

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} A_x O₃ (A= Ru , x= 0; 0,05; 0,1; 0,15 ; 0,2; 0,3; 0,5)
NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgut KANIKIRMIZI

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Ocak 2022

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} A_x O₃ (A= Ru , x= 0; 0,05; 0,1; 0,15 ; 0,2; 0,3; 0,5)
NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgut KANIKIRMIZI
(36183612012)

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Ocak 2022

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamında çok değerli yardım ve desteklerini esirgmeden beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ' ye,

Her fırsatta yardım ve desteklerini esirgemeyen bölüm ğretim üyelerimizden hocam Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY' a ve Prof. Dr. V. Serkan KOLAT' a,

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında gösterdiği ilgi ve yardımlarından ötürü bölüm ğretim üyelerinden hocam Prof. Dr. Hüseyin GENÇER' e, hocam doç. Dr. Harun KAYA' ya, Sayın Prof. Dr. Nevzat BAYRI' ye,

Tez çalışmam boyunca her fırsatta yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Uğur ÖZKAN' a ve Gökhan KIRAT' a,

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım süresince de benden desteğini esirgemeyen değerli AİLEM' e ve eşim ESEN KANIKIRMIZI' ya

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ' nin danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığım $Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} A_x O_3$ (A= Ru, x= 0; 0,05; 0,1; 0,15 ; 0,2; 0,3; 0,5) NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ 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.

Turgut KANIKIRMIZI



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar LİSTESİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. MANYETOKALORİK ETKİ	2
2.1 Manyetokalorik Maddeler	3
2.2 Manyetokalorik etkinin ölçülmesi	4
2.2.1 Doğrudan Ölçümler	4
2.2.1.1 Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler	4
2.2.1.2 Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler.....	5
2.2.2 Dolaylı Ölçüm Yöntemleri	5
2.2.2.1 Manyetizasyon Ölçümleri Yöntemi.....	5
2.2.2.2 Isı Kapasitesi Ölçümleri	6
2.3 Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM	9
3.1 Katı-hal Reaksiyon Yöntemi İle Numune Hazırlama.....	9
3.2 X-Işınları Kırınım ve SEM Ölçümleri	11
3.3 Manyetik Ölçümler	12
4. MANYETİZMA TÜRLERİ	13
4.1 Paramanyetizma.....	14
4.2 Diyamanyetizma	15
4.3 Ferromanyetizma	17
4.4 Anti-Ferromanyetizma.....	19
4.5 Ferrimanyetizma	19
5. PEROVSKİTE MANGANİTLER	22
6. LİTARETÜR	23
6.1 (La _{0.6} Ca _{0.4}) _{0.9} Mn _{1.1} O ₃ Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi.....	23
6.2 La _{0.85} Li _{0.15} MnO ₃ Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi	23
6.3 (La _{1-x} Pr _x) _{0.67} Pb _{0.33} MnO ₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.3) Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi.....	24
6.4 La _{1-x} Ca _x MnO ₃ Yapısının x= 0.3, 0.35, ve 0.4 İçin Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi	24
6.5 Pr _{0.5} Sr _{0.5-x} Ba _x MnO ₃ (x=0, 0.04, 0.08, 0.1) Yapısının Manyetik Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi.....	25
6.6 (La _{0.56} Ce _{0.14})Sr _{0.3} MnO ₃ Yapısının Manyetik Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi	25
7. TERMODİNAMİK KAVRAMLAR	31
7.1 İç Enerji	31
7.2 Entropi	32
7.3 Termodinamiğin Yasaları	32

7.4 Genel Termodinamik Yaklaşım.....	35
7.5 İkinci Derece Faz Geçişi Teorisine Göre Manyetokalorik Etki	40
7.6 Entropi, Entropinin Değişimi ve Manyetokalorik Etki.....	42
8. ARAŞTIRMA BULGULARI	44
8.1 $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Ru_xO_3$ ($x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5$) Numunesinin Yapısının Manyetik Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
8.1.1 Giriş	44
8.1.2 Numene Hazırlama	44
8.1.3 Yapısal özellikler	44
8.1.4 Manyetik Özellikler	59
8.1.5 Manyetokalorik Özellikler.....	67
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	77
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ	82



TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3 : Tez çalışmamızda kullandığımız çıkış bileşikleri.....	9
Tablo 4 : Bazı paramanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.....	15
Tablo 4.1 : Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.....	17
Tablo 6 : Maksimum manyetik entropi değişiminin daha önceden yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılması.....	26
Tablo 7 : Bazı perovskit manganitlerin geçiş sıcaklıkları ile manyetokalorik parametre değerleri.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 : Manyetik alana giren malzemenin sıcaklık değişiminin şematik gösterimi.....	1
Şekil 2 : Manyetik alan altındaki bir numunenin sıcaklığındaki değişimi.....	2
Şekil 2.2 : M-H eğrileri arasında kalan alandan manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) bulunması.....	5
Şekil 2.3 : Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi.....	7
Şekil 3 : Numune hazırlama ve ısı işlemler için kullanılan protherm marka kül fırını.....	10
Şekil 3.1 : Maksimum 25 ton kapasiteli presleme ve peletleme sistemi.....	11
Şekil 3.2 : Vibrating sample magnetometer (VSM).....	12
Şekil 4 : a, b, c paramanyetik maddede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelmeleri.....	14
Şekil 4.1 : Paramanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.....	15
Şekil 4.2 : Diyamanyetik maddede dış manyetik alana bağlı olarak Spin yönelimleri.....	16
Şekil 4.3 : Diyamanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.....	16
Şekil 4.4 : Ferromanyetik maddede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelmeleri.....	17
Şekil 4.5 : Ferromanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.....	18
Şekil 4.6 : Manyetik alanı azalan bir ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma eğrisi (düz çizgi). Histerisis eğrisi (kesikli çizgi).....	18
Şekil 4.7 : Anti-ferromanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.....	19
Şekil 4.8 : Ferrimanyetik maddenin manyetizasyon-uygulanan dış alana bağlı davranışı grafiği.....	20
Şekil 4.9 : (a) Ferromanyetik , (b) Anti-ferromanyetik ve (c) Ferrimanyetik sistemler.....	20
Şekil 4.10 : Sistemin M-T bağımlı faz geçişi.....	21
Şekil 5 : Perovskit oksitlerin kübik kristal yapısı.....	22
Şekil 8 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} RuxO ₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) Numunesine ait X-Işınları Kırımın deseni.....	45
Şekil 8.1 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} RuxO ₃ (x= 0.15) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	46
Şekil 8.2 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} RuxO ₃ (x= 0.15) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	47
Şekil 8.3 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} RuxO ₃ (x= 0.15) numunesinin 40000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	48
Şekil 8.4 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} RuxO ₃ (x= 0.2) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	49

Şekil 8.5 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.2) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı	50
Şekil 8.6 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.2) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	51
Şekil 8.7 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.3) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	52
Şekil 8.8 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.3) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	53
Şekil 8.9 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.3) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	54
Şekil 8.10 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.5) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	55
Şekil 8.11 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.5) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	56
Şekil 8.12 : Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0.5) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.....	57
Şekil 8.13 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,2) numunesinin karışım durumunu ve karışımındaki elementlerin renkli çekilmiş fotoğrafları.....	58
Şekil 8.14 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,0) örneğine ait 0 T manyetik alan ve artan manyetik alan altındaki manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	59
Şekil 8.15 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,0) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	60
Şekil 8.16 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,05) örneğine ait 0.1 T ve 1.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	61
Şekil 8.17 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,05) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	61
Şekil 8.18 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,15) örneğine ait 0.1 T ve 1.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	62
Şekil 8.19 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,15) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	62
Şekil 8.20 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,1) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T ve 1,5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	63
Şekil 8.21 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,1) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	63
Şekil 8.22 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,2) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1T ve 1.5 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	64
Şekil 8.23 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Ru _x O ₃ (x= 0,2) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	64

Şekil 8.24 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,3) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	65
Şekil 8.25 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,3) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	65
Şekil 8.26 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,5) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....	66
Şekil 8.27 : Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,5) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....	66
Şekil 8.28 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,0) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	67
Şekil 8.29 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,05) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	68
Şekil 8.30 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,05) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	69
Şekil 8.31 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,15) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	69
Şekil 8.32 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,15) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	70
Şekil 8.33 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,1) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	71
Şekil 8.34 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,1) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	72
Şekil 8.35 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,2) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	72
Şekil 8.36 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,2) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	73
Şekil 8.37 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,3) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	74
Şekil 8.38 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,3) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	75
Şekil 8.39 : Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,5) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	75
Şekil 8.40 : Çeşitli sıcaklıklarda Pr _{0.7} Ca _{0.3} Mn _{1-x} Rux O ₃ (x= 0,5) bileşiğinin Arrott çizimleri.....	76

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ΔS_M	: Manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	: Adiyabatik sıcaklık değişimi
T	: Sıcaklık
T_C	: Curie Sıcaklığı
H	: Uygulanan Dış Manyetik Alan
t	: Zaman
M	: Manyetizasyon
U	: İç Enerji Serbest Enerji Gibbs Serbest Enerjisi
S	: Entropi
S_M	: Manyetik Entropi
S_{Lat}	: Örgü (Lattice) Entropisi
DE	: Double exchange
C	: Isı Sığası
MCE	: Manyetokalorik Etki
VSM	: Titreşen Numune Manyetometresi
MS	: Manyetik Soğutucu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Ru, x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5)
NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Turgut KANIKIRMIZI

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

82+xi sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Bu tez çalışmasında, Ru katkılanması ile hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_3$ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hazırlanmış olan tüm numunelerin kristal yapısının ortorombik simetriye sahip olduğu, ancak Mn yerine Ru ile katkılanan bütün numunelerde X-ışını yapı analizlerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Curie sıcaklığındaki ve Ru katkılı doyum manyetizasyonundaki azalma, Ru-katkılı bileşiklerdeki ferromanyetik etkinin azalmasından kaynaklanabileceği gözlenmiştir. Manyetik entropi değişiminde gözlenen azalma, Ru katkılanmasının artmasıyla doyum manyetizasyonundaki azalmaya neden olabileceği gözlenmiştir. Çizilen arrott grafiklerinden numunelerin ikili fazda olduğu gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Manyetokalorik Etki, Perovskite Manganitler, Manyetik Entropi Değişimi

ABSTRACT

Master' s Thesis

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Ru, x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5)

DETERMINATION OF STRUCTURAL, MAGNETIC AND
MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF SAMPLES

Turgut KANIKIRMIZI

Inonu University

Graduate school of Natural and Applied

Sciences Department of Physics

82+xi sayfa

2022

The Counselor of the Thesis: Prof. Dr.Tekin İZGİ

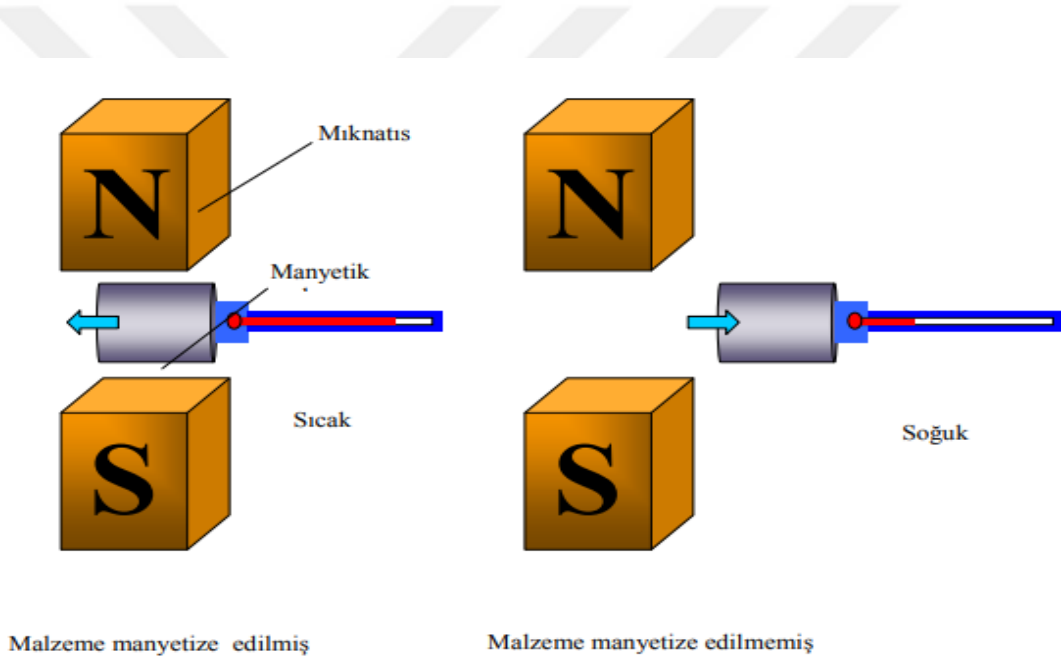
In this study, the effects of Ru doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Ru, x= 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) samples were investigated. It was observed that all the samples had orthorhombic symmetry, although there was no significant change in the X-ray structure analyzes of all the samples doped with Ru instead of Mn. The decrease in Curie temperature and saturation magnetization with Ru content could be due to reduced ferromagnetic effect in Ru -doped compounds. The decrease in magnetic entropy change could be due to the reduction in saturation magnetization with increasing Ru content. It was observed from the drawn arrott graphs that the samples were in binary phase.

KEY WORDS: Magnetocalorik Effect, Perovskite Manganits, Magnetic Entropy Change

1.GİRİŞ

Yaygın bir ihtiyaç olan soğutma, günümüzde çoğunlukla gaz sıkıştırımlı soğutucular ile yapılmaktadır. Çok düşük sıcaklık gereksinimlerinde ise manyetokalorik etkiye (MKE) dayalı manyetik soğutma (MS) sistemleri tercih edilmeye başlanmış ve bu sistemler giderek yaygınlaşmıştır. Oda sıcaklığında çok yüksek MKE gösteren $Gd_5Si_2Ge_2$ bileşiğinin 1997 yılında bulunması bir dönüm noktası olmuş ve bu bileşiğin kullanıldığı MS uygulamaları öncül olarak yapılmıştır.

Manyetokalorik etki ilk olarak 1881 yılında demir üzerinde yapılan çalışmalar sırasında E. Warburg tarafından fark edilmiştir. Çevresiyle iyi olarak yalıtılmış bir sistemde, bir malzemenin dış manyetik alana girdiğinde malzemenin sıcaklığının arttığı, manyetik alandan çıktığında ise, sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir.

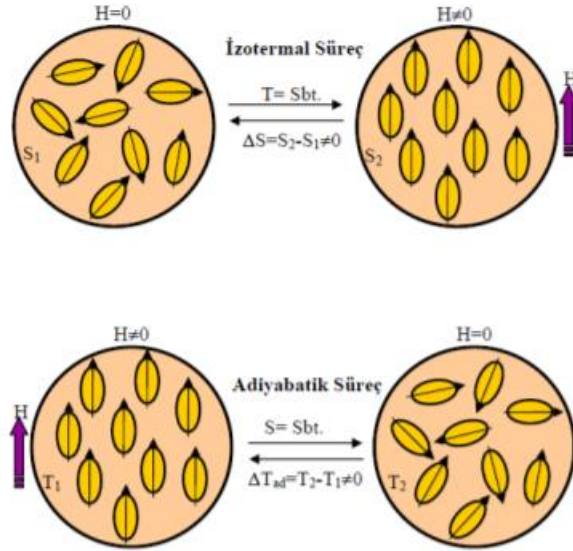


Şekil 1: Manyetik alana giren malzemenin sıcaklık değişiminin şematik gösterimi [1].

Az enerji tüketmesi ve çevreye zarar vermeyen malzemeleri kullanması, oda sıcaklığı seviyesinde çalışan manyetik soğutucu teknolojisi üzerinde yapılan geliştirme çalışmaları, dünyada yoğun bir şekilde sürmektedir.

2. MANYETOKALORİK ETKİ

Manyetokalorik etkiyi kısaca tanımlamak gerekirse manyetik bir maddeye manyetik alan uygulandığında maddenin sıcaklığında oluşan değişimdir.



Şekil 2: Manyetik alan altındaki bir numunenin sıcaklığındaki değişimi.

Şekil 2’de görüldüğü gibi, manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında manyetokalorik malzemenin sıcaklığı artar dolayısıyla da çevresiyle ısı alış verişinde bulunur. Tamamen izotermal edilmiş bir manyetik maddeye dışarıdan manyetik alan verildiğinde, malzemenin gelişi güzel salınmış olan manyetik momentleri aynı tarafa doğru dönerler ve buda yapının daha düzgün bir şekil almasını sağlar ve malzemenin entropisi azalır. Azalan entropiyi tekrardan eski durumuna getirmek için sistem sıcaklığını bir miktar yükseltir ve ısısı artan malzeme etrafını da ısıtır. Manyetik alan uygulandığında düzenli olan manyetik dipoller manyetik alan kaldırıldığında ise tekrardan rastgele bir dizilim gösterir. Böylece düşen entropi yeniden artar ve malzeme soğumaya başlar. Şekil 2’de gösterilen bu davranış manyetokalorik etki ifade edilir [5-1]. Manyetik alanın uygulanması izotermal süreç olarak isimlendirilirken, manyetik alanın ortadan kaldırılması ise adiyabatik süreç olarak isimlendirilir. Manyetokalorik etki bu iki temel süreç sonunda ortaya çıkar. Adiyabatik durumda, manyetik alan ortamdaki kaldırılır ve numunenin sıcaklığı düşer. İzotermal süreçte ise, malzeme sabit sıcaklık ve manyetik alan altında atomik spinler aynı yöne doğru sıralanır ve manyetik entropi azalır.

2.1 Manyetokalorik Maddeler

Manyetokalorik etkiden maksimum düzeyde faydalanabilmek amacıyla, küçük manyetik alan ve düşük sıcaklıklarda geçerli olacak ve yüksek entropi değişimine sahip malzemeler gerekmektedir. Önemli değere sahip manyetokalorik maddeler; lantanit serisi elementleri ve tüm geçiş metalleri dir. Manyetokalorik maddeler içerisinde ferromanyetik malzemeler çok değerlidir[2]. Ferromanyetizma sayesinde, malzemenin yüzeyindeki sınır içerisinde çift oluşturmuş olan elektron spinler paralel olarak durabilmektedir. Manyetik alan verildiğinde, sınırlar komşuları ile aynı doğrultuda dizilim gösterir. Ferromanyetik maddenin manyetik sınırı; Curie sıcaklığı (T_c)’da birden yok olabilmektedir. Malzemenin manyetik momentlerinin sıralanışının manyetik domain için gerekli enerjiyi aldığı yer Curie sıcaklığıdır. Curie sıcaklığı, her malzemede farklıdır, fakat bütün malzemelerde, Curie sıcaklık değerinin altında; malzemelerin manyetik momentleri manyetik alanın olmadığı durumda geliş güzel sıralanırken, Curie sıcaklık değerinin üzerinde yine manyetik alanın yokluğunda manyetik momentler komşu atomun manyetik momentlerine paralel olarak dizili olur. $Gd_5(Si_2Ge_2)$ numunesinin göstermiş olduğu MKE’nin Gschneider ve Percharsky tarafından bulunması ile manyetik soğutma alanında çok önemli bir umut olmuştur. MKE çalışmaları, bu keşiften sonra, tüm dünyanın ilgisini çekmiştir.

Fomt (Birinci Seviye Manyetik Geçiş) Malzemeleri:

Bu malzemeler, kristalin yapısının geçiş ile değişmesini ve manyetik dipollerin aynı anda dizilmesi gösterir. Bu malzemelerin manyetokalorik etki özellik göstermesi yavaştır.

Somt (İkinci Seviye Manyetik Geçiş) Malzemeleri: Bu malzemelerde ise kristal yapı değişmez, manyetik momentleri geçiş sırasında dizilim gösterir ve manyetokalorik etki özelliği göstermesi çok hızlıdır, mikro saniye mertebesindedir.

2.2. Manyetokalorik etkinin ölçülmesi

Manyetik bir malzemenin, uygulanan dış manyetik alandan dolayı, manyetokalorik etkisinin ve manyetik entropi değişiminin bulunabilmesi için uygulanan ölçüm tekniklerini, doğrudan ölçüm ve dolaylı yoldan ölçüm olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.

Doğrudan ölçüm yöntemi sadece manyetokalorik etkinin bir tek ölçümünde kullanılır. Bu yöntemde göre manyetokalorik etki iki sıcaklık miktarı arasındaki fark ile basitçe bulunur. Fakat doğrudan ölçme metodunda zaman gecikmeleri sık sık görülmekte ve çok küçük sıcaklık değerlerinde ölçüm yapmak zorlaşmaktadır. Bu yöntemde kullanılan cihaz yeterince hassas değil ise veya numune iyi izole edilmemiş ise büyük deneysel hatalar ortaya çıkabilmektedir [1].

2.2.1. Doğrudan Ölçümler Yöntemleri

2.2.1.1. Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Doğrudan ölçüm metodunda malzeme ısısal yönde tamamen izole edilmelidir. Bu yöntemde ısısal olarak yalıtılmış bir malzemenin ilk sıcaklığı, başlangıç bir manyetik alanda ölçülür ($T_i(H_i)$). Sonrasında manyetik alanın ilk değeri olan (H_i) son değerinden (H_s) çıkarılarak malzemenin sondaki sıcaklığı değeri ($T_s(H_s)$) hesaplanır. En son iki alan değeri ile bulunan sıcaklık değerlerinin farkı alınarak adiyabatik sıcaklık değişimi hesaplanır.

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

Adiyabatik sıcaklık değişimini, bir manyetik alan değişiminin ilk sıcaklığının (T_i) bir fonksiyonu olarak ifade edebiliriz. Malzemeye verilen manyetik alanın biçimi, alan verilirken veya alan ortamdaki çıkarılırken, puls biçiminde ya da ~ 10 kOe/s lik manyetik alan değişim miktarına sahip basamaklar biçimindedir[1].

2.2.1.2. Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Elektromıknatis ile oluşturulabilecek manyetik alan değeri yaklaşık olarak 20 kOe olmaktadır. Ama bir süper iletken makara ile bu alan yaklaşık olarak 5 kat artmakta ve 100 kOe' den de daha fazla olabilmektedir. Doğrudan ölçme metodunda switch-on tekniği uyguladığımızda elektromıknatisin istenilen değere ulaşması biraz zaman almaktadır. Fakat süperiletken makara ile çok kısa sürede istenilen değere ulaşılır. Burada alan istenilen değere ulaşıncaya kadar numune üzerinde bir ısı dağılımı oluşur[6].

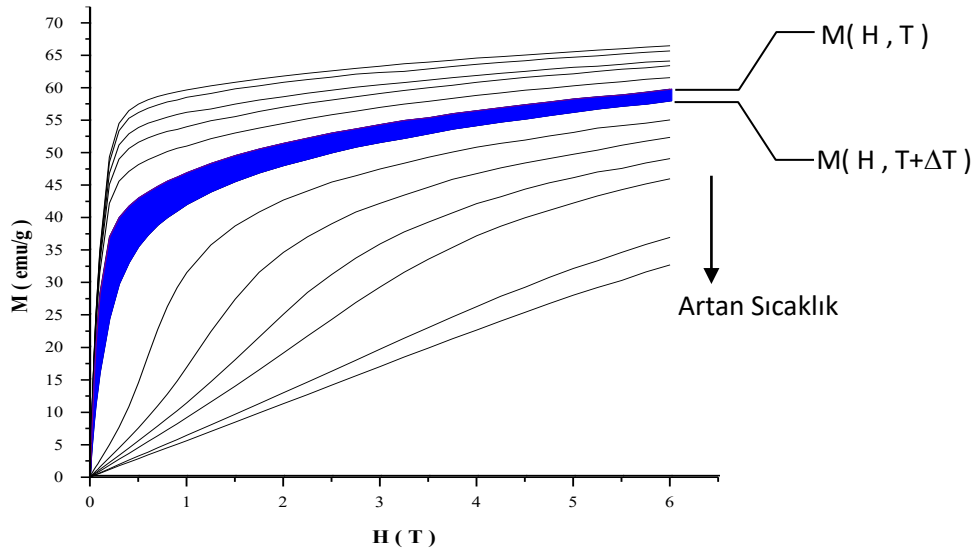
2.2.2. Dolaylı Ölçüm Yöntemleri

2.2.2.1. Manyetizasyon Ölçüm Yöntemi

Deneysel olarak ısısal olarak yalıtılmış manyetizasyon (M(H)) değerleri ile manyetik entropi değişimini (ΔS_M) hesaplayabilmek mümkündür. İstenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanabilir [3].



Şekil 2.2: M-H eğrileri arasında kalan alandan manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) bulunması[1].

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

2.2.2.2. Isı Kapasitesi Ölçümleri

Gschneidner 1976 yılında ve Brown da 1996 yılında Farklı manyetik alanlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişiminde MCE ve manyetik entropi değişimi hesaplanabileceğini bazı yöntemler kullanarak geliştirmiştir.

