Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi
29(2), 155-162, 2017

Science and Eng. J of Fırat Univ.
29(2), 155-162, 2017

$(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ Manyetik Soğutucu Malzemede Kısmi Gd Değişiminin Yapısal, Manyetik ve Manyetik Soğutma Özellikleri Üzerine Etkisi

Ali Osman AYAŞ
Mekatronik Mühendisliği Bölümü, Adıyaman Üniversitesi, 02040 Adıyaman
e-mail: aayas@adiyaman.edu.tr

(Geliş/Received: 12.04.2017; Kabul/Accepted: 06.07.2017)

Özet

Bu çalışmada La ile Gd yer değiştirmesinin, sol-jel yöntemi ile üretilmiş, $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ manyetik soğutucu örneğinde yapısal manyetik ve manyetik soğutucu özellikler üzerine olan etkileri araştırılmıştır. X-ışınları kırınım tekniğiyle çalışılmış olan kristal yapı $R\bar{3}c$ uzay gruplu rombohedral yapıdadır. Fakat $GdMn_2O_5$ yapısına ait küçük miktardaki yansımalar da belirlenmiştir. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)-EDS (Enerji Kırınımlı x-ışınları kırınımı Spektrumu) sonuçları örneğin kare yapılı taneciklerden oluştuğunu ve beklenen tüm elementleri içerdiğini göstermiştir. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümlerinden, sıcaklığın arttırılması ile ferromanyetik fazdan paramanyetik faza doğru gerçekleşen bir manyetik faz geçişi (T_C = 190 K) gözlemlenmiştir. İzotermal koşullardaki, uygulanan alana bağlı manyetizasyon ölçümleri faz geçişinin doğasının ikinci dereceden olduğunu göstermiştir. En yüksek Manyetik Entropi Değişim değeri (ΔS_M) 50 kOe dış manyetik alan altında 2.5 J/kgK şeklinde hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Curie sıcaklığı, Manyetik entropi değişimi, Manyetik soğutma teknolojisi.

Effect of Partial Gd Substitution on Structural, Magnetic and Magnetic Cooling Properties in $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ Magnetic Cooling Material

Abstract

In this work, the effect of Gd substitution with La on structural, magnetic and magnetic cooling properties in $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ magnetic cooling sample prepared by sol-gel method has been studied. The crystallinity has been worked by x-ray diffraction technique that sample is in rhombohedral structure with $R\bar{3}c$ space group. But small amount of reflections belonged to $GdMn_2O_5$ phase are also detected. SEM (Scanning Electron Microscope)-EDS (Energy dispersive x-ray diffraction Spectrum) analysis shows that sample is constituted from square shaped grains and includes all expected elements. A magnetic phase transition (T_C = 190 K) from ferromagnetic to paramagnetic phase is observed from temperature dependence of magnetization measurement by increasing temperature. Applied field dependence of magnetization under isothermal process shows that nature of the phase transition is second order. Maximum magnetic entropy change (ΔS_M) value was calculated as 2.50 J/kgK under 50 kOe external magnetic fields.

Keywords: Curie temperature, Magnetic entropy change, Magnetic cooling technology.

1. Giriş

Modern toplum yüksek enerji gerekliliği ve çevresel zararlar şeklindeki iki önemli probleme odaklanmıştır. Bu problemlerin çözümü için, mevcut teknolojilerin enerji verimliliğinin arttırılması ve çevre dostu teknolojilerin ortaya çıkmasına gereksinim duymaktayız. Manyetokalorik Etki (MKE) prensibine dayalı Manyetik Soğutma (MS) sistemleri, mevcut soğutma sistemlerinden daha verimli bir teknoloji olması ve çevre dostu soğutucu malzemeler kullandığı için hem enerji talebi hem de çevre problemi sorununun çözümü adına büyük bir fırsat sunmaktadır [1-3]. Manyetokalorik etki, manyetik alt örgünün uygulanan manyetik alanla etkileşmesinden doğan bir özelliktir. Artış gösteren manyetik alan manyetik momentlerin uygulanan manyetik alanın yönünde yönelmelerine yol açar ve

sistemin manyetik entropisini azaltır. Eğer bu işlem adiabatik koşullarda gerçekleştiyse, sistemin toplam entropi değerini sabit tutacak şekilde elektronik ve örgü entropisi dolayısıyla da sistemin sıcaklığı artar. Eğer uygulanan manyetik alan kaldırılırsa sistem tersi şekilde davranır ve sıcaklığı azalır. Bu şekilde ortamın soğutulması işlemi MS şeklinde adlandırılır.

