

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETOKALORİK MALZEMELERDE FARKLI ENTROPİ
HESAPLAMA YÖNTEMLERİ**



Ünal EŞTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2019

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MANYETOKALORİK MALZEMELERDE FARKLI ENTROPİ
HESAPLAMA YÖNTEMLERİ**



Ünal EŞTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2019

Tezin Başlığı :Manyetokalorik Malzemelerde Farklı Entropi Hesaplama Yöntemleri

Tezi Hazırlayan : Ünal EŞTÜRK

Sınav Tarihi : 18/06/2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Hüseyin GENÇER**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Tekin İZGİ
İnönü Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Harun KAYA
Malatya Turgut Özal Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “*Manyetokalorik Malzemelerde Farklı Entropi Hesaplama Yöntemleri*” 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.

Ünal EŞTÜRK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETOKALORİK MALZEMELERDE FARKLI ENTROPİ HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Ünal EŞTÜRK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

104+x

2019

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin GENÇER

Bu çalışmada, literatürde yer alan manyetokalorik etki ölçüm ve hesaplama yöntemleri incelenmiştir. Ölçüm ve hesaplamalarda, katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$) manganitler örnek olarak alınmıştır. Öncelikle üretilen malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. X ışınları analizinde Ca yerine Mg eklenmesinin dikkate değer bir yapısal değişikliğe neden olmadığı, bütün örneklerin ortorombik simetriye sahip olduğu gözlenmiştir. Mg konsantrasyonuna bağlı olarak doyum manyetizasyonundaki ve Curie sıcaklığındaki düşüş ($x=0$ için 267 K ve $x=0.33$ için 96 K) Mg eklenmiş örneklerde ferromanyetizmanın zayıflamasına bağlanmıştır. Maksimum manyetik entropi değişimi Maxwell eşitlikleri ve Landau teorisi kullanılarak iki farklı şekilde hesaplanmıştır. 1 T manyetik alanda maksimum manyetik entropi değişimi $x=0$ için 4.07 J/kg K değerinden $x=0.33$ için 0.41 J/kg K değerine düştüğü görülmüştür. Her iki yöntemle hesaplanan sonuçların birbirleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Manyetokalorik Etki, Maxwell Eşitlikleri, Landau Teorisi, Manyetokalorik Malzemeler

ABSTRACT

Ms.D. Thesis

DIFFERENT ENTROPY CALCULATION METHODS IN MAGNETOCALORIC MATERIALS

Ünal EŞTÜRK

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

104+x

2019

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin GENÇER

In this study, magnetocaloric effect measurement and calculation methods used in the literature are examined. In magnetocaloric effect measurements and calculation methods, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$) compounds produced by solid state reaction method were taken as examples. Firstly, the structural and magnetic properties of the produced compounds were investigated. X-ray analyses indicated that the substitution of Ca by Mg produced no considerable structural change and only the diffraction peaks for orthorhombic symmetry were obtained for all samples. The decrease in saturation magnetisation and Curie temperature (267 K for $x=0$ and 96 K for $x=0.33$) were attributed to weakening of the ferromagnetism in Mg doped samples. Maximum magnetic entropy change was calculated in two different ways by using Maxwell equations and Landau theory. The maximum value of the magnetic entropy change at 1 T decreased from 4.07 J/kg K for $x = 0$ to 0.41 J/kg K for $x = 0.33$. The results calculated by both methods were found to be in agreement with each other.

KEYWORDS: Magnetocaloric Effect, Maxwell Equations, Landau Theory, Magnetocaloric Materials

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 2013/36 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup bu projenin maddi olanakları kullanılmıştır. Desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Rektörlüğüne ve Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgmeden sabırla beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin GENÇER'e;

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında gösterdikleri ilgi ve yardımlarından ötürü hocalarım Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a, Sayın Prof. Dr. V. Serkan KOLAT' a ve Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ'ye ;

Her fırsatta yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Dr. Gökhan KIRAT, Dr. Melike PEKTAŞ, Uzm. Necati Erhan CENGİZ ve arkadaşım Adnan İLHAN'a;

Her zaman ve her şartta yanımda olan ve bana desteğini esirgemeyen hayatıma anlam katan ve en değerli hazinelerim sevgili eşim Kübra Kara EŞTÜRK ve canım oğlum Yağız Mert EŞTÜRK'e, bu yolda beni cesaretlendiren ve her an arkamızda desteklerini hissettiğim kıymetli EŞTÜRK ve KARA ailesine,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Manyetokalorik Etki.....	5
2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamik Özellikleri.....	9
2.3. Manyetokalorik Etkide Faz Geçişleri.....	14
2.3.1. Birinci Dereceden Faz Geçişleri.....	15
2.3.1.1. Birinci Dereceden Faz Geçişinde Manyetik Entropi (ΔS_M) Değişimi.....	16
2.3.1.2. Birinci Dereceden Faz Geçişinde Adyabatik Sıcaklık (ΔT) Değişimi	18
2.3.2. İkinci Dereceden Faz Geçişleri	20
2.4. Perovskite Manganit Yapılar	22
2.4.1. Perovskite Manganitlerin Yapısal Özellikleri	23
2.4.2. Perovskite Manganitlerin Elektronik ve Manyetik Özellikleri	24
2.5. Manyetokalorik Malzemeler.....	28
3. MANYETOKALORİK ETKİ ÖLÇME YÖNTEMLERİ.....	31
3.1. Doğrudan Ölçme Yöntemleri	31
3.1.1. Değişken Manyetik Alan Altında Yapılan Ölçümler	31
3.1.2. Sabit Manyetik Alan Altında Yapılan Ölçümler	35
3.1.3. Termoakustik Yöntem ile Yapılan Ölçümler	36
3.2. Dolaylı Ölçme Yöntemleri	38
3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri ile Hesaplama.....	38
3.2.2. Isı Sığası Ölçümleri ile Hesaplama	43
3.2.3. Direnç Ölçümleri ile Hesaplama	44
3.2.4. Landau Teorisi ile Hesaplama	47
3.2.5. Ortalama Alan Yaklaşımı ile Hesaplama	50
3.3. Teorik Hesaplama Yöntemleri.....	52
3.3.1. Monte Carlo Modeli ile Hesaplama.....	52
3.3.2. Bean ve Rodbell Modeli ile Hesaplama	55
3.3.3. Fenomolojik Model ile Hesaplama.....	58

4.	MATERYAL VE YÖNTEM	61
4.1.	Katıhal Reaksiyon Yöntemi ile Numunelerin Hazırlanması	61
4.2.	X-Işınları ve SEM Ölçümleri	63
4.3.	Manyetik Ölçümler	64
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI	66
5.1.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Yapısal Özellikleri	66
5.2.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Manyetik Özellikleri	74
5.3.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Manyetokalorik Özellikleri	80
5.4.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ Malzemelerinin Maxwell Eşitlikleri ve Landau Teorisi ile Hesaplanan Manyetokalorik Özelliklerinin Kıyaslaması	86
6.	TARTIŞMA VE SONUÇ	91
7.	KAYNAKLAR	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemleri ile manyetik soğutma sistemlerinin karşılaştırılması	3
Şekil 1.2.	Web of Science verilerinden elde edilen; yıllara göre manyetokalik etki konulu yayınlanan makale sayısı	4
Şekil 2.1.	Manyetokalik Etkinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2.	Manyetokalik Etki Süreçleri b) ve c) İzotermal Süreci d) ve e) Adyabatik Süreci.....	6
Şekil 2.3.	H_0 ve H_1 manyetik alanında toplam entropinin durumunu gösteren Entropi-Sıcaklık Grafiği	7
Şekil 2.4.	Birinci ve İkinci Dereceden Faz Geçişlerine Göre Fiziksel Özellikler	15
Şekil 2.5.	H_1 ve H_2 olmak üzere iki manyetik alanda birinci dereceden faz geçişi civarında bir manyetik sistemin şematik S-T grafiği	16
Şekil 2.6.	a) Küçük A-site katkı olması durumunda c) Büyük A-site katkı olması durumunda b) İdeal Kübik Perovskite Yapı.....	22
Şekil 2.7.	$LaMnO_3$ numunesinin ortorombik kristal yapısı	24
Şekil 2.8.	Mn^{+4} iyonunun kristal alan içerisindeki orbitalleri ve enerji seviyeleri	25
Şekil 2.9.	Mn^{+3} iyonunun Low ve High spin durumları.....	26
Şekil 2.10.	J-T Bozunumu.....	27
Şekil 2.11.	a) Super Exchange etkileşimi b) Double Exchange etkileşiminin şematik gösterimi	28
Şekil 2.12.	$\Delta H=5T$ durumunda malzeme gruplarının ΔS -T dağılımları.....	30
Şekil 3.1.	Manyetokalik Etki Hesaplama Yöntemleri	31
Şekil 3.2.	Farklı termoçift kullanılarak manyetokalik etkinin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.3.	Darbeli manyetik alan kaynağıyla manyetokalik ölçüm yapan sistemin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.4.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ numunesinin doğrudan ve dolaylı yöntemlerle kıyaslanması.....	34
Şekil 3.5.	Süperiletken selonoidli doğrudan ölçüm sistemi.	35
Şekil 3.6.	Termoakustik yöntemle ölçümleri için tasarlanan deneysel düzenek ..	37
Şekil 3.7.	Termoakustik methodda kullanılan ölçüm hücresi ve mikrofon probun şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.8.	Manyetik entropi değişiminin M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı	39
Şekil 3.9.	Trapez Kuralı yardımıyla ΔS ' nin nümerik hesaplanması.....	40
Şekil 3.10.	Birinci dereceden faz geçişine sahip malzemenin a) Maxwell Eşitlikleri b) Clausius-Clapeyron Eşitliği kullanılarak hesaplanan alanlar c) Kıyaslamalı manyetik entropi değişimi	42
Şekil 3.11.	Direnç-Manyetizasyon Grafikleri	46
Şekil 3.12.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ numunesinin manyetizasyon eğrilerinden ve direnç ölçümlerinden hesaplanan manyetik entropisinin kıyaslanması.....	46

Şekil 3.13.	$\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ numunesinin doğrudan, ısı sığası ve direnç ölçümlerinden hesaplanan manyetik entropisinin kıyaslanması.....	47
Şekil 3.14.	a) Arrott-Plot Grafiği b) Arrott-Plot eğrisinin ikinci derece bir polinoma fit edilmesi	49
Şekil 3.15.	Landau katsayılarının sıcaklığa göre grafiği.....	49
Şekil 3.16.	$\text{La}_{0.61}\text{Bi}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesine ait grafikler	52
Şekil 3.17.	Saf Gd malzemesinin deneysel ve Monte Carlo yöntemi ile a) Isı Sığası b) Manyetik Entropi Değişiminin kıyaslamalı grafikleri.....	54
Şekil 3.18.	$\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.9}\text{Ag}_{0.1}$ numunesinin entropi değişimleri a) S-T grafiği b) Toplam entropi ve manyetik entropinin karşılaştırılması.....	58
Şekil 3.19.	M-T eğrisi, M_i ve M_f noktaları.....	59
Şekil 3.20.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ numuneleri için teorik (kalın çizgi) ve deneysel (semboller) verilerin gösterimi	60
Şekil 4.1.	Katıhal reaksiyon methodunda kullanılan aletler (a) Kül fırın (b) Peletleme sistemi (c) Presleme sistemi	62
Şekil 4.2.	Katıhal Reaksiyon Modelinin Şematik Gösterimi.....	63
Şekil 4.3.	VSM sisteminin çalışma prensibi	65
Şekil 5.1.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$) XRD eğrisi.....	66
Şekil 5.2.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri	68
Şekil 5.3.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri.....	69
Şekil 5.4.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri.....	70
Şekil 5.5.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri.....	71
Şekil 5.6.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri.....	72
Şekil 5.7.	$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri	73
Şekil 5.8.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.33 değerleri için M-T grafiği	74
Şekil 5.9.	-7 T ve 7 T uygulanan manyetik alanda 5 K Sıcaklıkta $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin farklı Mg oranlarındaki M-H grafiği.....	76
Şekil 5.10.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği.....	77
Şekil 5.11.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği.....	77
Şekil 5.12.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği.....	78
Şekil 5.13.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği	78
Şekil 5.14.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği	79
Şekil 5.15.	$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği.....	79
Şekil 5.16.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	81
Şekil 5.17.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	81

Şekil 5.18.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	82
Şekil 5.19.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	82
Şekil 5.20.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	83
Şekil 5.21.	$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği.....	83
Şekil 5.22.	$\Delta H = 1 \text{ T}$ alan altında malzemeye ait ΔS_M Manyokalorik Etki Ölçüm Değerleri	85
Şekil 5.23.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin $x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 göre Arrot-Plot grafikleri	87
Şekil 5.24.	$x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 için Landau katsayıları.....	88
Şekil 5.25.	$x=0.02$ için kıyaslamalı manyetokalorik etki hesaplaması	89
Şekil 5.26.	$x=0.1$ için kıyaslamalı manyetokalorik etki hesaplaması	89
Şekil 6.1.	Curie Sıcaklığının Mg katkısına göre değişimi	95

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1.	Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri	61
Tablo 5.1.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait örgü parametreleri.....	67
Tablo 5.2.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait Curie Sıcaklığı ve doyum manyetizasyonları.....	75
Tablo 5.3.	$\Delta H = 1 \text{ T}$ alan altında malzemeye ait ΔS_M Manyokalorik Etki Ölçüm Değerleri	84
Tablo 6.1	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin Goldschmidt Tolerans faktörü.....	93
Tablo 6.2.	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait literatürdeki çalışmalar	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

MKE	Manyetokalorik etki
ΔS_m	Manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
T_c	Curie sıcaklığı
S_m	Manyetik entropi
S_e	Elektronik entropi
S_l	Örgü entropisi
C	Isı sığası
C_l	Örgü ısı sığası
C_m	Manyetik ısı sığası
C_e	Elektronik ısı sığası
T (K)	Sıcaklık
H	Manyetik Alan
M	Manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
E	Enerji
U	İç enerji
P	Basınç
V	Hacim
G	Gibbs serbest enerjisi
F	Helmhotz serbest enerjisi
μ_B	Bohr magnetonu
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
R	Evrensel gaz sabiti
S	Spin açısal momentumu
c_1, c_2, c_3	Landau katsayıları
ρ	Direnç katsayısı

1. GİRİŞ

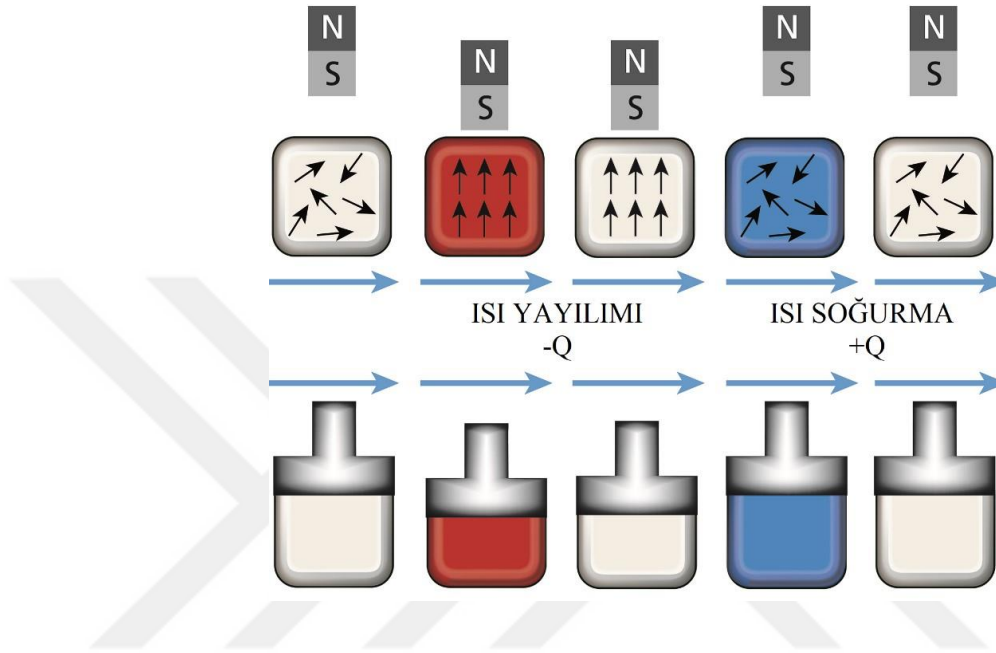
İnsanoğlu hayatının her aşamasında beslenme ihtiyacını karşılamak için uygun saklama ortamlarını ve yaşam kalitesinin artmasına yönelik konfor ihtiyacını bir gereksinim olarak geliştirme çabasındadır. Bu gelişim çabasının en yoğun yaşandığı alanlardan biriside soğutma teknolojileridir. Dünya’da üretilen enerjinin yaklaşık %20’sini soğutma ve iklimlendirme sistemleri tarafından harcanmaktadır [1]. Uzun süreli gıda saklama sistemleri, sanayi alanında düşük sıcaklık uygulamaları, ortam sıcaklığının konfor şartlarına getirilmesi, endüstriyel alanda soğutma ve depolama v.b durumlar soğutma teknolojisinin bizler için ne kadar önemli olduğu göstermektedir. Günümüzde ev ve işyerlerimizde en çok kullanılan soğutma sistemleri gaz sıkıştırma ilkesine göre çalışan soğutma sistemleridir. Bu sistemlerde kullanılan gazlar sera gazları olarak bilinen zehirleyici ve yanıcı olmayan CFC (cloroflorocarbon) ve HCFC (hidrocloroflorocarbon) gazlarıdır. Bu gazlar her ne kadar soğutma işlemleri için uygun özellikte olsa da atmosfere salınımlarında özellikle CFC’nin kimyasal kararlılığı fazla olduğundan ozon döngüsüne zarar vermektedir. Birleşmiş Milletlere üye 196 ülkenin taraf olduğu Montreal Protokolü, soğutma sistemlerindeki gazların ozon tabakası üzerindeki etkisi dikkate alınarak, CFC ve HCFC gibi gazların tüketiminin azaltılmasına yönelik tedbirlerin alınmasını sağlamıştır. Bu nedenle soğutma teknolojisine yeni bir akış açısı kazandırma gerekliliği ortaya çıkmıştır. Gaz sıkıştırmalı sistemlerin enerji verimliliğinin düşük olması da yeni teknoloji zorunlu kılmaktadır. Ülkelerin enerji politikalarının dışa bağımlılıktan kurtulmaya yönelik olduğu gerçeği de dikkate alındığında çevre dostu, maliyeti düşük, enerji verimliliği yüksek ve kullanışlı sistemlerin tasarlanması gerekmektedir. Manyetokalorik malzemelere dayanan manyetik soğutma cihazları, sadece gazsız bir çevrimin dezavantajına sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda geleneksel gaz sıkıştırma soğutmasına kıyasla %20-50 oranında arttırılmış verim elde ederek geleneksel soğutma teknolojisini değiştirme potansiyeline sahiptir [2].

Manyetik soğutmanın işleme mantığı, manyetik özellik gösteren bir malzemenin manyetokalorik etki (MKE) göstermesidir. MKE gösteren malzemeye manyetik alan uygulandığında malzemenin manyetik momentlerinin yönelimi uygulanan dış manyetik alanın yönüyle paralel olacak şekilde konumlanır ve böylece malzeme ısınma meydana gelir. Dış manyetik alan kaldırıldığında ise malzemenin manyetik momentleri eski haline gelmekte ve malzeme soğumaktadır. Manyetik soğutmanın ana

mantığı, MKE gösteren malzemeye dış manyetik alan uygulayıp, ortamdan ısı transferini sağlamak ve manyetik alanı kaldırmaktır. Bu esnada malzemenin iç dinamiklerinden kaynaklı ısınma ve soğuma olayı meydana gelmektedir. Manyetik soğutma, çevresel etki, maliyet ve enerji tüketimi açısından klasik gaz sıkıştırma sistemlere kıyasla daha uygun bir sistemdir.

Manyetik soğutmanın temelini oluşturan fiziksel olay olan MKE, ilk olarak 1881 yılında E. Warburg tarafından manyetik alan uyguladığı demir örneğinin sıcaklığında mili Kelvin (mK) seviyesinde ısınmasını ve manyetik alanı kaldırıldığında ilk sıcaklığına soğuduğunu gözlemlenmiştir [3]. Literatürde Fransız fizikçi Weiss ve İsveçli fizikçi Piccard tarafından 1917 yılında 1.5 T manyetik alanda uygulayarak nikelde büyük ve geri dönüşümlü bir sıcaklık değişimini keşfettiği ve MKE'yi ilk bulanlar olduğu da bildirilmiştir [4]. 1926 yılında P. Debye ve 1927 yılında W. F. Giaque birbirlerinden bağımsız yapmış oldukları çalışmalarda manyetik soğutmanın temelini oluşturmuşlardır [5,6]. Paramanyetik özellik gösteren tuzlar kullanılarak adyabatik demanyetizasyon çalışmaları ile düşük sıcaklıklara ulaşılmak istenilmiştir. Yapılan bu çalışmaları takiben 1933 yılında D. P. MacDougall ve W. F. Giaque tarafından ilk deneysel çalışmalarda gadolinyum sülfat malzemesinin sıcaklığını başlangıç sıcaklığı 3.4 K' den 0.53 K'e, 2 K' den 0.34 K'e ve 1.5 K' den 0.25 K' e kadar düşürmeyi başarmışlardır. Ardışık yapılan demanyetizasyon işlemlerinde düşük sıcaklıklara ulaşabileceğini belirtmişlerdir [7]. Bu çalışmalarının sonucunda 1949 yılında W. F. Giaque aşırı düşük sıcaklıklarda maddelerin davranışları ile ilgili kimyasal termodinamik alanındaki katkıları için Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür. 1970'li yıllarda manyetokalorik etki çalışmaları önem kazanmış olup, 1976 yılında G. V. Brown gadolinyum ve gadolinyum bazlı alaşımlar ile çalışmalara başlamıştır. G. V. Brown yapmış olduğu çalışmalarda o güne kadar ki oda sıcaklığına en yakın sıcaklığa ulaşmıştır [8]. 1996 yılında D.T. Morelli ve arkadaşları LaMnO tabanlı katkılanmış perovskite tipi malzemelerle manyetokalorik etki çalışmalarını yapmıştır [9]. Morelli' nin çalışması perovskite tipi malzemelere olan ilgiyi çekmiş, 1996 yılında X. X. Zhang LaCaMnO malzemesi üzerinde büyük manyetokalorik etki gözlemlemiş ve bu tip malzemelerde çalışma hızla artmıştır [10]. 1997 yılında V. K. Perchasky ve K. A. Jr. Gschneidner yapmış oldukları çalışmada Gd bazlı $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ alaşımda saf Gd'ye göre daha büyük manyetokalorik etki gözlemlemiştir [11].

Manyetokalorik etkinin teknolojik olarak uygulanabilir olması için gerekli çevrimi sağlayacak prototipler ve daha ileriki seviyeler için gereken sistemlerin tasarlanması gerekmektedir. Halen kullanılmakta olan soğutma teknolojisi olan gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemleri ile manyetik soğutma sistemleri arasındaki süreçlerin karşılaştırılması Şekil 1.1’ te gösterilmiştir.

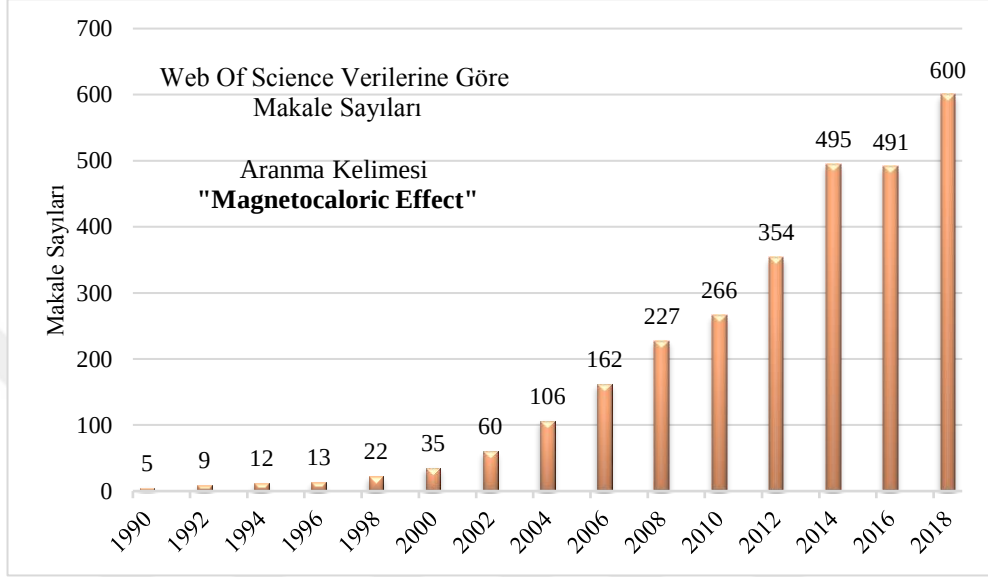


Şekil 1.1. Gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemleri ile manyetik soğutma sistemlerinin karşılaştırılması [12]

Şekil 1.1’te gösterilen süreçlerde gaz sıkıştırılmalı soğutma sistemlerinde ısısal olarak yalıtılmış olan pistonlu bir sistemde bulunan gazın sıkıştırılması, manyetik soğutma sistemlerindeki malzemeye manyetik alan uygulanması ile sistemde kullanılan gaz ve malzemenin ısınması sağlanır. Pistonun serbest bırakılıp gazın genleşmesi ile manyetik alanın kaldırılması sonucu da soğuma sağlanır. Böylece bu çevrim sürekli olarak sağlanarak bir soğutma çevrimi kurulur. Bu çevrimin uygulandığı manyetik soğutma sistemleri, yakın gelecekte gündelik yaşamda yerini alacaktır.

Manyetik soğutma sistemlerinin avantajları kadar dezavantajı da vardır. Özellikle oda sıcaklığında uygun veriminin alınabilmesi için mevcut çalışmalar baz alındığında yüksek manyetik alan gerektirmektedir. Bu durum da insan sağlığı düşünüldüğünde tehlike bir durum oluşturmaktadır.

Son yıllarda manyetokalorik etki alanında yapılan çalışmalar ilgi çekici olmuştur. Web of Science verilerine göre; 1990–2018 yılları arasında manyetokalorik etki konulu yapılan yayın sayısı Şekil 1.2’ de gösterilmektedir. 2000 yılları sonrasında yapılan çalışmalarda üstün manyetokalorik etki gösteren malzemelerin gözlemlenmesi 2000’li yıllardan sonra yapılan çalışmalarda artışın sebebi olarak gösterilebilir.



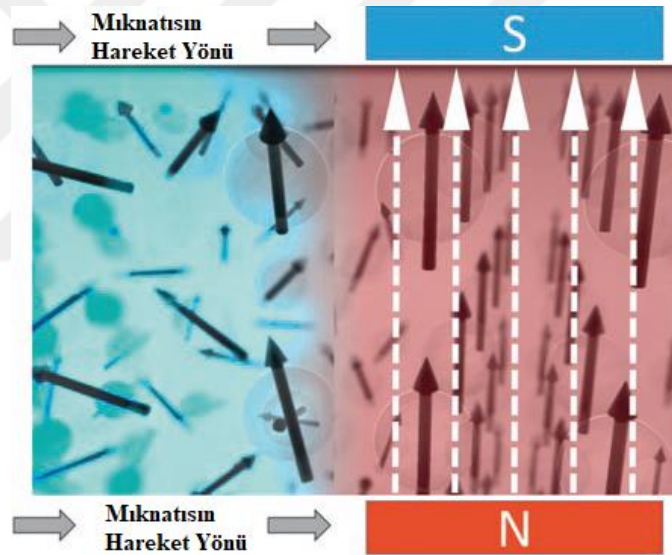
Şekil 1.2. Web of Science verilerinden elde edilen; yıllara göre manyetokalorik etki konulu yayınlanan makale sayısı

Bu çalışmada $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$ yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiş olup saf sistem olan $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ yapısına Mg katkıladıkça sistemin özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Elde edilen veriler çeşitli yöntemlerle anlamlandırılıp değerlendirilmiştir. Manyetokalorik etkinin hesaplamasında genel yöntem olan Maxwell Eşitliklerinin yanı sıra Landau metodunda kullanılarak karşılaştırılmalı bir değerlendirme yapılmıştır. Numuneler katıhal reaksiyon metoduyla elde edilmiştir. X-ışını toz kırınımı, Sem analizleri ve VSM ölçümleri yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Manyetokalorik Etki

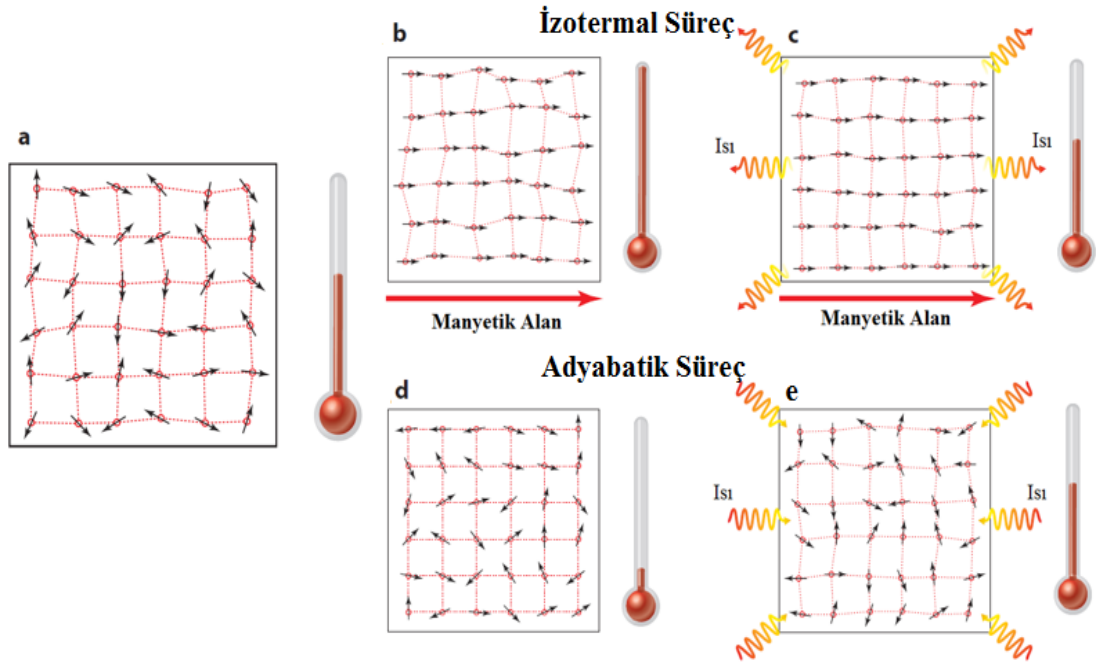
Manyetokalorik etki kısaca manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulanması ve kaldırılmasıyla malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimdir. Şekil 2.1.' de gösterildiği üzere manyetik özellik gösteren bir malzemeye manyetik alan uygulandığında, rastgele dağılım gösteren manyetik momentlerinin manyetik alanla aynı yönde düzenli bir hale gelmesiyle malzemenin ısınması gözlemlenir. Manyetik alan kaldırıldığında ise malzemenin manyetik düzeni eski hale gelir. Bu ısınmanın nedeni malzemenin iç dinamiklerinden biri olan entropi ile ilgilidir. Termodinamiğin 2.yasası kısaca şu şekilde açıklamak gerekirse; entropi termal işlemlerde yönü belirler. Tüm termal işlemlerde entropi ya sıfırdır, ya pozitifdir.



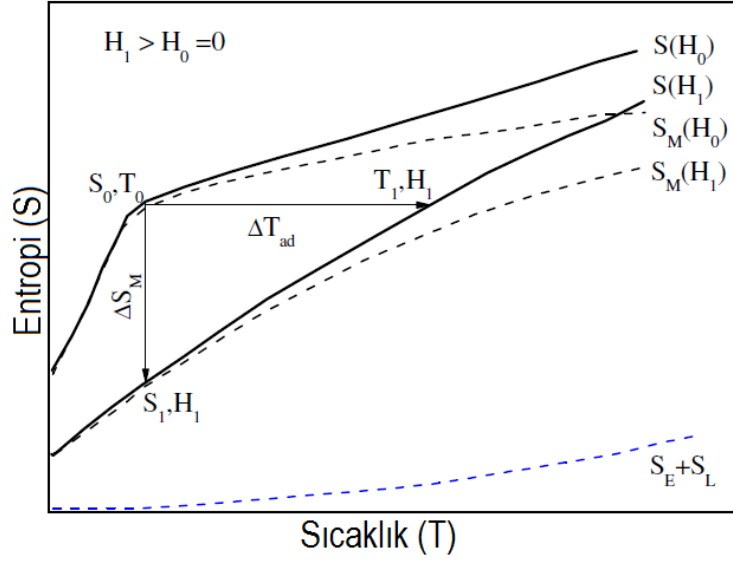
Şekil 2.1. Manyetokalorik Etkinin şematik gösterimi [13]

Manyetik malzemenin en önemli iç parametrelerinden birisi olan manyetik entropi devreye girer ve sistemin toplam entropisi uygulanan manyetik alandan dolayı azalmaya başlamaktadır. Malzeme bu düzenli duruma karşı entropisini artırma eğilimi göstermektedir. Bunun sonucunda bir başka iç parametre olan örgü titreşimlerini arttırarak, malzemenin örgü entropisini arttırmaya eğilim göstermektedir. Örgü titreşimleri arttıkça sistemde ısı artışı meydana gelir. Bu durumdan dolayı malzemede ısı artışı meydana gelmektedir.

Manyetik malzemeye manyetik alanın uygulanması ve kaldırılması manyetokalorik etkide iki ana süreç olarak tanımlanmaktadır. Manyetik alanın uygulandığı süreç izotermal süreç (Eş ısıl manyetizasyon) olarak adlandırılmaktadır. İzotermal süreçte manyetik malzemeye manyetik alan uygulanmaktadır. Malzemeye manyetik alan uygulanmış olup spinlerinin yönelimleri uygulanan alanla aynı yönde olarak konumlanmıştır. İşte bu süreçte malzemenin toplam entropisi azaldığından örgü titreşimi vasıtasıyla ısınıp artırır ve ortaya çıkan bu ısı uygun çevrimler ile başka ortama aktarılmaktadır. İkinci süreç olan adyabatik süreçte (Adyabatik demanyetizasyon) ise malzemeye uygulanan manyetik alan ortadan kaldırılmaktadır. Manyetik alanın kaldırılması ile malzemenin manyetik entropisi artacaktır fakat toplam entropi sabit kalacağından malzeme örgü titreşimlerini azaltarak örgü entropisini azaltmakta ve böylece sistemin toplam entropisi korunmaktadır. Örgü titreşimlerinin azalması ile malzemede soğuma meydana gelmektedir. Şekil 2.2' de izotermal ve adyabatik süreç gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Manyetokalorik Etki Süreçleri b) ve c) İzotermal Süreci d) ve e) Adyabatik Süreci [14]



Şekil 2.3. H_0 ve H_1 manyetik alanında toplam entropinin durumunu gösteren Entropi-Sıcaklık Grafiği [15]

Şekil 2.3. manyetik bir malzemenin sabit basınç altındaki iç dinamiklerinin sıcaklıkla değişimi sonucunda malzemenin toplam entropisinin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Malzemeye manyetik alan uygulandığında H_1 manyetik alanı, T_1 sıcaklık değerini ve malzemeye hiçbir şekilde manyetik alan uygulanmadığı andaki manyetik alan değeri H_0 , sıcaklık değeri ise T_0 değerlerini ifade etmektedir. Manyetik alanının varlığı ve yokluğundaki sıcaklık değerlerinin farkı (ΔT_{ad}) manyetokalorik etkiyi ifadeyi etmektedir. Sabit sıcaklık değerinde, manyetik entropi değerlerindeki fark (ΔS_M) manyetokalorik etkiyi başka bir şekilde ifade etmektedir. Manyetik alanın artmasından dolayı entropi değerinde azalma olduğu görülmektedir. Eşitlik 2.1.' de sabit basınç altında olan manyetik bir malzemenin toplam entropisinin bileşenleri gösterilmiştir. Manyetik bir malzemenin sabit basınç altında, toplam entropisi sıcaklığa ve dış manyetik alana bağlı olarak değişmektedir. Toplam entropiye katkı birden fazla sebepten gelmektedir. Malzemenin iç parametreleri olan, örgü entropisi S_L , elektronik entropi S_E ve manyetik entropi S_M ' den katkı gelmektedir [15]. Ayrıca çok düşük sıcaklıklarda yani milikelvin seviyelerindeki sıcaklıklarda çekirdek entropisi S_N ' den gelen katkı dikkate alınır fakat geçiş sıcaklığının bulunduğu sıcaklıklarda ve bu sıcaklığa yakın sıcaklıklarda çekirdek entropisini ihmal edilmektedir. Genellikle oda sıcaklığı ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışmalar yapıldığından çekirdek entropisi ihmal edilmektedir [16].

$$S_{\text{Toplam}}(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T) \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1’ de gösterilen toplam entropi ifadesinde, sistemin toplam entropisine katkı örgü (S_L) , elektronik (S_E) ve manyetik entropiden (S_M) gelmektedir. MKE’ye S_E ’ nin katkısı var ise deneysel elektronik ısı sığası verilerinden hesaplanabilmektedir. [17]. Özellikle 20 K’ den düşük sıcaklıklarda S_E manyetik alana hassas bir şekilde bağlıdır. Burada S_L ve S_E ‘ ye manyetik alandan gelen katkı ihmal edilebilmektedir [16]. S_L atom hareketlerine bağlı bir parametredir. Debye açılımı ile basit bir yaklaşım yaparak bu ifade tanımlanmaktadır.

$$S_L = N_a R \left[12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 3 \ln(1 - e^{T_D/T}) \right] \quad (2.2)$$

Burada N_a atom sayısı, R gaz sabiti ve T_D Debye sıcaklığıdır. Elektronik entropi, sıcaklıkla doğru orantılı şekilde değer kazanmaktadır. Bu oran ise elektronik ısı sığası katsayısı γ_e ’ dir.

$$S_E = \gamma_e T \quad (2.3)$$

Manyetik bir malzeme için en önemli karakteristik özelliklerden birisi manyetik entropidir. Paramanyetik bir malzemede manyetik entropiyi hesaplamak için istatistiksel açıdan bakmakta fayda vardır. N manyetik atom sayısını, J toplam açısal momentum olmak üzere tek bir atom için manyetik entropi Eşitlik 2.4’ teki gibi yazılmaktadır.

$$S_M(T, H) = N k_B \left[\ln \frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J} x)}{\sinh(\frac{1}{2J} x)} - x B_J(x) \right] \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’teki x tanımlı ifade olmak üzere;

$$x = \frac{g J \mu_B H}{k_B T} \quad (2.5)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.6)$$

$B_J(x)$ Eşitlik 2.6'da gösterilmiş olup, Brillouin fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve düşük manyetik alan değerinde $\sinh(x) \approx x$ yaklaşımı ile paramanyetik malzemelerde manyetik entropi ifadesi Eşitlik 2.7 gibi düzenlenebilir.