Bir malzemenin ısı kapasitesi $C(T,H)$, biliniyor ise entropisi ($S(T,H)$), çok rahat bir şekilde hesaplanabilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (2.3)$$

Burada S_0 , $T=0$ K'deki mutlak sıcaklık entropisini ifade eder ve çoğunlukla sıfırdır. H_1 ve H_2 ' lik alandaki manyetik entropi ölçümü;

$$S(T)_{H_1} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \quad (2.4)$$

ve

$$S(T)_{H_2} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $S_0(H_1)$ ve $S_0(H_2)$ terimleri ihmal edilmiştir. Eşitlik 5 ve 6 kullanılarak;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[\int_0^T \frac{C(T)_{H_2}}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T)_{H_1}}{T} dT \right] \quad (2.6)$$

ve

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_2} - T(S)_{H_1}] \text{ elde edilir [6]}. \quad (2.7)$$

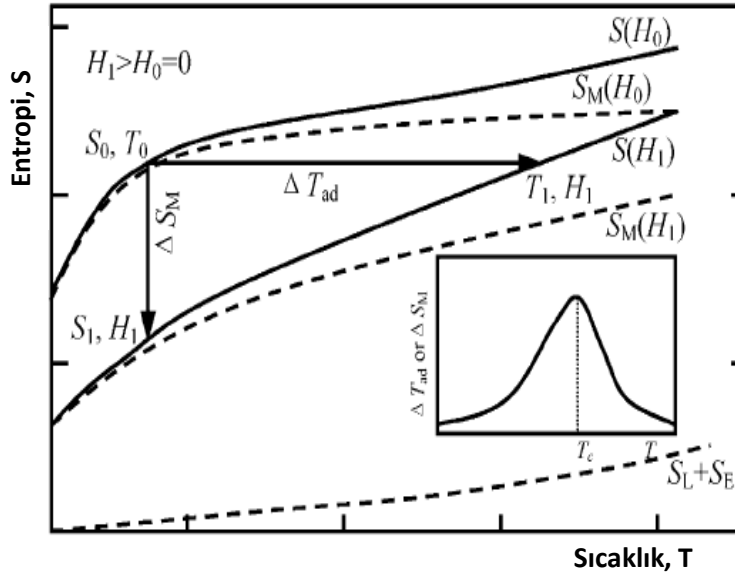
2.3. Manyetokalorik Etkinin Temel Termodinamiği

Manyetik olarak sıralanmış sıcaklık etrafındaki bir ferromanyetik numune adiyabatik durumda verilirse çift oluşturmamış olan spinler alan ile aynı yönde hizalanır. Dolayısıyla, katının manyetik entropisi düşer ve numunenin örgü entropisi yükselir. Numune azalan manyetik entropiyi tekrardan yükseltmek için ısını bir miktar yükseltir.

Manyetik bir katının entropisi sabit basınçta, $S(T,H)$, üç ayrı entropinin toplamı olarak ifade edilir[2-8,9].

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_{EI}(T) + S_{Lat}(T) \quad (2.8)$$

Denklem (2.8)' de, S_M , manyetik, S_{Lat} , örgü ve S_{EI} , elektronik entropiye karşılık gelmektedir. Manyetokalorik etkiyi daha iyi açıklamak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış olan bir sistemin S-T grafiği şekil 2.3' de gösterilmiştir[10].



Şekil 2.3: İzotermal bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik göre olan S-T eğrisi [2].

S_{Toplam} , S_{Mag} ve $S_{Lat+Elek}$ entropilerin manyetik alanın olmaması durumunda (H_0) değişimi gösterirken manyetik alanı varken (H_1) net bir şekilde görülmektedir. Manyetik alan verildiğinde sıcaklık değeri T_0 'dan T_1 'e artar ve adiyabatik sıcaklık değişimi $\Delta T_{ad} = T_1 - T_0$ dir. Yani manyetokalorik etkiyi adiyabatik sıcaklık değişimi ile bulabiliriz.

Manyetokalorik etkiyi izotermal manyetik entropi değişimi ile de ifade etmek mümkündür. ($\Delta S_M = S_1 - S_0$). Şekil 2.3' de net bir şekilde gösteriyor ki, manyetik alan ile manyetik düzen orantılıdır bir artarsa diğeri de artar. $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ pozitif ise manyetik katının ısınımsı yükseltir. $\Delta S_M(T, \Delta H)$ ise negatiftir. ΔT_{ad} ve ΔS_M nin işaretleri manyetik alanın olması veya olmaması durumuna göre değişir.

Şekil 2.3'e göre malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0} \right]_T \quad (2.9)$$

şeklinde değişir. Yine Şekil 2.3 'den yola çıkarak manyetik bir malzemenin adiyabatik durumdaki sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \left[T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0} \right]_S \quad (2.10)$$

şeklinde olur. Temel Maxwell eşitliğine göre;

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (2.11)$$

şeklinde bir ilişki kurulabilir. Bu eşitliğin integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T, H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.12)$$

elde edilir.

Gereken işlemler yapıldıktan sonra manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.13)$$

olarak bulunur[5].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde tez çalışmasında kullandığımız numunelerin hazırlanma safhalarına yer verilmiştir. Malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde SEM (Scanning Electron Microscope) sistemleri ve X ışınlarını kırınımı kullanılmıştır. Böylece numunelerin önce yapısal özellikleri incelenmiş ve daha sonra manyetik ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. Manyetik ve Elektriksel ölçümleri 2K - 300K sıcaklık aralığına sahip VSM sisteminden yararlanılarak yapılmıştır.

3.1 Katı-hal Reaksiyon Yöntemi İle Malzeme Hazırlama

Lantanit manganitler farklı yollarla oluşturulabilir. Numunenin özelliğine göre sentezleme yolu da farklılık göstermektedir. Manganit numuneler ince - kalın film, pelet ya da polikristal toz olarak üretilmektedir. Bu numuneler bizimde kullandığımız yöntem olan Katı-hal Reaksiyon yöntemi ve bir diğeri Sol-jel sentezleme yöntemi ile üretilmektedir. Katı-hal reaksiyon metodu diğer sentezleme tekniklerine kıyasla daha ucuz olması ve sentezleme tekniğinin basitliği diğer üretim tekniklerine göre daha avantajlıdır. Bu çalışmada kullanılan tüm numuneler Katı- hal reaksiyon yöntemi kullanılarak ve numune pelet haline getirilerek üretilmiştir.

Katı-hal reaksiyon yöntemi birbirini tekrarlayan bir dizi sırasıyla öğütme, peletleme ve ısıtma işlem aşamalarından oluşmaktadır.

İlk olarak üretilmek istenilen numunenin oksit çıkış bileşikleri hassas terazi sayesinde önceden hesaplanmış miktarlarda alınıp bir havanda bir araya getirilerek iyice karıştırılır.

Çıkış bileşiği	Formülü	Safılığı (%)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Praseodymium(III,IV) oksit	Pr ₆ O ₁₁	%99,9	1021,44	Aldrich
Calcium carbonate	CaCO ₃	%99	100,09	Aldrich
Mangan(II)oksit	MnO	%99	70,94	Aldrich
Ruthenium(IV)oksit	RuO ₃	%99,9	133,07	Aldrich

Tablo 3: Tez çalışmamızda kullandığımız çıkış bileşikleri.

Hazırlanan numunelerde öncelikle PrCaMnO_3 alaşımı oluşturulmuştur. Bunun için tablo 3' deki bileşiklerden elde edilen toz karışım bir kroze içerisinde ön sinterleme işlemi yapılmıştır. Ön ısıl işlem için karışım şekil 3' de gösterilen kül fırını da 1073 kelvinde 12 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Böylece karışımdaki yabancı ve istenmeyen; nem, safsızlık ve karbon oluşturacak maddeler karışımdan ayrışması sağlanmıştır.



Şekil 3: Protherm marka kül fırını.

Tekrar agat havan içerisinde alınan karışım, homojen dağılım gösterebilmesi için tekrar öğütme işlemi yapılmıştır. Agat havan içerisinde homojen dağıtılarak tekrar toz haline getirilmiş olan karışım şekil 3.1 de gösterilen peletleme ve presleme sistemi sayesinde pelet formunda oluşturulmuştur. Bu sistemde numuneye, 5 dakika 5 ton, 10 dakika 10 ton basınç uygulanarak pelet formu verilmiştir.



Şekil 3.1: Maksimum 25 ton kapasiteli presleme ve peletleme sistemi.

Elde edilmiş olan peletler daha sonra ısıya dayanıklı kroze sayesinde şekil 3’ de gösterilen kül fırın içerisinde 24 saatlik süre ile 1473 Kelvin sıcaklık ta ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlemlerin yapılma sebebi yapıdaki parçacıkları birbirine yaklaştırmak ve mümkün olduğunca homojen yapıya sahip dağılım elde etmektir.

Son olarak ısıl işlem 1623 K de 24 saat süre boyunca yapılarak oluşturulan yapının long-range order (uzun sıra erişimine) sahip polikristal perovskite manganit yapılar oluşturmak hedeflenmiştir.

3.2 X-Işınları Kırınım ve SEM Ölçümleri

X-ışını kırınımı yöntemi kristal yapının içindeki farklı kristal yapıların sahip olduğu parametrik değerlerin tespiti için kullanılır. Temelini Bragg yasasında almaktadır. Malzeme üstüne düşürülen X- ışınları kırınıma uğrar ve dağılır. Dağılan bu ışınlar bir bulucu (algılayıcı) yardımıyla bilgisayar ortamına gönderilir ve bir yazılım ile 2θ değerine karşı yansıyan ışının büyüklüğünün grafiği çizilir.

Bizim çalışmamızda üretilen tüm numunelerin incelenmesi yüksek görüntülemeye sahip Leo Evo-40xVP model SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile yapılmıştır.

3.3 Manyetik Ölçümler

Sentezlenen numunelerinin manyetik ölçümleri, Cryogenic marka (Q-3398 model) bir VSM cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistemin sıcaklığı 2K - 300K sıcaklık değerleri aralığında değişmektedir. Şekil 3.2 de VSM sisteminin fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Vibrating sample magnetometer (VSM).

4. MANYETİZMA TÜRLERİ

Evrendeki tüm maddelerin her biri farklı manyetik özelliğe sahiptir. Manyetik alan içine yerleştirilen maddeler mıknatıslanır. Birim hacim başına düşen toplam manyetik moment mıknatıslanma olarak ifade edilebilir. Atomlardaki yüklerin hareketi bir manyetik alan oluşturur. Hem kendi hem de çekirdek çevresinde dönen elektronlar ile kendi etrafında dönen protonlar küçük akımlar oluştururlar ve bu oluşan akımlar da manyetik dipol, μ meydana getirirler. Genellikle serbest haldeki atomlar rastgele yöneldiklerinden meydana gelen bileşke dipol sıfırdır. Eğer sisteme bir dış manyetik alan uygulanırsa gelişi güzel yönelen bu atomlar belli bir dizilime göre yönelirler ve bileşke dipol sıfır olmaz. Bileşke dipol momentin sıfırdan farklı olması durumuna manyetizasyon denir. Teorik olarak manyetik moment üç nedenden meydana gelir;

1. Elektronların spin açısal momenti
2. Elektronların yörünge açısal momenti
3. Uygulanan dış manyetik alanla beraber yörünge açısal momentumundaki değişimler.

Bir sistemdeki dipollerin yönelimleri etkisi altındaki dış manyetik alan, birbiri ile olan etkileşimine ve sıcaklığa bağlıdır [7,8]. Bu etkileşimler sonucunda dipollerin durumu manyetik özelliklerin belirleyicisi olur. Bir sistemin manyetik özelliklerinin değişmesi faz geçişi ile açıklanır ve sistemler buldukları fazlarda minimum enerjiye sahiptir. Maddeler manyetik özelliklerine göre paramanyetik, diamanyetik, ferromanyetik, anti-ferromanyetik ve ferrimanyetik olarak adlandırılırlar. Bir maddenin manyetik alanın varlığından etkilenme ölçüsüne manyetik duygunluk (alınanlık) denir. Manyetik alınanlık boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik alınanlık bulunmasında kullanılan yöntemler, Faraday yöntemi, Gouy terazisi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemidir. Son iki yöntem mikro ölçek çalışmalar için uygundur. Bir sistemin fazı belirlenirken manyetik duygunluk katsayısına, χ bakılır.

$\chi > 0$ ise Paramanyetik, Ferromanyetik, Anti-ferromanyetik, Ferrimanyetik

$\chi < 0$ ise Diamanyetik

$\chi = 0$ ise Manyetik olmayan sistem.

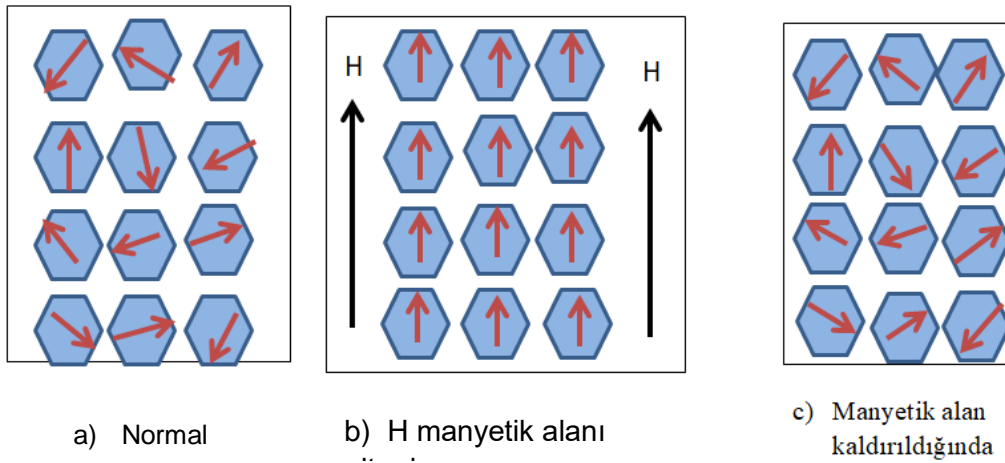
Uygulanan dış manyetik alan \mathbf{H} olmak üzere manyetizasyon ;

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

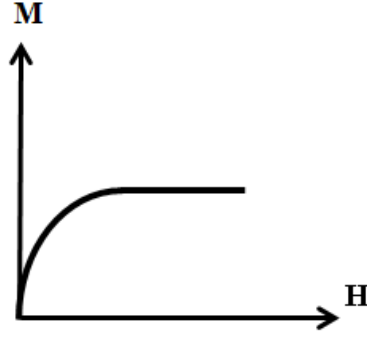
Şeklinde tanımlanır[7,8,9].

4.1 Paramanyetizma

Bazı maddeler dış bir manyetik alana maruz kaldığında, uygulanan alanla aynı yönde sıralanır ve içten indüklenen manyetik alan oluşturular. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında ise yönelmiş spinler tekrar rasgele hale gelir ve madde manyetizasyonunu kaybeder. Bu maddelere paramanyetizma maddeler denir. Sezyum, tungsten, lityum, alüminyum, magnezyum paramanyetik maddelere örnektir. Paramanyetik maddelerin manyetizasyonunun ve spin yönelimleri uygulanan dış manyetik alana bağlılığı aşağıdaki şekil 4 ve şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4: a, b, c paramanyetik maddede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelimleri.



Şekil 4.1: Paramanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.

Tablo 4’de bazı paramanyetik maddelerin 300 K’deki manyetik alınganlıkları verilmiştir [10].

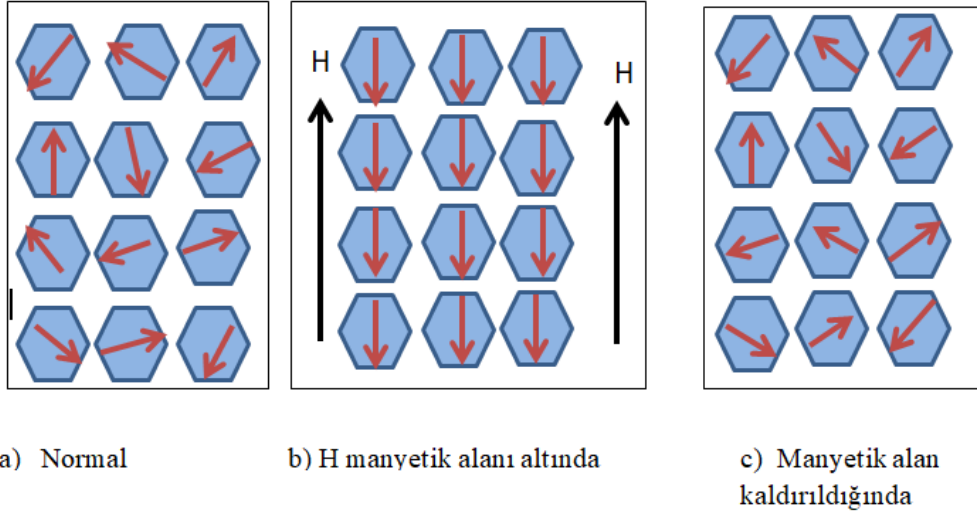
Paramanyetik Madde	Manyetik Alınganlık
Alüminyum	2.3×10^{-5}
Kalsiyum	1.9×10^{-6}
Krom	2.9×10^{-4}
Lityum	2.1×10^{-5}
Magnezyum	1.2×10^{-5}
Oksijen	2.1×10^{-4}
Platin	2.9×10^{-4}
Tungsten	6.8×10^{-5}
Nayobiyum	2.6×10^{-4}

Tablo 4: Bazı paramanyetik maddelerin 300 K’deki manyetik alınganlıkları.

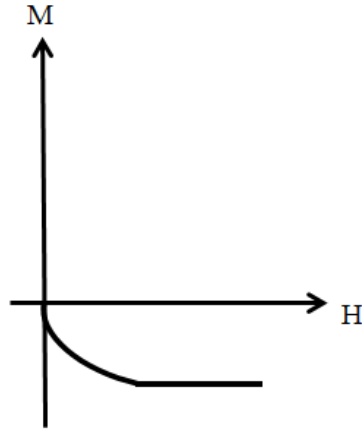
4.2 Diamanyetizma

Manyetik alana bırakıldığında manyetize olan diğer bir madde diamanyetizma maddelerdir. Diamanyetizma bir madde, manyetik alan içinde yavaşça itilir. Bu durum, herhangi bir maddeye manyetik alan uygulanmasının madde içindeki elektronları ivmelendiren bir elektromotor kuvvet oluşmasına (Faraday yasası) neden olmasıyla açıklanabilir [11]. Diamanyetizma maddeler dış bir manyetik alana bırakıldığında rastgele yönelmiş spinleri dış manyetik alana zıt yönde bir yönelim gösterir. Diamanyetizma maddeler dış manyetik alan tarafından çok zayıf itilirler., Bakır, kurşun, bizmut, civa, gümüş diamanyetizma maddelerdir. Diamanyetizma maddeler spin yönelimleri ve

manyetizasyonunun uygulanan dış manyetik alana bağlılığı şekil 4.2 ve şekil 4.3 te gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Diamanyetizma maddede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelimleri.



Şekil 4.3: Diamanyetizma maddenin manyetizasyonunun uygulanan dış alana bağlı davranışı.

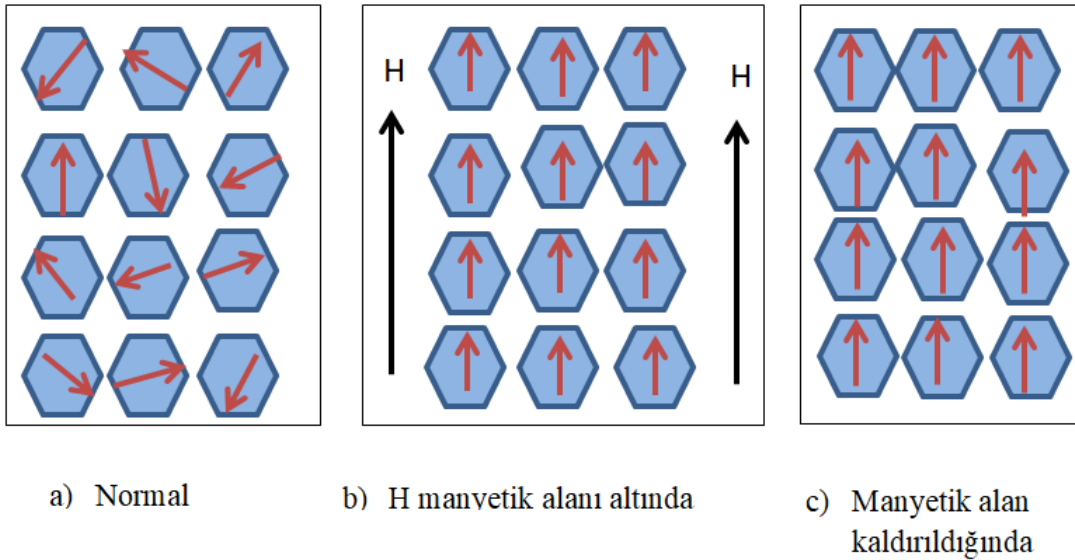
Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları tablo 4.1'de görülmektedir [10].

Diamanyetik Madde	Manyetik Alınganlık
Bizmut	-1.66×10^{-5}
Bakır	-9.8×10^{-6}
Elmas	-2.2×10^{-5}
Altın	-3.6×10^{-5}
Kurşun	-1.7×10^{-5}
Civa	-2.9×10^{-5}
Azot	-5.0×10^{-9}
Gümüş	-2.6×10^{-5}

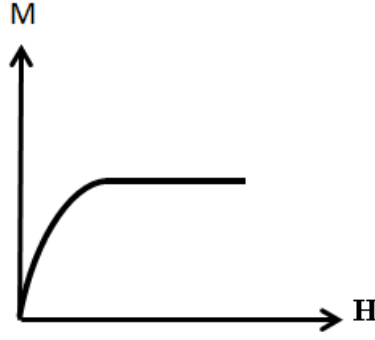
Tablo 4.1: Bazı diamanyetik maddelerin 300 K'deki manyetik alınganlıkları.

4.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik maddeler bir dış manyetik alanın etkisine girdiğinde atomlarının spinleri uygulanan manyetik alan yönünde yönelirler. Manyetik alan kaldırıldığında spinler son yönelimlerini korurlar. Kalıcı manyetizasyon kazanan bu tür maddelere ferromanyetik maddeler denir. Demir, nikel, kobalt gibi maddeler ferromanyetik maddelere örnektir. Ferromanyetik maddelerin spin yönelimleri ve manyetizasyonunun uygulanan dış manyetik alana bağıllığı şekil 4.4 ve şekil 4.5 da gösterilmiştir.

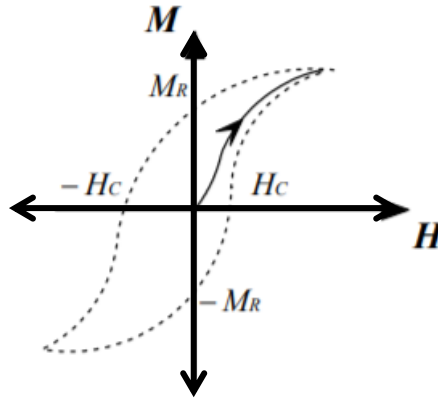


Şekil 4.4: Ferromanyetik maddede dış manyetik alana bağlı olarak spin yönelimleri.



Şekil 4.5: Ferromanyetik maddenin manyetizasyonun uygulanan dış alana bağlı davranışı.

Ferromanyetik maddelerde, T_c sıcaklığının altında malzemelerin manyetik momentlerin toplamı sıfır olabilir. Yani malzemenin mıknatıslık etkisi kaybolur. Bu durum malzemenin Weiss alanları olarak bilinen ve her bir alanda doğal mıknatıslanma atomlarının olduğu yeni alanların ortaya çıkması sonucudur. Doğal mıknatıslanma olayında manyetik momentler, manyetik momentlerin toplamı sıfır olacak biçimde yön değiştirirler. Manyetik alan verildiğinde ise manyetik momentlerin dağılımı değişkenlik gösterebilir. Şekil 4.6' de makroskopik ölçüde ferromanyetik bir madde de, uygulanan alan sonucunda meydana gelen güçlü mıknatıslanma görülmektedir.

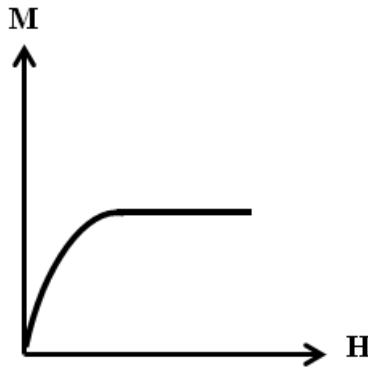


Şekil 4.6: Manyetik alanı azalan bir ferromanyetik malzemenin mıknatıslanma eğrisi (düz çizgi). Histerisis eğrisi (kesikli çizgi).

Uygulanan manyetik alanın belli bir değerinden sonra mıknatıslanma doyuma noktasına ulaşır. Fakat uygulanan manyetik alan iki uç değer arasında $\pm H_c$ aralığında devamlı olarak değiştirilirse histerisis eğrisi ismi verilen mıknatıslanma süreci tersinir olmadığı gözlenir. Birçok teknolojik uygulama şekil 4.6'deki bu eğriden faydalanmaktadır.

4.4 Anti-Ferromanyetizma

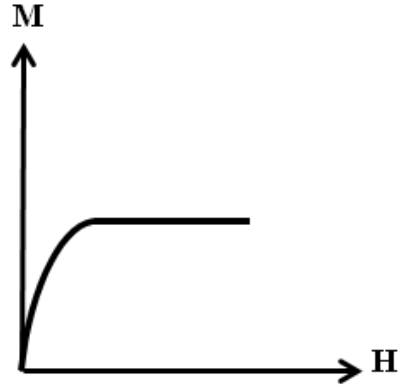
Anti-ferromanyetik maddelerde elektron spinleri rastgele yönelimlidir ve domainlerin bileşke manyetik dipolü sıfır olduğundan bu tür maddelerin net manyetizasyonu da sıfırdır. Anti-ferromanyetik maddeler bir manyetik alana maruz bırakıldıklarında az da olsa manyetize olurlar. Anti-ferromanyetik maddeler Néel sıcaklığı altında anti-ferromanyetik iken Néel sıcaklığının üzerinde paramanyetik özellik kazanırlar[9,12]. Anti-ferromanyetik maddeye ait manyetizasyonunun uygulanan manyetik alan grafiği Şekil 4.7 deki gibidir.



Şekil 4.7: Anti-ferromanyetik maddenin manyetizasyonunun uygulanan dış alana bağlı davranışı.