MS camiası en uygun özelliklere sahip malzemenin elde edilmesi amacıyla manganitler [4-7], La-Fe-Si alaşımları [6], Gd temelli alaşımlar [6], gibi çok geniş bir malzeme ailesi üzerinde çalışmalarını yürütmektedir. Bunlar arasında, ABO_3 şeklinde formüle edilen manganit perovskit malzemeler, ucuz maliyet, kolay üretim yöntemleri, Curie Sıcaklığı (T_C) değerinin katkılama ile ayarlanabilir olması, yüksek kimyasal kararlılık gibi önemli avantajlara sahip olmaları nedeniyle büyük oranda ilgi çekmektedir [8].

Ferromanyetik Çift Değiş-Tokuş (ÇDT), antiferromanyetik Süper Değiş-Tokuş (SDT), spin-fonon çiftlenimi özellikleri, manganit malzemelerdeki manyetokalorik etkiye tesir eden parametrelerden en önemlileridir [9-12]. Bu etkileşimler Uyumsuzluk Etkisi (σ^2) (mismatch effect) [13], oksijen sitokiyometrisi [14], A bölgesi ortalama iyonik yarıçapı (r_A) [15] ve katkı miktarı gibi parametreler ile belirlenebilir.

Son zamanlarda, yukarıda bahsedilen mekanizmaların daha iyi anlaşılması adına, La-bölgesine çeşitli 1^+ ve 2^+ yüklü katyonlar ile katkılama çalışmaları yürütülmüştür [7, 8]. Ancak 3^+ yüklü katyonların katkılamasının etkilerinin detaylı bir şekilde açıklaması halen yapılmamıştır [8]. Bu nedenle, bu çalışmada La^{3+} ile yer değiştirecek şekilde Gd^{3+} katkılamasının, $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ manganit numunesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine olan etkisi çalışılmıştır.

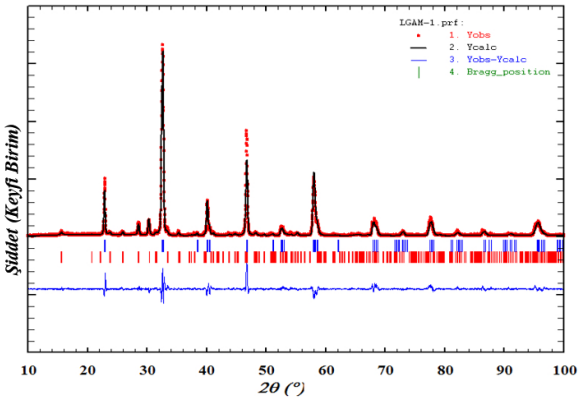
2. Deneysel Yöntem

LGAM-1 şeklinde kodlanan polikristal $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği yüksek saflıktaki (≥99.99 %) La_2O_3, $Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, $Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $AgNO_3$ kimyasalların başlangıç elementi olarak kullanılması ve sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Mono-etilen glikol (99.9% saflıkta), sitrik asit mono-hidrat (99.9% saflıkta) hidroklorik asit (37% saflıkta) ve nitrik asit (70% saflıkta) kimyasalları da şelatlaştırıcı (jelleştirici) olarak kullanılmıştır. Numune üretiminin detayları diğer bir çalışmada belirtilmiştir [17]. Örneğin toz X-Işını Kırınım (XRD) desenleri SIEMENS D5000 difraktometresi ile Cu-K_α radyasonunda oda sıcaklığında ölçülmüştür. XRD analizi Rietveld arıtımına bağlı Fullprof ve X'pert High Score yazılımları ile yapılmıştır. Tanecik yapısına ait fotoğraflar ZEISS EVO-40 marka SEM cihazı ile alınmıştır. Yüzeysel ve bileşik formülüne dair özellikler ise yine ZEISS EVO-40 marka SEM cihazının EDS ölçümü ile gerçekleştirilmiştir. Manyetizasyonun sıcaklığa ve uygulanan alan bağımlılığı, M(T) ve M(H), Quantum Design – Fiziksel Özelliklerin Ölçüm Sistemi (Physical Properties Measurement System, PPMS) Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) modülü ile araştırılmıştır. M(T) analizi 10 dan 350 K değerine kadar değişen sıcaklık aralığında sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) biçimde iki süreçte gerçekleşmiştir. ZFC sürecinde örnek manyetik alan uygulanmaksızın 10 K değerine kadar soğutulur ve sonrasında az miktarda manyetik alan uygulanarak (250 Oe) 10 K ile 350 K sıcaklık aralığında manyetizasyon ölçümü yapılır. FC sürecinde ise sıcaklık 350 K'den 10 K'e düşerken 250 Oe manyetik alan altında manyetizasyon ölçümü gerçekleştirilir.

