

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)
NUMUNELERİN KATIHAL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANARAK YAPISAL,
MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Cemal Ferhat ÜZMEZ

Fizik Ana Bilim Dalı

EYLÜL 2025

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

**$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)
NUMUNELERİN KATIHAL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANARAK YAPISAL,
MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cemal Ferhat ÜZMEZ

36223612006

Fizik Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Tekin İZGİ

EYLÜL 2025

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu çalışmanın hazırlanmasında katkı sağlayan, bana her zaman destek olan ve yol gösteren tüm kişi ve kurumlara teşekkür etmek isterim.

Öncelikle, tez sürecim boyunca bilgi, tecrübe ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Tekin İZGİ 'ye en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Kendisinin yönlendirmeleri ve yapıcı eleştirileri, çalışmamın gelişmesinde büyük rol oynamıştır.

Ayrıca, her zaman yanımda olan, sabrıyla ve sevgisiyle bana güç veren, aileme ve özellikle Prof. Dr. Selçuk ATALAY 'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT, Prof. Dr. Nevzat BAYRI, Prof. Dr. Hüseyin GENCER ve Arş. Grev. Ömer Faruk ŞEKER 'e destekleri ve inançları için sonsuz teşekkür ederim. Varlıkları benim için büyük bir motivasyon kaynağı olmuştur.

Bu süreçte beni anlayışla karşılayan, moral veren ve teşvik eden tüm dostlarıma da minnettarım.

Teşekkürlerimle,

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “ $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.3; \text{vs.}$) Numunelerin Katıhal Yöntemi ile Hazırlanarak Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Cemal Ferhat ÜZMEZ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
1.2 Tezin İçeriği	1
2. MANYETİK MALZEMELER VE MANYETOKALORİK ETKİ.....	2
2.1 Manyetik Malzemeler	2
2.1.1 Diyamanyetizma	2
2.1.2 Paramanyetizma	2
2.1.3 Ferromanyetizma.....	3
2.1.4 Ferrimanyetizma	3
2.1.5 Antiferromanyetizm	3
2.2 Manyetokalorik Etki (MCE)	4
2.2.1 Genel termodinamik yaklaşım	5
2.2.2 Manyetokalorik etkinin termodinamiği.....	6
2.2.3 Manyetokalorik etkinin belirlenmesi	8
2.2.3.1 Doğrudan ölçüm yöntemi	8
2.2.3.2 Dolaylı ölçüm yöntemi	8
3. PEROVSKİT MALZEMELER	10
3.1 Perovskit Malzemelerin Yapısı.....	10
3.2 Perovskit Kristal Yapıları	11
3.3 Perovskit Malzemelerde Manyetokalorik Etki	13
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	16
5. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER	18
5.1 Perovskite Yapı Üretim Yöntemleri	18
5.1.1 Katı-hal reaksiyon yöntemi ile perovskite yapının üretilmesi	18
5.2 Karakterizasyon Yöntemleri ve Metotlar	21
5.2.1 XRD ölçümleri	21
5.2.2. SEM-EDX ölçümleri.....	23
5.2.3 VSM ölçümleri.....	25
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
6.1 $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) Numuneleri için XRD Ölçümlerinin Bulguları	27
6.2 $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) Numuneleri için SEM-EDX Ölçümlerinin Bulguları	31
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	42
8. KAYNAKÇA.....	44
ÖZGEÇMİŞ	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1:	Perovskite yapıların üretimi için kullanılan kimyasal başlangıç bileşikleri.	18
Çizelge 6.1:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ yapısına ait Ridverd düzeltmesi yapılmış haliyle kristal yapı parametreleri	30
Çizelge 6.2:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ yapısına ait T_C değerleri.....	39



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1:	Manyetokalorik etkinin gösterimi	4
Şekil 2.2:	Manyetokalorik etki süreci	5
Şekil 2.3:	Ferromanyetik malzemelerde iki farklı alan değeri için ($H_2 > H_1$), manyetik entropinin sıcaklığa bağımlılığı	7
Şekil 2.4:	Manyetik entropi ve adyabatik sıcaklığının değişmesi	8
Şekil 2.5:	Manyetik alana karşı (H) mıknatıslanma (M) eğrilerinin kullanılmasıyla manyetik entropi hesabı	9
Şekil 3.1:	Perovskit malzemesinin yapısı	10
Şekil 3.2:	İdeal kübik yapısındaki perovskitin birim hücresi.	11
Şekil 3.3:	B elementiyle 6 tane X elementinden oluşan oktahedral yapı	12
Şekil 3.4:	Manyetik soğutma döngüsü	13
Şekil 5.1:	Numune hazırlama aşamaları için gerekli bileşenler. a) başlangıç bileşikler b) platin kroze c) seramik kroze d) agat havan.	20
Şekil 5.2:	Numunenin pelet haline getirilmesi işlemi a) pres mekanizması b) pres mekanizmasının bileşenleri	20
Şekil 5.3:	Isıl işlemlerin uygulandığı fırın sistemi a) önden b) yandan görünüm	21
Şekil 5.4:	X-ışınlarının kristal yapı içerisindeki kırınımı.	22
Şekil 5.5:	SEM-EDX ölçüm sistemi.	24
Şekil 5.6:	VSM ölçüm sistemi.	26
Şekil 6.1:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$) yapısına ait XRD grafiği.	27
Şekil 6.2:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) yapısına ait XRD grafiği.	28
Şekil 6.3:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) yapısına ait XRD grafiği.	28
Şekil 6.4:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) yapısına ait XRD grafiği.	29
Şekil 6.5:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) yapısına ait XRD grafiği.	29
Şekil 6.6:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) numuneleri için birleştirilmiş XRD grafiği	30
Şekil 6.7:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri	31
Şekil 6.8:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri	32
Şekil 6.9:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri	32
Şekil 6.10:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri	33
Şekil 6.11:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri	33
Şekil 6.12:	a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.10$, d) $x=0.15$ ve e) $x=0.20$ katkı oranlarına göre numunelere ait tanecik boyutunu gösteren SEM görüntüleri	34
Şekil 6.13:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.00$) için ön çalışmada alınan M-T grafiği	35
Şekil 6.14:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) için ön çalışmada alınan M-T grafiği ...	35
Şekil 6.15:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$) için M-T eğrisi	36
Şekil 6.16:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) için M-T eğrisi	36
Şekil 6.17:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) için M-T eğrisi	37
Şekil 6.18:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) için M-T eğrisi	37
Şekil 6.19:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) için M-T eğrisi	38
Şekil 6.20:	$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ tüm numuneler için M-T eğrileri	38
Şekil 6.21:	$x=0.00$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği	39

Şekil 6.22: $x=0.05$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği.....	40
Şekil 6.23: $x=0.10$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği.....	40
Şekil 6.24: $x=0.15$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği.....	41
Şekil 6.25: $x=0.20$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği.....	41



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ΔH	: Manyetik Alan Değişimi
ΔS_M	: Manyetik Entropi Değişimi
ΔT_{ad}	: Adyabatik sıcaklık değişimi
Br	: Brom
Cl	: Klor
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektroskopi
EDX	: Enerji Dağıtıcı X-Işını
M	: Elektron Mikroskobu
F	: Serbest Enerji
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
H	: Manyetik Alan
I	: İyot
MCE	: Manyetokalorik Etki
Mn	: Manganez
O	: Oksijen
Pb	: Kurşun
S	: Entropi
S_e	: Elektronik Entropi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S_L	: Örgü Entropisi
S_M	: Manyetik Entropi
T	: Mutlak Sıcaklık
T_C	: Curie Sıcaklığı
U	: İç Enerji
V	: Hacim
VSM	: Titreşimli Numune Manyetometresi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)
NUMUNELERİN KATIHAL YÖNTEMİ İLE HAZIRLANARAK YAPISAL,
MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemal Ferhat ÜZMEZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

47+IX sayfa

2025

Danışman: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Bu tez çalışması kapsamında $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) numuneleri katihal yöntemi ile hazırlanarak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

Üretilen numuneler XRD, SEM, EDX ve VSM ölçümleri ile karakterize edilerek elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ bileşiği sentezlendi ve yapısı ve manyetik özellikleri karakterize edildi. X-ışını analizi, malzemenin R3c tek bağ uzay grubuna sahip rombohedral bir yapıya sahip olduğunu gösterdi. V katkısı, MnO bağ uzunluğunda ve Mn tek bağ O-Mn bağ açısında değişikliklere neden oldu ve bunun sonucunda Curie sıcaklığı azaldı. Elde edilen bileşik, tek bağ T_C yakınındaki faz geçişinin neden olduğu ani mıknatıslanma yoğunluğu değişikliğine atfedilebilen büyük bir manyetokalorik etki gösterir.

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ Vanadium (V) katkı oranı arttıkça iyonik yarıçapından dolayı yapıda boşluklar artmış ve T_C değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik Etki, Perovskite, Manyetizma

ABSTRACT

Master Thesis

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)
STUDY OF THE STRUCTURAL, MAGNETIC, AND MAGNETOCALORIC
PROPERTIES OF SAMPLES PREPARED BY THE SOLID-SOLUTION METHOD

Cemal Ferhat ÜZMEZ

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Physics

47+IX pages

2025

Supervisor: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Within the scope of this thesis study, $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) samples were prepared using the solid-state method, and their structural, magnetic, and magnetocaloric properties were investigated.

The produced samples were characterized by XRD, SEM, EDX, and VSM measurements, and the results obtained were discussed.

The $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ compound was synthesized, and its structure and magnetic properties were characterized. X-ray analysis showed that the material has a rhombohedral structure with an $R3c$ unit cell space group. V doping caused changes in the MnO bond length and the Mn single bond O-Mn bond angle, resulting in a decrease in the Curie temperature. The obtained compound exhibits a large magnetocaloric effect, which can be attributed to the sudden change in magnetization density caused by the phase transition near the single bond T_C .

As the Vanadium (V) doping ratio in $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ increased, voids in the structure increased due to the ionic radius, and a decrease in the T_C value was observed.

Keywords: Magnetocaloric Effect, Perovskite, Magneti

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) numunelerin katıhal yöntemi ile hazırlanarak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesidir.

1.2 Tezin İçeriği

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) numunelerin katıhal yöntemi ile hazırlanarak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanan bu tez çalışması toplam 7 bölümden oluşmaktadır.

2. MANYETİK MALZEMELER VE MANYETOKALORİK ETKİ

2.1 Manyetik Malzemeler

Atomlar ve moleküller arasında sıkı bir bağ bulunmayan, negatif veya pozitif yük taşımayan malzemeler manyetik malzemelerdir. Başka bir deyişle manyetik alana maruz kaldığında manyetik polarizasyon sergileyen maddeye denir [1]. Manyetizmanın kökeni elektronların yörünge ve dönme hareketlerine ve elektronlar arasındaki etkileşime dayanmaktadır. Başka manyetizma türlerini ortaya koymanın en etkin yolu, bir malzemenin manyetik alana tepkisini tanımlar. Her madde manyetizma sergiler. Ancak bazı malzemeler diğerlerinden daha güçlü manyetizma sergiler. Bu malzemeler arasındaki temel fark, bazılarının genel atomik manyetik moment etkileşiminin olmaması, bazılarının ise çok güçlü atomik manyetik moment etkileşimlerinin olmasıdır. Malzemelerin manyetik davranışı aşağıdaki başlıklarda ele alınmış olan beş ana kategoriye ayrılır [2].

2.1.1 Diamanyetizma

Diamanyetik malzeme, bir manyetik alanın etkisi altında kaldıklarında manyetik momentleri olağan şekilde davranmadığından net bir manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşur [1]. Diamanyetizma, uygulanan bir dış alanın neden olduğu ve alana zıt yönde meydana gelen yörüngesel katkıların bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu tür maddelerde manyetik alınganlık değeri diğer manyetizma türlerine göre negatif ve çok küçüktür [3]. Diamanyetizma, genellikle çok zayıf olmasına rağmen, tüm maddenin temel bir özelliğidir. Bunun nedeni, malzemenin yörüngedeki elektronlarının harici bir manyetik alana maruz kalınması halinde benzer davranış sergilememesidir. Diamanyetik madde, net manyetik momenti bulunmayan atomlardan oluşmaktadır (yörünge kabukları tamamen doludur ve eşlenmemiş elektron bulunmamaktadır). Bununla birlikte, bir manyetik alana maruz kaldığında negatif mıknatıslanma sergiler, dolayısıyla diyamanyetik bir malzemenin manyetik duyarlılığı negatiftir [2].

