

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB NUMUNELERİNİN MANYETİK ve
MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

VELİ SERKAN KOLAT

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
Mayıs 2007

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin 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.

.....
Veli Serkan Kolat

ÖZET

Doktora Tezi

LaCaMnO VE FeCrCuNbSiB NUMUNELERİNİN MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

Veli Serkan Kolat

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

216 + xxiv sayfa

2007

Danışman: Prof. Dr. Selçuk Atalay

Perovskite manganitler, gösterdikleri colossal magnetoresistance (CMR) ve büyük manyetokalorik etkiden (MCE) dolayı son zamanlarda ilgi çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir. Genel şekliyle perovskite manganitler $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ formundadır. Burada A üç değerlikli nadir toprak elementlerini (La gibi) ve A' ise iki değerlikli (Ca gibi) iyonları temsil etmektedir. MCE, uygulanan manyetik alan ile manyetik bir malzemenin izotermal manyetik entropi veya adiyabatik sıcaklık değişimini ifade etmektedir. Bu fiziksel fenomen manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmaktadır.

Bu tez çalışmasında, $\text{Fe}_{74-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ($x = 14$ ve 17) amorf alaşımlar ile bazı perovskite manganitlerin yapısal, manyetik, manyetokalorik ve manyetodirenç özellikleri incelenerek sonuçları sunulmuştur. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$ ve 0.2), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) kimyasal kompozisyonlarına sahip perovskite numuneler bu çalışmada kullanılmıştır. Numuneler katı-hal reaksiyon ve sol-gel yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Hazırlanan numunelerin manyetokalorik özellikleri manyetizasyon ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Tüm numuneler T_c

sıcaklığı civarında manyetokalorik etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Farklı iyonik yarıçaplardaki elementlerin katkılama konsantrasyonlarına bağlı olarak manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerine meydana gelen değişimler incelenmiştir. Manganit numunelerde gözlenen manyetizma ve iletkenlik Double exchange (DE) etkileşme mekanizması ile tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER : Perovskite Manganitler, Manyetokalorik Etki, Manyetik Soğutma, Manyetodirenç, Amorf Ferromanyetik Alaşımlar

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF LaCaMnO AND FeCrCuNbSiB COMPOUNDS

Veli Serkan Kolat

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics

216 + xxiv pages

2007

Supervisor: Prof. Dr. Selçuk Atalay

Recently, perovskite manganites $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ (where a is a trivalent rare earth ion such as La and A' is a divalent ion such as Ca) have become a subject attracting of investigation due to the colossal magnetoresistance (CMR) and large magnetocaloric effect (MCE). The MCE is an isothermal magnetic entropy change or an adiabatic temperature change of a magnetic material caused by an applied magnetic field. This physical phenomenon has been basis of magnetic refrigeration technology.

This thesis presents results of structural, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{Fe}_{74-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ($x = 14$ and 17) amorphous alloys and some manganites. The manganites studied in this work have a perovskite structure with the chemical composition of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$ and 0.2), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ and 0.25) and $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.3). The samples were prepared by the conventional solid-state reaction and sol-gel method. The magnetocaloric effect of the all samples was measured by means of magnetization measurements. All the samples

showed a magnetocaloric effect in the vicinity of T_c . The effect of the doping concentration of the elements with different ionic radius on the magnetic and magnetocaloric properties has been examined. The magnetism and conductivity properties of manganites were discussed on the basis of Double exchange (DE) mechanism.

KEYWORDS : Perovskite Manganites, Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration, Magnetoresistance, Amorphous Ferromagnetic Alloys

TEŞEKKÜR

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

Yine çalışmalarım süresince gösterdikleri yoğun ilgi ve desteklerinden dolayı Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI'ye;

Deneysel çalışmalarına getirdiği teorik açılımlar, sorularım karşısında gösterdiği sabır ve içten desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hüseyin GENCER'e;

Ayrıca her fırsatta yardım ve desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL'e

Gerek tez çalışmam sırasında gerekse özel yaşantımda gösterdiği içtenlik ve samimiyetten dolayı değerli dostum sevgili kardeşim Arş. Grv. Nevzat BAYRI'ye;

Deneysel ölçümler sırasındaki yardımlarından dolayı Murat GÜNEŞ'e;

Ve tüm mesai arkadaşlarıma;

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmam boyunca da benden desteklerini esirgemeyen, yanımda varlıklarını hissettiğim ve güç aldığım AİLEME;

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Özet	i
Abstract	iii
Teşekkür	v
İçindekiler	vi
Simgeler ve Kısaltmalar	x
Şekiller Dizini	xii
Tablolar Dizini	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Tezin Ana Hatları	2
2. MANYETOKALORİK ETKİ	4
2.1. Giriş	4
2.2. Kısa Tarihsel Gelişim	6
2.3. Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği	8
2.4. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi	12
2.4.1. Doğrudan Ölçümler	13
2.4.1.1. Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler	13
2.4.1.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler	14
2.4.2. Dolaylı Ölçümler	15
2.4.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri	15
2.4.2.2. Isı Kapasitesi Ölçümleri	17
2.5. Manyetik Soğutma	18
2.5.1. Brown Manyetik Soğutma Sistemi	20
2.5.2. Steyert Manyetik Soğutma Sistemi	22

2.5.3. Kirol Manyetik Soğutma Sistemi	23
2.5.4. Zimm Manyetik Soğutma Sistemi	23
3. PEROVSKITE MANGANİT YAPILAR	27
3.1. Giriş	27
3.2. Perovskite Manganit Yapının Yapısal, Elektronik ve Manyetik Özellikleri ..	28
3.3. Perovskite Manganitlerde Manyetodirenç(MR) Etki	35
3.4. Perovskite Manganitlerde Manyetokalorik Etki	39
3.5. Diğer Bazı Tür Alaşımlarda Manyetokalorik Etki	62
3.5.1. Gd ve Gd-Bazlı Metalik Alaşımlar	62
3.5.2. Mn-Bazlı Metalik Alaşımlar	63
3.5.3. La(Fe,Si) ₁₃ Bazlı Metalik Alaşımlar	64
4. DENEYSEL METODLAR	68
4.1. Giriş	68
4.2. Numune Hazırlama ve Isıl İşlem	68
4.2.1. Amorf Ferromanyetik Şeritlerin Üretimi	68
4.2.2. Polikristal Perovskite Manganitlerin Üretimi	71
4.2.2.1. Sol-Gel Yöntemiyle Numune Hazırlama	71
4.2.2.2. Katı-Hal Reaksiyon Yöntemiyle Numune Hazırlama	72
4.3. X-Işınlari Kırınım Ölçümleri	76
4.4. SEM-EDX Ölçümleri	77
4.5. Manyetik Ölçümler	77
4.6. Direnç Ölçümleri	80
4.7. Infrared (IR) Soğurma Ölçümleri	83
4.8. Hata Kaynakları	83
5. FeCrCuNbSiB AMORF ALAŞIMLARIN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ	85
5.1. Giriş	85
5.2. Yapısal Özellikleri	85
5.3. Manyetik Özellikleri	89
5.4. Manyetokalorik Özellikleri	97
6. LaCaMnO POLİKRIŞTAL NUMUNELERİN YAPISAL,	

ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ	101
6.1. Giriş	101
6.2. Numune Hazırlama	101
6.3. Yapısal Özellikleri	102
6.4. Transport Özellikleri	110
6.4.1. Elektronik Yapı	110
6.4.2. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri	120
6.5. Manyetik Özellikleri	124
6.6. Manyetokalorik Özellikleri	133
7. (La-Bi)CaMnO POLİKRİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ	141
7.1. Giriş	141
7.2. Numune Hazırlama	141
7.3. Yapısal Özellikleri	142
7.4. Manyetik Özellikleri	145
7.5. Manyetokalorik Özellikleri	151
8. LaCa(Mn-V)O POLİKRİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ	156
8.1. Giriş	156
8.2. Numune Hazırlama	156
8.3. Yapısal Özellikleri	157
8.4. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri	161
8.5. Manyetik Özellikleri	167
8.6. Manyetokalorik Özellikleri	171
9. LaCa(Mn-B)O POLİKRİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ	175
9.1. Giriş	175
9.2. Numune Hazırlama	175
9.3. Yapısal Özellikleri	176
9.4. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri	179

9.5. Manyetik Özellikleri	184
9.6. Manyetokalorik Özellikleri	189
10. SONUÇ, TARTIŞMA VE İLERİ ÇALIŞMALAR	193
10.1.Giriş	193
10.2.Yapısal Özelliklere Ait Sonuçlar ve tartışma	193
10.3.Direnç-Manyetodirenç Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma	194
10.4.Manyetik Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma	196
10.5.Manyetokalorik Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma	199
10.6.İleri Çalışmalar	203
11. KAYNAKLAR	204
12. ÖZGEÇMİŞ	215

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
ΔS_M^{mak}	Maksimum manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adiyabatik sıcaklık değişimi
$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{mak}}$	Maksimum adiyabatik sıcaklık değişimi
δT_{FWHM}	Manyetik entropi değişimi eğrisinin yarı yüksekliği
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
T_{MI}	Metal-yarı iletken geçiş sıcaklığı
δQ	Isı miktarındaki değişim
α	Eşleşme parametresi
t	Goldschmidt tolerans faktörü
k_B	Boltzmann sabiti
μ_B	Bohr manyetonu
θ_D	Debye sıcaklığı
H	Uygulanan dış manyetik alan
M	Manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
C	Isı sığası
C_D	Örgü ısı sığası (Debye ısı sığası)
C_M	Manyetik ısı sığası
g	Lande faktörü
N_{int}	Mean field sabiti
N	Birim kütle başına atom sayısı
N_s	Birim kütle başına spin sayısı
L	Yörünge açısal momentumu
S	Spin açısal momentumu

J	Toplam açısai momentum
μ	Manyetik moment
E_a	Aktivasyon enerjisi
x	Katkılama konsantrasyonu
R	Elektriksel direnç
R_0	Sıfır manyetik alandaki elektriksel direnç
R_H	H manyetik alanındaki elektriksel direnç
%MR	Yüzde manyetodirenç değişimi
MR	Manyetodirenç
CMR	Colossal manyetodirenç
GMR	Giant manyetodirenç
AFM	Antiferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
DE	Double exchange
SE	Super exchange
J-T	Jahn-Teller
MCE	Manyetokalorik etki
RCP	Görelil soğutma gücü
VSM	Titreşen numune manyetometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi	5
Şekil 2.3. Web of Science ISCI (International Science Citation Index) verilerine göre manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı	7
Şekil 2.4. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi-sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi	8
Şekil 2.5. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı	11
Şekil 2.6. Bir fark termocouple kullanılarak MCE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocouple lar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocouple, (6) numune	14
Şekil 2.7. Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı	16
Şekil 2.8. Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi	19
Şekil 2.9. Manyetik Ericsson çevrimi	21
Şekil 2.10. Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi	21
Şekil 2.11. Manyetik Brayton çevrimi	22
Şekil 2.12. Steyert manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi	23
Şekil 2.13. Yukarı-aşağı hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi	24

Şekil 2.14 Döner hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi(a) ve fotoğrafı(b)	25
Şekil 3.1. LaCaMnO ₃ perovskite-manganit yapısının şematik gösterimi	29
Şekil 3.2. Oktohedronların bozulmadan önce (a) ve bozulduktan sonraki (b) durumu	30
Şekil 3.3. La _{1-x} Ca _x MnO ₃ yapısının x konsantrasyon miktarına göre manyetik faz diyagramı	32
Şekil 3.4. R _{1-x} A _x MnO ₃ yapısı için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri yansıtan faz diyagramı	33
Şekil 3.5. Perovskite bir örgüde A,F,C ve G tipi manyetik düzenlenişin şematik gösterimi	35
Şekil 3.6. CMR (a) ve GMR (b) için direnç-manyetik alan eğrilerinin şematik gösterimi	37
Şekil 3.7. La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃ numunesinin farklı alan değerleri altında manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı (üst şekil), farklı alan değerleri için direncin sıcaklığa bağlılığı (orta şekil), MR-T eğrileri (alt şekil)	38
Şekil 3.8. Nd _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan MR-H eğrileri	39
Şekil 3.9. Farklı sıcaklıklarda La _{0.67} Ca _{0.33} MnO _δ numunesi için manyetizasyonun uygulanan alana bağlılığı	41
Şekil 3.10. La _{0.67} Ca _{0.33} MnO _δ seramik numunesi için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa (a) ve manyetik alana (b) bağlılığı	42
Şekil 3.11. La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ numunesinin farklı manyetik alanlar altında M-T eğrileri (a) ve 3T lık manyetik alan değişimi altında entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı (b)	44
Şekil 3.12. La _{0.75} Ca _{0.25-x} Sr _x MnO ₃ polikristal numunesinin x konsantrasyon miktarına bağlı olarak manyetik entropi değişimi (ΔS _M) (o) ve Curie sıcaklığı (T _C) değerleri (●)	45
Şekil 3.13. La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ , La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ ve La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ numunelerinin 0.05T lık alan değişimi altında alınan manyetizasyonun (a) ve manyetik entropi değişiminin (b) sıcaklığa	

bağlılığı	47
Şekil 3.14. $\text{La}_{0.7-x}\text{Er}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x,y=0.03, 0.14$) polikristal numunelerinin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ile karşılaştırmalı olarak 1 Teslalık alan değişimi altında manyetik entropi değişimi	50
Şekil 3.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ film numunesinin direnç sıcaklık eğrileri (a), R-T eğrileri kullanılarak hesaplanan ve M-H eğrileri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişimleri (b)	53
Şekil 3.16. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ polikristal numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	54
Şekil 3.17. LaCaMnO_3 tek-kristal (a) ve polikristal numuneleri (b) ile PrSrMnO_3 numunesinin adiyabatik sıcaklık değişiminin(ΔS_M) uygulanan manyetik alana bağlılığı	61
Şekil 3.18. Bazı perovskite manganit yapıların maksimum manyetik entropi değişim değerleriyle Curie sıcaklıklarının Gd ile karşılaştırılması. (1) Gd, (2) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.12}\text{MnO}_3$, (3) $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$, (4) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, (5) $\text{La}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{MnO}_3$, (6) $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.98}$, (7) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.06}\text{Ba}_{0.24}\text{MnO}_3$, (8) $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, (9) $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, (10) $\text{La}_{0.835}\text{Na}_{0.165}\text{MnO}_{2.98}$, (11) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, (12) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	62
Şekil 3.19. Gd ile karşılaştırmalı olarak MnAs, MnAsSb ve NiMnGa metalik alaşımının manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	64
Şekil 3.20. Gd ile karşılaştırmalı olarak LaFeSiH ve LaFeCoSi alaşımlarının manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	65
Şekil 3.21. Manyetik soğutucu malzeme olarak kullanılan bazı metalik alaşımların manyetik entropi değişimleri	66
Şekil 3.22. $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0, 0.10, 0.15, 0.25$ ve 0.30), $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ ($x = 0.02, 0.07$ ve 0.08), $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ ve 0.25), $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ($x = 0.43, 0.50, 0.515$ ve 1) ve $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0.45, 0.50, 0.55$ ve 0.65) alaşımlarının $\Delta H=5$ T lık manyetik alan değişimi altında alınan maksimum manyetik entropi değişimlerinin Curie sıcaklıklarına bağlılığı (a), aynı alaşımların rölatif soğutma kapasitelerinin Curie sıcaklıklarına bağlılığı (b)	67
Şekil 4.1. Melt-spinning metodu ile şerit üretiminin şematik gösterimi	69

Şekil 4.2. Amorf ferromanyetik numunelerin ısıtılması için kullanılan tüp fırın sisteminin şematik gösterimi	70
Şekil 4.3. Sol-Gel yönteminin işlem şeması	71
Şekil 4.4. Numune hazırlama ve ısıtma işlemleri için kullanılan kül fırını(a), peletleme sistemi(b) ve maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi(c)	74
Şekil 4.5. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlamanın şematik gösterimi	75
Şekil 4.6. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin şematik dağılımı	76
Şekil 4.7. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi	78
Şekil 4.8. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı	79
Şekil 4.9. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi	81
Şekil 4.10. Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu (a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b) ve numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi (c)	82
Şekil 5.1. Kristal ve amorf yapının atomik düzenlenişi	85
Şekil 5.2. $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının, 773 K de (a), 823 K de (b) ve 873 K de (c) ısıtma işlemi uygulandıktan sonra alınan X-Işınları Kırınım eğrileri	86
Şekil 5.3. $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının ısıtma işlemi görmemiş(as-received) (a) ve 873 K de ısıtma işlemi gördükten sonra alınan X-Işınları Kırınım eğrileri	87
Şekil 5.4. Sıcaklığa bağlı olarak $FeCrCuNbSiB$ alaşımında oluşan fazların şematik gösterimi	87
Şekil 5.5. $Fe-Cr-Cu-Nb-Si-B$ alaşımının amorf yapıdan nanokristal yapıya geçişinin şematik gösterimi	88
Şekil 5.6. $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının Cr konsantrasyonuna bağlı olarak Curie sıcaklığının değişimi	89
Şekil 5.7. $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının (x=14 ve x=17) düşük sıcaklıklarda (5 ve 6 K de) alınan M-H eğrileri	90
Şekil 5.8. $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımının 5mT da alınan	

manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı (mavi eğri) ve dM/dT nin sıcaklığa bağlılığı (kırmızı eğri)	91
Şekil 5.9. $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımının 2mT da alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı (mavi eğri) ve dM/dT nin sıcaklığa bağlılığı (kırmızı eğri)	92
Şekil 5.10. $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımının 5mT ve 1 T lık alan altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri	93
Şekil 5.11. $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri	93
Şekil 5.12. 873 K de ısıl işlem görmüş nanokristal $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri	94
Şekil 5.13. As-received $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri	96
Şekil 5.14. As-received $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri	96
Şekil 5.15. 873 K de ısıl işlem görmüş $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri	97
Şekil 5.16. As-received $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	98
Şekil 5.17. As-received $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	99
Şekil 5.18 873 K de ısıl işlem gören $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	99
Şekil 5.19. As-received Cr_{14} , Cr_{17} ve 873 K de ısıl işlem görmüş Cr_{17} li numunelerinin RCP parametrelerinin uygulanan manyetik alana bağlılığı	100
Şekil 6.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi kullanılarak üretilmiş $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	

numunesinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ-90^\circ$ aralığında ve 3 °/dak tarama hızında alınan X-Işınlari Kırınım eğrisi	102
Şekil 6.2. Sol-gel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin TGA(mavi) ve DTA(kırmızı) eğrileri	104
Şekil 6.3. Sol-Gel Yöntemi kullanılarak üretilmiş ve farklı sürelerde, farklı sıcaklıklar altında ısıl işlem görmüş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında alınan X-Işınlari Kırınım eğrileri	104
Şekil 6.4. Sol-gel yöntemiyle hazırlanarak farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin IR spektrumları	106
Şekil 6.5. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1000 kez büyütme (a), 2610 kez büyütme (b) ve 5000 kez büyütme (c) altında alınan SEM fotoğrafları	108
Şekil 6.6. Sol-Gel Yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1000 kez büyütme (a), 2610 kez büyütme (b) ve 5000 kez büyütme (c) altında alınan SEM fotoğrafları	109
Şekil 6.7. Mn iyonlarının beşli dejenere 3d kabuğunun şematik gösterimi	110
Şekil 6.8. Kristal alan içinde d seviyelerindeki yarıma	111
Şekil 6.9. Mn atomunun $e_g (d_{x^2-y^2}, d_z^2)$ ve $t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ orbitallerinin oksijen orbitalleriyle yaptığı üst üste gelmeler (overlaplar)	112
Şekil 6.10. Mn^{4+} için kristal alandan dolayı enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara elektron yerleşimi	113
Şekil 6.11. Mn^{3+} için kristal alan yarıması sonrası düşük ve yüksek spin durumlarında elektron yerleşimi	114
Şekil 6.12. Mn merkezli oktohedronlarda meydana gelen Jahn Teller bozulması	114
Şekil 6.13. Jahn Teller bozulması öncesi ve sonrası Mn^{3+} için elektron dağılımının şematik gösterimi	115
Şekil 6.14. $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ arasındaki super-exchange etkileşmesinin şematik gösterimi	117
Şekil 6.15. $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ yapısında xy düzlemleri kullanılarak ferromanyetik etkileşmenin şematik gösterimi	117
Şekil 6.16. $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ yapısında düzlemler arasındaki antiferromanyetik etkileşmenin şematik gösterimi	118

Şekil 6.17. $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ etkileşmesinde elektron transferinin double-exchange mekanizmasının şematik gösterimi	119
Şekil 6.18. $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin $H=0$ Teslada alınan direnç-sıcaklık eğrisi.....	120
Şekil 6.19. T_{MI} sıcaklığının üstündeki sıcaklık bölgesi için $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisi	122
Şekil 6.20. $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ bulk numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan %MR değişiminin uygulanan manyetik alana bağlılığı	123
Şekil 6.21. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri	124
Şekil 6.22. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin $H=5$ mT da alınan M-T(mavi) ve $(dM/dT)-T$ (kırmızı) eğrileri	126
Şekil 6.23. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı manyetik alanlar altında alınan $(dM/dT)-T$ (kırmızı) eğrileri	126
Şekil 6.24. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında her iki yönde alınan M-H eğrileri	127
Şekil 6.25. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrileri	128
Şekil 6.26. Sol-Gel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında ısı işlem gördükten sonra 10 mT da alınan M-T eğrileri	129
Şekil 6.27. Sol-Gel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında ısı işlem gördükten sonra her iki yönde ve 44 K de alınan M-H eğrileri	130
Şekil 6.28. Sol-Gel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrileri	131
Şekil 6.29. Katı-hal (a) ve Sol-Gel (b) yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunelerinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri	132

Şekil 6.30. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı	134
Şekil 6.31. M-T eğrilerinin T_c sıcaklığı civarındaki eğiminin, $ \Delta S_M $ ile ilişkisinin şematik gösterimi	135
Şekil 6.32. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetik geçiş sıcaklığının (a), manyetik entropi değişiminin (b) ve görelî soğutma parametresinin (c) uygulanan manyetik alana bağlılığı	137
Şekil 6.33. Katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında elde edilen adiyabatik sıcaklık değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	138
Şekil 6.34. Sol-gel yöntemi kullanılarak üretilen ve 1423 K de ısıtılmış işlem görmüş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ pelet numunesinin farklı manyetik alanlarda alınan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	139
Şekil 7.1. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin X-Işınları Kırınım ölçümleri	142
Şekil 7.2. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin 5000 büyütme ile alınmış SEM fotoğrafları	144
Şekil 7.3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin düşük alan M-T eğrileri	145
Şekil 7.4. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin (dM/dT)-T eğrileri	146
Şekil 7.5. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin her iki alan yönünde ve 10 K de alınan M-H eğrileri	147
Şekil 7.6. $\text{La}_{0.57}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (iç grafik) numunesinin farklı alan değerleri altında alınan M-T eğrileri	148
Şekil 7.7. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) ve $\text{La}_{0.47}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b) numunelerinin farklı sıcaklıklar altında alınan M-H eğrileri	150
Şekil 7.8. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında alınan M-H eğrileri kullanılarak elde edilmiş (H/M)- M^2 eğrileri	151
Şekil 7.9. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin T_c sıcaklığı civarında farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı, maksimum manyetik entropi değişimi ve manyetik alanın	

pik sıcaklığına bağlılığı (iç eğriler)	152
Şekil 7.10. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin 3 Teslalık manyetik alan değişimi altında alınan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	153
Şekil 7.11. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$ ve 0.1) numunelerinin RCP (Relative Cooling Power) görelî soğutma gücü parametrelerinin manyetik alana bağlılığı	155
Şekil 8.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin X-Işınları Kırınım eğrileri	157
Şekil 8.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin 250 büyütme altında alınan SEM fotoğrafları	158
Şekil 8.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ numunesinde renkli haritalama tekniği ile elde edilmiş element dağılımı	160
Şekil 8.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinde renkli haritalama tekniği ile elde edilmiş element dağılımı	160
Şekil 8.5. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1$ ve 0.25) numunelerinin $H=0$ Tesla da alınan direnç-sıcaklık eğrileri	162
Şekil 8.6. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ (a) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ (b) numunelerinin farklı manyetik alanlar altında alınan direnç-sıcaklık eğrileri	164
Şekil 8.7. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ (a), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ (b) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ (c) numunelerinin %MR değişimleri	165
Şekil 8.8. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin hesaplanan aktivasyon enerjilerinin x konsantrasyon miktarına bağlılığı	166
Şekil 8.9. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 10 mT da alınan manyetizasyon-sıcaklık eğrisi, iç grafikte (dM/dT) -T eğrisi ve R-T eğrisi	167
Şekil 8.10. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerleri altında alınan M-T eğrileri	168
Şekil 8.11. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 7 T lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan histerisis eğrileri	169
Şekil 8.12. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 6 T lık manyetik alan değişimi	

altında ve farklı sıcaklıklarda alınan izotermal manyetizasyon eğrileri	170
Şekil 8.13. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklarda 0-6 Tesla aralığında alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)\text{-}M^2$ eğrileri	171
Şekil 8.14. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	172
Şekil 8.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimleri (kırmızı eğri) ve RCP parametresi (mavi eğri)	174
Şekil 8.16. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan adiyabatik sıcaklık değişimleri	174
Şekil 9.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin $20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında alınan XRD eğrileri	176
Şekil 9.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin SEM fotoğrafları	177
Şekil 9.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin renkli haritalama tekniğiyle EDX ölçüm sonuçları	178
Şekil 9.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin $500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında alınan IR spektrumları	179
Şekil 9.5. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin yüksek sıcaklığa normalize edilmiş $R/R_{T=280\text{K}}\text{-}T$ eğrileri (iç grafik direnç-sıcaklık eğrilerini göstermektedir)	180
Şekil 9.6. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [$x=0.05$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c) ve 0.3 (d)] numunelerinin $H=0\text{T}$ ve $H=3\text{T}$ lık manyetik alan altında direnç-sıcaklık eğrileri	181
Şekil 9.7. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [$x=0.05$ (a) ve 0.3 (c)] numunelerinin farklı sıcaklıklarda alınan %MR değişimleri	183
Şekil 9.8. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 5 mT da alınan M-T ve $(dM/dT)\text{-}T$ eğrisi	185
Şekil 9.9. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin 5 mT da alınan M-T ve $(dM/dT)\text{-}T$ eğrisi	185
Şekil 9.10. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin 10 K de her iki alan yönünde alınan manyetik histerisis eğrileri	187
Şekil 9.11. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan M-T	

eğrileri	187
Şekil 9.12. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [$x=0.05$ (a) ve $x=0.3$ (b)] numunelerinin (H/M)- M^2 eğrileri	188
Şekil 9.13. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı alan değişimlerinde hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	190
Şekil 9.14. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin farklı alan değişimlerinde hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	190
Şekil 9.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve $x=0.3$) numunelerinin RCP parametresinin uygulanan manyetik alana bağlılığı	191
Şekil 10.1. Bu tez çalışmasında kullanılan bazı numunelerin 1 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı	201

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutucu prototipleri	26
Çizelge 3.1.	Perovskite yapı içindeki bazı oksitlerin iyonik yarıçapları (ds=düşük spin)	31
Çizelge 3.2.	$La_{0.67}A_{0.33}MnO_3$ (A=Ca,Ba,Sr) perovskite-manganite polikristal filmlerin 50kOe'lik alan değişimi altında maksimum manyetik entropi değerleri ve Curie sıcaklıkları	40
Çizelge 3.3.	$La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ perovskite yapısının 10kOe lik alan değişimi altında farklı x konsantrasyon oranları için ΔS_M ve T_c değerleri	46
Çizelge 3.4.	$(La-R)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (R=Gd,Dy,Tb,Ce) polikristal numunelerinin konsantrasyon miktarlarına bağlı olarak Curie sıcaklıkları ve maksimum manyetik entropi değerleri	48
Çizelge 3.5.	$La_{1-x}Na_xMnO_{3+\delta}$ ve $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ numunelerin T_c ve maksimum ΔS_M değerleri	49
Çizelge 3.6.	Bazı perovskite manganitlerin manyetik ve manyetokalorik parametrelerinin konsantrasyon miktarlarına göre değişimi	56
Çizelge 3.7.	Gd bazlı bazı alaşımların manyetik entropi değişimleri	63
Çizelge 4.1.	Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri	73
Çizelge 6.1.	Sol-Gel Yöntemi kullanılarak üretilen, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklar altında ısıtılmış, $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunelerinin örgü parametrelerinin değişimi	105
Çizelge 6.2.	$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin direnç verilerinden elde edilen parametreleri	123
Çizelge 6.3.	Katı-hal (●) ve sol-gel (◆) yöntemleri kullanılarak üretilmiş	

numunelerin bazı manyetik ve manyetokalorik parametreleri	140
Çizelge 8.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06$ ve 0.1) numunelerinde EDX analizlerine göre belirlenen mevcut fazlar	159
Çizelge 9.1. LaCaMnBO numunesinin x konsantrasyon miktarına ve manyetik alana bağılı olarak aktivasyon enerjilerinde meydana gelen değişimler	182
Çizelge 10.1. LaCaMnO ile Bi, V ve B katkılanmış manganit numunelerin T_c ve M_s değerleri	198
Çizelge 10.2. Üretilen bazı numunelerin ölçülen ve hesaplanan manyetokalorik parametreleri	202

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Manyetik malzemelerin manyetotermal özelliklerinin incelenmesi, onların teknolojik uygulamaları açısından olduğu kadar aynı zamanda manyetizma ve katı-hal fiziğindeki temel problemlerin çözümü içinde büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x=14$ ve 17) amorf şeritler ile LaCaMnO alaşımına farklı iyonik yarıçaplarda ve farklı oksidasyon durumlarında elementler katkılanarak üretilen perovskite polikristal numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesidir. Deneysel ölçümlerde kullanılan $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x=14$ ve 17) amorf şeritler Dr. P. Sovak (Slovenya) tarafından yurtdışından temin edilmiş ve LaCaMnO yapısına sahip polikristal numuneler ise katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Yine katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak LaCaMnO polikristal perovskite yapısına farklı konsantrasyon oranlarında Bizmut (Bi), Vanadyum (V) ve Bor (B) katkılanarak yeni numuneler laboratuvarımızda üretilmiştir.

Çalışmada kullanılan numunelerin yapısal özellikleri, X-Işınları Kırınımı Difraktometresi, SEM-EDAX analiz ve Infrared (IR) cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik özellikler ise 2-300K sıcaklık aralığına sahip Titreşen Numune Manyetometresi (VSM, Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca üretilen numunelerin elektriksel özellikleri (direnç ve manyeto-direnç), 2-300K sıcaklık aralığında 4-kontak yöntemiyle ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin manyetokalorik özellikleri incelenerek, manyetik entropi değişimleri ve bu değişimlerin manyetik alana bağlılıkları belirlenerek sonuçları tartışılmıştır.

Genel tanımı olarak manyetokalorik etki, bir manyetik alanın varlığında ve yokluğunda manyetik bir malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade etmektedir. Manyetokalorik etkinin temelinde yatan fiziksel gerçek, numunede manyetik alan etkisiyle ortaya çıkan, manyetik entropi değişimidir. Dolayısıyla manyetik entropi, malzemenin spin düzenlenişlerinin bir sonucu olarak değişmektedir. 19. Yüzyılın sonlarına doğru keşfedilen bu etki, ancak 20. Yüzyılın ortalarından itibaren teknolojik anlamda kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Manyetokalorik etki başlangıçta sadece ultra soğuk ortamların daha da soğutulması amacıyla kullanılmıştır. Ancak son yıllarda oda sıcaklığı civarında verimli şekilde çalışabilme kapasitesine sahip manyetik soğutucu sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların

iki temel düzlemde ilerlemektedir. Bunlardan ilki, düşük manyetik alan değişimlerinde uygun soğutma kapasitesine sahip yüksek sıcaklık değişimi verebilen manyetik malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir. Diğeri ise, yüksek enerji verimliliği sağlayan ve ticari soğutucu sistemlerle rekabet edebilecek kapasitede bir soğutma sisteminin tasarlanması şeklinde özetlenebilir. Dolayısıyla bu tez çalışması, manyetokalorik etki gösteren malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi yönünde geliştirilmiştir. Sonuç olarak, üretilen numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenerek manyetik soğutma teknolojisine yönelik uygulamalara ışık tutmak hedeflenmiştir.

1.2. Tezin Ana Hatları

Tezin 2. Bölümünde öncelikle tezin de temel konusunu oluşturan manyetokalorik etki ve manyetokalorik etkinin dayandığı temel teorik altyapı verilmiştir. Ayrıca, bu bölüm içerisinde doğrudan ve dolaylı olmak üzere manyetokalorik etkinin ölçüm metotları verilmiştir. Yine Bölüm 2 içerisinde, manyetokalorik etkinin teknolojiye yansımaları olan, manyetik soğutma sistemleri tarihsel gelişim süreci içerisinde anlatılmıştır.

3. Bölümde ise perovskite manganit yapıları tanımlanarak onların yapısal, elektronik ve manyetik özellikleriyle ilgili genel bilgiler sunulmuştur. Bunun yanı sıra 3. Bölüm içerisinde perovskite manganit yapılarda gözlenen manyeto-direnç etki ve onların manyetokalorik özellikleriyle ilgili literatür çalışmaları derlenerek sunulmuştur.

4. Bölümde, kullanılan numunelerin üretimine ilişkin detaylı bilgiler ve tezin kapsamı içine kullanılan deneysel düzenekler verilmiştir. Öncelikle tezde kullanılan amorf ferromanyetik şeritlerin üretimi ve yapılarında kısmi kristalleşmelerin oluşturulması amacıyla uygulanan ısıl işlemler anlatılmıştır. Daha sonra ise laboratuvarımızda hazırlanmış perovskite manganitlerin üretimlerine ilişkin kullanılan sol-jel ve katı-hal reaksiyon yöntemleri detaylı olarak verilmiştir. Bunların yanı sıra, numunelerin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini belirlemek için kullandığımız X-Işınları kırınım, SEM-EDX, Manyetik, Direnç ve Infrared ölçüm sistemleri anlatılmıştır.

5. Bölüm içerisinde farklı konsantrasyonlara sahip FeCrCuNbSiB, 6. Bölüm içerisinde LaCaMnO, 7. Bölüm içerisinde (La-Bi)CaMnO, 8. Bölüm içerisinde

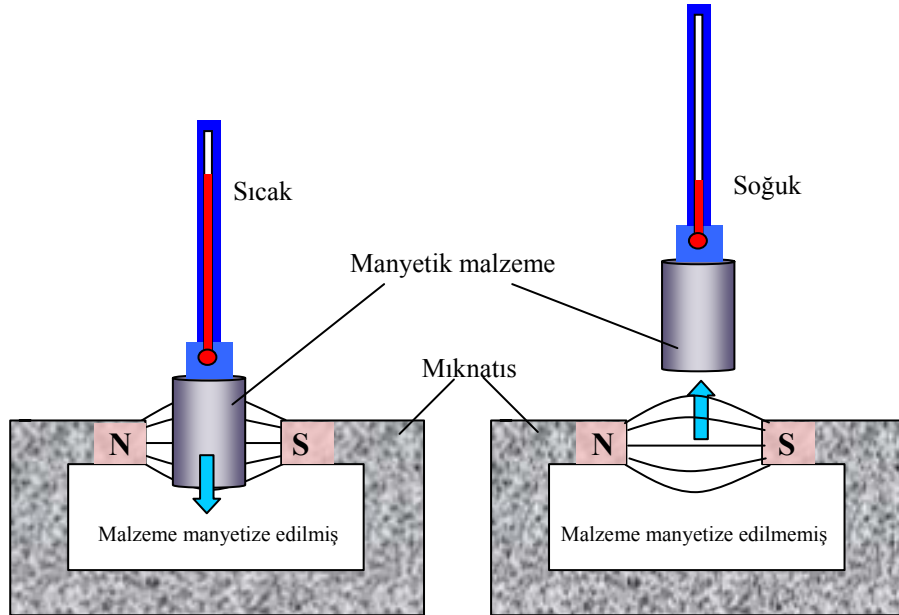
LaCa(Mn-V)O ve 9. Bölüm içerisinde ise LaCa(Mn-B)O numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenerek sonuçları tartışılmıştır.

Tezin son kısmı olan 10. Bölümde ise, tezin kapsamı içinde kullanılarak özellikleri incelenen tüm numunelere ait elde edilen sonuçlar, birbirleriyle karşılaştırmalı olarak, tartışılarak sunulmuştur. Ayrıca bu bölüm içerisinde tezin kapsamının dışında tutulan ancak gelecekte yürütülmesi planlanan ileri çalışmalara ait bilgiler verilmiştir.

2. MANYETOKALORİK ETKİ

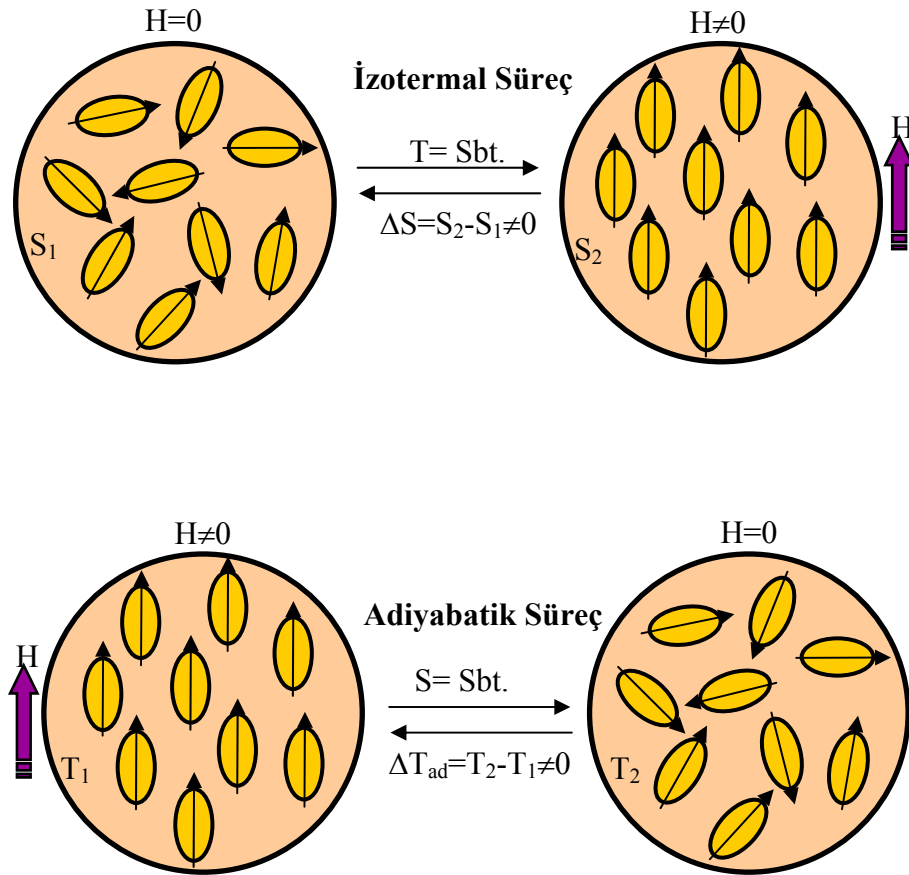
2.1. Giriş

İlk olarak 1881 yılında Alman bilim adamı Emil Warburg tarafından [1] bir demir parçası üzerinde gözlenen manyetokalorik etki (MCE), bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla onun sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade eder (Şekil 2.1). Yani, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında malzeme çevreden ısı soğurur veya çevreye ısı yayar. Bu fiziksel gerçek malzemenin entropisiyle doğrudan ilişkilidir. Şöyle ki; çevresi ile ısısal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında, malzemenin rasgele yönelmiş olan atomik momentleri aynı doğrultuda yönelirler ve bu durum sistemin daha düzenli bir yapı oluşturmasına sebep olur. Yani, sistemin termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanan entropisi azalır. Bunun sonucu olarak, azalan entropi dengesini yeniden eski haline getirmek için sistem ısını birkaç derece artırır. Dolayısıyla malzeme ısı soğurarak çevresini soğutur. Bu durum manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturur.



Şekil 2.1. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi [2].

Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilen bu fiziksel durum manyetokalorik etki olarak bilinir [2]. Bu etki bir sıvının kristalleşirken ısınmasına benzer. Manyetik alan ortadan kaldırıldığında manyetik dipoller yeniden gelişigüzel bir yönelim kazanır, sistemin entropisi artar ve metal soğur. Bir malzemenin manyetokalorik etkisi manyetik alanın uygulanması ve ortadan kaldırılması sırasında olmak üzere iki temel süreç sonunda ortaya çıkar. Bunlardan ilki izotermal süreç, diğeri ise adiyabatik süreçtir. Bu durum şekil 2.2.’de şematik olarak gösterilmiştir. İzotermal süreçte malzemeye manyetik alan uygulanır ve sabit sıcaklık altında atomik spinler düzene girerek manyetik entropi azalır. Adiyabatik süreçte ise, manyetik alan ortadan kaldırılır ve malzemenin sıcaklığı değişir (Şekil-2.2).



Şekil 2.2. Manyetokalorik etki olarak bilinen iki temel sürecin şematik gösterimi.

Günümüz laboratuvar çalışmalarının önemli bir kısmı, geniş teknolojik uygulamaları bulunması ve gelecek çalışmalara ışık tutması açısından, üstün manyetokalorik özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine yöneliktir ve bu konudaki çalışmalar pek

çok bilim adamı tarafından yürütülmektedir [3-23]. Bu çalışmaların önemli bir kısmı uygun şartlar altında en verimli manyetokalorik etkiyi gösterecek malzemelerin bulunması ve böylelikle manyetokalorik etki prensibiyle çalışan manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Dolayısıyla manyetokalorik etkinin doğasını ve altında yatan fiziksel yasaları anlamak teknolojik gelişme açısından büyük önem taşımaktadır.

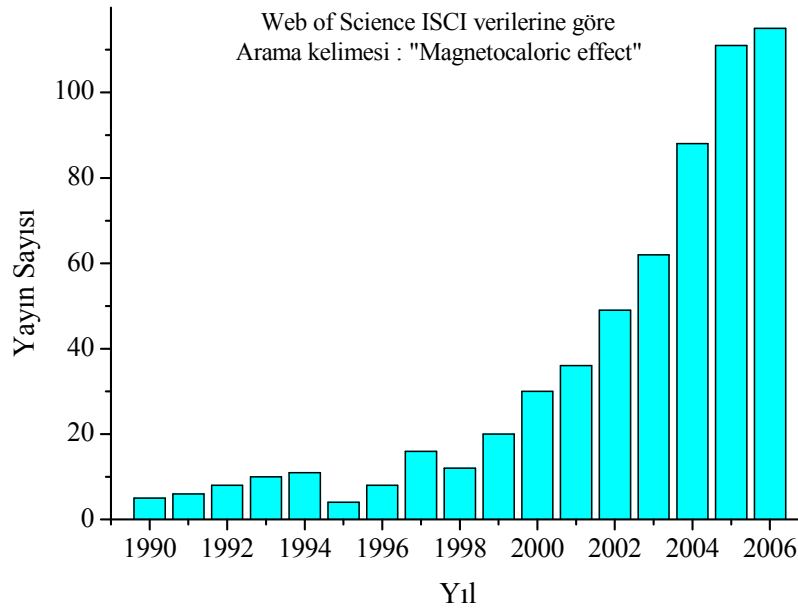
2.2. Kısa Tarihsel Gelişim

Bir malzemeye manyetik alan uygulanarak onun manyetik entropisinde ve dolayısıyla sıcaklığında meydana gelen değişim olarak tanımlanan manyetokalorik etki, ilk olarak 1881 yılında E. Warburg tarafından saf bir demir parçası üzerinde gözlemlenmiş ve tanımlanmıştır [1]. Ancak manyetokalorik etki, onun altında yatan temel fiziksel gerçeklerin ne olduğu ve uygulamalarına yönelik çalışmalar keşfinden yaklaşık 45 yıl sonra başlayabilmiştir. Manyetokalorik etkinin orijinine yönelik ilk çalışmalar birbirlerinden bağımsız olarak 1926 ve 1927 yıllarında P. Debye [24] ve W.F. Giauque [25] tarafından başlatılmıştır. Bu ilk çalışmalar özellikle adiyabatik demanyetizasyon çalışmaları olup malzeme olarak paramanyetik tuzlar kullanılmış ve ultra düşük sıcaklıklara ulaşmak hedeflenmiştir. 1933 yılında W.F. Giauque ve D.P. MacDougall tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda [26], 61 kg gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$) paramanyetik tuzu kullanılarak 8 kOe lik manyetik alan altında 1.5 K lik başlangıç sıcaklığı 0.25 K e kadar düşürülmüştür. Bu çalışmayla beraber düşük sıcaklıkların (mK) ultra düşük sıcaklıklara (μK) indirilmesine yönelik deneysel çalışmalar hız kazanmıştır ve günümüzde de aşırı düşük sıcaklıklara inmek için bu teknolojiye yararlanılmaktadır.

Geçmiş on yıllar içerisinde ve günümüzde de sürdürülmekte olan manyetokalorik etki ve onun teknolojik uygulamalarına yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Özellikle oda sıcaklığında çalışabilecek ve günümüz soğutucularına alternatif olabilecek bir manyetokalorik soğutucunun geliştirilmesi fikrine cesaret verecek çalışmalar gadolinyum ve Gd bazlı alaşımlarla yapılan çalışmalarla sağlanmıştır. İlk olarak 1976 yılında G.V. Brown tarafından [27] manyetik soğutucu sistemlerde kullanılmaya başlanan Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetokalorik özellikleriyle ilgili çalışmalar oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız vermiştir. LaMnO tabanlı katkılanmış perovskite tipi

film alaşımlarda ilk manyetokalorik etki çalışmaları 1996 yılında D.T. Morelli tarafından [28] yrtlmştir. LaAMnO (A=Ca,Ba,Sr) film alaşımlarla yapılan çalışmalarda manyetokalorik etki ile ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak yine 1996 yılında X.X. Zhang tarafından[29] LaCaMnO seramik bulk malzemelerde daha büyük manyetokalorik etki gözlenmiş ve böylece LaMnO tabanlı katkılanmış perovskite tipi alaşımlarla yürütülen çalışmalar hız kazanmıştır. GMCE (Giant Magnetocaloric Effect) olarak adlandırılan ve saf Gd dan birkaç kat daha büyük yüksek manyetik entropi değişimi ilk olarak 1997 yılında V.K. Pecharsky ve K.A.Jr. Gschneidner tarafından[30] Gd-bazlı $Gd_5(Si,Ge)_4$ alaşımda gözlenmiştir. Ayrıca günümüzde de hala çalışılmakta olan Gd-bazlı ve GMCE sergileyen bazı farklı alaşımları kısaca özetleyecek olursak GdDy, GdTy, Gd(Si-Ge), La(Fe-Si)H, MnFe(P-As) gibi metalik alaşımlar ve özellikle son birkaç yılda önem kazanan FeSiB bazlı amorf ve katkılanmış amorf alaşımlar olmak üzere şeklinde sıralayabiliriz.

şekil 2.3 'de, manyetokalorik etki ile ilgili 1994 yılından günümüze Web of Science'dan alınan ISCI (International Science Citation Index) e giren uluslararası dergilerde yayınlanan yayınların sayısının yıllara göre dağılımı görülmektedir. Sonuç olarak grafikten de görüleceği üzere manyetokalorik etki ve üstün manyetokalorik etki gösteren malzemelerin gelişimine yönelik bilimsel çalışmalar günümüze kadar hızlı bir artış göstermektedir.



şekil 2.3. Web of Science ISCI (International Science Citation Index) verilerine göre manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı.

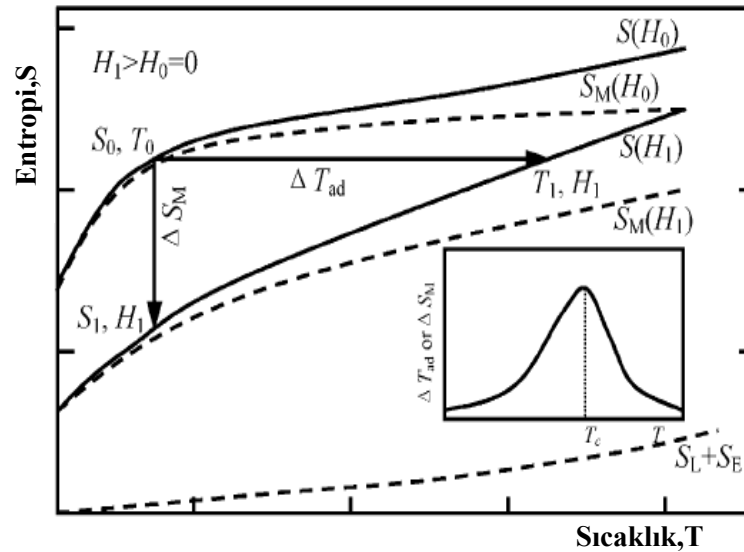
2.3. Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği

Manyetik düzenleşme sıcaklığı civarında bir ferromanyetik malzemede (bu sıcaklık Curie sıcaklığı, T_C , olarak adlandırılır.) manyetik alan adiyabatik olarak uygulanırsa çiftlenmemiş spinler (Lantanitlerde 4f ve demir grubu metallerde 3d) alan yönünde yönelirler. Bunun sonucu olarak, katının manyetik entropisi azalır ve numunenin örgü entropisi artar. Örgü entropisinin artmasından dolayı, numune azalan manyetik entropinin yeniden artmasını sağlamak için ısınımsı artırır. Sonuç olarak, alan ortadan kaldırıldığında spinler yeniden gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve örgü (lattice) entropisiyle numunenin sıcaklığı azalır.

Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir [3-23,31].

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_L(T) + S_E(T) \quad 2.1$$

Burada, S_M manyetik, S_L örgü ve S_E elektronik entropiyi göstermektedir. Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağıllığını veren eğri Şekil 2.4' de verilmiştir[32].



Şekil 2.4. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağıllığını gösteren S-T eğrisi [31].

Şekil 2.4’de S_{Toplam} , S_M ve S_{L+E} entropilerin bir manyetik alanın varlığında (H_1) ve yokluğunda (H_0) değişimi açıkça görülmektedir. Manyetik alan uygulandığında sıcaklık T_0 ’dan T_1 ’e yükselir ve adiabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$ olur. Dolayısıyla adiabatik sıcaklık değişimi ile manyetokalorik etki ifade edilebilir. Manyetokalorik etkiyi ifade etmenin bir başka yolu da izotermal manyetik entropi değişimidir ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). Şekil 2.4 açıkça göstermektedir ki, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. ΔT_{ad} (T , ΔH) pozitifdir ve manyetik katının ısınmasına neden olur. ΔS_M (T , ΔH) ise negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M nin işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir.

Sonuç olarak Şekil 2.4’e göre manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad 2.2$$

şeklinde değişir. Ayrıca yine Şekil 2.4’den görüleceği üzere manyetik bir malzemenin adiabatik sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{\text{ad}}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad 2.3$$

şeklinde değişir.

Adiabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ve izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) terimleri sabit basınç ve sabit sıcaklık altında manyetizasyon, manyetik alan şiddeti ve ısı kapasitesi terimleriyle ilişkilidir. Temel Maxwell eşitliğine göre[31];

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.4)$$

şeklinde bir ilişki kurulabilir. Bu eşitliğin integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T, H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.5$$

elde edilir.

Genel olarak sabit bir x parametresi altında ısı kapasitesi (C);

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad 2.6$$

ile tanımlanır. Burada δQ , sistemin sıcaklığında bir dT kadarlık artış olduğunda ısı miktarındaki değişimi gösterir. Ayrıca termodinamiğin ikinci yasasına göre;

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad 2.7$$

ile verilir. Sonuç olarak eşitlik 2.6 ve eşitlik 2.7 nin birleşiminden sabit alan altında ısı kapasitesi;

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{C(T, H)}{T} \right)_H \quad 2.8$$

elde edilir. Ayrıca, TdS çarpımı toplam diferansiyel cinsinden;

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad 2.9$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.4, eşitlik 2.8 ve eşitlik 2.9 kullanılmasıyla adiyabatik şartlar altında ($TdS=0$) çok küçük bir adiyabatik sıcaklık artışı;

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right) \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.10$$

şeklinde elde edilir. Burada dT , dH manyetik alanından dolayı malzemenin sıcaklığındaki artışı temsil etmektedir. Ayrıca eşitlik 2.10'a göre adiyabatik sıcaklık artışı, doğrudan doğruya T mutlak sıcaklığı ve sabit alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimiyle doğru orantılıdır. Fakat ısı kapasitesiyle ters orantılılık gösterir.

Eşitlik 2.10'un integrasyonu alınarak manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

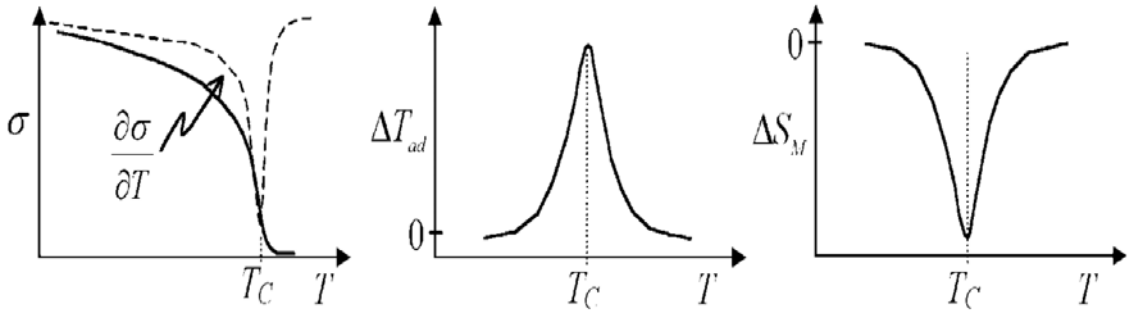
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.11$$

olarak bulunur.

Hem $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığa ve ΔH ' ye bağlıdır. Çoğu çalışmalarda verilen bir ΔH alan değişimi için sıcaklığın bir fonksiyonu, yada verilen bir sıcaklık için ΔH alan değişiminin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Her iki manyetokalorik etkinin karakteristik davranışı malzemenin özelliklerine bağlıdır. Bundan dolayı deneysel ölçümler olmaksızın bu davranışlara ilişkin bilgilerin kestirilmesi çok zordur.

Bir katının sahip olduğu entropi çeşidi o katının özelliklerine bağlıdır. Toplam entropi değişimi, ΔS , hesaplanırken S_M , S_L ve S_E entropilerin katkıları düşünülmelidir. Ancak, S_L ve S_E entropilerin alana bağlılığın olmadığı düşünülürse veya ihmal edilecek kadar küçük olduğu kabul edildiğinde eşitlik 2.5'te verilen $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ entropi değişimi, katının toplam entropi değişimine (ΔS) eşit kabul edilebilir [31,32].

Eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.11'in mutlak değerleri ile ifade edilen manyetokalorik etki Curie sıcaklığı (T_C) olarak bilinen manyetik geçiş sıcaklığında en büyük değerini alır. Bu durum manyetik geçiş sıcaklığında $\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}$ değişiminin maksimum olmasından kaynaklanmaktadır. Ferromanyetik malzemeler için bu durum Şekil 2.5'de gösterilmektedir [33].



Şekil 2.5. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (ΔT_{ad} ve ΔS_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [33].

Şekil 2.5’den de görüleceği üzere manyetizasyon, T_c sıcaklığında hızlı bir değişim göstermektedir. Ayrıca T_c sıcaklığında manyetokalorik etki eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.11’de tanımlandığı gibi izotermal manyetik entropi değişimi olarak negatif bir pik verirken adiyabatik sıcaklık değişimi olarak pozitif bir pik vermektedir.

2.4. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ve manyetik entropi değişiminin ölçüm metotlarını iki ana grupta toplayabiliriz. Birinci olarak, manyetokalorik etki doğrudan teknikler kullanılarak ölçülebilir [31]. İkinci olarak ise, manyetizasyon veya ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı tekniklerle hesaplanabilir [3,4,9,10,31]. İster doğrudan isterse dolaylı teknikler kullanılsın ölçümler veya hesaplamalar, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu şeklindedir. Karşılaştırmalı olarak ele alındığında her iki tekniğinde birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Doğrudan ölçme teknikleri yalnızca manyetokalorik etkinin bir tek ölçümünü (adiyabatik sıcaklık değişimini) verir. Sıcaklık değerleri, verilere herhangi bir işlem uygulanmadan bulunur ve manyetokalorik etki iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak kolayca elde edilir. Ancak doğrudan ölçme, genellikle zaman gecikmelerine sahiptir ve sıcaklığın küçük değişen adımları için bunu ölçmek oldukça güçtür. Doğrudan ölçme işleminde ölçüm cihazları iyi kalibre edilmemişse veya malzeme iyi bir şekilde izole edilmemişse, büyük deneysel hatalar kaçınılmaz hale gelir.

Doğrudan MCE ölçümü ile yalnızca adiyabatik sıcaklık değişimi belirlenirken, dolaylı MCE ölçümleri, deneysel ısı kapasitesi verileri kullanılarak, hem $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ nin hesaplanmasına izin verir yada sadece deneysel manyetizasyon ölçümleri kullanılarak $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ ’nin tek başına hesaplanmasına olanak verir. Dolaylı ölçme herhangi bir sıcaklık aralığında pratik sonuçlar vermektedir. Ancak, MCE’nin hesaplanması için deneysel verilerin işlenmesi gerekir.

2.4.1. Doğrudan Ölçümler

2.4.1.1. Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

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

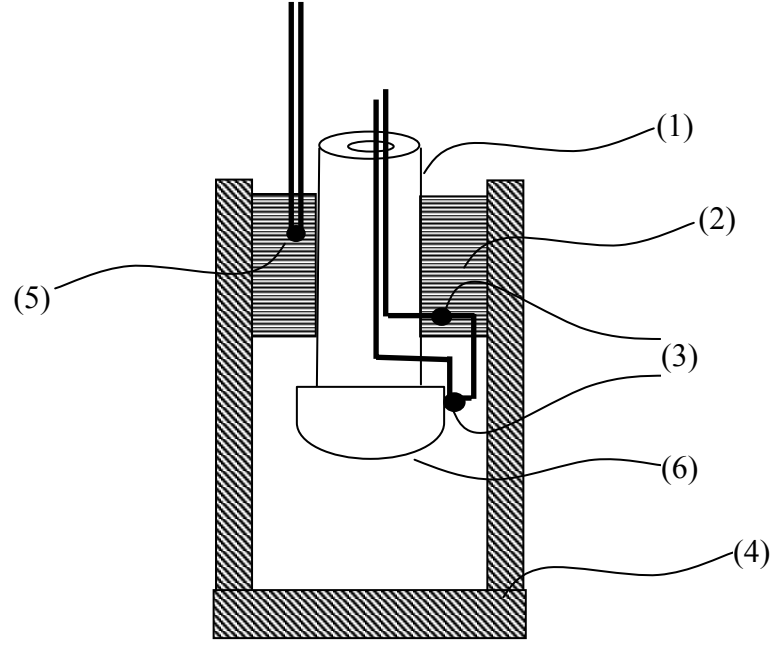
$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad 2.12$$

Burada adiyabatik sıcaklık değişimi, verilen bir ΔH alan değişimi için başlangıç sıcaklığının (T_i) bir fonksiyonudur. Numuneye uygulanan manyetik alanın formu, alan uygulanırken yada alan ortadan kaldırılırken, puls şeklinde veya $\sim 10\text{kOe/s}$ lik manyetik alan değişim oranına sahip basamaklar şeklindedir [31].

Bir elektromagnet kullanılarak alanın switch-on tekniğiyle oluşturulması ve ortadan kaldırılması ile doğrudan ölçüm metodu, ilk olarak 1926 yılında Weiss ve Forrer tarafından önerilmiştir [34]. Daha sonra 1969 yılında Clark ve Callen bu tekniği çok güçlü manyetik alan altında (110 kOe'in üzerinde) yitrium demir çekirdek kullanarak ilk ölçümleri yapmışlardır [35]. Her iki çalışmada da sıcaklığı ölçmek için birer termoçift kullanılmıştır. 1988 yılında Green aynı metodu kullanmış fakat daha yüksek alanlara çıkabilmek için elektromagnet yerine süperiletken bir selenoid kullanmıştır [31].

Doğrudan ölçümede kullanılan bir başka ve daha doğru sonuçlar veren metot ise farklı termoçift metodudur. İlk olarak 1985 yılında Kuhrt tarafından önerilmiş ve şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir [31].

Şekil 2.6'da şematik çizimi verilen sistemde fark termoçift, numune ile bakır bilezik arasındaki sıcaklık farkını ölçmekte ve (5) ile gösterilen termoçift in ölçtüğü sıcaklık değerine karşılık gelen MCE'nin değerini vermektedir.



Şekil 2.6. Bir fark termocuift kullanılarak MCE 'nin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termocoupe lar, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termocuift, (6) numune [31].

2.4.1.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Bir elektromıknatis tarafından üretilen alan yaklaşık 20 kOe kadardır. Fakat bir süperiletken selenoid kullanılması halinde bu alan değeri 100 kOe' in üzerine çıkarılabilir. Doğrudan ölçmede switch-on tekniği kullanılacak olursa elektromıknatisların istenilen alan değerine ulaşabilmesi için birkaç saniye geçmesi gerekir. Oysaki, süperiletken selenoid kullanıldığında bu zaman birkaç dakikaya ulaşır. Alanın artması ve istenen değere ulaşması için geçen sürede numunenin manyetokalorik davranışı nedeniyle bir ısı dağılımı meydana gelir. Bu istenmeyen durumun ortadan kaldırılması amacıyla 1988 yılında Tishin tarafından [36] yapılan gözlemler, 30 K'in üzerindeki sıcaklıklar için alanın istenilen değere ulaşma süresinin 10 s. den daha büyük olmaması gerektiğini ortaya koymuştur. 10-20 K arasındaki sıcaklık bölgesinde bu süre termocouplarda meydana gelen ısı kayıplarından dolayı birkaç kat daha küçük olmak zorundadır. Butün bu sınırlamalardan dolayı, MCE'in switch-on tekniğiyle ölçülmesi

zordur ve süperiletken selenoidin kullanılması durumunda ise imkansız hale gelmektedir.

Uygulanan alanın istenen değere ulaşması için geçen süreyle ilişkili olan bu zorlukların aşılabilmesi amacıyla, bir süperiletken selenoidin statik manyetik alanının içine numunenin hızlı bir şekilde yerleştirilmesi mantığına dayanan statik manyetik alan tekniği, ilk olarak 1985 yılında Nikitin [37,38], 1987 yılında Gopal [39] ve 1988 yılında Tishin [36] tarafından geliştirilmiştir. Bu tekniğe göre numune başlangıçta selenoidin dışındadır ve selenoid istenilen alan değerine ulaştığında numune hızlı bir şekilde (~ 1s.) selenoidin merkezine yerleştirilir ve sıcaklığı ölçülür.

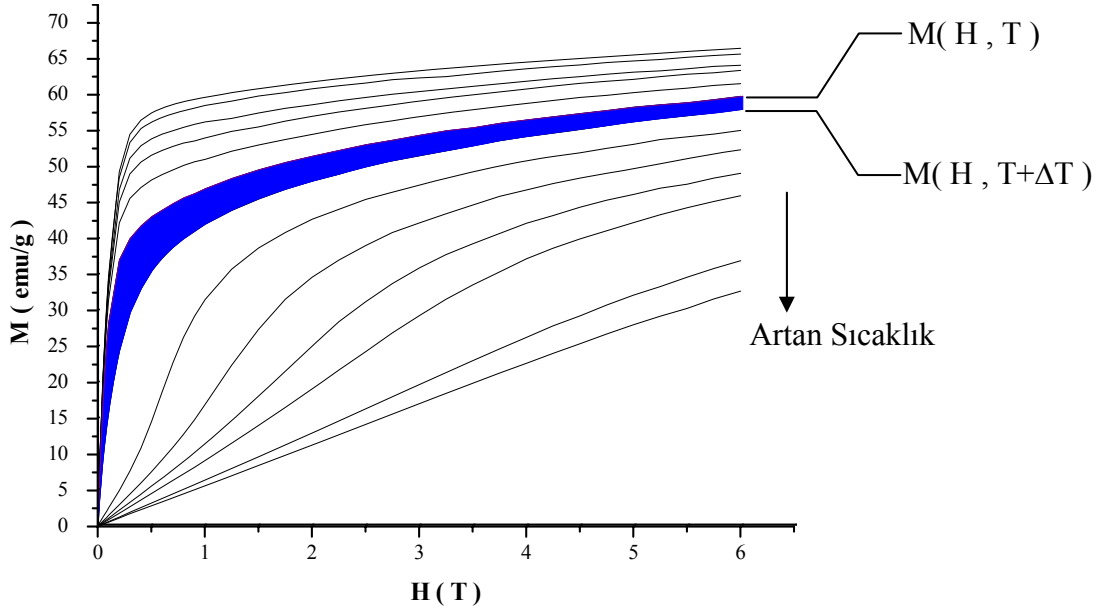
2.4.2. Dolaylı Ölçümler

2.4.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri

Deneysel izotermal manyetizasyon ($M(H)$) verileri ile manyetik entropi değişimi (ΔS_M) eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanabilmektedir. Eşitlik 2.5'in istenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak integrasyonu ve ($\partial M/\partial T$) türevi hesaplanabilir. 1993 yılında McMichael [40] ΔS_M nin nümerik olarak hesaplanabilmesi için aşağıda verilen basit formülü önermiştir.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad 2.13$$

Eşitlik 2.5 yalnızca ikinci düzenleniş faz geçişine sahip sistemler için kullanılır. Bunun nedeni birinci faz geçiş bölgesinde $\partial M/\partial T$ türevi sonsuza gitmektedir. Şekil 2.7 de LaCaMnO yapısı için tipik bir paramanyetik-ferromanyetik sıcaklık bölgesine düşen M-H verileri verilmiştir ve bu eğriler kullanılarak manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) hesabı gösterilmiştir. Buna göre iki farklı sıcaklık aralığında bulunan (T ve $T+\Delta T$) M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak ($T+\Delta T/2$) sıcaklık aralığına karşılık gelen ΔS_M değişimi aşağıdaki verilen Eşitlik 2.14 e göre bulunabilir. Bu hesaplama yöntemi Eşitlik 2.13 te verilen nümerik hesabın eşitidir.



Şekil 2.7. Manyetik entropi değişiminin(ΔS_M) M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı.

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad 2.14$$

Manyetik entropinin nümerik olarak hesaplanabilmesinin bir diğer yolu ise, farklı manyetik alanlar altında alınan deneysel M-T eğrilerini kullanmaktır. Bunun için aşağıda verilen Eşitlik 2.15 kullanılmaktadır.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_i \quad 2.15$$

Deneysel manyetizasyon ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak MCE'nin adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT) yoluyla hesaplanması ilk olarak 1997 yılında Tishin tarafından [36] eşitlik 2.11 kullanılarak verilmiştir. Eşitlik 2.11'in çözümünden manyetokalorik etki (MCE);

$$\Delta T(T, H) = -\frac{T}{C(T, H)_H} \Delta S_M(T, H) \quad 2.16$$

şeklinde elde edilir.

2.4.2.2. Isı Kapasitesi Ölçümleri

MCE ve manyetik entropi değişimi farklı manyetik alanlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı ölçümlerinden belirlenebilir. Bu metot 1976 yılında Brown [27] ve 1996 yılında Gschneidner [41] tarafından geliştirilmiştir.

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

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad 2.17$$

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

$$S(T)_{H_1} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \quad 2.18$$

ve

$$S(T)_{H_2} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT \quad 2.19$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $S_0(H_1)$ ve $S_0(H_2)$ terimleri ihmal edilmiştir. Eşitlik 2.2 ve eşitlik 2.3 kullanılarak ;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[\int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \right] \quad 2.20$$

ve

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}] \quad 2.21$$

elde edilir.

2.5. Manyetik Soğutma

Manyetokalorik etkinin keşfinden bu yana, özellikle son 20 yıl içinde, bu etkiyi temel alan manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Günümüz ticari soğutma sistemi olarak kullanımı henüz tam olarak başarısız ve geliştirilme aşamasında olan manyetik soğutma fikri, ultra soğuk ortamların daha da soğutulması amacıyla 50 yıldan uzun bir zamandır kullanılmaktadır [1,24,25,26].

Manyetik soğutma teknolojisi, günümüz ticari soğutma sistemleriyle rekabet edebilecek özelliklere sahip olduğundan, geleceğin soğutma teknolojisini oluşturma çalışmalarının başında gelmektedir. Manyetokalorik etkinin tamamen geri dönüşümlü olma özelliğinden dolayı, bu tür soğutucular yüksek termodinamik verimliliğe sahiptir. Ayrıca, soğutucu malzeme olarak katı malzemeler kullanıldığından gaz çevrimli ticari sistemlere göre büyük avantajlar taşımaktadır. Gürültü, aşırı titreşim, yağ veya gaz sızıntısı, aşınma ve graviteye bağlılık gibi olumsuz özellikler taşımayan olmaları manyetik soğutucuların geleceğin soğutucusu olarak görülmelerinin temel nedenidir.

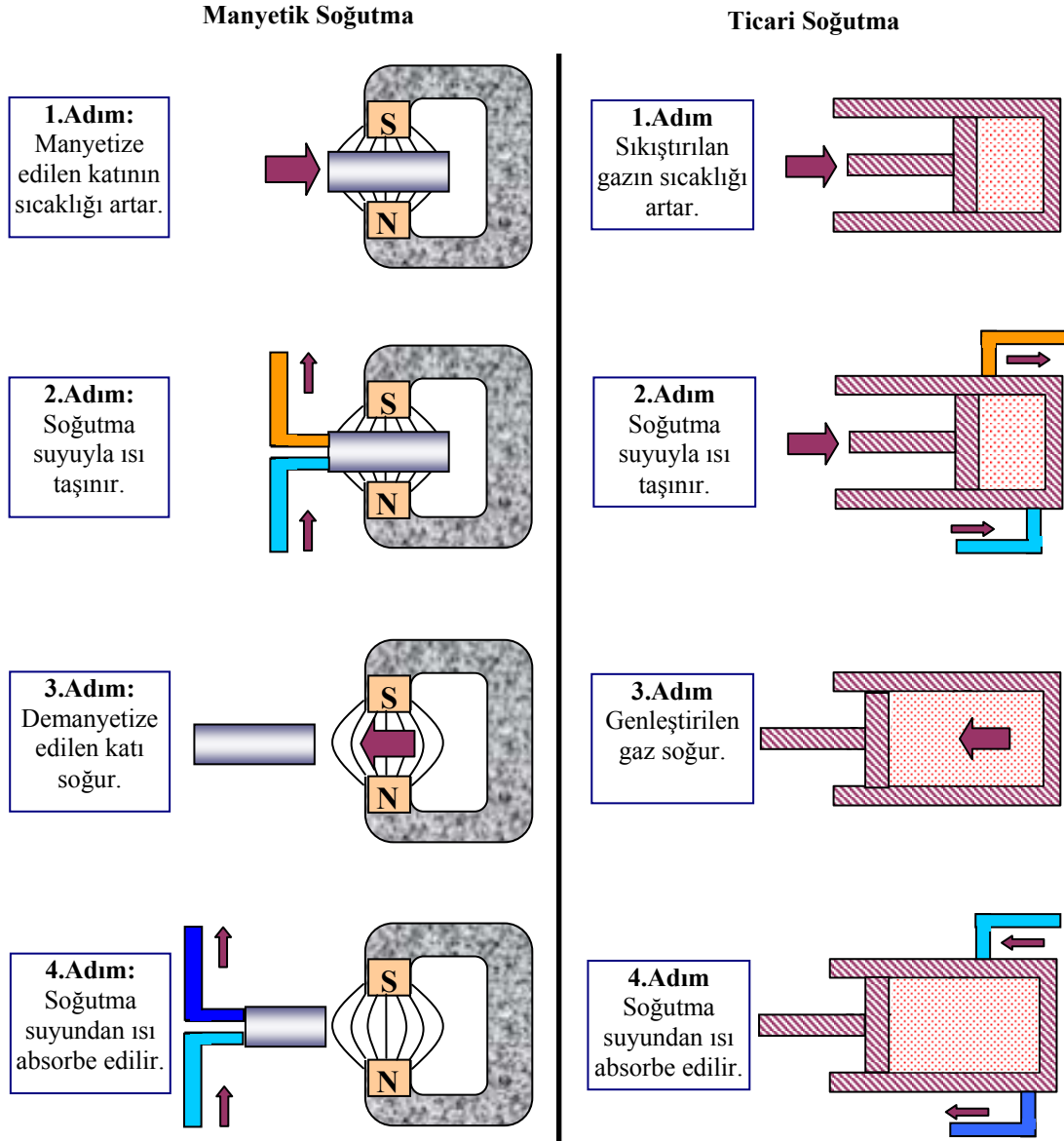
Genel olarak bir manyetik soğutucu şu temel parçalardan oluşmaktadır:

- 1- Manyetokalorik özelliği yüksek bir manyetik malzeme
- 2- Manyetik alan sistemi
- 3- Sıcak ve soğuk ısı dönüştürücüler
- 4- Isı transfer sıvısı ve devir daim sistemi.

Temel çalışma mantığı; soğutucu malzemenin, soğutulacak bölgeden sıcaklığı alarak ısıtılacak olan bölgede bu sıcaklığı bırakması şeklindedir. Basit olarak, soğutma işleminin çevrimi ticari soğutma sistemiyle karşılaştırmalı olarak Şekil 2.8' de verilmektedir [2].

Oda sıcaklığı civarında manyetik soğutucu malzemelerin örgü entropisinin büyük olması ve manyetik entropi değişiminin yalnızca Curie sıcaklığı civarında maksimum değer almasından dolayı, oda sıcaklığı aralığında manyetik entropi değişimi küçük değerlerde kalmaktadır. Buna ilaveten; yeterli miktarda güçlü manyetik alan uygulanmasının da pek çok faktör tarafından sınırlandırılması (yüksek akım ve aşırı ısınma gibi), bu entropi değerini küçük değerlerde tutmaktadır. Sonuç olarak oda sıcaklığı bölgesinde çalışacak bir manyetik soğutucunun gelişimi, cryogenic (aşırı

soğuk) manyetik soğutucuların gelişiminin gerisinde kalmıştır. Bu durum 1976 yılında Brown ve 1997 yılında Steyert tarafından ilk oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutma sistemlerinin geliştirilmesiyle tersine dönmüş [27,42] ve dünya çapında pek çok bilimadamı ve araştırma gruplarının oda sıcaklığında çalışan manyetik soğutucu sistemlerinin geliştirilmesine olan ilgisini arttırmıştır. Bu geliştirme çalışmaları günümüzde de hızla devam etmektedir.



Şekil 2.8. Manyetik soğutma sistemi ve gaz çevrimli ticari soğutma sisteminin karşılaştırmalı olarak şematik gösterimi [2].

2.5.1. Brown Manyetik Soğutma Sistemi

1976 yılında Brown tarafından geliştirilen ilk oda sıcaklığında çalışabilme özelliğine sahip manyetik soğutma sistemi [27], Ericsson tipi bir çevrime sahiptir. Ericsson çevrimi, iki izotermal ve iki eşalan sürecin birleşiminden oluşmaktadır[32].

1- İzotermal manyetizasyon süreci (I) (Şekil 2.9, A→B)

Manyetik alan H_0 'dan H_1 değerine çıkarıldığında, manyetik soğutucu malzemenin ısı taşıyıcı (regenerator) sıvıya $Q_{ab}=T_1(S_a-S_b)$ kadarlık bir ısı transferi olur ve üst bölgedeki ısı taşıyıcı sıvının ısısı artar.

2- Eşalan soğutma süreci (II) (Şekil 2.9, B→C)

Sabit H_1 manyetik alanında hem manyetik soğutucu malzeme hem de manyetik alan aşağıya doğru hareket eder. Böylece $Q_{bc} = \int_{S_c}^{S_b} TdS$ kadarlık bir ısı, manyetik soğutucu malzemenin ısı taşıyıcı sıvıya transfer edilir. Böylelikle, ısı taşıyıcı sıvıda bir sıcaklık gradyenti oluşur.

3- İzotermal demanyetizasyon süreci (III) (Şekil 2.9, C→D)

Manyetik alanın değeri H_1 'den H_0 'a düşürüldüğünde manyetik soğutucu alt bölgedeki ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{cd}=T_0(S_d-S_c)$ kadarlık bir ısı soğurur. Bunun sonucu olarak sıvının sıcaklığı düşer.

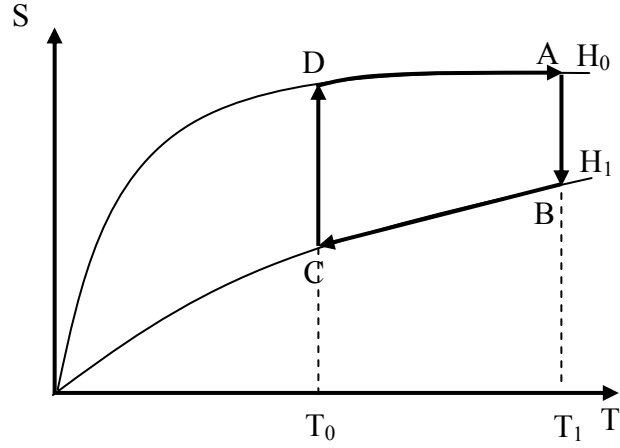
4- Eşalan ısıtma süreci (IV) (Şekil 2.9, D→A)

H_0 alanı altında manyetik soğutucu ve manyetik alan, sistemin üst kısmına doğru hareket eder Bu sırada ısı taşıyıcı sıvıdan $Q_{da} = \int_{S_a}^{S_d} TdS$ kadarlık bir ısı absorbe edilir.

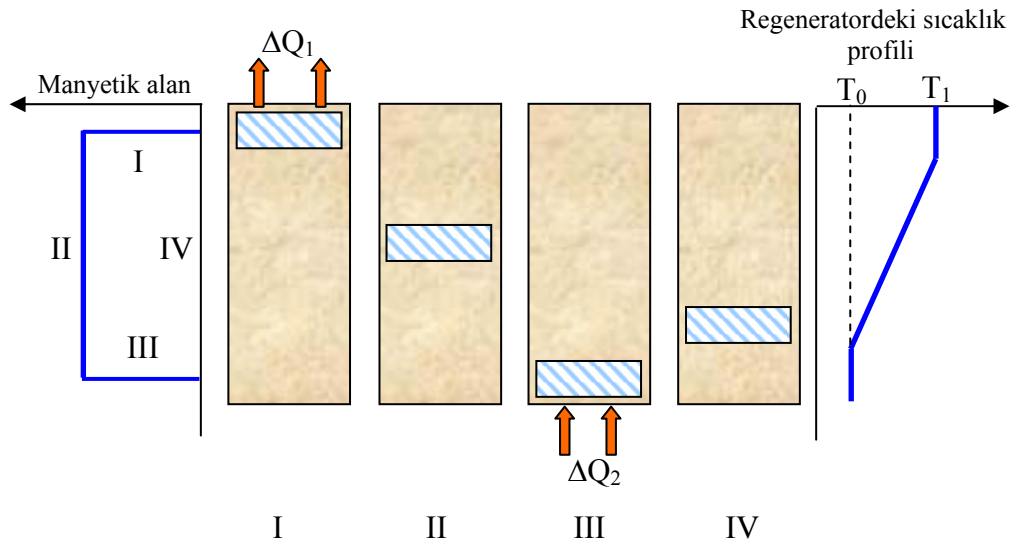
Manyetik Carnot çevriminin verimine sahip bir Ericsson çevrimi yapabilmek için, iki eşalan süreçte (B→C ve D→A) meydana gelen ısı transferinin (Q_{bc} ve Q_{da}) birbirine eşit olması gerekir.

Şematik gösterimi şekil 2.10'da verilen Brown manyetik soğutma sistemde maksimum 7 Tesla alan üretme kapasitesine sahip su soğutmalı bir elektromıknatis kullanılmış ve regenerator olarakta %80 su ve %20 alkol karışımı bir sıvı kullanılmıştır. Manyetik soğutucu malzeme olarak, 1mm kalınlığında tabakalar halinde 1 mol Gd kullanılmış ve regenerator sıvısının bu tabakalardan dikey olarak akışına izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Şekil 2.9'deki çevrim 50 kez tekrarlanınca sıcaklık üst sınır olarak 46°C 'yi ve alt sınırı ise -1°C 'yi göstermiş ve böylelikle 47°C 'lik toplam

sıcaklık aralığı elde edilmiştir. Geniş sıcaklık aralığına rağmen bu cihaz esasen düşük bir soğutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [32].



Şekil 2.9. Manyetik Ericsson çevrimi [32].

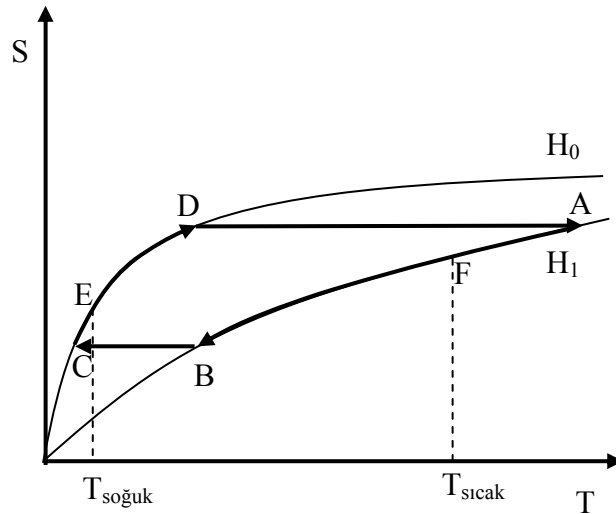


Şekil 2.10. Ericsson tipi bir çevrime sahip Brown manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [32].