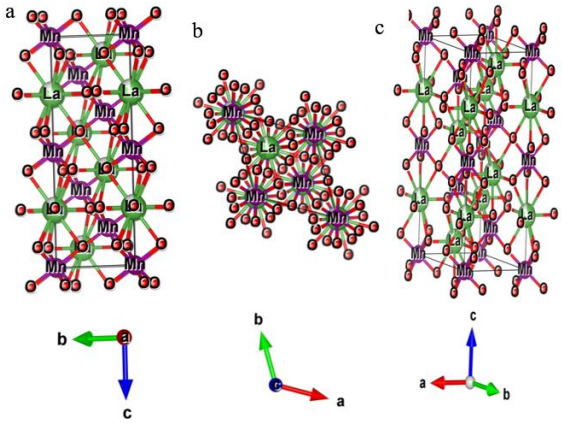
3. Bulgular ve Değerlendirmeler

Toz örneğin yapısı XRD tekniği ile analiz edilmiştir. Şekil 1. de görülen örneğin XRD kırınım desenleri çoklu kristal yapıyı işaret etmektedir.

Örneğin ana yapısının $R\bar{3}c$ uzay grubuna sahip rombohedral fazda olduğu belirlenmiştir. Ana faza ek olarak *Pbam* uzay grubuna sahip ortorombik fazlı $GdMn_2O_5$ yapısına ait küçük şiddetli safsızlık pikleri de gözlenmiştir. $REMn_2O_5$ (RE: nadir toprak elementleri) yapısının manyetik olmayan doğasından dolayı [18], bu safsızlık fazının örneğin manyetokalorik davranışını etkilemediği söylenebilir. Rietveld arıtımından örneğin kristal yapısına ait elde edilen şekiller farklı açılarda Şekil 2. de gösterilmiştir.



Şekil 1. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LGAM-1) örneğine ait XRD kırınım deseni. Kırmızı yıldızlar elde edilen datayı, düz siyah çizgi hesaplanan datayı, mavi tikler ana fazı, kırmızı tikler $GdMn_2O_5$ fazını ve mavi düz çizgi ise hesaplanan ve elde edilen datanın farkını ifade etmektedir.



Şekil 2. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneğinin MnO_6 oktahedral yapılardan oluşan kristal yapısının üç farklı açıda gösterimi

Örgü Parametreleri, birim hücre hacmi, Mn-O bağ uzunluğu, Mn-O-Mn bağ açısı, A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapı ve uyumsuzluk etkisi katsayısı değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görülebileceği üzere, örgü parametreleri Gd'nin $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ yapısına girmesiyle azalmıştır. Bu durum Gd'nin La'dan daha düşük iyonik yarıçapa sahip olmasından kaynaklanmaktadır [20]. Yapısal ve manyetik özelliklerin arasındaki ilişkinin anlaşılması için örneğe ait A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapını r_A, uyumsuzluk etkisi σ^2, Mn-O bağ uzunluğu, Mn-O-Mn bağ açısı değerleri hesaplanmıştır.

Bir elementin iyonik yarıçapı daha küçük olan bir element ile yer değiştirmesi r_A'nın azalmasına yol açar [21]. Tablo 1'den görülebileceği üzere, bu çalışmada da, r_A değerinin azalma göstermesi açıklanan ifadeyi desteklemektedir. Dahası r_A da meydana gelen azalma Denklem 1 ile hesaplanan, uyumsuzluk etkisini (σ^2) arttırır [19].

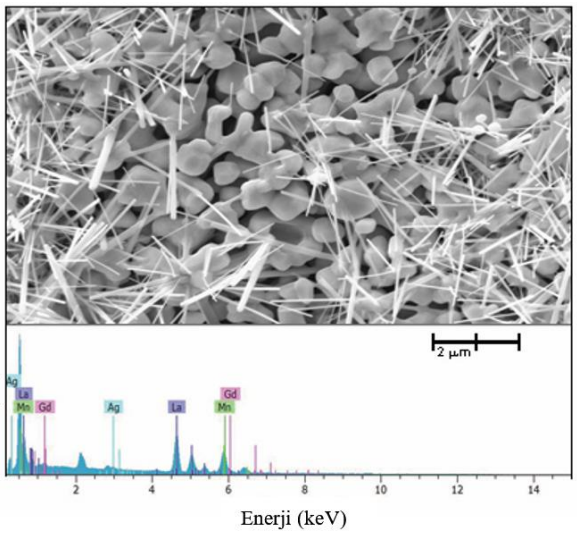
$$\sigma^2 = \Sigma_i x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \qquad (1)$$

Bu sonuçlardan yola çıkarak r_A nın azalmasından MnO_6 oktahedral yapının büküldüğü söylenebilir ve bu sonuç şekil 2'den de görülmektedir.