2.1.2 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler, malzemedeki belirli iyonların ya da atomların kısmi olarak dolu yörüngelerindeki eşleşmemiş elektronlar nedeniyle net bir manyetik momente sahip olmaktadır. Demir atomu eşleşmemiş elektronlara sahip atomlardan biridir. Buna karşılık manyetik momentleri birbirleri ile manyetik olarak etkileşime girer ve dış

manyetik alanın kaldırılması ile tıpkı diamanyetik malzemeler gibi mıknatıslanma sıfır olmaktadır. Bir manyetik alanın olması halinde, paramanyetik bir malzemenin manyetik moment kısmı, uygulanmış olan alanla aynı yönde yönlendirilir. Bu yönelme olumlu mıknatıslanmayı ve olumlu etkiyi beraberinde getirir [2]. Paramanyetizma, nükleer veya elektron manyetik momentlerinin bir dış alana paralel olma eğiliminden kaynaklanır. Manyetik alınganlık pozitif olmasına rağmen ferromanyetik malzemelere göre oldukça zayıftır. Manyetik alanlar tarafından zayıf bir şekilde çekilirler. Bu tip manyetizmada, değişim etkileşimi paramanyetik bölgedeki sıcaklığın distorsiyon etkisini yenecek kadar güçlü olmadığından spin ayarlaması gözlenmez [3].

2.1.3 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzeme; atomik momentlerin etkileşimi oldukça kuvvetlidir. Bu elektronik değişiklikler nedeniyle olur. Atomik momentlerin bu davranışı sayesinde paralel veya zıt düzenlemeler meydana gelebilir. Ferromanyetik malzemelerin manyetik momentleri paralel olarak hizalanır ve bu da manyetik alan olmadığında bile büyük bir net mıknatıslanma ile sonuçlanır [4]. Paramanyetik malzemelerden farklı olarak, ferromanyetik malzemelerdeki atomik momentler oldukça güçlü etkileşimler sergiler. Görülen etkileşimler, atomik momentlerin paralel veya anti paralel hizalanmasına neden olan elektron değişim kuvvetleri tarafından meydana gelir. Ferromanyetik malzemelerin manyetik momentlerinin paralel hizalanması, manyetik alan olmadığında bile büyük bir net mıknatıslanma üretebilir [2].

2.1.4 Ferrimanyetizma

Ferromanyetik malzemeler; bu malzemelere ferrit malzemeler de denir ve paramanyetik atomların bir manyetik alanda iki veya daha fazla türde manyetik moment üretmesi durumunda gözlenebilmektedir. Ferrimanyetizma, farklı momentler zıt yönlerde sıralandığında ve bu momentler arasındaki farka eşit bir moment ürettiğinde ortaya çıkar [1]. Oksit plazma bileşiklerinde kristal yapıya bağlı olarak daha karmaşık manyetik hizalanma modelleri meydana gelebilir. Manyetik düzenlemenin bir türü ferrimanyetizmadır [2].

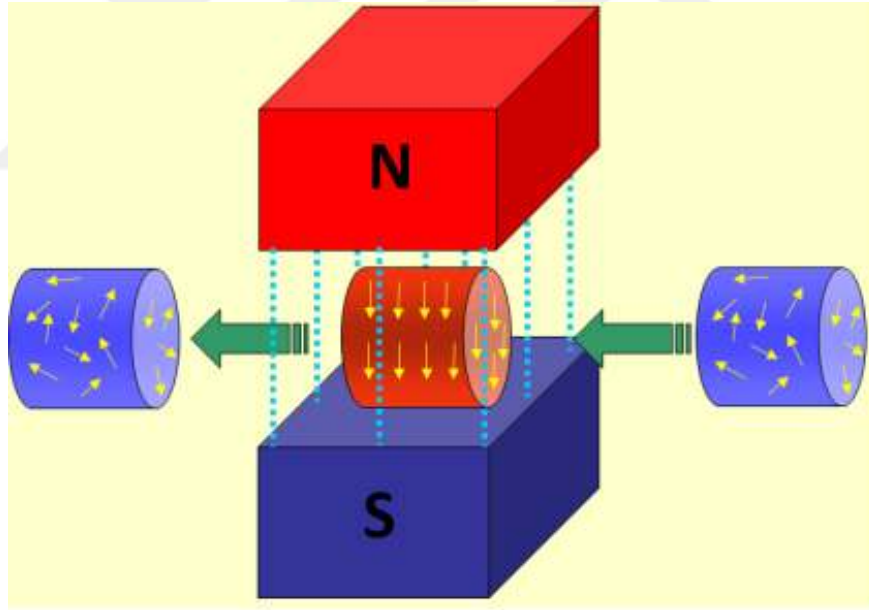
2.1.5 Antiferromanyetizm

Alt örgü manyetik momentlerinden olan A ve B tamamen eşit olurken, buna karşılık zıt yönlerde olması halinde net manyetik moment sıfır olmaktadır. Bu cinsteki manyetik malzemeler antiferromanyetik malzemelerdir [2]. Tüm sıcaklık değerlerinde

düşük doygunluktadırlar. Bu malzemeler yalnızca Neel sıcaklığında maksimum doygunluğa ulaşır. Neel sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda antiferromanyetik malzeme gibi davranırken, bu sıcaklık değerinin üzerinde diyamanyetik malzeme gibi davranır [1].

2.2 Manyetokalorik Etki (MCE)

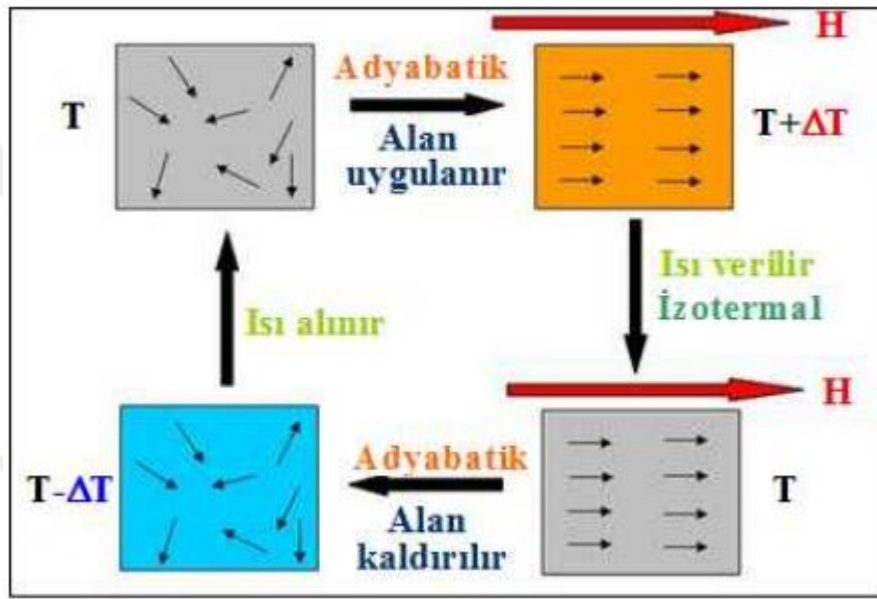
1881 yılında Alman bilim insanı E. Warburg, bir demir parçasına manyetik alan uygulandığında sıcaklığındaki değişiklik olan manyetokalorik etkiyi (MCE) gözlemlemiştir [5]. Bu durum malzemenin entropi değişimi ile doğrudan ilgilidir. Çevreden izole edilmiş bir malzemeye manyetik alan uygulanması halinde, rastgele yönlendirilmiş manyetik momentler benzer yöne doğru yönelmeye zorlanır. Bu nedenle malzemenin manyetik entropisi azalır. Bu nedenle entropi dengesindeki azalmayı telafi etmek için sistem sıcaklığını bir miktar artırır. Bu nedenle malzeme ısıyı emer ve çevredeki ortamı soğutmaktadır, bu da manyetik bir biçimde soğutmanın yemeli olmaktadır [6].



Şekil 2.1: Manyetokalorik etkinin gösterimi [7]

Şekil 2.1 incelendiğinde manyetik alana giren manyetokalorik bir malzeme bulunmaktadır. Bu manyetik dolaşım malzemesinin çevresiyle ısı alışverişi yaptığı söylenebilir. Herhangi bir mıknatısın manyetik alanı içerisinde demir, kobalt, nikel, çelik, AlNiCo vb. ferromanyetik malzemelere manyetik alan uygulandığında, ferromanyetik malzeme mıknatısın manyetik alan çizgileriyle aynı yönde mıknatıslanabilir. Manyetik moment uygulanan manyetik alanla ilgilidir. Manyetik alan paraleldir, dolayısıyla

malzeme ısınır. Ancak bunun tersine, ferromanyetik bir malzeme alandan çıkarıldığında, malzemenin manyetik moment hizalaması kısmen önceki durumuna geri döner. Bu, ferromanyetik malzemenin soğumaya başlamasına neden olur. Basitçe söylemek gerekirse, manyetik alan ortadan kalktıkça manyetik momentler tekrar rastgele yönlerde döner, sistemin entropisi artar ve malzemenin sıcaklığı düşer. Bu nedenle ferromanyetik bir malzeme manyetik alanda ısınır ve çevreye termal enerji salar, böylece manyetik alanın dışına çıktığında alana girdiğinden daha soğuk olur. Ayrıca manyetokalorik soğutma, geleneksel soğutuculara göre daha verimli bir soğutma sistemidir ve sera gazı etkisi yaratmaz [7].



Şekil 2.2: Manyetokalorik etki süreci [8]

Manyetokalorik tesir, bir materyale manyetik alanın uygulanmasıyla kaldırılmasını kapsayan iki farklı safhadan oluşmaktadır (Şekil 2.2). İlk olarak izotermal bir aşama, sonraki durumsa adyabatik bir süreç olmaktadır. İzotermal bir aşamada hararet sabitlenerek materyale manyetik alan tatbik edilir ve bu durum neticesinde spinler manyetik alan tarafında hizalanır ve sistemin manyetik entropisi azalmaktadır. İkinci durumda (adyabatik süreç), uygulanacak olan dış manyetik alan ortadan kalkar ve spinler evvelki hallerine döner ve gelişigüzel bir dağılıma bürünür, bu da materyalin sıcaklığında bir değişikliğe yol açar [8].

2.2.1 Genel termodinamik yaklaşım

Termodinamik, manyetik malzemelerin manyetokalorik özelliklerini açıklamak için kullanılır; (U) iç enerji, (F) serbest enerji, (S) entropi ve (G) Gibbs serbest enerjisi benzeri

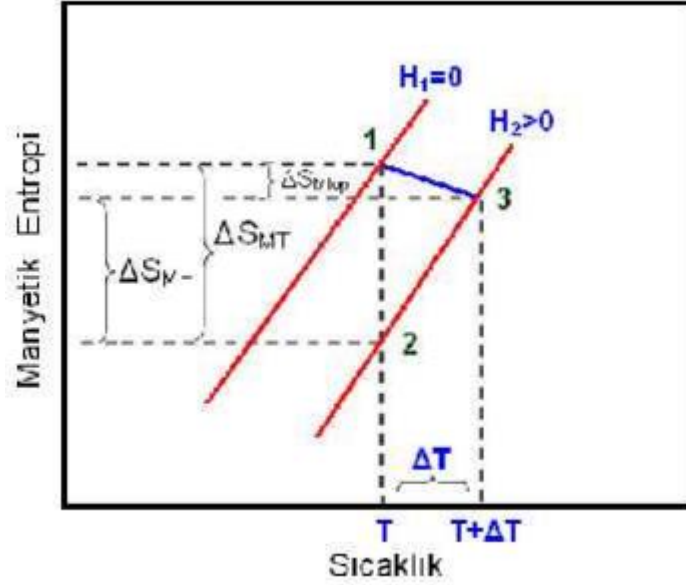
fonksiyonları kullanmaktadır. (U) sistemin iç enerjisi; (V) hacmin ve uygulanmakta olan dış manyetik bölgenin (H) bir fonksiyonu şeklinde $U = U(S, V, H)$ olarak tanımlanmaktadır. İç enerji benzer şekilde $U = U(S, V, M)$ gibi entropi, hacim ve manyetik moment cinsinden de tanımlanabilir [8].