2.5.2. Steyert Manyetik Soğutma Sistemi

Döner soğutuculu ve Brayton çevrimine göre çalışan alternatif bir sistem 1978 yılında Steyert tarafından tasarlanmıştır [42]. Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilen manyetik Brayton çevrimi iki adiabatik ve iki eşalan sürecin birleşiminden oluşmaktadır [32].

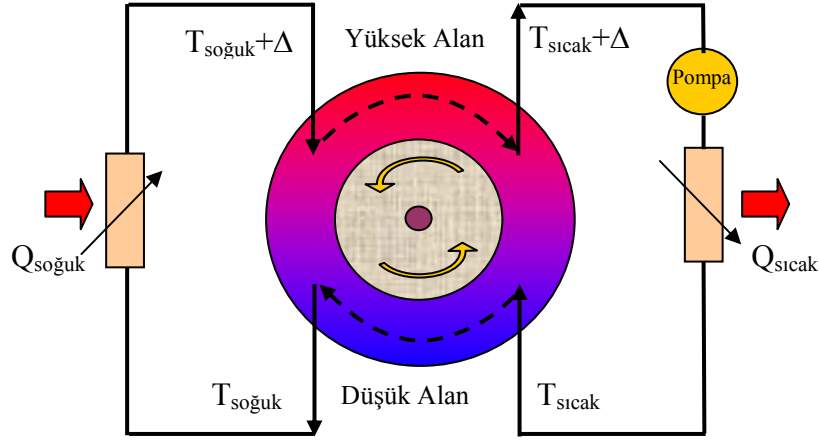
Manyetik soğutma çevrimleri H_0 ve H_1 alanları ile T_H ve T_C düşük ve yüksek ısı kaynakları arasında yapılmaktadır. Eşalan soğutma sürecinde ($A \rightarrow B$) manyetik soğutucu malzeme, $AB14$ ’ün alanı kadarlık bir ısıyı, ısı taşıyıcı sıvıya aktarır. Eşalan ısıtma sürecinde ($C \rightarrow D$) ise; manyetik soğutucu malzeme $DC14$ ’ün alanı kadarlık bir ısıyı, ısı taşıyıcı sıvıdan soğurur. Adiabatik manyetizasyon ($D \rightarrow A$) ve adiabatik demanyetizasyon ($B \rightarrow C$) süreçleri sırasında manyetik soğutucuya veya manyetik soğutucudan sıvıya ısı akışı meydana gelmez. Brayton çevrimi en iyi verimini, manyetik soğutucu malzemenin paralel S-T eğrisine sahip olduğunda gösterir.



Şekil 2.11. Manyetik Brayton çevrimi [32].

Şematik gösterimi Şekil 2.12’de verilen Steyert manyetik soğutma sisteminde, halka şeklindeki gözenekli yapıya sahip manyetik soğutucu, yüksek alan bölgesinden düşük alan bölgesine doğru sürekli bir devinim içindedir. Isı taşıyıcı sıvı, döner tekerleğe $T_{sıcak}$ sıcaklığında girer ve düşük alan bölgesinde manyetik soğutucuya ısı aktararak $T_{soğuk}$ sıcaklığında tekerleği terk eder. Daha sonra sıvı, soğutulacak bölgeden

$Q_{soğuk}$ ısısını soğurarak yeniden $T_{soğuk}+\Delta$ sıcaklığında tekerleğin yüksek alan bölgesine girer. Termal etkileşimler sonucunda sıvı, tekerleğin yüksek alan bölgesinde sıcaklığını $T_{sıcak}+\Delta$ değerine yükselterek tekerleği yeniden terk eder. Son olarak yüksek sıcaklık ısı değiştirici bölgesinde sahip olduğu ısının bir kısmını ($Q_{sıcak}$) ortama vererek tekerleğin $T_{sıcak}$ kısmına döner. Çevrim bu şekilde bir süreklilik kazanır ve sistemin bir bölümü soğurken diğer bölümü ısınır.



Şekil 2.12. Steyert manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [32].

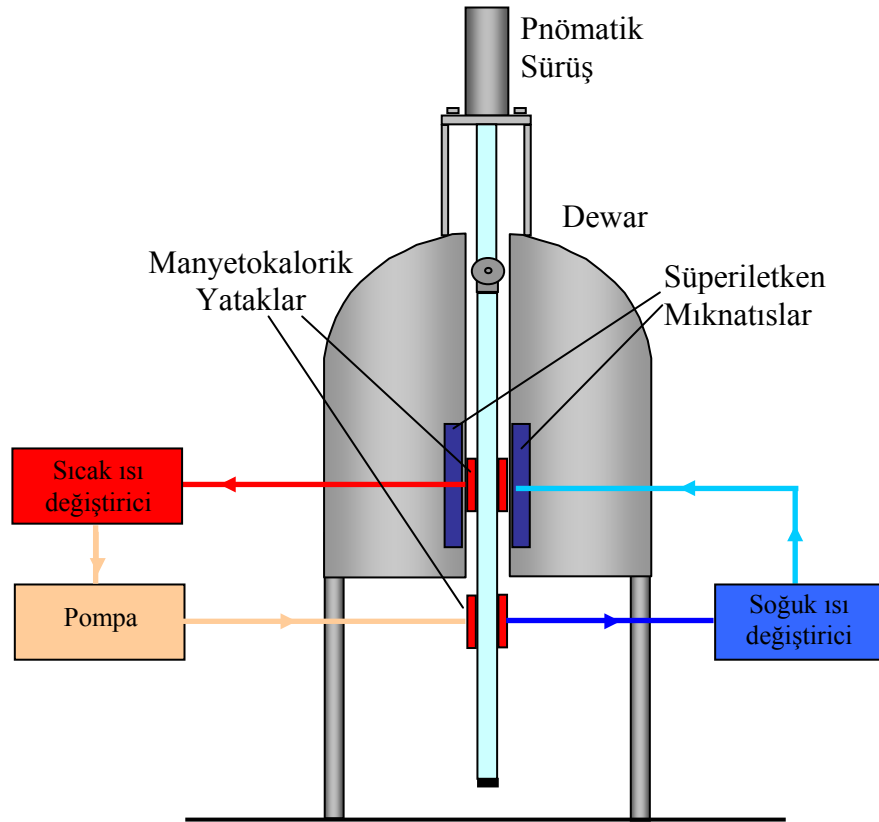
2.5.3. Kirol Manyetik Soğutma Sistemi

Bu sistem manyetik Ericsson çevrimine göre çalışan döner bir cihaz olarak 1987 yılında Kirol tarafından tasarlanmıştır [43]. Manyetik alan NdFeB daimi mıknatısı ile (maksimum 0.9 Tesla) sağlanmıştır. Toplam 270 gram 125 tane 0.076 mm ile 0.127 mm çapına sahip disk şeklindeki gadolinyumun (Gd) istiflenmesiyle manyetik soğutucu malzeme hazırlanmıştır. Rotorun bir tam dönüşü sırasında dört termodinamik çevrim tamamlanmakta ve yaklaşık 11 K'lık bir sıcaklık farkı oluşturulmaktadır [32].

2.5.4. Zimm Manyetik Soğutma Sistemi

Aktif manyetik regeneratör (AMR) kullanılarak oluşturulan manyetik soğutucu sistemleri, Brown ve Steyert soğutma sistemlerinde olduğu gibi, yukarı aşağı hareketli veya dairesel hareketli olarak geliştirilmiştir. Yukarı aşağı hareket yapan ve manyetik

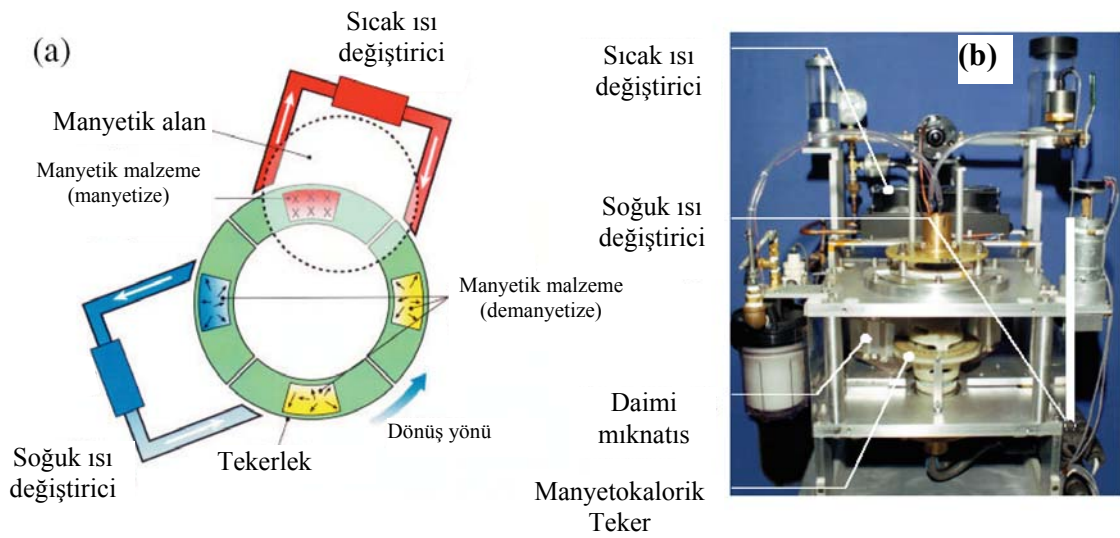
Brayton çevrimine göre çalışan ve AMR kullanan soğutma sistemleri 1998 yılında Zimm ve Gschneidner [44,45] tarafından geliştirilmiştir [3,31]. Şekil 2.13’de şematik olarak gösterilen sistem, NbTi süperiletken mıknatıslarla 5 Teslalık bir manyetik alana sahiptir. Regeneratör olarak AMR çevrimi kullanılmış ve sistemde 0.15 ile 0.3 mm çapında parçacıklardan oluşan iki ayrı gadolinyum kütlesi bulunmaktadır. Isı transfer sıvısı olarak da antifirizli su kullanılmıştır. 1 saniyelik manyetizasyon ve 1 saniyelik demanyetizasyon sürecinin yanında, 2 şer saniyelik her iki yönde sıvı akış süresi olmak üzere tam bir çevrim 6 saniye içinde tamamlanmaktadır. Sistem 38 K’lık bir soğutma sıcaklık aralığına sahiptir ve temel olarak Şekil 2.11’de gösterilen Brayton soğutma çevrimine göre işlemektedir.



Şekil 2.13. Yukarı-aşağı hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi [3,31,44].

Dairesel hareket yapacak şekilde tasarlanmış ve AMR çevrimi içeren ilk manyetik soğutucu sistemi Steyert soğutma sistemiyle büyük benzerlikler taşımaktadır. 1998 yılında Hall ve Barclay tarafından [31,46] tasarlanan bu sisteme, 2002 yılında American Astronautic Corporation ve Ames laboratuvarının ortak çalışması sonucu son şekli

verilerek [32,47] daimi mıknatıslarla ve oda sıcaklığında çalışan dünyanın ilk manyetik soğutma sistemi olarak patentlenmiştir [48]. Özel olarak tasarlanan C şeklindeki daimi mıknatıslarla 14 kOe lik manyetik alan gücü oluşturulmuştur. Sistemdeki döner tekerlek, Gd kürecikleriyle doldurularak oda sıcaklığı civarında yaklaşık maksimum 20 °C lik sıcaklık aralığında soğutma yapabilme kapasitesine sahiptir. 6 volt luk pillerle 6 saatlik çalışma ömrü bulunan bu sistem, manyetik soğutma teknolojinin geleceği ve ticari soğutma sistemlerinin yerine alabilmesi açısından önemlidir. Bu sistemin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 2.14 de verilmektedir. [47].



Şekil 2.14. Döner hareketli ve AMR çevrimli manyetik soğutma sisteminin şematik gösterimi (a) ve fotoğrafı (b) [47].

Çizelge 2.1 de oda sıcaklığında çalışma özelliği bulunan manyetik soğutma sistemlerinin yıllara göre gelişimi verilmektedir. Üretilen prototip soğutma sistemleri yukarı-aşağı hareketli (pistonlu) ve döner çevrimli olacak şekilde iki farklı tiptedir. Son yıllarda üretilen prototip manyetik soğutma sistemlerinde daimi mıknatısların kullanılması ilgi çekici bir noktadır. Bu durum daha iyi manyetokalorik özelliğe sahip malzemelerin geliştirilmesi ile açıklanmaktadır. Ayrıca son yıllarda geliştirilen sistemlerin daha küçük hacimlere sahip olması ticari kullanım için önemli bir gelişme olarak görülmektedir.

Sonuç olarak manyetik soğutma teknolojisi henüz ticari soğutma sistemleriyle rekabet edebilecek enerji verimine ve soğutma kapasitesine sahip olmamakla beraber geliştirilme aşamasında olan bir teknolojidir ve bu alandaki çalışmalar hızla devam etmektedir. Günümüzde yürütülen çalışmalar; üstün verim sağlayan, dayanıklı ve ekonomik sistem tasarımı ile uygun manyetokalorik etkiye sahip malzemelerin geliştirilmesi olmak üzere iki temel başlık altında sürdürülmektedir. Manyetik soğutma sistemlerinin tarihsel gelişimi incelendiğinde, pekte uzak olmayan bir gelecekte manyetik soğutucu sistemlerinin ticari soğutucuların yerini alacağı öngörülmektedir.

Çizelge 2.1. Oda sıcaklığında çalışabilen manyetik soğutucu prototipleri [47].

Araştırma-Geliştirme Grubu & Yıl	Sistem Tipi	ΔT (K)	Manyetik Alan (kOe)
Ames Lab./Astronautics USA (1997)	Pistonlu	10	50(S)
Mater. Science Institute İspanya (2000)	Dönerli	5	9.5(P)
Chuba Elektrik/Toshiba Japonya (2000)	Pistonlu	21	40(S)
Victoria Üniversitesi İngiltere (2001)	Pistonlu	14	20(S)
Astronautics USA (2001)	Dönerli	20	15(P)
Sichuan Inst. Tech./Nanjing Üniv. Çin (2002)	Pistonlu	23	14(P)
Chuba Elektrik/Toshiba Japonya (2002)	Pistonlu	27	6(P)
Chuba Elektrik/Toshiba Japonya (2003)	Dönerli	10	7.6(P)
Lab. d'Electronique Grenoble Fransa (2003)	Pistonlu	4	8(P)

* P=Daimi Mıknatıs, S=Süper İletken Mıknatıs

3. PEROVSKITE MANGANİT YAPILAR

3.1. Giriş

Perovskite yapılar, mineral perovskite olarak isimlendirilen seramikler sınıfına dahildir. CaTiO_3 mineral perovskite yapısı ilk olarak 1830 yılında Jeolog Gustav Rose tarafından tanımlanmış ve ünlü Rus minerolog Kont Lev Aleksevich von Perovski ye atfen Perovskite olarak isimlendirilmiştir [49]. Perovskite'ların kristal yapısı basit kübik olmasına rağmen, CaTiO_3 ortorombik yapıdadır [50]. Bütün polikristal seramikler perovskite olarak bilinen CaTiO_3 e benzer bir yapıya sahiptirler. Yapılan araştırmalar sonunda çok az perovskite oksidin oda sıcaklığında basit kübik yapıda olduğu anlaşılmıştır. Fakat yüksek sıcaklık ve basınçta pek çoğu bu ideal yapıya dönüşmektedir.

Mixed-valance perovskite manganit yapılar sergiledikleri üstün yapısal, manyetik, elektriksel ve manyetokalorik özelliklerinden dolayı 20. Yüzyılın ikinci yarısından bu yana sentezlenmekte ve bu özellikleri incelenmektedir [12,13,29,31,51-56]. Özellikle bu tür yapıların Colossal Magnetoresistance (CMR) özellikler gösteriyor olmaları, onları teknolojik uygulamalar açısından önemli hale getirmektedir [57-64]. Ayrıca son yıllarda yapılan manyetokalorik etki (MCE) çalışmaları da göstermektedir ki bu tür numuneler manyetik soğutma teknolojisinde de kullanılabilirler [32,65].

İlk olarak 1950 yılında G.H. Jonker ve J.H. van Santen tarafından üretilen polikristal mixed-valance manganitlerin ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$) manyetik ve yapısal özellikleri incelenerek bu özelliklerin doping konsantrasyonu olan x e açık bağıllığı belirlenmiştir [51]. Bu alaşımlarda gözlenen x konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişiklik gösteren manyetik özelliklerin temeli 1951 yılında C. Zener tarafından double exchange mekanizmasıyla açıklanmıştır [52,53]. Böylece bu alaşımlarla yürütülen çalışmalar (özellikle manyetodirenç özellikleri ile ilgili) hız kazanarak ilerlemiş ve günümüze gelmiştir. İlk olarak 1996 yılında D.T. Morelli[28], yine aynı yıl X.X. Zhang [29] ve 1997 yılında Z.B. Guo [54] bu alaşımların manyetokalorik özellikleri incelemiş ve teknolojik uygulamalara elverişli olduğu belirlenerek ileri çalışmalara öncülük etmiştir.

Bu bölümde yukarıda açıklanan ve tezinde konusunu oluşturan perovskite manganit yapıların genel özellikleri anlatılacak, yapısal, elektronik, manyetik ve manyetokalorik özellikleriyle ilgili geniş bir literatür bilgisi sunulacaktır. Ayrıca manyetokalorik etkinin

teknolojik uygulaması açısından önemli farklı yapılara sahip alaşımların da manyetokalorik özellikleriyle ilgili literatür bilgisine yer verilecektir.

3.2. Perovskite Manganit Yapının Yapısal ve Manyetik Özellikleri

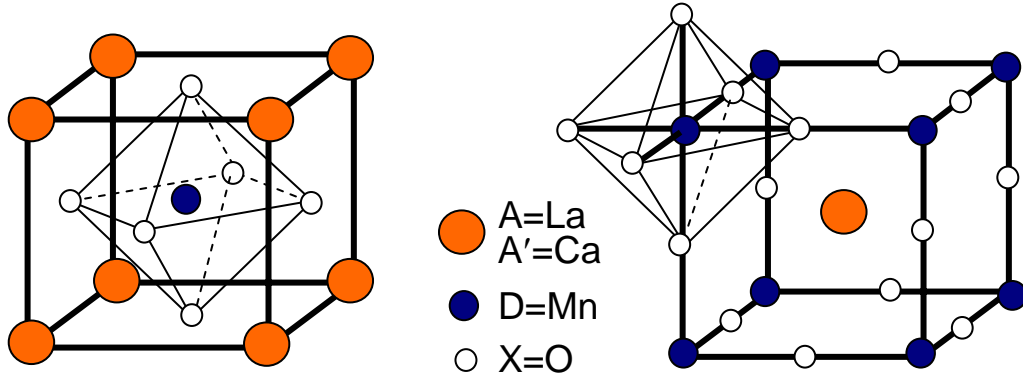
Genel olarak perovskite yapılar ADX_3 ile formülüne edilebilen bir kimyasal forma sahiptir. Burada A ve D metalik özellik gösteren katyonları ve X, ametal bir anyonu temsil etmektedir. Kimyasal formülün geniş bir element çeşitliliği sunmasından dolayı perovskite yapılar birbirlerinden çok farklı elektriksel ve manyetik özellik gösterebilmektedir. Bu değişken özellikler içeren durum, seçilen A ve D iyonlarının farklı karakterlere sahip olması ve katyonların atomik yarıçaplarının çeşitliliğiyle açıklanabilir. Farklı atomik kompozisyonlar ideal olarak düşünüldüğünde kübik simetriye sahip perovskite yapı üzerinde bazı küçük bozulmalara neden olur. Böylelikle bu bozulmalar yapının elektriksel ve manyetik özellikleri üzerine doğrudan etki ederek onların değişmesine yol açar.

Perovskite yapılarda manyetokalorik etki ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bir bölümünde D katyonu olarak Mn iyonunun kullanıldığı görülmektedir. Manganit perovskite yapıda, A katyonu bir başka iki değerlikli bir katyonla yer değiştirdiğinde oluşan katkılanmış perovskite tipi manganit yapı oldukça ilginç manyetik ve elektriksel özellik göstermektedir. Manyetokalorik etki çalışmalarında genellikle A katyonu olarak Lantanit grubu bir element kullanılmakta ve bu lantan tabanlı yapıya +2 değerlikli bir başka toprak alkali element katkılanmaktadır.

Lantanit tabanlı katkılanmış perovskite manganit yapının genel formülü $A_{1-x}A'_xMnO_3$ formundadır. Burada A' , +2 değerlikli divalent bir metali (Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, Y...) ve A ise (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er...) +3 değerlikli lantanit grubu nadir toprak elementlerini temsil etmektedir. Şekil 3.1'de verildiği gibi bir manganit perovskite yapı, mangan atomları etrafında 6 oksijenin oktahedral düzende yerleştiği kübik bir örgü biçimindedir ve kübik örgünün merkezinde lantanit grubu bir nadir toprak elementi yer alır. Yapıya A' elementi katkılanmadığında yani $x=0$ durumunda perovskite manganit yapı $A^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ durumundadır ve kristal yapısı şekil 3.1'deki gibidir.

$x=0$ durumunda yapıdaki manganların tamamı 3d kabuğundaki dört elektronla ($3d^4$) Mn^{3+} durumundadır ve her bir mangan 6 tane O^{2-} ile sarılmıştır. Bu durumun tersine

yapı tamamen A' elementi ile katkılandığında yani x=1 durumunda perovskite manganit yapı $A'^{2+} Mn^{4+} O_3^{2-}$ formunda olur ve yapıdaki mangan atomlarının tamamı 3d kabuğundaki üç elektronla ($3d^3$) Mn^{4+} durumunda bulunur. Hem x=0 ve hem de x=1 durumuna karşılık gelen yapıda elektronlar manganlar üzerinde lokalize kaldığından dolayı antiferromanyetik özellik gösterir ve yapı yalıtıcıdır. Bunun bir nedeni de katyon yarıçaplarının farklılığından ve John-Teller etkiden dolayı yapının ortorombik bozulmaya uğramasıdır.



Şekil 3.1. LaCaMnO₃ perovskite-manganit yapısının şematik gösterimi.

İdeal kübik perovskite yapıda O—A—O bağ uzunluğu $2R_O+2R_A$ ya eşittir. Ayrıca Mn—O—Mn uzunluğu ise $2R_{Mn}+2R_O$ ya eşit olacaktır. Bu iki uzunluk arasında trigonometrik bir oran vardır ve bu oran $\sqrt{2}$ ye eşittir. Yani;

$$O—A—O = (Mn—O—Mn) \sqrt{2} \quad 3.1$$

veya

$$R_A+R_O = \sqrt{2}(R_{Mn}+R_O) \quad 3.2$$

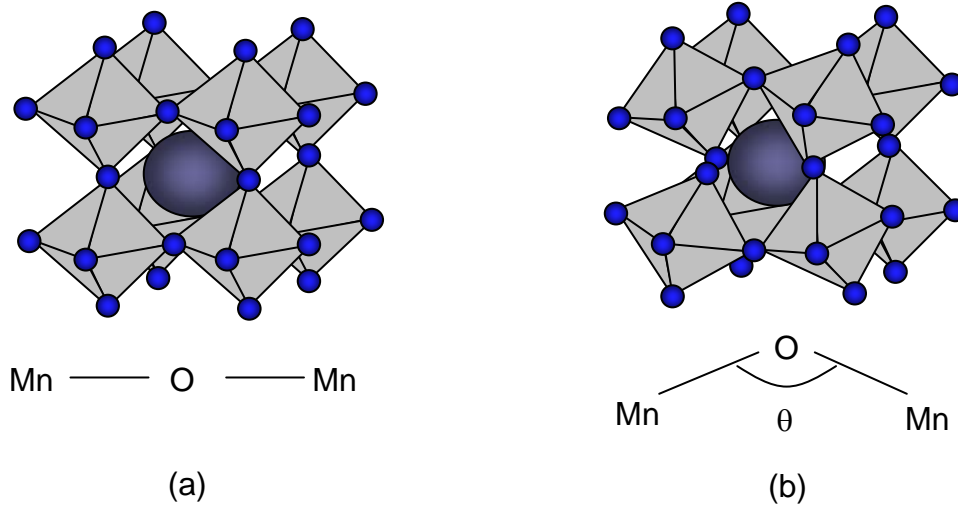
şeklinde bir oran bulunmaktadır. Perovskite yapı ideal durumdan saptıkça bu eşitlik korunmayacaktır.

Gerçek yapılarda A ve D iyonları arasındaki büyüklük farkı nedeni ile bu oktahedronları kübik yapıda tutmak oldukça zordur. Oktahedronlardaki küçük bir eğilme yapıda distorşın dediğimiz bozulmalara neden olur. Bozulmaların nasıl olduğunu anlamının en kolay yolu, perovskite yapıda küpün köşelerinde bulunan oktahedronlar

ile bu oktahedronlar tarafından sarılmış durumdaki La grubu iyonlara bakmaktır. Şekil 3.2' den de görüleceği üzere her oktahedronun merkezinde Mn iyonları, köşelerinde ise O iyonları bulunmaktadır. Yapıdaki bu bozulmalar ve bu bozulmaların büyüklüğü eşitlik 3.3 de verilen Goldschmidt tolerans faktörü olarak adlandırılan bir parametre ile tayin edilir.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad 3.3$$

Burada r iyonik yarıçapları temsil etmektedir. İdeal durumda, yani bozulmaya uğramamış kübik yapıda tolerans faktörü $t = 1$ değerine sahiptir. LaMnO yapısı için düşünülecek olursa bu durumda Mn – O - Mn bağ açısı 180 dereceye karşılık gelir. Oktahedronlar arasında yer alan La iyonları, oktahedronların merkezinde yer alan Mn iyonları ile karşılaştırıldığında yarıçapları çok küçük ise oktahedronlar eğilerek bükülecektir. Bu durumda tolerans faktörü birden küçük bir değer alır. Buna bağlı olarak Mn – O - Mn bağ açısı 180 dereceden daha küçük bir değere sahip olur. Yapının simetrisindeki bu değişim elektriksel, optik, elastik, manyetik ve diğer fiziksel özelliklerin değişmesine neden olacaktır.



Şekil 3.2. Oktohedronların bozulmadan önce (a) ve bozulduktan sonraki (b) durumu.

Çizelge 3.1 de perovskite yapı içinde kullanılan bazı atomların iyon durumlarına göre atomik yarıçaplarındaki değişiklik verilmektedir. Atomik yarıçapların değişimi,

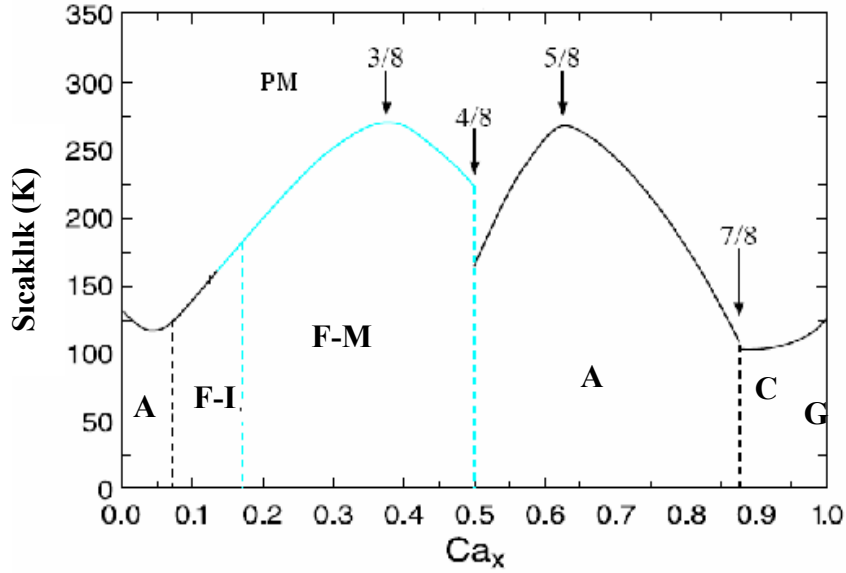
tolarans faktörünü değiştireceğinden, yapının manyetik ve elektriksel özelliklerinin değişmesi açısından oldukça önemli bir parametre olmaktadır. $A_{1-x}A'_xMnO_3$ yapısında x konsantrasyon miktarına bağlı olarak yapıda farklı fazlar ortaya çıkmaktadır. LaCaMnO yapısı için kalsiyum konsantrasyonuna göre yapıdaki manyetik faz geçişine ait faz diyagramı Şekil 3.3 de verilmektedir [62,66].

Çizelge 3.1. Perovskite yapı içindeki bazı oksitlerin iyonik yarıçapları (ds=düşük spin).

İyon	Yarıçap (nm)	İyon	Yarıçap (nm)	İyon	Yarıçap (nm)
Al^{3+}	0.0535	K^+	0.164	Rb^+	0.172
B^{3+}	0.023	La^{3+}	0.1032	Sm^{3+}	0.124
Ba^{2+}	0.161	Mn^{2+}	0.083	Sn^{2+}	0.130
Bi^{3+}	0.103	Mn^{3+}	0.0645	Sr^{2+}	0.144
Ca^{2+}	0.100	Mn^{4+}	0.053	Ti^{4+}	0.0605
Cd^{2+}	0.131	Na^+	0.139	V^{3+}	0.074
Co^{3+}	0.061, 0.0545 ^{ds}	Nd^{3+}	0.127	V^{4+}	0.063
Fe^{3+}	0.0645	Ni^{3+}	0.069	Y^{3+}	0.90
Ga^{3+}	0.062	Pb^{2+}	0.149		
Gd^{3+}	0.122	Pr^{3+}	0.129	O^{2-}	0.140

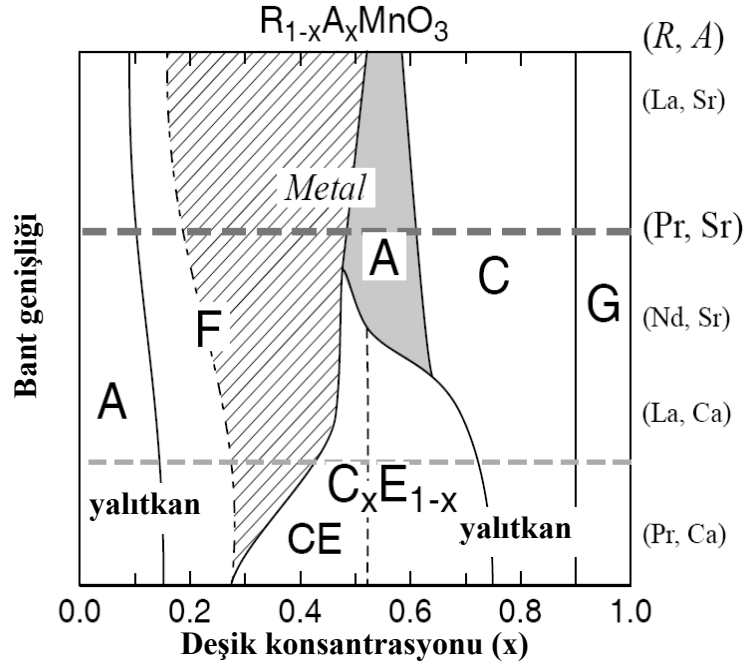
Şekil 3.3 den de görüleceği gibi yüksek sıcaklıklarda bütün x konsantrasyon değerlerinde yapı paramanyetik yalıtkan fazdadır. Daha düşük sıcaklıklarda ise x e bağlı olarak farklı ferromanyetik yalıtkan-iletken ve antiferromanyetik yalıtkan-iletken fazlar ortaya çıkmaktadır. Kesim 3.3 de detaylı incelemesi verileceği üzere manyetik ve elektriksel özellikler açısından en uygun x konsantrasyon oranı 0.33 dür. Bunun neden böyle olduğu faz diyagramından anlaşılabilir. Manyetokalorik özellikler ve colossal manyeto-direnç özellikler için yüksek Curie sıcaklığı diğer bir deyişle ferromanyetik-paramanyetik faza geçiş sıcaklığı tercih edilir. Şekil 3.3 den de görüleceği üzere bu şartı sağlayan bölge x=0.33 konsantrasyon oranına karşılık

gelmektedir. Bu konsantrasyon oranı için faz diyagramından Curie sıcaklığının yaklaşık olarak 260 K olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ yapısının x konsantrasyon miktarına göre manyetik faz diyagramı [62,66].

Perovskite manganit yapılarında konsantrasyon oranındaki değişikliklere bağlı olarak değişen manyetik ve elektriksel özellikler faz diyagramlarındaki bu değişimlerle açıklanabilmektedir. Şekil 3.4 de $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ yapısı için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri yansıtan faz diyagramı verilmiştir [67]. Burada R, Lantanit grubu nadir toprak elementlerini ve A ise toprak alkali grubundan stronsiyum (Sr) veya kalsiyumu (Ca) temsil etmektedir.



Şekil 3.4. $R_{1-x}A_xMnO_3$ yapısı için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri yansıtan faz diyagramı [67].

Orta seviye bant genişliğine sahip olan $(Nd,Sr)MnO_3$ yapısı için A-tipi antiferromanyetik (AFM) yalıtkan fazdan ferromanyetik (FM) metale ve daha sonra A-tipi antiferromanyetik metalik faza ardından C-tipi yalıtkan faza ve son olarak G-tipi AFM faza kadar değişen pek çok faz geçişi yer almaktadır [63,67]. Bu geniş ve karmaşık fazlardan $LaCaMnO$ yapısında bazı konsantrasyon değerleri için önemli birkaç tanesini inceleyebiliriz.

A-tipi AFM yalıtkan : $x=0$ için bütün Mn ler Mn^{3+} durumunda olduğundan yapıda çok güçlü J-T bozulması vardır. xy düzleminde $d_x^2-y^2$ orbitalleri karşılıklı olarak birbirine dik olduklarından, kendi aralarında ferromagnetik etkileşmelere neden olurlar. z -yönünde orbitaller birbirlerine doğru yönelmiş olduğundan [63], bu yönde antiferromanyetik olarak etkileşirler. Sonuç olarak ferromagnetik düzlemlerin birbirleri ile antiferromagnetik olarak etkileştiği A-tipi antiferromagnetik yapı sözkonusudur (Şekil 3.5a). Elektronlar, Mn^{3+} lar üzerinde lokalize olduğu için bu faz yalıtkindır. $0 < x \leq 0.1$ aralığında bazı Mn^{3+} ların elektronları Mn^{4+} lar ile DE yöntemi

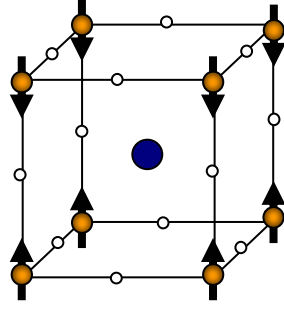
ile yer değiştirmesine rağmen bu hareketlilik bölgeseldir ve bu A-tipi antiferromagnetikliği bozacak kadar büyük olmadığı için yapı bu aralıktaki hala yalıtkan fazdadır.

F-tipi FM metal : Bu bölgede x konsantrasyonuna bağlı olarak Mn^{4+} iyonlarının sayısı yeteri kadar artmış durumdadır. Bu durumda elektronlar DE etkileşmesi ile çok kolay olarak hareket edebilmektedir. A tipindeki durumda mevcut bulunan orbital düzenlenişi hemen hemen ortadan kalkar. Elektronlar yapı boyunca ilerleyebildiğinden durum metaliktir (şekil 3.5b).

A-tipi AFM metalik : Bu aralıktaki çok sayıda Mn^{3+} iyonu Mn^{4+} ile yer değiştirmiş durumdadır. FM etkileşmeyi sağlayan e_g elektronlarının sayısı düştüğü için FM etkileşmeler zayıflar. Durum $0 < x < 0.1$ aralığındaki benzerdir ama burada baskın olan Mn^{4+} iyonlarıdır. Buna bağlı olarak da yapı A-tipi AFM tir. Mn^{3+} iyonlarında mevcut olan d_z^2 elektronları sayı olarak çoğunluğa sahip Mn^{4+} iyonlarında olmadığı için z-yönündeki etkileşmeler bastırılmış durumdadır. Bu nedenle $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin düzenlenişi tercih edilir. xy-düzleminde elektronların atlaması (hopping) hala mümkün olduğundan bu faz hala metalik karakter gösterir (şekil 3.5a).

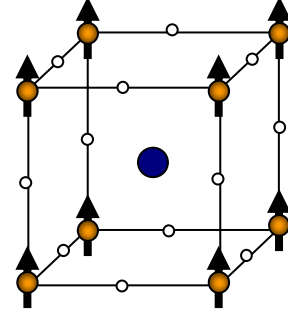
C-tipi AFM yalıtkan : x değerini daha fazla arttıka C-tipi AFM düzenleniş ortaya çıkar. Mn^{3+} iyonlarının sayısı çok az olduğundan DE etkileşmesi yok denecek kadar azdır. Buna bağlı olarak da yapı yalıtkandır (şekil 3.5c).

G-tipi AFM yalıtkan : Yapıda bütün manganlar hemen hemen Mn^{4+} durumunda olduğundan Mn^{3+} orbital düzenlenişi tamamen ortadan kaybolur. Bu durumda birbirlerine komşu olan Mn^{4+} iyonlarının kor spinleri birbirleri ile antiferromagnetiksel olarak etkileşir. Çok az sayıda Mn^{3+} iyonu Mn^{4+} ile ferromagnetiksel olarak etkileşir ama bu e_g elektronlarının hareketi için yeterli olmadığından yapı yalıtkandır. $x = 1$ durumunda yapıya tamamen Mn^{4+} lar hakimdir ve yapıda herhangi bir örgü bozulması söz konusu değildir. Sonuç olarak yapı bütün en yakın komşuların antiferromagnetiksel olarak etkileştiği G-tipi AFM dir (şekil 3.5d).



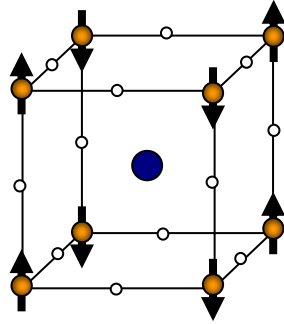
A-tipi Antiferromanyetik

(a)



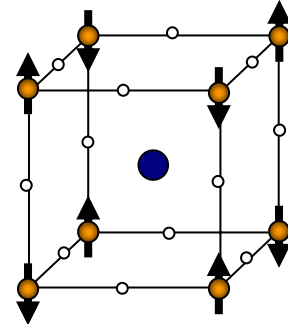
F-tipi Ferromanyetik

(b)



C-tipi Antiferromanyetik

(c)



G-tipi Antiferromanyetik

(d)

Şekil 3.5. Perovskite bir örgüde A,F,C ve G tipi manyetik düzenlenişin şematik gösterimi [66].

3.3. Perovskite Manganitlerde Manyetodirenç (MR) Etki

İlk olarak 1950 yılında J. Volger [68], seramik $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ alaşımının manyetodirenç özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre, Curie sıcaklığı civarında yaklaşık %8 lik bir değişime sahip negatif manyetodirenç ölçülmüştür. Bu alaşımlarda gözlenen üstün ve x konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişiklik gösteren elektriksel ve manyetik özelliklerin temeli, 1951 yılında C. Zener tarafından double exchange mekanizmasıyla açıklanmıştır [52-53]. 1990 lı yıllarda yüksek kalitedeki ince film manganitlerde çok büyük manyetodirenç gözlenmesiyle bu yapılara olan ilgi hızlı bir şekilde artmıştır. 1994 yılında S. Jin [61,69] La-Ca-Mn-O ince film numunelerde 6 Teslalık dış manyetik alan altında ve 77 K de bin katlık bir direnç

değişimi ve %127000 manyetodirenç değişimi elde etmiştir. Manyetodirençte beklenmeyen bu çok büyük değişim Colossal Magnetoresistance (CMR) olarak adlandırılmıştır. Yine 1993 ve 1994 yılında R. Von Helmholtz[60,70] tarafından Sr ve Ba katkılanmış lantan-manganit yapılarında CMR etki gözlenmiştir.

Büyük manyetodirenç özellikleri sadece yüksek kalitede ince filmlerinde gözleniyor olmasına rağmen günümüzde manganitler, CMR malzemeler olarak da isimlendirilmektedir. 1996 yılında A. Gupta [71] ve yine aynı yıl H.Y. Hwang [72] polikristal manganit numunelerde Curie sıcaklığı civarında CMR etki gözleyerek bu alandaki çalışmalar hız kazanmıştır.

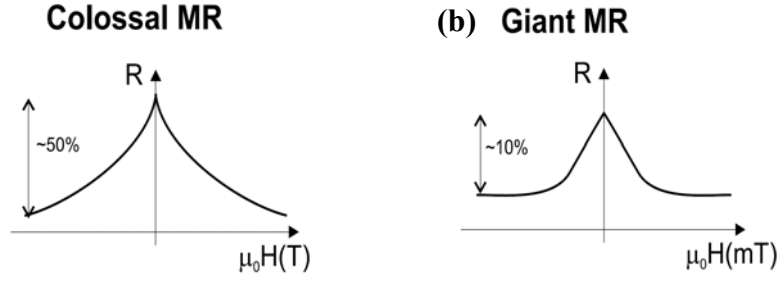
Manyetodirenç (MR), dış bir manyetik alanın etkisi altında malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen göreceli değişiklik olarak tanımlanır. Genellikle aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\%MR = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \times 100 \quad 3.4$$

$$\%MR = \left[\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right] \times 100 \quad 3.5$$

Burada ρ_H belli bir manyetik alan altındaki direnç değerini ve ρ_0 ise sıfır manyetik alan altındaki direnç değerini göstermektedir. MR, direnç değerindeki artma ve azalmaya bağlı olarak pozitif ve negatif değerler alabilmektedir.

Bütün metaller manyetodirenç özelliği sergilemektedir ancak bu değişim oldukça küçük düzeyde (yüzde birkaç) kalmaktadır. Manyetik bir doğaya sahip olmayan Au gibi elementler küçük MR etki göstermektedir fakat bu değer, Fe ve Co gibi ferromanyetik elementlere göre, biraz daha fazladır (%15). MR etki sınıflandırılırken malzemelerin farklı manyetik sınıflara ait olması belirleyici bir durum oluşturmaktadır. Malzemelerin anizotropi sabitleri, kristal yapıları, kompozisyonları, saflıkları ve yapıdaki atomik düzenlerin uzunlukları gibi fiziksel özellikler MR etki üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Dolayısıyla malzemelerde farklı özellikler sergileyen MR davranışları görülmektedir. Şekil 3.6 de iki farklı MR davranışı şematik olarak gösterilmektedir [73].



Şekil 3.6. CMR (a) ve GMR (b) için direnç-manyetik alan eğrilerinin şematik gösterimi [73].

“Giant Magnetoresistance” (GMR) ilk olarak “Moleküler Beam Epitaxy” yöntemiyle üretilen Fe/Cr/Fe sandviç yapılarında ve Fe/Cr tabakalarında gözlenmiştir. Bunun yanında GMR etki, homojen dağılıma sahip olmayan amorf ve cluster yapılarında da gözlenen bir manyetodirenç türüdür (Şekil 3.6a). Amorf yada granül yapıya sahip manyetik sistemlerde spinleri birbirlerine antiparalel yönelim gösteren grainler mevcuttur. Bunun sonucu olarak minimum iletkenliğe sahip yapılar oluşur. Manyetik alan etkisiyle bu antiparalel granler paralel bir düzenleşişe zorlanır. Böylelikle iletkenlik artarak büyük MR etki gösterirler.

Diğer bir MR malzeme polikristal mixed-valance manganitlerin ($A_{1-x}A'_xMnO_3$) yapılarıdır. Bu tür yapılarda gözlenen MR etkinin orijini, GMR etkiyi yaratan sebeplerden oldukça farklı olduğundan ve meydana gelen %MR değişiminde büyük farklılıklar taşıdığından, gözlenen manyetodirenç etki “Colossal Magnetoresistance” (CMR) olarak adlandırılmıştır (Şekil 3.6b). Colossal manyetodirenç (CMR) genellikle aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

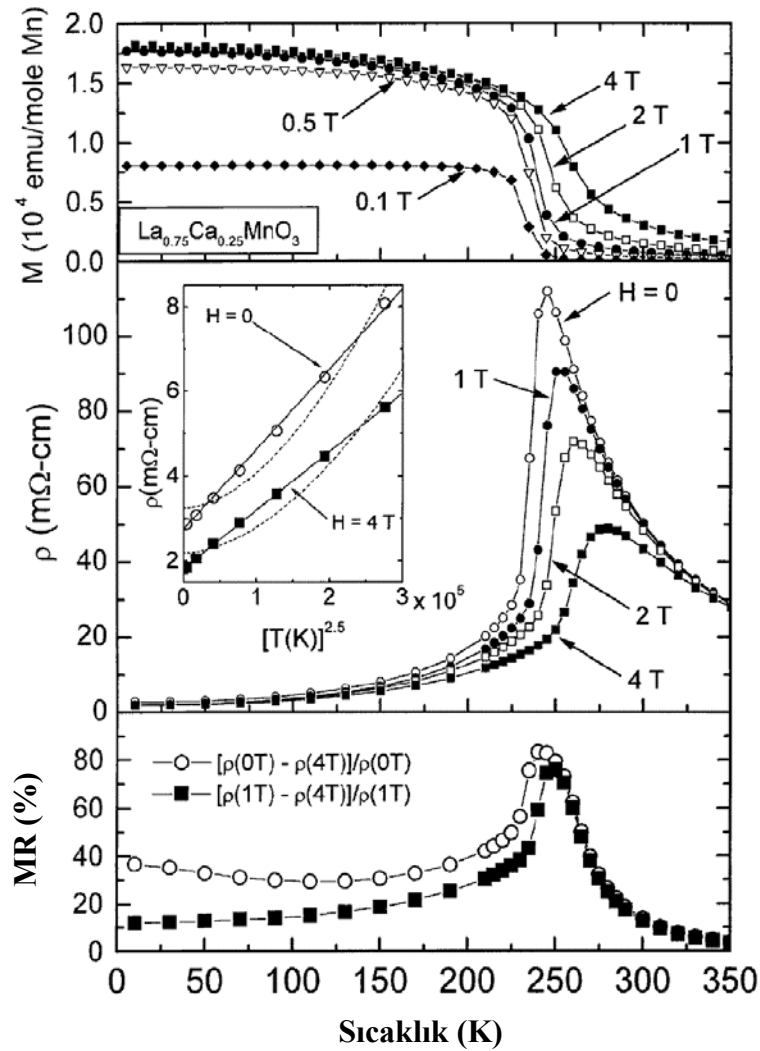
$$\%CMR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} \times 100 \quad 3.6$$

Son olarak GMR ile CMR arasındaki farkı şöyle özetleyebiliriz:

GMR etki malzemenin üzerinde etkili olan dış parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve T_c sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kendini gösterir. Diğer taraftan, CMR etki malzemenin iç parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır ve yalnızca T_c sıcaklığına yakın bölgede, metal-yalıtkan geçiş sıcaklığında kendini gösterir. Bunun

sonucu olarak CMR etki, ferromanyetik olarak doyuma ulaşmış malzemede ani ve hızlı bir düşüş göstermektedir.

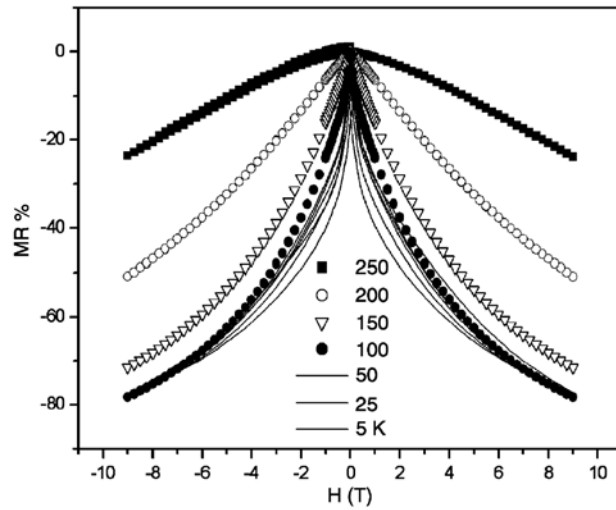
Şekil 3.7 de $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı alan değerleri altında alınan manyetizasyon, direnç ve MR eğrileri görülmektedir. Artan manyetik alan değerleri için metal-yalıtkan geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı belirlenmiştir [74,75]. Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı bölgesinde direnç değerinde meydana gelen keskin değişim artan manyetik alanla azalmakta ve manyetizasyon eğrilerindeki benzer bir kayma tespit edilmiştir. Elde edilen manyetodirenç (MR) değerlerinden 250 K de yaklaşık %80 lik bir direnç değişimi belirlenmiştir.



Şekil 3.7. $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı alan değerleri altında manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı (üst şekil), farklı alan değerleri için direncin sıcaklığa bağlılığı (orta şekil), MR-T eğrileri (alt şekil) [75].

Perovskite manganitlerle yapılan bir başka manyetodirenç çalışmasında, La yerine Nd katkılanarak $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesi üretilmiş ve MR davranışı incelenmiştir [76]. Şekil 3.8 de bu numunenin MR değişiminin manyetik alana bağlılığı görülmektedir. 9 Teslalık manyetik alan değişimi altında farklı sıcaklıklarda alınan MR eğrilerine göre, sıcaklığın azalmasıyla % değişiminde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu artış T_c sıcaklığı civarında maksimum değere ulaşarak yaklaşık %80 direnç değişimi vermektedir. Ayrıca yüksek alanlara gidildikçe eğrilerin lineerliğinin bozulduğu tespit edilmiştir.

LaCaMnO yapısında Ca yerine Ba katkılanarak üretilen bir başka numuneyle yürütülen çalışmada [77], $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin Curie sıcaklığı yaklaşık olarak $T_c=310$ K olarak belirlenmiştir. Diğer çalışmalara benzer olarak bu çalışmada da, Curie sıcaklığı civarında maksimum MR değişimi elde edilmiştir. 315 K de alınan MR eğrilerinden maksimum değişim değeri %22.7 olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir [77].



Şekil 3.8. $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan MR-H eğrileri[76].

3.4. Perovskite Manganitlerde Manyetokalorik Etki

Katkılanmış perovskite manganitlerin manyetokalorik özellikleriyle ilgili ilk ölçümler 1996 yılında D.T. Morelli tarafından [28] yapılmış ve bu yöndeki çalışmalar pekçok bilimadamı tarafından günümüze kadar sürdürülmüştür. Morelli yaptığı ilk

çalışmalarda metal-organik deposition tekniğiyle $La_{0.67}A'_{0.33}MnO_3$ ($A'=Ca,Ba,Sr$) 2.4 μm kalınlığında polikristal kalın filmler üretmiş ve bu numunelerin FM-PM faz geçiş sıcaklıkları ile manyetokalorik özelliklerini incelemiştir [28]. Ca, Ba ve Sr katkılanmış numuneler için faz geçiş sıcaklıklarını sırasıyla 250, 300 ve 350 K olarak belirlenmiştir [28]. Manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı ölçümleri 200 ile 295 K sıcaklık aralığında ve maksimum 5 T lık manyetik alana kadar elde edilmiştir. LaCaMnO yapısı düşük sıcaklıklarda ferromanyetik davranış sergilerler sıcaklığın artmasına paralel olarak paramanyetik karakter kazanmaktadır. Yine aynı çalışmasında Morelli, manyetizasyon ölçümlerinden ΔS_M (T) manyetik entropi değişimini hesaplayarak Curie sıcaklığı civarında geniş bir maksimum pik değerine rastlamıştır. 0-1 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ΔS_M değeri yaklaşık olarak 0.5 J/kg.K olarak elde edilmiştir. Bu değer aynı manyetik alan değişimi altında Gadolinyum için elde edilen 3.0 J/kg.K değerinden oldukça düşük düzeydedir. Bu durum, 1 T lık manyetik alanın LaCaMnO filmlerini manyetik doyuma ulaştıramadığı fiziksel gerçeği ile açıklanmıştır [28].

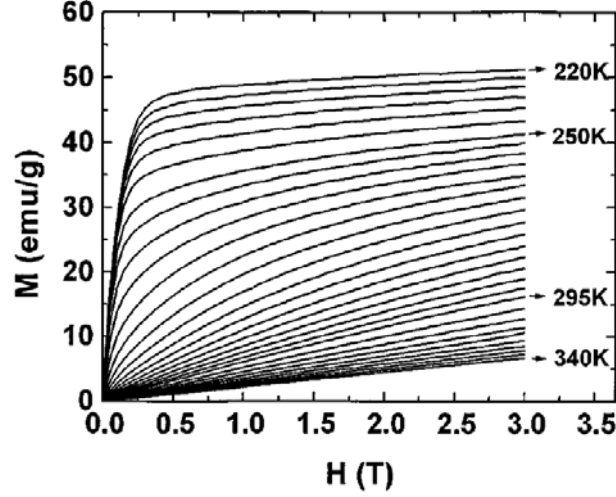
LaMnO yapısına Ba ve Sr katkılanarak elde edilen yeni film numunelerle yapılan çalışmada Ba ve Sr katkılamanın manyetik geçiş sıcaklığını oda sıcaklığının üzerine taşıdığı belirlenmiştir. $\Delta H=50kOe$ 'lik alan değişimi altında manyetik entropi değişimi $A=Ca$ için $\Delta S_M = 2$ J/kg.K , $A=Ba$ için $\Delta S_M = 1.4$ J/kg.K ve $A=Sr$ için $\Delta S_M = 1.5$ J/kg.K olarak belirlenmiştir. Bu üç farklı numune için Morellinin elde ettiği sonuçlar Çizelge 3.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.2. $La_{0.67}A_{0.33}MnO_3$ ($A=Ca,Ba,Sr$) perovskite-manganite polikristal filmlerin 50kOe'lik alan değişimi altında maksimum manyetik entropi değerleri ve Curie sıcaklıkları[28,31].

Numune	$T_C(K)$	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)	ΔH (kOe)
$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	250	2.0	50
$La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$	300	1.4	50
$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	350	1.5	50

Morelli 'nin kalın filmlerle yaptığı öncü çalışmanın ışığında polikristal perovskite manganit numunelerle yürütölen manyetokalorik etki çalışmaları hız kazanmıştır. $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_8$ ile $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_8$ seramik numunelerle yapılan ilk deneylerin

sonuçları 1996 yılında X.X. Zhang tarafından sunulmuştur [29]. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ ile $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ seramik numuneleri için düşük alan (dM/dT)-T eğrilerinden Curie sıcaklıkları sırasıyla 260 ve 230 K olarak belirlenmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ numunesi için süperiletken mıknatıslar kullanılarak elde edilen M-H eğrileri Şekil 3.9 de verilmektedir [29].

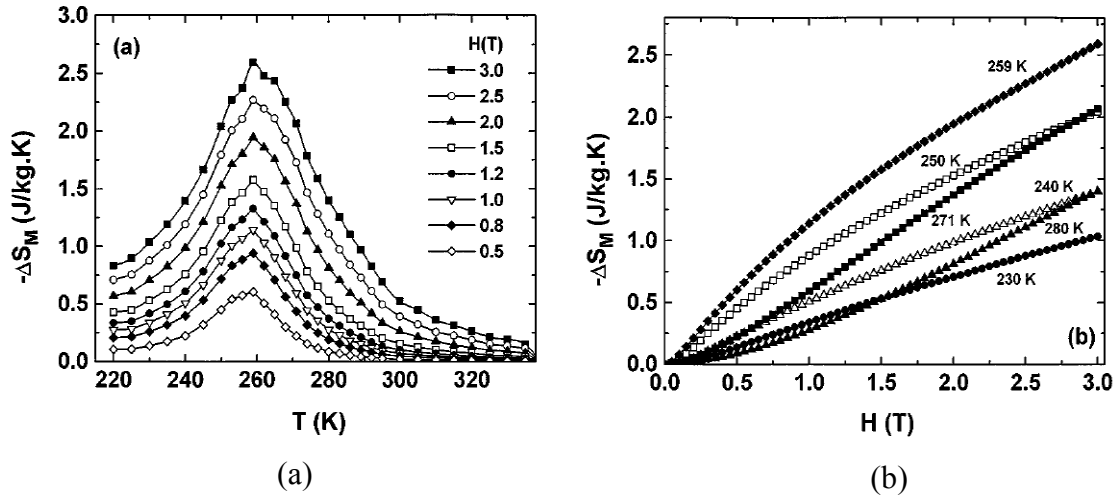


Şekil 3.9. Farklı sıcaklıklarda $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ numunesi için manyetizasyonun uygulanan alana bağlılığı [29].

Şekil 3.10a da manyetizasyon eğrilerinden hesaplanarak bulunan manyetik entropi değişimi eğrileri görülmektedir. Buna göre manyetizasyon ölçümlerinden elde edilen maksimum entropi değişimi, $T_c = 260$ K civarında 1 J/kg.K ($\Delta H=10\text{kOe}$) olarak bulunmuştur [29]. Bu bulunan değer, aynı manyetik alan için yine saf Gd ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Yapının ve stokiometrinin homojen olmayan dağılımı yapıda farklı ferromanyetik kümeler oluşturarak ferromanyetik geçiş sıcaklık aralığının yayvanlaşmasına neden olmaktadır [29]. Bu numunede entropi dağılımı gadolinyuma göre daha geniş bir sıcaklık aralığı sunduğu için özellikle teknolojik uygulamalar açısından önem kazanmaktadır.

Şekil 3.10b de ise manyetik entropi değişimi uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ifade edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere manyetik entropi değişimi uygulanan alanın artmasıyla artmaktadır. En büyük entropi değişiminin manyetik geçiş sıcaklığı civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.10b den

görülebcek diğer bir ilginç noktada manyetik entropi değişiminin pik değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklık çiftleridir. Seçilen sıcaklıklar için ΔS_M yüksek alanlarda aynı değeri verirken, düşük alanlarda bu değerden belirgin sapmalar meydana gelmektedir.



Şekil 3.10. $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_8$ seramik numunesi için manyetik entropi değişiminin sıcaklığa (a) ve manyetik alana (b) bağlılığı [29].

Yine bu çalışmada La yerine belirli oranda Y katkılanarak oluşturulan $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_8$ seramik numunelerle yapılan ölçümlerde Curie sıcaklığının ve manyetizasyonun dolayısıyla buna bağlı olarak da manyetik entropi değişiminin Y katkılanması ile azaldığı belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde Curie sıcaklığı 230 K olarak belirlenmiş ve 1 T lık manyetik alan değişimi altında ΔS_M değeri 0.55 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Buna göre Y katkılanması ile Curie sıcaklığında 30 K lik bir düşüş gözlenmiştir. Yazarlar bu durumu, La^{3+} yerine daha küçük boyuttaki Y^{3+} nın katkılanması ile tolerans faktörü azalması ve kristal örgüde meydana gelen büzölmelerin bir sonucu olarak ferromanyetik çiftlenimin azalması ile açıklamışlardır [29].

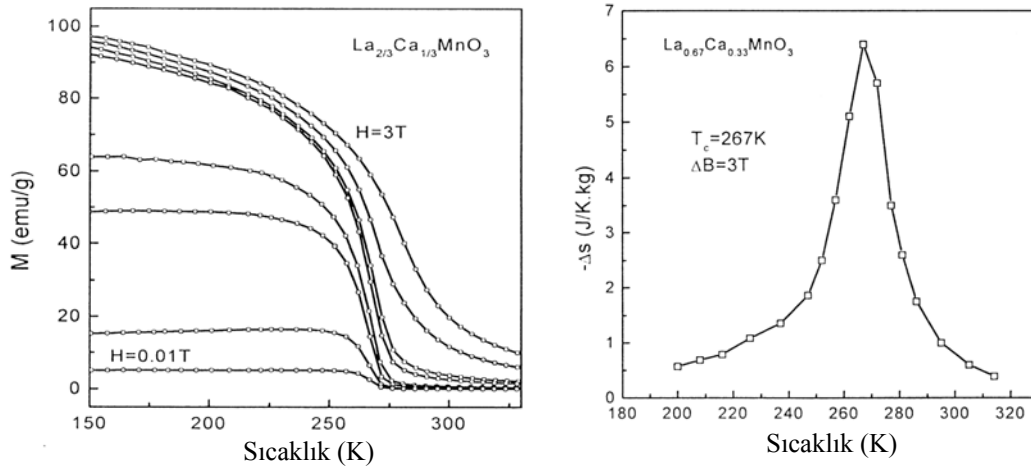
1997 yılında Z.B. Guo [54] Ca konsantrasyonunun artmasıyla manyetik entropi değerinin nasıl değiştiğini incelemiştir. Polikristal $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0.2, 0.33$ ve 0.45) numuneler sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. $x=0.2, 0.33$ ve 0.45 konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin Curie sıcaklıkları sırasıyla 230, 257 ve 234 K olarak manyezasyon-sıcaklık eğrileri yardımıyla (dM/dT) - T eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. $x=0.2$ ve $x=0.33$ konsantrasyon oranlarına sahip numuneler $x=0.45$ oranına sahip

numuneye göre daha keskin bir eğim verdiği belirlenmiştir. Ayrıca $x=0.33$ oranlı numunenin en büyük doyum manyetizasyonuna sahip olmasından dolayı manyetokalorik davranışlar bakımından bu konsantrasyon oranı LaCaMnO yapısında temel oranı oluşturmaktadır. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesi için 1.5 Tlık alan değişimi altında maksimum manyetik entropi değişimi 5.5 J/kg.K olarak elde edilmiştir. Aynı alan değişimi altında Gd için maksimum ΔS_M değerini 4.2 J/kg.K dir. Böylece, $x=0.2$ için elde edilen maksimum entropi değişimi Gd ile kıyaslanabilecek düzeydedir. Aynı çalışmada $x=0.33$ ve $x=0.45$ konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin ΔS_M değerleri sırasıyla 4.3 J/kg.K ve 2J/kg.K olarak verilmektedir. Buna göre $x=0.45$ oranına sahip numunenin manyetik entropi değeri diğerlerine göre daha düşük düzeyde kalmaktadır.

Yine Guo'nun 1997 yılında yaptığı bir başka çalışmada [56], numunelerin manyetokalorik özellikleri üzerinde grain büyüklüklerinin etkisi incelenmiştir. Farklı parçacık boyutuna sahip sol-jel metoduyla üretilmiş $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ numunelerinin 5 kOe lik manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrilerinden, 120nm ve 300nm parçacık boyutuna sahip numunelerin Curie sıcaklıkları sırasıyla 177 ve 224 K olarak ölçülmüştür. Küçük grain büyüklüğüne sahip numunenin manyetizasyonu, T_c civarında yayvan bir eğri verdiği belirlenmiştir. Bu durumun parçacık boyutunun azalmasıyla yapıda ferromanyetik uzun-sıra erişiminde meydana gelen bozulmalarla ortaya çıktığı rapor edilmiştir [56,64].

Ayrıca, farklı parçacık (grain) boyutlarına sahip $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ numunesinin grain büyüklükleri için hem ΔS_M hem de T_c sıcaklığı üzerinde belirgin bir etki oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında numunelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerinde grain büyüklüklerinin etkisi, grain yüzeylerinde bulunan manyetik olarak ölü bölgelerin veya tabakaların varlığıyla açıklanmıştır [56]. Parçacık büyüklüklerinin azalmasıyla, numunenin manyetik özelliklerinin şekilleniminde, manyetik olarak ölü bu tabakaların rolü artmaktadır. Grain büyüklüğünün artması manyetik faz geçişinin birinci dereceden geçiş özelliği göstermesinden dolayı manyetizasyonun T_c civarında keskin bir değişim vermesine neden olur. Küçük grain büyüklüğüne sahip numunede ise, manyetik faz geçişi ikinci dereceden geçiş özelliği gösterdiğinden, manyetizasyon daha yayvan bir değişim gösterir. Bunun bir sonucu olarak da, manyetik entropi değişiminin değeri düşer. Benzer durum manyetodirenç ölçümlerinde de görülmektedir. Sonuç olarak, perovskite manganit yapıların manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerinde önemli bir fiziksel parametrenin de numunenin parçacık büyüklüğü olduğu görülmüştür.

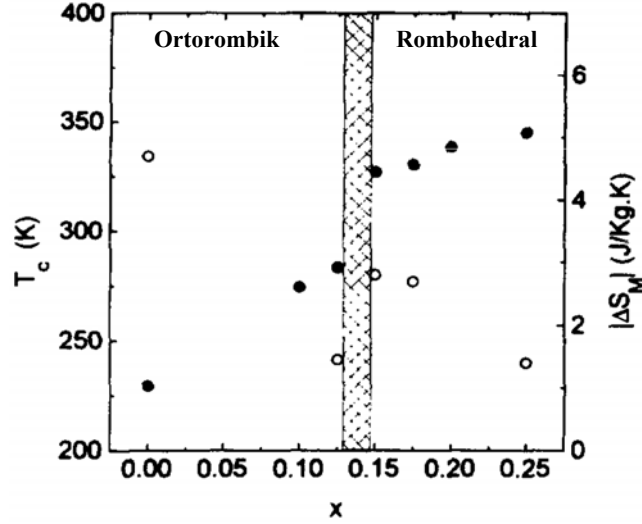
Manyetizasyonun alana bağıllığını veren M-H eğrileri yanı sıra manyetizasyonun sıcaklığa bağıllığını veren M-T eğrileri kullanılarak da manyetik entropi değişimleri hesaplanabilmektedir. Bölüm 2 de hesaplama yöntemleri ile ilgili detaylar verilmiştir. Şekil 3.11 (a) daki M-T eğrileri kullanılarak manyetik entropi değişimi $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesi için hesaplanarak Şekil 3.12 (b) de verilmektedir [5]. Buna göre entropi değişiminin pik değeri 3T lık alan değişimi altında 6.4 J/kg.K olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.11. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlar altında M-T eğrileri (a) ve 3T lık manyetik alan değişimi altında entropi değişiminin sıcaklığa bağıllığı (b) [5] .

(La-Ca) bazlı perovskite manganitler ilginç manyetokalorik özellik göstermelerine rağmen, oda sıcaklığının altında faz dönüşümüne uğramaktadırlar. Bu durum onların teknolojik kullanım alanlarını kısıtladığı için, Curie sıcaklığının yükselmesini sağlayan başka elementlerin katılanması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. LaCaMnO_3 perovskite yapıya Ca ile yer değiştirilerek Sr eklenmesi, oda sıcaklığının altında olan T_c değerini oda sıcaklığının üstüne çıkarmaktadır. Z.B. Guo ve ekibinin yaptığı bir çalışmada bu durum açık bir şekilde belirlenmiştir [13]. Yapılan bu çalışmada x konsantrasyon miktarına bağlı olarak X-Işınlı Difraksiyonu ile numunelerin yapısal özellikleri incelenmiştir. $x=0.15$ oranı için bazı yansıma düzlemlerinde yarılmalar olduğu görülmüştür. Buna göre $x \leq 0.125$ oranı için yapı ortorombik ve daha üst konsantrasyon değerleri için ise rombohedraldir [13]. Şekil 3.12 de, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ polikristal numunesinin x konsantrasyon miktarına bağlı olarak manyetik entropi değişimi (ΔS_M) ve Curie sıcaklığı (T_c) değerleri verilmiştir [13]. x

konsantrasyon miktarının artması, Şekil 3.12 den de görüleceği üzere, yapısal geçiş ortorombikten rombohedrala doğru kaydırmaktadır.



Şekil 3.12. $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ polikristal numunesinin x konsantrasyon miktarına bağlı olarak manyetik entropi değişimi (ΔS_M) (o) ve Curie sıcaklığı (T_c) değerleri (●) [13].

x konsantrasyonunun artması T_c sıcaklığı üzerine olumlu bir etki yaparak onu arttırmaktadır. Özellikle yapının ortorombikten rombohedrala geçişi sırasında Curie sıcaklığında keskin bir artış olduğu görülmektedir. Buna karşın konsantrasyon miktarındaki artış ΔS_M değeri üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olarak azalmasıyla sonuçlanmıştır. $x=0.15$ oranı için ΔS_M değeri bir miktar artmaktaysa da daha fazla Sr katkılanmasıyla azalmaya devam ettiği görülmektedir.

1999 yılında J. Mira [12], $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ polikristal perovskite yapı üzerinde farklı x konsantrasyonu için detaylı bir çalışma yürütmüştür. Bu çalışmaların sonucu olarak, tüm farklı x konsantrasyon değerleri için manyetik ve manyetokalorik etki, adiyabatik şartlar altında alınan manyetizasyon ölçümlerinden hesaplanmıştır. $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ numunesi için farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyon ölçümlerinden ferromanyetik-paramanyetik faz geçiş sıcaklığının 370 K civarında olduğu tespit edilmiştir. Ölçümler sırasında ideal bir demanyetizasyon sağlayabilmek için her bir ölçümden önce numune sıcaklığı, T_c değerinin üzerine çıkarılmıştır. Tüm x konsantrasyonları için elde edilen M-H eğrileri ve Eşitlik 2.14 kullanılarak entropinin sıcaklığa bağlılığı belirlenmiştir. Burada ilk dikkat çekici olan nokta $x=0$ da yüksek olan

pik değerinin $x=0.05$ ve $x=0.15$ değerleri için belirgin bir Őekilde dűŐmektedir. Bu durum yapılan çalıŐmalar iŐıęında bu konsantrasyon değerleri için numunelerin manyetik geçiŐinin farklılaŐmasıyla açıklanmıŐtır [12]. BaŐlangıçta manyetik olarak birinci dereceden geçiŐe sahip olan numune ikinci dereceden geçiŐe kaymaktadır. Buna bağlı olarak, baŐlangıçta ortorombik yapıda (Pbnm) kristalleŐen numune x konsantrasyonuna bağlı olarak yapıya Sr katkılanmasıyla rombohedral ($R\bar{3}c$) kristalleŐmektedir [12,13]. $x<0.15$ oranı için T_c civarında manyetizasyon ve hacimde ani bir deęiŐim sűz konusuysen daha bűyűk konsantrasyonlarda bu deęiŐim daha yavaŐ kalmaktadır. Bu durum baŐlangıçta birinci dereceden bir faz geçiŐi ve daha sonra ikinci dereceden bir faz geçiŐine iŐaret etmektedir. Bunun sonucu olarak da, manyetik geçiŐin doğasındaki bir deęiŐiklik manyetik çiftlenimin doğasını deęiŐtirmektedir. Bűylelikle, yapının manyetik alan altındaki manyetik davranıŐı deęiŐir ve hem ΔS_M hem de T_c değerinin deęiŐimi sűz konusudur. BaŐlangıçta yani $LaCaMnO$ yapısı için manyetik geçiŐ sıcaklığı yaklaŐık olarak 260 K civarında iken $LaSrMnO$ yapısında bu değer yaklaŐık olarak 370 K civarına kaymıŐtır.

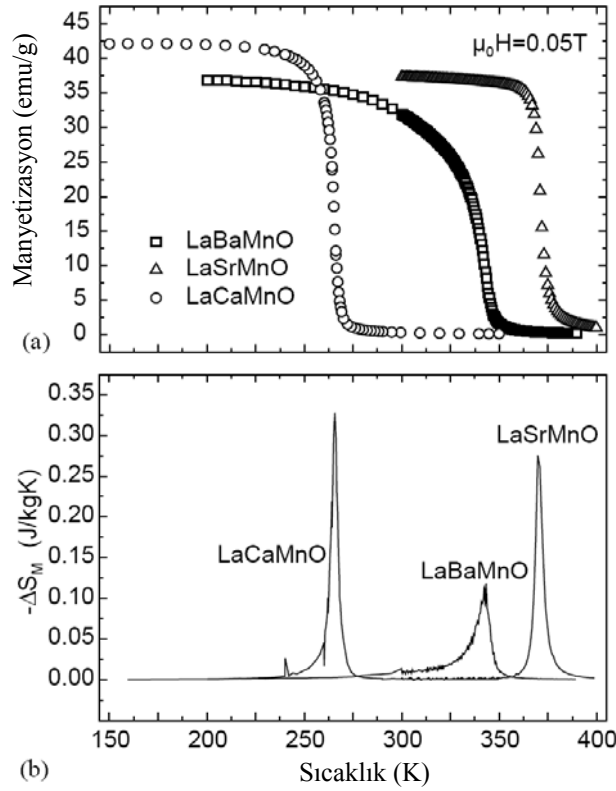
$LaCaMnO_3$ yapısına Ca ile yer deęiŐtirilerek Sr eklenmesi sonucu numunenin manyetik ve manyetokalorik űzelliklerindeki deęiŐimi daha net bir Őekilde gűrebilmek için ayrıca izelge 3.3 incelenebilir. Burada farklı çalıŐmalar sonucunda elde edilmiŐ farklı x konsantrasyon oranlarına sahip $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ yapısının manyetik entropi deęiŐimi ve T_c değerleri verilmektedir.

Çizelge 3.3. $La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$ perovskite yapısının 10kOe lik alan değişimi altında farklı x konsantrasyon oranları için ΔS_M ve T_c değerleri [31].

Numune	$T_c(K)$	$-\Delta S_M (J/kg.K)$	$\Delta H (kOe)$
$La_{2/3}(Ca_{0.95}Sr_{0.05})_{1/3}MnO_3$	275	3.3	10
$La_{2/3}(Ca_{0.85}Sr_{0.15})_{1/3}MnO_3$	287	1.9	10
$La_{2/3}(Ca_{0.75}Sr_{0.25})_{1/3}MnO_3$	300	1.85	10
$La_{2/3}(Ca_{0.5}Sr_{0.5})_{1/3}MnO_3$	337	1.7	10
$La_{2/3}(Ca_{0.25}Sr_{0.75})_{1/3}MnO_3$	360	1.65	10

Film numunelerle yapılan ilk çalıŐmaların sonunda seramik numuneler de űretilerek űzellikleri incelenmiŐtir. Periyodik izelgenin aynı sűtununda yer alan (2A grubu) ű

farklı elementin (Ca,Sr,Ba) $x=1/3$ konsantrasyon oranıyla yapıya katılanması sonucu katı-hal-reaksiyon yöntemiyle üretilen yeni numunelerin manyetizasyonlarının ve manyetik entropi değişimlerinin (ΔS_M) sıcaklığa bağlılığı karşılaştırmalı olarak Şekil 3.13a ve Şekil 3.13b’de verilmektedir [8]. Yapılan bu ölçümlerden Curie sıcaklıkları $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ için 268K, $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ için 348K ve $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ için 370K olarak belirlenmiştir. Buradan da görüleceği üzere katılan farklı atomik yarıçaplara sahip elementlerin, yapının faz geçiş karakteristiğini değiştirdiği bir kez daha açıkça görülmektedir.



Şekil 3.13. $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ ve $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ numunelerinin 0.05T lık alan değişimi altında alınan manyetizasyonun (a) ve manyetik entropi değişiminin (b) sıcaklığa bağlılığı [8].

$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ polikristal numunesine Lantanit grubu bir başka elementin La ile yer değiştirilerek katılanması ile yeni perovskite polikristal numuneler elde edilmiş ve bunlarında manyetik ve manyetokalorik özellikleri de incelenmiştir. Buradan elde

edilen sonuçları karşılaştırmalı olarak incelemek yararlı olacaktır. Bu düşüncenin ışığında $(La-R)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($R=Gd,Dy,Tb,Ce$) polikristal numunelerinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı ve x konsantrasyon oranıyla olan ilişkisi karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.4 de verilmiştir [7]. Numunelerde x konsantrasyon oranının artması ile T_c değerlerinin aşağıya çekildiği görülmektedir. Buna karşın $x=0.1$ konsantrasyonunun entropi değişimine olumlu bir katkı yaptığı ve pik değerini yükselttiği tespit edilmiştir. Tüm numunelerde Curie sıcaklıklarının x konsantrasyonu ile birlikte azalması kristalografik bozulmalarla açıklanmıştır [7]. Buna göre La^{3+} nın iyonik yarıçapı 1.032 \AA iken Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} ve Tb^{3+} ve nin iyonik yarıçapları sırasıyla 1.01 \AA , 0.93 \AA , 0.921 \AA ve 0.923 \AA dur. Katkılama ile Mn-O bağ uzunluğu ile Mn-O-Mn bağ açısı azalarak Mn iyonları arasındaki double-exchange etkileşmesi zayıflar ve buna bağlı olarak da manyetik özellikler kötüleşir [7].

Çizelge 3.4. $(La-R)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ($R=Gd,Dy,Tb,Ce$) polikristal numunelerinin konsantrasyon miktarlarına bağlı olarak Curie sıcaklıkları ve maksimum manyetik entropi değerleri [7].

R	Tb				Dy		Gd	Ce		
x	0.0	0.05	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3
$-\Delta S_M(J/kg.K)$	3.85	4.12	4.76	3.44	6.06	4.14	5.78	4.53	2.62	1.49
$T_c(K)$	246	204	166	88	176	116	182	244	190	89

1998 yılında W. Zhong ve ekibi $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ ($A=Na,K$) polikristal numunelerinin manyetokalorik özelliklerini inceleyerek sonuçları yayınlamıştır [78]. Buna göre $La_{1-x}Na_xMnO_{3+\delta}$ ve $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ numunelerin manyetik entropi değişimleri incelenerek, $LaMnO$ yapısı üzerine La ile yer değiştirerek katkılanan Na ve K yapıda manyetokalorik özelliklere olumlu katkı yaptığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar Gd ile kıyaslandığında düşük manyetik entropi değişimi vermesine karşın manyetik soğutucular için çalışma sıcaklık aralığını oda sıcaklığının üzerine çıkarması açısından önemlidir. Çizelge 3.5 de bu çalışmada elde edilen sonuçlar özetlenmektedir. Çizelge 3.5 den de açıkça görüleceği üzere Na için $x=0.165$ konsantrasyon oranına kadar T_c ve ΔS_M artarken $x=0.2$ konsantrasyon oranında bu değerlerin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.5. $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ve $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ numunelerin T_c ve maksimum ΔS_M değerleri [78].

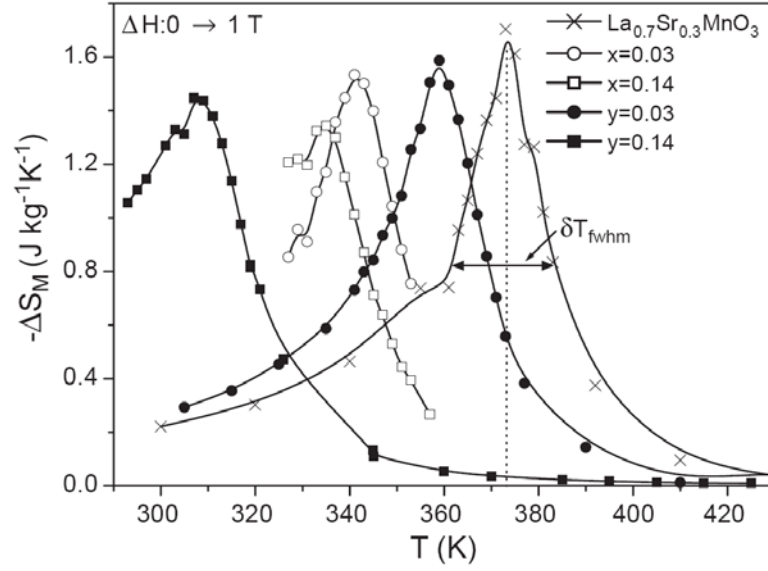
Numune	T_c	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)
$\text{La}_{0.898}\text{Na}_{0.072}\text{Mn}_{0.971}\text{O}_3$	193	1.32
$\text{La}_{0.880}\text{Na}_{0.099}\text{Mn}_{0.977}\text{O}_3$	220	1.53
$\text{La}_{0.834}\text{Na}_{0.163}\text{Mn}_{1.00}\text{O}_{2.99}$	343	2.11
$\text{La}_{0.799}\text{Na}_{0.199}\text{Mn}_{1.00}\text{O}_{2.97}$	334	1.96
$\text{La}_{0.893}\text{K}_{0.070}\text{Mn}_{0.965}\text{O}_3$	230	0.78
$\text{La}_{0.877}\text{K}_{0.096}\text{Mn}_{0.974}\text{O}_3$	283	1.10
$\text{La}_{0.813}\text{K}_{0.160}\text{Mn}_{0.987}\text{O}_3$	338	1.53
$\text{La}_{0.796}\text{K}_{0.196}\text{Mn}_{0.993}\text{O}_3$	344	1.55

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal numunelerine La ile yer değiştirmek üzere Er ve Eu elementlerinin katkılanması ile manyetokalorik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Şekil 3.14 de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ yapısına $x=0.03$ ve $x=0.14$ konsantrasyon oranlarında Er ve Eu katkılı olduğunda manyetik entropi değişimi görülmektedir [79]. Buna göre $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ polikristal numunesinin oda sıcaklığının oldukça üzerinde olan manyetik geçiş sıcaklığı her iki elementinde katkılanması ile oda sıcaklığına doğru kaydığı ancak maksimum manyetik entropi değerinde önemli değişikliğin olmadığı görülmektedir. Bilindiği üzere manyetokalorik etki, manyetik soğutma sistemlerinin fiziksel temelini oluşturmaktadır. Bu nedenle maksimum manyetik entropi değişimi ve çalışma sıcaklık aralığı gibi teknolojik açıdan önemi olan parametrelerden biri de göreceli soğutma gücü (RCP=Relative Cooling Power) diye adlandırılan parametredir. Buna göre soğutma gücü;

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

$$\text{RCP}(T) = \Delta T_{\text{ad}} \times \delta T_{\text{FWHM}} \quad 3.8$$

eşitliği ile belirlenmektedir. Burada sözü edilen δT_{FWHM} terimi, manyetik entropi değişim eğrisinin yarı yükseklikteki genişliğini ifade etmektedir ve bu genişlik Şekil 3.14 da gösterilmektedir.



Şekil 3.14. $\text{La}_{0.7-x}\text{Er}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x,y=0.03, 0.14$) polikristal numunelerinin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ile karşılaştırmalı olarak 1 Teslalık alan değişimi altında manyetik entropi değişimi [79].