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J + 1) - \frac{J + 1}{3J} x^2 \right] \quad (2.7)$$

Manyetik entropi düzensizliği maximum olduğu durumda yani $H \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$ durumunda bir atomun manyetik entropi ifadesi,

$$S_M = Nk_B \ln(2J + 1) \quad (2.8)$$

Şeklinde ifade edilir. Bir mol manyetik atom için Eşitlik (2.8)' i düzenlersek,

$$S_M = N_A k_B \ln(2J + 1) = R \ln(2J + 1) \quad (2.9)$$

olarak düzenlenir. Burada R gaz sabitidir [18].

2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamik Özellikleri

Manyetik alan uygulanan manyetik bir malzemenin iç enerjisi entropi, hacim ve manyetik alanın fonksiyonudur. Eşitlik 2.10' da iç enerji tanımlanmıştır. İç enerjinin T ve P' ye göre değişimi Eşitlik 2.11'de ifade edilmiştir.

$$U = U(S, V, H) \quad (2.10)$$

$$dU = TdS - PdV - MdH \quad (2.11)$$

Serbest enerji bir sistemin iş yapabilmesi için gereken kullanılabilir enerjiyi ifade eder. Sabit hacime sahip sistemlerde Helmholtz Serbest Enerjisi (F) Eşitlik 2.12'de, sabit basınç altında bulunan sistemlerde Gibbs Serbest Enerjisi (G) Eşitlik 2.14'de tanımlanmıştır.

Helmholtz	Serbest	$F = U - TS$	(2.12)
Enerjisi;			

$$dF = -SdT - PdV - MdH \quad (2.13)$$

Gibbs Serbest Enerjisi;	$G = U - TS + PV - MH$	(2.14)
--------------------------------	------------------------	--------

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (2.15)$$

Helmholtz serbest enerjisi için yazılan iç parametreler entropi (S), basınç (P) ve manyetizasyon (M), dış parametreler olan T (sıcaklık), hacim (V) ve manyetik alan (H) ile yer değiştirebilmektedir.

$$S(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad (2.16a)$$

$$M(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V} \quad (2.16b)$$

$$P(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad (2.16c)$$

Benzer şekilde Gibbs serbest enerjisi de yazılabilir.

$$S(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (2.17a)$$

$$M(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} \quad (2.17b)$$

$$P(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H,T} \quad (2.17c)$$

Gibbs serbest enerjisi için M parametresi H parametresine bağlı olarak yazılırsa;

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,P} \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.17 ve 2.18 kullanılarak Eşitlik 2.19a, 2.19b ve 2.19c'de gösterilen Maxwell eşitlikleri olarak tanımlanan matematiksel ifadeler elde edilir.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (2.19a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (2.19b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,P} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,P} \quad (2.19c)$$

Sabit bir parametre için ısı sığası değeri C ;

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (2.20)$$

Burada x sabit bir parametreyi tanımlamaktadır. Burada δQ ifadesi sistemde dT kadar sıcaklığı oluşturabilmek için gereken ısı miktarıdır. Termodinamiğin ikinci yasasından yola çıkarak yukarıdaki ifade üzerinde düzenlersek ısı kapasitesi aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$S = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.21)$$

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (2.22)$$

Hacimsel ısısal genleşme katsayısı $\alpha_T(T, H, p)$ şu şekilde tanımlanabilir.

$$\alpha_T(T, H, P) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{H,T} \quad (2.23a)$$

ya da

$$\alpha_T(T, H, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (2.23b)$$

Manyetik bir sistemin toplam entropi değişimi T, H ve P' nin fonksiyonu olarak şu şekilde tanımlanır.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{H,T} dP \quad (2.24)$$

Adyabatik bir işlem için; Maxwell eşitliğini, ısı sığası tanımını ve hacimsel ısısal genişleme katsayısı için tanımlanan ifadeleri toplam entropi değişimini gösteren ifadede yerlerine yazılırsa;

$$\frac{C_{H,P}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH - \alpha_T V dP = 0 \quad (2.25)$$

Burada $C_{H,P}$ ile gösterilen terim sabit manyetik alan ve basınç altındaki ısı sığasını göstermektedir. Adyabatik – isobarik işlemde ($dP = 0$), bu işlem genelde manyetokalorik deneylerde uygulanır. Manyetik alanın değişimine bağlı olarak elde edilen sıcaklık değişimi yukarıdaki ifadeden yazılırsa;

$$dT = -\frac{T}{C_{H,P}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (2.26)$$

Adyabatik – isobar bir işlemde ($dV = 0$), $V(T, H, P)$ ' nin toplam değişimi;

$$dV = \alpha_T V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} dH - V \kappa^{-1} dP \quad (2.27)$$

Burada κ , hacimsel esneklik modülüdür ve aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\frac{1}{\kappa} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,H} \quad (2.28)$$

Adyabatik – eş hacimli işlem için yazılan eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{C_{H,P}}{T} - \alpha_T^2 \kappa V \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,P} \right] dH = 0 \quad (2.29)$$

Parantezin içindeki ikinci terim çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. ($\alpha_T^2 \kappa V \sim$

0) Bu durumu göz önüne alıp ifadeyi düzenlenirse;

$$dT = - \frac{T}{C_{H,p}} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} - \alpha_T \kappa \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T,p} \right] dH \quad (2.30)$$

şeklini alır.

Parantez içindeki ikinci terim sistemin değişen manyetik durumundan kaynaklanan iç manyeto-esnek gerilimidir. Eş basınçlı durumda değişen manyetik alan altında sıcaklık değişimini manyetokalorik etkinin tanımından faydalanarak yazarsak;

$$\frac{dT}{dH} = - \frac{(\partial S / \partial H)_{T,P}}{(\partial S / \partial T)_{H,P}} \quad (2.31)$$

Toplam entropi değişiminin T, M ve P'ye bağlı olarak değişimi ise şu şekilde yazılır.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{M,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,P} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{M,T} dP \quad (2.32)$$

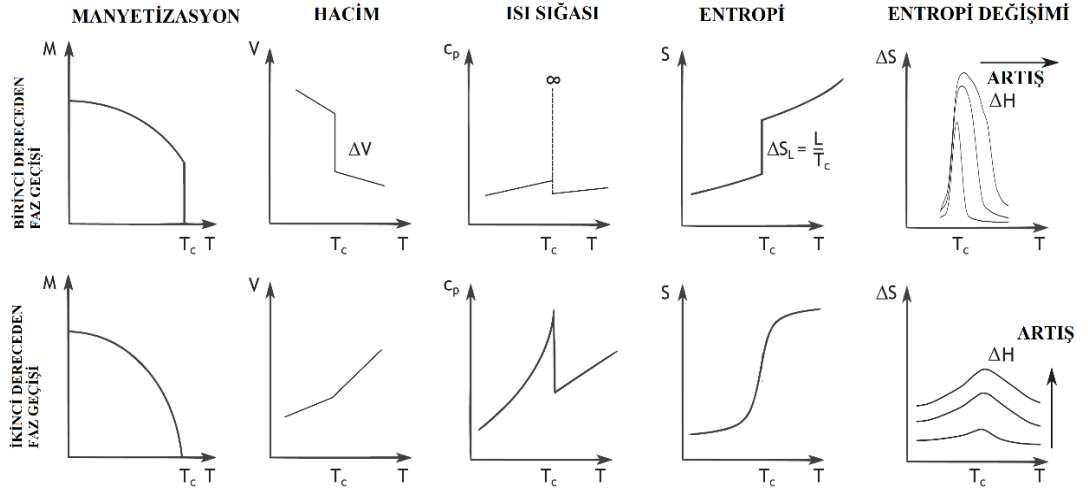
Bu denklemden faydalanılarak manyetokalorik etki için yeni bir tanımlama yapılabilir.

$$dT = \frac{T}{C_{M,p}} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} dM \quad (2.33)$$

$\Delta T = T_2 - T_1$ sıcaklık aralığında Eşitlik 2.33 veya 2.26'nın integrali alırsa, adyabatik mıknatıslanma durumundaki sıcaklık değişimini ΔT_{ad} elde edilmektedir.

2.3. Manyetokalorik Etkide Faz Geçişleri

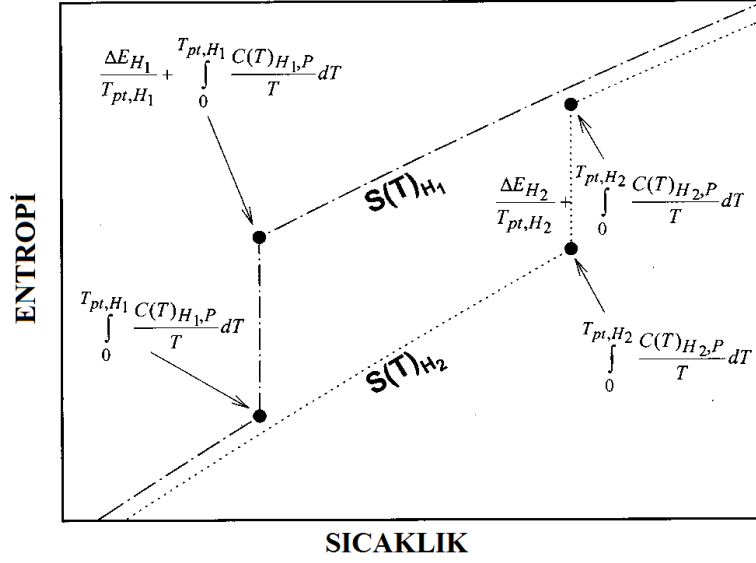
Genel anlamda bir sistemde meydana gelen faz geçişi, malzemenin bir fazdan diğer bir faza geçtiğinin bilgisini vermektedir. Örneğin malzemeye ait özelliklerden hacim, ısı sıgası, manyetizasyon gibi özelliklerde aniden meydana gelen değişim faz geçişini işaret etmektedir. Manyetik sistemlerde ise faz geçişi manyetik momentlerin birbirleri arasında meydana gelen exchange etkileşmesinden kaynaklanır ve böylece sistem bulunduğu manyetik düzenden başka bir manyetik düzene geçer. Örneğin ferromanyetik bir fazda bulunan malzemenin paramanyetik bir düzene geçmesi faz değişimidir. Ehrenfest, Gibbs serbest enerjisinin süreklilik ve süreksiz olduğu durumlara göre faz geçişlerini sınıflandırmıştır. Ehrenfest bir malzemenin Gibbs serbest enerjisinin birinci türevi süreksiz ise birinci dereceden faz geçişi, birinci türevi sürekli ikinci türevi süreksiz ise 2.dereceden faz geçişi olarak tanımlamıştır [19]. Şekil 2.4'te birinci ve ikinci dereceden faz geçişine sahip malzemelerin değişken fiziksel özelliklerinin sıcaklığa göre grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Birinci ve İkinci Dereceden Faz Geçişlerine Göre Fiziksel Özellikler [20]

2.3.1. Birinci Dereceden Faz Geçişleri

Malzemenin Gibbs Serbest Enerjisinin birinci türevi süreksiz ise bu geçişe 1.dereceden faz geçişi veya manyetik yapısal faz geçişi adı verilmektedir [19]. Bu tip faz geçişine sahip malzemelerde, manyetik faz geçişi olduğu durumda yapısal faz değişimi de meydana gelmektedir. Örnek olarak birinci dereceden faz geçişi olan bir malzemenin entropisinde keskin bir değişim gözlemlenecektir. 1.dereceden faz geçişlerinde iki faz denge halindedir. Fazlar arasındaki geçiş ani olmamaktadır çünkü faz geçişi gizli dönüşüm ısısı veya dönüşüm entalpisi olarak bilinen bir ısı ile birbirine bağlıdır. Bu durumdan dolayı manyetizasyon, entropi ve hacim bir süreksizlik göstermektedir. Bu süreksiz durum geçiş sıcaklığında $\frac{\partial M}{\partial T}$ ve $\frac{\partial S}{\partial T}$ 'nin matematiksel olarak sonsuz olduğunu ifade eder. Birinci derece geçişin olduğu noktada manyetik entropi değişimi ve manyetokalorik etki çalışmaları ilk olarak Perchasky 2001 yılında gerçekleştirmiştir. Şekil 2.5. 1.dereceden faz geçişine sahip bir malzemenin Sıcaklık-Entropi grafiğidir. H_1 manyetik alanında T_{pt,H_1} faz geçiş sıcaklığı ve H_2 manyetik alanın altında T_{pt,H_2} faz geçiş sıcaklığını ve ΔE_{H_1} ile ΔE_{H_2} manyetik alan altındaki entalpi değişimini göstermektedir [17].



Şekil 2.5. H_1 ve H_2 olmak üzere iki manyetik alanda birinci dereceden faz geçişi civarında bir manyetik sistemin şematik S-T grafiği [17]

2.3.1.1. Birinci Dereceden Faz Geçişinde Manyetik Entropi (ΔS_M) Değişimi

Şekil 2.5'te açıkça görüldüğü üzere manyetik alanın artması ile malzemenin manyetik faz geçiş sıcaklığı da artmaktadır. H_1 ve H_2 manyetik alanı altındaki entropi Eşitlik 2.34a ve Eşitlik 2.34b' de gösterilmiştir.

$$S(T)_{H_1,P} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{pt,H_1}} \frac{C^l(T)_{H_1,P}}{T} dT + \int_{T_{pt,H_1}}^T \frac{C^h(T)_{H_1,P}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \quad (2.34a)$$

$$S(T)_{H_2,P} = \int_{T_1 \rightarrow 0}^{T_{pt,H_2}} \frac{C^l(T)_{H_2,P}}{T} dT + \int_{T_{pt,H_2}}^T \frac{C^h(T)_{H_2,P}}{T} dT + \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \quad (2.34b)$$

Bu eşitliklerde yer alan $C^l(T)$ ve $C^h(T)$ düşük (low)-yüksek (high) sıcaklıklardaki ısı sığası değerleridir ve iki fazında ısı sığası değerleri farklıdır. ΔE_{H_1} ve ΔE_{H_2} , H_1 ve H_2 manyetik alanındaki faz geçişindeki entalpi değerleridir. $T < T_{pt,H_1}$, $T_{pt,H_1} \leq T < T_{pt,H_2}$ ve $T \geq T_{pt,H_2}$ durumları için entropi değişimi ve manyetik entropi değişimi değerleri sırası ile şu şekilde yazılır.

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} = \Delta S(T)_{\Delta H,P} = \int_0^{T_{pt,H_1}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_P}{T} dT \quad (2.35a)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T)_{\Delta H,P} &= \Delta S(T)_{\Delta H,P} \\ &= \int_0^{T_{pt,H_1}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_P}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_{pt}}^T \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_P}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \end{aligned} \quad (2.35b)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T)_{\Delta H,P} &= \Delta S(T)_{\Delta H,P} \\ &= \int_0^{T_{pt,H_1}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^l(T)_{H_1}]_P}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_{pt,H_1}}^{T_{pt,H_2}} \frac{[C^l(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_P}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_{pt,H_1}}^T \frac{[C^h(T)_{H_2} - C^h(T)_{H_1}]_P}{T} dT \\ &\quad - \left(\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \right) \end{aligned} \quad (2.35c)$$

Sabit alan altında bu fazların ısı sığalarının yaklaşık olarak eşit olduğunu kabul edersek $T < T_{pt,H_1}$, $T_{pt,H_1} \leq T < T_{pt,H_2}$ ve $T \geq T_{pt,H_2}$ durumları için Eşitlik 2.35a, Eşitlik 2.35b ve Eşitlik 2.35c 'nin düzenlenmiş hali;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT \quad (2.36a)$$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT - \frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \quad (2.36b)$$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H,P} \cong \int_0^T \frac{[C(T)_{H_2} - C(T)_{H_1}]_P}{T} dT - \left(\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} - \frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,H_2}} \right) \quad (2.36c)$$

Birinci dereceden faz geçişi sergileyen malzemelerde T_{pt,H_1} sıcaklığının altında ve T_{pt,H_2} sıcaklığının üzerinde manyetik alan malzemenin ısı sığasına küçük

katkılar getirmektedir. Ama katkı çok küçük olduğundan bu sıcaklık aralıkları için $C_H(T, H_1) \approx C_H(T, H_2)$ varsayımını yapmak mümkündür. Bu varsayım göz önüne alınarak şöyle bir sonuca varılabilir. Birinci dereceden geçişi sergileyen malzemelerin manyetik entropi değişimleri, T_{pt,H_1} ve T_{pt,H_2} sıcaklıkları arasında yaklaşık olarak sabit olup Eşitlik 2.37. ile verilmektedir.

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H, P} \cong -\frac{\Delta E_{H_1}}{T_{pt,H_1}} \cong -\frac{\Delta E_{H_2}}{T_{pt,2}} \quad (2.37)$$

Manyetik entropi değişimi değeri T_{pt,H_1} ' in altındaki değerlerde ve T_{pt,H_2} ' nin üzerindeki değerlerde çok küçüktür. Bu durumda birinci derece geçişlerde manyetik entropi değişimi temel olarak malzemenin faz geçişi entalpisine bağlıdır. T_{pt,H_1} ve T_{pt,H_2} sıcaklıkları arasında en yüksek entropi değişiminin gözlemlenmesi ile doğal olarak en yüksek manyetokalorik etkinin de bu sıcaklık değerleri arasında gözlemlenmesi beklenmektedir [17].

2.3.1.2. Birinci Dereceden Faz Geçişinde Adyabatik Sıcaklık (ΔT_{ad}) Değişimi

En basit durum olan manyetik alanın temel olarak manyetik geçiş sıcaklığını T_{pt} etkilediği fakat $T_{pt}(H_1)$ sıcaklığının altında ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığının üzerinde ısı kapasitesini etkilemediği durumu ele almak gerekirse, bu durumda manyetokalorik etki sadece $T_{pt}(H_1)$ ve $T_{pt}(H_2)$ sıcaklıkları arasında sıfırdan farklı bir değer sergileyecektir.

$$\Delta T(T, \Delta H) = -\frac{T}{C_H(H, T)} \Delta S_M(T, \Delta H) \cong \frac{T}{C_H(H, T)} \frac{\Delta E(H_1)}{T_{pt}(H_1)} \quad (2.38)$$

$\Delta E(H_1)/T_{pt}(H_1)$ değeri sabit olduğuna göre, manyetokalorik etkinin sıcaklık bağımlılığı $T/C_H(H, T)$ ' nin davranışa göre belirlenir. Düşük sıcaklık bölgesinde, artan sıcaklık ile T/C_H değerinin azalabileceği ve sıcaklığın Debye sıcaklığı değerine bağlı olarak 20K-100K' i geçmesi ile artabileceği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle manyetokalorik etkinin $T_{pt}(H_1)$ ile T_m sıcaklığı arasında doğru orantılı olarak artması beklenmektedir. T_m ' den $T_{pt}(H_2)$ değerine kadar olan sıcaklık aralığında

manyetokalorik etki $T_{pt}(H_2)$ sıcaklığı sınırlıdır ve değeri başlangıç sıcaklığı ile $T_{pt}(H_2)$ arasındaki fark kadardır.

$$\Delta T(T, \Delta H) = T_{pt}(H_2) - T \quad (2.39)$$

Bu durumda T_m değerinin üzerinde manyetokalorik etki sıcaklık ile hızla azalmaktadır. Eğer manyetik alan değişimi veya manyetik faz geçişine etkisi küçük ise, bu durumda $T_m = T_{pt}(H_1)$ varsayımı yapılabilir ve şu şekilde denklem yazılabilir.

$$\Delta T(T, \Delta H) = T_{pt}(H_2) - T_{pt}(H_1) \quad (2.40)$$

Bu durumda manyetokalorik etki, H_1 ve H_2 alan değerleri için birinci dereceden geçişin gerçekleştiği sıcaklık değerleri arasındaki fark olarak tanımlanabilmektedir. Birinci dereceden manyetik faz geçişleri için Clausius-Clapeyron eşitliği geçerlidir [21].

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S_M}{\Delta M} \quad (2.41)$$

Burada $\Delta S_M = S_{M(2)} - S_{M(1)}$ ve $\Delta M = M_2 - M_1$ değerleri, geçiş sıcaklığındaki 1 ve 2 ile tanımlanan iki farklı manyetik durumdaki entropi ve manyetizasyonun farklarına eşittir. Bu denklem kullanılarak manyetizasyon verilerinden manyetik entropi değişimi ve dolayısıyla manyetokalorik etkinin hesaplanması mümkündür. Bu denklemden yola çıkarak manyetokalorik etki şu şekilde yazılmaktadır.

$$\Delta T = \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \Delta M \quad (2.42)$$

Birinci dereceden manyetik faz geçişlerinde manyetizasyonun değişimi kuramsal olarak zıplama şeklinde olsa da bu etki gerçek malzemelerde çok hızlı bir değişim

olarak görülmektedir. Bu hızlı değişime bağlı olarak manyetik entropi değişimi ve manyetokalorik etki de benzer çok hızlı değişimler gözlenmektedir.

Birinci dereceden faz geçişinin kendine has doğal bazı sorunları vardır. Bunlar termal ve manyetik histerisizin varlığı, mevcut fazlar arasındaki hacim ve termal baskıdaki değişimleri, soğutucunun performansını etkileyebilecek derecedeki düşük faz kinetiği gibi durumlardır [22].

2.3.2. İkinci Dereceden Faz Geçişleri

Manyetokalorik etkinin büyüklüğünün, sıcaklığının ve manyetik alan değişimine bağımlılığının, malzemenin manyetik faz geçişinin doğası ile güçlü bir ilişkisi vardır. Bu nedenle manyetokalorik malzemelerin manyetik geçiş sırasını belirlemek önemlidir. Belov Landau teorisini ikinci dereceden manyetik faz geçişine uyarlamıştır [23].

Ferromıknatısta Curie sıcaklığında ikinci dereceden bir geçiş görülmektedir. Belov' un teorisine uygun olarak T_c sıcaklığı yakınlarında bir ferromıknatısın potansiyeli $\Phi(M, T)$, T_c sıcaklığında sıfır olacak şekilde düzen parametrelerinin seri açılımıdır. Eğer manyetik sistemi düşünürsek bu parametre manyetizasyondur. Manyetik alanın yokluğunda denklem şu haldedir,

$$\Phi(M, T) = \phi_0 + \frac{c_1}{2} M^2 + \frac{c_2}{4} M^4 + \dots \quad (2.43)$$

Burada ϕ_0 manyetizasyondan bağımsız potansiyel, M manyetizasyon, c_1 ve c_2 ise termodinamik katsayılarıdır. T_c yakınlarında, c_1 'in sıfır olduğu yerlerde:

$$c_1 = c_0(T - T_c) + \dots \quad (2.44)$$

c_1 katsayısı, T_c sıcaklığı üzerinde artı, T_c sıcaklığı altında eksi değerlere sahiptir. T_c yakınlarında c_2 , sıcaklığa bağlı değildir. Φ potansiyeli en küçük olduğu durumda ($\partial\Phi/\partial M = 0$) kendiliğinden manyetizasyonun (M_s) denge durumunda değeri;

$$M_S^2 = -\frac{c_1}{c_2} = -\frac{c_0(T - T_c)}{c_2} \quad (2.45)$$

Manyeto-esnek etkileşimleri de hesaba katarak, Φ potansiyelini uygulanan manyetik alana bağlı olarak şu şekilde yazarız,

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{c_1}{2} M^2 + \frac{c_2}{4} M^4 + \frac{1}{2} \gamma M^2 p - MH \quad (2.46)$$

Yukarıdaki ifadenin I 'ya göre türevi T_c yakınlarındaki manyetizasyonu verecektir. T_c yakınlarında potansiyelin değişimi ($\partial\Phi/\partial M = 0$) olduğunu dikkate alırsak;

$$(c_1 + \gamma p)M + c_2 M^3 = H \quad (2.47)$$

Burada γ katsayısı manyeto-esnek etkileşimleri tanımlar ve basınç altında T_c deki değişimlere bağlıdır.

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta p} = -\frac{\gamma}{c_0} \quad (2.48)$$

Eşitlik 2.47'nin türevi alındığında elde edilen sonucu Eşitlik 2.23'de yerine yazılırsa,

$$dT = \frac{1}{2} \frac{c_0 T}{C_{M,p}} dM^2 \quad (2.49)$$

elde edilir.

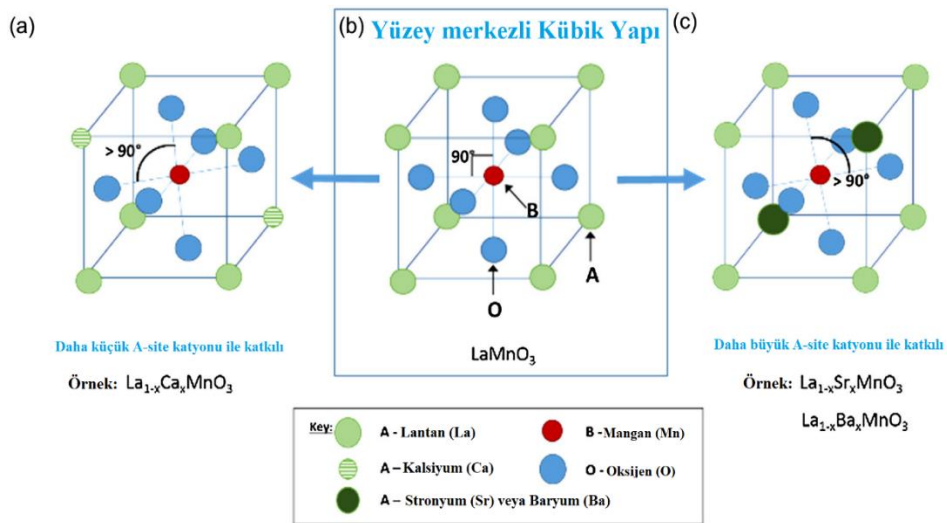
Bu denklem göz önüne alındığında manyetizasyona bağlı olan sıcaklık değişimi manyetizasyonun karesi ile ters orantılıdır. $\Delta T = k \Delta M^2$ ve burada k orantı katsayısıdır. Bu sonucu kullanarak, bir ferromıknatısta T_c yakınlarında uygulanan manyetik alana bağlı manyetokalorik etki Eşitlik 2.50'de gösterildiği şekilde yazılır.

$$\frac{c_1 + \gamma p}{\frac{1}{k^2}} + \frac{c_2}{\frac{1}{k^2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^2} \quad (2.50)$$

2.4. Perovskite Manganit Yapılar

Perovskite yapılar geniş sıcaklık aralığındaki kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle önemli kristal yapılardır. Perovskit minerali; orijinal bir bileşik olan kalsiyum titanyum oksit (CaTiO_3) mineralidir. 1839 yılında Asya kıtasındaki Ural dağlarında bulunan örneklerde Gustav Rose tarafından keşfedilmiş olup, minarele Rus mineroloji uzmanı olan Kont Lev Aleksevich von Perovski'nin adı verilmiştir [24]. Daha sonraları ABO_3 genel formuna uyan benzer yapıdaki oksit grupların genel adı olmuştur. Perovskitler çok çeşitli elementleri kombinasyonu olarak üretilebilirler. Bunun nedeni ise perovskit yapının büyük katyonları (A-site) hem de küçük katyonları (B-site) yapının içine dahil edebilmesidir.

Şekil 2.6.'da kübik perovskite yapı ve A-site katyonlarının büyük veya küçük olması durumunda hücre yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Perovskitler ideal bir kübik yapının bozulması ile farklı boyuttaki katyonları yapıya dahil edilmesine izin verecek esnekliği sağlayabilirler. Yapının farklı elementlerle oluşturduğu bileşikler sayesinde meydana gelen bileşikler iletken, yalıtkan, yarı iletken ve süper iletken olabilmektedir [25].



Şekil 2.6. a) Küçük A-site katkı olması durumunda c) Büyük A-site katkı olması durumunda b) İdeal Kübik Perovskite Yapı [26]

Oda sıcaklığında az sayıda perovskite yapı kübik yapıda bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda bir çok perovskite yapı kübik yapı formuna yani ideal bir yapıya sahip olmaktadır. 1920'li yılların başında Goldschmidt perovskite yapıların düzen ölçüsünü belirlemek için Goldschmidt Kuralı olarak bilinen tolerans faktörü kavramını önermiştir [27]. Goldschmidt kuralı yapıda bulunan iyonların yarıçapları üzerinden yapılan bir hesaplama.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.51)$$

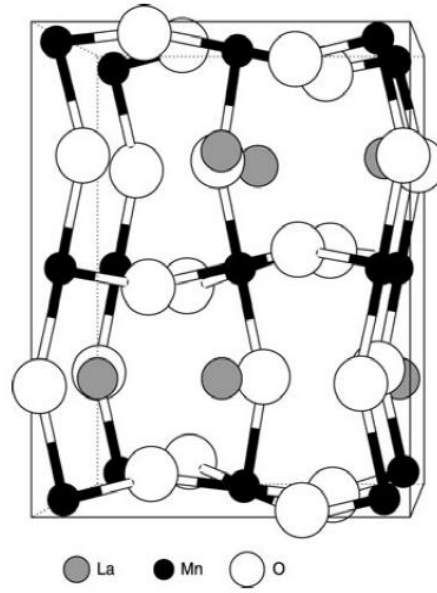
Geometrik olarak ideal bir perovskite yapıda A katyonu ve Oksijen arasındaki bağ uzunluğu ile B katyonu ve Oksijen arasındaki bağ uzunluğu oranı $\sqrt{2}:1$ şeklindedir. Eğer bağ uzunluğunu kabaca iki iyonik yarıçapın toplamı olarak varsayarsak, ideal bir perovskite yapının tolerans faktörü 1 olmaktadır [28].

Genel olarak perovskite manganitlerde $0.89 < t < 1.02$ aralığında ideal sıkı paket kübik yapı durumundadır [29,32-33]. Deneysel gerçekler gösteriyor ki t değeri birçok kübik yapıda 0.8-0.9 aralığında olmaktadır [30-31]. Bununla birlikte bozunuma uğramış perovskite yapılarda bu oran daha geniş bir aralıkta kendini göstermektedir [28].

2.4.1. Perovskite Manganitlerin Yapısal Özellikleri

G.H. Jonker ve J.H. Van Santen tarafından üretilen polikristal perovskite manganit yapıların genel formülü $R_{1-x}M_xMnO_3$ şeklinde gösterilmektedir [24]. Burada R yerine +3 değerlikli La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y gibi nadir toprak iyonları, M yerine +2 değerlikli Sr, Ca, Ba, Ca, Ba, Pb, Na, K, Ag gibi geçiş elementleri gelmektedir. R, M çiftlisi homojen katı bir yapıda perovskite yapılar için belirlenen genel formül olan ABO_3 formunda A-site kısmı olarak kabul edilmektedir. Perovskite manganit yapıların genel düzeni ise mangan atomlarının etrafında 6 oksijenin oktahedral olarak yerleştiği kübik bir yapıdır. Bu kübik yapının merkezinde ise +3 değerlikli nadir toprak iyonu bulunmaktadır. Bu tip malzemelerin yapısal ve manyetik özellikleri x konsantrasyonuna bağlıdır. Özellikle x konsantrasyonuna bağlı manyetik değişiklik double exchange ile açıklanmıştır [29].

Perovskite manganitlerin kristal yapısı Şekil 2.6.'de gösterilen kübik perovskitelere yakındır. Büyük yarıçaplı olan +3 değerlikli nadir toprak iyonları ve +2 değerlikli geçiş metalleri ile birlikte 12 oksijen perovskite yapıyı oluşturmaktadır. Karma durumda bulunan Mn^{+3} , Mn^{+4} iyonları oksijen oktahedral yapının merkezinde bulunur. Oksit stikoyometrisi için Mn iyonları oranları $R_{1-x}M_xMnO_3$ formundaki perovskite manganitlerde 1-x için Mn^{+3} , R_xMnO_3 x için Mn^{+4} olmaktadır [26]. Perovskite manganit yapılarda tolerans faktörü belirleyicidir. Malzemenin tolerans faktörü $t=0.9-1$ arasında olduğunda kusursuz sıkı paket kübik yapı, $t=0.71-0.9$ arasında oktahedral yapı, $t>1$ veya $t<0.71$ durumlarda perovskite olmayan yapı olduğu tespiti yapılmaktadır [27]. A ve B iyonlarının yarıçaplarının birbirine yakın olması durumunda $t<0.71$ durumu olması muhtemeldir. Şekil 2.7'de potansiyel uygulamalar için en çok araştırma konusu olan $LaMnO_3$ numunesinin ortorombik kristal yapısı gösterilmiştir.



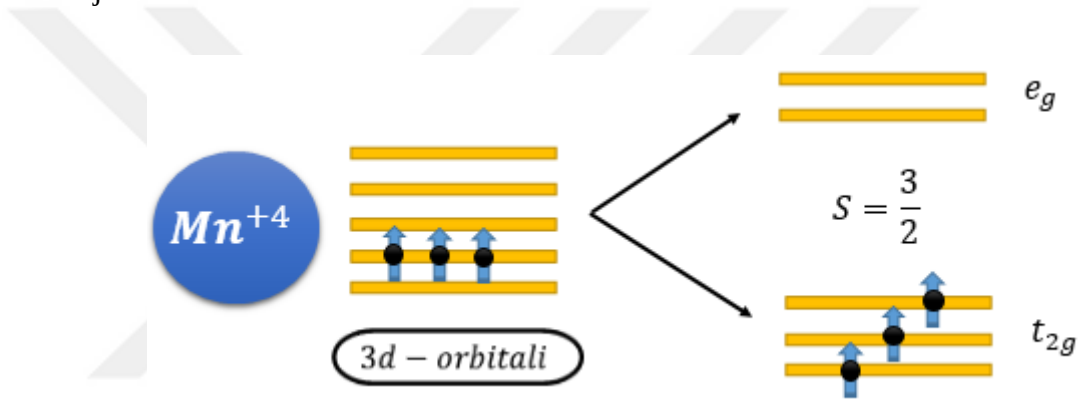
Şekil 2.7. $LaMnO_3$ numunesinin ortorombik kristal yapısı [34]

2.4.2. Perovskite Manganitlerin Elektronik ve Manyetik Özellikleri

İzole bir 3d iyonu için, $l=2$ durumunda 3d elektronları beş dejenere durumda bulunabilir. Bir kristalda, dejenerelik kısmen kristal alan tarafından kaldırılır. Beş dejenere durum kristal alan tarafından üç dejenereliğe sahip t_{2g} seviyelerini, diğeride iki dejenereliğe sahip e_g seviyeleri olarak ayrılmaktadır. MnO_6 oktahedral yapı için, düşük enerjideki t_{2g} orbitali ile daha yüksek enerjide bulunan e_g orbitali arasında

yaklaşık 1.5eV fark bulunmaktadır. Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları için, atom içindeki etkileşimlerden dolayı elektronların spinleri birbirleriyle uyumlu hale gelmektedir. Bu seviyelerdeki yerleşim Hund Kuralına uymaktadır. Bu uyumu sağlayan exchange enerjisi, kristal alan enerjisinin orbitalleri ayırmak için harcadığı enerjiden yaklaşık 2.5 eV daha büyüktür. Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının manyetik momentleri sırasıyla $4\mu_B$ ve $3\mu_B$ şeklindedir. Burada küçük orbitallerin katkıları ihmal edilmiştir [34].

Şekil 2.8’de gösterilen orbital yarılmalarının nedeni e_g orbitallerinin yönelimlerinin yapıdaki oksijenlerin p orbitalleri ile aynı yönde olup, t_{2g} orbitallerinin ise oksijenin p orbitalleri arasındaki bölgeye doğru yönelmiş olmasıdır. Bu durumda e_g orbitalleri t_{2g} orbitallerine göre coulomb kuvvetine maruz kalır ve e_g orbitallerinin enerjisi artar.