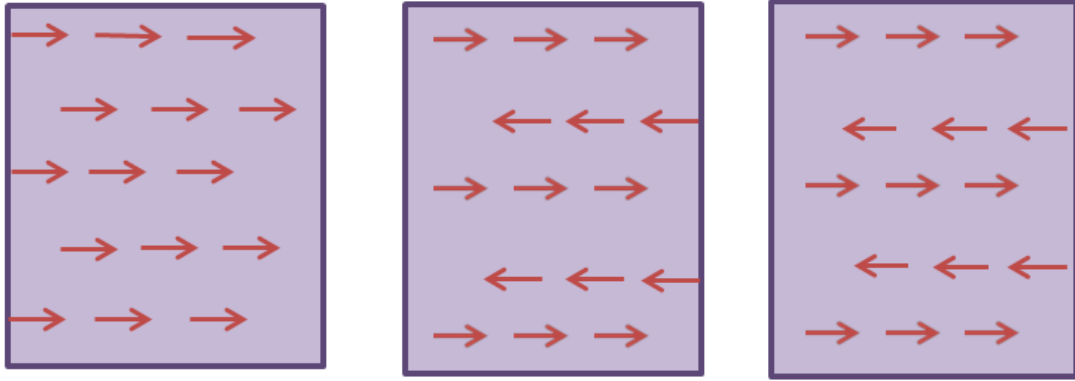
4.5 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik sistemler spin örgüsü içerisinde farklı iyonlar bulunur. Bu da spinlerin farklı değer almasına neden olur. Yani ferrimanyetik maddeler iç içe geçmiş farklı büyüklükte ve zıt yöndeki spinler topluluğudur. Spin değerlerinin farklı olması sistemin manyetizasyonunu da sıfırdan farklı bir değer yapar. Ferrimanyetik sistemlerde manyetik momentler komşu momentleri zıt yöne döndürmeye çalışırlar. Ferrimanyetik maddeye ait manyetizasyon-uygulanan manyetik alan grafiği (M-H) şekil 4.8 deki gibidir.



Şekil 4.8: Ferrimanyetik maddenin manyetizasyon-uygulanan dış alana bağlı davranışı grafiği.

Demir oksit içeren ferritler ferrimanyetik özellik gösteren sistemlerdir[13]. Ferrimanyetik sistemlerin uygulanan dış alana bağlılığı ferromanyetik maddelerde olduğu gibidir. Ferromanyetik, anti-ferromanyetik ve ferrimanyetik sistemlerde spin yönelmeleri şekil 4.9’da gösterilmektedir.



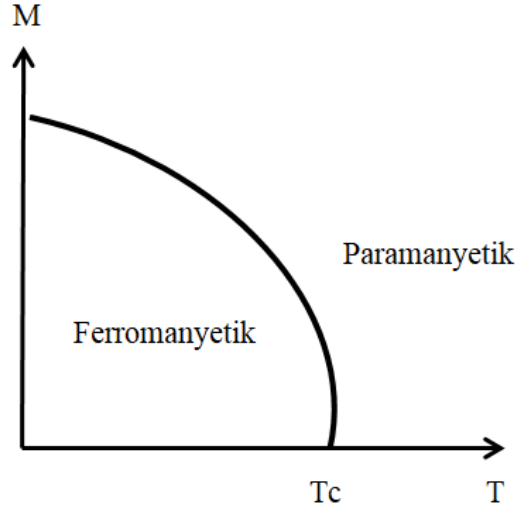
a) Ferromanyetik

b) Anti-Ferromanyeti

c) Ferrimanyetik

Şekil 4.9: (a) Ferromanyetik , (b) Anti-ferromanyetik ve (c) Ferrimanyetik sistemler.

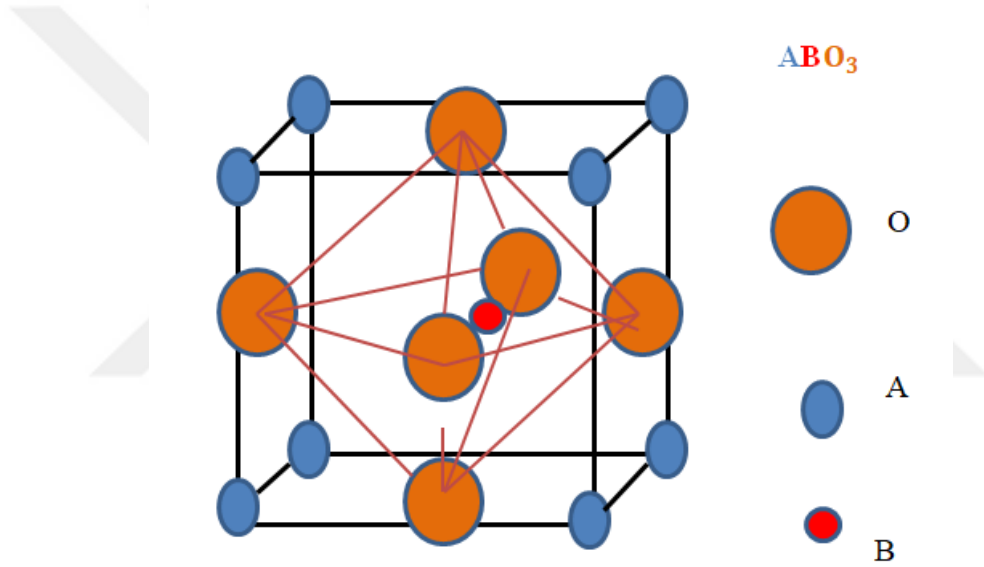
Manyetizasyonun sıcaklığa bağılılığı ferromanyetik maddelerdekine benzer. Néel sıcaklığı altında manyetizasyonu olan ferrimanyetik sistemlerin bu sıcaklığın üstüne çıkıldığında aniden faz değiştirdiği gözlenir. Ferromanyetik maddelerin sıcaklığa bağlı olarak faz değişimi şekil 4.10 da ki gibidir.



şekil 4.10: Sistemin M-T bağımlı faz geçişi.

5. PEROVSKİTE MANGANİTLER

Perovskit minerali 1830 yılında Rus mineralog L. A. Perovski tarafından Rusya'nın Ural Altay dağlarında keşfedilmiştir. Perovskit mineraller farklı boyutlu iki katyon (A,B) ve onlara bağlanan bir anyondan ($X=O$) oluşur. ABX_3 formülü ile ifade edilir. Birçok perovskit yapı anyon olarak oksijen içerir. Denklemdaki A iyonu toprak elementleri lantanyum (La), ve bizmut (Bi) gibi büyük iyonlar ve alkali metaller; B iyonu da geçiş metal iyonları olabilir. Şekil 5'de ideal kübik perovskit oksitlerin kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5: Perovskit oksitlerin kübik kristal yapısı.

6. LİTARETÜR

6.1 (La_{0.6}Ca_{0.4})_{0.9}Mn_{1.1}O₃ Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

2009 yılında Ukraynalı bilim adamı É.E.ZUBOV ve arkadaşlarının (La_{0.6}Ca_{0.4})_{0.9}Mn_{1.1}O₃ polikristal manganit üzerinde çalışmalarda bulunmuşlar ve sonuçlarını yayınlamışlar.

Standart katı-hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan numunenin manyetizasyonu 0 ile 90 kOe arasında 3kOe ' lik adımlarla ölçülmüştür. 210 K ile 310 K arasında 1-2 K sıcaklık adımları ile Curie sıcaklığı TC değerleri incelenmiş ve entropideki değişimler hesaplanmıştır.

Çalışma sonucunda paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş Curie sıcaklığı TC = 259 K olarak ölçülmüştür. Manyetik kalorik etkinin maksimum değerini 9 T'lik bir manyetik alanda elde edilmiş ve Manyetokalorik etkinin maksimum büyüklüğü 9.5 J / (kg K) dir, buda oldukça büyük bir değerdir.

Güçlü manyetik alanlarda manganitlerin ΔSM (T) büyüklüklerinde bazı farklar olabilir. Hazırlanma için kullanılan özel koşullara, mikroskobik yapısına göre değişiklik gösterebilir.

Bu çalışmada özetle Curie sıcaklığı civarındaki manyetizasyondaki keskin değişim, manyetik alandaki manyetik entropide büyük bir değişikliğe yol açmıştır. Bu keskin değişim manyetizasyon heterovalent iyonlar Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ arasındaki çift değişimin neden olduğu elektron-fonon etkileşiminin etkisiyle ilişkili olabileceğini öngörmüşlerdir.[14]

6.2 La_{0.85}Li_{0.15}MnO₃ Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Li-an Han ve arkadaşlarının 2018 yılında katı-hal reaksiyon yöntemiyle sentezlediği La_{0.85}Li_{0.15}MnO₃ (LLMO) numunesi üzerinde çalışmışlar sonuçlarının yayınlamışlar.

LLMO numunesinin manyetizasyonu 0-5T aralığında ölçülmüş , 0,01 T'lık alanda sıcaklık arttıkça bileşiğin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçişi açıkça görülmüş, Curie sıcaklığı TC = 235 K olarak bulunmuştur. Curie sıcaklığı olan TC sıcaklığının altında manyetizasyon M 0,2 T kadar keskin bir şekilde artar. TC'nin üzerinde, mıknatıslanma M artar.Manyetik entropi değişimini 5T da incelenmiş ve bu değişimin büyük ölçüde sıcaklık ve manyetik alandan kaynaklandığını, Manyetik entropi değişiminin sıcaklığın TC

değerine yaklaştığı yerde maksimum olduğunu ve maksimum noktalarında tepe noktalarının neredeyse simetrik olduğunu görmüşler.[15]

6.3 (La_{1-x} Pr_x)_{0.67} Pb_{0.33} MnO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.3) Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Selda Kılıç Çetin ve arkadaşlarının 2017 de (La_{1-x} Pr_x)_{0.67} Pb_{0.33} MnO₃ polikristalin (x= 0.0, x= 0.1, x=0.2, x=0.3 için) sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan numunelerin manyetik ve manyetokalorik etki özellikleri üzerinde çalışmalarda bulunmuş ve sonuçları yayınlamışlar.

La³⁺ in daha küçük toprak iyonu olan Pr⁴⁺ ile katkılanması ile hazırlanan (La_{1-x} Pr_x)_{0.67} Pb_{0.33} MnO₃ numunede x=0.0 da Curie sıcaklığı TC=358 K iken x=0.3 de TC=330 K düştüğü gözlenmiş yani bileşikte Pr miktarı arttıkça curie sıcaklığı düşmüştür.

Maksimum manyetik entropi değişimi sırasıyla x = 0,0, 0,1, 0,2 ve 0,3 için 4,43, 3,08, 3,33 ve 2,97 Jkg⁻¹K⁻¹ olarak bulundu. Bileşikte x miktarı arttıkça entropi değişiminin azaldığı gözlenmiştir. Tüm örneklerin ikinci derece bir manyetik faz geçişi gösterdiklerini ortaya çıkardılar.

Sonuç olarak (La_{1-x} Pr_x)_{0.67} Pb_{0.33} MnO₃ polikristalin manyetik soğutma için uygun bir aday olacağını göstermiştir.[16]

6.4 La_{1-x} Ca_x Mn O₃ Yapısının x= 0.3, 0.35, ve 0.4 Yapısının Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Ritta Szymczak ve arkadaşlarının La_{1-x} Ca_x Mn O₃ yapısını seramik yöntemi ile hazırlamış manganitlerin x= 0.3, 0.35, ve 0.4 için ikinci dereceden faza yakın ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçiş kristal yapısı gösterilmiştir.

Maksimum manyetik entropi değişimi La_{0.7} Ca_{0.3} Mn O₃ te 2 T bir alanda tespit edilmiştir. Çalışılan her örneklerde, paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş çok dar ancak histeresis gözlenmez ve geçişler ikinci dereceden olanlar olarak tanımlanmıştır.La_{0.7} Ca_{0.3} Mn O₃ numunesi için faz geçişi neredeyse birinci derecen gözlenmiştir. Curie sıcaklığı TC değeri yaklaşık 250 K olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak manyetik soğutucular için La_{0.7} Ca_{0.3} Mn O₃ numunesinin uygun aday olduğu gösterilmiştir[17].

6.5 Pr_{0.5} Sr_{0.5-x} Ba_x MnO₃ (x=0, 0.04, 0.08, 0.1) Yapısının Manyetik Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Sihao Hua ve Pengyue Zhang ile arkadaşları katı-hal reaksiyon yöntemiyle sentezlediği Pr_{0.5} Sr_{0.5-x} Ba_x MnO₃ (x=0, 0.04, 0.08, 0.1) için yapmış olduğu çalışmaların sonuçlarını 2013 yılında yayınlamışlar.

Bu çalışmadaki numunelerin tetragonal kristal yapıları doğrulandı ve tüm numuneler ikinci dereceden faz geçişine sahip olduğu gözlenmiştir.

Maksimum entropi değişimi Pr_{0.5} Sr_{0.5-x} Ba_x MnO₃ (x=0, 0.04, 0.08, 0.1) numunesinde Ba konsantrasyonu arttıkça, maksimum entropi değişimi kademeli olarak arttığı gözlenmiş, x=0.1 için enbüyük değere ulaşılmıştır. 1.5 T manyetik alan değişimi altında TC'nin ölçülen değeri sırasıyla x = 0, 0.04, 0.08 ve 0.1 için 265 K, 275 K, 260 K ve 250 K, olarak ölçülmüş, bileşikteki Ba miktarı arttıkça TC değerinin düştüğü gözlemlenmiş. Sonuç olarak manyetik soğutma uygulamasına uygun bir aday olması öngörülmüştür[18].

6.6 (La_{0.56} Ce_{0.14})Sr_{0.3} MnO₃ Yapısının Manyetik Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Sami Kallel ve arkadaşlarının 2010 yılında katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırladıkları (La_{0.56} Ce_{0.14})Sr_{0.3} MnO₃ numunenin manyetik ve manyetokalorik özelliklerini araştırmışlar ve sonuçlarını yayınlamışlar. Sonuç olarak 300K üzerinde bir değerde büyük bir manyetik entropi değişikliği gözlemlenmişler. Oda sıcaklığının üzerindeki manyetik soğutma teknolojisi için potansiyel manyetik soğutucular olarak kullanılabilir.

(La_{0.56} Ce_{0.14})Sr_{0.3} MnO₃ numunesinin Curie sıcaklığı TC değeri 357 K olarak ölçülmüştür. Maksimum entropi değeri ise Curie sıcaklığı civarında 355 K 2T'lik bir manyetik alanda 2.60 J kg⁻¹K⁻¹ olarak gözlenmiştir.

Composition	T_C (K)	$\mu_0 \Delta H(T)$	$ \Delta S_M^{\max} $ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	Ref.
Gd	294	2	5	[15]
(La _{0.28} Nd _{0.42})Sr _{0.3} MnO ₃	302	2	1.73	[16]
(La _{0.45} Eu _{0.2})Sr _{0.3} MnO ₃	305	1.5	1.70	[6]
(La _{0.47} Gd _{0.2})Sr _{0.33} MnO ₃	286	2	1.93	[7]
(La _{0.5} Y _{0.2})Sr _{0.3} MnO ₃	200	6	4	[17]
(La _{0.7} Ce _{0.2})Ca _{0.3} MnO ₃	190	1.5	2.62	[18]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	369	2	1.27	Our work [10]
(La _{0.56} Ce _{0.14})Sr _{0.3} MnO ₃	357	2	2.60	This work

Tablo 6: Maksimum manyetik entropi değişiminin daha önceden yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılması.

Tablo 6 de daha önceden yapılmış çalışmaların TC değerleri, manyetik alan şiddetleri ve entropi değişimleri gösterilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere Gd'a yakın değerler göstermiş ve TC değeri olarak da Gd 'dan daha yüksek bir değerde olması manyetik soğutma teknolojisi için uygun aday olacağını göstermektedir[19].

Tablo 7: Bazı perovskit manganitlerin geçiş sıcaklıkları ile manyetokalorik parametre değerleri[20].

Kompozisyon	T_C (K)	ΔH (T)	$-\Delta S_M$ (J/kgK)	RCP (S) (J/kg)
(La-Na)MnO₃				
La _{0.925} Na _{0.075} MnO ₃	195	1	1.32	93
La _{0.90} Na _{0.10} MnO ₃	218	1	1.53	91
La _{0.835} Na _{0.165} MnO ₃	342	1	2.11	63
La _{0.834} Na _{0.163} MnO _{2.99}	343	1	2.11	63
La _{0.80} Na _{0.20} MnO ₃	334	1	1.96	86
(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 _{0.80} Ag _{0.20} MnO ₃	278	1	3.40	41
La _{0.80} Ag _{0.20} MnO ₃	300	1	2.40	32
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 _{0.70} Ag _{0.30} MnO ₃	306	1	1.35	33
(La-Ca)MnO₃				
La _{0.80} Ca _{0.20} MnO ₃	230	1.5	5.50	72
La _{0.80} Ca _{0.20} MnO ₃	176	1.5	3.67	110
La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃	224	1.5	4.70	99
La _{0.70} Ca _{0.30} MnO ₃	256	1	1.38	41
La _{0.70} Ca _{0.30} MnO ₃	227	1	1.95	49
La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃	260	1.5	4.30	47
La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃	259	3	2.60	114
La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃	252	5	2.06	175
La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	267	3	6.40	134
La _{0.60} Ca _{0.40} MnO ₃	263	3	5.00	135
La _{0.55} Ca _{0.45} MnO ₃	238	1.5	1.90	68

Tablo 7: Devamı

Kompozisyon	T_C (K)	ΔH (T)	$-\Delta S_M$ (J/kgK)	RCP (S) (J/kg)
<i>(La-Sr)MnO₃</i>				
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 _{0.845} Sr _{0.155} MnO ₃	310	1.35	1.72	61
La _{0.84} Sr _{0.16} MnO ₃	244	5	5.85	240
La _{0.88} Sr _{0.120} MnO ₃	152	7	6.00	372
La _{0.865} Sr _{0.135} MnO ₃	200	7	4.40	330
La _{0.845} Sr _{0.155} MnO ₃	235	7	6.70	670
La _{0.815} Sr _{0.185} MnO ₃	280	7	7.1	533
La _{0.800} Sr _{0.200} MnO ₃	305	7	7.9	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	1.50	41
<i>(La-Ba)MnO₃</i>				
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
<i>(La-Cd)MnO₃</i>				
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
<i>(La-Pb)MnO₃</i>				
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
La _{0.9} Pb _{0.1} MnO ₃	160	1.5	0.53	-
La _{0.8} Pb _{0.2} MnO ₃	294	1.5	1.22	92
La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	352	1.5	0.96	48

Tablo 7: Devamı

Kompozisyon	T_C (K)	ΔH (T)	$-\Delta S_M$ (J/kgK)	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 _{0.50} Sr _{0.50}) _{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 _{0.20} Sr _{0.10} MnO ₃	308	5	7.45	374
La _{0.7} Ca _{0.10} Sr _{0.20} 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 _{2/3} (Ca, Pb) _{1/3} MnO ₃	290	7	7.5	375
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 _{0.60} Y _{0.07} Ca _{0.33} MnO ₃	230	3	1.46	140
(La-Bi-Ca)MnO₃				
La _{0.62} Bi _{0.05} Ca _{0.33} MnO ₃	248	1	3.50	53
La _{0.62} Bi _{0.05} Ca _{0.33} MnO ₃	248	2	5.30	125
(La-Nd-Ca)MnO₃				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.30} MnO ₃	247	1	1.68	47
La _{0.60} Nd _{0.10} Ca _{0.30} MnO ₃	233	1	1.95	37
La _{0.55} Nd _{0.15} Ca _{0.30} MnO ₃	224	1	2.15	56
La _{0.50} Nd _{0.20} Ca _{0.30} MnO ₃	213	1	2.31	60

Tablo 7: Devamı

Kompozisyon	T_C (K)	ΔH (T)	$-\Delta S_M$ (J/kgK)	RCP (S) (J/kg)
<i>(La-Nd-Ba)MnO₃</i>				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ba _{0.3} MnO ₃	325	1	1.57	24
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
<i>(La-R-Ca)MnO₃</i>				
(La _{0.9} Tb _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	166	1	1.57	95
(La _{0.9} Dy _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	176	1	1.59	108
(La _{0.9} Gd _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	182	1	1.85	124
(La _{0.9} Ce _{0.1}) _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	244	1	2.22	72
<i>(La-Sr-Ba)MnO₃</i>				
La _{0.6} Sr _{0.2} Ba _{0.2} MnO ₃	354	1	2.26	67
<i>(Pr-Ca)MnO₃</i>				
Pr _{0.68} Ca _{0.32} MnO ₃	21.5	5	24	-
Pr _{0.68} Ca _{0.32} MnO ₃	31	5	27	-
<i>(Pr-Sr)MnO₃</i>				
Pr _{0.63} Sr _{0.37} MnO ₃	300	5	8.52	511
<i>(Pr-Pb)MnO₃</i>				
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
<i>(Nd-Pr-Sr)MnO₃</i>				
Nd _{0.25} Pr _{0.25} Sr _{0.5} MnO ₃	170	1.35	1.65	24

7. Termodinamik Kavramlar

7.1. İç Enerji

Klasik mekaniğe göre, sistemin toplam enerjisinin sabit olduğu yani zamanla değişmediği ifade edilir. Ancak Joule deneyine göre kütle azalırken, potansiyel enerji de azalmaktadır. Bu da sistemin enerjisinin azaldığını gösterir. Dolayısıyla sistemden atılan enerjinin yeri biliniyorsa, enerjinin daima korunduğu kavramı daha iyi anlaşılır. Sistemin denge durumundaki bir değişiklik sonucu yapılan işin ara süreçlere bağlı olmadığı saptanmıştır. Bunun bir sonucu olarak sistemin iç enerjisini kolayca ifade edebiliriz. İç enerji U ile gösterilir. Yapılan işi W ile ifade edersek, iç enerjinin yapılan işe eşit olan bir ΔU kadar arttığı ifade edilebilir. Potansiyeldeki kaybolan enerji iç enerjide kazanılan enerji ile dengelenir.

Yapılan iş izlenen yoldan bağımsızdır. Bunun neticesinde U büyüklüğü ilk ve son denge durumunun bir fonksiyonu olur. O zaman U değeri bir durum fonksiyonu olur.

U 'yu belirlemek için seçilen bir referans (U_0) ve herhangi bir denge durumu için iç enerjisi $U = U_0 + \Delta U$ denklemi ile ifade edilebilir.

Yalıtılmamış bir sistemin iç enerji değişkenlik gösterebilir. Sistemden enerji çıkabilir ya da sisteme enerji girebilir. İç enerjideki bu değişim ilk değeri U_i 'den son değeri olan U_s 'ye kadar yazılırsa:

$$\Delta U = U_s - U_i = W - Q \quad (1.1)$$

denklemi ile ifade edebiliriz. Denklemdeki Q sisteme aktarılan ısı enerjisi olarak ifade edilir ve W de yapılan iştir. İç enerjideki değişim, aktarılan ısının ve sistem üzerinde yapılan işin toplamıdır. Q yalıtılmamış sistemlerde enerjinin korunma yasasını dengelemek için dahil edilir. Termodinamiğin 1. yasası göre enerjinin korunacağını ifade eder.

7.2. Entropi

Bir cisim ya da sistemin iç enerji benzeri, entropi ismi ile ifade edilen başka bir durum fonksiyonunun olduğu gözlemlenmiştir. Bir sistemin hal değişim sürecinde çok çok küçük bir işlem esnasında dQ ısısını alırsa, dQ/T oranı bir S fonksiyonunun tam diferansiyeli olur. Bu değer entropi ismi ile ifade edilir. Bir sistemin entropisini aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (1.2)$$

Diferansiyeli dQ/T olan bir fonksiyonu termodinamiğin ikinci yasasının bir parçasıdır. İlk kez Clausius tarafından hesaplara alınan entropi kavramı bir sistemin iş yapabilme kapasitesini izah eden ve ölçülebilen bir değerdir. Entropinin birimleri, kalori/derece veya Joule/derece' dir. Entropi sadece sistemin durumuna bağlıdır, önceki geçmişine bağlı değildir [26].

7.3. Termodinamiğin Yasaları

Termodinamiğin 1. kanunu: Parçacıkları etkileşim halinde olan bir sistem ele alınır, bu sistemin korunum ilkesini doğrulayan bir toplam enerjiye sahip olduğu ifade edilebilir. Tarihsel olarak, bir makroskopik enerji korunum ilkesi yine makroskopik gözlemler sonucu gözlenmiştir. Bu gözlemler Joseph Black, James Joule, Robert Mayer ve Benjamin Thompson tarafından ifade edilmiştir [22].

Tamamen izole edilmiş bir sistem ele alınır. Bir adyabatik süreçte, sistemin durumunu yalnızca sistem üstünde yapılan iş ile değiştirmek mümkün olur. Yapılan iş yola bağlı değildir. İlk duruma ve son duruma bağlıdır. Bu durumda, ilk durumdan ikinci duruma bir değişim için bir U fonksiyonu olarak tanımlanabilir. Isıca yalıtılmış sistem üstündeki yapılan iş U 'daki değişime eşittir:

$$W = U_2 - U_1 \quad (\text{adyabatik süreç}) \quad (1.3)$$

U değeri sistemin iç enerjisi diye isimlendirilir. Denklem (1.3) ile ifade edilen iç enerji kütle merkezini referans olarak ölçüm yapılır. U ' enerjisi bir durum fonksiyonudur ve yola bağlı değildir. Burada sıfır enerjili bir referans durumu belirlenirse, sistemin her bir durumu için U tek bir değerde olur, bunun sebebi adyabatik süreç için W ' yola bağımlı değildir. Eğer sistemin çevresi ile etkileşmesine müsaade edildiğinde ve değişim adyabatik

olduğunda, bu durumda $\Delta U \neq W$ olarak bulunurdu. Adyabatik süreçte W ve ΔU arasındaki fark sıfır olarak bulunur. Sistemin enerjisini ısıtarak veya sistem üzerinde bir iş yaparak arttırabilmek mümkündür. Tamamen izole edilmiş bir sistemin iç enerjisindeki değişim aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta U = W - Q \quad (\text{termodinamiğin 1. kanunu}) \quad (1.4)$$

Q değeri soğutmadan ($Q > 0$) veya ısıtmadan ($Q < 0$) dolayı oluşan sistem enerjisindeki değişimdir. W ise yapılan iştir. Denklem (1.4) enerjinin korunum kanunu gösterir ve “Termodinamiğin 1. kanunu” olarak bilinmektedir. Bu denkleme göre sistemin iç enerjisini ya ısıtıp-soğutmak işlemi yada sistem üzerinde iş yapmak ile değiştirmek mümkündür.

