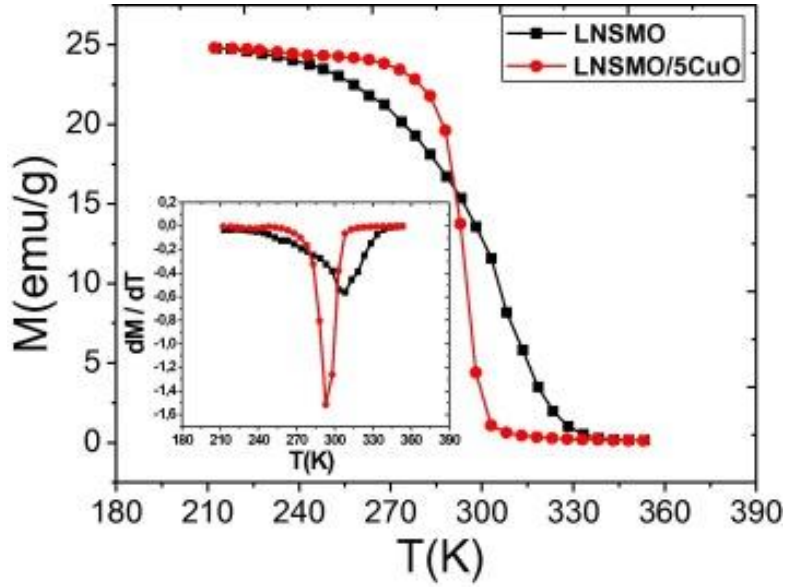
(La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃/5CuO kompozit malzemesinin kullanılmasıyla yapılan bir çalışmada [40] ise RCP değerinin düştüğünü görmekteyiz. (La_{0.45}Nd_{0.25})Sr_{0.3}MnO₃ (LNSMO) polikristal peletleri ve LNSMO/5CuO kompoziti geleneksel katı hal reaksiyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen numunelerin kristal yapısı X ışını kırınımı ile analiz edilmiştir. XRD desenleri LNSMO numunesinin R3-C uzay grubu ile rhombohedral perovskite yapısında iyi kristalize olduğunu ortaya koymaktadır [40].

Şekil 3.31 de görüldüğü gibi CuO'nun (%5 ağırlık oranı) eklenmesi, LNSMO malzemesinin hücre parametreleri üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir. LSNMO ve LNSMO/5CuO örneklerinin tepe noktaları herhangi bir kayma olmaksızın süperpozisyonlardır [40].



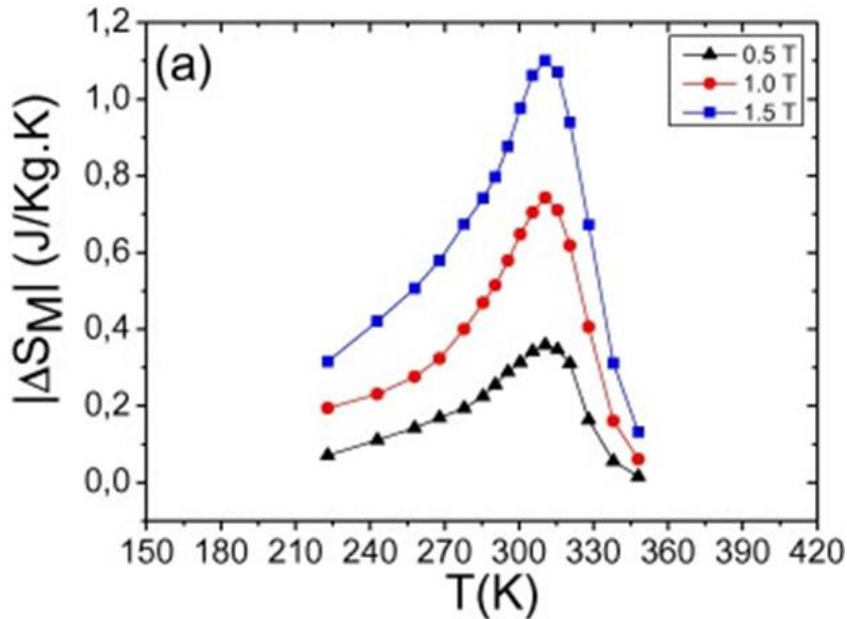
Şekil 3.31: LNSMO, LNSMO/5CuO ve CuO örnekleri için X ışını kırınım modelleri, CuO sekonder fazın zirveleri mavi bir yıldızla şematize edilmiştir[40]

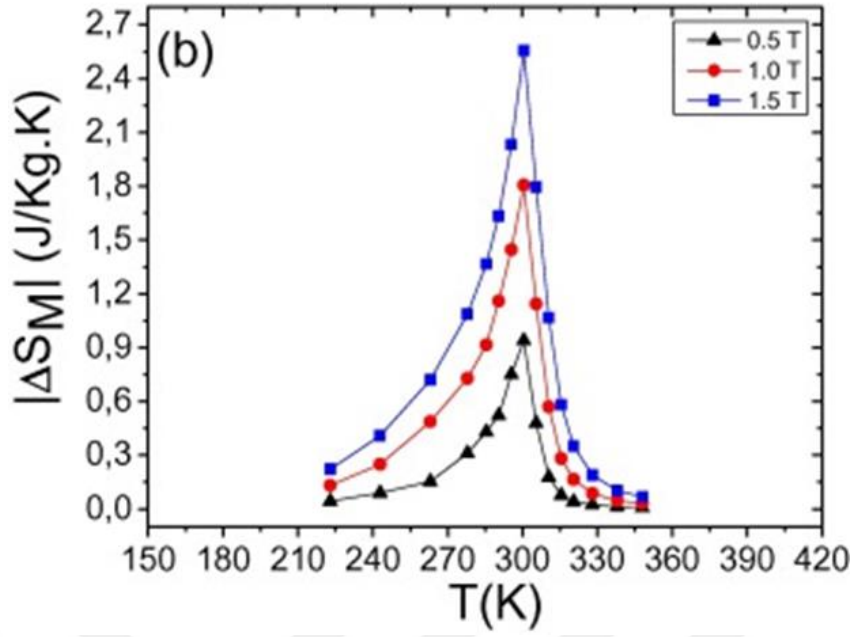
LNSMO numunesi ve LNSMO/5CuO kompozit numunesinin 500 Oe altındaki termomanyetik eğrileri ile curie sıcaklıkları (T_C) hesaplanmıştır. Şekil 3.32 de LNSMO bileşiğinin T_C sıcaklığı 308 K iken LNSMO/5CuO kompozit bileşiğinin faz geçiş sıcaklığı 293 K bulunmuştur. T_C sıcaklığının bulunması için kullanılan manyetisasyonun sıcaklığa göre grafiğinden kompozit bileşiğin grafiğinde eğrinin daha keskin olmasına karşılık LNSMO bileşiğinin daha geniş bir eğim gösterdiğini görmekteyiz (şekil3.32). Bunun sebebi, tanecik büyüklüğüdür. Kompozit taneciklerinin büyüklüğü, daha düzenli bir ferromanyetik fazı düzenleyebilir ve manyetik olarak düzensiz yüzey sınırının katkısının azaltılmasından dolayı manyetik geçişi daha da genişlemektedir [40].



Şekil 3.32 : 500 Oe manyetik alanı altında LNSMO ve LNSMO/5CuO için termomanyetik eğriler. İçindeki grafik: dM/dT ye karşılık gelen T eğrileri[40]

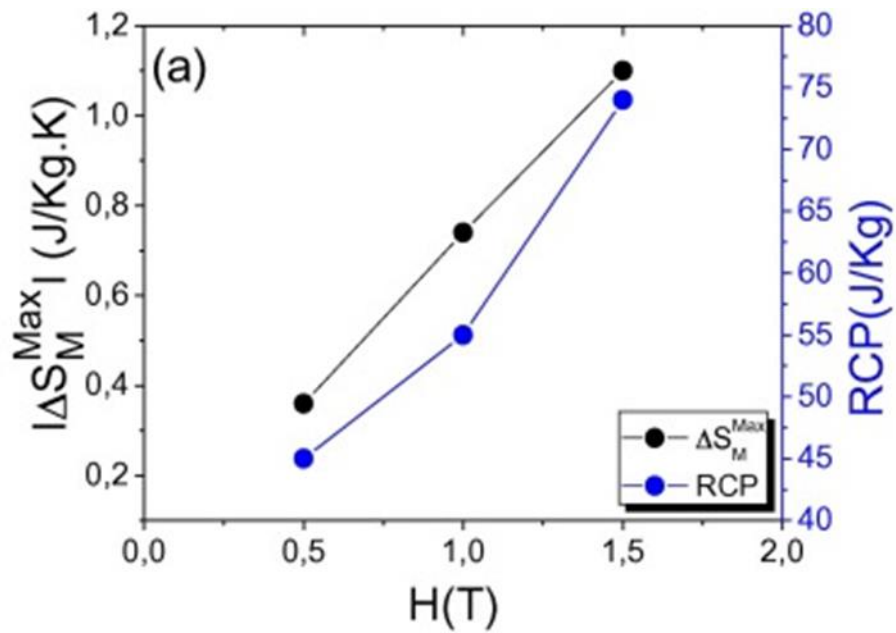
Şekil 3.33, farklı manyetik alanlar (0, 0.5 ve 1.5 T) altındaki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hem LNSMO (a) hem de LNSMO / 5CuO (b) numuneleri için manyetik entropinin varyasyonunu göstermektedir. Gösterildiği gibi, manyetik entropi değişimi ΔS_M uygulanan manyetik alan arttıkça doğrusal olarak artar. Mıknatıslanma eğrilerine dayanarak hesaplanan manyetik entropi ise 1.5T manyetik alanda maksimum; LNSMO/5CuO kompoziti için 2.55 J/kgK iken LNSMO polikristali için 1.1 J/kgK bulunmuştur. Aslında, bazı manganitler de entropi değişimini, tane hacmi/yüzey oranı ile doğrudan ölçeklendirilmiştir. Burada incelenen kompozitlerde manyetik entropi değimi büyük tanecik boyutları için daha dardır [40].

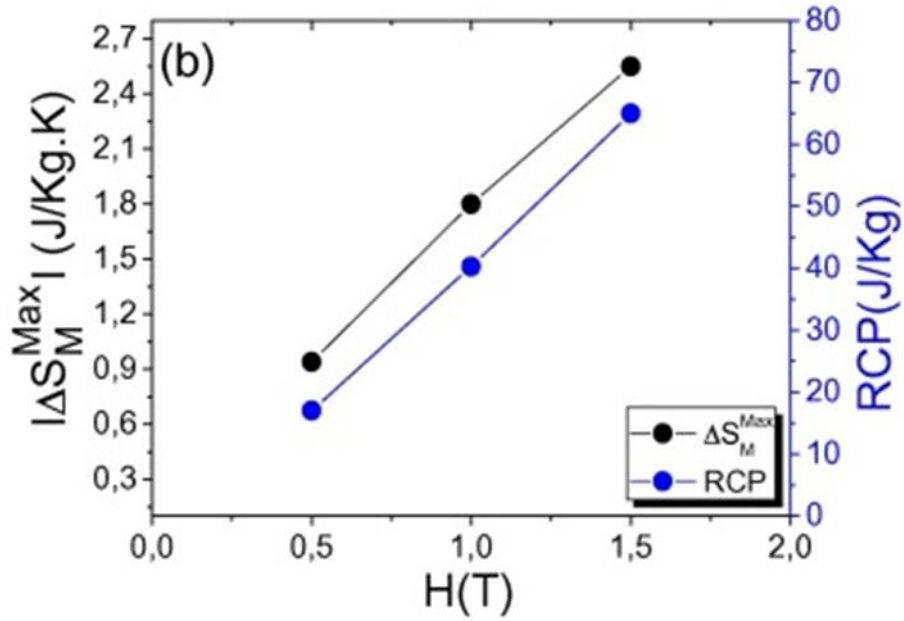




Şekil 3.33 : Manyetik entropi değişimi ($\Delta H=0.5-1.5$ T) **a)** LNSMO için **b)** LNSMO/5CuO kompoziti için[40]

Şekil 3.33 de görüldüğü gibi kompozit numunede izotermal manyetik entropi değişimi daha fazladır. Bu değerlerden faydalanarak bulunan göreceli soğutma gücü (RCP) de 1.5 T manyetik alanda hesaplanmış (şekil 3.34) ve LNSMO için 74 J/kg olup LNSMO/5CuO kompozit numunesi için azalmış ve 65 J/kg olmuştur [40].





Şekil 3.34 : Maksimum entropi değişimi ΔS_M ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak görelî soğutma gücü RCP a) LNSMO ve b) LNSMO/5CuO numuneleri için[40]

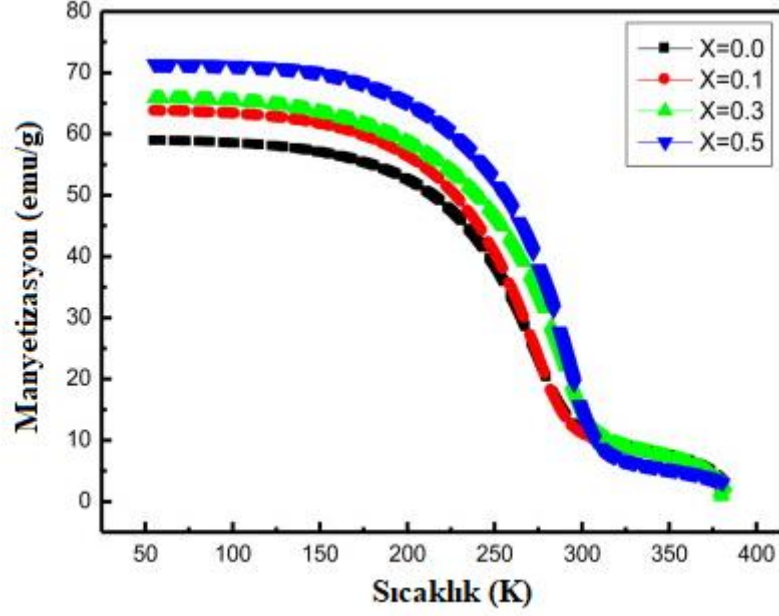
Bir başka kompozit çalışmasında Zn'nin manyetokalorik etki üzerindeki etkisi incelenmiştir [41]. Bunun için kompozit malzeme olarak (0.95) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (0.05) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ kompozit numunesi $x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5 oranlarındaki bileşikler kullanılmıştır. Öncelikle $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) numunesi La_2O_3 , SrO ve Mn_2O_3 tozları kullanılarak katı hal reaksiyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Tek fazlı perovskite yapı LSMO toz olarak, ikinci faz elde edilmesi için $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) 10 saat 1050°C de sinterlenerek kompozit bileşiği elde edilmiştir [41].

Ayrıca 0.1 T uygulanan manyetik alanda manyetizasyonun sıcaklığa bağıllığı da ölçülmüştür. Ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş olan T_C de (0.95) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (0.05) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ kompozitinin $x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5 oranlarındaki bileşikleri için bulunmuştur [41].

Çizelge 3. 7: (0.95) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (0.05) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) kompozitleri için curie sıcaklığı (T_C).

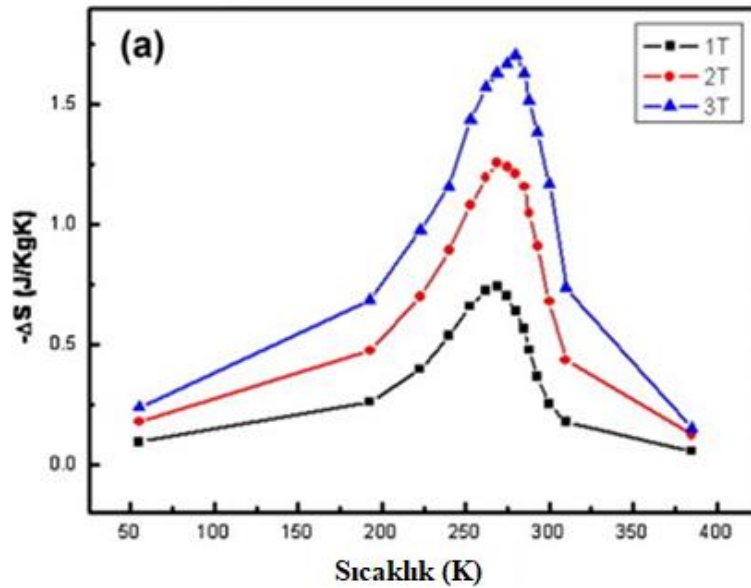
(0.95) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (0.05) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	X=0.0	X=0.1	X=0.3	X=0.5
$T_C(\text{K})$	271	271	282	298

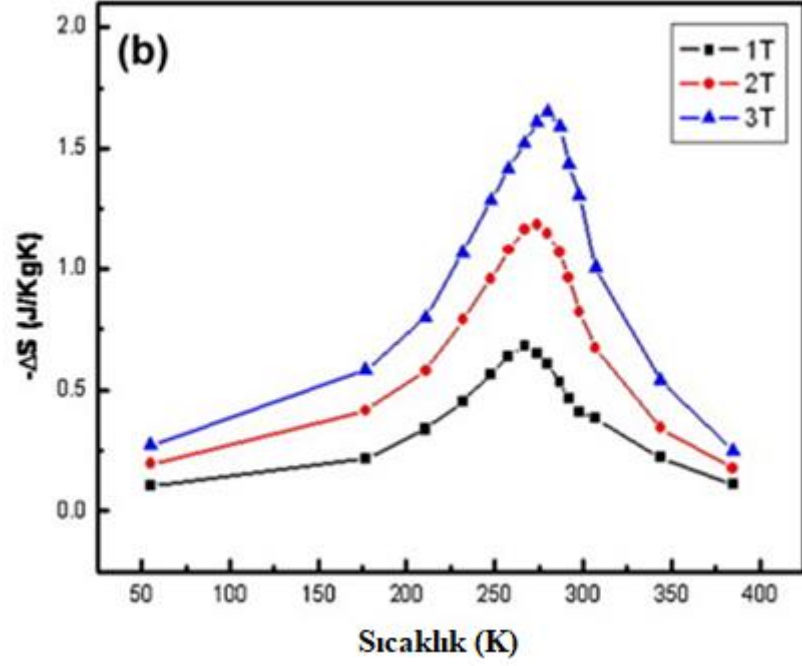
Öte yandan, şekil 3.35 de kompozit numunelerin manyetizasyon büyüklüğü Zn konsantrasyonu ile düşük sıcaklıklarda artmıştır. Bu durum ikincil fazın ferromanyetik doğasına atfedilmiştir.



Şekil 3.35: (0.95) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ / (0.05) $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.1, 0.3$ ve 0.5) kompozitlerinin manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı[41]

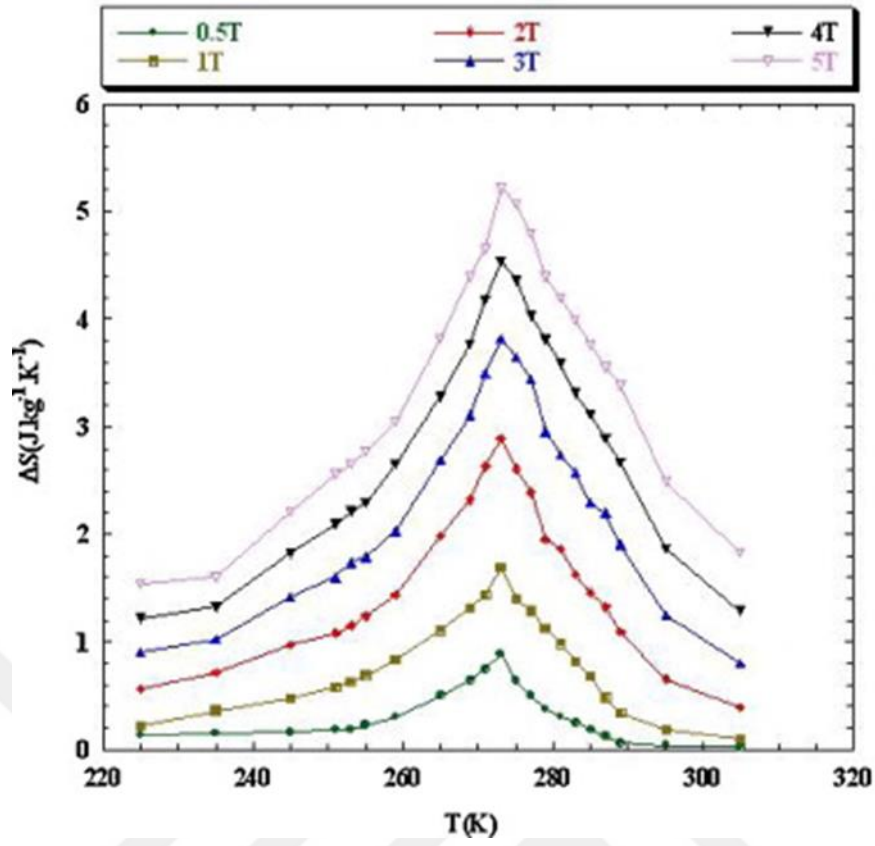
Zn konsantrasyonunun manyetokalaorik etkisini görmek için kompozit bileşiklerin manyetik entropi değişimi (ΔS_M) de şekil 3.36 da hesaplanmıştır. 1 T'lık manyetik alanda (0.95) LSMO/ (0.05)NiFe₂O₄ kompoziti için manyetik entropi 0.75 J/kgK iken (0.95) LSMO/ (0.05)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ için ise 0.95 J/kgK olarak bulunmuştur[41].



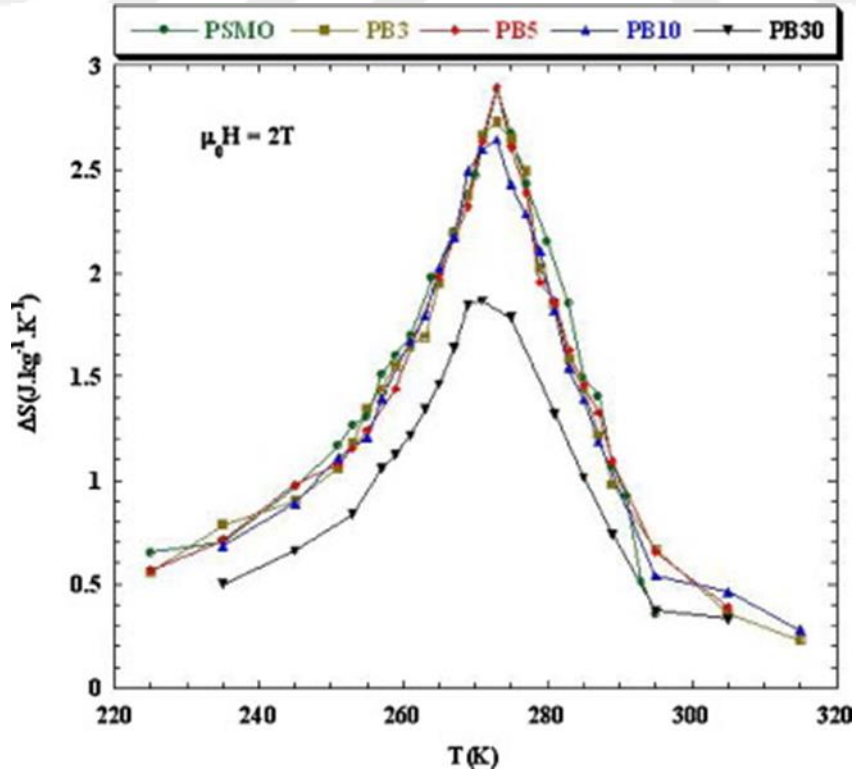


Şekil 3.36 : a) (0.95) LSMO/ (0.05)NiFe₂O₄ b) (0.95) LSMO/ (0.05)Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ kompozitleri için manyetik entropinin sıcaklığa bağımlılığı[41]

Perovskiteye dayalı kompozit yapıların manyetokaoirik etkisinin incelendiği çalışmalardan birinde Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/BaTiO₃ kompozit bileşiği kullanılmıştır [42]. Bu kompozitlerin genel formülü (1-x) Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/ xBaTiO₃ olarak alınırken x'in molar oranları x=0.0, 0.03,0.05, 0.10 ve 0.30 olarak alınmıştır. Numuneler üç adımda hazırlanmıştır. İlk olarak PSMO bileşiğinden başlanmıştır. Pr_{0.6}O₁₁, SrCO₃ ve MnO₂ bileşiklerinden stokiometrik oranlarda karıştırılarak katı hal yöntemiyle hazırlanmıştır. İkinci olarak BTO bileşiği için BaCO₃ ve TiO₂ kullanılarak aynı yöntemle hazırlanmıştır. Son olarak da kompozit bileşik için PSMO ve BTO perovskitelerinin toz hali x= 0.0, 0.03,0.05, 0.10 ve 0.30 oranlarında karıştırılmış ve 24 saat boyunca 900°C de sintelenmiştir. X ışını kırınımı analizinde PSMO için ortorombik Pbnm grubu ile tek fazlı olduğu, BTO için dörtgen P4nm uzay grubunun olduğunu göstermektedir. 0.05 T uygulanan bir manyetik alanda ölçülen manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığını gösteren grafik yardımıyla PSMO ana bileşiği için faz geçiş sıcaklığı (T_c) 273 K olarak bulunmuştur. Manyetik entropi değişimi ΔS_M çeşitli manyetik alanlarda 0.95PSMO/0.05BTO kompoziti için şekil 3.37 de ve 2 T manyetik alanda tüm numunelerin şekil 3.38 de bulunmuştur [42].

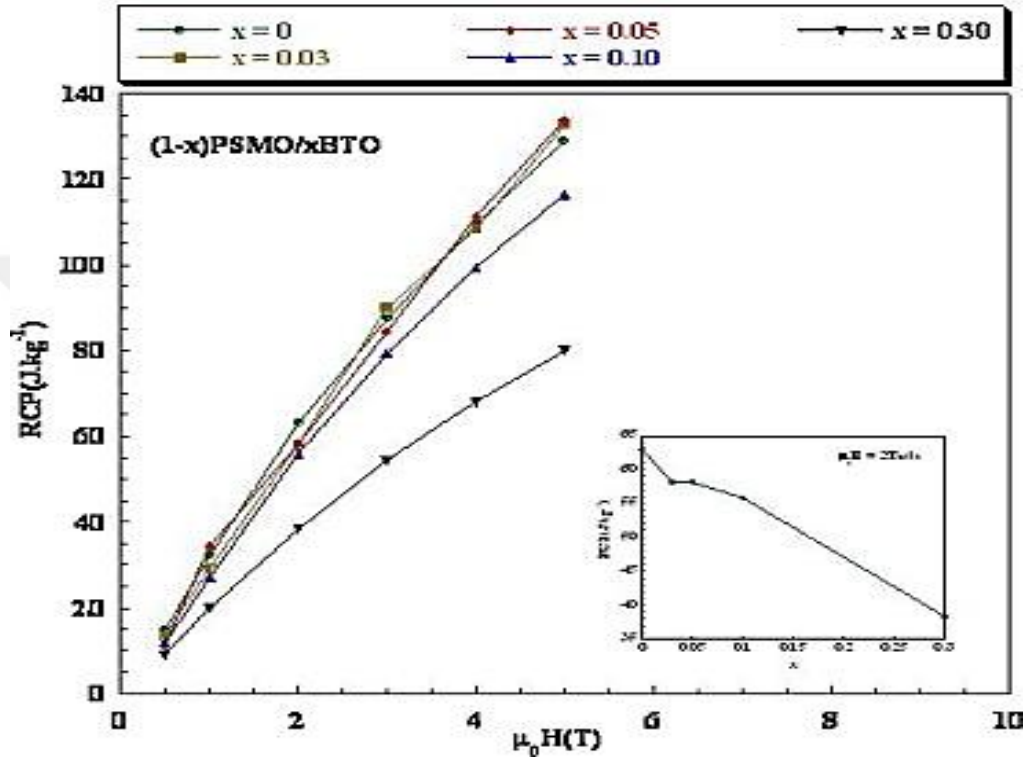


Şekil 3.37: Çeşitli manyetik alanlarda 0.95PSMO/0.05BTO kompoziti için Curie sıcaklığının etrafında manyetik entropi değişimi[42]



Şekil 3.38: 2 T uygulanan manyetik alanda PSMO/BTO kompozitleri için Curie sıcaklığının etrafında manyetik entropi değişimi[42]

RCP değerleri, tüm numuneler için artan alanla birlikte artar ve Şekil 3.39'da ve eklerde gösterildiği gibi BTO içeriğinin artmasıyla azalır. Manyetik entropinin maksimum değeri $x = 0$ da PSMO için 2 T da 2.88 J/kgK iken $x = 0.3$ l kompozit için 1.86 J/kgK olarak bulunmuştur. Manyetik entropiden faydalanarak bulunan RCP değerleri ise BTO içeriğinin artması ile azalmıştır. 2T da $x = 0$ için RCP 63 J/kg bulunurken $x = 0.3$ için 38.3 J/kg bulunmuştur [42].



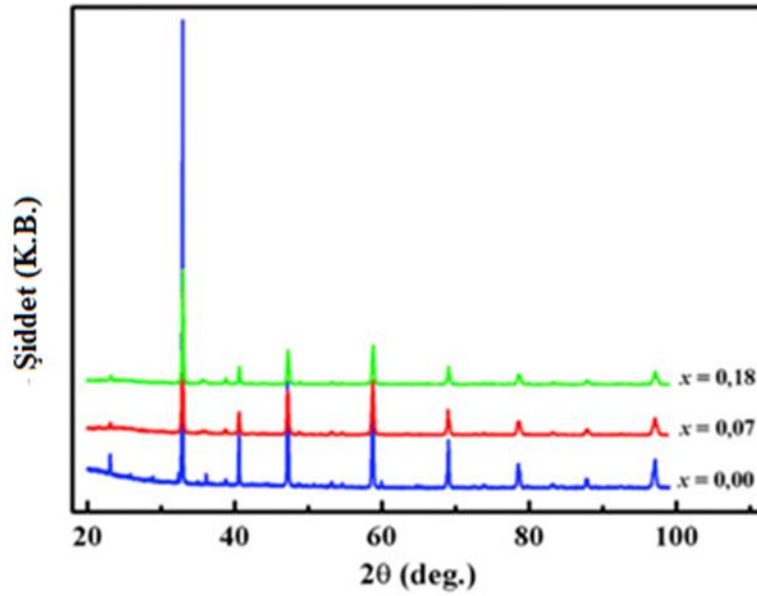
Şekil 3.39: (1-x)PSMO/xBTO kompozitleri için manyetik uygulanmış alana kıyasla bağlı soğutma gücü (RCP) [42]

Çizelge 3.8 : 2 T da uygulanan manyetik alan altında tüm örnekler için $|\Delta S_M^{\max}|$, ΔT_{FWHM} ve RCP değerleri[42]

X	$ \Delta S_M^{\max} $	ΔT_{FWHM}	RCP
0.00	2.89	21.80	63.00
0.03	2.72	21.36	58.09
0.05	2.89	20.13	58.17
0.10	2.64	21.14	55.81
0.30	1.86	20.60	38.31

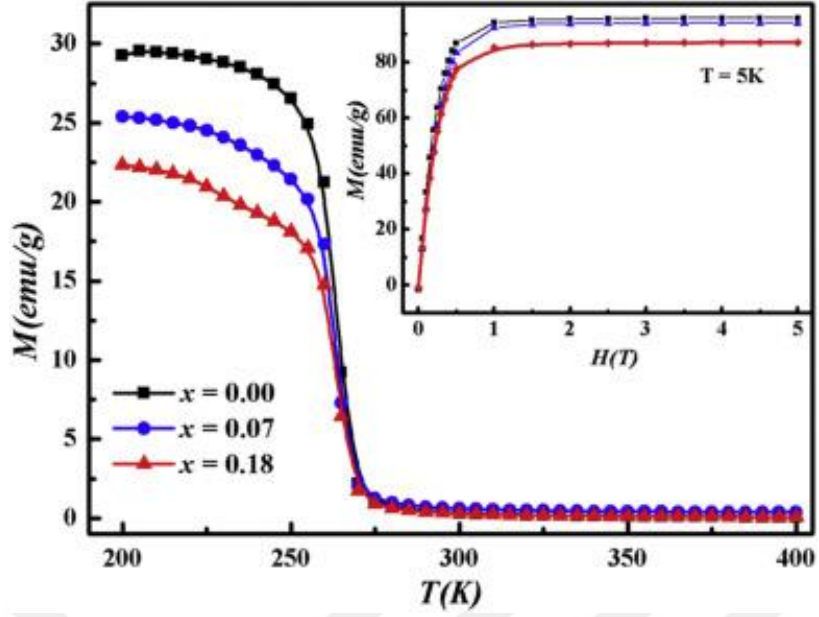
M. Nasri ve arkadaşlarının çalıştığı bir başka kompozit malzeme araştırmasında CuO fazının $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ perovskitesine eklenmesinin manyetokalorik özelliklerini nasıl etkilediğine bakılmıştır [43]. Bunun için $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/x(\text{CuO})$ kompozitleri $x=0.00, 0.07$ ve 0.18 oranlarında katı-hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Kompozitlere son sinterleme işlemi 900°C de 2 saat uygulanmıştır.

Kompozitlerde her iki fazın oluşumunu doğrulamak için XRD çalışması yapılmıştır. Saf LCMO'nun XRD deseni ile karşılaştırıldığında, CuO fazının LCMO fazının kristal yapısı üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür. Şekil 3.40'da CuO ve saf LCMO'nun LCMO/CuO kompozitlerinde bir arada bulunduğunu ve fazlar arasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun olmadığını göstermektedir [43].



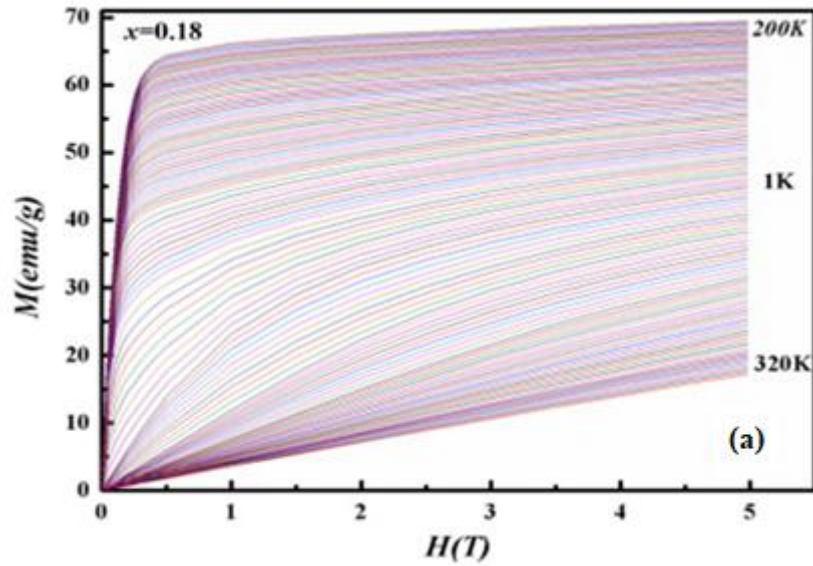
Şekil 3.40 : Oda sıcaklığında LCMO/CuO kompozitlerinin XRD desenleri[43]

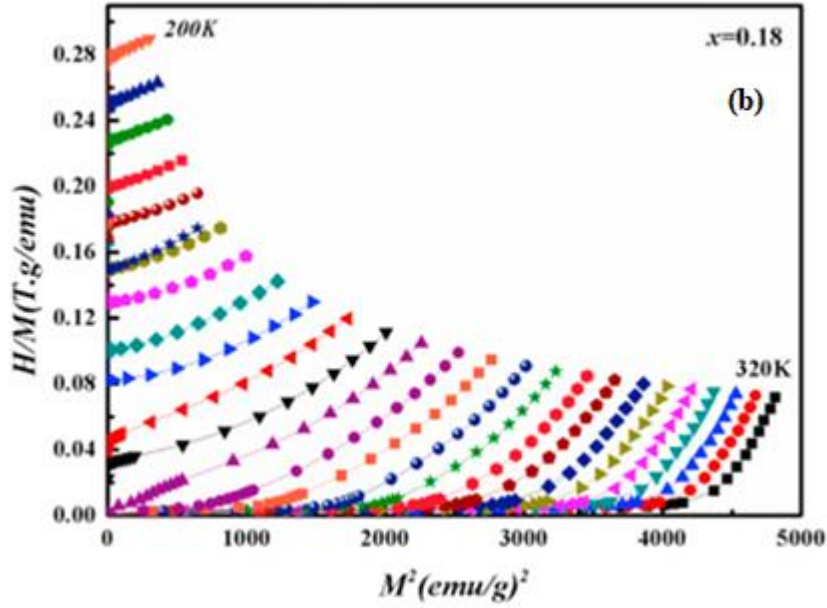
0.05 T uygulanmış bir manyetik alandaki mıknatıslanma sıcaklık değişimi yardımıyla tüm numunelerin T_C sıcaklıkları bulunmuştur. Tüm numuneler için faz geçişi 264 K bulunmuştur. CuO eklenmesi numunelerin T_C sıcaklıklarını etkilememiş (şekil 3.41) ancak doyum manyetizasyonlarının azaldığını göstermektedir [43].



Şekil 3.41: Kompozit numuneler için 0.05 T da M-T eğrisi Ek: 5 K'deki mıknatıslanma alan bağımlılığı[43]

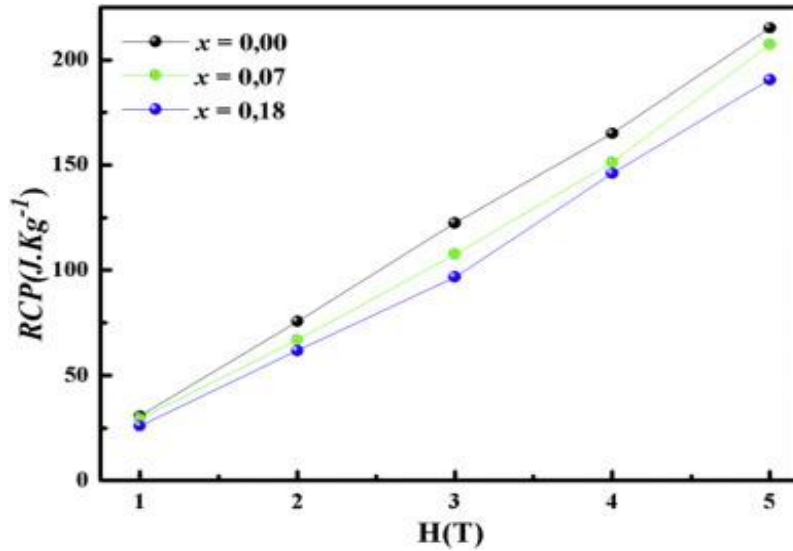
M-H eğrileri, numunelerin mıknatıslanmasının düşük alanlarda hızla arttığını ve daha sonra LCMO'nun manyetik davranışını yansıtan daha yüksek alanlarda doyma eğiliminde olduğunu gösterir. CuO içeriği arttıkça mıknatıslanmadaki hafif düşüş, ferromanyetik LCMO fazının hacimindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. LCMO/CuO numunelerinin şekil 3.42'de arrott grafiklerine bakıldığında grafiklerdeki pozitif eğim ikinci derece faz geçişi olduğunu göstermektedir.