Gd ile kıyaslanabilecek manyetokalorik özellikler taşıyan bir başka numune LaMnO yapısına Ag katkılanmasıyla elde edilmiştir. Buna göre $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.05,0.20,0.25$ ve 0.30) polikristal numuneleri ticari katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir [80]. Manyetizasyon-sıcaklık eğrilerinin türevi alınarak elde edilen sonuçlara göre $x=0.05, 0.20, 0.25$ ve 0.30 konsantrasyon oranına sahip numuneler için Curie sıcaklıkları $214, 278, 306$ ve 306 K olarak belirlenmiştir[80]. Üretilen bu numuneyi iyon değerliklerine ve konsantrasyon miktarlarına göre yük dengesini koruyacak şekilde ifade edersek, $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Ag}^{1+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-2x}\text{Mn}^{4+}_{2x}\text{O}^{2-}_3$ şeklinde yazılmalıdır. Konsantrasyon miktarına bağlı olarak Curie sıcaklığının ve manyetizasyonun artması Mn^{4+} - Mn^{3+} iyon çiftinin sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Yani, yapıdaki x konsantrasyonun artması ile yapıda Mn^{4+} - Mn^{3+} iyon çiftinin sayısı artmakta ve bunun sonucu olarak da double-exchange etkileşmesi tüm yapı boyunca daha baskın hale gelmektedir [80].

LaMnO yapısına Ag katkılanmasıyla Curie sıcaklığının oda sıcaklığı civarına çıkarıldığı ve aynı zamanda manyetokalorik özellikleri olumlu etkilediği görülmüştür. Özellikle $x=0.2$ konsantrasyon oranı için $T_c=278$ K de bulunan maksimum manyetik

entropi değeri 3.4 J/kg.K dir. Gd için bu değer $T_c=293$ K de maksimum manyetik entropi değeri 3.1 J/kg.K olarak belirlenmiştir [80].

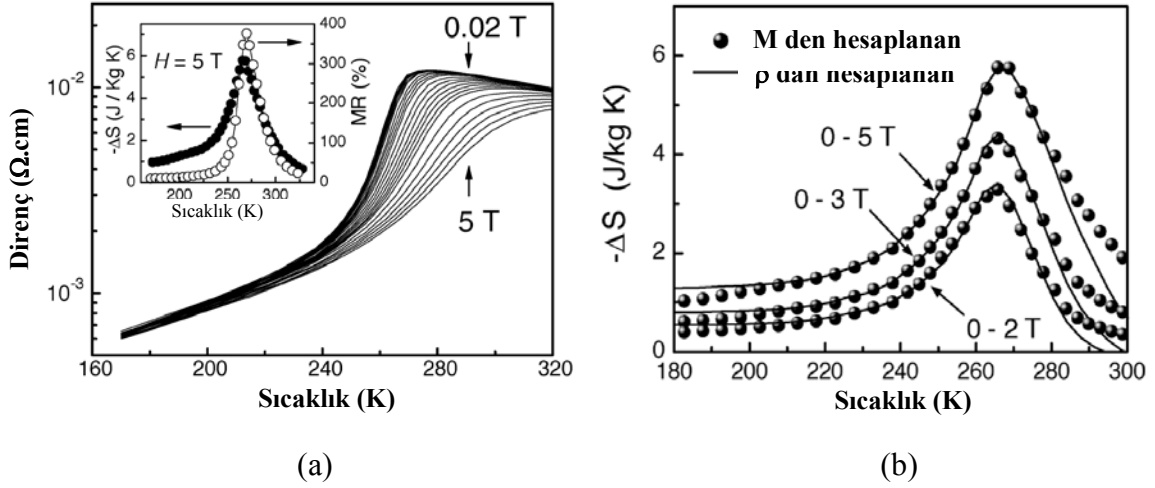
Ticari katı-hal-reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen ve manyetokalorik davranışları incelenen bir başka malzeme $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ numunesidir. Bu numune ile yürütülen çalışmalarda daha önceki çalışmalara paralel olarak x konsantrasyon miktarının malzemenin manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir [81,82]. Buna göre, $x=0.1$, 0.2 ve 0.3 konsantrasyon oranları için elde edilen T_c değerleri sırasıyla 210, 294 ve 349 K olarak bulunmuştur. Pb katkılanması ile Curie sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, oda sıcaklığı civarında çalışabilecek manyetik soğutucu sistemleri için elverişli bir malzeme olarak görülebilmektedir. $x=0.1$ konsantrasyonu için T_c civarında manyetizasyon değişimi yavaşken diğer konsantrasyon değerlerinde ($x=0.2$ ve $x=0.3$) keskin bir geçiş söz konusudur. $x=0.1$ oranına sahip numune için $T_c=160$ K de maksimum manyetik entropi değişimi $\Delta S_M=0.53$ J/kg.K, $x=0.2$ oranına sahip numune için $T_c=294$ K de maksimum manyetik entropi değişimi $\Delta S_M=1.22$ J/kg.K ve $x=0.3$ oranına sahip numune için $T_c=352$ K de maksimum manyetik entropi değişimi $\Delta S_M=0.96$ J/kg.K olarak ölçülmüştür. $x=0.2$ konsantrasyon oranına sahip numunenin manyetik soğutma teknolojisi açısından diğerlerine göre daha elverişli olduğu görülmektedir.

$LaCaMnO_3$ yapısı üzerinde katkılamanın manyetokalorik özellikler açısından meydana getirdiği değişimler teknolojik uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu açıdan ilginç bir çalışmada $LaCaMnO_3$ yapısına La ile yer değiştirecek bir başka atom katkılama yerine La'nın konsantrasyon miktarını azaltmakla sağlanmıştır. Yani yapıda La eksiltirilmiştir. Bu amaçla $(La_{1-x})_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ($x=0.05$, 0.20) tek-kristal yapısı oluşturularak manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir [83]. $x=0.05$ eksik konsantrasyon oranına sahip lantanlı numune için $T_c=170$ K olarak belirlenmiştir. Ayrıca, maksimum manyetik entropi değişimi $|\Delta S_M^{mak}|=3.11$ J/kg.K olarak ölçülmüştür. $x=0.2$ eksik La konsantrasyon oranına sahip numune için ise $T_c=190$ K olarak ölçülürken, manyetik entropi değişiminin ulaştığı maksimum değer $|\Delta S_M^{mak}|=5.46$ J/kg.K olarak bulunmuştur. Dolayısıyla bu sonuçlara göre, $x=0.2$ eksik La konsantrasyon oranı için manyetik entropi değişiminin maksimum değeri ve Curie sıcaklığı artmıştır. Perovskite manganit yapılarda katkılama ile manyetik ve manyetokalorik özelliklerin değişimi daha önce değinildiği üzere double-exchange etkileşmesi ile açıklanmaktadır [54,80,84,85].

Manyetik entropi değişimleri Bölüm 2 de verildiği üzere manyetizasyon-sıcaklık ve manyetizasyon-manyetik alan eğrilerinden hesaplanabilmektedir. Bunların dışında dolaylı ölçüm metodu olarak direnç-sıcaklık eğrileri de kullanılabilir. Bu konuyla ilgili yapılan çalışmalarda özellikle geçiş sıcaklığı civarında deneysel verilerle uyuşan sonuçlar elde edilmiştir. Manyetik entropi değişimi ile manyeto-direnç(MR) arasında nasıl bir ilişki olduğunu görebilmek için MR-T eğrilerine bakmak gerekir. Bu çalışmada dört kontak yöntemiyle ölçülen direnç-sıcaklık eğrileri Şekil 3.15a da verilmiştir. ΔS_M eğrileriyle kıyaslanacak bazı ilginç benzerlikler ve farklılıklar bu eğrilerde de söz konusudur. T_c sıcaklığı civarında MR eğrilerinde de belirgin bir değişim söz konusudur. Düşük sıcaklıklarda numune metal karakterdeyken yüksek sıcaklıklarda yalıtkan faza geçmektedir. Metal-yarıiletken geçiş sıcaklığı T_c sıcaklığı civarındadır. Şekilde görülen MR eğrisi $MR=[\rho(0)/\rho(H)]-1$ eşitliğiyle belirlenmiş ve yaklaşık T_c civarında %400 değişim gözlenmiştir [76]. Şekil 3.15a da ki iç eğriden de görüleceği üzere, ΔS_M ile MR eğrisi arasındaki benzerlik fazladır. Dolayısıyla, bu iki ifade arasında bir eşitlik kurulabilir. Eşitlik 3.9 te T_c sıcaklığı civarıyla oldukça iyi uyuşan bir eşitlik verilmiştir [85].

$$\Delta S = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad 3.9$$

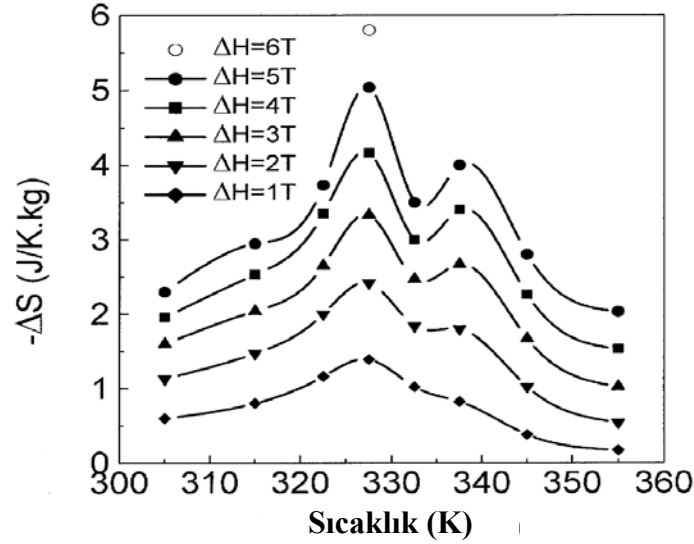
Burada α eşleşme parametresidir. Şekil 3.15b de hem izotermal manyetizasyon eğrileri hem de eşitlik 3.4 kullanılarak direnç eğrilerinden hesaplanan manyetik entropi değişimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir [85].



Şekil 3.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ film numunesinin direnç sıcaklık eğrileri (a), R-T eğrileri kullanılarak hesaplanan ve M-H eğrileri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişimleri (b) [85].

En genel haliyle ADX_3 ile formüle edilen Perovskite manganitlerin manyetokalorik özellikleri üzerine yürütülen çalışmalar A-site katkılama, D-site katkılama veya A- ve D-site katkılama şeklinde olabilmektedir. A-site katkılamının genel formunu $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{DO}_3$ şeklinde yazarsak D=Mn-site katkılamının genel formunu $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{Mn}_{1-y}\text{D}'_y\text{O}_3$ şeklinde tanımlayabiliriz. Buraya kadar özetlenen çalışmalarda A-site katkılama olarak adlandırdığımız, katkılanmış malzemelerin manyetokalorik özellikleri incelenerek özetlendi. Burada ise D=Mn için Mn-site katkılama yapılmış malzemelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri ile ilgili çalışmalar özetlenerek verilmektedir.

A ve D-site katkılamaya bir örnek olarak $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ polikristal numunesi verilebilir. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen bu numunenin manyetik ve manyetokalorik davranışı incelenmiştir [19]. Curie sıcaklığı civarında ve onun altındaki sıcaklıklarda M-H eğrileri alınırken malzemeyi demanyetize edebilmek için öncelikle Curie sıcaklığının üzerine çıkarılıp daha sonra istenen sıcaklığa getirilmiştir. Elde edilen manyetizasyon eğrileri, Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik faza işaret ederken, altındaki sıcaklıklarda soft manyetik yapıya işaret etmektedir. Manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı Şekil 3.16 da verilmektedir. Buna göre $T_c=328$ K de 5 Teslalık manyetik alan değişimi altında maksimum manyetik entropi değişimi değeri $-\Delta S_M=5$ J/kg.K olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.16. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ polikristal numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı [19].

Şekil 3.16 da 337 K de yüksek manyetik alanlarda ikinci bir pik gözlenmektedir. Bu pikin varlığı manyetik entropi pikini geniş tuttuğundan dolayı Ericsson çevrimli manyetik soğutucu sistemleri için yararlı bir malzeme olma özelliği sergilemektedir. Cr katkılanması ile kompleks manyetik etkileşmelerin meydana gelmesinden dolayı gözlenen bu ikincil pik, T_c sıcaklığının üzerinde mikroskobik manyetik yapının basit paramanyetik durumda olmadığına işaret etmektedir [19].

Bir başka Mn-site katkılanmış numunelerle yapılan çalışmada $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10$) numunesi ticari katı-hal-reaksiyon yöntemiyle üretilmiştir [86,87]. $x=0.1$ Cu konsantrasyonuna sahip numunenin M-T eğrilerinin türevi (dM/dT) ile tanımlanan T_c Curie sıcaklığı, $H=100$ Oe lik manyetik alan altında, yaklaşık 347 K ve $H=5$ kOe lik manyetik alan altında ise 349 K olarak ölçülmüştür.

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin manyetik entropi değişimi 10, 15 ve 19 Oe lik manyetik alan değişimi altında ölçülmüştür. Buna göre, 10 Oe lik manyetik alan değişiminde $T_c=347$ K de maksimum manyetik entropi değişimi 3.24 J/kg.K olarak belirlenmiştir [86]. Bu çalışma ile Cu katkılanmış numunelerin manyetokalorik davranışının Gd ile kıyaslandığında daha iyi olduğu belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada ise $\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M=\text{Mn,Cu,Co}$) polikristal numuneleri kullanılmış ve $H=13.5$ kOe lik manyetik alan değişimi altındaki manyetik entropi değişimi incelenmiştir [88].

Mn-site katkılama ile ilgili ilginç bir başka çalışma ise mangani x konsantrasyon miktarı kadar yapıdan azaltmakla sağlanmıştır. Bu amaçla $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}O_3$ ($x=0, 0.02, 0.04$ ve 0.06) numunesi sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir [89]. M-T eğrileri kullanılarak $H=1kOe$ lik manyetik alan altında belirlenen Curie sıcaklıkları $x=0, 0.02, 0.04$ ve 0.06 konsantrasyon oranlarına sahip numuneler için sırasıyla 266, 264, 257 ve 240 K olarak belirlenmiştir. Buna göre mangan boşluk konsantrasyonunun artması ile Curie sıcaklığının azaldığı belirlenmiştir. T_c sıcaklığının azalması numunede yapısal bozulmalarının varlığıyla açıklanmıştır [89]. Bu durum tolerans faktörü ile geçiş sıcaklığı arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. $x=0.02$ konsantrasyon oranında en büyük entropi değişimi elde edilmiştir. Bu değer üzerindeki konsantrasyon değerlerinde manyetik entropide keskin düşüş tespit edilmiştir. $x=0.02$ oranı için $T_c=264$ K de $\Delta S_M=3.1$ J/kg.K olarak belirlenmiştir [89].

Hem La-bölgesi hem de Mn-bölgesi katkılamalarıyla ilgili yürütülen ve manyetokalorik davranışı incelenen bir başka numune $La_{0.65}Nd_{0.05}Ca_{0.3}Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ ($B=Mn, Cr, Fe$) polikristal numunesidir [90]. Numuneler sol-jel tekniği kullanılarak üretilmiştir. Mn bölgesine, Mn ile yer değiştirecek şekilde, belirli stokiometrik oranlarda Cr ve Fe katkılanmasıyla Curie sıcaklığının düştüğü belirlenmiştir. Manyetik özelliklerin kötüleşmesi entropi değişimlerine de yansiyarak, Cr ve Fe katkılamayla ΔS_M nin azaldığı tespit edilmiştir. Buna göre 10 kOe lik manyetik alan değişimi altında $La_{0.65}Nd_{0.05}Ca_{0.3}MnO_3$ numunesi için $\Delta S_M=1.68$ J/kg.K, $La_{0.65}Nd_{0.05}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Cr_{0.1}O_3$ numunesi için $\Delta S_M=0.96$ J/kg.K ve $La_{0.65}Nd_{0.05}Ca_{0.3}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ numunesi için $\Delta S_M=0.42$ J/kg.K olarak bulunmuştur. Mn^{3+} yerine kısmen Cr^{3+} ve Fe^{3+} nın yerleşmesi, Mn^{3+}/Mn^{4+} oranını ve böylece Mn^{3+} ile Mn^{4+} arasındaki hopping(atlama) elektronlarının sayısını azaltarak double-exchange etkileşmesini zayıflamasına neden olur. Cr^{3+} katkılanmasıyla yapıda $Mn^{3+}-O-Cr^{3+}$ arasında double-exchange etkileşmesinden daha zayıf ferromanyetik süper-exchange etkileşmesi ve $Cr^{3+}-O-Cr^{3+}$ arasında da antiferromanyetik etkileşme yapıdaki ferromanyetizmanın kötüleşmesinin kaynağını oluşturmaktadır [90]. Perovskite manganitlerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerini, ayrıca ticari soğutucularla rekabet edebilmesinde belirleyici olan bazı parametrelerin (RCP ve ΔH gibi) değişimi Çizelge 3.6 de özetlenmiştir.

Çizelge 3.6. Bazı perovskite manganitlerin manyetik ve manyetokalorik parametrelerinin konsantrasyon miktarlarına göre değişimi[65 nolu referanstan derlenerek alınmıştır].

Malzeme	T _c (K)	ΔH (T)	-ΔS _M ^{max} (J/kg.K)	RCP(S) (J/kg)
(La-Na)MnO₃				
La _{0.925} Na _{0.075} MnO ₃	195	1	1.32	93
La _{0.9} Na _{0.1} MnO ₃	218	1	1.53	91
La _{0.898} Na _{0.072} Mn _{0.971} O ₃	193	1	1.30	89
La _{0.835} Na _{0.165} MnO ₃	324	1	2.11	63
La _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃	334	1	1.96	86
La _{0.799} Na _{0.199} MnO _{2.97}	334	1	2.00	90
(La-K)MnO₃				
La _{0.893} K _{0.078} Mn _{0.965} O ₃	230	1.5	1.25	195
La _{0.877} K _{0.096} Mn _{0.974} O ₃	283	1.5	1.50	180
La _{0.813} K _{0.160} Mn _{0.987} O ₃	338	1.5	2.10	128
La _{0.796} K _{0.196} Mn _{0.993} O ₃	334	1.5	2.20	119
(La-Ag)MnO₃				
La _{0.95} Ag _{0.05} MnO ₃	214	1	1.10	44
La _{0.8} Ag _{0.2} MnO ₃	278	1	3.40	41
La _{0.78} Ag _{0.22} MnO ₃	306	1	2.90	38
La _{0.75} Ag _{0.25} MnO ₃	306	1	1.52	45
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	306	1	1.35	33
(La-Ca)MnO₃				
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	230	1.5	5.50	72
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	176	1.5	3.67	110
La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃	224	1.5	4.70	99
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	256	1	1.38	41
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	227	1	1.95	49
La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃	260	1.5	4.30	47
La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	267	3	6.40	134
La _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃	263	3	5.00	135

Malzeme	T_c (K)	ΔH (T)	-ΔS_M^{max} (J/kg.K)	RCP(S) (J/kg)
La _{0.55} Ca _{0.45} MnO ₃	238	1.5	1.90	68
(La-Sr)MnO₃				
La _{0.87} Sr _{0.13} MnO ₃	197	5	5.80	232
La _{0.845} Sr _{0.155} MnO ₃	234	7	6.60	396
La _{0.84} Sr _{0.16} MnO ₃	244	5	5.85	240
La _{0.88} Sr _{0.12} MnO ₃	152	7	6.00	372
La _{0.865} Sr _{0.135} MnO ₃	200	7	4.40	330
La _{0.815} Sr _{0.185} MnO ₃	280	7	7.10	533
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	305	1	7.90	395
La _{0.75} Sr _{0.25} MnO ₃	340	1.5	1.50	65
La _{0.65} Sr _{0.35} MnO ₃	305	1	2.12	106
La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃	348	5	1.69	211
La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃	370	1	1.5	41
(La-Ba)MnO₃				
La _{0.7} Ba _{0.3} MnO ₃	336	1	1.60	36
La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃	292	5	1.48	161
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO ₃	337	1	2.70	68
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO _{2.98}	312	1	2.60	65
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO _{2.95}	300	1	2.55	69
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO _{2.92}	275	1	1.80	90
La _{2/3} Ba _{1/3} MnO _{2.9}	268	1	1.70	94
(La-Cd)MnO₃				
La _{0.8} Cd _{0.2} MnO ₃	155	1.35	1.01	32
La _{0.7} Cd _{0.3} MnO ₃	150	1.35	2.88	86
(La-Pb)MnO₃				
La _{0.9} Pb _{0.1} MnO ₃	235	1.35	0.65	---
La _{0.8} Pb _{0.2} MnO ₃	310	1.35	1.30	---
La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	358	1.35	1.53	53
La _{0.6} Pb _{0.4} MnO ₃	360	1.35	0.87	---
La _{0.5} Pb _{0.5} MnO ₃	355	1.35	0.81	31

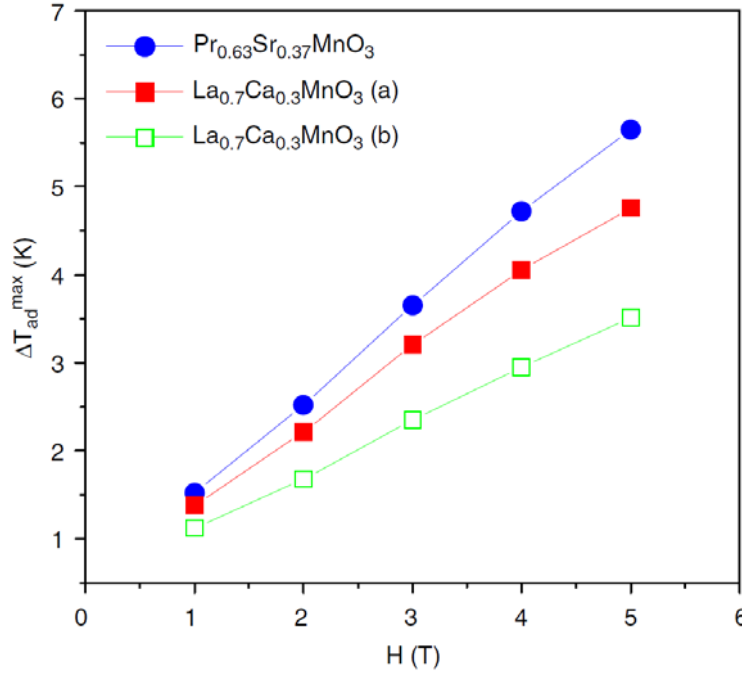
Malzeme	T _c (K)	ΔH (T)	-ΔS _M ^{max} (J/kg.K)	RCP(S) (J/kg)
(La-Ca-Sr)MnO₃				
La _{0.75} Ca _{0.125} Sr _{0.125} MnO ₃	282	1.5	1.50	108
La _{0.75} Ca _{0.1} Sr _{0.15} MnO ₃	325	1.5	2.85	72
La _{0.75} Ca _{0.075} Sr _{0.175} MnO ₃	330	1.5	2.80	70
La _{2/3} (Ca _{0.95} Sr _{0.05}) _{1/3} MnO ₃	275	1	3.26	71
La _{2/3} (Ca _{0.85} Sr _{0.15}) _{1/3} MnO ₃	287	1	2.15	52
La _{2/3} (Ca _{0.75} Sr _{0.25}) _{1/3} MnO ₃	300	1	1.80	54
La _{2/3} (Ca _{0.5} Sr _{0.5}) _{1/3} MnO ₃	337	1	1.70	38
La _{2/3} (Ca _{0.25} Sr _{0.75}) _{1/3} MnO ₃	366	1	1.65	37
La _{0.7} Ca _{0.25} Sr _{0.05} MnO ₃	275	5	10.5	462
La _{0.7} Ca _{0.2} Sr _{0.1} MnO ₃	308	5	7.45	374
La _{0.7} Ca _{0.1} Sr _{0.2} MnO ₃	340	5	6.97	369
La _{0.7} Ca _{0.05} Sr _{0.25} MnO ₃	341	5	6.86	364
La _{0.6} Ca _{0.2} Sr _{0.2} MnO ₃	337	1	1.96	117
(La-Ca-Ba)MnO₃				
La _{0.7} Ca _{0.18} Ba _{0.12} MnO ₃	298	1	1.85	45
La _{0.7} Ca _{0.06} Ba _{0.24} MnO ₃	320	1	1.72	44
(La-Ca-Pb)MnO₃				
La _{0.6} Ca _{0.3} Pb _{0.1} MnO ₃	289	1.35	2.55	56
La _{0.7} Ca _{0.2} Pb _{0.1} MnO ₃	295	1.35	2.53	45
La _{0.7} Ca _{0.1} Pb _{0.2} MnO ₃	337	1.35	3.72	71
(La-Y-Ca)MnO₃				
La _{0.6} Y _{0.07} Ca _{0.33} MnO ₃	230	3	1.46	140
(La-Nd-Ca)MnO₃				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.3} MnO ₃	247	1	1.68	47
La _{0.6} Nd _{0.1} Ca _{0.3} MnO ₃	233	1	1.95	37
La _{0.55} Nd _{0.15} Ca _{0.3} MnO ₃	224	1	2.15	56
La _{0.5} Nd _{0.2} Ca _{0.3} MnO ₃	213	1	2.31	60
(La-Nd-Ba)MnO₃				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ba _{0.3} MnO ₃	325	1	1.57	24

Malzeme	T_c (K)	ΔH (T)	-ΔS_M^{max} (J/kg.K)	RCP(S) (J/kg)
La _{0.63} Nd _{0.07} Ba _{0.3} MnO ₃	307	1	1.59	26
La _{0.6} Nd _{0.1} Ba _{0.3} MnO ₃	285	1	1.85	27
La _{0.55} Nd _{0.15} Ba _{0.3} MnO ₃	269	1	2.22	31
(La-R-Ca)MnO₃ (R=Tb,Dy,Gd,Ce)				
(La _{0.9} Tb _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	166	1.5	4.76	95
(La _{0.9} Dy _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	176	1.5	6.06	108
(La _{0.9} Gd _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	182	1.5	5.78	124
(La _{0.9} Ce _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	244	1.5	4.53	72
(La-Sr-Ba)MnO₃				
La _{0.6} Sr _{0.2} Ba _{0.2} MnO ₃	354	1	2.26	67
(La-Ca)(Ti-Mn)O₃				
La _{0.65} Ca _{0.35} Ti _{0.4} Mn _{0.6} O ₃	42	3	0.6	55
La _{0.65} Ca _{0.35} Ti _{0.2} Mn _{0.8} O ₃	87	3	0.9	123
La _{0.65} Ca _{0.35} Ti _{0.1} Mn _{0.9} O ₃	103	3	1.3	182
(La-Li)(Ti-Mn)O₃				
La _{0.83} Li _{0.17} Ti _{0.4} Mn _{0.6} O ₃	35	3	0.9	65
La _{0.85} Li _{0.15} Ti _{0.3} Mn _{0.7} O ₃	60	3	1.1	89
(La-Sr)(Mn-Ni)O₃				
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.99} Ni _{0.01} O ₃	---	1.35	2.67	---
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.98} Ni _{0.02} O ₃	325	1.35	3.54	71
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.97} Ni _{0.03} O ₃	---	1.35	3.15	---
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.95} Ni _{0.05} O ₃	---	1.35	2.33	---
(La-Sr)(Mn-Cu)O₃				
La _{0.845} Sr _{0.155} Mn _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	265	1.35	2.76	61
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.95} Cu _{0.05} O ₃	350	1.35	1.96	39
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	350	1.35	2.07	43
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.95} Cu _{0.05} O ₃	346	1.5	5.20	312
La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	348	1.5	5.51	330
(La-Sr)(Mn-M)O₃ (M=Cr,Co)				
La _{0.67} Sr _{0.33} Mn _{0.9} Cr _{0.1} O ₃	328	5	5.00	200

Malzeme	T_c (K)	ΔH (T)	-ΔS_M^{max} (J/kg.K)	RCP(S) (J/kg)
La _{0.845} Sr _{0.155} Mn _{0.98} Co _{0.02} O ₃	230	1.35	2.25	52
(La-Nd-Ca)(Mn-M)O₃ (M=Mn,Cr,Fe)				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.3} MnO ₃	250	1	1.68	40
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.3} Mn _{0.9} Cr _{0.1} O ₃	225	1	0.96	98
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.3} Mn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃	150	1	0.42	37
(Nd-Sr)(Mn-M)O₃ (M=Mn,Cu)				
Nd _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	*155	1	2.8	17
Nd _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.98} Cu _{0.02} O ₃	*170	1.35	0.9	---
Nd _{0.5} Sr _{0.5} Mn _{0.9} Cu _{0.1} O ₃	260	1.35	1.25	---
(Pr-Sr)MnO₃				
Pr _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	*160	1	7.10	---
Pr _{0.63} Sr _{0.37} MnO ₃	300	5	8.52	511
(Pr-Pb)MnO₃				
Pr _{0.9} Pb _{0.1} MnO ₃	150	1.35	3.91	38
Pr _{0.8} Pb _{0.2} MnO ₃	175	1.35	2.64	55
Pr _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	225	1.35	2.81	57
Pr _{0.6} Pb _{0.4} MnO ₃	254	1.35	3.68	33
Pr _{0.5} Pb _{0.5} MnO ₃	253	1.35	3.34	31
(Nd-Pr-Sr)MnO₃				
Nd _{0.25} Pr _{0.25} Sr _{0.5} MnO ₃	170	1.35	1.65	24
Gd Bazlı				
Gd	294	5	16.8	420
Gd ₅ Si ₂ Ge ₅	276	5	18.4	535

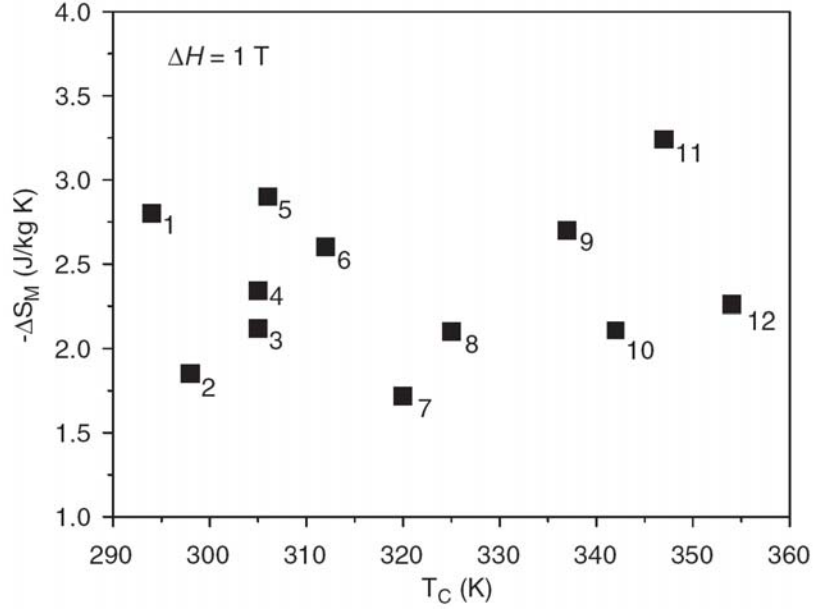
Teknolojik uygulamalar için kullanılabilir bir malzeme, yüksek manyetik entropi değişimi (ΔS_M), yüksek rölatif soğutma gücü (RCP), oda sıcaklığı civarında geniş sıcaklık aralığında çalışma olanağı, düşük manyetik alan değişimiyle yüksek adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}), üretim maliyetinin kolay ve ucuz olması gibi parametrelere

bağlı olmalıdır. Bu amaçla LaCaMnO_3 numunesi ile PrSrMnO_3 numuneleri yapısal özellikleri ve adiyabatik sıcaklık değişimi açısından karşılaştırmalı olarak Şekil 3.17 de incelenmiştir. Bu çalışmada tek-kristal manganit yapının polikristal manganit yapıya göre daha büyük adiyabatik sıcaklık değişimi verdiği görülmüştür [65].



Şekil 3.17. LaCaMnO_3 tek-kristal (a) ve polikristal numuneleri (b) ile PrSrMnO_3 numunesinin adiyabatik sıcaklık değişiminin (ΔS_M) uygulanan manyetik alana bağlılığı [65].

Son olarak üstün manyetokalorik özellik gösteren bazı perovskite manganitlerin Gd ile karşılaştırmalı olarak maksimum manyetik entropi değişimlerinin 1 Tesla lık alan değişimi altında Curie sıcaklıklarına bağlılığı Şekil 3.18 de verilmektedir. Gd gerek üstün manyetokalorik özellikleri ve gerekse manyetik soğutma sistemleri için cazip bir soğutucu malzeme olarak bilinmektedir. Şekil 3.18 den de görüleceği üzere pek çok perovskite manganit Gd dan daha yüksek, oda sıcaklığına yakın bölgelerde, maksimum manyetik entropi değeri vermektedir. Katkılama konsantrasyonu (x) ile oynanarak bu malzemelerin çalışma sıcaklık aralıkları kolaylıkla istenilen sıcaklık bölgesine kaydırılabilmektedir. Ayrıca perovskite manganitler kolay ve görece ucuz üretim teknikleriyle teknolojik açıdan daha cazip malzemeler olarak dikkat çekmektedir.



Şekil 3.18. Bazı perovskite manganit yapıların maksimum manyetik entropi değişim değerleriyle Curie sıcaklıklarının Gd ile karşılaştırılması. (1) Gd, (2) $La_{0.7}Ca_{0.18}Ba_{0.12}MnO_3$, (3) $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$, (4) $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$, (5) $La_{0.78}Ag_{0.22}MnO_3$, (6) $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{2.98}$, (7) $La_{0.7}Ca_{0.06}Ba_{0.24}MnO_3$, (8) $La_{0.75}Ca_{0.1}Sr_{0.15}MnO_3$, (9) $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$, (10) $La_{0.835}Na_{0.165}MnO_{2.98}$, (11) $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$, (12) $La_{0.6}Sr_{0.2}Ba_{0.2}MnO_3$ [65].

3.5. Diğer Bazı Tür Metalik Alaşımlarda Manyetokalorik Etki

3.5.1. Gd ve Gd-Bazlı Metalik Alaşımlar

Oda sıcaklığında çalışabilen ilk manyetik soğutucu sisteminde kullanılan malzeme saf gadolinyumdur. Gd, 294 K de ikinci düzen paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi göstermekte ve 290-360 K lik sıcaklık aralığında düşük manyetik alan değişimlerinde yüksek manyetik entropi değeri vermektedir [31,32,44,65,91,92]. Gadolinyumun sergilemiş olduğu bu üstün manyetokalorik özelliklerden dolayı Gd bazlı alaşımlara olan ilgi artmıştır. Gd bazlı $Gd_5Si_2Ge_2$ alaşımıyla ilgili ilk çalışmalar Vitalij K. Pecharsky ve K. A. Gschneidner Jr. tarafından yürütülerek Giant Magnetokalorik Etki (GMCE) gösterdiği belirlenmiştir [30]. Giant magnetokalorik etki sergileyen malzemelerde gözlenen bu çok büyük manyetik entropi değişiminin sebeplerinden biri geçiş sıcaklığında birinci dereceden (first-order) yapısal ve manyetik geçişin meydana

gelmesi ile açıklanmıştır. Gd ve Gd bazlı intermetalik alaşımların manyetokalorik özellikleri ile ilgili özet bilgisi Çizelge 3.7 da verilmektedir. $Gd_5Ge_2Si_2$ alaşımı için hazırlanış şartları, içerdikleri safsızlıklara bağlı olarak farklı Curie sıcaklıkları ve farklı maksimum manyetik entropi değişimleri verdiği görülmektedir.

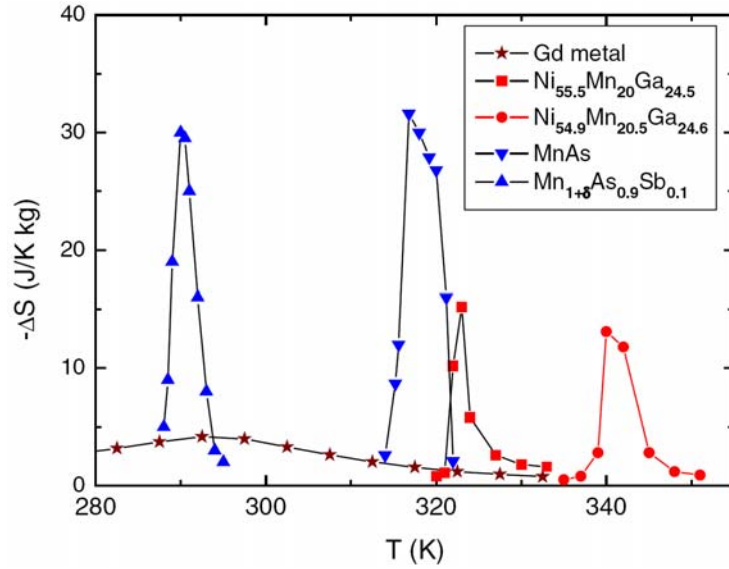
Çizelge 3.7. Gd bazlı bazı alaşımların manyetik entropi değişimleri [32 nolu referanstan derlenerek alınmıştır].

Malzeme	T_c (K)	ΔH (T)	ΔS_M (J/kg.K)
Gd	294	5.0	~ 10.2 ($\Delta T_{ad} = \sim 12$ K)
$Gd_{0.5}Dy_{0.5}$	230	5.0	~ 10.2
$Gd_{0.74}Tb_{0.26}$	280	5.0	~ 11.5
Gd_7Pd_3	323	5.0	$\Delta T_{ad} = \sim 8.5$ K
$Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$			
x=0.43	247	5.0	~ 39
x= 0.5	276	5.0	~ 18.4
x=0.505	280	5.0	~ 11.7
$Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})_2$	290	5.0	$\Delta T_{ad} = \sim 15$ K

3.5.2. Mn-Bazlı Metalik Alaşımlar

Mn bazlı alaşımlar sergiledikleri oldukça üstün ve Giant Magnetokalorik Etki (GMCE) olarak tanımlanan özelliklerden dolayı ticari manyetik soğutucularda kullanılabilir kapasitededir. Özellikle de MnAs bazlı alaşımlar, MnFePAs, MnFePAsSi ve MnAsSb alaşımlar şu ana kadar en iyi manyetokalorik özellik sergileyen alaşımlar olarak bilinmektedir [92]. Bu alaşımların üretim maliyeti çok yüksek olmamakla beraber özellikle de arseniğin oldukça zehirli olması üretim aşamasında yüksek kontrol gerektirmekte böylelikle güvenlik maliyetini yükseltmektedir. Ayrıca saf Gd ile kıyaslandığında daha dar bir çalışma sıcaklık bant genişliği vermeleri de olumsuz bir faktör olarak görülmektedir. Şekil 3.19 da, MnAs-bazlı alaşımın Gd ile karşılaştırmalı olarak NiMnGa alaşımına karşı manyetokalorik özelliğindeki üstünlüğü

görülmektedir. MnAs-bazlı alaşımı oda sıcaklığının üzerindeki manyetik geçişi yapıya Sb katkılanarak oda sıcaklığı civarına çekilebilmekte olduğu şekilden görülmektedir.



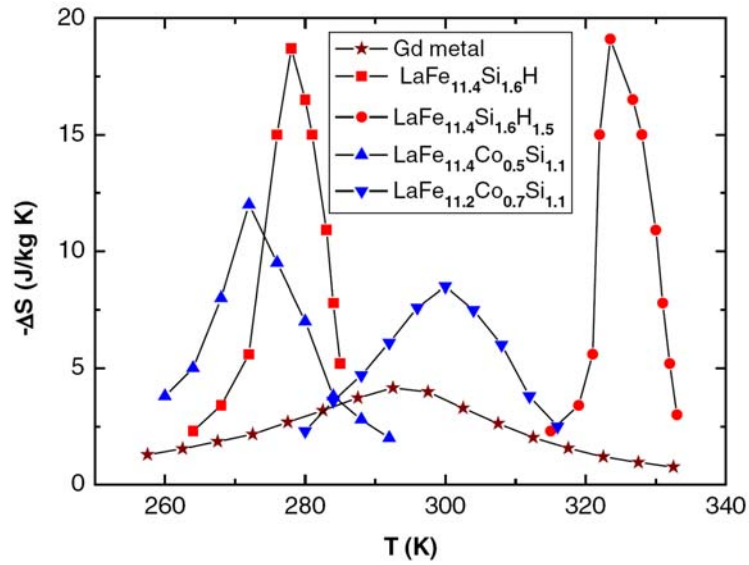
Şekil 3.19. Gd ile karşılaştırmalı olarak MnAs, MnAsSb ve NiMnGa metalik alaşımının manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı [92].

Bir diğer üstün manyetokalorik özellik taşıyan Mn bazlı alaşım $MnFeP_{1-x}As_x$ alaşımıdır. Bu alaşımların M-T eğrilerinde, Curie sıcaklığı civarında, keskin bir değişim meydana gelmekte ve Curie sıcaklığının altında ise oldukça yüksek net manyetizasyon değeri elde edilmektedir. Bunun sonucu olarak da manyetik entropi değerinde büyük bir artış gözlenmiştir. $x=0.25$ konsantrasyon oranı için $T_c=168$ K den $x=0.65$ konsantrasyonuna sahip numune için $T_c=332$ K e kadar değişen bir sıcaklık aralığı elde edilmiştir. 2 T lık alan değişimi için en yüksek $x=0.45$ konsantrasyon oranında 20 J/kg.K ve 5 T lık alan değişimi için ise en yüksek $x=0.35$ konsantrasyon oranında 33 J/kg.K olarak belirlenmiştir [91].

3.5.3. La(Fe,Si)₁₃ Bazlı Metalik Alaşımlar

La(Fe,Si)₁₃ ve katkılanmış alaşımları da oldukça dikkat çekici üstün manyetokalorik davranışlar sergilemektedir. Bu alaşımların manyetik özellikleri 1980 li yılların ortalarından beri iyi bir şekilde bilinmekte olup [93,94], La(Fe_{11.4}Si_{1.6})

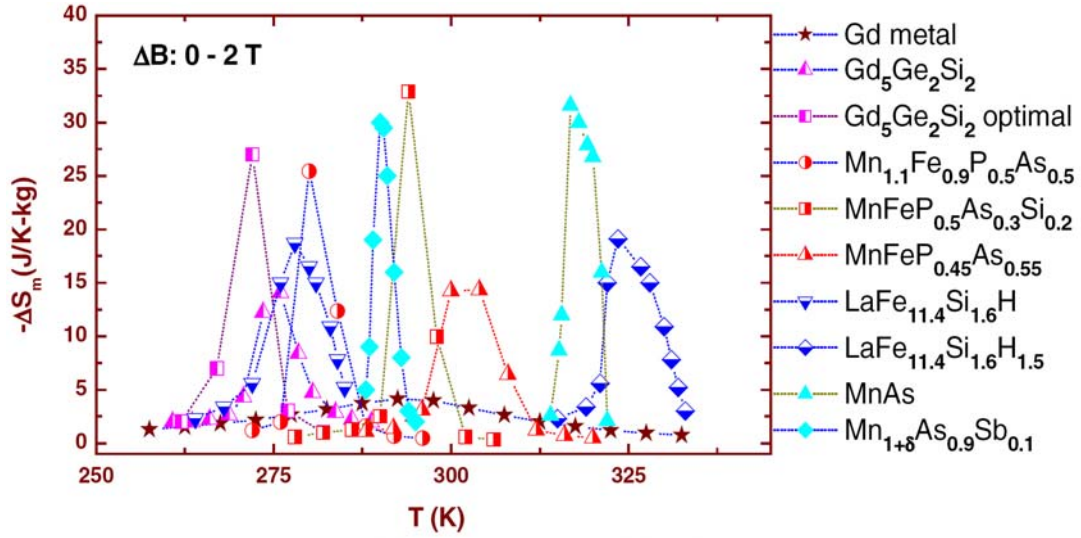
alaşımında GMCE ilk olarak 2001 yılında F.-X. Hu tarafından incelenerek sonuçları yayınlanmıştır [95]. Buna göre yaklaşık 208 K de 1,2 ve 5 T lık manyetik alan değişimi altında gözlenen maksimum manyetik entropi değişimi sırasıyla 10.5, 14.3 ve 19.4 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığının altında gözlenen bu yüksek manyetik entropi değeri teknolojik ihtiyaçlar açısından verimli değildir. B sebeple La(Fe,Si)₁₃ yapısına farklı elementler katılarak T_c değeri oda sıcaklığı civarına çekilebilmektedir. Şekil 3.20 de, Gd ile karşılaştırmalı olarak, H ve Co katkılanmış malzemelerin manyetik entropi değişimleri verilmektedir.



Şekil 3.20. Gd ile karşılaştırmalı olarak LaFeSiH ve LaFeCoSi alaşımlarının manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı [92].

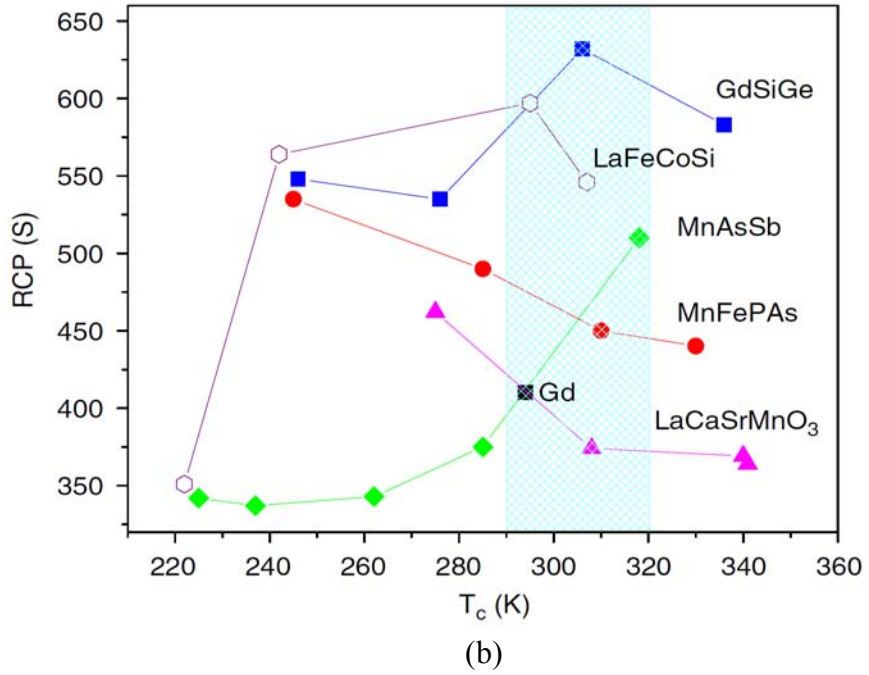
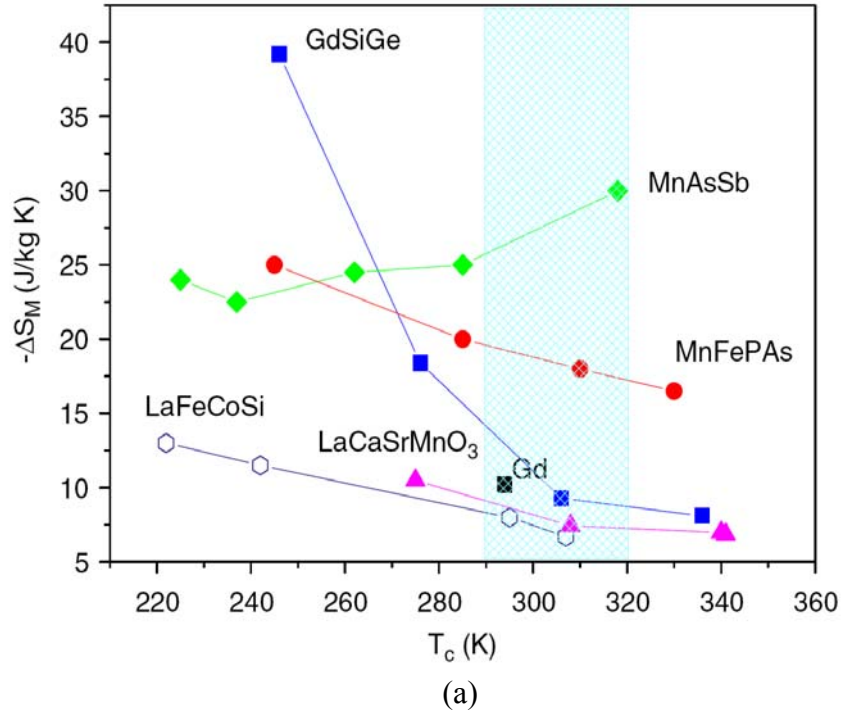
Gösterdikleri GMCE den dolayı prototip manyetik soğutma sistemlerinde manyetik soğutucu malzeme olarak yukarıda özetlenerek verilen Gd ve Gd-bazlı alaşımlar, Mn-bazlı alaşımlar ve LaFeSi-bazlı alaşımlar kullanılmaktadır. Ancak bu alaşımların kullanımında üretim maliyetlerinin yüksek olması, üretim tekniklerinin karmaşıklığı ve bazı alaşımlarda(MnAs gibi) üretim işlemi sırasında çevre-insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli kimyasalların kullanılması gibi pek çok olumsuz faktörler bulunmaktadır. Şekil 3.21 de yukarıda özetlenen malzemelerin manyetik entropi değişimlerinin sıcaklık bağımlılıkları birbirleriyle karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Buna göre diğerleri ile karşılaştırıldığında MnAs bazlı malzemenin, hem oda sıcaklığı

bölgesinde geniş bir çalışma sıcaklık aralığına hem de yüksek manyetik entropi değişimine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.21. Manyetik soğutucu malzeme olarak kullanılan bazı metalik alaşımların manyetik entropi değişimleri [92].

Lantan tabanlı perovskite manganitlerle kıyaslandığında metalik alaşımlar oldukça yüksek MCE değerlere sahip olmasına karşın, oksitlerin üretim maliyetinin düşüklüğü, üretim sürecinin kısa ve daha az karmaşık oluşu ayrıca çalışma sıcaklık aralığının katkılama konsantrasyonu ile çok rahat bir şekilde değişebilmesi gibi avantajları, perovskite manganitlerin de cazip soğutucu malzemeler olarak görülmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda perovskite ve metalik numunelerin $\Delta S_M^{\max} - T_c$ değerleri Şekil 3.22a da ve teknolojik soğutucu malzemeler için önemli bir parametre olan $RCP - T_c$ değerleri Şekil 3.22b de verilmektedir. Perovskite manganitler düşük RCP değerine sahip olmasına rağmen yukarıda sayılan avantajların yanı sıra kimyasal stabilitesinin yüksekliği, Gd ile kıyaslanabilecek seviyede maksimum manyetik entropi değerinin olması ve yüksek direnç göstermesinden dolayı düşük Eddy kayıplarının olması perovskite manganitlere olan ilgiyi arttırmaktadır.



Şekil 3.22. $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($x = 0, 0.10, 0.15, 0.25$ ve 0.30), $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.2}Si_{1.8}$ ($x = 0, 0.02, 0.07$ ve 0.08), $La_{0.7}Ca_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$ ve 0.25), $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ ($x = 0.43, 0.50, 0.515$ ve 1) ve $MnFeP_{1-x}As_x$ ($x = 0.45, 0.50, 0.55$ ve 0.65) alaşımlarının $\Delta H=5$ T lık manyetik alan değişimi altında alınan maksimum manyetik entropi değişimlerinin Curie sıcaklıklarına bağlılığı (a), aynı alaşımların rölatif soğutma kapasitelerinin Curie sıcaklıklarına bağlılığı (b) [65].

4. DENEYSEL METODLAR

4.1. Giriş

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

Amorf şeritler hariç tüm numuneler katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemi kullanılarak peletler halinde üretilmiştir. Amorf şeritler ise yurtdışından (Slovakya) temin edilmiştir. Numunelerin istenen şartlar altında ve özelliklerde üretiminin sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi, bu numunelerle yapılacak manyetik ve elektriksel ölçümler için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-Işınları kırınımı ve SEM (Scanning Electron Microscope) sistemleri kullanılmıştır. Böylelikle üretilen her numunenin öncelikle yapısal durumu belirlenmeye çalışılmış, daha sonra elektriksel ve manyetik davranışı incelenmiştir. Elektriksel ve manyetik ölçümler 2-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ve elektriksel özellikler ölçüm sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4.2. Numune Hazırlama ve Isıl İşlem

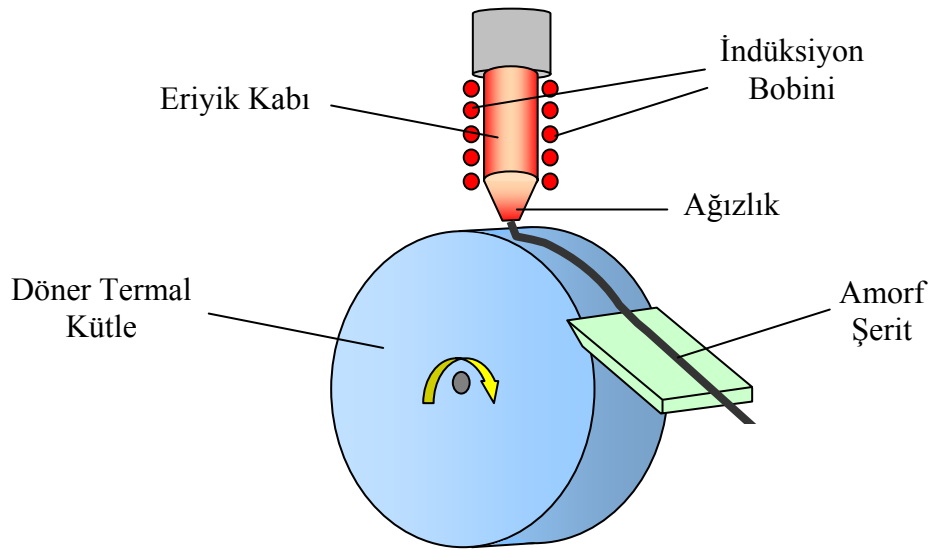
Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler hazır olarak temin edilen amorf ferromanyetik şeritler ve katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen polikristal perovskite oksit alaşımlar olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Burada ilk olarak amorf alaşımların üretimi hakkında kısa bir bilgi verildikten sonra polikristal perovskite oksit alaşımların üretimi ve üretim süreciyle ilgili detaylar verilmektedir.

4.2.1. Amorf Ferromanyetik Şeritlerin Üretimi

Amorf ferromanyetik şeritlerin üretimine yönelik en genel metot melt-spinning yöntemidir. Amorf alaşımlar uzun sıra erişimine sahip olmayan metal alaşımlardır ve bu özelliklerinden dolayı camsı alaşımlar olarak da adlandırılırlar. Metalik camlar, atomların uygun enerjiye sahip kristal örgülerine yerleşmelerine zaman kalmadan çok

hızlı bir şekilde sıvı fazda soğutulması tekniğiyle üretilen alaşımların bir sınıfıdır. Bu nedenle üretim işlemi sırasında oldukça yüksek bir soğuma hızına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alaşımlarda soğutma hızı yaklaşık olarak 10^6 °C/s dir. Bu hızlı soğuma işlemi amorf alaşımların üretiminde bazı sınırlamalar getirmektedir. Bu sınırlamalar onların yalnızca ince film, tel ve şerit şeklinde üretilmesine neden olmaktadır.

Şekil 4.1 de melt-spinning metodu şematik olarak gösterilmektedir. Melt-spinning tekniğinde, üretilmek istenen alaşımı oluşturmak üzere, belirli stokiometrik oranlarda alınan yüksek saflıktaki elementler eriyik kabında bir araya getirilir. Eriyik kabı bir indüksiyon fırınının içinde ve inert bir gaz atmosferinde belirli bir basınç altında tutulmaktadır. Eriyik haline getirilen alaşım uygun bir ağızlık kullanılarak döner termal kütle üzerine boşaltılır. Sistemde kullanılan ağızlığın şekli değiştirilerek alaşımın genişliği ayarlanabilmektedir. Böylelikle istenen uzunlukta ve genişlikte amorf alaşımlar elde edilebilmektedir.

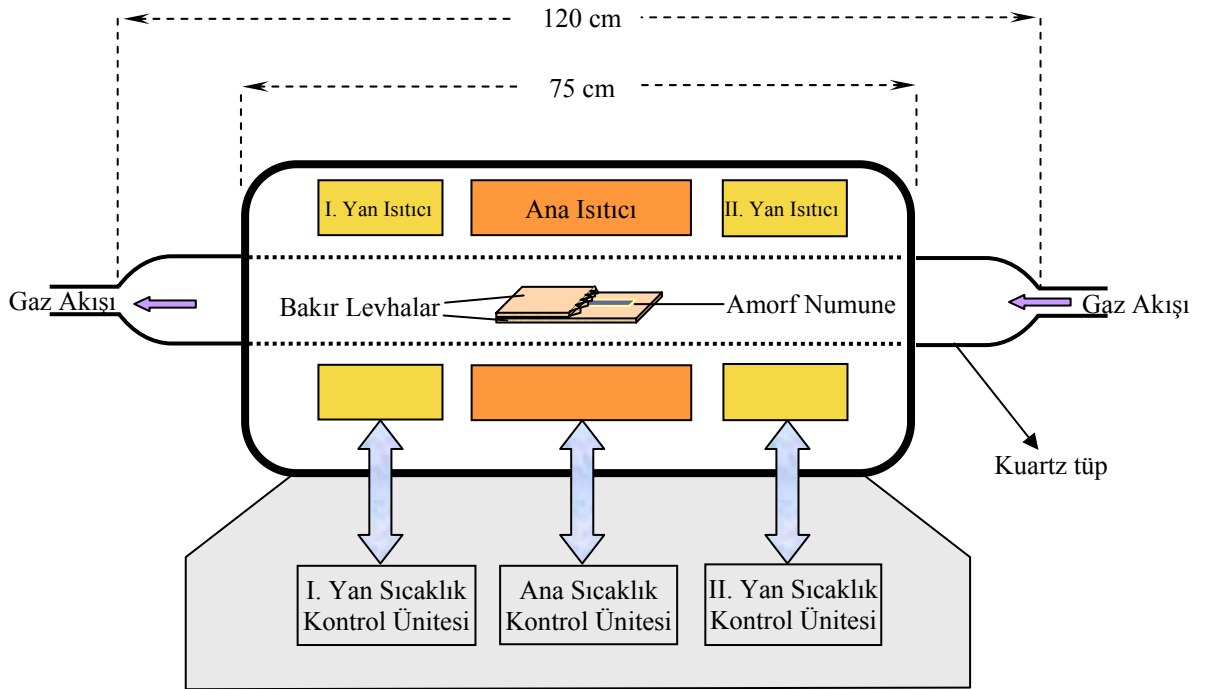


Şekil 4.1. Melt-spinning metodu ile şerit üretiminin şematik gösterimi.

Deneysel çalışmalarda kullanılan amorf alaşımlar, Dr. P. Sovak tarafından (Slovakya) Şekil 4.1 de şematik gösterimi verilen melt-spinning yöntemiyle üretilmiştir. Bu şekilde temin ettiğimiz amorf numunelerin kısmi kristalleşmesi ve amorf yapıda

nano kristalcikler oluşturmak ayrıca üretim işleminin bir sonucu olarak yapıda mevcut bulunan iç stresleri ortadan kaldırmak amacıyla tüm numunelere ısıtma işlemi uygulanmıştır. Temin edilen tüm amorf numuneler, 60 dakika boyunca 873 K de Argon atmosferinde, Şekil 4.2 de şematik gösterimi verilen Proterm marka tüp fırın kullanılarak ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Isıtma işlemi için kullanılan tüp fırın, bir ana ve iki yan ısıtıcı olmak üzere üç ısıtıcıya ve bunları kontrol eden birimlere sahiptir. Her ısıtıcının kontrol paneli ayrı ayrı kontrol edilebilmekte ve böylelikle ısıtıcı içinde istenilen sıcaklık dağılımı kontrol edilebilmektedir. Isıtma işlemi sırasında amorf şeritlerde homojen bir sıcaklık dağılımı sağlamak ve oksitlenmeyi en az seviyede tutmak amacıyla tüm numuneler iki bakır levha arasında sabitlenerek fırın içine konulmuştur. Tüm numuneler için 2°C/dakika ısıtma ve soğutma hızları kullanılmıştır.



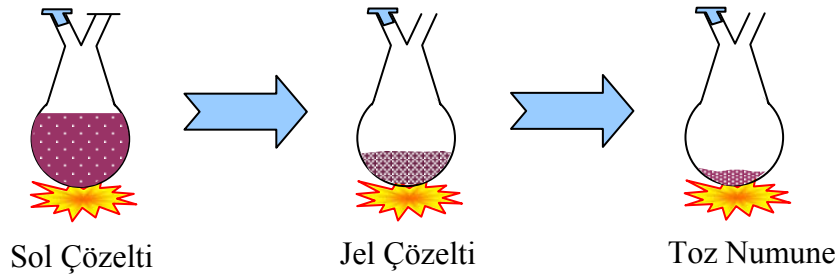
Şekil 4.2. Amorf ferromanyetik numunelerin ısıtma işlemi için kullanılan tüp fırın sisteminin şematik gösterimi.

4.2.2. Polikristal Perovskite Manganitlerin Üretimi

Lantanit manganitler birkaç farklı sentezlenme tekniğiyle üretilebilmektedir. Üretilmek istenen numunenin özelliğine bağlı olarak sentezleme yöntemi de değişiklikler göstermektedir. Manganit numuneler polikristal toz yada pelet, ince film, kalın film, fiber ve tek-kristal olarak üretilebilmektedir. Bu numunelerin her biri için tercih edilen farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır. Toz veya pelet halinde numuneler üretmek için kullanılan iki genel üretim metodu bulunmaktadır. Bunlardan ilki Sol-jel Yöntemi, diğeri ise Katı-hal Reaksiyon Yöntemi dir.

4.2.2.1. Sol-jel Yöntemiyle Numune Hazırlama

Sol-jel yönteminde çıkış bileşikleri olarak kullanılan malzemeler çözelti formunda olduğundan, oldukça homojen bir dağılıma sahip ürün elde edilebilir. Bu durum sol-jel yönteminde kimyasalların sıvı içinde moleküler bazda çözünmesinin bir sonucudur. Ancak Sol-jel yöntemi, uzun numune hazırlama süresi ve seçilen stokiometrik oranlara ulaşmanın zorluğu gibi bazı dezavantajlar da içermektedir. Şekil 4.3 de Sol-jel yönteminin şematik gösterimi ve işlem basamakları verilmektedir.



Şekil 4.3. Sol-jel yönteminin işlem şeması

Yöntemde başlangıç bileşikleri olarak nitratlı ve asetatlı bileşikler kullanılmaktadır. Belirli stokiometrik oranlarda tartılan bu bileşikler, uygun bir çözücü çözelti içinde (etilen glikol gibi) bir araya getirilerek 2-10 saat karıştırılıp çözünmeleri sağlanır. Bu işlem sırasında çözelti 333 K - 393 K arası bir sıcaklıkta ısıtılarak viskoz hale getirilir.

Çıkış bileşiklerinin homojen dağılım gösterecek şekilde çözündüğü bu viskoz yapı, yöntemin “Sol” kısmını oluşturur. Daha sonra çözelti 363 K - 423 K arasında buharlaşmaya izin verilecek şekilde ısıtılıp oda sıcaklığına kadar soğuması sağlanır. Bu süreç sonunda elde edilen yapı, yöntemin “Jel” kısmını oluşturur. Son olarak Jel yapı, çıkış bileşiklerinin nitrat veya asetatlarına ve kullanılan çözeltiye bağlı olarak 523 K - 773 K arası bir sıcaklıkta ısıtılarak safsızlık oluşturan nitrat, asetat, amonyak gruplarının ve suyun yapıdan ayrılıp buharlaştırılması sağlanarak toz numune elde edilmiş olur. Perovskite yapının kurulması ve iyi bir kristalleşme elde edebilmek için, üretilen toz numuneler pelet formuna getirilerek 1273 K de 24 saat boyunca ısıtılarak işleme tabi tutulur.

4.2.2.2. Katı-hal Reaksiyon Yöntemiyle Numune Hazırlama

Toz veya pelet polikristal lantanit manganit numuneler üretmek için kullanılan en genel üretim metodu katı-hal-reaksiyon yöntemidir. Katı-hal reaksiyon yöntemi diğer yöntemlere göre üretim maliyetinin ucuzluğu ve üretim işleminin basitliği açısından avantajlar içermektedir. Bu çalışmada da kullanılan tüm numuneler katı-hal reaksiyon yöntemiyle peletler şeklinde üretilmiştir.

Standart katı-hal reaksiyon yönteminde, üretilmek istenen alaşım ile ilişkili oksit çıkış bileşikleri kullanılmaktadır. Temel olarak bu yöntem tekrarlayan bir dizi öğütme, peletleme ve ısıtılma süreçlerinin bir bütünüdür. Öncelikle üretilmek istenen numunenin oksit çıkış bileşikleri belirli stokiometrik oranlarda alınarak agat havanda bir araya getirilmiş ve ön karıştırma-öğütme işlemi uygulanmıştır. Çizelge 4.1 de tüm numuneler için kullanılan çıkış bileşikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 de verilen bileşikler kullanılarak elde edilen toz karışım ısıya dayanıklı kroze içerisinde (platin kroze) ve hava ortamında, ön-sinterleme işlemi için, Şekil 4.4a da gösterilen kül fırında 12 saat boyunca 1073 K de ısıtılarak işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem esnasında yapıda bulunan nem, karbon ve safsızlık oluşturacak maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Tekrar agat havana alınan karışım, homojen dağılım gösteren parçacık boyutu elde etmek amacıyla yeniden öğütülmüştür. Homojen dağıtılmış ve aynı parçacık boyutuna getirilmiş toz numune, Şekil 4.4b ve Şekil 4.4c de gösterilen kalıp ve basınç sistemi kullanılarak, pelet şekline getirilmiştir. Kalıpta bir araya getirilen toz numuneye, kademeli olarak arttırılan ve maksimum 10 tonluk basınç uygulanarak, 13 mm çapında, 1.5 mm kalınlığında pelet formu verilmiştir. Elde edilen

peletler, yüksek ısıya dayanıklı bir kroze içerisinde ve hava ortamında Şekil 4.4a da gösterilen kül fırın içerisinde 1473 K de 24 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Yüksek basınç altında peletleme ve yüksek sıcaklıkta ısıtılmanın amacı, yapıda parçacıkları birbirine yaklaştırarak uzun-sıra erişimine (long-range order) sahip perovskite yapıyı oluşturmak ve mümkün olduğunca homojen bir yapı dağılımı elde etmektir. Bu öğütme-peletleme-ısıtılma süreci birkaç kez tekrarlanarak yapının homojenliği ve kararlılığının artması sağlanmıştır. Son ısıtılma işlemi 1623 K de 24 saat boyunca uygulanarak uzun-sıra erişimine sahip polikristal perovskite manganit yapılar oluşturulmuştur.

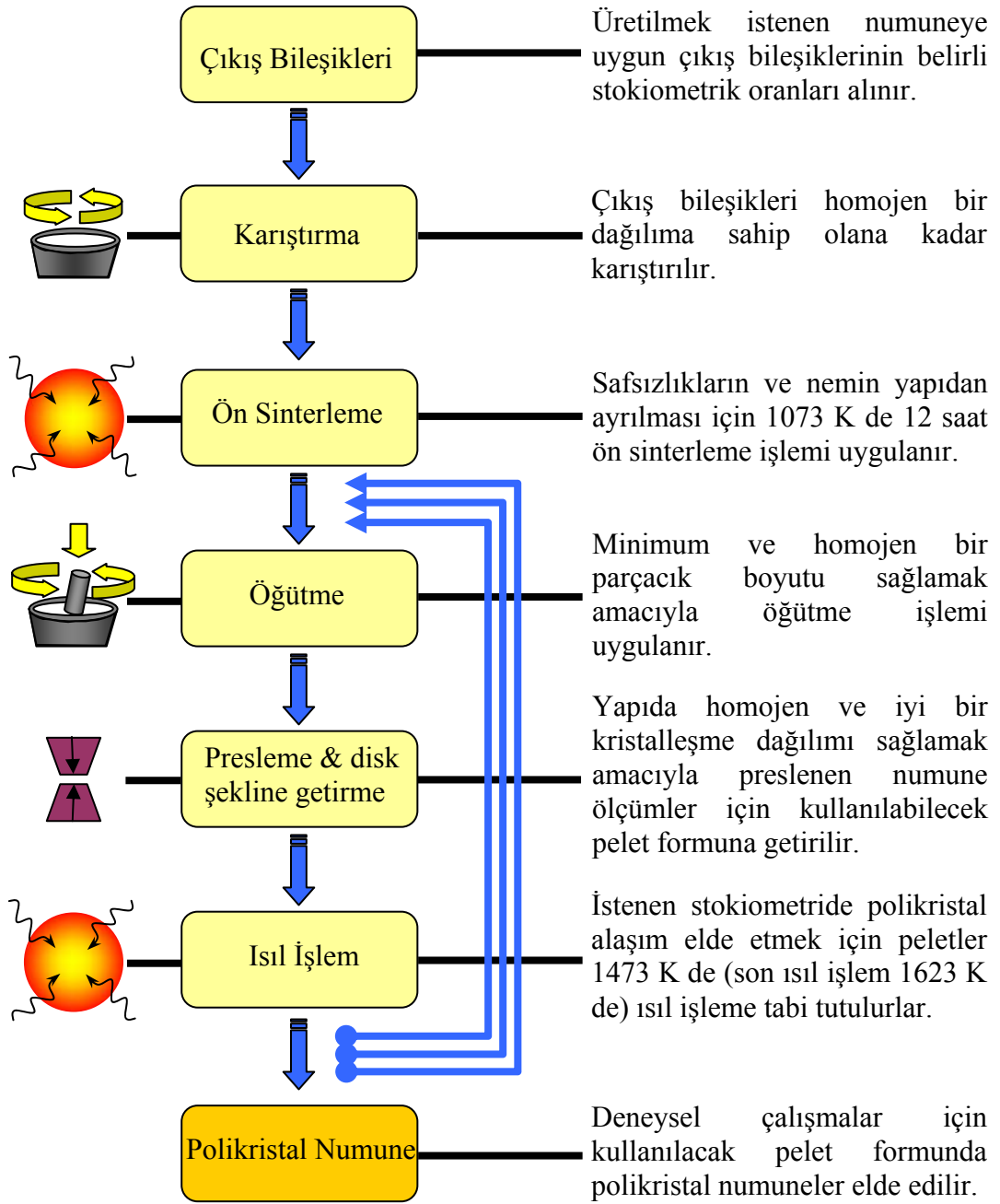
Çizelge 4.1. Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.

Çıkış Bileşiği	Formülü	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Lantan Oksit	La ₂ O ₃	99.9	325.82	Aldrich
Kalsiyum Karbonat	CaCO ₃	99+	100.09	Aldrich
Mangan(II) Oksit	MnO	99	70.94	Aldrich
Bizmut(III) Oksit	Bi ₂ O ₃	99.9	465.96	Aldrich
Vanadyum(III) Oksit	V ₂ O ₃	99	149.88	Acros
Bor Oksit	B ₂ O ₃	99	69.62	Aldrich



Şekil 4.4. Numune hazırlama ve ısıl işlemler için kullanılan kül fırını(a), peletleme sistemi(b) ve maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi(c).

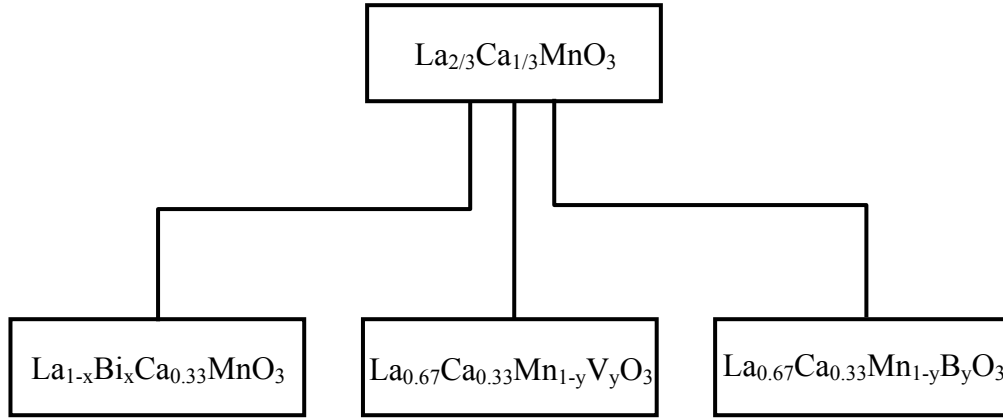
Polikristal manganit malzemeler üretmek için kullanılan katı-hal reaksiyon yönteminin, detayları yukarıda da açıklandığı üzere, şematik gösterimi Şekil 4.5 de verilmektedir. İşlem basamaklarında görülen tekrarlar (öğütme-peletleme-ısıl işlem) daha iyi bir kristalleşme elde etmek amacıyla uygulanmıştır.



Şekil 4.5. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlamanın şematik gösterimi.

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numuneler LaCaMnO yapısı üzerine farklı elementlerin katkılanması ile oluşturulmuştur. 2. Bölümde de açıklandığı üzere perovskite yapılar ABO_3 genel formundadır. Bu yapılara A-site ve D-site olmak üzere iki farklı katkılama veya hem A-site hem de D-site katkılama bir arada

yapılabilmektedir. Bu amaçla öncelikle LaCaMnO temel yapısı oluşturulmuştur. Daha sonra A-site ve D-site katkılamalar yapılarak katı-hal reaksiyon yöntemiyle yeni numuneler oluşturulmuştur. Şekil 4.6 de üretilen bu numunelerin şematik dağılımı verilmektedir. Aşağıda verilen numuneler üretilerek yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.6. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin şematik dağılımı.

4.3. X-Işınlari Kırınım Ölçümleri

Kristal malzemelerdeki farklı kristal yapılar (fazlar) ve kristal yapının parametrelerinin tespiti için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem temelde Bragg yansımasına dayanmaktadır. Sistemde üretilip örnek üzerine gönderilen X-ışınları, örnekte kırınıma uğrayarak saçılır. Bu saçılan veya yansıyan ışınlar bir dedektör tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır ve bir yazılım (software) yardımıyla yansıyan ışının şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur. X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boyulu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu sistem, $2\theta = 1-170^\circ$ lik açı değerleri arasında 0.001° adımlarla sürekli veya kesikli ölçüm yapabilme kapasitesindedir.

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen perovskite yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında (3 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

4.4. SEM-EDX Ölçümleri

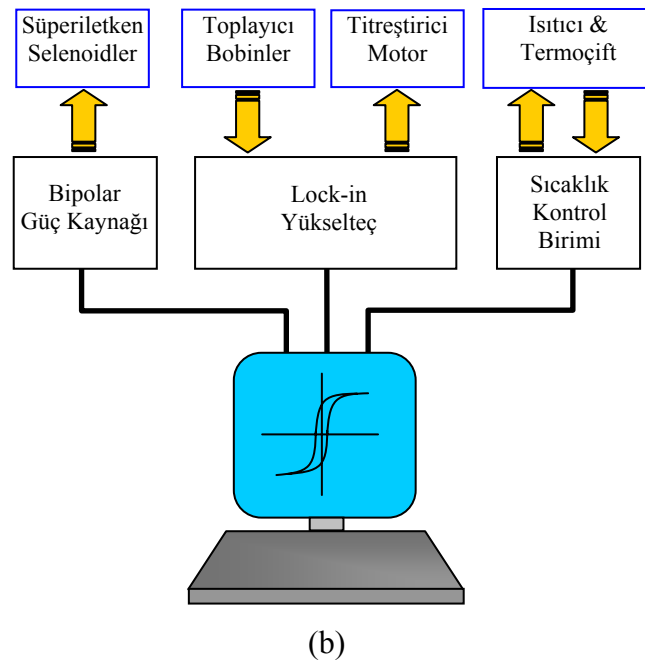
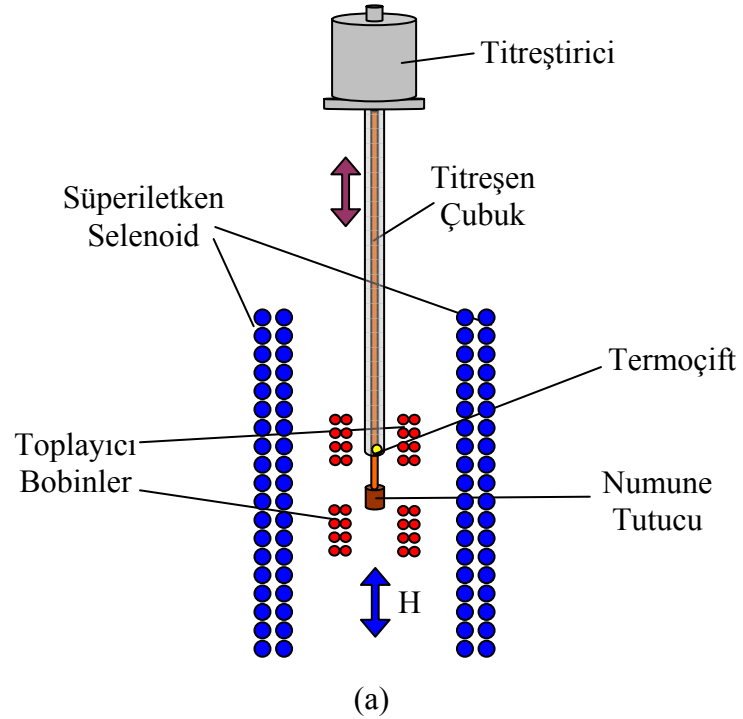
Üretilen numunelerin yapısal analizlerinde ve parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem Taramalı Elektron Mikroskopudur. SEM, bir elektron tabancasından yüksek potansiyel altında fırlatılarak hızlandırılmış elektronların incelenen malzemeye çarptırılarak yansması ve yansıyan elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak malzeme yüzeyinin topografik yapısı elde edilebilmektedir.

Deneysel çalışmada üretilen polikristal numunelerin mikro yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. EDX sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir. Temel olarak EDX sistemi, elektron mikroskobundan numune yüzeyine gönderilen elektronların, numunenin atomlarıyla etkileşmesi sonucu oluşan farklı dalgalı boylarındaki X-ışınlarının tespiti prensibine göre işlemektedir. Elektronların numune yüzeyine gönderilerek oluşturulan X-ışınları etkileştiği atomun cinsine bağlı olarak farklı dalgalı boyundadır ve farklı açılarda saçılmaktadır. Bu X-ışınları, dedektör tarafından yakalanarak bir yazılım (software) tarafından işlenir. Böylelikle numune yüzeyinde seçilen bölgelerin veya nokta analiziyle bir noktanın içerisindeki farklı fazlar belirlenebilir. Ayrıca yapıdaki element konsantrasyonunun dağılımı, renkli haritalama yöntemiyle ve % atomik dağılım değerleriyle belirlenebilmektedir.

4.5. Manyetik Ölçümler

Üretilen polikristal perovskite yapıdaki pelet numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar (çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid tarafından

üretilmektedir. Şekil 4.7 de VSM sisteminin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4.8 de ise kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.7. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 4.8. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.

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

$$V(t) = C \times \frac{d\Phi}{dt} \quad 4.1$$

eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük bir değerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırmak ve analiz etmek oldukça

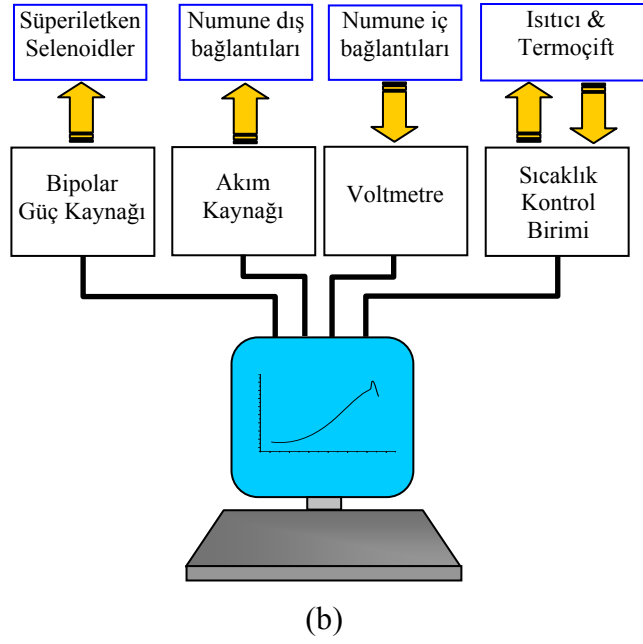
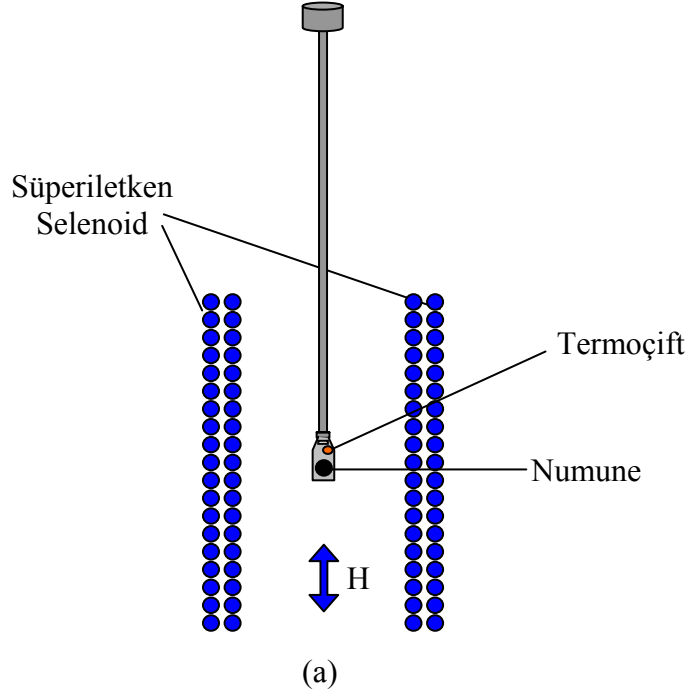
karmaşık ve kompleks süreçler içerir. Bundan dolayı çok küçük sinyali diğer sinyallerden ayırmak ve analiz edebilmek için, elektronik, fizik ve mekanik bakış açısına sahip multi-disipliner cihazların kullanılması zorunludur. Sistemde bu karmaşık problem, lock-in yükselteç kullanılarak çözülmektedir.