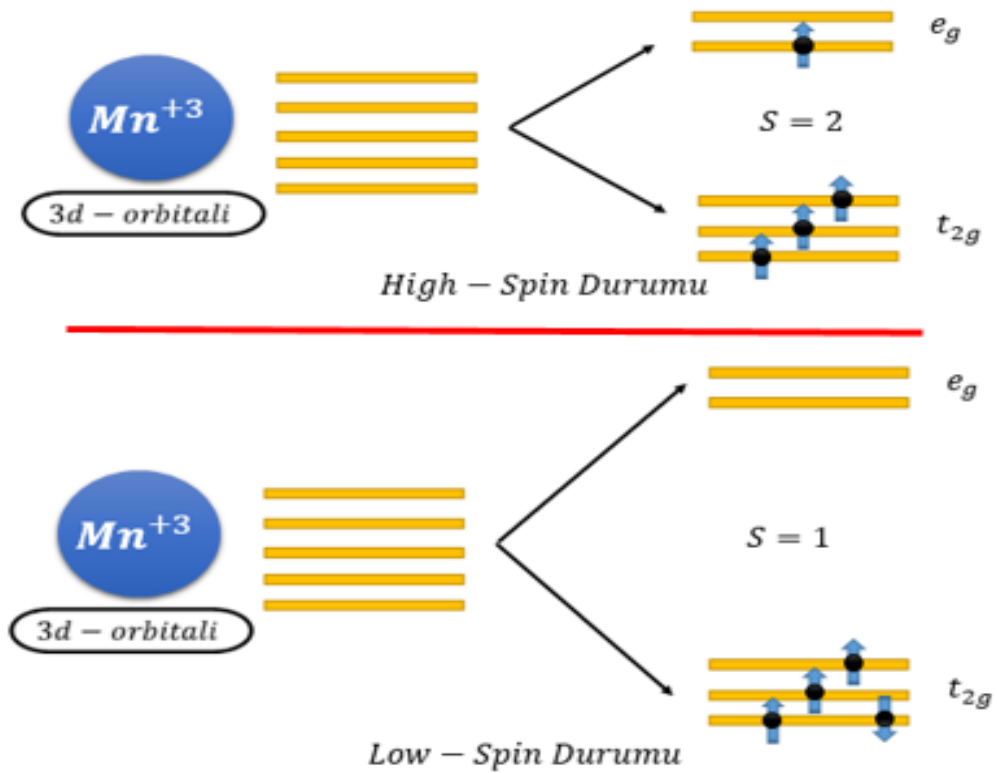


Şekil 2.8. Mn^{+4} iyonunun kristal alan içerisindeki orbitalleri ve enerji seviyeleri

Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları için denejere durumları incelendiğinde; Mn^{+4} iyonunun 3d orbitalinde 3 elektron bulunmaktadır. Bu elektronların yönelimleri ise daha az enerjili ve 3 durumu olan t_{2g} orbitallerine yerleşir ve toplam spin değeri 3/2 olacaktır. Tüm spinler aynı yönde yönelmiş şekilde olur ve e_g orbitallerinde herhangi bir spin bulunmayacaktır.

Mn^{+3} iyonunun 3d orbitalinde 4 elektron bulunmaktadır. Bu elektronların yönelimleri ise 3 elektron olan duruma göre farklı olacaktır. Elektronların yerleşimleri için önemli ve belirleyici bir kural olan Hund Kuralına göre iki durum ortaya çıkacaktır. Üç elektron daha düşük enerji seviyesine sahip olan t_{2g} bandına yerleşmektedir. 4. elektronun yerleşimi ile ilgili Hund Kuralının bize sunduğu ilk seçenek, 4. elektronun diğer 3 elektrona paralel konumda yerleşmesi için t_{2g} bandında yer olmadığından e_g bandına yerleşmesidir. Bu durumun olabilmesi için elektrona enerji vermek gerekmektedir. Hund Kuralının bize sunduğu bir diğer seçenek ise

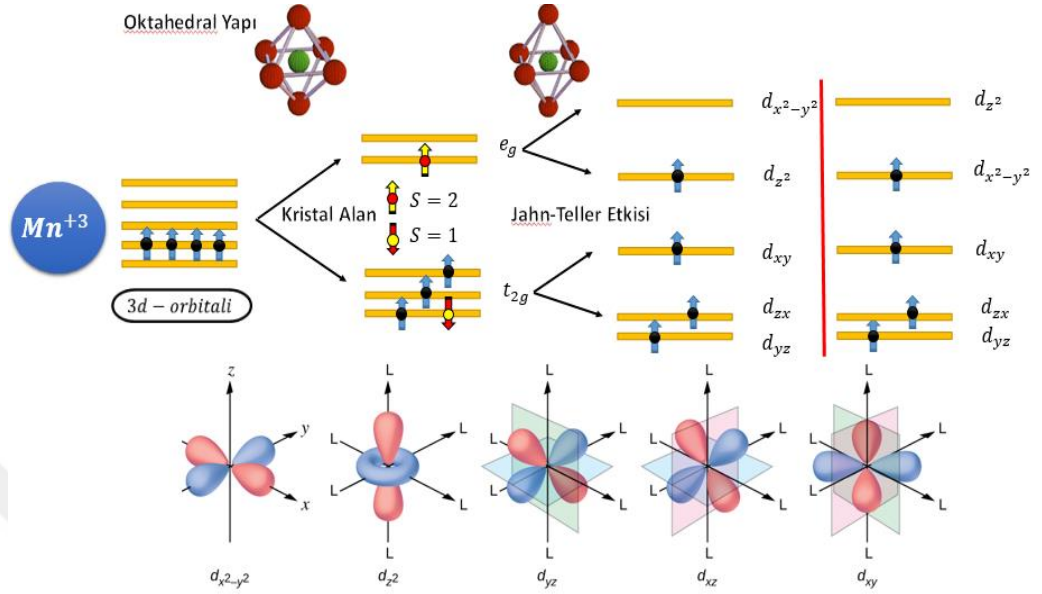
4. elektronun t_{2g} bandına yerleşmesidir. Bu durumda spinlerin yerleşimi olan diğer önemli bir kural Pauli Prensibine uygun şekilde yerleşim yapılacaktır. Yani 4. elektron t_{2g} bandında en düşük enerjili seviyede ve orada bulunan diğer spine ters şekilde yönelmiş durumda yerleşecektir. İlk durumda çiftlenmemiş elektron sayısı çok olacağından High-Spin durumu, ikinci durumda çiftlenmemiş elektron sayısı azalacağından Low-Spin durumu olarak adlandırılır. Burada bu durumlardan tercihin hangisi olacağını ferromanyetik exchange etkileşme enerjisi ile kristal alan tarafından oluşan yarıлма enerjisi (Δ_{CF}) belirler. Bu iki parametre hesaplandıktan sonra $\Delta_{CF} > J_{exch}$ durumu var ise sistem Low-Spini, $\Delta_{CF} < J_{exch}$ durumunda ise High-Spin durumunu tercih edecektir. Her iki durumu gösteren durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Oktahedral simetriye sahip kristal alan içindeki Mn^{+3} iyonları High-Spin durumunu tercih etmektedir.



Şekil 2.9. Mn^{+3} iyonunun Low ve High spin durumları

Perovskite manganitlerin kristal yapısını etkileyerek bir çok özelliğine etkide bulunan bir durumda Jahn-Teller bozulmasıdır. 1937 yılında H.A Jahn ve E.Teller

dejenere elektronik durumlardaki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine ulaşmak için, düzenli yapıların dejenereliğin kalkacağını öne sürmüştür [35].



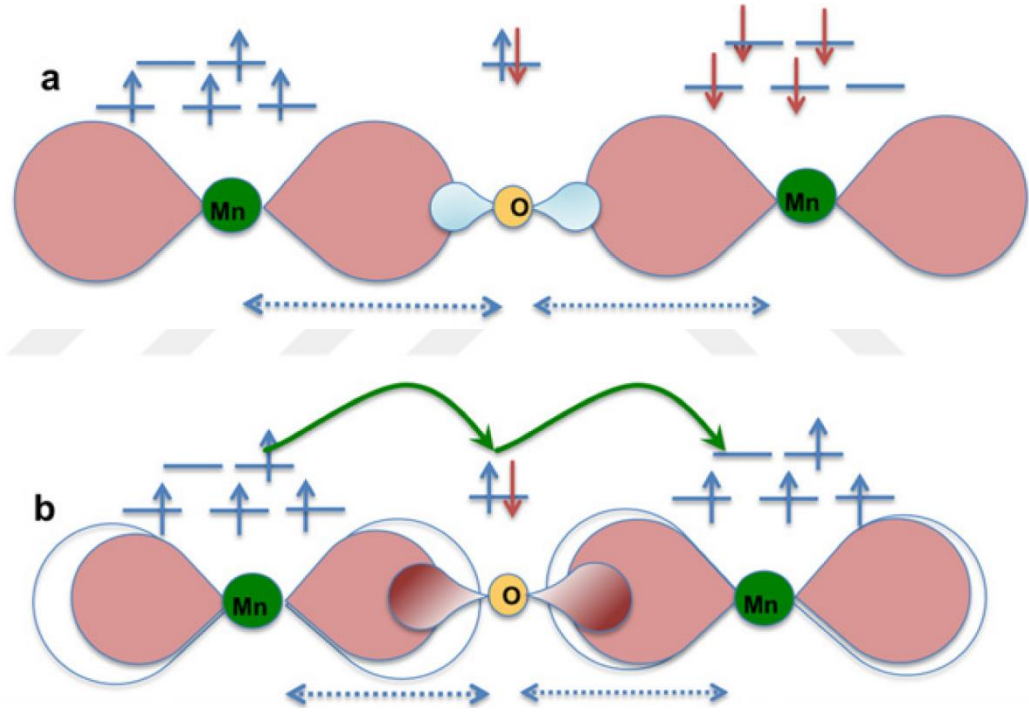
Şekil 2.10. J-T Bozunumu

Doğrusal olmayan bir molekülün temel hal elektronik konfigürasyonu dejenere ise molekül, dejenereliği yok etmek için bozulacak ve daha kararlı olacaktır. Jahn-Teller bozunumu perovskite manganit yapıların oktahedronların tetragonal bozulmaya uğraması ile sonuçlanmaktadır. Bunun sonucunda Mn^{+3} durumunda bulunan iyonun e_g bandındaki enerji seviyeleri yarılarak dejenereliği ortadan kaldırmış olmaktadır. Bu durum Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Jahn-Teller teoremi sadece kararsız geometriyi belirler, bozulmanın nasıl olacağını tahmin edemez.

Manganitlerin özelliklerini belirleyen parametrelerden bir diğeri de mangan iyonları arasındaki etkileşimdir. $AMnO_3$ yapısındaki tüm Mn iyonları +3 değerliğe sahiptir. Yapıya +2 değerlikli metal katkılanması yapıldığında numunenin elektronik yapısında değişiklikler meydana gelir ve yapı başta antiferromanyetik bir özellik gösterirken katkılanan metalden dolayı spinler arası double exchange (DE) meydana gelir ve yapının manyetik özellikleri değişir. Perovskite manganitlerin Mn iyonları arasında olan etkileşim oksijen atomları vasıtasıyla oluşur.

Double Exchange (DE) ve Super Exchange (SE) mekanizmaları perovskite manganitlerin elektronik özelliklerini belirleyici olaylardır. Şekil 2.11.'de bu mekanizmalar şematik olarak gösterilmiştir. Yapıda iki mekanizmadan hangisinin

etkin olacağı yapıdaki mangan iyonlarının değerlikleri ile belirlenir. İki mekanizmaya kısaca değinmek gerekirse; DE etkileşmesi için ferromanyetik bir düzen olması gereklidir. Mn^{+3} ve Mn^{+4} arasında hoping yapacak e_g elektronunun spin yönelimi t_{2g} spinlerinin yönelimine güçlü bir bağlılık gösterir. Hopping yapan elektron yönelimini değiştiremeyeceğinden elektron iletimi olması için mangan atomlarının kor spinlerinin ferromanyetik düzende olması gereklidir. SE etkileşmesi Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının arasında olan etkileşmedir. Bu etkileşmenin olabilmesi için yapının antiferromanyetik (AFM) bir özellik göstermesi gerekmektedir. Oksijenin p-orbitalindeki elektronlar, Mn^{+4} iyonun kor spinleriyle ancak bu iyon antiferromanyetik yönelim gösteriyorsa etkileşimde bulunur.



Şekil 2.11. a) Super Exchange etkileşimi b) Double Exchange etkileşiminin şematik gösterimi [36]

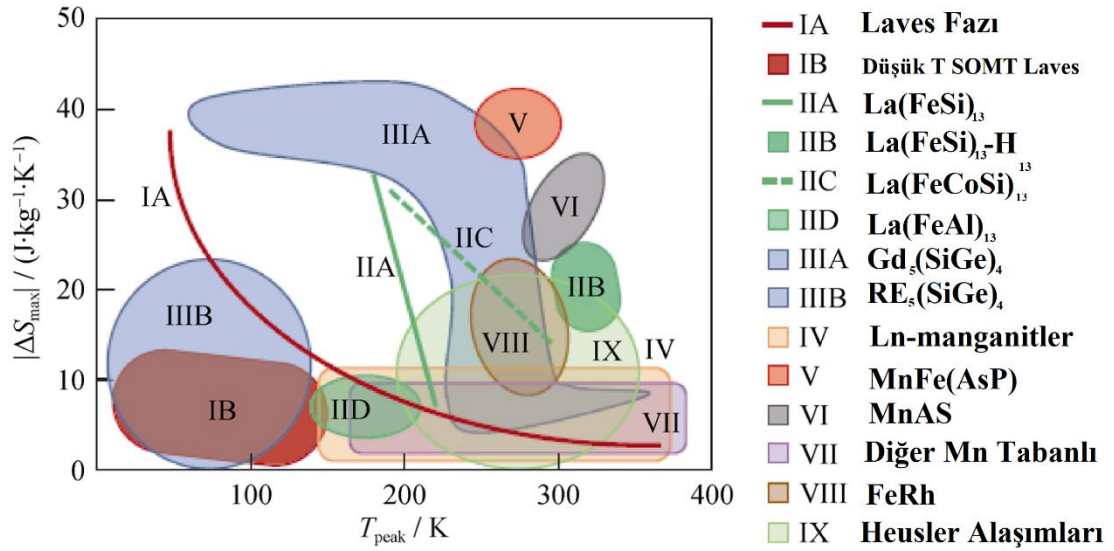
2.5. Manyetokalorik Malzemeler

Son yüzyılda gelişen teknoloji ve yapılan çalışmalar ile manyetokalorik etki hızlı şekilde ilerlemektedir. Bir yandan manyetik soğutma sistemleri geliştirilirken bir yandan da oda sıcaklığında büyük MKE gösteren ısıtma/soğutma işlevini gösterecek malzeme

üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda beklentilere cevap veren, gelecek için umut vaaden ve potansiyeli olan malzemeler bulunmaktadır. İyi bir MKE gösteren malzeme için iki önemli parametre vardır. Bunlar adyabatik sıcaklık değişimi, izotermal manyetik entropi değişimidir.

MKE gösteren malzemelerin en genel sınıflandırması, malzemenin manyetik faz geçişine göre yapılabilir. Çünkü manyetokalorik etki özellikle manyetik faz geçişinin olduğu sıcaklıklarda yüksek değerleri göstermektedir. Bu geçişler Bölüm 2.3.'te detaylı anlatılmıştır.

Birinci dereceden faz geçişi gösteren malzemeler genelde oda sıcaklığı civarında ölçülen en yüksek manyetokalorik etki değerlerini göstermektedirler [37]. Bunun nedeni ise sıcaklığa bağlı olarak manyetizasyonlarındaki ani değişim olup, manyetizasyonun türevide manyetik entropi değişimi ile doğrudan orantılıdır. Birinci dereceden faz geçişi genellikle, termal döngü esnasında soğutma sisteminin soğutma gücünü azaltan kayıplara neden olan termal histeresisten kaynaklanmaktadır. Birinci dereceden faz geçişlerindeki bu sorunla ilgili ısıyı azaltmak için çözüm arayışı devam etmektedir. Bu sorunla ilgili en popüler yöntem, malzemeye farklı malzemelerin dopingiyle elde edilen malzemenin, materyal bileşiminin varyasyonu elde etmektir. Bu çözüm yolu malzemedeki küçük histerezisin baskılanmasına izin vermekte fakat bazen de malzemenin manyetokalorik özelliklerinin azalmasına neden olmaktadır [38]. İkinci dereceden faz geçişine sahip malzemelerde daha geniş bir sıcaklık geçişi vardır. Birinci dereceden faz geçişine sahip malzemelerin birçoğu pahalı veya zehirleyici özelliğe sahiptir. İkinci dereceden faz geçişine sahip malzemeler düşük manyetokalorik etki göstermesine rağmen daha çok tercih edilmektedir. Özellikle manganitlerin sınıfına ilgi devam etmektedir. Çünkü manganitler toksik değildir, ucuzdur, üretimi oldukça basittir, korozyona karşı dayanıklı ve kolayca ayarlanabilen geçiş sıcaklığına sahiptir. Şekil 2.12.'de 5T manyetik alanda çeşitli manyetokalorik etki gösteren malzemelerin manyetik entropi değişimleri sıcaklığa göre gösterilmiştir. Gd bazı alaşımların devasa manyetokalorik etki gösterdikleri açıkça görülmektedir.



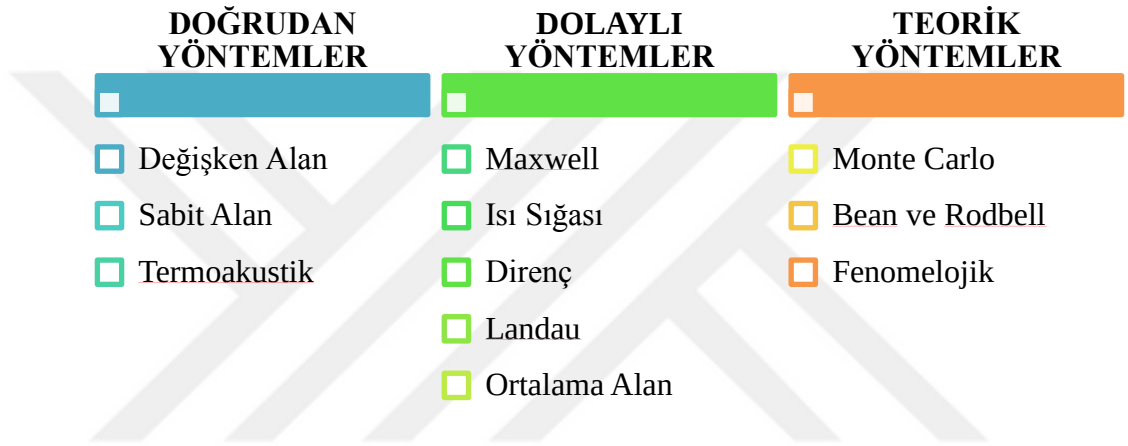
Şekil 2.12. $\Delta H=5T$ durumunda malzeme gruplarının ΔS - T dağılımları [14]

Dev manyetokalorik malzemelerin büyük bir entropi göstermesine rağmen pratik anlamda kullanımları sınırlıdır. Manyetik soğutma için kullanılacak malzemelerin aşağıda belirtilen özellikleri karşılaması gerekmektedir [22].

- Düşük maliyete sahip olması ve düşük maliyetle üretilmesi
- Zehirleyici özelliği olmaması
- Çevreye zararlı etkilerinin olmaması
- Kolay ısı transferi için, düşük özgül ısı ve yüksek ısı iletkenliğine sahip olması
- Oda sıcaklığına veya çalışma sıcaklığına yakın geçiş sıcaklığının olması
- Düşük Debye sıcaklığına sahip olması
- İyi mekanik özelliklerinin olması

3. MANYETOKALORİK ETKİ ÖLÇME YÖNTEMLERİ

Manyetokalorik etki hesaplamasında iki tür yol vardır. Bunlardan birincisi deneysel yöntemlerdir. Deneysel yöntemlere farklı metotlar kullanılarak ölçüm yapılabilir. Bu alanda literatürde birçok ölçüm tekniği mevcuttur. İkinci yöntem ise teorik hesaplamalardır. MCE ile ilgili parametrelerinin karakterizasyonunun nasıl ve ne şekilde yapıldığına göre ölçüm yöntemi belirlenmektedir. Bu bölümde literatürde sık kullanılan yöntemlere değinilecektir. Şekil 3.1.'de bu yöntemler özet şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Manyetokalorik Etki Hesaplama Yöntemleri

3.1. Doğrudan Ölçme Yöntemleri

Doğrudan ölçüm metotlarında numuneye temaslı (contact) yada temassız (noncontact) şekilde ölçümler gerçekleştirilebilir. Bu tip ölçüm yönteminde iki yöntem sık kullanılmaktadır. Ya manyetik alanı değiştirerek malzemenin sıcaklığı ölçülür ya da malzeme sabit bir manyetik alana sokulup çıkarılır. Böylece manyetokalorik etki ölçülebilmektedir. Termoakustik metot MKE araştırmalarında pek fazla tercih edilmemektedir.

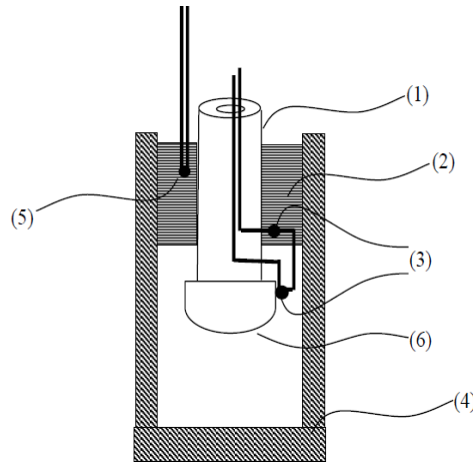
3.1.1. Değişken Manyetik Alan Altında Yapılan Ölçümler

Doğrudan ölçüm metodunda numunenin ilk sıcaklığı $T_i(H_i)$ ve uygulanan son manyetik alan değeri altındaki sıcaklığı $T_s(H_s)$ olarak kabul edilir. Bu şekilde ölçümde

malzeme belirli bir manyetik alana sokulur ve sıcaklığı ölçülür, daha sonra farklı değerdeki manyetik alana sokulur ve tekrar sıcaklığı ölçülmektedir. Malzemeye uygulanan manyetik alanın ilk ve son değerlerindeki ölçülen sıcaklık değerleri son sıcaklık T_s ile ilk durumdaki sıcaklık değeri T_i arasında sıcaklık farkı olarak bulunur ve aradaki fark MKE'yi göstermektedir [18].

$$\Delta T_{ad}(T) = T_s(H_s) - T_i(H_i) \quad (3.1)$$

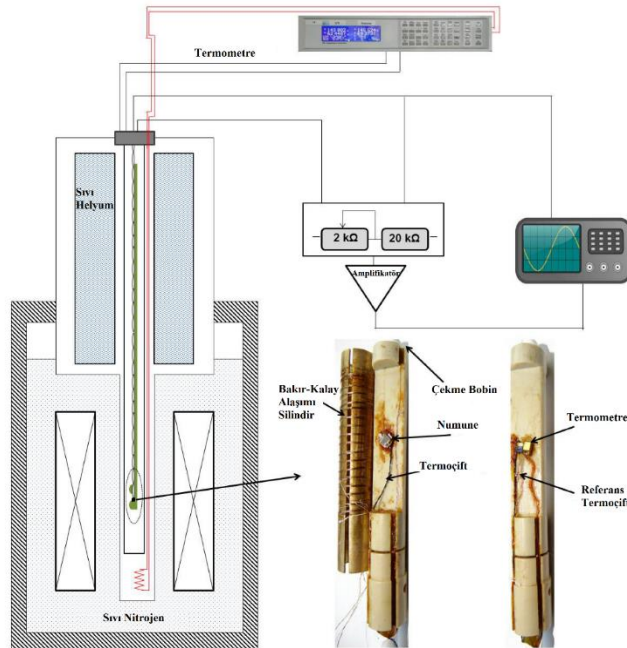
Değişen manyetik alan altında doğrudan yapılan ölçümleri ilk olarak Weiss ve Forer tarafından 1926 yılında önerilmiştir [40]. Daha sonra Clark ve Callen 1969 yılında bu tekniği YFeO üzerinde güçlü manyetik alan (110 kOe) kullanarak uygulamıştır [41]. Bu iki ayrı çalışmada sıcaklığı ölçmek için termoçiftler kullanmışlardır. Green 1988 yılında manyetokalorik etki ölçümü için aynı tekniğini mıknatıs yerine süper iletken selenoid kullanarak yapmıştır. Kullandığı bu süper iletken selenoid 7 Tesla'lık bir manyetik alan üretmiştir. Manyetik alan maximum seviyeye geldiği anda numunenin üzerinde bulunan beş termoçift yardımıyla numunenin sıcaklığı 10 saniyede ölçülmüştür. Toplam ölçüm süresi manyetik alanın maximum değere ulaşması için geçen sürede dahil (30sn) yaklaşık 40 saniye olmuştur. Bu yöntem kritik sıcaklığı 180 K üzerindeki nadir toprak metalleriindeki manyetokalorik etkiyi ölçmek için kullanılmıştır [42].



Şekil 3.2. Farklı termoçift kullanılarak manyetokalorik etkinin doğrudan ölçüm sisteminin şematik gösterimi. (1) yalıtkan flexiglass tüp, (2) bakır bilezik, (3) farklı termoçiftler, (4) bakır kaplama, (5) ortalama numune sıcaklığını ölçmek için kullanılan termoçift, (6) numune [43]

Kuhrt 1985 yılında Şekil 3.2.' de şematik gösterimi bulunan manyetokalorik etki ölçümleri için daha doğru sonuç veren bir farklı termočift önermiştir [43] Şekil 3.2'de gösterilen farklı termočiftler (3) numune ile bakır bilezik arasındaki sıcaklık farkını ölçmektedir. Numunenin ortalama sıcaklığı ise termočift (5) ile ölçülmektedir.

Borovikov ve ark. 1981 yılında FeCO_3 numunesi üzerinde darbeli manyetik alan uygulayarak manyetokalorik ölçüm yapmıştır [44]. Numune paralel kenar şeklinde ve birkaç milimetrelik doğrusal boyutlara sahiptir. Kompakt bir selenoid tarafından üretilen darbeli manyetik alan 270 kOe maximum değere çıkabilmekte ve 2 ms süreyle darbeli manyetik alan uygulamaktadır. Bu yöntemle manyetokalorik etki bir termočift ve anlık sıcaklığı algılayan bir manyeto-optik algılayıcı ile ölçülmüştür. Bu yöntemle 24 mm dalga boyunda bir soğurma bandı gözlemine dayanmaktadır ve 21 K üzerindeki numunelerin sıcaklık değerlerini 0.5 K doğrulukla ölçmek için kullanılabilir. Litvinenko ve ark. 1973 yılında bir termočift veya bir manyetooptik tekniği ile MKE'yi ölçmüş ve bu durum anlık sıcaklık ölçümüne olanak sağlamıştır [45]. Daha sonraki yöntemde, $24 \times 10^{-3} \text{ cm}$ dalga boyuna sahip bir soğurma bandı gözlemlenmesine dayanır ve 0,5 K hassasiyetle 21 K üzerindeki örnek sıcaklık ölçümleri için kullanılabilir.

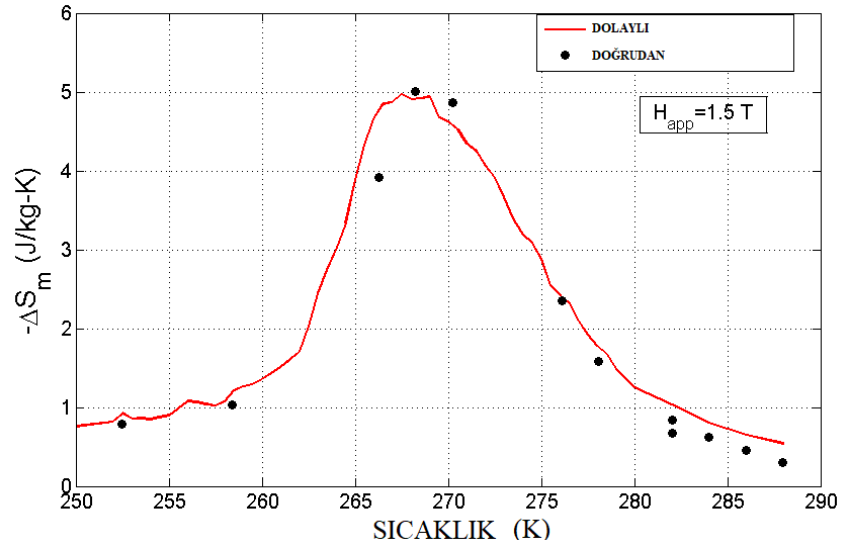


Şekil 3.3. Darbeli manyetik alan kaynağıyla manyetokalorik ölçüm yapan sistemin şematik gösterimi [54]

Şekil 3.3.' te gösterilen darbeli manyetik alan methodunu Ponomarev 1983 yılında geliştirmiştir. Ponomarev 80-350 K sıcaklık aralığında polikristal gadolinyum numunesine 80kOe (toplam darbe süresi 0.5sn) darbeli manyetik alan uygulayarak manyetokalorik etkiyi ölçmüştür [46]. Dank'ov ve arkadaşları darbeli manyetik alan methodunda darbe alan aparatının, MKE değerine ve sıcaklık aralığına bağlı olarak % 8–15 doğrulukla MKE'yi ölçebileceğini belirtmişlerdir [47].

Doğrudan ölçüm metotlarında doğruluk oranı termometrelerin hassasiyetine, manyetik alan ayarlarına, malzemenin ısısal yalıtımına ve manyetik alan altında sensörlerden okunan sıcaklık değerlerinde oluşabilecek değişikliklere bağlıdır. İlk durumda sıcaklık ölçümünde malzemede manyetik alan uygulanmasıyla başlayan süreç tamamlanmamışsa burada bulunan adyabatik sıcaklık değişimi oranı doğru ölçülmemiş olacaktır. Bu tip ölçümlerde manyetik alanın hızlı değişiminden kaynaklanan hatalar da görülebilmektedir.

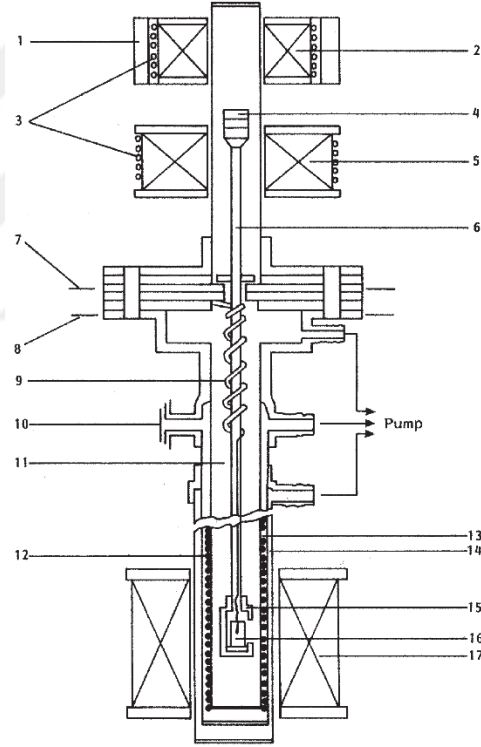
Nielsen ve ark. 2014 yılında yapmış oldukları çalışmada, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin doğrudan (değişken manyetik alan) ve dolaylı (Maxwell Eşitliği) yöntemlerle ölçümlerini yapmışlardır. Şekil 3.4.'te ölçüm sonuçları kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. Şekil 3.4 incelendiğinde doğrudan ve dolaylı yöntemlerle yapılan ölçümlerin birbirleri ile uyumludur [48].



Şekil 3.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin doğrudan ve dolaylı yöntemlerle kıyaslanması [48]

3.1.2. Sabit Manyetik Alan Altında Yapılan Ölçümler

Bir süper iletken yüksek manyetik alan üretebilmektedir. Süper iletken selenoidlerde yüksek manyetik alan üretme süresi, süper iletken olmayan selenoidlere kıyasla daha uzun sürmektedir. Bu durumda sabit manyetik alan altında MKE ölçümlerinde sorunlar oluşturmaktadır. Çünkü manyetik alanın uzun sürede meydana gelmesi, bu süre zarfında ölçüm yapılmak istenilen malzeme ısı kaçağı olabilir. Tishin'e göre bu süre 10 saniyeden fazla olmamalı ve 10–20K sıcaklık bölgesinde, termoçiftteki ısı kaçağının artması nedeniyle bu süre daha küçük olmalıdır [18]. Bu nedenle sabit manyetik alan altında doğrudan ölçümlerde süper iletken selenoid kullanılması zordur.



Şekil 3.5. Süperiletken selenoidli doğrudan ölçüm sistemi. 1- sabit mıknatıs, 2-5 bobin, 3-soğutma sistemi, 4- SmCo5 kalıcı mıknatıs, 6-çubuk, 7-teflon conta, 8- flanş, 9- kurşunlar, 10- ısıtıcı bağlantısı, 11- boşaltılmış tüp, 12-elektrikli ısıtıcı, 13-14 vakumlu ceketler, 15- numune tutucu, 16- numune ve 17- süper iletken selenoid [51-52]

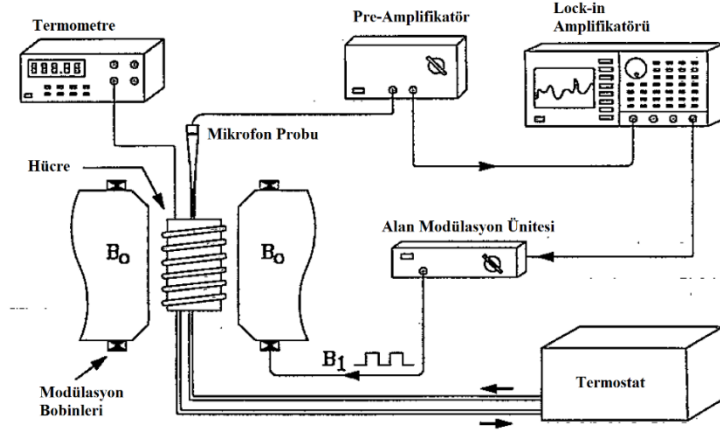
Süper iletken selenoidlerin geç manyetik alan oluşturmamasından dolayı yeni bir yöntem önerilmiştir [49-51]. Şekil 3.5.'te süperiletken selenoidli tasarlanan ölçüm sistemi gösterilmiştir. Bu yöntemle göre cihazda manyetik alan sabit bir şekilde iken

malzeme hızlı bir şekilde manyetik alana sokularak ve malzeme üzerinde bulunan termoçiftler sayesinde malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişim tespit edilmiştir. Tishin'e göre yukarıda açıklanan sistemin hataları; termoçift ve numune arasındaki temasta ısı kayıpları, termoçift temas uçlarındaki kayıplar, ısı emisyon kayıpları ve girdap akımlarıdır. Girdap akımlarının 10 K' nin altındaki sıcaklık bölgesinde özellikle 0.1 K üzerinde gözle görülür bir değere neden olabileceği gösterilmiştir. Sabit manyetik alan altındaki doğrudan ölçümlerde toplam hatanın yaklaşık % 10 olduğu tahmin edilmiştir [51].

Gopal ve arkadaşları yaptıkları ölçümlerde 5 K'de % 0,3'ten daha düşük manyetik alan kaynaklı hatalar olduğu belirtilmiştir. Hatalar, 100 kOe'ye kadar olan manyetik alanlarda 30 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda önemsiz derecede küçüktür. Malzemenin manyetik alana girme ve çıkma hareketleri sırasında indüklenen girdap akımlarının neden olduğu ısınmanın yaklaşık 1 K olduğu gösterilmiştir. Gadolonyum ve Holmium üzerinde yapılan çalışmalarda MKE sonuçların literatür verileri ile iyi uyuştuğunu göstermiştir [50]. Dinesen ve ark. yapmış oldukları çalışmada $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ malzemesini bir çubuğa yerleştirmişler ve malzeme üzerine termoçiftler yerleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlarda doğrudan ve dolaylı olarak yapılan karşılaştırmada sonuçların uyumlu olduğu belirtmişlerdir [53].