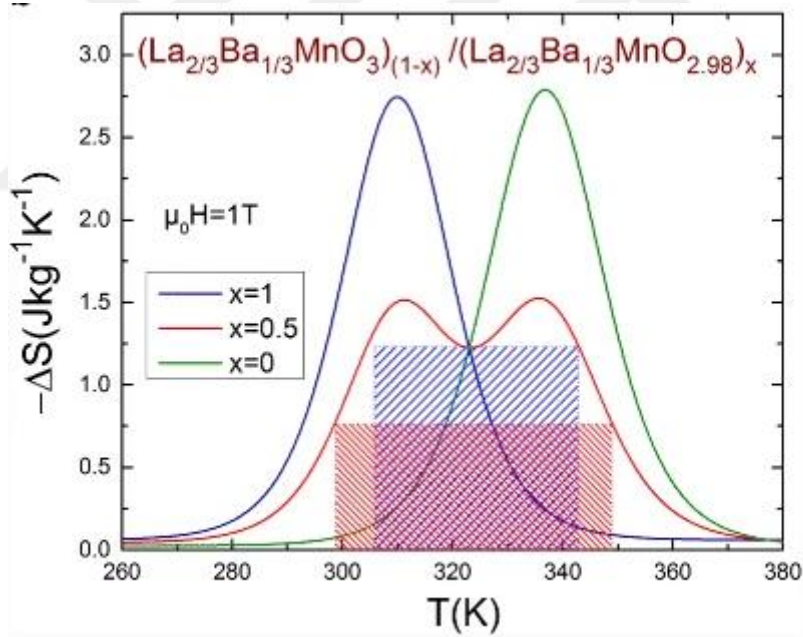
Şekil 3.42 : a) $x=0.18$ için farklı sıcaklıklarda mıknatıslanma alan bağımlılığı b) $x=0.18$ için arrott grafiği [43]

MCE'nin değerlendirilmesi için CuO konsantrasyonunun LCMO/CuO bileşiklerinde manyetik entropi değişimlerine bakılmıştır. 5 T da uygulanan manyetik alanda $x=0.00$, 0.07 ve 0.18 oranlarındaki kompozitlerinin ΔS_M değerleri sırasıyla 5.8, 5.3 ve 4.9 J/kgK olarak bulunmuştur. Kompozitler için ΔS_M değerleri kullanılarak RCP değerleri de bulunmuştur. 5 T da LCMO/CuO kompozitlerinin $x=0.00$, 0.07 ve 0.18 oranlarındaki RCP değerlerinin şekil 3.43'de gösterildiği gibi sırasıyla 215, 208 ve 190 J/kg olarak bulunmuştur [43]



Şekil 3.43: LCMO/CuO kompozitleri için manyetik alana bağlı RCP değerleri[43]

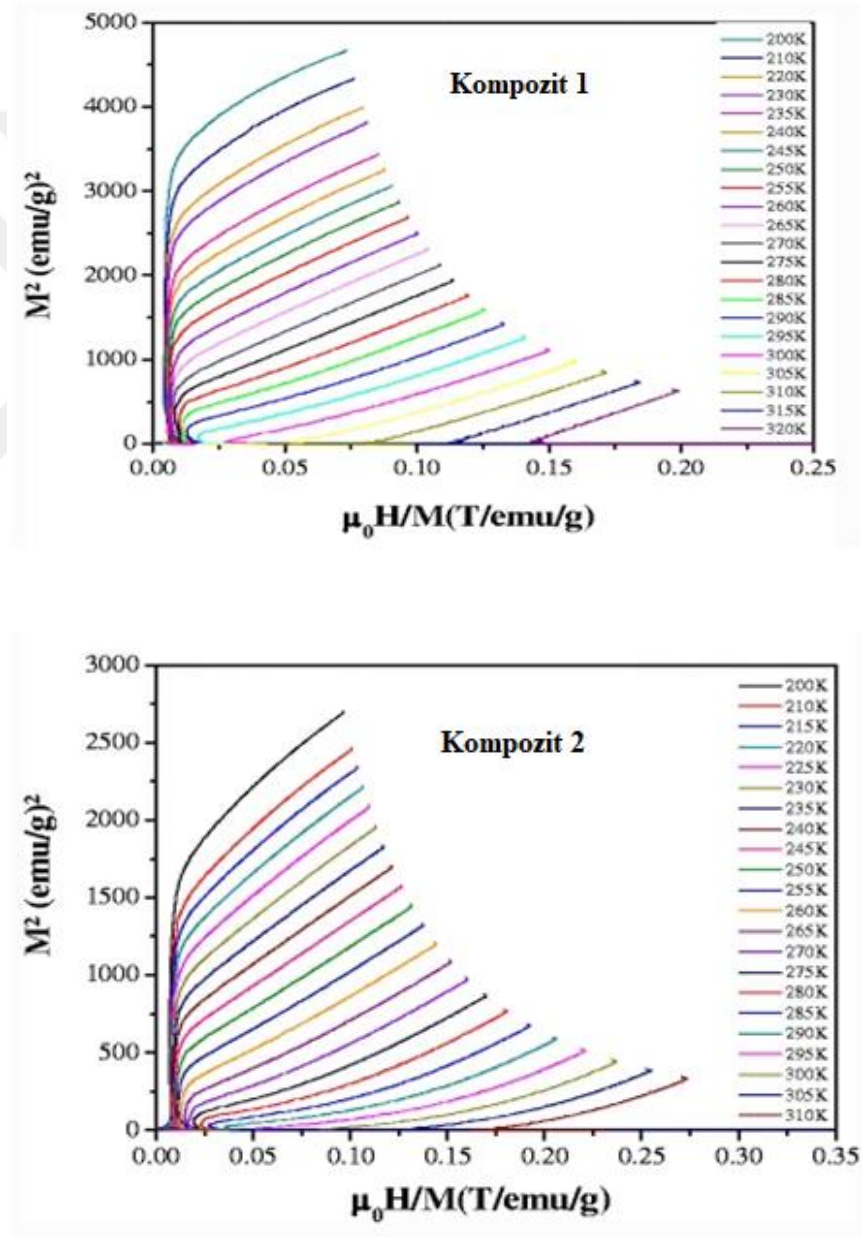
Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış T_c sıcaklıkları farklı iki ana bileşikten oluşan bir başka kompozit çalışmasında [44] $(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3)_{1-x}/(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98})_x$ kompozit bileşiği incelenmiştir. İzotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağımlılığı $\Delta S(T)$, $0 \leq x \leq 1$ ile kompozit sistem için hesaplanmıştır. $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ bileşiğinin T_c sıcaklığı 336.8 K verilirken $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98}$ T_c sıcaklığı 310 K verilmektedir. Ayrıca $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ ve $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98}$ bileşiğinin ikinci dereceden manyetik geçiş gösterdiği söylenmektedir. Bu çalışmanın amacı soğutucu kapasitesini yükseltmek olduğu belirtilmiştir. $x=0.5$ için $H=1$ T'da ΔS_M eğrisinin maksimum yüksekliğinin yarısındaki tam genişliğinde sıcaklık aralığı 299 K-349 K olarak bulunmuştur. ΔS_M kompoziti oluşturan ana bileşiklerin değerinden düşük olsa da geniş sıcaklık aralığı ile soğutucu kapasitesini yükseltmektedir. Şekil 3.44'de $(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3)_{1-x}/(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98})_x$ kompozit bileşiği için entropinin sıcaklığa karşı grafiği verilmektedir. 1 T'lık manyetik alanda soğutucu kapasitesi 76,83 J/kg değerine ulaşmıştır. Yani kompozit bileşik ile daha iyi bir soğutma kapasitesi bulunduğu söylenmektedir.



Şekil 3.44: $(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3)_{1-x}/(La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98})_x$ kompozit bileşiğinin ΔS_M -T grafiği[44]

Katı hal yöntemiyle hazırlanmış $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$, $La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$ ve $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ bileşiklerinin üretildiği bir başka çalışmada bu numunelerin manyetik ve manyetokararık özellikleri incelenmiştir[45]. Bu polikristal bileşikler hazırlandıktan sonra ağırlıkça 1:1 oranı da $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3/ La_{0.7}Ca_{0.2}Ba_{0.1}MnO_3$ (kompozit 1) ve $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3/ Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (kompozit 2) bileşikleri hazırlanmıştır. Ana bileşikler

olarak $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ numunelerin yapısal analizleri incelendiğinde safsızlık içermediği ve Pbnm uzay grubunda ortorombik kristal yapıda olduğu söylenmektedir. dM/dT nin minimum olduğu değer T_c sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $T_c=270$ K ve $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $T_c=297$ K olarak verilmektedir. Kompozit 2 bileşiğininde 270 K ve 285 K de yani kendisini oluşturan bileşiklerin T_c sıcaklıkları civarında pik oluşturduğu söylenmektedir. Şekil 3.45 de kompozit bileşiklerin arrott grafikleri verilmekte ve eğimlerinin pozitif olduğundan ikinci dereceden manyetik yapı gösterdiği verilmiştir.



Şekil 3.45 : Kompozit bileşiklerin arrott plots grafikleri[45]

Bu çalışmada da manyetik malzemelerin manyetik soğutma verimliliği bağıl soğutma gücü(RCP) dikkate alınarak değerlendirilmiştir. 5 T lık manyetik alanda kompozit1 bileşiğinin RCP değeri 308 J/kg bulunurken kompozit2 bileşiğinin RCP değeri 250 J/kg bulunmuştur. Kompzit1 bileşiğinin RCP değeri, Gd elementinin 5 T manyetik alandaki 410J/kg değerine yakın olduğundan oda sıcaklığı civarında potansiyel bir aday yapmaktadır.



4. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde, üretilen manyetokalorik malzemelerin hazırlanması ve bu malzemeleri karaktere etmek için kullanılan yöntemler verilmiştir. İlk kısımda perovskite manganit oksitlerin hazırlanma aşaması ve uygulanan ısıt işlemler hakkında bilgi verilirken, ikinci kısımda bu numunelerin karakterizasyonu hakkında bilgi elde etmek için kullanılan X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) ve manyetik ölçüm yöntemleri kısaca tanıtılmıştır.

4.1 Malzeme Hazırlanması

Perovskite oksit malzemelerini sentezlemek için şimdiye kadar çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlardan en yaygın kullanılan polikristal numunelerin üretimi için katı-hal sentez yöntemi ve ball milling(bilyeli öğütme) yöntemi iken nanokristal numuneler için sol-jel sentez yöntemidir. Biz bu tez çalışması için geleneksel katı-hal reaksiyon yöntemini kullanarak numunelerimizi ürettik.

Bu üretim metotlarından sol-jel yöntemi metal oksit numunelerin hazırlanması için 3 ana adımda uygulanır. Bu adımlar hidroliz, yoğunlaşma ve kurutma işlemleridir. Başlangıçta ayarlanan kimyasal bileşikler, metal hidroksit çözeltisi üretmek için hızlı hidrolize tabi tutulur, bunu takiben hemen üç boyutlu jel oluşumuna yol açan yoğunlaşma meydana gelir. Daha sonra elde edilen jel kurutma işlemine tabi tutulur ve elde edilen ürün kolayca dönüştürülür [46]. Bu işlemin avantajları, düşük sıcaklıklarda elde edilen yüksek saflık ile birlikte ürettiği homojen nano yapılarıdır [47]. Sol-jeller, nispeten düşük bir sıcaklıkta seramik, cam malzemeler ve fiberlerden sentezlenen malzemelerdir.

4.1.1 Katı-hal reaksiyon yöntemi ve ısıt işlem

Katı-hal reaksiyon yöntemi, perovskite oksit malzemeleri hazırlamak için kullanılan en geleneksel yöntemdir. Bu yöntem, iyonik difüzyona bağlı olarak tek fazlı bir malzeme elde etmek için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemin ön şartı, ham maddelerin partikül boyutunun difüzyon uzunluğundan daha küçük olması gerektiğidir:

$$(2Dt)^{1/2} \geq L \quad (4.1)$$

Burada $(2Dt)^{1/2}$ difüzyon uzunluğu, D reaksiyon sıcaklığına ve malzemelere bağlı olan difüzyon sabiti, t reaksiyon süresi ve L tipik parçacık büyüklüğüdür. İyonik difüzyon genel olarak yavaş bir işlem olduğundan, katı-hal sentez yöntemi için daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun ısıtma süreleri gerektir [48].

Bu teknik belirli stokiyometrik miktardaki oksit bileşiklerin karıştırılarak bir araya getirilmesi, öğütülmesi ve yüksek sıcaklık uygulanmasıyla gerçekleşir. Buradaki yüksek sıcaklık malzemenin safsızlığının yok edilmesi ile homojen bir yapı elde edilmesi ve doğru fazın oluşmasını sağlar. Tanecik boyutlarını azaltmak için de uzun süre öğütmeler yapılır.

Ürettiğimiz polikristal LaCaMnO ve LaAgMnO perovskite manganit bileşikleri için çizelge 4.1 deki çıkış bileşikleri belirli stokiyometrik oranlarda karıştırılmış ve agat havan da öğütme yapılmıştır. LaCaMnO polikristali için oluşturulan bu toz karışım platin kroze içine alınarak ön sinterleme için 12 saat boyunca 1073K de fırında bekletilmiştir. Fırından alınan numune tekrar havana alınarak belirli bir süre öğütülmüş ve pelet haline getirilmiştir. Pelet halindeki numuneler 24 saat sürede 1473 K ısıda ısıtılma işlemi konulmuştur. Bu ısıtılma işlemi ve öğütme 3 kere tekrarlanıp, pelet haline getirilmiştir. Bu ısıtılma işlemlerin tekrarlanmasındaki amaç numunedeki safsızlıkları yok ederek, uzun sıra erişimine sahip polikristal homojen bir yapı elde etmek içindir. LaAgMnO numunesinin üretim için[49] ise oluşturulan karışım direk pelet haline getirilerek 1123 K de 10 saat fırınlanmıştır. Fırından alınan numune tekrar havana alınarak belirli bir süre öğütülmüş ve pelet haline getirilmiştir. Ardından ikinci ısıtılma işlemi için 1123 K de 20 saat fırında tutulmuş ve son ısıtılma işlemi için öğütülen ve peletlenen numune 1323 K de 48 saatlik fırınlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1: LaCaMnO ve LaAgMnO polikristal yapıları elde etmek için kullanılan ana bileşikler.

Formül	Saflığı(%)	Molekül Ağırlığı(g/mol)	Sağlayıcı Firma
La ₂ O ₃	99.9%	325.82	Aldrich
CaCO ₃	99+%	100.09	Aldrich
MnO	99%	70.94	Aldrich
Ag ₂ O	99.99%	231.74	Alfa Aesar



Şekil 4.1: Numunenin öğütüldüğü agat havan

Numune üretimi, stokiyometrik oranlardaki bileşiklerin agat havanda karıştırılıp öğütülmesi ile başlar. Öğütme işlemi için kullanılan agat havan şekil 4.1’de gösterilmektedir. İlk öğütme sonrasında, ilk sinterleme işlemi için numunenin içine konulduğu platin kroze yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Bu ilk sinterleme işlemiyle yapıdan nem, karbon ve safsızlık yok edilmeye çalışılmıştır. Agat havan da öğütülen toz halindeki numuneler şekil 4.2’de gösterilen presleme aletiyle pelet formuna getirilmiştir. LaCaMnO ve LaAgMnO perovskite manganitlerinin herbirinden 4 tane pelet yapılmıştır. Presleme işlemi ise; LaCaMnO numunesi için 5 ton da 5 dakika 10 ton da 10 dakika olarak, LaAgMnO numunesi için 5 ton da 10 dakika 10 ton da 15 dakika şeklinde uygulanmıştır. Ardından şekil 4.3’deki fırına konularak peletlerin ısıtılıp işlemleri gerçekleştirilmiştir.

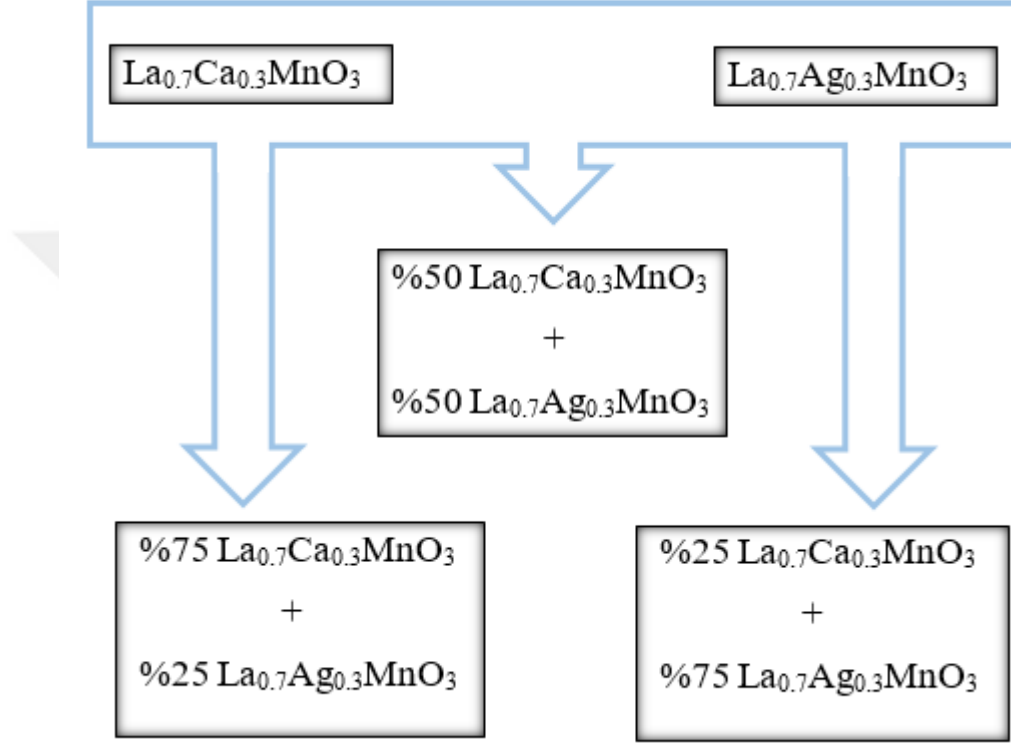


Şekil 4.2 : a) presleme aleti b) peletleme sistemi



Şekil 4.3: Isıl işlemlerde kullanılan fırının a) önden görünümü b) yandan görünümü

Üretilen $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristallerini farklı oranlarda bir araya getirerek 3 tane kompozit numune üretilmiştir. Şekil 4.4’de bu oranlar şematik olarak gösterilmiştir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ana perovskitelerinden belirli oranlarda karıştırılarak bir araya getirilen kompozit bileşikler için bir süre öğütme yapılmış ve tekrar pelet formuna getirilmiştir. Son olarak da her bir kompozit pelete 24 saat de 1173 K’lik ısıtıl işlem uygulanmıştır.



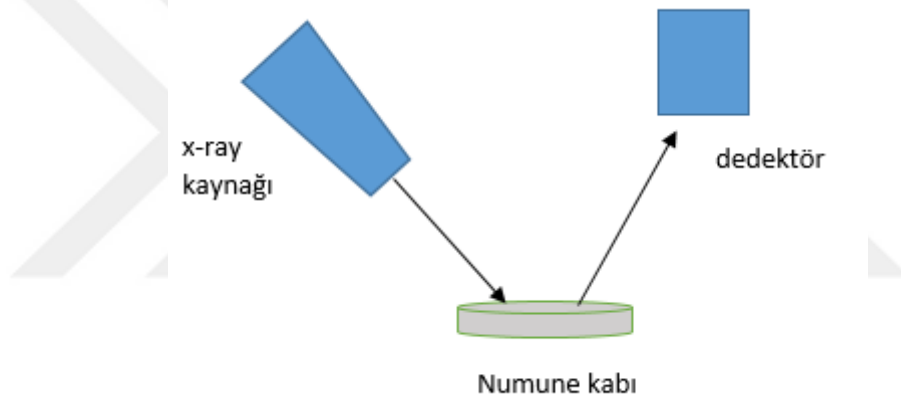
Şekil 4.4: Üretilen polikristal perovskite manganit oksit bileşikler ve kompozit bileşikleri

4.2 Malzemelerin Karakteristik Ölçüm Teknikleri

4.2.1 X-ışınları kırınımı (XRD)

Numune hakkında atom ölçeğinde bilgi elde etmek için, üretilen bileşiklerin kristal yapıları, simetri ve uzay grupları, örgü parametreleri ve bileşikler içerisindeki safsızlıkları belirlemek için X-ışınları kırınımı (XRD) ölçüm metodu kullanılır. Bu ölçümün çalışma prensibi 1913 yılında W.H. Bragg tarafından geliştirilen Bragg yasasına dayanır.

Malzeme üzerine gönderilen yüksek hızlı elektron, madde yörüngesindeki bir elektron koparır. Elektronun boşluğunu bir üst yörüngedeki başka bir elektron doldurur. Bu işlem sırasında yörüngelerin elektron bağlanma enerjileri arasındaki fark kadar enerjili x-ışını fotonu salınır. Yani her yansıma için belirli düzeyde enerji salınır. Her bir kristal fazın kendine özgü atomik düzlemi olduğundan saçılan ışınlar karakteristik olarak saçılırlar. Ardından saçılan ve yansıyan ışınlar şekil 4.5’de görüldüğü gibi bir dedektör tarafından algılanır ve bilgisayara aktarılır. Bilgisayara aktarılan bu bilgiler bir yazılım yardımıyla ışın şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur. X ışınının dalga boyu sabit olduğundan kristal düzlem ile uygun 2θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma olur. Numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $2\theta=2-800$ aralığında $3^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızında alınmıştır.



Şekil 4.5: X-ışını kırınım olayının gösterimi

4.2.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM kullanılarak numunenin yüzey morfolojisi ve parçacık büyüklüğü hakkında bilgi edilir. SEM de numunenin yüzey görüntüsü, kullanılan bir elektron tabancasından üretilen yüksek enerjili elektronların numune yüzeyine çarpması ve yansıyan elektronların algılanması ile oluşur. Bu yansıyan elektronlar uygun bir bilgisayar yazılımı ile görüntü oluşturur. Bu deneysel çalışmada numunelerin SEM analizi için LEO marka, EVO-40 XVP model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) ve XVP modunda 4.5 nm ayırma gücü, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

4.2.3 Enerji dağıtıcı X-ray (EDX) analizi

EDX, malzemelerin temel bileşimini tanımlamak, renkli haritalama ve % atomik dağılım değerlerinin belirlenmesi için kullanılan bir X-ışını tekniğidir. Haritalama yoluyla elementlerin mekaniksel dağılımını sağlar.

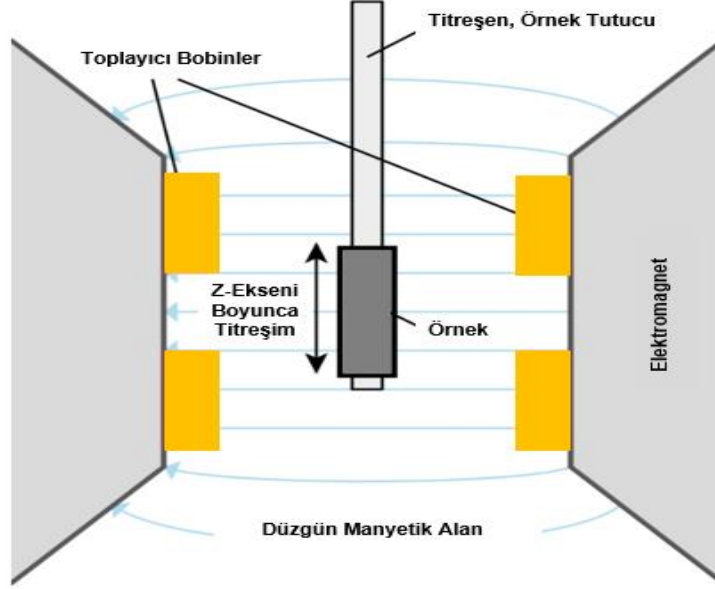
EDX sistemleri, mikroskobun görüntüleme kapasitesinin incelenen numuneyi tanımladığı Elektron Mikroskobu cihazlarına (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)) eklenmiş olarak çalışır. EDX sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla incelenmiştir.

4.2.4 Manyetik ölçümler

Hazırlanan polikristal perovskite numunelerin manyetik ölçümü titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile yapılmıştır. VSM'nin ana tasarımı ilk olarak Simon Foner (1959) tarafından önerilmiştir ve o zamandan beri manyetik malzemelerin karakterizasyonunda geleneksel hale gelmiştir [16]. Titreşen numuneden mıknatıslanma hareketinin neden olduğu manyetik akı değişimlerinin tespitine dayanarak toplama bobinleri arasında voltaj oluşturur. Bu olay Faraday yasasına (eşitlik 4.2.) dayanır. Ölçülen bu voltaj, kalibrasyon sabiti ile çarpılarak manyetik birimi emu'ya çevrilmektedir. Yani ölçülen voltaj mıknatıslanma ile orantılıdır.

$$\varepsilon = - \frac{\Delta \Phi}{\Delta t} \quad (4.2.)$$

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi VSM uzunlamasına bir konfigürasyonda kurulur. Yani numune titreşimi, manyetik alan oluşturan süperiletken selenoid ve manyetik moment algılayıcı dikey ekseninde kurulmuştur. Numune dikey ekseninde belirli bir frekansta titreşim hareketi gerçekleştirir. Bu titreşim manyetik alan değişimiyle, manyetik akıda bir fark yaratır. Manyetik akı değişimlerinin tespitine dayanarak toplama bobinleri arasında bir AC voltajı oluşur. Bu voltaj bir sinyal olarak algılanır ve ardından bu sinyal yazılım tarafından mıknatıslanmaya dönüştürülür [7,16].



Şekil 4.6: Titreşimli Numune Manyetometresinin (Vibrating Sample Magnetometer) şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında manyetik ölçümler şekil 4.7’de görülen Cryogenic marka Q-3398 model bir VSM cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Bu cihazda manyetik alan süperiletken selenoid tarafından üretilir ve cihaz 2-300 K sıcaklık aralığında ± 7 Tesla manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilir.



Şekil 4.7 : Titreşimli Numune Manyetometresinin (Vibrating Sample Magnetometer) fotoğrafı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölüm iki ana başlıkta sunulmaktadır. İlk kısım LaCaMnO, LaAgMnO ile kompozite perovskite yapılarının yapısal özelliklerini içerirken, ikinci kısım bu bileşiklerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerini içerir.

5.1. LaCaMnO, LaAgMnO ile Kompozite Perovskite Yapılarının Yapısal Özellikleri

5.1.1 Giriş

Deneysel olarak çalışılan bu tez de üretilen polikristal perovskite yapılarının X-ışınları Kırınımı ölçümleri ve SEM-EDX ölçümlerinin sonuçları analiz edilmiştir. Bu analizlerin sonuçları, literatür bilgilerine bakılarak tutarlığı yorumlanmıştır.

5.1.2 Numunelerin hazırlanması

Bu deneysel çalışma için $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal perovskite bileşikleri ve bu ana bileşilerden oluşan %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite bileşikleri üretilmiştir. Üretim katı-hal reaksiyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite yapısının çıkış bileşikleri La_2O_3 (%99.9, Aldrich), CaCO_3 (%99+, Aldrich) ve MnO (%99, Aldrich) dir, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite yapısının çıkış bileşikleri ise La_2O_3 (%99.9, Aldrich), Ag_2O (%99.99, Alfa Aesar) ve MnO (%99, Aldrich) dir. Bu çıkış bileşikleri belirli stokiometrik oranlarda bir araya getirilmiş ve bölüm 4’de deteylandırılan katı-hal reaksiyonu yöntemiyle polikristal numuneler üretilmiştir. Çıkış bileşiklerinin toplam ağırlığı 3.3 gram olarak ayarlanmış, yeterli öğütme ve presleme işlemi sonunda 4 pelet üretilmiştir.

Kompozitlerin kütlesi aşağıdaki formüllere dayanarak hesaplanmıştır.

$$m_{\text{(kompozit1)}} = (3/4) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3)} + (1/4) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3)} \quad (5.1.)$$

$$m_{\text{(kompozit2)}} = (1/2) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3)} + (1/2) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3)} \quad (5.2.)$$

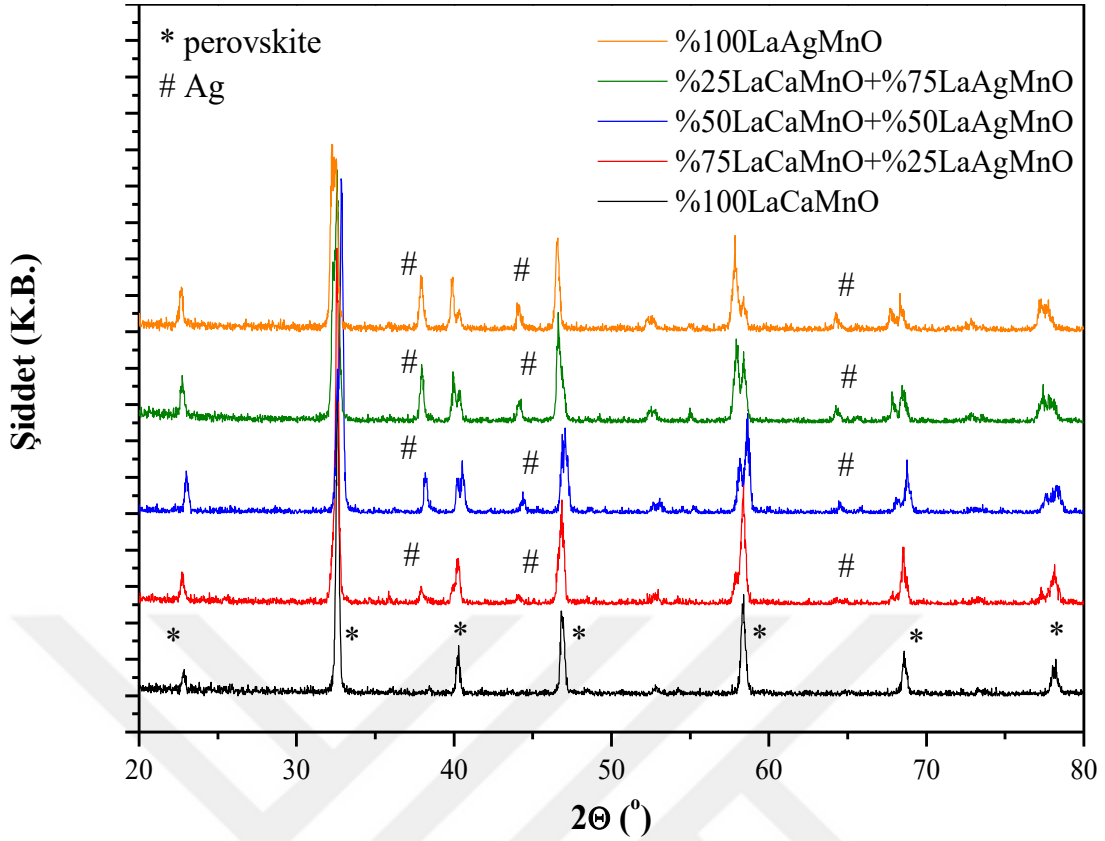
$$m_{\text{(kompozit3)}} = (1/4) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3)} + (3/4) m_{\text{(La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3)} \quad (5.3.)$$

Burada $m_{(La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3)}$ ve $m_{(La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3)}$ sırasıyla $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ve $La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$ numunelerinden alınan toz kütlelerdir. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ve $La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$ iki ana perovskite bileşikten oluşan kompozit numuneler gerekli miktarda tartılarak, agat havan içinde karıştırılıp bir süre öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından peletleme işlemi sırasıyla 10 dk da 5 ton, 15 dk da 10 ton olarak uygulanmıştır. Her bir kompozit peletin ağırlığı 0.75 g olarak ayarlanmış ve her bir kompozit pelet numune 1173 K de 24 saat son ısıtma işlemi girmiştir. M.S.Anwar [41] ve arkadaşlarının $(0.95)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/(0.05)Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ seramik kompozit numune ile yaptığı çalışmada düşük sinterleme sıcaklığının $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ numunesi ile $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ numunesi arasındaki difüzyonu önlemek için seçildiği belirtilmektedir. Bizde bu sebepten kompozit peletlerin sinterleme sıcaklığını düşük tuttuk.

5.1.3 Yapısal özellikler

Katı-hal reaksiyonu ile hazırlanan tüm numunelerin faz saflığı ve kristal yapıları, $CuK\alpha$ radyasyonu kullanan bir X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.1’de $LaCaMnO$, $LaAgMnO$ ile kompozite perovskite yapılarının X-ışınları kırınım deseni verilmiştir. Bu desen yardımıyla polikristal numunelerin perovskite yapılarının kurulup kurulmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. 22° , 32° , 40° , 46° , 58° ve 78° deki pik değerlerinin perovskite yapı pik değerleri ile literatür analizi sonucu tutarlı olduğu görülmüştür[50,51]. Ayrıca $La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$ numunesindeki Ag pikleri 38° , 44° ve 64° deki değerlerinin T. Tang ve arkadaşlarının[50] yaptığı çalışma ile uyduğu gözlenmiştir. Şekil 5.1’deki grafik tüm numuneler için $2\Theta=20^\circ-80^\circ$ derece aralığında oluşturulmuştur.

X-Işınları kırınım desenindeki pik değerleri, tüm bileşikler için karakteristik perovskite faz pikleri ile uyumludur. Ayrıca polikristal olan numunelerimizin tamamı için Gsas-II programı kullanılarak Rietveld analizi yapılmıştır[52]. Analiz sonucunda polikristal bileşiklerden $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ’ün uzay grubu $Pnma$, kristal yapısının orthorhombic, $La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$ ’ün uzay grubu $R3c$, kristal yapısının rhombohedral ve örgü parametreleri bulunarak literatür bilgileriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir[52,53,54]. Çizelge 5.1 de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ve $La_{0.7}Ag_{0.3}MnO_3$ perovskite yapılarının a , b , c parametreleri ve hacim değerleri verilmiştir. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesinin analiz sonucu bulduğumuz $a=5.451649 \text{ \AA}$, $b=7.700338 \text{ \AA}$, $c=5.469901 \text{ \AA}$ değerlerinin; $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesinin polikristal ve nanokristal olarak üretilip karşılaştırıldığı bir çalışmadaki a , b , c parametreleriyle tutarlı olduğu görülmüştür[53].



Şekil 5.1 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ile Kompozite perovskite numunelerinin $2\theta=20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında X-ışını kırınımı (XRD) deseni

Çizelge 5.1 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite yapılarının a ., b , c parametreleri ve hacim değerleri

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	5.452894 (± 0.000395)	7.702423 (± 0.000432)	5.469234 (± 0.000303)	229.711 (± 0.010)
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$	5.515264 (± 0.000436)	5.515264 (± 0.000436)	13.351732 (± 0.000799)	351.723 (± 0.030)

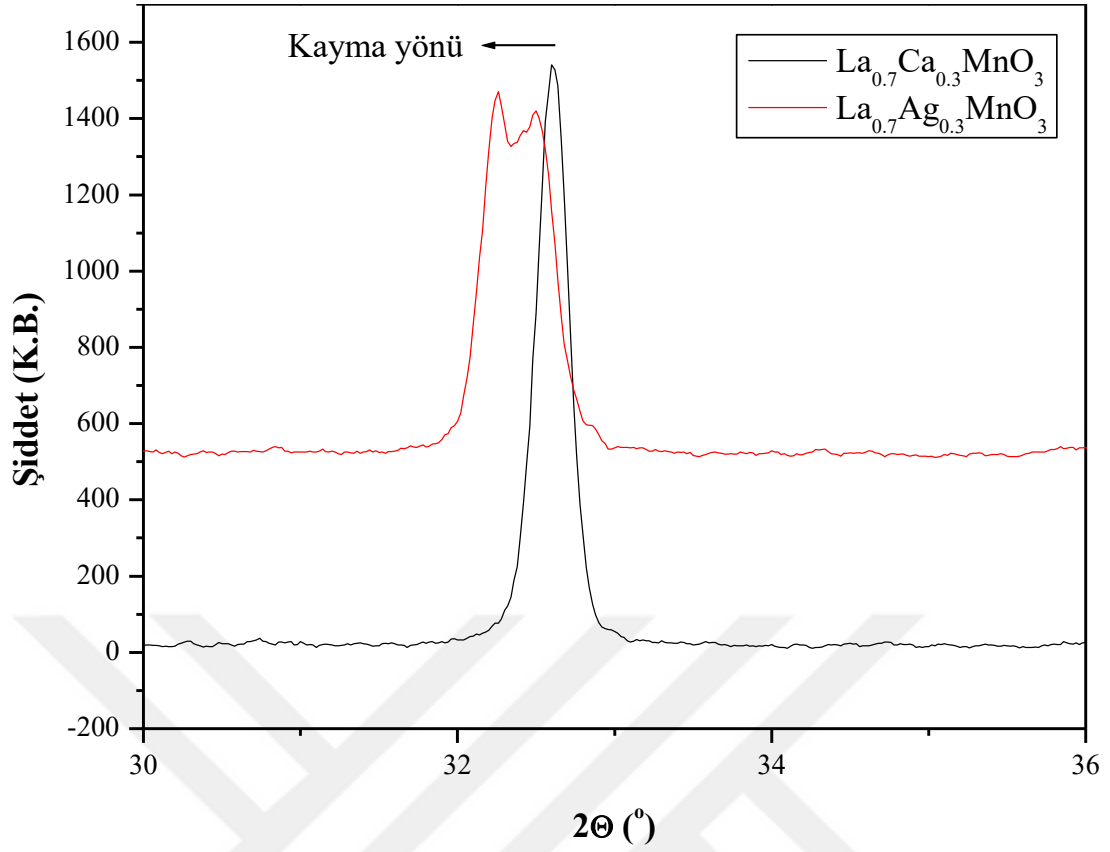
$\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}$ genel formülüne sahip perovskite manganitler de A üç değerlikli (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , ...) nadir toprak elementlerini temsil ederken, B tek değerlikli veya iki değerlikli katyonları (K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , ...) temsil etmektedir. Buradaki A ve B elementlerinin iyonik yarıçapları, 3. bölümde anlatılan tolerans faktöründeki R_A/R_B oranını değiştirir. Bu değişim Mn atomunun Mn^{3+} ve Mn^{4+} şeklinde yapıda bulunmasını sağlar. Böylelikle $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ yapısı ve $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ag}_x^{1+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ yapısındaki $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

oranı farklı olur. Mn atomunun double-exchange etkileşimi sonucunda Mn-O-Mn atomlarının bağ uzunlukları ve bağ açıları değişir. Bu da yapının elektriksel ve manyetik özelliklerini değiştirir[30, 32, 34].