Yüzey özelliklerinin araştırılması için SEM görüntüleme tekniği kullanılmıştır. Örneğin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu Şekil 3'de görülmektedir.

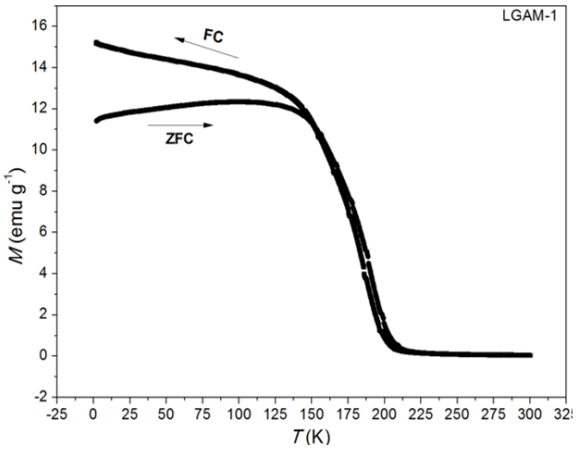
Tablo 1: $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LAM), $(La_{0.9}Pr_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LPAM) ve $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LGAM-1) numunelerine ait örgü parametreleri a, b ve c, birim hücre hacmi V, A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapı r_A, uyumsuzluk etkisi σ^2, Mn-O bağ uzunluğu, Mn-O-Mn bağ açısı değerleri. N.A.: İlgili çalışmada bildirilmeyen parametreleri ifade etmektedir.

Özellikler	LAM	LPAM-1	LGAM-1
a = b (Å)	5.522	5.519	5.5096
c (Å)	13.373	13.354	13.3693
V (Å^3)	353.240	352.379	351.463
r_A (Å)	0.1178	0.1175	0.1171
σ^2 (Å^2)	0.00184	0.00203	0.00261
Mn-O bağ uzunluğu (Å)	N.A.	N.A.	4.3395
Mn-O-Mn bağ açısı (θ)	N.A.	N.A.	159.83537
Referans	[19]	[19]	Mevcut Çalışma



Şekil 3. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu

SEM fotoğrafından örneğin kare şekilli taneciklerden oluştuğu ve büyüklük bakımından homojen olmayan bir şekilde dağıldığı görülmektedir. 50 rastgele parçacık seçilerek hesaplanan ortalama tanecik büyüklüğü ise 0.91 μm olarak bulunmuştur. Ayrıca yapıda çubuksu yapıların da olduğu görülmektedir. Bu çubuksu yapılar XRD analizlerinde de tespit edilen $GdMn_2O_5$ yapısı ile ilgili olabilir. Örneğin EDS spektrumundan, örnekte olması beklenen elementlerin bulunduğu, üretim esnasındaki ısıl işlemlerden herhangi bir elementin yapıdan uzaklaşmadığı ve herhangi başka bir safsızlık elementinin yapıda bulunmadığı görülmüştür.



Şekil 4. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için ZFC ve FC modunda sıcaklığa bağlı manyetizasyon grafiği

Örneğin manyetik özelliklerinin belirlenmesi adına sıcaklığa ve uygulanan alana bağlı mıknatıslanma özelliği kullanılmıştır. M(T) ölçümleri 250 Oe alan altında 10 ile 350 K sıcaklık aralığında ZFC ve FC modunda yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.

Şekil 4'den FC modda sıcaklığın arttırılmasıyla mıknatıslanmanın yavaşça azaldığı, manyetik faz geçiş sıcaklığına (T_C) gelindiğinde keskin bir düşüş sergilediği ve devamında neredeyse sıfır değerine geldiği görülmektedir. Örneğin ZFC modunda yüksek sıcaklıklarda FC moduna benzer bir davranış sergilediği fakat düşük sıcaklık bölgesine gelindiğinde daha düşük mıknatıslanma değerine sahip olduğu görülmektedir.