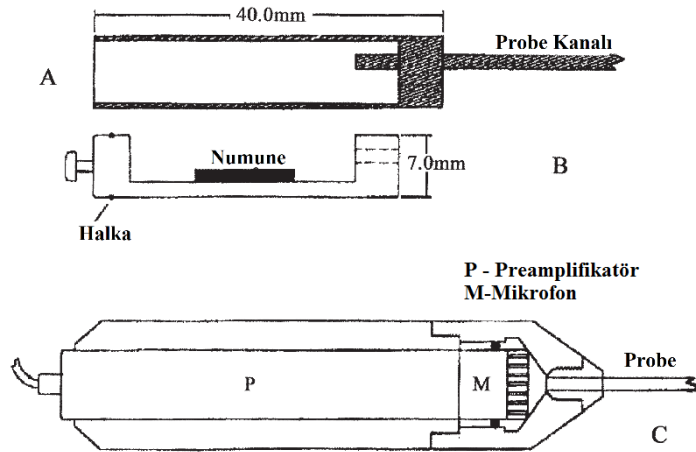
3.1.3. Termoakustik Yöntem ile Yapılan Ölçümler

Gopal tarafından 1995 yılında önerilen bu yöntemde temassız olarak manyetokalorik etki ölçülmektedir [55]. Bu metot dolaylı ölçüm yöntemi olarak kabul edilebilir çünkü belirli bir manyetik alan uygulandığında manyetokalorik etki deneysel verilere göre hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.6. Termoakustik yöntemle ölçümleri için tasarlanan deneysel düzenek [55]

Şekil 3.6.' da termoakustik yöntemle ölçümler için tasarlanan deneysel sistem gösterilmiştir. Bu sistemde, numuneyle beraber ölçüm hücresi 4.5 kOe manyetik alan üreten elektromıknatıs ile kutup yüzü arasına yerleştirilir. Elektromıknatısların üzerinde bulunan modülasyon bobinlerinin ürettiği AC manyetik alan paralel bir DC manyetik alan üretir. AC manyetik alanın değeri 250 Oe ve frekansı 4 Hz' dir. Hücre ∓ 1 K sabit sıcaklık kontrolünü sağlayan bir sıvı ile çevrilmiştir. Hücre duvarına yerleştirilen bir termositör ile sıcaklık ölçülmektedir.



Şekil 3.7. Termoakustik methodda kullanılan ölçüm hücresi ve mikrofona probun şematik gösterimi. (A) Hücre, (B) Numune tutucu, (C) Mikrofona probe [55]

Şekil 3.7.' de gösterilen ve numuneyi tutmaya yarayan araç teflondan yapılmış ve hücrenin içerisine konulmuştur. Hücre tamamen kapalıdır sadece mikrofona probu ile hücre probu arasında bağlantıyı sağlamak için 1.5mm çapında bir delik vardır. Hücre-

mikrofon sistemi bir gaz ile doldurulmuştur. Uygulanan manyetik alan manyetokalorik etki sebebiyle numunede çok küçük periyodik δT sıcaklık değişimi meydana getirmiştir. Bu sıcaklık değişimi, ölçüm hücresindeki gazların periyodik olarak ısınıp genişmesi ve küçülmesinden dolayı termoakustik dalgalar oluşmaktadır. Dalgalar kanal vasıtasıyla yayılır ve mikrofon probe tarafından alınır. Sonra sinyal preamplifikatör tarafından yükseltilir ve lock-in devresiyle saptanır. Gopal mikrofondaki voltaj (θ) sıcaklık değişimi (δT) ile orantılı olduğunu Eşitlik 3.2.'deki gibi göstermiştir.

$$\delta T = C_{\text{sistem}} \theta \quad (3.2)$$

Burada C_{sistem} kalibrasyon katsayısıdır. Sistem kalibre edilirken G_d kullanılır. Kalibrasyon Eşitlik 3.2' den faydalanılarak bulunur ve G_d için manyetizasyon ve ısı sığası verileri bilinmektedir.

Fischer ve arkadaşlarının MCE ölçümlerini yönlendirmek için alternatif bir manyetik alan kullanarak ölçüm yapmışlardır. Ölçümün yapıldığı sistemdeki alan üzerine 0,05 Hz frekanslı ve 600 Oe değişen modülasyonlu manyetik alan yerleştirilmiştir. MKE ile orantılı bir genliğe sahip olan karşılık gelen alternatif sıcaklık sinyali doğrudan bir direnç termometresi ile ölçülmüştür. Ölçülen sinyaller Fourier analizi ile MKE değerini göstermiştir [56].

3.2. Dolaylı Ölçme Yöntemleri

3.2.1. Manyetizasyon Ölçümleri ile Hesaplama

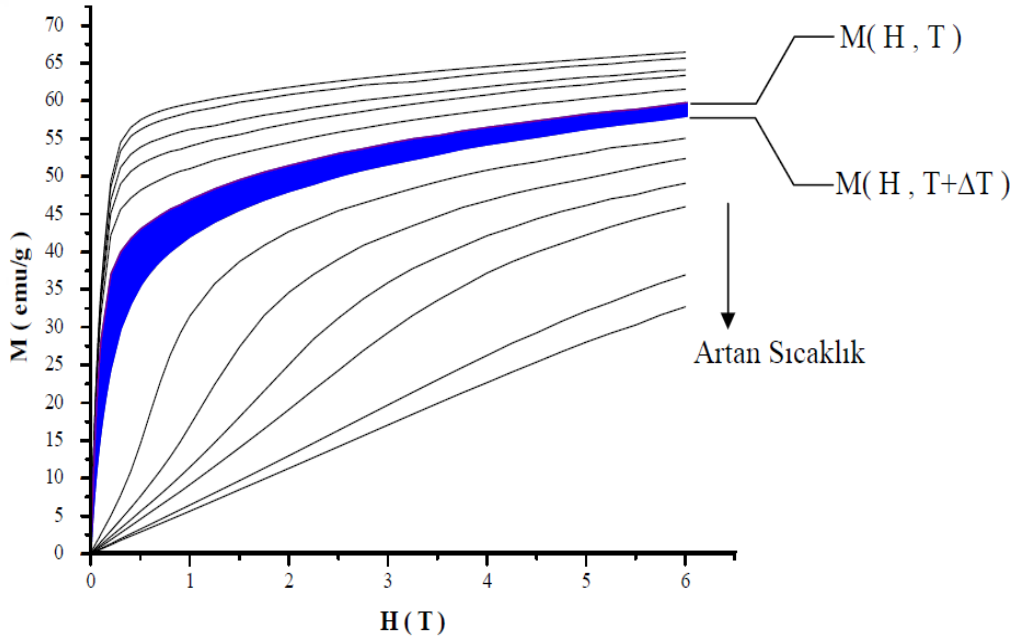
Bu yöntemde dolaylı şekilde hesaplama yapabilmek için en temel işlem; sabit sıcaklık değerlerinde malzemenin manyetik alanının değişmesiyle manyetizasyon değerini ölçülmesidir. Burada dikkat edilmesi gereken husus malzemenin faz geçişinin ne tür bir geçiş olduğunun tespitini yapmaktır. Deneysel izotermal manyetizasyon verileri ile manyetik entropi değişimi Maxwell Eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir. Açıkcası, Eşitlik 3.3 ikinci dereceden faz geçişlerinin manyetizasyon verilerinden manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Çünkü birinci dereceden faz geçişlerinde $\partial M / \partial T$ türevi sonsuza

gitmektedir. Bu nedenle birinci dereceden faz geçişine sahip malzemelerde Clauaus-Clyperon eşitliği kullanılmaktadır [57].

$$\Delta S_M = \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3' ün istenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak integrasyonu ve $\partial M / \partial T$ türevi hesaplanabilmektedir. 1993 yılında McMichael tarafından nümerik olarak hesaplanması için aşağıdaki eşitlik önerilmiştir [58].

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (3.4)$$



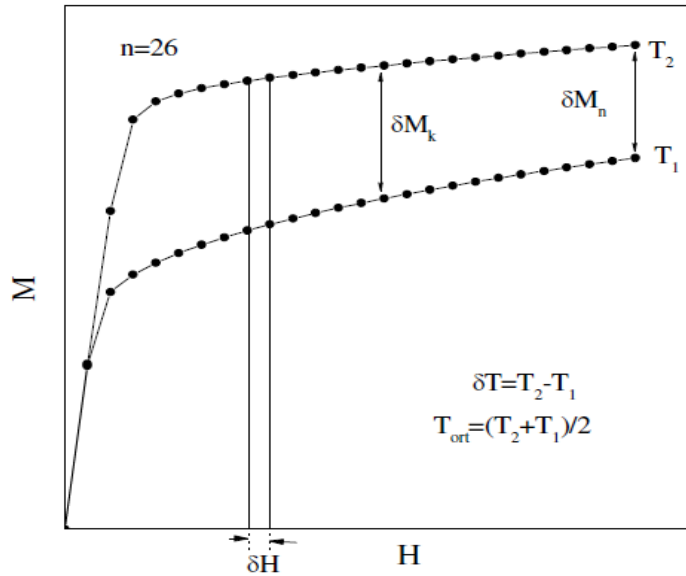
Şekil 3.8. Manyetik entropi değişiminin M-H eğrileri arasında kalan alandan hesabı [59]

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx - \frac{1}{\Delta T} \times \text{ALAN} \quad (3.5)$$

Şekil 3.8.'de M-H eğrilerinden faydalanılarak dolaylı yöntemle manyetik entropi değişiminin hesaplanması gösterilmiştir. Burada sabit sıcaklıkta farklı manyetik alanlar uygulanarak manyetizasyon ölçülmektedir. Bu işlem farklı sıcaklıklar için tek tek ölçülür. Böylece elimizde farklı sıcaklıkların farklı manyetik alanlardaki manyetizasyonunu gösteren bir veri tablosu oluşmaktadır. Şekil 3.8.'de mavi renk ile

taranmış alan hesaplanır ve aradaki sıcaklık farkına bölündüğünde manyetik entropi değişimi elde edilmektedir.

M-H eğrileri kullanılarak dolaylı olarak manyetik entropi değişimini hesaplamamanın diğer bir yöntemi ise Trapez yöntemidir. Şekil 3.9.' da Trapez yöntemi ile hesaplama şematik olarak gösterilmiştir. Percharsky ve Gschneidner Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanan ΔS değerinin iyice analiz etmişlerdir. Trapez kuralını kullanarak ΔS 'yi hesaplamışlardır [60]. Trapez kuralı ile hesaplama Eşitlik 3.6.' da gösterilmiştir. Burada $T_{ort} = (T_1 + T_2)/2$ ortalama sıcaklık değeri ve n tek bir manyetizasyon eğrisi üzerindeki veri sayısıdır. δH uygulanan manyetik alanlar farkı, δT sabit manyetik alandaki farklı sıcaklıkların farkını ifade etmektedir. Ortalama sıcaklık için ΔS_M bulunur.



Şekil 3.9. Trapez Kuralı yardımıyla ΔS 'nin nümerik hesaplanması [61]

$$\Delta S_M(T_{ort}) = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (3.6)$$

Manyetizasyon ve ısı sığası deneysel verilerinden elde edilen manyetokalorik etkiyi ΔT ' yi hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir.

$$\Delta T(T, H) = \int_{T(H=0)}^{T(H)} dT = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.7)$$

Burada $\Delta T(T, H) = T(H) - T(H = 0)$ değerinin yerine yazılmıştır. Sıcaklık sürekli manyetik alan uygulandığında değişiyor ve ısı sığası güçlü bir şekilde manyetik alana bağlıdır. Genelde ne ısı sığası ne de sıcaklık yukarıdaki eşitlikte integral dışına çıkarılamaz. Genelde manyetik alan sıfırdan belli bir manyetik değere kadar çıkarılmaktadır. Bu durumda yukardaki eşitlikte integral sınırları manyetik alanın değişen değerleri olarak alınır. Kısmi integral yardımıyla yukarıdaki eşitliği parçalanmış şekilde yazabiliriz.

$$\int_0^{H_0} \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \left[\frac{T}{C_{H,p}} \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' \right]_0^{H_0} - \int_0^{H_0} \left\{ \frac{d}{dH} \left(\frac{T}{C_{H,p}} \right) \left[\int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H'} dH' \right] \right\} dH \quad (3.8)$$

Eğer $T/C_{H,p}$ değeri manyetik alanla $\partial M/\partial T$ türevinden daha yavaş değişiyorsa manyetik faz geçiş bölgesinde olduğu kabul edilebilir ve yukarıdaki eşitliğin ikinci integral kısmı ihmal edilebilir. Böylece geriye kalan integralden manyetokalorik etkinin değeri aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\Delta T(T, H) = - \frac{T}{C_{H,p}} \Delta S_M(T, H) \quad (3.9)$$

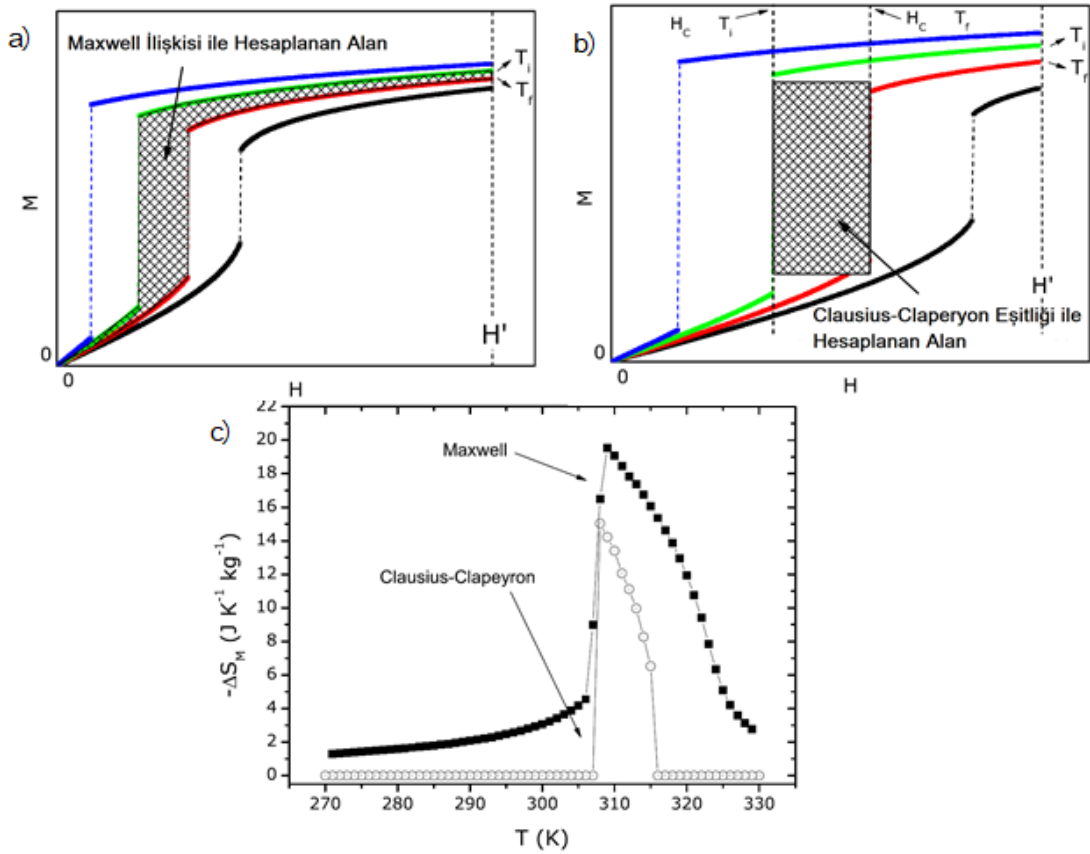
Aynı alan ve aynı sıcaklık değerlerinde hem ΔS_M hem de $C_{H,p}$ Eşitlik 3.9.'de aynı anda yazılabilir. Foldeaki' nin tahminlerine göre, 60 kOe manyetik alan değerinde %0.5 'den az kesinlikle ölçülen manyetizasyon verilerinden hesaplanan nümerik ΔS değerindeki hata %7.5'dir [62].

Ani, süreksiz entropi değişimi, faz geçişinin kendisiyle ilgilidir ve yaklaşık olarak uygulanan alandan bağımsızdır. Alan geçişi yalnızca yüksek sıcaklıklara kaydırır. Birinci dereceden manyetik faz geçişleriyle ilişkili manyetik entropi değişimi Eşitlik 3.10'da gösterilen Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak bulunur. Ancak $\partial M/\partial T$ türevi sonsuza gitmesi için ideal bir malzemede birinci dereceden faz geçişleri sadece görülür ve gerçek malzemelerde genellikle bu durumda $\partial M/\partial T$ türevi sonlu

olacağından Eşitlik 3.3 kullanılabilir. Fakat bazı durumlarda elde edilen ΔS_M değerleri üzerinden tahmin yürütülebilir, çünkü birinci derecen faz geçişlerinde Eşitlik 3.3 kullanılırken dikkat etmek gerekir.

$$\left| \frac{\Delta T}{\Delta H} \right| = \left| \frac{\Delta M}{\Delta S} \right| \quad (3.10)$$

Şekil 3.10.'da birinci dereceden faz geçişine sahip bir malzemenin manyetik entropi değişiminin hesaplanması gösterilmiştir. Şekil 3.10a'da Maxwell Eşitlikleri ve 3.10b'de Clausius-Claperyon Eşitliği kullanılarak T_i ve T_f sıcaklıkları arasında kalan alanlar hesaplanmıştır. Şekil 3.10c'de ise karşılaştırmalı olarak manyetik entropi değişiminin sıcaklığa göre grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Birinci dereceden faz geçişine sahip malzemenin a) Maxwell Eşitlikleri b) Clausius-Clapeyron Eşitliği kullanılarak hesaplanan alanlar c) Kıyaslamalı manyetik entropi değişimi [79]

Manyetizasyon-Sıcaklık eğrileri ile de manyetokalorik etki hesaplanabilmektedir. Eşitlik 3.11.'de M-T eğrileri kullanılarak yapılan hesaplama için tanımlanan nümerik yazılım gösterilmiştir [63].

$$\Delta S_H = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \Delta H_i \quad (3.11)$$

3.2.2. Isı Sığası Ölçümleri ile Hesaplama

Farklı manyetik alan değerlerinde sıcaklığa bağlı ölçülen ısı kapasitenden faydalanarak da manyetokalorik etki ve manyetik entropi değişimi ölçülebilir. Isı sığası ölçümlerinde rutin olarak üç farklı teknik kullanılmaktadır: Birincisi yarı-adyabatik ısı darbe metodu, ikincisi gevşeme metodu ve üçüncüsü ısı akışı (heat flow) metodudur. Yarı-adyabatik ısı darbe yöntemi düşük hatalar elde edilen bir tekniktir. Bu teknikte ölçülecek malzemenin büyük (0.5-1.5g) katı numune olması gereklidir. Gevşeme tekniğinde ise miligram ağırlığındaki (1-30mg) küçük numunelerin kalorimetrik ölçümleri için kullanılır [64]. Literatürde birden fazla farklı ısı sığası ölçüm sistemleri mevcuttur. En yaygın teknik olan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), malzemenin sıcaklığını artırmak için gereken ısı miktarını ve başlangıçtaki referans sıcaklığını ölçerek sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı akısı elde etmek için kullanılır. Yöntemlerin tümü sonuçta C-T grafiğini veya $\Delta T_{ad} - T$ grafiğini göstermektedir.

Malzemenin ısı sığası değerleri deneysel olarak biliniyorsa, malzemenin manyetik alan uygulandığındaki toplam entropisi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T, H)}{T} dT + S_0 \quad (3.12)$$

Burada S_0 $T = 0$ K' de malzemenin entropisini gösterir ve genellikle sıfır olarak kabul edilir ($S_0 = 0$). Bu durumda entropi değişimi;

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^T \left(\frac{C(T, H_1) - C(T, H_0)}{T} \right) dT \quad (3.13)$$

Pecharsky and Gschneidner Eşitlik 3.13.'in nümerik şeklini önermişler [60].

$$S(T, H) = 0.5 \left\{ C(T_1, H) + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\left(\frac{C(T_i, H)}{T_i} + \frac{C(T_{i+1}, H)}{T_{i+1}} \right) (T_{i+1} - T_i) \right] \right\} \quad (3.14)$$

Burada n, T ve T₁ arasında ölçülen ısı sığası verilerinin sayısıdır. C(T₁, H) ise ölçüme başlanılan sıcaklıktan önceki sıcaklıklardan entropiye gelen katkı olarak tanımlanmıştır.

Toplam entropi hesaplarındaki hata oranı yapılan çalışmalarda kullanılan kalorimetreye göre değişmektedir. 10K altında ve 300K' nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde hata yüzdesinde artış görülmektedir [65].

Eş ısıl süreçte manyetik entropi değişimi $\Delta S_M(H, T)$ herhangi bir sıcaklık değeri için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\Delta S_M(H, T) = \Delta S(H, T) = S(H, T) - S(0, T) \quad (3.15)$$

Manyetik alan değişiminden kaynaklanan adyabatik sıcaklık değişimi (manyetokalorik etki gibi) şu şekilde elde edilir.

$$\Delta T(H, T) = T(S, H) - T(S, 0) \quad (3.16)$$

3.2.3. Direnç Ölçümleri ile Hesaplama

Bölüm 2.4.3'te anlatılan double exchange olayında, elektronlar spin yönelimlerini değiştirmeden farklı değerliklerdeki Mn iyonları arasında sıçrama yapmaktadır. Mn iyonlarının spin yönelimleri uygulanan dış manyetik alan tarafından değiştirildiğinde, manyetik dirençte aynı anda değişmektedir [66]. Bu tespitten yola çıkılarak Mills ve ark. [67] oksitlerin manyetodirenç özelliklerini etkileyen örgü-fonon etkileşiminin

(polaron) varlığının, manganitlerin davranışını büyük ölçüde zorladığını belirtmektedirler. Manyetizasyon ile direnç arasındaki ilişkiyi açıklamaya yönelik ilk çalışmayı Hundley ve ark. [68] yaparak Eşitlik 3.17'yi önerdiler.

$$\rho = \rho_0 e^{(-M/\alpha)} \quad (3.17)$$

Manyetizasyon ve direnç arasındaki ilişkiyi açıklamaya yönelik O'Donnel ve ark. [69] Eşitlik 3.18. 'yi, Chen ve ark. [70] Curie sıcaklığının yakınında ve üstünde küçük ve orta manyetizasyon değerleri için Eşitlik 3.19'u önermişlerdir.

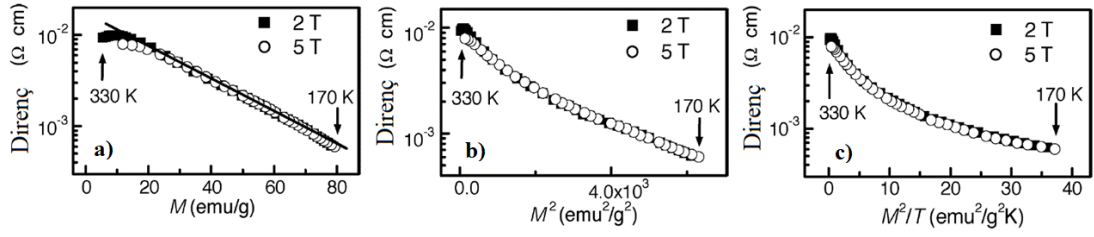
$$\rho = \rho_0 e^{(-M^2/\alpha)} \quad (3.18)$$

$$\rho = \rho_0 e^{(-M^2/\alpha T)} \quad (3.19)$$

Manyetodirenç ve manyetik entropi eğrileri arasındaki benzerlikten yola çıkarak manyetokalorik etkiyi ölçmek için 2005 yılında C.M. Xiong tarafından Eşitlik 3.20. önerilmiştir [71].

$$\Delta S = -\alpha \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad (3.20)$$

Burada α deneysel fitleme ile elde edilen bir sabiti ve ρ direnç değerini göstermektedir. Eşitlik 3.17, 3.18 ve 3.19'de önerilen ilişkilerden en hassas olanı Xiong'un yapmış olduğu çalışmada $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ numunesi için $\alpha=21.74$ emu/g bulmuştur [71]. Şekil 3.11.' de 2T ve 5T altında $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ malzemesine ait direnç değerinin M, M^2 ve M^2/T 'ye karşı grafikleri ve $\rho - M$ grafiğinin Eşitlik 3.17.'ye fitleme işlemi gösterilmiştir. Çalışma yapılan numuneye göre hassas olan ilişki belirlenmektedir. Skini ve ark. [73] yaptıkları çalışmada $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ numunesinde fitleme işlemine en uygun eğri olarak Eşitlik 3.19'i kullanmışlardır.

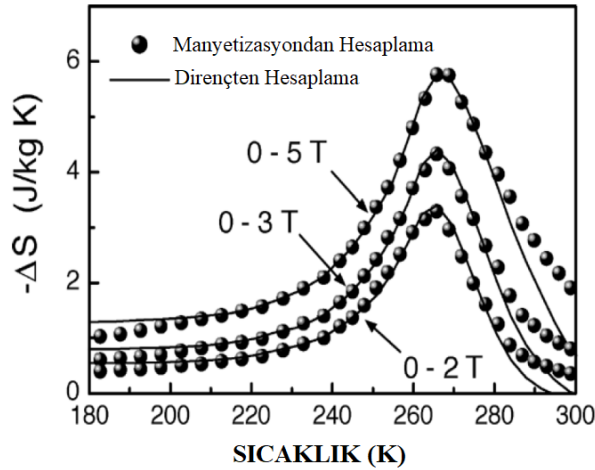


Şekil 3.11. Direnç-Manyetizasyon Grafiği [71]

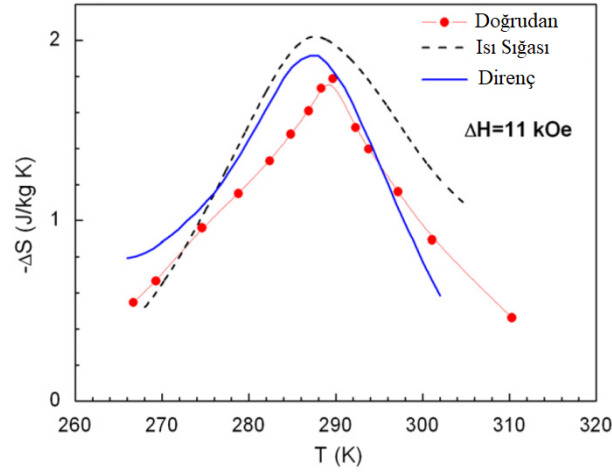
Deneysel verilerden yola çıkılarak fitleme işlemi ile α sabiti elde edilir ve bu sabit Eşitlik 3.20' de kullanıldığında, manyetik entropi değişimi hesaplanmaktadır. Direnç ölçümünden elde edilen ve Eşitlik 3.20' de gösterilen manyetik entropi değişimi ile Eşitlik 3.9.'daki ısı sığası ile manyetik entropi değişimi arasında ilişki kurulduğunda ısı sığası ile direnç arasında Eşitlik 3.21'deki gibi bir ilişki kurulur [72].

$$C_p^0(T, H) = -\frac{T}{\Delta T} \Delta S_M^0 = \alpha \frac{T}{\Delta T} \int_0^H \left[\frac{\partial \ln(\rho)}{\partial T} \right]_H dH \quad (3.21)$$

Xiong tarafından yapılan çalışmada, $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetik entropi değişiminin Maxwell Eşitlikleri ve direnç yöntemi ile kıyaslamalı grafiği Şekil 3.12.'de Gamzatov ve ark. [72] tarafından $\text{La}_{0,85}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$ numunesi için doğrudan, ısı sığası ve direnç methotları ile elde edilen manyetik entropi değişiminin sıcaklığa karşı grafiği kıyaslamalı olarak Şekil 3.13.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.12. $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetizasyon eğrilerinden ve direnç ölçümlerinden hesaplanan manyetik entropisinin kıyaslanması [71]



Şekil 3.13. $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ numunesinin doğrudan, ısı sığası ve direnç ölçümlerinden hesaplanan manyetik entropisinin kıyaslanması [72]

Direnç ölçümleri yapılarak yapılan hesaplamalarda Şekil 3.12. ve 3.13.' de görüldüğü üzere gerek doğrudan gerekse dolaylı diğer yöntemlerle yapılan ölçümlere uyumlu olduğu görülmektedir.

3.2.4. Landau Teorisi ile Hesaplama

Manyetik bir malzemede faz geçişi sistemin simetrisi açısından oldukça önemlidir. Eğer malzemeye bir dış manyetik alan uygulanmaz ise sistem kendi içinde izotropik bir özellik gösterir. Dış manyetik alan uygulandığında malzemenin manyetik düzeni anizotropik simetri halini alır. Bu iki simetrik durum arasında geçiş pürüzsüz olamaz. Bu nedenle faz geçişini açıklamamıza yardımcı olacak bir düzen parametresi gereklidir. Homojen ferromanyetik sistemlerde düzen parametresi manyetizasyon olarak belirlenebilir [74]. Manyetik sistemin serbest enerjisi Eşitlik 'deki gibi yazılabilir.

$$F(M, T) = F_0 + EM + AM^2 + DM^3 + BM^4 + \dots \quad (3.22)$$

A, B, C, D ve E Landau katsayılarıdır. Sistemin potansiyeli, geçişe göre işaret değiştirmez. Bu nedenle manyetik geçişlerde düzen parametresi manyetik momentin eksi işaret alabilmesinden dolayı, Eşitlik 3.22.'de belirtilen ifade tek katsayılı terimleri içermez. Eşitlik 3.22' i tekrar düzenlenirse ve sisteme uygulanan dışmanyetik alan da katkısında eklenilirse Eşitlik 3.23. de gösterilen ifade elde edilir [75].

$$F(M, T) = F_0(M, T) + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 - MH \quad (3.23)$$

B katsayısı sıfırdan büyük olduğu durumunda, A katsayısı sıfırdan küçük ise sistem simetrik fazda, sıfırdan büyük ise sistem asimetrik fazda olur. Denge durumunda $\partial F/\partial M = 0$ sıfır olmaktadır.

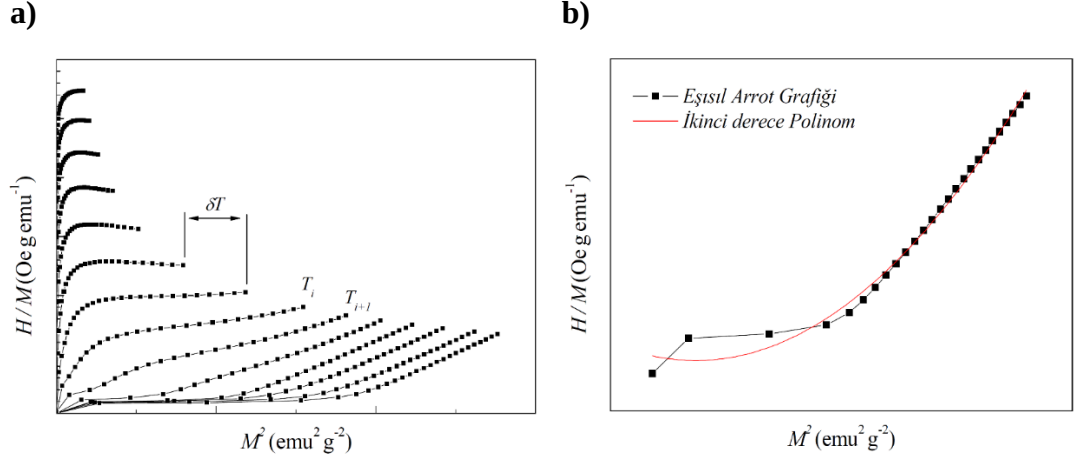
$$\frac{\partial F(M, T)}{\partial M} = \frac{\partial F_0}{\partial M} + \frac{1}{2}A(T)\frac{\partial M^2}{\partial M} + \frac{1}{4}B(T)\frac{\partial M^4}{\partial M} + \frac{1}{6}C(T)\frac{\partial M^6}{\partial M} - \frac{\partial MH}{\partial M} \quad (3.24)$$

$$0 = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 - H \quad (3.25)$$

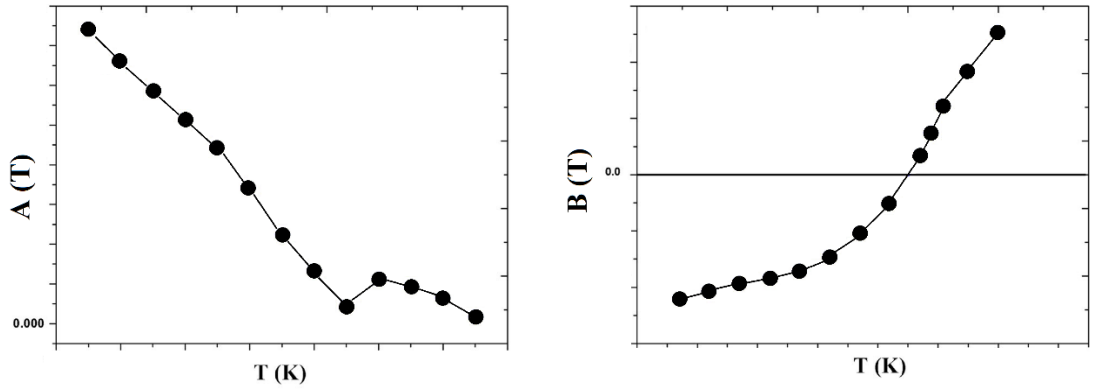
$$H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (3.26)$$

$$\frac{H}{M} = A(T) + B(T)M^2 + C(T)M^4 \quad (3.27)$$

Bu şekilde elimizde elimizde ikinci dereceden bir polinom türetmiş oluruz. Elde edilen Eşitlik 3.27.'de gösterilen denklemi Şekil 3.14a'da gösterilen Arrott-Plot grafiklerine fit ederek A, B, C katsayıları elde edilir ve böylece Landau katsayıları olarak tanımlanan A, B, ve C katsayıları yardımıyla faz geçişi hakkında bilgi edinilir. Landau katsayıları sıcaklığın fonksiyonu olduğundan sıcaklığa karşı grafiği çizildiğinde A katsayısının en küçük olduğu sıcaklık değeri kritik geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır. A katsayısının en küçük olduğu bu sıcaklık değerinde B katsayısına bakılarak geçişin derecesi hakkında bilgi edinilir. Kritik geçiş sıcaklığında $B > 0$ durumunda ise geçişin ikinci dereceden, $B < 0$ durumunda geçişin birinci dereceden olduğu anlaşılır [76].



Şekil 3.14. a) Arrott-Plot Grafiği b) Arrott-Plot eğrisinin ikinci derece bir polinoma fit edilmesi [76]



Şekil 3.15. Landau katsayılarının sıcaklığa göre grafiği

Sistemin manyetik entropisini anlamak için, Landau katsayılarının sıcaklığa göre türevleri alınır. Numunenin termodinamik potansiyelinden faydalananak manyetik entropi elde edilir.

$$-S_M(T, H) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_H = \frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial T} M^2 + \frac{1}{4} \frac{\partial B}{\partial T} M^4 + \frac{1}{6} \frac{\partial C}{\partial T} M^6 \quad (3.28)$$

Eşitlik 3.28. ile Landau katsayıları yardımıyla numunemizin manyetik entropisindeki değişimi ve bu değişim meydana gelirken olan faz geçişleri hakkında yorum yapılabilir.

3.2.5. Ortalama Alan Yaklaşımı ile Hesaplama

Moleküler alan modelini ilk kez Weiss tarafından 1907 yılında ortaya konulmuştur [77]. Moleküler alan yaklaşımında, manyetik atomun kristal ile etkileşmesini moleküler alan ile tanımlanmıştır. Bu yaklaşımda exchange alanı $H_{\text{exch}} = \lambda M$ olarak tanımlanır ve burada λ sıcaklıktan bağımsız sabit bir sayı olarak varsayılır. İzotermal manyetizasyon ölçümlerine ortalama alan yaklaşımı yapılmaktadır.

$$M(H, T) = f \left[\frac{(H + H_{\text{exch}})}{T} \right] \quad (3.29)$$

Burada f fonksiyonu belirlenmiş değildir ve λ manyetizasyona ya da sıcaklığa bağlı olabilmektedir. Eşitlik 3.29 f fonksiyonun ters değerleri için düzenlenmiştir.

$$\frac{H}{T} = f^{-1}(M) - \frac{H_{\text{exch}}}{T} \quad (3.30a)$$

$$\frac{H}{T} = B_J^{-1}(M) - \frac{H_{\text{exch}}}{T} \quad (3.30b)$$

Sabit M değerlerine karşılık gelen H ve T değerleriyle işlemler yapılır. H/T 'nin $1/T$ 'ye göre grafiği çizdirilir eğer λ sıcaklığa bağlı değilse grafik lineer bir eğri olacaktır. Bu eğrinin eğimi H_{exch} 'e eşittir. Benzer şekilde H/MT nin $1/T$ 'ye göre grafiği çizdirilir ve tüm çizgiler bütün M değerleri için birbirine paralel olacaktır. Bu grafiğin eğimi H_{exch}/M 'ye eşittir. Eşitlik 3.29 kullanılarak manyetizasyona bağlı exchange alanı direkt elde edilebilir. Exchange alanının manyetizasyonun tek kuvvetleri halinde seriye açılımı yapıldığında, exchange alanı yeniden tanımlanırsa;

$$H_{\text{exch}} = \lambda M = \lambda_1 M + \lambda_3 M^3 + \dots \quad (3.31)$$

Exchange alanını yeniden tanımladıktan sonra ikinci adım ise M 'nin $H + H_{\text{exch}}$ 'e göre grafiği çizilmesidir. Buradaki veriler tek bir eğri meydana getirirler ve bu eğride f fonksiyonudur. f fonksiyonu belirlemek ve analiz etmek önemlidir çünkü diğer teorik çözümlerle karşılaştırma yapabilmek için önemli bir adımdır. Eşitlik 3.30b'de

gösterildiği şekilde f fonksiyonu Brillouin fonksiyonu seçilebilir [78]. H_1 ve H_2 manyetik alanları uygulandığında ortalama alan yaklaşımı ile manyetik entropi değişimi arasındaki ilişki şu şekildedir.