T. Tang ve arkadaşlarının[50] $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x^{1+}\text{MnO}_3$ bileşiğinde Ag'ün $x=0.05, 0.20, 0.25$ ve 0.30 oranlarında yaptığı bir çalışmada x oranının artması ile T_c sıcaklığının arttığı söylenmektedir. $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ag}_x^{1+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ bileşiğinde double-exchange etkileşimindeki Mn^{4+} iyonunun artışı $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ oranını düşürür ve Curie sıcaklığının yükselmesine neden olur.

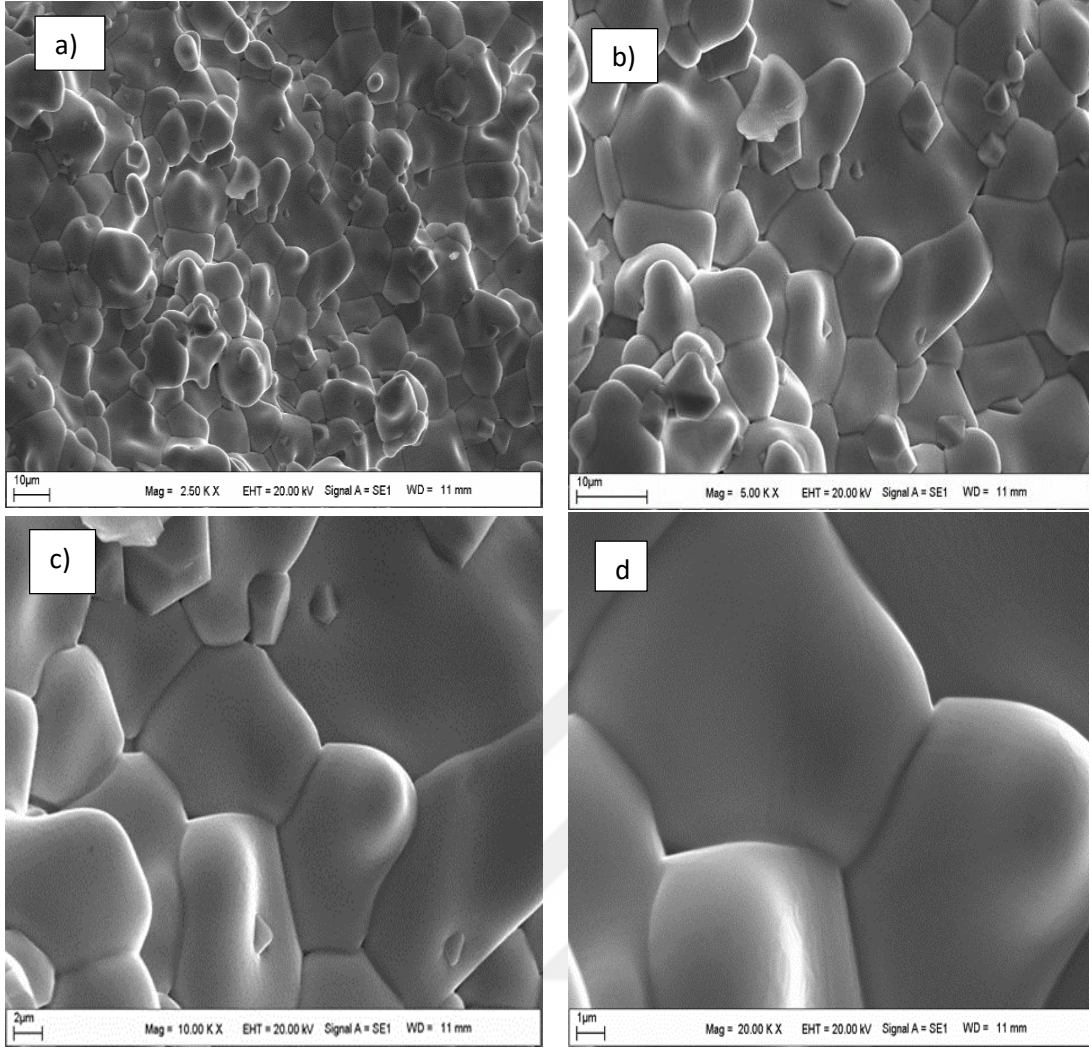
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerin XRD verilerine dayanarak bulduğumuz birim hücre hacim değerlerinin Ag atomunun bileşiğe girmesiyle arttığı Çizelge 5.1 de görülmektedir. Bu artış Ca^{2+} nın iyonik yarıçapının 0.100 nm iken Ag^+ in iyonik yarıçapının 0.115 nm olmasından kaynaklanmaktadır. Yani bu iyonların, iyonik yarıçaplarının değişimi tolerans faktörünü değiştirmiş ve Mn-O-Mn atomlarının bağ açılarının değişmesine sebep olmuştur. Bunun sonucunda da $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinin birim hücre hacmi $229,7 \text{ Å}$ iken $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinin birim hacmi $351,7 \text{ Å}$ bulunmuştur. Sonuç olarak, kafes parametrelerinin ve birim hücre hacminin ortalama A-site bölgesindeki iyonik yarıçapının artmasıyla arttığı bulunmuştur[55, 56, 57, 58,59]

Şekil 5.2'de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesindeki 32.6° deki perovskite pikinin $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinde 32.4° ye kaydığı görülmektedir. Bu kayma A-site bölgesindeki iyon yarıçapının artmasından kaynaklanmaktadır. Düşük açılı değerlere doğru kayma birim hücre parametresinin hacminde artışa neden olmaktadır[60, 61, 62]



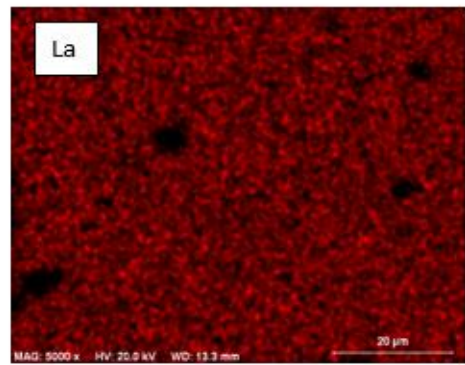
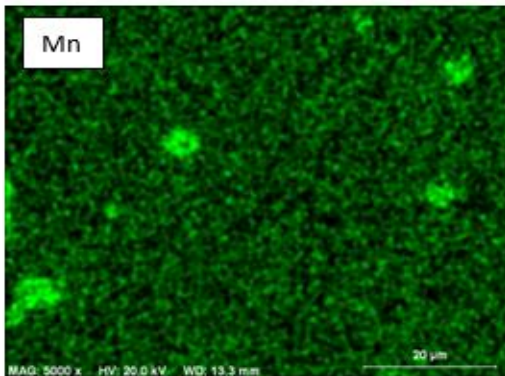
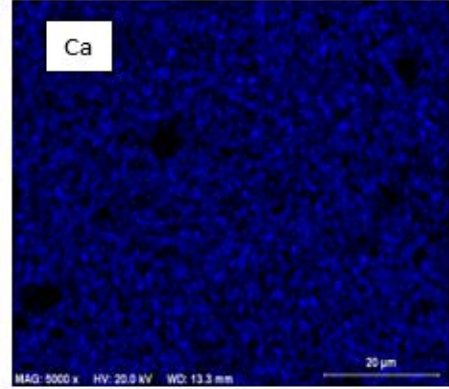
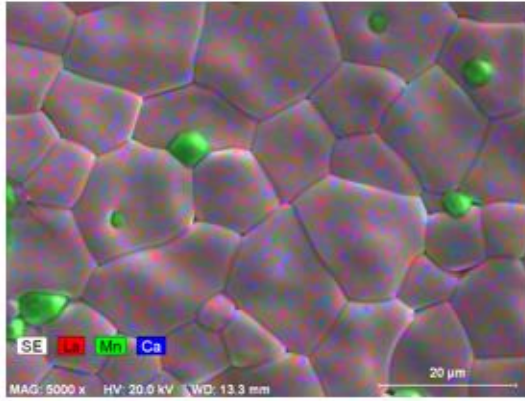
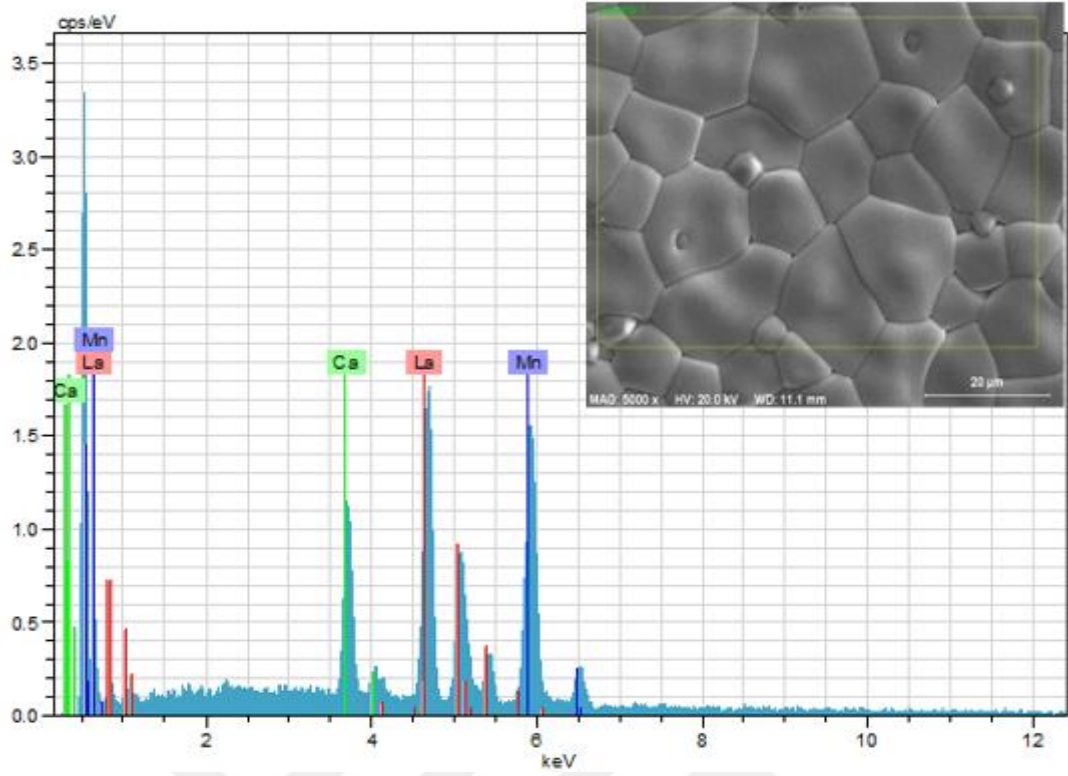
Şekil 5.2 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerindeki X-ışını kırınımı (XRD) desenindeki perovskite pikindeki kayma

Katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin Şekil 5.3’de 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları görülmektedir. Numunenin ortalama grain büyüklüğü 7-18 μm arasındadır.



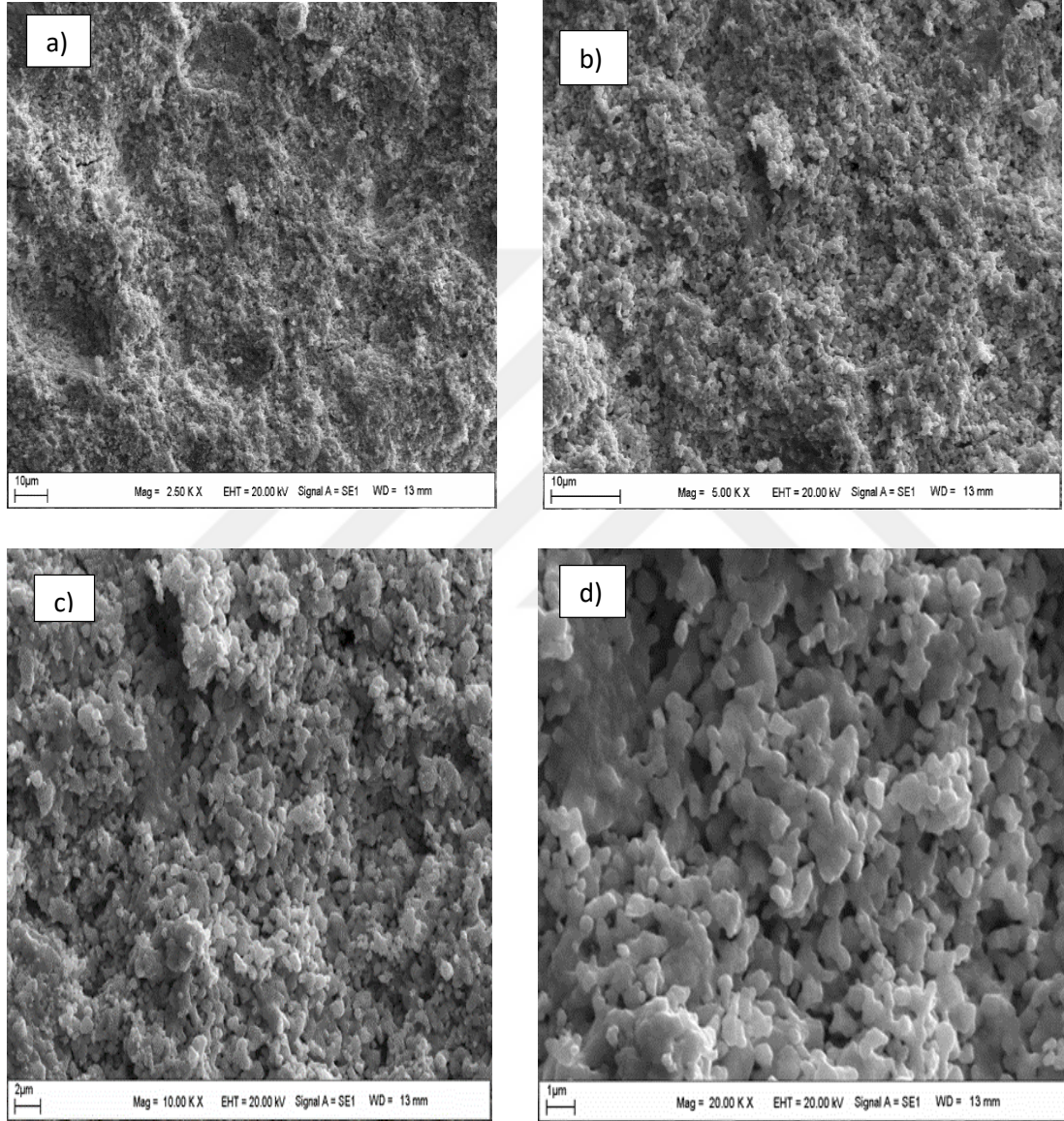
Şekil 5.3: Katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 2500 kez **(a)**, 5000 kez **(b)**, 10000 kez **(c)** ve 20000 kez **(d)** büyütülmüş fotoğrafları

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin malzemelerin temel bileşimini tanımlamak, renkli haritalama ve % atomik dağılım değerlerinin belirlenmesi için EDX analizi de yapılmıştır. Şekil 5.4 de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı verilmiştir.



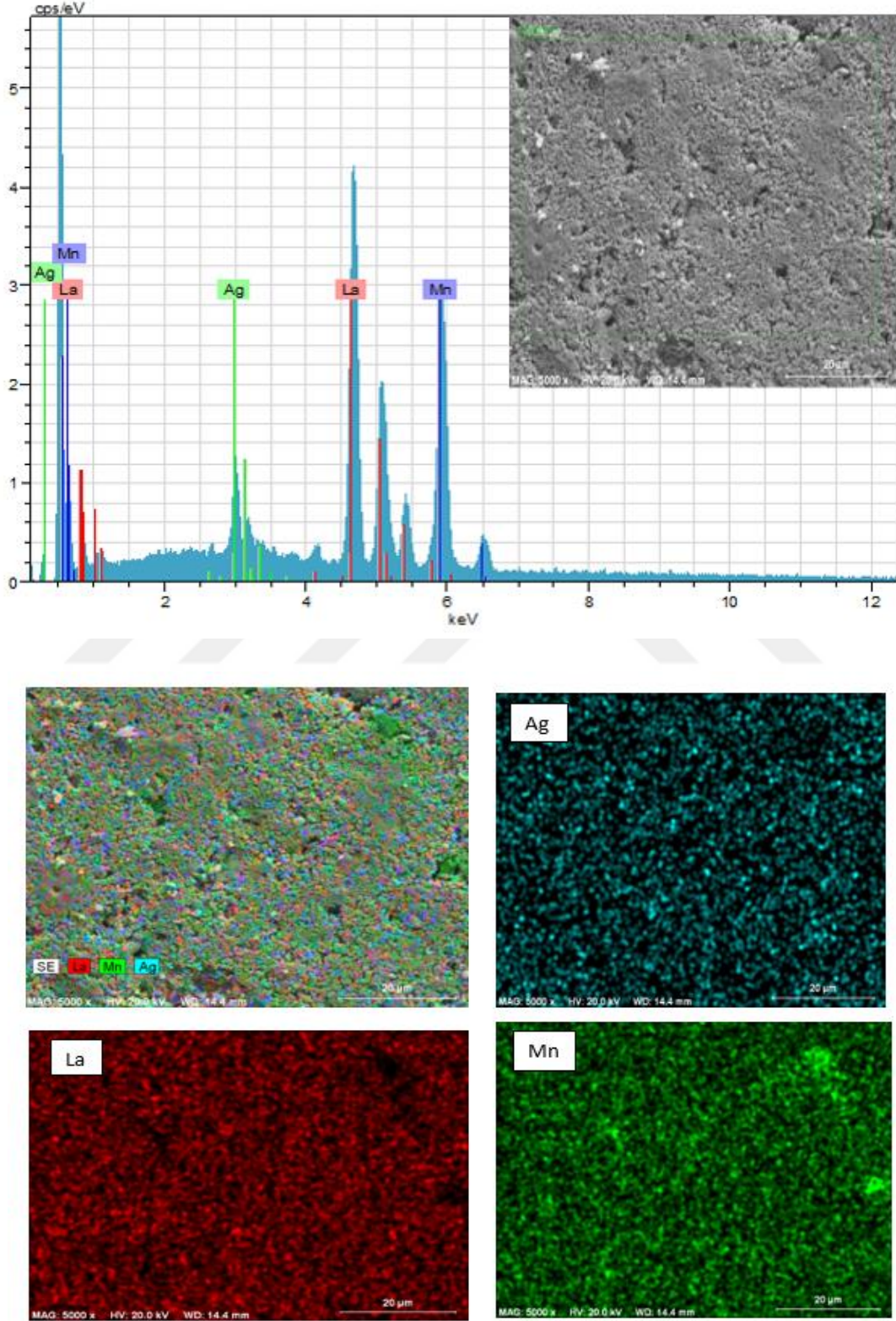
Şekil 5.4 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı

$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin yüzey morfolojisi ve parçacık büyüklüğü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi. SEM görüntüleri pelet formundaki numunelerden bir miktar kırılarak alınmış ve analiz bu parça ile yapılmıştır. Şekil 5.5’de $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları sonucunda grain büyüklükleri ortalama 500-160 nm arasında olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.5: Katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş fotoğrafları

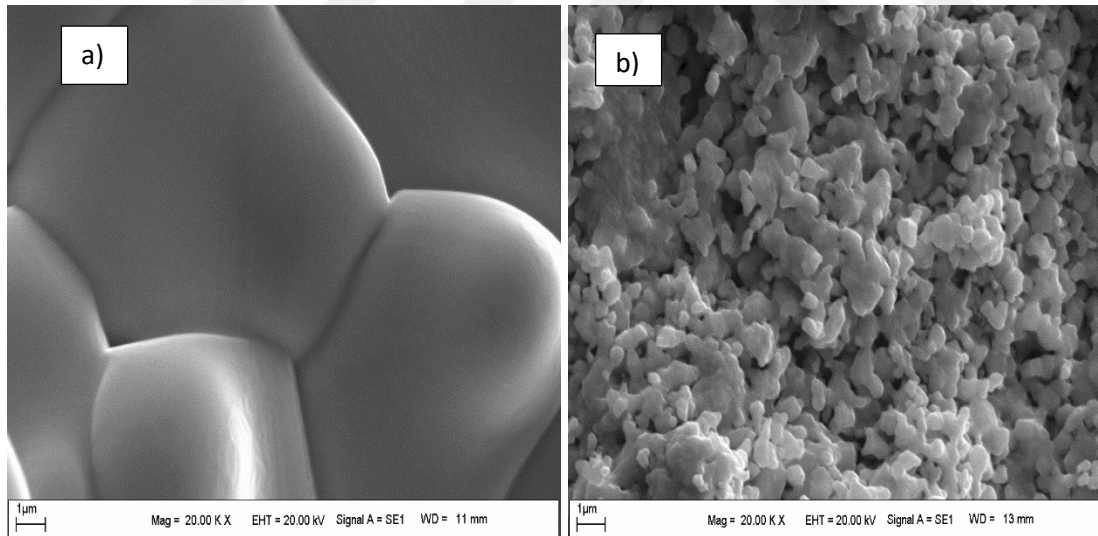
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin malzemelerin temel bileşimini tanımlamak, renkli haritalama ve % atomik dağılım değerlerinin belirlenmesi için EDX analizi ile kaydedilen elementlerinin dağılımı Şekil 5.6 de verilmiştir.



Şekil 5.6 : $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı

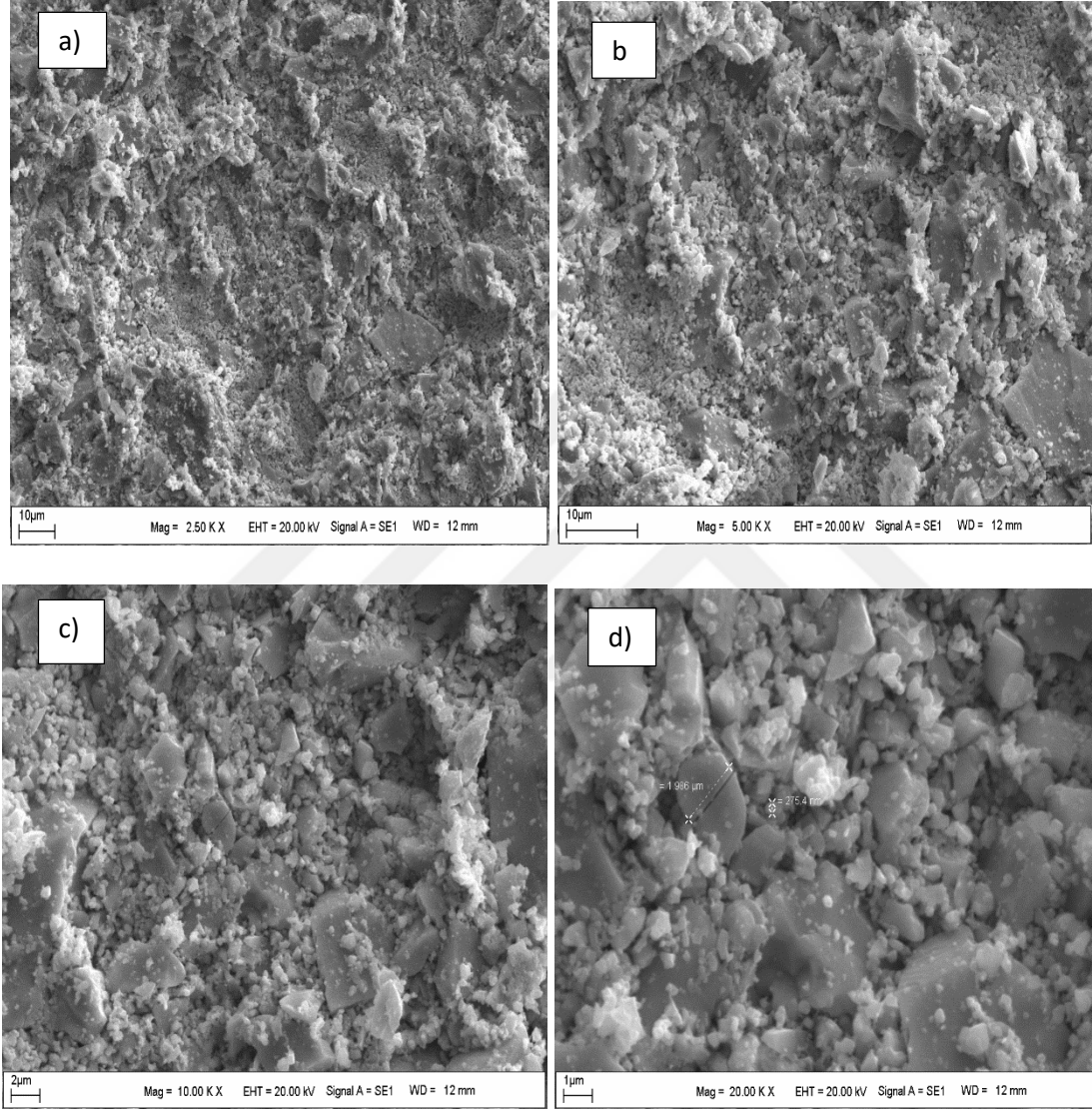
Şekil 5.7’ da katı-hal reaksiyon yöntemiyle; $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin sinterleme sıcaklığının 1623 K ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin sinterleme sıcaklığının 1223 K olarak hazırlanmış olan örneklerin SEM fotoğrafları karşılaştırılmıştır. Bu görüntülerden anlaşıldığı üzere sinterleme sıcaklığının artmasıyla grain sınırları netleşmekte ve grain boyutları artmaktadır. Sinterleme sıcaklığı 1623 K olan numunenin grain boyutları 7-18 μm arasındayken, sinterleme sıcaklığı 1223 K olan numunenin grain büyüklüğü 500-160nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin 1775 K, 1575 K ve 1275 K sıcaklıklarında sinterlenmesiyle yapılan bir çalışmada SEM fotoğrafları kıyaslanmıştır[63]. Bu çalışmada daha düşük sıcaklıklarda sinterlenen numuneler daha küçük ortalama tane büyüklüğü gösterdiği söylenmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta sinterlenen numune, grainler arasında gözeneklere sahiptir. Yüksek sıcaklıkta sinterlemenin sonucu olarak, bu gözenekli yapı yavaş yavaş kaybolur ve sıkıca bağlanmış grain morfolojisini oluşturur [64,8]. M. Khlifi [65] ve arkadaşlarının $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite numunesinin tavlama sıcaklığını 1473 K ve 1073 K’deki yapısal morfolojisinin nasıl değiştiğini incelediği diğer bir çalışma da düşük sıcaklıkta tavlamanın yapıyı değiştirdiği ve tane boyutunu küçülttüğü söylenmektedir.

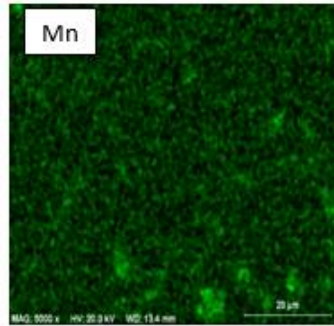
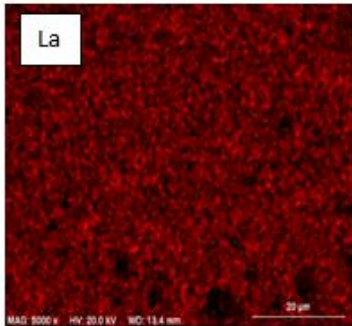
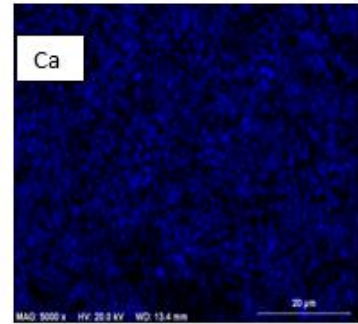
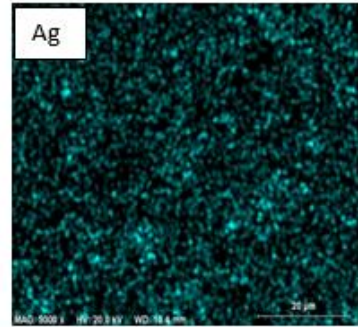
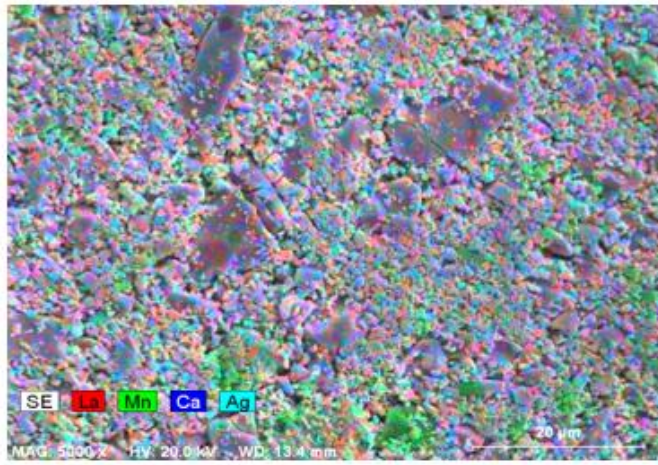
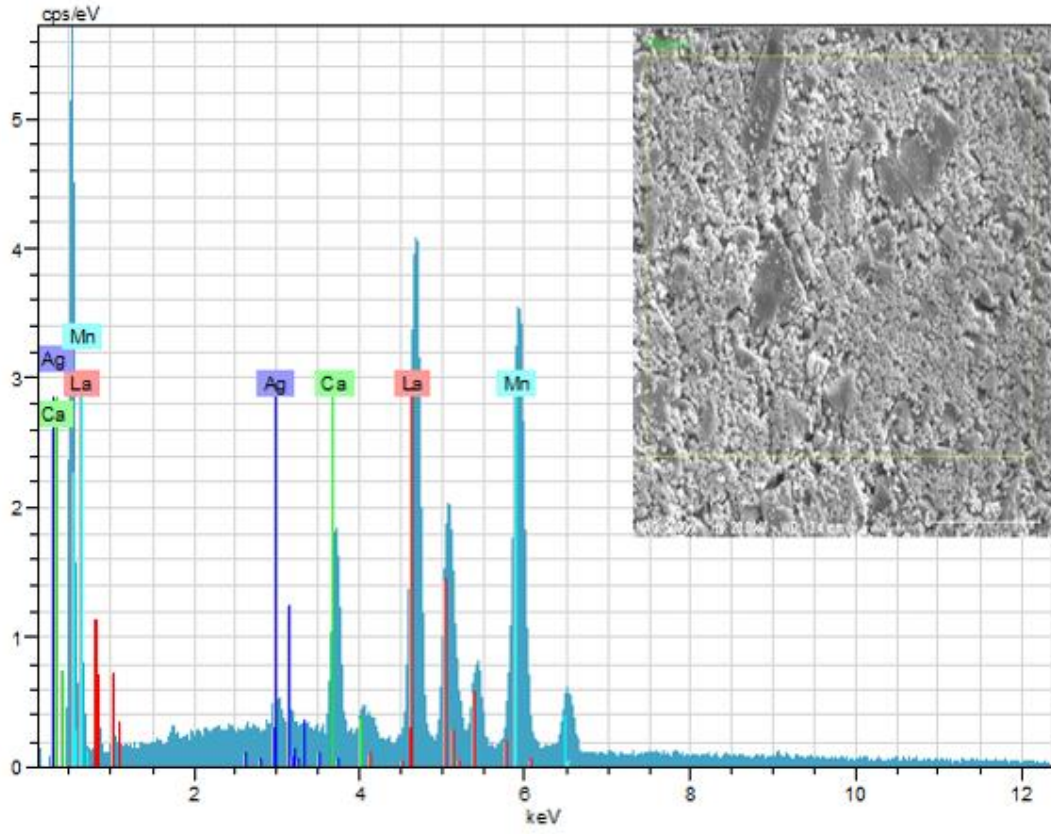


Şekil 5.7. a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1623 K, **b)** $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1223 K de hazırlanmış olan numunelerin 2000 kez büyütülmesiyle alınan SEM fotoğrafları

%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapının Şekil 5.8’de 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları görülmektedir. Numunenin ortalama grain büyüklüğü 2 μm -120 nm arasındadır. Bu kompozit bileşikteki elementlerin tesbiti için Şekil 5.9’de EDX fotoğrafları verilmiştir.

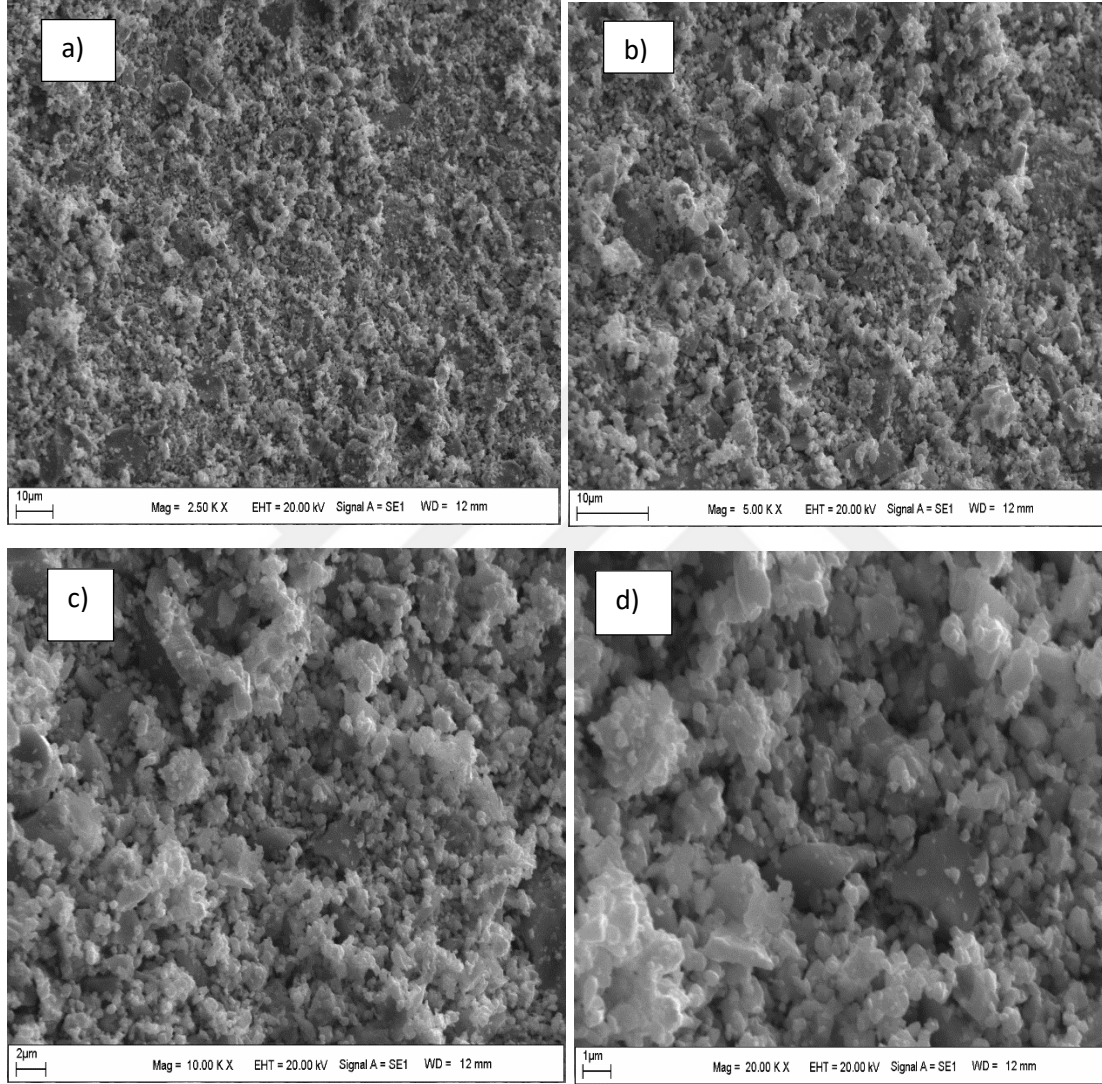


Şekil 5.8: %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları

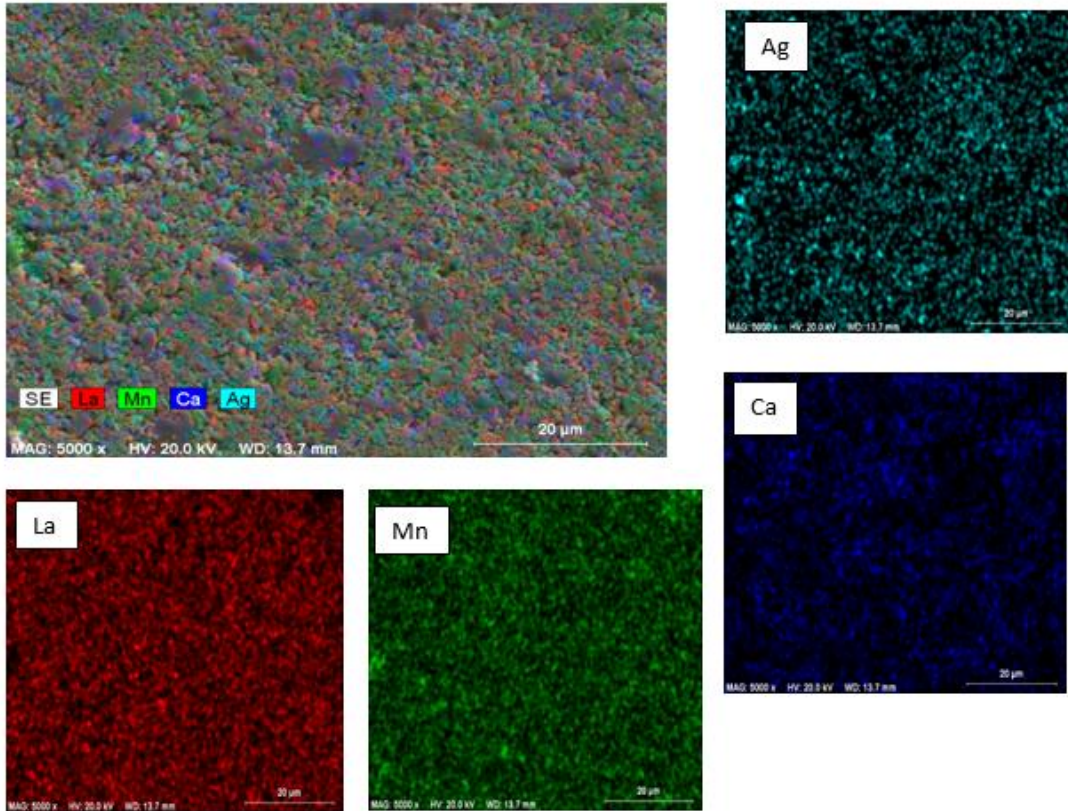
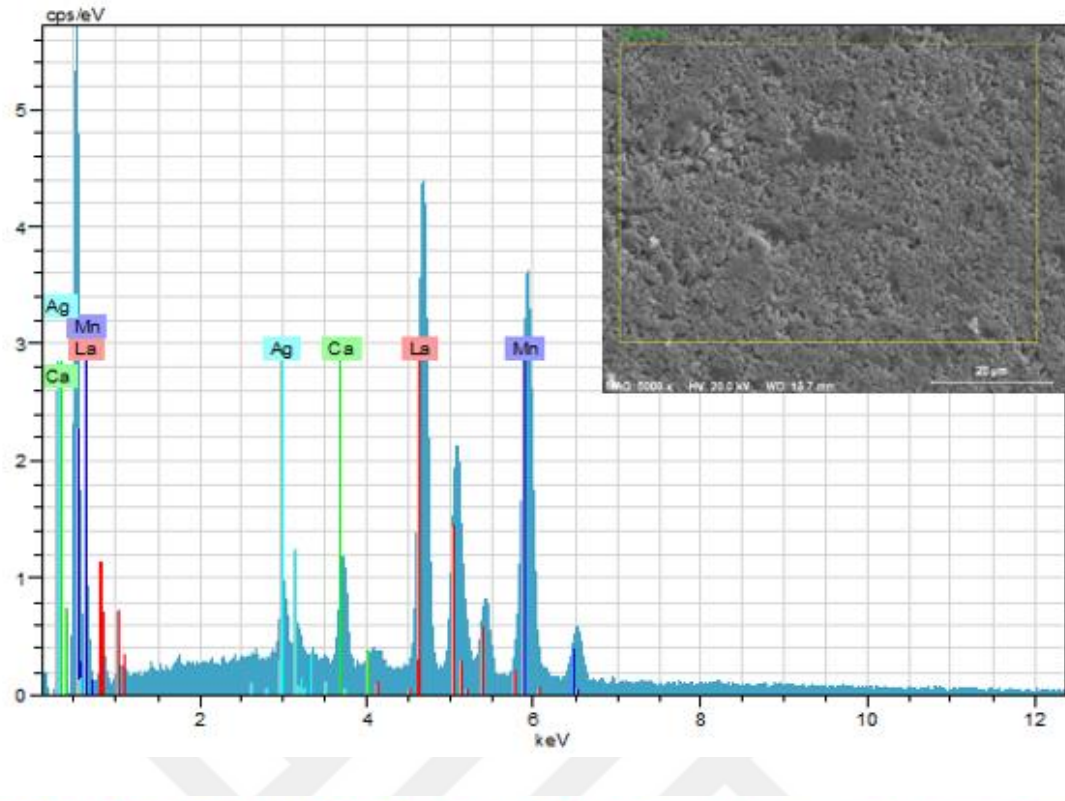


Şekil 5.9 : %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı

%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapının Şekil 5.10'da 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları görülmektedir. Numunenin ortalama grain büyüklüğü 600-170 nm arasındadır. Bu kompozit bileşikteki elementlerin tesbiti için Şekil 5.11'de EDX fotoğrafları verilmiştir.