2.2.2 Manyetokalorik etkinin termodinamiği

MCE, manyetik malzemeye uygulanacak dış manyetik alana bağlı olarak malzemenin manyetik dönüşlerinin hizalanması nedeniyle bir sistemin entropisindeki değişiklik olarak tanımlanır. Manyetik malzemelerde (S_L) örgü entropisi, (S_e) elektron entropisi ve (S_M) manyetik entropinin toplamı sistemin toplam entropisini oluşturmaktadır. Sistemdeki bütün entropisi;

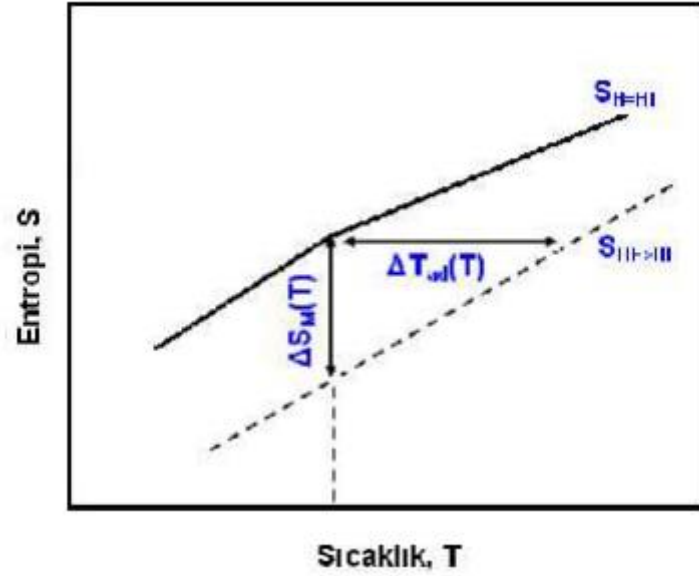
$$S(H, T) = S_l(H, T) + S_e(H, T) + S_M(H, T) \text{ şeklinde tanımlanır.}$$

Şekil 2.2’de belirtilen H_2 manyetik alan eğrisi, ferromıknatıslar ve paramıknatıslar için sıfır manyetik alandaki eğrisinin altında konuşlanır. Bu hal art arda iki entropi değişiminin toplamı olarak tanımlanabilir. Farklılıklardan birisi, manyetik alan değişirken sıcaklığın sabit kaldığı $H_1 \rightarrow H_1 + \Delta H = H_2$ vaziyetidir, diğeryse $T \rightarrow T + \Delta T$ durumudur (burada uygulanan dış alan sabit kalır ancak sıcaklık değişir). Bu duruma manyetik entropi (ΔS_{MH}) denir ve Şekil 2.3’te 2. noktadan 3. noktaya hareketi temsil eder. ΔT , dış manyetik alan değişimi $\Delta H = H_2 - H_1$ tarafından üretilen manyetokalorik etki değeri olmaktadır. İzotermal katkılar, adyabatik mıknatıslanma sırasında meydana gelen toplam manyetik entropi değişimine katkıda bulunur. Ortak alan katkısındaki ($\Delta S_{MH}(T, H)$) bir artış, toplam adyabatik entropi değişiminin ($\Delta S_{Mtop}(T, H)$) değerinde bir düşüşe yol açar, bu halde manyetokalorik etki yükselir. Manyetik entropideki toplam adyabatik değişim ($\Delta S_{Mtop}(T, H)$) ve manyetik entropideki izotermal değişim ($\Delta S_{MT}(T, H)$) birbirinden farklı olmaktadır [8].



Şekil 2.3: Ferromanyetik malzemelerde iki farklı alan değeri için ($H_2>H_1$), manyetik entropinin sıcaklığa bağımlılığı [8]

Örgü ve elektron entropi değerli manyetik bölgeye bağlı olmasa da uygulanan manyetik alanla birlikte manyetik entropi oldukça büyük bir biçimde değişir. Uygulanan dış alan nedeniyle malzemelerde manyetik momenti uygulanmakta olan alan yönüne doğru yönelir ve oluşturulan düzenli durum nedeniyle sistemin entropisi azalmaktadır. Isı aynı şekilde tutulursa ve uygulanmış olan dış manyetik alan ΔH değişirse manyetik entropi değeri değişirken kafes ve elektron entropi değerleri değişmez ve bu değerler sabit kalmaktadır. Bu duruma izotermal manyetik entropi değişimi denir ve $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ ile temsil edilir. Uygulanmış olan harici manyetik alan adyabatik olarak değişirse toplam entropi korunur. Bu sebeple toplam entropinin sıfır olması için kafes ve elektron entropi değerlerinin $-\Delta S_M$ değişmesi gerekir, böylece $\Delta(S_L+S_e) = -\Delta S_M$ denklemi sağlanır. Manyetik malzemelerin sıcaklık değişimine adyabatik sıcaklık değişimi denir ve $\Delta T_{ad}(T)$ ΔH ile temsil edilir. Adyabatik sıcaklık değişiklikleri ile izotermal manyetik entropi değişiklikleri arasındaki bağlantı manyetokalorik etkiyi ifade eder. Şekil 2.4'te manyetik entropinin adyabatik sıcaklığa karşı grafiği gösterilmektedir. Şekildeki grafik ferromanyetik bir malzemenin dışarıdan uygulanan iki farklı H_I ve H_F alanındaki bütün entropi değişmesini içermektedir ($H_F>H_I$) [8].



Şekil 2.4: Manyetik entropi ve adyabatik sıcaklığının değişmesi [8]

2.2.3 Manyetokalorik etkinin tespiti

2.2.3.1 Doğrudan ölçüm yöntemi

Bu teknikler, uygulanan bir dış manyetik alandan sıcaklık değerinin belirlenmesine dayanmaktadır. Bu ölçümdeki temel prensip, ölçülen malzemelerin ısı yalıtımıdır. Manyetik bölge başlangıç (H_i) değeri üzerinden son (H_s) değerine artırılarak malzeme sıcaklıktaki değişme durumu incelenir. Başlangıç (T_i) ve son (T_s) sıcaklık değerlerinin adyabatik sıcaklık değişimi,

$\Delta T_{ad}(T_t, H_s-H_t)=T_s-T_i$ ile ifade edilmektedir. Bu metotta sıcaklık termoçift yardımı ile bilgisayar yazılımıyla ölçülmektedir [9].

2.2.3.2 Dolaylı ölçüm yöntemi

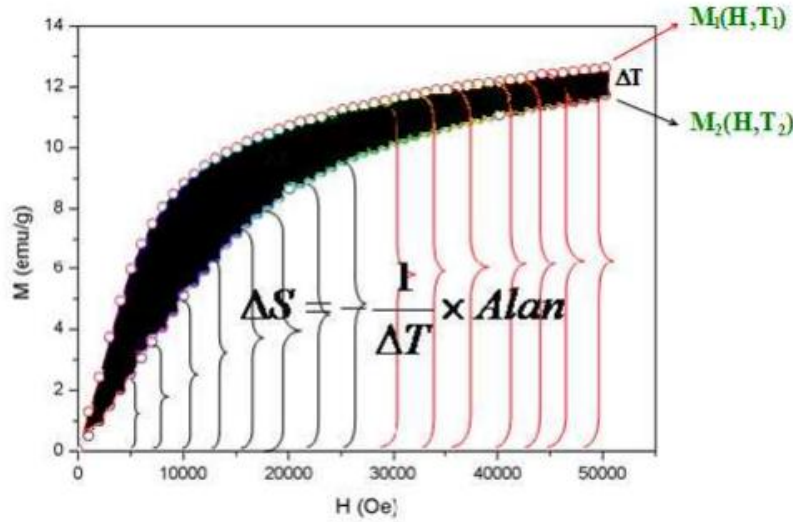
Dolaylı olarak, manyetik entropi değişiklikleri, uygulanan bir dış manyetik alan için deneysel olarak elde edilmiş olan mıknatıslanma eğrilerinin kullanılmasıyla hesaplanmaktadır. Öncelikli olarak manyetik malzemelerin manyetik faz geçişi gösterdiği ısı değerini bulunur. Uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma eğrileri sonrasında bu faz geçişinin altındaki ve üzerindeki sıcaklıklarda (belirli bir sıcaklık artışında, sıcaklığı sabit tutarak) elde edilmektedir. Malzemeye manyetik bölge uygulanarak elde edilmiş olan mıknatıslanma (M) değeri (ΔS_M) kullanılmak suretiyle hesaplanabilir. ΔS_M 'yi sayısal olarak hesaplamak için,

$$\Delta S_M(T)_{H.P} = \int_{H1}^{H2} (\partial M(T)H / \partial T)_{H.P} dH \quad (2.1)$$

eşitliğini temel alınarak aşağıdaki formül geliştirilmiştir;

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (2.2)$$

Bu denklemi kullanarak ΔS_M değerini hesaplamak için öncelikle sıcaklığa bağlı bir mıknatıslanma eğrisi kullanarak malzemenin paramanyetikten ferromanyetik manyetik faz geçiş sıcaklığını (Curie sıcaklığı) bulunur. Sırasında Curie geçiş ısısından daha az ve fazla belirlenmiş olan sıcaklık düzeylerinde (sıcaklık artışını sabit tutarak) malzemeye manyetik alan (H) uygulanmakta ve mıknatıslanma (M) değeri elde edilmektedir. Farklı sıcaklıklarda dış manyetik alan uygulanarak elde edilmiş olan mıknatıslanma eğrileri üst üste çizilmiştir (Şekil 5).



Şekil 2.5: Manyetik alana karşı (H) mıknatıslanma (M) eğrilerinin kullanılmasıyla manyetik entropi hesabı [8]

Toplamın tamamı yukarıdaki formül kullanılarak bir integral hesaplamaya dönüştürülürse ve M-H grafiğine uygulanırsa ΔS_M hesaplanabilir. Bu hesaplamayı yaparken, T ve T+ ΔT olmak üzere iki değişik ısı aralığı için M-H eğrileri arasındaki alanı hesaplayın ve T+ $\Delta T/2$ ısı aralığına den gelmekte gelen ΔS_M 'deki değişimi

$$\Delta S_M(T + \frac{\Delta T}{2}, H) \cong \frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (2.3)$$

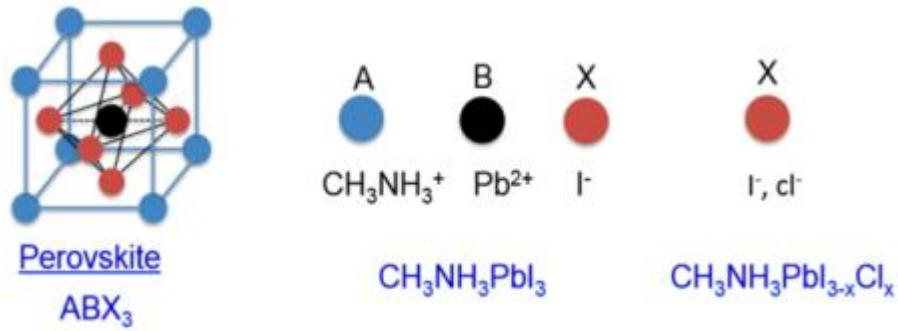
formülüyle bulunur [8].

3. PEROVSKİT MALZEMELER

3.1 Perovskit Malzemelerin Yapısı

Perovskitler, ismini Rus mineralog L.A. Perovskite'den almaktadır. Bakır oksit perovskit yapıların yüksek sıcaklıkta süper iletken malzemelere uygulanmasından sonra insanlar perovskit malzemelere büyük bir teknik ilgi uyandırmıştır [10]. Ayrıca kristal yapılardaki kafes boyutunun artması ve yarı iletkenlerden metallere geçişin anlaşılmasıyla birlikte organik bazlı halojenür perovskitler elektronik uygulamalar için önemli malzemeler haline gelmiştir [11].

Perovskitlerle ilgili bir diğer önemli keşif ise boyut artışına (2D-3D) bağlı olarak bant aralığı genişliğinde azalmadır [12] Bu, perovskitleri, özellikle dar bant aralığı uygulamalarında, güneş pili uygulamaları için umut verici bir malzeme haline getirmektedir. Perovskitler, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi ABX_3 formülüyle gösterilen benzersiz bir kristal moleküler formüle sahiptir. ABX_3 formülünü incelediğinizde A'nın metilamonyum (CH_3NH_3) ile B'nin kurşun (Pb) ile, X 'in ise klor (Cl), brom (Br) veya iyot (I) ile değiştirildiği görülebilir. Yapıda kullanılan malzemelere kimyasal açıdan bakıldığında küçük katyon kurşun (Pb), büyük organik katyon metilamonyum (CH_3NH_3), ve klor (Cl), brom (Br) gibi halojen anyonları görülebilir veya iyot (I) kullanılır [13].