Termodinamiğin 1. Kanununun diğer bir sonucu ise, W ve Q yola bağımlı olmasına karşın ΔU nun yoldan bağımsız olmasıdır. Bu bakış açısından, termodinamiğin 1. yasası enerjinin korunduğunu ifade etmektedir. Ancak farklı bir yönde bakarsak, 1. yasaya göre Q ve W yola bağlıdır ama bu ikisinin toplamı yoldan bağımsızdır.

Termodinamiğin 2. kanunu: Termodinamiğin 1. kanunun sonuçlarını şu şekilde özetlenebilir:

- i) Termal süreçte enerji değişmez korunur.
- ii) Enerji transferinin farklı bir yöntemi de ısıtmadır.

Bir sistemin iç enerjisi tüm parçacıkların potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamı ile ifade edilebilir (Kütle merkezinin durgun kabul edildiği bir sistemde).

Doğada ortaya çıkmayan birçok durum vardır. Ancak bu durumların ortaya çıkması 1. kanun ile çelişmemelidir. Misal, 1. Kanunda göre sıcaklıkları farklı iki cisim arasındaki eş zamanlı ısı iletimi engellenemez. Sistemlerde entropi hesaba katılması gereken bir diğer özelliktir.

İdeal bir gazın izotermal genişmesi nedir? Bu süreç 2. Kanuna aykırımı? Gaz genişlediğinde, pistonu iter ve bir iş yapar. Bu da gazın enerji kaybına sebep olur. Süreç ısıca yalıtılmış olduğundan, gaz enerjisi soğurmalı ki gazın iç enerjisi sabit durabilsin (ideal gazın iç enerjisi sadece sıcaklığa bağlıdır.). Buradan,

$$\Delta U = Q - W = 0 \quad (1.5)$$

$W = -Q$ olarak bulunur. Burada, gaz üstünden yapılan iş $-W$ ve gaz tarafından yapılan iş Q olur. Buradan, absorbe edilen enerjinin hepsi işe dönüşür sonucuna varılabilir.

Deneysel sonuçlara dayanan 2. yasanın diğer bir açılımı şöyle söylenebilir:

2. kanunda Kelvin ve Clausius ifadeleri ayrı görünür. Ancak ifadeler birbirini yansıtır. Bundan dolayı bu iki ifadenin sonuçları aynı olmaktadır.

2. kanunu özetle şöyle ifade edebiliriz: Durum fonksiyonu izole edilmiş bir sistemde azalmayan ve entropisi S olarak bilinen bir fonksiyona eklenir. İzole bir sistemde entropi azalmıyor ise, o zaman dengede yalıtılmış bir sistem için entropinin en büyük değerde olduğu sonucuna ulaşılır.

ek terimi: iki sistemin entropisi sırasıyla S_A ve S_B ise, birleştirilmiş sistemin toplam entropisi

$$S_{Toplam} = S_A + S_B$$

olur. Entropi açısından 2. kanunun ifadesi yalnız izole edilmiş sistemlere uygulanabilir. Çünkü normal sistemler etrafı ile enerji alış-verişi yapabilmektedir.

Fakat değişim tersinir ise, Clausius ile çelişmesinden dolayı $\Delta S_{Birleşik} > 0$ durumu olmaz. Bundan nedenle tek bir olasılık vardır:

$$\Delta S_{Birleşik} = 0 \quad (\text{tersinir süreç}) \quad (1.6)$$

Bu ikilemden sıyrılabilmek için, sabit entropi durumuna eşdeğer olan tersinir ifadesi kullanılır. Tersinir olan bir süreç için şart, tamamen izole bir sistemin toplam entropisinin sabit olmasını gerektirir.

Termodinamiğin 3. kanunu: yalnızca termodinamik denklemlerinden faydalanılarak entropideki farklar hesaplanabilir. Termodinamiğin 3. kanunu kullanılarak entropinin mutlak değeri bulunabilir. Bu kanuna göre:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{termodinamiğin 3. kanunu}) \quad (1.7)$$

Nernst bu eşitliği ilk defa deneysel gözlemlere dayanarak 1906 yılında keşfetmiştir[2]. Üçüncü kanununda çıkarılacak en önemli sonuçlardan biride, sıcaklık sıfıra doğru gittikçe tüm ısı kapasiteleri de sıfıra doğru gitmektedir. Hacmin sabit olduğu değişimlerde:

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT \quad (1.8)$$

eşitliği bilinmektedir. Denklem 1.7' deki koşul $T_1 \rightarrow 0$ limitinde, denklem 1.8'deki integralin de sonlu bir limite doğru yaklaştığını gösteriyor ve bundan dolayı $T \rightarrow 0$ giderken $C_v \rightarrow 0$ yaklaşır. Benzer olarak, $T \rightarrow 0$ giderken $C_p \rightarrow 0$ gitmektedir.

Bu sonuçlara göre şu sonuca ulaşabiliriz C_v ve C_p 'nin düşük sıcaklıklardaki davranışı sistemin doğasına bağımlı değildir. Isı kapasitesinin düşük sıcaklık davranışını ilk defa deneysel olarak 1910-1912'de bulunmuştur [22]. İdeal bir gaz için ısı kapasitesi sabittir. Dolayısıyla sıcaklık (termal) denklemi çok küçük sıcaklıklarda son bulmalıdır..

7.4. Termodinamiğin Genel Yaklaşımı

Manyetik maddelerdeki manyetotermal etkiyi gösterebilmek için ifade edilen termodinamik fonksiyonlar şu şekildedir: İç enerjisi U , serbest enerjisi F ve Gibbs serbest enerjisi G .

Sistemin iç enerjisi U ; entropi S , hacim V ve H manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir [22].

$$U=U(S,V,H) \quad (1.9)$$

Şeklinde veya S , V ve M manyetik moment'nin bir fonksiyonu olarak:

$$U=U(S,V,M) \quad (1.10)$$

şeklinde gösterebiliriz.

iç enerjinin U yukarıdaki durumlara karşılık gelen diferansiyeli

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (1.11)$$

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (1.12)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada basıncı p , mutlak sıcaklığı T ile gösterilir.

H Manyetik alan, genellikle serbest enerji F ve Gibbs serbest enerjisi G de bir dış parametre olarak tanımlanır. T , V ve H 'nin fonksiyonu olan F serbest enerji, sabit hacimli sistemler için kullanılır [23-25] ve

$$F = U - TS \quad (1.13)$$

şeklinde tanımlanır.

Serbest enerji F 'nin diferansiyeli

$$dF = - SdT - pdV - MdH \quad (1.14)$$

şeklindedir.

G Gibbs serbest enerjisi T , p ve H 'nin fonksiyonudur ve sabit basınç altındaki sistemlerde kullanılır [23-25]:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (1.15)$$

Diferansiyeli

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (1.16)$$

şeklinde olur.

Serbest enerji F için iç parametreler olan S , p ve M ; T , V ve H dış değişkenlerine bağlıdır. Bu iç parametreler aşağıdaki eşitliklerle gösterilir:

$$S(T,H,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad (1.17)$$

$$M(T,H,V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad (1.18)$$

$$p(T,V,H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad (1.19)$$

Gibbs serbest enerjisi için benzer eşitlikler de söz konusudur [23-25]:

$$S(T,H,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (1.20)$$

$$M(T,H,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p} \quad (1.21)$$

$$V(T,H,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \quad (1.22)$$

Eğer Gibbs serbest enerjisinde manyetik moment M , manyetik alan H yerine dış değişken olarak alınırsa, o zaman

$$H = -\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T,p} \quad (1.23)$$

eşitliği sağlanır.

Maxwell eşitlikleri olarak adlandırılan eşitlikler, (1.20) ve (1.21) eşitlikleri, (1.20) ve (1.22) eşitlikleri, (1.20) ve (1.23) eşitliklerinden elde edilebilir [23-19]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (1.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad (1.26)$$

x sabit parametre olmak üzere C ısı kapasitesi aşağıdaki şekilde tanımlanır [23-24]:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x \quad (1.27)$$

Burada δQ , dT sıcaklık değişimiyle sistemde meydana gelen ısı değişimini ifade eder.

Termodinamiğin ikinci yasası kullanırsa [23-24]:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \quad (1.28)$$

ve ısı kapasitesi şu şekilde ifade edilebilir:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (1.29)$$

Termal geçiş katsayısı $\alpha_T (T, H, p)$ şu şekilde tanımlanabilir [23-24]:

$$\alpha_T (T, H, p) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.30)$$

veya (1.25) eşitliği kullanırsa

$$\alpha_T (T, H, p) = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (1.31)$$

elde edilir.

Manyetik sistemin toplam entropisinin diferansiyeli T , H ve p 'nin fonksiyonu olarak

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp \quad (1.32)$$

şeklinde yazılabilir.

(1.24), (1.29), (1.31) ve (1.32) eşitlikleri adyabatik süreç için ($dS = 0$)

$$\frac{C_{H, p}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad (1.33)$$

eşitliği elde edilebilir. Burada $C_{H, p}$ sabit basınç ve manyetik alan altındaki ısı kapasitesidir.

Adyabatik-izobarik durumda ($dp = 0$) manyetik alanın (manyetokalorik etki) değişimi nedeniyle sıcaklık değişimi (1.33) eşitliğinden

$$dT = - \frac{T}{C_{H, p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} dH \quad (1.34)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Adyabatik-izokorik süreç ($dV = 0$) için ise $V(T, H, p)$ 'nin diferansiyeli

$$dV = \alpha_T V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T, p} dH - V\kappa^{-1} dp \quad (1.35)$$

şekline sahiptir. Burada κ hacimsel modülüdür:

$$\frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,H} \quad (1.36)$$

Adyabatik-izokorik süreç için (1.33) ve (1.35) eşitliklerinden yararlanarak:

$$\left\{ \frac{C_{H,p}}{T} - \alpha_T^2 \kappa V \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH = 0 \quad (1.37)$$

ifadesi elde edilir. Kıvrık parantez içindeki $\alpha_T^2 \kappa V$ terimi çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Bu durumda manyetokalorik etki şu hale gelir:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \quad (1.38)$$

Burada ikinci terim sabit hacmin korunduğu sistemin, manyetik alandaki değişiklikten ortaya çıkan iç manyetik durumuyla ilgili değişiminden gelmektedir.

(1.32) eşitliğinden, dH alanı tarafından izobarik şartlar ve adyabatik manyetizasyon altında, manyetik madde de meydana gelen dT manyetokalorik etki için genel açılım:

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{(\partial S / \partial H)_{T,p}}{(\partial S / \partial T)_{H,p}} \quad (1.39)$$

şeklinde elde edilebilir.

Toplam entropi değişimi ise T , M ve p cinsinden şu şekilde ifade edilebilir:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,M} dp \quad (1.40)$$

(1.26), (1.29) ve (1.40) eşitliklerinden manyetizasyonun adyabatik-izobarik değişiminden meydana gelen manyetokalorik etki için açılım:

$$dT = \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} dM \quad (1.41)$$

şeklinde elde edilebilir.

(1.34) veya (1.41) eşitliklerinin integralleri alınarak, adyabatik manyetizasyon altında $\Delta T = T_2 - T_1$ sonlu sıcaklık değişimi hesaplanabilir. (1.40) eşitliğinden izobarik şartlarda dM ve dT 'yi birleştiren en genel bir eşitlik elde edilebilir. (1.39) eşitliğine benzer bir şekilde:

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{(\partial S/\partial M)_{T,p}}{(\partial S/\partial T)_{M,p}} \quad (1.42)$$

elde edilebilir.

Bu bölümde sistem içerisinde ve sistemdeki mikroskobik etkileşimlerde varsayımlara girilmeden genel olarak termodinamik eşitliklerinden bahsedildi. Sistemin manyetokalorik etkilerini daha fazla irdelemek için F veya G termodinamik fonksiyonlarla ilgili bazı varsayımlara ihtiyaç vardır.

F ve G, bağımsız değişkenler olarak bilinen M ve V veya p iç parametrelerine bağlı denge durumunda olmayan $\Phi(T, H, M, p, V)$ termodinamik potansiyeli kullanılarak oluşturulabilir. G denge Gibbs serbest enerjisi veya F denge serbest enerjisini elde etmek için, Φ ifadesi M ve V veya M ve p 'lere göre minimum yapılır:

$$G(T, H, p) = \min_{M,V} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (1.43)$$

$$F(T, H, V) = \min_{M,p} \Phi(T, H, M, p, V) \quad (1.44)$$

O halde, termodinamik eşitlikler olan (1.17), (1.18), (1.19), (1.20), (1.21), (1.22) ve (1.23) eşitliklerinden faydalanarak bir sistemin denge iç parametreleri bulunabilir. Sistemin denge durumunda olmayan potansiyeli simetri ve/veya mikroskobik yaklaşımla belirlenebilir.

7.5. İkinci Derece Faz Geçişi Teorisine Göre Manyetokalorik Etki

İkinci derece faz geçişlerinin Landau teorisini Belov, ikinci derece manyetik faz geçişlerine dönüştürmüştür[26]. Öncelikle herhangi bir geçiş, T_C Curie sıcaklığı noktasında bir ferromanyetikte yer alır. Belov'un teorisine göre Curie noktasının yakınında bir ferromanyetiğin potansiyeli, sıralı parametrenin kuvvet serisi olarak açılabilir, daha sonrakiler Curie noktasında sıfır olur. Manyetik sistemlerde sıralı parametreler mıknatıslanmadır ve tekli alan için izotropik ferromanyetiktir. Manyetik alan bulunmadığı durumda bu açılım tekli alan için

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} M^2 + \frac{\beta}{4} M^4 + \dots \quad (1.45)$$

şeklini alır. Burada Φ_0 manyetizasyonla ilgili olmayan potansiyelin bir kısmıdır. Denklemden M mıknatıslanmadır ve α ile β termodinamik katsayılarıdır. α 'nın sıfır olduğu Curie noktası civarında

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_C) + \dots \quad (1.46)$$

şeklinde açılabilir. α katsayısı, T_C sıcaklığının üzerinde pozitifdir altında ise negatiftir. T_C sıcaklığı civarında β katsayısı, $T: \beta = \beta(T_C)$ ifadesine bağlı değildir. Φ potansiyelinin minimum durumundan ($d\Phi/dM = 0$) doğal mıknatıslanma M_S hesaplanabilir:

$$M_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha_0(T - T_C)}{\beta} \quad (1.47)$$

M_S (1.45) eşitliğinde yerine yerleştirilirse termodinamik potansiyel Φ ' nin denge değeri bulunur.

Manyetoelastik etki hesaba eklenirse manyetik alan H içerisindeki ferromanyetik için Φ potansiyeli şu şekilde yazılabilir:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} M^2 + \frac{\beta}{4} M^4 + \frac{1}{2} \gamma M^2 p - HM \quad (1.48)$$

Bu eşitlik M 'ye göre minimum yapılırsa, Curie noktası etrafında mıknatıslanma [26]:

$$(\alpha + \gamma p)M + \beta M^3 = H \quad (1.49)$$

şeklinde ifade edilir.

γ katsayısı manyetoelastik etkiyi tanımlar ve aşağıdaki eşitlik ile basınç altında Curie sıcaklık değişimiyle ilgilidir (T_C sıcaklığında $(\alpha + \gamma p) = 0$ şartından hareketle):

$$\frac{\Delta T_C}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{\alpha_0} \quad (1.50)$$

(1.49) eşitliği kullanılarak $(\partial H / \partial T)_M$ türevi hesaplanabilir ve (1.41) eşitliğinde yerine yazılabilir. Bu, Curie sıcaklığı yakınında manyetokalorik etkinin değerini verir:

$$dT = \frac{1}{2} \frac{\alpha_0 T}{C_{M,p}} dM^2 \quad (1.51)$$

(1.51) eşitliğinden de görüldüğü gibi, sıcaklık değişimi manyetik alan değişimindeki mıknatıslanmanın karesiyle orantılıdır. $\Delta T = k \Delta M^2$ ifadesinde k orantı katsayısıdır. Bu sonuç ve (1.49) eşitliği kullanırsa bir ferromanyetikte Curie sıcaklığına bağlı manyetokalorik etki alanının eşitliği [26]:

$$\frac{\alpha + \gamma p}{k^{1/2}} + \frac{\beta}{k^{3/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}} \quad (1.52)$$

şeklinde elde edilebilir.

7.6. Entropi, Entropinin Değişimi ve Manyetokalorik Etki

Bir manyetik maddenin önemli karakteristikleri, malzemenin toplam entropisi S ve manyetik alt dizinin entropisi S_M (manyetik entropi)'dir. Entropi manyetik alan, sıcaklık ve diğer termodinamik parametrelerinin değişimi ile değişebilir. Manyetik entropi ve değişimi, manyetokalorik etki ve ısı kapasitesine manyetik katkı ile yakından ilişkilidir. Manyetik entropi değişimi, manyetik soğutucuların soğutma kapasitesi ve benzeri karakteristiklerini belirlemede kullanılır.

Manyetik malzemenin toplam entropisi sabit basınç altında genel olarak [27].

$$S(H) = S_M(H, T) + S_i(H, T) + S_e(H, T) \quad (1.53)$$

şeklinde açıklanabilir.

Burada S_M manyetik entropidir, S_e elektronun ve S_i örgünün toplam entropiye katkılarıdır. Bu formül nadir manyetik malzemeler için geçerlidir. Fakat 3d elektronlarının bulunduğu 3d geçiş malzemelerin durumunda alanın iletkenliğe katkıları s^- ve p^+ elektronlarının katkıları ile karşılaştırılır. Bu durumda örgü entropisinin ayrımı sadece elektron-fonon etkileşmesi hesaba katılmadığında geçerli olur.

Genelde, üç katkının tamamı sıcaklık ve manyetik alana bağlıdır ve açıkça ayrılmayabilir. Bu durum, elektronik ısı kapasitesi katsayısı a_e 'nin manyetik alanın etkisiyle veya manyetik, yapı ve elektronik faz geçişleri durumundaki düşük sıcaklık bölgesi durumunda özellikle zordur. Manyetik alana bağlı tüm katkılar (manyetik alt sistemin herhangi değişiminden) $S_M(H, T)$ ile (1.53) eşitliğinde entropinin toplam değerinde görülür.

Örgü entropisi Debye interpolasyon formülü ile hesaplanabilir [28]:

$$S_l = n_a R \left[-3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (1.54)$$

burada R gaz sabiti, T_D Debye sıcaklığı ve n_a 'da bir maddede molekül başına atomların sayısıdır. (1.54) eşitliğinden, S_i 'nin T_D arttırıldığında azaldığı görülür. Elektron entropisi standart bağlantı ile hesaplanabilir:

$$S_e = a_e T \quad (1.55)$$

burada a_e elektronik ısı kapasite katsayısıdır.

(1.53) ve (1.29) eşitlikleri kullanılarak, manyetik bir malzemenin toplam ısı kapasitesi

$$C_H = C'_H + C_1 + C_e \quad (1.56)$$

şeklinde verilebilir. Burada C'_H , C_1 ve C_e değerleri sırasıyla manyetik, örgü ve elektron katkılarıdır. Manyetik altsistemin ısı kapasitesi (manyetik ısı kapasite) $C'_H(T, H)$, (1.29) eşitliği kullanılarak

$$C'_H(T, H) = T \left(\frac{\partial S_M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad (1.57)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki H alt indisi ısı kapasitenin sabit manyetik alan içerisinde hesaplandığını ifade etmektedir.

Örgü ve iletim elektronlarının toplam ısı kapasitesine katkısının manyetokalorik etkiyi azaltan ek bir ısı ile olabileceğine ((1.34) eşitliği) dikkat edilmelidir.

8. ARAŞTIRMA BULGULARI

8.1. Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) Numunesinin Yapısal, Manyetik Ve Manyetokalorik Özellikleri

8.1.1. Giriş

Katı-hal yöntemi ile üretilen Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) perovskite numunesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmaları ve gözlemleri bu bölümde inceleyeceğiz.

8.1.2. Numene Hazırlama

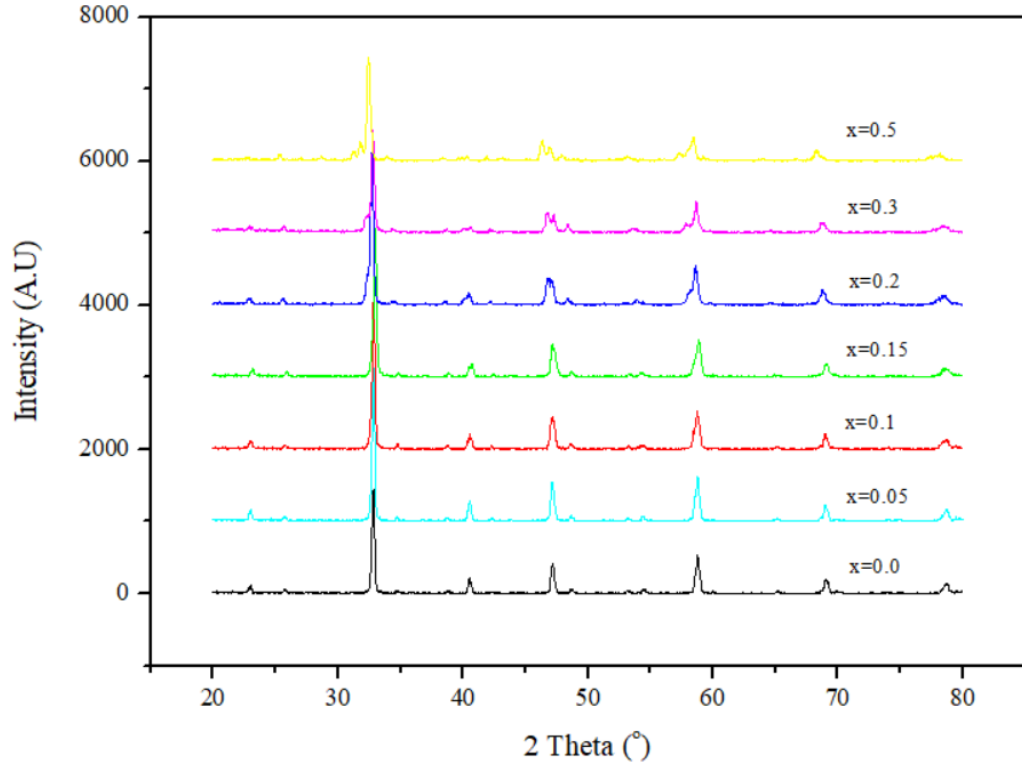
Bu bölüm içerisinde, katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiş olan ortorombik yapıya sahip Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ numunesi belirli stokiometrik oranlarda alınan çıkış bileşikleri ilk olarak homojen bir karışım oluşturmak için agat havanda iyice karıştırılır, sonra bu karışım ısıya dayanıklı bir kroze içine konularak 12 saatlik süre ile 1073 Kelvin de ısıl işlem uygulanmıştır. Böylelikle yapıdaki yabancı maddeler, nem ve safsızlıklar ısı sayesinde numuneden uzaklaştırılır. Devamında bir dizi işlem uygulamalarından geçirilir. Sinterleme işlemleri, proterm marka kül fırın ile 24 saatlik süre ile 1473 Kelvin de yapılmıştır. Son olarak daha iyi kristallenme meydana getirmek için bütün numuneler 1623 Kelvin de 24 saat süre boyunca sinterlenme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Numuneler yaklaşık 1.5 mm eninde, 1 cm çapında ve hemen hemen 0.75 g kütleli 4 tane hap biçiminde peletler şeklinde oluşturulmuştur. X-ışınları Kırınımı ölçümleri için Numunelerden alınan örneklerin bazıları yeniden öğütülüp toz haline getirilmiştir.

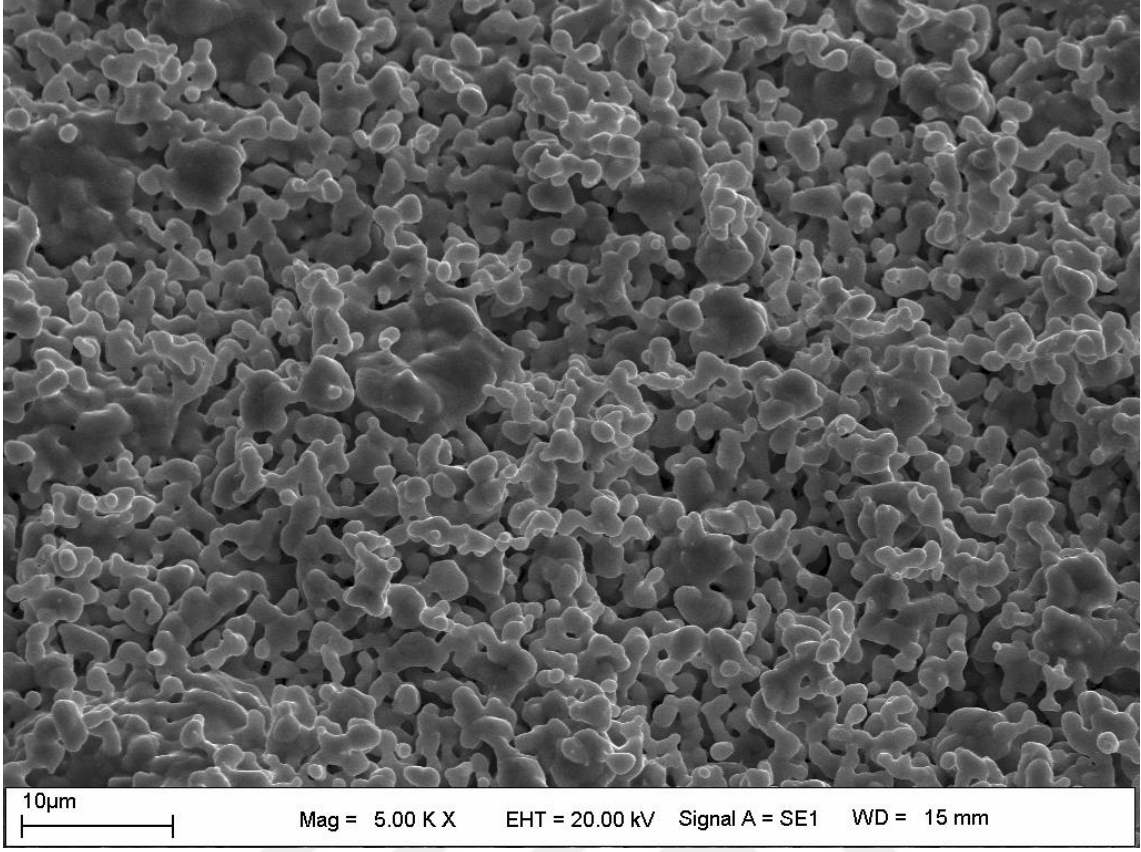
8.1.3. Yapısal özellikleri

Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) numune bölüm 4.1.2 de anlatıldığı gibi kırılarak agat havanda toz haline getirilmiştir. Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) numunesine XRD kırınım yöntemi ile ortorombik durumuna bakılmıştır. XRD kırınım desenleri için numuneler havanda iyice ezilerek toz formuna getirilmiştir. Cu-K ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi kullanılarak kırınım desenleri elde edilmiştir. Numune için elde edilen X Işınları kırınım desenleri şekil 8' de verilmiştir. Şekil 8'de Pr_{0.7} Ca_{0.3} Mn_{1-x} Ru_x O₃ (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrileri verilmiştir.