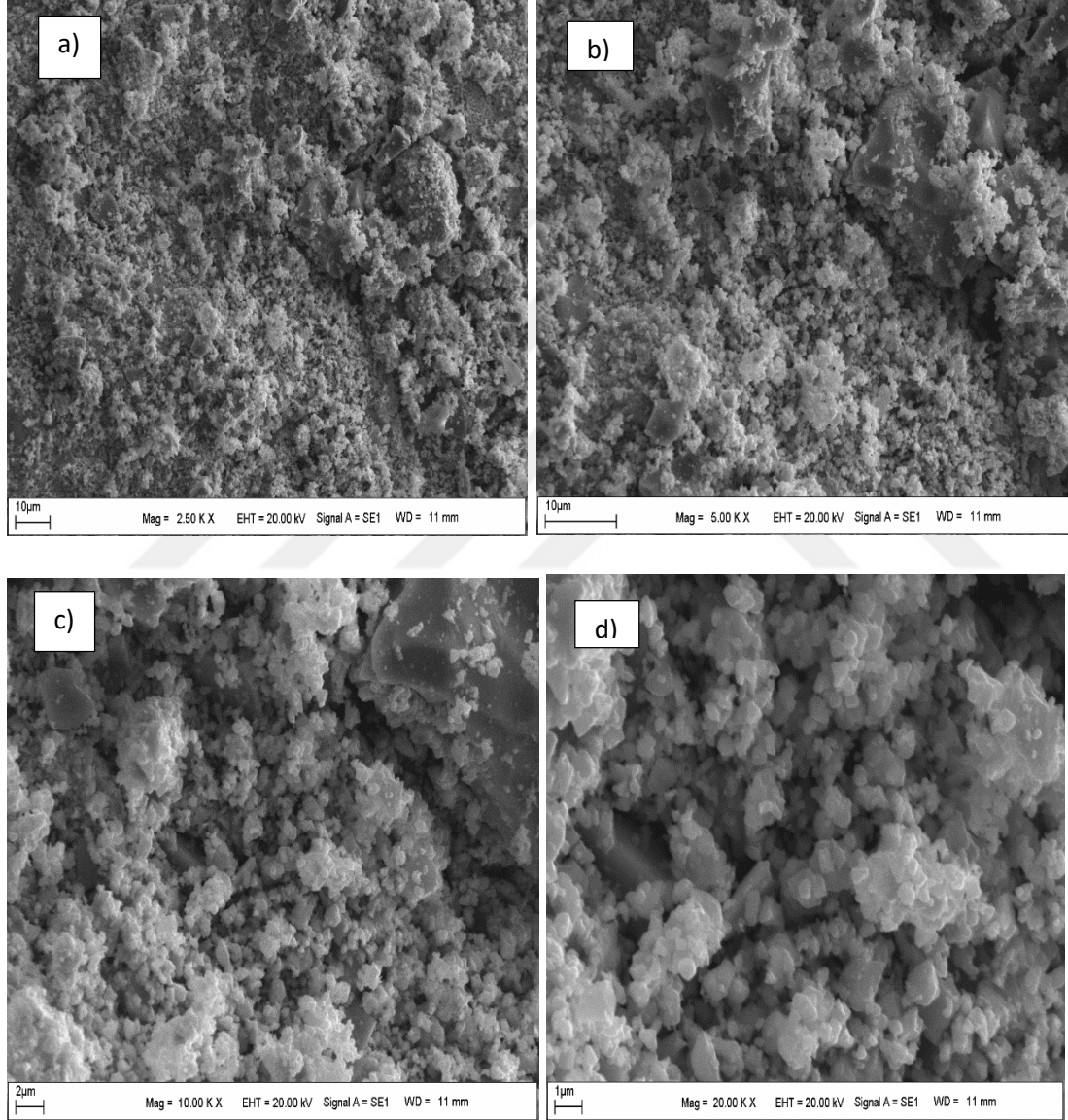


Şekil 5.10 : %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları

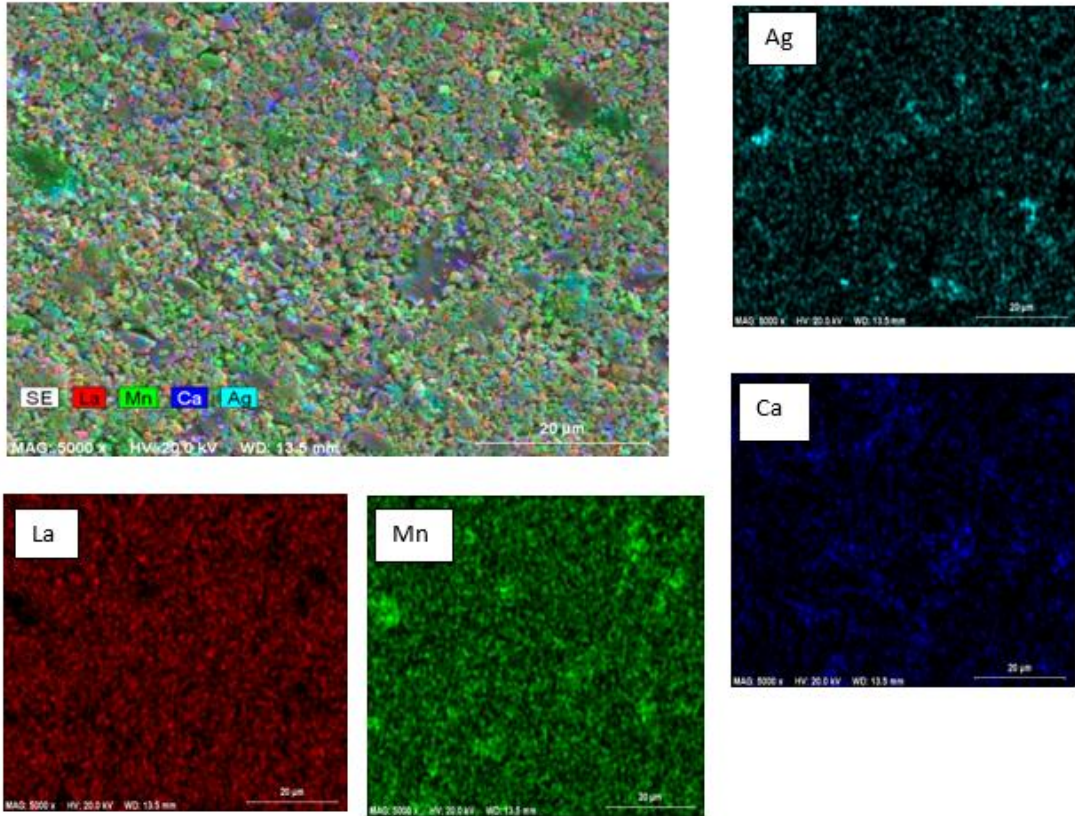
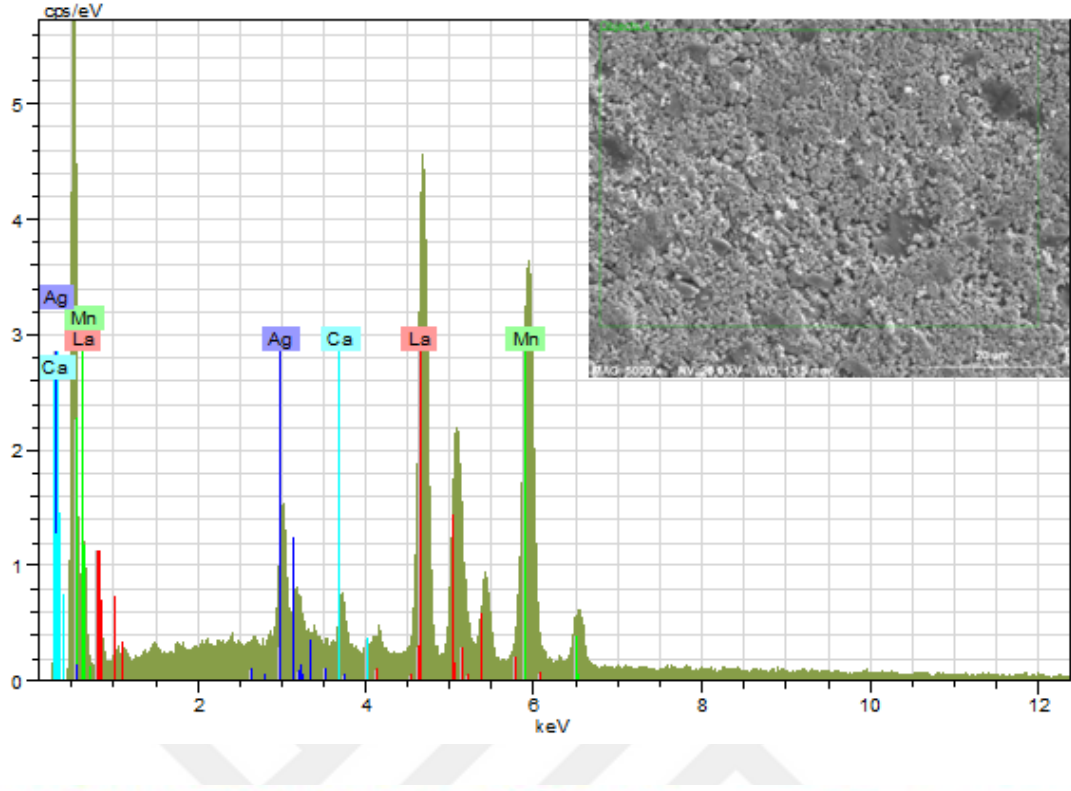


Şekil 5.11 : %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı

%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapının Şekil 5.12’de 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları görülmektedir. Numunenin ortalama grain büyüklüğü 200-300 nm arasındadır. Bu kompozit bileşikteki elementlerin tesbiti için Şekil 5.13’de EDX fotoğrafları verilmiştir.

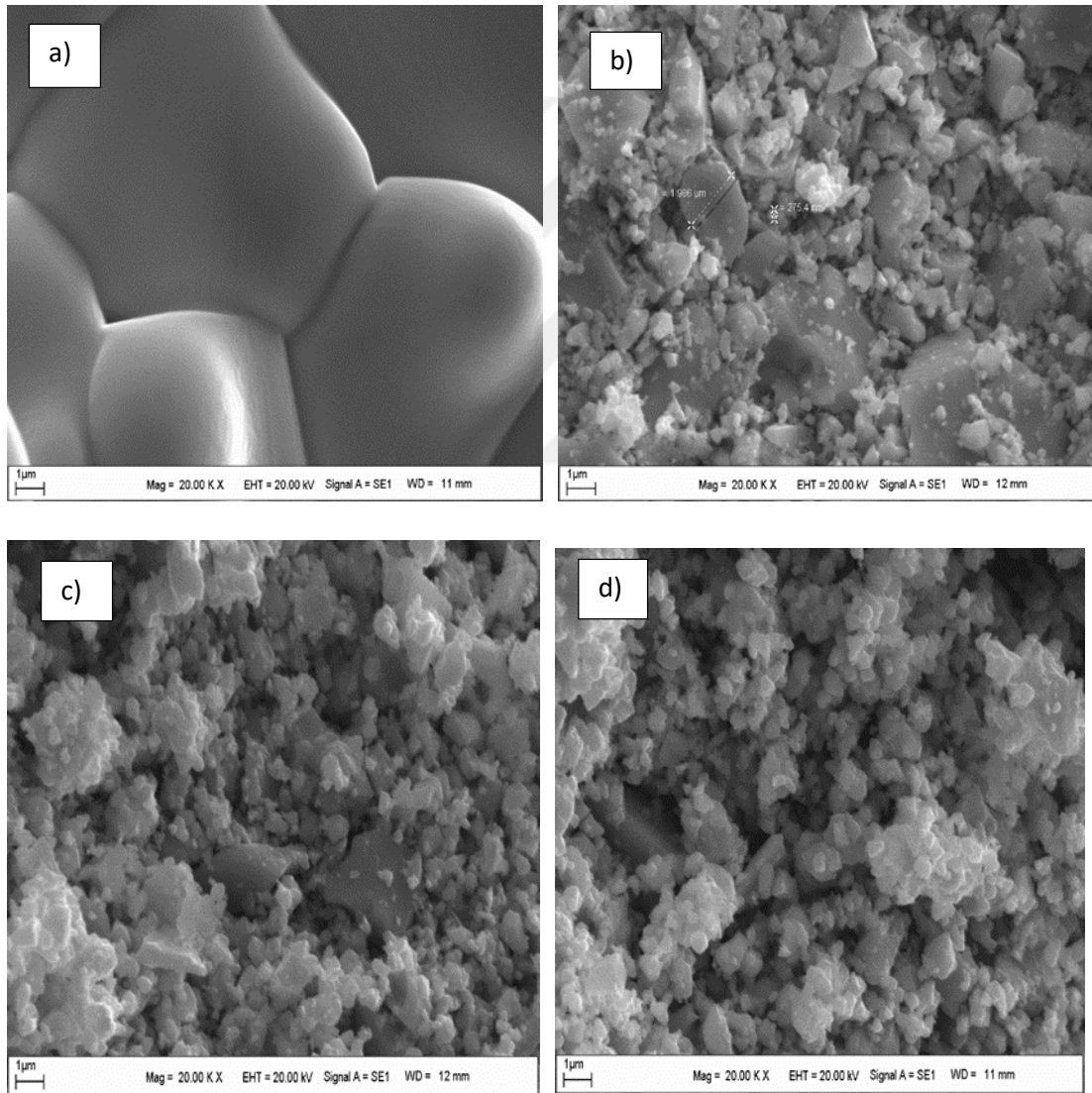


Şekil 5.12: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 2500 kez (a), 5000 kez (b), 10000 kez (c) ve 20000 kez (d) büyütülmüş SEM fotoğrafları



Şekil 5.13: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite numunesinin EDX ile kaydedilen elementlerinin dağılımı

Ezaami ve arkadaşlarının $0.5\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/0.5\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ kompozit bileşiği ile yaptığı bir çalışmadaki SEM fotoğrafları sonucu kompozit bileşiklerin tane sınırlarının belirsiz olduğunu söylenmektedir[18,66,67]. Bizde bu çalışmada $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiği ile %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit bileşiklerini karşılaştırıldığında kompozit bileşiklerinde tane(grain) sınırlarının belirsizleştiği görülmektedir. Şekil 5.14'de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi ile kompozit bileşiklerinin 2000 kez büyütülmesiyle alınan SEM fotoğrafların da grain sınırları karşılaştırılmıştır. Karanlık ve parlak bölgeler kompozitin iki fazdan oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.14 : a) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, b) %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ c) %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$, d) %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerin 2000 kez büyütülmesiyle alınan SEM fotoğrafları

5.2 LaCaMnO, LaAgMnO ile Kompozite Perovskite Yapılarının Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

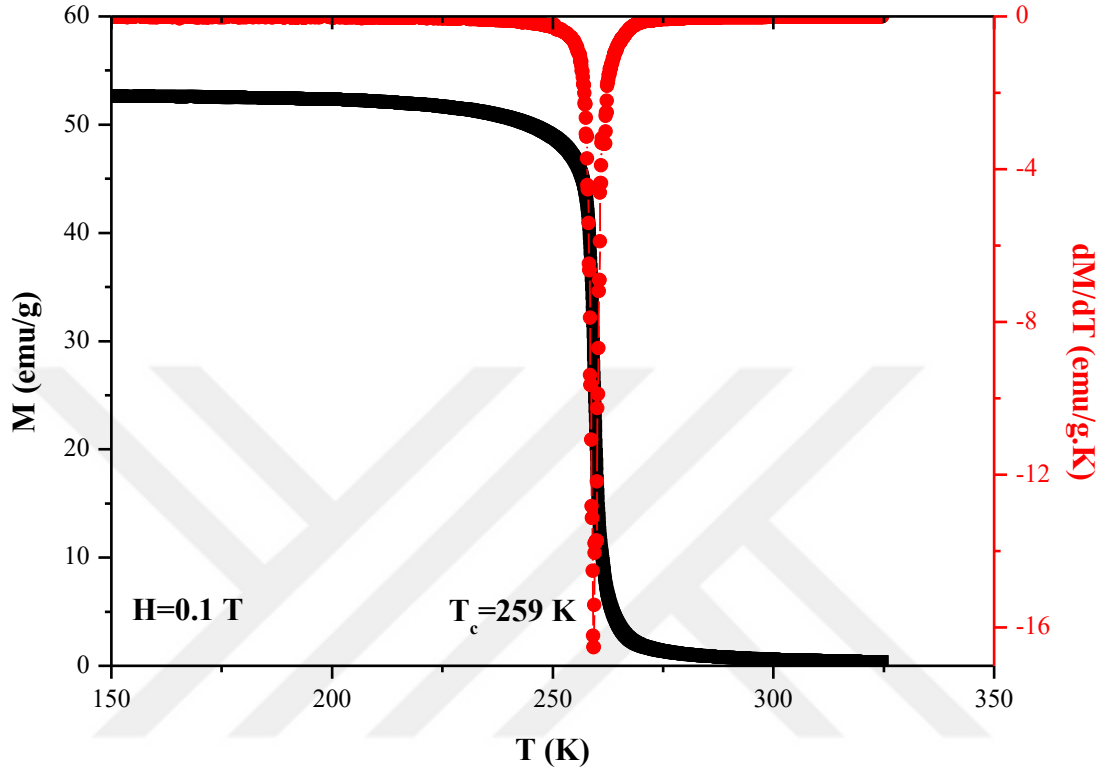
Katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen LaCaMnO, LaAgMnO ile kompozite perovskite bileşiklerinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri bu bölümde incelenmiştir. Manyetik ölçümler için Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) sistemi kullanılmıştır. Öncelikle manyetik özelliklerin tespitinde önemli olan T_C sıcaklığı bulunmuştur. Numunelerin manyetik ölçümlerinde sıcaklık aralığının ayarlanması ölçümler için önemli bir parametredir. Çünkü numuneler T_C sıcaklıklarında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş gösterirler. T_C sıcaklıklarının bulunmasından sonra manyetizasyon değerlerinin ve doyum manyetizasyonunun değerlendirilmesi için M-H grafikleri oluşturulmuştur. Manyetik geçiş özelliğinin belirlenmesi için ise arrott grafiklerinden faydalanılmaktadır. Ayrıca numunelerin manyetokalorik özelliklerinin değerlendirilmesi için izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) ve göreceli soğutma gücünün (RCP) değerleri bulunmuştur.

5.2.1 LaCaMnO numunesinin manyetik özellikleri

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesinin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişinin hangi sıcaklıkta gerçekleştiğini bulmak için T_C sıcaklığı tespit edilmiştir. Şekil 5.15’de M-T grafiğinde keskin bir geçiş sergiler. Bu keskin geçiş manyetik faz geçişi sıcaklığı (T_C) etrafında güçlü bir mıknatıslanma ve büyük bir manyetik entropi değişimini (ΔS_M) gösterir[68]. Şekil 5.15’de 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı grafiğinin eğrisinden elde edilen (dM/dT) -T eğrisiyle T_C sıcaklığı $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesi için 259 K bulunmuştur. Numune T_C sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde ferromanyetik davranış gösterirken üstündeki sıcaklık değerlerinde paramanyetik davranış göstermektedir.

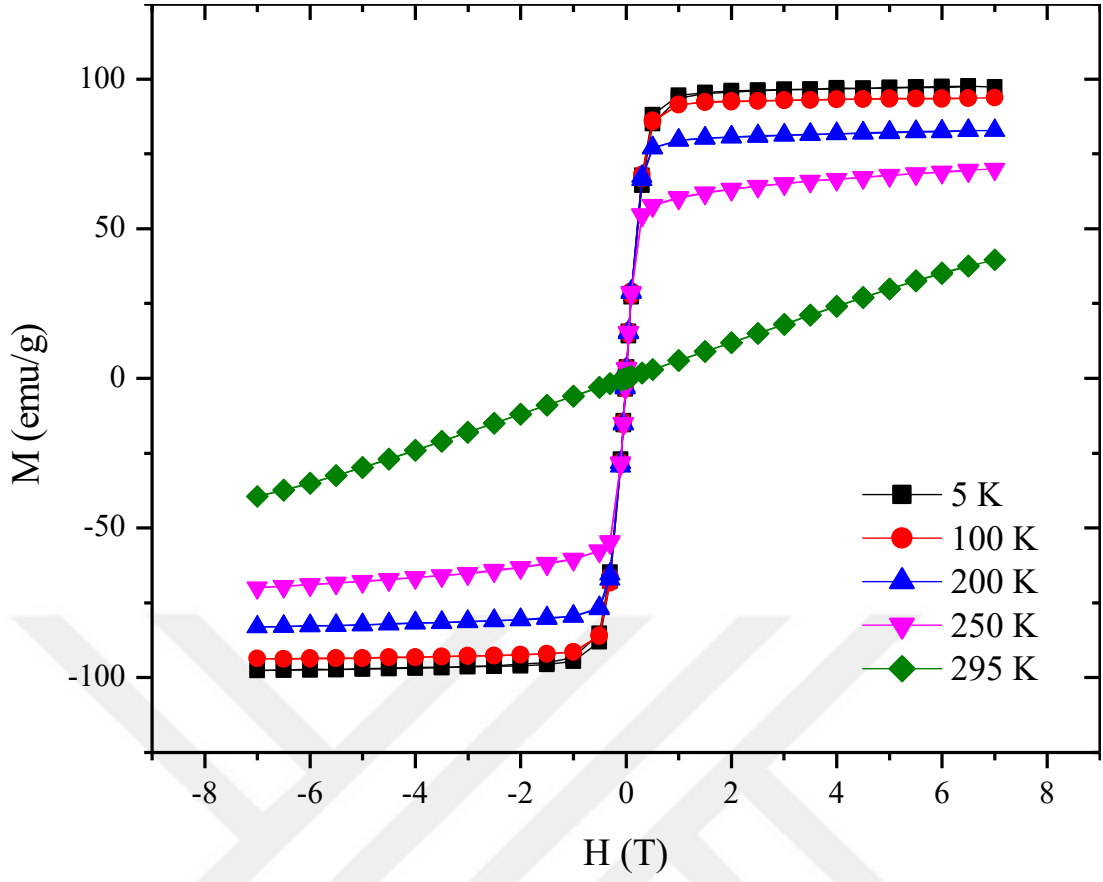
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesi için Ho ve arkadaşlarının [55] yaptığı bir çalışmada 100 Oe manyetik alanda T_C sıcaklığı 255 K bulunmuştur. Aynı numuneyi başka bir çalışmada 1 T manyetik alanda $T_C=256$ K bulunurken [2] bir diğerinde gene 1 T manyetik alanda $T_C =227$ K bulunmuştur[69,70]. Curie sıcaklığındaki bu değerler hazırlanan numunenin $T_C =259$ K sıcaklığı literatür ile uyumunu göstermektedir. Elde edilen bu T_C değerleri, sinterleme sıcaklığının farklı olması veya Mn-O-Mn bağ açısı ve Mn-O bağ uzunluğunu değiştiren yapısal parametreler üzerindeki etkisiyle açıklanabilir [71,72].

Şekil 5.15 deki grafikten görüldüğü gibi ferromanyetikten paramanyetiğe geçişinde kritik sıcaklık değeri olan curie (T_c) sıcaklığında manyetizasyon hızlı bir azalma göstermektedir. Curie sıcaklığındaki keskin mıknatıslanma değişimi büyük manyetik entropi değişimi (ΔS_M) göstermektedir[24].



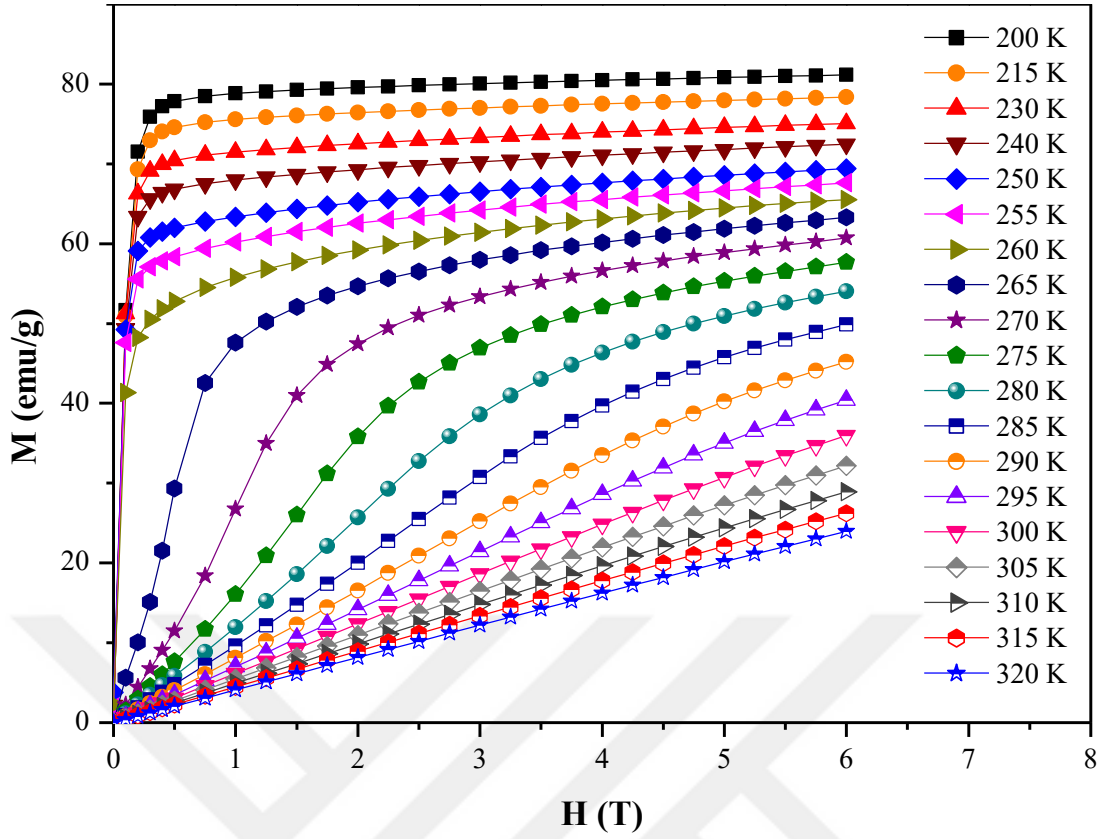
Şekil 5.15 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0.1$ T’da M - T ve (dM/dT) - T eğrileri

Şekil 5.16’de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin full M - H grafiği verilmiştir. Grafik de 5 K, 100 K, 200 K, 250 K ve 295 K sıcaklık değerlerinin eğimleri oluşturulmuştur. Grafikten yararlanılarak farklı sıcaklık değerlerinde manyetizasyon bulunmuş ve numune için doyum manyetisasyonu değeri elde edilmiştir. Doyum manyetisasyonu en iyi değerlendirmesi düşük sıcaklık yüksek manyetik alanda yapılmaktadır. T_c sıcaklığının üstünde numunenin paramanyetik faza geçtiği görülmektedir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 5 K de, 7 T lık manyetik alan altındaki doyum manyetizasyonu(M_s) 97.57 emu/g olarak ölçülmüştür.



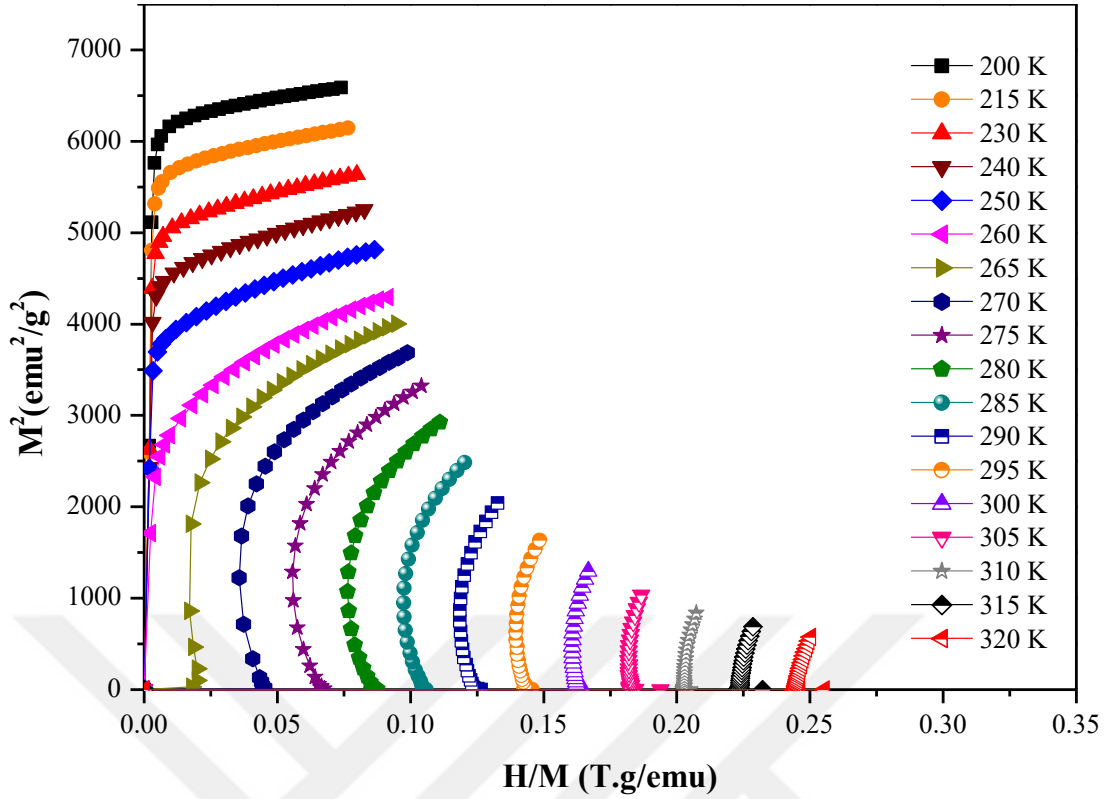
Şekil 5.16 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği

Ayrıca numunelerin faz geçişlerinin değerlendirilmesi M-T grafiklerinden de yapılabilmektedir. Bunun için şekil 5.17’de manyetisasyonun manyetik alana bağlı grafiği oluşturuldu. Numunenin sıcaklığının artmasıyla ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş eğrilerden görülmektedir. Curie sıcaklığının üstündeki bölgede yani numunenin paramanyetik olduğu sıcaklıklarda M-H eğrisi doğrusal bir eğim oluşturmaktadır.



Şekil 5.17: 0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri

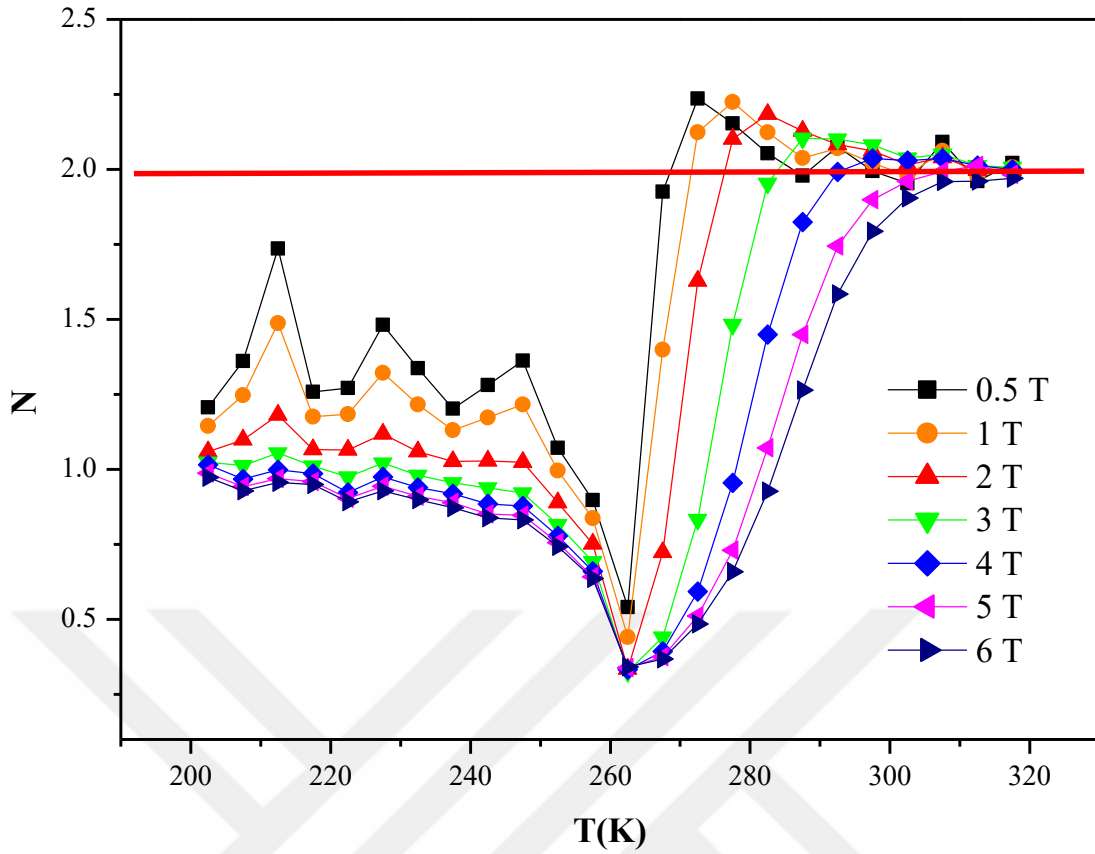
Manyetik malzemelerin faz geçişlerinin FOMT (birinci dereceden manyetik geçiş) ya da SOMT (ikinci dereceden manyetik geçiş) olup olmadığını anlamak için 2. Bölümde detaylandırılan arrott plots grafiklerinden faydalanılmaktadır. Şekil 5.18’de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiğinden elde edilen $M^2-(H/M)$ grafiği verilmektedir. Bu grafik Banarjee kriterlerine göre incelenir[73,74,75]. Eşitlik 2.23b’deki $c_3(T)$ ’nin işareti geçişin türünü belirlemetedir[12,13,14]. Yani $M^2-(H/M)$ grafiğinin eğimi eksi (-) değerli ise birinci dereceden geçiş, artı (+) ise ikinci dereceden geçiş olduğu söylenmektedir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin arrott plots grafiğinde eğimi negatif olduğundan birinci dereceden manyetik geçiş göstermektedir.