Şekil 3.1: Perovskit malzemesinin yapısı [14]

Perovskitler genellikle kübik yapıya sahiptir ve genel formülleri ABO_3 'tür. Bu yapıda A bölgesi tipik olarak nadir toprak veya alkali toprak elementleri tarafından işgal edilirken B bölgesi geçiş metali iyonları tarafından işgal edilir. Perovskit malzemelerin oda sıcaklığında manyetik faz geçişine uğrayabilen (oda sıcaklığında soğutma sistemi uygulamalarına uygun) manyetokalorik malzeme türevlerinin çok az olduğu

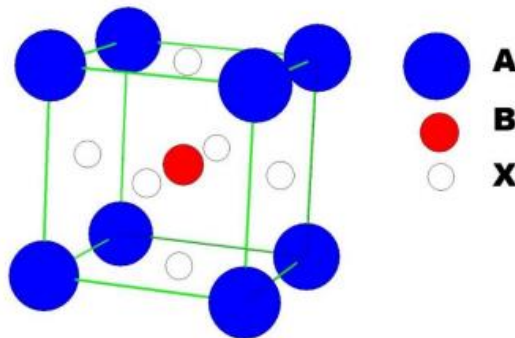
anlaşılmaktadır. Bunun nedeni perovskit yapıların genellikle kararsız olması ve sıcaklığa bağımlılıklarının düzensiz olmasıdır. Perovskitin stabilitesi bir tolerans faktörü tarafından kontrol edilir ve tolerans faktörünün ifadesi eşitlikte gösterilmiştir.

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

Eşitlikteki R_A , R_B ve R_O A, B bölgelerinin ve Oksijen iyonunun (0,155 nm) yarıçaplarını ifade etmektedir. Perovskit yapıları $0,8 < \text{tolerans faktörü} < 1,0$ aralığında iken stabil kübik, tolerans faktörü $< 0,8$ iken latisleri farklılık göstermektedir [15].

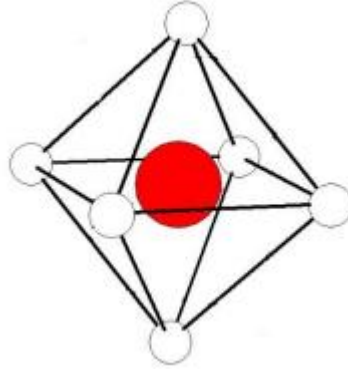
3.2 Perovskit Kristal Yapıları

Perovskit yapısında olan ilk bileşik CaTiO_3 minerali olmaktadır. 1839'da Alman mineralog Gustof Roth, Ural Dağları'nda yaptığı araştırmalar sırasında CaTiO_3 'ü keşfetmiştir. Araştırmalarını desteklemiş olan Rus mineralog Kont Lev Alexevich von Perovsky'nin onuruna minerale “perovskit” ismini verdi. Sonrasında CaTiO_3 ile benzer kristal yapısı olan tüm oksitlere “perovskit” adı verildi. Oksit içermemekte olan ancak CaTiO_3 mineraliyle aynı kristal yapıya sahip olan bazı bileşiklere perovskit adı verilir. Genel anlamda bakılırsa, perovskitler kübik yapıya sahip bileşikler olmaktadır. ABX_3 genel formülüyle temsil edilmektedirler. A Bölgesi alkali toprak metalleri veya az bulunan toprak elementleri olmaktadır. A bölgesindeki atomlar kübik kafes halinin köşelerinde bulunur ve bu atomların yarıçapları büyük olmaktadır. B-blok elemanları geçiş metalleri niteliğindedir. B alanındaki atomlar kübik kafes halinin merkezi konumunda yer alır ve yarıçapları A alanındaki atomlardan daha küçük olmaktadır. A ve B alanlarında katyonlar bulunmaktayken, X alanında bağlayıcı eleman şeklinde anyonlar bulunur. Anyonlar kübik kafes yapısının yüzey merkezi üzerinde bulunur [16] (Şekil 3.2).



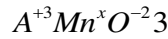
Şekil 3.2: İdeal kübik yapısındaki perovskitin birim hücresi [16].

Altı tane X elementiyle B elementlerden oluşan BX_6 yapısına oktahedral (sekiz yüzlü) denmektedir. Oktahedral yapı Şekil 3.3'te bulunmaktadır.



Şekil 3.3: B elementiyle 6 tane X elementinden oluşan oktahedral yapı [16].

X anyonunun yerinde oksijen (O) atomu olması halinde (ABO_3) bu şekildeki yapılar perovskit oksitler şeklinde tanımlanmaktadır. B elementinin ikamesi olarak Mangan (Mn) atomu ve X anyonu yerinde O atomu olduğunda (ABO_3) ise yapıya “perovskit manganitler” veya yalnızca “manganitler” denmektedir. Perovskit manganitlerin (ABO_3) A bölgesine +3 değerlikli az bulunan toprak elementleri (La, Nd, Pr, Y, ...) tek başına veya +1 değerlikli toprak alkali elementleri ile (Na, K, ...) ya da +2 değerlikli alkali elementleri ile (Ba, Ca, Sr, ...) beraber katkılanmaktadır. A bölgesine sadece +3 değerlikli bir elementin katkılanması durumunda,



Yük korunumundan dolayı,

$$(+3) + (x) + 3x(2) = 0$$

$$x = +3$$

bulunur. Farklı bir anlatımla yapıda bulunan Mn iyonları +3 değerlikli olmaktadır. Yapının A bölgesine +3 değerlikli elementler ile beraber +2 değerlikli elementlerin katkılanması halinde katkı oranına göre Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları oluşmaktadır: $A^{+3}_{(1-x)}Ba^{+2}_xMn^{+3}_\alpha Mn^{+4}_\beta O^{-2}_3$ ifadesinde x, Ba^{+2} elementinin katkılama miktarı, α ve β sırasıyla oluşan Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının miktarları olmaktadır. Yük korunumundan

$$(1-x) \times (+3) + x \times (+2) + \alpha \times (+3) + \beta \times (+4) + 3 \times (-2) = 0$$

denklemleri elde edilmektedir. B alanındaki toplam olarak 1 mol atom olacağı sebebiyle,

$$\alpha + \beta = 1$$

yazılmaktadır. Denklemin düzenlenmesi ile,

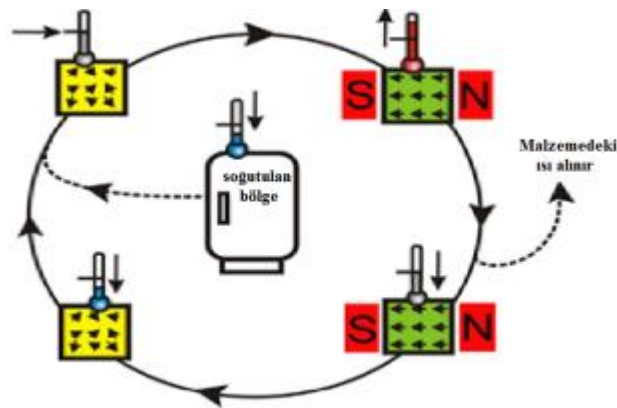
$$\alpha = 1 - x$$

$$\beta = x$$

bulunmaktadır. Başka bir ifadeyle katkılanan Ba^{+2} miktarı kadar yapı içerisinde Mn^{+4} iyonu elde edilmektedir. B bölgesi bloğundaki Mn iyonunun iyonik durumu hem +3 hem de +4 durumundaysa, bu tür perovskit perovskitler türüne karışık değerlikli manganitler manganer olarak oksit isimlendirilmektedir [17]. Mn^{+3}/Mn^{+4} oranındaki fark, malzemenin elektriksel, manyetik ve yapısal yapısını doğrudan etkiler. 1951’de Zener, Mn^{+3}/Mn^{+4} oranının malzemenin elektriksel ve manyetik yapısını nasıl değiştireceğini açıklamak için çift değişim mekanizması adı verilen bir teori kullanır [18].

3.3 Perovskit Malzemelerde Manyetokalorik Etki

Manyetik soğutmanın gaz sıkıştırma soğutma sistemlerine kıyasla üç hayat avantajı vardır. Bunlardan ilki, tehlikeli gazlar kullanmaz; ikincisi, manyetik soğutma sistemleri nispeten az yer kaplar ve daha sessizdir. Son dönemlerde, oda ısısında manyetokalorik etki sağlayan yeni manyetik soğutma malzemeleri keşfedildi. Keşfedilen malzemeler, bilinen manyetik malzemelere kıyasla etkili önemli avantaj sunar. Birinci dereceden manyetik faz geçişi olan sahip bileşikler daha yüksek manyetokalorik etki gösterir. Birinci dereceden faz geçişi, birden fazla faz geçişinin olduğu bir durumu ifade eder. Bu nedenle, bu manyetokalorik etki Gd’ninkinden daha yüksektir.



Şekil 3.4: Manyetik soğutma döngüsü [6].

Manyetokalorik etkiye dayanan manyetik soğutma, alışılmış gaz sıkıştırımlı soğutma sisteminin yerini alacak yeni bir teknoloji durumundadır. Manyetik malzemeler iki tür enerji depolaması içerir, biri kafes serbestlik derecesiyle ilişkili fonon uyarımıdır.

Diğeri spin özgürlük derecesiyle ilgili manyetik uyarılımdır. Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan spin özgürlük derecesini etkiler ve manyetostriktif etki (MCE) ile neticelenir. Şekil 9’da gösterildiği gibi, bir manyetik alanın etkisi altında, rastgele yayılmış manyetik momentler bir yönde yöneltir ve manyetik maddenin ısınmasına sebep olur. Bu ısı maddeden emilir ve ısı aktarımı yoluyla ortama nakledilir. Manyetik alan kaldırıldığında, manyetik momentler gelişigüzel dağılmakta ve maddenin ortam ısısının altına kadar soğumasına sebep olmaktadır. Sonuç olarak soğutulması gereken alanın ısısı soğutma manyetik malzemesince emilir ve soğutma sağlanır. Çalışma ısısına bağlı şekilde ısı transfer ortamı su (donma önleyici katkı maddeleriyle), hava veya kriyojenik helyum olabilmektedir. Bu nedenle manyetik soğutma çevreye dost bir soğutma yöntemidir. Teknoloji ozon tabakasını incelten kimyasallar (CFC’ler), tehlike oluşturan kimyasallar (amonyak) veya sera gazları (HCFC’ler ve HFC’ler) kullanmaz. Bir diğer önem verilen konuya soğutma çevrimi sırasındaki enerji kayıpları, yani verimliliğidir. Yapılan çalışmalar galyum (Gd) manyetik soğutmanın verimliliğinin %60’a kadar artırılabilceğini göstermiştir [19].

Verim düzeyi yüksek gaz sıkıştırımlı soğutucularda bu oran %40’a kadar çıkabilir. Elde edilen yüksek enerji verimliliği aynı zamanda karbondioksit emisyonlarını da azaltır. Yukarıdaki ısıtma ve soğutma oranları kullanılan manyetik alanla malzemenin mıknatıslanmasındaki değişime bağlıdır. Bu nedenle, çoğu manyetik soğutma çalışması süperparamanyetik malzemeleri ve nadir toprak elementleri içeren bileşikler araştırır. Manganez (Mn) içeren bileşikler, buzdolapları ve klimalar gibi oda sıcaklığında çalışan makineler için oldukça uygundur. Manganez, farklı değerlik durumlarına sahip bir geçiş metali olmaktadır. Bunun yanında, az bulunan toprak bileşiklerinin aksine, birçok manganez bileşiğinin kritik sıcaklıkları oda sıcaklığına yakındır. Ancak, manganezin manyetik momenti ağır nadir toprak elementlerinininkinin yaklaşık yarısıdır. Manyetik momentin yönelimiyle ilişkili termal etkinin artırılması, kritik sıcaklıkta birinci dereceden bir faz geçişi veya mıknatıslanmada hızlı bir değişiklik yoluyla elde edilebilir. Bu, manyetik buzdolaplarının verimliliğini artırmamızı sağlayacaktır.

Düşük manyetik alanlarda yüksek MCE’ye ulaşmak, günlük hayatımızda kullanılan kalıcı mıknatıslara ve süper iletken mıknatıslara gereksinim olmadan küçük ölçekli

manyetik soğutucu imalatının önünü açmaktadır. Manyetik soğutucuların farklı bir avantajıysa soğutma için tüketilen gücün miliwatt ‘tan kilowatt’a kadar değişmesidir. Manyetik soğutucular için bir diğer önemli konu ise oda ısısında düşük manyetik alanlarda yüksek manyetokalorik etkiye sahip malzemelerin üretilmesidir. Üzerinde çalışılması gerekli olan konu, bu malzemenin ekonomik olarak üretiminin kolaylığı, hammadde maliyeti ve üretim teknolojisi maliyeti açısından diğer malzemelere göre avantajlarının olmasıdır. Bu bakımdan yüksek maliyetli saf elementler kullanılarak üretilen manyetokalorik malzemelerden ziyade düşük maliyetli oksit malzemelerden oluşan perovskit manganatlar son yıllarda manyetokalorik araştırmalarda en sık çalışılan malzemelerden biridir [16].