4.6. Direnç Ölçümleri

Üretilen numunelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, vakum ortamında 2-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip, fiziksel özellikler ölçüm cihazı kullanılmıştır. Pelet formuna getirilen numunelere dört kontak yöntemiyle gümüş boya kullanılarak bağlantılar yapılmış ve sisteme yerleştirilmiştir. Ayrıca sistem, ± 7 Tesla lık manyetik alan altında direnç-sıcaklık ve sabit sıcaklıkta, manyetodirenç-manyetik alan ölçümleri yapabilme kapasitesindedir. Dört kontak yönteminde dış kontaklara akım uygulanırken içteki kontaklarda oluşan potansiyel fark ölçülmektedir. Direnç değeri,

$$R = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T \frac{V_i}{|I|} \quad 4.2$$

eşitliği ile verilen Ohm yasasına göre bulunur. En doğru direnç değerinin belirlenebilmesi için ölçüm T ile verilen tekrar parametresi kadar yinelenmelidir Şekil 4.9 de fiziksel özellikler ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmektedir. Vakum ortamında süperiletken selonoid içine yerleştirilen numunenin direnç değeri, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçülebilmektedir.



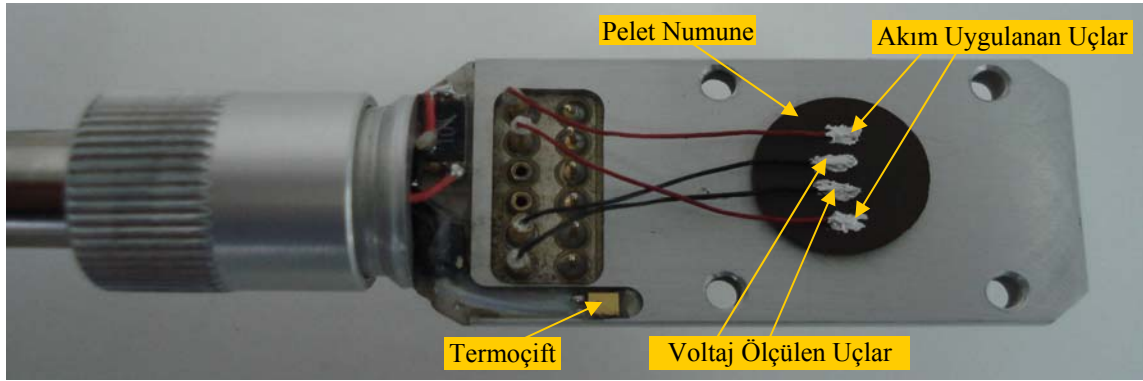
Şekil 4.9. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi.

Şekil 4.10 da ise fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu (a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b) ve numune üzerinden geçen akım ile numuneye uygulanan manyetik alanın yönü (c) gösterilmektedir. Numunenin

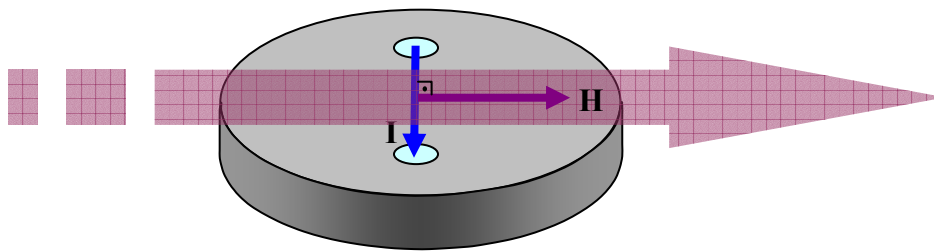
dış uçlarına uygulanan akım (+) ve (-) olmak üzere yön değiştirmektedir. Bunun için kullandığımız sistemde akım, 6 kez (+) yönde ve 6 kez (-) yönde olacak şekilde 12 kez uygulanarak potansiyel fark ölçülmekte ve Eşitlik 2 ye göre direnç hesaplanarak ortalaması alınmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.10. Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu (a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b) ve numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi (c).

4.7. Infrared (IR) Soğurma Ölçümleri

Hazırlanan numunelerin infrared (IR) soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında ve 1cm^{-1} ayırma gücünde $350\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilme kapasitesine sahip, bilgisayar kontrollü BOMEM MB 100 model Fourier Transform Infrared Spektrometresinde 2 cm^{-1} ayırma gücünde yapılmıştır. Tüm ölçümlerde referans olarak minimum parçacık boyutuna sahip Potasyum Bromür (KBr) kullanılmıştır.

Infrared ölçümü yapılacak numune öncelikle ölçüme hazır hale getirilmelidir. Üretilen numuneler, pelet formunda olduğundan küçük parçacık boyutuna ulaşana kadar, iyice öğütülmüş ve uygun miktarlarda alınan numune ile KBr (0.396 g KBr ve 0.004g numune) homojen bir karışım oluşturacak şekilde karıştırılmıştır. Bu işlemde sonra KBr in yüksek nem tucucu özelliğinden dolayı karışım yaklaşık 373 K lik etüv de bir süre bekletilerek, ardından karışım 5 dakika 5 ton ve 10 dakika 10 tonluk basınç altında tutularak pelet formuna getirilmiştir. Bu hazırlık aşamasından sonra numune-KBr karışımı pelet, infrared ölçüm sistemine yerleştirilerek $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında soğurma spektrumları elde edilmiştir. Her bir ölçümde tarama 10 kez tekrarlanarak ortalaması alınmış ve sistemden kaynaklanan hata en aza indirilmeye çalışılmıştır.

4.8. Hata Kaynakları

Deneysel çalışmada oluşabilecek hatalar üç temel başlık altında toplanabilir. Bunları, numunenin üretim işlemi sırasında oluşan hatalar, ölçüm sistemlerinden kaynaklanan hatalar ve hesaplamalardan gelen hatalar şeklinde sıralayabiliriz.

Numune hazırlama işlemi sırasında uygulanan öğütme-peletleme-ısı işlem süreçleri büyük bir dikkat ve titizlikle yürütülmüş olmasına rağmen az bir miktar kütle kaybı olabileceği dikkate alınmaktadır. Bu kütle kaybı ile numunenin stokiometrisinde meydana gelebilecek değişimler hata kaynaklarının temelini oluşturmaktadır. Ayrıca manyetik ölçümlerden önce numunenin kütlelerinin belirlenmesi sırasında da bir miktar hata oluşabileceği dikkate alınmıştır. Numune üretimi sırasında kullanılan kül fırında oluşan sıcaklık gradyenti, yüksek sıcaklık sıcaklık bölgesinde ihmal edilebilir kadar küçük olduğundan buradan gelebilecek bir hata dikkate alınmamıştır.

M-H, M-T ve R-T ölçümleri sırasında sistemdeki sensörler tarafınan ölçülen sıcaklık ile numunenin sıcaklığı arasında, tarama hızına bağlı olarak, 2-3 K lık bir

gradyent oluşabilmektedir. Direnç ölçümünde sıcaklık sensörü numunen hemen yanında bulunuyorken, manyetizasyon ölçümleri sırasında numune ile sıcaklık sensörü arasındaki mesafa daha fazladır. Bu nedenle manyetizasyon ölçümleri direnç ölçümlerine göre sıcaklık yönünden daha büyük bir hata ortaya çıkarabilmektedir. İzotermal manyetizasyon ölçümlerinde sistemin istenilen sıcaklıkta stabil olabilmesi oldukça uzun bir zaman gerektirmekte ve ölçüm sırasında küçük sıcaklık dalgalanmaları olabilmektedir.

$|\Delta S_M|$ hesaplamalarında ortalama sıcaklıklar alındığından $|\Delta S_M|$ -T eğrilerinde 2-3 K lik bir hata ortaya çıkmaktadır. Manyetik entropi değişimi hesapları, farklı sıcaklıklarda (yaklaşık 5 er K adımlarla) alınan M-H eğrilerinden hesaplandığı için sıcaklık adımları arasındaki fark eğrilerin pik değerlerinde küçük farklar ortaya çıkarabileceği göz önünde tutulmuştur.

5. FeCrCuNbSiB AMORF ALAŞIMLARIN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

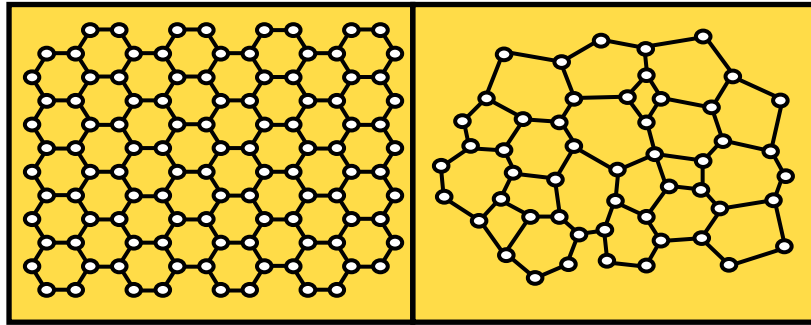
5.1. Giriş

Bu bölüm içinde, melt-spinning yöntemiyle üretilmiş amorf ve üretim sonrası ısıtılma tabii tutularak kısmi kristalleştirilmiş $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x = 14$ ve 17) metalik şeritlerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan amorf alaşımlar, Dr. P. Sovak tarafından (Slovakya) Bölüm 4.2.1 de şematik gösterimi verilen melt-spinning yöntemiyle üretilmiştir. Bu şekilde temin ettiğimiz amorf numunelerin kısmi kristalleşmesi ve yapıda nano kristalcikler oluşturmak amacıyla numunelere ısıtılma uygulanmıştır.

5.2. Yapısal Özellikleri

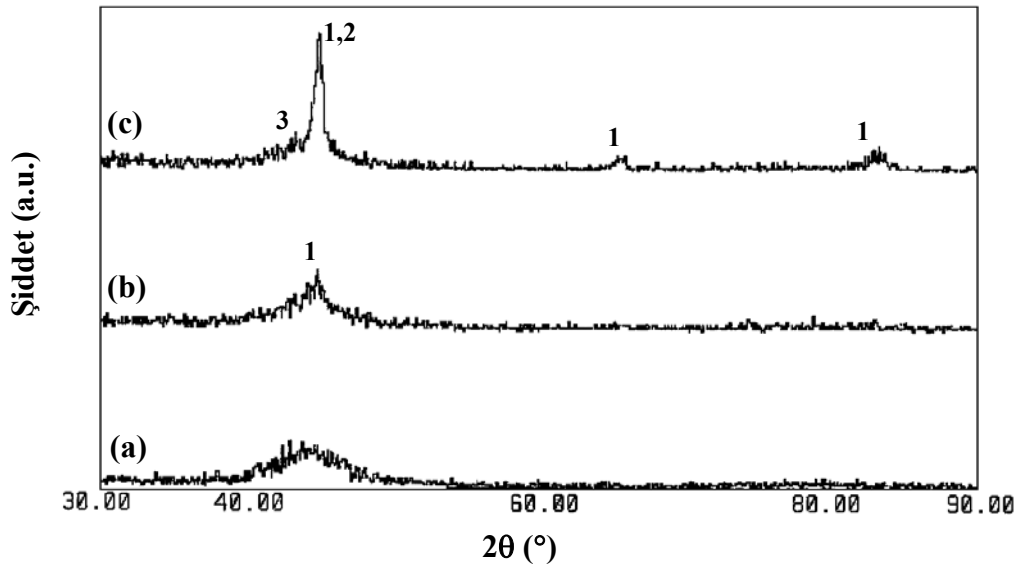
Amorf metal alaşımlar, uzun erişimli atomik düzene sahip olmayan metal alaşımlardır. Bu nedenle amorf metal alaşımlar, cam veya “non-crystalline” alaşımlar olarak da isimlendirilmektedirler. Metalik camlar, atomların uygun enerjiye sahip kristal örgü noktalarına yerleşmelerine zaman kalmadan çok hızlı bir şekilde sıvı fazdan soğutulması tekniğiyle üretilen alaşımların bir sınıfıdır. Şekil 5.1 de kristal ve amorf yapının atomik düzenlenişi şematik olarak verilmektedir. Buna göre sıvı fazdan çok hızlı soğutma, atomların uzun sıra erişimine olanak vermemekte fakat lokal olarak kristal düzenlenişe sahip kısa sıra erişimleri meydana getirmektedir. Yapıya bir bütün olarak bakıldığında ise atomik düzenlenişte rasgelelik söz konusu olmaktadır.



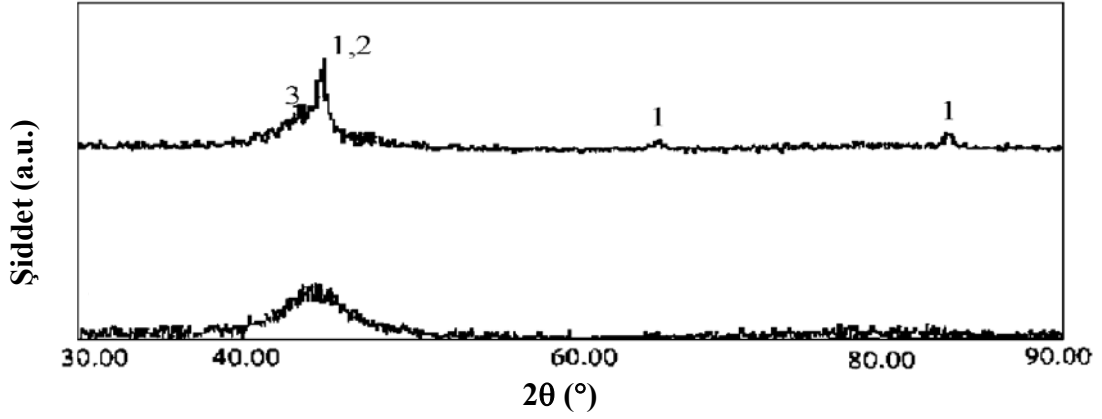
Şekil 5.1. Kristal ve amorf yapının atomik düzenlenişi.

Amorf alaşımlar, yapılarındaki bu dzensizliğin bir sonucu olarak ilginç elektriksel, manyetik ve korozyon davranışları sergilemektedirler. Son derece serttirler ve yksek gerilme gúcüne sahiptirler. Manyetik amorf alaşımlar mkmkn iki veya uc teknolojik sınıfa ayrılabilir. Bunlar; geaiş metali-metaloid (TM-M) alaşımları, nadir toprak elementi-geaiş metali (RE-TM) alaşımları ve geaiş metali-zirkonyum veya hafniyum alaşımlarıdır. TM-M alaşımları, genellikle %80 oranında 3d geaiş metalleri (Fe, Ni, Co gibi) ve %15-20 oranında da metaloid (M) atomları (P, B, Si, C gibi) iaiermektedir. Metalloid atomları amorf yapının kararlılığını arttırırken ayrıca numunelerin erime sıcaklığını duscürmek iaiin de kullanılmaktadır [96-98].

Bu deneysel aiilişmada, Fe-Si-B-Cu-Nb bileşiminde ve ticari ismiyle FINEMET olarak anılan amorf alaşımlara, üretim işlemi sırasında $x=14$ ve $x=17$ konsantrasyon oranında Fe yerine Cr eklenmesiyle oluşturulan amorf ve kısmi kristalleşmiş numuneler kullanılmıştır. $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x = 14$ ve 17) metalik yapıda nano kristalciklerin oluşturulması amacıyla 875 K de ısııl işlem uygulanmıştır. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 de $x=14$ ve $x=17$ konsantrasyon oranlarındaki amorf alaşımın üretim sonrası durumu ile üretim sonrası ısııl işlem uygulanmış durumlarının X-Işınları Kırınım sonuaiıları görölmektedir.

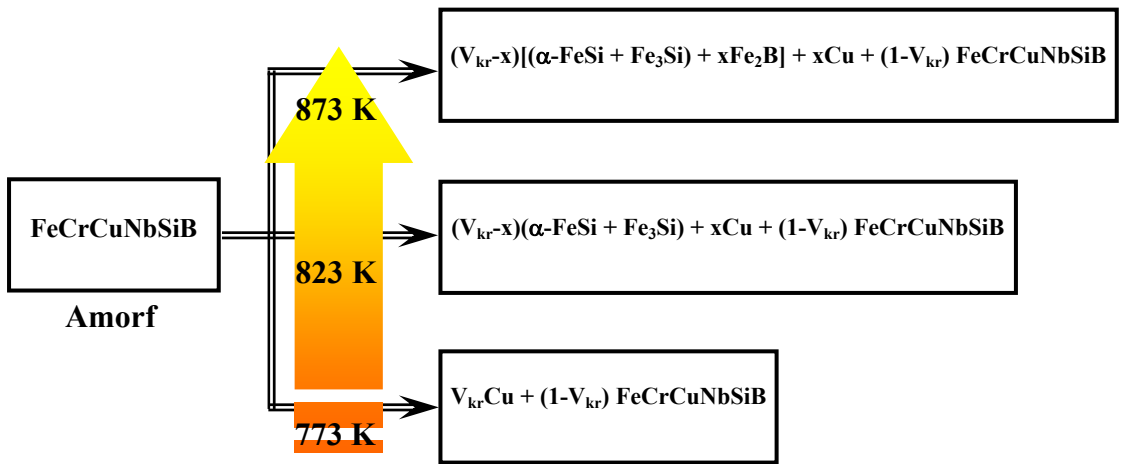


Şekil 5.2. $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ alaşımının, 773 K de (a), 823 K de (b) ve 873 K de (c) ısııl işlem uygulandıktan sonra alınan X-Işınları Kırınım eğrileri.



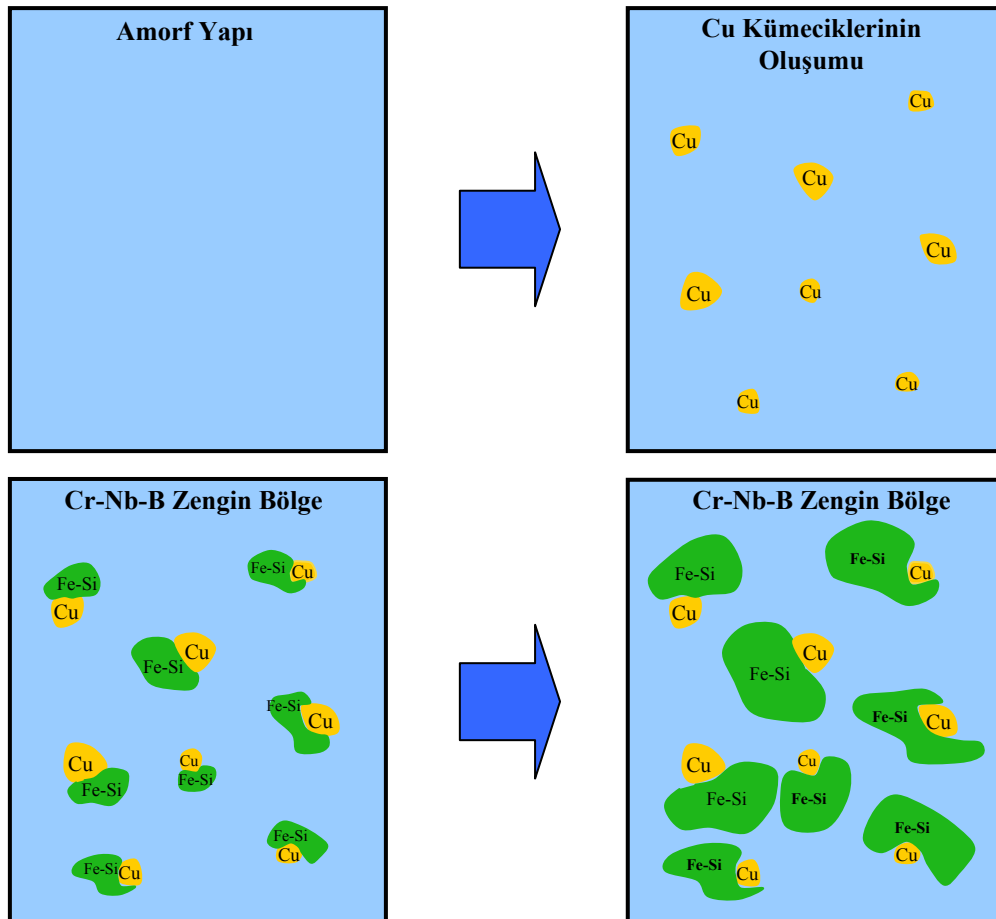
Şekil 5.3. $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alaşımının ısııl işlem görmemiş(as-received) (a) ve 873 K de ısııl işlem gördükten sonra alınan X-Işını Kırınımı eğrileri.

Bu eğrilere göre başlangıçta amorf olan yapıda, ısııl işlemin etkisiyle belirli kristal fazlar oluşmaktadır. Oluşan bu kristal fazları daha önceden yayınlanmış literatür bilgileriyle büyük bir uyum içerisinde [99]. Bu eğrilerde herhangi bir pik görülmekte ve yapının tamamen amorf fazda olduğu anlaşılmaktadır. Ancak 873 K de ısııl işlem uygulanmış numunelerde amorf yapı içinde yeni fazların oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.4 de amorf yapıda oluşan yeni fazların sıcaklıkla ilişkisi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.4. Sıcaklığa bağlı olarak FeCrCuNbSiB alaşımında oluşan fazların şematik gösterimi.

Isıl işlem uygulamakla öncelikle amorf faz içinde çok küçük grain boyutlarına sahip bcc yapıda Cu kristalcikleri oluşmakta, ardından daha yüksek sıcaklıklarda ise α -Fe(Si) ve Fe₃Si fazlarının oluştuğu belirlenmiştir [100]. Buna göre bcc Cu fazının, bcc yapıya sahip α -FeSi fazının oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalar, Cu içermeyen FeSiB veya FeCrNbSiB yapıda hangi sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanırsa uygulansın α -FeSi fazının elde edilmesinin çok zor olduğunu göstermiştir [101]. Ancak FeCrNbSiB yapısına çok az miktarda Cu eklenmesiyle α -FeSi fazının oluştuğu gözlenmiştir [101]. Ayrıca yapıya Nb katkılanması ile de oluşan α -FeSi fazının kristal boyutları sınırlandırılarak fazla büyümesi engellenmektedir [98]. Bu bilgiler ışığında FeCrCuNbSiB alaşımının ısıl işlemle amorf yapıdan nanokristal yapıya geçişinin şematik gösterimi Şekil 5.5 de verilmektedir.

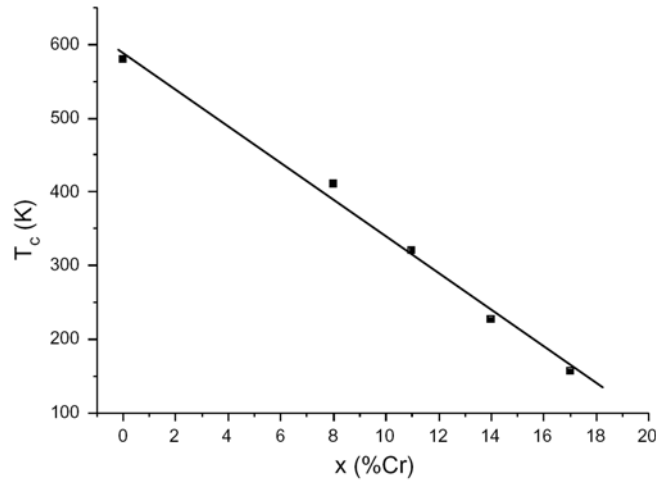


Şekil 5.5. Fe-Cr-Cu-Nb-Si-B alaşımının amorf yapıdan nanokristal yapıya geçişinin şematik gösterimi.

5.3. Manyetik Özellikleri

Fe-Cu-Nb-SiB yapısına Cr katkılanması, amorf ve daha sonra ısıl işlem görekerek kısmi kristallenmiş alaşımın manyetik özelliklerini belirgin bir şekilde değiştirmektedir. Katkılanan Cr atomları yapıda Fe ile yer değiştirmekte ve demir atomlarının sayısını azaltmaktadır. Ayrıca Cr katkılanması, ısıl işlem ile yapıda oluşturulan nano kristalciklerinde hacim kesri üzerinde de belirgin bir etki yaptığından, manyetik özellikler değişmektedir. Bu deneysel çalışmada, $x=14$ ve $x=17$ konsantrasyon oranlarında Cr katkılanmasının manyetik özellikler üzerine etkisi, manyetizasyon-sıcaklık (M-T) ve manyetizasyon-manyetik alan (M-H) eğrileri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

İlk olarak Cr konsantrasyonunun Curie sıcaklığı (T_c) üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için yüksek sıcaklık ölçümleri, numunelerimizin üretimini yapan Dr. P. Sovak tarafından (Slovakya) yapılmış ve elde edilen veriler tarafımızdan yapılmış ölçüm verileriyle birleştirilerek, Şekil 5.6 da verilen Cr konsantrasyonunun Curie sıcaklığına bağlılığı elde edilmiştir. Şekil 5.6 dan da görüleceği üzere Cr konsantrasyonu ile Curie sıcaklığı arasında lineer bir azalış söz konusudur. Yani, yapıya katkılanan Cr miktarı arttıkça yapının Curie sıcaklığı azalmaktadır.

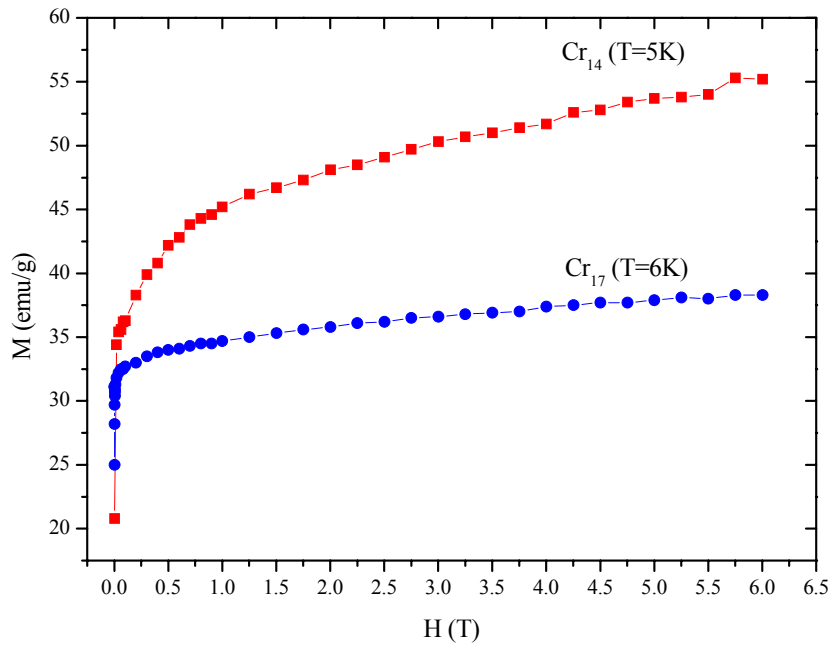


Şekil 5.6. $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının Cr konsantrasyonuna bağlı olarak Curie sıcaklığının değişimi.

Şekil 5.6 da verilen egrideki Cr konsantrasyonunun artmasıyla Curie sıcaklığındaki azalış, amorf yapıdaki Fe atomlarıyla katkılanan Cr atomları arasındaki

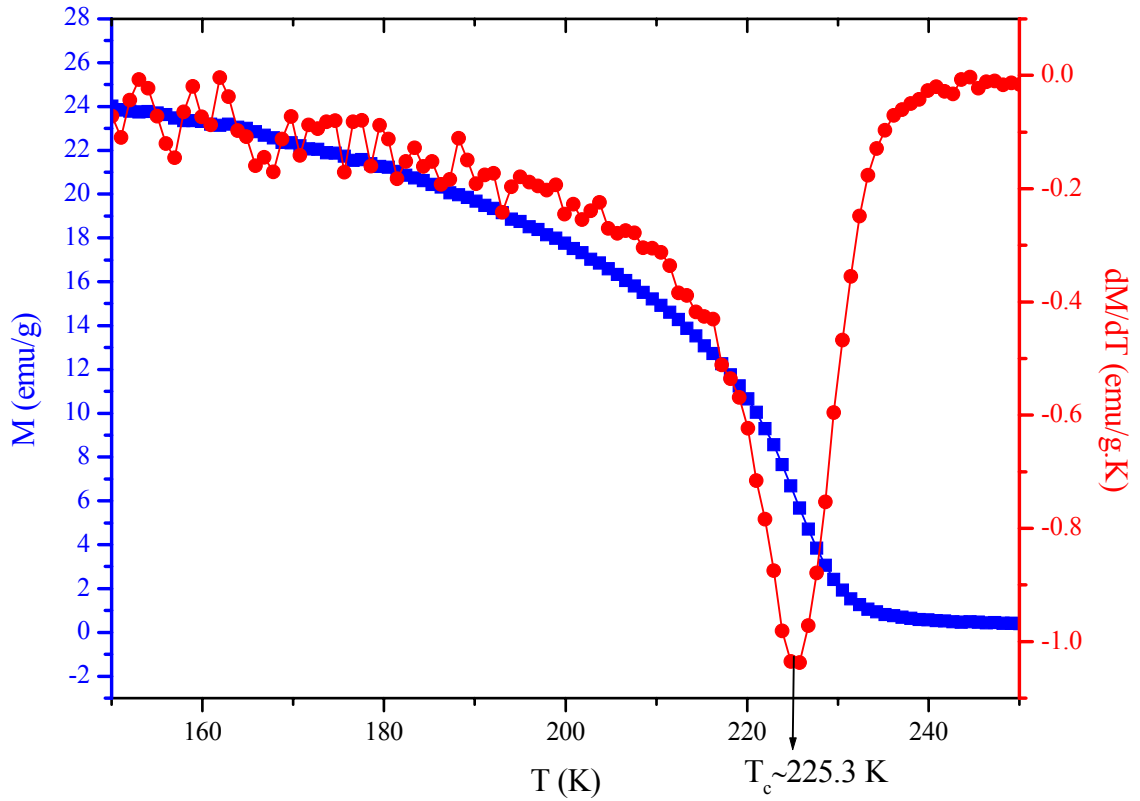
antiferromanyetik etkileşmelerin bir sonucudur [102-103]. Cr katkılanması ile Fe-Cr arasındaki antiferromanyetik etkileşmeler, Fe-Fe atomları arasındaki güçlü ferromanyetik etkileşmelerin zayıflamasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da, yapıda güçlü ferromanyetik J exchange etkileşmesi küçülmekte ve yapı termal olarak daha düşük sıcaklık bölgesinde, ferromanyetik J exchange etkileşme enerjisini kırarak, paramanyetik faza geçmektedir.

Fe-Cu-Nb-Si-B amorf yapısına Fe ile yer değiştirecek şekilde katkılanan Cr atomları, yapının doyum manyetizasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Yapıya giren Cr atomları Fe atomların manyetik momentlerine zıt yönde antiferromanyetik olarak yerleşmektedir ve bu durum N.F. Mott ve H. Jones [102] tarafından gösterilmiştir. Sonuç olarak, Cr konsantrasyonunun artmasıyla yapıdaki geçiş metal atomlarının toplam manyetik momenti azalır. Şekil 5.7 de $x=14$ ve $x=17$ Cr konsantrasyonuna sahip as-received durumdaki numunelerin manyetizasyon-manyetik alan eğrileri görülmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, Cr konsantrasyonunun artması toplam manyetizasyonu azaltmaktadır. $x=14$ konsantrasyon oranında Cr katkılanmış numunenin 6 Teslalık manyetik alan altında ölçülen manyetizasyon değeri 55.2 emu/g ve $x=17$ konsantrasyon oranında Cr katkılanmış numunenin manyetizasyon değeri ise 38.3 emu/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.7. $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ amorf alaşımının ($x=14$ ve $x=17$) düşük sıcaklıklarda (5 ve 6 K de) alınan M-H eğrileri.

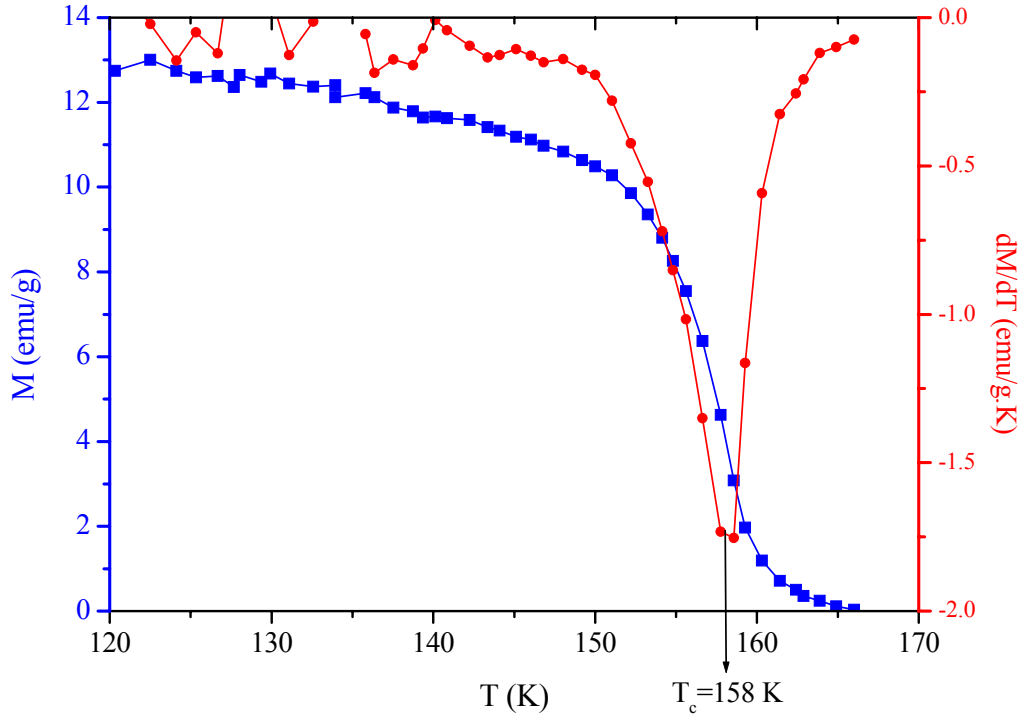
14 ve 17 konsantrasyon oranlarında katkılanan Cr lu as-received alaşımların T_c sıcaklıklarının belirlenmesi için, manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrilerinden yararlanılmıştır. Düşük manyetik alan değerlerinde elde edilen M-T eğrileri kullanılarak belirlenen (dM/dT)-T eğrilerinin pik değerleri numunelerin T_c sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 da $x=14$ ve $x=17$ oranlarına sahip as-received numunelerin M-T ve (dM/dT)-T eğrileri verilmektedir.



Şekil 5.8. $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımlarının 5mT da alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı (mavi eğri) ve dM/dT nin sıcaklığa bağlılığı (kırmızı eğri).

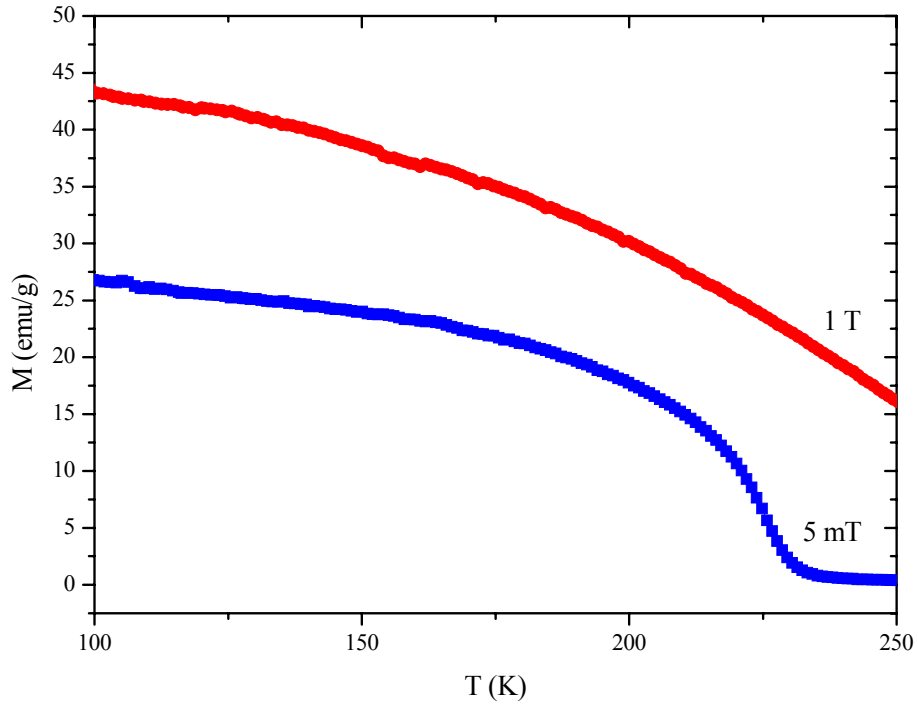
Şekil 5.8 den de görüleceği üzere, mavi ve kırmızı renkle temsil edilen eğriler sırasıyla, manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığını ve dM/dT eğrisinin sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Buradan Cr_{14} konsantrasyon oranına sahip numunenin (dM/dT)-T eğrisinin pik değeri, yani T_c sıcaklığı, yaklaşık olarak 225.3 K olarak ölçülmüştür. Benzer olarak Şekil 5.9 da ise Cr_{17} oranına sahip numunenin T_c değeri yaklaşık olarak

158 K olarak ölçülmüştür. Bu sonuç da göstermektedir ki; Fe ile yer değiştirecek şekilde yapıya Cr katkılanması, T_c sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Böylelikle elde edilen sonuçların literatürde yer alan çalışmalarla büyük bir uyumluluk içinde olduğu tespit edilmiştir.

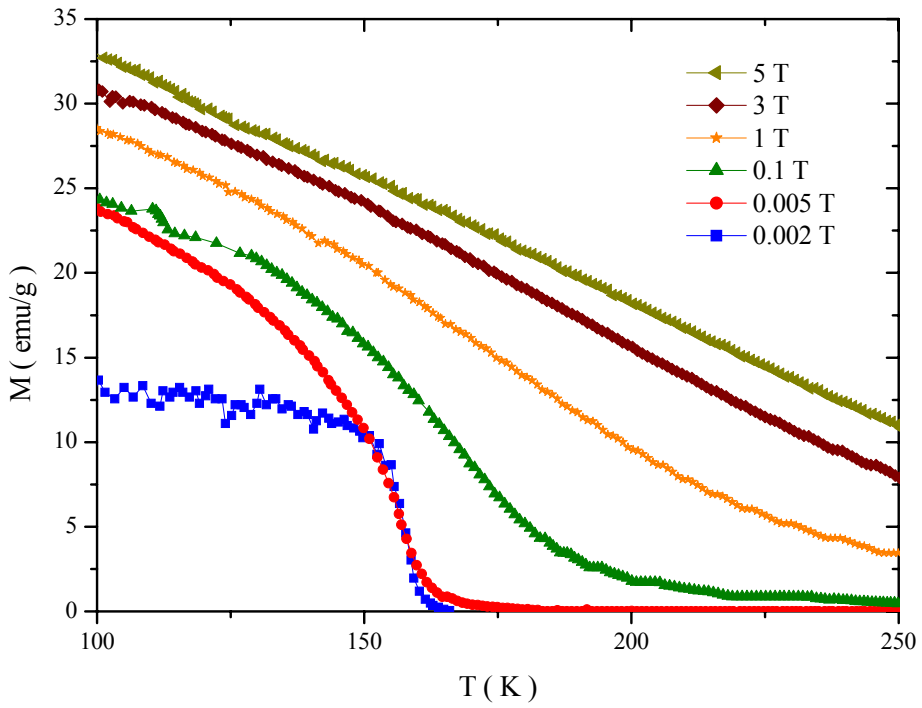


Şekil 5.9. $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-received amorf alaşımının 2mT da alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı (mavi eğri) ve dM/dT nin sıcaklığa bağlılığı (kırmızı eğri).

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11, uygulanan farklı dış manyetik alanlar altında alınmış, $Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x=14$ ve $x=17$) amorf alaşımlarının M-T eğrilerini göstermektedir. Her iki eğriden de görüleceği üzere, manyetik alanın artması manyetik geçiş sıcaklıklarını yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydırmaktadır. Artan manyetik alan, spinleri alan yönünde paralel olarak tutmaya çalışan manyetik enerjiyi arttırmakta ve bunun bir sonucu olarak, spinleri tekrar gelişigüzel konuma getirmeye çalışan termal enerjinin sağlanabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara gidilmesi gerekmektedir. Bu nedenle manyetik alanın artması, yapının manyetik geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymasına neden olmuştur.

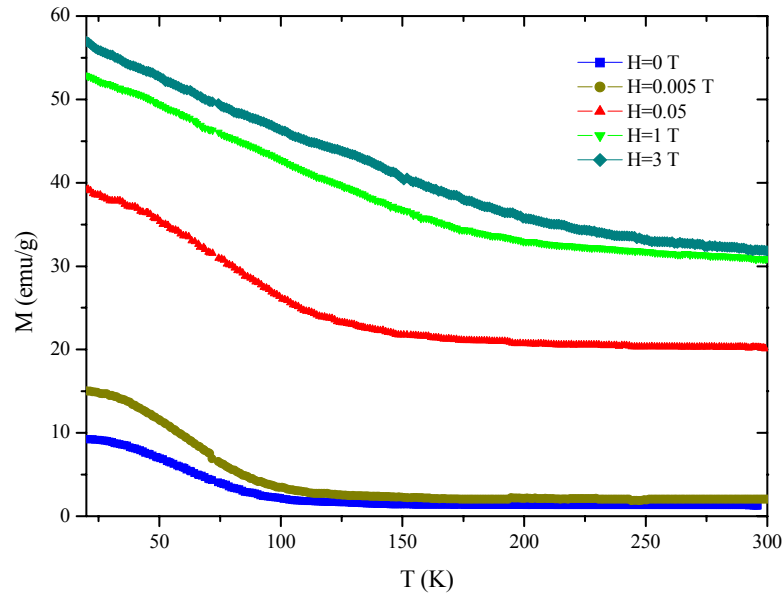


Şekil 5.10. Fe₆₀Cr₁₄Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ as-received amorf alaşımının 5mT ve 1 T lık alan altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri.



Şekil 5.11. Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ as-received amorf alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri.

Fe-Cr-Cu-Nb-Si-B amorf alaşımları, üretim aşaması sonrası ısıtılma tabi tutulduklarında, oldukça ilginç manyetik davranışlar sergilemektedir. Isıl işlem ile mikro yapıda farklı kristal fazları ortaya çıkmakta ve bu fazların yapıdaki etkileri alaşımların manyetik davranışları üzerinde belirleyici olmaktadır. 873 K de ısıtılma uygulanmış numunelerde nanokristal α -FeSi+Fe₃Si fazlarının ortaya çıktığı kesim 5.2 deki X-Işınları Kırınımı sonuçlarıyla gösterilmiştir. Bu fazların ortaya çıkması ile numunelerin manyetik davranışları belirgin bir şekilde değişmektedir. Şekil 5.12 de, 600 °C ısıtılma tabi tutulduktan sonra kısmi kristalleştirilmiş Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ nanokristal numunesinin manyetizasyon-sıcaklık eğrileri verilmiştir.

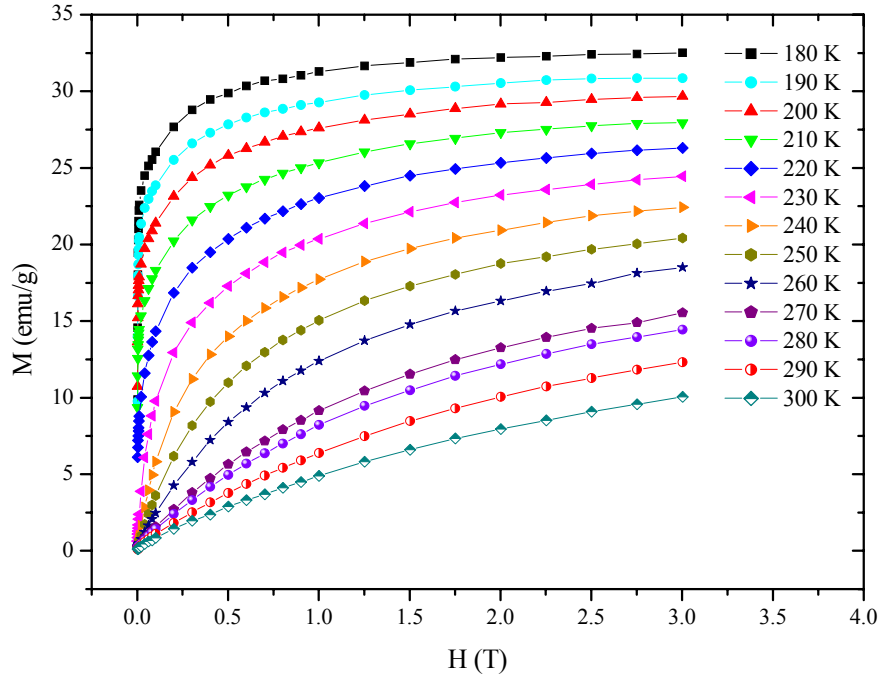


Şekil 5.12. 873 K de ısıtılma görmüş nanokristal Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri.

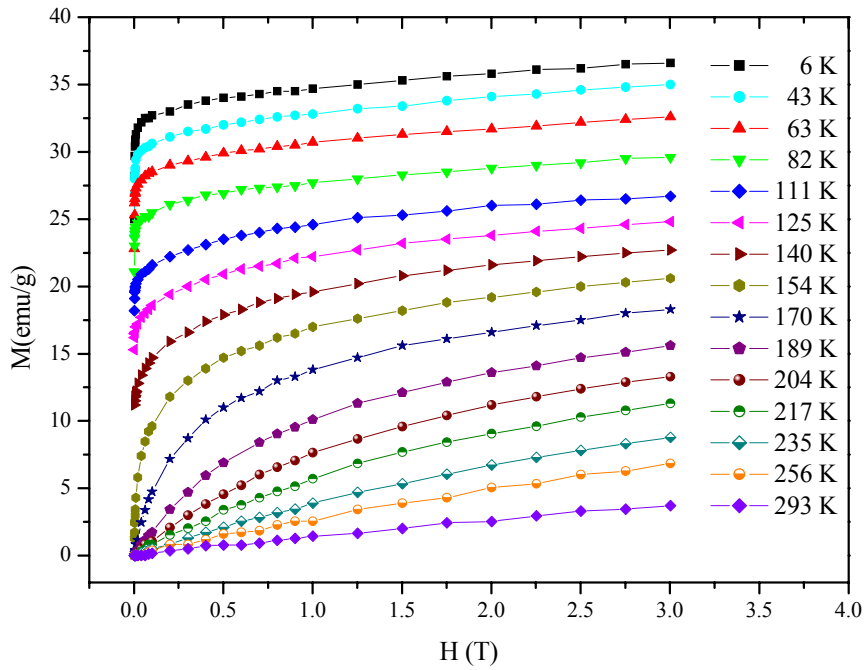
M-T eğrilerinde görülen bu ilginç davranış, yapıda mevcut olan amorf ve nanokristal fazların varlığına işaret etmektedir. Eğrilerin incelenmesi ile iki manyetik faz geçişinin var olduğu görülmüştür. 60 K de gözlenen ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi yapının amorf kesrine aittir. Ayrıca eğriler incelendiğinde yüksek sıcaklığa gidilse bile manyetizasyonun belirli bir düzeyde kalması, ölçüm aralığının dışında bir başka manyetik faz geçişinin varlığına işaret etmektedir. Bu fazın, literatür incelemesiyle, 850 K de mevcut olduğu ve Fe₃Si grainlerinin ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişine ait olduğu V. Franko tarafından yürütülen deneysel

çalışmalar ile gösterilmiştir [104]. Bu bilgi ışığında 60 K nin üstündeki sıcaklıklarda manyetizasyon değerinin, Fe₃Si ferromanyetik fazının varlığından dolayı, sıfıra düşmediği belirlenmiştir. Sonuç olarak, üretim sonrası 873 K de ısıtım uygulanmış alaşımda, amorf yapı içinde oluşan ferromanyetik α -FeSi+Fe₃Si fazları amorf kısmın kompozisyonunun değişmesine sebep olmuştur. Kompozisyonu değişen bu amorf kesre ait manyetik faz dönüşümünün 60 K de gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak 60 K in üstündeki sıcaklıklarda nanokristal fazların varlığının bir sonucu olarak numunenin manyetizasyon değerinin sıfıra düşmediği tespit edilmiştir.

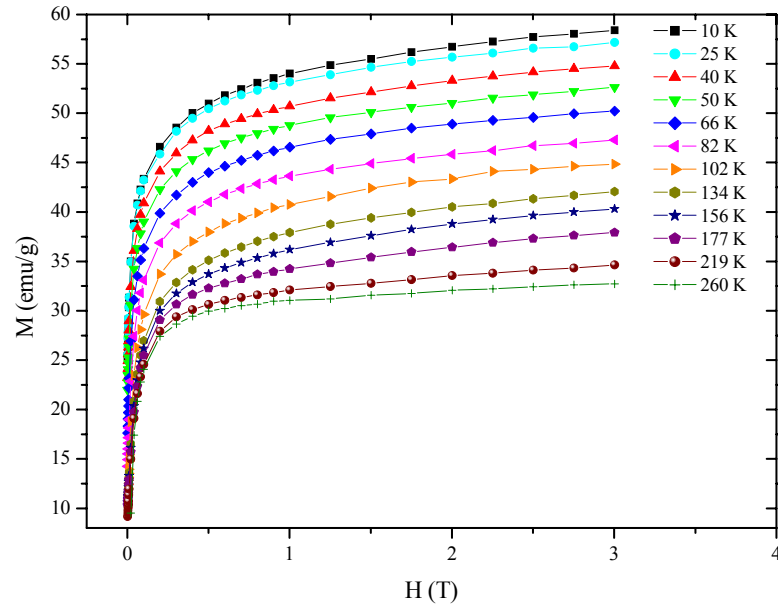
Şekil 5.13 ve Şekil 5.14 de as-received Fe_{74-x}Cr_xCu₁Nb₃Si₁₃B₉ (x=14 ve x=17) amorf alaşımlarının M-H eğrileri verilmiştir. Curie sıcaklıklarının üstünde ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınan bu eğriler, malzemelerin manyetik entropi değişimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Şekil 5.13 ve 5.14 göstermektedir ki, Curie sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde eğriler soft ferromanyetik davranış sergilemektedir. Ancak Curie sıcaklığının üstüne çıkıldığında eğrilerin şeklinde, artan sıcaklıkla paralel olarak, lineer davranış tespit edilmiştir. Bu durum yapının paramanyetik faza geçtiğini ortaya koymaktadır. 873 K de ısıtım görmüş Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ amorf alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan M-H eğrileri ise Şekil 5.15 de verilmiştir. As-received ve 873 K de ısıtım görmüş Cr₁₇ konsantrasyon oranına sahip numuneler karşılaştırıldığında, manyetizasyon değerlerinde büyük bir farklılık görülmektedir. Şöyle ki; as-received numunenin 3 Teslalık manyetik alan altında ve 43 K de ölçülen manyetizasyon değeri 35 emu/g iken, 873 K de ısıtım görmüş numunenin aynı alan altında ve 40 K de ölçülen manyetizasyon değeri yaklaşık 55 emu/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca eğrilerin şekli karşılaştırıldığında da büyük farklılıklar gözlenmektedir. Isıtım görmüş numuneye ait düşük sıcaklık eğrileri doyuma ulaşmamaktadır. Diğer taraftan aynı sıcaklık aralığında ısıtım görmemiş (as-received) numunenin hemen hemen doyuma ulaştığı söylenebilir. Bu durum nanokristal fazlardan dolayı, ısıtım gören numunenin süper paramanyetik karakter taşımasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, ısıtım gören ve as-received numune arasında belirlenen bu farklılıklar, daha önce de açıklandığı üzere ısıtım ile yapıda ortaya çıkan ferromanyetik nanokristal α -FeSi+Fe₃Si fazlarının bir sonucudur. Isıtım, amorf yapı içinde α -FeSi ve Fe₃Si ferromanyetik fazları oluşturarak, yapının manyetizasyonunun artmasına ve süper paramanyetik davranışa neden olmuştur.



Şekil 5.13. As-received Fe₆₀Cr₁₄Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ amorf alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri.



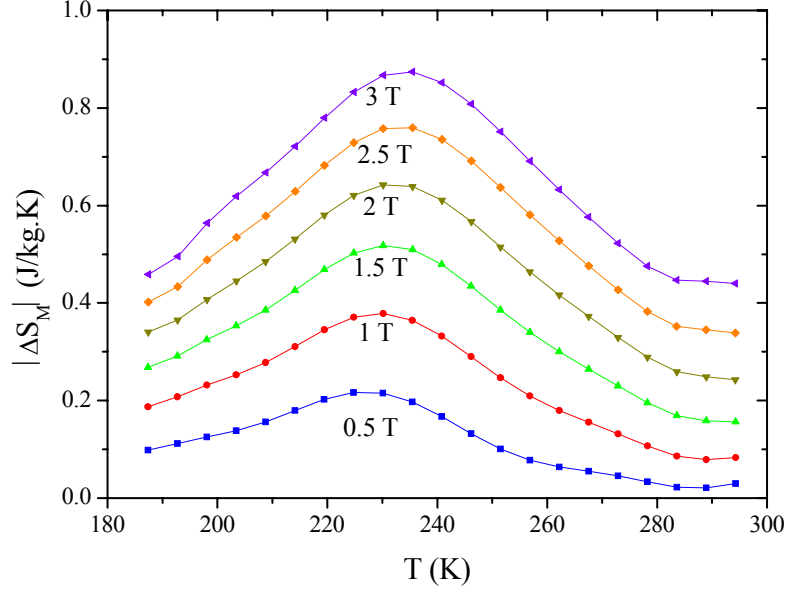
Şekil 5.14. As-received Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ amorf alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri.



Şekil 5.15. 873 K de ısıl işlem görmüş $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alaşımının farklı sıcaklıklarda alınan manyetizasyonun manyetik alana bağlılığı eğrileri.

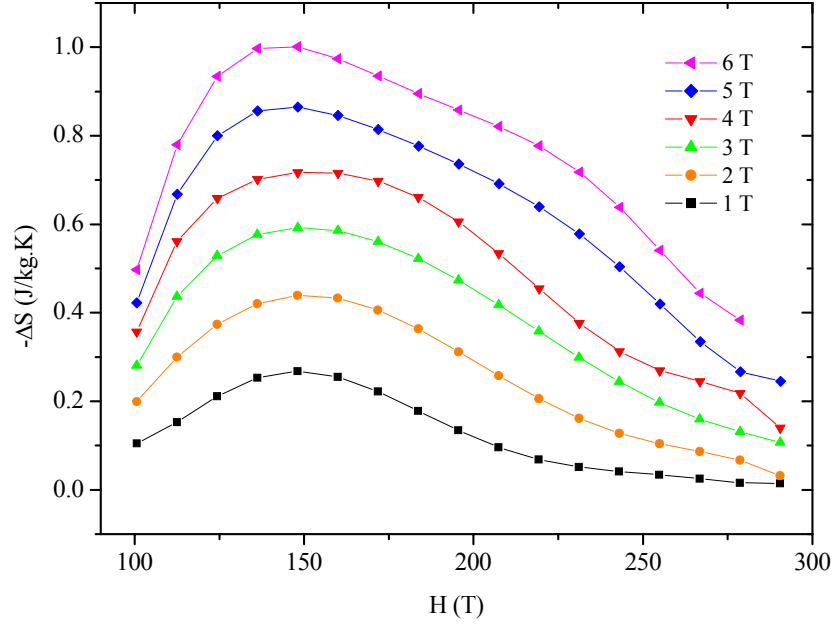
5.4. Manyetokalorik Özellikleri

As-received $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{14}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ amorf alaşımı ile as-received ve 873 K de ısıl işlem görmüş $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alaşımlarının manyetokalorik davranışları Şekil 5.13, 5.14 ve 5.15 de verilen izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanarak belirlenmiştir. Manyetik entropi değişimlerinin izotermal manyetizasyon eğrilerinden belirlenebilmesi için Bölüm 2.4.2.1 de açıklanan Eşitlik 2.13 den yararlanılmıştır. Şekil 5.16 da as-received $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{14}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ amorf alaşımının M-H eğrilerinden yararlanarak hesaplanan manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. 0.5 T lık aralıklarla alınan manyetik entropi-sıcaklık eğrilerinden, maksimum manyetik entropi değişimlerinin ($-\Delta S_M^{\text{mak}}$) yaklaşık olarak Curie sıcaklığı civarında ve yayvan eğrilerin pik değerlerinde ortaya çıktığı görülmektedir. 0.5, 1, 1.5 ve 3 T lık manyetik alan değişimi altında $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değerleri sırasıyla 0.22, 0.38, 0.52 ve 0.87 J/kg.K olarak hesaplanmıştır.

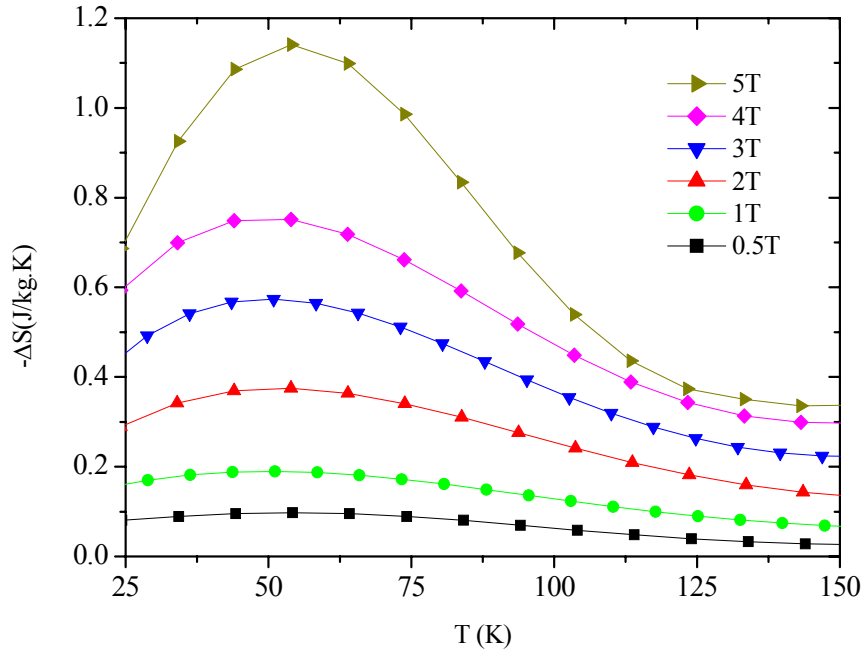


Şekil 5.16. As-received $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{14}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ amorf alaşıminin farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

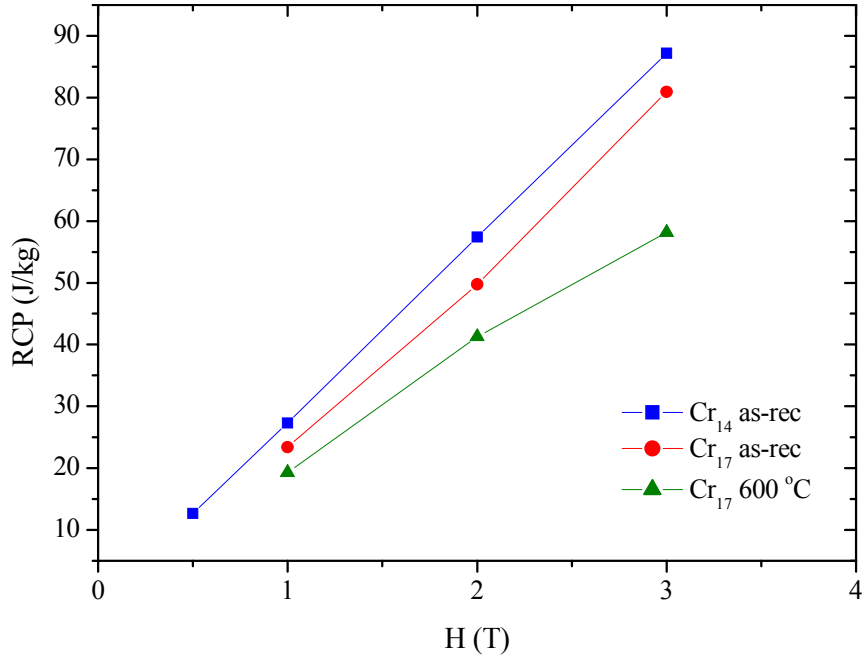
Şekil 5.17 de as-received $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ amorf alaşıminin ΔS_M -T eğrileri verilmiştir. Şekil 5.16 ile benzerlikler gösteren bu eğrilerden, Curie sıcaklığı civarında maksimum manyetik entropi değişimlerinin olduğu belirlenmiştir. 1 Teslalık adımlarla yapılan hesaplamalar göstermektedir ki, $x=17$ konsantrasyon oranlarında Cr katkılanmış numunenin manyetik entropi değişimi, $x=14$ konsantrasyon oranında Cr katkılanmış numuneye göre daha düşük düzeyde kalmıştır. Bu durum Cr_{14} lü alaşımın doyum manyetizasyonunun (M_s) daha yüksek olmasıyla ilişkilendirilmektedir. 1, 2, ve 3 Teslalık manyetik alan değişimleri altında manyetik entropilerin pik değerler sırasıyla 0.27, 0.44 ve 0.59 J/kg.K olarak ölçülmüştür. Şekil 5.18 de ise 873 K de ısı işlem gören $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alaşıminin ΔS_M -T eğrileri verilmiştir. Curie sıcaklığı civarında 3 Teslalık manyetik alan değişimi altında ölçülen maksimum manyetik entropi değeri yaklaşık olarak 0.57 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Manyetik entropi değişimleri hesaplanan numunelerin teknolojik parametreleri olan RCP değerlerinin manyetik alana bağlılıkları Bölüm 3, Eşitlik 3.7 de verilen ifade kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre Şekil 5.19 da üç numune için RCP parametrelerinin alana bağlılıkları verilmiştir. Buna göre as-received Cr_{14} lü numunenin RCP parametrelerinin daha büyük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.17. As-received $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ amorf alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 5.18. 873 K de ısıt işlem gören $\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ alaşımının farklı manyetik alan değerleri altında manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 5.19. As-received Cr₁₄, Cr₁₇ ve 873 K de ısıl işlem görmüş Cr₁₇ li numunelerinin RCP parametrelerinin uygulanan manyetik alana bağlılığı.

Sonuç olarak yapılan deneysel çalışmaların ışığında amorf alaşımlar manyetokalorik özellikler açısından avantajlı malzemeler olarak görülmektedir. Maksimum manyetik entropi değerleri Fe,Gd bazlı metalik ve LaCaMnO perovskite alaşımlarına göre düşük olmasına karşın yayvan pikler vermelerinden dolayı çalışma sıcaklık aralıkları oldukça geniştir. Bunun teknolojik uygulamalar için oldukça önemli bir parametre olması, amorf alaşımları manyetokalorik özellikler açısından dikkat çekici malzemeler haline getirmektedir. Ayrıca amorf alaşımların manyetokalorik özellikleriyle ilgili literatürde hemen hemen hiç yayın bulunmaması, yaptığımız bu deneysel çalışmaya ayrı bir önem kazandırmıştır. Malzemelerin Curie sıcaklığı maksimum manyetik entropi değişimi veren sıcaklık bölgesi olduğundan, oda sıcaklığı civarında çalışabilen bir manyetik soğutma sistemi tasarlanmak istendiğinde, Cr konsantrasyonu ile kolaylıkla oynanarak farklı T_c değerine sahip yeni malzemelerin üretilebileceği Şekil 5.6 da gösterilmiştir. Ayrıca yaptığımız bu çalışmanın, yeni ve farklı kompozisyonlara sahip amorf malzemelerin üretimi ve onların manyetokalorik davranışlarının teknolojiye uygulanması açısından da gelecek çalışmalara ışık tutacağını düşünmekteyiz.

6. LaCaMnO NUMUNELERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

6.1. Giriş

Bu bölüm içinde, katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilen, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ polikristal perovskite numunelerinin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmış deneysel çalışmalar sunulmaktadır. Ölçümlerde kullanılan tüm numuneler bölüm 4 de detayları açıklanmış olan sistemler kullanılarak yapılmıştır. LaCaMnO bileşimindeki perovskite manganit yapının üretiminin istenilen şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi amacıyla elde ettiğimiz manyetik, manyetokalorik, yapısal ve elektriksel özelliklere ait sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

6.2. Numune Hazırlama

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ polikristal perovskite numuneler katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemi kullanılarak iki farklı şekilde üretildi. Bölüm 4 de detayları verilen bu yöntemler içinde katı-hal reaksiyon yöntemi, perovskite numunelerin hazırlanması için diğer yöntemlerle kıyasla oldukça ucuz ve stokiometrinin istenen şekilde sağlanabilmesi açısından avantajlar içermektedir.

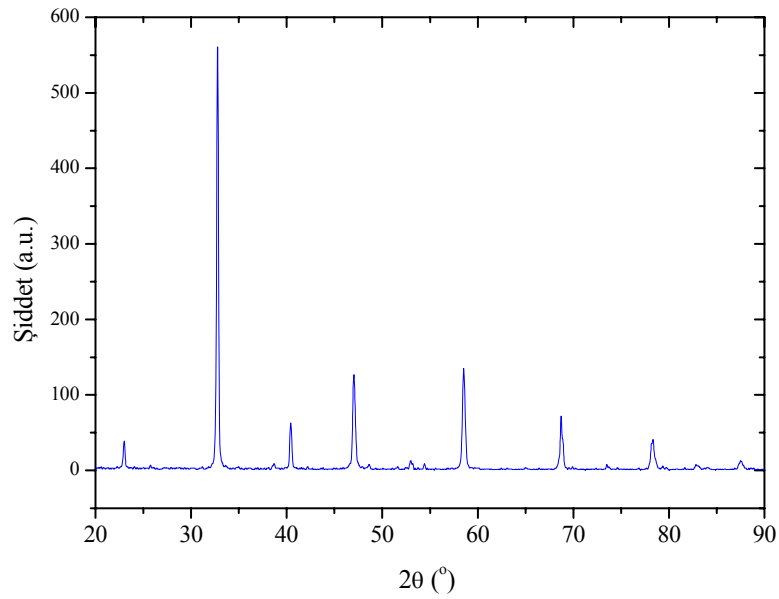
Katı-hal reaksiyon yöntemi için çıkış bileşikleri olarak La_2O_3 (%99.9, Aldrich), CaCO_3 (%99+, Aldrich) ve MnO (%99, Aldrich) kullanılmıştır. Belirli stokiometrik oranlarda alınan bileşikler, bölüm 4 şekil 4.5 de gösterilen işlem basamaklarından geçirilmiş ve 4 adet her biri yaklaşık olarak 0.73g lık peletler şeklinde üretilmiştir. Peletler, 1.5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında olacak şekilde üretilmiştir.

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen numunelerde ise çıkış bileşikleri olarak $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ şeklinde nitratlı bileşikler kullanılmıştır. Sulu ortamda çözünen bileşikler etilen glikol içinde Bölüm 4 de verilen bir dizi ısı işleminden geçirilerek toz halinde üretilmiş ve ölçümlerde kullanılmak üzere pelet formuna getirilmiştir. Peletler, 773 K ile 1623 K arasında ısı işleme tabi tutulduktan sonra ölçümler için kullanılmıştır. Katı-hal reaksiyon ve Sol-jel yöntemleriyle üretilen pelet numuneler, toz haline getirilerek X-Işınları Kırınımı

ölçümleri ve SEM-EDX ölçümleri yapılmıştır. Diğer taraftan Infrared, direnç ve manyetik ölçümlerde ise pelet formundaki numuneler kullanılmıştır.

6.3. Yapısal Özellikleri

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ polikristal perovskite numunelerinin yapısal özelliklerinin ve perovskite yapının kurulup kurulmadığının belirlenmesi amacıyla X-Işınları kırınım ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.1 de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin, $2\theta=20^\circ-90^\circ$ derece aralığında, sabit tarama hızında (3 derece/dakika) ve sürekli tarama yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında elde edilmiş X-Işını Kırınım sonuçları verilmiştir. Şekil 6.1 de görülen X-Işınları Kırınım eğrisi tipik polikristal perovskite yapıyı göstermektedir.



Şekil 6.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi kullanılarak üretilmiş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ-90^\circ$ aralığında ve 3 °/dak tarama hızında alınan X-Işınları Kırınım eğrisi.

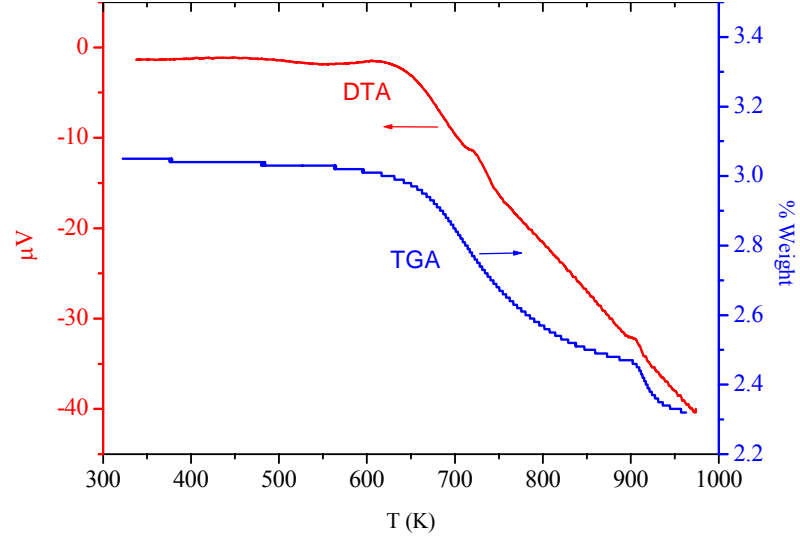
Elde ettiğimiz bu sonuç literatür verileriyle karşılaştırılarak piklerin uyumlu olduğu belirlenmiş [59,105] ve LaCaMnO yapısının kurulduğu sonucuna varılmıştır. X-Işınları Kırınımı sonuçlarının bir kısmı, JADE 6+ yazılımı kullanılarak analiz edilmiş ve örgü parametreleri belirlenmiştir. Buna göre örgü sabiti yaklaşık olarak 3.8730 Å olarak

hesaplandı. Hesaplanan örgü parametresinin LaCaMnO yapısına ait literatürde verilen [29], 3.87 Å değeriyle büyük bir uyum içinde olduğu tespit edildi.

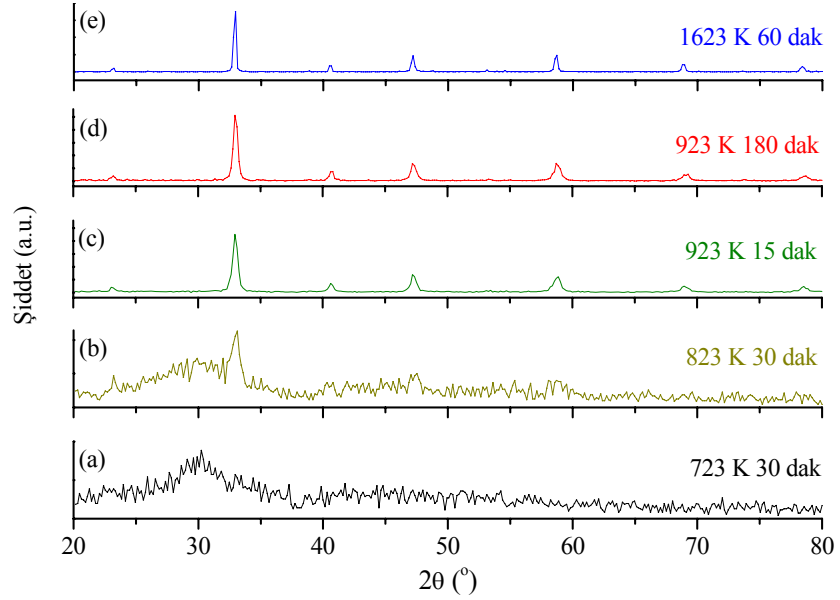
Standart sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen numunelerde yüksek oranda safsızlıklar (nitratlı ve polimerik bileşikler) bulunduğundan bu safsızlıkların ortadan kaldırılması amacıyla üretim sonrası numunelere ısıl işlemler uygulamak gerekmektedir. Isıl işlemin uygulanacağı sıcaklık aralıklarını belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçümleri Shimadzu TA System 50 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.2 de bu ölçümlerin sonuçları görülmektedir. Şekil 6.2 de görülen TA ve DTA ölçümleri hava ortamında, 10 derece/dakika ısıtma hızında ve referans malzemesi olarak Al₂O₃ kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 6.2 de mavi renkle temsil edilen eğri TGA ölçümünü ve kırmızı renkle temsil edilen eğri ise DTA ölçümünü göstermektedir. TGA eğrisinde iki büyük kütle kaybına ait pik görülmektedir. Bunlardan ilki, 436 K – 709 K sıcaklık aralığında görülen piktir. Bu pikin yapıda bulunan organik bileşiklerin ayrışmasına ve çözücü maddelerin buharlaşmasına ait olduğunu düşünmekteyiz [105-106]. İkinci pik ise tepe değerini 903 K de vermektedir ve bu pikin de yapıda bulunan diğer organik bileşiklerin ayrılıp buharlaşmasına ait olduğunu düşünmekteyiz. TGA eğrilerinden elde ettiğimiz bu sonuçlar DTA eğrileriyle de desteklenmektedir. DTA eğrisinde 723 K de ve 906 K de iki ekzotermik pik açıkça görülmektedir. Bunlardan ilki, kristalleşme sürecinin başlangıcına ve diğeri ise LaCaMnO yapısının oluşumuna işaret etmektedir [105-106]. Dolayısıyla, 923 K nin üzerindeki ısıl işlemler ile numunede perovskite yapının kolaylıkla oluşturulabileceği sonucuna varılmıştır.

TGA ve DTA verilerinden elde edilen sonuçlar ışığında, farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış numunelerin X-Işınları kırınımı sonuçları Şekil 6.3 de verilmektedir. Şekil 6.3a ve 6.3b de görülen eğriler sırasıyla 723 K ve 823 K de 30 dakika ısıl işlem uygulanmış numunelere aittir. 723 K de ısıl işlem uygulanmış numunenin X-Işınları Kırınım sonuçlarında polikristal perovskite yapıya ait bir pik görülmemektedir. Ancak 823 K de ısıl işlem uygulanmış numunede kristalleşmenin başladığı görülmektedir. Şekil 6.3c ve 6.3d de ise 923 K de sırasıyla 15 ve 180 dakika ısıl işlem uygulanmış numunelerin X-Işınları Kırınımı sonuçları verilmiştir. Bu eğrilerden perovskite yapının oluşturulmuş olduğu açıkça görülmektedir. Ancak iyi bir kristalleşme elde edebilmek ve yapıda uzun sıra erişiminin daha iyi oluşturulması amacıyla numune, 1623 K de 60 dakika ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 6.3e de ise bu duruma ait eğri verilmiştir.



Şekil 6.2. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin TGA(mavi) ve DTA(kırmızı) eğrileri.



Şekil 6.3. Sol-jel Yöntemi kullanılarak üretilmiş ve farklı sürelerde, farklı sıcaklıklar altında ısıl işlem görmüş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin oda sıcaklığında, $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında alınan X-Işınları Kırınım eğrileri.

X-Işını Kırınım spektrumlarının analizi ile tüm numunelerde ortorombik perovskite yapı tespit edilmiştir. 923 K den 1423 K ye kadar ısıl işlem gören numunelerin örgü parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.1 de verilmiştir. Çizelge 6.1 e göre numunelerin örgü parametreleri, ısıl işlem sıcaklığıyla artmaktadır. Buna ek olarak birim hücre boyutlarındaki artışın, kırınım piklerinde bir miktar kaymaya neden olduğu da tespit edilmiştir.

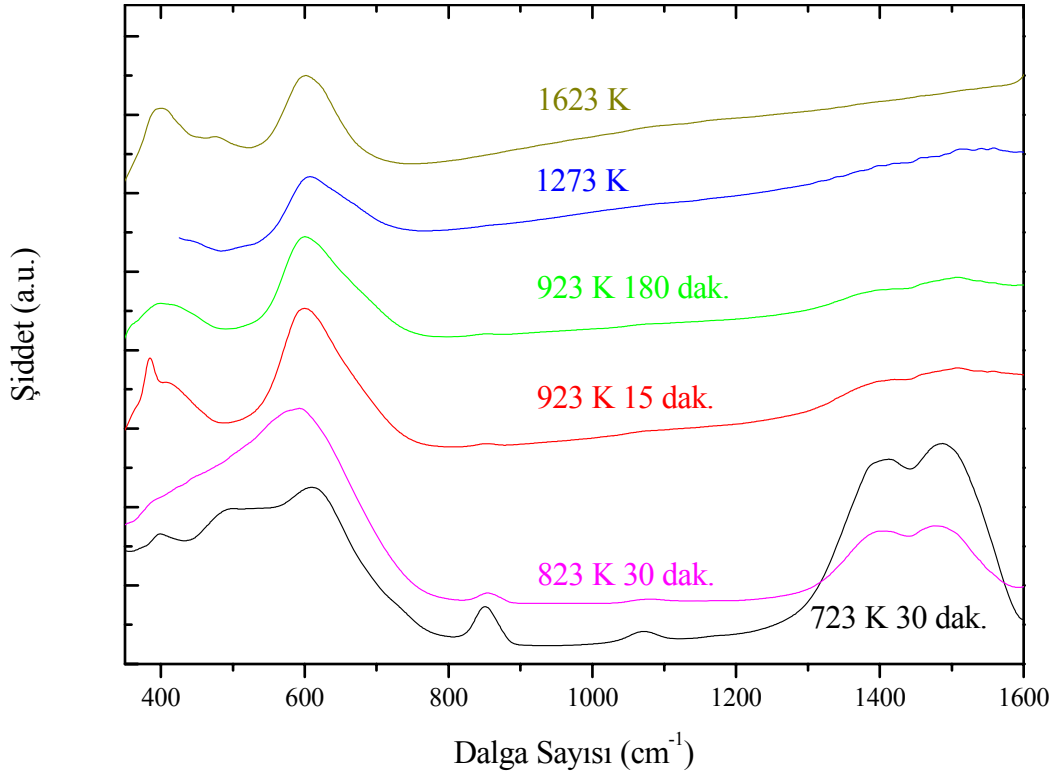
Çizelge 6.1. Sol-jel Yöntemi kullanılarak üretilen, farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklar altında ısıl işlem görmüş, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin örgü parametrelerinin değişimi.

Isıl İşlem Sıcaklığı & Zaman	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)
923 K, 15 dakika	5.4464	7.7095	5.4434	228.5630
923 K, 180 dakika	5.4467	7.7112	5.4435	228.6302
1073 K, 60 dakika	5.4670	7.7170	5.4835	231.3425
1423 K, 60 dakika	5.4691	7.7182	5.4851	231.5348

Yukarıda verilen ölçüm sonuçlarına destek oluşturmak amacıyla, sol-jel yöntemiyle üretilen numunelerin infrared (IR) soğurma spektrumları alınmış ve sonuçları Şekil 6.4 da verilmiştir. 923 K ve üzeri ısıl işlem görmüş numunelerin 400-750 cm^{-1} aralığına düşen IR spektrum bölgelerinde titreşim modları olduğu görülmektedir. Ayrıca 723 K-823 K de ısıl işlem gören numunenin titreşim modlarında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki numunelerde özellikle dikkat çekici IR bölgesi, 1300-1600 cm^{-1} aralığıdır. 1300-1600 cm^{-1} aralığında, düşük sıcaklıklarda gözlenen ve sıcaklığın artmasıyla ortadan kaybolan soğurma spektrumları C-H bending titreşimlerine aittir [105]. Yine düşük sıcaklıklarda 800-1100 cm^{-1} aralığında gözlenen soğurma spektrum piklerinin ise OEt grubu metal bağına ait olduğu düşünülmektedir [105]. 350-750 cm^{-1} IR aralığında, 400 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} de iki temel titreşim modu görülmektedir. Bu titreşim modları düşük sıcaklıklarda belirgin değilken sıcaklığın artmasıyla belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. 400 cm^{-1} de ki pik yayvan bir şekil vermekteyken 600 cm^{-1} de ki pik daha keskindir. 400 cm^{-1} de gözlenen pikin Mn-O-Mn

bending moduna ait olduğu düşünülmektedir [105,106]. 600 cm^{-1} de gözlenen pikin ise Mn-O düzlemlerinin stretching moduna ait olduğu düşünülmektedir [105,106].

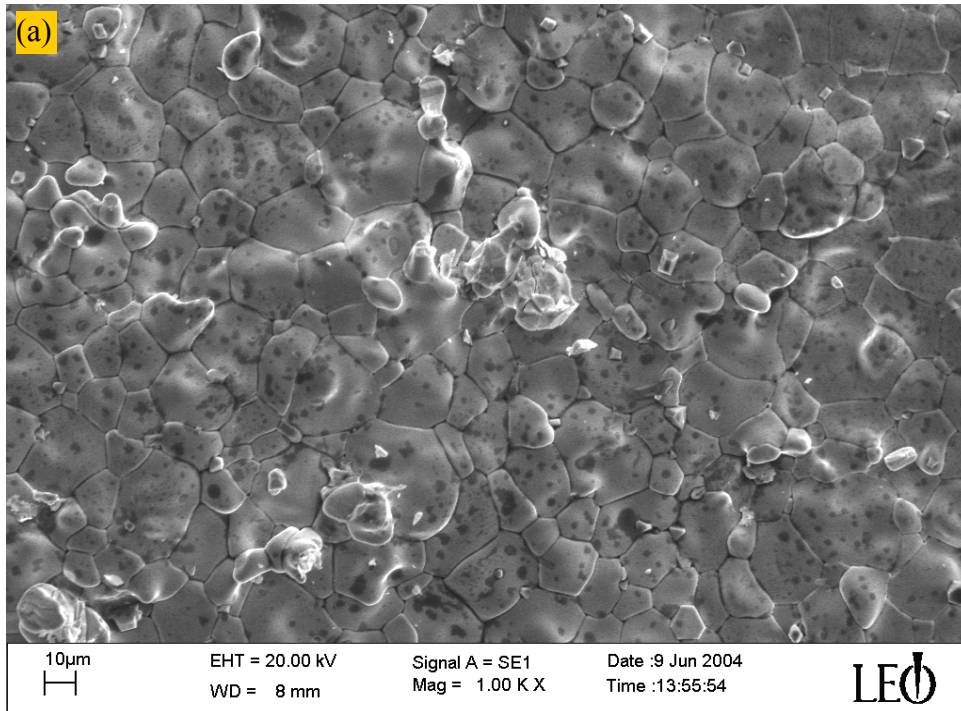
Sonuç olarak, sıcaklığın artmasıyla numunedeki safsızlıklara ve polimerik bileşiklere ait modların kaybolduğu, buna karşın Mn-O-Mn ve Mn-O düzlemlerine ait modların belirginleşerek ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Böylelikle XRD, TGA ve DTA sonuçlarıyla uyum içinde olan IR spektrumları, yüksek sıcaklıklara gidildikçe LaCaMnO perovskite yapısının kurulduğunu desteklemektedir.