Şekil 5.18: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği

$$N(T,H) = \frac{d \ln (\Delta S_M(T,H))}{d \ln(H)} \quad (5.4)$$

Manyetik malzelerin faz geçişinin nicel olarak yorumlanması için formül 5.4 de manyetik entropi değişiminden faydalanılarak bulunan N değerinden kriter olarak hesaplanır. Manyetik etkileşimlerinin ortalama alan teorisine uyduğu bir ferromagnet için N , $\Delta S_M(T,H) \approx aH^N$ den hesaplanır. Burada a bir sabit değeri temsil ederken N manyetik geçişle ilgili bir üssü temsil eder[75,76]. N değeri manyetik malzemenin geçiş sıcaklığının oldukça altındaki sıcaklıklarda ($T \ll T_C$) $N=1$ olma eğiliminde iken yüksek sıcaklıklarda ($T \gg T_C$) $N=2$ olma eğilimindedir. Curie sıcaklığında N değeri faz geçişi olduğundan pik oluşturarak en düşük değerini gösterir[77]. Geçiş sıcaklığından sonra daha yüksek sıcaklıklarda $N>2$ değerinde malzemenin birinci dereceden geçiş (FOMT) gösterdiği söylenir[24,73,78,79,55]. Şekil 5.19 de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklık N değerinin 1 olma eğiliminde olduğu ve T_c sıcaklığı civarında pik değer oluşturduğu görülmektedir. T_c sıcaklığının üstünde N değerinin 2 den büyük olduğundan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin FOMT geçiş gösterdiği söylenebilir. T_c de ise $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için bütün manyetik alanlarda N yaklaşık olarak 0.33 değerindedir.



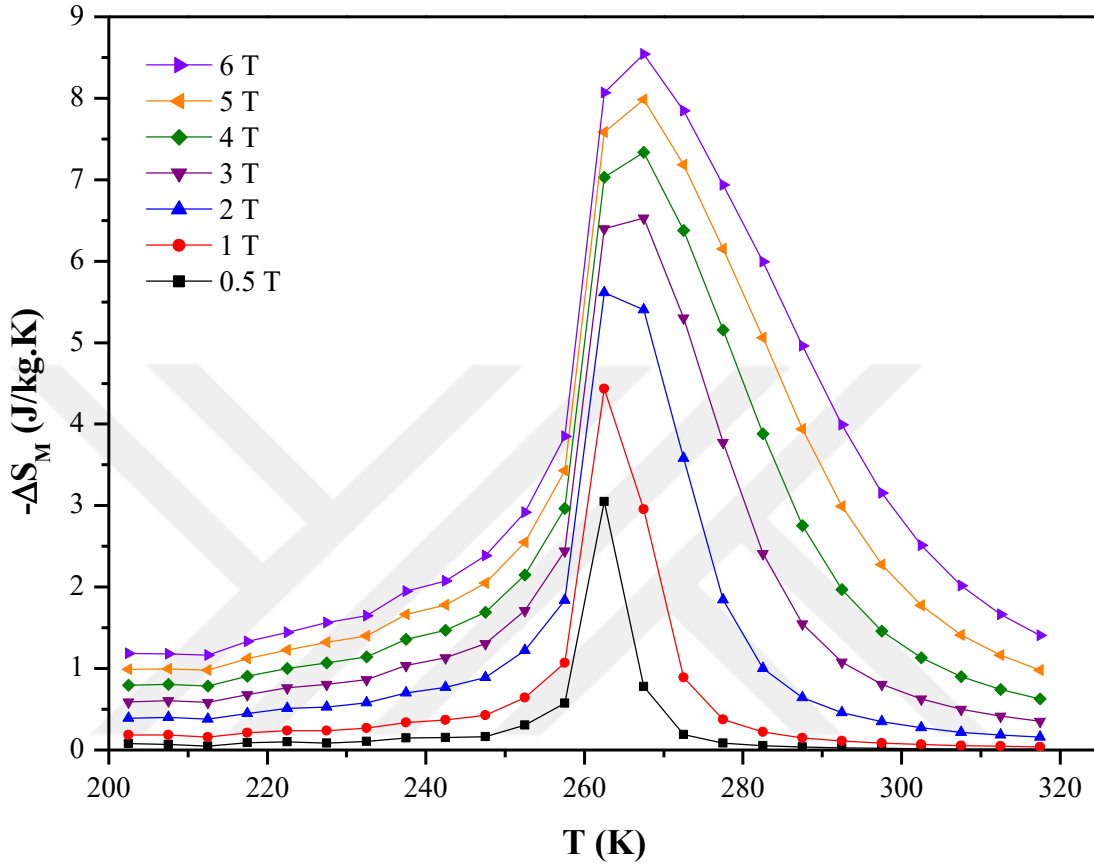
Şekil 5.19 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değeri için 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi

5.2.2 LaCaMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri

Manyetokalorik etkinin belirlenme yönteminin (ΔT_{ad}) doğrudan veya (ΔS_M) dolaylı olarak bulunduğunu 2. bölümde söylemiştik. Bu çalışmada manyetokalorik etkiyi izotermal manyetik entropi değişiminden (ΔS_M) faydalananarak bulduk. Bir manyetik malzemeye manyetik alan uygulandığında manyetik spinler manyetik alana paralel olarak hizalanır, bu da entropiyi düşürür ve numunenin ısınmasına neden olur. Entropideki bu değişim manyetokalorik etkinin ölçümü olarak kabul edilir. Manyetik entropi değişimlerinin hesaplanmasında M-H grafikleri kullanılır. Artan sıcaklıkla oluşturulan grafiğin eğimlerinin arasında kalan alan eşitlik 2.25 de verilen formül ile hesaplanır. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değerleri de şekil 5.17 deki M-H grafiğinden hesaplanarak bulunmuştur.

Şekil 5.20 de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği verilmiştir. Manyetik entropi değeri T_c sıcaklığı civarında maksimum olmaktadır. Bu faz değişiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca grafikten görüldüğü gibi

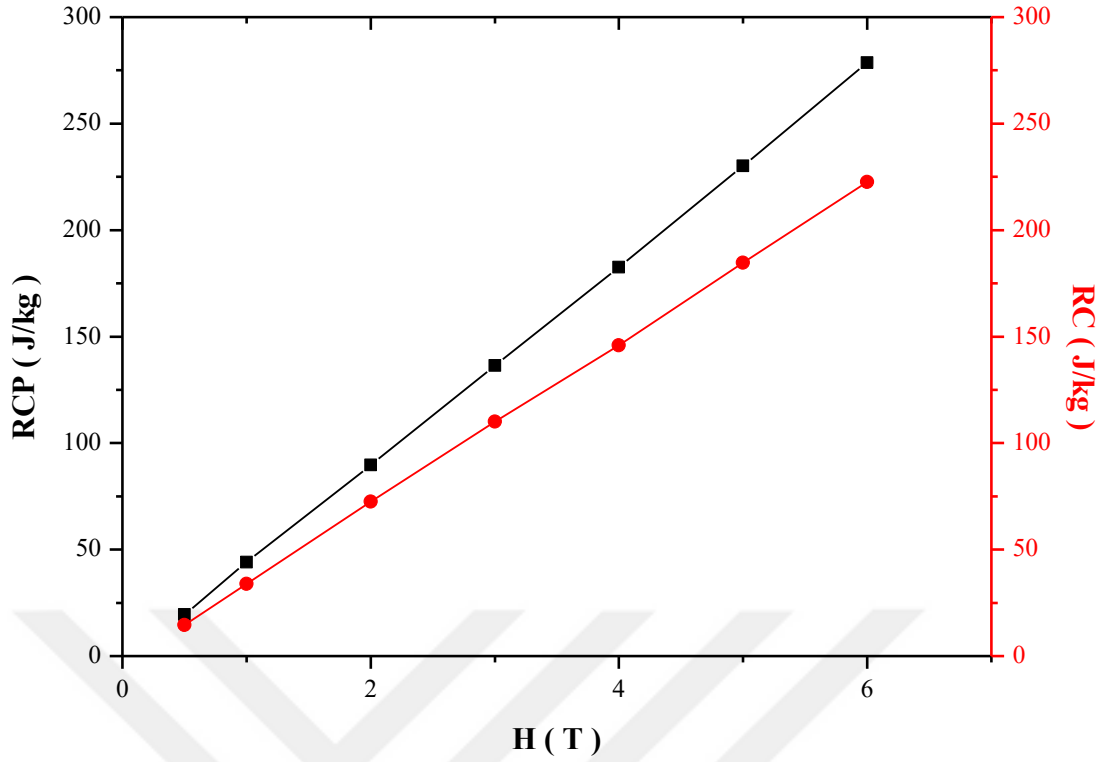
manyetik alan arttıkça manyetik entropi değeri de artmaktadır. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için 0.5 T da $\Delta S_M = 3.05 \text{ J/kg.K}$, 1 T da $\Delta S_M = 4.45 \text{ J/kg.K}$, 2 T da $\Delta S_M = 5.64 \text{ J/kg.K}$, 3 T da $\Delta S_M = 6.55 \text{ J/kg.K}$, 4 T da $\Delta S_M = 7.34 \text{ J/kg.K}$, 5 T da $\Delta S_M = 8.02 \text{ J/kg.K}$ ve 6 T da $\Delta S_M = 8.60 \text{ J/kg.K}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.20 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

Manyetokalorik çalışmaları; manyetik malzemelerin, manyetik soğutma cihazlarındaki soğutma verimlerinin değerlendirilmesi görel soğutma gücü (RCP)'ye bağlı olarak yapılmaktadır. Görel soğutma gücü 3. bölümde verilen eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmaktadır. Büyük RCP değerine ulaşmak için geniş bir sıcaklık aralığında büyük bir manyetik entropi değişimi arzu edilmektedir.

Şekil 5.21'de görel soğutma gücünün ve soğutucu kapasitesinin manyetik alana bağlı grafiği verilmiştir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1 T da RCP değeri 44.10 J/kg, 3 T da RCP değeri 136.44 J/kg, 6 T da RCP değeri 278.64 J/kg olarak bulunurken 1 T da RC değeri 33.88 J/kg, 3 T da 110.12 J/kg, 6T da 222.66 J/kg bulunmaktadır.

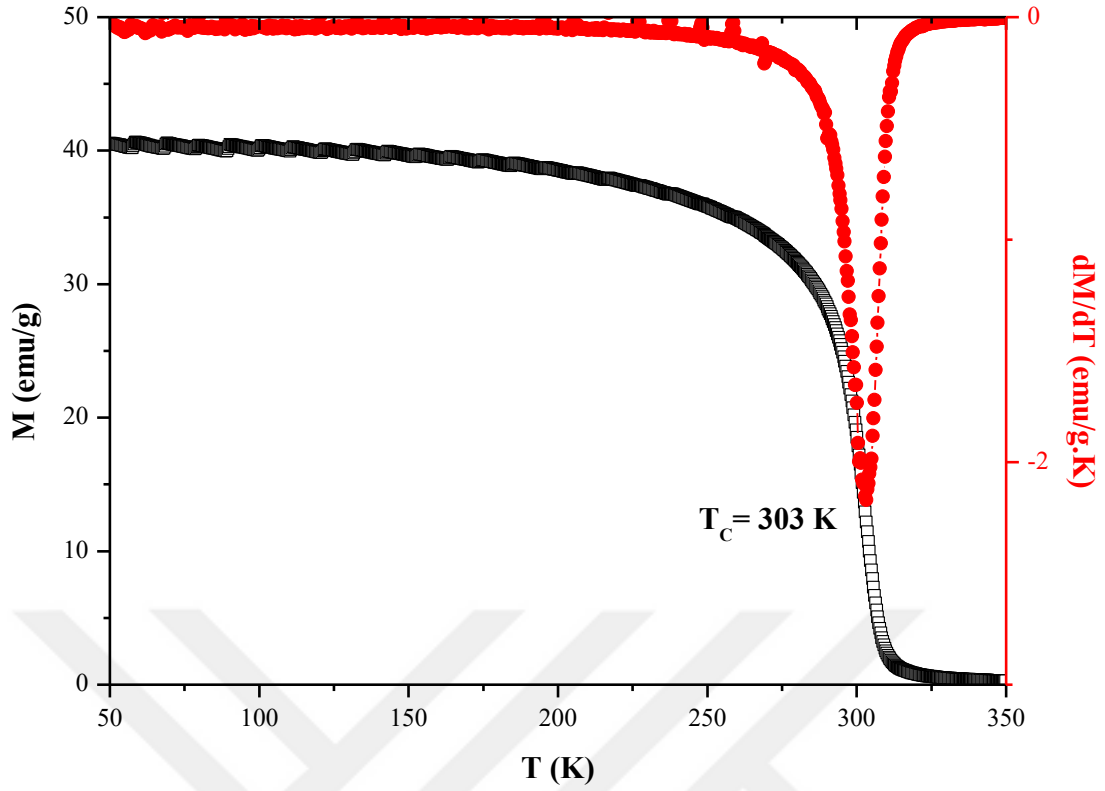


Şekil 5.21 : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görece soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği

5.2.3 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri

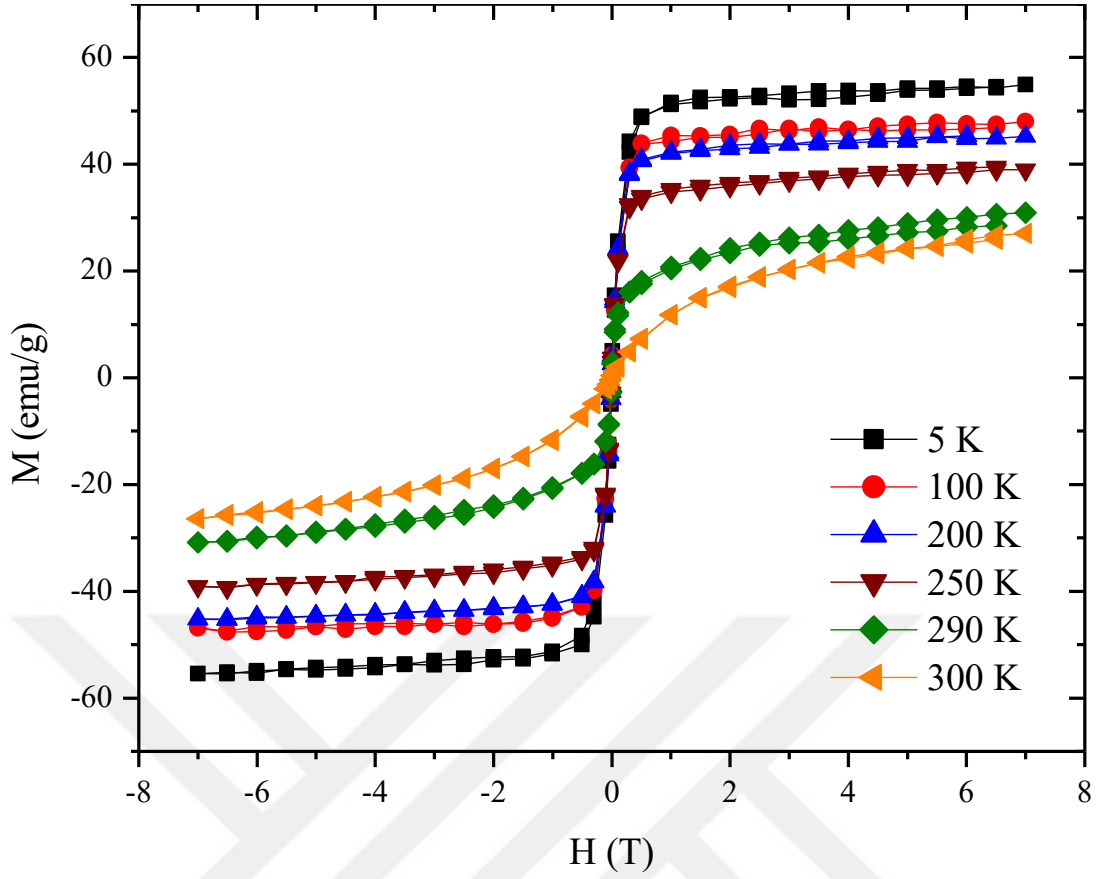
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal numunesinin 0.1 T'lık manyetik alan altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı grafiği ve bu grafikteki eğimin türeviyle bulunan (dM/dT) -T grafiği şekil 5.22'de verilmiştir. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin curie sıcaklığı 303 K bulunmuştur.

Literatür araştırmasında 100 Oe manyetik alan da T_c sıcaklığı 306 K olduğu görülmüştür[49,50]. Ayrıca Battabyal ve arkadaşının yatığı bir başka çalışmada T_c sıcaklığı 289 K olarak verilmektedir[80].Curie sıcaklığının bu farklılığı sinterleme sıcaklığının Mn-O-Mn bağ açısını ve Mn-O bağ uzunluğunu değiştiren yapısal parametreler üzerindeki etkisiyle açıklanabilir [71,72].



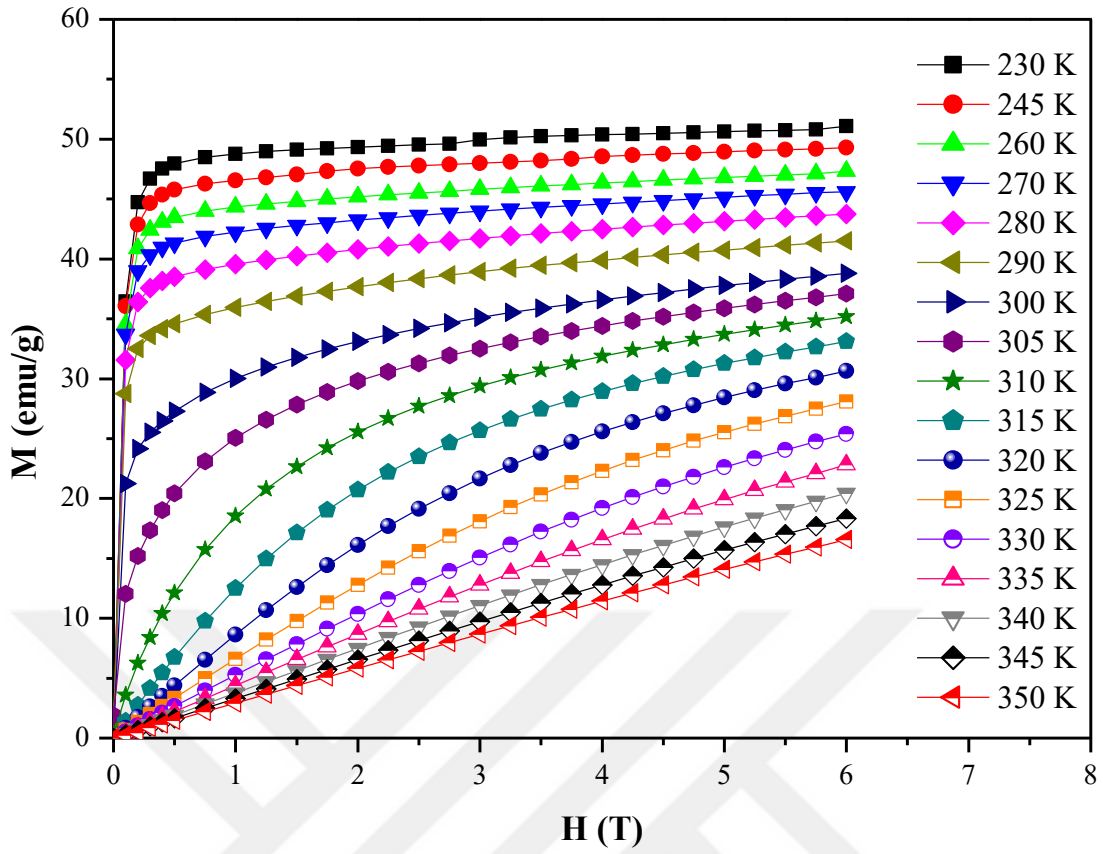
Şekil 5.22: $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal numunesinin 0.1 T'lık manyetik alanda M-T grafiği ve (dM/dT) -T grafiği

Manyetik alan altındaki numunenin tüm manyetik momentlerinin uygulanan alan yönünde yönelmesine karşılık gelen manyetisasyon değeri doyum manyetizasyonu değeridir. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin doyum manyetisasyonunun belirlenmesi için şekil 5.23 de full M-H grafiği oluşturulmuştur. Şekil 5.23'den de görüldüğü gibi manyetik alan arttıkça manyetisasyon değeri de artmaktadır. Ancak doyum manyetisasyonuna gelen değer, manyetik alan ne kadar artsada sabit kalır. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristalinin 5 K sıcaklığında ve 7 T lık manyetik alandaki manyetizasyon değeri 54.88 emu/g olarak ölçülmüştür. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin faz geçiş sıcaklığı (T_c) 303 K olduğundan 300 K sıcaklığında eğrinin lineerliği oluşmamıştır.



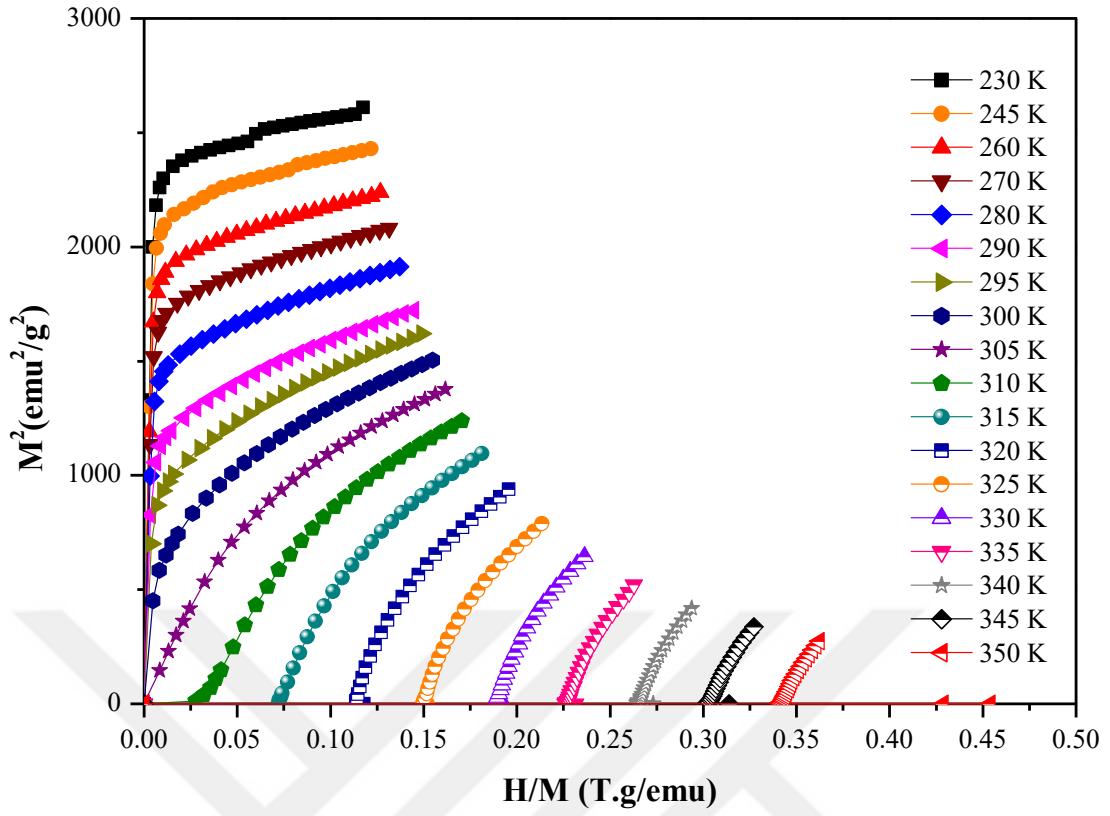
Şekil 5.23: $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği

Manyetizasyonun T_c civarındaki davranışının daha iyi analiz edilebilmesi için 0 ile 6 T aralığında değişen manyetik alanda, curie sıcaklığının altındaki ve üstündeki değerlerde M-H grafiği oluşturulmuştur. Şekil 5.24 de $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 0-6 T da manyetizasyon grafiği verilmektedir. Numunenin sıcaklığının artmasıyla ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş eğrilerden anlaşılmaktadır. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin kritik sıcaklığı 303 K olduğundan sıcaklık artıkça grafik doğrusal olarak oluşmakta ve paramanyetik faz anlaşılmaktadır.

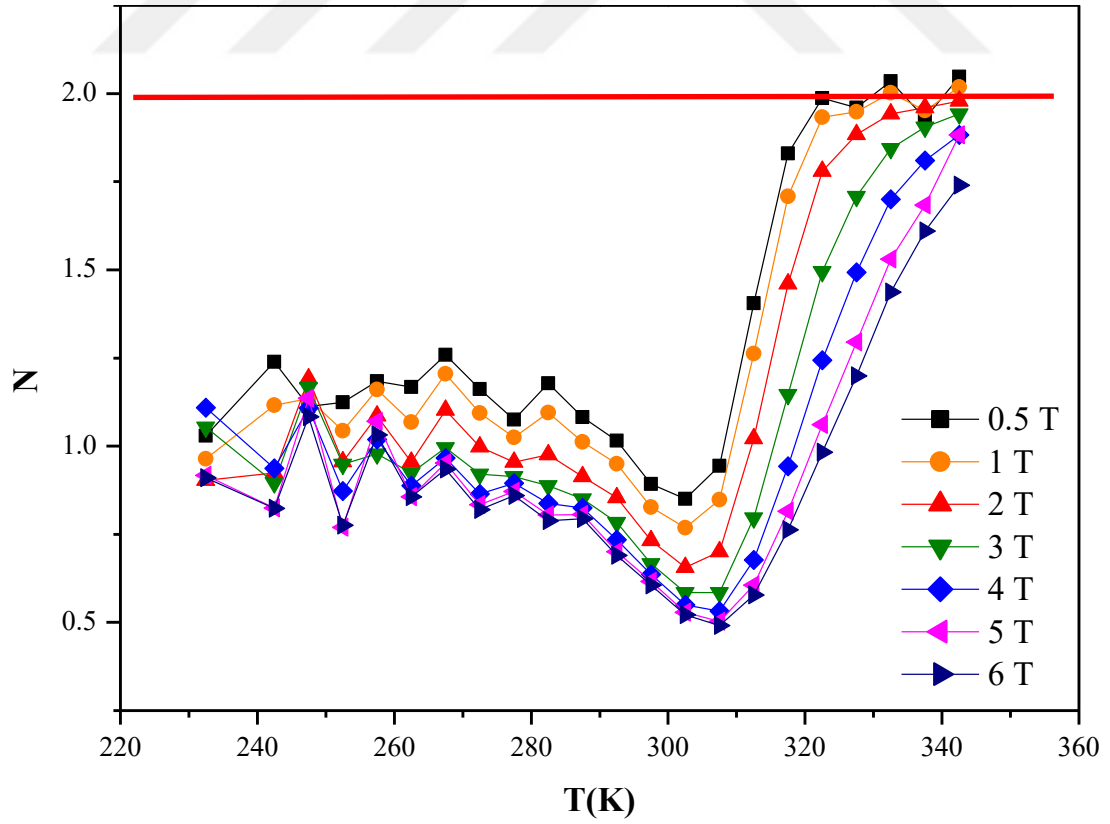


Şekil 5.24 : $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 0-6 T aralığında, farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri

Manyetik malzemelerin kritik sıcaklık noktalarının (T_c) altında ve üstünde manyetik fazlarının değiştiği görülmektedir. Manyetik faz geçişinin türünün belirlenmesi için kullanılan arrott plot grafiği ile N üssü değerinden yararlanılmaktadır. 2. bölüm de eşitlik 2.23b'nin eğimini oluşturan $c_3(T)$ 'nin pozitif olması manyetik geçişin SOMT (ikinci dereceden manyetik geçiş) olduğu olduğunu söylemektedir. Şekil 5.25 de ki arrott plot grafiğinden eğimin pozitif olduğu ve manyetik geçişin SOMT (ikinci dereceden manyetik geçiş) olduğu görülmektedir. Ayrıca şekil 5.26 da ise N üssü değerinin 2 nin altında kaldığı dolayısıyla ikinci dereceden geçişin desteklendiği görülmektedir. Arrott grafiği ve N hesabı sonuçları second order faz geçişine (SOMT) işaret etmekteyse de daha kesin bir sonuç için katsayı hesaplamalarının yapılması ileri çalışmalara bırakılmıştır.



Şekil 5.25: $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği

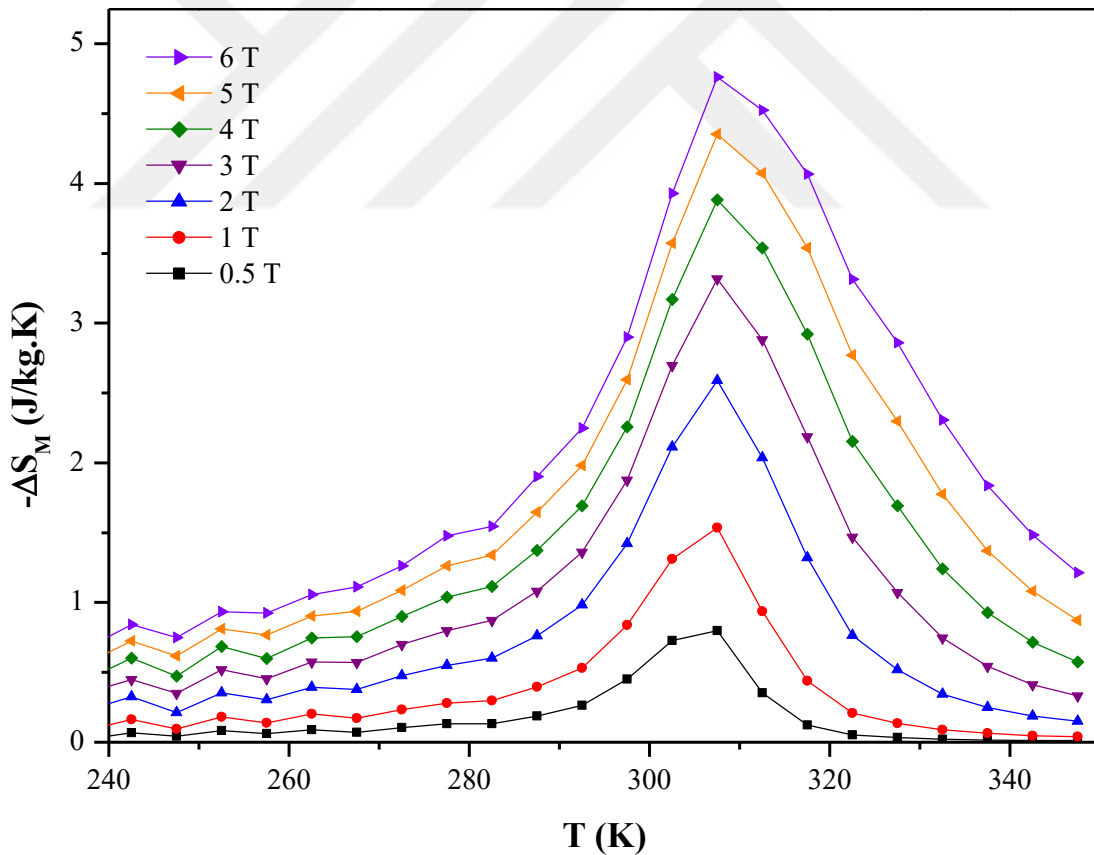


Şekil 5.26: $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değeri için 0.5 T, 1 T, 2 T, 3T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi

5.2.4 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri

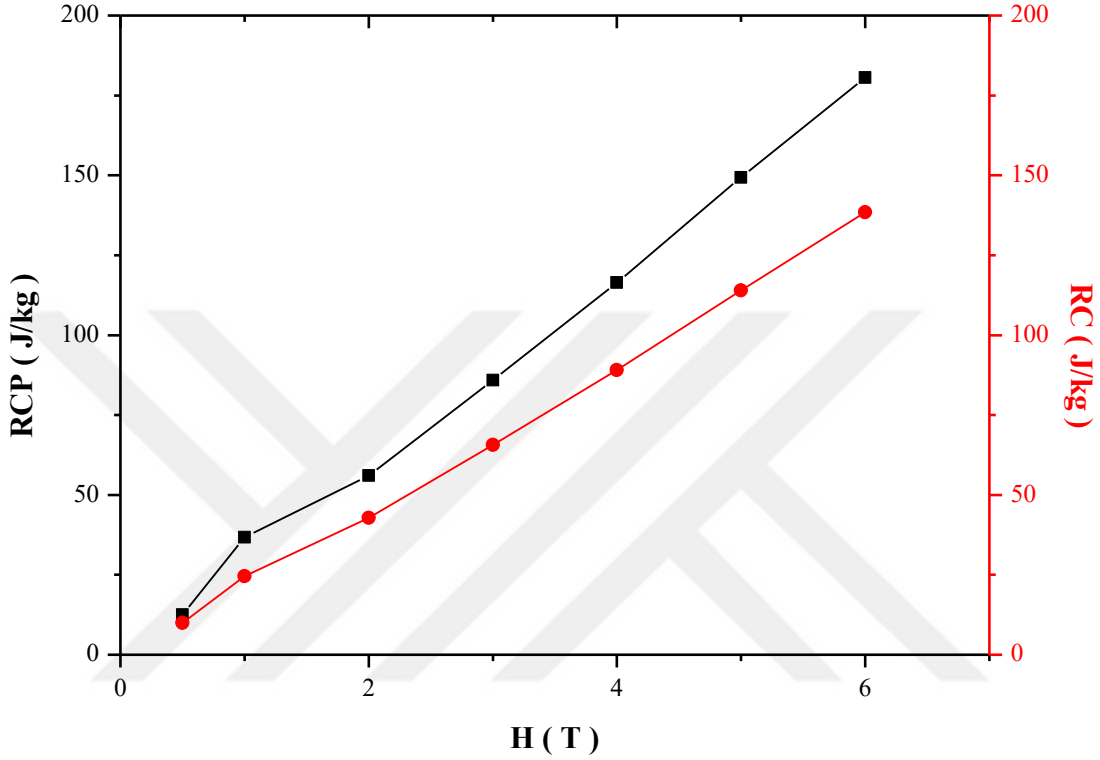
Sabit sıcaklıklar altında $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için oluşturulan manyetizasyon-manyetik alan eğrileri altında kalan alanlar hesaplanarak manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa karşı grafiği şekil 5.27'deki gibi oluşturulmuştur. Manyetik entropi değişimi değerleri curie sıcaklığı civarında maksimum olduğu görülmektedir. $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için manyetik entropi değerleri 1 T da 1.54 J/kg.K, 3 T da 3.32 J/kg.K ,4 T da 3.88 J/kg.K ve 6 T da 4.76 J/kg.K olarak bulunmuştur.

Manyetik malzemelerde T_c sıcaklığında entropi maximum değerini almaktadır. Entropinin sıcaklığa bağlı grafiği olan şekil 5.27 de manyetik alan arttıkça T_c değerinin de arttığı görülmektedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda manyetik momentlerin enerjileri de yüksek olduğundan manyetik alan manyetik momentleri alan yönünde yönlendirmekte zorlanır ve daha yüksek sıcaklık değerinde manyetik malzemenin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi görülür[8].