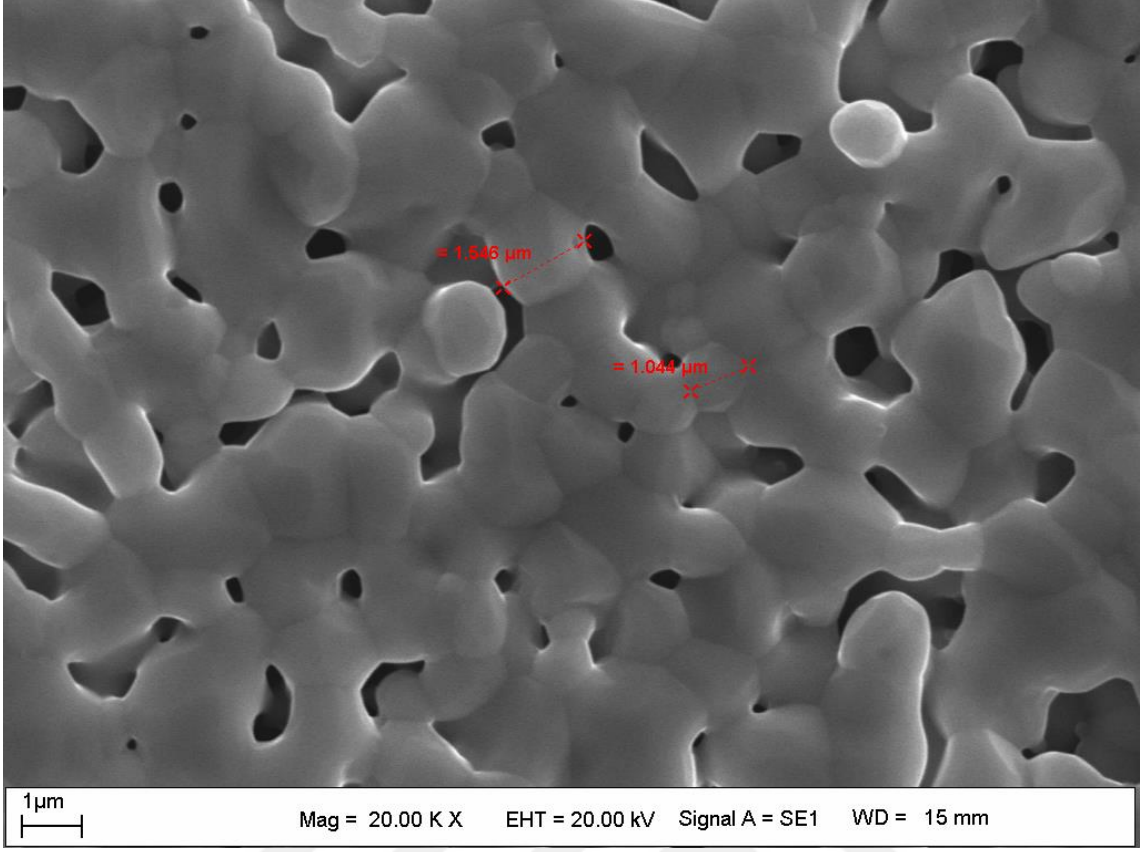
Deney sonucunda bulunan kırınım eğrilerinin önceden yapılmış bilimsel çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.



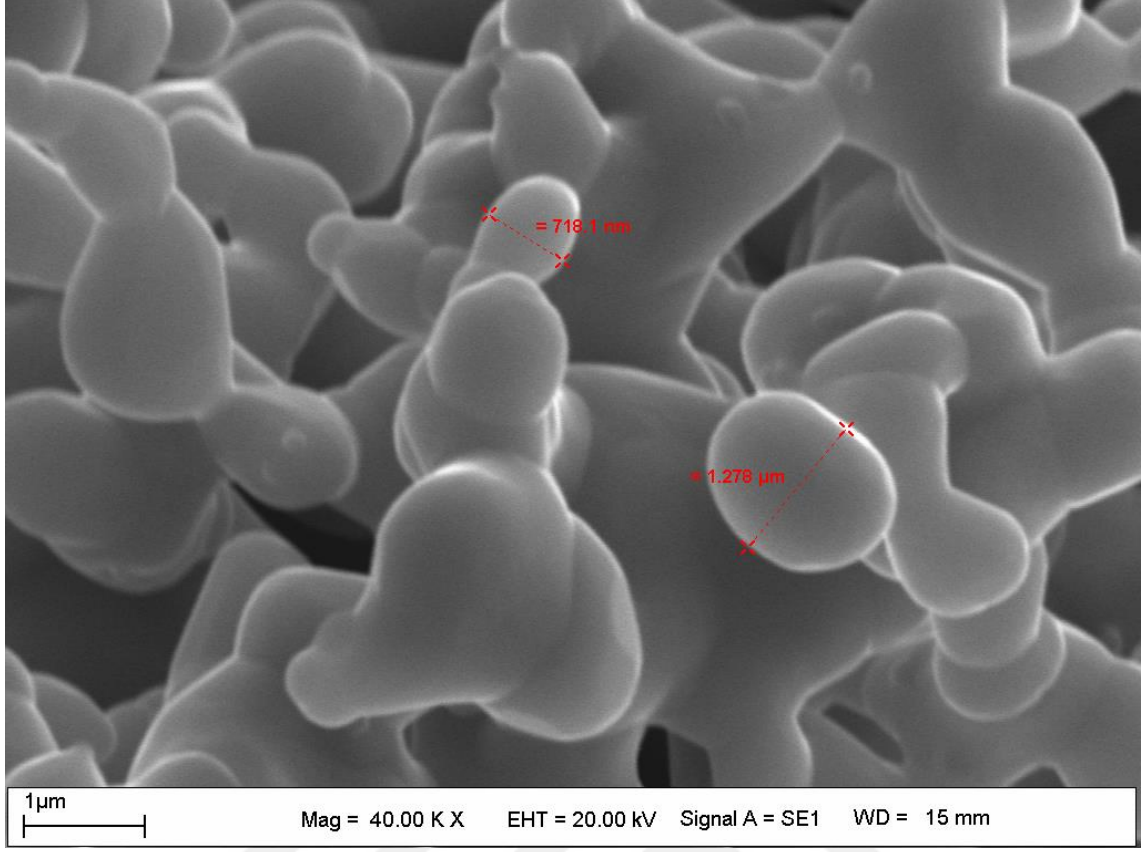
Şekil 8: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5$) numunesine ait X-Işınları Kırınım deseni. ($2\theta = 20-80^\circ$ aralığında)



Şekil 8.1: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

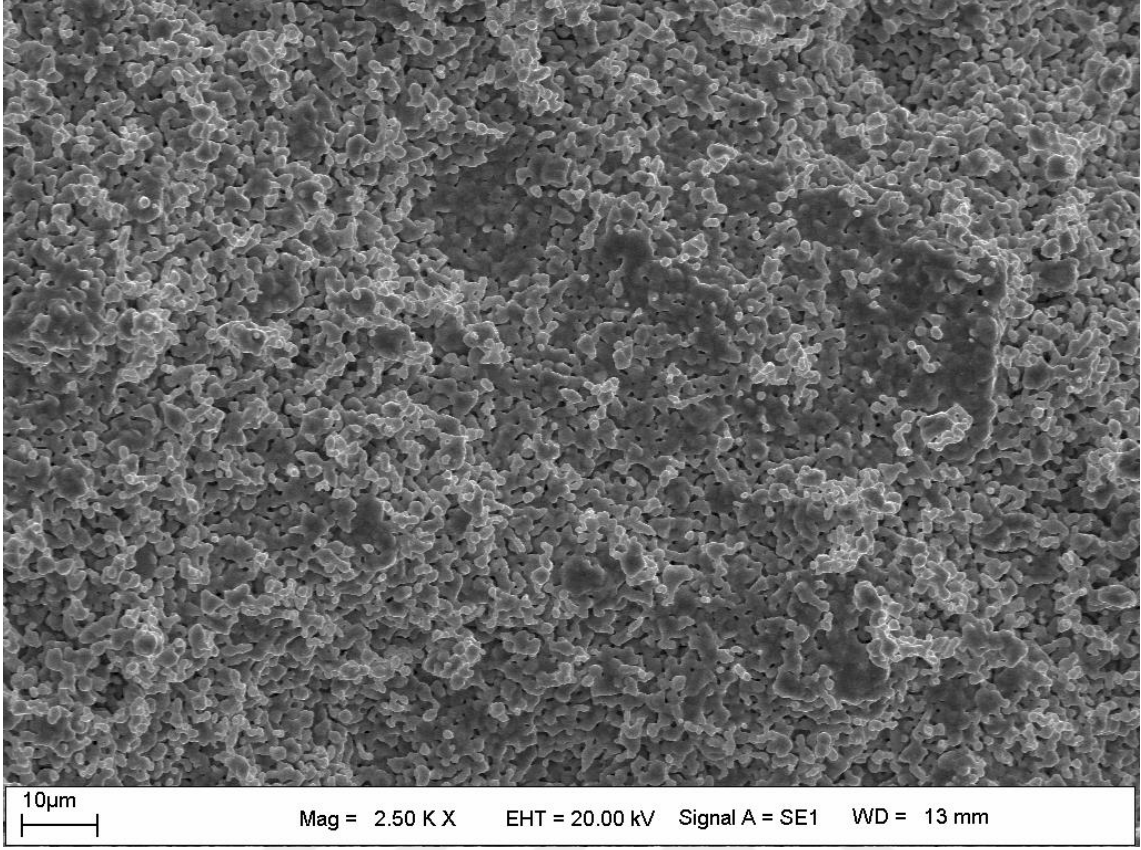


Şekil 8.2: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

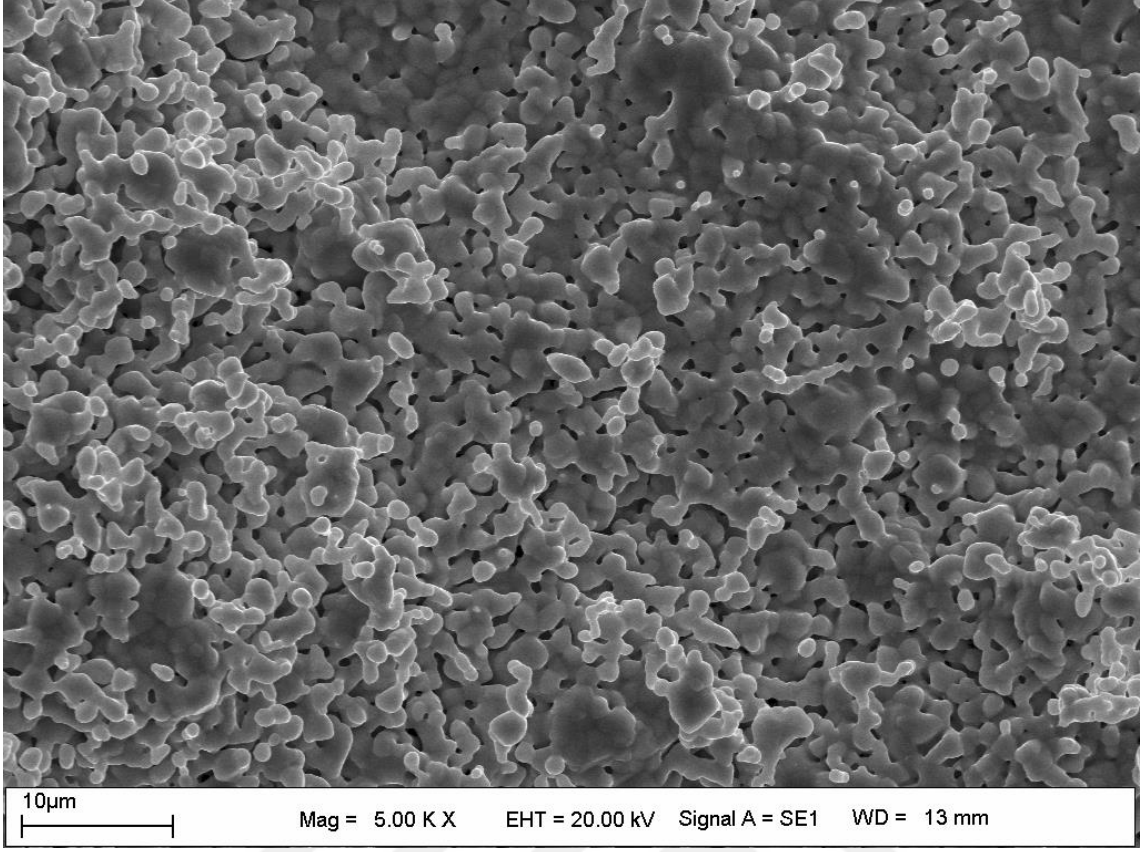


Şekil 8.3: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) numunesinin 40000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

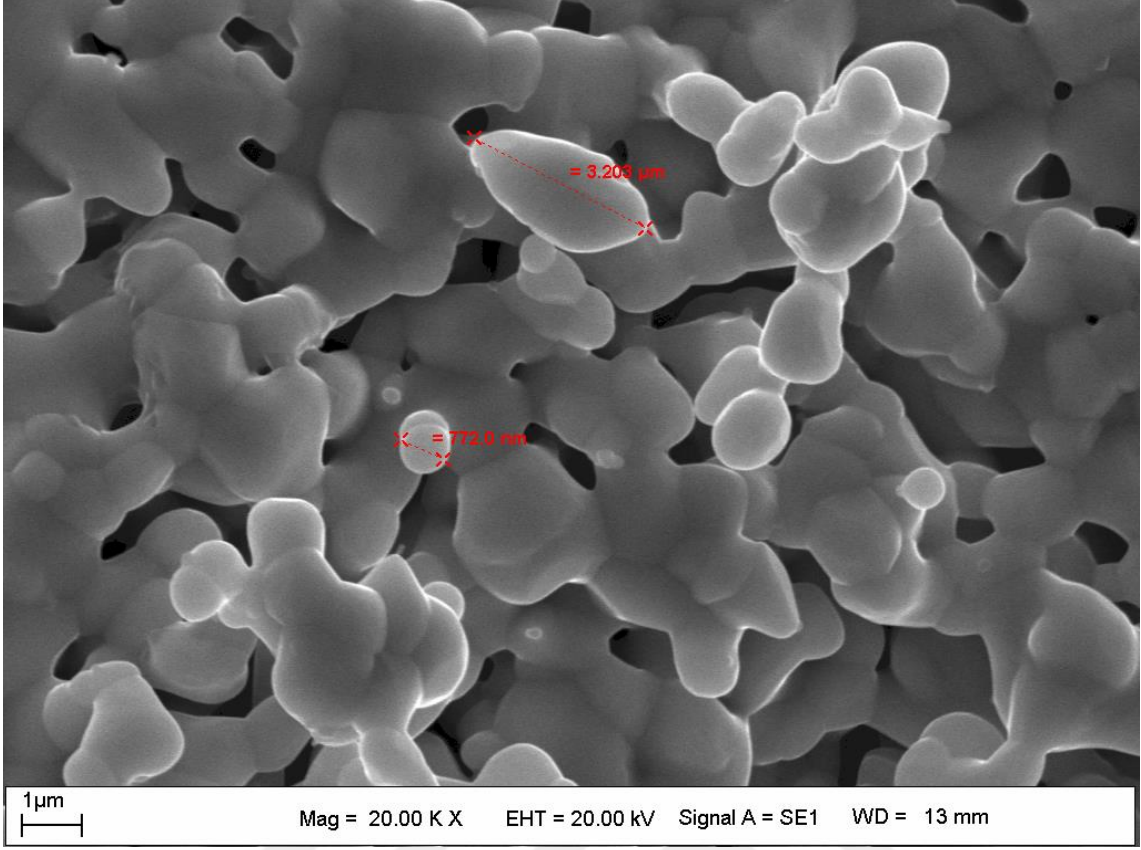
Katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen tüm numunelerin, parçacık (grain) büyüklüklerinin ve mikro yapısal yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3'te katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) numunesinin SEM resimleri gösterilmiştir. SEM fotoğrafları, numunelerin pelet formunda kırılması ile elde edilen iç görüntülerden meydana gelmektedir. Şekil 8.1, 8.2 ve 8.3'te verilen görüntüler sırasıyla 5000 kat, 20000 kat ve 40000 kat yakınlaştırma sonucu elde edilmiştir. Üç görüntüde de sınırları belli bir şekilde birbirlerinden ayrılan parçacık yapıları gözlenmiştir.



Şekil 8.4: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

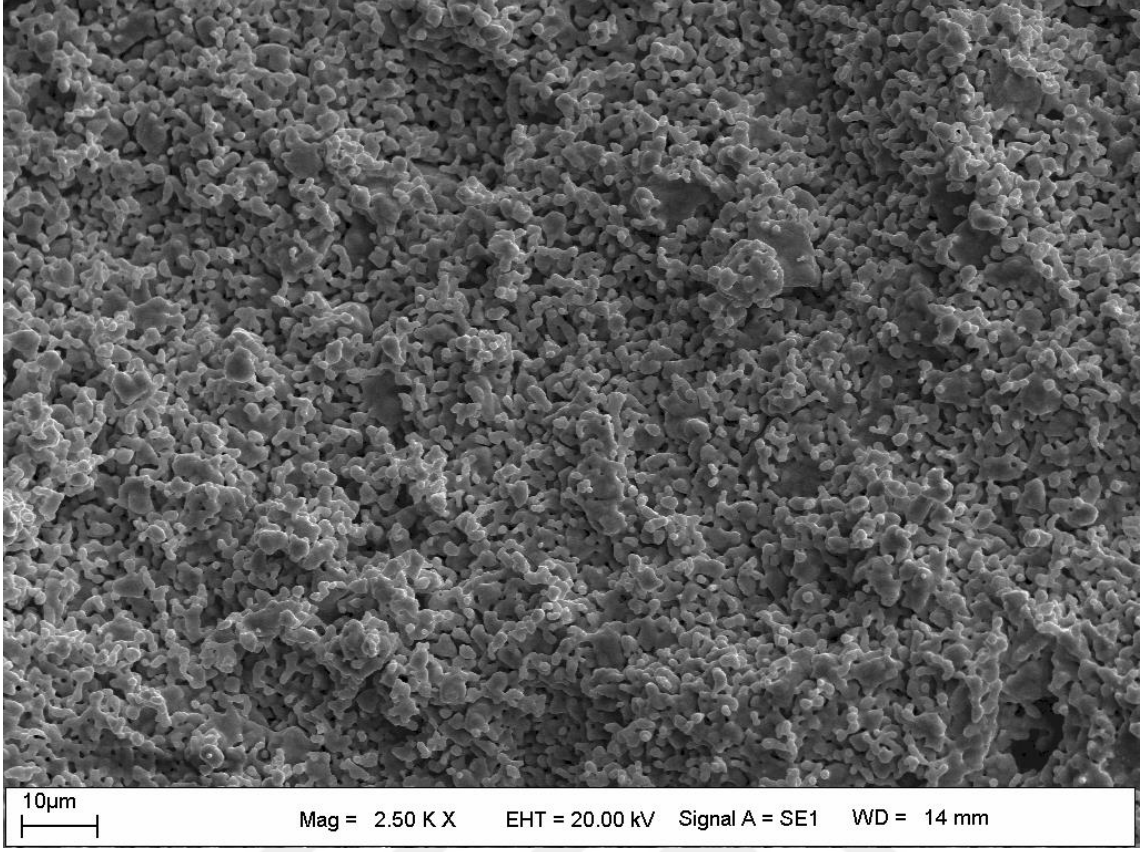


Şekil 8.5: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

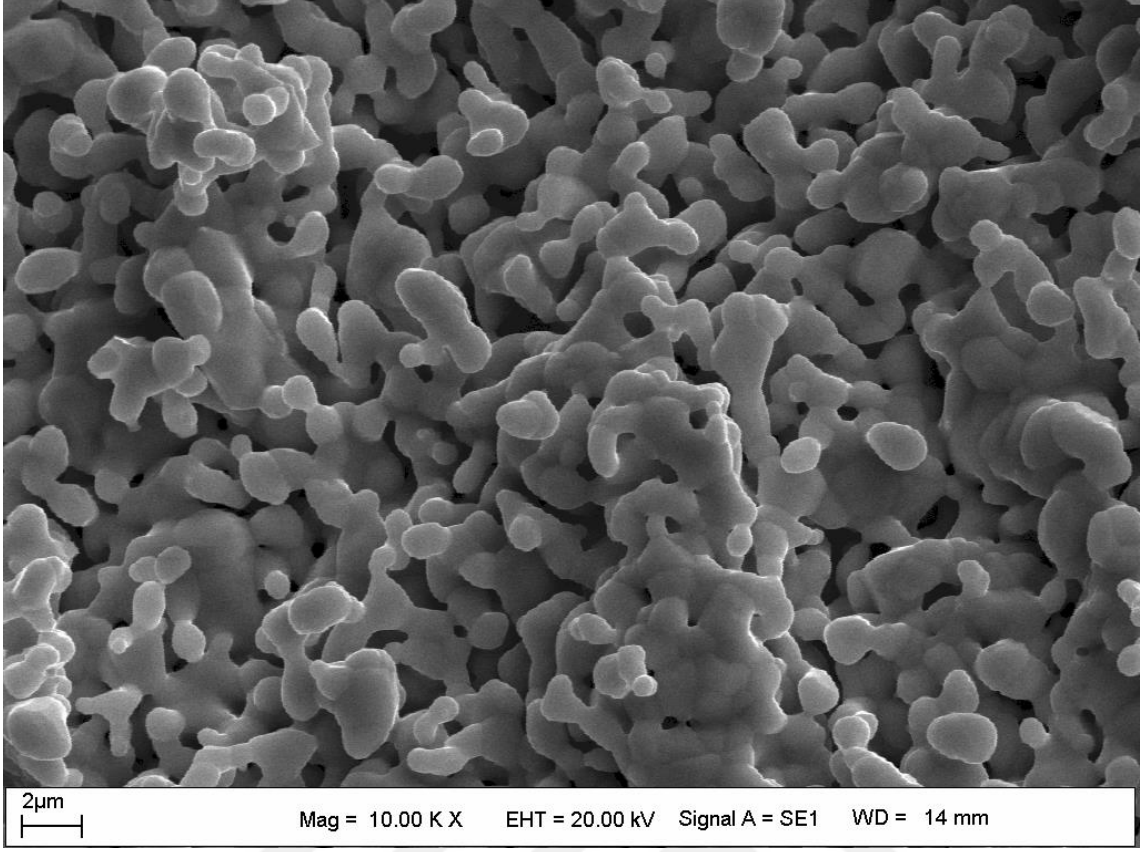


Şekil 8.6: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

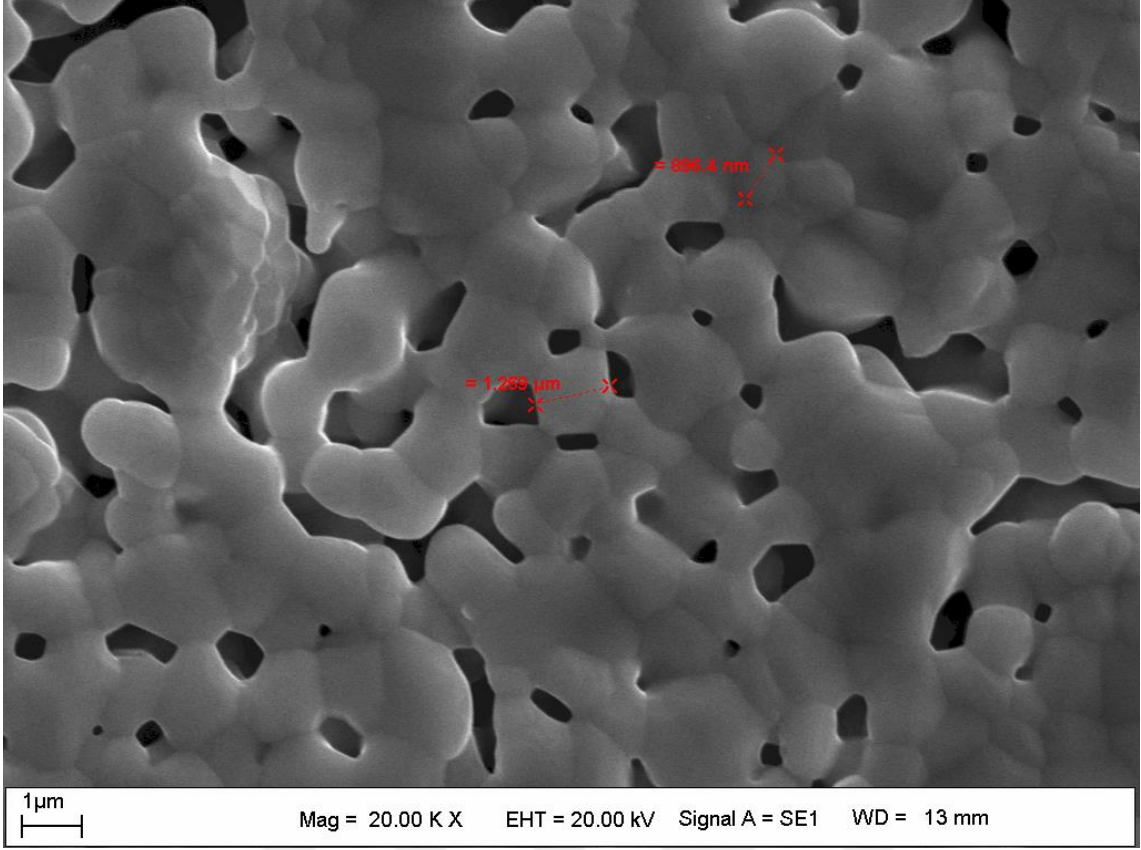
Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6'de katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$) numunesinin SEM resimleri gösterilmiştir. SEM fotoğrafları, numunelerin pelet formunda kırılması ile elde edilen iç görüntülerden meydana gelmektedir. Şekil 8.4, 8.5 ve 8.6'te verilen görüntüler sırasıyla 2500 kat, 5000 kat ve 20000 kat yakınlaştırma sonucu çekilmiştir. Her üç resimde sınırları belirgin grain yapıları net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 8.7: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.3$) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