4. LİTERATÜR TARAMASI

Izgi vd. (2014) yaptıkları araştırmada Manyetokalorik özellik gösteren La katkılı $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ incelemişlerdir. Kimyasal bileşim, La ve kristalin mangan oksit $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ standart katı faz yöntemi ile çalışılmıştır. X-ışını kırınımı ölçümleri numunenin ortorombik yapıya sahip tek bir faz olarak kristalleştiğini göstermiştir. Manyetik ölçümler, $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ 'e Bi katkılanmasının küçük bir ferromanyetik geçiş sebebiyet verdiği anlaşılmıştır. Ek olarak, bu numuneyle ilişkili Curie sıcaklığının 209 K olduğu tespit edilmiştir. Numune buna ilaveten büyük bir manyetik entropi değişimi göstermiştir. Bu değerde, Curie sıcaklığının 1T manyetik alanda $|\Delta S_m| = 1,58 \text{ J/kg}$ olduğu ölçülmüştür. Faz geçişinin, Landau teorisi ve Arrott grafiği kullanılarak birinci dereceden olduğu belirlenmiştir [20].

Cengiz (2015) yapmış olduğu çalışmada perovskite manganitlerin elde edilmesi ve manyetik özelliklerini incelemiştir. Araştırmada bilyalı değirmen metodu kullanılmıştır. Araştırmada belirli bir süre öğütülerek elde edilen nano-LaCaMnO örneklerinin manyetik özellikleri, manyetik entropi değişimi ve buna karşılık gelen manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen nano numunelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri aynı numunenin toplu numuneleriyle karşılaştırılarak sonuçlar çıkarılmış, parçacık boyutunun küçültülmesinin numunelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkisi elde edilmiştir [21].

Khelifi vd (2017) yaptıkları araştırmada Kompozit malzemelerin MCE'yi nasıl değiştirdiğini araştırdılar. Bu çalışmada ana bileşikler olarak $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ kullanılarak katı faz reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. 1:1 kütle oranına sahip $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit bileşiği 900°C 'de 6 saat sinterlenmiştir. Çalışmada, kompozit malzemede gözlenen iki pikin heterojen yapısından kaynaklandığını belirlenmiştir [22].

Özkan (2019) yapmış olduğu çalışmada ' $\text{La}_{0.94} \text{Bi}_{0.06} \text{Mn}_{1-x} \text{A}_x \text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Cr}$, $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25$) numunelerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemeyi amaçlamıştır. Çalışmada katı faz reaksiyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışma sonucunda numunelerin mıknatıslanma eğrileri elde edilmiş olup, tüm numunelerin alçak bölgede hızlı bir artış gösterdiği, yüksek bölgede ise tipik ferromanyetik davranış sergileyerek doyuma yaklaştığı tespit edilmiştir. Hazırlanmış olan bütün numuneler için

farklı ısı düzeylerinde uygulanmış olan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak mıknatıslanma ölçümleri belirlenmiştir [23].

Samanoğlu (2020) yapmış olduğu çalışmada Manyetokalorik etki göstermekte olan $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilme durumunu ele almıştır. Sol-jel yöntemi ile $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit bileşiklerinin hazırlanması adlı çalışmada bu tür malzemelerin düşük alan şiddetlerinde yüksek entropi değişimi göstermesi beklenmesine rağmen, sonuçlar manyetik entropi değişiminin artan manyetik alan şiddetiyle arttığını ve sol-jel yöntemi ile hazırlanan $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiklerinin soğutma kapasitesinin literatürde bildirilen değerlerden düşük olduğu bulunmuştur [24].

Yiğiter (2021) yapmış olduğu çalışmada ‘LaCaMnO ve LaAgMnO bazlı kompozit perovskite manganitlerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini incelemiştir. Araştırmada ‘Katı-hal reaksiyon yöntemi ısı işlem’ kullanılmıştır. Bu çalışmada kompozit perovskit bileşikleri hazırlanmış, T_C sıcaklıkları oda sıcaklığına yakın olan örnekler hazırlanmış ve oda ısısı civarında geniş bir sıcaklık aralığı bulunmaya çalışılmıştır. Kompozit perovskit örneklerinin manyetokalorik özellikleri RC ve RCP değerleri ile karşılaştırılmaya çalışılmıştır. %50 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ ve %25 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ kompozit perovskit bileşikleri geniş bir sıcaklık aralığında büyük RC ve RCP değerleri göstermiştir. En iyi manyetik malzeme olan Gd ile karşılaştırıldığında daha küçük değerler göstermiştir, ancak birçok manyetik malzemeden daha iyi olmaları ve oda sıcaklığı civarında geniş bir sıcaklık aralığı sağlamaları nedeniyle umut vadeden malzemeler oldukları belirlenmiştir [25].

5. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde, bu çalışmada katı hal reaksiyonu ve bilyalı öğütme tekniği olmak üzere iki farklı yaklaşımla incelenen perovskit mangan oksit malzemelerinin üretimi hakkında bilgi sunulmakta ve son olarak üretilen bu yapıların bazı özelliklerini belirlemek için kullanılan analitik yöntemler ve teknikler sunulmaktadır.

5.1 Perovskite Yapı Üretim Yöntemleri

Bu çalışma $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) perovskit yapısını incelemektedir. Çizelge 5.1, perovskit yapısını hazırlamak için gereken ilk kimyasal bileşimini göstermektedir. Her iki hazırlama yöntemi de aynı ilk bileşimi kullanmıştır.

Çizelge 5.1: Perovskite yapıların üretimi için kullanılan kimyasal başlangıç bileşikleri.

Başlangıç Bileşiği	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Saflığı	Üretici Firma
Lantan Oksit	La_2O_3	325,82	%99,9	Sigma Aldrich
Bizmut Oksit	Bi_2O_3	465,96	%99,9	Sigma Aldrich
Sitronsuyum Oksit	SrO	103,62	%99,9	Sigma Aldrich
Vanadium Oksit	V_2O_3	181,88	>%99,6	Sigma Aldrich
Mangan (II) Oksit	MnO_3	70,94	%99	Sigma Aldrich

5.1.1 Katı-hal reaksiyon yöntemi ile perovskite yapının üretilmesi

Literatür, başlangıç bileşiğinin oksitleyici bir bileşik ve hazırlanmak istenen yapının polikristalin bir yapı olması durumunda, katı faz reaksiyon yöntemini kullanarak numune hazırlama prosedürünün daha iyi bir seçim olduğunu göstermektedir. Katı faz reaksiyon yönteminin daha popüler olmasının iki ana nedeni vardır. Birincisi, düşük maliyetli olması ve ikincisi, uygulama adımları karmaşık üretim yöntemlerine kıyasla daha basittir. Katı faz reaksiyon yönteminin temeli, homojen bir yapı oluşturmak için öğütme işlemini birkaç tekrarlanan aşamaya bölmektir. Öğütme işlemine ısı işlem ve malzeme granülasyonu gibi ara adımlar eklenerek ve bu adımların tekrarlanan aşamalarının sayısı artırılarak daha homojen bir ürün elde etme olasılığı artırılabilir [26].

Bu Çalışmada ürünün elde edilmesi için katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak aşağıdaki adımlar atılmıştır:

1. Başlangıç bileşiğini stokiyometrik orana göre tartılmış ve yaklaşık 100 dakika boyunca bir agat havanda öğütülmüştür.

2. Öğütmeden sonra, toz numuneyi bir platin krozeye konmuş ve 800 C’de 12 saat boyunca bir kül fırınında sinterlemiştir. Fırın oda sıcaklığına doğal olarak soğuduktan sonra, kroze çıkarılmıştır.

3. Fırınından alınan toz numune tekrar havana konmuş ve yaklaşık 60 dakika boyunca tekrar öğütülmüştür.

4. Öğütme işleminden sonra toz halde olan numune 4 eşit parçaya bölünmüş ve 5 tonluk bir preste 5 dakika ve 10 tonluk bir preste 10 dakika preslenerek palet haline getirilmiştir.

5. Palet numune seramik bir krozeye yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca 1200 C’de ısıı işlem için fıına geri konulmuştur. Fırın sıcaklığı oda sıcaklığına düşene kadar kroze fırında kalmıştır.

6. Palet numune tekrar bir havana yerleştirilmiş ve toz oluşturmak için yaklaşık 45 dakika öğütülmüştür.

7. Son aşamayı tamamlamak için 4, 5 ve 6. adımlar 3 kez tekrarlanmıştır.

8. Son aşamada, palet numune sonraki ölçümler için 1350 C’de 24 saat ısıı işleme tabi tutulmuştur.

şekil 5.1, katı faz reaksiyon yönteminde kullanılan başlangıç bileşiğini, agat havanı, platin krozeyi ve seramik krozeyi göstermektedir.



Şekil 5.1: Numune hazırlama aşamaları için gerekli bileşenler. a) başlangıç bileşikleri b) platin kroze c) seramik kroze d) agat havan.

Şekil 5.2, toz numuneyi granül haline getirmek için kullanılan presleme sistemini, sistemin bileşenlerini ve granüle edilmiş numuneyi göstermektedir.



Şekil 5.2: Numunenin pelet haline getirilmesi işlemi a) pres mekanizması b) pres mekanizmasının bileşenleri

Şekil 5.3, sinterleme ve ısıtma için kullanılan bir mufla fırınının resmini göstermektedir.



Şekil 5.3: Isıl işlemlerin uygulandığı fırın sistemi a) önden b) yandan görünüm.

5.2 Karakterizasyon Yöntemleri ve Metotlar

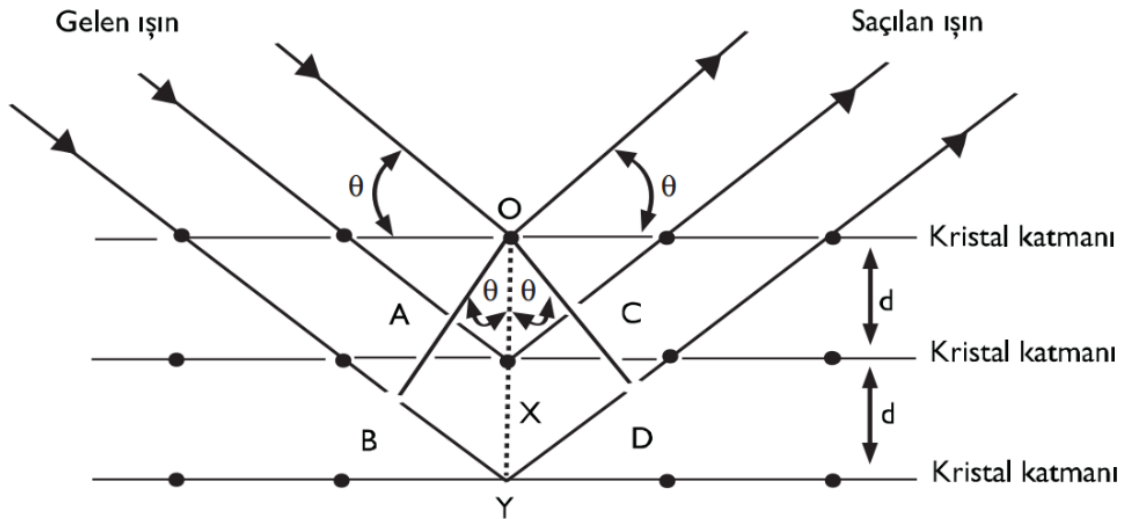
Bu çalışmada, hazırlanan numunelerin özelliklerini belirlemek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Numunelerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD) ölçümleri; yapı, morfoloji ve tane özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray-EDX) ölçümleri; elektriksel ve manyetik özelliklerini belirlemek için titreşimli numune manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer-VSM) ölçümleri kullanılmıştır.

5.2.1 XRD ölçümleri

XRD ölçümü, yüzey kalıntı gerilimlerinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [27]. X ışınları, atom boyutlarına benzer dalga boylarına sahiptir ve bu nedenle, X ışını kırınımı tekniğinin veya kırınım desenlerinin yoğunlukları, atomik yapılar hakkında bilgi toplamak için kullanılır. Örneğin, X ışını kırınımı (XRD), atomların

konumunu, her birim hücredeki düzenlerini ve atom düzlemleri arasındaki boşlukları incelemek ve karakterize etmek için kullanılır [28]. XRD, mineraller, polimerler, plastikler, metaller, yarı iletkenler, seramikler ve güneş pilleri dahil olmak üzere çok çeşitli malzemeleri incelemek için kullanılabilen tahribatsız bir test yöntemidir [29]. Bu teknik ayrıca enerji üretimi, havacılık ve uzay, mikroelektronik ve diğer endüstrilerde de yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. X ışınları katı malzemelere çarptığında, atomların çekirdeği etrafında dönen elektronlar tarafından saçılmaktadırlar. Birden fazla yönde yayılmış olan bu saçılmış dalgalar birbirleriyle girişim yapar. Girişimin doğası, dalgaların etkileşim yönüne ve türüne bağlı olarak yapıcı veya yıkıcı olabilir [31]. Kırınım, saçılmış X ışınlarının yapıcı girişimidir. Burada, katılardaki atomik yapıların düzenli düzenlenmesinin (periyodiklik) yapıcı girişime neden olduğunu belirtmek gerekir. Bu nedenle, kristalin maddelerin XRD grafiklerini açık bir şekilde yorumlamak açıktır. Periyodiklik ve kırınım arasında güçlü bir korelasyon vardır, yani daha kısa periyodiklikle daha yüksek kırınım açıları ve tam tersi gözlenir [32].