Şekil 5.27: $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

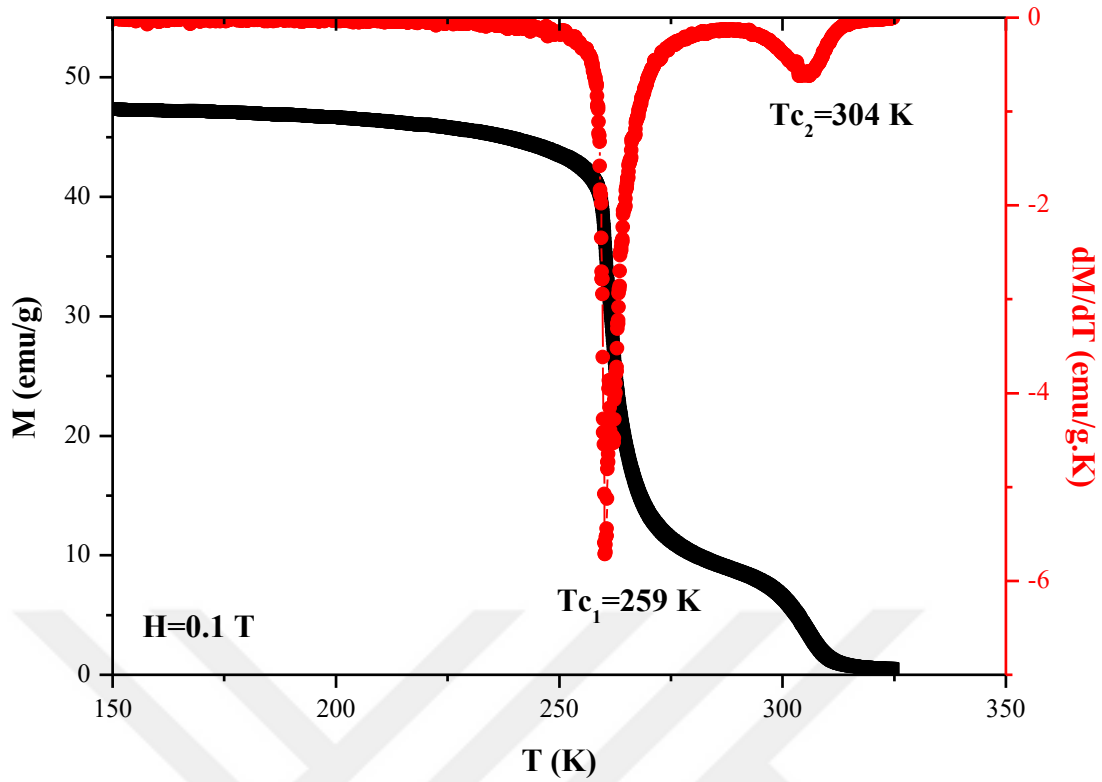
Manyetik soğutma teknolojisinde değerlendirilmesinde önemli olan RCP değeriyle numunelerin kg başına düşen enerji miktarları ölçülmektedir. Şekil 5.28 de $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ polikristal numunesi için RCP değerleri 1 T da 12.56 J/kg, 3 T da 85.95 J/kg, 4 T da 116.47 J/kg ve 6 T da 180.55 J/kg olarak ve RC değerleri 1 T da 9.95 J/kg, 3 T da 65.63 J/kg, 4 T da 89.08 J/kg ve 6 T da 138.46 J/kg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.28: Görelî soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği

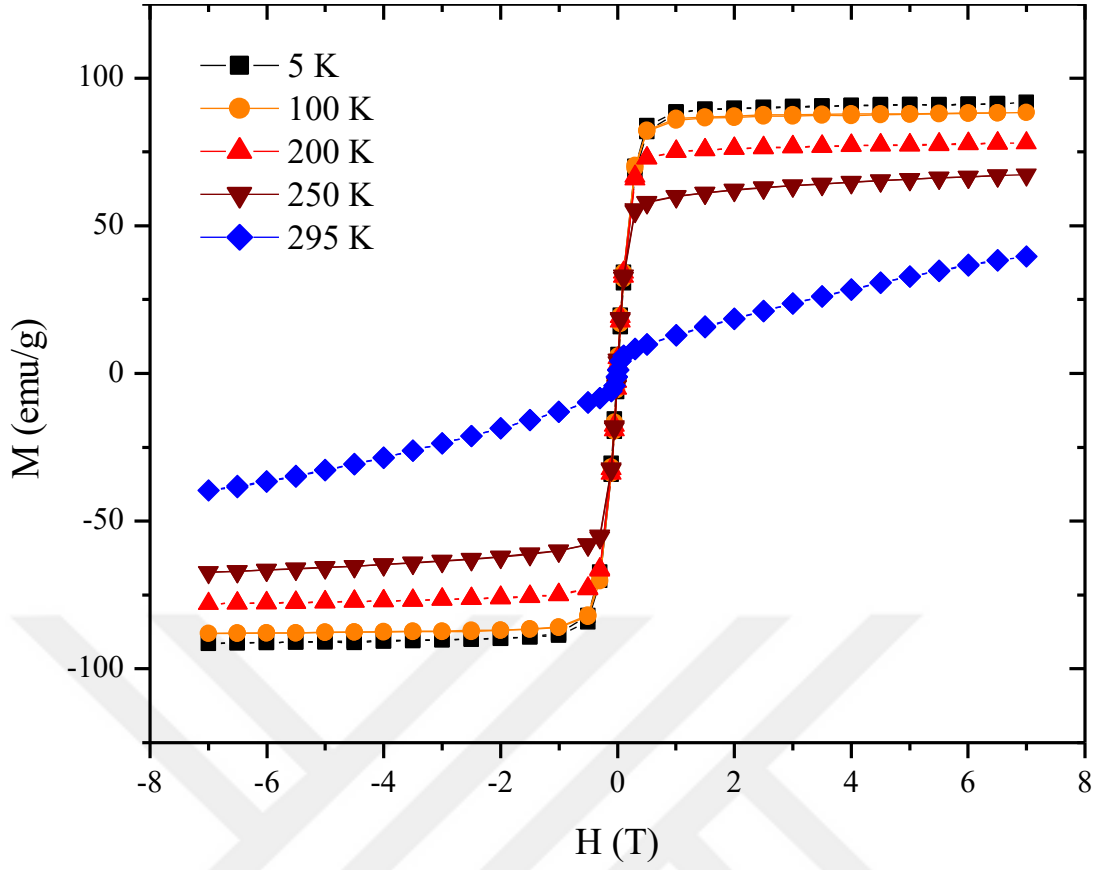
5.2.5 %75LaCaMnO+%25 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri

%75LaCaMnO+%25 LaAgMnO numunesinin manyetik faz geçişinin hangi kritik sıcaklıkta gerçekleştiğini görmek için M-T grafiğinden faydalanılmıştır. Şekil 5.29’da 0.1 T manyetik alan altında mıknatıslamanın sıcaklığa bağlı grafiğinin eğrisinden elde edilen (dM/dT)-T eğrisiyle T_c sıcaklığı %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃+%25 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesi için iki ayrı pik değeri göstermiştir. Bunun nedeni kendisini oluşturan La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ile La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ iki ana numunedir. Kompozit bileşik kendisini oluşturan iki ana numunenin de T_c sıcaklığına yakın değerleri göstererek 259 K ve 304 K de pik değerlerini göstermektedir.



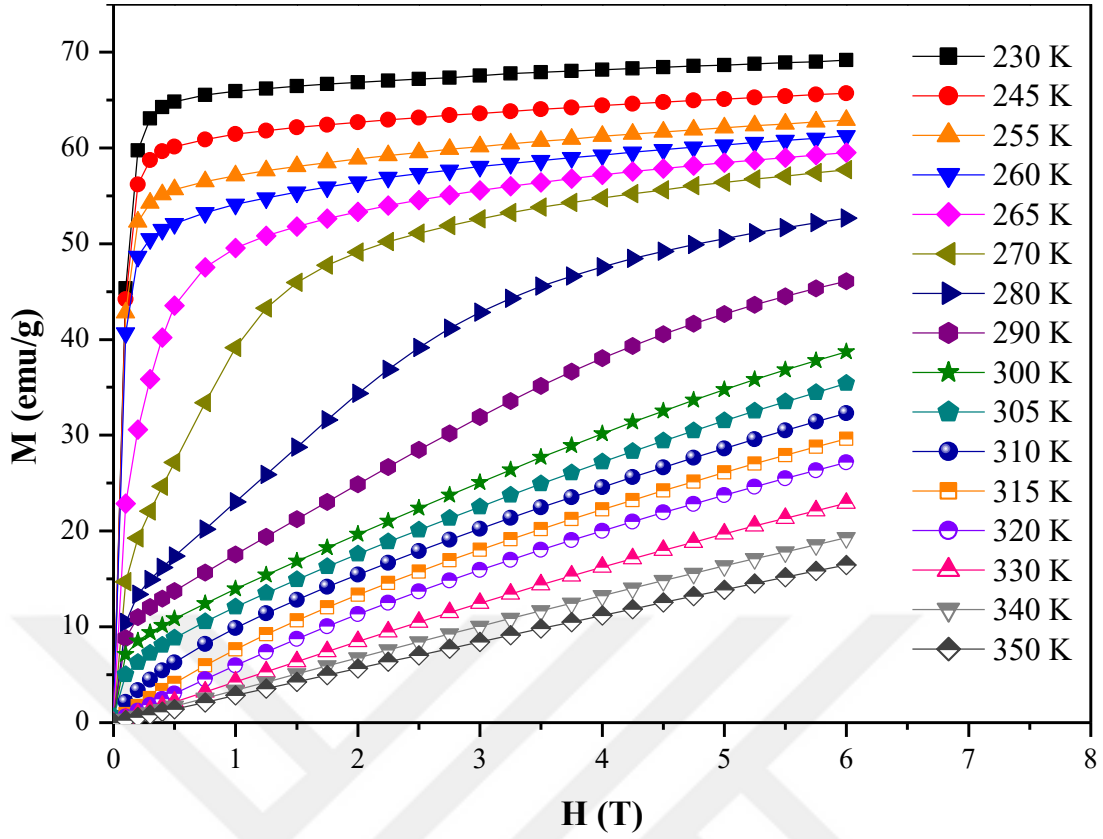
Şekil 5.29 : %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%25La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin H=0.1 T’da M-T ve (dM/dT)-T eğrileri

Şekil 5.30 %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%25La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği verilmektedir. Manyetik malzemeler manyetik alan yönünde yönelimlerini en iyi düşük sıcaklıkta sağlamaktadırlar. %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ + %25La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesi için düşük sıcaklık yüksek manyetik alan da en iyi değeri olan doyum manyetizasyonu 5 K sıcaklığın da 7 T manyetik alan da doyum manyetizasyonu 91.99 emu/g olduğu görülmektedir. Manyetik malzemeler paramanyetik faza geçişlerinde eğrileri liner bir grafik halini almaktadır. 295 K de ise numunenin paramanyetik faza doğru geçiş göstermeye başladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.30: %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃+%25La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği

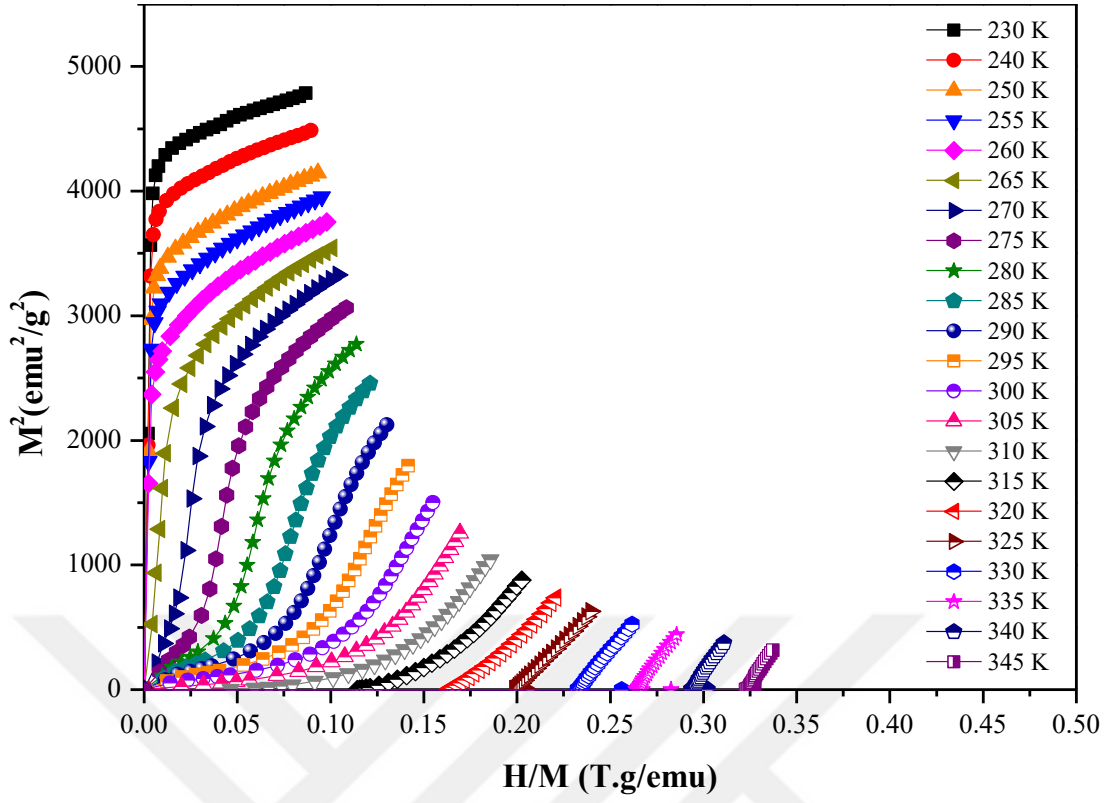
Numunenin T_c sıcaklığı civarındaki faz geçişini gösteren M-H grafiği oluşturulurken T_c sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklık değerleri alınır. T_c sıcaklığının üstünde numune paramanyetik faz olduğundan doğrusal bir grafik oluşur. Şekil 5.31 de 0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ + %25La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin M-H eğrileri verilmektedir.



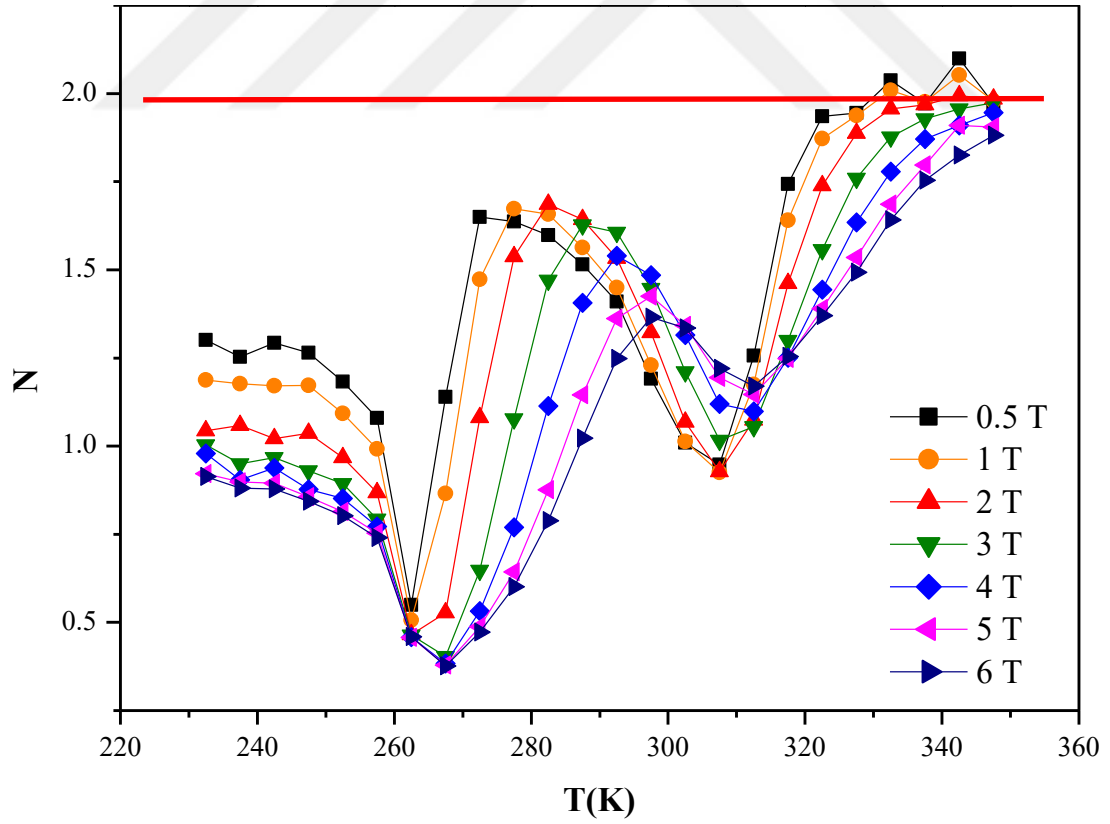
Şekil 5.31 : 0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%25 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin M-H eğrileri

Numunedeki manyetik geçişin doğasını belirlemek için , Banerjee kriter eğimini bakılmaktadır. Bunun için arrott plots olarak bilinen $M^2-(H/M)$ karşı grafiği şekil 5.32’de oluşturulmuştur. Banerjee kriter eğimi; pozitif (+) olan eğimin ikinci derece geçiş gösterdiğini, negatif (-) olan eğimin birinci derece geçiş gösterdiğini söylemektedir[81,82]. Şekil 5.32’de grafiğinden faydalanarak %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%25 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin arrott plots grafiği oluşturulmuştur. %75La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%25 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesi iki ana fazdan oluştuğu için bu iki fazın da geçiş özelliğini taşımaktadır. Ancak La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ bileşiğinin yapıdaki oranı fazla olduğundan bu bileşiğin geçiş özelliğinin baskın olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.33 de manyetik geçişin N üssü değerinden faydalarak kompozit numunenin kendisini oluşturan bileşiklerin T_c değerleri civarında iki pik gösterdiği görülmektedir. N değeri her iki T_c için de T_c değerinin altında 1 olma eğiliminde iken T_c değerinin üstünde 2 olma eğilimindedir.



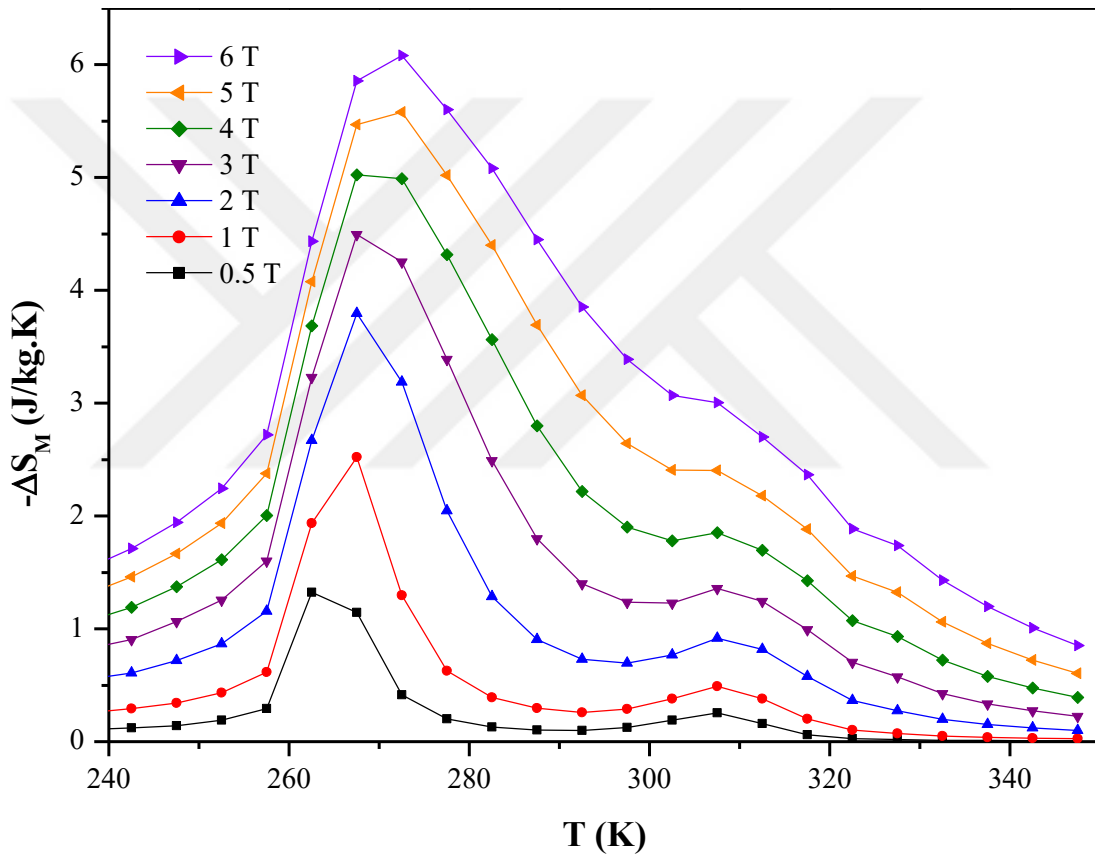
Şekil 5.32 : %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği



Şekil 5.33: %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi

5.2.6 %75LaCaMnO+%25 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri

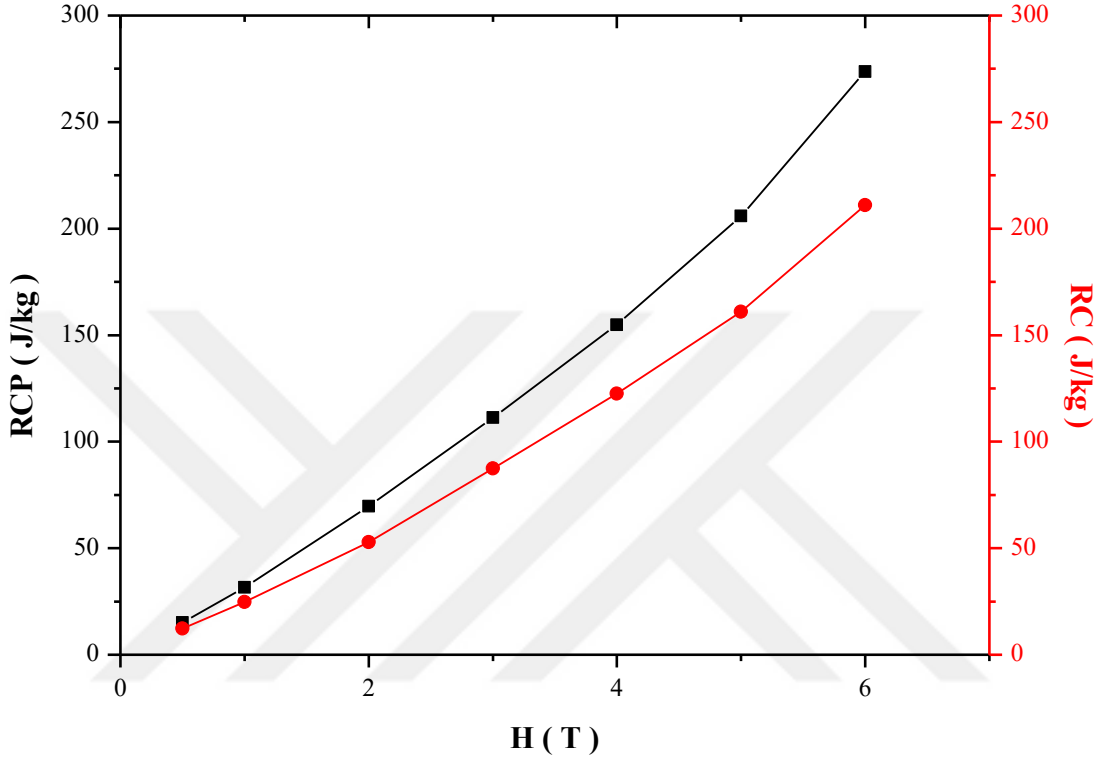
Şekil 5.34’de %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği verilmiştir. Kompozit numune kendisini oluşturan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinin entropi değerleri $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinden daha büyük değerde olduğundan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Tc sıcaklığı civarında daha büyük pik değerleri oluşturmuştur. %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için 0.5 T da $\Delta S_M = 1.32 \text{ J/kg.K}$, 1 T da $\Delta S_M = 2.52 \text{ J/kg.K}$, 2 T da $\Delta S_M = 3.80 \text{ J/kg.K}$, 3 T da $\Delta S_M = 4.50 \text{ J/kg.K}$, 4 T da $\Delta S_M = 5.03 \text{ J/kg.K}$, 5 T da $\Delta S_M = 5.58 \text{ J/kg.K}$ ve 6 T da $\Delta S_M = 6.08 \text{ J/kg.K}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.34: %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

Şekil 5.35’de görelî soğutma gücünün(RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği verilmiştir. %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 0.5 T da RCP değeri 15.11 J/kg, 1 T da RCP değeri 31.65 J/kg, 2 T da RCP değeri 69.66 J/kg, 3 T da RCP değeri 111.33 J/kg, 4 T da RCP değeri 154.82 J/kg, 5 T da RCP değeri 205.9 J/kg, 6 T da RCP değeri 273.72 J/kg olarak bulunmuştur. RC değerleri ise

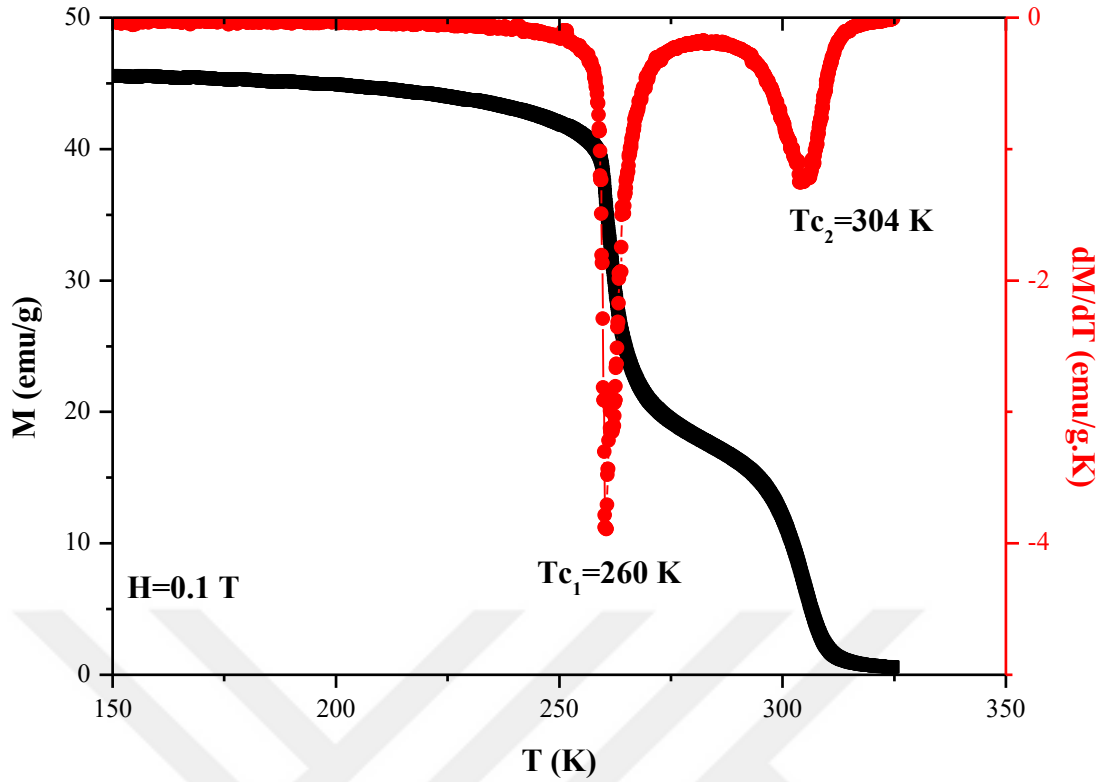
0.5 T da 12.25 J/kg, 1 T da 24.76 J/kg, 2 T da 52,87 J/kg, 3 T da 87,36 J/kg, 4 T da 122.47 J/kg, 5 T da 160.97 J/kg, 6 T da 211,07 J/kg bulunmuştur. Maximum entropi yüksekliğinin yarısındaki sıcaklık değeri bu kompozit bileşik için genişlemediğinden $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiği için değerler daha azalmasına karşılık $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiği için değerler artmıştır.



Şekil 5.35 : %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelî soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiğı

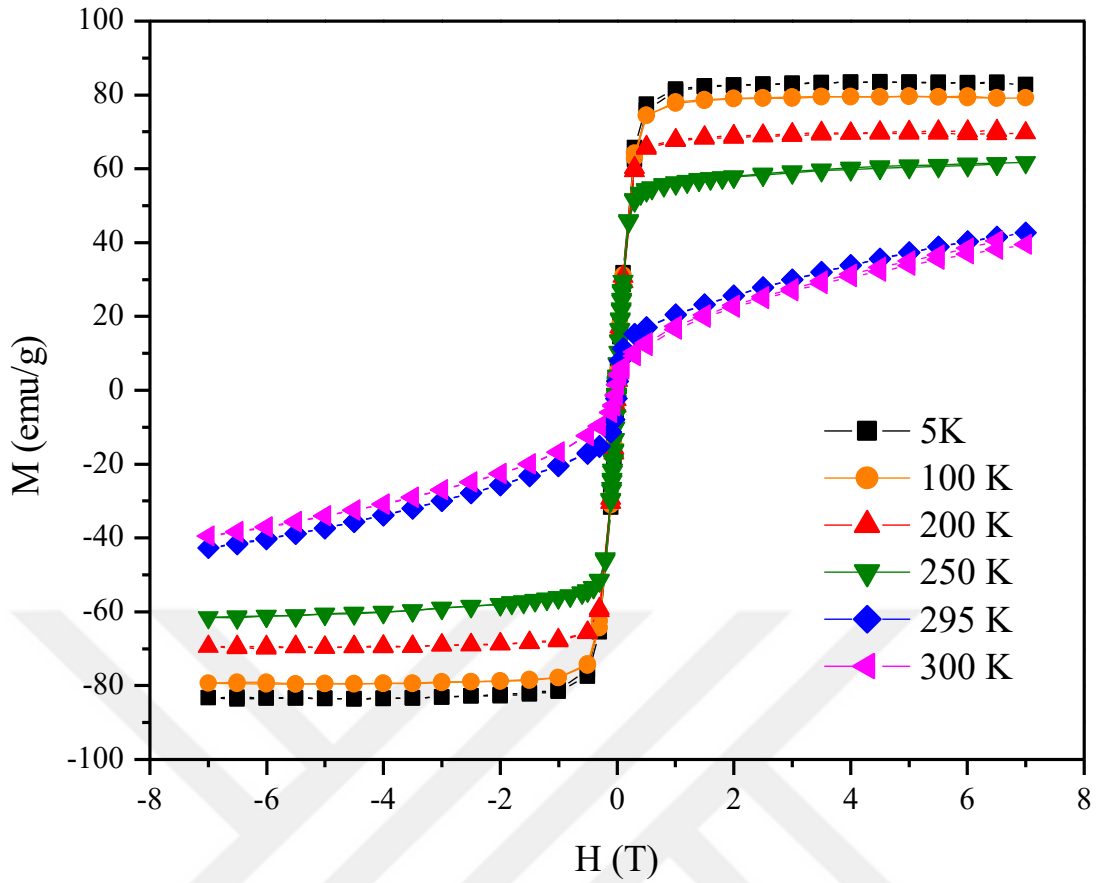
5.2.7 %50 LaCaMnO +%50 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri

Manyetik malzemelerin manyetik özelliklerini gösterirken faz geçişleri önemlidir ve bu faz geçişini gösteren kritik sıcaklık T_c sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin faz geçiş sıcaklığı Şekil 5.36' deki M-T grafiğınden bulunmuştur. 0.1 T manyetik alan altında M-T verilerinden bulunan (dM/dT) -T eğrisi bize numune için iki tane kritik geçiş sıcaklığı (T_c) 260 K ve 304 K vermektedir. Bu kompozit bileşik olduğundan kaynaklanmaktadır.



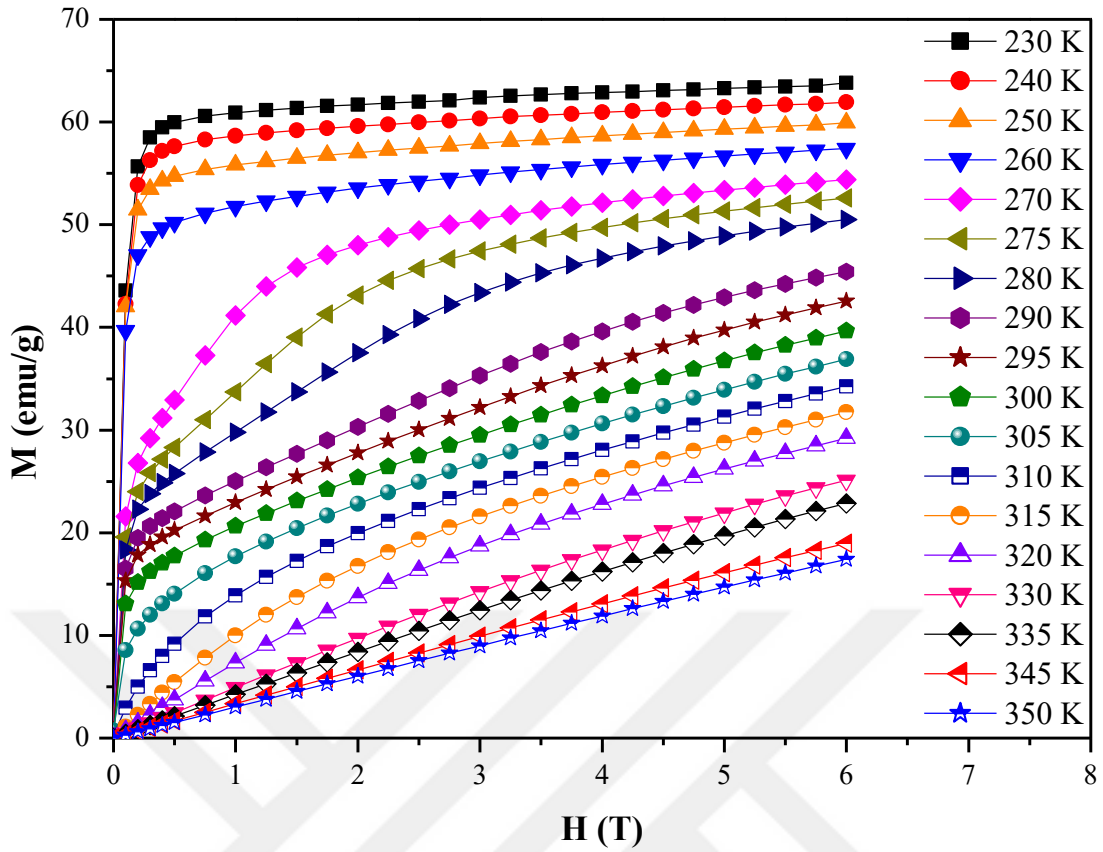
Şekil 5.36 : %50La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin H=0.1 T’da M-T ve (dM/dT)-T eğrileri

%50La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ perovskite kompozit numunesinin şekil 5.37’ de 5 K, 100 K, 200 K, 250 K, 295 K ve 300 K sıcaklıklarındaki değerleri full M-H grafiği ile verilmektedir. Düşük sıcaklıklarda hemen doyum manyetizasyonuna ulaşan numune sıcaklığın yükselmesiyle doyum manyetizasyonu daha yüksek manyetik alanda gerçekleşecektir. Çünkü numunenin yüksek sıcaklıkta termal enerjisi söz konusudur. Bu numunenin doyum manyetizasyonu (M_s) şekil 5.37’den yararlanılarak 5 K sıcaklığında 7 T manyetik alanda 83,42 emu/g olarak bulunmuştur. %50La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ perovskite kompozit numunesi kendisini oluşturan La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ bileşiğin T_c sıcaklığı 303 K olduğu için 300 K sıcaklığında hala linerliği yakalayamamıştır.



Şekil 5.37: %50La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃+%50La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki full M-H grafiği

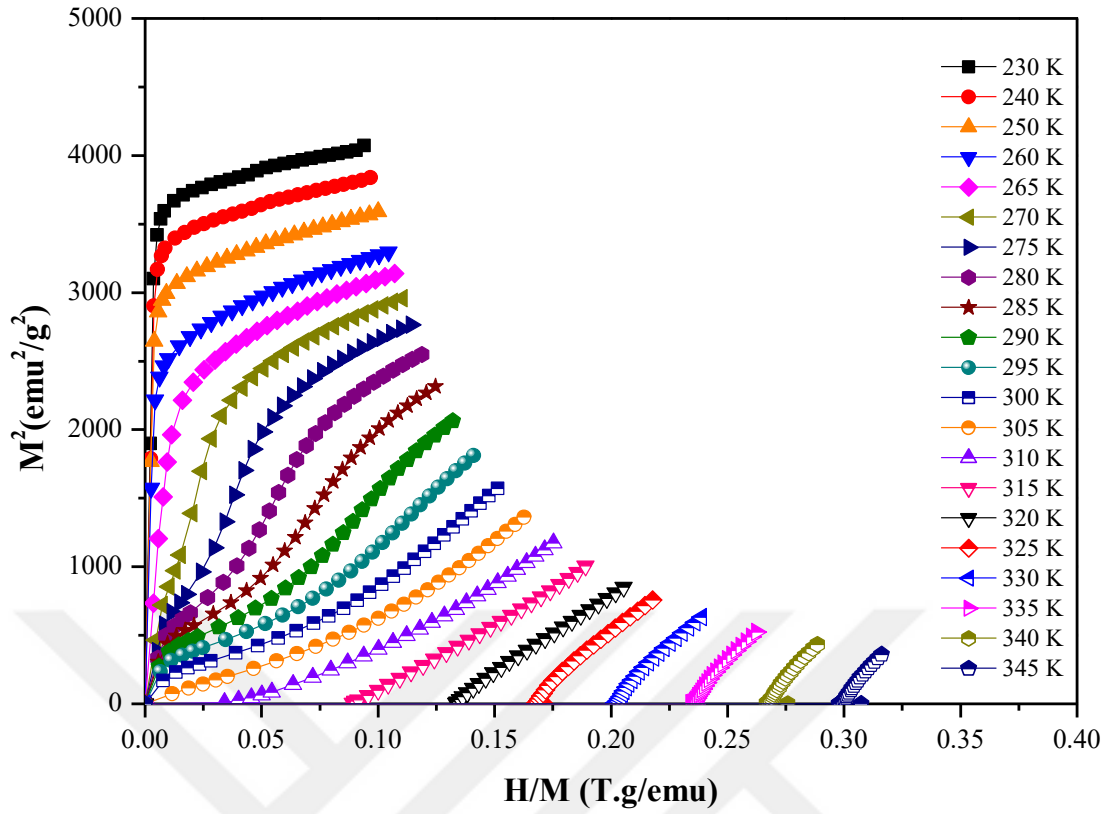
Ferromanyetik bir malzeme kalıcı mıknatıslanma özelliğini kaybederek paramanyetik faza geçiş gösterebilir. Bu geçiş T_c sıcaklığının üstünde maddenin momentlerinin ısısal enerjisinin artmasıyla momentlerinin rastgele yönelmeleri sonucu olur. Şekil 5.38'de M-H grafiğinde faz geçişi görülmektedir. Paramanyetik maddeler manyetisasyon ve manyetik alanın lineer bir fonksiyonu olarak davranır. Fakat ferromanyetik maddeler manyetisasyon ve manyetik alanın lineer bir fonksiyonu değildir. T_c sıcaklığı bölgelerinde eğrilerde meydana gelen değişim görülebilmektedir.