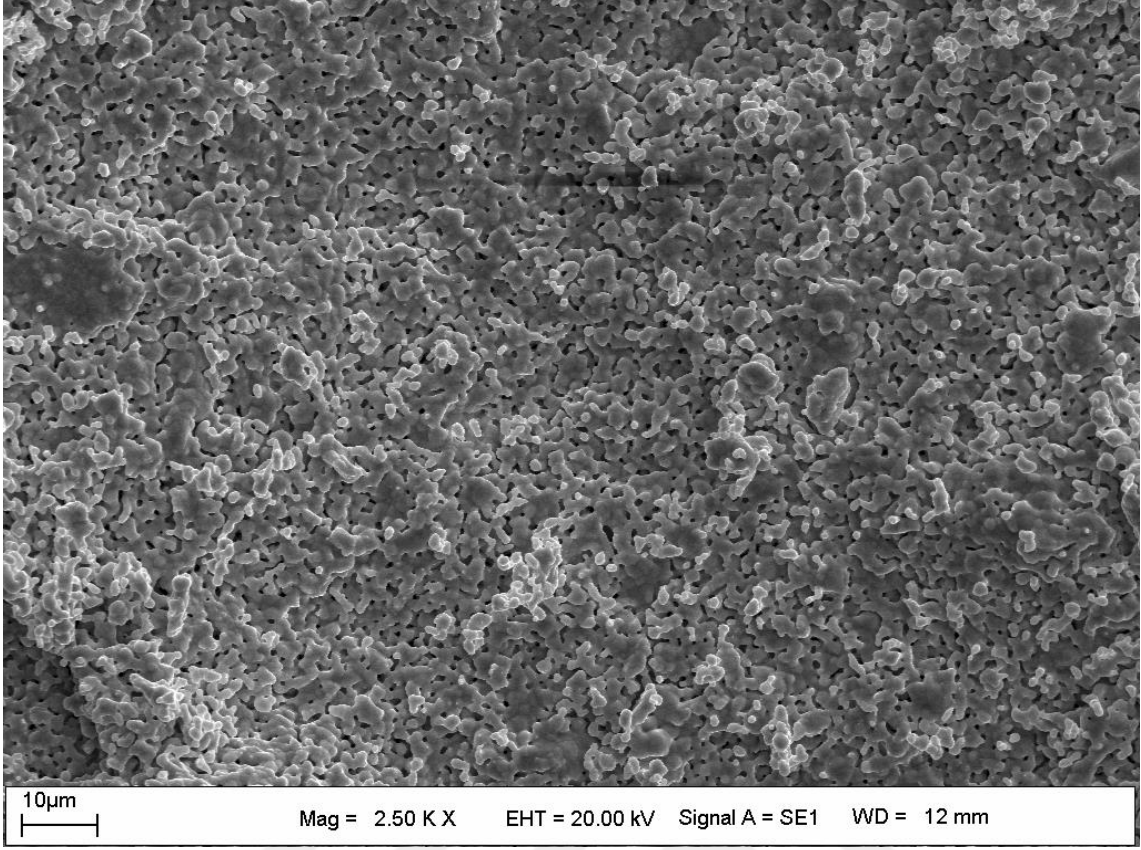


Şekil 8.8: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.3$) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

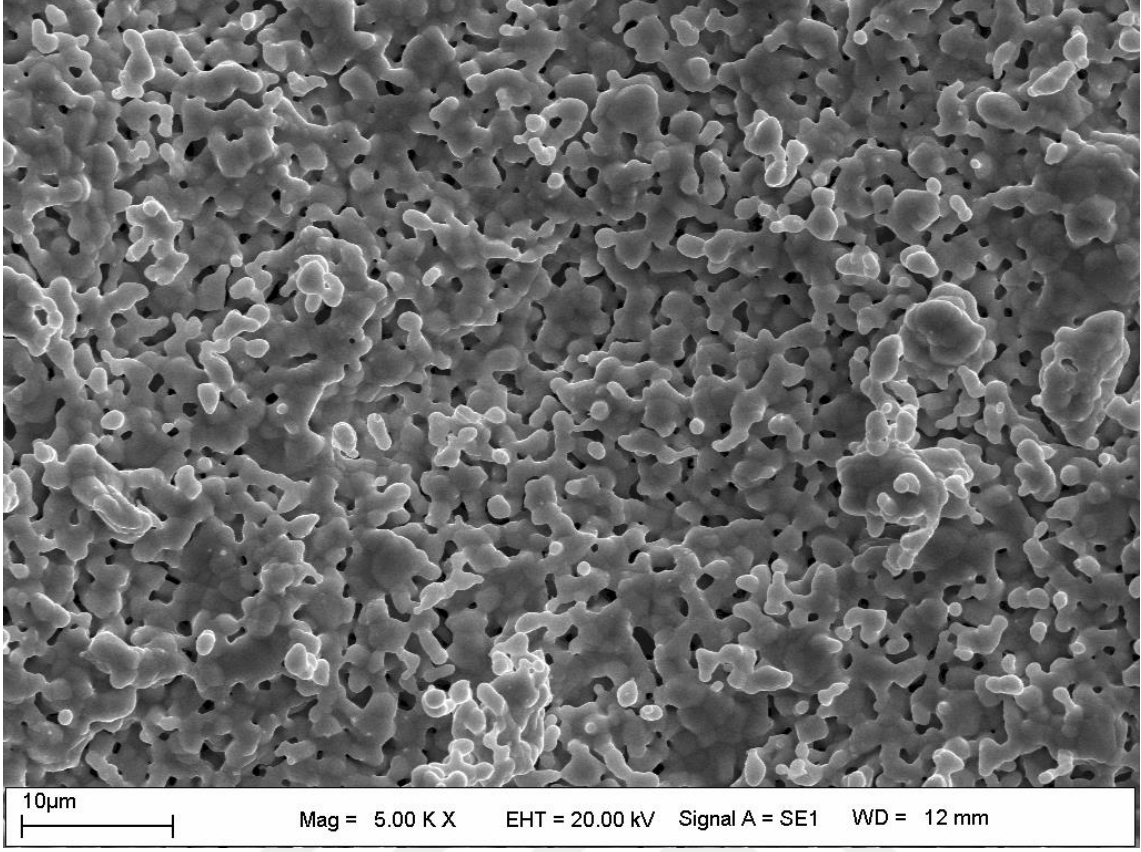


Şekil 8.9: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.3$) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

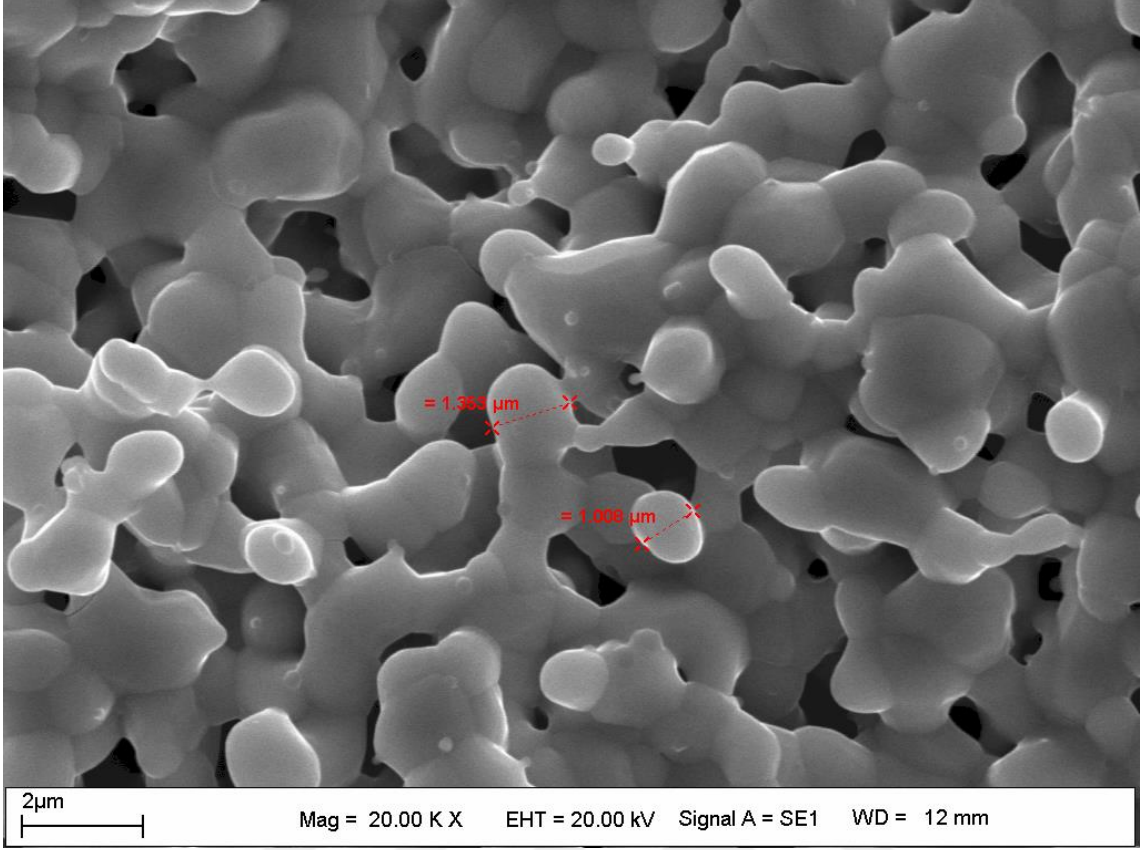
Şekil 8.7, 8.8 ve 8.9’da katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.3$) numunesinin çeşitli yakınlaştırma oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 8.7, 8.8 ve 8.9’da verilen görüntüler sırasıyla 2500 kat, 10000 kat ve 20000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir.



Şekil 8.10: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.5$) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

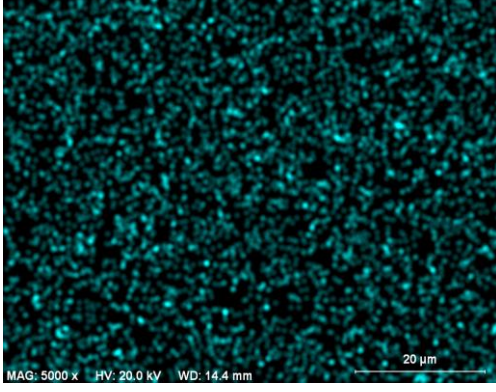


Şekil 8.11: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.5$) numunesinin 5000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

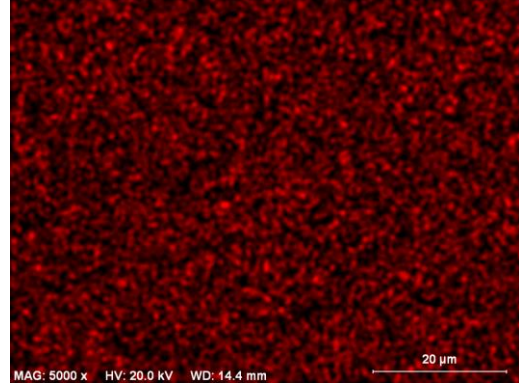


Şekil 8.12: Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.5$) numunesinin 20000 kat büyütme altında alınmış SEM fotoğrafı.

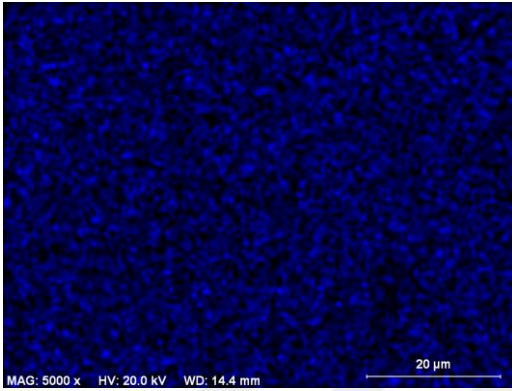
Şekil 8.10, 8.11 ve 8.12’de katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.5$) numunesinin çeşitli yakınlaştırma oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Şekil 8.10, 8.11 ve 8.12’de verilen görüntüler sırasıyla 2500 kat, 5000 kat ve 20000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir.



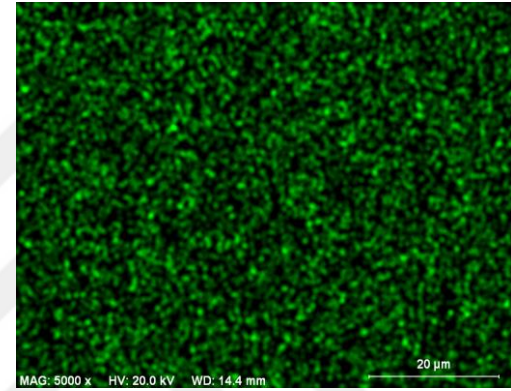
Rutheryum



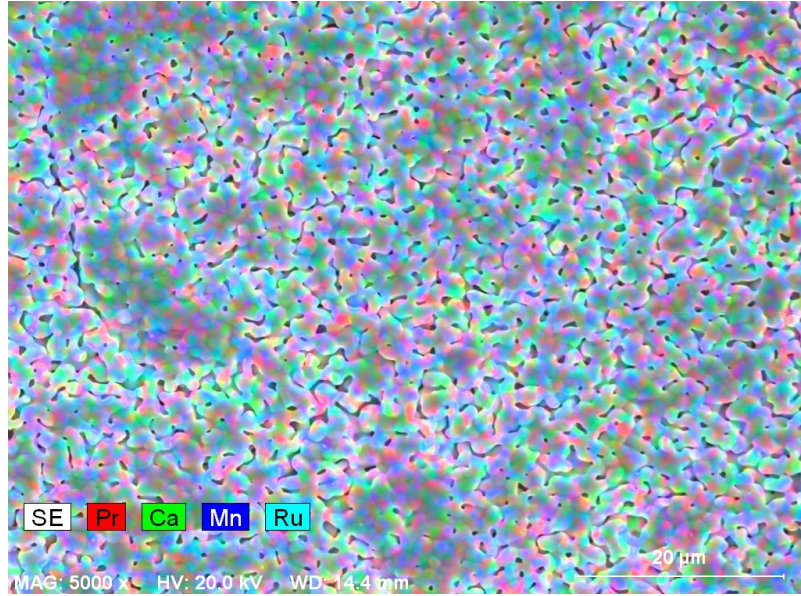
Praseodim



Mangan



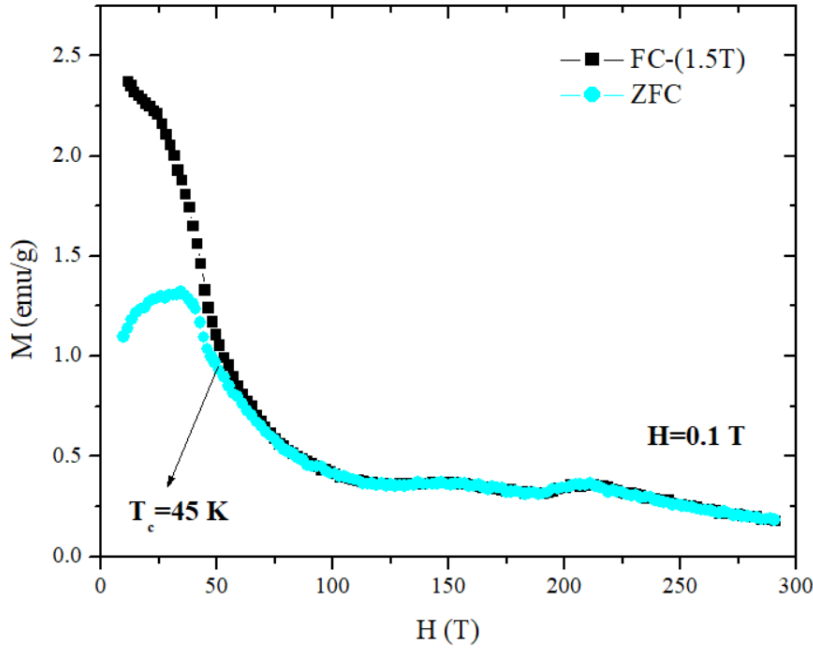
Kalsiyum



Şekil 8.13: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) numunesinin karışım durumunu ve karışımdaki elementlerin renkli çekilmiş fotoğrafları.

8.1.4. Manyetik Özellikler

Katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklığa göre değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının Curie sıcaklığının (T_c) bulunması için ilk olarak numunenin M-T eğrileri hesaplanmıştır. Katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesinin, 0.1 T manyetik alan değişiminde alınan M-T eğrileri verilmiştir. Ortorombik kristal yapısına sahip numunenin manyetik faz geçişini hangi sıcaklıkta gerçekleştirdiğini öğrenmek için M-T eğrilerini incelememiz gerekmektedir. M-T grafiklerinden $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) örneğine ait Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 0.1 T manyetik alan altında 45 K civarında olduğu belirlenmiştir. Bu T_c değeri manyetik faz geçişin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yani $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesi T_c sıcaklığını altında veya üstündeki sıcaklıklarda farklı manyetik davranış sergilemektedir.

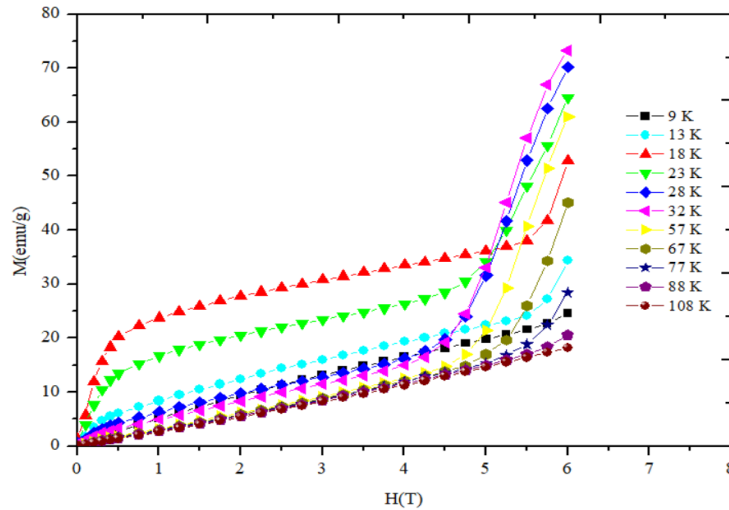


Şekil 8.14: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) örneğine ait 0 T manyetik alan ve artan manyetik alan altındaki manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).

Şekil 8.14'te manyetik alan sıfır iken ve artan manyetik alan değerlerinin M-T eğrilerinin yapısında değişiklik fark edilmektedir. Manyetik alanı yükselttiğimizde, manyetik alan tarafına doğrulmuş manyetik momentlerinin miktarını yükselttiği, daha yüksek

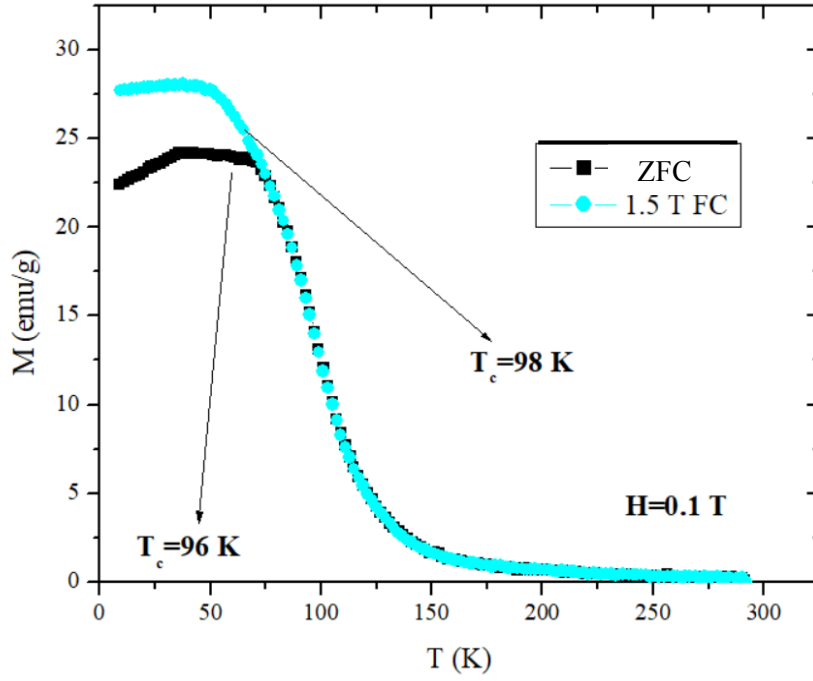
sıcaklıklarda manyetik geçişe ve malzemenin manyetizasyonunun yükselmesine sebep olduğu sonucuna ulaşılır. Özetle, malzeme Curie (Tc) sıcaklık değerinin altında ferromanyetizma üstünde ise paramanyetizma özellik gösterir.

Malzemenin manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında M-H eğrileri önemli bir yere sahiptir. Entropi değişiminin miktarını gösteren önemli bir parametrede M-H eğrilerindeki manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olan değişimlerin miktarıdır. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesinin manyetizasyonunun manyetik alana göre değişimini açıklayabilmek için, Curie sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklık ölçümlerinin alınan bir yönlü M-H eğrilerine bakılabilir. Şekil 8.15'te 0-6 T'lık M-H eğrileri gösterilmiştir. Malzemenin sıcaklığının artması faz geçişi yani ferromanyetik durumdan paramanyetik faza geçiş net bir şekilde görülmektedir. Şekil 8.15'te deki grafikte de görüleceği üzere ısıl işlem, malzemenin manyetik yapısında büyük bir etki bırakmaktadır.

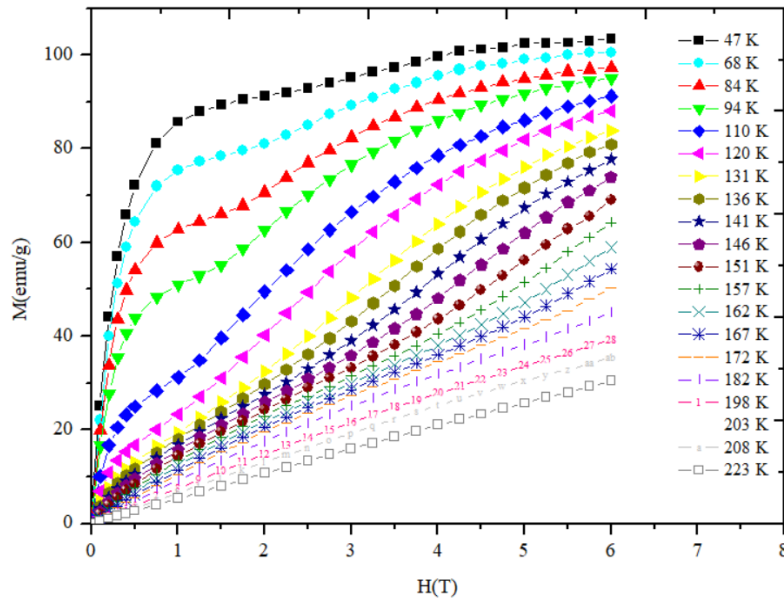


Şekil 8.15: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesine ait 6 T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.

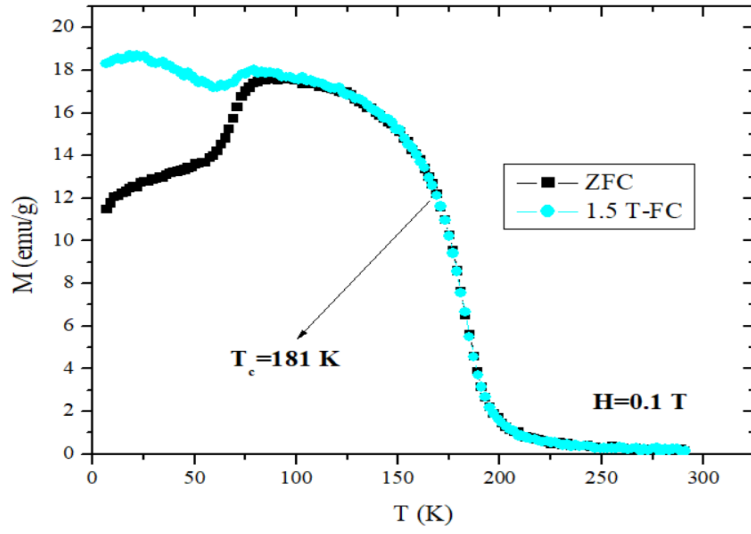
Manyetik geçiş sıcaklıkları etrafında yapıda oluşan manyetik faz değişiminin daha iyi gözlenebilmesi ve manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesinin 0-6 T manyetik alan aralığında, farklı sıcaklıklardaki M-H eğrilerine bakılmıştır. Sıcaklık yükseldikçe grafik doğrusal olmakta ve düşük sıcaklıklarda ferromanyetik faz yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik faz gözlenmiştir.