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi, kristalin içine θ açısıyla yayılan X-ışınlarının bir kısmı kristalin yüzeyindeki atomların elektronlarıyla etkileşime girer ve saçılır, saçılmayan kısım kristalin içine girer ve ikinci katmanın elektronlarıyla etkileşime girer ve tekrar saçılır ve saçılmayan kısım alt katmana düşer ve oradaki atomların elektronlarıyla etkileşime girer [26].



Şekil 5.4: X-ışınlarının kristal yapı içerisindeki kırınımı [73].

5.2.2. SEM-EDX ölçümleri

Bu çalışmada hazırlanan numunelerin yüzey yapısını, tane boyutunu ve bileşimini anlamak için SEM-EDX ölçümleri yapılmıştır. Malzeme yüzeyinin üç boyutlu görüntüsünü (yüzeyin içbükey-dışbükey yapısı), tane boyutunu ve diğer yüzey özelliklerini anlamak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır. SEM, nanometre düzeyinde görüntüleme yetenekleri sunan bir görüntüleme yöntemidir. Optik mikroskopla ışığın aksine, SEM, söz konusu numunenin görüntüsünü dijital olarak oluşturmak için bir olay (ve odaklanmış) elektron kaynağından (genellikle bir termoiyonik katot) saçılan elektronları kullanır [33]. SEM ekipmanı kullanılarak numune yüzeyi 20 kat (20x) ile yaklaşık 50.000x arasında değişen büyütmelerde gözlemlenebilir [26].

Enerji Dağıtıcı X-ışını (EDX) mikroanalizi, dokulardaki farklı elementleri tespit etmedeki yüksek hassasiyeti nedeniyle farklı biyomedikal çalışma alanlarında yer almaktadır [34]. Element tespiti, elektron mikroskobu (EM) çalışmalarının hala *karanlık bir taraftır*. Gerçekten de, birkaç EM bölümü tanı ve/veya araştırma amacıyla mikroanaliz kullanır. EM kullanarak dokulardaki elementleri tespit etmenin üç olası yolu vardır: i) dalga boyu dağılımlı spektroskopi (WDS); ii) elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS); ve iii) enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), daha yaygın olarak elektron prob X-ışını mikroanalizi (EDX) olarak bilinir [35]. EDX mikroanalizi, olay demeti elektronları tarafından numunenin atomlarında karakteristik X ışınlarının üretilmesine dayanan bir element analizi tekniğidir [36].

Tez araştırması kapsamında hazırlanan numune parçacıkları, ciddi bir hasara yol açmadan yüzeyden yaklaşık 1 mm uzaklıktan kırılarak analiz sistemine yerleştirilmiştir. Tüm SEM-EDX analizleri, İBTAM bünyesinde LEO EVO 40 marka SEM cihazı ve ona bağlı EDX dedektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8).





Şekil 5.5: SEM-EDX ölçüm sistemi.

5.2.3 VSM ölçümleri

Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) ölçümleri, üretilen numunelerin manyetik özelliklerini belirlemek için kullanılır [26]. VSM, Faraday yasasına göre çalışır. Özellikle, mıknatıslanmış bir numunenin sinüzoidal hareketi, bir dizi alıcı bobinde bir elektromanyetik alan (EMK) oluşturur. Alıcı bobinlerinin boyutuna göre küçük boyutlu numuneler için, numune esasen uzayda bir manyetik alan oluşturan minyatür bir mıknatıs gibi davranır, bu da dipol yaklaşımıyla elde edilir [37]. Titreşimli numune manyetometresi (VSM), tortuları tespit etmek için malzemelerin manyetik özelliklerini manyetik alana bağlı olarak ölçen bilimsel bir cihazdır; çünkü tortuların neden olduğu manyetik alan değişimlerini ölçebilirler. VSM'lerin hassasiyeti ve doğruluğu, diğer manyetometreler arasında bile oldukça yüksektir ve VSM'ler ayrıca bir numunenin manyetizasyonu açısından farklı açılardan test edilmesine olanak tanıyarak araştırmacıların dış etkilerin etkilerini en aza indirmesini sağlar [38].

Bir VSM sisteminde, ölçülecek numune, numunenin manyetik alanıyla hizalanan sabit bir manyetik alana yerleştirilir ve bu da numuneyi mıknatıslar. Sabit manyetik alan ne kadar güçlüyse, mıknatıslanma o kadar büyük olur. VSM sistemi esas olarak bir süper iletken selenoid, bir titreşim çubuğu, bir numune tutucu, bir termokupl, bir toplama bobini ve voltaj sinyalini analiz eden bir bölümden (kilitleme amplifikatörü) oluşur. Bir numune için temel ölçüm adımları aşağıdaki gibidir [26].

1. Sabit manyetik alan gücünü bir değere ayarlayın. (Manyetik alan gücü ± 7 Tesla içinde değişir)
2. Numune titreşmeye başlar.
3. Kilitleme tekniğini kullanarak kollektörden alınan voltaj sinyalini numune manyetik moment değerine dönüştür.
4. Sabit manyetik alan gücünü yeni bir değere ayarlanır.
5. Kollektörden gelen sinyali tekrar numune mıknatıslanma değerine dönüştürür.
6. Mıknatıslanma (M) ile manyetik alan gücünün (H) bir grafiğini oluşturur.
7. Ölçümü farklı sıcaklık değerleri için tekrarlanır.

Burada oluşan sinyalin genliği, numunenin manyetik özelliklerine bağlıdır ve donanımdan donanıma değişir, ancak VSM sistemleri 2 °K ila 1000 °K sıcaklık aralığında ölçüm yapabilir. Bu çalışmanın kapsamındaki VSM ölçümleri, araştırma

laboratuvarımızdaki Cryogenic Q-3398 markalı bir VSM sistemi (Şekil 5.6) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, 2 ila 300 °K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla'lık manyetik alan değişimlerinde ölçüm yapabilmektedir.



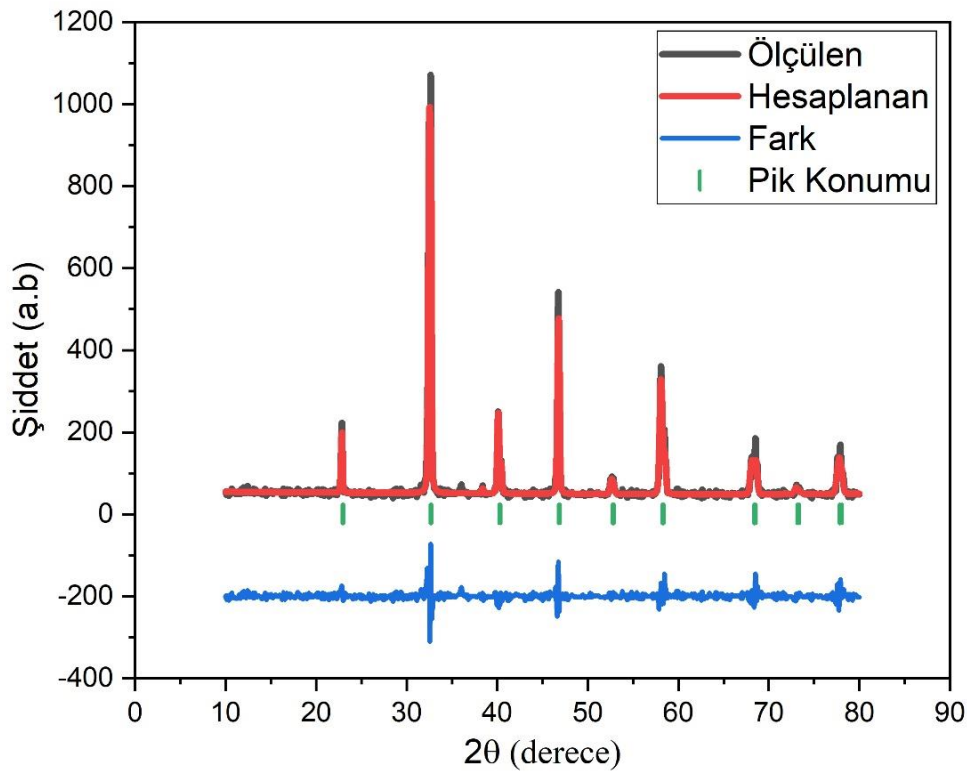
Şekil 5.6: VSM ölçüm sistemi.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI

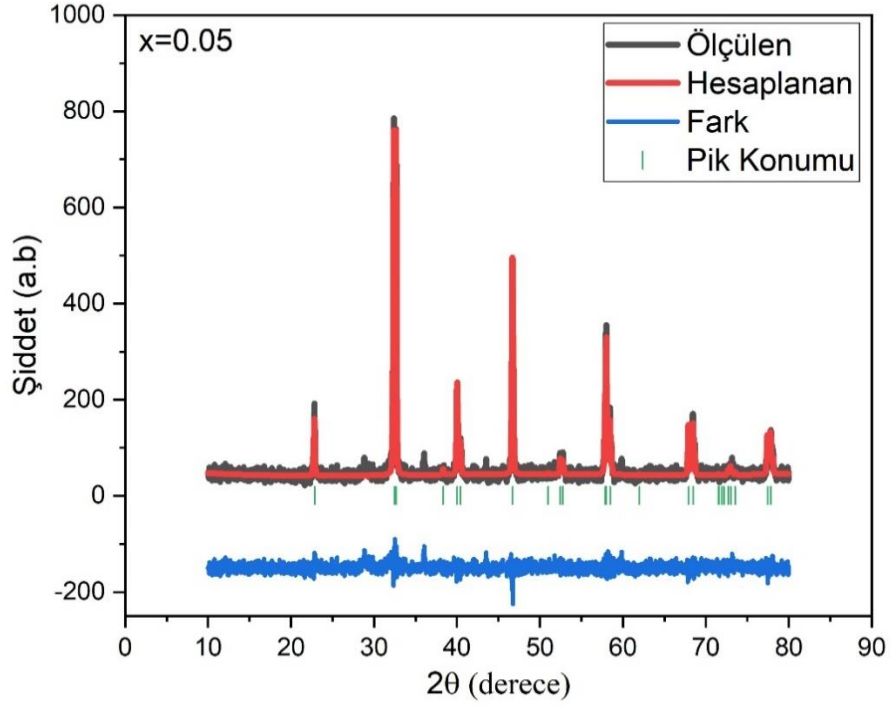
1- $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) örneklerinin XRD ölçüm sonuçları

GSASII yazılımı kullanılarak “Rietveld rafine etme” işleminden sonra tüm örneklerin grafikleri ayrı ayrı listelenmiştir. Şekil 6.1, $x=0$ 0 olarak alındığında $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) yapısının XRD grafiğini göstermektedir. Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5, sırasıyla $x=0.05$, 0.10 , 0.15 ve 0.20 'de V katkı maddeleri eklendiğinde XRD ölçüm sonuçlarını göstermektedir.