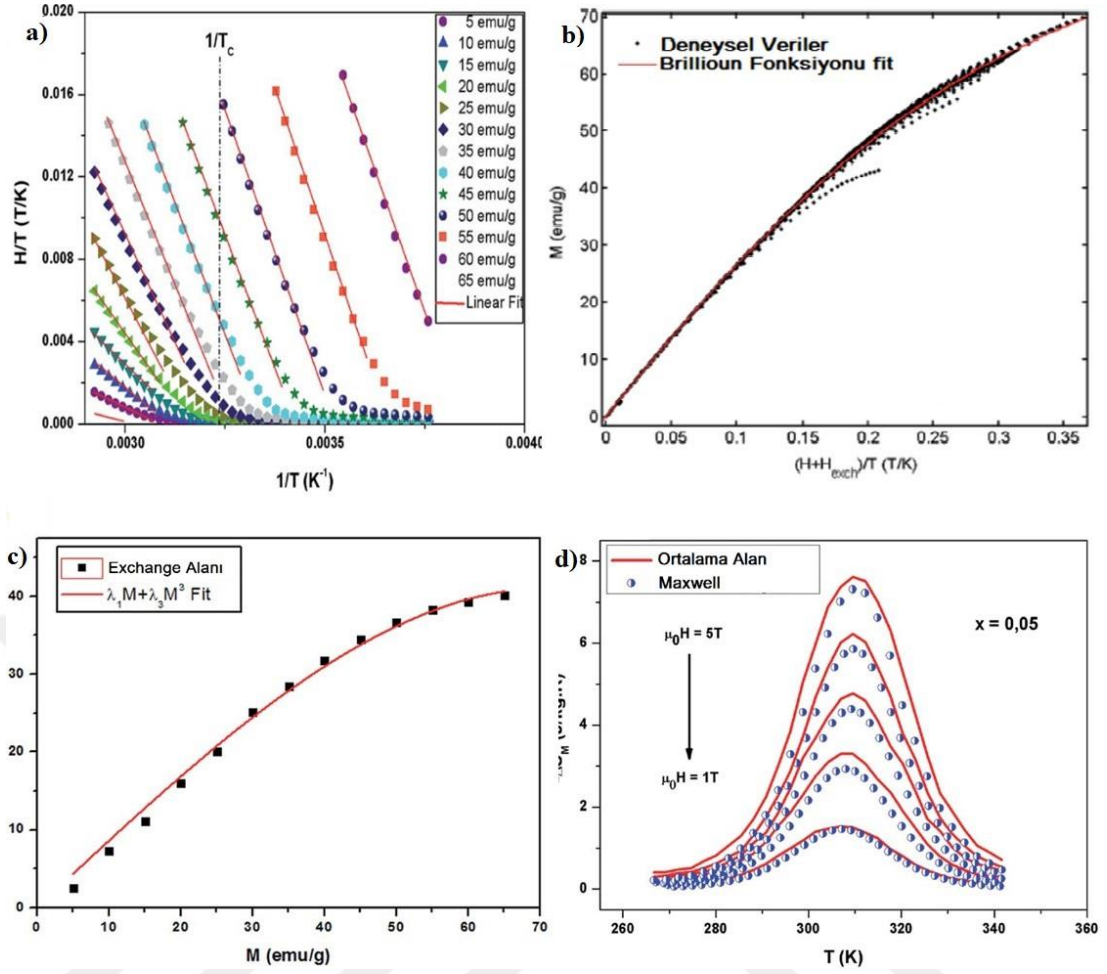
$$\Delta S_M(T)_{\Delta T} = \int_{M_{H_1}}^{M_{H_2}} \left[f^{-1}(M) - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_M M \right] dM \quad (3.32a)$$

$$\Delta S_M(T)_{\Delta T} = \int_{M_{H_1}}^{M_{H_2}} \left[B_J^{-1}(M) - \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_M M \right] dM \quad (3.32b)$$

Bu durum her zaman geçerli olmamakla birlikte λ sıcaklığa bağlı değildir ($\partial \lambda / \partial T = 0$). Eşitlik 3.32b'i tekrar düzenlersek yeni denklem Eşitlik 3.33'de gösterilmiştir.

$$\Delta S_M(T)_{\Delta T} = \int_{M_{H_1}}^{M_{H_2}} [B_J^{-1}(M)] dM \quad (3.33)$$

Elde edilen Brillouin fonksiyonu veya f fonksiyonunu kullanılarak manyetik entropi değişimi bulunur. Şekil 3.16' da $\text{La}_{0,61}\text{Bi}_{0,05}\text{Ba}_{0,33}\text{MnO}_3$ numunesine ait grafikler gösterilmiştir. Maxwell integrasyonu ve ortalama alan yaklaşımı ile hesaplanan manyetik entropi değişimi birbirleri oldukça iyi bir şekilde uyumlu olduğu Şekil 3.16d'de gösterilmiştir.



Şekil 3.16. $\text{La}_{0.61}\text{Bi}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesine ait grafikler [78]

3.3. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Bu bölümde literatürde karşılaşılan ve en sık kullanılan teorik hesaplama yöntemleri anlatılacaktır.

3.3.1. Monte Carlo Modeli ile Hesaplama

Monte Carlo simülasyon methodunun geçmişi 18. Yüzyıla kadar dayanmakta olsa da, bu teknik 2.Dünya Savaşı sırasında John von Neumann ve Stanislaw Ulam'ın atom bombasının olası etkilerini görmek için kullanmışlardır. Bu teknik deneysel olarak maliyetli, zaman alan ve kolay olmayan sistemler için kullanılan bir araçtır [80]. Bu yöntem manyetik malzemelerin fiziksel özelliklerini hesaplamalarda kullanılabilmektedir. Rastgele sayılar kullanarak rastgele durumlar üretmektedir. Monte Carlo simülasyon tekniği kullanırken tasarlanan sisteme uygun modeller seçilmelidir Tez kapsamında Monte Carlo yöntemi ile MKE hesaplamalarında Ising Modeli anlatımda kullanılmıştır. Ising Modeli, istatistiksel fizikte yaygın olarak

kullanılmaktadır. Ising modeli dışında q-state Potts modeli, Baxter ve Baxter-Wu modeli, Clock modeli ve Ising spin glass modeli vb. modellerde mevcuttur [81]. Malzemenin yapısal özellikleri ve sınırları belirlendikten sonra sistem için enerji veya hamiltonyen ifadesi tanımlanır. Komşu etkileşimlerinin bulunduğu sistemler için Eşitlik 3.34a, 3.34b, 3.34c, 3.34d ve 3.35e.' de farklı modellerlere göre sık kullanılan hamiltonyen eşitlikleri gösterilmiştir.

Ising Modeli
$$H = -J_{nn} \sum_{i,j} S_i S_j - J_{nn} \sum_{i,k} S_i S_k - H \sum_i S_i \quad (3.34a)$$

Baxter and Baxter - Wu Modeli
$$H = -J_{nn} \sum_{i,k} S_i S_k - J_{nn} \sum_{j,l} S_j S_l - J_{nn} \sum_{i,j,k,l} S_i S_j S_k S_l \quad (3.34b)$$

q-state Potts Modeli
$$H = -J \sum_{i,j} \delta_{S_i S_j} \quad (3.34c)$$

Clock Modeli
$$H = -J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j \quad (3.34d)$$

Ising Spin Glass Modeli
$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (3.34e)$$

Hamiltonyen ifadesi belirlendikten sonra sisteme uygun algoritma belirlenir. Sistem için başlangıç tanımlamaları yapılır. Belirlenen sınır ve şartlar doğrultusunda ve iterasyon yapılarak Hamiltonyen serisi elde edilir. Bu aşamadan sonra malzemenin manyetik ısı sıgası sistem tasarımında farklı algoritmalarla kullanılabilmektedir.

Literatürde yaygın olarak Metropolis algoritması kullanılmaktadır. Algoritmalar ilk veri girişi yapıldıktan sonra tanımlanan adımlar ve kurallar ile veri üretme çevrimi oluşturur. Aynı sonuçlar olsa bile farklı tanımlanan algoritmalar olabilir. Metropolis algoritması yardımıyla tasarlanan sistemin ortalama enerjisi hesaplanır. Eşitlik 3.35.'te ortalama enerji ifadesi gösterilmiştir. Burada N_C toplam monte carlo basamağını, N_0 termalizasyon için kullanılan monte carlo adım sayısını, E_i sistemin i. Monte Carlo basamağındaki enerjisini ifade etmektedir.

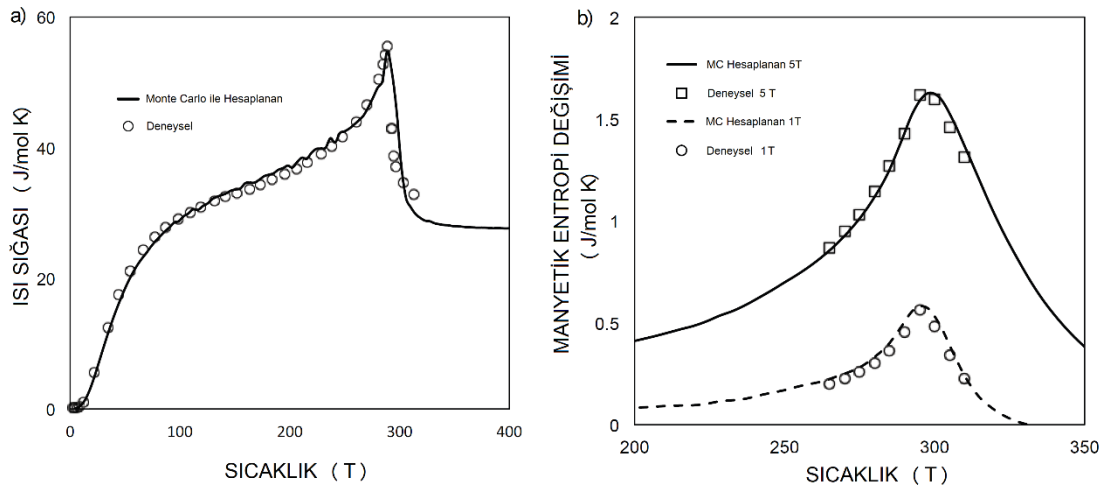
$$\langle H \rangle = \frac{1}{N_C - N_0} \sum_{i=N_0+1}^{N_C} E_i \quad (3.35)$$

Manyetik ısı sığası (C_{Manyetik}) enerji dalgalanmalarından hesaplanabilir. Manyetik ısı sığası Eşitlik 3.36.'da gösterildiği şekilde yazılabilir. Elde edilen C_M değeri Eşitlik 3.12'de gösterilen manyetik entropi ifadesinde yerine yazılır ve böylece Eşitlik 3.37'de elde edilen ifade yazılır.

$$C_M(T) = \frac{1}{N^2 k_B T^2} [\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2] \quad (3.36)$$

$$\Delta S_M = \int_0^T \frac{C_M(T)}{T} dT \quad (3.37)$$

Şekil 3.17.'de saf Gd malzemesi için Maxwell Eşitlikleri kullanılarak deneysel sonuçlar ile Monte Carlo simülasyon yöntemi ile elde edilen manyetik entropi değişim gösterilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir [82].



Şekil 3.17. Saf Gd malzemesinin deneysel ve Monte Carlo yöntemi ile a) Isı Sığası b) Manyetik Entropi Değişiminin kıyaslamalı grafikleri [82]

Monte Carlo Simülasyonun bazı dezavantajları da vardır. Bunlar büyük bilgi işlem kaynakları gerektirebilmesi, kesin çözümler vermemesi, sonuçların sadece kullanılan model ve girdiler kadar iyi olması, simülasyon yazılımının herhangi bir yazılım gibi hatalara açık olması sayılabilir [80].

3.3.2. Bean ve Rodbell Modeli ile Hesaplama

Bean ve Rodbell, MnAs tabanlı malzemelerde manyetoyapısal durumu tanımlamak için teorik bir model önermişlerdir [83]. Modelin temel fikri, atomlar arası mesafenin exchange etkileşimini etkilediği bir ferromanyeti tanımlamaktır. Atomlar arası mesafenin değişmesi genel bir hacim değişikliğine yansıtılıyorsa, ferromanyetik değişim açıkça hacme bağlıdır. Geçişin birinci dereceden niteliği, bu serbest enerji terimlerinin toplamından dolayı toplam serbest enerjinin en aza indirilmesi ile ortaya çıkar. Bean ve Rodbell modeli manyetokalorik etki için örgü entropisinin manyetik alanın neden olduğu toplam entropi değişikliğine nasıl dahil olabileceğini gösterir. Bu bölümde Bean-Rodbell modelini açıklamaya çalışacağız. Curie sıcaklığının hacim değişimine bağlılığı Eşitlik 3.38’de gösterilmiştir.

$$T_C = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right) \quad (3.38)$$

T_C Curie sıcaklığını, V hacim değerini, V_0 herhangi örgü deformasyonu olmadığı andaki hacim değerini, T_0 örgü sıkıştırılabilir değilse Curie sıcaklığıdır ve β Curie sıcaklığının örgü deformasyonuna bağlı eğimi olup, pozitif veya negatif değere sahip olabilir. Bean-Rodbell modelinde, toplam açısal momentum J olan manyetik bir sistem için Gibbs serbest enerjisi sabit basınç altında Eşitlik 3.39’da gösterildiği gibi yazılmaktadır.

$$G(T, B) = -BM_s \sigma - \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) N k_B T_C \sigma^2 + \frac{1}{2K} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 - TS_m \quad (3.39)$$

Eşitlik 3.39’da gösterilen 1.terim Zeeman enerjisini, 2.terim ortalama alan yaklaşımı temelli exchange etkileşimini, 3.terim örgü deformasyonuna bağlı elastik enerjiyi ve 4. terim manyetik entropiyi ve B dış manyetik alan, N birim hacimdeki

manyetik iyon sayısı, M_s doyum manyetizasyonu, k_B Boltzman sabiti, σ bağıl manyetizasyon, K isothermal zorlanma katsayısını ifade etmektedir. Eşitlik 3.39. deformasyon durumunda σ 'ya karşı minimize edildiğinde;

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{J^2}{J(J+1)} N k_B K T_0 \sigma^2 \quad (3.40)$$

Eşitlik 3.40 bize hacimde meydana gelen değişimin manyetizasyondan kaynaklandığını göstermektedir. Eşitlik 3.38 ve 3.40'ı Eşitlik 3.39.'daki değerlerinin yerine kullanarak, entropi terimininde σ 'nın kuvvetleri şeklinde seriye açtığımızda Eşitlik 3.41. elde edilir.

$$\frac{G(\sigma) - G_0}{N k_B T_0} = -\frac{B M_s \sigma}{N k_B T_0} + a_J \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \sigma^2 + b_J \left(\frac{T}{T_0} - \eta_J \right) \sigma^4 + c_J \frac{T}{T_0} \sigma^6 \quad (3.41)$$

Burada;

$$a_J = \frac{3}{2} \left(\frac{J}{J+1} \right) \quad (3.42)$$

$$b_J = \frac{9}{20} \frac{[(2J+1)^4 - 1]}{[2(J+1)]^4} \quad (3.43)$$

$$c_J = \frac{1}{2} \frac{J}{(J+1)^5} \left(\frac{99}{175} J^4 + \frac{198}{175} J^3 + \frac{63}{50} J^2 + \frac{243}{350} J + \frac{243}{1400} \right) \quad (3.44)$$

$$\eta_J = \frac{5}{2} \frac{[4J(J+1)]^2}{[(2J+1)^4 - 1]} N k_B K T_0 \beta^2 \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Eşitlik 3.41.'in σ 'ya göre türevi alındığında, Eşitlik 3.46.'da gösterilen manyetik durum denklemi edilir.

$$\sigma = B_J \left(\frac{\langle y \rangle}{T} \right) = B_J \left\{ \frac{1}{T} \left[\frac{N g J \mu_B}{k_B} B + 2 a_J T_0 \sigma + 4 b_J \eta_J T_0 \sigma^3 \right] \right\} \quad (3.46)$$

Burada $B_J(\langle y \rangle / T)$ ifadesi Brillouin fonksiyonudur. Eşitlik 3.45.'te gösterilen η_j ifadesi malzemenin manyetik faz geçişi hakkında bilgi vermektedir. $\eta_j > 1$ durumunda malzemenin manyetik faz geçişinin birinci dereceden faz geçişi olduğunu, $\eta_j < 1$ ve $\eta_j = 0$ durumunda ikinci dereceden faz geçişi olduğunu göstermektedir. İstatistiksel mekanikte, entropi durum yoğunluğunun logaritmik ölçüsüdür.

$$S = -R \sum_m P_m \ln(P_m) \quad (3.47)$$

Eşitlik 3.47.'de gösterilen P_m ifadesi, E_m enerji seviyesinin işgal etme olasılığıdır.

$$P_m = \frac{1}{Z} e^{\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)} \quad (3.48)$$

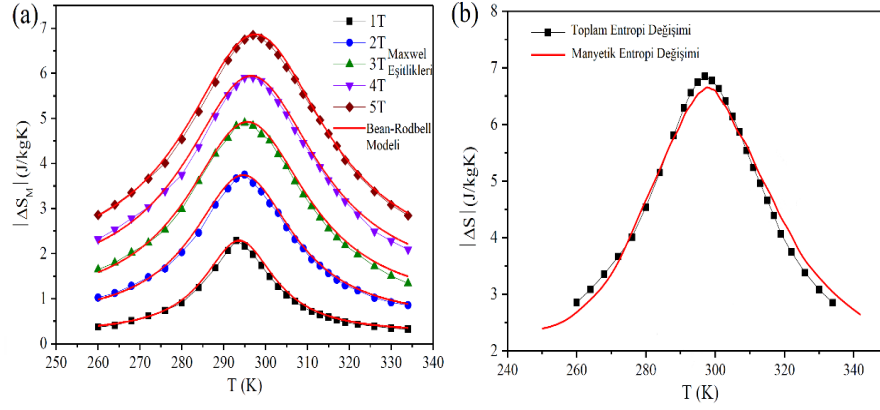
$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{\left(\frac{E_m}{k_B T}\right)} = \sinh\left(\frac{2J+1}{2J} Y\right) / \sinh\left(\frac{1}{2J} Y\right) \quad (3.49)$$

Eşitlik 3.49.'da ifade edilen Z bölüşüm fonksiyonu ve $Y = \langle y \rangle / T$ dir. Eşitlik 3.48. ve 3.49. kullanılarak Eşitlik 3.47. yeniden düzenlendiğinde manyetik entropi ifadesi bulunur.

$$S_m = R \left[\ln Z - \frac{1}{Z} \sum_{m=-J}^J \left(\frac{m_J g \mu_B \langle y \rangle}{k_B T} e^{\left(\frac{m_J g \mu_B \langle y \rangle}{k_B T}\right)} \right) \right] \quad (3.50)$$

Eşitlik 3.50.'de Z ve $\langle y \rangle$ ifadeleri yerine konulduğunda yapılan düzenleme ile manyetik entropi Eşitlik 3.51.'deki şekilde ifade edilir. Burada R evrensel gaz sabitidir [84].

$$S_m = R \left[\ln \left(\frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J} y\right)}{\sinh\left(\frac{y}{2J}\right)} \right) - y B_j(y) \right] \quad (3.51)$$



Şekil 3.18. Mn₅Ge_{2.9}Ag_{0.1} numunesinin entropi değişimleri a) S-T grafiği b) Toplam entropi ve manyetik entropinin karşılaştırılması [85]

Mn₅Ge_{2.9}Ag_{0.1} numunesinin entropi değişimleri manyetizasyon eğrilerinden faydalanılarak Maxwell Eşitlikleri hesaplanmış ve teorik olarak Bean ve Rodbell modeli kullanılarak teorik olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.18.'te teorik ve deneysel hesaplamaların oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

3.3.3. Fenomolojik Model ile Hesaplama

Fenomolojik model Hamad tarafından önerilmiştir [86]. Bu modelde manyetizasyon sıcaklığa bağlı olarak Eşitlik 3.52.' de gösterildiği şekilde kabul edilmiştir.

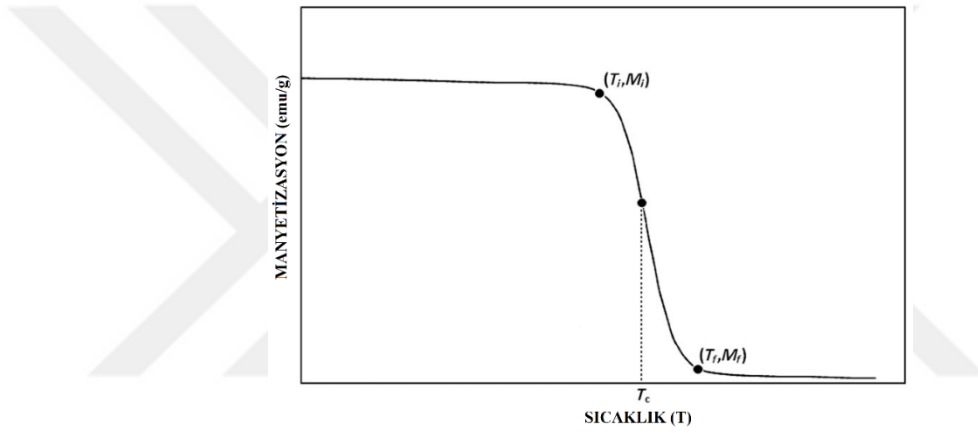
$$M = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) [\tanh(A(T_C - T))] + BT + C \quad (3.52)$$

Burada M_i ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçişteki ilk manyetizasyon değerini ve M_f son manyetizasyon değerini, T_C ise Curie sıcaklığıdır. A ve C değerleri Eşitlik 3.53. ve 3.54.'te ifade edilen değerlerdir. B değeri ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçiş öncesindeki dM/dT manyetizasyon hassasiyeti ifade etmektedir.

$$A = \frac{2(B - S_C)}{M_i - M_f} \quad (3.53)$$

$$C = \left(\frac{M_i + M_f}{2} \right) - BT_C \quad (3.54)$$

Şekil 3.19.' da deneysel olarak elde edilen M-T eğrisi gösterilmiştir. Bu grafikten yola çıkarak deneysel olarak elde edilen M_i , M_S , T_C , T_i ve T_f değerleri belirlenebilmektedir. Elde edilen bu verilerle teorik olarak A, C ve S_C değerleri elde edilebilmektedir.



Şekil 3.19. M-T eğrisi, M_i ve M_f noktaları

S_C değeri Curie sıcaklığındaki dM/dT manyetizasyon hassasiyetini ifade etmektedir. Eşitlik 3.52.'nin sıcaklığa göre türevi alındığında Eşitlik 3.55. elde edilir.

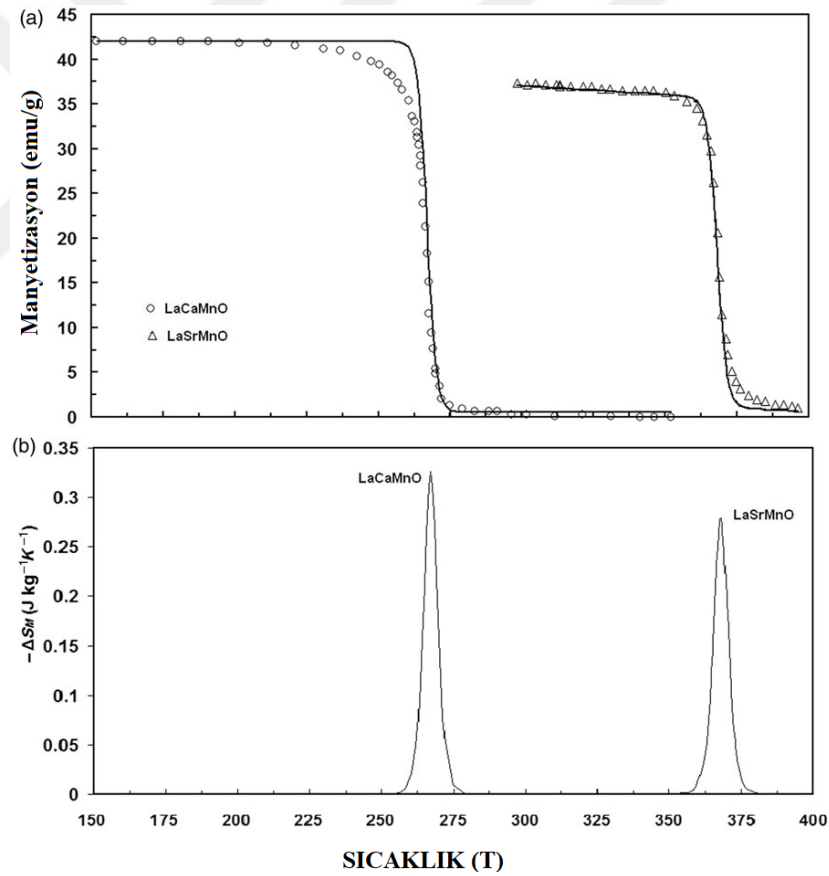
$$\frac{dM}{dT} = -A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_C - T) + B) \quad (3.55)$$

Eşitlik 3.3.' te gösterilen Maxwell Eşitliği ifadesinde bulunan dM/dT yerine Eşitlik 3.55.' da elde edilen ifade yerine konulduğunda Eşitlik 3.56.' daki ΔS_M ifadesi elde edilir.

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_C - T) + B) \right) dH \quad (3.56)$$

$$\Delta S_M = \left(A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \text{sech}^2(A(T_C - T) + B) \right) H_{\max} \quad (3.57)$$

Bu model kullanılarak teorik hesaplamalar ısı sığası ile deneysel olarak hesaplanan manyetokalorik etki değerleri birbirleriyle uyumludur. Şekil 3.20.'de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ malzemeleri için teorik hesaplamalar yapılmıştır. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ malzemesi için fenomolojik model kullanılarak hesaplanan $T_C = 267 \text{ K}$ değeri literatürle uyumludur [87].



Şekil 3.20. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ numuneleri için teorik (kalın çizgi) ve deneysel (semboller) verilerin gösterimi [86]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Katıhal Reaksiyon Yöntemi ile Numunelerin Hazırlanması

Bu metotta üretilmek istenilen numunelerin bileşenlerinin oksit çıkışlı bileşikleri kullanılmaktadır. En basit şekilde birbirini tekrarlayan öğütme, peletleme ve ısıtma işlemlerinin bütünüdür. Elde etmek istediğimiz numunenin oksitli çıkış bileşiklerinin daha önceden hesaplanmış olan sitokiyometrik oranlarda agat havanda bir araya getirilerek ön karıştırma ve öğütme işlemi uygulanmıştır. Tablo 4.1’de numune üretiminde kullanılan çıkış bileşiklerinin değerleri verilmiştir.

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

Çıkış Bileşiği	Formülü	Saflığı(%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Lantan Oksit	La_2O_3	99.9	325.85	Aldrich
Kalsiyum Karbonat	CaCO_3	99+	100.09	Aldrich
Mangan (II) Oksit	MnO	99	70.94	Aldrich
Magnezyum Oksit	MgO	99.9	40.30	Aldrich

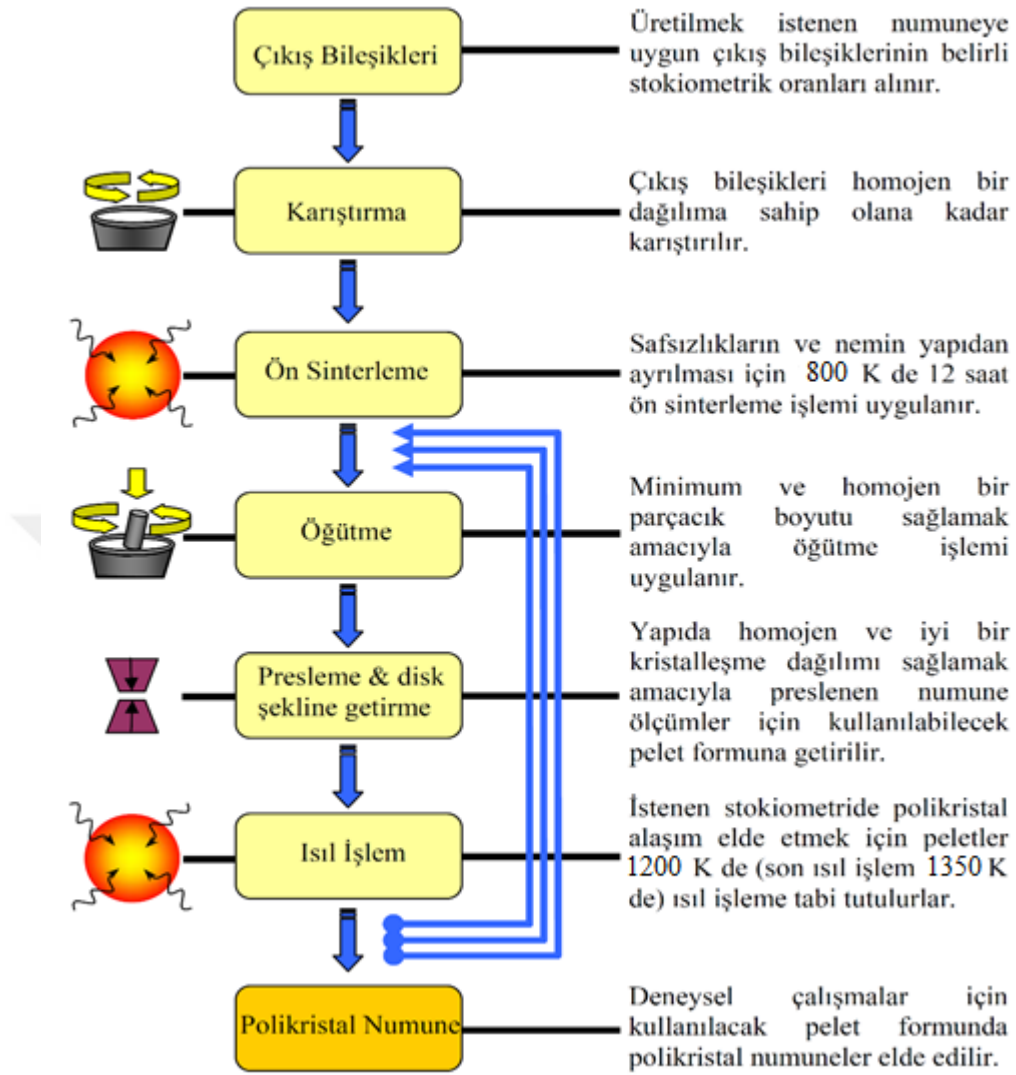
Tablo 4.1’de verilmiş olan bileşikler kullanılarak agat havan içerisinde homojen şekilde karışması ve toz haline gelmesi için yaklaşık 40-45 dk süreyle karıştırılmıştır. Bu işlemten sonra elde edilen toz haldeki numune ısıya dayanıklı platin kroze içine konularak hava ortamında ön sinterleme yani fırınlama işlemi yapılarak Şekil 4.1a’da gösterilen kül fırında yaklaşık 800 C’de 12 saat süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Ön sinterleme işlemi uygulamamızdaki temel amaç işlem esnasında yapıda bulunan nem, karbon ve safsızlık oluşturacak maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamaktır.

Ön sinterleme işleminden geçen toz numune tekrar agat havana alınarak homojen dağıtılmış parçacık boyutu elde etmek için yaklaşık 30 dk kadar öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Toz haline gelen numune Şekil 4.1b’ de gösterilen kalıp ve basınç sistemi kullanılarak pelet formuna getirilmiştir. Kalıpta bir araya gelen toz numuneye, kademeli şekilde artırılan ve maksimum 10 tonluk basınç uygulanarak, 13 mm çapında

ve 1.5mm kalınlığında peletler elde edilmiştir. Bu işlemdeki temel amaç yapıdaki parçacıkları birbirine yaklaştırmak uzun-sıra erişimine sahip perovskite yapıyı kurmak ve mümkün olduğunda homojen bir yapı elde etmektir. Elde edilen bu peletler yüksek ısıya dayanıklı kroze içerisinde hava ortamında Şekil 4.1a'da gösterilen kül fırın içerisinde 1200 K'de 24 saat süreyle ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem 2 kez daha tekrarlanmıştır. Son aşamada ise öğütme ve basınç işlemlerinden sonra 1350 K'de 24 saat süreyle son ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle beraber uzun-sıra erişimine sahip polikristal perovskite manganit yapılar oluşturulmuştur.



Şekil 4.1. Katıhal reaksiyon methodunda kullanılan aletler (a) Kül fırın (b) Peletleme sistemi (c) Presleme sistemi



Şekil 4.2. Katıhal Reaksiyon Modelinin Şematik Gösterimi [59]

4.2. X-Işınları ve SEM Ölçümleri

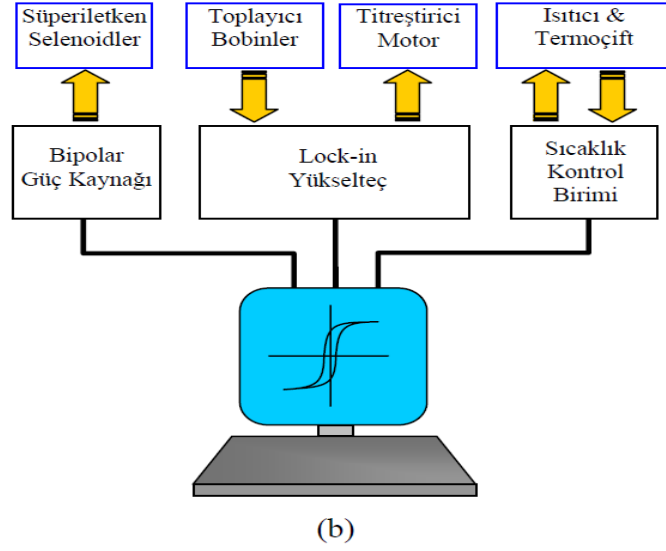
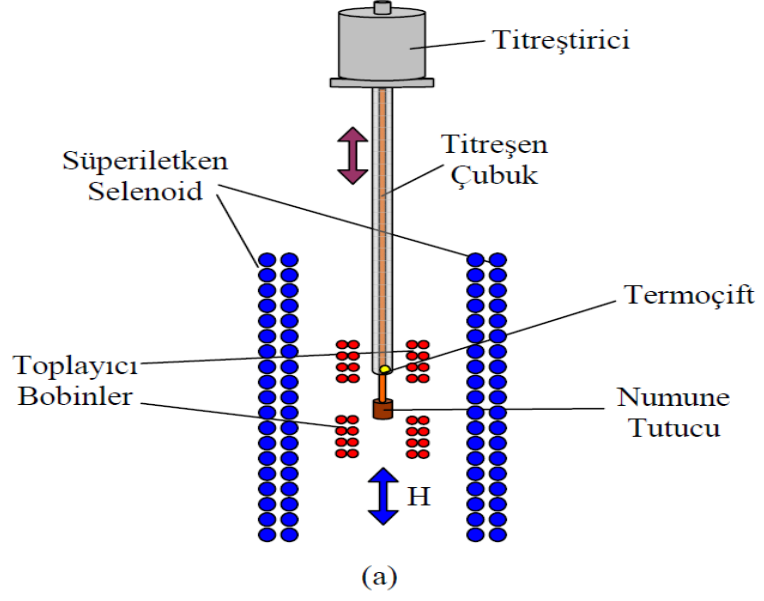
Numunelerin içyapısı o numune hakkında birçok bilgi barındırır. Bu yüzden malzemenin içindeki kristal yapıların belirlenmesi istenilen yapının elde edilip edilmediğinin belirlenmesi açısından son derece önemlidir. Kristal yapı içindeki parametlerin tespitini yapmak için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde temel prensip Bragg yansımasına dayanmaktadır. Numune üzerine sistemde üretilip gönderilen $\lambda = 1.5405$ dalga boyuna sahip $\text{CuK}\alpha$ ışınları gönderilir. Numuneden yansıyan ışınlar bir dedektör yardımıyla tespit edilir.

Yansıyan ışın şiddeti 2θ değerine karşılık gelir. X-ışınları kırınım ölçümleri Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile yapılmıştır. Kullanılan bu sistem $2\theta = 1 - 170^\circ$ lik açılı değerleri arasında 0.001° adımlarla sürekli veya kesikli ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen perovskite yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında (3 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

Malzemelerin parçacıklarının büyüklüklerini, yüzey topografisinin ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan bu yöntemde; elektron tabancasından yüksek potansiyele sahip hızlandırılmış elektronlar malzemeye gönderilir. Yansıyan elektronların tespit edilmesi ile malzemenin iç yüzeyi hakkında bilgi edinilir. Bu çalışmada malzemelerin iç yapısının tespitinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

4.3. Manyetik Ölçümler

Numunenin manyetik ölçümleri Cryogenic marka Q-3398 model Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi yardımıyla yapılmıştır. Ölçümlerde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ± 7 Tesla'lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilmektedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan çift kutuplu güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 4.3'te VSM sisteminin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilen pelet formundaki numunelerin sıcaklıkla manyetizasyon değerindeki (M-T) değişim ölçülmüştür. Elde edilen M-T eğrisi yardımıyla T_C elde edilmiştir. Malzemeye 0-6 T arasında manyetik alan uygulanarak T_C sıcaklığı altında ve üzerinde ardışık sıcaklık aralıklarında manyetizasyonun manyetik alan ile değişim verileri elde edilmiştir. Elde edilen M-H eğrileri kullanılarak manyetik entropi değişimi hesaplanmıştır.