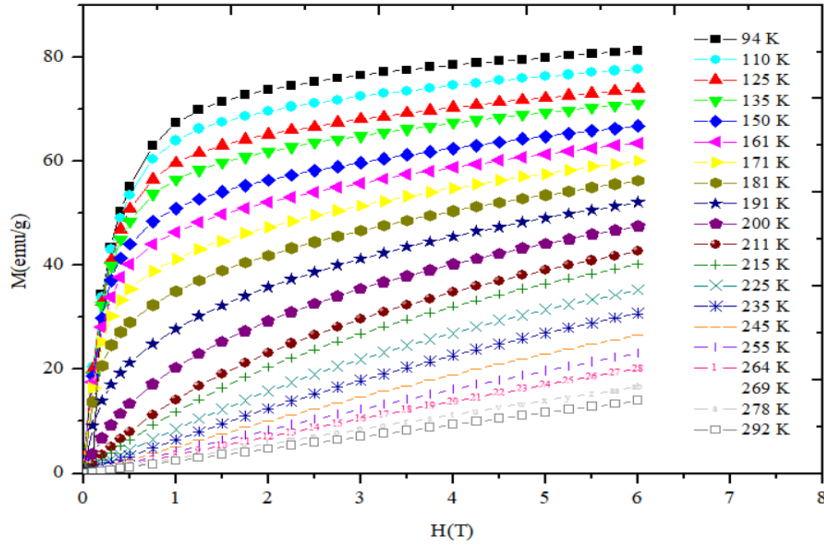
Şekil 8.16: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) örneğine ait 0.1 T ve 1.5 T manyetik alan altında M-T grafiği.



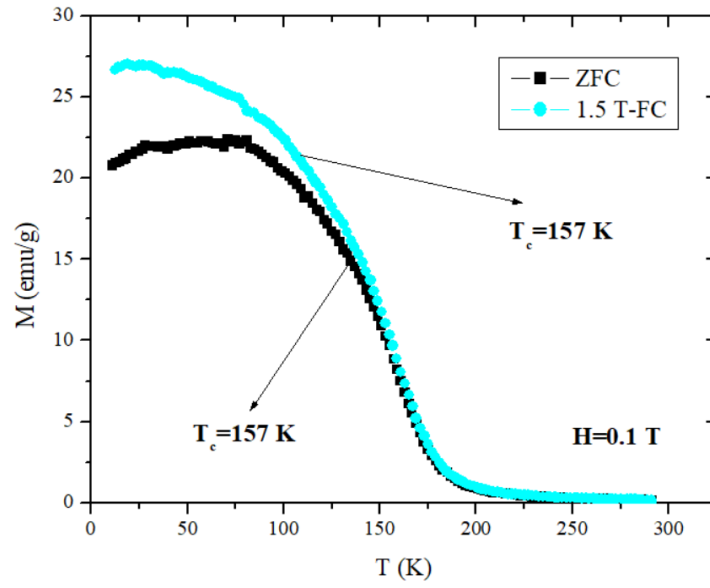
Şekil 8.17: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan M-H grafiği.



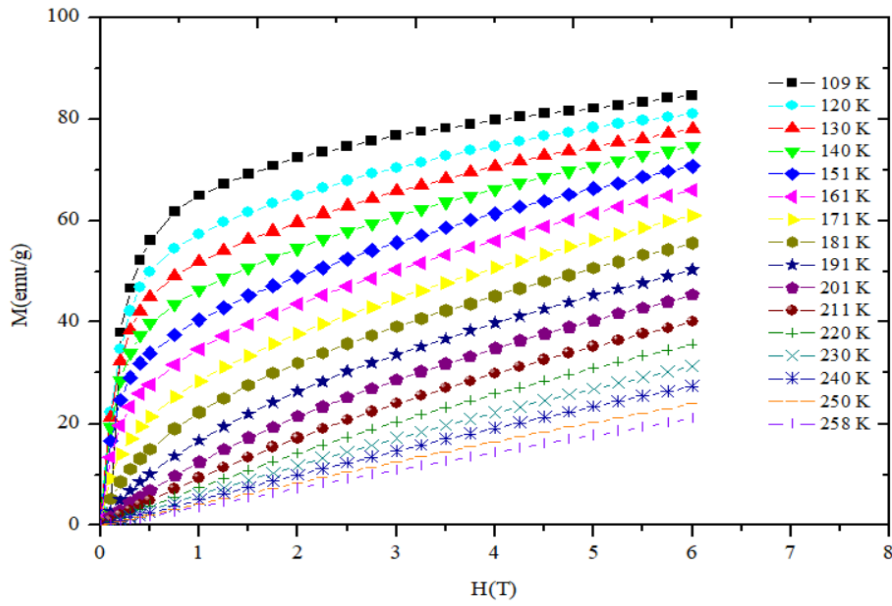
Şekil 8.18: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,15$) örneğine ait 0.1 T ve 1.5 T manyetik alan altında M-T grafiği.



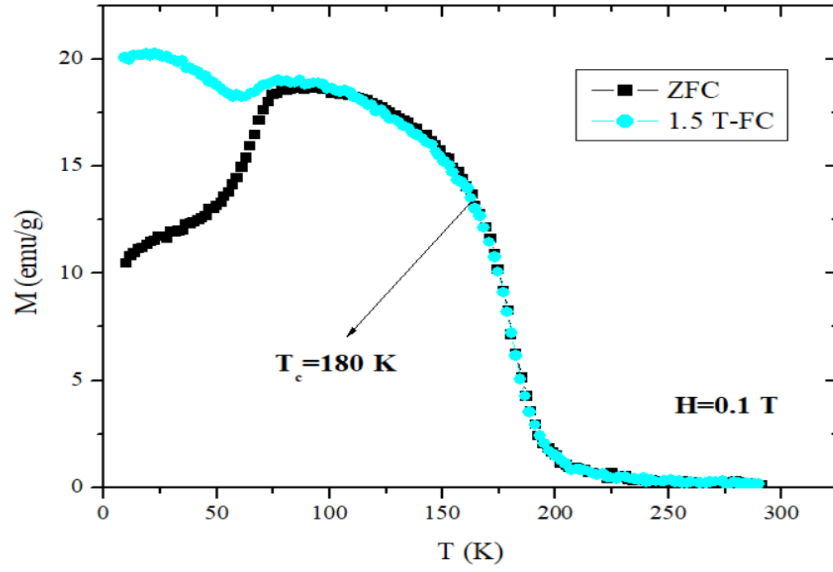
Şekil 8.19: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,15$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altındaki M-H eğrileri.



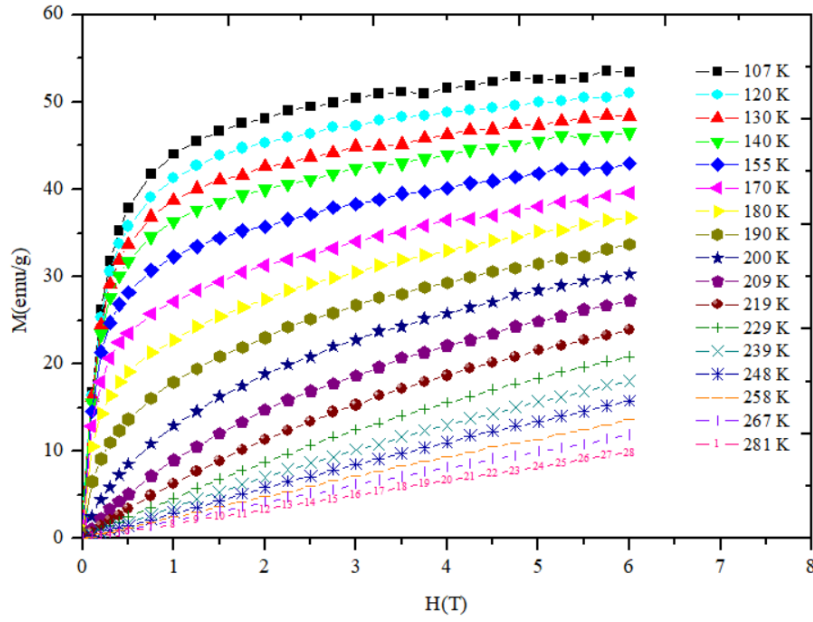
Şekil 8.20: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T ve 1,5 T manyetik alan altında M-T grafiği.



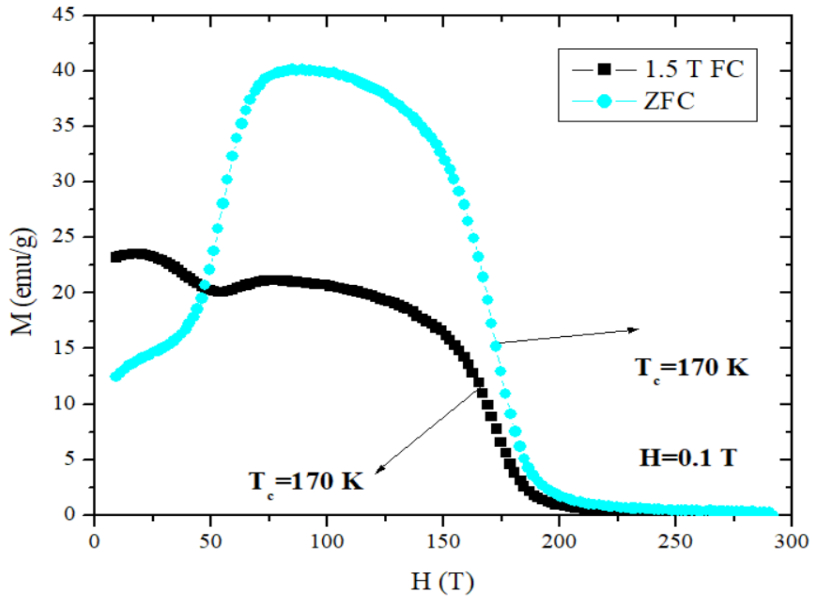
Şekil 8.21: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altındaki M-H eğrileri.



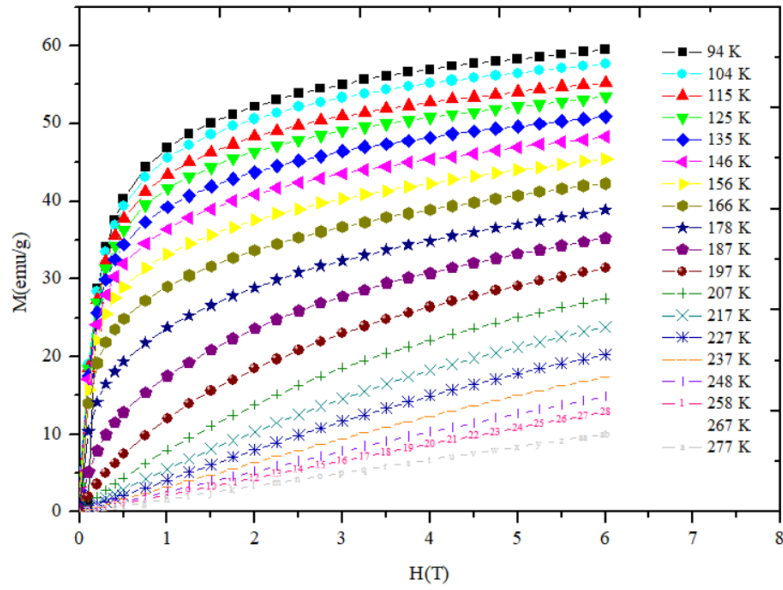
Şekil 8.22: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T ve 1.5 T manyetik alan altında M-T grafiği.



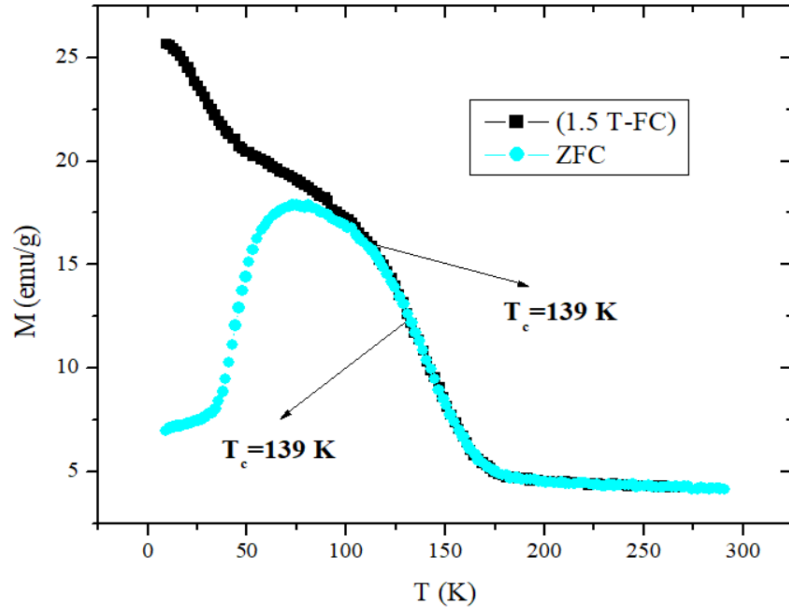
Şekil 8.23: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altındaki M-H eğrileri.



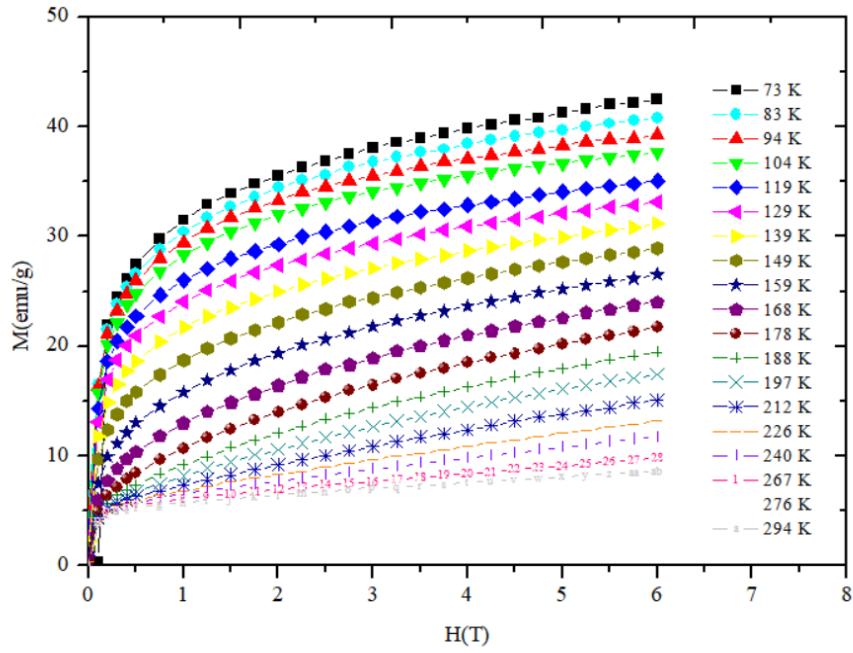
Şekil 8.24: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T manyetik alan altında M-T grafiği.



Şekil 8.25: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altındaki M-H eğrileri.



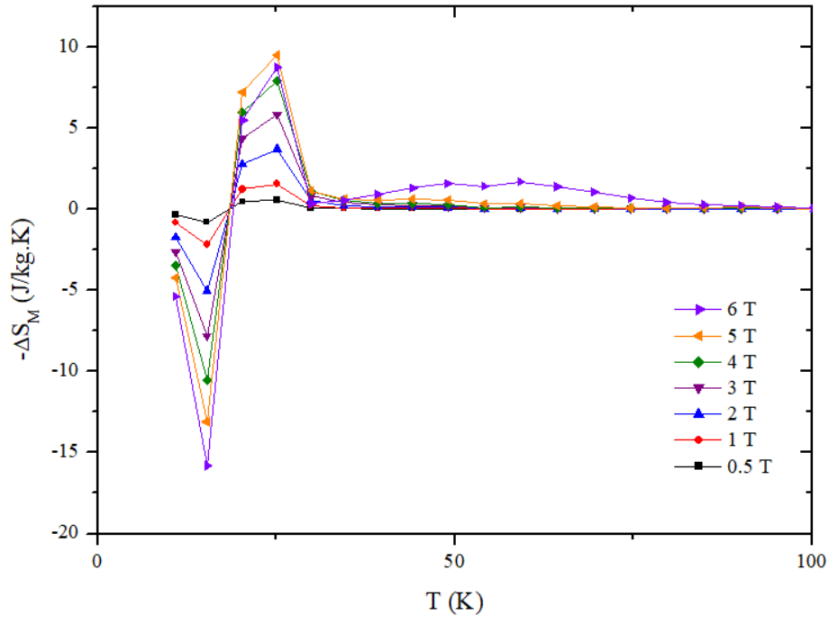
Şekil 8.26: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T manyetik alan altında M-T grafiği.



Şekil 8.27: $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) örneğine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altındaki M-H eğrileri.

8.1.5. Manyetokalorik Özellikler

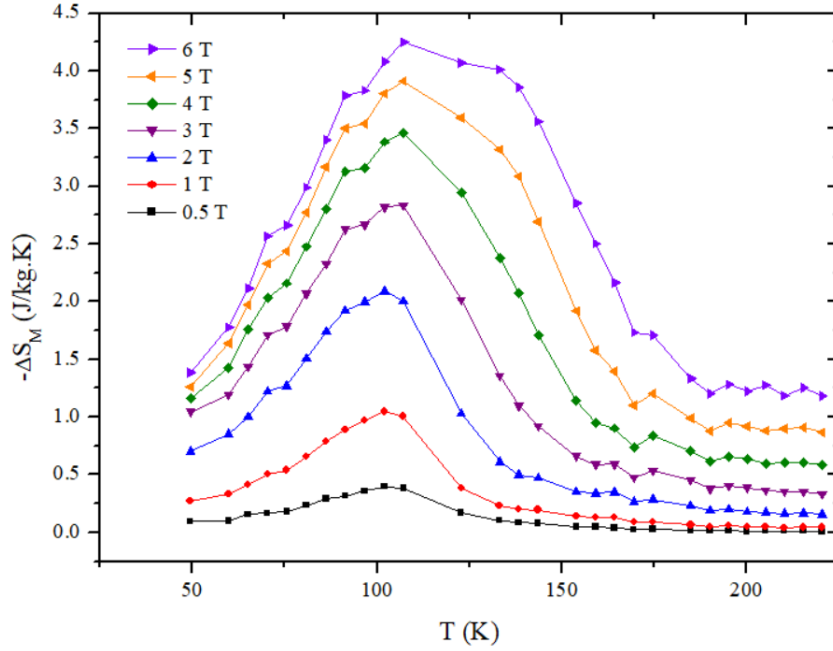
Manyetik entropi değişiminin bulunmasında sabit sıcaklıktaki manyetizasyon eğrileri yer tutar. Entropi değişimi miktarını hesaplamada M-H eğrilerinin sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerinin miktarı önemlidir. Manyetokalorik etki manyetik entropi değişimi ile de ifade edilebilmektedir. Yani manyetokalorik etkinin bir ölçüsü de manyetik entropi değişimi diyebiliriz. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0.0$) numunesinin manyetik entropi değişimlerinin bulunabilmesi için sabit sıcaklıktaki manyetizasyon eğrilerinden bakılır. Bu neden ile katıhal reaksiyon metodu ile oluşturulan numunenin manyetik entropi değişimi ($|\Delta S_M|$), şekil 8.28’de verilen sabit sıcaklıktaki manyetizasyon eğrilerinden bulunmuştur.



Şekil 8.28: Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

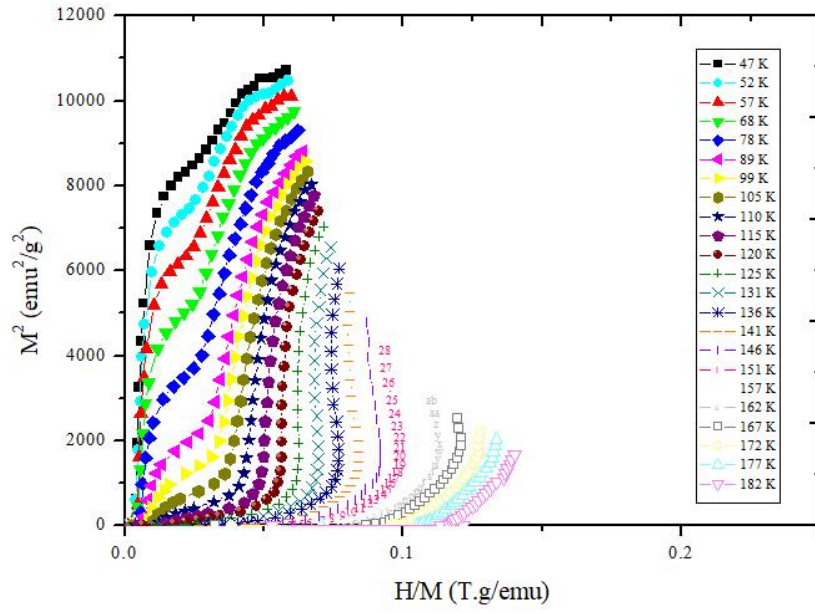
Şekil 8.28’te katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Sıcaklık 0K’den itibaren ısıtılınca önce minimum değişim görülmekte, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı etrafındaki en büyük değişimi vermektedir. Dış

ortamdaki manyetik alanın yükselmesi ile Curie T_c sıcaklığında net bir kaymanın yaşanmadığı gözlenmiştir. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en büyük entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sıra ile yaklaşık olarak 0.6, 1.5, 3.71, 5.85, 7.91, 9.48 ve 8.81 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

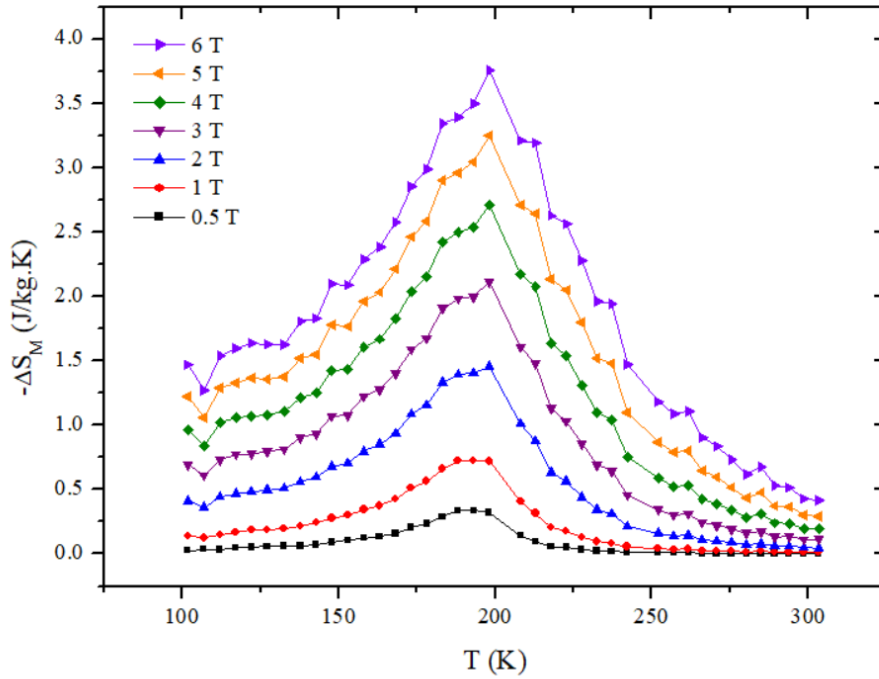


Şekil 8.29: Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 8.29'te katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Benzer şekilde 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sırası ile yaklaşık olarak 0.4, 1.05, 2.09, 2.84, 3.47, 3.91 ve 4.25 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı açıkça gözlenmiştir.

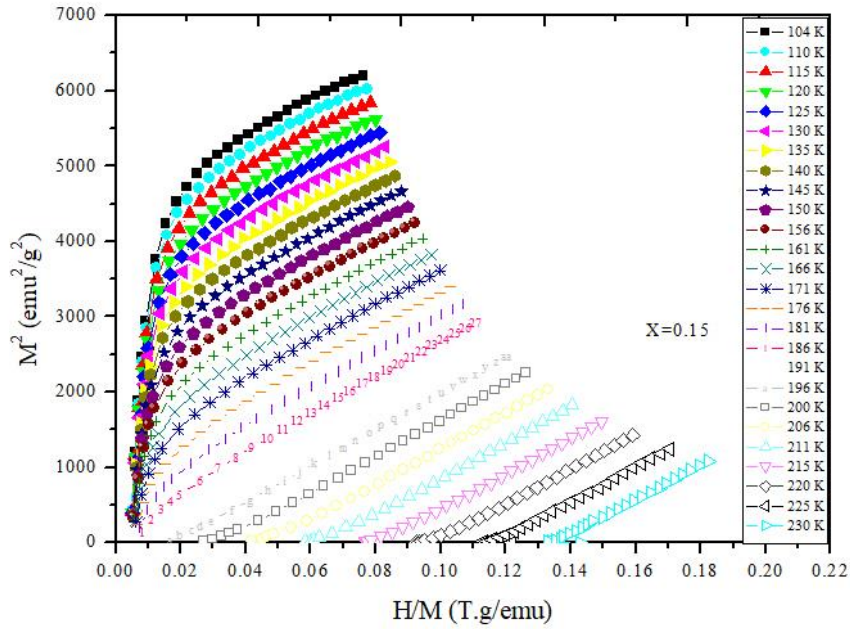


Şekil 8.30: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) bileşiğinin Arrott çizimleri.