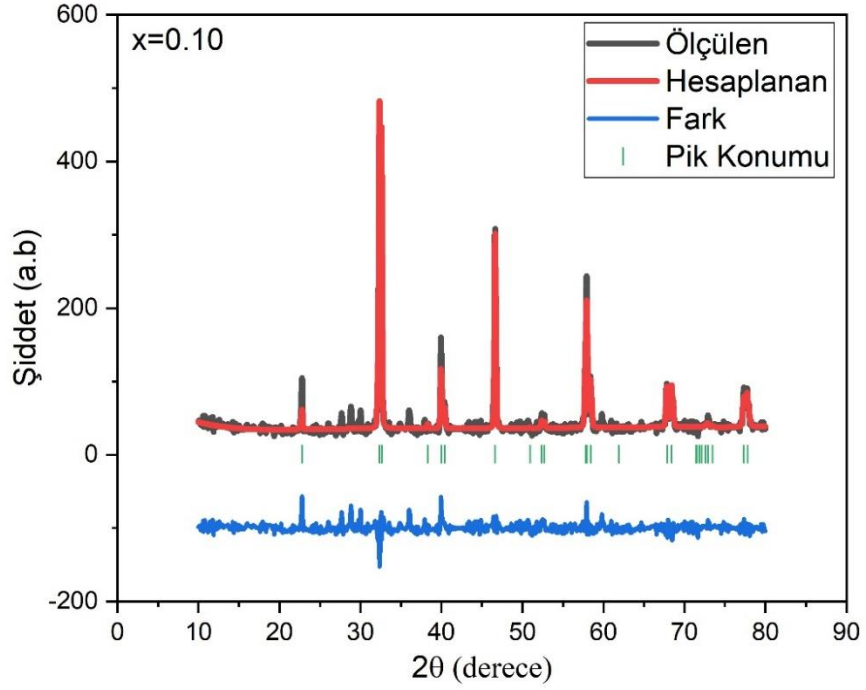
6.1 $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) Numuneleri için XRD Ölçümlerinin Bulguları



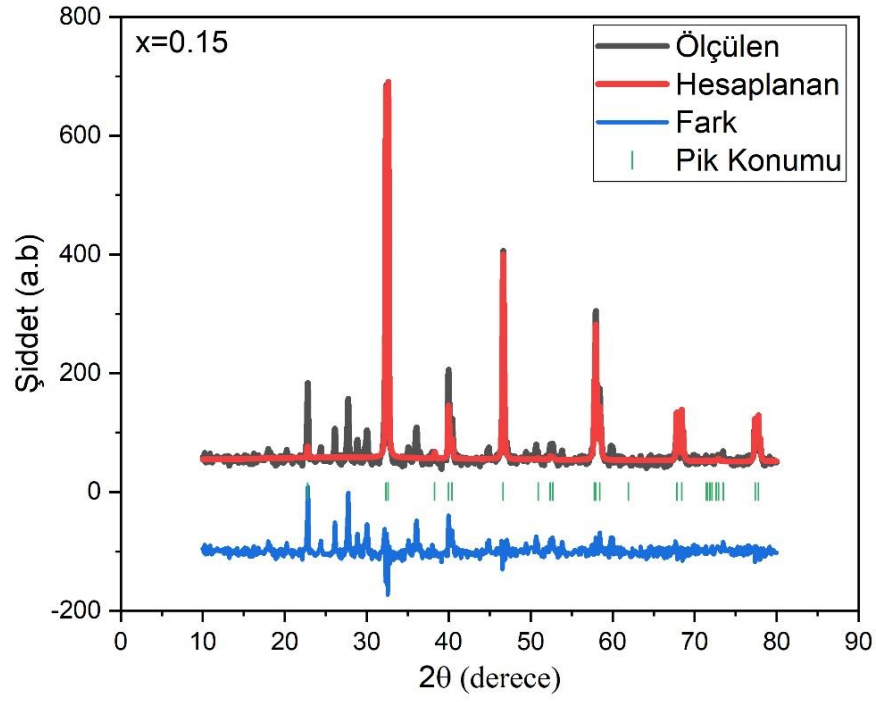
Şekil 6.1: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$) yapısına ait XRD grafiği.



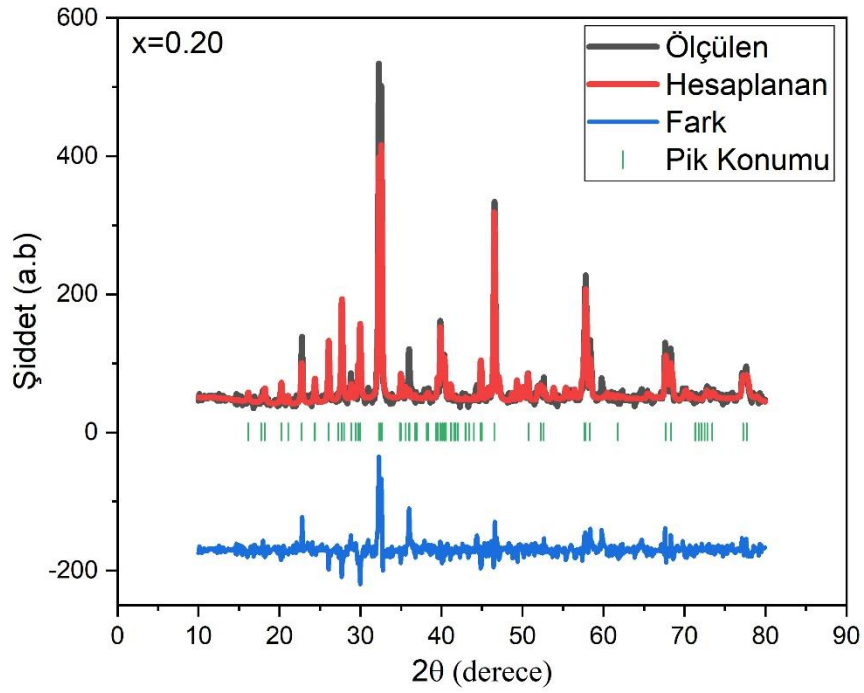
Şekil 6.2: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) yapısına ait XRD grafiği.



Şekil 6.3: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) yapısına ait XRD grafiği.



Şekil 6.4: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) yapısına ait XRD grafiği.



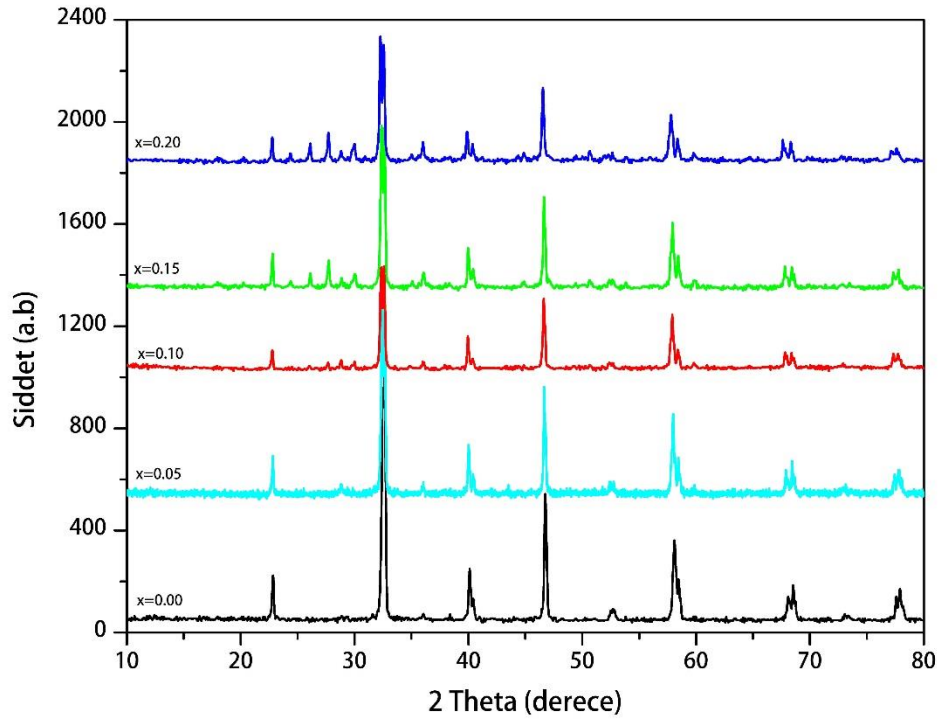
Şekil 6.5: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) yapısına ait XRD grafiği.

Çizelge 6.1: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ yapısına ait Rietveld düzeltmesi yapılmış haliyle kristal yapı parametreleri

	a	c	Hacim	R-Faktör
X=0,0	5.50563	13.37396	351.079	9.209
X=0,05	5.51311	13.36244	351.731	14.889
X=0,10	5.51827	13.36646	352.494	11.012
X=0,15	5.51616	13.35828	352.010	12.981
X=0,20	5.49926	13.30531	348.470	11.667

Çizelge 6.1’de yer alan verilere göre X=0 için hacim değeri 351.079 olurken, X=0,05 için 351.731, X=0,10 için 352.494, X=0,15 için 352.10, X=0,20 için 348.470 olarak belirlenmiştir. R-Faktör değerleri ise X=0 için 9.209, X=0,05 için 14.889, X=0,10 için 11.012, X=0,15 için 12.981, X=0,20 için 11.667’dir.

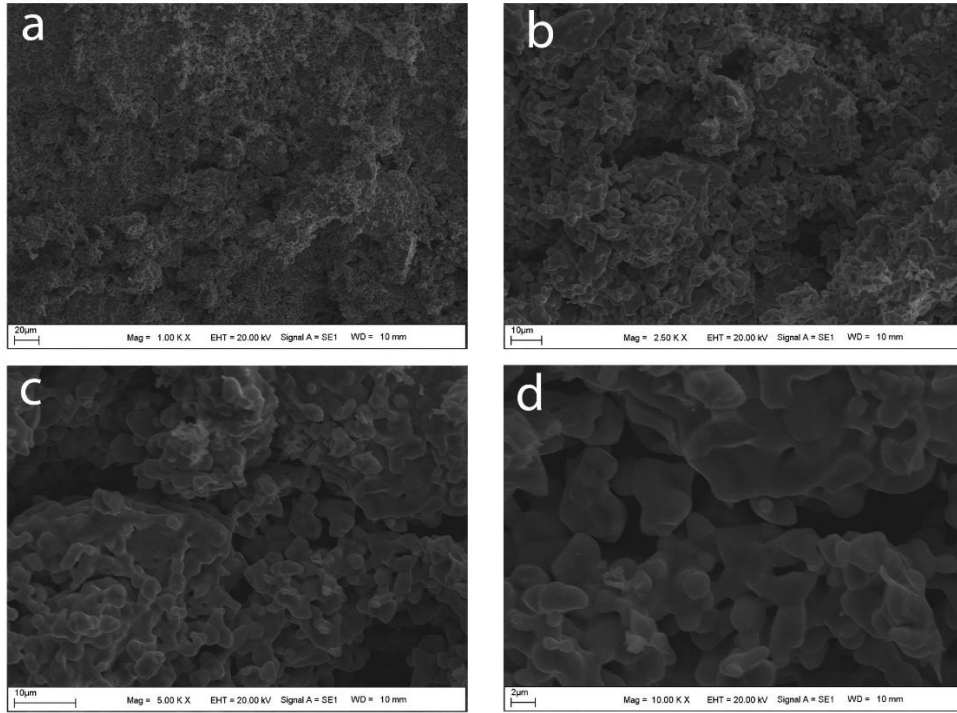
Bütün numuneler için R-3C uzay grubunda merkezi trigonal yapıda (Rhombo hedral) R-3C uzay gurubu gözlemlenip Rhombo hedral yapıdadır.



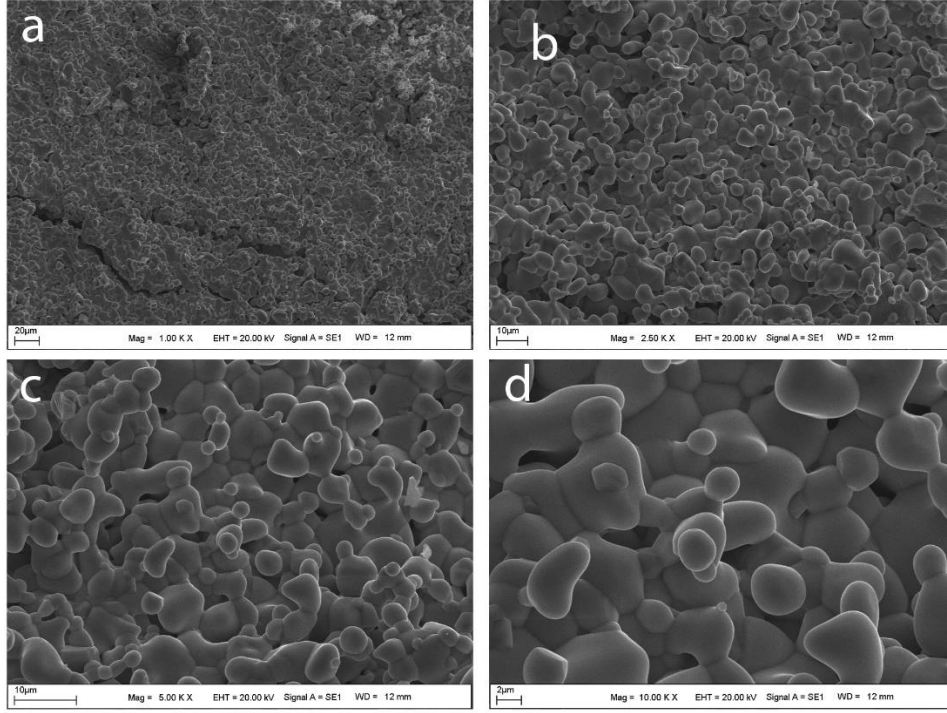
Şekil 6.6: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) numuneleri için birleştirilmiş XRD grafiği.