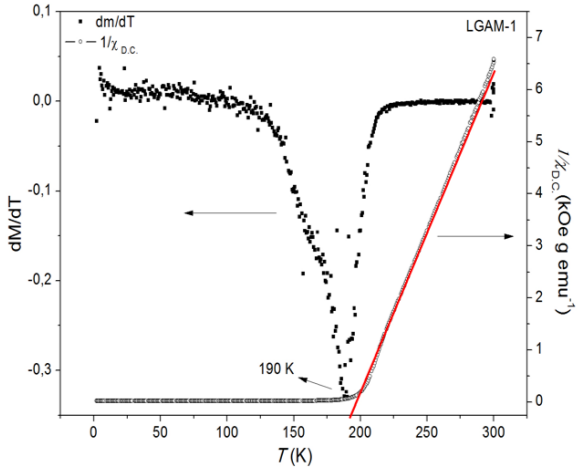
Tablo 2: $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LAM), $(La_{0.9}Pr_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LPAM) ve $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ (LGAM-1) numunelerine ait manyetik faz geçiş sıcaklığı (T_C) ve manyetik entropi değişimi (ΔS_M) değerleri

Özellikler	ΔH (kOe)	LAM	LPAM-1	LGAM-1
T_C (K)	-	262	232	190
	10	2.49	3.03	0.58
	20	4.40	4.73	0.96
$-\Delta S_M$ (J kg^{-1}K^{-1})	30	6.20	5.65	1.39
	40	7.43	6.41	1.89
	50	7.90	7.09	2.50
Referans		[19]	[19]	Mevcut Çalışma

Bu farklılık numunenin manyetik anizotropi ve domain duvarı çivileme etkisi özelliği ile ilişkilendirilebilir [5, 22]. Bir manyetik malzeme T_C civarından düşük sıcaklık bölgesine doğru soğutulurken, manyetik alan uygulamak ve uygulamamak gibi iki ayrı işlem uygulandığında manyetik momentlerin farklı yönelmeleri ve dolayısıyla net mıknatıslanma değerinde farklılık elde edilir. Eğer örnek manyetik domain duvarlarının içinde veya kristal sınırlarında

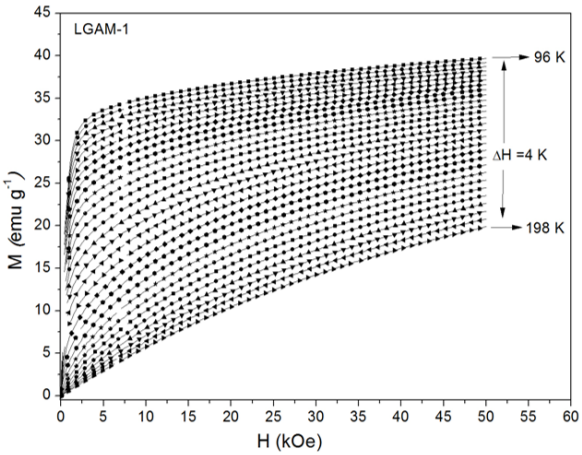
ferromanyetik olmayan safsızlık içerirse, ZFC-FC modlarındaki bu farklılık artar ve bu durum domain çivileme etkisini arttırır [23].

Örneğin T_C değeri iki farklı yolla bulunabilir. İlk yolda sıcaklığa bağlı dM/dT grafiğinin minimum noktası örneğin T_C değerini verir. Diğer yöntemde ise sıcaklığa bağlı ters duygunluk grafiğinin çizgisel olarak arttığı kısma çizilen extrapole çizgisinin sıfır noktasını kestiği x ekseni örneğin T_C değerini verir.



Şekil 5. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için ters duygunluk ve dM/dT değerlerinin sıcaklığa bağlılığı grafiği. **Sol eksen:** Sıcaklığa bağlı dM/dT grafiği. **Sağ eksen:** Sıcaklığa bağlı ters duygunluk grafiği ve örneğin T_C değerini gösteren kırmızı extrapole çizgisi