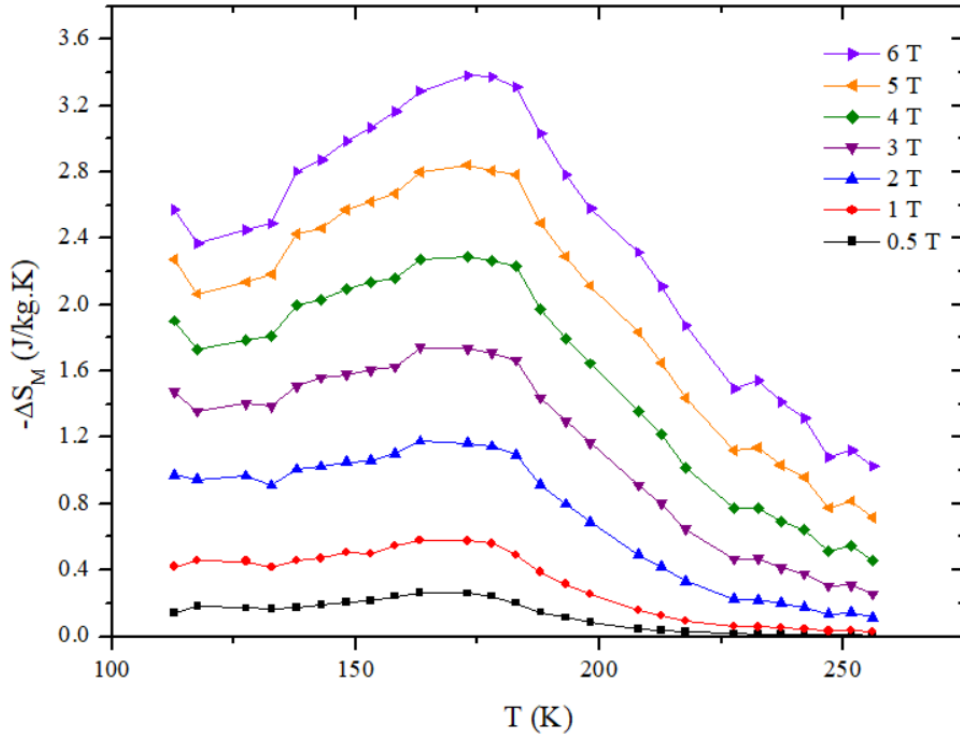


Şekil 8.31: Katıl reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,15$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı grafiği.

Şekil 8.31’da katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,15$) numunesinin sıcaklık değişimine göre manyetik entropide meydana gelen değişimi gösterilmektedir. Şekle göre, numunenin Curie sıcaklığı etrafında manyetik entropi değişimleri en yüksek değişime sahip olmaktadır. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sırası ile yaklaşık olarak 0.34, 0.73, 1.46, 2.11, 2.71, 3.26 ve 3.75 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

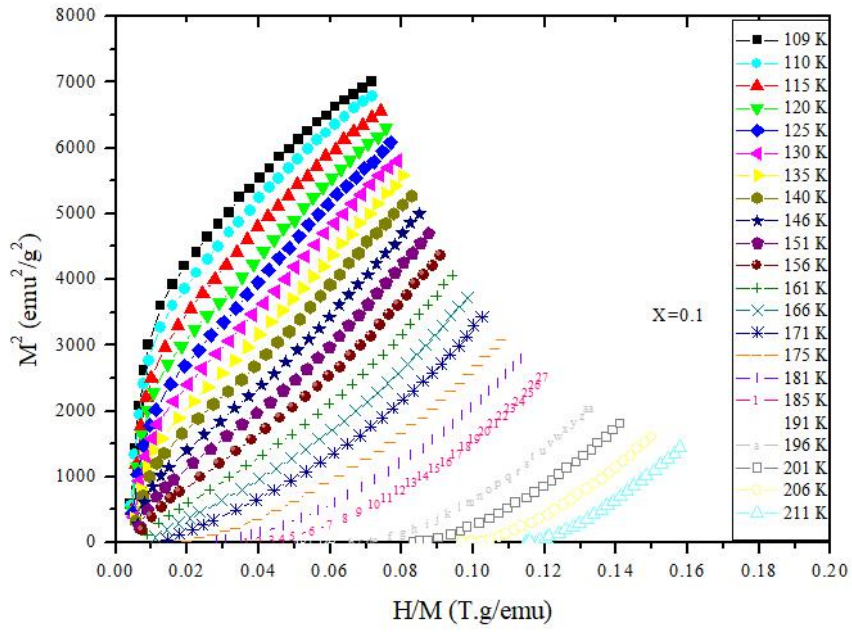


Şekil 8.32: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,15$) bileşiğinin Arrott çizimleri.

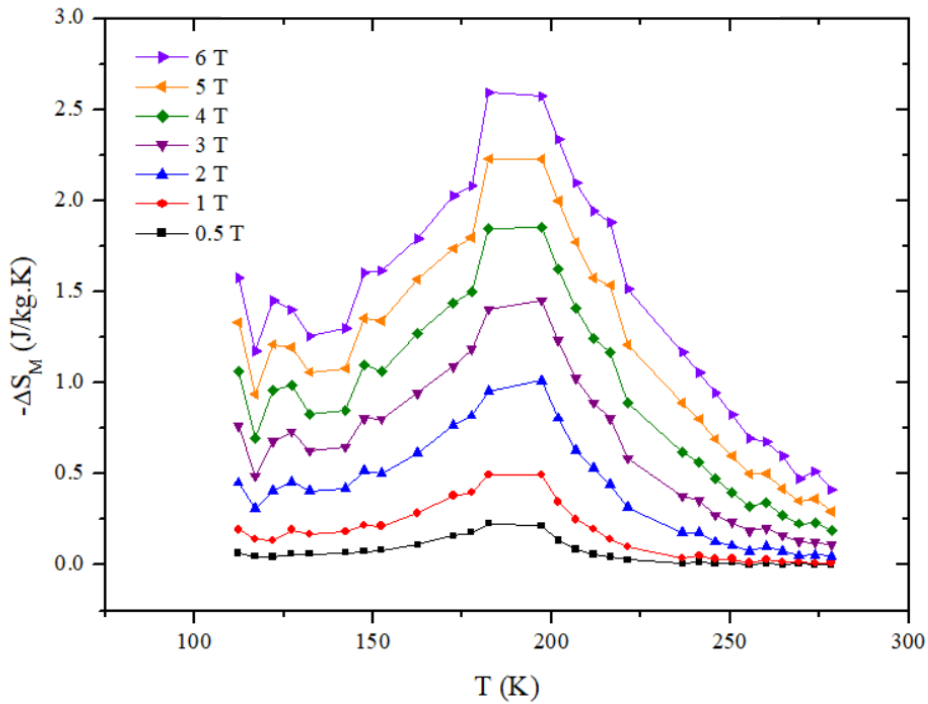


Şekil 8.33: Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 8.33'de katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) numunesinin sıcaklık değişimine göre manyetik entropide meydana gelen değişimi gösterilmektedir. Şekle göre, numunenin Curie sıcaklığı etrafında manyetik entropi değişimleri en yüksek değişime sahip olmaktadır. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sırası ile 0.27, 0.58, 1.18, 1.74, 2.28, 2.85, 3.38 J/kg.K değerleri ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

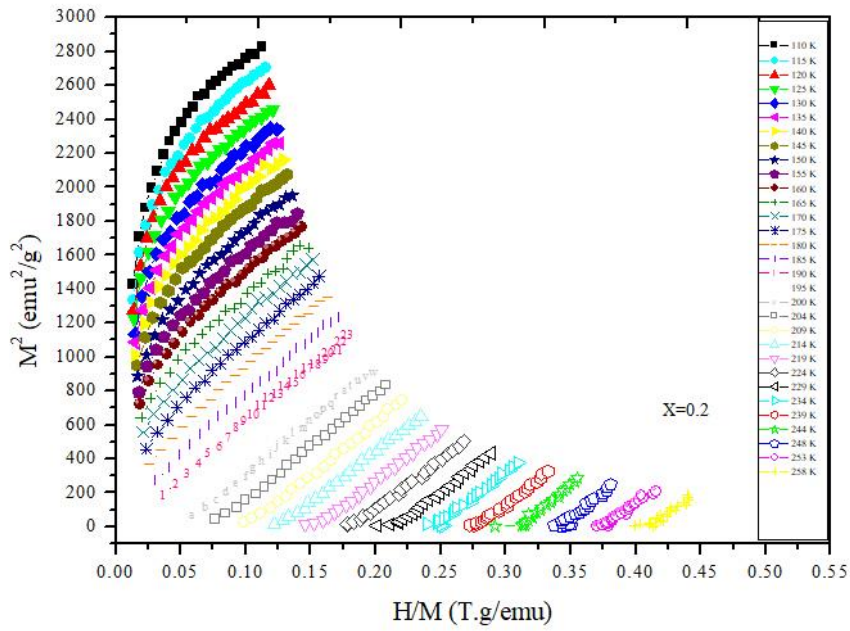


Şekil 8.34: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,1$) bileşiğinin Arrott çizimleri.

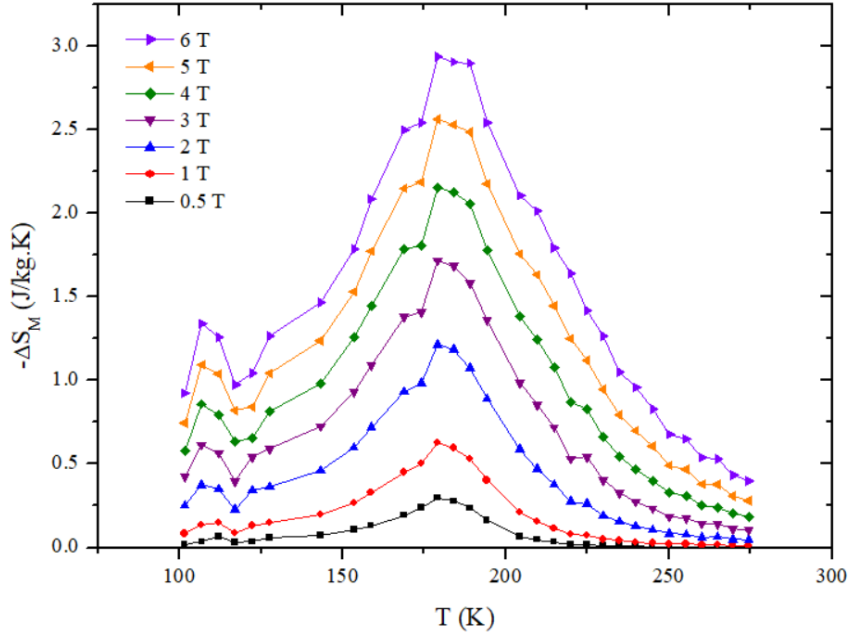


Şekil 8.35: Katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 8.35’de katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) numunesinin sıcaklık değişimine göre manyetik entropide meydana gelen değişimi gösterilmektedir. Şekle göre, numunenin Curie sıcaklığı etrafında manyetik entropi değişimleri en yüksek değişime sahip olmaktadır. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sıra ile 0.23, 0.49, 1.01, 1.45, 1.85, 2.23, 2.59 J/kg.K değerleri ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

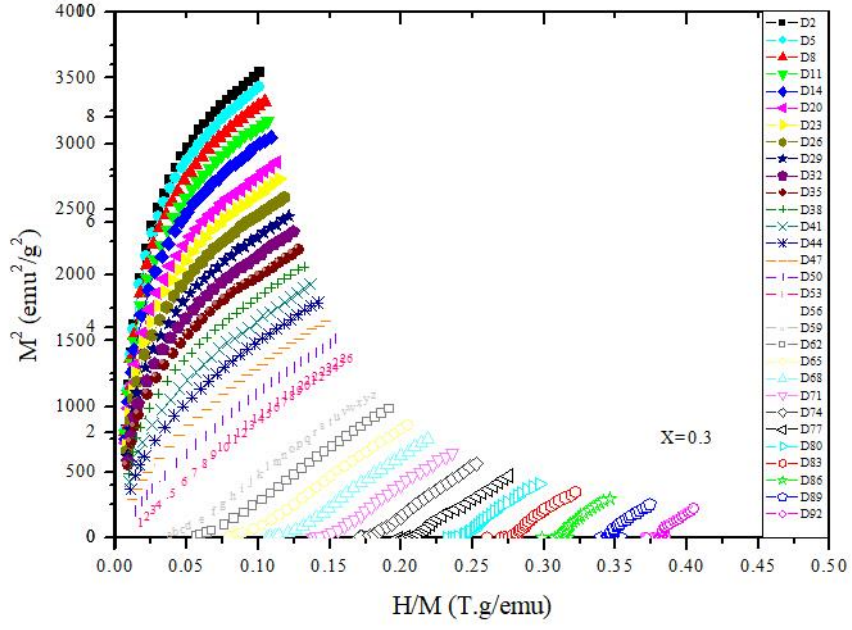


Şekil 8.36: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,2$) bileşiğinin Arrott çizimleri.

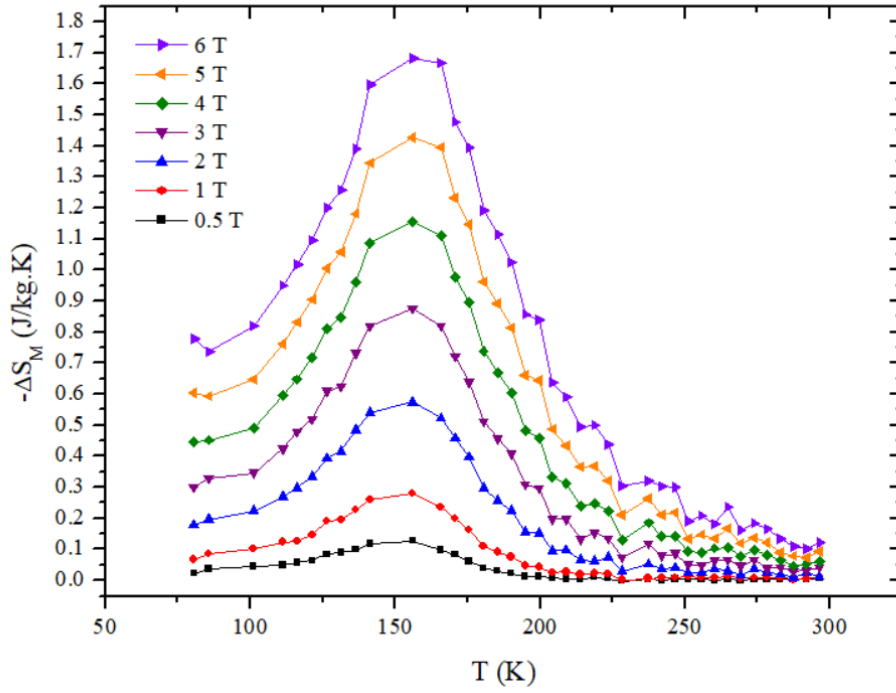


Şekil 8.37: Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 8.37’de katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$) numunesinin sıcaklık değişimine göre manyetik entropide meydana gelen değişimi gösterilmektedir. Şekle göre, numunenin Curie sıcaklığı etrafında manyetik entropi değişimleri en yüksek değişime sahip olmaktadır. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sırası ile 0.30, 0.63, 1.21, 1.72, 2.16, 2.56, 2.94 J/kg.K değerlerinde ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

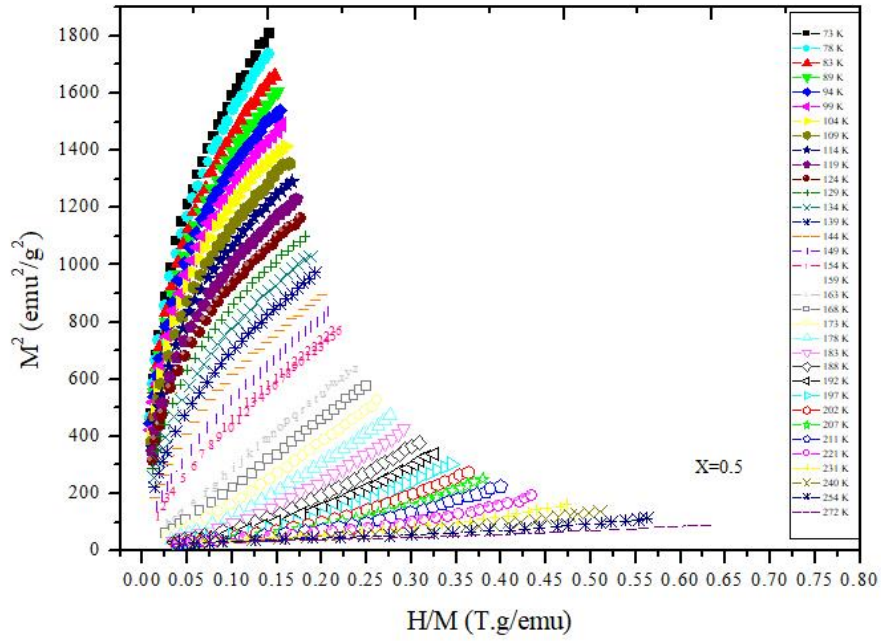


Şekil 8.38: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,3$) bileşiğinin Arrott çizimleri.



Şekil 8.39: Katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 8.39’de katihal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) numunesinin sıcaklık değişimine göre manyetik entropide meydana gelen değişimi gösterilmektedir. Şekle göre, numunenin Curie sıcaklığı etrafında manyetik entropi değişimleri en yüksek değişime sahip olmaktadır. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri ile eğrilerin pik değerlerinden görülen en yüksek entropi değişimleri ($|\Delta S_M|$), sırası ile 0.13, 0.28, 0.57, 0.87, 1.15, 1.42, 1.68 J/kg.K değerlerinden ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 8.40: Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) bileşiğinin Arrott çizimleri.

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0,5$) bileşiği için 0 T’den 5 T’ya kadar artan alanda Arrott çizimleri (M ve H/M eğrileri) şekil 4.40’da gösterilmiştir. Arrott çizimi Tc Curie sıcaklığı yakınında hemen hemen doğrusallık göstermektedir. Tüm Arrott çizimleri, ferrimanyetik ve paramanyetik fazlar arasındaki geçişin Banerjee kriterine göre ikinci dereceden olduğunu gösteren pozitif eğim sergilemektedir [30].

Genel olarak, manyetik faz geçişlerinin çoğu ikinci derecedendir. İkinci dereceden manyetik faz geçişleri olan numuneler birinci derece manyetik faz geçişlerine göre daha az manyetokalorik etki sergilemektedir [31, 32].

9. SONUÇ VE TARTIŞMA

Katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.15; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5$) tüm numuneler için oda sıcaklığında x-ışını spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarına göre, tüm numunelerin tek fazda olduğunu ve ortorombik yapıya sahip olduğunu gözlenmiştir. X-ışını kırınım deseni sonuçları, literatürle iyi bir uyum içinde oldukları gözlenmiştir[29].

Tüm numunelerin SEM görüntüleri, ortalama 1 ila 7 mikrometrelilik bir düz polikristal yapıyı yansıtır ve bütün numuneler yaklaşık olarak eşit tane büyüklüğü sahip oldukları gözlenmiştir. Manyetik özellikleri belirleyebilmek için bütün numunelerin manyetik ölçümleri yapılmış olup, 0.1 T'lık bir manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklık ile bağımlılığı ve $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.15; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5$) numuneleri için -5 T ila 5 T uygulanan manyetik alan aralığında 15 K' de manyetizasyonun alana bağımlılığı gözlenmiştir. Oluşan eğriler, tüm numunelerin Curie sıcaklığının çevresinde ferromanyetizmadan paramanyetizmaya kayma yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Curie sıcaklığının $x = 0.0$ 'dan $x = 0.15$ arasında 45 K den 181 K' ne, $x = 0.2$ 'den $x = 0.5$ arasında 180 K den 139 K'e kaydığı gözlemlenmiştir.

Tüm numuneler için manyetizasyon eğrileri üretilmiş olup bütün numunelerin düşük alanlarda hızlı bir şekilde artış gösterdiği ve tipik bir ferromanyetik davranış göstererek yüksek manyetik alanlarda doyuma yaklaştığı gözlenmiştir. Tüm Arrott çizimleri ($x=0.05$ hariç), ferrimanyetik ve paramanyetik fazlar arasındaki geçişin Banerjee kriterine göre ikinci dereceden olduğunu gösteren pozitif eğim sergilemektedir. Hazırlanan bütün numuneler için manyetizasyonun, ölçülen değerlerin farklı sıcaklık değerlerinde, uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir.

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.15; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5$) numunelerden elde edilen manyetik entropi eğrileri Curie sıcaklığı (T_c) etrafında belirli bir pik değerine sahiptir. Numunelerin pik sıcaklıkları ve pik değerleri manyetik alanla artar $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0.05; 0.15; 0.1; 0.2; 0.3; 0.5$) numunelerden manyetik entropi değişimleri, $H = 1\text{T}$ ve 1.5 T manyetik alan değeri altında gözlenmiştir. Ru katkısı arttıkça 1 T manyetik alanın altında manyetik entropi değişiyor. $|\Delta S_m|$ pik değerindeki düşüşün $x = 0.0$ 'dan $x = 0.5$ 'e kadar 8.81 J / kgK 'dan 0.13 J / kgK 'a düştüğü gözlenmiştir. Manyetik entropi değişiminde $|\Delta S_m|$ azalma, artan Ru katkısı ile ferromanyetik özelliğin azalmasına bağlı olabilir.

Doyum manyetizasyonuna ilaveten, manyetik faz geçişinin doğası, bir numunenin büyük manyetik entropi değişikliğine sahip olması için başka bir anahtar parametredir.

| ΔS_m | pik deęerindeki dūşūş doyum manyetizasyonundaki azalmaya ve birinci dereceden faz geçişinin doęasının artan Ru miktarı ile ikinci dereceden faz geçişine geçtięi sōylenbilir.



KAYNAKÇA

- [1] **V.Serkan Kolat**, LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB numunelerinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri, Doktora Tezi, 2007
- [2] **Ames Laboratory**, Room Temperature Magnetic Refrigeration, Retrived April 28th, 2014, from http://www.ameslab.gov/files/MagFridge_Foundation.pdf
- [3] **Egolf, W.P.**, Magnetic Heating and Refrigeration : A New Technology of Heat and Cold Production, Retrived April 28th, 2014, from http://www.unige.ch/energie/forel/energie/colconf/colloques/2006/Jcuepe06_Egolf.pdf
- [4] **Muller C., Vasile C., Risser M., Heitzler J., Keith B.**, New Air Conditioning and Refrigeration Magnetocaloric Gas Free System, International Symposium on Next Generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, 17-19 February 2010, Tokyo, Japan, pp.1-8.
- [5] **Shen, B.G., Sun, J.R., Hu, F.X., Zhang, H.W., Cheng, Z.H.**, Recent Progress In Exploring Magnetocaloric Materials, Advanced Materials, Vol.21, 2009, pp.4545-4564
- [6] **H.D. Megaw**, Crystal structure of double oxides of the perovskite type, Proc. Phys. Soc., 58 (1946) 133-154.
- [7] **David J. Griffiths**, Elektromagnetik Teori, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, (2003)
- [8] **Karaoğlu, B.** Sayısal Fizik, 1. Baskı, Seyir Yayıncılık, İstanbul, Türkiye, (2004)
- [9] **F. Emen**: “+3 Değerlikli Demir ve Nikel İyonları İçeren $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ Bileşiklerin Manyetik Özellikleri”, Master Tezi, Fen Bilimleri Enst., Çukurova Üniv. (2005)
- [10] **Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K., Tsokol, A.O.**, Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys., 68:1482-1533, 2005.
- [11] **Kervan, S.** $R_{1-x}R_xMn_2Ge_2$ İntermetalik Bileşiklerin Kristal Yapı ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2001.
- [12] **Ç. Kurt**: “Ferromanyetik Filmlerin Özelliklerinin Monte Carlo Metodu ile İncelenmesi”, Master Tezi, Fen Bilimleri Enst., Marmara Üniv. (2008)

- [13] **J. Restrepo.; Y. Labaye.;** J.M. Greneche.: “Magnetic Properties Of Maghemite Nanoparticles: A Heisenberg-Monte Carlo Study”, *Revista Colombiana De Fisica*, Vol.38, No. 4, (2006)
- [14] **ISSN 1063-7834**, *Physics of the Solid State*, 2009, Vol. 51, No. 10, pp. 2090– 2094. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009. Original Russian Text © É.E. Zubov, R. Puzhnyak, V.P. Pashchenko, V.I. Mikhailov, A. Esenchuk, S.F. Mironova, S. Pekhota, V.P. Dyakonov, V.N. Varyukhin, H. Szymczak, 2009, published in *Fizika Tverdogo Tela*, 2009, Vol. 51, No. 10, pp. 1970–1974
- [15] **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** (2018) 29:20156–20161
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-0148-0>
- [16] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817329286?via%3Dihub>
- [17] **J Mater Sci** (2008) 43:1734–1739 DOI 10.1007/s10853-007-2400-5
- [18] <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2013.18.4.386>
- [19] *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010) 241–244
- [20] Phan M.-H. ve Yu S.-C., (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308: p. 325.
- [21] **Gould, H., Tobochnik, J.**, *Thermal and Statistical Physics*, Princeton University Press, 39:50-52, 67, 2006.
- [22] **Ağıl, H.**, *Bor Esaslı İntermetalik Bileşiklerin Manyetik, Yapısal Ve Termal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [23] **Swalin, R.A.**, *Thermodynamics of Solids* (New York: Wiley), 23:131-140, 1962.
- [24] **Bazarov, I.P.**, *Thermodynamics* (Oxford, New York: Pergamon Press), 1964.
- [25] **Vonsovskii, S.V.**, *Magnetism* (Jerusalem: Israel Program Sci. Translations), 1974. 19. Kittel, C., *Elementary Statistical Physics* (New York: Wiley), 1958
- [26] **Belov, K.P.**, *Magnetic Transformations* (New York: Consultants Bureau), 1961
- [27] **Tishin, A.M.**, Magnetocaloric effect in strong magnetic fields, *Cryogenics*, 30:127-136, 1990.
- [28] **Gopal, E.S.R.**, *Specific Heats at Low Temperatures* (New York: Plenum Press), 1966.
- [29] <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.07.006>
- [30] **Banerjee, S.K.**, On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Phys. Lett.*, 12:16-17, 1964.
- [31] **Brück, E., et al.**, Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited), *Magn. Mater.*, 310:2793-2799, 2007.

- [32] **Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K.**, Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects, *Int. J. Ref.* 31:945- 961, 2008.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Turgut KANIKIRMIZI

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 2006-2011