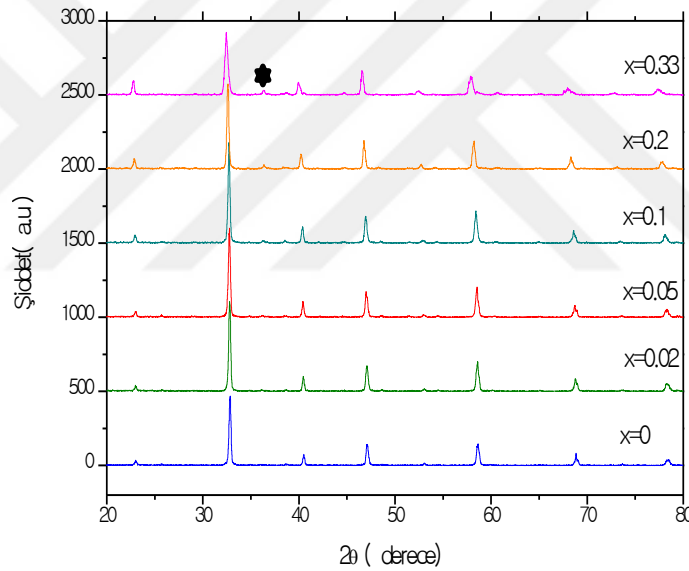


Şekil 4.3. VSM sisteminin çalışma prensibi [59]

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Yapısal Özellikleri

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ polikristal perovskite numunelerinin yapısal özelliklerinin ve perovskite yapının kurulup kurulmadığının belirlenmesi amacıyla X-Işınları kırınım ölçümleri yapılmıştır. Şekil 5.1.'de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin, $2\theta=20^\circ-90^\circ$ derece aralığında, sabit tarama hızında (3 derece/dakika) ve sürekli tarama yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında elde edilmiş X-Işını Kırınım sonuçları verilmiştir. Şekil 5.1.'de görülen X-Işınları kırınım eğrisi tipik polikristal perovskite yapıyı göstermektedir.



Şekil 5.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$) XRD eğrisi

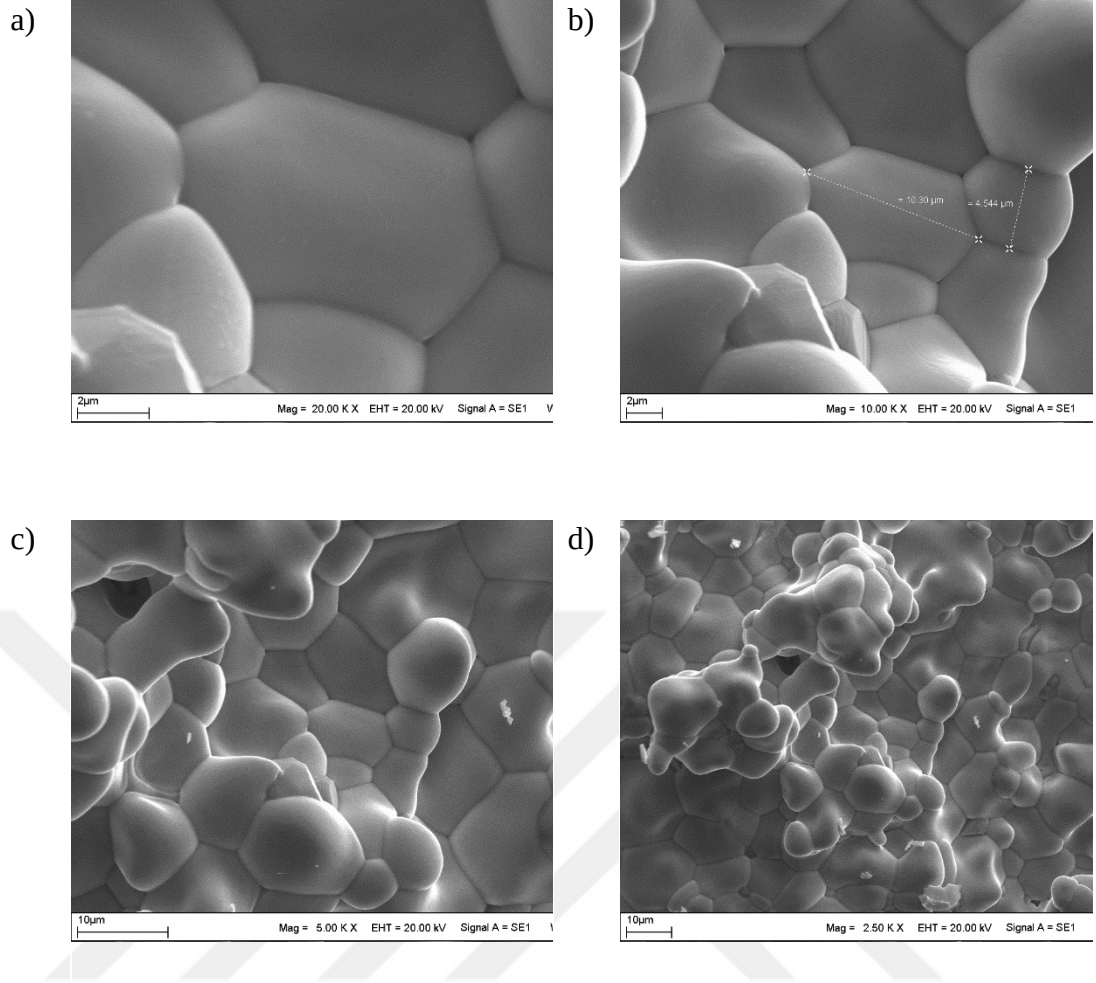
Şekil 5.1.'de gösterilen X-Işınları analiz sonucu gösteriyor ki; $x=0$ konsantrasyonunda malzeme basit kübik yapıya sahip ancak diğer tüm konsantrasyonlarda ortorombik yapıya sahiptir. Buna ek olarak, $x=0.33$ için $2\theta=36,2^\circ$ derecede yıldız işareti ile gösterilmiş küçük bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik yapıdaki küçük bir safsızlık olarak gösterilebilir. Literatürde bu küçük pik Mg_2MnO_4 ve MgMn_2O_4 veya MgO fazları olarak atıf edilmiştir [88-89]. Belirlenen örgü parametreleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Örgü parametreleri JADE+6 programı

yardımıyla elde edilmiştir. Tablo 5.1. açıkça gösteriyor ki; Mg oranı arttıkça iyonik yarıçaplara bağlı olarak örgüde uyuşmama görünmekte ve örgü distorsiyonu meydana gelmiştir. Yapıya Mg katkısı arttıkça a, b, c örgü parametrelerinde artma meydana gelmiştir. Örgü parametrelerindeki bu artış yapının distorsiyona uğradığını göstermektedir.

Tablo 5.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait örgü parametreleri

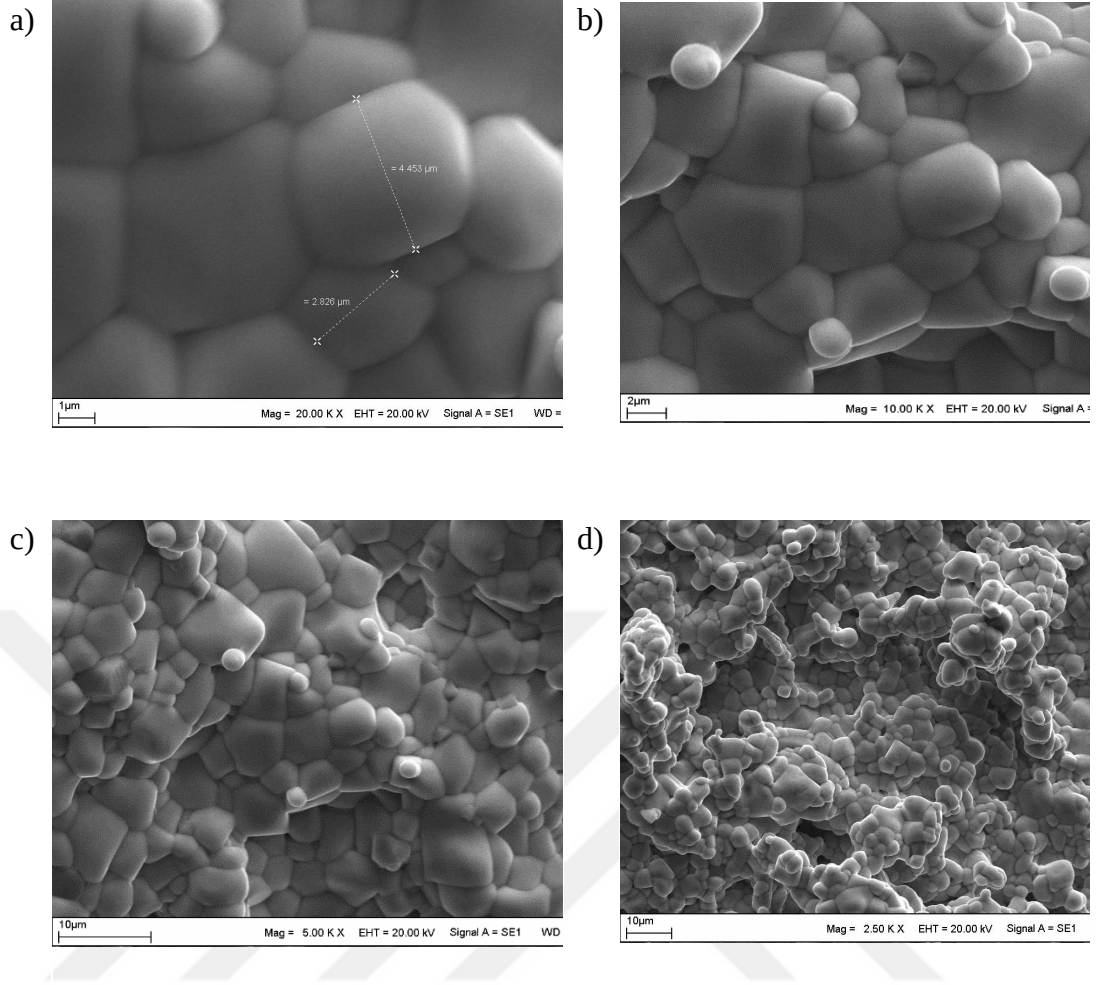
x	a Å	b Å	c Å
0	3.873	-	-
0.02	5.447	5.455	7.749
0.05	5.460	5.470	7.701
0.1	5.433	5.450	7.740
0.2	5.486	5.472	7.770
0.33	5.530	5.507	7.802

Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6. ve 5.7.'de katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin sırasıyla $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.33 konsantrasyonlarında farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6. ve 5.7.'de verilen görüntüler sırasıyla a)2000 kez, b)1000 kez, c)500 kez ve d)250 kez büyütme sonucu elde edilmiştir.



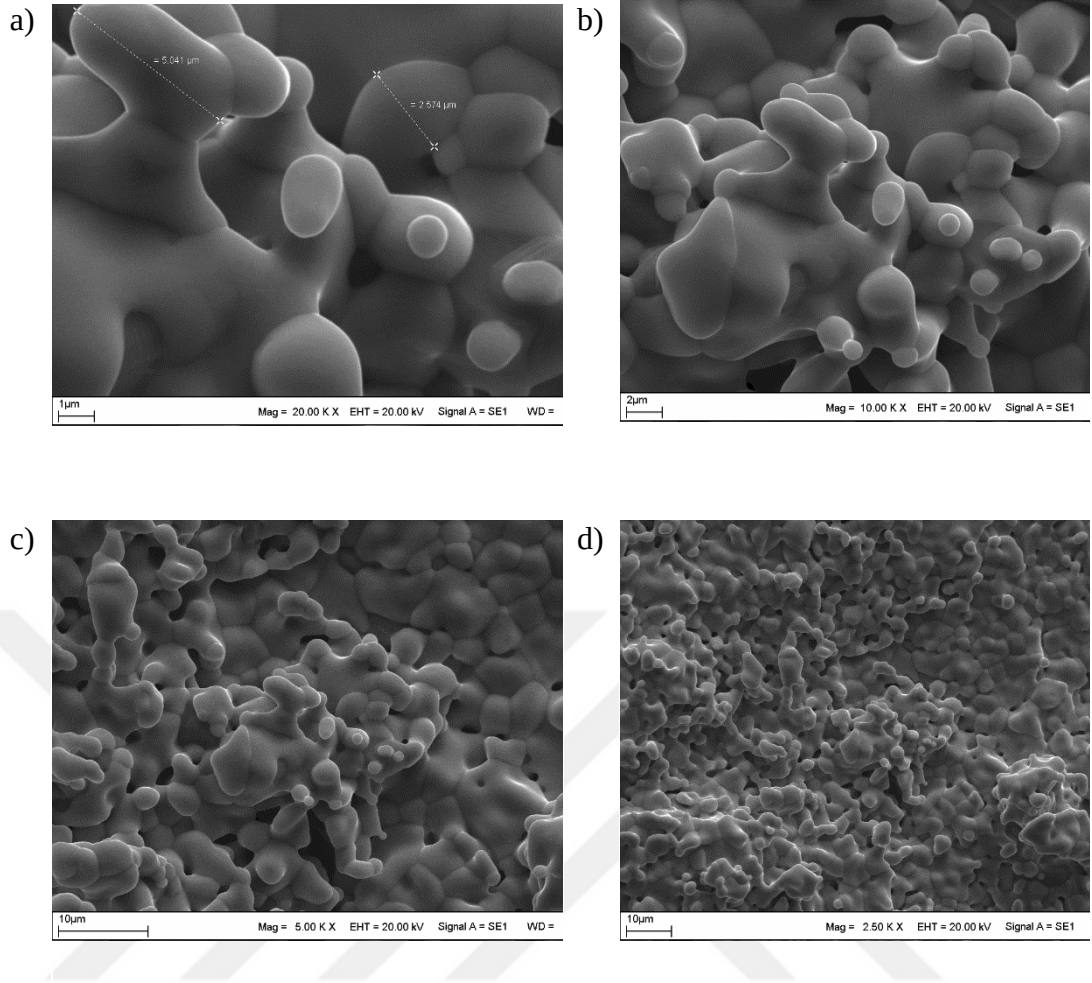
Şekil 5.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b) 1000 kez c) 500 kez d) 250 kez büyütülmüş SEM resimleri

Şekil 5.2’de gösterilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ malzemesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 2000 kez büyütülmüş resimlerde grainlerin belirgin olduğu ve sıkı bir şekilde yerleştiği görülmüştür. Resimlerdeki grain büyüklüklerinin ortalama 4 - 25 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Grainlerin düzeninde malzeme üretiminde kullanılan katı hal reaksiyon yönteminin etkili olduğu tespit edilmiştir.



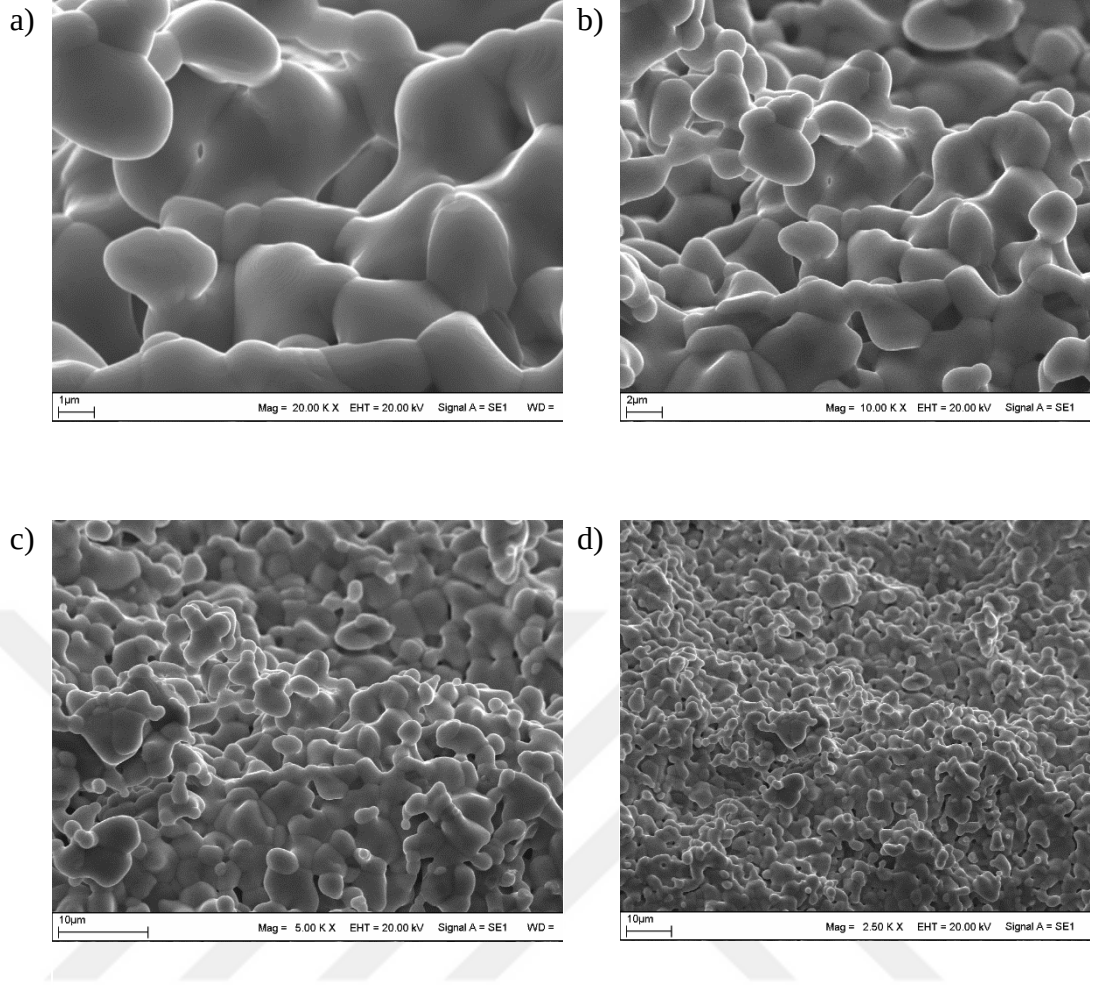
Şekil 5.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri

Şekil 5.3'te gösterilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ malzemesine ait SEM görüntülerinde grain yapısının korunduğu görülmektedir. Ortalama grain büyüklüklerinin 1- 7 μm arasında olduğu tespit edilmiştir.

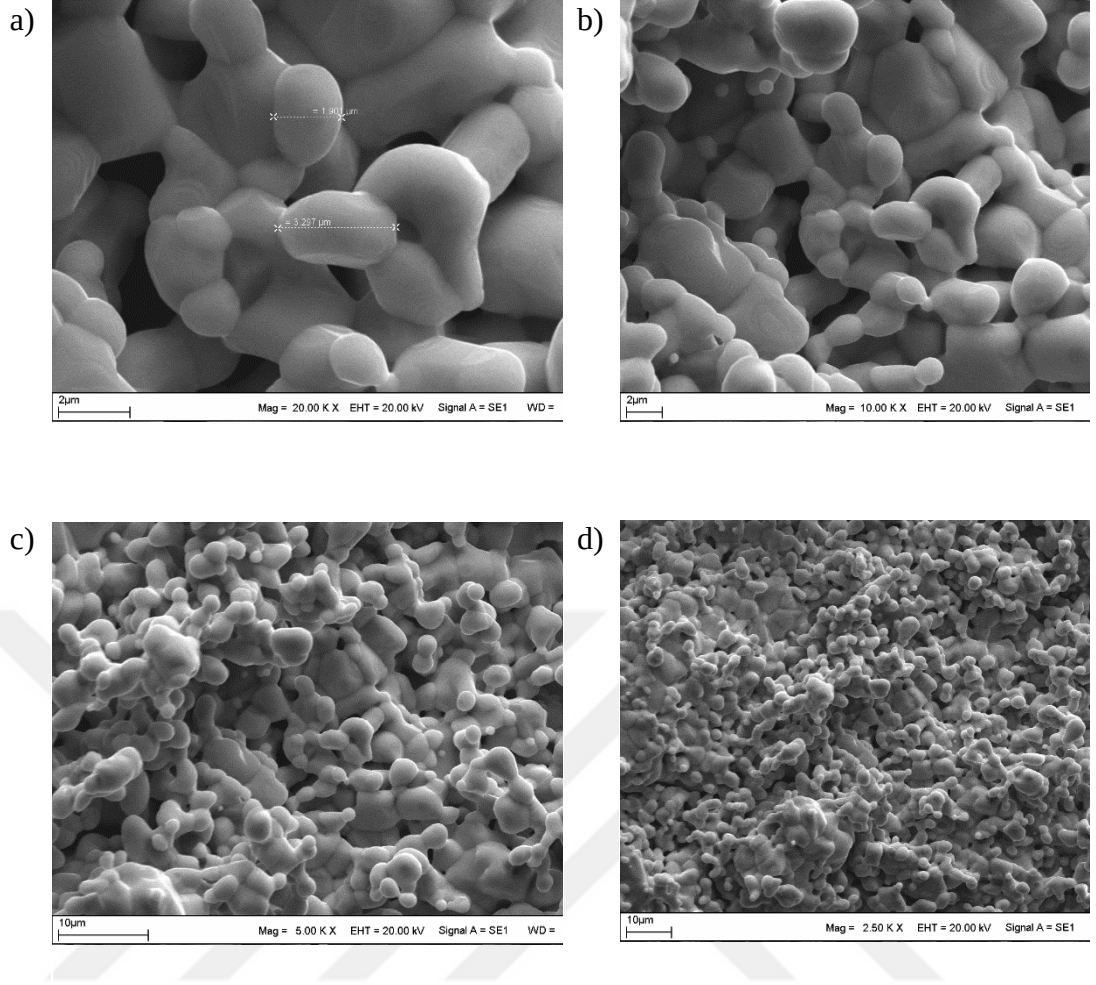


Şekil 5.4. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri

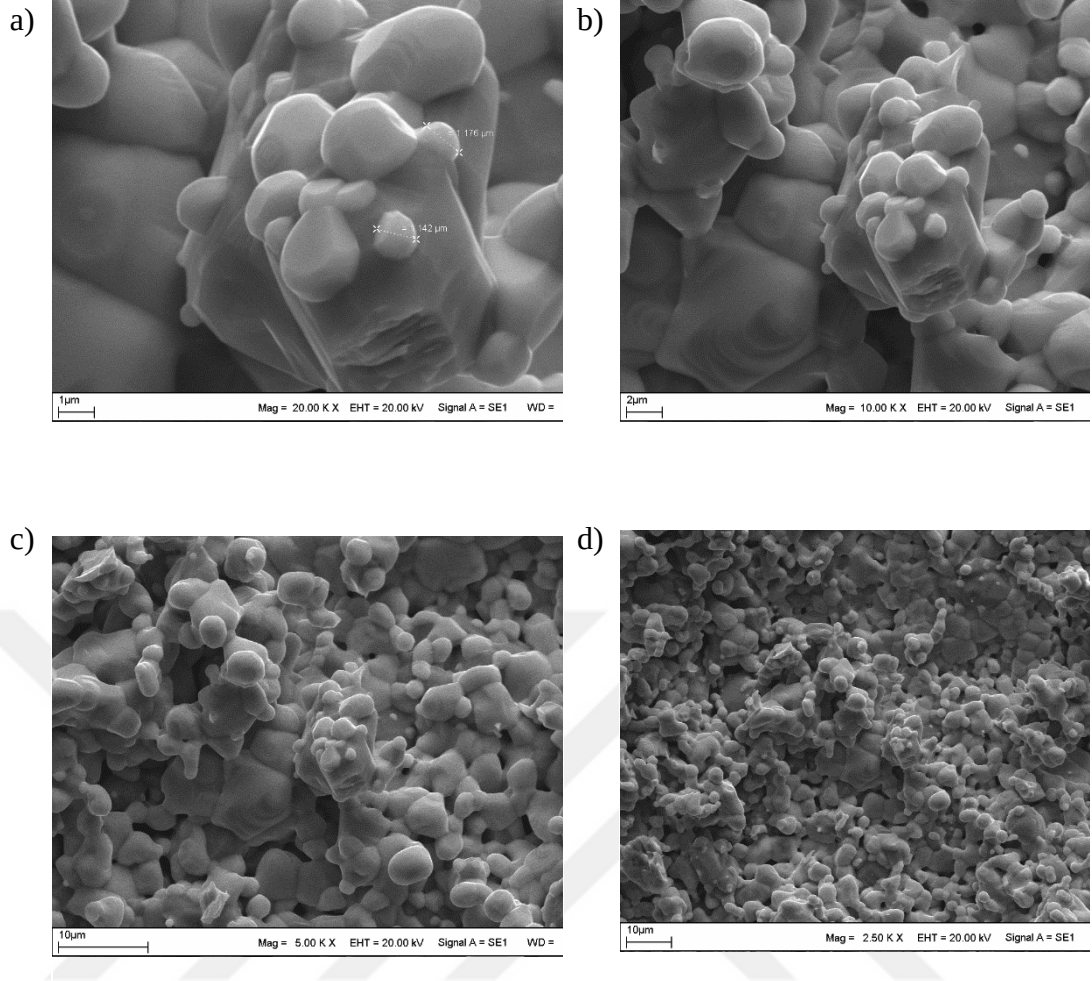
Şekil 5.4'te gösterilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ malzemesine ait SEM görüntülerinde grain sınırlarının kaybolmaya başladığı göze çarpmaktadır. Numuneye ait grain yapısının küçülmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 5.5. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri



Şekil 5.6. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri

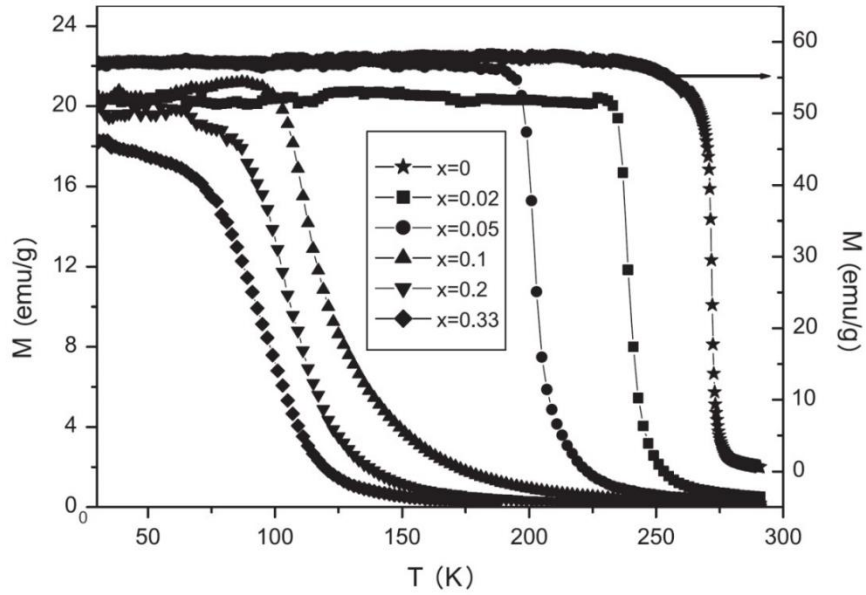


Şekil 5.7. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin a) 2000 kez b)1000 kez c)500 kez d)250 kez büyütülmüş SEM resimleri

Genel olarak numuneye ait SEM resimleri incelendiğinde, $x=0$ için polikristal yapının ve grainlerin rastgele dağıldığı, belirgin hatları olduğu görülmektedir. Mg numuneye katkılanmaya başlandığında, Mg katkısız haline göre küçük değişimler görülmektedir. SEM resimlerinden anlaşıyor ki, Ca oranı azalıp Mg katkılanması arttıkça numunenin ortalama grain yarıçapının $15\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ ' ye azaldığı görülmektedir. Mg konsantrasyonu arttıkça küçülen grain büyüklükleri, Mg katkısının numunenin kristal özelliğini azalttığını göstermektedir.

5.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Manyetik Özellikleri

Katı-hal reaksiyon yöntemi ile elde edilen numunenin manyetik özelliklerini incelemek için VSM sisteminden elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Curie sıcaklığının belirlenebilmesi için numuneye ait manyetizasyon-sıcaklık grafiği belirlenmiştir. Şekil 5.8.'de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin, farklı Ca ve Mg oranlarındaki M-T eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.8. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.33 değerleri için M-T grafiği

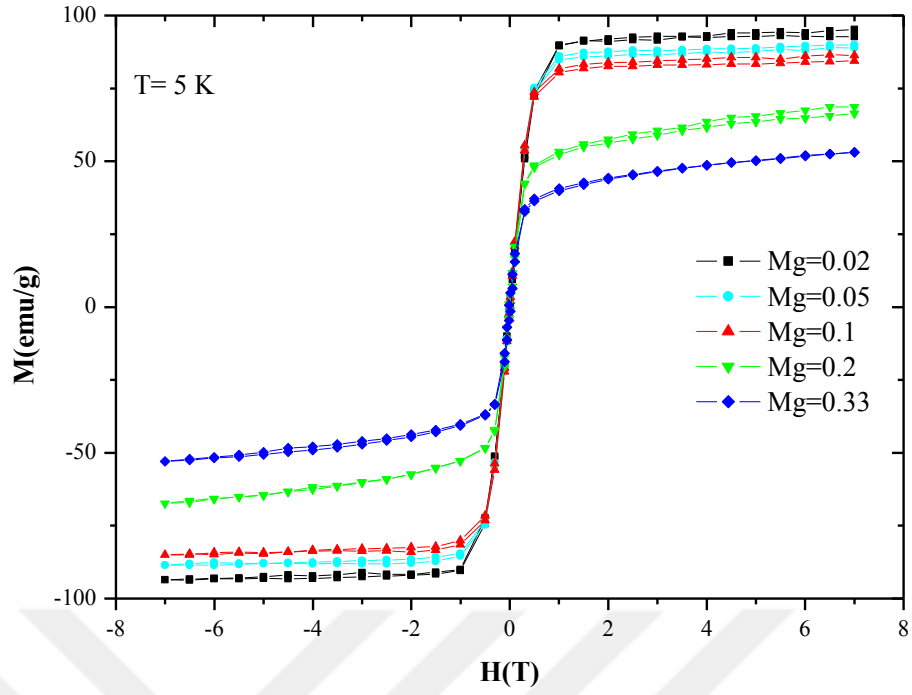
Şekil 5.8. açıkça gösteriyor ki numunede x oranı arttıkça Curie sıcaklığı (T_C) azalmaktadır. Mg katkılmasına bağlı olarak Curie sıcaklığı (T_C) azalması literatür ile uyumludur [88-91]. Ayrıca tüm numuneler paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş yaptığı görülmektedir. Farklı sitokoyometrik oranlardaki numunelere ait Curie Sıcaklığı Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait Curie Sıcaklığı ve doyum manyetizasyonları

x	T_C (K)	$M_S(\text{emu/g})$
0	267	98.2
0.02	237	95.3
0.5	201	90.2
0.1	109	86.1
0.2	101	68.7
0.33	96	53.1

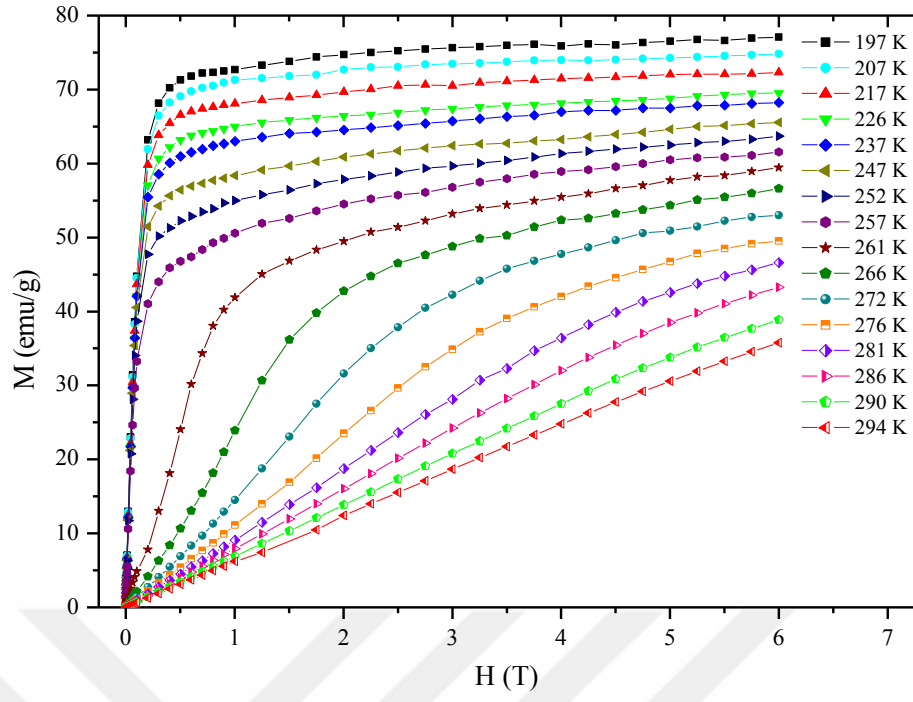
Tablo 5.2. incelendiğinde numunedeki Mg oranı artıp Ca oranı azaldıkça Curie sıcaklığı ile birlikte doyum manyetizasyonunda azalma meydana gelmektedir. Zhao ve ark. [92] yapmış oldukları çalışmada $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesi için $T_C = 118$ K ölçmüştür. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesi için ölçtüğümüz $T_C = 96$ K Zhao ve ark. ölçtüklerine benzer şekilde düşüktür [92]. Yine benzer bir çalışmada Kumar ve ark. [90] $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesi için $T_C = 195$ K olarak ölçmüşlerdir. Her iki çalışmanın bizim çalışmamızdan farklı sonuçlar ortaya çıkmasında numunelerin hazırlanış yönteminin etkili olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.9.'da farklı miktarlardaki Mg katkılmasına bağlı olarak 5 K sıcaklık değerinde -7 T ile 7 T arasında uygulanan manyetik alan altında numunenin M-H grafiği gösterilmiştir. Şekil 5.9' da açıkça gösteriyor ki Mg katkılaması arttıkça numunenin doyum manyetizasyonu Tablo 5.2.' de gösterildiği gibi düşmektedir. Mg=0.1 ve 0.2 değerleri için doyum manyetizasyonu 6T manyetik alanda birbirlerine yakın değillerdir. Kodama ve ark. [93] 6 T' dan fazla manyetik alanlarda anisotropiye bağlı olarak bu tip değişimler olabileceğini belirtmiştir.

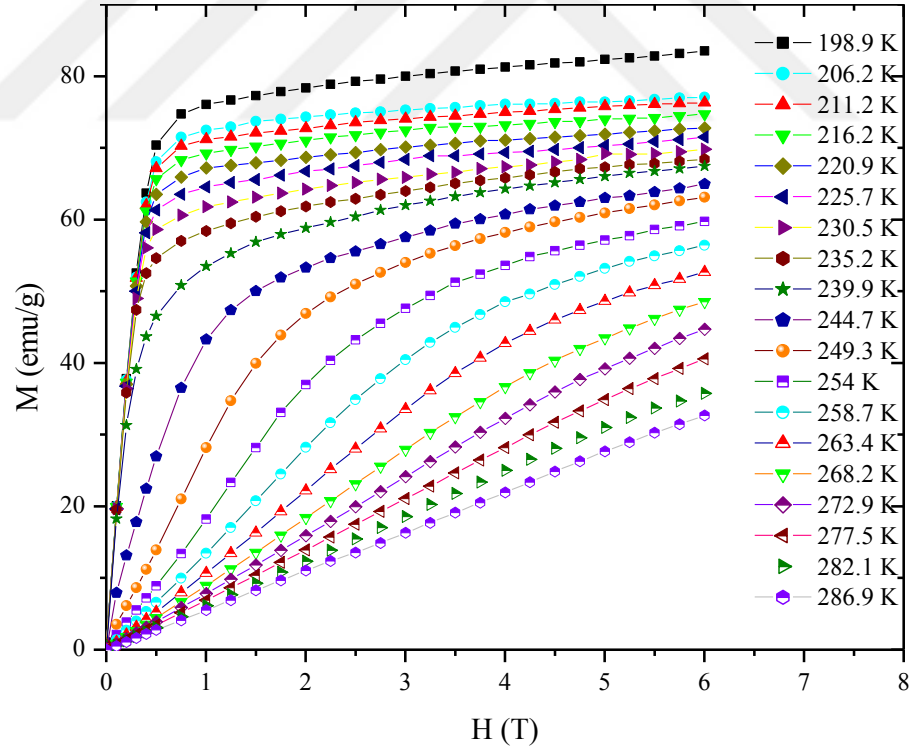


Şekil 5.9. -7 T ve 7 T uygulanan manyetik alanda 5 K Sıcaklıkta $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesinin farklı Mg oranlarındaki M-H grafiği

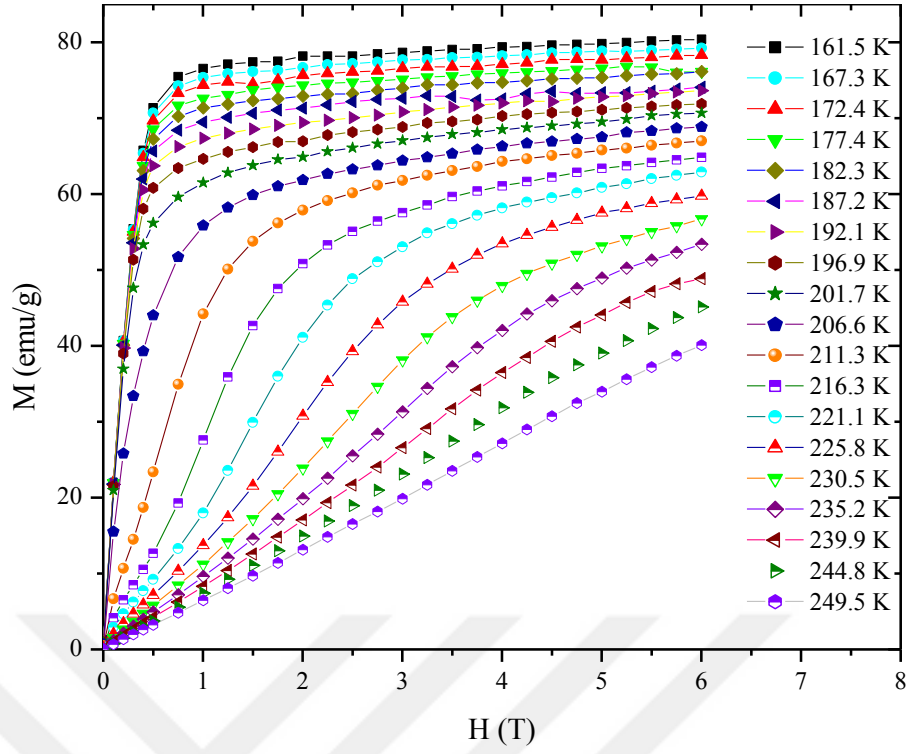
Şekil 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14. ve 5.15. sırasıyla $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.33 numunelerine ait M-H eğrilerini göstermektedir. M-H grafiklerinde tipik FM-PM geçişleri gözlemlenmiştir. M-H eğrileri de Mg katkılanması oldukça faz geçiş sıcaklığının azaldığını göstermektedir. Şekil 5.10'da gösterilen $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesine ait manyetizasyon eğrisi normal FM özellik gösteren bir eğridir. Özellikle Curie sıcaklığı altında kalan değerlerde manyetizasyon eğrilerinin keskin artış ve hızlı doyuma ulaştığı görülmektedir. Curie sıcaklığı seviyelerinde manyetik alanla birlikte doğrusal şekilde manyetizasyon eğrileri görülmektedir. Bu durum PM duruma benzemektedir. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin Şekil 5.15.' te gösterilen M-H grafiğinde eş manyetizasyon eğrilerinin yavaş bir şekilde arttığı ve 6 T'da tamamen doyuma ulaştığı gözlenmemiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesi Mg katkısından dolayı zayıf ferromanyetik etki göstermektedir.