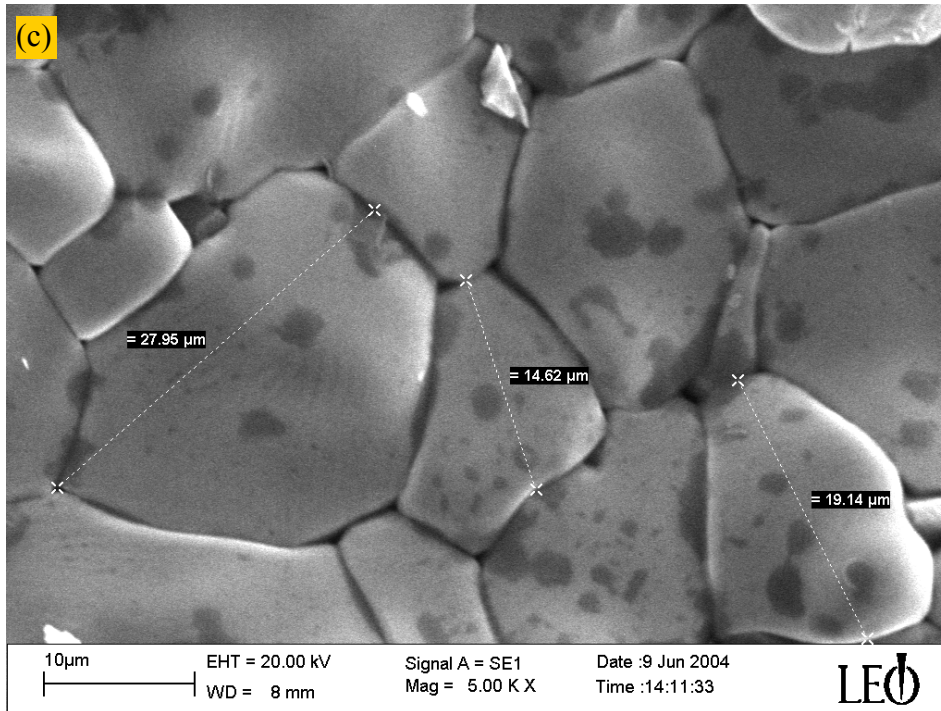
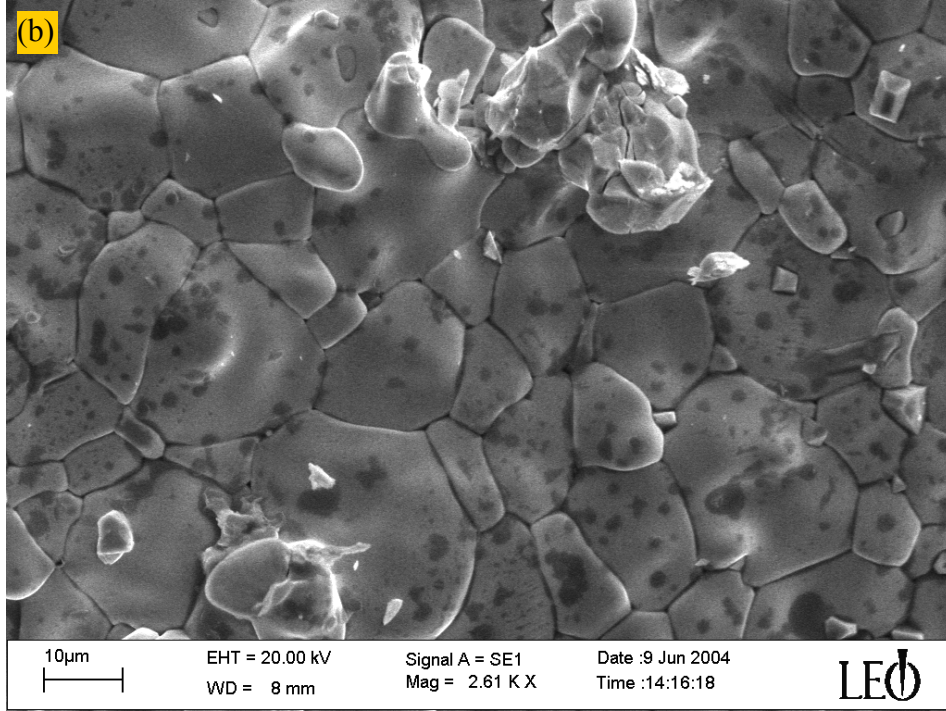


Şekil 6.4. Sol-jel yöntemiyle hazırlanarak farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin IR spektrumları.

Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen tüm numunelerin, mikro yapısal yüzey özelliklerinin ve parçacık (grain) büyüklüklerinin belirlenmesi amacıyla, SEM görüntüleri elde edilmiştir. Numunelerin mikro yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

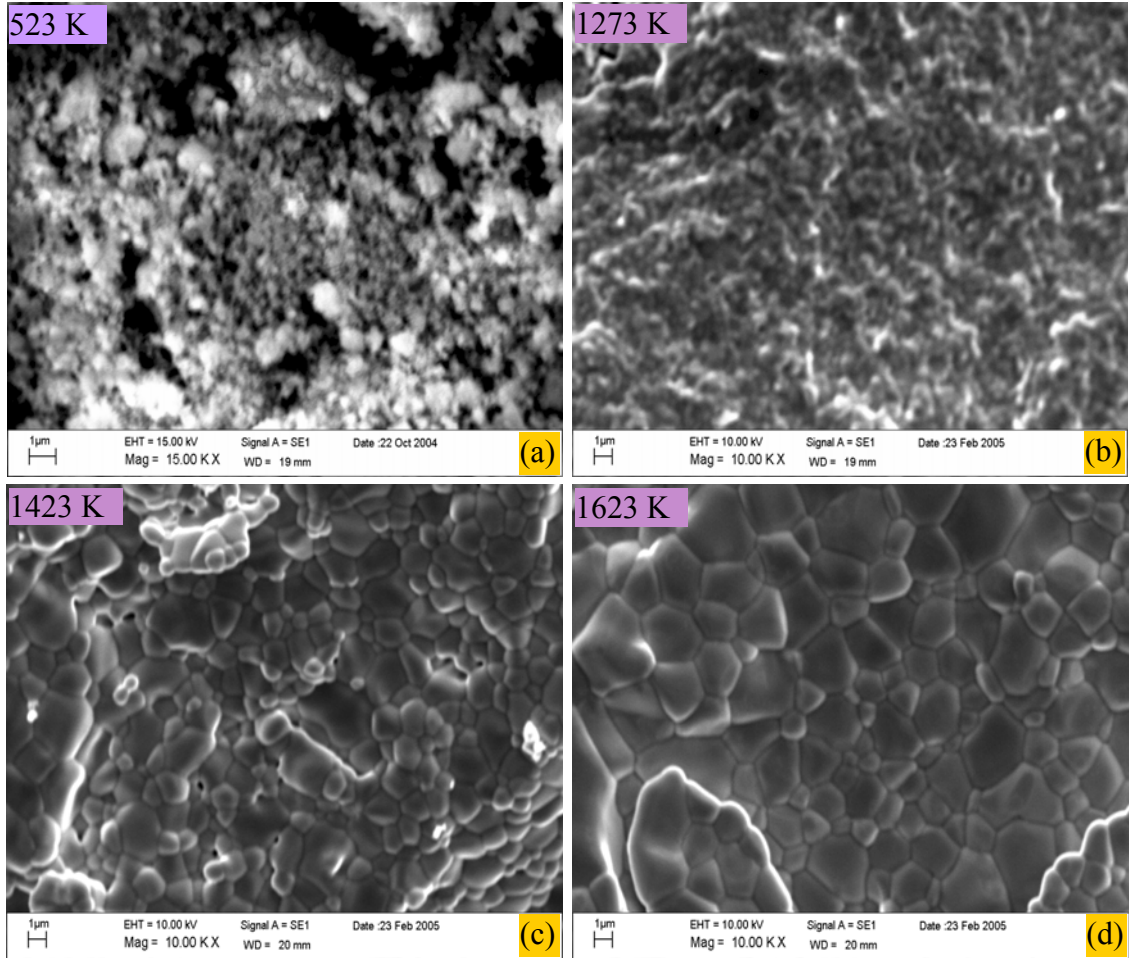
Şekil 6.5a, 6.5b ve 6.5c de katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 6.5a, 6.5b ve 6.5c de verilen görüntüler sırasıyla 1000 kez, 2610 kez ve 5000 kez büyütme sonucu elde edilmiştir. Her üç resimde de sıkı bir şekilde yerleşmiş ve sınırları belirgin bir şekilde birbirlerinden ayrılan grain yapıları göze çarpmaktadır. Resimlerden de görüleceği üzere grain büyüklüklerinin ortalama 5-25 μm arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.5c de yaklaşık 28 μm ve diğer bazı bölgelerde ise daha büyük grainlerin varlığı açıkça görülmektedir. Katı-hal reaksiyon yönteminin bir sonucu olarak tekrarlanan öğütme-peletleme-ısıtma işlemi, grainlerin düzenlenişini üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.





Şekil 6.5. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1000 kez büyütme (a), 2610 kez büyütme (b) ve 5000 kez büyütme (c) altında alınan SEM fotoğrafları.

Sol-jel yöntemiyle farklı ısıtma sıcaklıkları ve süreleri uygulandıktan sonra üretilmiş numunelerin SEM fotoğrafları ise Şekil 6.6 da verilmiştir.



Şekil 6.6. Sol-jel Yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin 1000 kez büyütme (a), 2610 kez büyütme (b) ve 5000 kez büyütme (c) altında alınan SEM fotoğrafları.

Buna göre 523 K, 1273 K, 1423 K ve 1623 K de ısıtma gören numunelerin SEM fotoğrafları, grain yapılarındaki farklılıkları açıkça ortaya koymaktadır. 523 K de ısıtma gören numunenin SEM fotoğrafı Şekil 6.6a da verilmektedir. Bu fotoğraf, önemli ölçüde polimer içeren yapıda dağılmış durumda bulunan ve ortalama 100-300 nm boyutlarında grainlere sahip $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesini göstermektedir. 1273 K de ısıtma gören numunenin SEM fotoğrafı (Şekil 6.6b) incelendiğinde ise, polimer yapının numuneden ayrıldığı ve grainlerin şekillenerek büyümeye başladığı görülmüştür. Buna

göre ölçülen ortalama grain büyüklüklerinin, 300-600 nm aralığında dağılım gösterdiği belirlenmiştir. 1423 K de ısıtılma işlemi gören numunenin SEM fotoğrafında, grainlerin belirginleştiği ve kesin sınırlarla birbirlerinden ayrıldığı açıkça görülmektedir. Bu sıcaklık düzeyinde LaCaMnO yapısının tamamen oluştuğu ve ortalama grain büyüklüğünün 1-3 µm boyutlarına ulaştığı belirlenmiştir. 1623 K de ısıtılma işlemi gören numuneye ait SEM fotoğrafı incelendiğinde ise, grainlerin daha da büyüyerek iyi bir kristalleşme elde edildiği görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında numunenin ölçülen ortalama grain büyüklüklerinin, 1-6 µm aralığında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemlere tabi tutulmuş bu numunelerin SEM fotoğraflarından elde edilen sonuçların, XRD, TGA, DTA ve IR sonuçlarını destekleyici şekilde olduğu belirlenmiştir. Farklı ısıtılma sıcaklıkları ve süreleri, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerin grain büyüklüklerini ve örgü parametrelerini değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.

6.4. Transport Özellikleri

6.4.1. Elektronik Yapı

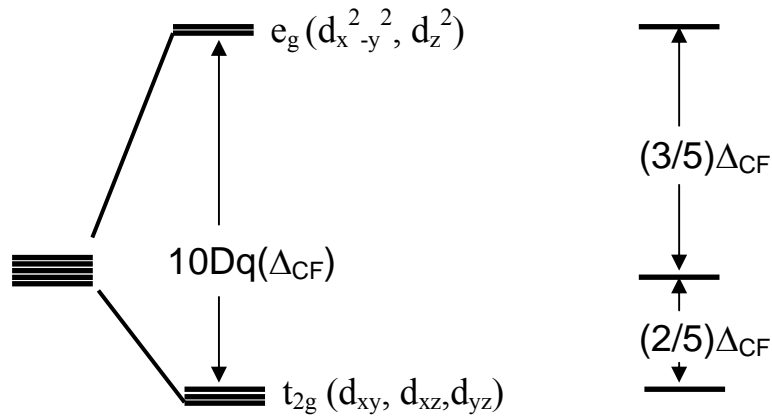
LaCaMnO ve hole-katkılanmış perovskite manganit yapıların elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin anlaşılabilmesi için, bu yapıların elektronik durumlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. İzole edilmiş Mn iyonlarında kısmen dolu 3d-kabukları beşli dejenereliğe sahiptir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. Mn iyonlarının beşli dejenereliğe sahip 3d kabuğunun şematik gösterimi.

Bu seviyeler doldurulurken Hund kuralına uyulur. Elektronlar arası Coulomb itmesini minimize etmek için her bir elektron farklı bir d-orbitalinde ve mümkün olan maksimum spini verecek şekilde yönelirler. Şekil 6.7 deki gibi serbest Mn atomu kristal içine konulduğu zaman izole edilmiş durumdaki küresel simetri bozulur. Buna bağlı olarak da orbital dejenereliği kısmen ortadan kalkmış olur. Bu durum, kristal alan içinde seviyelerin yarılması olarak adlandırılır. Bölüm 3, Şekil 3.2 de gösterildiği üzere Mn lar

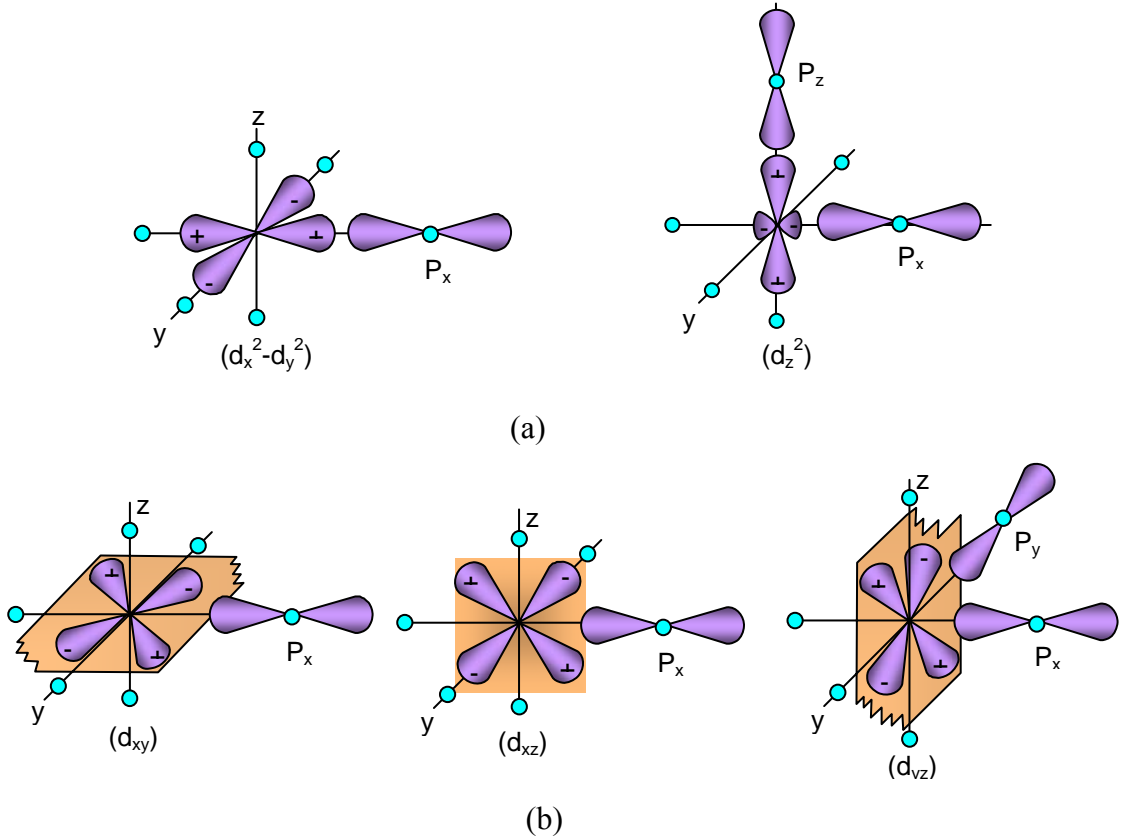
oksijenlerin oluşturduğu oktahedral simetriye sahip bir kristal alanı içinde bulunmaktadır. Bu kristal alan içinde d-seviyeleri biri üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) seviyelerini, diğeri ikili dejenereliğe sahip e_g ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$) seviyelerini oluşturacak şekilde ikiye ayırılır. Şekil 6.8 den de görüleceği gibi üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} grubu enerji bakımından daha düşük değerdedir. Bu iki seviye arasındaki yarıma enerjisi Δ_{CF} veya $10Dq$ ile gösterilir ($\Delta_{CF} \equiv 10Dq$). Mn oksitlerde bu değer yaklaşık 1-2 eV civarındadır.



Şekil 6.8. Kristal alan içinde d seviyelerindeki yarıma.

Yarımanın neden bu şekilde olduğunu anlayabilmek için başlangıçta dejenere durumda bulunan beş ayrı orbitalin yönelimlerine bakmak gerekir. e_g orbitallerinin ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$) elektron yoğunlukları (loblar) oktahedral yapıdaki oksijenlerin p-orbitalleri ile aynı yönde yönelmiş durumdadır (Şekil 6.9a). t_{2g} orbitalleri ise (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) oksijenlerin p-orbitallerinin arasındaki bölgelere doğru yönelmiş durumdadır (Şekil 6.9b). e_g orbitalleri, çevrelerindeki ligandlardan dolayı t_{2g} orbitallerine göre daha fazla Coulomb itmesine maruz kalırlar. Bu durumun bir sonucu olarak e_g orbitallerinin enerjisi artar. Kristal alan yarımasına diğeri bir katkı da Mn nin d-orbitalleri ile oksijenin p-orbitalleri arasındaki hibritleşmeye dayanan kovalensi (covalency) katkısıdır. Bu hibritleşmeye bağlı olarak orbitallerin karışımı d ve p seviyelerinin yarımasına neden olur. e_g orbitalleri oksijenin p-orbitallerine doğru yöneldiği için bunların üst üste binmesi (overlap) daha büyüktür. Bu durumda e_g ve p-orbitalleri σ orbitallerini verecek şekilde güçlü bir hibritleşmeye girerler. Benzer şekilde t_{2g}

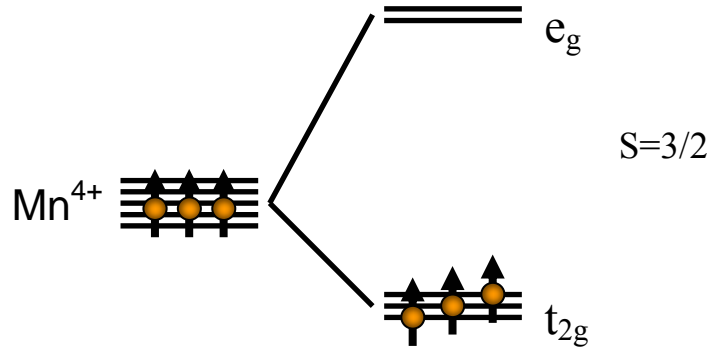
orbitalleri ile p-orbitalleri arasındaki hibritleşme e_g orbitallerinkinden daha küçüktür. t_{2g} orbitalleri p-orbitallerine dik oldukları için bunların σ overlapları sıfırdır. Bu durumda geriye kalan sadece π overlapıdır. t_{2g} -p karışımı daha zayıf olduğu için t_{2g} seviyesi daha aşağıdadır.



Şekil 6.9. Mn atomunun e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) ve t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerinin oksijen orbitalleriyle yaptığı üst üste gelmeler (overlaplar).

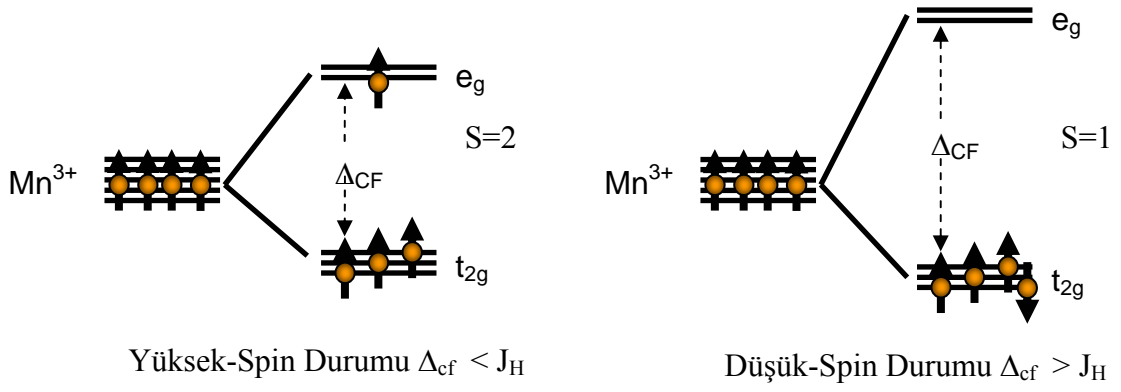
Mn atomlarının enerji seviyelerinde elektronların dağılımının incelenmesi, perovskite yapının elektriksel ve manyetik davranışının anlaşılması açısından önemlidir. d-orbitalindeki elektron sayısının üç'e kadar olan durumları için herhangi bir problem yoktur. Elektronlar Hund kuralına göre spinlerini paralel yaparak her biri t_{2g} seviyesindeki bir orbitale yerleşir. Şekil 6.10 da Mn^{4+} için kristal potansiyelinden dolayı enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara elektron yerleşiminin şematik gösterimi

verilmektedir. Buna göre, $S=3/2$ toplam spini verecek şekilde, t_{2g} seviyeleri paralel yönelmiş spinlerle doldurulmuştur ve e_g bandı ise boştur.



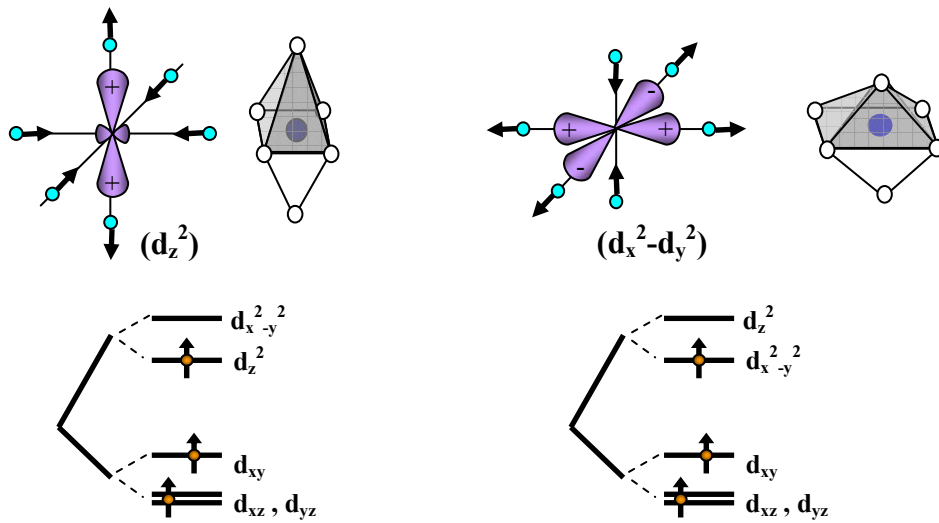
Şekil 6.10. Mn^{4+} için kristal alandan dolayı enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara elektron yerleşimi.

Elektron sayısı dört olduğunda elektronların yerleşiminde bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Hund kuralına göre dördüncü elektron spinini diğer üçüne paralel yapmak istersek bunu ancak daha yüksek enerjili e_g seviyesinde gerçekleştirebiliriz. Bu durumda elektrona Δ_{cf} kadarlık bir enerji verilmelidir. İkinci durum, elektronun daha düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmesidir. Bu durum da ise Pauli prensibine göre elektronun spinini ters olmalıdır. Pratik olarak her iki durumda mümkündür. Birinci durum “high-spin” durumu, ikinci durum ise “low-spin” durumu olarak adlandırılır. Bunlardan hangisinin tercih edilen durum olduğuna karar verebilmek için Δ_{cf} yarıma enerjisi ile Hund kuralı gereği ferromanyetik exchange etkileşme enerjisinin hesaplanması gerekir. Eğer $\Delta_{cf} > J_H$ ise sistem “low-spin” durumunu tercih eder. Eğer $\Delta_{cf} < J_H$ ise “high-spin” durumu tercih edilir. Oktohedral simetriye sahip kristal alan içindeki Mn^{3+} iyonları “high-spin” durumunu tercih eder. Mn^{3+} için sözü edilen her iki durum Şekil 6.11 de gösterilmiştir.



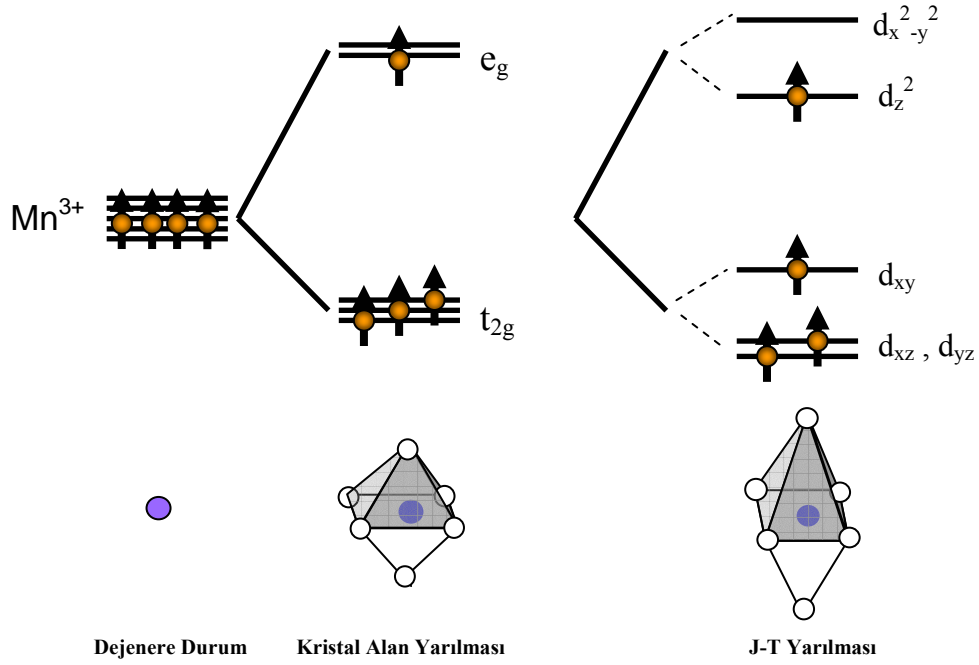
Şekil 6.11. Mn^{3+} için kristal alan yarılması sonrası düşük ve yüksek spin durumlarında elektron yerleşimi.

Perovskite manganitlerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sebep olan fiziksel gerçeklerden biri de Jahn Teller bozulmasıdır. Jahn-Teller teoriye göre dejenere taban durumuna sahip bir sistemde, dejenerelik basit bir spin dejenereliği (yukarı, aşağı) olmadığı sürece kendi simetrisini düşürerek bu dejenereliği ortadan kaldırmaya çalışır. Perovskaytlarda bu durum, yapıdaki oktahedronların tetragonal bozulmaya uğrayarak Mn^{3+} etrafındaki simetriyi bozmasıyla sağlanır. Sonuç olarak, Jahn-Teller bozulması (distortion) olarak adlandırılan bir yapısal deformasyon ortaya çıkar (Şekil 6.12). Bunun sonucu olarak Mn^{3+} durumundaki atomun e_g bandındaki enerji seviyeleri yarılarak dejenerelik ortadan kaldırılmış olur.



Şekil 6.12. Mn merkezli oktahedronlarda meydana gelen Jahn Teller bozulması.

Oksijen oktahedronlarının z eksenindeki lokal uzamaları d_z^2 orbitalinin Coulomb enerjisini düşürürken, $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisi artar. Böylece e_g bandındaki dejenerelik ortadan kalkar. Ayrıca; Oktahedrarların z yönünde bölgesel sıkışması ise $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisini düşürür. Manganitlerde d_z^2 nin Coulomb enerji düşüşü $d_{x^2-y^2}$ ninkine göre daha fazla olduğundan, JT bozulması genellikle z ekseninin lokal uzaması şeklinde olmaktadır [33]. Jahn-Teller bozulması ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan orbital düzenlenişi manganitlerde ve onların manyetik özellikleri üzerinde oldukça önemlidir. Böylece d_z^2 nin enerjisi $d_{x^2-y^2}$ ninkine göre daha aşağıda olmaktadır ve dördüncü elektron bu seviyeye gitmektedir (Şekil 6.13).



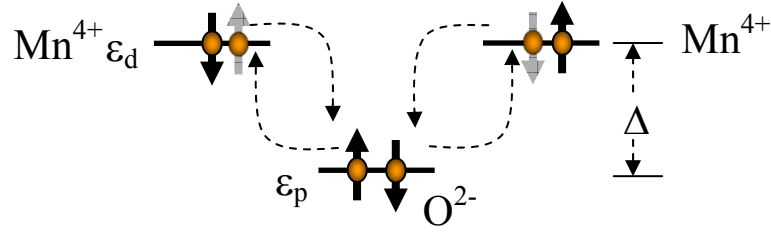
Şekil 6.13. Jahn Teller bozulması öncesi ve sonrası Mn^{3+} için elektron dağılımının şematik gösterimi.

AMnO₃ yapısında mangan atomlarının tamamı +3 değerliğine sahip olup AFM yalıtkan özellik gösterir. Perovskite manganit yapılarda gözlenen ilginç manyetik ve elektriksel özellikler, yapıya +2 değerlikli bir divalent atomun katılanmasıyla ortaya çıkmaktadır. Yapıya $A_{1-x}A'_xMnO_3$ şekilde +2 değerlikli bir divalent metalin eklenmesiyle, yük nötrülüğünün sağlanabilmesi için, Mn^{3+} durumundaki mangan iyonlarının eklenen x konsantrasyon miktarı kadarlık bir kısmı Mn^{4+} durumuna

dönüşür. Bu durum $A_{1-x}^{3+}A'_x{}^{2+}Mn_{1-x}{}^{3+}Mn_x{}^{4+}O_3{}^{2-}$ şeklinde ifade edilir. Katkılanmış perovskite manganit yapılarında elektronlar Mn^{3+} dan Mn^{4+} nın e_g bandına O^{2-} aracılığıyla geçer ve elektronların mobilitesi artar veya bir başka deyişle yapının iletkenliği artar. Bu durum yapıda FM düzenlenişi tercih eden DE modeli ile açıklanmıştır. Başlangıçta tüm Mn atomları, Mn^{3+} oksidasyon durumundadır. Böylece e_g bantları tamamen doludur. Yapıya divalent atom katkılандığında e_g bandı boş Mn^{4+} iyonları oluşur. Yapıda Mn^{3+} ile Mn^{4+} iyonları arasında O^{2-} iyonları bulunmaktadır ve Mn^{3+} nın e_g bandındaki bir elektron bu O^{2-} iyonu aracılığıyla Mn^{4+} nın boş olan e_g bandına sıçrayabilir. Ancak güçlü Hund etkileşmesi kor spinlerle e_g bandındaki spinleri paralel yapmak ister. Dolayısıyla komşu Mn atomlarının kor spinleri birbirlerine ne kadar paralelse e_g bandındaki elektronun hopping i o kadar kolay olacaktır. Sonuç olarak divalent atomun katkılanma konsantrasyonunun artması, başlangıçta antiferromanyetik baskın düzenlenişte bulunan yapıyı double exchange etkileşmeleri sonucunda ferromanyetik baskın düzenlenişe doğru götürür. $A_{1-x}A'_xMnO_3$ yapısı x konsantrasyon oranına bağlı olarak antiferromanyetikten ferromanyetiğe ve daha sonra tekrar antiferromanyetik düzenlenişe doğru değişiklik gösteren manyetik davranışlar sergilemektedir.

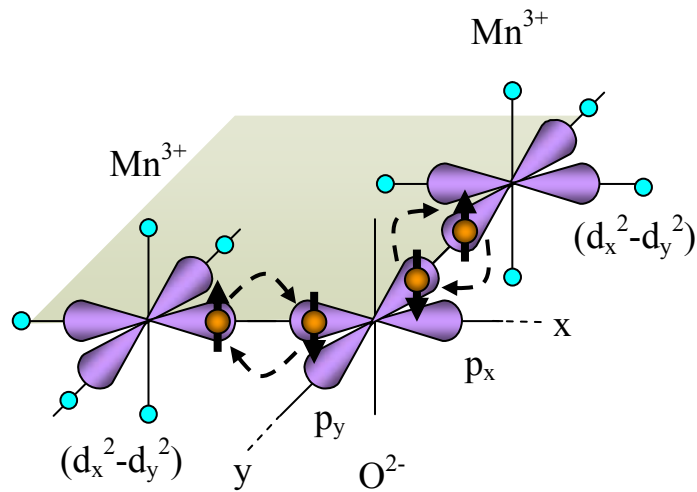
Perovskite manganitlerde mangan iyonları arasındaki etkileşme doğrudan değil oksijen atomları aracılığıyla meydana gelmektedir. Manyetik ve elektriksel özellikleri belirleyen bu dolaylı etkileşmelerin iki mekanizması bulunmaktadır. Bunlar süper-exchange (SE) ve double-exchange (DE) etkileşmeleridir. Süper-exchange etkileşmesi iki üç değerlikli ($Mn^{3+}-Mn^{3+}$) mangan iyonu veya iki dört değerlikli ($Mn^{4+}-Mn^{4+}$) mangan iyonu arasında mevcut olan bir exchange etkileşmesidir. Bu nedenle super-exchange etkileşmesi tek değerlikli mangan iyonları içeren temel yapılarda ($x = 0$ ve $x = 1$) etkin durumdadır. $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ için düzlemsel olarak iki farklı süper-exchange etkileşmesinden söz edilebilir.

Şekil 6.14 de $x=1$ durumuna karşılık gelen $A'MnO_3$ yapısı için $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ arasındaki etkileşmenin şematik gösterimi verilmektedir. Oksijendeki p-elektronlarının iki komşu Mn^{4+} iyonlarına geçişi yük-transfer yalıtkanlarda antiferromagnetik bir etkileşmeye neden olur. Yani, oksijenin p orbitalindeki elektronlar, Mn^{4+} nın kor spinleriyle ancak bu kor spinler antiferromanyetik yönelmişlerse etkileşebilirler. Bu tür bir yapı $CaMnO_3$ ü tanımlar ve bu yapı antiferromanyetik (AFM) yalıtandır. Sonuç olarak, G tipi diye adlandırılan antiferromanyetik bir yapı kurulur.



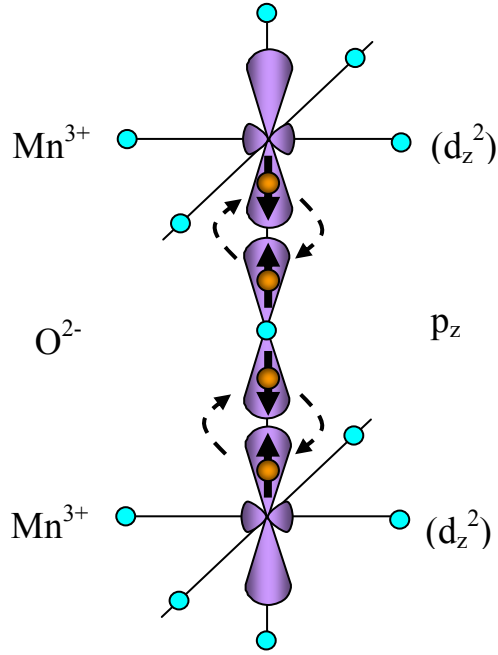
Şekil 6.14. $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ arasındaki super-exchange etkileşmesinin şematik gösterimi.

İkinci olarak $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ durumunu inceleyecek olursak burada iki farklı etkileşme düzlemi ortaya çıkmaktadır. Daha önce de açıklandığı üzere Mn^{3+} nın orbital düzeninde e_g bandında bir elektron bulunmaktadır. $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ yapısında xy düzlemleri ferromanyetik, z eksenini yani düzlemler arası antiferromanyetik etkileşmeyi gerektirmektedir. Şekil 6.15 de xy düzlemi için bu etkileşmenin şematik gösterimi verilmektedir. Şekil 6.15 den de görüleceği gibi Mn^{3+} iyonları kendi aralarında oksijenin p_x ve p_y orbitallerini kullanarak ferromanyetik bir etkileşme içindedirler. Mangan orbitalleri oksijenin p -orbitallerini kullanarak 90° lik bir yol boyunca etkileşmektedirler. Burada manganın d -orbitalleri ile oksijenin p -orbitalleri arasında yük transferi mümkündür. Birbirine dik iki p_x ve p_y orbitalleri, manganın d -orbitalleri ile overlap yapabilirler. P_x orbitalindeki bir elektron d -orbitaline, P_y orbitalindeki elektron ise diğer mangan atomunun d -orbitaline transfer olur. Bu durumda aracılık yapan oksijen iki elektronunu kaybedecektir (veya iki hol kazanacaktır).



Şekil 6.15. $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ yapısında xy düzlemleri kullanılarak ferromanyetik etkileşmenin şematik gösterimi.

$\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ yapısında düzlemler arasındaki durum ise tamamen antiferromanyetik süper-exchange etkileşmeyi gerektirmektedir. Bu durum Şekil 6.16 da açıklanmıştır. Şekil 6.16 dan da görüldüğü gibi Mn^{3+} iyonlarının d_z^2 orbitali, oksijenin p_z orbitaliyle etkileşme içindedir. Bu etkileşme antiferromanyetik bir spin düzenlenişini gerektirir.



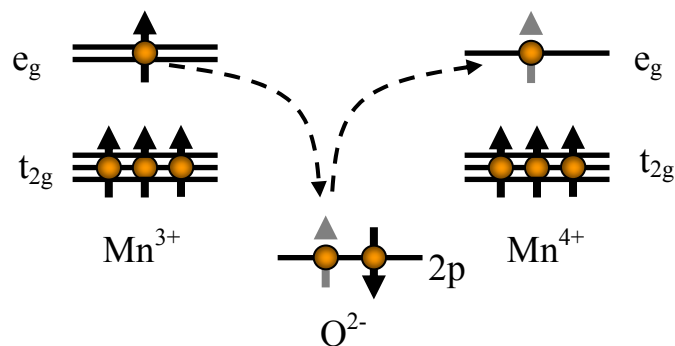
Şekil 6.16. $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ yapısında düzlemler arasındaki antiferromanyetik etkileşmenin şematik gösterimi.

Sonuç olarak $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ yapısında süper-exchange etkileşmesi düzlemleri ferromanyetik spin durumda tutarken, düzlemler arası antiferromanyetik durumdadır. LaMnO_3 yapısı buna bir örnek olarak verilebilir. Bu tip manyetik düzenlenişe A-tipi AFM düzenleniş denir.

x konsantrasyon miktarına bağlı olarak manganit yapıda ortaya çıkan yalıtkan-iletken geçişi ve yine x konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişen antiferromanyetik-ferromanyetik faz geçişinin mekanizması ilk olarak 1951 yılında C. Zener [52,53] tarafından Double-Exchange mekanizması ile açıklanmış, daha sonra 1955 yılında P.W. Anderson, H. Hasegawa [107] yine aynı yıl J.B. Goodenough [108] ve 1960 yılında P. De Gennes [55] tarafından geliştirilmiştir.

Daha öncede belirtildiği üzere, super-exchange etkileşmesi $x = 0$ ve $x = 1$ için elde edilen yapıdaki mangan iyonlarının tek valans durumunda ortaya çıkmaktadır. Her iki durumda da yapı antiferromagnetik yalıtkan özellik göstermektedir. x konsantrasyon değerinin artışına bağlı olarak yapıdaki bazı Mn^{3+} iyonlarının valanslığı Mn^{4+} durumuna dönüşür ($A_{1-x}^{3+}A_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$). Yapıda hem Mn^{3+} hem de Mn^{4+} aynı anda bulunduğu için bu durum karışık-valans (mixed valans) alaşımı yada yüksek x konsantrasyon oranları için hole katkılanmış perovskite manganit yapı olarak adlandırılır. Yapıda Mn^{4+} iyonunun elektron dağılımı $d^3(t_{2g}^3e_g^0)$ şeklinde olup e_g seviyeleri tamamen boştur. Bu durumda Mn^{3+} iyonundaki bir e_g elektronunun oksijenin p-orbitali aracılığı ile komşusu durumundaki Mn^{4+} iyonunun boş e_g seviyesine geçmesi mümkün hale gelir. Genel olarak bu elektronlar, eğer safsızlıkların yarattığı potansiyelleri ihmal edip bütün pozisyonların aynı potansiyelde olduğunu kabul edersek, bütün kristal boyunca hareket edebilirler. Bu aynı zamanda mixed-valans durumunda yapıda yük iletiminin mümkün olacağını göstermektedir. Şekil 6.17 de $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ etkileşmesinin double-exchange mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.

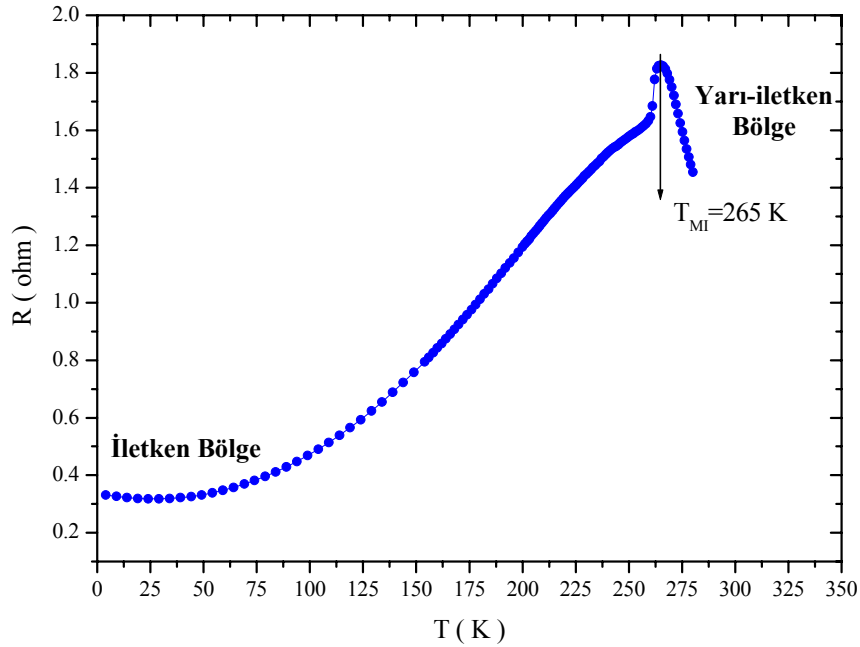
DE etkileşmesi FM bir düzenlenişi gerektirir. Bu durumun altında yatan temel sebep Mn atomlarının kor spiniyle e_g bandındaki elektronun spinleri arasındaki güçlü Hund etkileşmesidir. Mn^{3+} ile Mn^{4+} arasında hopping yapacak olan e_g elektronun spininin yönelimi, kor spinlerin yönelimine güçlü bir bağlılık gösterir. Hopping yapan e_g elektronu spin yönelimini değiştiremeyeceğinden, elektron iletiminin olabilmesi ancak Mn atomlarının kor spinleri arasında ferromanyetik bir düzenlenişle mümkün olabilmektedir. Böylece DE etkileşmesi, Mn atomlarının spinlerinin birbirlerine paralel olarak yöneldiği bir kristal yapısı verir.



Şekil 6.17. $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ etkileşmesinde elektron transferinin double-exchange mekanizmasının şematik gösterimi.

6.4.2. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri

Katı-hal Reaksiyon Yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin direnç-sıcaklık karakteristiğinin belirlenmesi amacıyla, Bölüm 4.6 da verilen elektriksel özellikler ölçüm sistemi kullanılmıştır. Pelet formundaki numunelere 4-kontak yöntemiyle gümüş boya kullanılarak bağlantılar yapılmış ve ölçüm sistemine yerleştirilmiştir. Direnç ölçümü, $H=0$ T da ve 4-280 K sıcaklık aralığında yapılarak $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin direnç-sıcaklık eğrisi elde edilmiştir. Şekil 6.18 de verilen R-T eğrisinin metal-yarıiletken geçiş sıcaklığında (T_{MI}) bir pik verdiği görülmektedir. Şekilden numunenin direnç değerinin, T_{MI} sıcaklığına kadar önce arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. T_{MI} sıcaklığında maksimum direnç değeri, $R_{\text{mak}}=1.82 \Omega$ olarak ölçülmüştür. Eğrinin pik değerinden metal-yarıiletken geçiş sıcaklığı, $T_{MI}=265$ K olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklığın üstünde numune, yarıiletken ve paramanyetik davranış sergilerken, altındaki sıcaklık bölgesinde metalik ve ferromanyetik karakter göstermektedir. Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı, numunenin manyetik geçiş sıcaklığıyla yakından ilişkilidir.



Şekil 6.18. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=0$ Teslada alınan direnç-sıcaklık eğrisi.

Şekil 6.18 e göre T_{MI} sıcaklığının üstündeki bölgede numunenin direnci, sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. Bu durum, yapıda yük taşıyıcıların sahip olduğu termal uyarılma enerjisinin düşmesiyle açıklanabilir. T_{MI} sıcaklığının üstünde yapıda mevcut olan iletkenlik polaron hareketleriyle açıklanmaktadır. Polaronlar yapı içinde birbirlerinden bağımsız polarize olmuş küçük bölgelerdir. Polaron sıçramaları termal enerji azaldıkça azalmakta ve direnç T_{MI} sıcaklığına kadar artmaktadır. Sıcaklık düşmeye devam ettikçe numunenin kor spinlerinin manyetik momentleri arasındaki manyetik etkileşmeler artarak daha düzenli bir yapı oluşmaya başlar. Bu noktada direnç değerinde bir maksimum gözlenmektedir. Artık yapıda Şekil 6.17 de şematik gösterimi verilen Double Exchange (DE) etkileşmesi baskın hale gelmiştir. Böylece e_g elektronlarının hareketliliği DE etkileşmesinin bir sonucu olarak daha kolay hale gelir ve direnç, azalan sıcaklıkla beraber düşmeye başlar.

LaCaMnO numunesinde gözlenen direnç ve colossal manyetodirenç (CMR) davranışının anlaşılabilmesi için geliştirilmiş modeller bulunmaktadır. Bu modeller; Termal Aktivasyon (TA) Modeli, Small Polaron Hopping (SPH) Modeli ve Variable-Range Hopping (VRH) Modeli şeklinde sıralanabilir. T_{MI} sıcaklığının üstünde numunedeki iletkenlik, polaron hareketiyle açıklanabildiğinden [58,109] ve deneysel R-T eğrilerimiz SPH modeli ile uyumlu sonuçlar verdiğinden, direncin sıcaklığa bağlılığı küçük-polaron sıçraması modeli [110-113] kullanılarak incelendi. Bu modele göre direnç değeri,

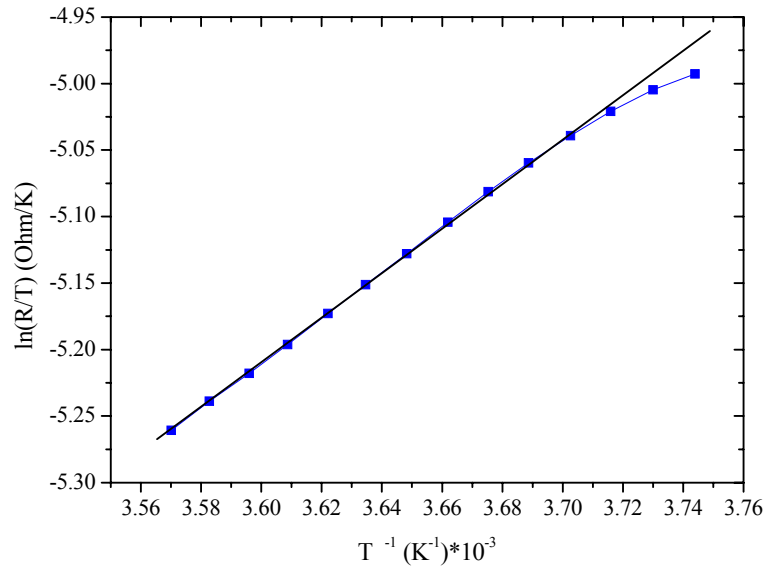
$$\rho(T) = AT \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad 6.1$$

eşitliğiyle tanımlanmıştır [111-112]. Burada k_B , Boltzmann sabiti ve E_a , aktivasyon enerjisini ifade etmektedir. Eşitlik 6.1 in, T_{MI} sıcaklığının üstündeki sıcaklık aralığında deneysel direnç verilerimizle büyük bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. T_{MI} sıcaklığının altındaki metalik bölgede ise direnç,

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^N \quad 6.2$$

eşitliğiyle uyumlu şekilde değişmektedir [111]. Burada ρ_0 , 10 K deki direnç değeri olarak alınmıştır. Aktivasyon enerjisi, yüksek sıcaklıklarda dirençteki değişimin

mekanizmasını oluşturan polaron bölgelerinin hareketini belirleyen bir parametre olduğundan tanımlanması önemlidir. Yüksek sıcaklık bölgesi için, Eşitlik 6.1 kullanılarak $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisi elde edilmiş ve bu eğrinin lineer kısmına fit yapılarak E_a aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Şekil 6.19 da $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisi verilmiştir.

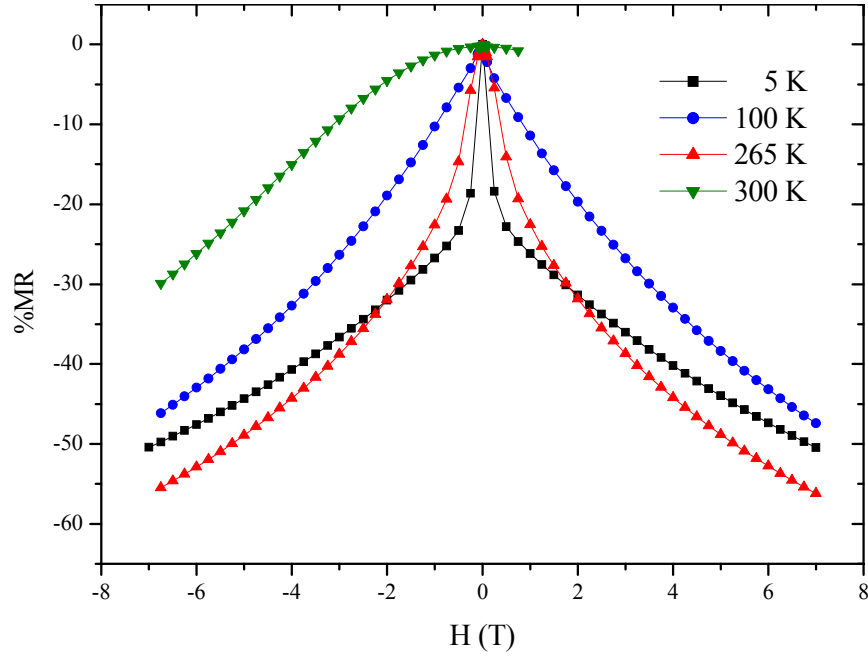


Şekil 6.19. T_{MI} sıcaklığının üstündeki sıcaklık bölgesi için $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisi.

Şekil 6.19 da verilen egride T^{-1} eksenini 10^3 ile genişletilerek çizilmiştir. Eğriye bir doğru uydurularak eğim hesaplanmış ve eğimden de aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Ayrıca Eşitlik 6.1 ve 6.2 de verilen A ve N parametreleri de hesaplanmıştır.

$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ bulk numunesinin % MR değişiminin belirlenmesi için, maksimum 7 T lık manyetik alan değişimi altında R-H eğrileri kullanılmıştır. R-H eğrilerinden elde edilen veriler, Eşitlik 3.5 e uygulanarak Şekil 6.20 de verilen %MR-H eğrileri elde edilmiştir. Uygulanan alanla direnç ve MR değişiminin sıcaklığa güçlü bir bağlılık göstermekte olduğu eğrilerden görülmektedir. Bunun temelinde yatan neden ise, direncin (R) ve manyetodirencin (%MR), Mn atomlarının spin yönelimleri arasındaki açıya bağlı olarak değişmesidir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça Mn atomları gelişigüzel spin yönelimleri kazanarak elektron hopping ni zorlaştırmaktadır. Şekil 6.20 den de açıkça görüleceği üzere en büyük %MR değişimi T_{MI} sıcaklığı civarında ölçülmüştür. 7 Teslalık alan değişimi altında ve 265 K de maksimum MR değişimi, %55.47 olarak

ölçülmüştür. Ancak 300 K civarında ölçülen %MR değişiminin küçük olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda numunedeki güçlü termal etkileşmelerin manyetik alanı baskılamasından dolayı bu bölgede %MR değişiminin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 6.20. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ bulk numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan %MR değişiminin uygulanan manyetik alana bağlılığı.

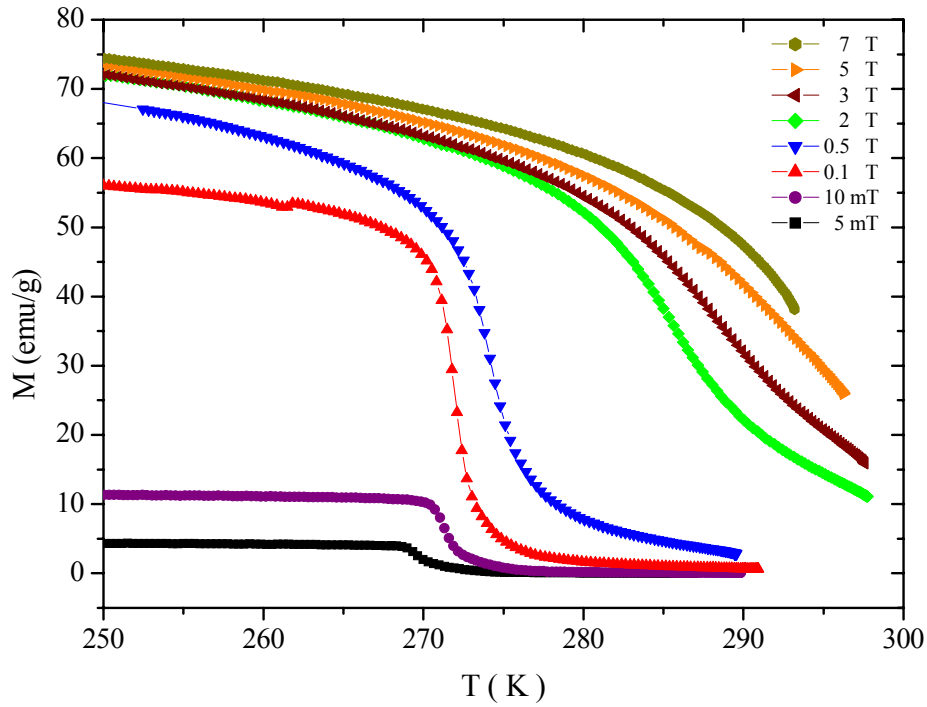
Elde edilen bütün bu sonuçlar Çizelge 6.2 de sunulmuştur. SPH modeli kullanılarak $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin aktivasyon enerjisi 146.74 meV olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplanan E_a değerinin, perovskite manganitler için tanımlanan ~ 117 meV [111] ve ~ 160 meV [112] değeriyle uyumlu bir aralık içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.2. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin direnç verilerinden elde edilen parametreleri.

Numune	T_{MI} (K)	R_{pik} (Ω)	$R_{T=10K}$ (Ω)	E_a (meV)	A	$MR_{T=265 K}$ (%)
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	265	1.82	0.3262	146.71	1.72664×10^{-5}	55.47

6.5. Manyetik Özellikleri

Katı-hal reaksiyon ve Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen polikristal ve nanokristal numunelerin sıcaklık ve manyetik alan etkisi altında manyetik davranışlarının incelenmesi amacıyla Bölüm 4.5 de detayları verilen “Vibrating Sample Magnetometer” (VSM) sistemi kullanılmıştır. Numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi açısından önemli olduğundan öncelikle tüm numunelerin M-T eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.21 de katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin, farklı manyetik alan değerlerinde alınan M-T eğrileri verilmiştir. Düşük alan (5 mT) M-T eğrisi, numunenin manyetik faz dönüşüm sıcaklığı olan Curie sıcaklığının (T_c) belirlenebilmesi açısından önemlidir. Curie sıcaklıkları, (dM/dT) -T eğrilerinin pik değerlerine karşılık geldiğinden, M-T eğrilerden kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

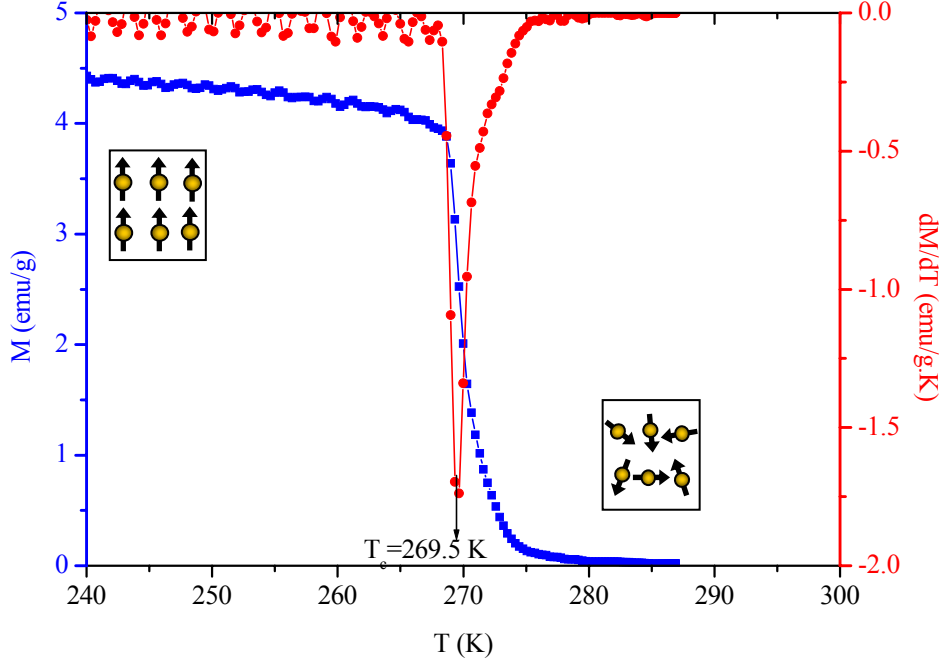


Şekil 6.21. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerleri altında alınan manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı eğrileri.

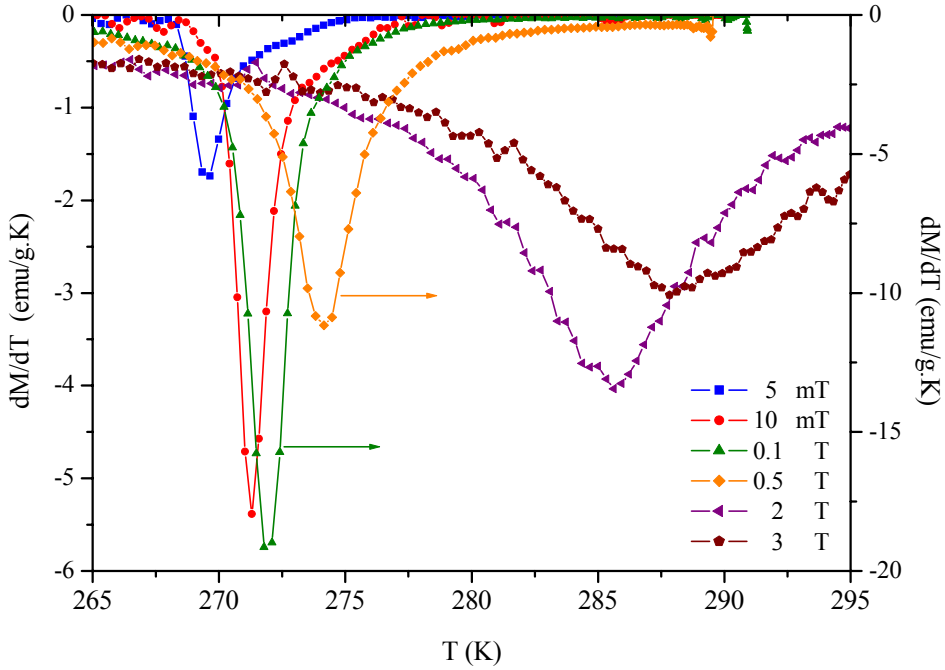
Şekil 6.21 de uygulanan farklı manyetik alan değerlerinin M-T eğrilerinin karakteristiğini nasıl değiştirdiği görülmektedir. Artan manyetik alan, uygulanan alan yönünde yönelmiş manyetik moment sayısını arttırdığından, manyetik geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına ve numunenin manyetizasyonunun artmasına neden olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, T_c sıcaklığının üstünde numune paramanyetik faza sahipken, altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik faza sahiptir.

T_c sıcaklığının alana bağıllığının belirlenmesi için düşük alan M-T eğrisinden elde edilen (dM/dT) -T eğrisi Şekil 6.22 de verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.23 e göre 5 mT, 10 mT, 0.1 T, 0.5T, 2 T ve 3 T lık manyetik alan altında belirlenen manyetik faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 269.5, 271, 272, 274, 285 ve 288 K olarak hesaplanmıştır. Artan manyetik alanla manyetik momentler alan yönünde yönelirler. Bu da manyetik momentler arasındaki FM exchange etkileşmesinin artması anlamına gelir. Böylece yapı daha yüksek sıcaklık değerlerinde paramanyetik faza geçer. Bu sebeple yüksek manyetik alan değerlerinde ferromanyetik-paramanyetik (FM-PM) geçiş sıcaklığının arttığı gözlenmiştir.

$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesi için hesaplanan Curie sıcaklığı (T_c), aynı numunenin metal-yarıiletken (T_{MI}) sıcaklığıyla aynı aralıkta olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, T_{MI} sıcaklığının manyetik faz geçiş sıcaklığıyla ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Daha önce de açıklandığı üzere, numunenin elektriksel direnci (R) ve manyetodirenci (MR) komşu Mn spin yönelimleri arasındaki açıyla ilişkilidir. Sonuç olarak, paramanyetik ve ferromanyetik fazlar arasında bu spinlerin yönelimleri büyük farklılıklar gösterdiğinden, metal-yarıiletken geçiş sıcaklığı, T_c sıcaklığı civarında ortaya çıkmaktadır.

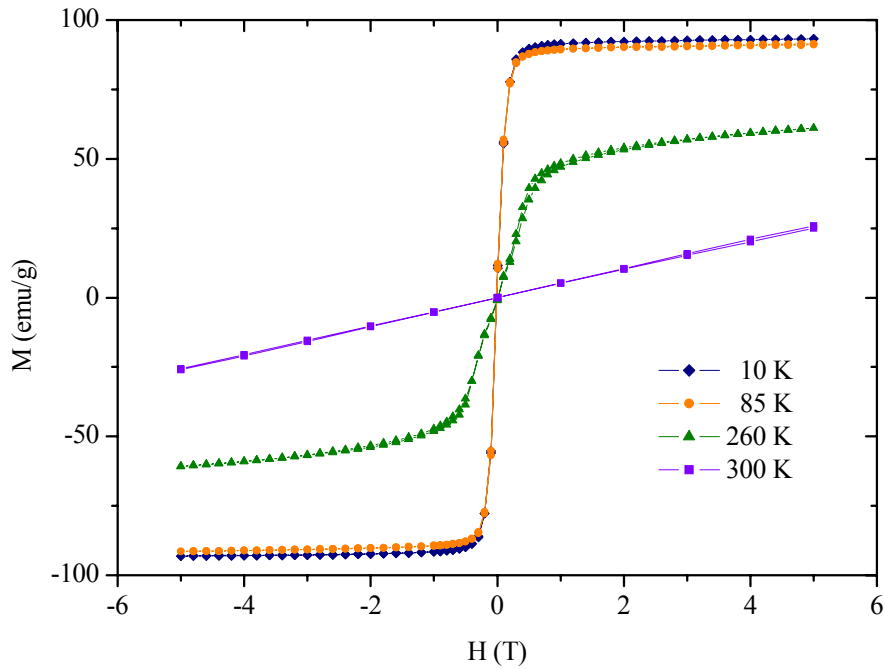


Şekil 6.22. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin $H=5$ mT da alınan M - T (mavi) ve (dM/dT) - T (kırmızı) eğrileri.



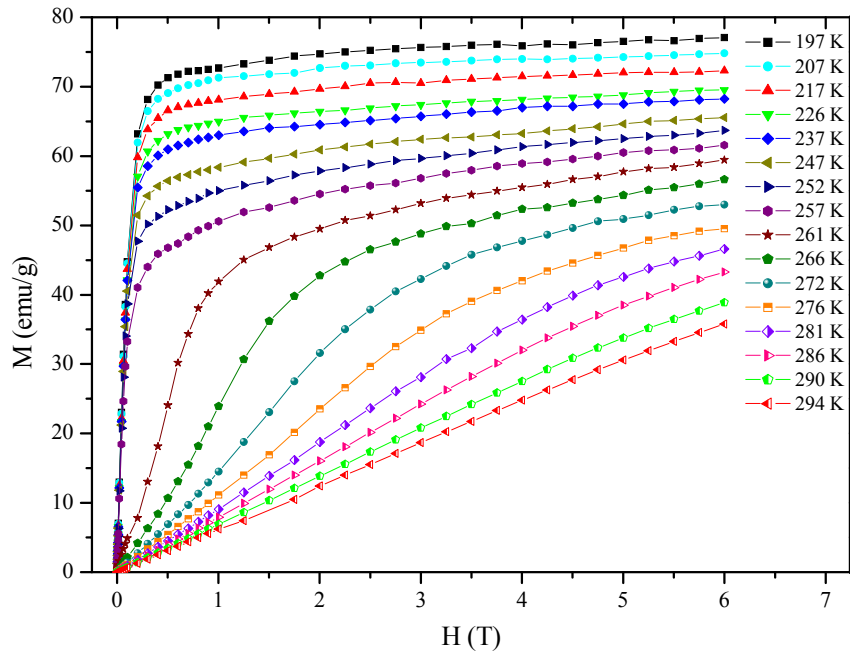
Şekil 6.23. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlar altında alınan (dM/dT) - T (kırmızı) eğrileri.

Katı-hal Reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin doyum manyetizasyonunun belirlenmesi ve paramanyetik-ferromanyetik durumunun incelenmesi amacıyla, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde her iki yönlü tam bir kapalı çevrim yapılarak M-H eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.24 de verilen bu eğrilerden numunenin düşük ve yüksek sıcaklıklarda manyetik davranışı izlenebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda kolaylıkla doyuma ulaşan numunede, sıcaklığın artmasıyla ferromanyetizma bozulmaya başlamakta ve T_c sıcaklığının üstünde tamamen paramanyetik fazın varolduğu görülmüştür. 10 K de maksimum 5 T lık alan değişimi altında alınan M-H eğrisi, numunenin yaklaşık 1 T da hemen hemen doyuma ulaştığını ortaya koymuştur. Azalan sıcaklıkla beraber numunede manyetik spinler arasındaki termal etkileşme enerjisi de azalmakta ve bunun bir sonucu olarak numune göreceli olarak düşük manyetik alan değerlerinde kolaylıkla doyuma ulaşabilmiştir. Sonuç olarak, 10 K de ve 5 T lık alan değerinden doyum manyetizasyonu (M_s) yaklaşık olarak 93.25 emu/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.24. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında her iki yönde alınan M-H eğrileri.

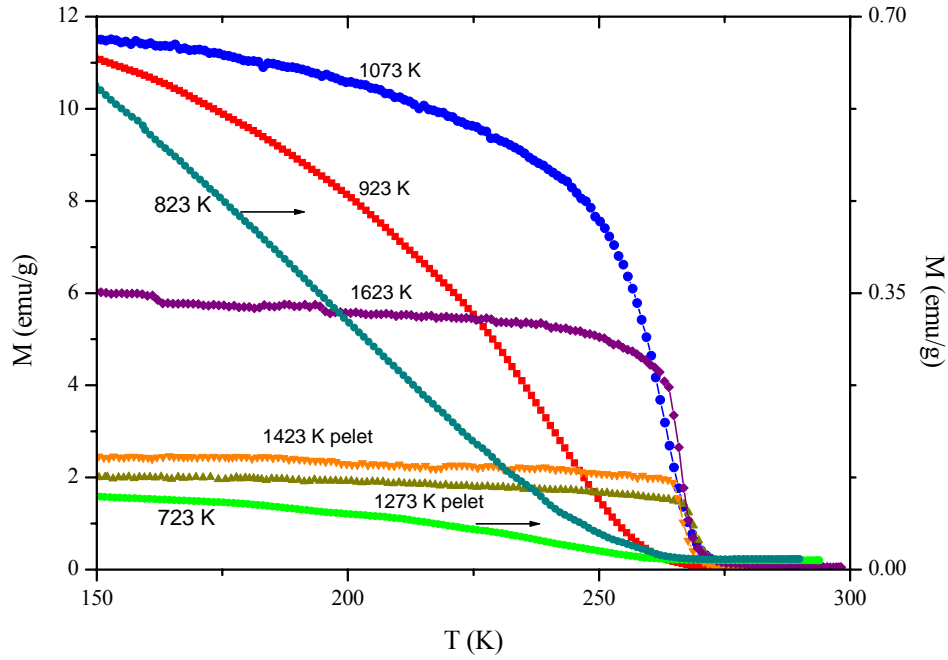
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetizasyonunun manyetik alana bağılılığının daha iyi bir şekilde anlaşılması amacıyla, Curie sıcaklığının üstündeki ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınan tek yönlü M-H eğrileri incelenebilir. Bu amaçla Şekil 6.25 de 0-6 T lık tek yönlü alan değişimleri için elde edilen M-H eğrileri verilmiştir. Numunenin sıcaklığının düşmesiyle paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş bu eğrilerden açıkça izlenebilmektedir.



Şekil 6.25. Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrileri.

Bölüm 4.2.21 de detayları verilen Sol-jel üretim metodu kullanılarak numuneler hazırlandı ve bu numunelere farklı ısıl işlemler uygulanarak yapıda nanokristalleşmeler oluşturuldu. Uygulanan ısıl işlemlerin numunelerin manyetik davranışları üzerine olan etkilerinin incelenebilmesi için öncelikle manyetizasyon-sıcaklık ölçümleri yapıldı. Şekil 6.26 de Sol-jel yöntemi ile üretilmiş, 723 K, 823 K, 923 K, 1073 K, 1273 K, 1423 K ve 1623 K de ısıl işlem gören numunelerin 10 mT lık manyetik alan altında manyetizasyon-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi ısıl işlem, numunenin manyetik doğası üzerinde büyük bir etki oluşturmaktadır. Daha önceki kesimlerde açıklandığı üzere ısıl işlem, numunelerin yapısal durumlarını

değiştirmektedir. Değişen yapısal özellikler numunelerin manyetik doğasının farklılaşmasına sebep olmuştur. Isıl işlem sıcaklığıyla numunelerin Curie sıcaklıklarının nasıl değiştiğinin belirlenmesi amacıyla M-T eğrilerinin dM/dT değişimleri incelenerek T_c sıcaklıkları belirlenmiştir. 773 K de ısıl işlem gören numunenin T_c sıcaklığı 241.31 K den, 1273 K de ısıl işlem görmüş numune için 268.86 K e yükseldiği belirlenmiştir.

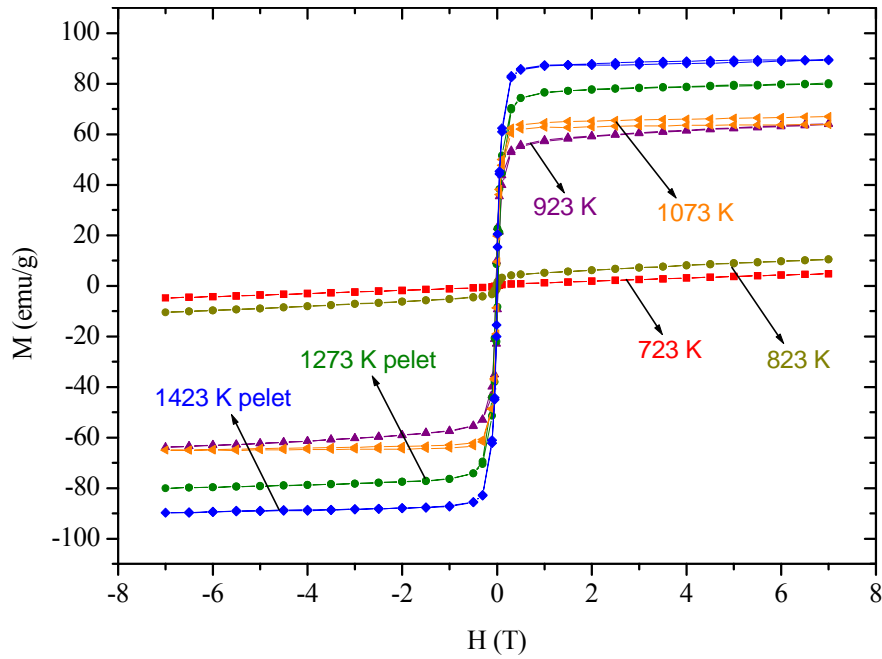


Şekil 6.26. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında ısıl işlem gördükten sonra 10 mT da alınan M-T eğrileri.

1273 K ve 1423 K de ısıl işlem uygulanmış ve pelet formuna getirilmiş numunelerin T_c sıcaklıklarında belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca artan ısıl işlem sıcaklığının, numunelerin M-T eğrilerinin geçiş bölgelerinde keskin değişimlere neden olduğu da belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi yayvan iken, yüksek sıcaklıklarda daha dar bir sıcaklık aralığında keskin düşüşler belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması yapının grain büyüklüğünü değiştirmekte ve değişen parçacık (grain) büyüklüğü ise manyetik atomlar arasındaki DE etkileşmesini değiştirmektedir. Kesim 6.3 de verilen SEM fotoğrafları verilerine göre, parçacık büyüklüğü ısıl işlem sıcaklığıyla artmaktadır. Küçük parçacık boyutuna sahip numunelerde Mn-O-Mn bağ uzunluklarında uzun sıra erişimi bozulur. Dolayısıyla e_g

elektronlarının mobilitesi ve DE etkileşmesi zayıflar. Bu durum yapıdaki ferromanyetizmayı zayıflatmış ve T_c sıcaklığının düşük kalmasına neden olmuştur.

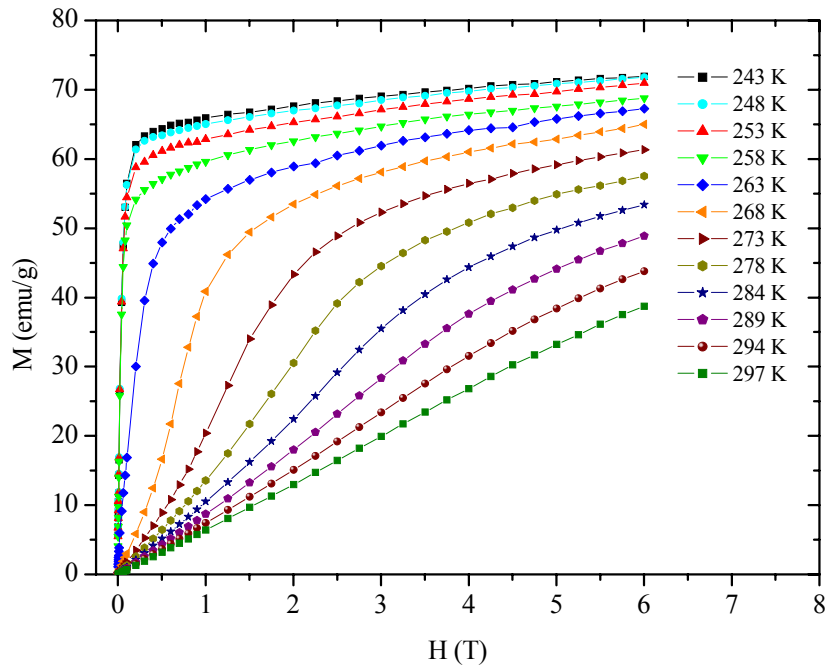
Şekil 6.27 de 723 K, 823 K, 923 K, 1073 K, 1273 K ve 1423 K de ısıtım işlem gören numunelerin 44 K de sabit sıcaklık altında her iki yönlü alınan M-H eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere ısıtım işlem sıcaklığının artmasıyla numunelerin doyum manyetizasyonlarının arttığı belirlenmiştir. Yüksek ısıtım işlem sıcaklıklarına gidildikçe yapıda karakteristik perovskite fazı oluşmaktadır. Gittikçe daha iyi kristalleşen yapıda, DE etkileşmesinin bir sonucu olarak, ferromanyetizmanın iyileşerek baskın hale geldiği gözlenmektedir. 1423 K de ısıtım işlem gördükten sonra pelet formuna getirilerek manyetik ölçümü yapılan numunenin doyum manyetizasyonu 7 T lık manyetik alan altında 89.25 emu/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.27. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında ısıtım işlem gördükten sonra her iki yönde ve 44 K de alınan M-H eğrileri.

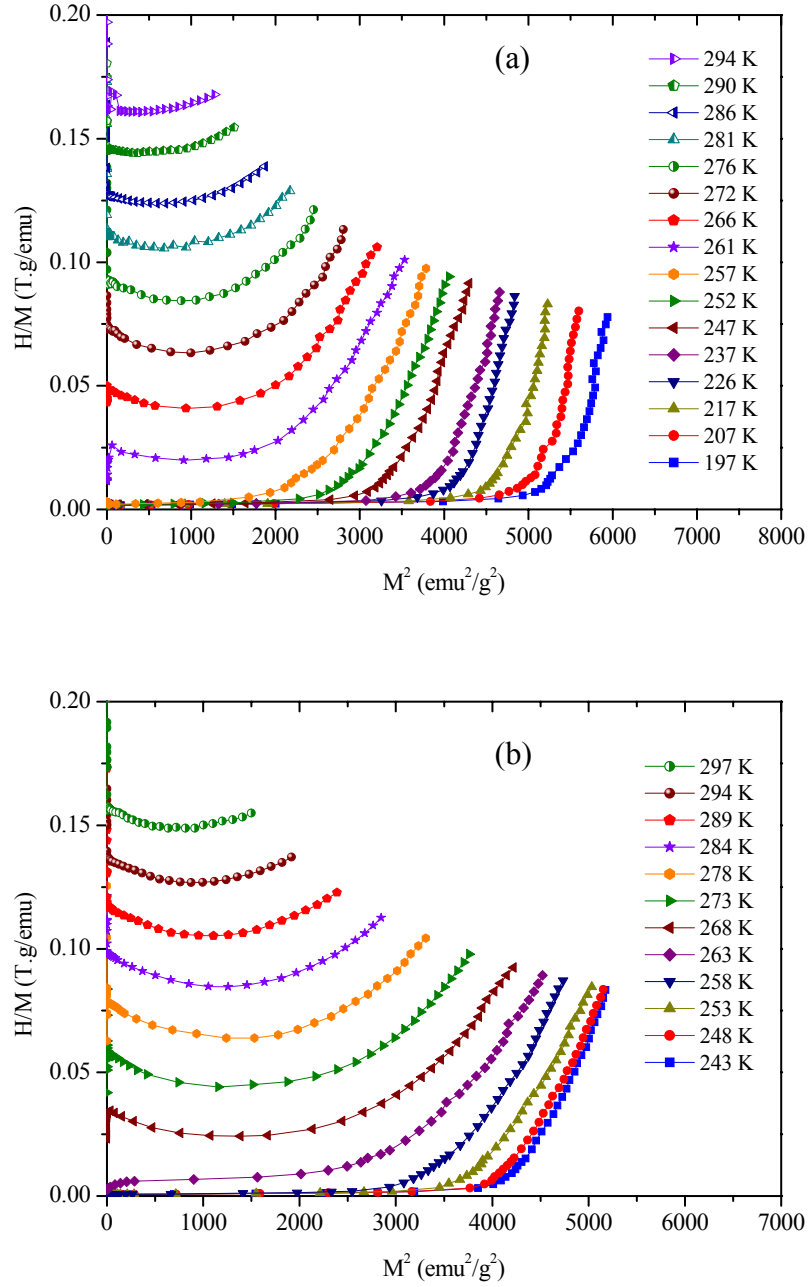
Şekil 6.28 de Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında alınan 0-6 T izotermal manyetizasyon eğrileri verilmiştir. Yine

bu eğrilerden, paramanyetik-ferromanyetik geçişe ait numunenin manyetik davranışı görülmektedir. Curie sıcaklığının üstündeki bölgede M-H eğrisi paramanyetikliği tanımlayan lineer bir artış verirken, Curie sıcaklığının altında ise ferromanyetikliği verecek şekilde olduğu görülmektedir. Ara sıcaklık bölgesinde sıcaklığın etkisiyle eğrilerde meydana gelen değişim izlenebilmektedir. Sıcaklık arttıkça yapıda termal etkileşme enerjisi artmaktadır. Dolayısıyla gelişigüzel yönelme eğiliminde olan manyetik spinler, yapının manyetizasyonunun bozulmasına sebep olmuştur.