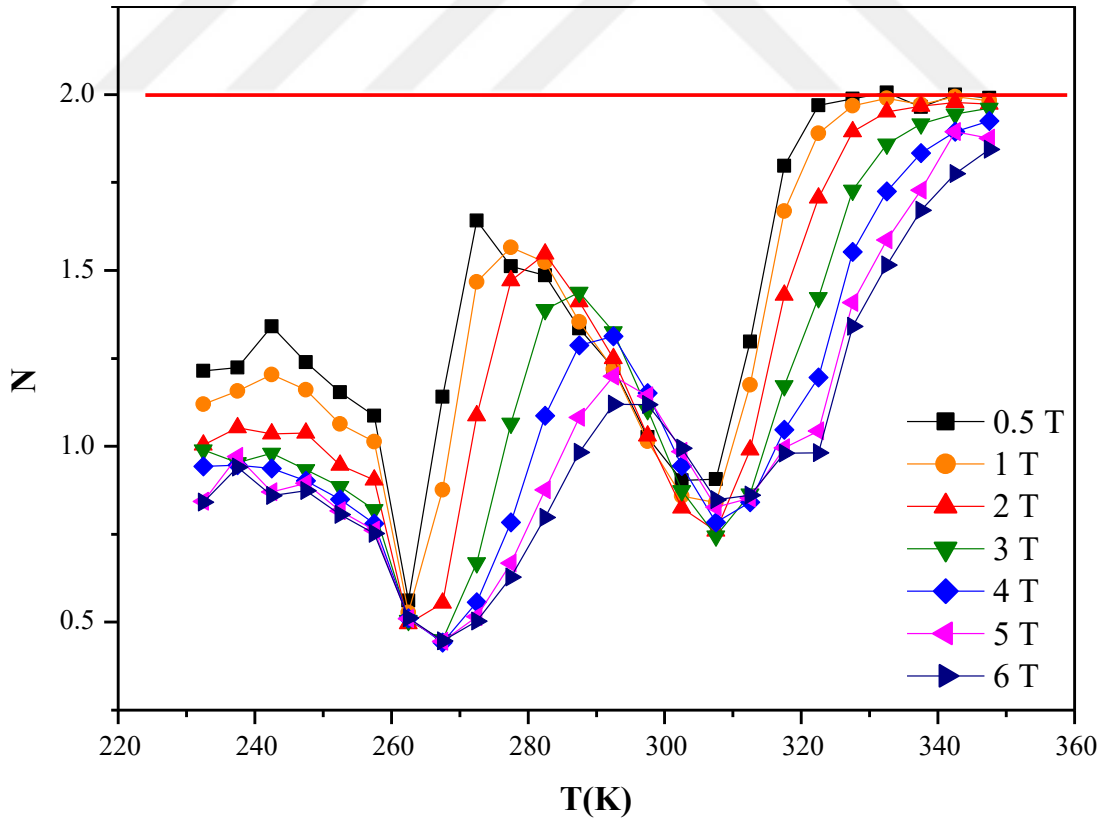
Şekil 5.38: 0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %50La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin M-H eğrileri

Şekil 5.39'daki %50 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin arrott plots grafiği verilmektedir. Kompozit bileşikler için kendisini oluşturan fazların geçiş özelliğini taşıması beklenmektedir. Bu kompozit yapı her iki ana bileşiğin eşit oranlarından oluştuğundan faz geçişinin de bu iki bileşiğin özelliğini taşıması beklenmiştir. Şekil 5.39'da eğimin pozitif olduğu görüldüğünden ve numunenin manyetik geçişinin SOMT (ikinci dereceden manyetik geçiş) manyetik geçişe daha yakın olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.40 da N üssü değeri incelendiğinde T_{C1} ve T_{C2} değerlerinde minimum iki pik oluştuğu T_c sıcaklığının altında 1 olma eğiliminde T_c sıcaklığının üstünde 2 olma eğilimin de olduğu görülmektedir.



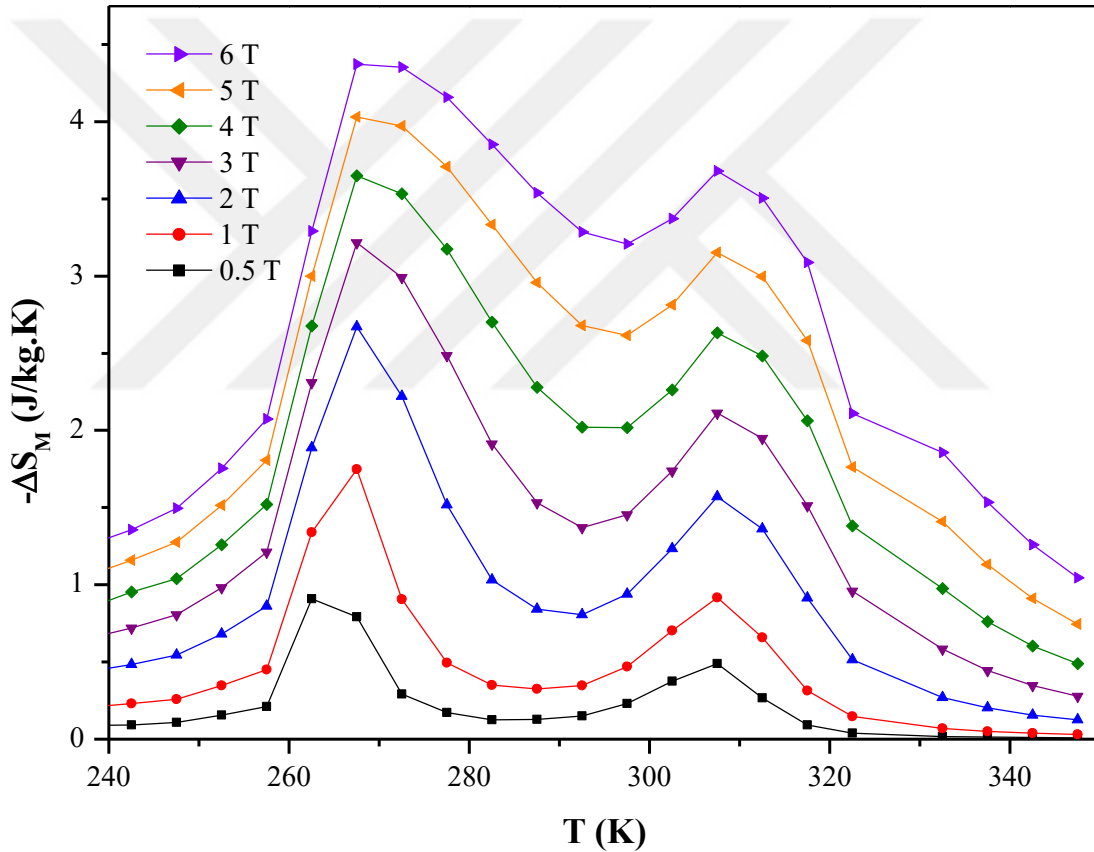
Şekil 5.39 : %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği



Şekil 5.40: %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2T, 3 T, 4T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi

5.2.8 %50 LaCaMnO+%50 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri

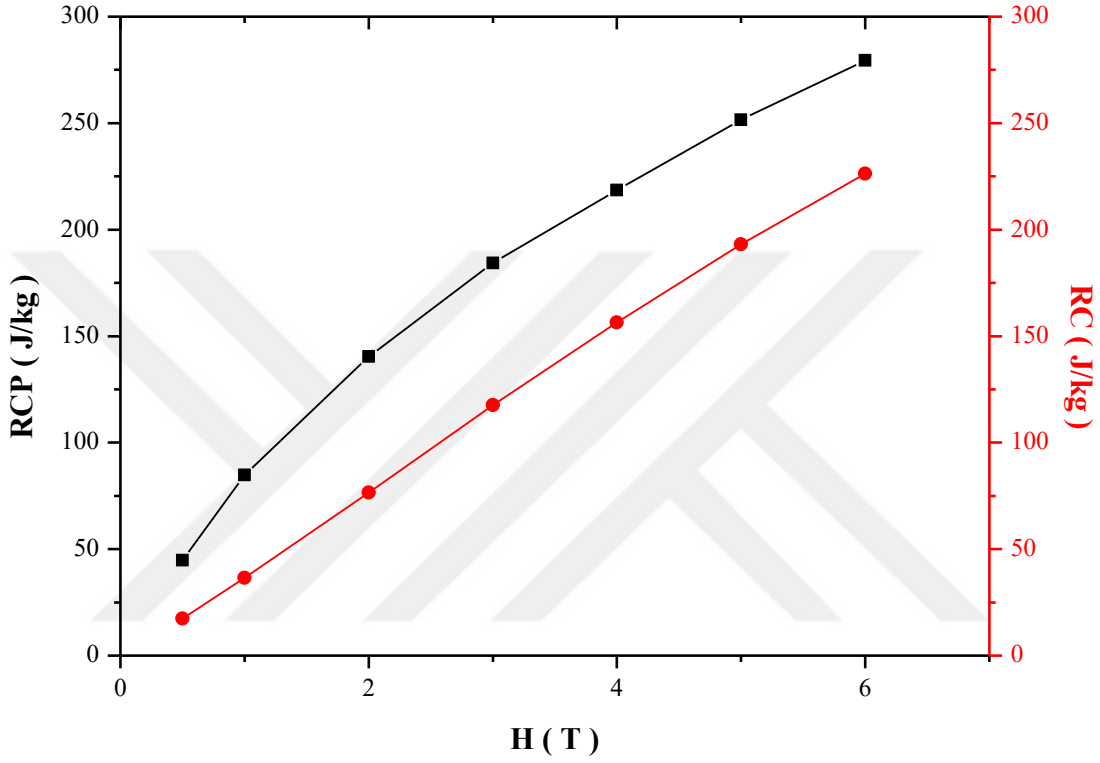
Manyetik alan etkisiyle numunelerin sıcaklıklarında bir değişim meydana gelir. Bu değişim manyetokalorik etki olarak tanımlanır. Ayrıca manyetokalorik etkiyi entropi değişimi olarakta sayısal bir ölçüyle ifade edebiliriz. Şekil 5.41 de %50 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği verilmektedir. %50 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesi için 0.5 T da $\Delta S_M = 0.91$ J/kg.K, 1 T da $\Delta S_M = 1.76$ J/kg.K, 2 T da $\Delta S_M = 2.67$ J/kg.K , 3 T da $\Delta S_M = 3.24$ J/kg.K, 4 T da $\Delta S_M = 3.65$ J/kg.K, 5 T da $\Delta S_M = 4.03$ J/kg.K ve 6 T da $\Delta S_M = 4.38$ J/kg.K olarak bulunmuştur.



Şekil 5.41: %50 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

Şekil 5.42’de görelî soğutma gücünün(RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği verilmiştir. %50 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%50 La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin 0.5 T da RCP değeri 44.81 J/kg, 1 T da RCP değeri 84.74 J/kg, 2 T da RCP değeri 140.44 J/kg, 3 T da RCP değeri 184.39 J/kg, 4 T da RCP değeri 218.60 J/kg, 5 T da RCP değeri 251.59 J/kg, 6 T da RCP değeri 279.59 J/kg olarak bulunmuştur. RC değerleri

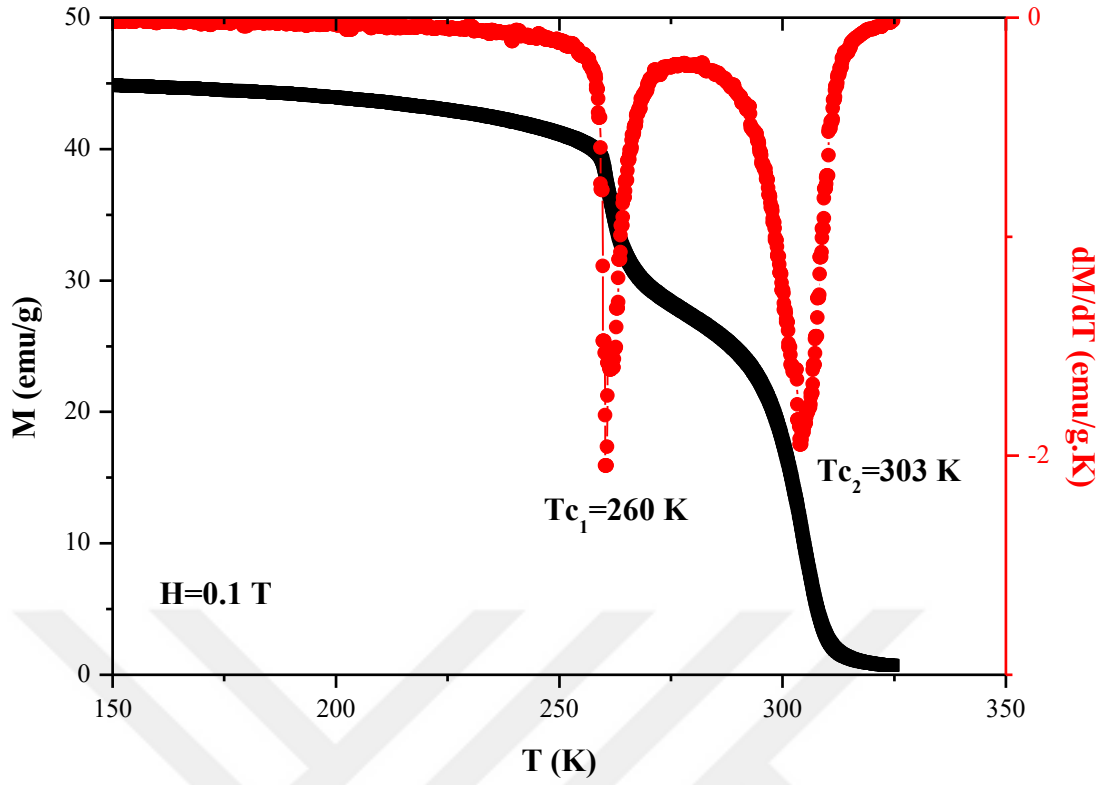
ise 0.5 T da 17.49 J/kg, 1 T da 36.51 J/kg, 2 T da 76,49 J/kg, 3 T da 117.69 J/kg, 4 T da 156.43 J/kg, 5 T da 193.13 J/kg, 6 T da 226.32 J/kg bulunmuştur. Maximum entropi yüksekliğinin yarısındaki sıcaklık aralığı değeri bu kompozit numune için genişlediğinden $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiği ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinden entropi değerleri daha az çıkmış olmasına rağmen RCP ve RC değerlerinin sonuçları daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 5.42:. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görece soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağlı grafiği

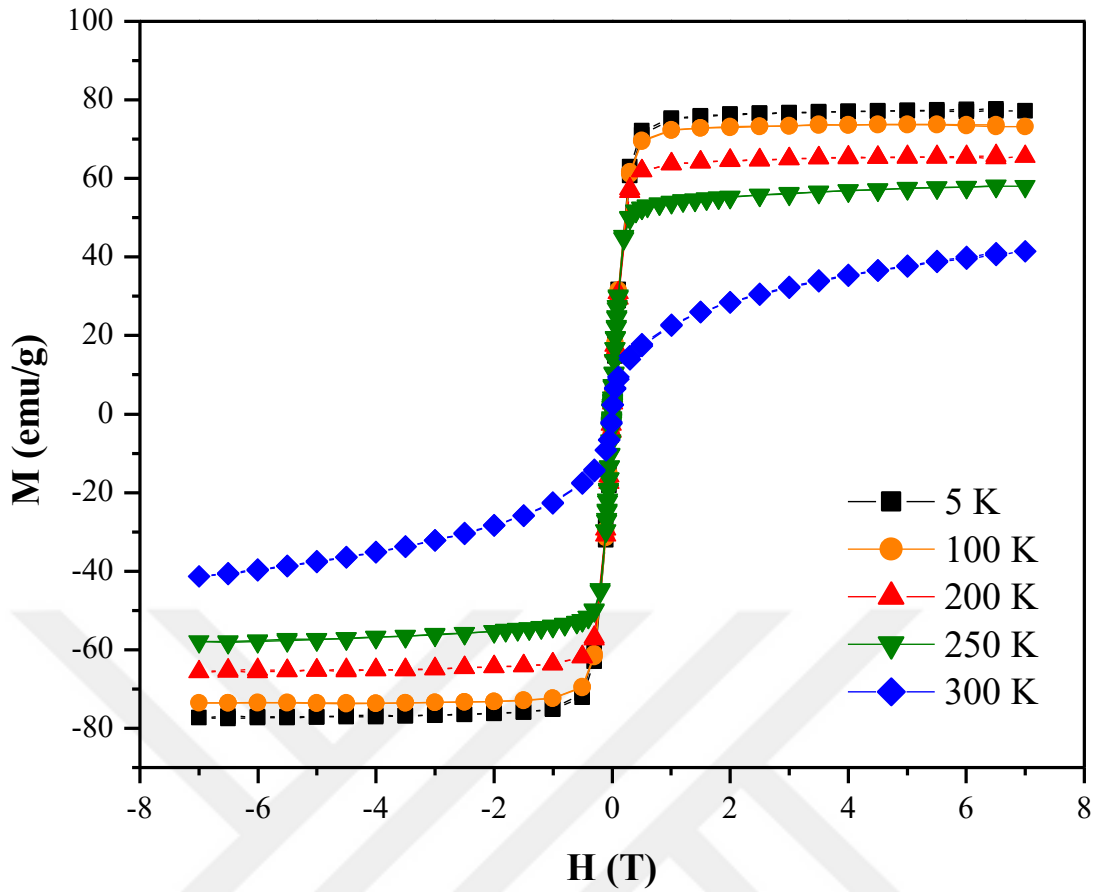
5.2.9 %25 LaCaMnO +%75 LaAgMnO numunesinin manyetik özellikleri

Şekil 5.43’de %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0.1$ T’da M-T grafiği verilmektedir. Faz geçiş sıcaklığını belirlemek için, dM/dT ’ye karşı T grafiği oluşturulmuştur. Kompozitin heterojen yapısı nedeniyle iki manyetik faz içerdiği gözlenmektedir. Bundan dolayı kompozit numune 260 K ve 303 K de iki pik değeri göstermektedir. Bu değerler kendisini oluşturan $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunelerinin T_c sıcaklıkları civarında görülmektedir.



Şekil 5.43: %25La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%75La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin H=0.1 T’da M-T ve (dM/dT)-T eğrileri

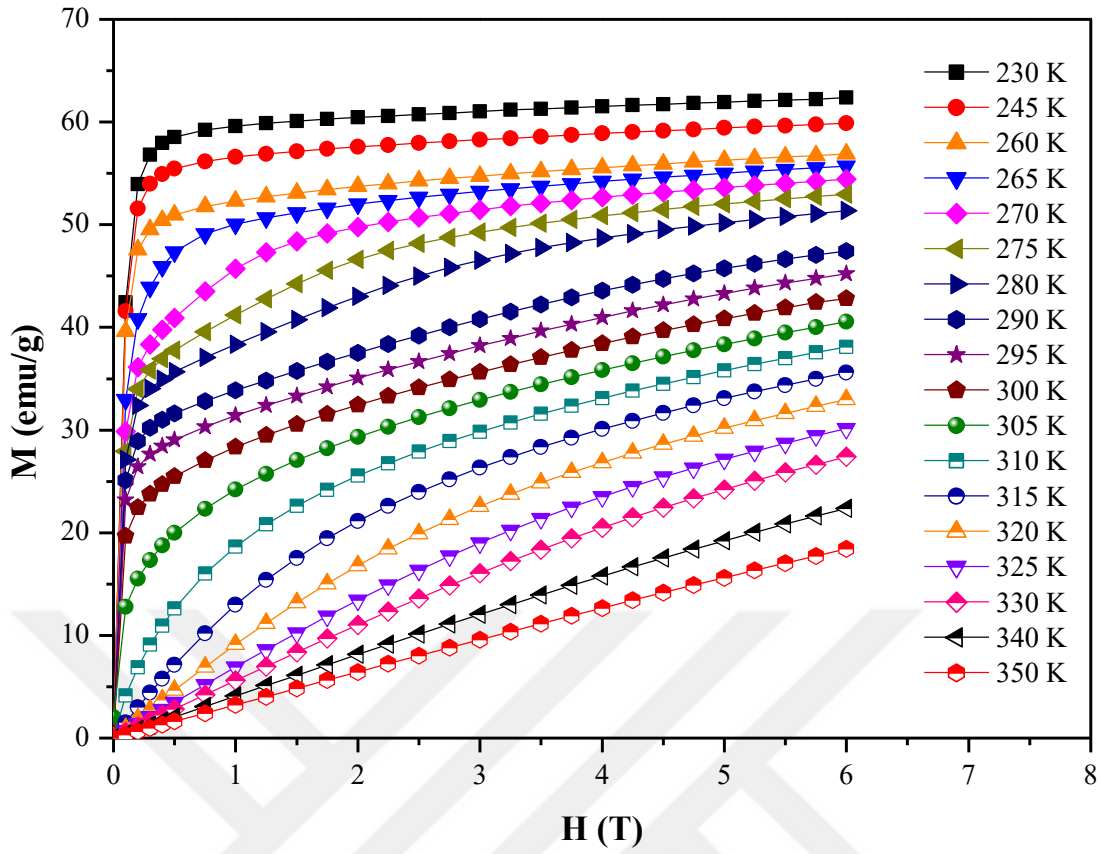
Şekil 5.44 de 5 K, 100 K, 200 K, 250 K ve 300 K sıcaklık değerlerinde manyetisasyon eğrileri bulunmuştur. %25La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ +%75La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesi için 5 K sıcaklığında 7 T manyetik alanda doyum manyetisasyonu (Ms) 77.22 emu/g bulunmuştur. Kompozit numunenin La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ oranı arttığında full M-H grafiğindeki manyetik geçişinin de La_{0.7}Ag_{0.3}MnO₃ numunesinin grafiğine yakın özellikte olduğu görülmektedir.



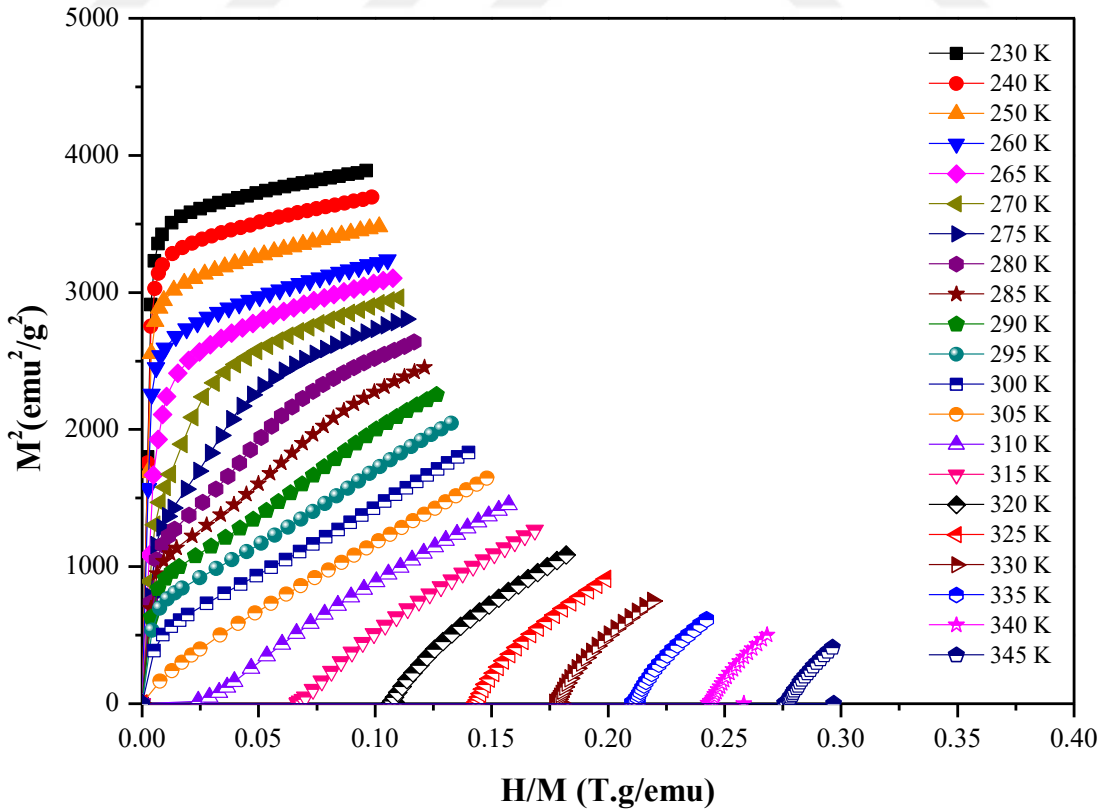
Şekil 5.44 : %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklık değerlerindeki fullM-H grafiği

Şekil 5.45 de %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesinin 0-6 Tesla da manyetisasyonun manyetik alana karşı grafiği verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça numunenin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi söz konusudur.

Şekil 5.46'daki %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin arrott plots grafiği verilmektedir. %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi kendisini oluşturan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ fazın geçiş özelliğinin daha baskın olması beklenmektedir. Şekil 5.46'da eğimin pozitif olduğu görüldüğünden ve numunenin manyetik geçişinin SOMT (ikinci dereceden manyetik geçiş) manyetik geçişe daha yakın olduğu düşünülmektedir.

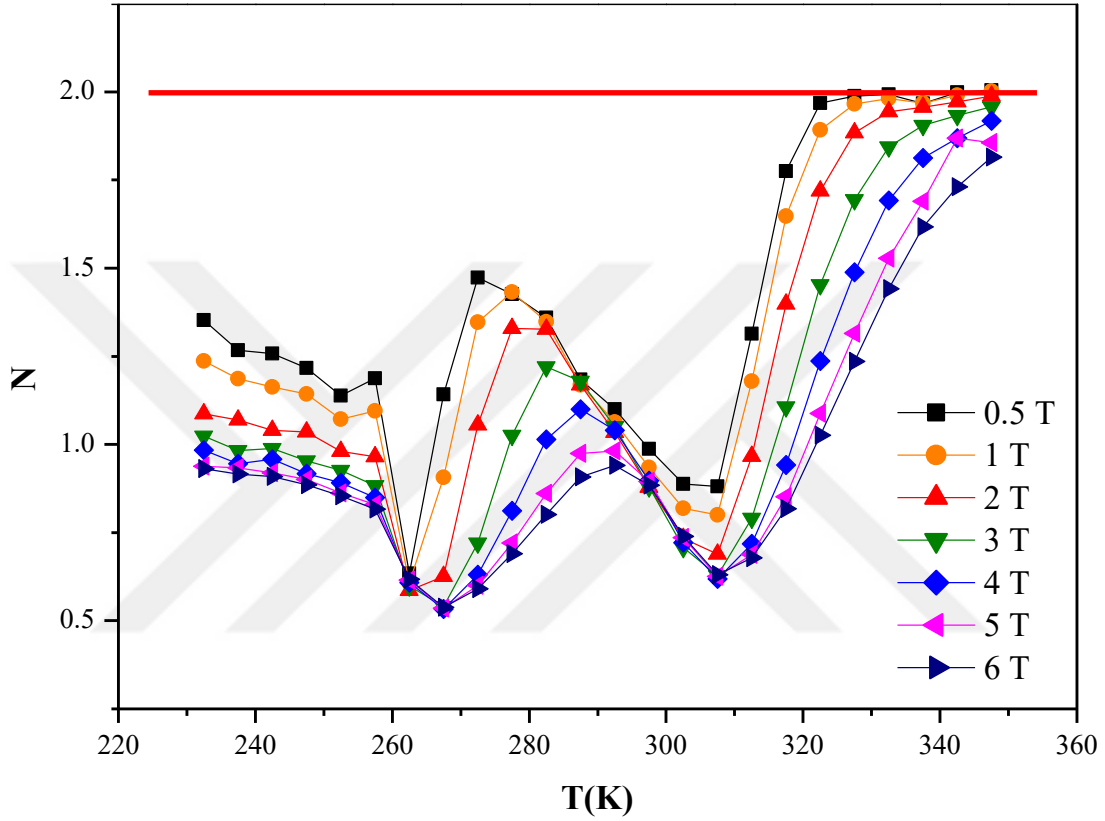


Şekil 5.45: 0-6 T aralığındaki manyetik alanda, farklı sıcaklıklarda %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H eğrileri



Şekil 5.46: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin M^2 -(H/M) grafiği

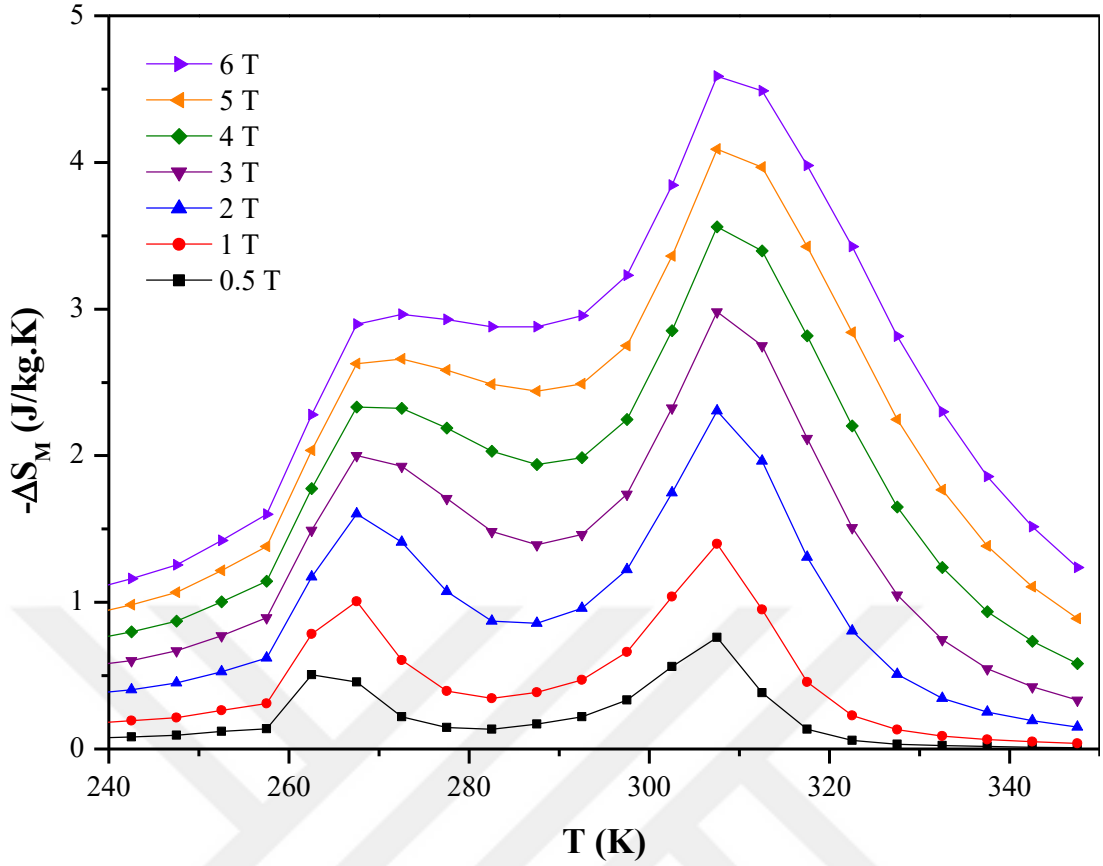
Şekil 5.47 da N üssü değeri incelendiğinde T_{C1} ve T_{C2} değerlerinde minimum iki pik oluştuğu T_c sıcaklığının altında 1 olma eğiliminde T_c sıcaklığının üstünde 2 olma eğiliminin de olduğu görülmektedir. Piklerin yükselme ve alçalma oranları kendisini oluşturan numunelerin oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Burada $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin oranı daha fazla olduğundan $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin grafiğine daha yakın bir grafik oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.47: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin N değerinin 0.5 T, 1 T, 2 T, 3 T, 4 T, 5 T ve 6 T manyetik alan da sıcaklığa bağlı değişimi

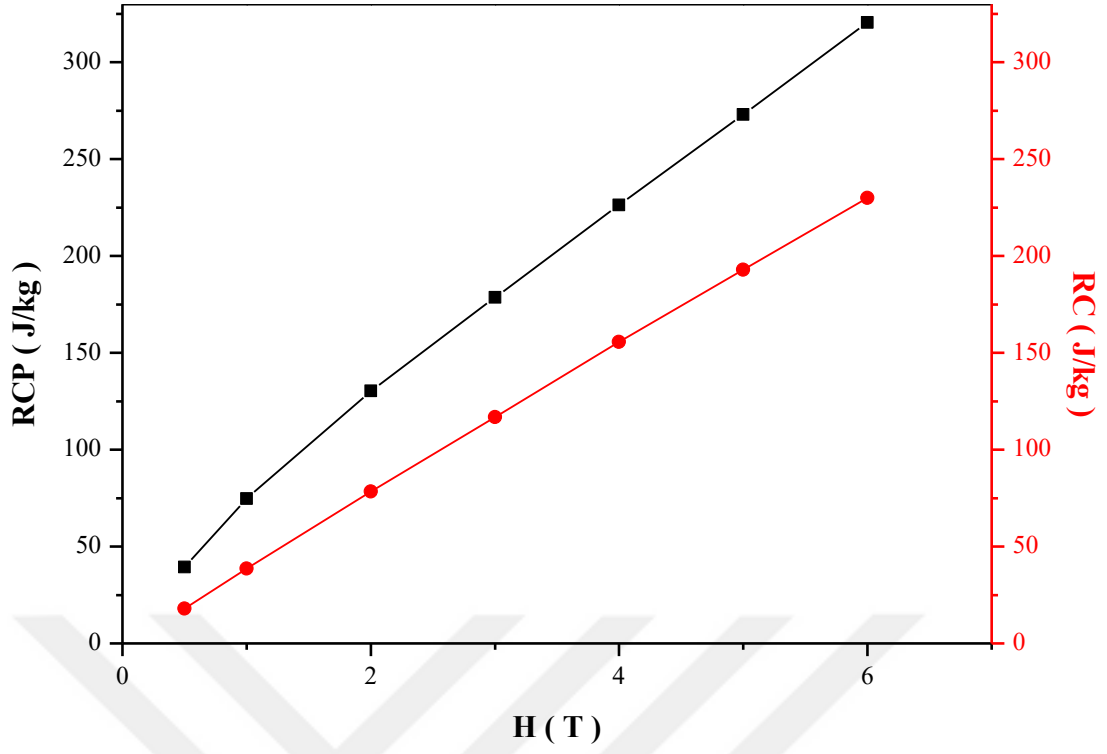
5.2.10 %25 LaCaMnO +%75 LaAgMnO numunesinin manyetokalorik özellikleri

Şekil 5.48 de %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği verilmektedir. %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için 0.5 T da $\Delta S_M = 0.76 \text{ J/kg.K}$, 1 T da $\Delta S_M = 1.40 \text{ J/kg.K}$, 2 T da $\Delta S_M = 2.30 \text{ J/kg.K}$, 3 T da $\Delta S_M = 2.98 \text{ J/kg.K}$, 4 T da $\Delta S_M = 3.56 \text{ J/kg.K}$, 5 T da $\Delta S_M = 4.10 \text{ J/kg.K}$ ve 6 T da $\Delta S_M = 4.60 \text{ J/kg.K}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.48: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

Şekil 5.49’de görelî soğutma gücünün(RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağılı grafiği verilmiştir. %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin 0.5 T da RCP değeri 39.30 J/kg, 1 T da RCP değeri 74.73 J/kg, 2 T da RCP değeri 130.34 J/kg, 3 T da RCP değeri 178.62 J/kg, 4 T da RCP değeri 226.31 J/kg, 5 T da RCP değeri 273.31 J/kg, 6 T da RCP değeri 320.57 J/kg olarak bulunmuştur. RC değerleri ise 0.5 T da 18.01 J/kg, 1 T da 38.54 J/kg, 2 T da 78.40 J/kg, 3 T da 116.89 J/kg, 4 T da 155.64 J/kg, 5 T da 192.91 J/kg, 6 T da 229.99 J/kg bulunmuştur. Maximum entropi yüksekliğinin yarısındaki sıcaklık aralığı değeri bu kompozit numune için de genişlediğinden $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiği ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğinden entropi değerleri daha az çıkmış olmasına rağmen RCP ve RC değerlerinin sonuçları daha iyi olduğu görülmektedir. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit numunesi ile kıyaslandığında ise 5 T ve 6 T da RCP değeri daha iyi sonuç vermiştir.



Şekil 5.49: %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin görelî soğutma gücünün (RCP) ve soğutma kapasitesinin (RC) manyetik alana bağılı grafiğı

6. SONUÇ VE YORUM

6.1 Tüm Numunelerin Yapısal Özellikleri

Katı hal reaksiyon ile hazırlanan tüm numunelerin faz saflığı ve kristal yapıları X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. X-ışını pik değerleri literatür değerleri ile kıyaslanmış ve uyumlu olduğu bulunmuştur. Yani numuneler perovskite yapının karakteristik piklerine sahiptir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal bileşiğinin uzay grubu Pnma, kristal yapısının orthorhombic ve $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal bileşiğinin ise uzay grubu R3c, kristal yapısının rhombohedraldır.

Perovskite manganitler $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}$ genel formülüne sahiptir. Buradaki A ve B elementlerinin iyonik yarıçapları, 3. bölümde anlatılan tolerans faktöründeki R_A/R_B oranını değiştirir. Bu değişim Mn atomunun Mn^{3+} ve Mn^{4+} şeklinde yapıda bulunmasını sağlar. Böylelikle $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ yapısı ve $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ag}_x^{1+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ yapısındaki $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranı farklı olur. Mn atomunun double-exchange etkileşimi sonucunda Mn-O-Mn atomlarının bağ uzunlukları ve bağ açıları değişir. Bu da yapının elektriksel ve manyetik özelliklerini değiştirir[30, 32, 34].

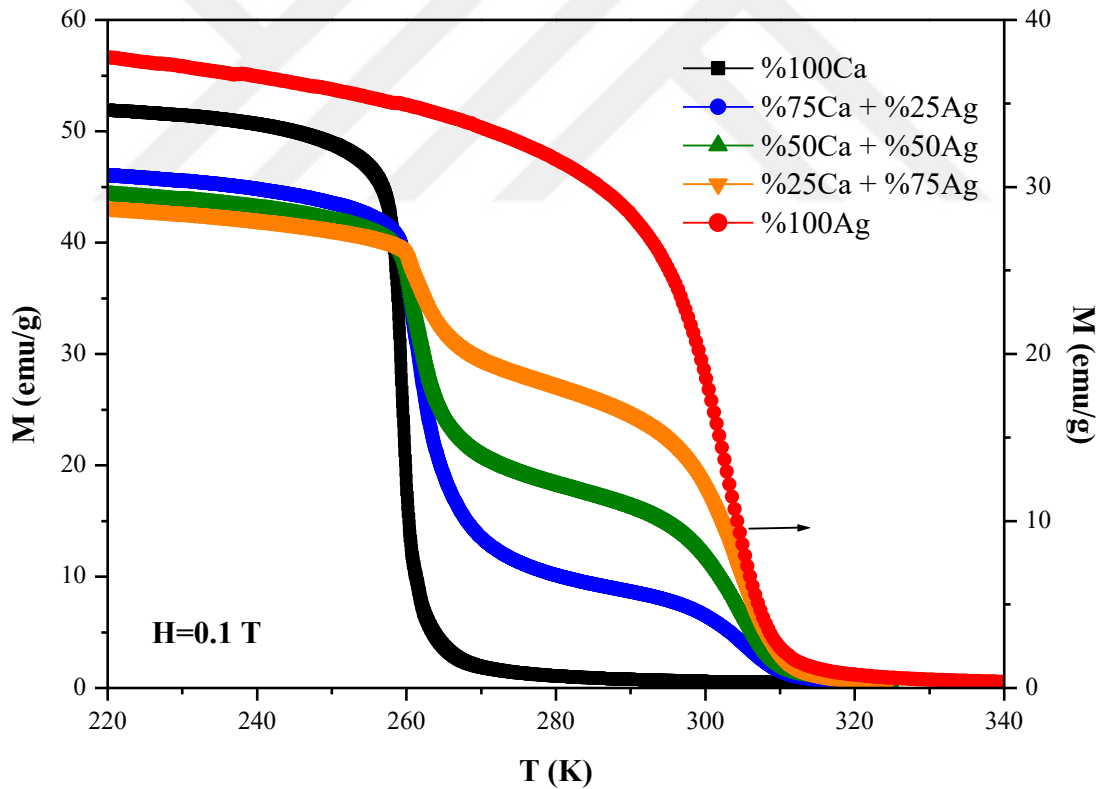
$\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ag}_x^{1+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{2x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ bileşiğinde double-exchange etkileşimindeki Mn^{4+} iyonunun artışı $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranını düşürür ve Curie sıcaklığının yükselmesine neden olur[50]. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal bileşiğinin $T_c=260$ K iken, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal bileşiğinin $T_c= 303$ K bulunmuştur.