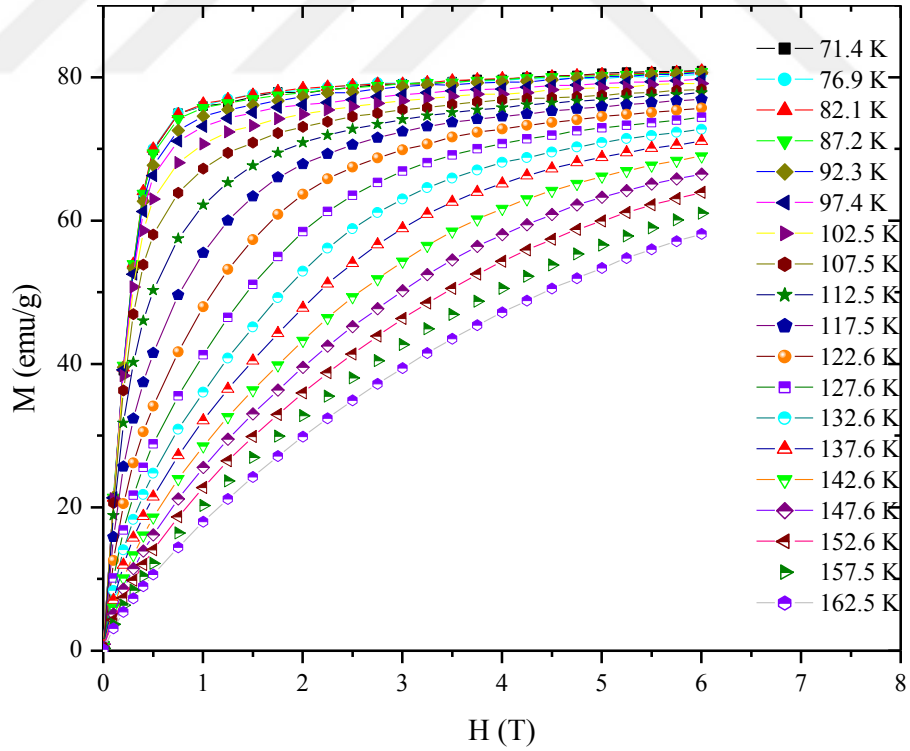
Şekil 5.10. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği



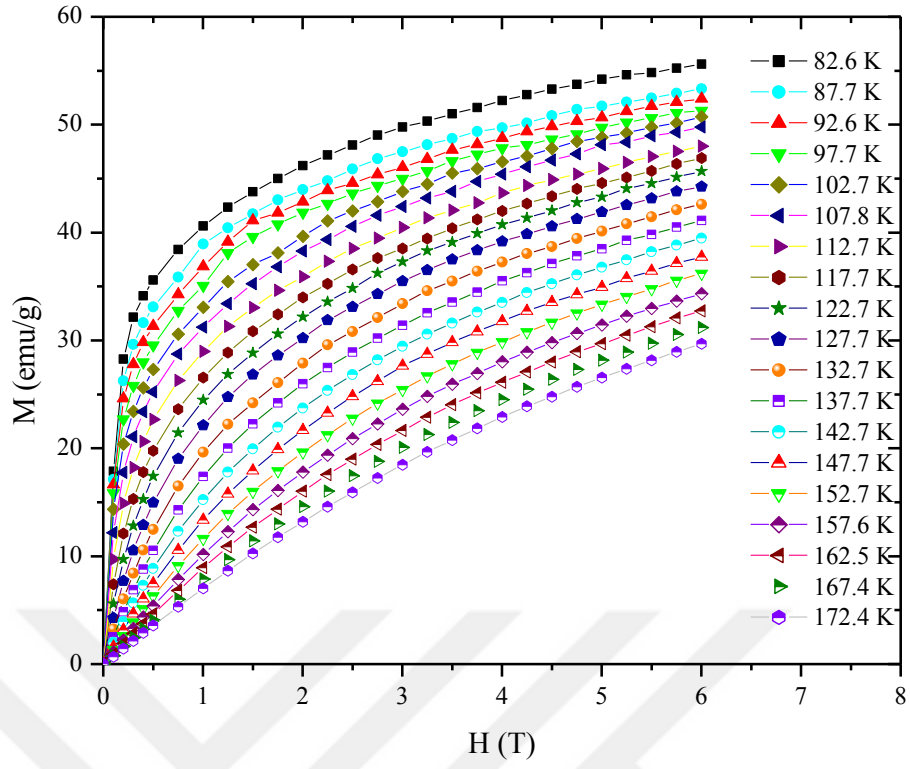
Şekil 5.11. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği



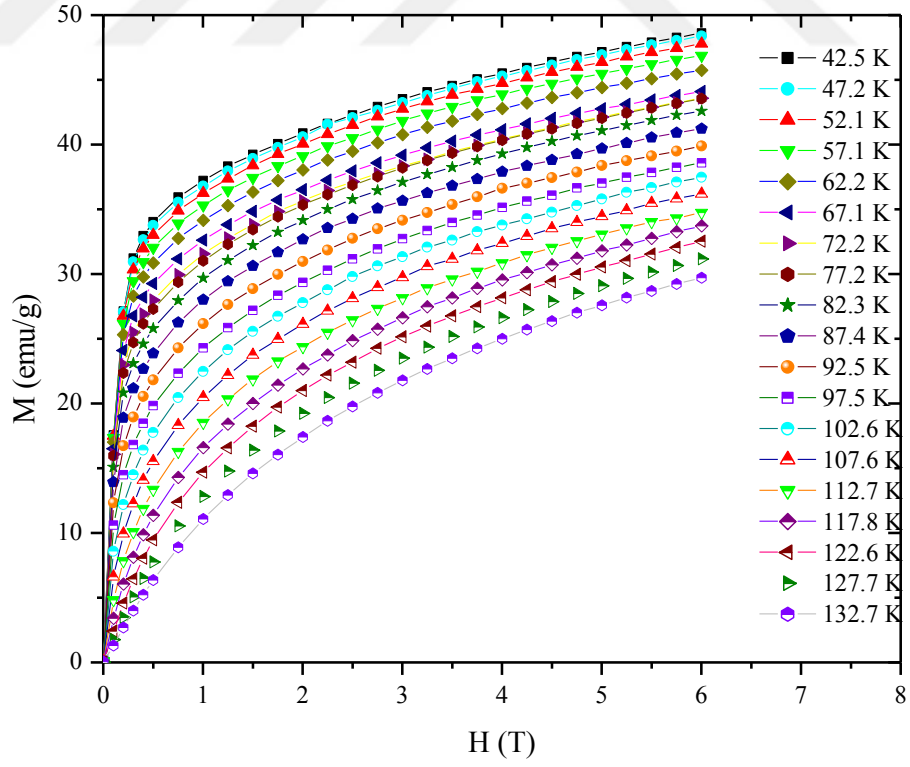
Şekil 5.12. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği



Şekil 5.13. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği



Şekil 5.14. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği



Şekil 5.15. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin M-H grafiği

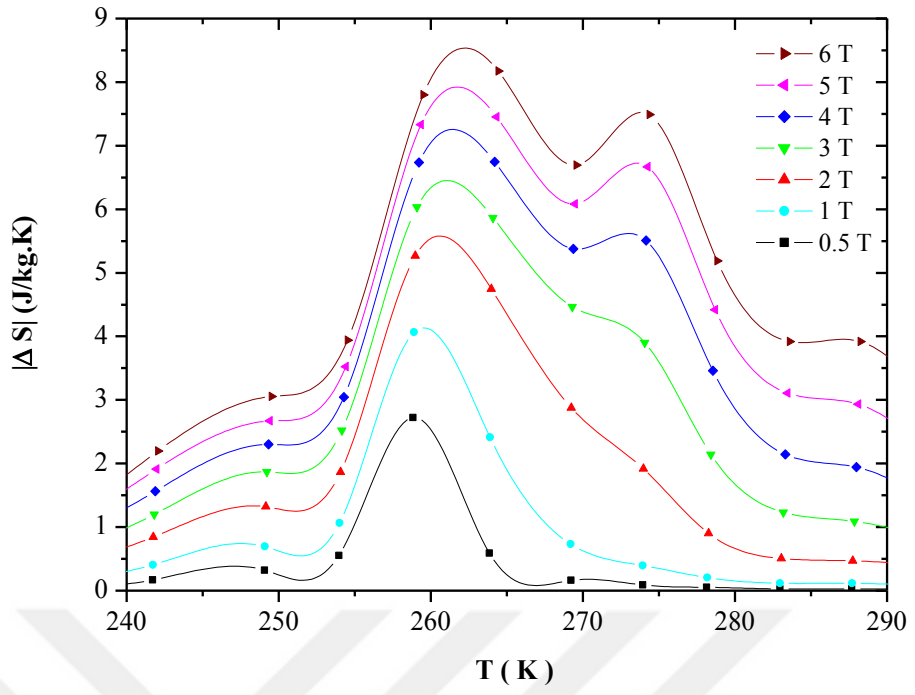
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesindeki Mg katkısı arttıkça doyum manyetizasyonunda gözlemlenen azalma literatürle uyumludur [88-92]. Yapılan bir çalışmada $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x)_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinde ortalama iyon yarıçapının artmasıyla doyum manyetizasyonu ve Curie sıcaklığındaki azalmanın Mg katkılanmasından olduğunu belirtilmiştir [94]. Bölüm 2.4.'te detaylı anlatılan perovskite yapıların A site durumundaki iyonun yarıçapının azalması Mn-O-Mn bağ açısı ve double exchangeyi (DE) zayıflatır. Bu durum da Curie sıcaklığı ve doyum manyetizasyonundaki azalmaya sebep olmaktadır.

Literatürdeki başka bir çalışmada $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ numunesindeki doyum manyetizasyonu ve curie sıcaklığındaki azalmanın, spin glass fazının varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir [88].

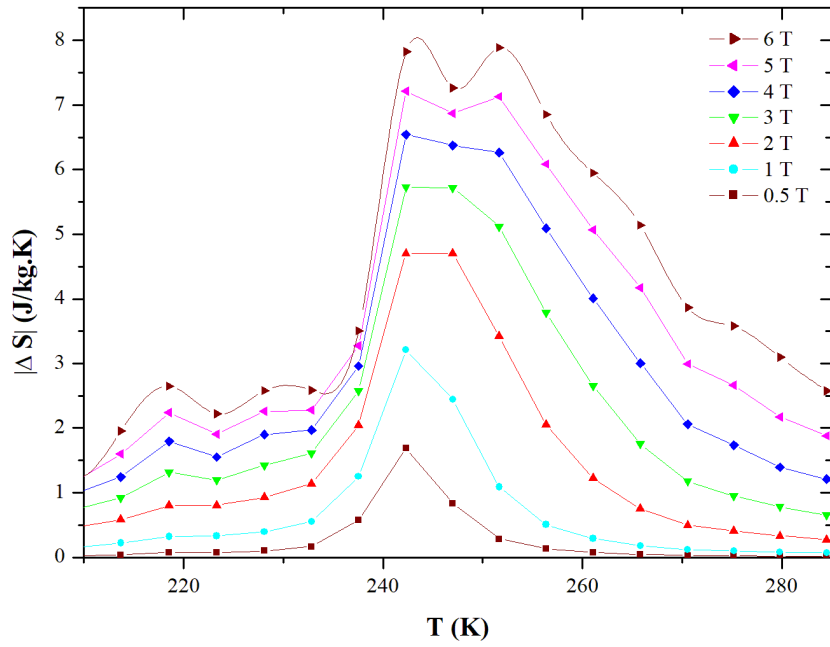
5.3. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ Malzemesinin Manyetokalorik Özellikleri

Bölüm 2.' de detaylı anlatıldığı üzere manyetokalorik etki, malzemeye uygulanan manyetik alan ile ilişkilidir. Bölüm 3.2.1.' de gösterildiği şekilde manyetik alan altındaki malzemenin izotermal manyetizasyon eğrilerinden faydalanarak manyetokalorik etki hesaplanabilir. Genel yöntem olarak manyetik alanın olmadığı durumdan maximum manyetik alana kadar elde edilen manyetizasyon eğrilerinden Maxwell Eşitlikleri kullanılarak manyetik entropi değişimi (ΔS_M) hesaplanır.

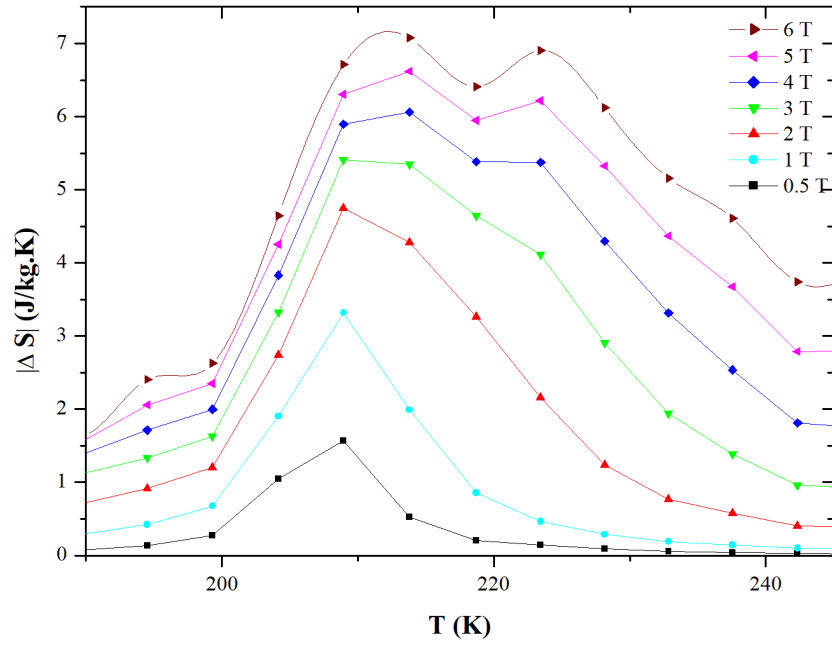
Şekil 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20. ve 5.21 sırasıyla $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$ ve 0.33 numunelerine ait manyetik entropinin sıcaklığa bağlı değişimini ($\Delta S-T$) göstermektedir. Malzemenin manyetokalorik değişimi Mg oranı arttıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Tablo 5.3.' te $\Delta H=1$ T alan altında Maxwell Eşitlikleri kullanılarak elde edilen manyetik entropi değişimi değerleri ve Şekil 5.22.' de grafiksel olarak gösterilmiştir.



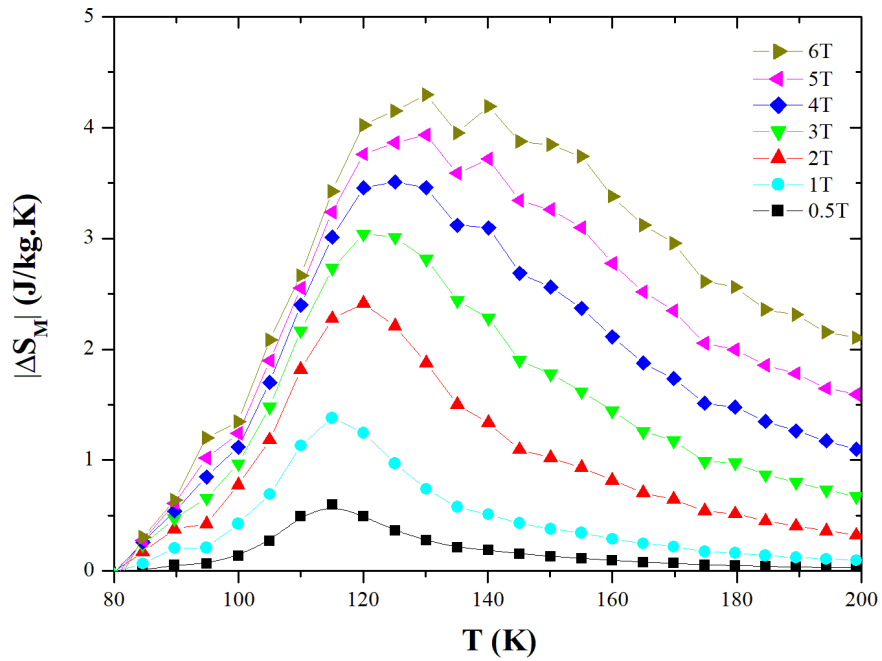
Şekil 5.16. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği



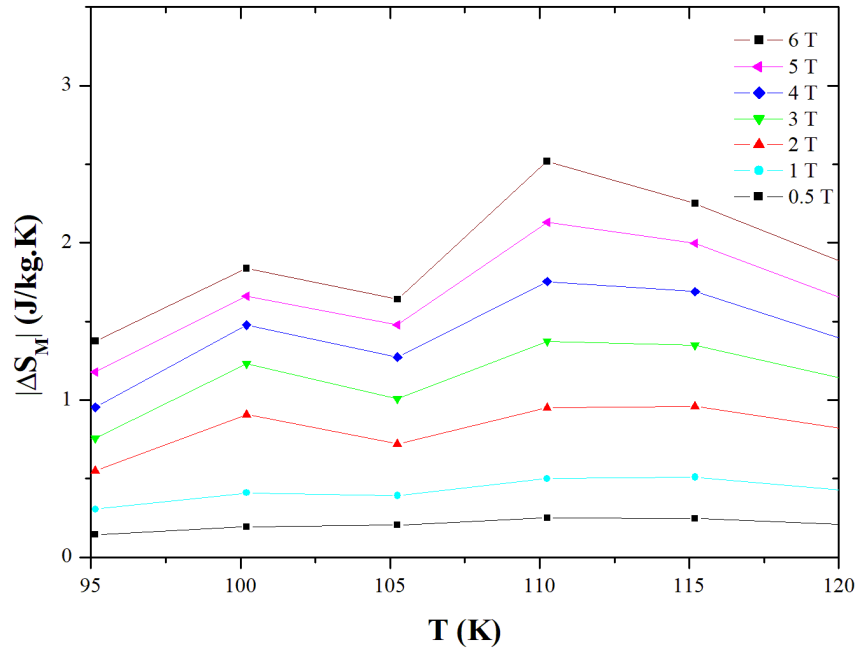
Şekil 5.17. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.02}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği



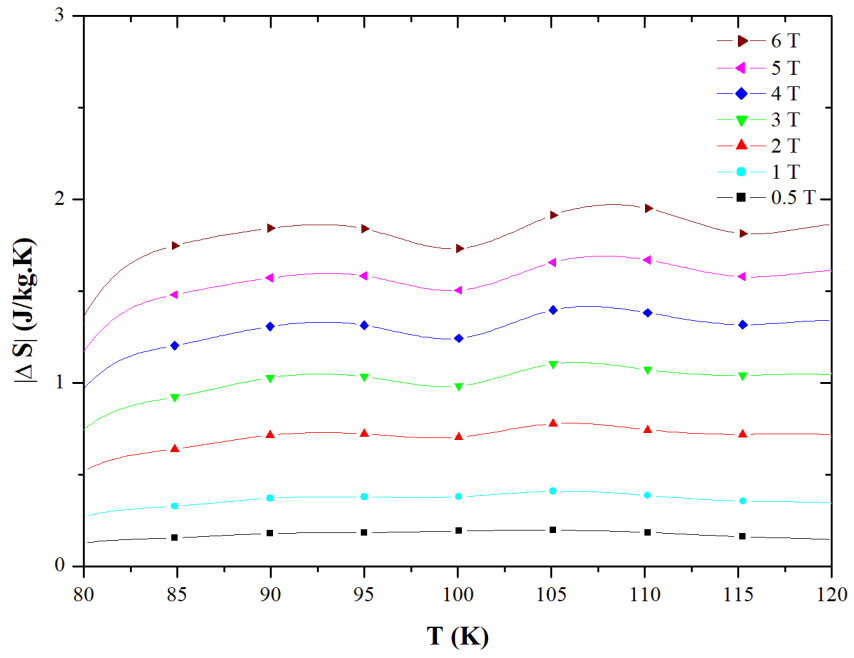
Şekil 5.18. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Mg}_{0.05}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği



Şekil 5.19. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği



Şekil 5.20. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.13}\text{Mg}_{0.2}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği

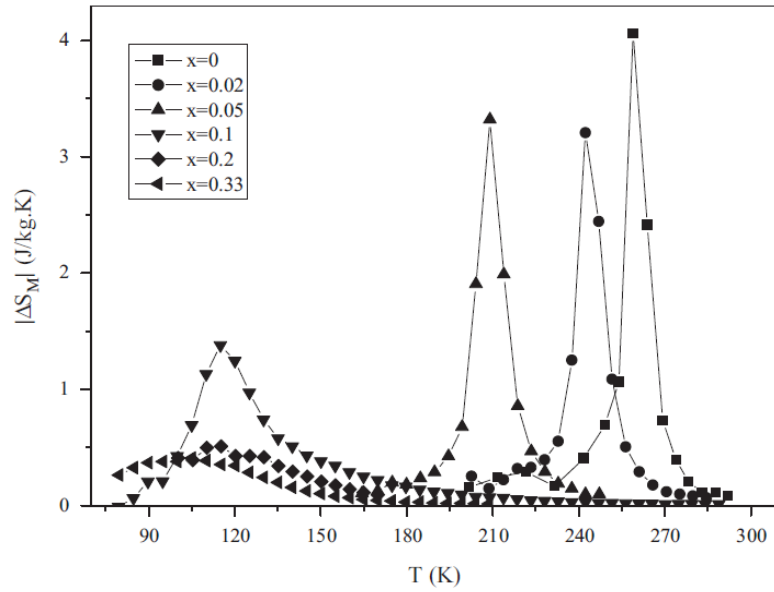


Şekil 5.21. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alanlardaki Entropi Grafiği

Tablo 5.3. $\Delta H = 1$ T alan altında malzemeye ait $|\Delta S_M|$ Manyokalorik Etki Ölçüm Değerleri

x	$ \Delta S_M $ (J/kg K)	J_{exc} (meV/A ⁰)
0	4.07	1.932
0.02	3.24	1.563
0.05	3.28	0.567
0.1	1.38	0.232
0.2	0.52	0.118
0.33	0.41	0.068

Tablo 5.3'te görüldüğü gibi manyetik entropi değerindeki azalma Mg oranı arttıkça doyum manyetizasyonundaki azalma ve manyetizasyon eğiminin Curie sıcaklığı yakınlarındaki azalmasının özelliği olabilir. Genel olarak bir sistemin manyetik entropi değişimi için iki önemli özellik gerekir. Bunlar büyük yeterli doyum manyetizasyonu ve geçiş sıcaklığı yakınlarında manyetizasyon eğrilerinde keskin bir düşüştür. Mg oranı arttıkça Mn-O-Mn bağ açısının yapısında önemli değişimlere sebep olmaktadır. Bu durumda double exchange etkileşimini adım adım baskı altına almaktadır. Literatürde double exchange etkileşiminin ve doyum manyetizasyonun azalması numunedeki spin glass fazının varlığına dayandırılıyor [88].



Şekil 5.22. $\Delta H = 1$ T alan altında malzemeye ait $|\Delta S_M|$ Manyokalorik Etki Ölçüm Değerleri

Şekil 5.22.' de görüldüğü üzere Mg katkısı arttıkça malzemenin manyetik entropisi azalmaktadır. M-H eğrilerini incelediğimizde bu durum beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir. Mg katkısının manyetik özelliğe etkisini anlamak amacıyla Bloch $T^{3/2}$ yasası kullanılarak J_{exc} sabiti hesaplanmıştır.

$$M(T) = M(0)[1 - BT^{\frac{3}{2}}] \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1.'de $M(0)$ 0 K sıcaklıktaki doyum manyetizasyon değerini, B Bloch sabitini ifade etmektedir. Düşük sıcaklıktaki deneysel manyetizasyon eğrileri Eşitlik 5.1.' e göre program marifetiyle fit edilmiştir. Spin wave dispersiyon katsayısı D aşağıdaki Eşitlik 5.2.'den elde edilmiştir.

$$B = 2.612 \left[\frac{g\mu_B}{M(0)} \right] \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2.' de g lande faktörünü, μ_B bohr magnetonunu ve k_B boltzman sabitini ifade etmektedir. Eşitlik 5.2.' de belirtilen D Spin wave dispersiyon katsayısı, ferromanyetik exchange etkileşim derecesiyle yakından ilişkilidir.

$$J_{exc} = \frac{M(0)D}{2g\mu_B} \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3. kullanılarak hesaplanan J_{exc} değerleri Tablo 5.3.'te gösterilmiştir. $x=0$ değeri için $J_{exc} = 1.932$ iken $x=0.33$ değeri için $J_{exc} = 0.068$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere malzemeye Mg katkılanması arttıkça J_{exc} değeri azalmaktadır. Bu durum zayıf ferromanyetik etkinin yapıda etkili olduğunu göstermektedir.

5.4. $La_{0.67}Ca_{0.31}Mg_{0.02}MnO_3$ ve $La_{0.67}Ca_{0.23}Mg_{0.1}MnO_3$ Malzemelerinin Maxwell Eşitlikleri ve Landau Teorisi ile Hesaplanan Manyetokalorik Özelliklerinin Kıyaslaması

Manyetokalorik etkiyi ölçmek için Bölüm 3.'te anlatılan literatürde farklı yöntemler mevcuttur. Tez konusu çalışmada, manyetizasyon eğrilerinden elde edilen veriler kullanılarak dolaylı ölçme yöntemlerinden Maxwell Eşitlikleri ve Landau Teorisi ile manyetik entropi değişimi kıyaslamaları yapılmıştır.

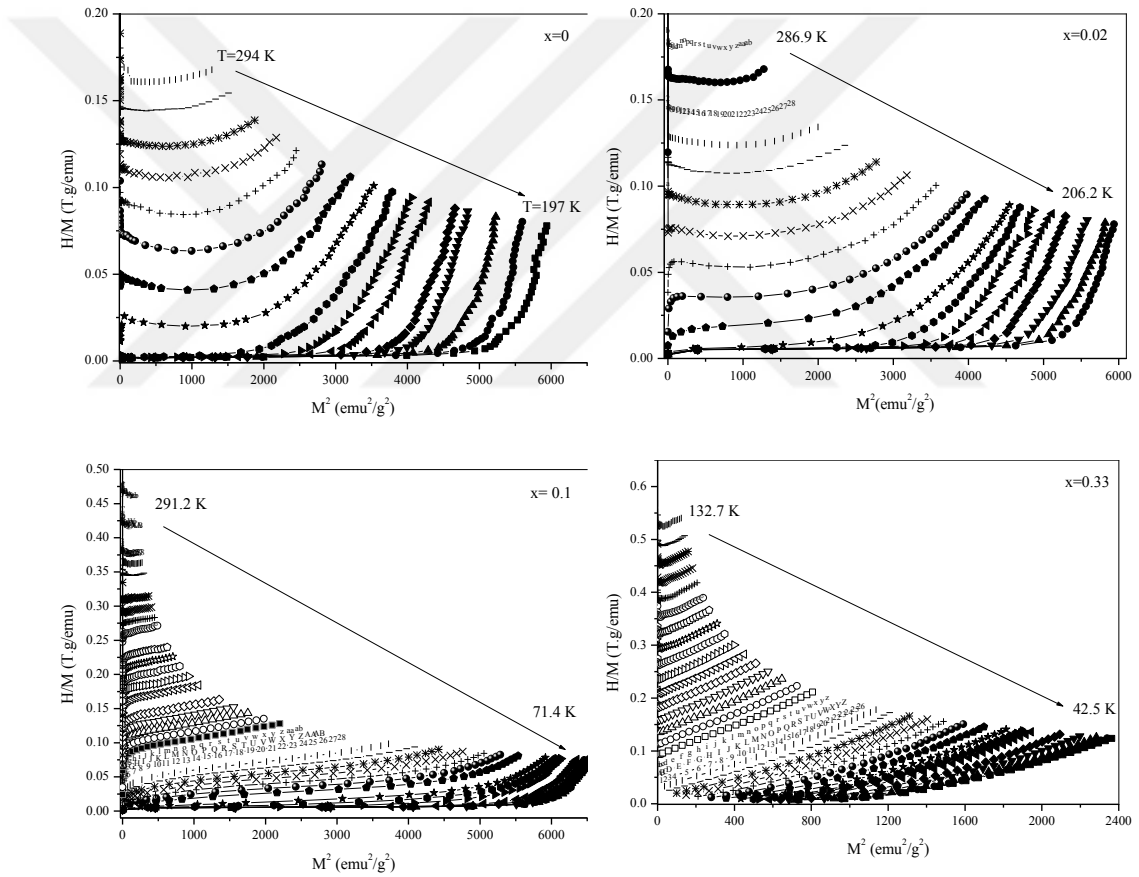
Maxwell Eşitlikleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda manyetik entropi değişimi için M-H eğrileri kullanılır. Manyetizasyon ölçümlerinde, her bir M-H eğrileri arasındaki küçük alanlardan faydalanılarak numerik yaklaşım ile manyetik entropi değişimi hesaplanmaktadır. Manyetizasyon eğrileri ile hesaplama Bölüm 3.2.1.'te detaylı şekilde anlatılmıştır.

Maxwell Eşitlikleri kullanılarak $La_{0.67}Ca_{0.31}Mg_{0.02}MnO_3$ ve $La_{0.67}Ca_{0.23}Mg_{0.1}MnO_3$ malzemeleri için manyetik entropi değişimleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamada, $x=0.02$ için $\Delta S_m = 3.24$ (J/kg K) ve $x=0.1$ için $\Delta S_m = 1.38$ (J/kg K) olarak bulunmuştur. ΔS_m 'nin maximum pik yaptığı nokta Curie sıcaklığı civarında bulunmuştur. Şekil 5.21.'de Mg arttıkça manyetik entropinin azaldığı açıkça gözlenmektedir. Özellikle ΔS_m için en önemli azalma $x=0.33$ değeri için olmuştur.

1 T'lık manyetik alan altında $x=0.33$ için $\Delta S_m = 0.41$ (J/Kg K) olarak hesaplama yapılmıştır. ΔS_m 'deki bu önemli azalmanın manyetizasyon eğiminin Curie Sıcaklığı civarındaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Manyetik entropi değişimini belirleyen faktörlerden biriside faz geçişleridir. Genellikle, birinci dereceden faz geçişleri olan malzemelerde 2. dereceden faz geçişi

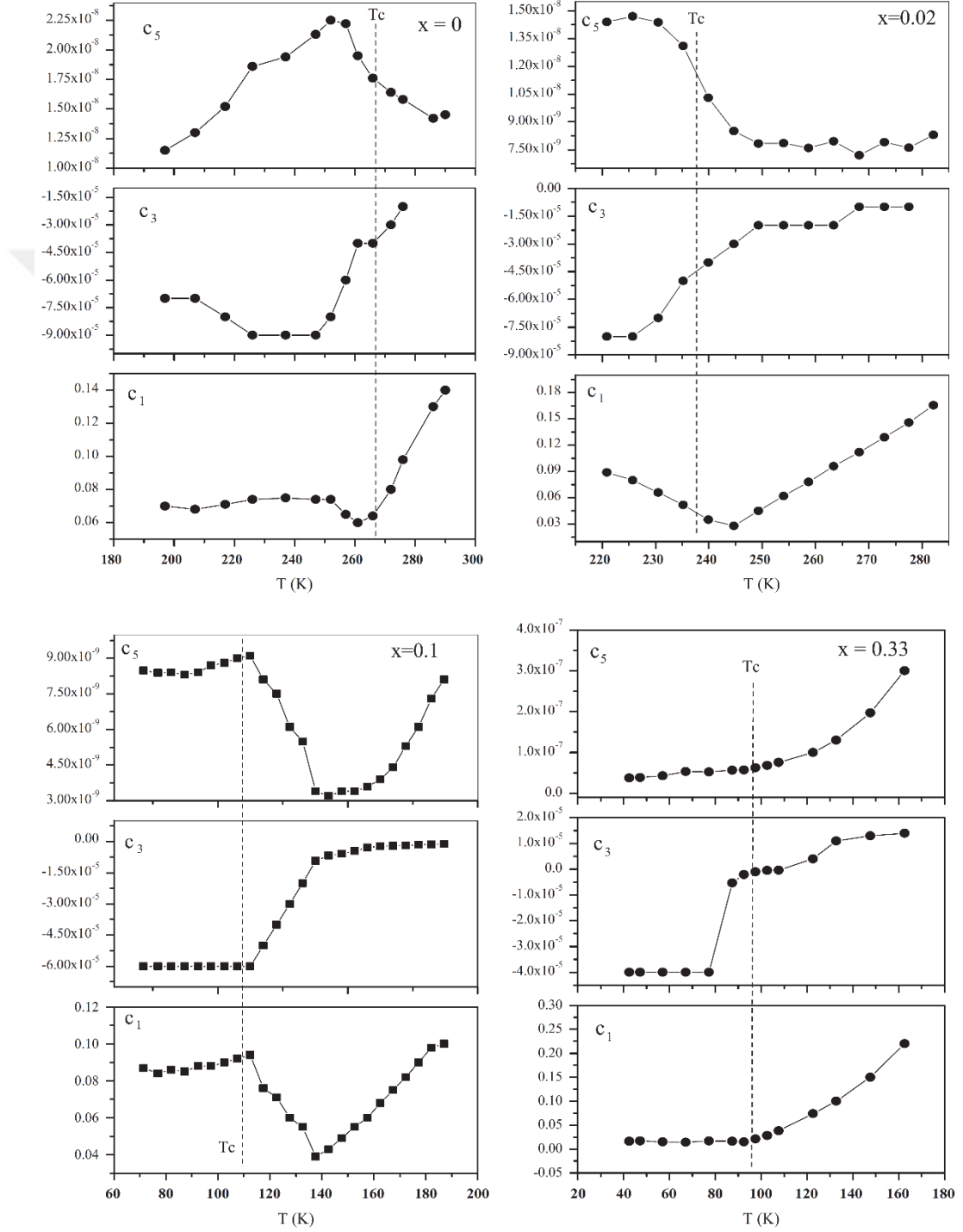
olan malzemelere göre daha büyük manyetokalorik etki gösterirler. Faz geçişlerinden faydalanılarak manyetokalorik etki hesaplanmasında M-H eğrileri yerine arrot-plot olarak adlandırılan $H/M - M^2$ eğrileri kullanılır. Bölüm 3.2.4.'te Landau Teorisi ile manyetokalorik etki hesaplanması detaylı şekilde gösterilmiştir. Manyetokalorik etkinin termodinamiğindeki Helmholtz serbest enerjisi (F) Landau açılımıyla hesaplanır ve arrot-plott grafiklerindeki her bir eğri bilgisayar yazılımı ile Eşitlik 3.27'ye fit işlemi yapılır ve Landau katsayıları $c_1(T)$, $c_3(T)$, $c_5(T)$ elde edilir. Landau katsayıları sıcaklığa bağlı katsayılardır. Landau katsayılarından $c_3(T)$ manyetik faz geçişinin türünü belirlemektedir.