Şekil 6.28. Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrileri.

Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilen numunelerin M-T ve M-H eğrilerinden, belirli bir kritik sıcaklığın altında ve üstünde farklı manyetik fazların var olduğu belirlenmiştir. Numuneler bu sıcaklık bölgesinde manyetik dönüşümüne uğramaktadırlar. Manyetik faz geçişinin türü numunelerin manyetik ve manyetokalorik davranışının kestirilmesi açısından önemli bir parametre olmaktadır. Şekil 6.29a ve 6.29b de Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilen tüm numunelerde faz geçişinin türünün belirlenmesi için, M-H eğrileri kullanılarak, $(H/M)-M^2$ eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerine bakarak faz geçişinin türü belirlenmiştir.



Şekil 6.29. Katı-hal (a) ve Sol-jel (b) yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunelerinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri.

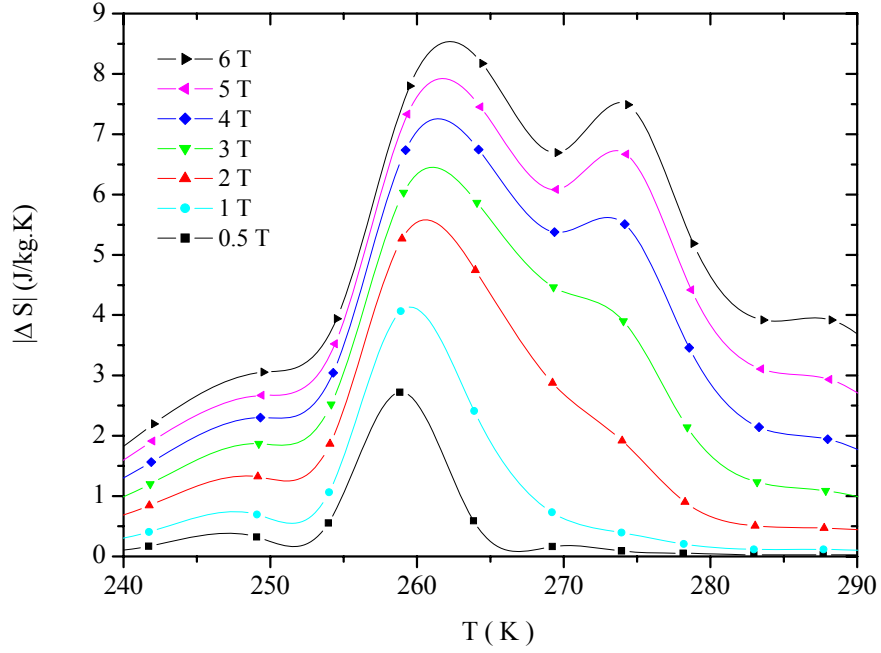
Banarjee kriterine göre [114], $(H/M)-M^2$ eğrisi negatif eğime sahipse kritik sıcaklık civarında yapıda meydana gelen geçiş birinci-dereceden faz geçişine işaret etmektedir. Pozitif eğim söz konusu ise geçiş ikinci-dereceden olarak sınıflandırılmıştır. Birinci-

dereceden manyetik faz geçişine sahip numuneler T_c sıcaklığı civarında ani ve keskin değişim gösterdiklerinden manyetokalorik özellikler açısından istenen bir geçiş türüdür. Ancak birinci-dereceden geçişin dar bir sıcaklık aralığında meydana gelmesi, yüksek manyetik entropi değişimini dar bir sıcaklık bandında sınırlı tutmakta ve bu durum ise teknolojik uygulamalarda sorunlara neden olmaktadır. Her iki numune için Şekil 6.29 da ki eğrilerden gözlenen negatif eğimler, faz geçişinin türünün birinci-dereceden manyetik faz geçişi (first-order magnetic transition) olduğunu göstermektedir.

6.6. Manyetokalorik Özellikleri

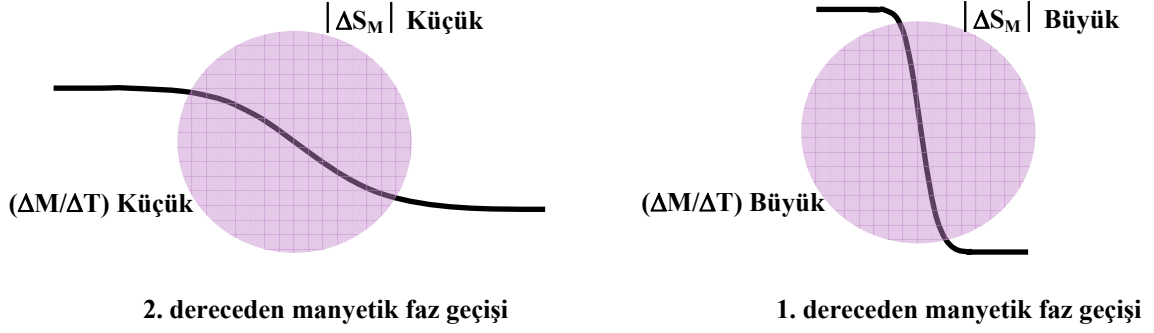
Numunelerin manyetik alan etkisiyle sıcaklıklarında meydana gelen değişim olarak tanımlanan manyetokalorik etki, manyetik entropi değişimi cinsinden ifade edilebilir. Dolayısıyla manyetik entropi değişimi, manyetokalorik etkinin bir ölçüsünü oluşturur. Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilen LaCaMnO numunelerinin manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numunenin manyetik entropi değişimi (ΔS_M), Şekil 6.25 de verilen izotermal manyetizasyon eğrilerinden hesaplanmıştır. ΔS_M hesabı için, Bölüm 2 de verilen Eşitlik 2.5 in nümerik karşılığı olan Eşitlik 2.13 ve onun deneysel M-H verilerine uyarlanmış hali olan Eşitlik 2.14 kullanılmıştır.

Şekil 6.30 da katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. Dış manyetik alanın artmasıyla T_c sıcaklığında meydana gelen kaymadan dolayı ΔS_M nin pik değerinin de yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı tespit edilmiştir. 0.5, 1, 2 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ($|\Delta S_M^{mak}|$) sırasıyla 2.72, 4.11, 5.56 ve 6.45 J/kg.K olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.30. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Curie sıcaklığı civarında ΔS_M de gözlenen keskin değişimler, manyetizasyonda meydana gelen değişimlerle ilişkilendirilmiştir. Bu numunenin M-T eğrisi incelendiğinde (Şekil 6.21), T_c sıcaklığı civarında keskin bir değişim görülmektedir. Manyetik entropi değişimi $\Delta M/\Delta T$ ile yani manyetizasyonun sıcaklıkla değişim hızıyla orantılıdır (Şekil 6.31). Ani olarak değişen manyetizasyonun, manyetik entropi değişimi üzerinde belirleyici bir etki yaptığı görülmüştür. $(H/M)-M^2$ eğrilerinden de belirlendiği üzere LaCaMnO bulk ve nanokristal numunelerin birinci-dereceden faz geçişine sahip olmaları yüksek manyetokalorik özellikler sergilemelerinin temel nedenidir. Birinci düzen faz geçişine sahip numunelerin manyetizasyonları T_c sıcaklığı civarında ani ve keskin değişimler göstermektedir. Bunun sonucu olarak manyetik entropi değişimleri ikinci-dereceden faz geçişe (second-order phase transition) sahip malzemelere göre daha yüksektir. Ayrıca artan manyetik alan ile manyetik entropi değişimi eğrilerinde görülen simetrisinin bozulması da faz geçişinin birinci-dereceden faz geçişi olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 6.31. M-T eğrilerinin T_c sıcaklığı civarındaki eğiminin, $|\Delta S_M|$ ile ilişkisinin şematik gösterimi.

Şekil 6.32 da $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin Curie sıcaklığının (T_c) manyetik alana bağlılığı (a) ve manyetik entropi değişiminin manyetik alana bağlılığı (b) verilmektedir. Artan manyetik alan değişimi, spinleri paralel tutmaya çalışan daha büyük bir zorlayıcı kuvvet oluşturduğundan, manyetik entropi değişiminin büyümesine neden olmuştur. Benzer olarak yine artan manyetik alan ile Curie sıcaklığının yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin 3 T lık manyetik alan altında manyetik entropi değişimi için elde ettiğimiz 6.45 J/kg.K değeri, literatürde yine aynı numune için verilmiş olan 6.40 J/kg.K değeriyle [65] uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Manyetik soğutma teknolojisi için önemli parametrelerden biri de, Bölüm 3 de değinilen, görelî soğutma gücü (RCP=Relative Cooling Power) dır. Eşitlik 3.7 de verildiği gibi RCP parametresi, maksimum manyetik entropi değişimi ile ΔS_M eğrisinin yarı pik genişliğinin çarpımından türetilmiştir ve kg başına düşen enerji miktarını ifade etmektedir. Bu parametrenin belirlenmesi amacıyla Şekil 6.30 da verilen manyetik entropi değişimi eğrilerinin yarı pik yükseklikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre RCP nin uygulanan alana bağlılığı Şekil 6.32c de verilmiştir. Şekil 6.32c ye göre 3 T lık alan değişimi için elde edilen RCP değeri, 132.22 J/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değer yine literatürde verilen 134 J/kg değeriyle [65] uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Temel tanımı gereği adiyabatik sıcaklık değişimi, manyetokalorik etkinin büyüklüğünün doğrudan bir ölçüsünü oluşturur. Dolayısıyla bu sıcaklık değişiminin belirlenmesi teknolojik çalışmalara ışık tutması açısından büyük önem taşımaktadır.

Numune üzerine uygulanan manyetik alanın artmasıyla manyetik düzen artacağından, manyetik entropi azalır. Dolayısıyla ısısı artan malzemenin adiyabatik sıcaklık değişimi pozitif değer alır. Adiyabatik sıcaklık değişiminin (ΔT_{ad}) yaklaşık olarak hesaplanabilmesi için, Bölüm 2, Eşitlik 2.16 da verilen ifade kullanılmıştır. ΔT_{ad} terimi, Eşitlik 2.16 dan da görüleceği üzere, numunenin manyetik entropi değişimine (ΔS_M) ve toplam ısı sığasına ($C(T,H)$) bağlı olarak değişmektedir.

Numunelerin toplam ısı sığası, $C(T,H) = C_D + C_M$ şeklinde örgü ve manyetik ısı sığalarının toplamı cinsinden yazılabilir [114]. Debye ısı sığası (C_D), örgü titreşimlerinin bir sonucudur ve

$$C_D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad 6.1$$

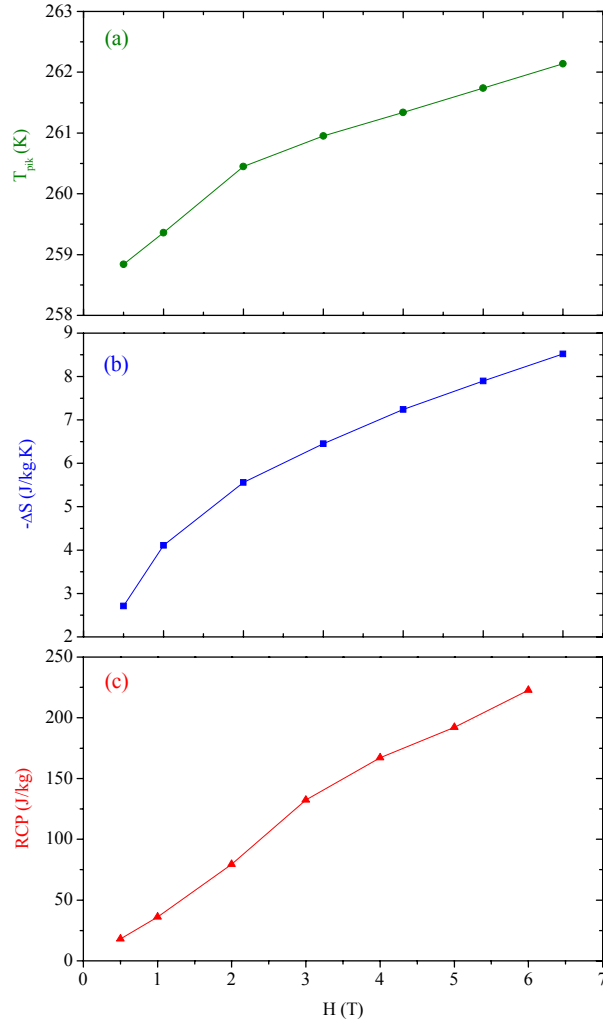
eşitliği [33,114-120] kullanılarak hesaplanmıştır. Burada N numunenin birim kütlesi başına atom sayısını, k_B Boltzman sabitini ve θ_D Debye sıcaklığını ifade etmektedir. Debye sıcaklığının hesaplanması için numunenin yüksek sıcaklık direnç verileri kullanılmıştır. Buna göre, Şekil 6.19 da verilen $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisinin lineerlikten saptığı nokta $\theta_D/2$ ye eşittir [33,121-122]. Bu nokta kullanılarak θ_D sıcaklığı, yaklaşık olarak 542 K olarak hesaplanmıştır. Deneysel manyetizasyon-sıcaklık verilerinden toplam ısı sığasına gelen manyetik katkı,

$$C_M = -H_{ext} \frac{\partial M}{\partial T} - \frac{1}{2} N_{int} \frac{\partial M^2}{\partial T} \quad 6.2$$

eşitliği [33,114-120] kullanılarak hesaplanmıştır. Burada H_{ext} , uygulanan dış manyetik alan ve N_{int} ise,

$$N_{int} = \frac{3k_B T_C}{N_S g^2 \mu_B^2 J(J+1)} \quad 6.3$$

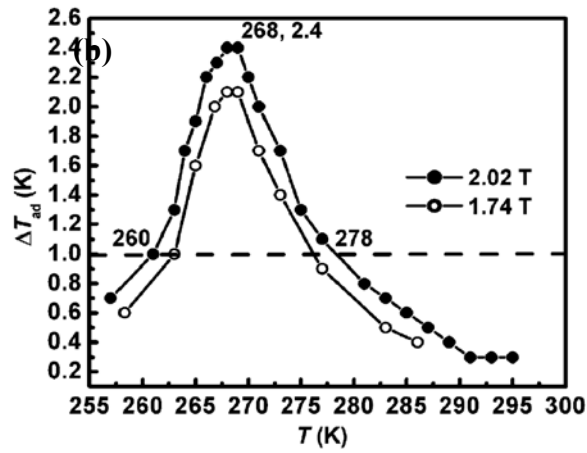
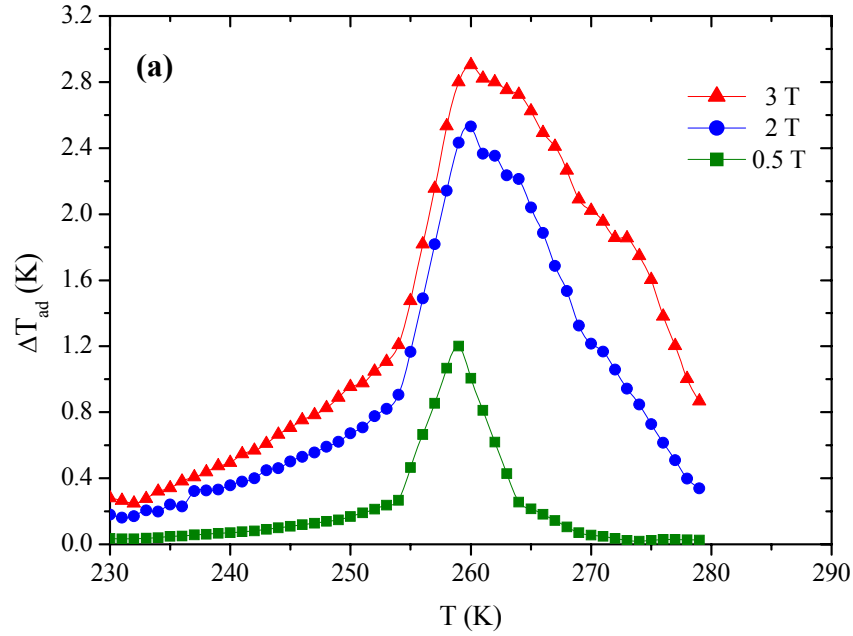
ile verilen mean field sabitidir [114-120]. N_S birim kütle başına spin sayısını, g Lande faktörünü, μ_B Bohr manyetonunu, J (L+S) toplam açısal momentumu ifade etmektedir. LaCaMnO ve katkılanmış LaCaMnO numunelerinde L=0 olduğundan J=S alınmıştır.



Şekil 6.32. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetik geçiş sıcaklığının (a), manyetik entropi değişiminin (b) ve görelî soğutma parametresinin (c) uygulanan manyetik alana bağıllığı.

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesi için, hesaplanan toplam ısı sığası ($C(T,H)$) ve deneysel manyetik entropi değişimi (ΔS_M) verileri kullanılarak belirlenen adiabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) eğrileri Şekil 6.33 de verilmiştir. Buna göre 260 K civarında 0.5, 2 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri altında elde edilen sıcaklık değişimlerinin pik değerleri sırasıyla 1.2, 2.3 ve 2.9 K olarak belirlenmiştir. Manyetik soğutma teknolojisi için önemli bir parametre olan çalışma sıcaklık aralığının 2 ve 3 T lık alan değişimleri için oldukça geniş olduğu

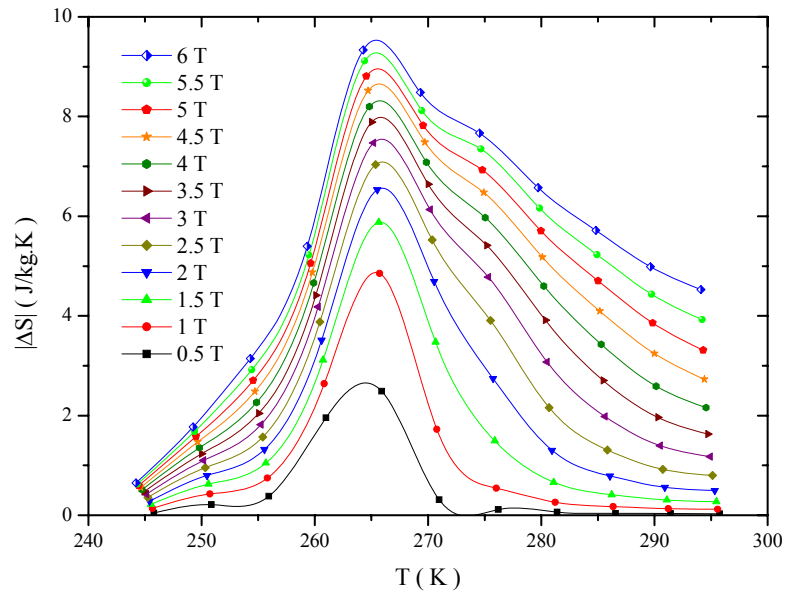
görülmektedir. Ayrıca elde ettiğimiz bu sonuç Şekil 6.33b deki egride verilen literatür verileriyle karşılaştırılarak [15,65,123] benzer sonuçlar elde ettiğimiz görülmüştür.



Şekil 6.33. Katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında elde edilen adiyabatik sıcaklık değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı ((b) deki grafik [123] nolu referanstan alınmıştır).

Katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numuneler gibi, Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin de manyetik entropi değişimleri incelenmiştir. Şekil 6.34 de sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş ve 1423 K de ısıl işlem görmüş numunenin manyetik

entropi değişimi verilmiştir. Buna gore 1, 2 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri için elde edilen manyetik entropinin pik değerleri sırasıyla 4.85, 6.53 ve 7.54 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yontemleri kullanılarak utlenen numunelerin manyetik ve manyetokalorik ozelliklerine ilişkin olulen ve hesaplanan bazı parametreler karşılaştırmalı olarak izelge 6.3 de ozetlenmiştir. Sol-jel ile hazırlanan numunelerin doyum manyetizasyonları 44 K de, katı-hal reaksiyon yontemiyle hazırlanan numunenin doyum manyetizasyonu ise 10 K de alınmıştır.



şekil 6.34. Sol-jel yontemi kullanılarak utlenen ve 1423 K de ısıl işlem gormuş $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ pelet numunesinin farklı manyetik alanlarda alınan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Çizelge 6.3. Katı-hal (●) ve sol-jel (◆) yöntemleri kullanılarak üretilmiş numunelerin bazı manyetik ve manyetokalorik parametreleri.

Numune	T_c (K)	M_s (emu/g) (5T ve 10K)	$ \Delta S_M^{mak} $ (J/kg.K)	ΔT_{ad} (K)	RCP (J/kg)	H (T)
● $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$	269.50	93.26	6.45	2.9	132.22	3
◆ $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (1273 K)	268.86	80.22	4.90	---	113.70	3
◆ $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (1423 K)	266.76	89.25	7.54	---	137.97	3

7. (La-Bi)CaMnO POLİKİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

7.1. Giriş

LaCaMnO yapısı ile elde edilen elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerin daha da iyileştirilmesi amacıyla, bu yapılara farklı iyonik yarıçaplara ve farklı oksidasyon durumlarına sahip elementlerin katkılanması perovskite yapılarla yürütülen çalışmaların temelini oluşturmaktadır. LaCaMnO yapısına yapılan farklı katkılar A-site (La veya Ca ile yer değiştirecek şekilde) ve D-site (Mn ile yer değiştirecek şekilde) katkılar, Bölüm-3 de detaylı incelemesi verilen literatür çalışmalarında da ortaya koyulduğu gibi, numunede yeni ve benzersiz elektriksel ve manyetik özellikler ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikler katkılanan elementin iyonik yarıçapı, oksidasyon durumu ve katkılama konsantrasyonunun bir sonucu olarak farklı şekillerde ortaya çıkmaktadır.

Bu amaçla, LaCaMnO yapısına La ile yer değiştirecek şekilde farklı konsantrasyon oranlarında Bi katkılanmıştır. Böylece bu bölüm içinde katkılanan Bi un katkılama konsantrasyonu ile ilişkili bir şekilde numunelerin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

7.2. Numune Hazırlama

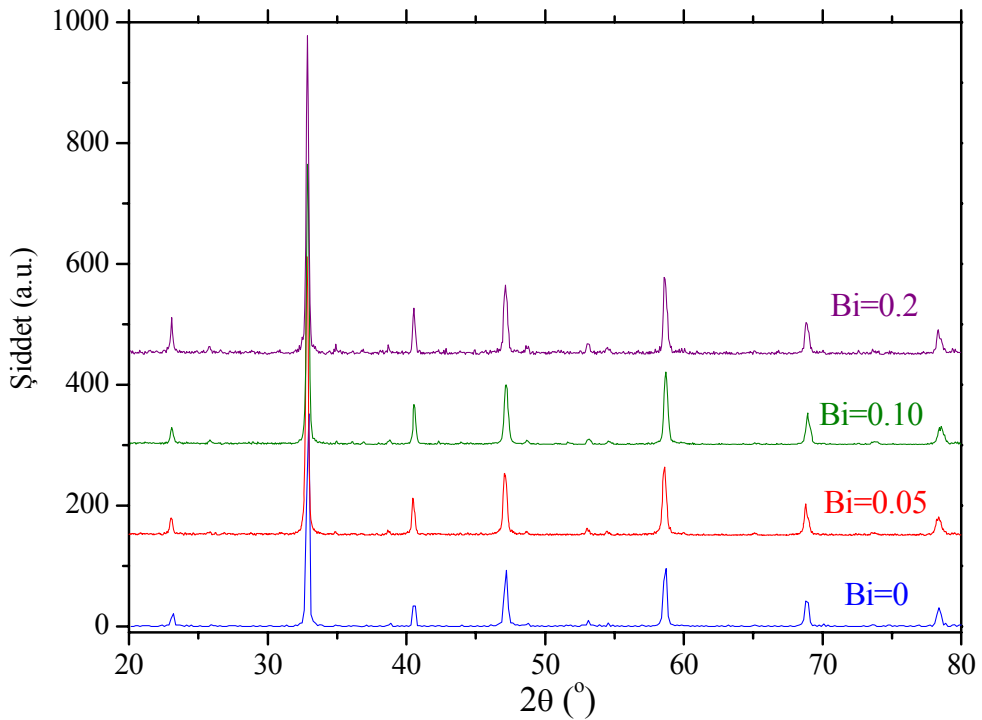
Farklı Bi konsantrasyonları içeren numuneler Bölüm 4 de detayları verilen katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Ancak numunelerin üretimi sırasında uygulanan ısı işlem sıcaklığı bir miktar daha düşük tutulmuştur.

Çıkış bileşikleri olarak La_2O_3 (%99.9, Aldrich), Bi_2O_3 (%99.9, Aldrich), CaCO_3 (%99+, Aldrich) ve MnO (%99, Aldrich) kullanılmıştır. Belirli stokiometrik oranlarda alınan bu bileşikler bir ağat havanda bir araya getirilerek ilk karıştırma ve öğütme işlemine tabi tutuldular. Ardından karışım platin bir kroze içinde 1073 K de 12 saat ısı işleme tabi tutularak, yapılarında bulunan nem ve safsızlıkların buharlaşması sağlandı. Daha sonra numuneler Bölüm 4 de detayları verilen öğütme-peletleme-ısı işlem süreçlerinden geçirildi. Son ısı işlem için LaCaMnO numunesinin üretiminde uygulanan 1623 K lik sıcaklık yerine, 1473 K de 24 saat kül fırın içinde tutulan pelet

numune ölçümler için kullanılmaya hazır hale getirildi. Böylelikle üretim süreci içinde uygulanan yüksek fırınlama sıcaklığının azaltılması amaçlandı. Numuneler 1.5 mm kalınlığında, 1cm çapında ve her biri yaklaşık 0.7 g kütleli 4 adet disk şeklindeki peletler halinde üretildi. Üretilen peletlerden bir kısmı X-Işınları kırınımı ölçümlerinde kullanılmak üzere yeniden öğütülerek toz formuna getirildi. Geri kalan peletler, SEM-EDX, direnç ve manyetik ölçümlerinde kullanıldı.

7.3. Yapısal Özellikleri

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin X-Işınları kırınım ölçümleri Cu-K_α ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Bi katkılanmamış numune ile kıyaslanmak üzere $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında elde edilen X-Işınları kırınım sonuçları Şekil 7.1 de verilmiştir.



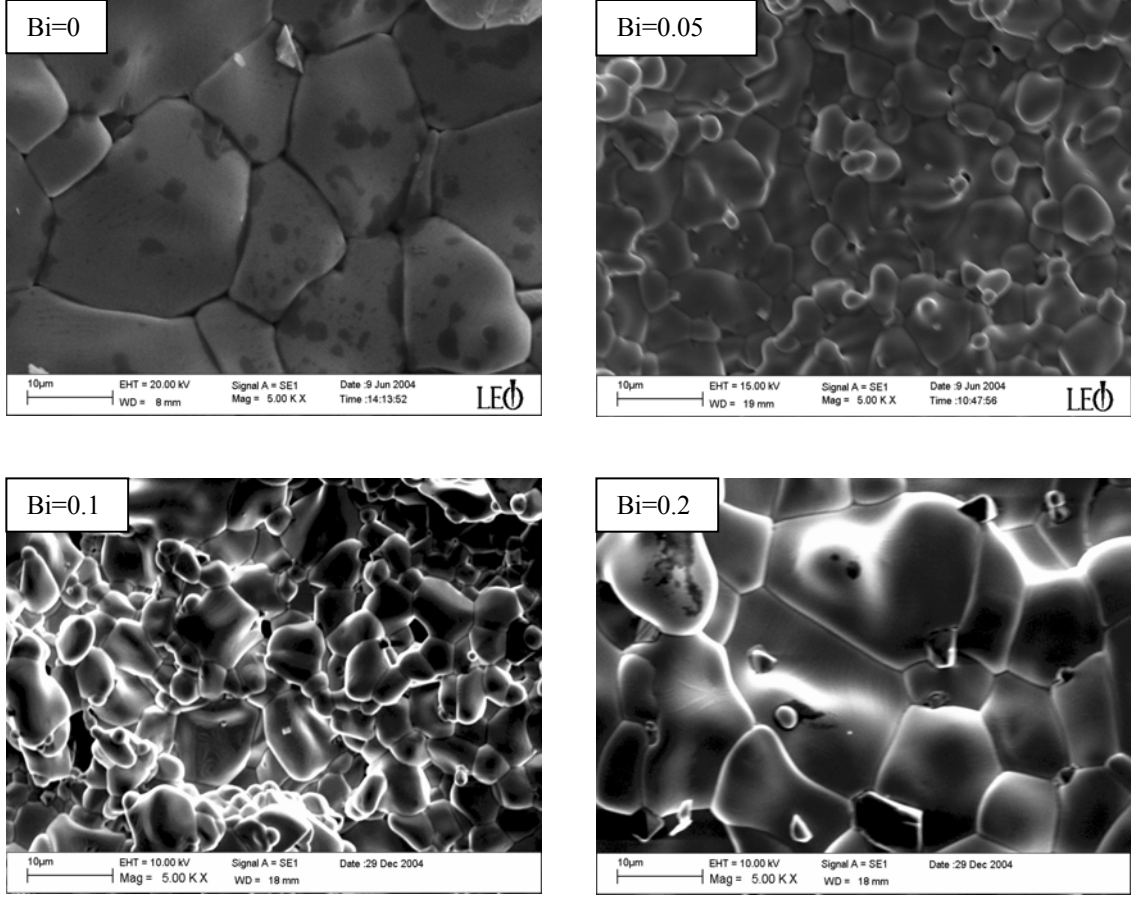
Şekil 7.1. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin X-Işınları Kırınım ölçümleri.

X-Işınları kırınım sonuçları göstermektedir ki, LaCaMnO yapısına La ile yer değiştirecek şekilde yapılan Bi katkılanması kristal yapıda belirgin bir değişikliğe neden olmamaktadır. Kübik yapı ele alındığında Bi katkılanmamış numune için hesaplanan örgü sabiti 3.873 Å olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde verilen 3.87 değeriyle [29] uyum içindedir. Buna karşın, $x=0.05$ konsantrasyon oranına sahip numune için yapılan hesaplamada ise örgü parametresinin bir miktar azalarak 3.858 Å değerine ulaştığı belirlenmiştir. Bi katkılı olduğunda örgü sabitinde belirlenen bu küçük azalma Bölüm 3, Çizelge 3.1 de verildiği gibi Bi^{3+} nın iyonik yarıçapının ($r_{\text{Bi}^{3+}}=1.03\text{Å}$), La^{3+} nın iyonik yarıçapına ($r_{\text{La}^{3+}}=1.032\text{Å}$) oranla bir miktar daha küçük olması ile açıklanmıştır. X-Işınları Kırınım eğrileri incelendiğinde, tüm x konsantrasyon oranları için, perovskite yapının kurulduğu sonucuna varılmıştır.

Üretilen numunelerin yüzey özelliklerinin ve x konsantrasyon miktarının yüzey özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, tüm numunelerin SEM görüntüleri elde edilerek grain yapıları incelenmiştir. Bu amaçla LEO-EVO-40 marka-model SEM elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 7.2 de katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin SEM fotoğrafları verilmektedir. SEM ölçümleri, pelet formundaki numunelerin bir parçaları kırılıp bölgelerine bakılarak elde edilmiştir. Her bir fotoğraf 5000 kez büyütme altında alınmıştır. Şekilden de görüleceği üzere Bi katkılama, yapının grain büyüklüklerini belirgin bir biçimde değiştirmektedir. Ortalama grain büyüklüklerinin 4-10 μm arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

D. Kim [124] ile P. Schiffer [125] tarafından $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesiyle yapılan çalışmalarda, 1473 K de ısıl işlem gören numunenin ortalama grain büyüklüğünün, 1673 K de ısıl işlem gören numunenin ortalama grain büyüklüğünden daha küçük olduğu rapor edilmiştir [124-125]. Dolayısıyla buradan 1473 K lik ısıl işlemin iyi bir kristalleşme elde etmek için yeterli olmadığı sonucu çıkarılabilir. Ancak yaptığımız deneysel çalışmalar ve Bi katkılanmış numunenin SEM fotoğrafları göstermiştir ki; 1473 K de ısıl işlem gören $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin grain büyüklükleri, 1623 K ısıl işlem altında üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin ortalama grain büyüklüğüyle iyi bir şekilde uyum sağlamaktadır. Yani, 1623 K de oluşturulabilen iyi kristalleşmenin Bi katkılı olduğunda 1473 K de oluştuğu gözlenmiştir. Bi katkılanmış numune daha düşük bir sıcaklık olan 1473 K de sinterlenmesine rağmen, 1623 K de sinterlenen Bi katkılanmamış numuneden daha iyi grain yapısına sahip

olduğu tespit edilmiştir. Böylece yapıya Bi katkılanmanın, iyi bir şekilde kristalleşmiş perovskite yapının oluşma sıcaklığının bir miktar düşmesine sebep olduğu sonucuna varılmıştır.



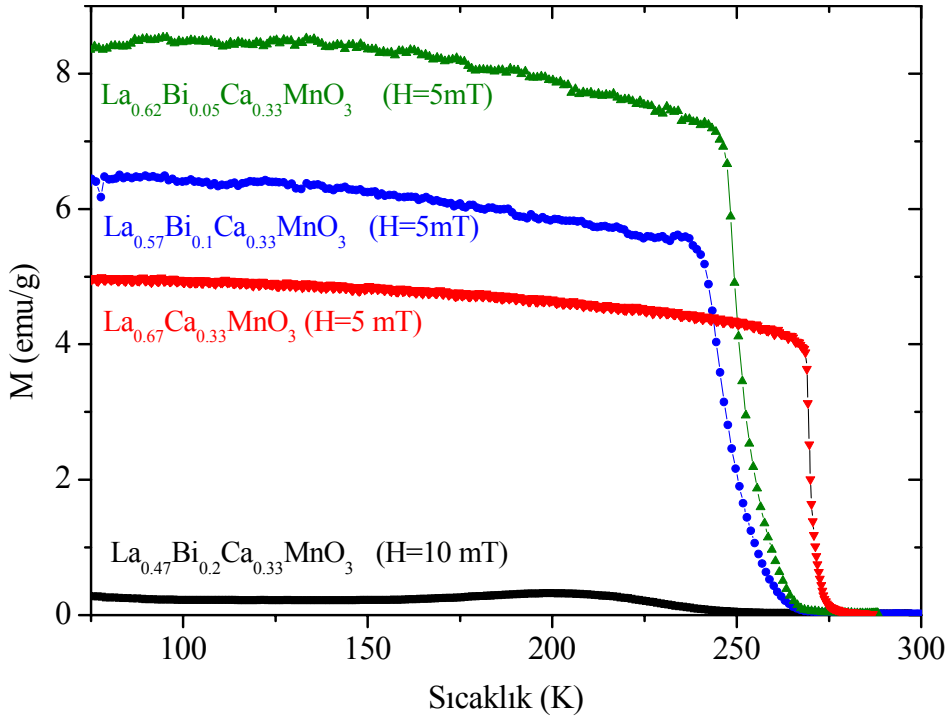
Şekil 7.2. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin 5000 büyütme ile alınmış SEM fotoğrafları.

LaCaMnO yapısına farklı iyonik elementlerin katkılanmasıyla ilgili yapılmış pek çok difüzyon çalışması bulunmaktadır [126-127]. Bu çalışmaların ışığında, katkılanan elementin iyonik büyüklüğünün difüzyon hızı üzerinde belirleyici bir etkiye sebep olduğu söylenebilir. LaCaMnO yapısında La^{3+} ve Ca^{2+} iyonları büyük iyonik yarıçaplarıyla, Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarına göre daha yavaş hareket kabiliyetine sahiptirler [126]. Ancak daha küçük iyonik yarıçapa sahip Bi^{3+} nın yapıya difüzyonu La^{3+} ve Ca^{2+} ya göre daha fazladır. Böylece çıkış bileşiği olarak gittikçe artan Bi_2O_3 kullanılması,

yapıda Bi^{3+} iyonlarının sayısını artırarak A-site bölgesine yerleşen iyon difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak La ile yer değiştirecek şekilde katılan ve gittikçe artan Bi konsantrasyonu yapının oluşma sıcaklığının bir miktar düşmesine sebep olmuştur. 1473 K de ısıl işlem gördükten sonra elde edilen numunelerin Bi konsantrasyonu ile grain büyüklüklerindeki değişim izlendiğinde, artan Bi konsantrasyonu ile grainlerin daha iyi şekillenerek büyüdüğü ve 1623 K de ısıl işlem görerek üretilmiş LaCaMnO numunesinin grain yapısına yaklaştığı görülmektedir.

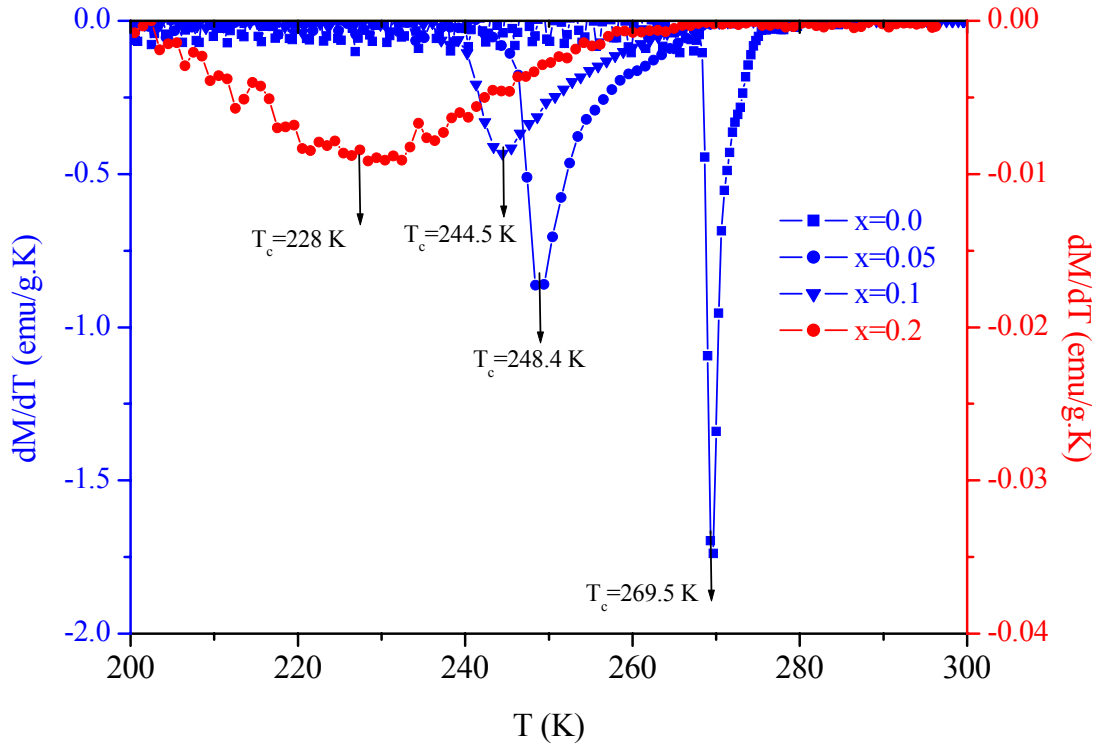
7.4. Manyetik Özellikleri

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin düşük alan M-T eğrileri Curie sıcaklıklarının belirlenmesi için kullanıldı. Bu amaçla, Şekil 7.3 de tüm x konsantrasyon oranlarına sahip numuneler için elde edilen manyetizasyonların sıcaklığa bağlılığı eğrileri verilmiştir. x konsantrasyon miktarına bağlı olarak numunelerin faz geçiş sıcaklığında azalma olduğu eğrilerden tespit edilmiştir.



Şekil 7.3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin düşük alan M-T eğrileri.

Numunelerin manyetik geçiş sıcaklıkları M-T eğrileri kullanılarak (dM/dT) -T eğrilerinin pik değerlerinden hesaplanmıştır. Elde edilen (dM/dT) -T eğrileri Şekil 7.4 verilmiştir. Buna göre $x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 oranlarına sahip numuneler için elde edilen Curie sıcaklıkları sırasıyla 269.5, 248.4, 244.5, 228 K olarak belirlenmiştir. Curie sıcaklıklarında gözlenen azalma, yapıya Bi katkılanmasının yapının ferromanyetizmasını bozmasıyla ilişkilendirilebilir.

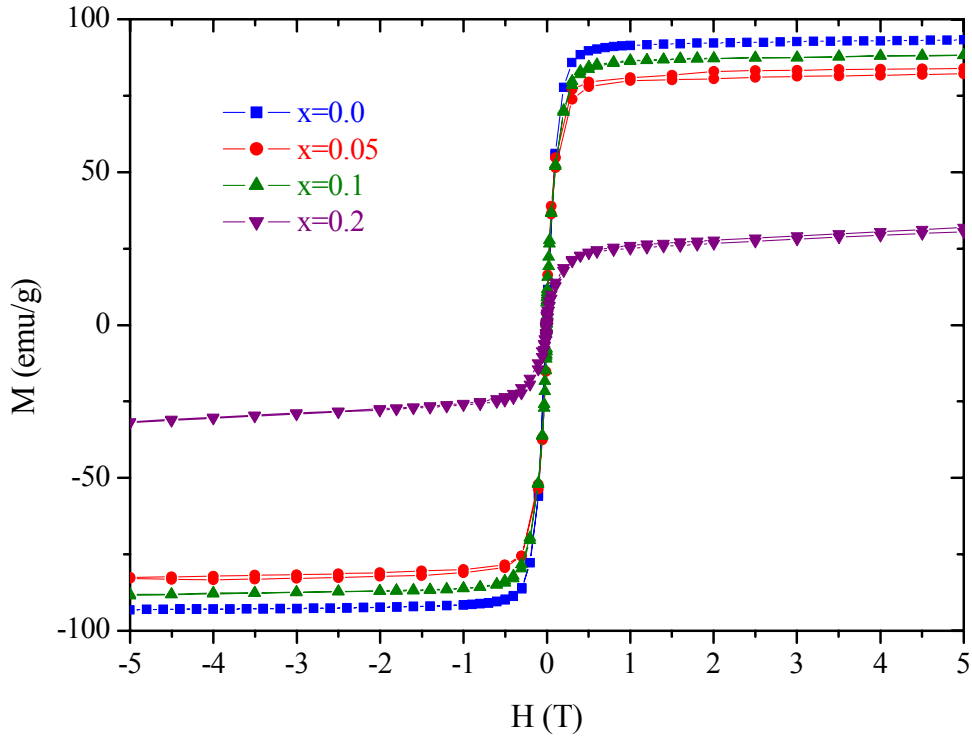


Şekil 7.4. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin (dM/dT) -T eğrileri.

Bi^{3+} ile La^{3+} nın birbirine yakın iyonik yarıçaplarına sahip olmalarına karşın, yapılan çalışmalar Bi-O bağ uzunluğunun La-O bağ uzunluğuna göre daha kısa olduğunu ortaya koymuştur [128]. Bu durum Bi-O bağlarının kovalent karakterinin yüksek olmasından dolayıdır. La-O bağ uzunluğu Bi-O bağ uzunluğuna göre daha uzun olduğundan yapının geometrisinde lokal bozulmalar ortaya çıkar. Yapılan çalışmalarda Bi katkılanmış numuneler için Mn-O-Mn bağ açısı 159° olarak ölçülmüştür ve bu değer Bi katkılanmamış LaCaMnO numunesi için ölçülen değerden daha küçüktür [129]. Yapıda

oluşan bu bozulmalar e_g elektronlarının bir Mn dan diğerine geçişini engeller ve e_g elektronları Bi iyonları etrafında lokalize olur. Bu durum yapıda ferromanyetik double-exchange etkileşmelerini zayıflatarak antiferromanyetik süper-exchange etkileşmelerinin artmasına neden olur. Sonuç olarak, Bi konsantrasyonunun artışına paralel, yapının ferromanyetizması gittikçe bozulmuş ve Curie sıcaklığında azalma tespit edilmiştir.

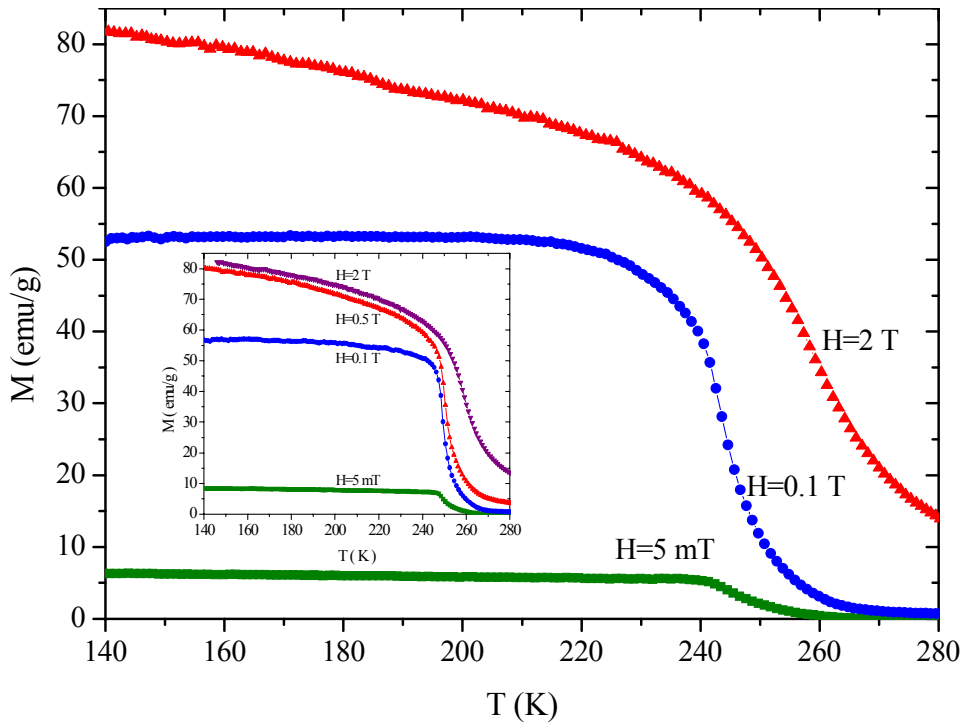
Şekil 7.5 de tüm Bi konsantrasyonları için 10 K de her iki alan yönünde alınan M-H eğrileri verilmektedir. Yüksek Bi konsantrasyonlarında numunenin manyetizasyonunda gözlenen azalma yukarıda da söz edildiği gibi yapıdaki ferromanyetizmanın bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 7.5. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin her iki alan yönünde ve 10 K de alınan M-H eğrileri.

Şekil 7.6 da $x=0.1$ konsantrasyon oranında katkılanmış Bi lu numunenin farklı manyetik alanlar altında alınan manyetizasyon-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Şekil 7.6 daki iç grafikte ise $x=0.05$ konsantrasyon oranına sahip numunenin M-T eğrileri

görülmektedir. Eğriler benzer manyetik davranış sergilemektedir ve artan manyetik alan ile manyetik geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaydığı görülmektedir. Bi katkılanmamış numune ile kıyaslandığında bu numunelerin bir miktar daha düşük manyetizasyon değerlerine sahip oldukları görülmüştür. $x=0.05$ konsantrasyon oranına sahip numunenin manyetik geçiş sıcaklığı civarında $x=0.1$ konsantrasyon oranına göre çok daha keskin ve ani bir değişim verdiği tespit edilmiştir. Bu davranış Şekil 7.3 den de izlenebilmektedir.



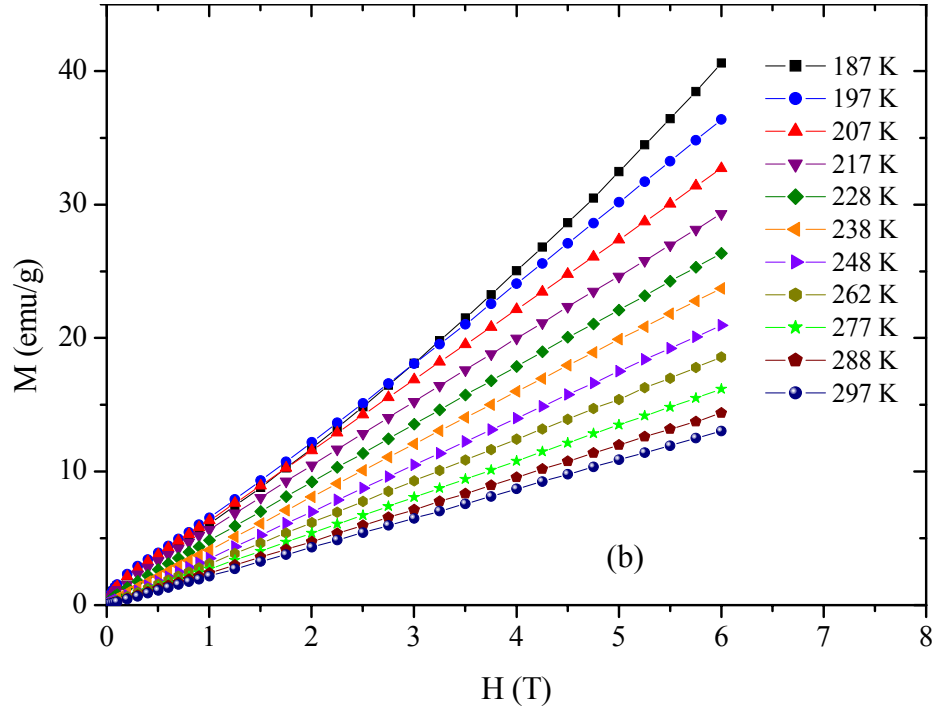
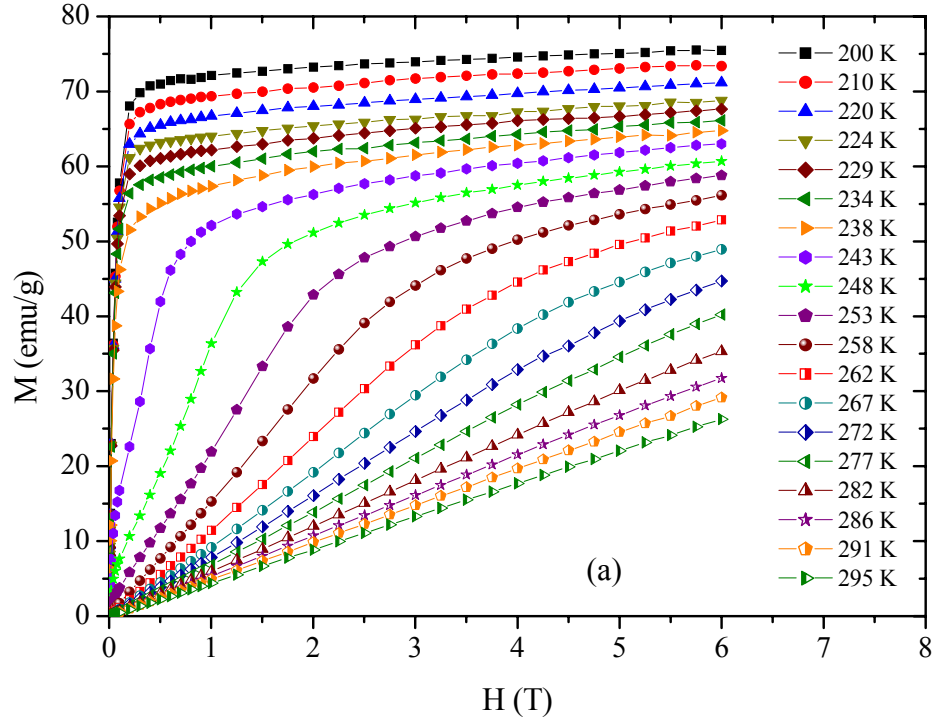
Şekil 7.6. $\text{La}_{0.57}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (iç grafik) numunesinin farklı alan değerleri altında alınan M-T eğrileri.

x konsantrasyon miktarına bağlı olarak Bi katkılanmış LaCaMnO yapısında iki süreç mevcuttur. Bunlardan ilki düşük Bi konsantrasyonunda gözlenmektedir. Düşük erime sıcaklığı ve yüksek mobilite özelliklerinden dolayı Bi, perovskite yapının daha düşük sıcaklıklarda iyi bir kristalleşme verecek şekilde kurulmasına katkı sağlamaktadır. Bu özelliğinden dolayı düşük x konsantrasyonları için manyetik

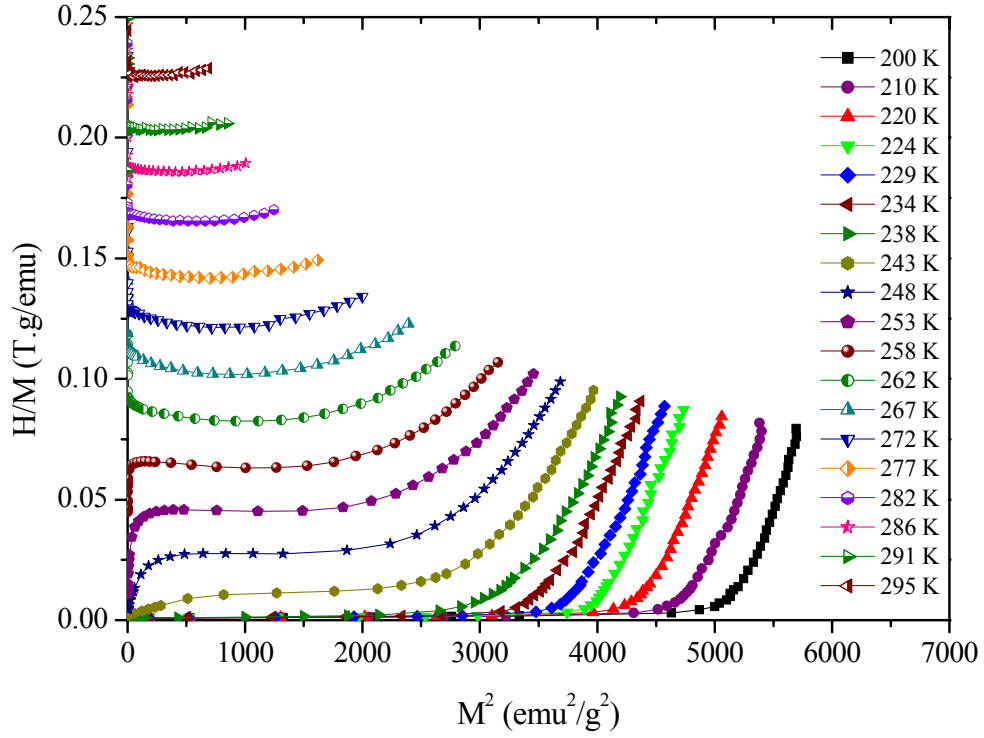
özelliklerde göreceli olarak az da olsa bir miktar iyileşme gözlenmiştir. Ancak yüksek Bi konsantrasyonları için durum farklılaşmaktadır. x konsantrasyon miktarında ki artışa paralel olarak yapıdaki double exchange etkileşmeleri ve ferromanyetizma zayıflamaktadır. x=0.2 konsantrasyon oranı için bu durum manyetizasyon eğrilerinden görülmektedir. Yapılan çalışmalar, x=0.2 konsantrasyon oranının kritik bir oran olduğunu ortaya koymuştur [124]. x=0.2 ve üstündeki konsantrasyon oranlarında Bi un tamamı yapıya giremediğinden, grain sınırları arasında manyetik olmayan bölgeler oluşturmaktadır. Bunun bir sonucu olarak ise yapının doyum manyetizasyonu azalmıştır. Ayrıca, Bi katkılanmasıyla Mn-O-Mn bağ açısında gözlenen azalma, yapıyı ferromanyetik düzenlenişten canted-ferromanyetik düzenlenişe doğru götürmektedir. Yüksek Bi konsantrasyonlarında ise yapıda antiferromanyetik süper-exchange etkileşmesinin baskın olduğu rapor edilmiştir [127,130].

Şekil 7.7a da x=0.05 konsantrasyon oranında Bi içeren numunenin 0-6 Tesla manyetizasyon-manyetik alan eğrileri verilmektedir. Eğriler Curie sıcaklığının altında ve üstündeki sıcaklık aralıklarında alınmıştır. Curie sıcaklığının üstünde paramanyetik davranış gösteren numune, T_c sıcaklığının altında soft ferromanyetik bir düzenlenişe doğru geçtiği M-H eğrilerinden izlenebilmektedir. x=0.05 konsantrasyon oranına sahip numunenin M-H eğrileri x=0.1 oranında Bi içeren numunenin M-H eğrisiyle büyük benzerlik göstermektedir. Ancak x=0.2 konsantrasyon oranında Bi içeren numunenin M-H eğrisinin oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla Şekil 7.7b de x=0.2 konsantrasyon oranında Bi içeren numunenin M-H eğrileri verilmiştir. Eğrilerden de görüleceği üzere yapıda paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi söz konusu değildir. Tüm sıcaklık bölgelerinde eğrilerin hemen hemen lineer bir davranış sergilediği ve geçiş sıcaklığının altında anti-ferromanyetik bir karakter taşıdığı tespit edilmiştir.

Geçiş sıcaklığı civarında numunelerin manyetik ve manyetokalorik özellikler üzerinde belirleyici olan faz dönüşümünün türünün belirlenmesi amacıyla $(H/M)-M^2$ eğrileri incelenmiştir. $La_{0.62}Bi_{0.05}Ca_{0.33}MnO_3$ numunesinin $(H/M)-M^2$ eğrileri Şekil 7.8 de verilmiştir. Baranjee kriterine göre numunenin $(H/M)-M^2$ eğrilerinde görülen negatif eğimden dolayı, numunenin T_c sıcaklığı civarında birinci-dereceden manyetik faz geçişine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.7. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) ve $\text{La}_{0.47}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b) numunelerinin farklı sıcaklıklar altında alınan M-H eğrileri.

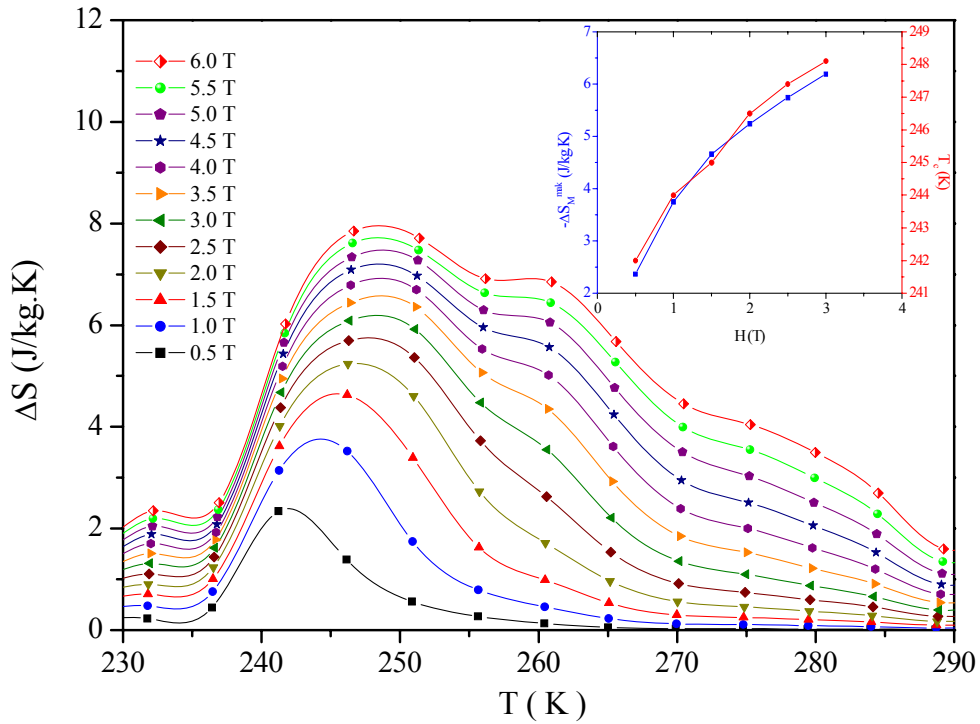


Şekil 7.8. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında alınan M-H eğrileri kullanılarak elde edilmiş $(H/M)\text{-}M^2$ eğrileri.

7.5. Manyetokalorik Özellikleri

Bi katkılanmış LaCaMnO numunelerinin manyetik ve elektriksel özellikleri üzerine pek çok çalışma bulunmasına karşın, onların manyetokalorik davranışlarının incelenmesi ile ilgili ilk çalışmalar tarafımızca yapılmıştır. Bu amaçla tüm x konsantrasyon oranları için numunelerin 0-6 Tesla da alınan M-H eğrileri kullanılmıştır. Sabit sıcaklıklar altında elde edilen manyetizasyon-manyetik alan eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanmış ve Bölüm 2 de verilen Eşitlik 2.14 kullanılarak, manyetik entropi değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Manyetik entropi değişimleri manyetokalorik etkinin bir ölçüsünü verdiğinden teknolojik uygulamalara ışık tutması açısından önemli bir parametre olarak görülmektedir. Şekil 7.9 da $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin, Curie sıcaklığı civarında alınan M-H eğrileri kullanılarak hesaplanmış, $|\Delta S_M| \text{-} T$ eğrileri verilmiştir. Manyetik entropi değişimlerinin

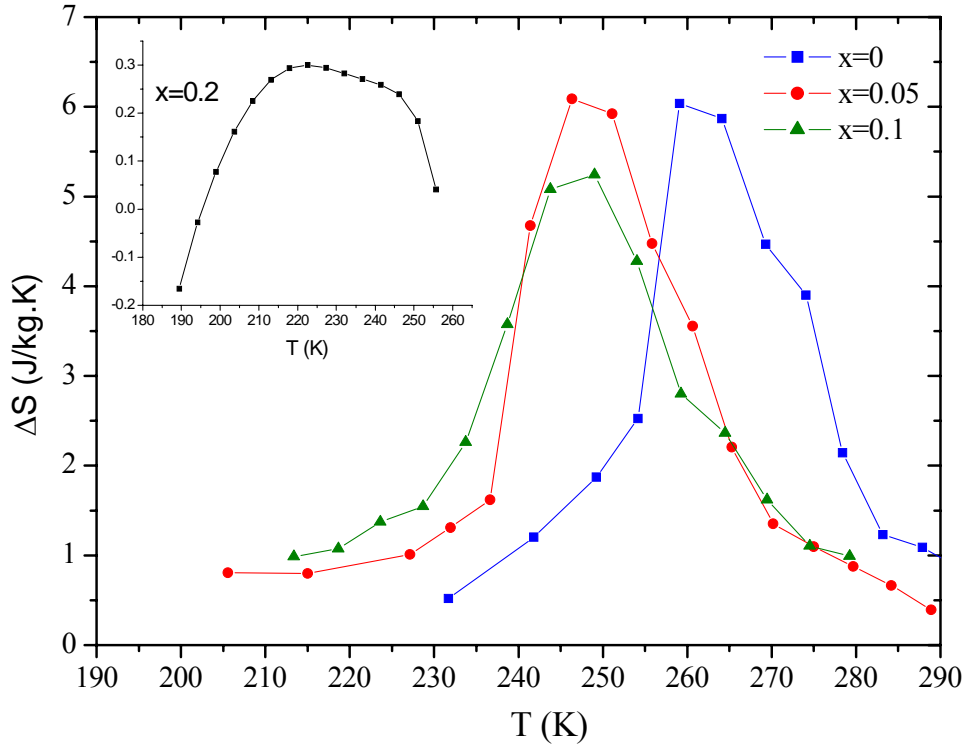
Curie sıcaklığı civarında bir maksimum verdiği ve artan manyetik alan ile beraber eğrilerin pik değerlerinin yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı tespit edilmiştir. Düşük konsantrasyonda Bi katkılanmış numunelerde sıcaklığa bağlı olarak gözlenen faz dönüşümü, Şekil 7.8 den de görüleceği üzere, birinci-dereceden faz geçişine işaret etmektedir. Bu sebeple manyetik entropi değişimi eğrilerinden T_c sıcaklığı civarında ani bir değişim gözlenmiştir.



Şekil 7.9. $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin T_c sıcaklığı civarında farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı, maksimum manyetik entropi değişimi ve manyetik alanın pik sıcaklığına bağlılığı (iç eğriler).

Şekil 7.9 da ki iç eğriden de görüleceği üzere $x=0.05$ konsantrasyon oranına sahip numune için 1, 2 ve 3 T lık alan değişimleri altında hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimi sırasıyla 3.75, 5.24 ve 6.19 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Tüm x konsantrasyon oranlarına sahip numunelerde manyetik entropi değişimlerini karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek için Şekil 7.10 da verilen eğriler incelenmiştir. Bu

amaçla, Şekil 7.10 da $x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 oranlarında Bi içeren numunelerin 3 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan manyetik entropi değişimleri verilmiştir.

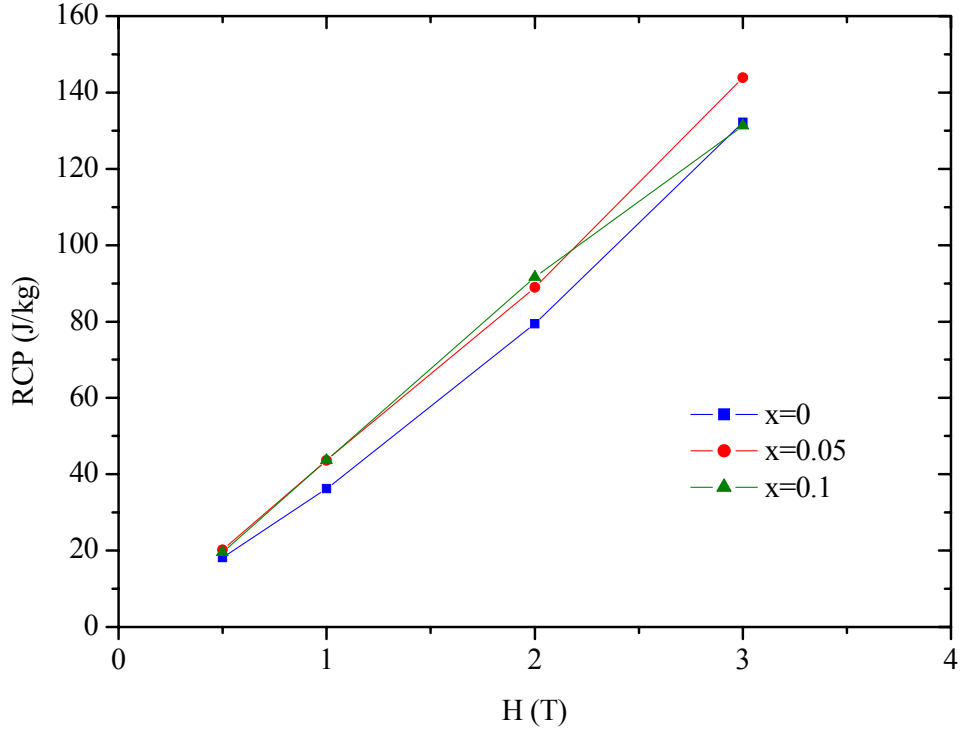


Şekil 7.10. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin 3 Teslalık manyetik alan değişimi altında alınan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Eğrilerden de görüldüğü üzere, Bi oranı arttıkça maksimum manyetik entropi değişiminin gözlemlendiği sıcaklık azalmaktadır. Bu durum manyetik geçiş sıcaklığının (T_c) azalmasıyla ilişkilidir. Çünkü maksimum manyetik entropi değişimi, manyetizasyonun ani olarak değişim gösterdiği faz dönüşüm sıcaklığı civarında ortaya çıkmaktadır. $x=0.05$ oranında Bi katkılanmış numunenin $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değeri ile Bi katkılanmamış numunenin $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değerinin yaklaşık birbirine eşit olduğu belirlenmiştir. Ancak artan Bi konsantrasyonu ile maksimum manyetik entropi değeri gittikçe azalmaktadır. Yüksek Bi oranları için bu durum yapının ferromanyetizmasının bozularak manyetizasyonunun küçük değerlerde kalmasıyla ilişkilidir. Ayrıca yapının T_c sıcaklığı civarında daha yaygın bir manyetik geçiş sergilemesi, entropi değeri

üzerindeki olumsuz etkinin kaynağını oluşturmaktadır. $x=0.2$ konsantrasyon oranında Bi içeren numunenin $|\Delta S_M|$ -T eğrisinde bu durum açıkça görülmektedir (Şekil 7.10 iç grafik). $x=0, 0.05, 0.1$ ve 0.2 konsantrasyon oranları için hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimleri sırasıyla 6.45, 6.2, 5.4 ve 0.3 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Bi katkılanmasıyla yapısal ve manyetik özelliklerde gözlenen değişimler manyetokalorik özelliklerde de açıkça görülmektedir. Düşük oranlarda Bi katkılanması numunelerin üretim sıcaklığının yaklaşık 200 °C düşürmüştür. Buna karşın 1350 ve 1400 °C de ısı işlem görmüş LaCaMnO numuneleriyle hemen hemen aynı maksimum manyetik entropi değişimi vermesi önemli bir avantaj olarak görülmektedir.

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$ ve 0.1) numunelerinin RCP (Relative Cooling Power) görelî soğutma gücü parametrelerinin hesaplanabilmesi için öncelikle $|\Delta S_M|$ eğrilerinin yarı pik yükseklikleri belirlenmiştir. Bölüm 3, Eşitlik 3.7 de verilen ifade kullanılarak RCP parametresinin x konsantrasyon miktarına bağıllığı belirlenmiştir. Teknolojik uygulamalar açısından tercih edilen manyetik soğutucu malzemeler düşük manyetik alan değerlerinde yüksek RCP ye sahip olmalıdır. Şekil 7.11 de, RCP parametrelerinin uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak değişimi verilmiş ve bu parametrenin x konsantrasyon miktarına bağıllığı belirlenmiştir. 3T lık manyetik alan değişimi içinde $x=0.05$ konsantrasyon oranı için RCP parametresinin Bi katkılanmamış numuneye göre bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bi katkılanması Curie sıcaklığı üzerinde olumsuz bir etki yapmış olmasına karşın, manyetik soğutucu sistemler için önemli olan RCP parametresinde bir miktar iyileşmeye sebep olduğu belirlenmiştir. Bu durum manyetik entropi değişimi eğrilerinin daha geniş bir sıcaklık aralığında pik vermiş olmalarından kaynaklanmıştır. Ayrıca Bi, perovskite yapının kurulması ve iyi bir kristalleşme elde edebilmek için gerekli olan üretim sıcaklığını düşürmüş olmasından dolayı da olumlu bir etki meydana getirdiği belirlenmiştir. Buna karşın yapıya katkılanan Bi konsantrasyonunun artması ile manyetik ve manyetokalorik özelliklerin kötüleştiği belirlenmiştir.



Şekil 7.11. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$ ve 0.1) numunelerinin RCP (Relative Cooling Power) göreli soğutma gücü parametrelerinin manyetik alana bağıllığı.

8. LaCa(Mn-V)O POLİKİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

8.1. Giriş

LaCaMnO yapısına yapılan farklı element katkılarları, La-site ve Mn-site olmak üzere iki grupta toplanabilmektedir. Her iki grup katkılamada yapıda ilginç ve farklı manyetik özellikler ortaya çıkarmaktadır. Bu bölüm içerisinde LaCaMnO yapısına Mn ile yer değiştirecek şekilde farklı oranlarda V katkılanmasının yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri tartışılmıştır. Bu amaçla öncelikle katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}V_xO_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numuneleri üretilmiştir.

8.2. Numune Hazırlama

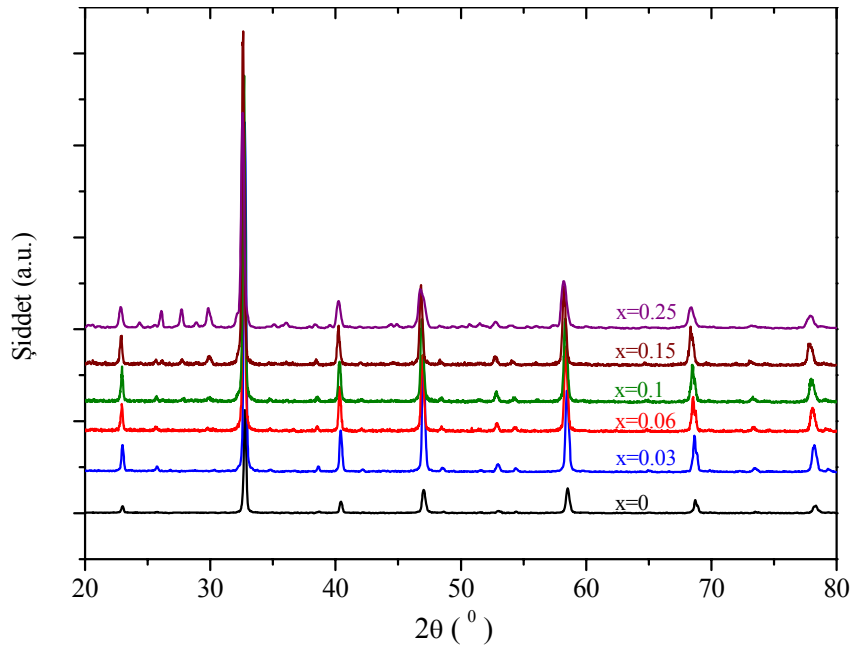
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}V_xO_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numuneleri detayları Bölüm 4 de verilen katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Çıkış bileşikleri olarak yüksek saflıkta La_2O_3 (%99.9, Aldrich), $CaCO_3$ (%99+, Aldrich), MnO (%99, Aldrich) ve V_2O_3 (%99, Aldrich) oksit bileşikleri kullanılmıştır. Belirli stokiometrik oranlarda alınan numuneler öncelikle agat havanda bir araya getirilerek homojen bir karışım oluşturulmuş, daha sonra bu karışım platin kroze içerisinde 1073 K de 12 saat boyunca ön ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu şekilde yapıda bulunan nem ve safsızlıkların ısı etkisiyle yapıdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen karışım bir dizi öğütme-peletleme-ısıl işlem süreçlerinden geçirilmiştir. Isıl işlemler, hava ortamında ve kül fırın içinde 1473 K de 24 saat süreyle uygulanmıştır. Son olarak daha iyi bir kristalleşme elde edebilmek amacıyla tüm numuneler 1623 K de 24 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuşlardır.

Numuneler 1.5 mm kalınlığında, 1cm çapında ve her biri yaklaşık 0.7 g kütleli 4 adet disk şeklindeki peletler halinde üretilmiştir. Üretilen bu numuneler yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. X-ışınları Kırınımı ölçümleri toz difraktometresi ile alındığından numunelerin bir kısmı yeniden öğütülüp toz formuna getirilmiştir. Diğer tüm ölçümlerde ise pelet formundaki numuneler kullanılmıştır.

8.3. Yapısal Özellikleri

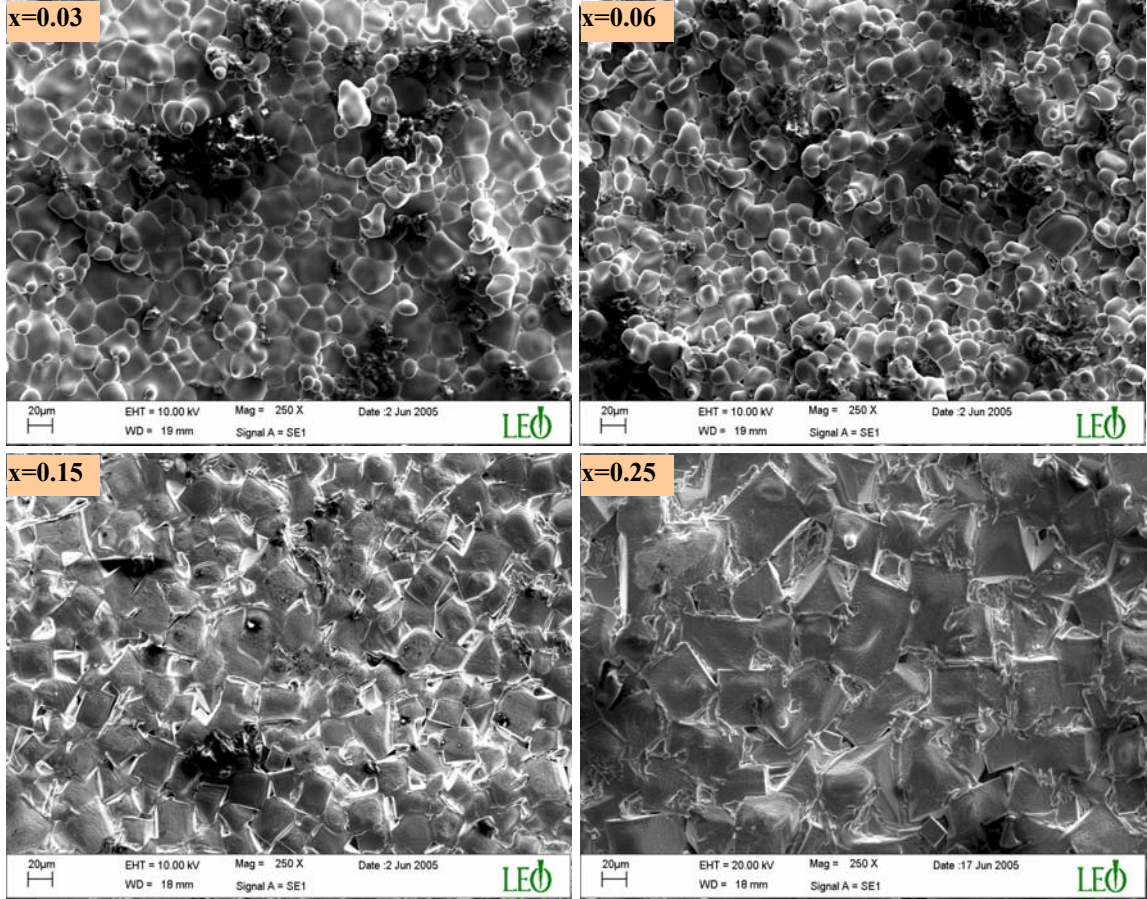
V katkılanmış toz numunelerin yapısal durumunun belirlenmesi amacıyla, X-Işınları Kırınım pikleri elde edilerek incelenmiştir. Ölçümlerde Rigaku RadB- DMAX II toz difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 8.1 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin X-Işınları Kırınım eğrileri verilmiştir. X-Işınları sonuçlarına göre LaCaMnO yapısına $x=0.1$ konsantrasyon oranına kadar V katkılama ile herhangi bir yapısal değişikliğin olmadığı ve kübik perovskite yapının kurulmuş olduğu belirlenmiştir. Ancak $x=0.1, x=0.15$ ve $x=0.25$ konsantrasyon oranlarında V katkılanmış numunelerde perovskite yapıya ait piklerin yanında yeni piklerin de olduğu belirlenmiştir. Oluşan bu yeni pikler V konsantrasyonuyla beraber yapı içinde ikinci bir fazın varlığına işaret etmektedir.

$x=0.1$ konsantrasyon oranına sahip numunenin X-Işınları Kırınım verileri, JADE 6+ yazılımı kullanılarak analiz edilmiş ve kübik örgü parametresi 3.8726 \AA olarak hesaplanmıştır. V katkılanmamış numune için yapılan hesapta ise bu değer 3.8730 \AA olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak V katkılama ile yapının örgü parametresinde meydana gelen bu küçük değişim, V ile Mn atomlarının iyonik yarıçaplarındaki farkla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 8.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin X-Işınları Kırınım eğrileri.

V katkılama ile numunelerin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler SEM mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 8.2 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 8.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin 250 büyütme altında alınan SEM fotoğrafları.

Şekilden de izlenebildiği üzere LaCaMnO yapısına V katkılanması ile parçacık büyüklüğü artan konsantrasyon oranına paralel olarak arttığı tespit edilmiştir. $x=0.03$ ve $x=0.06$ konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin grain yapıları birbirlerine benzemektedir. Bu konsantrasyon oranları için ortalama grain büyüklüklerinin dağılımının 10-20 μm arasında olduğu belirlenmiştir. Ancak daha yüksek konsantrasyon oranları için grain büyüklüklerinin ve grain şekillenimlerinin oldukça farklılaştığı belirlenmiştir. $x=0.15$ ve $x=0.25$ konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin grain şekillenimleri keskin köşelerle birbirinden ayrılan dikdörtgenler prizması

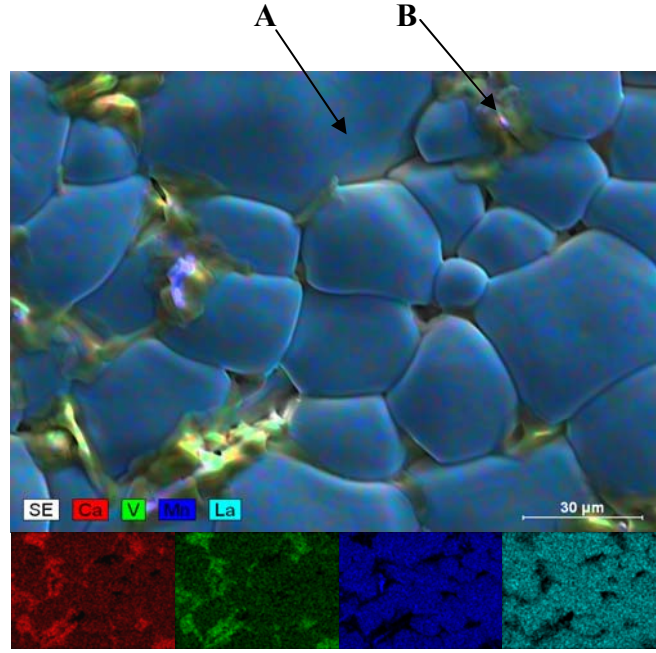
görünümündedir. Ayrıca bu konsantrasyon oranlarında yapıda erimelerin meydana gelmiş olduğu açık bir şekilde izlenmektedir. $x=0.15$ ve $x=0.25$ konsantrasyon oranları için ölçülen grain büyüklüklerinin ortalama dağılımı sırasıyla 20-40 μm ve 40-60 μm olarak belirlenmiştir. Bununla beraber $x=0.25$ konsantrasyon oranında V içeren numunede bazı grainlerin 70 μm büyüklüğünde genişliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Mn ile yer değiştirecek şekilde yapıya katılan vanadyumun grain büyüklüklerinin gelişmesine yardımcı olduğu ve böylelikle iyi bir kristalleşme elde edildiği belirlenmiştir.