LGAM-1 örneğinin T_C değeri bahsedilen iki yolla da hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 2'de verilmiştir. LGAM-1 örneğinin T_C değeri 190 K olarak belirlenmiştir. Tablo 2'deki diğer örneklerle sonuçları kıyaslamak anlamlı olacaktır. Tablo 2'den görüleceği üzere Gd eklenmesiyle LAM örneğinin T_C değeri 262 K'den 190 K değerine azalmıştır. T_C değerindeki bu azalma Tablo 1'den görülebilen, r_A, değerindeki azalma, σ^2 değerindeki artma, Mn-O bağ uzunluğundaki azalma ve Mn-O-Mn bağ açısının 180 °'den uzaklaşmasına bağlanabilir. r_A'daki azalma Mn-O bağ uzunluğunun kısalması ve Mn-O-Mn bağ açısının 180 °'den uzaklaşmasına böylelikle MnO_6 oktahedral yapının bükülmesine neden olmaktadır. Bu bükülme Mn ile O iyonları arasında hareket edebilen transfer elektronlarının hareketlerinin kısıtlanmasına böylelikle de ÇDT mekanizmasının zayıflamasına yol açmaktadır. Ayrıca bükülme MnO_6 yapısının titreşimini arttırır ve bu titreşimler de transfer elektronlarının hareketlerinin kısıtlanmasına, dolayısı ile ÇDT mekanizmasının zayıflaması ve örneğin ferromanyetik doğasının zayıflamasına yol açmaktadır. Ayrıca artan σ^2 değeri de iletkenlik elektronlarının hareketini kısıtlayıcı yönde etki etmesi nedeniyle ÇDT mekanizması zayıflar ve zayıflayan ÇDT mekanizması T_C değerinin azalmasına neden olur. Şekil 6 LGAM-1 örneği için 96 ile 198 K sıcaklık aralığında 4 K'lik sıcaklık aralıklarıyla 50 kOe değerine kadar uygulanan alana karşı izotermal manyetizasyon eğrilerini M(H) göstermektedir.

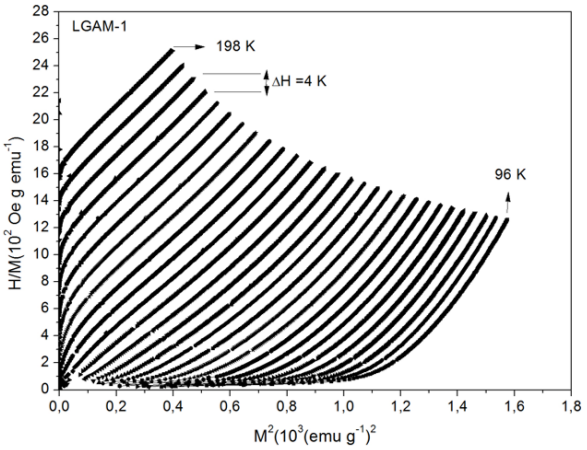


Şekil 6. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için izotermal manyetizasyon eğrileri

Şekil 6'dan görülebileceği üzere örnek T_C değerinin altındaki sıcaklıklarda uygulanan alanla birlikte hızlı bir mıknatıslanma artışı ve yüksek alanlarda doyum noktasına yaklaşma ile tipik bir ferromanyetik davranış göstermektedir. Eğriler yüksek sıcaklıklarda çizgisel bir şekilde artış göstermeye başlamaktadır. Bu durumda örneğin paramanyetik faza geçiş sergilediğini göstermektedir. Manyetik soğutucu malzemelerde, soğutma çevriminin sürekli olması çok önemlidir. Bu durumun gerçekleştiği malzemelerin manyetik faz geçişinin türü genellikle 2. derecden olmaktadır. 1. Derecenden manyetik faz geçişi gösteren numunelerin termal ve manyetik histerezis göstermeleri bu numunelerin soğutucu eleman olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Manyetik soğutucu malzemelerin manyetik faz geçişinin türünü belirlemek için Arrot grafiği şeklinde adlandırılan M^2 değerine karşılık H/M grafiği kullanılır. LGAM-1 örneği için değişik

sıcaklıklarda elde edilen Arrot grafiği Şekil 7'de görülmektedir.

Arrot grafiğindeki pozitif eğimli eğriler numunenin 2. dereceden manyetik faz geçişi gösterdiğini ima eder. Şekil 7'den LGAM-1 numunesinin de pozitif eğimli eğrilerinden dolayı 2. dereceden faz geçişi sergilediği görülmektedir. 2. Dereceden manyetik faz geçişi özelliği LGAM-1 örneği ihmal edilebilir düzeyde düşük termal ve manyetik histerezis gösterir, bu durum da örneğin MS sistemlerinde kullanılabilirliğini artırır.