Şekil 5.23. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin $x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 göre Arrot-Plot grafikleri

Şekil 5.23.'te $x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 malzemelerine ait arrot-plot grafikleri gösterilmiştir. Arrot-plot grafiklerinin eğimleri bize faz geçişinin derecesini göstermektedir. Şekil 5.23. açıkça gösteriyor ki $x=0, 0.02$ ve 0.1 malzemeleri için

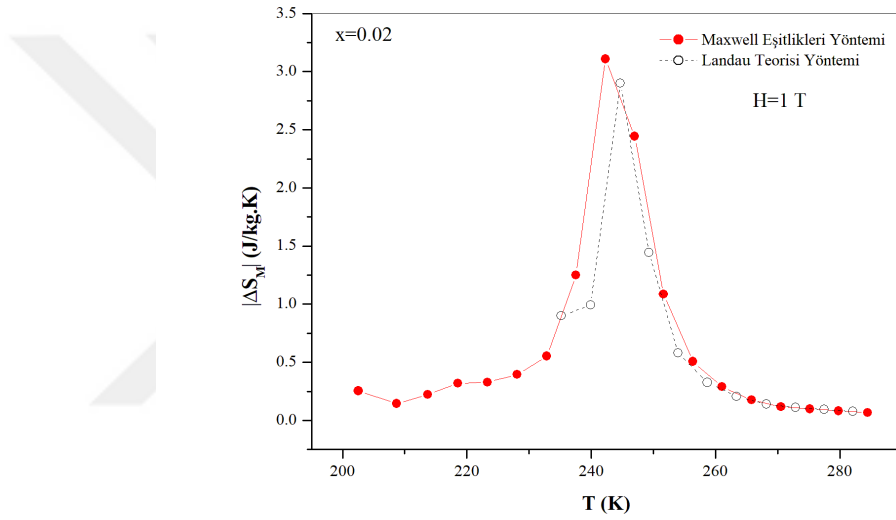
birinci dereceden bir faz geçişi, $x=0.33$ için ise ikinci dereceden bir faz geçişi gözlenmektedir. Bu durum Şekil 5.24'te gösterilen $x=0.33$ için $c_3(T)$ değeri nin sıfır olması ile de desteklenmektedir. Bu sonuçlarda Mg oranı arttıkça birinci dereceden ikinci dereceye faz geçişi olduğunu göstermektedir. Mg katkısının artışı ile faz geçişindeki bu durum manyetik entropisinde azalmasının kanıtıdır.



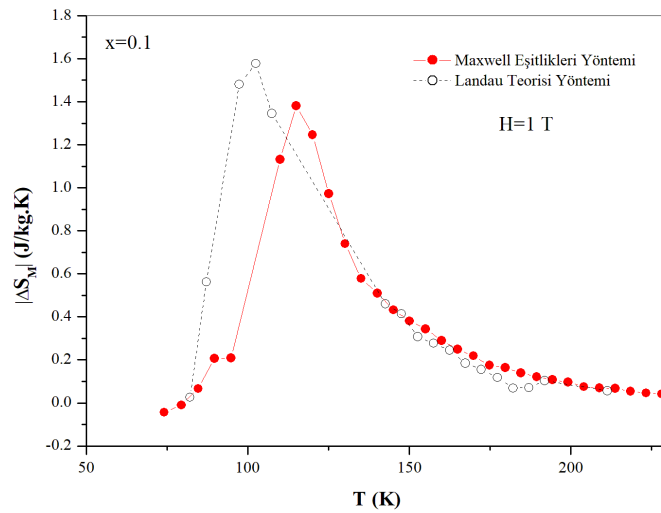
Şekil 5.24. $x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 için Landau katsayıları

Şekil 5.24'te $x=0, 0.02, 0.1$ ve 0.33 malzemelerine ait arrot plot grafiklerine fit işlemi ile elde edilen landau katsayıları gösterilmiştir. Curie sıcaklığı değerlerinde Landau katsayılarının aldıkları değerlere bakıldığında faz geçişleri hakkında bilgiler vermektedir.

$c_1(T)$, $c_3(T)$, $c_5(T)$ Landau katsayıları sıcaklığa bağlıdır. Landau katsayılarının sıcaklığa karşı türevi alındığında Eşitlik 3.28.'te verilen manyetik entropi değişimi teorik olarak hesaplanabilir. Şekil 5.25'te $x=0.02$ ve Şekil 5.26'da $x=0.1$ için Landau Teorisi Yöntemi ve Maxwell Eşitlikleri ile hesaplanan manyetik entropi değerlerini kıyaslamalı olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.25. $x=0.02$ için kıyaslamalı manyetokalorik etki hesaplaması



Şekil 5.26. $x=0.1$ için kıyaslamalı manyetokalorik etki hesaplaması

Şekil 5.26. incelendiğinde $x=0.1$ malzemesi için deneysel ve teorik veriler arasında küçük bir sapma vardır. Ortaya çıkan bu sapmanın nedeni, manyetik çiftlenim ve elektron etkileşiminin bu numunede manyetik entropiye doğrudan katkıda bulunmamasıdır.

Şekil 5.25. incelendiğinde $x=0.02$ malzemesi için deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğu gözlenmektedir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki iyi bir uyum, manyetik bir malzemenin türü ile manyetoelastik bağlamanın ve elektron etkileşiminin, bu tür manganitlerin manyetokalorik etkisinin belirlenmesinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Literatürde manyetokalorik etkiyi ölçmek için teorik ve deneysel olmak üzere çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ölçüm yapılmak istenilen malzemenin özelliğine, elde bulunan ölçüm cihazının kapasitesine, ölçülmek istenilen verinin türüne ve ölçme işleminin maliyetine göre ölçüm yöntemi belirlenmektedir. Ölçüm yöntemlerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Literatürde yapılan MKE çalışmalarında dolaylı ölçüm yöntemleri daha sık kullanılmaktadır. Fakat doğrudan ölçüm yöntemlerine yönelik çalışmalarda, ölçüm sonuçlarının hassas şekilde ölçülebilmesine imkan verecek çeşitli sistem tasarımları mevcuttur.

Doğrudan ölçüm teknikleri için doğruluğun %5-10 aralığında olduğu ve termometredeki hatalara, manyetik alan ayarındaki hatalara, numunenin ısı yalıtımının kalitesine, değişen manyetik alanın sıcaklık sensörü okuma üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için kurulum şemasının kalitesine bağlı olduğu gösterilmiştir [39,54,97]. Doğrudan ölçüm yöntemleri ile anlamlı ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek için düzgün ve hızlı bir manyetik alan değişikliği olması gereklidir. Malzemeninde sistem içerisinde etkili bir termal yalıtımının olması, manyetik alan değişiminin sıcaklık sensörü üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak için uygun bir dengeleme tekniği bulunması ve malzemenin sensöründen büyük bir hacme sahip olması gereklidir. Doğrudan ölçümler genelde dolaylı ölçümlere göre uzun sürmekte olup, numunenin şekil geometrisine bağlıdır. Manyetizasyon ölçümlerinde ise numune geometrisi önemli değildir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ malzemesi için tez kapsamı çalışmada katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiş, manyetizasyon-sıcaklık eğrisi kullanılarak $T_C = 267 \text{ K}$ bulunmuştur. Lin ve ark. [96] sol-gel yöntemi ile aynı numuneyi üreterek doğrudan ölçüm yaptıklarında $T_C = 268 \text{ K}$ bulmuşlardır. Doğrudan ve dolaylı elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

Dolaylı ölçüm teknikleri için manyetizasyon verilerinden hesaplanan MKE %20–30 oranlarında yüksek hatalara sahipken, ısı kapasitesi verilerinden hesaplanan MKE düşük sıcaklıklarda diğer tekniklerden daha iyi bir doğruluk göstermektedir [60]. Manyetizasyon verilerinden elde edilen manyetik entropi değişiminin doğruluğu manyetik momentin, sıcaklığın ve manyetik alanın ölçümündeki doğruluğa bağlıdır. Bu etkiler manyetik entropinin bulunmasında genel olarak %3-10 arasında hata oranı vermektedir [18]. Bununla birlikte, oda sıcaklığının yanında, toplam entropi eğrisinde deneysel hataların birikmesi nedeniyle, MKE değerlendirmesinde ortaya çıkan hatalar

doğrudan tekniklerden veya dolaylı manyetizasyon ölçümlerinden elde edilenlerle yaklaşık olarak aynı olur. Birinci dereceden faz geçiş materyalleri için MKE' yi tam olarak ölçmek kolay değildir. Bu durumda, ısı kapasitesinden hesaplanan MKE ve manyetizasyon verilerinden hesaplanan ile karşılaştırılmalıdır. Manyetizasyon ölçümlerinden faydalanan malzemenin manyetik entropisini hesaplarken; malzemenin demanyetizasyonu engelleyecek şekilde ölçüm yapılması veya ölçüm sonuçlarında bu durumun da dikkate alınması, birinci dereceden faz geçişine sahip malzemelerde izotermal sürecin kullanılmaması ve olabildiğince küçük sıcaklık adımlarının ölçülmesi, ölçüm yapılan malzemenin seri ve hızlı bir şekilde ölçümünün yapılması gibi konulara dikkat etmek ölçüm sonuçlarının doğruluğu veya hassasiyeti açısından önem arz etmektedir [98-101].

Bölüm 3.2.3' te anlatılan direnç ölçümleriyle yapılan hesaplamada Xiong ve ark. [71] çalışmasında gayet uyumlu sonuç verdiğiinden manganit malzemeler söz konusu olduğunda bu yöntem değerlendirilebilir.

Bölüm 3.2.2' de anlatılan ısı sığası ölçümlerinde ise ısı akışı (heat flow) yöntemi, gevşeme yöntemine göre daha hızlı ve yoğun veri alınmasına imkan verir. Bu durumda faz geçişi hakkında daha fazla bilgi edinilmesini sağlar [99].

Dolaylı ölçümlerin bazı avantajları vardır. Özellikle manyetokalorik etki hesaplanmadan önce seçilen yöntemine göre; numunenin faz geçişi, manyetizasyonu, Curie Sıcaklığı, direnç değerleri vb. diğer fiziksel özellikleri hakkında bilgi alınır. Eğer elimizde referans bir malzeme varsa ölçümlerde meydana gelen hata kaynakları da daha verimli analizi yapılabilmektedir.

MKE'nin teorik hesaplamalarında, çalışma konusu malzemenin elektronik ve yapısal durumları karmaşık olduğunda oldukça zor ve zaman açısından uzun süre gerektiren işlemler yapılmaktadır. Her ne kadar bilgisayar yazılımları işleri kolaylaştırsada yapılacak bir hata ardışık hataları ardında getirmektedir. Bu durumda sonuçların güvenilirliğini azaltmaktadır. Özellikle Monte Carlo simülasyon yönteminde çalışma konusu malzemeye uygun model seçilmeli ve uygun algoritmalar ile hesaplamalar yapılmalıdır.

Bu tez kapsamında literatürde yer verilen sıklıkla kullanılan MKE ölçüm yöntemleri incelenmiştir. La tabanlı perovskite manganitler manyetokalorik etki açısından anlamlı ve ilginç veriler göstermektedirler. Özellikle $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ formundaki malzemenin $x=0.33$ değeri PM fazda diğer x konsantrasyonlarına oranla yüksek Curie sıcaklığı değeri göstermektedir. Çalışmamızda $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

formuna farklı oranlarda Mg katkılanması yaparak yapısal ve manyetokalorik özellikleri detaylıca incelenmiştir.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesi $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$, ve 0.33 oranlarında Bölüm 4.1’de anlatıldığı şekilde katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiş daha sonrasında her bir malzeme için ısıtma işlemleri uygulanarak polikristal hale gelmesi sağlanmıştır. X-ışınları analizi bize kristalleşmenin olduğunu göstermektedir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin X-ışınları analizinde x oranı arttıkça anlamlı yapısal bir değişim gözlenmemiştir. Fakat $2\theta=36,2^\circ$ derecede Mg_2MnO_4 ve MgMn_2O_4 veya MgO fazlarına ait olabilecek küçük bir pik varlığı tespit edilmiştir. Sarroco ve ark. [100] bu pikin MgO fazına ait olduğunu bildirmişlerdir. X-ışınları ve örgü parametreleri analizinde $x=0$ oranında kübik yapı, $x=0.02, 0.05, 0.1, 0.2$, ve 0.33 oranlarında ise ortorombik yapı oluşmuştur. Mg ile Ca iyonları arasındaki iyon yarıçapı farkı, yapının kübik yapıdan ortorombik olmasına neden olarak örgü distorsiyonu meydana getirmiştir. Mn-O-Mn bağ açısında 180 dereceden daha küçük açı değerinde olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Tablo 6.1’ de görüldüğü üzere $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesi için hesaplanan tolerans faktörlerinde Mg konsantrasyonu artışına bağlı olarak azalma olduğu hesaplanmıştır. Tolerans faktöründeki bu azalmanın $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin yapısal ve manyetik özelliklerine etki ettiği anlaşılmıştır.

Tablo 6.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin Goldschmidt Tolerans faktörü

Tolerans Faktörü (t)		Tolerans Faktörü (t)	
x=0	0.904	x=0.1	0.896
x=0.02	0.902	x=0.2	0.888
x=0.05	0.900	x=0.33	0.877

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin $x=0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2$, ve 0.33 konsantrasyonlarında üretilen malzemelerin pelet formunda kırılarak iç kısımlarından SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizlerinde $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemenin $x=0$ konsantrasyonunda keskin sınırları olan tanecik halinde $4 - 25\mu\text{m}$ boyut aralığında grainler olduğu görülmüştür. $x=0.02$ konsantrasyonunda $1 - 7\mu\text{m}$ boyut aralığında

grainlerin olduğu ve grain aralarında Mg katkılanmasından kaynaklı tanecik yapılar görülmüştür. $x=0.05$ konsantrasyonundan sonra grain yapısının Mg konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak küçülme tespit edilmiştir. Bu durumun malzemenin üretiminde uygulanan ısısal işlemin düşük ve yeterli olmadığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

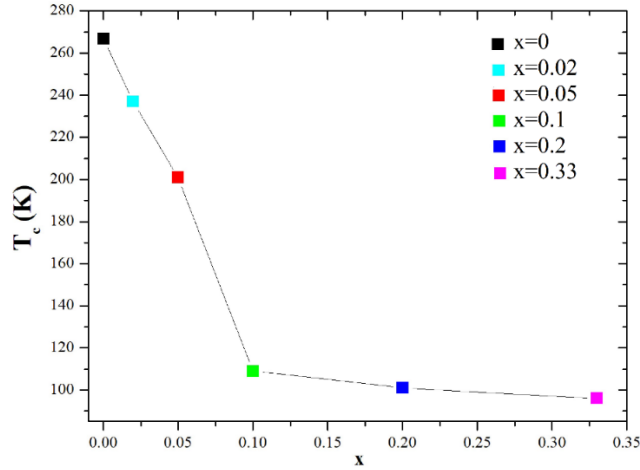
Manyetizasyon ölçümleri Bölüm 4.3'te anlatılan VSM sistemi ile yapılmıştır. Manyetizasyon eğrileri incelendiğinde, tüm numunelerin FM'den PM faza geçiş yaptığı görülmüştür. Tablo 5.2'de görüldüğü üzere Curie sıcaklığı $x=0$ için 267 K iken $x=0.33$ için 98 K olarak ölçülmüştür. Tablo 6.2'de literatürdeki $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ malzemesine ait T_C sıcaklıkları gösterilmiş, sonuçların birbirlerine yakın oldukları görülmüştür.

Tablo 6.2. $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$ numunesine ait literatürdeki çalışmalar

	T_C (K)	Üretim Yöntemi	Ref.
$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$	96 K	Katı-Hal Reaksiyon	Bu çalışma
$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$	118 K	Katı-Hal Reaksiyon	[92]
$\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$	88 K	Katı-Hal Reaksiyon	[95]

Mg konsantrasyonunun artması malzemenin doyum manyetizasyonunun ve T_C sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. Şekil 6.1'de x konsantrasyonuna bağlı olarak Curie sıcaklığında meydana gelen değişimi göstermektedir. Buradan da açıkça görülüyor ki T_C sıcaklığı x konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Bu azalmaların nedeni Ca iyonun yerine Mg iyonunun ikame edilmesi, bunun sonucunda Mg iyon yarıçapının Ca iyonuna göre küçük olduğundan manyetik etkileşimlerin azalması olduğu düşünülmektedir. Perovskite manganitlerde DE etkileşmesi malzemenin manyetik yapısı hakkında oldukça etkilidir. Bu nedenle $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinde Mg konsantrasyonunun artması J_{Exc} azalmış buna bağlı olarak da DE etkileşmesini azalttığı görülmüştür. Doyum manyetizasyonunun azalmasının nedeni olarak zayıf ferromanyetizmanın varlığı düşünülmektedir. Benzer sistemlerde ferromanyetik çiftler ve antiferromanyetik çiftler arasında bir çekişme olur. Bu çekişmenin sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda spin glass etkisi gözlemlenebilir. Antiferromanyetizmada; antiparalel manyetik momentler ve zayıf DE

etkileşimi vardır. Bu iki durumunda var olması T_C sıcaklığı ve doyum manyetizasyonun azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.1. Curie Sıcaklığının Mg katkısına göre değişimi

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ malzemesinin, VSM sistemi ile deneysel olarak elde edilen M-H eğrileri kullanılarak Maxwell Eşitlikleri ve Landau Teorisi yöntemleriyle MKE hesaplanarak kıyaslaması yapılmıştır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde yapıda Mg oranı arttıkça malzemenin grain yapısının küçülmeye başladığı, doyum manyetizasyonu, exchange sabiti, tolerans faktörü ve T_C gibi değerlerin yanında ΔS_M manyetokalorik etki değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Bu durum M-H eğrilerinden tahmin edilmiştir. 1 T manyetik alan altında ölçülen MKE değerleri Tablo 5.3'te gösterilmiştir. 1T manyetik alanda Landau Teorisi ve Maxwell Eşitlikleri ile $x=0.02$ için hesaplanan ΔS_M değerleri arasında oldukça iyi uyum olduğu gözlenmiştir. Fakat $x=0.1$ için hesaplanan ΔS_M değerlerinde ufak miktarda uyumsuzluk tespit edilmiştir. Bu uyumsuzluğun nedeni manyetik çiftlenim ve elektron etkileşiminin bu numunede manyetik entropiye doğrudan katkıda bulunmamasıdır.

Manyetokalorik etkinin hesaplanması veya ölçülmesi ile ilgili literatürde birçok teorik ve deneysel yöntem mevcuttur. Tez kapsamında manyetizasyon eğrileri yardımıyla Maxwell Eşitlikleri ve Landau Teorisi kullanılarak manyetokalorik etki sonuçları karşılaştırılması yapılmıştır. İleriki çalışmalarda literatürdeki diğer yöntemler kullanılarak manyetokalorik etkinin hesaplanması ve elde edilen sonuçların birbirleri ile kıyaslamasının yapılması planlanmaktadır.

7. KAYNAKLAR

- [1] A. Kitanovski, U. Plaznik, U. Tomc and A. Poredos, *Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies*, **Int. J. Refrig.**, 57 (2015) 288-298.
- [2] R. N. Ram, M. Prakash, U. Naresh, S. N. Kumar, S. T. Sarmash, T. Subbarao, J. R. Kumar, R. G. Kumar and C. B. K. Naidu, *Review on magnetocaloric effect and materials*, **J. Supercond. Nov. Magn.**, 31:7 (2018) 1971-1979 .
- [3] E. Warburg, *Magnetische Untersuchungen (Recherches magnetiques)*, **J. Phys. Theor. Appl.**, 10:1 (1881) 495-500.
- [4] A. Smith, *Who discovered the magnetocaloric effect?*, **Eur. Phys. J. H**, 38:4 (2013) 507-517.
- [5] P. Debye, *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer temperatur*, **Ann. Phys.**, 81 (1926) 1154-1160.
- [6] W. F. Giauque, *A Thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A Proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute*, **J. Am. Chem. Soc.**, 49:8 (1927) 1864-1870.
- [7] W. F. Giauque and D. P. MacDougall, *Attainment of Temperatures Below 1' Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$* , **Phys. Rev.**, 43:9 (1933) 768.
- [8] G. V. Brown, *Magnetic heat pumping near room temperature*, **J. Appl. Phys.**, 47:8 (1976) 3673-3680.
- [9] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese and A. L. Micheli, *Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films*, **J. Appl. Phys.**, 79:1 (1996) 373-375.
- [10] X. X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, G. F. Sun, K. W. Wong and X. Bohigas, *Magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_8$ and $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_8$ bulk materials*, **Appl. Phys. Lett.**, 69:23 (1996) 3596-3598.
- [11] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 K*, **Appl. Phys. Lett.** 70:24 (1997) 3299-3301.
- [12] Anonymous.(2019).http://www.ifam.fraunhofer.de/en/Profile/Locations/Bremen/Shaping_FunctionalMaterials/Powder_Technology/Magnetic_Materials/magnetocaloricmaterials (on-line access on 01 April, 2019)

- [13] A. Waske, M. E. Gruner, T. Gottschall and O. Gutfleisch, *Magnetocaloric materials for refrigeration near room temperature*, **MRS Bulletin**, 43:4 (2018) 269-373.
- [14] V. Franco, J. S. Blazquez, B. Ingale and A. Conde, *The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*, **Annu. Rev. Mater. Res.**, 42:1 (2012) 305–342.
- [15] B. F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X. Z. Meng and Z. Chen, *Review on research of room temperature magnetic refrigeration*, **Int. J. Refrig.**, 26:6 (2003) 622-636.
- [16] GaoFeng Wang. *Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First-order Magnetostructural Transitions*, PhD Thesis, Universidad De Zaragoza Spain, 2012.
- [17] V. K. Pecharsky, J. Gschneidner, A. O. Pecharsky and A. M. Tishin, *Thermodynamics of the magnetocaloric effect*, **Phys. Rev. B**, 64:14 (2001) 144406.
- [18] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *Magnetocaloric Effect and Its Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
- [19] V. P. Ehrenfest, *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten sinn, classifiziert nach den entsprechenden singularitaeten des thermodynamischen potentiales*, **Proc. Royal Acad.**, 36 (1933) 153-157.
- [20] J. Lyubina, *Magnetocaloric materials for energy efficient cooling*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 50:5 (2017) 1-28 .
- [21] A. Giguere, M. Foldeaki, R. B. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman and J. A. Barclay, *Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in Gd₅Si₂Ge₂*, **Phys. Rev. Lett.**, 83:11 (1999) 2262-2265.
- [22] R. J. Gomez, F. R. Garcia, D. M. A. Catoira and R. M. Gomez, *Magnetocaloriceffect:A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration*, **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 17 (2013) 74-82.
- [23] K. P. Belov, *Magnetic Transformations*, Consultants Bureau, New York, 1961.
- [24] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, **Physica**, 16:3 (1950) 337-349.
- [25] A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *The perovskite structure a review of its role in ceramic science and technology*, **Mat. Res. Innovat.**, 4:3 (2000) 3-26.

- [26] K. McBride, N. Partridge, S. Bennington-Gray, S. Felton, L. Stella and D. Poulidi, *Synthesis, characterisation and study of magnetocaloric effects enhanced and reduced) in manganate perovskites*, **Mater. Res. Bull.**, 88 (2017) 69-77.
- [27] V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze Der Krystallochemie*, **Naturwissenschaften**, 14 (1926) 477-485.
- [28] M. A. Pena and J. G. Fierro, *Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides*, **Chem. Rev.**, 101:7 (2001) 1981-2017.
- [29] C. Zener, *Interaction Between the d SheHs in the Transition Metals*, **Phys. Rev.**, 81:4 (1951) 440-444.
- [30] J. C. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli and M. Scheffler, *New Tolerance Factor to Predict the Stability of Perovskite Oxides and Halides*, **Sci. Adv.**, 5:2 (2019) 1-19.
- [31] J. I. Uribe, D. Ramirez, J. M. Guillen-Osorio, J. Osorio and F. Jaramillo, *CH₃NH₃CaI₃ Perovskite: Synthesis, Characterization, and First Principles Studies*, **J. Phys. Chem. C**, 120:30 (2016) 16393-16398.
- [32] V. Markovich, A. Wisniewski and H. Szymczak, "Magnetic Properties of Perovskite Manganites and Their Modifications", in K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 22. , North Holland, 2014, p. 1-201
- [33] M. Johnsson and P. Lemmens, "Crystallography and Chemistry of Perovskites", in H. Kronmueller and S. Parkin (Ed.), *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Vol.4. Novel Materials, (2007), p. 1-9.
- [34] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, *CMR manganites: physics, thin films and devices*, **J. Phys.D: App. Phys.**, 36:8 (2003) R127-R150.
- [35] H. A. Jahn and E. Teller, *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbital degeneracy*, **Proc. R. Soc. A.**, 161:905 (1937) 220-235.
- [36] P. Panigrahi, C. M. Araujo, T. Hussen and R. Ahuja, *Crafting ferromagnetism in Mn-doped MgO surfaces with p-type defects*, **Sci. Technol. Adv. Mater**, 15:3 (2014) 1-9.
- [37] Y. Mozharivskyj, "Magnetocaloric Effect and Magnetocaloric Materials", *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, (2016) 1-12.
- [38] A. M. J. Mahdy, *Overview for published magnetocaloric materials used in magnetic refrigeration applications*, **Int. J. Comput. Appl. Sci.**, 3:1 (2017) 192-200.

- [39] M. H. Phan and S. C. Yu, *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 308:2 (2007) 325-340.
- [40] M. P. Weiss and R. Forrer, *Aimantation et Phenome Magnetocalorique du Nickel*, **Ann. Phys.**, 10:5 (1926) 153-213.
- [41] A. E. Clark and E. Callen, *Cooling by Adiabatic Magnetization*, **Phys. Rev. Lett.**, 23:6 (1969) 307-308.
- [42] G. Green, W. Patton and J. Stevens, *The Magnetocaloric effect of some rare earth metals*, **Adv. Cryog. Eng.**, 33 (1988) 777-783.
- [43] C. H. Kuhrt, T. H. Schittny and K. Barner, *Magnetic B-T Phase Diagram of Anion Substituted MnAs*, **Phys. Status Solidi**, 91:1 (1985) 105-113.
- [44] V. S. Borovikov, N. E. Kaner, Y. I. Litvinenko, A. M. Frishman and V. V. Shapiro, *Magnetocaloric effects in antiferromagnetic iron carbonate magnetized by a pulsed field*, **J. Exp. Theor. Phys.**, 53:4 (1981) 816-821.
- [45] Y. G. Litvinenko, V. V. Eremenko and V. I. Myatlik, *Magnetocaloric effect in an iron carbonate antiferromagnet*, **Sov. Phys. Solid State**, 15:4 (1973) 871-872.
- [46] B. K. Ponomarev, *Magnetic properties of gadolinium in the region of paraprocess*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 61:1-2 (1986) 129-138.
- [47] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields*, **Rev. Sci. Instrum.**, 68:6 (1997) 2432-2437.
- [48] K. K. Nielsen, C. Bahl, H. Neves Bez, R. Bjork, L. von Moos and D. Eriksen, *"Direct measurements of the magnetocaloric effect"*, in Proceedings of the 6th IIF-IIR international conference on magnetic refrigeration, Victoria, 7-10, (2014) pp.1-2.
- [49] S. A. Nikitin, A. S. Andreenko, A. M. Tishin and A. Arkharov, *Magnetocaloric effect in heavy rare-earth metals*, **Phy. MET. Metallography**, 60:4 (1985) 689-694.
- [50] B. R. Gopal, R. Chahine and T. K. Bose, *A sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements*, **Rev. Sci. Instrum.**, 68:4 (1997) 1812-1822.
- [51] A. M. Tishin, *Magnetocaloric effect in heavy rare-earth metals and their alloys*, Phd Thesis, Moscow University Russia, 1988.
- [52] M. D. Kuz'min and A. M. Tishin, *Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice*, **Cryogenics**, 32:6 (1992) 545-558.

- [53] A. R. Dinesen, S. Linderoth and S. Morup, *Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ceramic perovskite*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 253:1 (2002) 28-34.
- [54] M. Ghorbani-Zavareh, *Direct Measurements of the Magnetocaloric Effect in Pulsed Magnetic Fields*, PhD Thesis, der Technischen Universität Dresden Iran, 2016.
- [55] B. R. Gopal, R. Chahine, M. Foldeaki and T. K. Bose, *Noncontact thermoacoustic method to measure the magnetocaloric effect*, **Rev. Sci. Instrum.**, 66:1 (1995) 232-238.
- [56] B. Fischer, J. Hoffmann, H. G. Kahle and W. Paul, *AC method for measuring the magnetocaloric effect and an application in a study on GdVO_4* , **J. Magn. Magn. Mater.**, 94:1-2 (1991) 79-84.
- [57] J. S. Amaral and V. S. Amaral, *On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 322:9 (2010) 1552-1557.
- [58] R. D. McMichael, R. D. Shull and L. H. Bennett, *Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$* , **J. Appl. Phys.**, 73:10 (1993) 6946-6948.
- [59] Veli Serkan Kolat, *LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB numunelerinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri*, Doktora Tezi ,İnönü Üniversitesi Türkiye, 2007.
- [60] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity*, **J. Appl. Phys.**, 86:1 (1999) 565-575.
- [61] Seda Aksoy, *$\text{Gd}_5\text{Si}_{2-y}\text{Ge}_{2-y}\text{Ga}_{2y}$ Alaşımının yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [62] M. Foldeaki, R. Chahine and T. K. Bose, *Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design*, **J. Appl. Phys.**, 77:7 (1995) 3528-3537.
- [63] Z. Wang, Q. Xu, G. Ni and H. Zhang, *Magnetic entropy change in perovskite manganites $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ with double metal–insulator peaks*, **Phys. B**, 406:23 (2011) 4333-4337.
- [64] G. H. Höhne, W. F. Hemminger and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, 2003.
- [65] E. Dachs and A. Benisek, *A sample-saving method for heat capacity measurements on powders using relaxation calorimetry*, **Cryogenics**, 51:8 (2011) 460-464.

- [66] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*, **Science**, 264:5157 (1994) 413-415.
- [67] A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman, *Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* , **Phys. Rev. Lett.**, 74:25 (1995) 5144-5147.
- [68] F. M. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia and J. J. Neumeier, *Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$* , **Appl. Phys. Lett.**, 67:6 (1995) 860-862.
- [69] J. O'Donnell, M. Onellion and S. Rzchowski, *Magnetoresistance scaling in MBE-grown $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films*, **Phys. Rev. B**, 54:10 (1996) 6841-6844.
- [70] B. Chen and C. Uher, *Large magnetothermopower in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films*, **Phys. Rev. B**, 53:9 (1996) 5094-5097.
- [71] C. M. Xiong, J. R. Sun, Y. F. Chen, B. G. Shen, J. Du and Y. X. Li, *Relation Between Magnetic Entropy and Resistivity in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$* , **IEEE Tran. Magn.**, 41:1 (2005) 122-124.
- [72] A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov and I. K. Kamilov, *Correlation of electrical and thermalphysical properties of $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manganite*, **Phys. B**, 406:11 (2011) 2231-2234.
- [73] R. Skini, M. Khelifi, E. Dhahri and E. K. Hlil, *Magnetocaloric-Transport Properties Correlation in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ -Doped Manganites*, **J. Supercond. Nov. Magn.**, 30:1 (2017) 3091-3095.
- [74] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Statistical Physics", in *Course of Theoretical Physics*, Oxford, 1976.
- [75] H. Yamada, *Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system*, **Phys. Rev. B**, 47:17 (1993) 11211-11219.
- [76] Semih Ener, *$\text{Gd}_5\text{Si}_{2.05-x}\text{Ge}_{1.95-x}\text{Sb}_{2x}$ sisteminin $2x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ ve 0.08 Bileşikleri için Yapısal ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 2008.
- [77] P. Weiss, *Molecular field and ferromagnetic property*, **J. Phys. Theor. Appl.**, no. 6:1(1907) 661-690.
- [78] A. Dhahri, E. Dhahri and E. K. Hlil, *Large magnetocaloric effect in manganese perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ near room temperature*, **RSC Advances**, 9 (2019) 5530-5539.

- [79] J. S. Amaral, S. Das and V. S. Amaral, *The Mean-Field Theory in the Study of Ferromagnets and the Magnetocaloric Effect*, **IntechOpen**, (2011).
- [80] R. L. Harrison, *Introduction To Monte Carlo Simulation*, **Am. Inst. Phys.**, 1204:1 (2010) 17-21.
- [81] D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [82] R. Arai, R. Tamura, H. Fukuda, J. Li, A. T. Saito, S. Kaji, H. Nakagome and T. Numazawa, *Estimation of magnetocaloric properties by using Monte Carlo method for AMRR cycle*, **IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.**, 101 (2015).
- [83] C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation*, **Phys. Rev.**, 126:1 (1962) 104-115.
- [84] M. Balli, F. Allab, C. Dupuis, D. Fruchart, D. Gignoux, A. Kedous-Lebouc, J. M. Fournier and J. P. Yonnet, Analysis and modeling of magnetocaloric effect near magnetic phase transition temperature, in Second IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, Portoroz, Apr. 11-13, (2007) pp. 253-260.
- [85] X. Si, Y. Liu, Z. Zhang, X. Ma, X. Luo, Y. Zhang and H. Si, *Analysis of the magnetic transition and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_5\text{Ge}_{2.9}\text{Ag}_{0.1}$ compound*, **J. Alloy. Compd.**, 795 (2019) 1-37.
- [86] M. A. Hamad, *Prediction of thermomagnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$* , **Phase Transit.**, 85:1-2 (2012) 106-112.
- [87] H. Gencer, M. Pektaş, Y. Babur, V. S. Kolat, T. İzgi and S. Atalay, *Electrical Transport and Magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Ag_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) Composites*, **J. Magn.**, 17:3 (2012) 176-184.
- [88] P. Kameli, H. Salamati, A. Heidarian and H. Bahrami, *Ferromagnetic insulating and reentrant spin glass behavior in Mg doped $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ manganites*, **J. Non-Cryst. Solids**, 355.16 (2009) 917-921.
- [89] J. Blasco, J. Garcia, G. Subias and M. C. Sanchez, *Structure and magnetic properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ compounds*, **Phys. Rev. B**, 70 (2004) 94426-1-10.
- [90] A. S. Kumar, R. Reddy and A. K. Bhatnagar, *FMR studies and Magnetic Properties of Mg doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$* , **AIP Conf. Proc.**, 1591:1 (2014) 1627-1629.
- [91] J. H. Zhao, H. P. Kunkel, X. Z. Zhou and G. Williams, *Magnetic and transport behavior of electron-doped $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ $0.45 < x < 0.6$* , **Phys. Rev. B**, 66:18 (2002) 184428-1-11.

- [92] J. H. Zhao, H. P. Kunkel, X. Z. Zhou and G. Williams, *Magnetic and transport properties, and the phase diagram of hole-doped $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.4$)*, **J. Phys. Condens. Matter**, 13:41 (2001) 9349–9367.
- [93] R. H. Kodama, C. L. Seaman, A. E. Berkowitz and M. B. Maple, *Low-temperature magnetic relaxation of organic coated NiFe_2O_4 particles*, **J. Appl. Phys.**, 75:10 (1994) 5639-5641.
- [94] R. Reddy, A. K. Bhatnagar and M. Dasari, *Structural, Magnetic and Electrical Properties of Mg Doped $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Manganites*, **AIP Conf. Proc.**, 1447 (2012) 1211-1212.
- [95] X. Z. Zhou, H. P. Kunkel, J. H. Zhao, P. A. Stampe and G. Williams, *Evidence for an enhanced magnetoresistance accompanying a continuous phase transition in semiconducting $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{MnO}_3$* , **Phys. Rev. B**, 56:20 (1997) 714-717.
- [96] G. C. Lin, Q. Wei ve J. X. Zhang, *Direct measurement of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$* , **J. Magn. Magn. Mater.**, 300:1 (2006) 392-396.
- [97] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Comparison Of The Magnetocaloric Effect Derived From Heat Capacity, Direct, And Magnetization Measurements*, **Adv. Cry. Eng.**, 42 (1996) 423-430.
- [98] H. Neves Bez, H. Yibola, A. Pathak, Y. Mudryk and V. K. Pecharsky, *Best Practices in Evaluation of the Magnetocaloric Effect from Bulk Magnetization*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 458:1 (2018) 1-19.
- [99] A. Szewczyk, M. Gutowska, T. Plackowski, N. P. Danilova and Y. P. Gaidukov, *Specific heat anomalies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$)*, **Phys. Rev. B**, 71:22 (2005) 224432-1-7.
- [100] K.A. Gschneidner Jr. and V.K. Pecharsky, *Magnetocaloric materials*, **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 30 (2000) 387-429.
- [101] Y.I. Spichkin and R.R. Gimaev, *Experimental methods of the magnetocaloric effect studies*, **Int. J. Refrig.**, 37:1 (2014) 230-236.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ünal EŞTÜRK
Doğum Yeri ve Tarihi : Doğanşehir- 25/03/1985
Adres : Kastamonu İl Emniyet Müdürlüğü
Merkez/KASTAMONU
E-Posta : uesturk@yandex.com
Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi (2005-2011)
Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi (2011-2019)
Mesleki Deneyim : Kastamonu İl Emniyet Müdürlüğü (2014-halen)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- V.S.Kolat, U.Esturk, T. Izgi, H. Gencer and S. Atalay. *The structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Mg_xMnO_3$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$) compounds.* **J. Alloy. Compd.**, 628 (2015) 1–8.