V katılanması ile X-Işınlı Kırınım eğrilerinde görülen yeni piklerin ve buna bağlı olarak ortaya çıkan yeni fazların belirlenmesi amacıyla, üretilen tüm numunelerin EDX analizleri yapılmıştır. Bunun için SEM mikroskobuna bağlı Röntec 3000 dedektörü kullanılmıştır. Nokta ve bölge EDX analizi sonuçlarına göre numunelerde ortalama iki farklı stokiometriye sahip faz olduğu belirlenmiştir. V konsantrasyonunda meydana gelen artmaya paralel olarak bu fazların belirgin bir şekilde ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 8.1 de verilmiştir. Çizelgeye göre ikinci faz bölgelerin Ca ve V açısından oldukça zengin bölgeler olduğu belirlenmiştir.

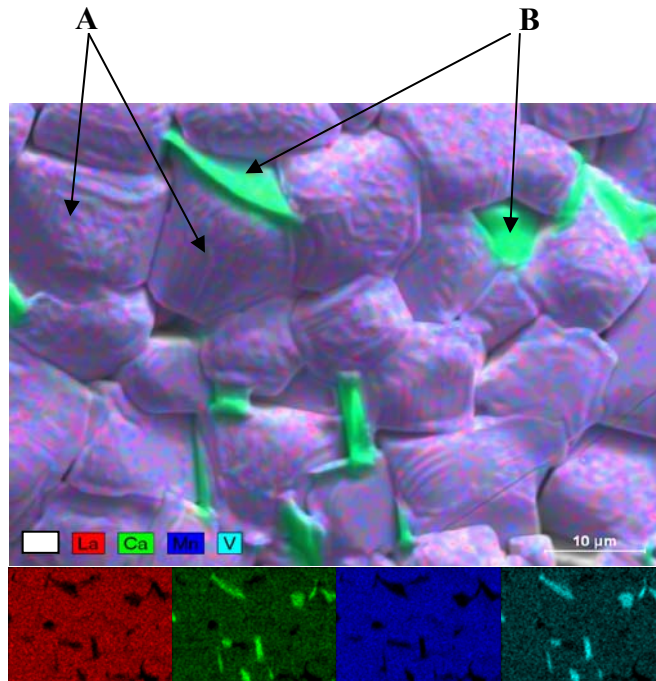
EDX sonuçlarından elde edilen veriler ışığında, SEM görüntülerine renkli haritalama yapılarak A ve B fazlarının dağılımları görsel hale getirilmiştir. Renkli haritalama için EDX sisteminde bulunan elektron probe mikroskobu analizi (EPMA) sonuçları kullanılmıştır. Şekil 8.3 ve Şekil 8.4 de sırasıyla $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ ile $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunelerinin renkli haritalama görüntüleri verilmiştir. Resimlerde farklı renklerde görülen bölgeler ikinci fazı göstermektedir. Bu bölgeler La ve Mn bakımında fakir fakat Ca ve V bakımından zengin bölgeler olarak görülmektedir.

Çizelge 8.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06$ ve 0.1) numunelerinde EDX analizlerine göre belirlenen mevcut fazlar.

Numune	Faz-A	Faz-B
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	Tek Faz	---
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.69}\text{Ca}_{0.31}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.26}\text{Ca}_{0.74}\text{Mn}_{0.17}\text{V}_{0.83}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.71}\text{Ca}_{0.29}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.23}\text{V}_{0.77}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.60}\text{Mn}_{0.21}\text{V}_{0.79}\text{O}_3$



Şekil 8.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ numunesinde renkli haritalama tekniği ile elde edilmiş element dağılımı.



Şekil 8.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinde renkli haritalama tekniği ile elde edilmiş element dağılımı.

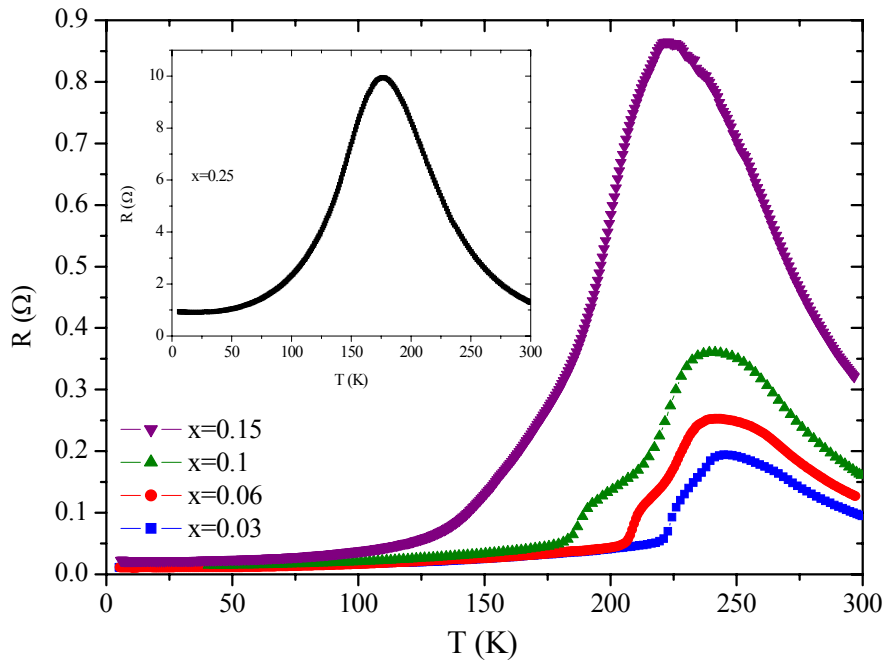
Şekil 8.3 ve 8.4 de verilen büyük renkli haritalama resimleri tüm elementlere ait renklerin üst üste gösterilmesiyle elde edilmiştir. Şekillerin altında verilen küçük resimler ise, yapı içinde her bir elemente ait renk dağılımını göstermektedir. Böylece küçük resimlerde görülen siyah bölgeler, o elementçe fakir bölgelere işaret etmektedir. Her ki resimde de ikinci faz açıkça görülmektedir ve bu ikinci fazın Ca ile V yönünden zengin olan bölgeler olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca Çizelge 8.1 den elde edilen önemli bir sonuç ise, V konsantrasyonu ne kadar artarsa artsın ana faz (faz-A) içindeki V konsantrasyonunun %5 de kalmasıdır. Dolayısıyla yüksek konsantrasyon oranlarında katılan V atomlarının küçük bir bölümü birinci fazın kurulmasında kullanılırken geriye kalan miktarı ikinci fazı oluşturmaktadır.

Yapıda A ana fazı ve B ise safsızlık fazını oluşturmaktadır. Ana faz içinde V iyonları +4 değerliğine sahip olacak şekilde bulunduğu düşünülmektedir. Şöyle ki; V^{3+} ve V^{4+} için iyonik yarıçaplar sırasıyla 0.74 Å ve 0.63 Å dur. X-Işınları Kırınım sonuçlarına göre V katılanmış numunede önemli bir yapısal değişikliğin olmadığı ancak örgü parametresinin çok az bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Buna göre V yapıda 3+ oksidasyon durumunda bulunsaydı yarıçapının büyüklüğünden dolayı (0.74 Å) örgü parametresinde belirgin bir artış olması beklenirdi. Ancak V katılanmış ve katılanmamış numunelerin örgü parametreleri hemen hemen aynı değerde hesaplanmıştır. Dolayısıyla Mn ile yer değiştirecek şekilde yapıya katılan ve yarıçapı Mn iyonunkine çok yakın olan (0.63 Å) V, 4+ oksidasyon durumuna sahip olmalıdır. Yük nötrlüğünün sağlanabilmesi için yapı $La_{0.67}^{3+}Ca_{0.33}^{2+}Mn_{0.67}^{3+}Mn_{0.33-x}^{4+}V_x^{4+}O_3^{2-}$ formundadır. V katılanması ile yapıda Mn^{4+} iyonlarının sayısı azalmakta ayrıca $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ düzeninde deformasyonlar meydana gelmektedir. Bunların sonucu olarak yapının elektriksel ve manyetik özellikleri değişmektedir.

8.4. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri

V katılanmış numunelerde x konsantrasyonuna bağlı olarak direnç-sıcaklık eğrilerinde belirgin değişimler belirlenmiştir. Bu değişimler, yapıya katılan V atomlarının yapıdaki DE etkileşmelerini zayıflatması ve Mn^{3+}/Mn^{4+} oranını değiştirmiş olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Değişen Mn^{3+}/Mn^{4+} oranı, bir Mn dan diğerine geçiş yapan elektronların diğer bir deyişle iletkenliğin bir ölçüsünü oluşturmaktadır. Şekil 8.5

de tüm V konsantrasyon oranları için 5-300 K sıcaklık aralığında alınan direnç-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Eğriler sıfır manyetik alan altında alınmıştır. V konsantrasyonundaki artmaya paralel olarak direnç değerlerinin rölatif olarak arttığı belirlenmiştir. Artan x konsantrasyon miktarıyla R-T eğrilerinin pik değerleri olarak tanımlanan metal-yarıiletken geçiş sıcaklıklarının düşük sıcaklık bölgesine doğru kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca $x < 0.15$ konsantrasyon oranları için eğrilerin azalan kısımlarında ikinci bir pik oluşumu belirlenmiştir.

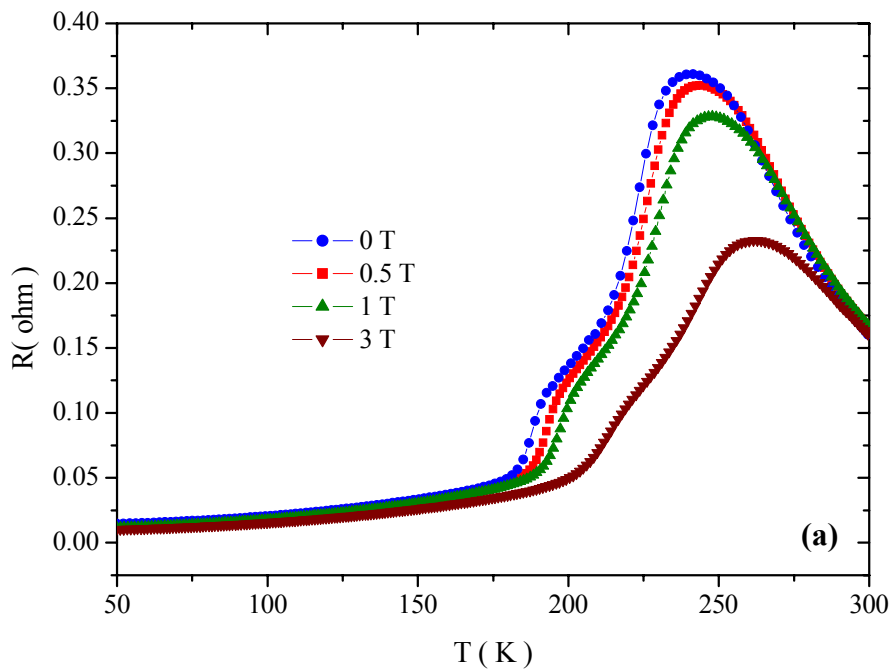


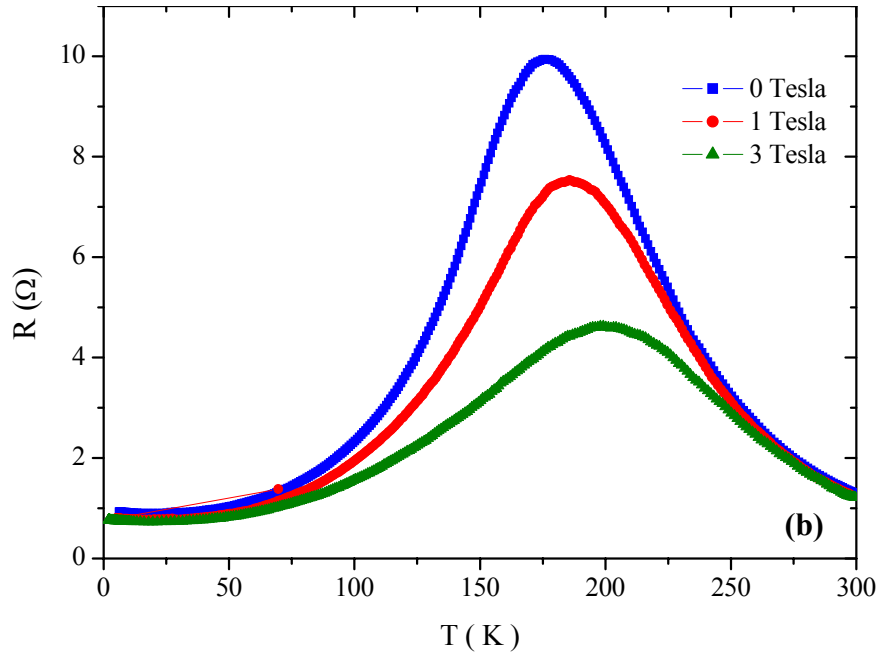
Şekil 8.5. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1$ ve 0.25) numunelerinin $H=0$ Tesla da alınan direnç-sıcaklık eğrileri.

$x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25 konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin R-T eğrilerinden belirlenen T_{MI} sıcaklıkları sırasıyla 245, 242, 240 ve 175 K olarak ölçülmüştür. R-T eğrilerinde gözlenen artış, yapıda DE etkileşmesinin zayıflaması ve $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranının iletkenliğe olumsuz katkı yapmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin, Çizelge 8.1 de $x=0$ konsantrasyon oranı için sadece tek bir fazın verilmiştir. Bu faza ait yük dengesi $\text{La}^{3+}\text{Ca}^{2+}\text{Mn}_{0.67}^{3+}\text{Mn}_{0.33}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ şeklinde yazılabilir ve burada $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranı 2 dir. Ancak $x=0.1$ konsantrasyon oranına sahip numune için Çizelge 8.1 de verilen ana faz (Faz-A) ele alındığında yük dengesi

$La_{0.73}^{3+}Ca_{0.27}^{2+}Mn_{0.73}^{3+}Mn_{0.23}^{4+}V_{0.04}^{4+}O_3^{2-}$ şeklinde yazılmalıdır. Buna göre Mn^{3+}/Mn^{4+} oranı 3.17 olarak bulunur. Mn^{3+}/Mn^{4+} oranındaki bu belirgin artış, yapıda Mn^{4+} nın yüzde miktarının azalmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. $x=0$ konsantrasyon oranı için Mn-bölgesindeki Mn^{4+} miktarı %33 iken, $x=0.1$ oranının A fazı için %23 e gerilemiştir. Sonuç olarak yük hareketliliği önemli ölçüde kısıtlanarak, yapının direnç değerinde belirgin bir artış ortaya çıkmıştır. Şekil 8.5 deki düşük x konsantrasyon değerlerine sahip eğrilerde gözlemlenen ikinci piklerin, Çizelge 8.1 de verilen ikinci fazlarla ilişkilendirilerek bu piklerin ikinci fazlara ait olduğu düşünülmüştür.

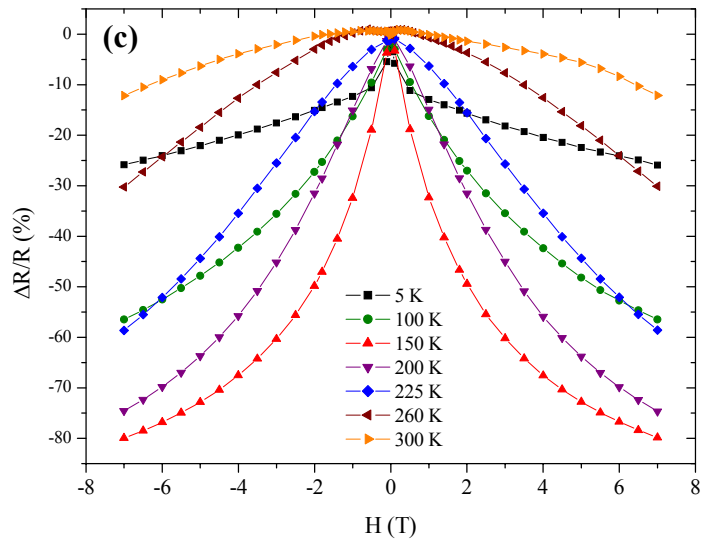
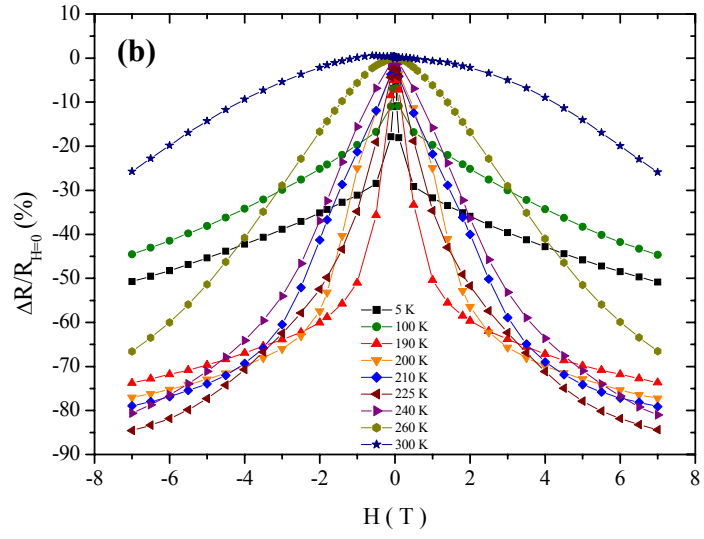
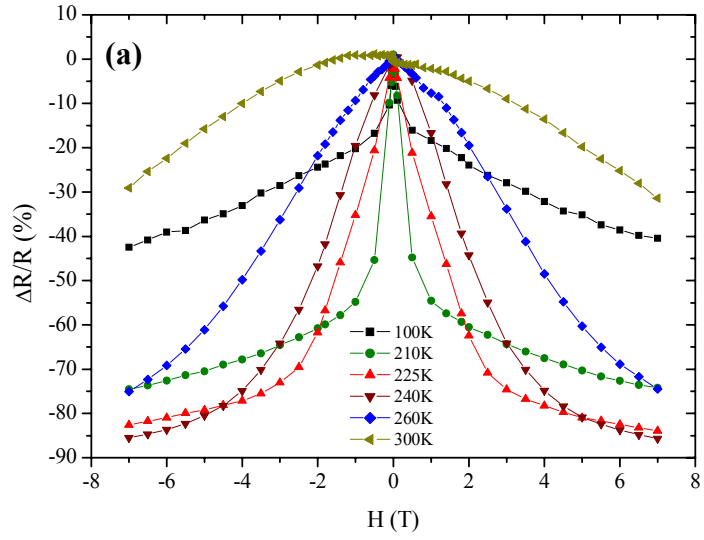
Şekil 8.6a ve 8.6b de ise $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ ile $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.75}V_{0.25}O_3$ numunelerinin R-T eğrilerinin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Maksimum 3 T lık alan değişimleri için R-T eğrilerindeki manyetik alan bağlılığı açıkça izlenebilmektedir. Buna göre her iki grafikte de manyetik alandaki artışla beraber direnç değerlerinde sistematik azalma tespit edilmiştir. Bu durum manyetik alanın direnci baskılayarak iletkenliği arttırmasının bir sonucudur. Güçlü bir manyetik alan, Mn atomlarının kor spinlerini alan yönünde görece paralel tutmaya çalışır. Dolayısıyla Mn atomlarının kor spinleri arasında mevcut olan açılı küçülerek elektronların bir Mn dan diğerine geçişi kolaylaşmaktadır. Ayrıca uygulanan manyetik alanın spinler üzerinde oluşturduğu baskının bir sonucu olarak eğrilerin pik değerlerinin yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaydığı belirlenmiştir.





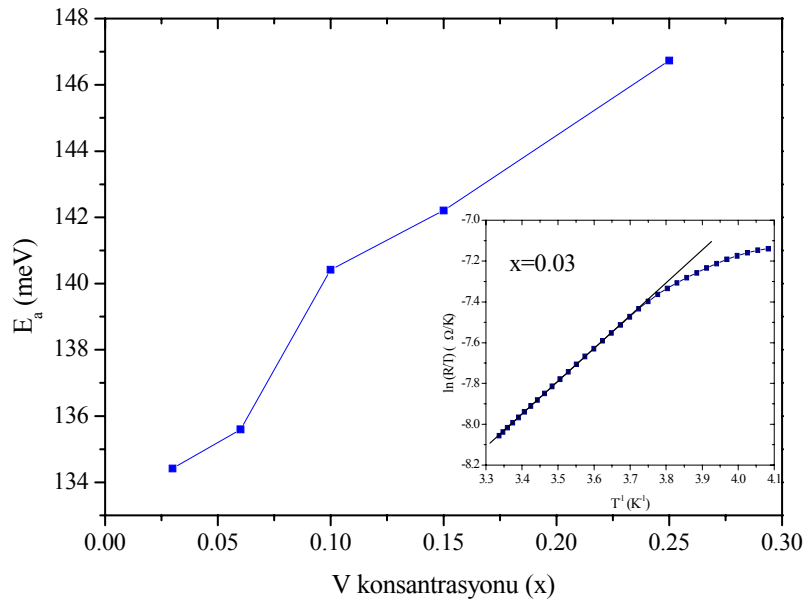
Şekil 8.6. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ (a) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ (b) numunelerinin farklı manyetik alanlar altında alınan direnç-sıcaklık eğrileri.

Numunelerin direnç değerlerinin manyetik alana verdikleri tepkinin daha iyi anlaşılabilmesi için farklı sıcaklıklar altında %MR değişimleri incelenmiştir. %MR değişimleri $R(H=0)$ değerlerine göre manyetik geçiş sıcaklığının üstünde ve altındaki belirli sıcaklıklar için maksimum 7 T lık manyetik alan değişimi altında alınmıştır. Şekil 8.7a, 8.7.b ve 8.7c de sırasıyla $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ (a), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ (b) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ (c) numunelerinin %MR değişimleri verilmiştir. Bölüm 6 da V katkılanmamış LaCaMnO numunesi için 265 K civarında verilen maksimum %MR değişimi yaklaşık %60 civarındadır. Ancak V katkılanmış numunelerde %MR değişimlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Şekil 8.7a da $x=0.06$ konsantrasyon oranına sahip numunenin 240 K de ve 7 T da elde edilen maksimum %MR değişimi yaklaşık %85.5 olarak bulunmuştur. Ayrıca benzer sonuçlar $x=0.1$ ve $x=0.25$ konsantrasyon oranına sahip numunelerde de görülmektedir (Şekil 8.7b ve 8.7c). Buna göre 7 T da $x=0.1$ ve $x=0.25$ oranları için %MR değişimleri sırasıyla 225 K de yaklaşık %84.5 ve 150 K de yaklaşık %80 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak V katkılamanın %MR değişimi üzerinde LaCaMnO numunesine göre olumlu bir etki yaptığı belirlenmiştir.



Şekil 8.7. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_3$ (a), $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ (b) ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_3$ (c) numunelerinin %MR değişimleri.

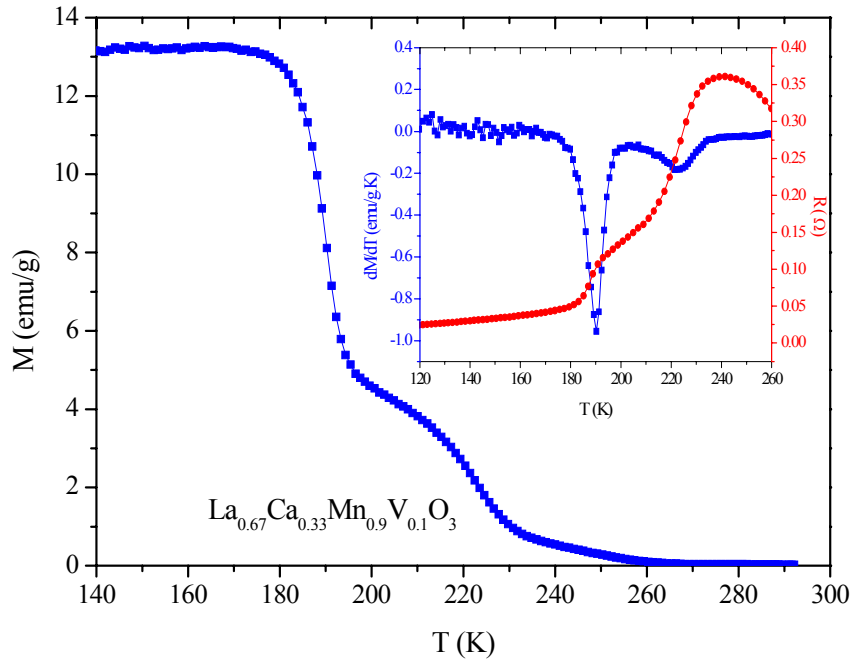
Farklı konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin direnç değişimlerindeki farklılıkların daha iyi görülebilmesi için numunelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bölüm 6 da değinildiği üzere R-T eğrileri, yüksek ve düşük sıcaklık bölgesi olarak iki farklı bölgede incelenmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde direncin sıcaklıkla değişimi DE etkileşmesinin bir sonucu olarak, yüksek sıcaklık bölgesinde polaron hareketinin bir sonucudur. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi, yüksek sıcaklıklarda dirençteki değişimin mekanizmasını oluşturan polaron bölgelerinin hareketini belirleyen bir parametredir. Bu amaçla x konsantrasyon miktarına bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin değişimi incelenmiştir. Öncelikle tüm numunelerin $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrileri belirlenmiştir. Şekil 8.8 deki iç grafikte x=0.03 konsantrasyon oranı için hesaplanan $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrisi verilmiştir. Eğrinin T^{-1} eksenini 10^3 ile genişletilerek çizilmiştir. Tüm konsantrasyon oranları için Şekil 8.8 deki iç eğriye benzer eğriler elde edilmiştir. Eğrilere şekilden de görüleceği üzere bir doğru uydurularak eğim hesaplanmış ve eğimden de Eşitlik 6.1 kullanılarak aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Elde edilen aktivasyon enerjilerinin x konsantrasyon miktarına bağlılığı Şekil 8.8 de verilmiştir. Buna göre V miktarına bağlı olarak aktivasyon enerjisinin (E_a) arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak Şekil 8.5 de x konsantrasyon miktarı ile dirençte belirlenen artış, numunelerin Şekil 8.8 de aktivasyon enerjilerinde görülen artışla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 8.8. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin hesaplanan aktivasyon enerjilerinin x konsantrasyon miktarına bağlılığı.

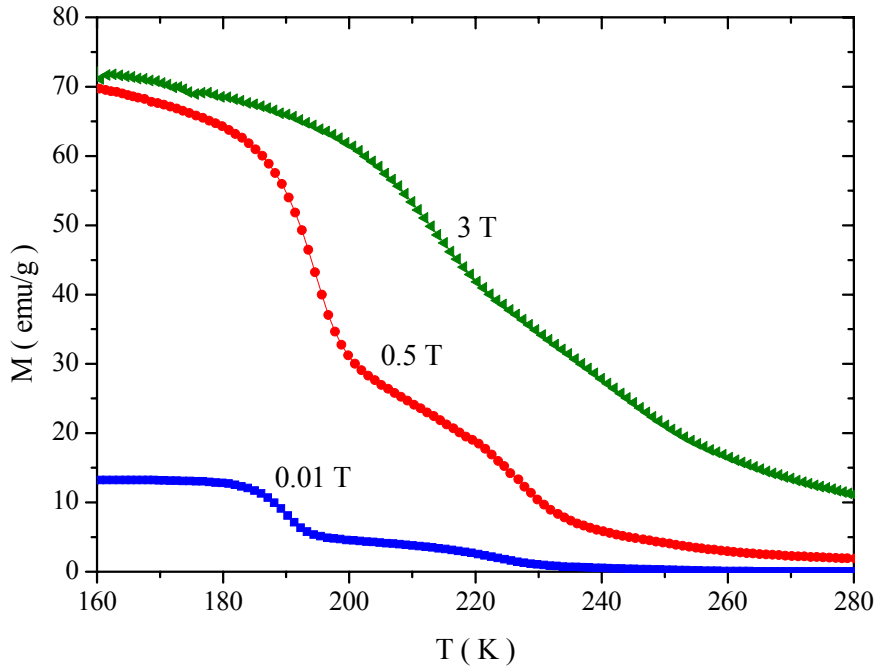
8.5. Manyetik Özellikleri

Mn-bölgesine yapılan katkılar La-bölgesine yapılan katkılar gibi oldukça ilginç manyetik özellikler ortaya çıkarmıştır. Mn ile yer değiştirecek şekilde $x=0.1$ oranında V katkılanmış numunelerin manyetik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiş ve sonuçları bu kısım içinde sunulmuştur. Öncelikle V katkılanmış numunelerin manyetik geçiş sıcaklıkları üzerine olan etkilerinin incelenebilmesi $x=0.1$ konsantrasyon oranına sahip numunenin düşük alan M-T eğrileri elde edilmiştir. M-T eğrisinin eğiminden manyetik geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 8.9 da $x=0.1$ oranında V içeren numunenin düşük alan M-T eğrisi verilmiştir. M-T eğrisi, direnç eğrisi gibi iki farklı faz geçişinin olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum Şekil 8.9 da ki iç grafikten izlenebilmektedir. M-T eğrisinin eğimi olan (dM/dT) -T eğrisi kullanılarak iki farklı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. SEM ve direnç ölçümlerini destekleyen bu sonuca göre belirlenen geçiş sıcaklıkları $T_{c1}=223$ K ve $T_{c2}=190$ K olarak ölçülmüştür. Belirlenen iki farklı ferromanyetik fazın, metal-yarıiletken geçiş fazlarıyla da iyi bir şekilde uyduğu belirlenmiştir (Şekil 8.9 iç grafik).



Şekil 8.9. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 10 mT da alınan manyetizasyon-sıcaklık eğrisi, iç grafikte (dM/dT) -T eğrisi ve R-T eğrisi.

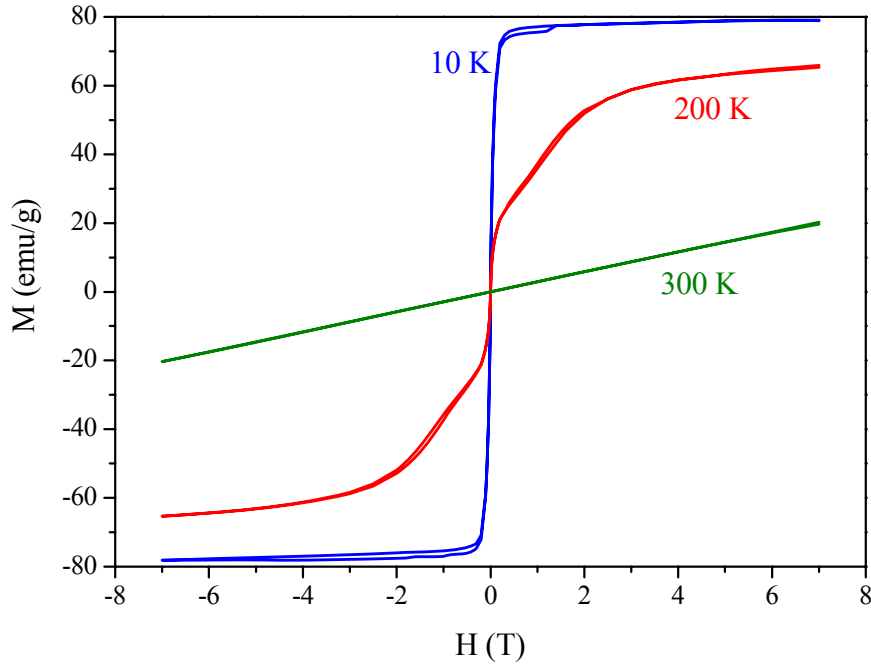
Şekil 8.10 da $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerleri altında alınan M-T eğrileri verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü üzere, artan manyetik alan ile paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıkları yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymaktadır. Ayrıca iki ferromanyetik faz geçişinin olduğu bu eğrilerden de izlenebilmektedir. V katkılanmamış numunenin T_c sıcaklığı civarındaki gözlenen keskin geçiş, $x=0.1$ oranında V içeren numunede ikinci fazın varlığından dolayı keskinlikten belirgin bir biçimde saptığı görülmüştür.



Şekil 8.10. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerleri altında alınan M-T eğrileri.

$x=0.1$ konsantrasyon oranında V içeren numunenin her iki alan yönünde ve farklı sıcaklık aralıklarında alınan histeresis eğrileri Şekil 8.11 da verilmiştir. 300 K de alınan M-H eğrisinin tamamen lineer olduğu ve paramanyetik fazın varlığını işaret ettiği görülmektedir. 10 K de alınan M-H eğrisinden ise soft ferromanyetik davranış görülmektedir. Termal etkileşmelerin minimum düzeye indirilmiş olmasından dolayı numune yaklaşık 1 T lık manyetik alanda kolaylıkla doyuma ulaşmakta olduğu görülmektedir. 10 K de alınan M-H eğrisine göre doyum manyetizasyonu 7 T lık manyetik alan altında 79 emu/g olarak ölçülmüştür. 200 K de ölçülen histeresis eğrisinin

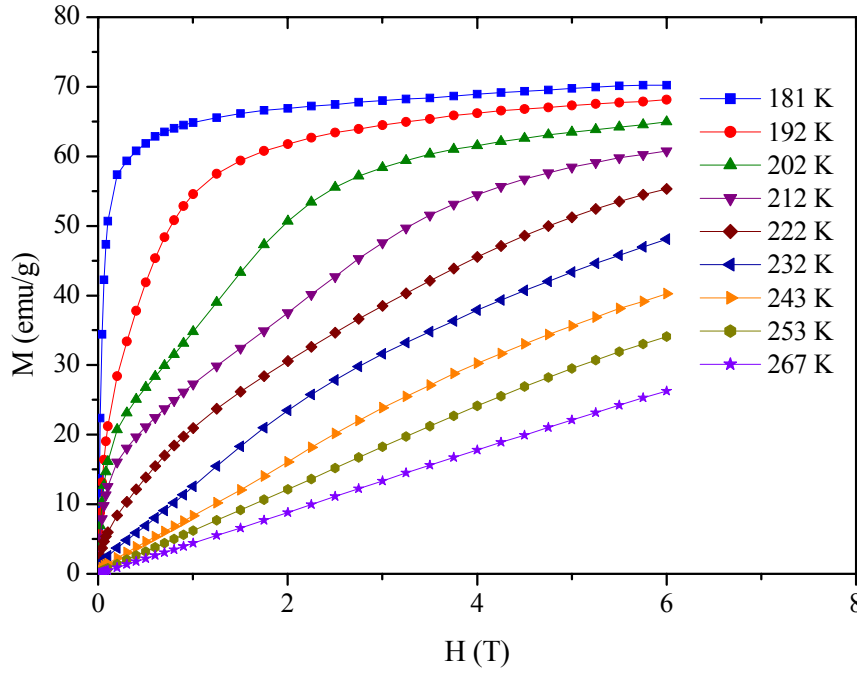
3 T lık manyetik alan bölgesine kadar olan kısmında ilginç bir davranış tespit edilmiştir. Histerisis eğrisinin alındığı bu sıcaklık değeri, M-T eğrisinden belirlenmiş olan $T_{c1}=223$ K ve $T_{c2}=190$ K iki faz geçiş sıcaklığının arasında kalmaktadır. Dolayısıyla M-H eğrisinde görülen farklı davranış bu sıcaklık bölgesinde meydana gelen manyetik anormalliklerin bir sonucu olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir.



Şekil 8.11. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 7 T lık her iki alan yönünde ve farklı sıcaklıklarda alınan histerisis eğrileri.

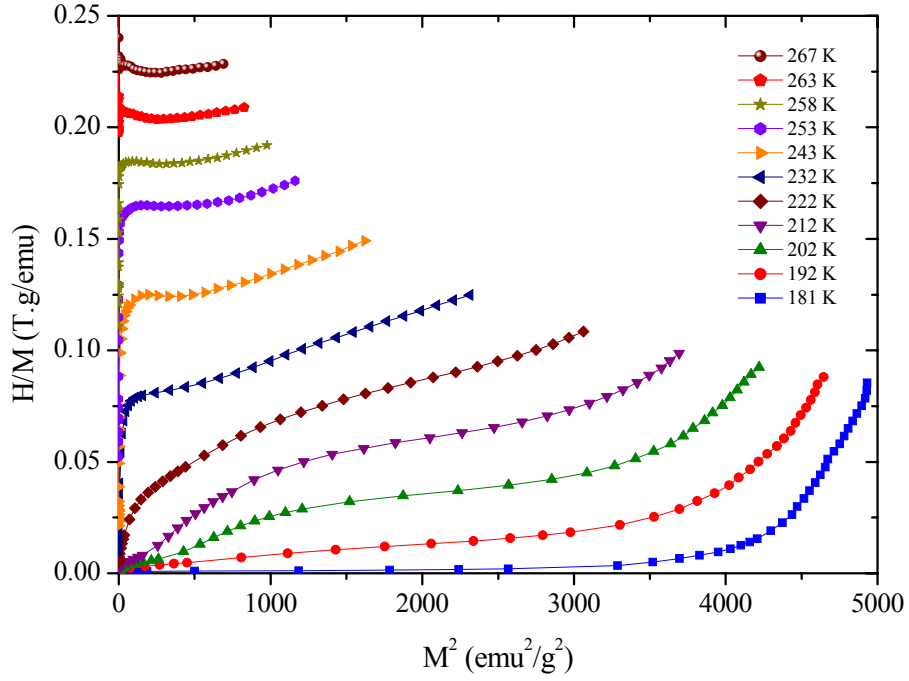
Manyetik geçiş sıcaklıkları civarında meydana gelen anormalliğin daha iyi izlenebilmesi ve manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için $x=0.1$ konsantrasyon oranında V içeren numunenin 0-6 T manyetik alan aralığında, farklı sıcaklıklarda alınan izotermal M-H eğrileri Şekil 8.12 de verilmiştir. Numunenin iki farklı ferromanyetik faz geçişine sahip olmasından dolayı M-H eğrileri bu geçiş sıcaklığı civarında anormallikler sergilemekte olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gözlenirken sıcaklığın azalmasıyla beraber ferromanyetik karakterin baskın hale gelmeye başladığı ve düşük sıcaklıklarda ise tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu belirlenmiştir.

İzotermal manyetizasyon eğrileri numunenin manyetik entropi değişiminin belirlenmesi için de önemli bir ölçüm grubunu oluşturmaktadır. M-H eğrilerindeki sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerin büyüklüğü manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir.



Şekil 8.12. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 6 T lık manyetik alan değişimi altında ve farklı sıcaklıklarda alınan izotermal manyetizasyon eğrileri.

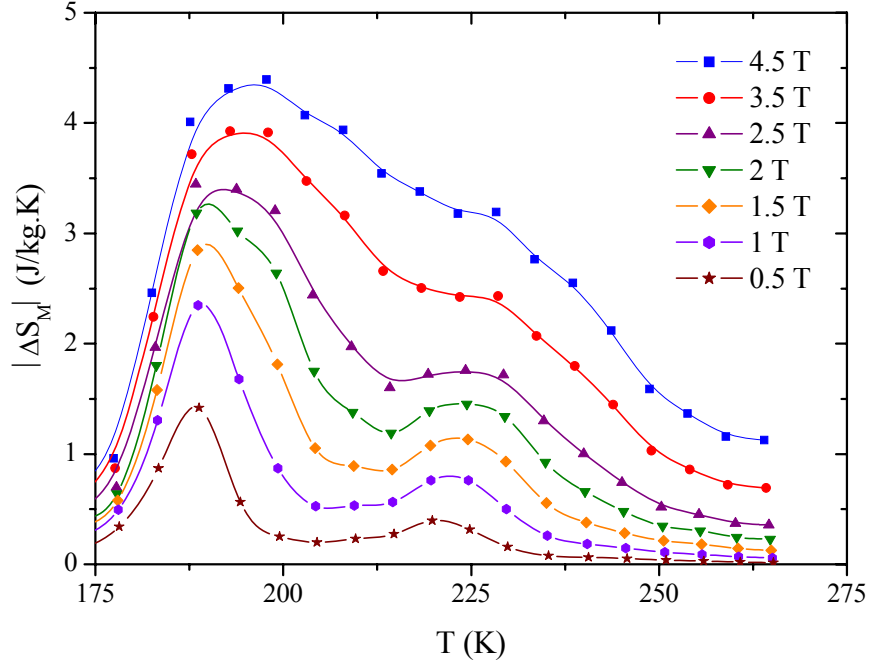
V katkılanmış numunenin faz geçişinin türünün belirlenmesi amacıyla $(H/M)-M^2$ eğrileri incelenmiştir. Birinci düzen faz geçişine sahip numuneler T_c sıcaklığı civarında ani ve keskin değişim gösterdiklerinden manyetokalorik özellikler açısından istenen bir geçiş türüdür. Ancak birinci-dereceden geçişin dar bir sıcaklık aralığında meydana gelmesi, yüksek manyetik entropi değişimini dar bir sıcaklık bandında sınırlı tutmakta ve bu durum ise teknolojik uygulamalarda sorunlara neden olmaktadır. Şekil 8.13 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin $(H/M)-M^2$ eğrileri verilmiştir. Eğrilerde görülen negatif eğim bölgeleri birinci-dereceden faz geçişinin varlığına işaret etmektedir. Ancak ikili fazdan dolayı geçiş LaCaMnO yapısına kıyasla daha yavaş düzeyde kalmaktadır.



Şekil 8.13. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklarda 0-6 Tesla aralığında alınan M-H eğrilerinden elde edilen $(H/M)-M^2$ eğrileri.

8.6. Manyetokalorik Özellikleri

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin manyetik entropi değişimlerinin belirlenmesi amacıyla izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Farklı manyetik alan değerleri için M-H eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanarak Bölüm 2 Eşitlik 2.14 e göre $|\Delta S_M|$ değişimleri hesaplanmıştır. Buna göre Şekil 8.14 de $x=0.1$ konsantrasyon oranına sahip numunenin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Manyetik ölçümlerde tespit edilen ikili faz manyetik entropi değişimi eğrilerinde de kendini göstermekte olduğu belirlenmiştir. T_{c1} ve T_{c2} faz geçiş sıcaklıkları civarında eğrilerin iki maksimum değer verdiği tespit edilmiştir.



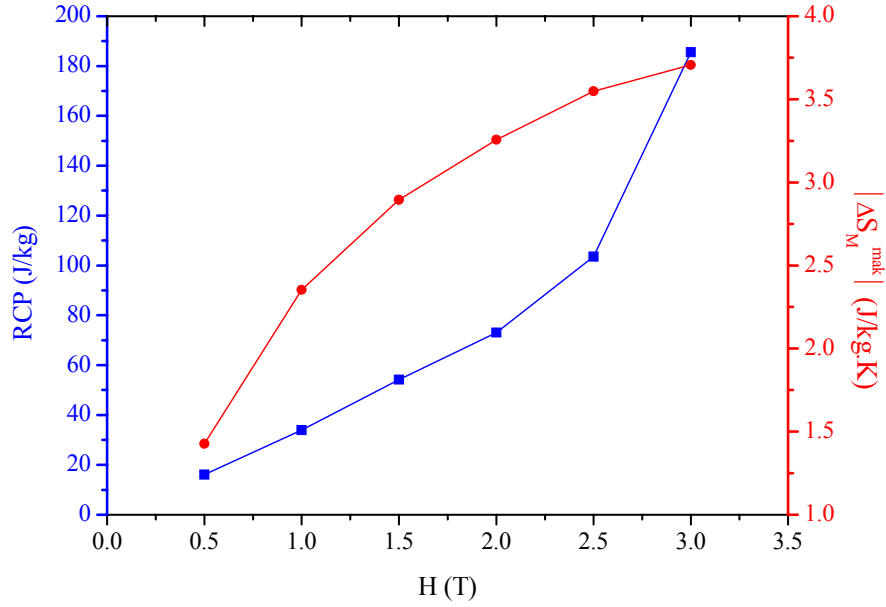
Şekil 8.14. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Artan manyetik alan ile beraber manyetik entropi değişimi eğrilerinin pik değerlerinin yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaydığı belirlenmiştir. Bu durum M-T eğrilerinden de görüleceği üzere geçiş sıcaklığındaki meydana gelen kaymanın bir sonucudur ve manyetik enerji ile termal etkileşme enerjisi arasındaki rekabetin bir yansımasıdır. 1T lık manyetik alan değişimi için Şekil 8.14 den ölçülen maksimum manyetik entropi değişimi yaklaşık olarak 2.35 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değer, V katkılanmamış numune için aynı manyetik alan değişimi altında belirlenen yaklaşık 4 J/kg.K değerine göre düşüktür. Dolayısıyla V katkılanmanın manyetokalorik özelliklerin kötüleşmesine neden olduğu belirlenmiştir. Manyetokalorik özelliklerin büyüklüğünü olumlu şekilde değiştirmek için belirleyici temel iki faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki yüksek doyum manyetizasyonu ve diğeri ise T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonda gözlenen ani düşüştür. Bu temel prensip ışığında V katkılanmış numuneye bakıldığında verilen iki faktöründe kötüleştiği açıkça görülmüştür. V katkılanmış numunenin doyum manyetizasyonunun zayıflayan ferromanyetizmadan dolayı LaCaMnO numunesine göre bir miktar daha düşük çıkmış olması ve iki farklı faz geçişinden dolayı kademeli olarak daha yavaş değişim gösteren manyetizasyon, $|\Delta S_M|$ değişimlerinin daha düşük düzeyde kalmasının temel nedenini oluşturmaktadır.

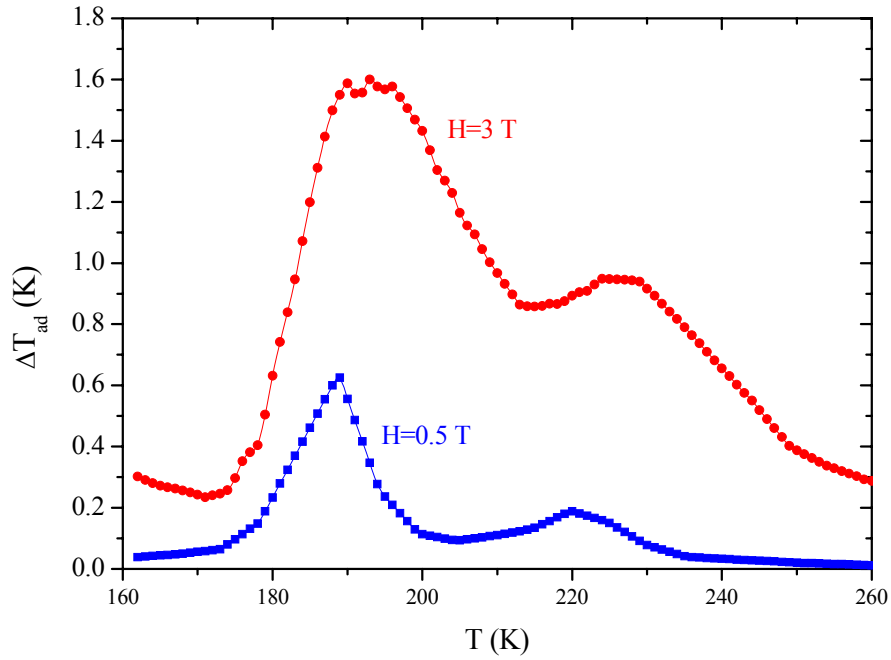
$x=0.1$ konsantrasyon oranında V içeren numunenin manyetik entropi değişimi eğrilerinden, teknolojik uygulamalar için önemli olan, RCP parametresinin manyetik alana bağlılığı ve farklı alan değerlerinde adiyabatik sıcaklık değişiminin (ΔT_{ad}) sıcaklığa bağlılıkları belirlenmiştir. Buna göre Şekil 8.15 de RCP parametresinin (mavi eğri) ve maksimum manyetik entropi değişimlerinin (kırmızı eğri) manyetik alana bağlılığı verilmiştir. Maksimum manyetik entropi değişiminin ve RCP parametresinin artan manyetik alanla beraber arttığı belirlenmiştir. V katkılanmamış LaCaMnO numunesi ile karşılaştırıldığına RCP parametresinin belirgin bir şekilde daha büyük olduğu belirlenmiştir. 3 T lık manyetik alan değişimi için V katkılanmamış numunenin RCP değeri yaklaşık 132 J/kg olarak hesaplanırken, V katkılanmış numunede bu değer 185.5 J/kg olduğu hesaplanmıştır. RCP parametresinde görülen bu artış entropinin daha geniş bir sıcaklık aralığında değişim göstermesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Buna karşın manyetik entropi değişimleri karşılaştırıldığında ise, V katkılamanın $|\Delta S_M^{mak}|$ değerinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Bölüm 6 da V katkılanmamış numune için 3 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan $|\Delta S_M^{mak}|$ değeri yaklaşık olarak 6.45 J/kg.K iken, $x=0.1$ konsantrasyon oranında V içeren numunede bu değer 3.93 J/kg.K e gerilediği tespit edilmiştir. Manyetik entropi değişiminde meydana gelen bu azalma, yapının ferromanyetizmasındaki bozulma ve T_c sıcaklığı civarında manyetizasyondaki ani değişimin yavaşlayarak geniş bir sıcaklık aralığında yayvan bir geçiş vermesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

Şekil 8.16 da ise $x=0.1$ konsantrasyon oranına sahip numunenin manyetik entropi değişimi eğrileri ve teorik C_D ısı sığası verileri kullanılarak adiyabatik sıcaklık değişimleri (ΔT_{ad}) hesaplanmıştır. Teorik C_D ve C_M ısı sığaları Bölüm 6, Eşitlik 6.1 ve 6.2 de verilen ifadeler kullanılarak hesaplanmıştır. Numunenin toplam ısı sığası $C(T,H)=C_D+C_M$ şeklindedir. Manyetik ısı sığası (C_M) ise, deneysel M-T eğrilerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu yarı-deneysel hesaplamaların sonunda farklı manyetik alanlar için ΔT_{ad} değişimlerinin sıcaklığa bağlılıkları Bölüm 2, Eşitlik 2.16 verilen bağıntı kullanılarak belirlenmiştir. $H=0.5$ T ve $H=3$ T lık manyetik alan değişimleri altında hesaplanan ΔT_{ad} değişimlerinin, LaCaMnO numunesi için hesaplanan değerleriyle karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre V katkılamanın, manyetik entropi değişimini düşürdüğü gibi, beklenen bir şekilde adiyabatik sıcaklık değişiminin de azalmasına sebep olduğu görülmüştür. $x=0$ için 3 T da hesaplanan maksimum sıcaklık

değişimi yaklaşık olarak 2.9 K iken, $x=0.1$ numunesi için bu değer 1.6 K e gerilediği belirlenmiştir.



Şekil 8.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimleri (kırmızı eğri) ve RCP parametresi (mavi eğri) .



Şekil 8.16. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri altında hesaplanan adiabatik sıcaklık değişimleri.

9. LaCa(Mn-B)O POLİKİSTAL NUMUNELERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

9.1. Giriş

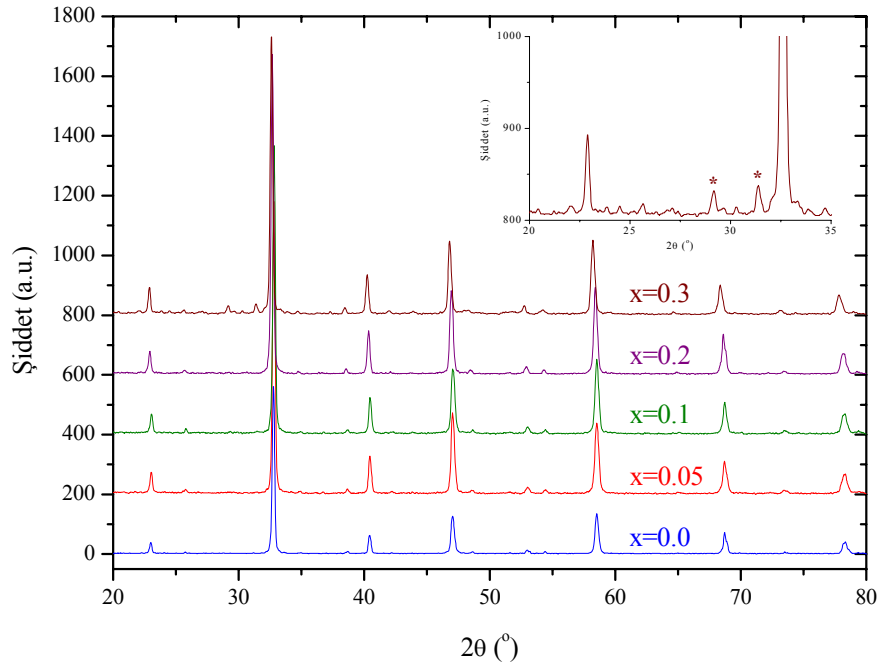
Perovskite manganit yapılarında daha önce de açıklandığı üzere La-bölgesi ve Mn-bölgesi olarak iki farklı katkılama yapılabilmektedir. La-bölgesine yapılan katkılamalarda olduğu gibi Mn-bölgesine yapılan katkılamalar da Mn-O bağ uzunluğu ve Mn-O-Mn bağ açısı üzerinde oldukça belirleyici değişimler meydana getirmektedir. Bu durumun bir sonucu olarak numunelerin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri değişmektedir. Bu bölüm içinde Mn-bölgesine farklı konsantrasyon oranlarında yapılan B katkılanmasının numunelerin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) konsantrasyon oranlarına sahip numuneler katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

9.2. Numune Hazırlama

$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) pelet numuneleri katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Yüksek saflıkta alınan çıkış bileşikleri bir agat havanda bir araya getirilerek üretim işlemine başlanmıştır. Üretim sırasında uygulanan işlem basamakları Bölüm 4 de detaylı olarak verilmiştir. Çıkış bileşikleri olarak yüksek saflıkta La_2O_3 (%99.9, Aldrich), $CaCO_3$ (%99+, Aldrich), MnO (%99, Aldrich) ve B_2O_3 (%99, Aldrich) oksit bileşikleri kullanılmıştır. Numune üretimi sırasında uygulanan öğütme-peletleme-ısıtma işlem süreçleri hava ortamına gerçekleştirilmiştir. Numunelere ilk ısıtma işlemi 1073 K de 12 saat süreyle uygulanmıştır. Numunelerin son ısıtma işlemi ise 24 saat boyunca ve 1473 K de kül fırın kullanılarak yapılmıştır. Kristalleşme sürecine olumsuz etki yapmamak amacıyla fırın sıcaklığı 3 derece/dakikalık soğutma hızına ayarlanmış ve oda sıcaklığına ulaşmaya kadar beklenmiştir. Pelet formunda üretilen numuneler daha önceki bölümlerde de değinildiği üzere standart pelet ebatlarına (1.5mm kalınlığında ve 10mm çapında disk) sahiptir. X-Işınları Kırınımı ölçümleri için pelet numuneler agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve diğer ölçümlerde ise pelet numuneler kullanılmıştır.

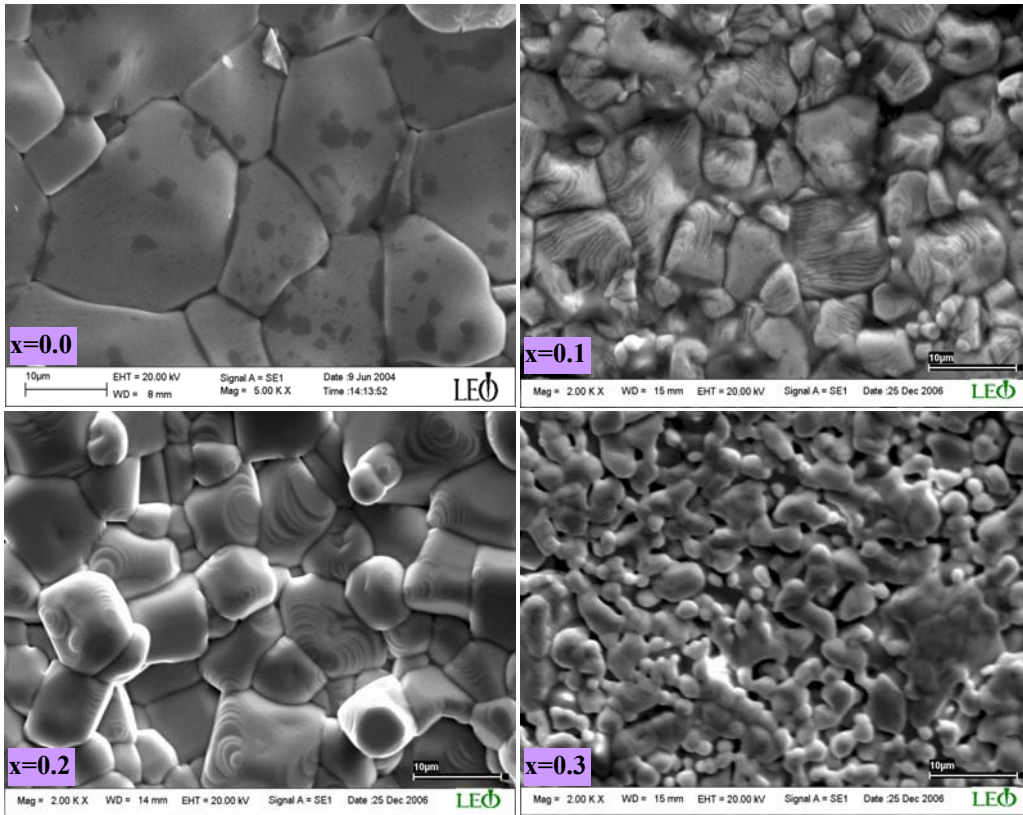
9.3. Yapısal Özellikleri

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin yapısal durumunun belirlenmesi amacıyla öncelikle X-Işınlari kırınımı ölçümleri yapılmıştır. LaCaMnO yapısına Bor katkılayarak üretilen yeni numunelerde perovskite yapının kurulup kurulmadığı XRD piklerinin 2θ değerleri incelenerek belirlenmiştir. Bu amaçla üretilen tüm x konsantrasyon oranlarına sahip numunelerin LaCaMnO numunesiyle karşılaştırmalı olarak XRD eğrileri Şekil 9.1 de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden perovskite yapının oluşturulduğu sonucuna varılmıştır. X-Işınlari kırınım ölçümleri $\text{Cu-K}\alpha$ radyasyonu ile oda sıcaklığında ve 20 - 80 derece aralığında alınmıştır. Tüm x konsantrasyon oranları için yapıda perovskite faza ait karakteristik pikler görülmektedir. Ancak $x=0.3$ konsantrasyon oranında Bor içeren numuneye ait XRD eğrisinde $2\theta=29^\circ$ ve 31.4° de iki safsızlık piki tespit edilmiştir. $x=0.3$ konsantrasyon oranı için tespit edilen bu safsızlık pikleri Şekil 9.1 deki iç egride genişletilmiş olarak verilmiştir.



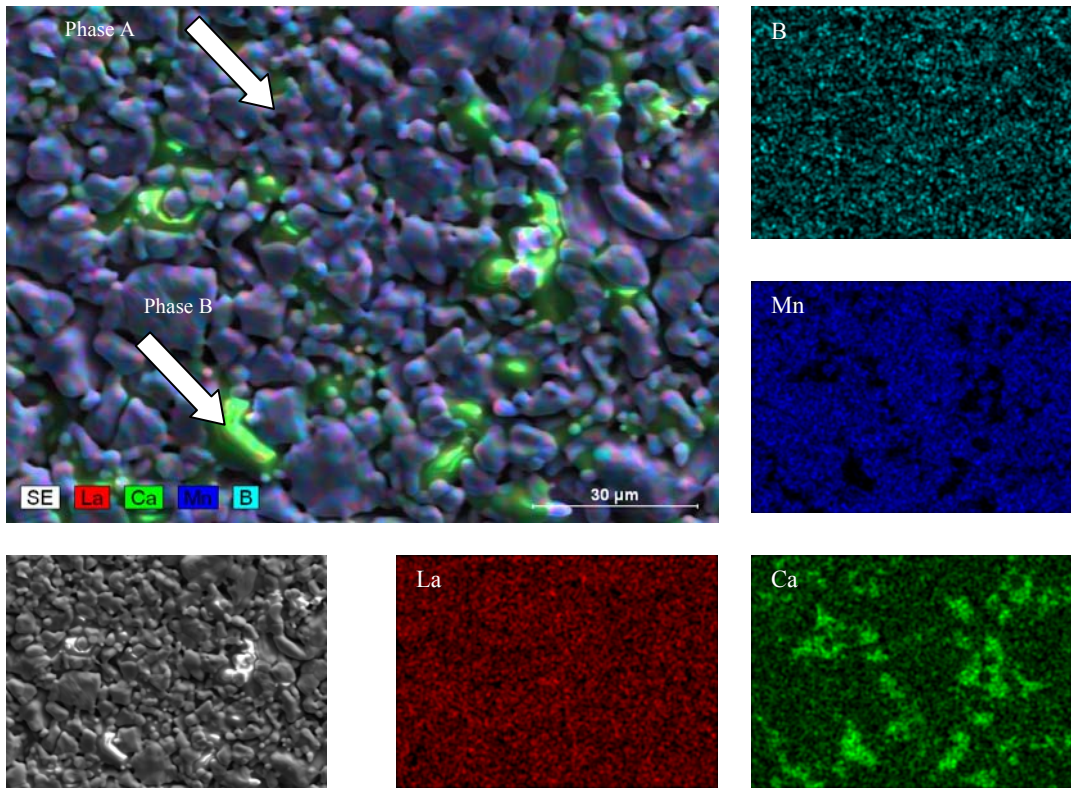
Şekil 9.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin 20° - 80° aralığında alınan XRD eğrileri.

Yapıda Bor konsantrasyonu ile meydana gelen değişimlerin ve ortaya çıkan safsızlık fazlarının daha detaylı incelenebilmesi amacıyla SEM-EDX ölçümleri yapılmıştır. Şekil 9.2 den x konsantrasyonuna bağlı olarak SEM fotoğrafları ve yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler izlenebilmektedir. Daha önceki bölümlerde tartışıldığı üzere, x=0 konsantrasyon oranı için birbirine sıkı bir şekilde konumlanmış ve belirgin bir şekilde birbirlerinden ayrılan büyük grainler bulunmaktadır. Bor katkılanması ile bu grain yapısının x konsantrasyon miktarına bağlı olarak değiştiiği görülmüştür. Bor konsantrasyonunun artmasıyla grain büyüklüklerinin küçüldüğü ve numune içinde gelişiğüzel dağılmış bir yapının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Yüksek Bor konsantrasyonları için ise grainlerde erimenin meydana geldiği ve grain sınırlarının ortadan kalkarak iç içe girmiş grain öbeklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum B atomlarının yapının erime sıcaklığını düşürmüş olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca yapıda yeni safsızlık fazlarının oluşması, kompleks grain şekillenimleri meydana getirdiği belirlenmiştir.



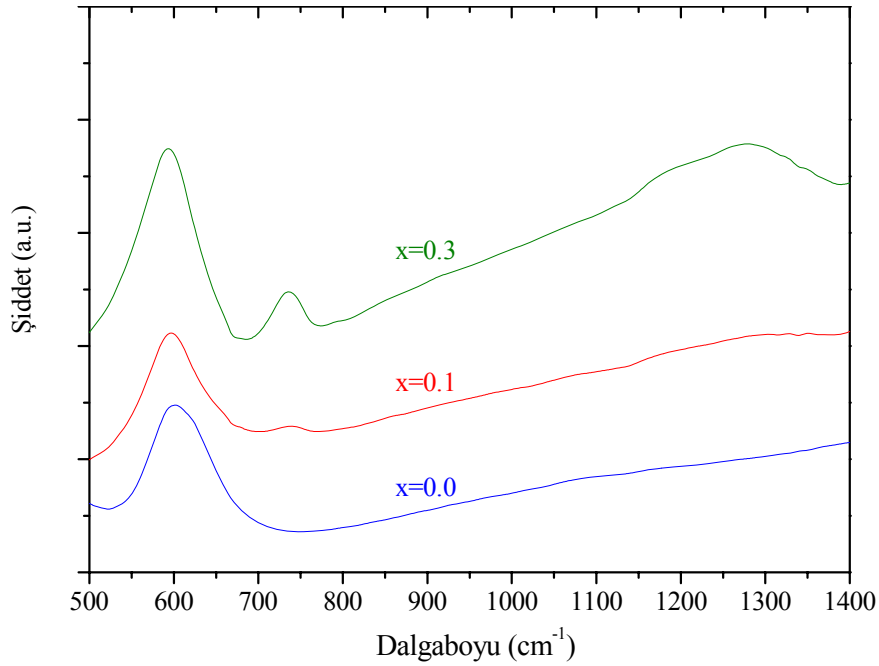
Şekil 9.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (x=0, 0.1, 0.2 ve 0.3) numunelerinin SEM fotoğrafları.

X Işınları kırınım sonuçlarında $x=0.3$ konsantrasyon oranında gözlenen safsızlık fazının incelenebilmesi amacıyla tüm numunelerin EDX ve renkli haritalama ölçümleri yapılmıştır. $x=0.3$ oranında Bor katkılanmış numunelerle yapılan EDX analizleri, yapıda B konsantrasyonuna bağlı olarak yeni bir fazın ortaya çıktığını göstermiştir. Şekil 9.3 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin renkli haritalama tekniğiyle EDX ölçümü sonuçları verilmiştir. Şekilde görülen kırmızı, yeşil, mavi ve turkuaz bölgeler sırasıyla La, Ca, Mn ve B atomlarının dağılımlarını göstermektedir. Siyah olarak görülen bölgeler ise o atomca eksik bölgelere işaret etmektedir. Şekil 9.3 de görülen büyük fotoğrafta ise tüm atomların üst üste renk dağılımları verilmektedir. Buna göre yapıda iki farklı faz açıkça görülebilmektedir. Nokta EDX analizine göre, A ile isimlendiren fazın stokiometrisinin $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{Mn}_{0.71}\text{B}_{0.29}\text{O}_3$ ve B ile isimlendiren fazın ise $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{0.08}\text{B}_{0.92}\text{O}_3$ olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak B katkılanması ile yapıda ortaya çıkan bu ikinci fazın Ca ve B yönünden zengin bir faz olduğu belirlenmiştir. Ancak numunenin büyük çoğunluğunun A fazında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 9.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin renkli haritalama tekniğiyle EDX ölçüm sonuçları.

Bor katkılama ile yapıda ortaya çıkan ikinci fazın varlığına ait bir başka destek, IR ölçümleri sonuçlarından elde edilmiştir. Farklı x konsantrasyonlarına sahip numunelerin Infrared soğurma spektrumu ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 9.4 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin IR spektrumları verilmiştir. Bölüm 6 da tartışıldığı üzere LaCaMnO yapısının $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında 420 cm^{-1} de ve 600 cm^{-1} e olmak üzere iki temel titreşim modu bulunmaktadır. Ancak $x=0.3$ konsantrasyon oranına sahip numunede 735 cm^{-1} ve 1275 cm^{-1} de yeni titreşim modlarının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu titreşim modların hangi faza ait olduğunun belirlenmesi amacıyla literatür incelemesi yapılmış [131] ve $(\text{La-Ca})\text{BO}_3$ fazına ait olabileceği sonucuna varılmıştır.

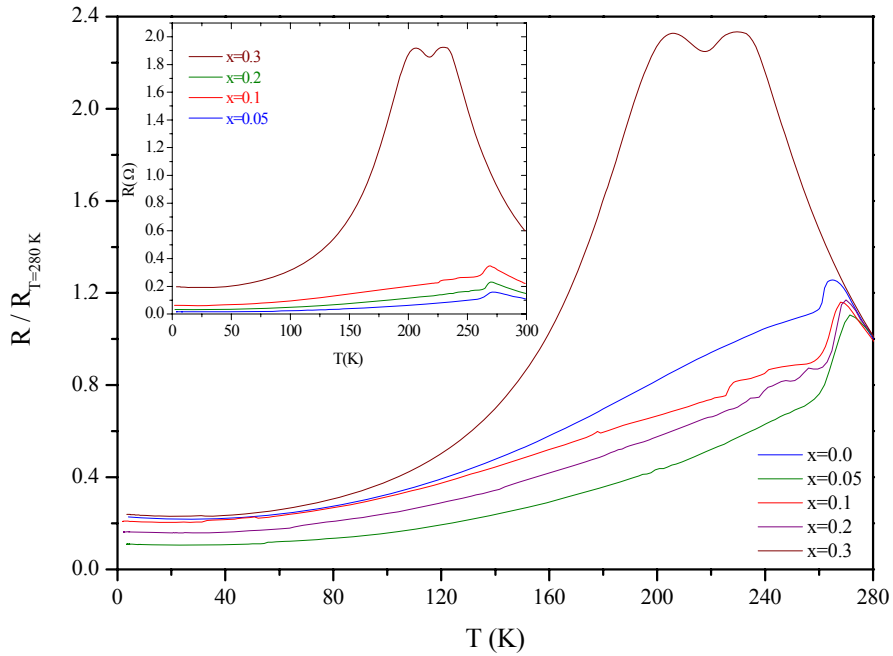


Şekil 9.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin $500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında alınan IR spektrumları.

9.4. Direnç ve Manyetodirenç Özellikleri

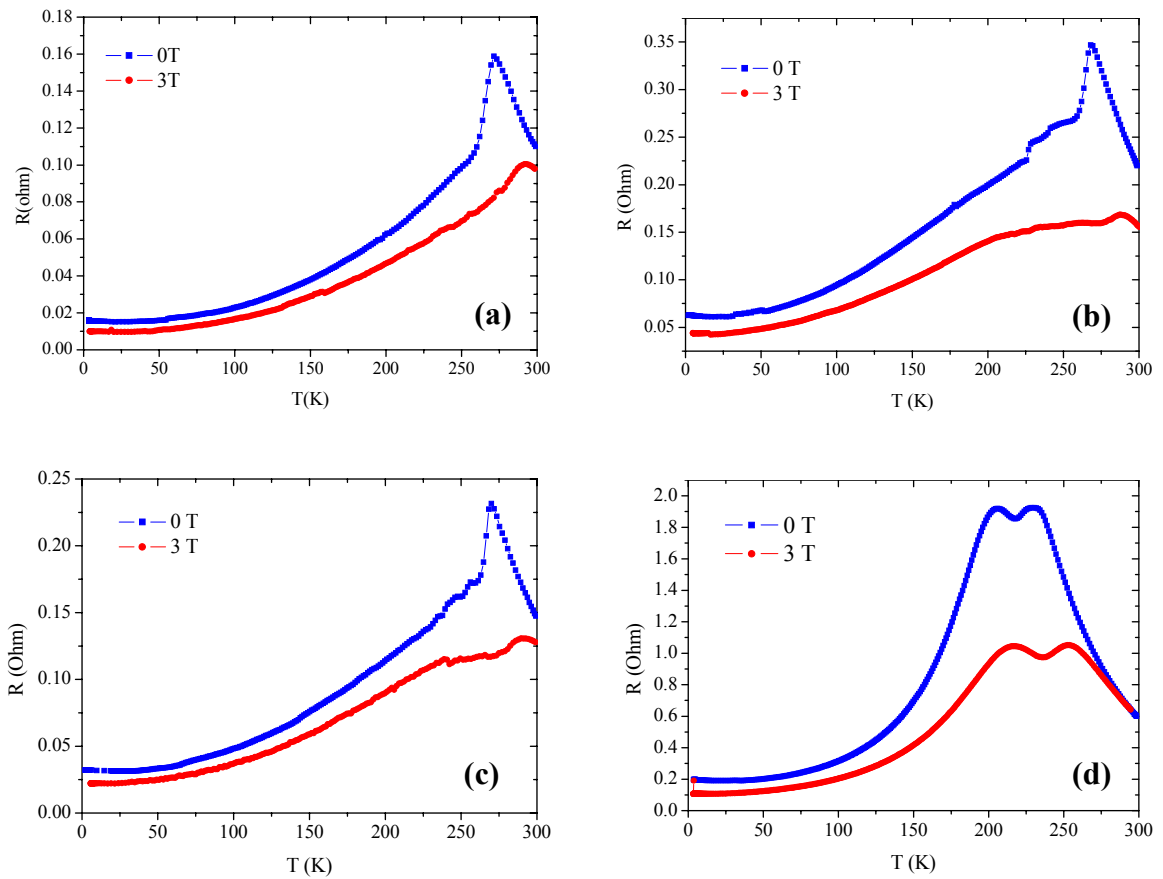
Numunelerin direnç ve manyetodirenç davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla Bölüm 4 de detayları verilen $2\text{-}300\text{ K}$ sıcaklık aralığına, vakum ortamında ve farklı manyetik alan değerleri altında ölçüm yapabilen bir direnç ölçüm sistemi kullanılmıştır.

Pelet formundaki numunelere 4-kontak yöntemiyle gümüş boya kullanılarak kontaklar yapılmış ve sisteme yerleştirilmiştir. Şekil 9.5 de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin R-T eğrileri verilmiştir. $x=0.3$ konsantrasyon oranına sahip numunenin R-T eğrisinde oldukça ilginç bir anormallik gözlenmiştir. Bu konsantrasyon oranında yapıda belirgin bir şekilde ortaya çıkan ikinci fazdan dolayı, R-T eğrilerinde çift pik davranışı tespit edilmiştir. Şekil 9.5 deki iç eğriler ise $R/R_{T=280\text{K}}$ -T eğrileri LaCaMnO numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu eğrilerde Bor konsantrasyonuna bağlı olarak yalıtkan-yarıiletken geçiş sıcaklığının az bir miktar arttığı ancak yüksek oranda B katkılanmış numunelerde T_{MI} geçiş sıcaklığının azaldığı belirlenmiştir. Buna göre ölçülen T_{MI} geçiş sıcaklıkları $x=0, 0.1, 0.2$ ve 0.3 oranındaki numuneler için sırasıyla 265 K, 268 K, 269 K ve 230 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca $x=0.3$ konsantrasyon oranına sahip numunede gözlenen ikinci faza ait geçişin 205 K de maksimum bir pik verdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak yüksek B konsantrasyonuna sahip perovskite yapıda ikinci bir faz oluşmakta ve bu ikinci fazın varlığından dolayı direnç-sıcaklık eğrisinde ikili pik davranışının ortaya çıktığı belirlenmiştir.



Şekil 9.5. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin yüksek sıcaklığa normalize edilmiş $R/R_{T=280\text{K}}$ -T eğrileri (iç grafik direnç-sıcaklık eğrilerini göstermektedir)

R-T eğrilerinin manyetik alana bağlılıklarının belirlenmesi için iki farklı manyetik alan altında direnç-sıcaklık eğrileri incelenmiştir. Şekil 9.6 da $x=0.05$, 0.1 , 0.2 ve 0.3 oranlarında B içeren numunelerin $H=0$ T ve $H=3$ T lık manyetik alan altında R-T eğrilerindeki değişimler verilmiştir. Eğrilerden manyetik alanın direnci baskılayarak azalttığı ve T_{MI} geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklık bölgesine doğru kaymasına neden olduğu görülmüştür. Manyetik alanın direnç üzerinde oluşturduğu bu etki, atomik spinlerle güçlü Hund etkileşmesi içinde olan e_g elektronlarının hareketliliklerini arttırmasının bir sonucudur. Buna bağlı olarak manyetik alanın bu etkisini baskılayabilmek için daha fazla termal enerji gerektiğinden, T_{MI} sıcaklıkları yüksek sıcaklık bölgesine kaymıştır. Manyetik alanın direnç üzerinde oluşturduğu etki, elektronların bir Mn dan diğerine geçebilme kabiliyetinin bir ölçüsü olan, aktivasyon enerjisiyle de ilişkilendirilebilir.



Şekil 9.6. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [$x=0.05$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c) ve 0.3 (d)] numunelerinin $H=0$ T ve $H=3$ T lık manyetik alan altında direnç-sıcaklık eğrileri.

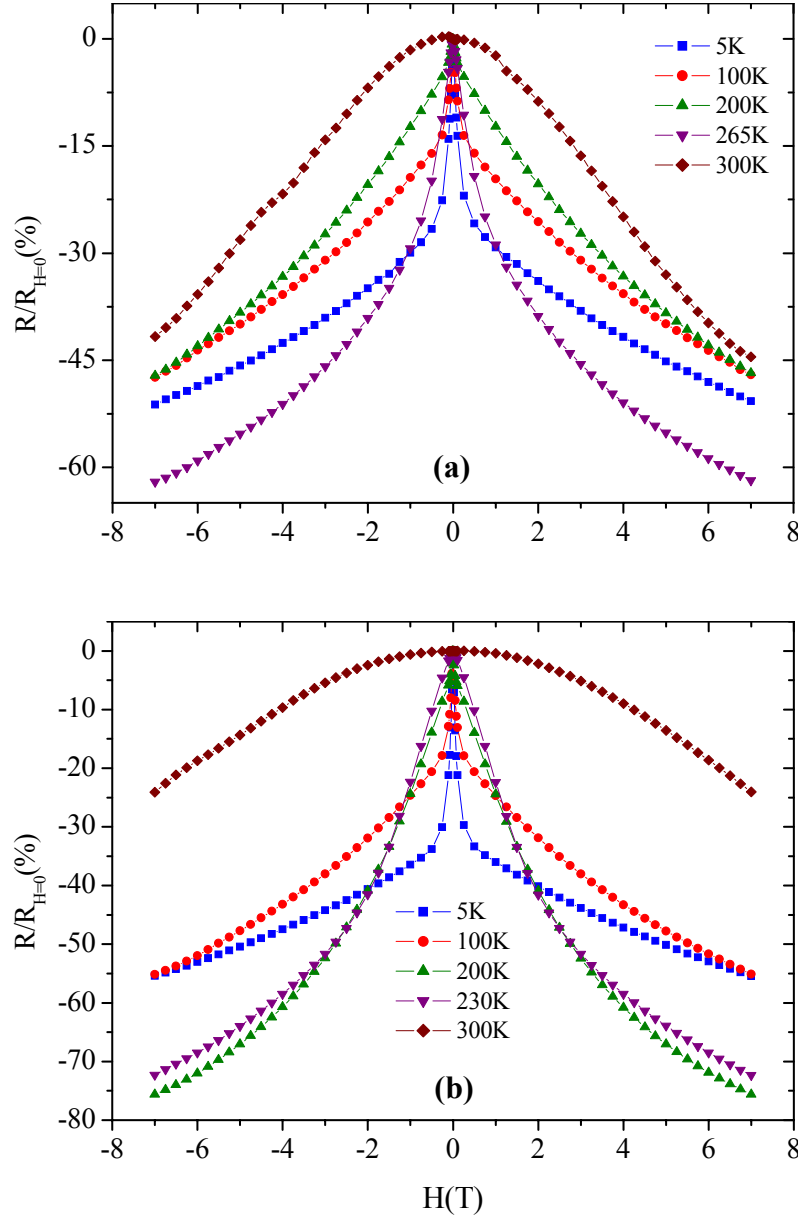
Bor katkılanmış numunelerin T_{MI} sıcaklığının üstündeki direnç-sıcaklık eğrilerinin davranışı daha önceki bölümlerde açıklandığı üzere polaron hareketiyle ilişkilidir [15]. T_{MI} sıcaklığının üzerinde yapı paramanyetik fazda olduğundan DE etkileşmesi söz konusu değildir. Bu sıcaklık bölgesinde iletkenlik polaron bölgelerinin hareketleriyle açıklanmaktadır. T_{MI} sıcaklığının üstünde elektronların sıçrama enerjileri veya aktivasyon enerjileri Bölüm 6 da tartışıldığı üzere $R(T)=AT\exp(E_a/k_B T)$ eşitliğiyle verilmektedir. Bor katkılanmış numunelerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanabilmesi için $\ln(R/T)-T^{-1}$ eğrileri kullanılmıştır. Buna göre Çizelge 9.1 de x konsantrasyon oranlarına bağlı olarak numunelerin E_a enerjileri verilmektedir. Manyetik alanın direnç üzerinde oluşturduğu baskılayıcı etki, aktivasyon enerjilerinde gözlenen azalmayla da açıklanabilir. B konsantrasyonundaki artışa paralel olarak aktivasyon enerjilerinin arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisindeki artış, yüksek sıcaklık bölgesine iletkenliğin kaynağı olan polaron sıçramalarını kısıtlayarak direnç değerinde artış ile sonuçlanan bir durum ortaya çıkarmıştır. Bir başka deyişle, B^{3+} katkılanması yapıda örgü bozulmalarının yol açmaktadır. Bu bozulmaların bir sonucu olarak ise Mn^{3+} ile Mn^{4+} atomları arasında geçiş yapan e_g elektronları engellenerek taşıyıcı enerji bariyerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 9.1. LaCaMnBO numunesinin x konsantrasyon miktarına ve manyetik alana bağlı olarak aktivasyon enerjilerinde meydana gelen değişimler.

	H=0 Tesla		H=3 Tesla	
	E_a/k	E_a (meV)	E_a/k	E_a (meV)
$x=0.05$	1479.64	127.50	851.34	73.36
$x=0.1$	1593.90	137.34	1220.63	105.18
$x=0.3$	1674.32	144.28	1512.26	130.31

Numunelerin MR davranışlarının belirlenebilmesi için ± 7 Teslalık manyetik alan değişimleri altında farklı sıcaklıklarda ölçümler yapılmıştır. $x=0.05$ ve 0.3 konsantrasyon oranlarına sahip numuneler için yapılan MR ölçümleri Şekil 9.7 da verilmektedir. Eğrilerden T_{MI} sıcaklıklarının üstünde numunelerde %MR değişiminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum numunelerin bu sıcaklık bölgesinde paramanyetik

fazda bulunmasının bir sonucudur. MR değişimleri $H=0$ T lık manyetik alan atındaki direnç değerine göre hesaplanmıştır. x katkılama konsantrasyonunun artışına paralel olarak numunelerin maksimum %MR değişimlerinin arttığı belirlenmiştir.