Şekil 7. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için Arrot grafiği

Manyetik entropi değişim değeri (ΔS_M), değişik sıcaklıklardaki *M(H)* eğrilerinden hesaplanır. Termodinamik teoriye göre ΔS_M

$$\Delta S_M = S_M(T,H) - S_M = \int_0^H (\frac{\partial S}{\partial H})_T \, dH \qquad (2)$$

ile verilir. Maxwell'in termodinamik ilişkisi

$$(\frac{\partial M}{\partial T})_H = (\frac{\partial S}{\partial H})_T \qquad (3)$$

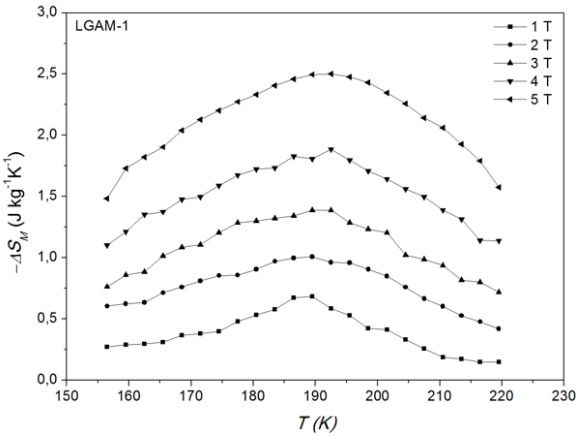
denklemi, 2 denkleminde uygulanırsa, aşağıdaki şekli alır.

$$\Delta S_M = \int_0^H (\frac{\partial M}{\partial T})_H dT \qquad (4)$$

Deneysel dataların aralıklı olduğu düşünüldüğünde 4 denklemindeki integral için aşağıdaki denklem de uygulanabilir.

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \, \Delta H_i \qquad (5)$$

Örneğin ΔS_M değeri 4 denklemi kullanılarak *M(H)* eğrilerinden hesaplanır. Elde edilen ΔS_M değerleri Tablo 2'de ve Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ örneği için sıcaklığa bağlı ΔS_M grafiği.

$-\Delta S_M$ değerleri 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değişimleri için sırasıyla 0.58, 0.96, 1.39, 1.89 ve 2.50 J kg^{-1} K^{-1} şeklinde hesaplanmıştır. Tablo 2'den de görülebileceği gibi, LAM örneğine Gd eklenmesi veya LPAM örneğindeki Pr ile Gd elementinin yer değiştirmesi durumları incelendiğinde ΔS_M değerlerinin azalma gösterdiği görülmektedir. Bu azalmanın ÇDT etkileşmesinin zayıflamasına bağlı olarak numunenin ferromanyetik doğasının zayıflaması ve artan spin-fonon çiftlerimi ile ilgilidir [4, 8]. Her ne kadar düşüş gösterse de ΔS_M değerleri literatürde sonuçları verilen diğer peroksit manganitlerle kıyaslanabilir düzeydedir.

4. Sonuçlar

Sonuç olarak, sol-jel yöntemiyle üretilen $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ peroksit manganit numunesinde, La ile Gd elementinin kısmi yer değiştirmesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine olan etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. XRD sonuçları örneğin $R\bar{3}c$ uzay gruplu rombohedral yapıda olduğunu fakat küçük miktarda $GdMn_2O_5$ yapısında safsızlık fazının da bulunduğunu göstermiştir. SEM analizi taneciklerin kare yapılı ve büyüklük bakımından homojen olmayan bir dağılımda olduğunu göstermiştir. EDS spektrumu örneğin beklenen tüm elementleri içerdiğini yani üretim esnasında kullanılan ısıl işlemlerin

elementleri yapıdan uzaklaştırmadığını ayrıca fazladan bir safsızlık elementinin yapıda bulunmadığını göstermiştir. Örnek sıcaklığın arttırılması ile 190 K şeklinde belirlenen T_C sıcaklığında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza doğru ikinci dereceden manyetik faz geçişi göstermiştir. En yüksek manyetik entropi değişimi değeri 50 kOe alan değişiminde 2.5 $Jkg^{-1}K^{-1}$'dir. Bu sonuçlar ışığında üretilen numunenin orta sıcaklık aralığında tersinir bir MKE göstermesi nedeniyle manyetik soğutucu bir malzeme olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Başkanlığı tarafından FEFBAP/2014-0008 proje numarası ile verilen proje aracılığı ile desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

1. Gschneidner K.A. ve Pecharsky V.K. ve ark. (1996) *Rare Earths: Science, Technology & Applications iii*; The Minerals, Metals and Materials Society Warrendale Yayınları P.A. A.B.D. **41**: 213s.

2. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Pecharsky A.O. ve Zimm C.B. (1999). *Recent developments in magnetic refrigeration*, in *Rare Earths '98*, Woodward, R. C., ed., **5**: 69-73.

3. Tishin A.M., Derkach A.V., Spichkin Y.I., Kuz'min M.D., Chernyshov A.S., Gschneidner K.A. ve Pecharsky V.K., (2007). *Experimental critical exponents of "pure" ferromagnets: the cost of excessive proximity to T_C may be too high*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310: 2800-2812.