Numunelerin yapısal özellikleri için SEM fotoğraflarından grain büyüklükleride incelenmiştir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi için ortalama grain büyüklüğü 7-18 μm arasında iken $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin grain büyüklüğü 500-160 nm arasında olduğu görülmüştür. Bunun sebebi numunelerin sinterleme sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttığında grain boyutları artmakta ve daha net grain sınırları oluştuğu görülmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta sinterleme yapıldığında yapının gözenekli olduğu görülmüştür. Kompozit bileşiklerin grain yapılarının büyüklüklerine bakıldığında %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapısının grain büyüklüğü 2 μm -120 nm arasında, %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapısının grain büyüklüğü 600-170 nm arasında ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite yapısının grain büyüklüğü 200-300 nm arasında olduğu görülmektedir. Kompozit numuneler için bu büyüklükler, kendilerini oluşturan faz

bileşiklerinden hangisinin oranı fazla ise grain büyüklüğü, o fazın grain büyüklüğüne daha yakın olduğu söylenebilir.

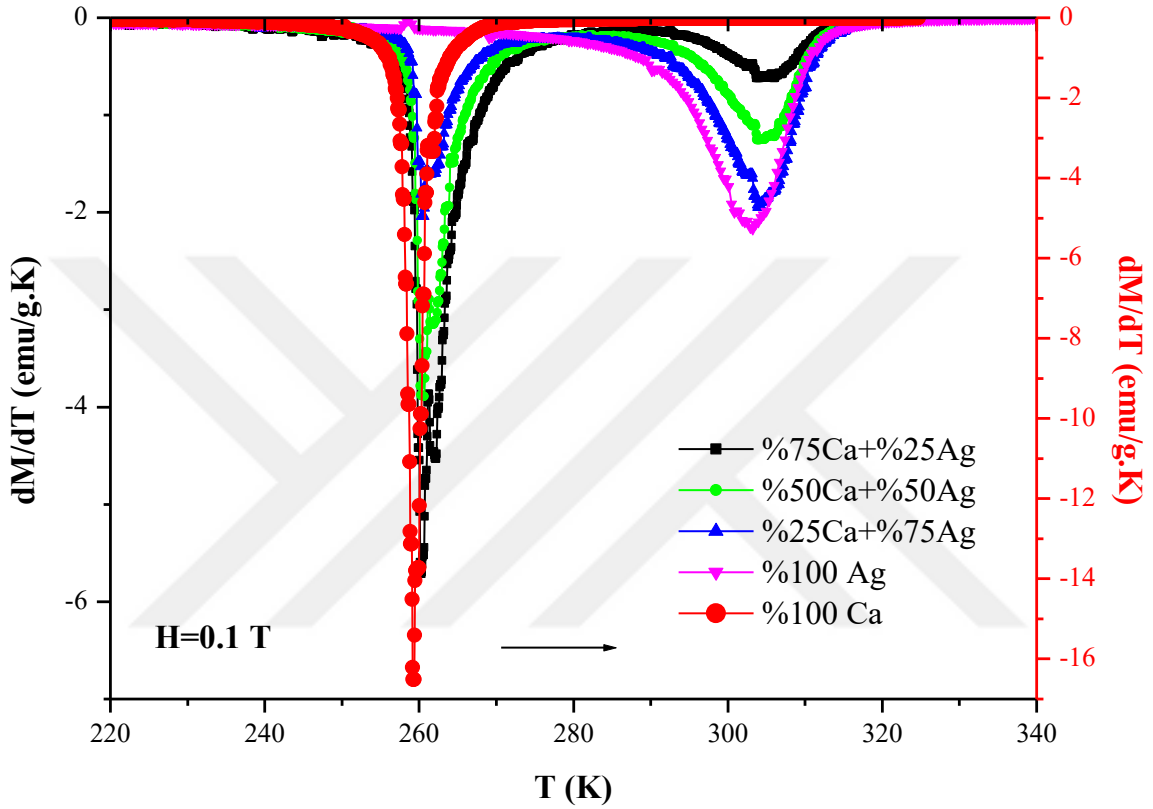
6.2 Tüm Numunelerin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

Katı hal yöntemiyle hazırlanan tüm polikristal numunelerin manyetik davranışlarının sıcaklıkla nasıl değiştiğini karşılaştırmak için Şekil 6.1 de tüm numunelerin manyetisasyon-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Bu grafiğe bakarak manyetik malzemelerin faz geçiş sıcaklığı yorumlanmaktadır. Numunelerin manyetizasyonlarındaki ani ve keskin değişimler o malzemenin manyetokalorik özelliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Burda tüm numunelerin kıyaslanmasındaki amaç kompozit numunelerin kendisini oluşturan numunelerin arasına ve oranları hangi bileşikten fazla ise onun gösterdiği eğriye daha yakın bir eğri olduğunu görmektir. Şekil 6.1 den de görüldüğü gibi kompozit numunelerde manyetik faz geçişi daha yüksek konsantrasyonlu bileşiğin hâkim olduğu söylenebilmektedir.



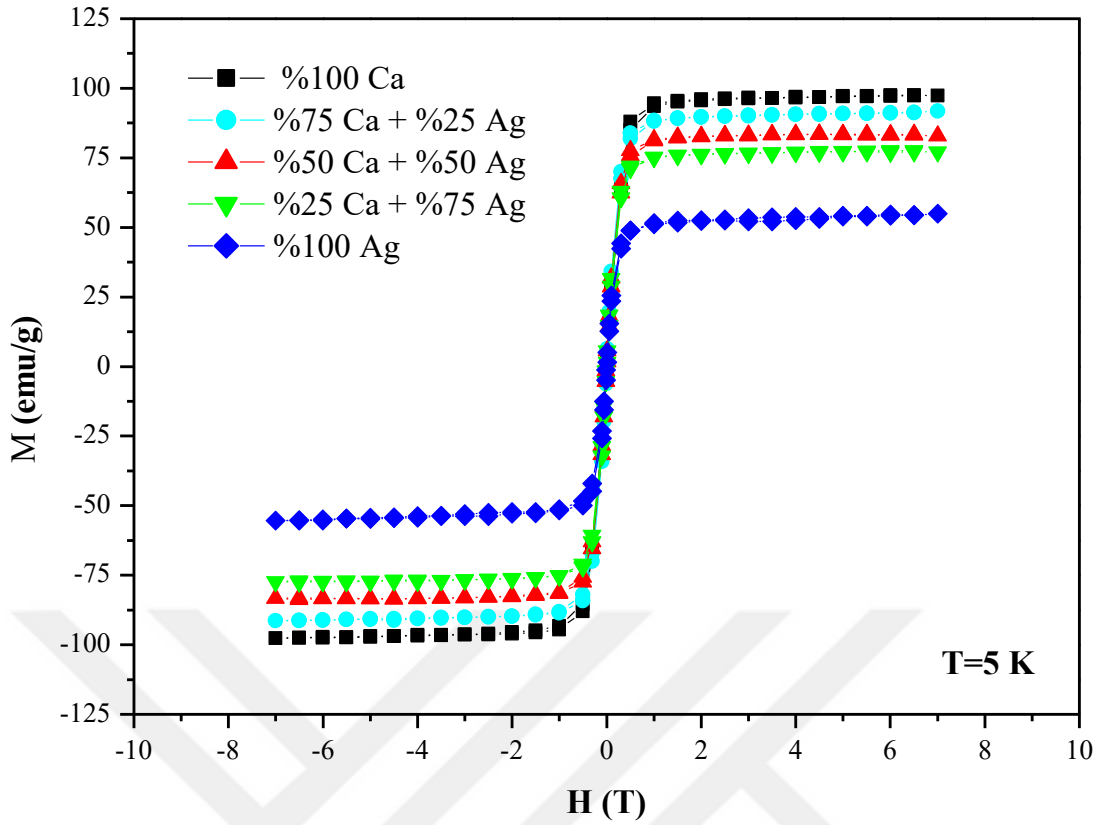
Şekil 6.1 : Tüm numunelerin H=0.1 T'da manyetisasyon-sıcaklık grafikleri

Manyetik alanın yokluğunda numunenin sadece sıcaklık etkisiyle ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olan T_c , tüm numuneler için manyetisasyon-sıcaklık grafiğinden yararlanarak bulununan Şekil 6.2 oluşturulmuştur. Kompozit numunelerin kendilerini oluşturan ana fazların T_c sıcaklıkları civarında $T_{c1}=260$ K ve $T_{c2}=303$ K fazlarında iki pik oluşturduğu görülmektedir. Bu da heterojen yapıdaki kompozit perovskite bileşikleri için beklenen bir durumdur.



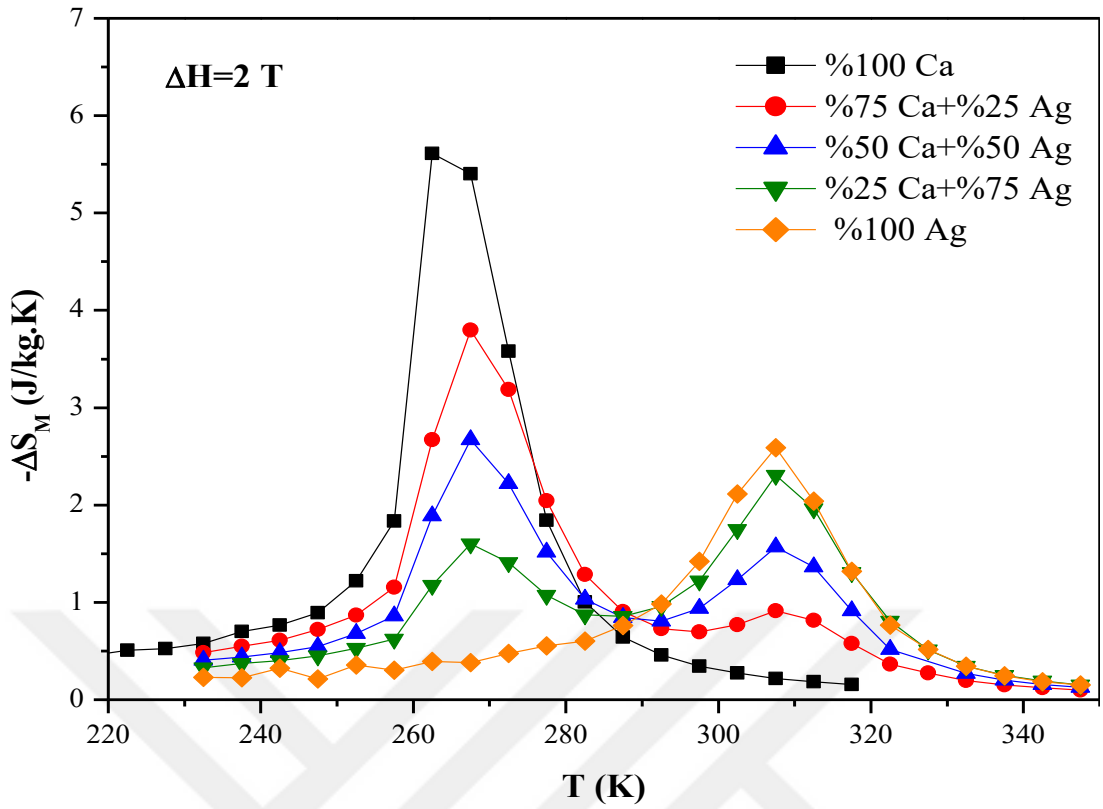
Şekil 6.2 : Tüm numunelerin $H=0.1$ T’da (dM/dT) - T eğrileri

Doyum manyetisasyonun en iyi yorumu düşük sıcaklıkta yüksek manyetizasyon değeri ile bulunur. Bunun için tüm numunelerin doyum manyetisasyonunun kıyaslanması için Şekil 6.3 de 5 K sıcaklığında full M-H grafikleri oluşturulmuştur. 5 K sıcaklığında 7 T manyetik alanda $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $M_s=97.57$ emu/g, $\%75\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3+\%25\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $M_s=91.99$ emu/g, $\%50\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3+\%50\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $M_s=83.42$ emu/g, $\%25\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3+\%75\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $M_s=77.22$ emu/g, $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin $M_s=54.88$ emu/g bulunmuştur. Polikristallerin doyum manyetisyonu değerleri $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ fazının yapıya girmesiyle düştüğü görülmektedir.

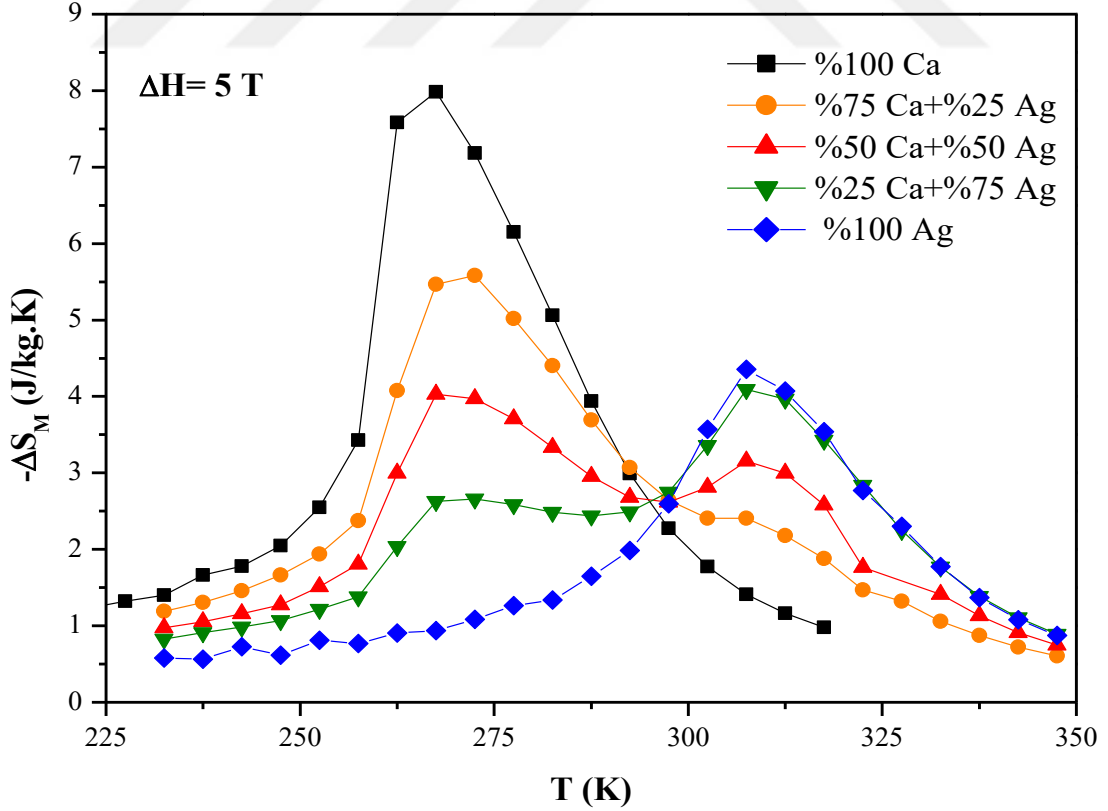


Şekil 6.3: Tüm numunelerin $T=5$ K de manyetisasyonun-manyetik alana karşı grafiği

Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 de sırasıyla 2 T ve 5 T manyetik alan değişiminde tüm numunelerin manyetik entropi değişim değerlerinin sıcaklığa karşı grafiği verilmektedir. Kompozit bileşiklerin manyetik entropi değerleri kendilerini oluşturan fazlarda iki pik şeklinde görülmektedir. Bu tez çalışmasının amacı olan oda sıcaklığı civarında geniş bir sıcaklık aralığı kompozit numuneler de yakalanmıştır. Fakat bu geniş sıcaklık aralığına karşılık, kompozit numunelerin ana bileşiklerden daha düşük manyetik entropi pik değerleri gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 6.4: 2 T manyetik alan değişiminde tüm numunelerin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği



Şekil 6.5: 5 T manyetik alan değişiminde tüm numunelerin izotermal manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği

Hazırlanan polikristal numunelerin T_c değerleri ile birlikte 2 T ve 5 T manyetik alan altında maksimum entropi değerleri, RC ve RCP değerleri Çizelge 6.1 de verilmiştir. Kompozit numuneler kendilerini oluşturan fazların T_c sıcaklıklarında çift geçiş özelliği göstermiştir. Tüm numunelerin 2 T ve 5 T manyetik alanda maksimum entropi değeri ana fazlara göre daha az olduğu görülmektedir. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozitlerinin RC ve RCP değerleri ana fazlara göre daha yüksek çıkmışlardır. Bunun sebebi düşen manyetik entropi değerine karşılık genişleyen sıcaklık aralığıdır. %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit bileşiğinin sıcaklık aralığı ana fazlara göre genişlemesine rağmen bu manyetik alanlar için ana faz değerlerinin RC ve RCP değerlerinden daha küçük bulunmuştur.

Çizelge 6.1: Tüm numuneleri T_c , ΔS_{Max} , RC ve RCP değerleri

Malzeme	T_c (K)	ΔS_{Max} (J/kg.K)	RC (J/kg)	RCP (J/kg)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	259 K	5.64 (2 T) 8.02 (5 T)	72.55 (2 T) 184.60 (5 T)	89.65 (2 T) 230.17 (5 T)
%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$	$T_{c1}=259$ K $T_{c2}=304$ K	3.80 (2 T) 5.58 (5 T)	52.87 (2 T) 160.97 (5 T)	69.66 (2 T) 205.17 (5 T)
%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$	$T_{c1}=260$ K $T_{c2}=304$ K	2.67 (2 T) 4.03 (5 T)	76.49 (2 T) 193.13 (5 T)	140.44 (2 T) 251.90 (5 T)
%25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ + %75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$	$T_{c1}=260$ K $T_{c2}=303$ K	2.30 (2 T) 4.10 (5 T)	78.40 (2 T) 192.13 (5 T)	130.34 (2 T) 273.02 (5 T)
$\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$	303 K	2.59 (2 T) 4.35 (5 T)	42.78 (2 T) 113.93 (5 T)	56.10 (2 T) 149.33 (5 T)
Gd [83]	293 K	5.07 (2 T) 9.45 (5 T)	- -	187 (2 T) 690 (5 T)
Gd [84]	293.4 K	4.49 (2 T) 9.26 (5 T)	216 (2 T) 639 (5 T)	- -

Kompozit perovskite üretimi yapılan bu çalışmada, Tc sıcaklığı oda sıcaklığına yakın numuneler üretilmiş ve oda sıcaklığı civarında geniş bir sıcaklık aralığı bulunmaya çalışılmıştır. Kompozit perovskite numunelerin manyetokalorik özellikleri RC ve RCP değerleri ile kıyaslanmaya çalışılmıştır. $\%50\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%50\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\%25\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 + \%75\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskite bileşikleri genişletilmiş bir sıcaklık aralığında büyük bir RC ve RCP değerleri göstermişlerdir. Bu değerler çizelge 6.1 de verilen en iyi manyetik malzeme olan Gd ile kıyaslandığında ondan daha az değerler göstermekte fakat bir çok manyetik malzemedен daha iyi olduğundan ve oda sıcaklığı civarında geniş bir sıcaklık aralığı sağladığından gelecek vaat eden malzemelerdir.



KAYNAKÇA

- [1] **De Oliveira N.A. & Von Ranke P.J.** (2010). Theoretical aspects of the magnetocaloric effect, *Physics Reports* 489, 89-159
- [2] **Phan M. H. & Yu S.C.** (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 325–340
- [3] **Franco V. & Blázquez J.S. & Ipus J.J. & Law J.Y. & Moreno-Ramírez L.M. & Conde A.** (2018). Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices , *Progress in Materials Science* 93, 112–232
- [4] **Romero Gomez J. & Ferreiro Garcia R. & De Miguel Catoira A. & Romero Gomez M.** (2013). Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, 74–82
- [5] **Van Nguyen T.** (2017) Influence of compositions and size on the giant magnetocaloric effect in (MN, FE)₂(P,SI)- Based Compounds (Phd Thesis). VNU University of science, Vietnam.
- [6] **Hansen B.R.** (2010) Materials for room temperature magnetic refrigeration (Phd Thesis). Technical University, Danmark.
- [7] **Bratko M.** (2013) The magnetocaloric effect at a first order phase transition (Phd Thesis). Imperial College London, London.
- [8] **Kolat V.S.** (2007) Magnetic and magnetocaloric properties of LaCaMnO and FeCrCuNbSiB compounds (Phd Thesis). Inonu Universty, Department of Physics, Turkey
- [9] **Hussain I. & Anwar M. S. & Lee S. R. & Koo B. H.** (2015) . Effect of Zn on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of (0.95)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/(0.05)Mn_{1-x}ZnFe₂O₄ Composites, *J Supercond Nov Magn*, 28:3323–3328
- [10] **Moreno-Ramirez L.M. & Franco V. & Conde A. & Neves Bez H. & Mudryk Y. & Pecharsky V. K.** (2018). Influence of the starting temperature of calorimetric measurements on the accuracy of determined magnetocaloric effect, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 457, 64–69
- [11] **Trung N.T.** (2010) First-order phase transitions and giant magnetocaloric effect (Phd Thesis). Technische Universiteit Delft, Casimir.
- [12] **Kolat V.S. & Esturk U. & Izgi T. & Gencer H. & Atalay S.** (2015). The structural, magnetic and magnetocaloric properties of La_{0.67}Ca_{0.33-x}Mg_xMnO₃ (x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33) compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 628, 1–8
- [13] **Kolat V. S. & Atalay S. & Izgi T. & Gençer H. & Bayri N.** (2015). Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of La_{1-x}Bi_xMnO₃ (x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.2) Compounds. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International
- [14] **Izgi T. & Kolat V.S. & Bayri N. & Gencer H. & Atalay S.** (2014). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the compound La_{0.94}Bi_{0.06} MnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 372,112–116

- [15] **Spichkin Y.I. & Gimaev R.R.** (2014). Experimental methods of the magnetocaloric effect studies, *International journal of refrigeration* ,37, 230 -236
- [16] **Turcaund J.A..** (2015) Magnetocaloric effect and thermal transport management in lanthanum manganites (Phd Thesis). Imperial College London, London
- [17] **Dinesen A.R.** (2004). Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Phd Thesis). Technical University of Denmark, Denmark.
- [18] **Ezaami A. & Ouled nasser N. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Cheikhrouhou A.** (2017). Improvement of magnetocaloric properties over a large temperature range in $0.5 \text{ La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 / 0.5 \text{ La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 724, 851-858
- [19] **Tikkanen J.** (2017) Praseodymium Calcium Manganites: Magnetism Across Length Scales (Phd Thesis). University of Turku, Turku, Finland.
- [20] **Bingham N.S.** (2013) Magnetism in Complex Oxides Probed by Magnetocaloric Effect and Transverse Susceptibility (Phd Thesis). University of South Florida, Florida.
- [21] **Raghu Ram N. & Prakash M. & Naresh U. & Kumar N. S. & Sarmash T. S. & Subbarao T. & Kumar R. J. & Kumar G. R. & Babu Naidu K. C.** (2018). Review on Magnetocaloric Effect and Materials, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31: 1971–19
- [22] **Mnassri R.** (2016). Magnetocaloric effect and its implementation in critical behaviour study of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 2, pp. 551–557. Indian Academy of Sciences
- [23] **Wood M.E. & Potter W.H.** (1985). General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, *Cryogenics* ,Vol 25, 7-683
- [24] **Mnassri R. & Nofal M.M. & Rango P. & Boudjada N.C.** (2019). Magnetic entropy table-like shape and enhancement of refrigerant capacity in $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ composite, *RSC Adv.* 9, 14916–14927
- [25] **Nanto D. & Yu S.C. & Oh S.K. & Chebotaev N. & Telegin A.** (2014). Influence of A-Site Deficiency on Magnetocaloric Effect in Nonstoichiometric $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{0.975}\text{MnO}_{3.01}$, *Ieee Transactions on magnetics*, vol. 50, no. 4.
- [26] **Mazumdar D. & Das K. & Das I.** (2020). Effect of short range ferromagnetic interaction on magnetocaloric properties of polycrystalline $\text{Eu}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 502, 166507
- [27] **Khelifi J. & Dhahri E. & Hlil E. K.** (2018). Enhancement of Magnetocaloric Effect in $(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3)/(\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3)$ Composite, *J Low Temp Phys*, 190:315–327
- [28] **Balli M. & Fruchart D. & Gignoux D.** (2011). Magnetic behaviour and experimental study of the magnetocaloric effect in the pseudobinary Laves phase $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 3907–3912

- [29] **Ezaami A. & Chaaba I. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Cheikhrouhou A. & Hlil E.K.** (2018). Enhancement of magnetocaloric properties around room temperature in $(1-X) \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3 / X \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ system ($0 \leq x \leq 1$), *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2331-2335
- [30] **Jerbi A. & Krichene A. & Chniba-Boudjada N. & Boujelben W.** (2015). Magnetic and magnetocaloric study of manganite compounds $\text{Pr}_{0.5}\text{A}_{0.05}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}$ and K) and composite, *Physica B* 477, 75–82
- [31] **Gamzatov A.G. & Aliev A.M. & Kaul A.R.** (2017). Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.11, 0.13, 0.15$) composite structures in magnetic fields up to 80 kOe, *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 292-296
- [32] **Thanh T. D. & Linh D. C. & Huyen Yena P. D. & Baud L.V. & Hong Ky V. & Wange Z. & Piao H. G. & Manh N. & Yu S.C.** (2018). Magnetic and magnetocaloric properties in second-order phase transition $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ and their composites, *Physica B* 532, 166–171
- [33] **M'nassria R. & Boudjada N.C. & Cheikhrouhou A.** (2016). Nearly constant magnetic entropy change involving the enhancement of refrigerant capacity in $(\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3)_{1-x} / (\text{Co}_2\text{O}_3)_x$ composite, *Ceramics International* 42, 7447–7454
- [34] **Wang G.F. & Zhao Z.R. & Li H.L. & Zhang X.F.** (2015). Enhancement of refrigeration capacity and table-like magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanocrystalline composite, *Ceramics International* 41, 9035–9040
- [35] **Das K. & Roy Chowdhury R. & Midda S. & Sen P. & Das I.** (2018) Magnetocaloric effect study of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449, 304–307
- [36] **Pekala M. & Pekala K. & Drozd V. & Fagnard J.-F. & Vanderbemden P.** (2015). Effect of nanocrystalline structure on magnetocaloric effect in manganite composites $(1/3)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / (2/3)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 98–104
- [37] **Ahmed A.M. & Mohamed H.F. & Paixão J.A. & Mohamed S. A.** (2018). Thermopower and magnetocaloric properties in $\text{NdSrMnO} / \text{CrO}_3$ composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 217–222
- [38] **Gavrilova T.P. & Gilmudinov I.F. & Deeva J.A. & Chupakhina T.I. & Lyadov N.M. & Faizrakhmanov I.A. & Milovich F.O. & Kabirov Y.V. & Eremina R.M.** (2018). Magnetic and magnetocaloric properties of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / x\text{NaF}$ composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 467, 49–57
- [39] **Anwar M.S. & Ahmed F. & Danish R. & Koo B. H.** (2015). Impact of Co_3O_4 phase on the magnetocaloric effect and magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4$ ceramic composites, *Ceramics International*, 41, 631–637

- [40] **El Maalam K. & Balli M. & Habouti S. & Dietze M. & Hamedoun M. & Hlil E.-K. & Es-Souni M. & El Kenz A. & Benyoussef A. & Mounkachi O.** (2018). Composite $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/5\text{CuO}$ materials for magnetic refrigeration applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449 ,25–32
- [41] **Anwar M.S. & Khan A. A. & Park K.Y. & Lee S. R. & Ahmed F. & Heun Koo B.** (2015). Influence of Zn on magnetocaloric effect in $(0.95) \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/ (0.05) \text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramic composites, *Materials Research Bulletin*, 69, 41–45
- [42] **Triki M. & Dhahri R. & Bekri M. & Dhahri E. & Valente M.A.** (2011). Magnetocaloric effect in composite structures based on ferromagnetic–ferroelectric $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 9460– 9465
- [43] **Nasri M. & Khelifi J. & Triki M. & Dhahri E. & Hlil E.K.** (2016). Impact of CuO phase on magnetocaloric and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ceramic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 678 ,427-433
- [44] **M'nassri R.** (2016). Enhanced Refrigerant Capacity and Magnetic Entropy Nearly Flattening in $(\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3)_{1-x}/(\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.98})_x$ Composite, *J Supercond Nov Magn*, 29:1879–1885
- [45] **Sellami-Jmal E. & Regaieg Y. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Koubaa M. & Cheikhrouhou A. & Njah N.** (2015). Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3/ \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3/ \text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Composite Manganites, *J Supercond Nov Magn* ,28:3121–3126
- [46] **Rao B.G. & Mukherjee D. & Reddy B.M.** (2017). Novel approaches for preparation of nanoparticles, *Nanostructures for Novel Therapy* ,1-36
- [47] **Sonawane G.H. & Patil S.P. & Sonawane S.H.** (2018). Nanocomposites and Its Applications, *Applications of Nanomaterials* ,1-22
- [48] **Aparnadevi M.** (2013). Electrical, Magnetic and Thermal Properties of Selected Perovskite Oxides (Phd Thesis). M.Sc., Cochin University of Science and Technology, India
- [49] **The Hien N. & Thuy N. P.** (2002). Preparation and magneto-caloric effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds, *Physica B*, 319 ,168–173
- [50] **Tang T. & Gu K.M. & Cao Q.Q. & Wang D.H. & Zhang S.Y. & Du Y.W.** (2000). Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222 ,110-114
- [51] **Jian W.** (2009). Magnetocaloric effects near room-temperature of Ag-doped $\text{La}_{0.833}\text{K}_{0.167}\text{MnO}_3$ composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 ,859–863

- [52] **Hibble S. J. & Cooper S. P. & Hannon A. C. & Fawcett I. D. & Greenblatt M.**(1999). Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ revealed by total neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter*, Printed in the UK, 11 ,9221–9238.
- [53] **Pekala M. & Drozd V. & Fagnard J.F. & Vanderbemden P. & Ausloos M.** (2008). Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Appl. Phys. A* ,90, 237–241
- [54] **Rao G. H. & Sun J. R. & Barner K. & Hamad N.** (1999). Crystal structure and magnetoresistance of Na-doped LaMnO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, 1523–1528
- [55] **Ho T.A. & Dang N.T. & Phan T.L. & Yang D.S. & Lee B.W. & Yu S.C.** (2016). Magnetic and magnetocaloric properties in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ exhibiting first-order and second-order magnetic phase transitions. *Journal of Alloys and Compounds*, 676, 305-312
- [56] **Nasser N. O. & Ezaami A. & Koubaa M. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Cheikhrouhou A.** (2018). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{BMnO}_6$ ($B = \text{Ni and Co}$) double perovskite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29:13931–13940
- [57] **Mehri A. & Koubaa W. C.-R. & Koubaa M. & Cheikh-Rouhou A.** (2009). Effect of sodium substitution on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskite manganites, *Physics Procedia*, 2, 975–982
- [58] **Kammoun I. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Boujelben W. & Cheikhrouhou A.** (2008). Structural and magnetic properties of Bi doped in the A site of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Bi}_x)_{0.6}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$) perovskite manganites, *J Mater Sci* , 43:960–966
- [59] **Mahjoub S. & M'nassri R. & Baazaoui M. & Hlil E.K. & Oumezzine M.** (2019). Tuning magnetic and magnetocaloric properties around room temperature via chromium substitution in $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 481, 29–38
- [60] **Sekrafi H.E. & Kharrat A. B. J. & Chniba-Boudjada N. & Boujelben W.** (2020). Impact of B-site doping on magnetic and magnetocaloric effect of $\text{Pr}_{0.75}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) manganites, *Solid State Sciences*, 105, 106274
- [61] **Khadhraoui S. & Triki A. & Hcini S. & Zemni S. & Oumezzine M.** (2013). Structural and impedance spectroscopy properties of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 574 ,290–298
- [62] **Jemai R. & M'nassri R. & Selmi A. & Rahmouni H. & Khirouni K. & Boudjada N. C. & Cheikhrouhou A.** (2017). Composition dependence of physical properties in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 693 ,631-641

- [63] **Dinesen A. R.** (2004). Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Phd Thesis). Technical University of Denmark (DTU), Denmark.
- [64] **Taşarkuyu E. & Coşkun A. & Irmak A.E. & Aktürk S. & Ünlü G. & Samancıoğlu Y. & Yücel A. & Sarıkürkçü C. & Aksoy S. & Acet M.** (2011). Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 3717–3722
- [65] **Khelifi M. & Bejar M. & Dhahri E. & Hlil E.K.** (2012). Preparation of New Composite Magnetocaloric Compounds by Modifying the Annealing Temperature of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Perovskite, *J Supercond Nov Magn*, 25:1151–1157
- [66] **Phong P.T. & Dai N.V. & Manh D.H. & Thanh T.D. & Khiem N.V. & Hong L.V. & Phuc N.X.** (2010). Electrical and magnetic behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2737–2741
- [67] **Gaur A. & Varma G.D.** (2006). Magnetoresistance behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NiO}$ composites, *Solid State Communications*, 139, 310–314
- [68] **Sekrafi H.E. & Kharrat A. B.J. & Chniba-Boudjada N. & Boujelben W.** (2020). Impact of B-site doping on magnetic and magnetocaloric effect of $\text{Pr}_{0.75}\text{Bi}_{0.05}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.04$) manganites, *Solid State Sciences* 105, 106274
- [69] **Phan M.-H. & Yu S.-C. & Hur N. H. & Jeong Y.-H.** (2004). Large magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ single crystal. *J. Appl. Phys.* 96, 1154
- [70] **Fan J. & Ling L. & Hong B. & Pi L. & Zhang Y.** (2009). Magnetocaloric effect in perovskite manganite $\text{Nd}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 2838–2841
- [71] **Assoudi N. & Walha I. & Nouri K. & Dhahri E. & Bessais L.** (2018). Effect of synthesis route on structural, magnetic and magnetocaloric aspects and critical behavior of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds* 753, 282-291
- [72] **Sun Y. & Xu X. & Zhang Y.** (2000). Large magnetic entropy change in the colossal magnetoresistance material $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 219, 183-185
- [73] **Hussain I. & Khan S.N. & Rao T. N. & Koo B. H.** (2019). Tungsten-substituted double perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ for enhanced magnetocaloric effects, *Ceramics International*, 45, 16157–16165
- [74] **Law J. Y. & Franco V. & Moreno-Ramírez L. M. & Conde A. & Karpenkov D. Y. & Radulov I. & Skokov K. P. & Gutfleisch O.** (2018). A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect, *Nature Communications*, 9:2680
- [75] **M'nassri R. & Nofal M. M. & De Rangoc P. & Chniba-Boudjadac N.** (2019). Magnetic entropy table-like shape and enhancement of refrigerant capacity in $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7\text{--}\text{La}_{1.3}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ composit, *RSC Advances*, 9, 14916

- [76] **Pektas M. & Izgi T. & Gencer H. & Atalay S. & Kolat V. S. & Bayri N.** (2020) Effects of Ru substitution on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.2) compounds, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:15731–15741
- [77] **Gębara P. & Kovac J.** (2017). Magnetocaloric effect of the $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ modified by partial substitution of La by Pr or Ho, *Materials & Design*, 129, 111–115
- [78] **Sakka A. & M'nassri R. & Nofal M. M. & Mahjoub S. & Cheikhrouhou-Koubaa W. & Chniba-Boudjada N. & Oumezzine M. & Cheikhrouhou A.** (2020). Structure, magnetic and field dependence of magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{RE}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (RE = Eu and Er). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 514, 167158
- [79] **Daivajna M. D. & Rao A.** (2016). Magnetocaloric effect in pristine and Bi-doped $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite, *Solid State Communications*, 245, 65–69
- [80] **Battabyal M. & Dey T.K.** (2004) Thermal conductivity of silver doped lanthanum manganites between 10 and 300 K, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1895–1900
- [81] **Fkhar L. & Mahmoud A. & Boschini F. & Schrijnemakers A. & El maalam K. & Hamedoun M. & Benyoussef A. & Hlile E.K. & Ali M. A. & Balli M. & Mounkachi O.** (2020) A study of magnetic and magnetocaloric properties of $0.95(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)/0.05\text{CuO}$ composites prepared by spray drying, *Inorganic Chemistry Communications*, 119, 108129
- [82] **Banerjee B.K.** (1964). On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Physics Letters*, Volume 12, Issue 1, Pages 16-17
- [83] **Wang G.F. & Li L.R. & Zhao Z.R. & Yu X.Q. & Zhang X.F.** (2014). Structural and magnetocaloric effect of $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (Ln=La, Pr and Nd) nanoparticles, *Ceramics International* 40, 169–16454
- [84] **Zhong X. & Shen X. & Liu Z.** (2016). Magnetocaloric properties, microhardness and corrosion resistance of $\text{Gd}_{100-x}\text{Zr}_x$ alloys. *Journal Of Rare Earths*, Vol. 34, No. 9, P. 889

7.ÖZGEÇMİŞ

Ad ve Soyad : Nurefşan YİĞİTER

Doğum Tarihi ve Yeri : 1989, Adapazarı

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** : 2013, Yüzüncü yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği
- **Yüksek Lisans**: 2021, İnönü Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

2019 yılından beri MEB’de çalışıyor.