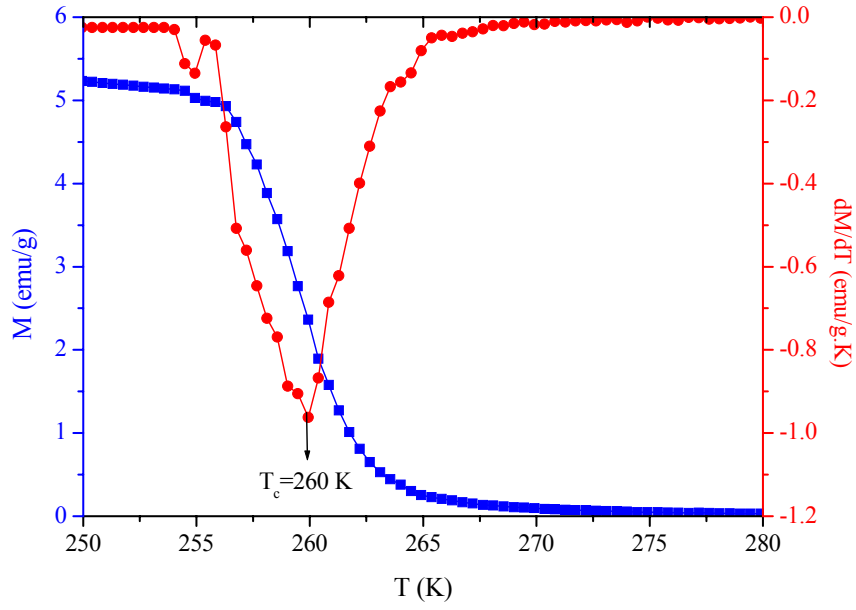
Şekil 9.7. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$ [$x=0.05$ (a) ve 0.3 (c)] numunelerinin farklı sıcaklıklarda alınan %MR değişimleri.

$x=0.05$ konsantrasyon oranına sahip numune için 7 T lık manyetik alan altında değişimi altında manyetodirenç eğrilerinden belirlenen maksimum %MR değişimi 265

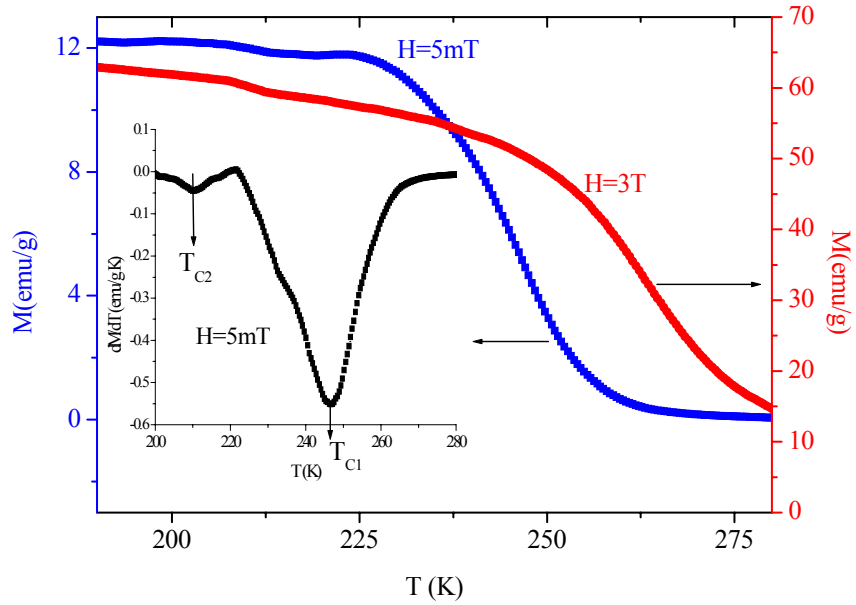
K de yaklaşık %62 olarak ölçülmüştür. Buna karşın aynı manyetik alan değerinde $x=0.3$ konsantrasyon oranında B içeren numune için ise maksimum %MR değişiminin 200 K de yaklaşık %76 olduğu belirlenmiştir. Buna göre yüksek B konsantrasyonlarında numunelerin %MR değişimlerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bölüm 6 da verildiği üzere B katkılanmamış LaCaMnO numunesi için bu değer 265 K de yaklaşık %55 değerine sahiptir. Böylece B katkılanmanın %MR değişimi üzerinde olumlu bir etki yaptığı belirlenmiştir. Diğer taraftan B katkılanmakla maksimum %MR değişiminin ölçüldüğü sıcaklığın azaldığı tespit edilmiştir.

9.5. Manyetik Özellikleri

Bor katkılanmış numunelerin manyetik davranışlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle manyetizasyon-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. Düşük alan M-T eğrileri, numunelerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçişlerinin ve faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için oldukça önemli ve yararlıdır. Bu nedenle Şekil 9.8 ve Şekil 9.9 da $x=0.1$ ve 0.3 konsantrasyon oranında B katkılanmış numunelerin düşük alanda alınan M-T eğrileri verilmiştir. Eğrilerden, B katkılanmasına bağlı olarak manyetik geçiş sıcaklıklarının düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca manyetokalorik özellikler için önemli bir parametre olan T_c sıcaklığında M-T eğrisindeki değişimin keskinliğinin de, artan B konsantrasyonu ile beraber daha yayvan hale geldiği belirlenmiştir. Başlangıçta küçük bir sıcaklık diliminde ani değişim gösteren M-T eğrisi $x=0.3$ konsantrasyon oranına sahip numunede geniş bir sıcaklık aralığına yayılarak eğrinin keskinliği azalmıştır. M-T eğrilerinin eğimi T_c sıcaklığı civarında bir minimum vermektedir. Bu minimum noktanın sıcaklığı, numunelerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan, T_c sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu amaçla Şekil 9.8 ve 9.9 da verilen M-T eğrilerinin (dM/dT) -T eğrileri alınmış ve (dM/dT) -T değişimleri incelenerek T_c sıcaklıkları belirlenmiştir. Elde edilen minimum noktaların sıcaklık değerlerinden Curie sıcaklığı $x=0.1$ numunesi için $T_c=260$ K olarak ölçülmüştür. Yine (dM/dT) -T eğrisinden $x=0.03$ numunesi için iki farklı faz geçişinin olduğu belirlenmiştir. Bu fazlara ait faz geçiş sıcaklıkları ise $T_{c1}=246.6$ K ve $T_{c2}=210.4$ K olarak ölçülmüştür. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.7}B_{0.3}O_3$ numunesi için M-T eğrilerinden elde edilen iki geçiş sıcaklığı, EDX sonuçlarından belirlenen iki farklı manyetik faz ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 9.8. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin 5 mT da alınan M-T ve (dM/dT) -T eğrisi.

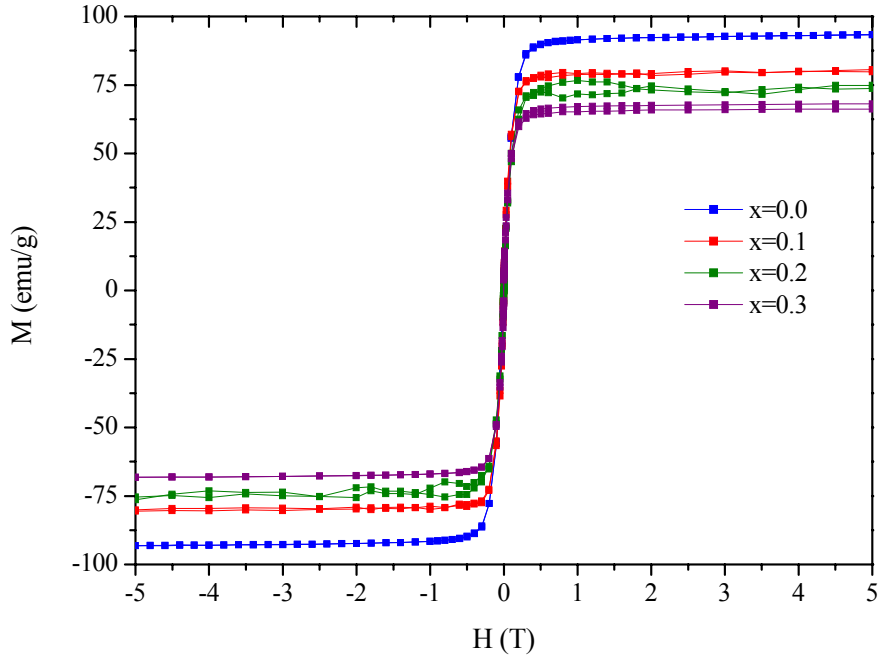


Şekil 9.9. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin 5 mT da alınan M-T ve (dM/dT) -T eğrisi.

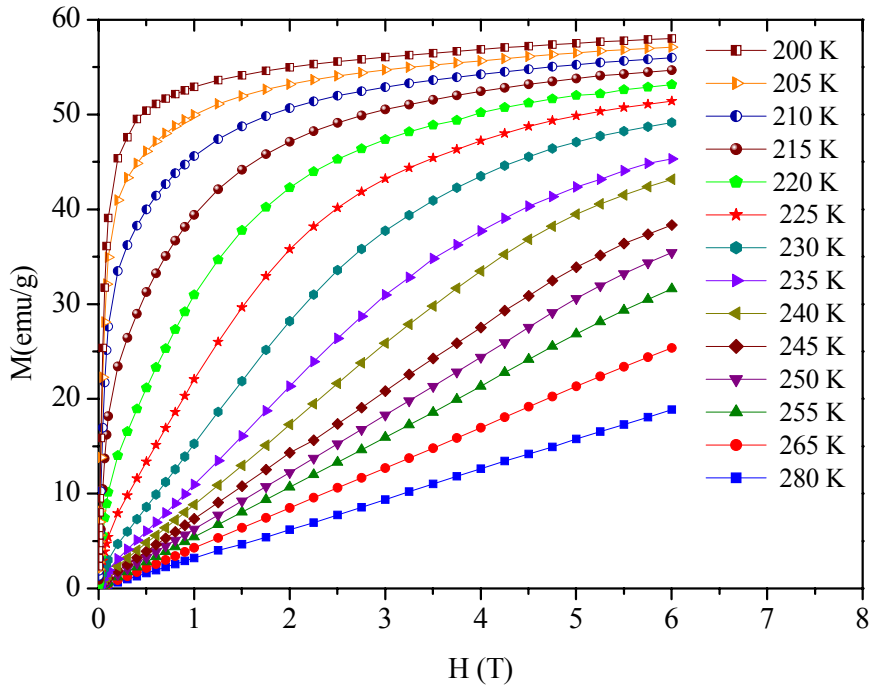
Bor katkılanmış numunelerin doyum manyetizasyonlarının belirlenmesi amacıyla, her iki alan yönünde sürekli tarama yapılarak elde edilen manyetik histeresis eğrileri incelenmiştir. Şekil 9.10 da $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin -5

ve +5 T lık manyetik alan aralığında ve 10 K de alınan manyetik histerisis eğrileri verilmiştir. Bölüm 6 da LaCaMnO numunesi için 10 K de ve 5 T lık manyetik alan altında ölçülen doyum manyetizasyonu (M_s) 93.25 emu/g iken, $x=0.1$, 0.2 ve 0.3 konsantrasyon oranında B içeren numunelerde bu değer sırasıyla 79.77 emu/g, 74.83 emu/g ve 68.08 emu/g olarak ölçülmüştür. Bor katkılanmasıyla doyum manyetizasyonunda görülen azalma yapıdaki ferromanyetizmanın bozulmasının bir sonucudur. Bununla beraber T_c sıcaklığına gözlenen azalma da ferromanyetizmanın bozulmasına bir başka kanıtı oluşturmaktadır. Bölüm 6 da açıklandığı üzere $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ numunesinde gözlenen ferromanyetizma, Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$) ve Mn^{4+} ($t_{2g}^3e_g^0$) iyonları arasında oksijen atomları aracılığıyla meydana gelen DE etkileşmesinin bir sonucudur. Ancak Mn^{3+} ile yer değiştirecek şekilde katkılanan B^{3+} iyonları $1s^22s^02p^0$ elektron konfigürasyonu ile manyetik olmayan bir iyondur. Dolayısıyla yapıdaki bazı $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ bağları, $B^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ bağları ile değiştirilmektedir. Sonuç olarak DE etkileşmesinin ve ferromanyetizmanın kaynağı olan e_g elektronlarının kısmi yokluğu, DE etkileşmesini zayıflatarak yapının Curie sıcaklığı ile doyum manyetizasyonunun azalmasına neden olmuştur.

Ferromanyetik-paramanyetik faz geçişi sırasında numunelerin manyetizasyonlarının manyetik alana bağılıklarının belirlenmesi amacıyla tek bir alan yönünde alınan M-H eğrileri incelenmiştir. Şekil 9.11 de $x=0.3$ konsantrasyon oranına sahip numunenin Curie sıcaklığının (T_c) altında ve üstündeki sıcaklık bölgesinde ve maksimum 6 T lık manyetik alan değişimi altında alınan manyetizasyon-manyetik alan eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, yüksek sıcaklık bölgesinde numunenin manyetizasyonu ile manyetik alan arasında tamamen lineer bir ilişki vardır. Bu durum yapının bu sıcaklık bölgesinde paramanyetik davranış içinde olduğunu göstermektedir. Ancak artan sıcaklıkla beraber eğrilerdeki lineerlik bozulmaya başlamakta ve ferromanyetik davranışlar baskın hale gelmektedir. Curie sıcaklığının altındaki sıcaklık bölgelerinde yapıda tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu görülmektedir. 200 K lik sıcaklık düşük olmasına rağmen atomik termal etkileşmeler açısından önemli bir ısı büyüklüğüdür. Bu yüzden 200 K de alınan M-H eğrisi incelendiğinde, numunenin kolayca doyuma gitmediği ve yüksek manyetik alan değerlerine çıkılmış olmasına rağmen doyum manyetizasyonuna ulaşamadığını ortaya koymaktadır.

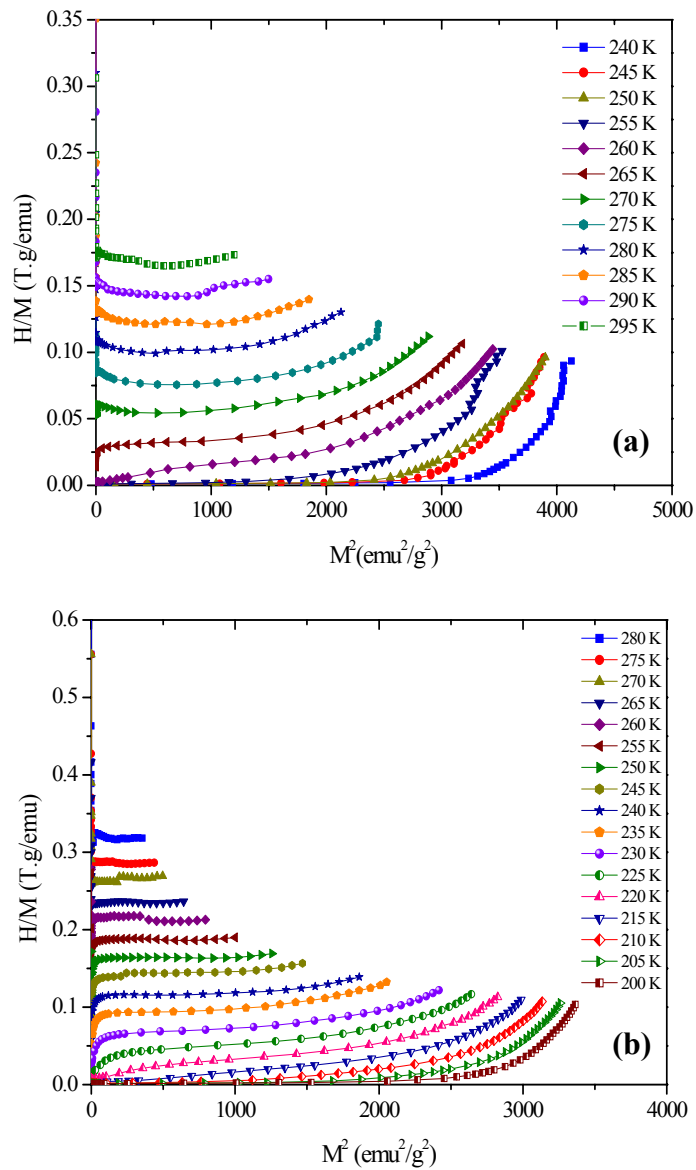


Şekil 9.10. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin 10 K de her iki alan yönünde alınan manyetik histerisis eğrileri.



Şekil 9.11. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklarda alınan M-T eğrileri.

Bor katkılanmış numunelerde sıcaklığın değişimiyle meydana gelen manyetik faz geçişinin türü, numunelerin manyetokalorik özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu sebeple, deneysel M-H verileri kullanılarak, $(H/M)-M^2$ eğrileri elde edilmiştir. Bu amaçla $x=0.05$ ve $x=0.3$ konsantrasyon oranında B katkılanmış numunelerin $(H/M)-M^2$ eğrileri elde edilerek Şekil 9.12a ve 9.12b de verilmiştir. Eğrilerden T_c sıcaklığının üzerinde gözlenen negatif eğimler, faz geçişinin türünün birinci-dereceden faz geçişi olduğunu ortaya koymuştur. Birinci-dereceden manyetik geçişin genel karakteristiği, T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonda gözlenen ani ve keskin değişimlerdir.



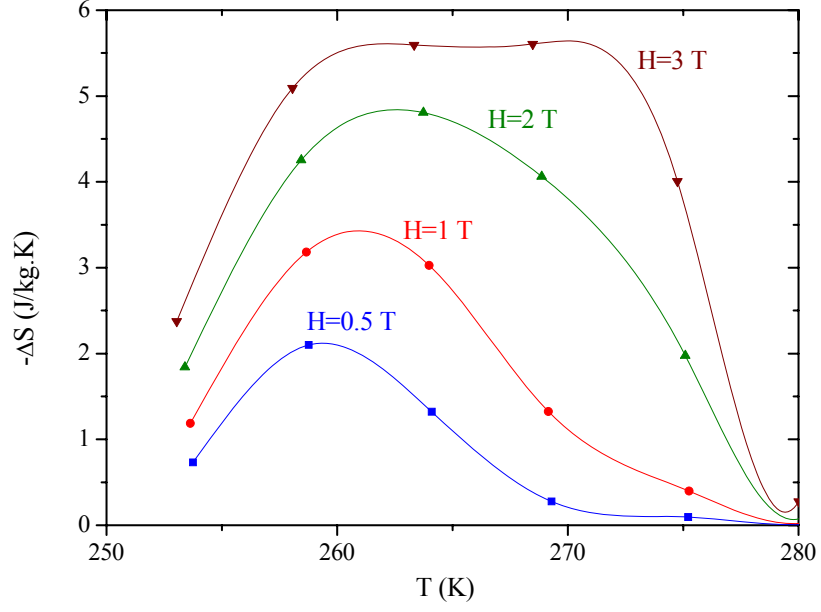
Şekil 9.12. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ [$x=0.05$ (a) ve $x=0.3$ (b)] numunelerinin $(H/M)-M^2$ eğrileri.

9.6. Manyetokalorik Özellikleri

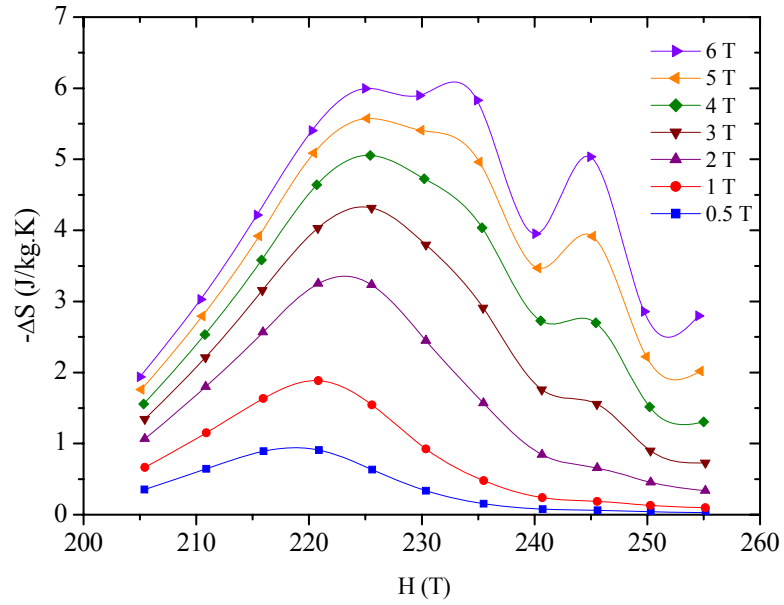
Manyetik olmayan B^{3+} iyonunun Mn^{3+} iyonu ile yer değiştirecek şekilde farklı konsantrasyonlarda yapıya katılanmasının, manyetokalorik özellikler üzerinde oluşturduğu etkinin incelenmesi amacıyla deneysel M-H eğrileri kullanılmıştır. Farklı manyetik alan değerleri için izotermal manyetizasyon eğrilerinin altında kalan alanlar hesaplanmış ve Eşitlik 2.14 kullanılarak manyetik entropi değişimleri hesaplanmıştır. Şekil 9.13 de $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ numunesinin farklı manyetik alan değişimleri için hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. 1 T lık manyetik alan değişimi altında ölçülen maksimum manyetik entropi değişimi ($|\Delta S_M^{mak}|$), 3.42 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Bu değer aynı şartlarda B katılanmamış LaCaMnO numunesi için hesaplanan 4.12 J/kg.K değerinden daha küçüktür. Bu durum daha öncede açıklandığı üzere, DE etkileşmesinin ve ferromanyetizmanın zayıflaması ile ilişkilendirilebilir. Doyum manyetizasyonundaki azalma, $|\Delta S_M^{mak}|$ değişiminin bir miktar azalmasıyla sonuçlanmıştır.

Benzer bir sonuç $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.7}B_{0.3}O_3$ numunesi için de elde edilmiştir. Şekil 9.14 de, $x=0.3$ konsantrasyon oranında B katılanmış numunenin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Yine 1 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimi 1.89 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Artan B konsantrasyonu ile numunenin doyum manyetizasyonunun azalmasının sonucu bu konsantrasyon oranında manyetik entropideki düşüş beklenen bir sonuçtur. Ancak manyetizasyon eğrisinin daha yayvan manyetik geçiş vermesinden dolayı manyetik entropideki değişim de geniş bir sıcaklık aralığına yayılmıştır.

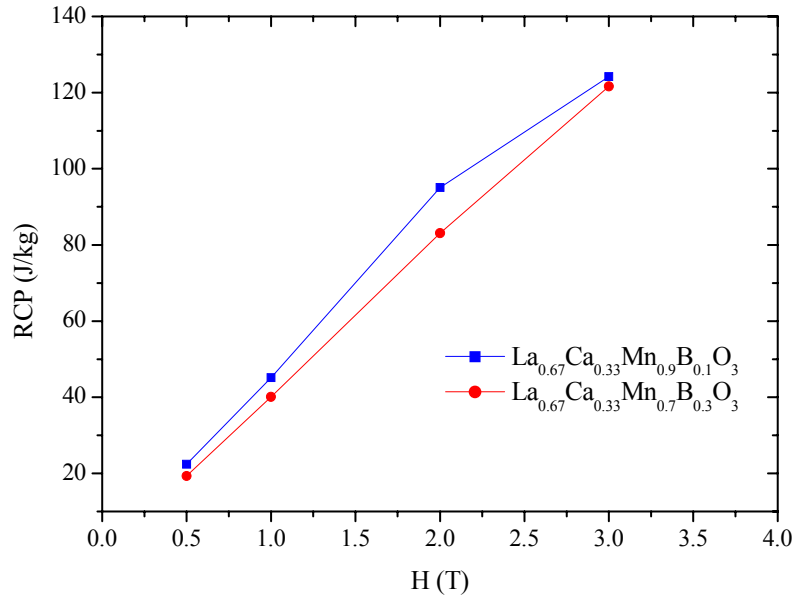
Numunelerin teknolojik parametresi olan RCP soğutma gücü, manyetik soğutma sistemlerinde soğutucu malzemenin manyetik alan altındaki soğutma kapasitesine karşılık gelmektedir. Buna göre Şekil 9.15 de sırasıyla $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ ve $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.7}B_{0.3}O_3$ numunelerinin RCP parametrelerinin manyetik alana bağlılıkları verilmiştir. Buna göre B konsantrasyonunun artışına paralel olarak RCP parametresinin azaldığı görülmüştür. 3 T lık manyetik alan altında hesaplanan RCP parametresi $x=0.1$ ve 0.3 numuneleri için sırasıyla 124.16 J/kg ve 121.66 J/kg olarak belirlenmiştir. Bor katılanmış numuneler için belirlenen RCP değerleri, $x=0$ numunesi için Bölüm 6 da hesaplanan 132.22 J/kg değerine göre daha düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 9.13. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ numunesinin farklı alan değişimlerinde hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 9.14. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ numunesinin farklı alan değişimlerinde hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 9.15. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve $x=0.3$) numunelerinin RCP parametresinin uygulanan manyetik alana bağlılığı.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve $x=0.3$) numunelerinin görece soğutma gücü parametrelerinin karşılaştırmalı olarak incelenebilmesi amacıyla, maksimum 3 T lık manyetik alan altında RCP-H eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 9.15 de verilmiştir. Eğrilerde gözlenen ilk çarpıcı sonuç, $x=0.3$ konsantrasyon oranı için RCP parametresinde gözlenen azalmadır. Bu durum maksimum manyetik entropi değişimi eğrilerinin pik değerinde meydana gelen azalmanın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

Manyetik geçiş sıcaklığı civarında manyetizasyonda gözlenen ani değişim ve yeteri kadar yüksek doyum manyetizasyonuna sahip malzemeler, teknolojik uygulamalar için önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. İyonik yarıçaplardaki uyumsuzluk ve $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranı, perovskite manganit yapıların manyetik özellikleri belirleyen iki temel etkidir. LaCaMnO yapısına manyetik olmayan ve $1s^22s^02p^0$ elektron konfigürasyonuna sahip B^{3+} iyonunun katkılanması, yapının manyetik ve manyetokalorik özelliklerini büyük ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir. Bor katkılanmış perovskite yapıda yük nötrlüğü $\text{La}_{0.67}^{3+}\text{Ca}_{0.33}^{2+}\text{Mn}_{0.67-x}^{3+}\text{Mn}_{0.33}^{4+}\text{B}_x^{3+}\text{O}_3^{2-}$ şeklindedir. Buna göre x konsantrasyonuna bağlı olarak $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ oranı, Mn^{3+} nın azalmasından dolayı değişmektedir. $x=0$ konsantrasyon oranında B içeren numunenin Mn-bölgesindeki Mn^{3+} iyonları %67 oranındayken, $x=0.3$ numunesinde bu yüze oranı %37

ye gerilemektedir. Mn^{3+} iyonlarının sayısında meydana gelen azalma, e_g elektronlarının yapıdaki popülasyonunun azalması anlamına gelmektedir.

Yapıda oluşan diğer önemli değişiklik ise iyonik yarıçapların farklılığından ortaya çıkmaktadır. Mn^{3+} ($r_{Mn^{3+}}=0.645 \text{ \AA}$) ve B^{3+} ($r_{B^{3+}}=0.41 \text{ \AA}$) iyonlarının iyonik yarıçapları arasındaki farktan dolayı Mn-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapı $x=0$ numunesi için $\langle r \rangle_{x=0} = 0.607 \text{ \AA}$ değerinden, $x=0.3$ numunesi için $\langle r \rangle_{x=0.3} = 0.537 \text{ \AA}$ değerine gerilemiştir. Yapıda meydana gelen bütün bu değişikliklerin bir sonucu olarak DE etkileşimleri baskılanarak yapının ferromanyetizması bozulmuştur. Mn^{3+} ($S_{Mn^{3+}}=2$) ve Mn^{4+} ($S_{Mn^{4+}}=3/2$) iyonlarının toplam manyetik spinleri düşünüldüğünde, $x=0$ numunesi için teorik manyetik moment $\mu=3.67\mu_B$ değerinden $x=0.3$ konsantrasyon oranında B içeren numune için $\mu=2.47\mu_B$ değerine düşmektedir. Manyetik momentte meydana gelen bu azalma, deneysel olarak ölçülen ve Şekil 9.10 da verilmiş olan doyum manyetizasyonlarındaki değişimlerden de izlenebilmektedir.

10. SONUÇ, TARTIŞMA VE İLERİ ÇALIŞMALAR

10.1. Giriş

Bu bölüm içerisinde deneysel çalışmalarda kullanılan tüm numunelerin benzer ölçümlerine ait sonuçları karşılaştırmalı olarak sunularak tartışılmıştır. Öncelikle üretilen perovskite manganit numunelerin yapısal özellikleriyle ilgili sonuçlar verilmektedir. Daha sonra ise elektriksel, manyetik ve manyetokalorik davranışlarıyla ilgili sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Ayrıca bu bölüm içerisinde tezin kapsamı içinde olmayan ancak gelecekte yürütülmesi planlanan çalışmalar hakkında da bilgiler verilmiştir.

10.2. Yapısal Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma

Üretilen tüm numunelerin yapısal durumlarının incelenmesi amacıyla öncelikle X-Işınlari kırınım eğrileri elde edilmiştir. X-Işınlari kırınım eğrilerinden polikristal perovskite yapının kurulduğu sonucuna varılmıştır. Katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesi için X-Işınlari kırınım sonuçlarına göre örgü sabiti yaklaşık olarak 3.8730 \AA olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan örgü parametresinin LaCaMnO yapısına ait literatürde verilen [29], 3.87 \AA değeriyle büyük bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sol-jel yöntemi ile farklı sıcaklıklar altında ısıl işlemler uygulanarak da $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numuneleri üretilmiş ve üretilen numunelerin X-Işınlari kırınım eğrileri incelenmiştir. Buna göre 923 K nin üzerinde ısıl işlem uygulanmış numunelerde perovskite yapının şekillenmeye başladığı ve 1423 K de ısıl işlem uygulanan numunede iyi bir kristalleşme elde edildiği tespit edilmiştir. Katı-hal reaksiyon ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilen numunelerde üretim işlemlerinin farklılığından dolayı ortaya çıkan grain yapılarındaki farklılıklar da incelenmiştir. Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numunelerin ortalama grain büyüklükleri $5\text{-}25 \text{ \mu m}$ arasında bir dağılıma sahipken, sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen numunelerde grain büyüklüklerinin $1\text{-}6 \text{ \mu m}$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Buna göre sol-jel yöntemi kullanılarak daha küçük grain yapısına sahip numuneler üretilebileceği sonucuna varılmıştır.

La-bölgesi ve Mn-bölgesi olmak üzere LaCaMnO yapısına farklı iyonik yarıçaplarda atomlar katkılanarak yapısal özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Buna

göre $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x= 0.05, 0.1$ ve 0.2) numuneleri, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numuneleri ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numuneleri üretilerek, X-Işınlari kırınım sonuçları incelenmiştir. Tüm numuneler için X-Işınlari kırınım sonuçlarından tipik perovskite yapının varlığı tespit edilmiştir. Ancak yüksek V ve B katkılanmış numunelerde safsızlık fazları belirlenmiştir. Bu safsızlık fazları, EDX ölçümleriyle incelenmiş ve renkli haritalama tekniğiyle SEM fotoğrafları üzerinde görsel hale getirilmiştir.

1623 K de ısı işlem uygulanarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesine kıyasla, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$ ve 0.2) numuneleri daha düşük bir sıcaklık olan 1473 K de sinterlenerek üretilmiştir. Buna rağmen Bi katkılanmış numunenin grain yapısının LaCaMnO numunesiyle aynı olduğu tespit edilmiştir. Böylece Bi katkılamanın iyi bir kristalleşme elde edebilmek için gerekli olan sıcaklığı yaklaşık 150 K düşürdüğü tespit edilmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde V katkılamanın grain büyüklüğünü belirgin bir şekilde arttırdığı belirlenmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin grain yapıları incelendiğinde ise B katkılamanın yapıda erimeler meydana getirdiği ve grain sınırlarının ortadan kalkarak birbirleriyle kaynaşmış yüzey yapılarının oluştuğu gözlenmiştir.

10.3. Direnç-Manyetodirenç Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin direnç-sıcaklık (R-T) eğrisi elde edilerek, metal-yarıiletken (T_{MI}) geçiş sıcaklığı 265 K olarak ölçülmüştür. T_{MI} sıcaklığının altında yapı ferromanyetik davranış sergilerken üstündeki sıcaklıklarda ise paramanyetik davranış sergilediği belirlenmiştir. Bu nedenle iletkenlik davranışları T_{MI} sıcaklığının altında $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ iyonları arasındaki Double-exchange (DE) etkileşmesiyle ve T_{MI} sıcaklığının üzerinde ise polaron hareketleriyle (polaron hopping) açıklanmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde direnç-sıcaklık davranışını belirleyen aktivasyon enerjisi (E_a), Small Polaron Hopping (SPH) modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre E_a aktivasyon enerjisi 146.74 meV olarak hesaplanmıştır. Bu değerin, literatürde verilen 117 meV [111] ve 160 meV [112] değerleriyle uyumlu bir aralıkta olduğu belirlenmiştir. Ayrıca R-T eğrilerinin manyetik alana bağlılıkları da incelenmiş ve manyetik alanın numunelerin direnç değerlerinde baskılayıcı bir etki yaptığı belirlenmiştir.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25) numunelerinin R-T eğrileri alınmış ve T_{MI} geçiş sıcaklıklarının azaldığı, buna paralel olarak R_{pik} değerlerinin rölatif bir artış gösterdiği belirlenmiştir. V konsantrasyonunun artmasıyla T_{MI} sıcaklığındaki azalma ve dirençte meydana gelen artış, yapıda DE etkileşmesinin zayıflamasıyla ilişkilendirilerek açıklanmıştır. $x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25 konsantrasyon oranları için T_{MI} sıcaklıkları sırasıyla 245 K, 242 K, 240 K ve 175 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca V konsantrasyonunda ki artışla E_a aktivasyon enerjisinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Buna göre $x=0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ ve 0.25 konsantrasyon oranları için aktivasyon enerjileri sırasıyla 134.4, 135.6, 140.4, 142.2 ve 146.7 meV olarak hesaplanmıştır.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin R-T eğrileri incelenerek T_{MI} sıcaklıkları sırasıyla 268 K, 269 K ve 230 K olarak ölçülmüştür. Ayrıca $x=0.3$ konsantrasyon oranına yapıda olduğu belirlenen ikinci faza ait $T_{\text{MI}2}$ geçiş sıcaklığının 205 K olduğu belirlenmiştir. Buna göre T_{MI} sıcaklığının önce az bir miktar arttığı daha sonra azaldığı tespit edilmiştir. $x=0.05, 0.1$ ve 0.3 konsantrasyon oranlarına sahip numuneler için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre E_a değerleri sırasıyla 127.5, 137.3 ve 144.3 meV olarak belirlenmiştir.

Numunelerin %MR değişimlerinin manyetik alana bağlılıkları da incelenmiştir. Buna göre $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ numunesinin 7 T lık manyetik alan değişimi altında ve T_{MI} sıcaklığı civarında ölçülen maksimum %MR değişimi %55.5 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0.06, 0.1$ ve 0.25) numunelerinin T_{MI} sıcaklığı civarında ve 7 T lık alan değişimi altında hesaplanan maksimum %MR değişimleri sırasıyla %85.5, %84.5 ve %80 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışığında V katkılanmanın % MR değişimleri üzerinde LaCaMnO numunesine göre olumlu bir etki yaptığı sonucuna ulaşılmıştır. Son olarak $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$ ve 0.3) numunelerinin %MR değişimleri incelenmiş ve T_{MI} sıcaklıkları civarında 7 T lık alan değişimi altında maksimum %MR değişimlerinin sırasıyla % 62 ve % 75.6 olduğu belirlenmiştir. V katkılanmış numunede olduğu gibi B katkılanmış numuneler için hesaplanan bu değerlerin de LaCaMnO numunesine göre yüksek olduğu tespit edilmiştir.

10.4. Manyetik Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma

Deneysel çalışmada kullanılan numunelerin manyetik davranışlarının belirlenmesi amacıyla öncelikle tüm numunelerin düşük alanda manyetizasyon-sıcaklık (M-T) eğrileri elde edilmiştir. M-T eğrilerinin eğimleri hesaplanarak (dM/dT)-T eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin minimum noktalarının sıcaklığı numunelerin ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklığı (Curie sıcaklığı, T_c) olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerin düşük alan M-T eğrileri kullanılarak elde edilen T_c sıcaklıkları ve doyum manyetizasyonları (M_s) Çizelge 10.1 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Numunelerin Curie sıcaklıkları ile metal-yarıiletken geçiş sıcaklıkları arasında yakın bir ilişki olduğu ve manyetik faz dönüşümünün numunelerin iletkenlik düzeyleri üzerinde belirleyici bir etki yaptığı tespit edilmiştir.

Perovskite manganit yapılarda Curie sıcaklığı civarında meydana gelen manyetik geçişin türü Banerjee kriteri [114] ile belirlenmektedir. Banerjee kriterine göre, M-H eğrilerinden elde edilen (H/M)- M^2 eğrileri T_c civarında negatif eğime sahipse birinci-dereceden manyetik geçiş, pozitif eğime sahipse ikinci-dereceden manyetik geçiş söz konusudur. Buna göre deneysel çalışmada kullanılan tüm manganit numunelerin (H/M)- M^2 eğrileri elde edilerek birinci-dereceden faz geçişlerinin varolduğu belirlenmiştir. Birinci-dereceden manyetik geçişe sahip numuneler yüksek doyum manyetizasyonuna sahiptirler ve T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonlarında ani değişimler meydana gelmektedir. Bu iki özellik, numunelerin manyetokalorik davranışları üzerinde olumlu değişiklikler meydana getirdiğinden büyük bir önem taşımaktadır.

Amorf ferromanyetik alaşımların manyetik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili yürütülen çalışmalarda T_c sıcaklığı civarında manyetizasyonda yavaş bir değişim belirlenmiştir. Ayrıca doyum manyetizasyonlarının perovskite alaşımlara kıyasla daha küçük olduğu tespit edilmiştir. $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin düşük alan M-T eğrisinden yararlanarak T_c sıcaklığı 269.5 K olarak ölçülmüştür. Aynı numunenin 5 T lık manyetik alan altında ve 10 K de ölçülen doyum manyetizasyonu (M_s) ise 93.25 emu/g olarak belirlenmiştir. T_c civarında manyetizasyonda ani değişim gözlenmesi, bu numuneleri manyetik soğutma sistemleri için cazip numuneler hale getirmektedir. LaCaMnO yapısına yapılan farklı katkılar sonunda elde edilen yeni numunelerin de manyetik davranışları incelenmiştir.

Perovskite manganit numunelerin manyetik özellikleri üzerinde belirleyici olan bazı faktörler bulunmaktadır. Bunlar:

- i) katkılanan atomun valans elektron düzeni ve oksidasyon durumu
- ii) katkılanan atomun iyonik yarıçapı
- iii) x katkılama konsantrasyonu

şeklinde sıralanabilir. Tüm bu parametreler yapıda Mn^{3+}/Mn^{4+} oranı, Mn-O bağ uzunluğu ve $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ bağ açısı üzerinde belirleyici etki meydana getirmektedir. Sonuç olarak yukarıda verilen parametreler, ferromanyetizmayı gerektiren DE (Double exchange) etkileşmesini üzerinde belirleyici bir etki oluşturmaktadır. Dolayısıyla DE etkileşmesi perovskite yapılarda gözlenen iletkenlik ve ferromanyetizmayı açıklayan temel etkileşme olarak görülmektedir.

$La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO_3$ ($x=0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin M-T ölçümleri sonunda ferromanyetik-paramanyetik geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Buna göre T_c sıcaklıkları sırasıyla 248.4, 244.5 ve 228 K olarak ölçülmüştür. $x=0.2$ konsantrasyon oranında Bi içeren numunenin 10 K de 5 T lık manyetik alan altında ölçülen doyum manyetizasyonunun ise, 31.95 emu/g değerine düştüğü tespit edilmiştir. Bi konsantrasyonundaki artışla T_c sıcaklıklarında gözlenen azalma, yapıda DE etkileşmesinin zayıflamasıyla ilişkilendirilmiştir. Bi katkılanmış LaCaMnO numuneleriyle yürütülen çalışmalarda, Bi-O bağ uzunluğunun La-O bağına göre daha kısa olduğu belirlenmiştir [128]. Bunun sonucu olarak yapıda lokal bozulmaların oluştuğu ve Bi konsantrasyonunun artmasıyla beraber e_g elektronlarının hopping inin zorlaştığı düşünülmektedir. Böylece e_g elektronları Bi iyonları etrafında lokalize olarak ferromanyetik DE etkileşmesi zayıflamaktadır. Ayrıca yüksek oranda Bi katkılanmış numunelerde Bi atomlarının tamamının yapıya giremediği, yapıya katılmayan Bi iyonlarının grain sınırları arasında manyetik olmayan bölgeler oluşturduğu ve yapının doyum manyetizasyonunu düşürdüğü literatür çalışmalarında mevcuttur [127,130].

$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ numunesiyle yapılan çalışmalarda ise iki manyetik geçiş sıcaklığının olduğu belirlenmiştir. Buna göre T_{c1} sıcaklığı 223 K ve T_{c2} sıcaklığı ise 190 K olarak ölçülmüştür. Yapıda oluşan bu ikili faz geçiş sıcaklığı civarında her iki alan yönünde alınan manyetik histerisis eğrilerinde de görülmüş ve eğride ortaya çıkan anormallik ikili fazın varlığıyla açıklanmıştır. Maksimum 7 T lık manyetik alan değişimi altında 10 K de alınan histerisi eğrisinden doyum manyetizasyonu (M_s) 79 emu/g olarak ölçülmüştür. $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesine kıyasla V katkılanmış numunenin gerek T_c gerekse M_s değerlerinin düşük olması, yapıdaki ferromanyetizmanın bozulduğuna işaret etmektedir.

Son olarak $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve 0.3) numunelerinin manyetizasyon-sıcaklık eğrileri elde edilerek, Curie sıcaklıklarında B katkılanması ile meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Buna göre $x=0.1$ oranında B katkılanmış numunenin T_c sıcaklığı 260 K olarak ölçülmüştür. Ancak $x=0.3$ oranında B içeren numune ikili faza sahip olduğundan iki farklı manyetik geçiş sıcaklığı vermiştir. T_{c1} ve T_{c2} geçiş sıcaklıkları sırasıyla 246.6 ve 210.4 K olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$ ve 0.3) numunelerinin 10 K de ve 5 T lık manyetik alan değişimi altında ölçülen doyum manyetizasyonları sırasıyla 79.77, 74.83 ve 68.08 emu/g olarak belirlenmiştir. B konsantrasyonunun artmasıyla numunelerin T_c ve M_s değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. $1s^22s^02p^0$ elektron konfigürasyonuna sahip B^{3+} iyonu manyetik değildir. Dolayısıyla yapıya B^{3+} katkılanması ile yapıdaki bazı Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} bağları, B^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} bağları ile yer değiştirmektedir. Böylece iletkenliği ve ferromanyetik etkileşmeleri kuvvetlendiren e_g elektronlarının sayısı azalmaktadır. e_g elektronlarının sayısındaki kısmi azalma, yapıda DE etkileşmesini zayıflatarak Curie sıcaklığının ve doyum manyetizasyonunun düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 10.1. LaCaMnO ile Bi, V ve B katkılanmış manganit numunelerin T_c ve M_s değerleri.

Numune	T_c (K)	M_s (emu/g) (5T ve 10 K)
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	269.5	93.25
$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$		
$x=0.05$	248.4	84.48
$x=0.1$	244.5	88.64
$x=0.2$	228	31.95
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$	$T_{c1}=223$ $T_{c2}=190$	79
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$		
$x=0.1$	260	79.77
$x=0.2$	---	74.83
$x=0.3$	$T_{c1}=246.6$ $T_{c2}=210.4$	68.08

10.5. Manyetokalorik Özelliklere Ait Sonuçlar ve Tartışma

$Fe_{74-x}Cr_xCu_1Nb_3Si_{13}B_9$ ($x=14$ ve 17) as-received numunelerinin izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılıkları incelenmiştir. Buna göre $Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ numunesinin 1 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri altında $|\Delta S_M|$ -T eğrilerinin pik değerleri olarak tanımlanan maksimum manyetik entropi değişimleri ($|\Delta S_M^{mak}|$) sırasıyla 0.38 ve 0.87 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Ayrıca asreceived $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ numunesinin aynı alan değişimleri altında $|\Delta S_M^{mak}|$ değerleri sırasıyla 0.27 ve 0.59 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Buna karşın 873 K e ısıl işlem gören $Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ numunesinin 1 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri altında hesaplanan maksimum manyetik entropi değişimi 0.2 ve 0.57 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan Cr konsantrasyonundaki artışa paralel olarak $|\Delta S_M^{mak}|$ değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum Cr_{14} lü numunenin doyum manyetizasyonunun Cr_{17} li numuneye göre daha yüksek olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca 873 K de ısıl işlem gören numunenin maksimum manyetik entropi değişimi eğrilerinin asreceived numuneye göre daha düşük düzeyde kalması, bu numunenin M-T eğrilerinden de görüleceği üzere manyetizasyon değişiminin oldukça küçük düzeyde kalması ve yavaş değişmesiyle ilişkilendirilmiştir. Amorf ve kısmı kristalleştirilmiş Cr lu numunelerin maksimum manyetik entropi değişimlerinin gözleendiği sıcaklık aralığı Cr konsantrasyonunun değiştirilmesi ile kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Dolayısıyla oda sıcaklığı civarında çalışabilen bir manyetik soğutma sistemi tasarlanmak istendiğinde, Cr konsantrasyonu değiştirilerek farklı Curie sıcaklığına sahip yeni malzemeler üretilebileceği görülmüştür.

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin 1, 2 ve 3 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan $|\Delta S_M^{mak}|$ değerleri sırasıyla 4.11, 5.56 ve 6.45 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. 3 T lık manyetik alan değişimi için hesaplanan bu değer literatürde verilmiş olan 6.40 J/kg.K değeriyle [65] oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir. T_c sıcaklığı civarında manyetik entropide görülen ani değişim M-T eğrilerinden de izlenebileceği gibi manyetizasyonundaki ani değişimin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Yapıda T_c civarında birinci-dereceden manyetik faz geçişinin olması, entropide yüksek bir değişim meydana gelmesine yol açmıştır. Sol-jel yöntemi ile üretilen numunelerin de benzer bir değişim gösterdikleri tespit edilmiştir. Buna göre 1, 2 ve 3 T lık manyetik alan değişimleri altında hesaplanan maksimum

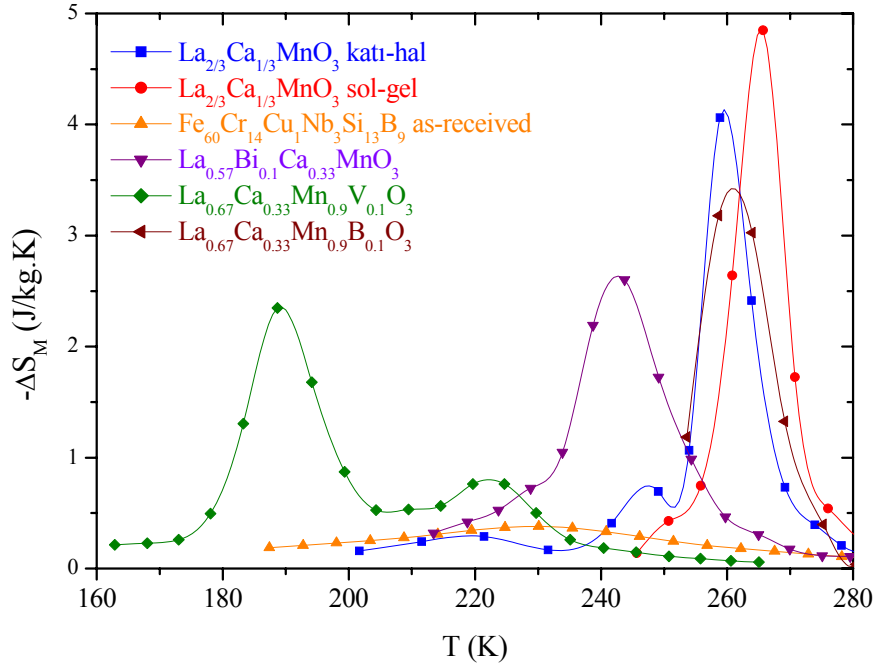
manyetik entropi değişimleri sırasıyla 4.85, 6.53 ve 7.54 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonua göre sol-jel yöntemiyle üretilen numunenin $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değerleri, katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen numuneninkine göre bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, sol-jel yöntemiyle üretilen numunenin T_c sıcaklığı civarında M-T eğrisinde gözlenen keskin geçişin bir sonucudur.

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$ ve 0.2) numunelerinin izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişimi-sıcaklık eğrileri incelenmiştir. Bi konsantrasyonuna bağlı olarak 3 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değerleri sırasıyla 6.19, 5.35 ve 0.30 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, Bi konsantrasyonunun artması manyetik entropi değişimleri üzerine olumsuz bir etki yapmaktadır. Bu davranışın altında yatan temel neden, yüksek Bi konsantrasyonlarında yapının ferromanyetizmasının bozularak doyum manyetizasyonun daha kk değerlerde kalmasıdır. Ayrıca T_c sıcaklığı civarında M-T eğrilerinin daha yayvan ve yavaş bir değişim göstermesi, $x=0.2$ konsantrasyonu için $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değerinin ani olarak düşmesine neden olduğu belirlenmiştir.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ numunesiyle yapılan çalışmalarda 1, 2 ve 3 T lık manyetik alan değerlerinde M-H eğrilerinden hesaplanan $|\Delta S_M^{\text{mak}}|$ değişimleri sırasıyla 2.35, 3.28 ve 3.93 J/kg.K olarak tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerler $x=0$ numunesi ile karşılaştırıldığında oldukça düşük düzeyde kaldığı görülmüştür. Zayıflayan ferromanyetizmadan dolayı doyum manyetizasyonunun LaCaMnO numunesine göre bir miktar daha düşük çıkmış olması ve manyetizasyonun iki farklı faz geçişinden dolayı kademeli olarak daha yavaş değişim göstermesi, $|\Delta S_M|$ değişimlerinin daha düşük düzeyde kalmasının temel nedenini oluşturmaktadır. Ayrıca manyetik entropi değişimi eğrilerinde gözlenen çift pik davranış, yapısal ölçümler ve M-T eğrilerinde de kendini açıkça gösteren farklı iki manyetik fazla ilişkilendirilmiştir.

LaCaMnO yapısına Mn ile yer değiştirilerek B katkılanmış ve manyetokalorik özelliklerdeki değişimler izlenmiştir. Bu amaçla $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve 0.3) numunelerinin manyetik entropi değişimlerinin sıcaklık bağımlılıkları hesaplanmıştır. Verilen B konsantrasyonlarında $\Delta H=1$ T için manyetik entropi değişimlerinin pik değerleri sırasıyla 3.42 ve 1.89 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Artan B konsantrasyonu ile numunenin doyum manyetizasyonunun azalmasının bir sonucu olarak manyetik entropideki düşüş beklenen bir sonuçtur. Çünkü yapıya B katkılanması, M-T eğrilerinden de izlenebileceği gibi, M_s değeri üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır.

Manyetik olmayan B^{3+} iyonları yapıya girdikçe Mn^{3+} iyonlarının sayısı azalmaktadır. Mn^{3+} iyonlarının azalması e_g elektronlarının sayısı ile ilişkili olduğundan yapıdaki DE etkileşmesi zayıflamakta ve ferromanyetizma bozulmaktadır. Ayrıca B oldukça küçük bir iyonik yarıçapa sahip olduğundan yapısal bozulmalar artmış ve DE etkileşmesindeki zayıflamaya ek bir katkı ortaya çıkmıştır. Yukarıda yapılan verilen sonuçlar ışığında Şekil 10.1 de üretilen bazı numunelerin manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılıkları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 10.1. Bu tez çalışmasında kullanılan bazı numunelerin 1 T lık manyetik alan değişimi altında hesaplanan manyetik entropi değişimlerinin sıcaklığa bağlılığı.

Numunelerin manyetik entropi değişimleri teknolojik uygulamalar açısından belirleyici bir parametre olmasına karşın maksimum manyetik entropi değişiminin gözlemlendiği sıcaklık aralığında büyük önem taşıyan bir parametre olarak görülmektedir. ΔS_M eğrilerindeki yayvanlık ve eğrinin maksimum noktasının büyüklüğü, RCP (Relative Cooling Power) olarak isimlendirilen Rölatif Soğutma Gücü parametresinin büyüklüğüyle ilişkilidir. Numunelerin teknolojik parametresi olan RCP, manyetik entropi değişimi eğrilerinin yarı pik yükseklikleri ile maksimum manyetik entropi değişimi değerlerinin çarpımından hesaplanan bir parametredir ve manyetik soğutma

sistemlerinde soğutucu malzemenin manyetik alan altındaki soğutma gücüne karşılık gelmektedir. Bu amaçla numunelerin RCP parametreleri hesaplanarak LaCaMnO numunesi ile karşılaştırılmıştır.

Üretilen malzemelerin manyetik alanın varlığında ve yokluğunda ortaya koydukları sıcaklık değişimleri olarak tanımlanan adiyabatik sıcaklık değişimleri (ΔT_{ad}) iki farklı numune için hesaplanmıştır. Buna göre $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ numunesinin 0.5 ve 3 T lık alan değişimleri altında sıcaklıklarında meydana gelen maksimum değişimler sırasıyla 1.2 ve 2.9 T olarak hesaplanmıştır. Ayrıca $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$ numunesi için yine aynı alan değişimleri için hesaplanan ΔT_{ad} değerleri 0.62 ve 1.60 J/kg.K olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerin manyetokalorik özelliklere ait ölçülen ve hesaplanan sonuçları Çizelge 10.2 de özetlenmiştir.

Çizelge 10.2. Üretilen bazı numunelerin ölçülen ve hesaplanan manyetokalorik parametreleri.

Numune	RCP (J/kg)	$ \Delta S_M^{mak} $ (J/kg.K)	ΔT_{ad} (K)	ΔH (T)
$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (katı-hal)	132.22	6.45	2.9	3
$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (sol-jel)	137.97	7.54	---	3
$Fe_{60}Cr_{14}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-rec	87.16	0.87	---	3
$Fe_{57}Cr_{17}Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ as-rec	80.94	0.59	---	3
$La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO_3$				
x=0.05	143.89	6.19	---	3
x=0.1	131.28	5.35	---	3
x=0.2	---	0.30	---	3
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$	185.57	3.93	1.6	3
$La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$				
x=0.1	124.16	5.59	---	3
x=0.3	121.66	4.31	---	3

Sonuç olarak manyetik soğutma teknolojisi gelecekte, günümüz ticari soğutma teknolojisine en büyük rakip olarak görülmekte ve bu konudaki çalışmalar hızla yürütülmektedir. Perovskite manganit yapılar çalışılmakta olan yeni nesil malzemeler gibi çok büyük manyetokalorik özellikler sergilememesine rağmen onlarla

kıyaslandığında bazı önemli avantajlar taşımaktadır. Özellikle üretim maliyetinin düşük ve üretim süresinin kısa olması bu malzemeleri cazip hale getirmiştir. Ayrıca perovskite manganitler daha geniş bir sıcaklık aralığında manyetik entropi ve adiyabatik sıcaklık değişimi ortaya koymaları sahip oldukları avantajlar arasındadır. Bunlara ilaveten perovskite manganit malzemeler, oksit alaşımlar olduğundan yüksek kimyasal stabiliteye sahiptirler. Bu alaşımların metalik malzemelere kıyasla daha düşük eddy kayıpları vermeleri, onlarla çalışmak için cazip malzemeler olarak görülmüştür.

Bu amaçla bu tez çalışmasında perovskite manganit yapılarda gözlenen manyetokalorik etki ve LaCaMnO yapısına yapılan farklı katkılar ile onların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Böylece yürütülmesi planlanan gelecek çalışmalara ışık tutmak hedeflenmiştir.

10.6. İleri Çalışmalar

Perovskite manganit yapılar manyetokalorik özellikler açısından Gd elementiyle kıyaslanabilecek büyüklükte manyetik entropi değişimi ve adiyabatik sıcaklık değişimi göstermektedir. Gd elementi ilk prototipleri yapılan manyetik soğutucu sistemlerinde kullanılmış olduğundan kıyas yapılabilecek bir referans oluşturmaktadır. Ancak ne perovskite alaşımlar ne de Gd, günümüz soğutucu sistemleriyle rekabet edebilecek bir düzeyde soğutma kapasitesine sahip olmadıkları görülmüştür. GMCE (Giant Magnetocaloric Effect) olarak isimlendirilen ve perovskite numunelere göre oldukça büyük manyetokalorik entropi değişimi ve adiyabatik sıcaklık değişimi sergileyen malzemelerle yeni çalışmalar dünyada yapılmaya başlanmıştır. Özellikle La ve Fe bazlı metalik alaşımlar dikkat çekici davranışlar sergilemektedir. Ancak bu malzemelerle yürütülen çalışmalar [3,32,47,91], henüz aşılması gereken pek çok ciddi problemin olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu tez kapsamında elde edilen deneyim ve bilgi birikimi kullanılarak, teknolojiye adapte edilebilir üstün manyetokalorik özellik gösteren malzemelerin (LaFe-bazlı, CoFe-bazlı metalik ve amorf malzemeler gibi) geliştirilmesine yönelik çalışmaların gelecekte yürütülmesi planlanmaktadır.

11. KAYNAKLAR

- [1] E. Warburg, "Magnetische Untersuchungen", *Annalen der Physik*(Leipzig), 13(1881)141-146.
- [2] W. Merida, J. Hall et. al., IESVic/Cryofuel Systems, University of Victoria (<http://www.mech.ubc.ca/FCH2/Publications/MagneticRefrigeration.pdf#search=%22W.%20Merida%2C%20J.%20Hall%22>)
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., "Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration", *J. Magn. Magn. Mater.* 200(1999)44-56.
- [4] K.A. Gschneidner Jr ve V.K. Pecharsky, "Magnetocaloric Materials (invited review)", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30(2000)387-429.
- [5] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang, "Large magnetic entropy change in the colossal magnetoresistance material $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater* 219(2000)183-185.
- [6] H. Huang, Z.B. Guo, D.H Wang, Y.W. Du, "Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", "*J. Magn. Magn. Mater* 173(1997)302-304.
- [7] H. Chen, C. Lin, D. Dai, "Magnetocaloric effect in $(\text{La,R})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (R=Gd, Dy, Tb, Ce)", *J. Magn. Magn. Mater.* 257(2003)254-257.
- [8] Y. Xu, U. Memmert ve U. Hartmann, "Thermomagnetic Properties of Ferromagnetic Perovskite Manganites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245(2002)698-700.
- [9] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, "The influence of magnetic field on the thermal properties of solids", *Mater. Sci. Eng.*, 287(2000)301-310.
- [10] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, "Magnetocaloric effect from indirect measurements: magnetization and heat capacity", *J. Appl. Phys.*, 86(1)(1999)565-575.
- [11] W. Zhong, W. Chen, W.P. Ding, N. Zhang, A. Hu, Y.W. Du, Q.J. Yan, "Synthesis, structure and magnetic entropy change of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, 195(1999)112-118.
- [12] J. Mira, J. Rivas..., "Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ " *J. Appl. Phys.*, 91(10)(2002)8903-8905.
- [13] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen ve Y.W. Du, "Magnetic entropy change in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites", *Solid Stat. Com.*, 105(2)(1998)89-92.

- [14] Z.B. Guo, Y.W. Du..., "Variation of electrical and magnetic properties in $\text{La}_{[0.67-x]}\text{Gd}_{[x]}\text{Ca}_{[0.33]}\text{MnO}_3$ perovskites", *Solid Stat. Com.*, 112(1999)415-418.
- [15] X. Bohigas, J. Tejada, M.L. Marinez-Sarrion, S. Tripp, R. Black, "Magnetic and calorimetric measurements on the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, 208(2000)85–92.
- [16] H. Song, W. Kim..., Magnetic and electronic properties of transition-metal-substituted perovskite manganites— $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{O}_3$.X=Fe,Co,Ni", *J. Appl. Phys.* 89(6)(2001)3398-3402.
- [17] S.M. Yusuf, R. Ganguly..., "Effect of Dy substitution for La in La Ca MnO perovskite", *J. Alloys and Compounds*, 326(2001)89-93.
- [18] S.L. Yuan, Z.Y. Li et. al., Magnetic behavior in the Cu-doped samples of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)", *Sol. Stat. Commun.*, 117(2001)661-666.
- [19] Y. Sun, W. Tong..., "Large magnetic entropy change above 300K in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ ", *J. Magn. Magn. Mater.*, 232(2001)205-208.
- [20] Z.M. Wang, T. Tang..., "Room temperature large magnetoresistance and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}\text{MnO}_3$ film", *J. Magn. Magn. Mater.*, 246(2002)254-258.
- [21] S.L. Yuan, Y.P. Yang..., "A substantial improvement in magnetoresistance by Cu doping at Mn sites of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ", *Sol. Stat. Commun.*, 123(2002)55-58.
- [22] M.S. Reis, J.C.C. Freitas..., "Electric and magnetic properties of Cu-doped La–Sr manganites", *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245(2002)668-671.
- [23] Z.C. Xia, S.L. Yuan..., "Electrical transport behavior of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites", *Sol. Stat. Commun.*, 126(2003)567-571.
- [24] P. Debye, "Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur", *Annalen der Physik*, 81(1926)1154–60.
- [25] W.F. Giauque, "A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute", *J. Amer. Chem. Soc.*, 49(1927)1864–70.
- [26] W.F. Giauque, and D.P. MacDougall, "Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ", *Phys. Rev.*, 43(1933)7768.
- [27] G.V. Brown, "Magnetic heat pumping near room temperature", *J. Appl. Phys.*, 47(8)(1976)3673–3680.

- [28] D.T. Morelli, A.M. Mance, J.V. Mantese, A.L. Micheli, “Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films”, *J. Appl. Phys.*, 79(1996)373-375.
- [29] X.X. Zhang, J. Tejada, “Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ and $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_8$ bulk materials”, *Appl. Phys. Lett.*, 69(23)(1996)3596-3598.
- [30] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, “Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from -20 to 290 K”, *Appl. Phys. Lett.*, 70(24)(1997)3299-3301.
- [31] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, “The Magnetocaloric Effect and Its Applications”, Iop, Bristol and Philadelphia 2003.
- [32] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, “Review on research of room temperature magnetic refrigeration”, *International Journal of Refrigeration*, 26(2003)622-636.
- [33] A.R. Dinesen, “Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, PhD Thesis, Riso National Laboratory, Roskilde-Denmark, August 2004.
- [34] P. Weiss, R. Forrer, “Magnetization of nickel and the magneto caloric effect,” *Ann. Phys. (Paris)*, 5(1926)153-213.
- [35] A.E. Clark, E. Callen, “Cooling by Adiabatic Magnetization”, *Phys. Rev. Lett.*, 23(1969)307-308.
- [36] A.M. Tishin, “Magnetocaloric Effect in Heavy Rare Earth Metals and their Alloys”, PhD Thesis, Moscow State University, 1988.
- [37] S.A. Nikitin, A.S. Andreenko..., *Phys. Met. Metallogr.*, 60(1985)56.
- [38] S.A. Nikitin, A.S. Andreenko..., *Phys. Met. Metallogr.*, 59(2)(1985)104.
- [39] B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, “A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements”, *J. Rev Sci Instrum*, 68(1997)1818-1822.
- [40] R.D. McMichael, J.J. Ritter, R.D. Shull, “Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ” *J. Appl. Phys.*, 73/1993)6946–6948.
- [41] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, S.K. Malik, “The $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Al}_2$ alloys as active magnetic regenerators for magnetic refrigeration”, *Adv. Cryog. Eng.*, 42A(1996)475-482.

- [42] W.A. Steyert, “Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature”, *J. Appl. Phys.*, 49(3)(1978)1216–1226.
- [43] L.D. Kirol, M.W. Dacus, “Rotary recuperative magnetic heat pump”, *Adv. Cryog. Eng.*, 33(1987)757–765.
- [44] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, M. Osborne, I. Anderson, “Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator”, *Adv. Cryog. Eng.*, 43(1998)1759–1766.
- [45] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, *Proc. Domatechnica Applience Eng. Conf.* (7-9 March 2001) 170.
- [46] J.L. Hall, J.A. Barclay, *Adv. Cryog. Eng.*, 43(1998).
- [47] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky ve A.O. Tsokol, “Recent developments in magnetocaloric materials”, *Rep. Prog. Phys.*, 68(2005)1479-1539.
- [48] C.B. Zimm, A. Sternberg, A.G. Jastrab, A.M. Boeder, L.M. Lawton, J.J. Chell, “Rotating bed magnetic refrigeration apparatus”, US Patent No. 6,526,759, 4 March, 2003.
- [49] M.H. Roger, *Perovskite: Modern and Ancient*, Almaz Pres Inc., Canada, 2002.
- [50] H.D. Megaw, “Crystal structure of double oxides of the perovskite type”, *Proc. Phys. Soc.*, 58(1946)133-154.
- [51] G.H. Jonker, J.H. van Santen, “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physica*, 16 (3) (1950) 337–349.
- [52] C. Zener, *Physical Review*, “Interaction between the d-shells in the transition metals”, 81(4)(1951)440–444.
- [53] C. Zener, *Physical Review*, “Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure” 81(3)(1951)403–406.
- [54] Z.B. Guo, Y.W. Du, J.S. Zhu, H. Huang, W.P. Ding, D. Feng, “Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides”, *Phys. Rev. Lett.*, 78(6)(1997)1142-1145.
- [55] P. de Gennes, “Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals”, *Phys. Rev.*, 118(1960)141-154.
- [56] Z.B. Guo, J.R. Zhang ..., “Large magnetic entropy change in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, 70(1997)904-905.

- [57] L. Liu, Z.C. Xia, S.L. Yuan, “Effect of Mn doping on the transport properties and magnetoresistance of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ prepared in low temperature”, *Mater. Sci. Eng. B*, 128(2006)50-52.
- [58] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, “Mixed-valence manganites”, *Advances in Physics*, 48(2)(1999)167-193.
- [59] F. Gao, “Study on the synthesis, Characterization and properties of colossal magnetoresistive(CMR) Materials”, PhD Thesis, University of Wollongong, 2004.
- [60] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfer, L. Schultz, K. Samwer, “Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films”, *Phys. Rew. Lett.*, 71(1993)2331-2333.
- [61] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, “Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films”, *Science* 264(1994)413-415.
- [62] S.-W. Cheong, Y.H. Harold, In Y. Tokura editor, “Colossal Magnetoresistive Oxides”, *Monographs in Condensed Matter Science*, London, 1999. Gordon & Breach.
- [63] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh, Y. Tokura, “Roles of orbital in magnetoelectronic properties of colossal magnetoresistive manganites”, *Mater. Sci. Eng. B* 63(1999)163-170.
- [64] R. Machesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, N.R. Rao, “Effect of particle size on the giant magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, 68(1996)2291-2293.
- [65] M.-H. Phan, S.-C. Yu, “Review of the magnetocaloric effect in manganite materials”, (2006), doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.025.
- [66] Jan Burgy, “Numerical studies of manganite models”, PhD Thesis, The Florida State University, 2003.
- [67] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura, “Novel stripe-type charge ordering in the metallic A-type antiferromagnet $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, *Cond-mat/0110170 v2 13 Nov 2001*.
- [68] J. Volger, “Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physica*, 20(1950)49-66.

- [69] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel, R. Ramesh, “Colossal magnetoresistance in La-Ca-Mn-O ferromagnetic thin films”, *J. Appl. Phys.*, 76(10)(1994)6929-6933.
- [70] R. Von Helmolt, J. Wecker, L. Haupt, K. Barner, “Intrinsic giant magnetoresistance of mixed valence La-A-Mn oxide (A=Ca,Sr,Ba)”, *J. Appl. Phys.*, 76(10)(1994)6925-6928.
- [71] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, and J. Z. Sun, “Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films”, *Physical Review B*, 54(22)(1996)R15629–R15632.
- [72] H.Y. Hwang, S. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, “Spin polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review Letters*, 77(10)(1996)2041–2044.
- [73] R. Gunnarsson, “Some aspects on interfaces in perovskite manganites”, ISSN: 0280-2872, Göteborg University, Göteborg, Sweden 2002.
- [74] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnar, “Mixed-valence manganites”, *Advances in Physics*, 48(2)(1999)167-193.
- [75] A. P. Ramirez, “Colossal magnetoresistance”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 9(1997)8171–8199.
- [76] C. Krishnamoorthy, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, R. Nirmala, S.K. Malik, “Magnetic and magnetoresistivity properties of nanocrystalline $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2007)28–34.
- [77] R. V. Demin, L. I. Koroleva, A. Z. Muminov, and Ya. M. Mukovski, “Giant Volume Magnetostriction and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ at Room Temperature”, *Physics of the Solid State*, 48(2)(2006)322–325.
- [78] W. Zhong, W. Chan, W.P. Ding, N. Zhang, A. Hu, Y.W. Du, Q.J. Yan, “Structure, composition and magnetocaloric properties in polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (A = Na, K)”, *Eur. Phys. J. B*, 3(1998)169-174.
- [79] J.S. Amaral, M.S. Reis, V.S. Amaral..., “Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290(2005)686-689.
- [80] T. Tang, K.M. Gu, Q.Q.Cao, D.H. Wang, S.Y. Zhang, Y.W. Du, “Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 222(2000)110-114.

- [81] S.G. Min, K.S. Kim, S.C. Yu, H.S. Suh, S.W. Lee, “Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0:1; 0:2; 0:3$) Compounds”, *IEEE Trans. Magn.*, 41(10)(2005)2760-2762.
- [82] N. Chau, H.N. Nhat, N.H. Luong, D.L. Minh, N.D. Tho, N.N. Chau, “Structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ perovskite”, *Physica B*, 327(2003)270-278.
- [83] M.-H. Phan, S.C. Yu, N.H. Hur, “Magnetic and magnetocaloric properties of $(\text{La}_{1-x})_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.20$) single crystals”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 262(2003)407-411.
- [84] Z. M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang, Y.W. Du, “Magnetocaloric effect in perovskite manganites $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *J. Appl. Phys.*, 90(2001)5689-5691.
- [85] C.M. Xiong, J.R. Sun, Y.F. Chen, B.G. Shen, J. Du ve Y.X. Li, “Relation Between Magnetic Entropy and Resistivity in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ”, *IEEE Trans. Magn.*, 41(1)(2005)122-124.
- [86] M.-H. Phan, H.-X. Peng, S.-C. Yu, N.D. Tho, N. Chau, “Large magnetic entropy change in Cu-doped manganites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 285(2005)199-203.
- [87] N. Chau, P.Q. Niem, H.N. Nhat, N.H. Luong, N.D. Tho, “Influence of Cu substitution for Mn on the structure, magnetic, magnetocaloric and magnetoresistance properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites”, *Physica B*, 327(2003)214-217.
- [88] M.-H. Phan, T.-L. Phan, S.-C. Yu, N.D. Tho ve N. Chau, “Large magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Mn, Cu, Co}$) perovskites”, *Phys. Stat. Sol. (B)*, 241(7)(2004)1744-1747.
- [89] W. Chen , L.Y. Nie, X. Zhao, W. Zhong, G.D. Tang, A.J. Li, J.J. Hu, Y. Tian, “Effect of Mn-site vacancies on the magnetic entropy change and the Curie temperature of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ perovskite”, *Solid Stat. Commun.*, 138(2006)165-168.
- [90] Z.M. Wang, G. Ni, Q.Y. Xu, H. Sang ve Y.W. Du, “Magnetic entropy change in perovskite manganites $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ ($B=\text{Mn, Cr, Fe}$)”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 234(2001)371-374.
- [91] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, F.R. de Boer, “Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects”, *Physica B*, 319(2002)174-192.

- [92] E. Brück, “Developments in magnetocaloric refrigeration”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(2005)R381-R391.
- [93] T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, G.J. Nieuwenhuys, “Study of the critical behaviour of the magnetization and electrical resistivity in cubic $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ Compounds”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 36(1983)290-296.
- [94] T.T.M. Palstra, H.G.C. Werij, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, F.R. de Boer ve K.H. J. Buschow, “Metamagnetic transitions in cubic $\text{La}(\text{Fe},\text{Al}_{1-x})_{13}$ intermetallic compounds”, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 14(1984)1961-1966.
- [95] F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, Z.-H. Cheng, G.-H. Rao, X.-X. Zhang, “Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ”, *App. Phys. Lett.*, 78(23)(2001)3675-3677.
- [96] F.E. Luborsky, “Amorphous Metallic Alloys”, Butterworths, London 1983.
- [97] T. Egami, *Journal of American Ceramic Society*, 60(1977)128.
- [98] P. Thomas Andrew, “Magnetostriction in transition metal-metalloid metallic glasses”, PhD Thesis, University of Cambridge 1981.
- [99] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, 64(1988)6044.
- [100] S. Atalay, H.I. Adigüzel, P.T. Squire, P. Sovak, *Mat.Sci. and Eng. A*, 304-306(2001)918-922.
- [101] G. Herzer, *Physica Scripta*, T49(1993)307-314.
- [102] N.F. Mott, H.Jones, *Metal and Alloys*, Oxford, 1936.
- [103] A.Das, A.K. Majumdar, *J.Magn. Magn. Mater.*, 128(1993)47.
- [104] V. Franko, C.F. Conde, A.Conde, B. Varga, A.Lovas, *J. Magn. Magn. Mater.*, 215-216(2000)404.
- [105] S. Mathur, H. Shen, “Structural and physical properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ prepared via a modified sol-jel method”, *J. Sol-jel Sci. Tech.*, 25(2002)147-157.
- [106] S. Zhou, J. Xu, G. Zhao, S. Li, H. Li, Y. Yang, J. Cheng, Y. Zhang, “The size of ferromagnetic domains induced by the effect of cation disorder in oxide perovskites”, *J. Phys.:Condens. Mater*, 16(2004)1631-1638.

- [107] P.W. Anderson, H. Hasegawa, Phys. Rev., “Considerations on Double Exchange”, 100(1955)675-681.
- [108] J.B. Goodenough, Phys. Rev., “Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃” 100(1955) 564-573.
- [109] X.-Bo Yuan, Y.-H. Liu, N. Yin, C.-J. Wang, L.-M Mei, “Effect of Ag addition on electrical transport and magnetic properties of La_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{0.88}Cr_{0.12}O₃”, J. Magn. Magn. Mater., 306(2006)167-171.
- [110] J. Fan, L. Pi, S. Liao, Y. Zhang, “Magnetic and transport properties in Sr_{1-x}La_xFe_{1-x}Mn_xO₃”, J. Magn. Magn. Mater., J. Magn. Magn. Mater., 306(2006)73-78.
- [111] M. Pekala, J. Mucha, B. Vertruyen, R. Cloots, M. Ausloos, “Effect of Ga doping on magneto-transport properties in colossal magnetoresistive La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Ga_xO₃ (0<x<0.1)”, J. Magn. Magn. Mater., 306(2006)181-190.
- [112] G. Venkataiah, V. Prasad, P. Venugopal Reddy, “Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites”, J. Alloys and Comp., 429(2007)1-9.
- [113] A. Pena, J. Gutierrez, J.M. Barandiaran, J.P. Chapman, M. Insausti, T. Rojo, “Correlation between structure and magnetic properties of Cd-substituted La_{0.7}(Ca_{0.3-x}Cd_x)MnO₃ CMR manganites”, Journal of Solid State Chemistry, 174(2003)52–59.
- [114] X. Zhang, Y. Chen, L. Lü, Z. Li, “A potential oxide for magnetic refrigeration application: CrO₂ particles”, J. Phys.: Condens. Mater, 18(2006)L559-L566.
- [115] S. Das, T.K. Dey, “Magnetic entropy change in polycrystalline La_{1-x}K_xMnO₃ perovskite”, J. Alloys Compd., (2006) doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.051.
- [116] A.R. Dinesen, S. Linderoth, S. Morup, “Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ ceramic perovskite”, J. Magn. Magn. Mater., 253(2002)28-34.
- [117] A.R. Dinesen, S. Linderoth, S. Morup, “Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a La_{0.67}Ca_{0.33-x}Sr_xMnO_{3+δ} (x=0, 0.33)”, J. Phys.:Condens. Mater., 17(2005)6257-6269.

- [118] D. Varshney, N. Kaurav, "[Analysis of low temperature specific heat in the ferromagnetic state of the Ca-doped manganites](#)", Eur. Phys. J. B 37(3)(2004)301-309.
- [119] S. Das, T.K. Dey, "Magnetocaloric effect in potassium doped lanthanum manganite perovskites prepared by a pyrophoric method", J. Phys.:Condens. Mater., 18(2006)7629-7641.
- [120] N. V. Tristan, K. Nenkov, T. Palewski, K. P. Skokov, S. A. Nikitin, "Specific heat of the R_3Co ($R =$ heavy rare earth or Y) compounds", 196(1)(2003)325-328.
- [121] A. Singh, D.K. Aswal, P. Chowdhury, N. Padma..., "Magneto-transport properties of nano-crystalline and poly-crystalline $La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3$ thin films", J. Magn. Mater., (2007)doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.220.
- [122] S. Mollah, H.L. Huang, H.D. Yang, S. Pal, S.Taran, B. K. Chaudhuri, " Non-adiabatic small-polaron hopping conduction in $Pr_{0.65}Ca_{0.35-x}Sr_xMnO_3$ perovskites above the metal-insulator transition temperature", J. Magn. Mater., 84(2004)383-394.
- [123] G.C. Lin, Q. Wei, J.X. Zhang, "Direct measurement of the magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ", J. Magn. Mater., 300(2006)392-396.
- [124] D. Kim, J. Cho, "Magnetic and magneto-resistive properties of Bi-doped $(LaCa)MnO_3$ ", J. Matt. Science, 35(2000)5939-5943.
- [125] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong, "Low Temperature Magnetoresistance and Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ", Phys. Rev. Lett., 75(1995)3336.
- [126] J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, J.P.P. Huijsmans, Solid State Ionics, 66(1993)285.
- [127] J.W. Stevenson, P.F. Hollman, T.R.. Armstrong, L.A. Chich, J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)507.
- [128] L. Righai, M. Amboage, J. Gutierrez, J.M. Barandiaran, L.F. Barquin, M.T.F. Diaz, Physica B, 276-278(2000)718.
- [129] J.M. Barandiaran, J. Gutierrez, J.R. Fernandez, M. Amboage, L. Righai, Physica B, 343(2004)379.
- [130] J.M. Barandiaran, J. Gutierrez, L. Righai, M. Amboage, A. Pena, T. Hernandez, M. Insausti, T. Rojo, "Magnetic properties and magnetoresistance of Bi and Fe substituted manganites", Physica B, 299(2001)286-292.

[131] K. Nakamota, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds",
John Wiley&Sons Inc., (1963) New York.

12. ÖZGEÇMİŞ

Veli Serkan Kolat,

1975 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başlayarak, 1998 yılında mezun oldu. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yine aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı ve 2002 yılında mezun oldu. 2002 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı.

Tez Kapsamında SCI indeksine giren dergilerde yayınlanmış makaleleri:

- 1- **V.S. Kolat**, H. Gencer, M. Gunes, S. Atalay, “Effect of B-doping on the structural, magnetotransport and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Compounds”, Material Science and Engineering B, Article in Press.
- 2- M. Gunes, H. Gencer, **V.S. Kolat**, S. Vural, H.I. Mutlu, T. Seçkin, S. Atalay, “Microstructure and magnetoresistance of a $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ film produced using the dip-coating method”, Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Tech., 136 (1) (2007) 41-45.
- 3- S. Atalay, **V.S. Kolat**, H. Gencer, H.I. Adiguzel, “ Magnetic entropy-change in $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound”, J. Magn. Mater., 305 (2) (2006) 452-456.
- 4- H. Gencer, **V.S. Kolat**, S. Atalay, “Microstructure and magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$ and 0.25) compound”, J. Alloys and Compounds, 422 (1-2) (2006) 40-45.
- 5- **V.S. Kolat**, H. Gencer, S. Atalay, “Magnetic and electrical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_3$ two-phase composite”, Physica B-Condensed Matter, 371 (2) (2006) 199-204.
- 6- S. Atalay, H. Gencer, **V.S. Kolat**, “Magnetic entropy change in $\text{Fe}_{74-x}\text{Cr}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$ ($x=14$ and 17) amorphous alloys”, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (30-32) (2005) 2373-2377.
- 7- H. Gencer, S. Atalay, H.I. Adiguzel, **V.S. Kolat**, “Magnetocaloric effect in the $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound”, Physica B-Condensed Matter, 357 (3-4) (2005) 326-333.

Tez Kapsamında Diğer Dergilerde Yayımlanan Makaleleri:

- 1- **VS Kolat**, S. Atalay, “Magnetocaloric behaviour in Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ soft magnetic alloys”, Phys. Stat. Sol (c) Vol 1 (2004) 3529.

Tez Kapsamında Ulusal ve Uluslararası Hakemli Konferans/Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınları:

- 1- **V.S. Kolat**, H. Gencer, S. Atalay, Microstructure and magnetoresistance in La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO₃ (x=0.0, 0.05, 0.1, 0.3) compounds, III Joint European Magnetic Symposia (JEMS 06), 26-30 June, 2006 San Sebastian, Spain.
- 2- **V.S. Kolat**, S. Atalay, Magnetocaloric behaviour in Fe₅₇Cr₁₇Cu₁Nb₃Si₁₃B₉ soft magnetic alloys. Second Seeheim Conference on Magnetism, June 27-July 1, 2004, Seeheim, Germany.
- 3- **V.S. Kolat**, S. Atalay, H. Gencer, H.İ.Adıgüzel, La_{0.62}Bi_{0.05}Ca_{0.33}MnO₃ Numunelerde Manyetokalorik Etki, XI. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 3 Aralık 2004, Gazi Üniversitesi, Ankara.