4. Ayaş A.O., Akyol M., Çetin S.K., Akça G., Ekicibil A. ve Özçelik B., (2015). *Magnetocaloric Properties of $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ and $(La_{0.80}Pr_{0.20})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ Compounds*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 28: 1649-1653.

5. Kılıç Ç. S., Güneş M., Ekicibil A., Farle M., (2015). *Magnetocaloric effect in $(La_{1-x}Sm_x)_{0.67}Pb_{0.33}MnO_3$ $(0\leq x\leq 0.3)$ manganites near room temperature*. Journal of Alloys and Compounds 650: 285-292.

6. Tishin A.M., (2007). *Magnetocaloric effect: Current situation and future trends*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **5:** 351-357.

7. Ayaş A.O., Akyol M. ve Ekicibil A., (2016). *Structural and magnetic properties with large reversible magnetocaloric effect in $(La_{1-x}Pr_x)_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ compounds*. Philosophical Magazine 96: p. 922.

8. Phan M.-H. ve Yu S.-C., (2007). *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308: p. 325.

9. Zener C., (1951). *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*. Physical Review 82: 440-443.

10. Millis A.J., Littlewood P.B. ve Shraiman B.I., (1995). *Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$*. Physical Review Letters **74**: 5144-5147.

11. Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J. ve Menyuk N., (1961). *Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn^{3+}*. Physical Review **124**: 373-384.

12. Selmi A., M'Nassri R., Cheikhrouhou-Koubaa W., Boudjada N.C. ve Cheikhrouhou A., (2015). *Effects of partial Mn-substitution on magnetic and magnetocaloric properties in $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.95}X_{0.05}O_3$ (Cr, Ni, Co and Fe) manganites*. Journal of Alloys and Compounds 619: p. 627.

13. Hao C., Zhao B., Huang Y., Kuang G. ve Sun Y., (2011). *A-site-disorder-dependent magnetocaloric properties in the mono-valent-metal doped $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ manganites*. Journal of Alloys and Compounds **509**: 5877-5881.

14. M'nassri R. and Cheikhrouhou A., (2014). *Evolution of Magnetocaloric Behavior in Oxygen Deficient $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_{3-\delta}$ Manganites*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **27**: 1463-1468.

15. Nassri R.M., Cheikhrouhou-Koubaa W., Koubaa M. ve Cheikhrouhou A., (2012). *Effect of strontium substitution on the physical properties of $Nd_{0.5}Ca_{0.5-x}Sr_xMnO_3$ $(0.0\leq x\leq 0.5)$ manganites*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 28: p. 012050.

16. M'nassri R., Cheikhrouhou-Koubaa W., Boudjada N. ve Cheikhrouhou A., (2013). *Effect of Ni Doping on the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-y}Ni_yO_3$ Manganites*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 26: p. 1429.

17. AyaşA.O., Akyol M., Çetin K. S., Kaya M., Dinçer İ., Ekicibil A. ve Elerman Y., (2017). *Room temperature magnetocaloric effect in $Pr_{1.75}Sr_{1.25}Mn_2O_7$ double-layered perovskite manganite system*. Philosophical Magazine **97:9**: 671-682.

18. Muñoz A., Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Pomjakushin V. ve André G., (2012). *On the magnetic structure of $PrMn_2O_5$: a neutron diffraction study*. Journal of Physics: Condensed Matter 24: 076003-076011.

19. Ayaş A.O., Akyol M. ve Ekicibil A. (2016). *Structural and magnetic properties with large reversible magnetocaloric effect in $(La_{1-x}Pr_x)_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ $(0.0 \leq x \leq 0.5)$ compounds.* Philosophical Magazine 96: p. 922-937.

20. Shannon R.D., (1976). *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A **32:** 751-767.

21. Kolat V.S., İzgi T., Kaya A. O., Bayri N., Gencer H., ve Atalay S., (2010). *Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge-ordered $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ (x=0, 0.1, 0.18, 0.26 and 0.32) compounds*. J. Magn. Magn. Mater. 322:427–433.

22. Joy P.A., Kumar P.S.A. ve Date S.K., (1998). *The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems*. Journal of Physics-Condensed Matter **10:** 11049-11054.

23. Taşarkuyu E., Coşkun A., Irmak A. E., Aktürk S., Ünlü G., Samancıoğlu Y., Yücel A., Sarıkürkçü C., Aksoy S. ve Acet M., (2011). *Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of $La_{1.4}Ca_{1.6}Mn_2O_7$*. Journal of Alloys and Compounds 509: p. 3717-3722.