6.2 $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) Numuneleri için SEM-EDX Ölçümlerinin Bulguları

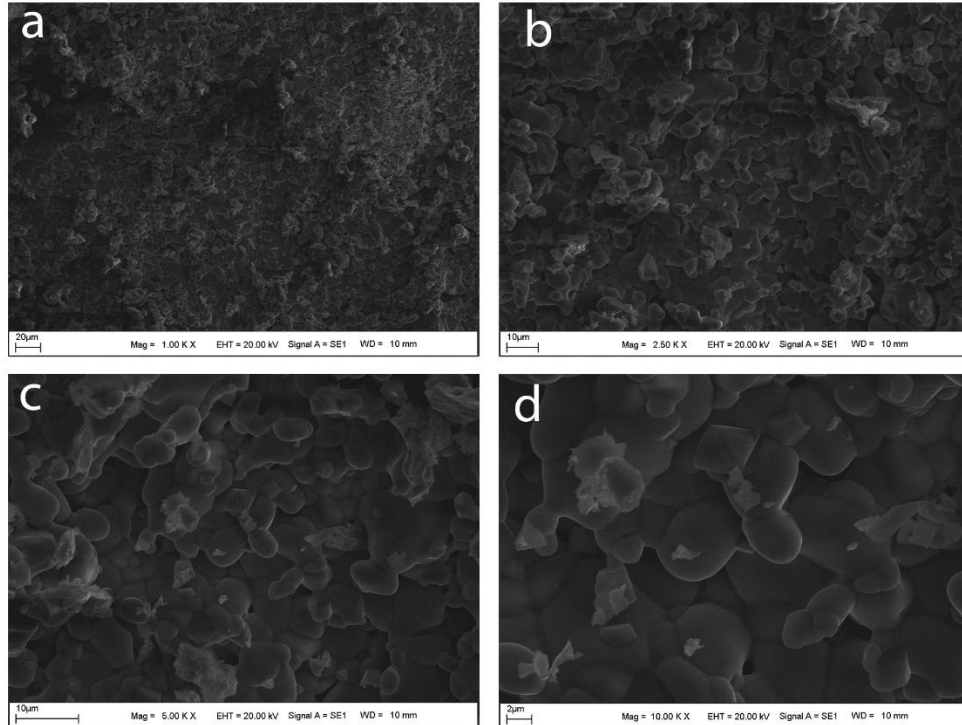
Örneklerin yüzey morfolojisi ve tane boyutu SEM analizi ile incelendi. Şekil 6.7, Şekil 6.8, Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11 sırasıyla $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20 olduğunda farklı büyütmelerde alınan SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 6.12’de a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.10$, d) $x=0.15$ ve e) $x=0.20$ katkı oranlarına göre numunelere ait tanecik boyutunu gösteren SEM görüntüleri yer almaktadır.



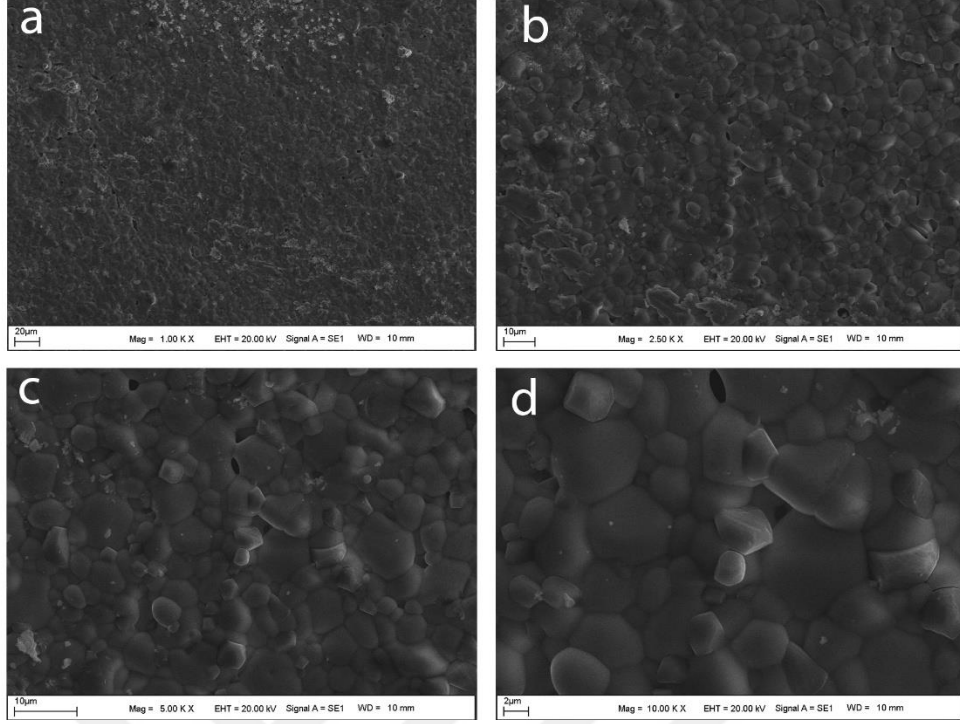
Şekil 6.7: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.0$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri.



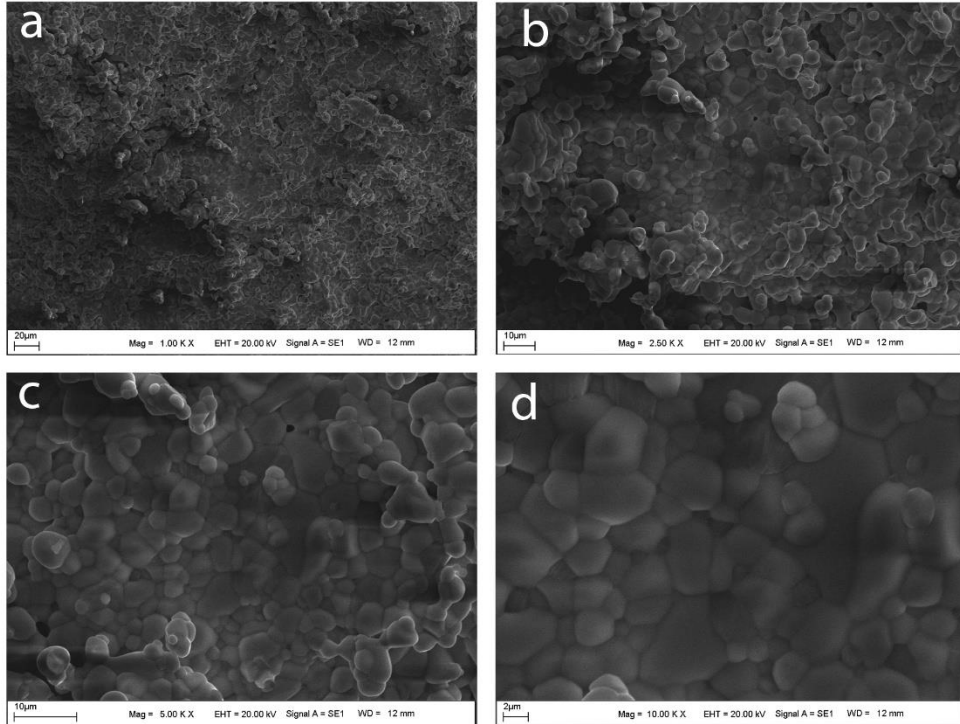
Şekil 6.8: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri.



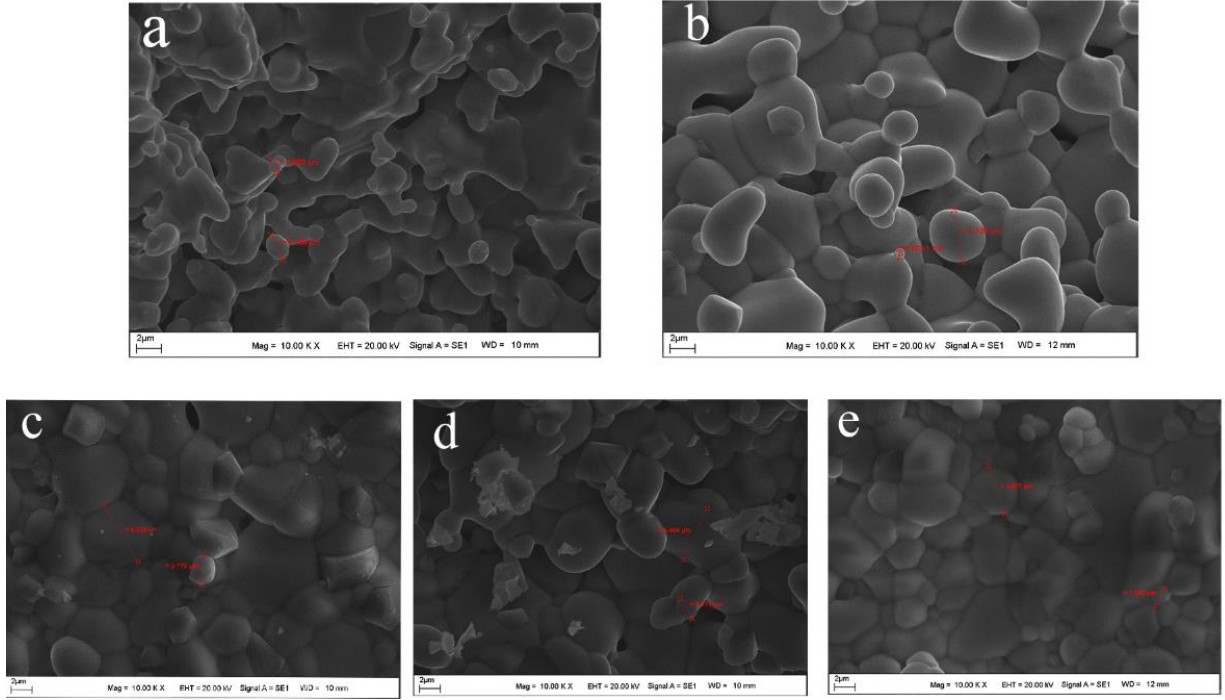
Şekil 6.9: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri.



Şekil 6.10: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri.



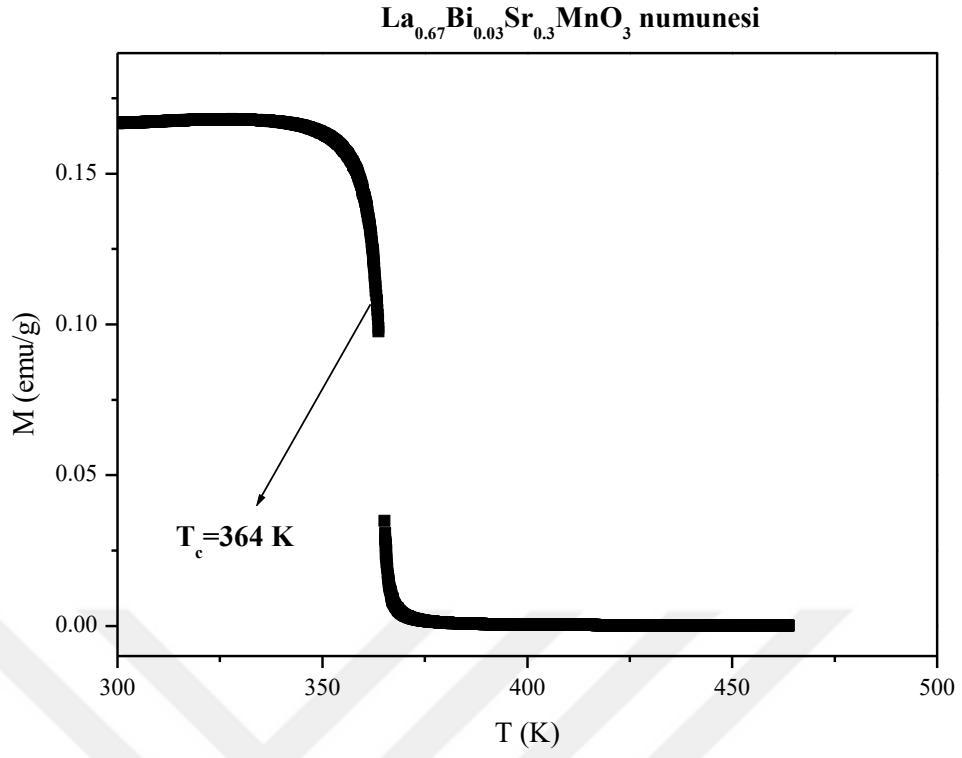
Şekil 6.11: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) için a)1000, b)2500, c)5000 ve d)10000 kat yakınlaştırma ile çekilen SEM görüntüleri.



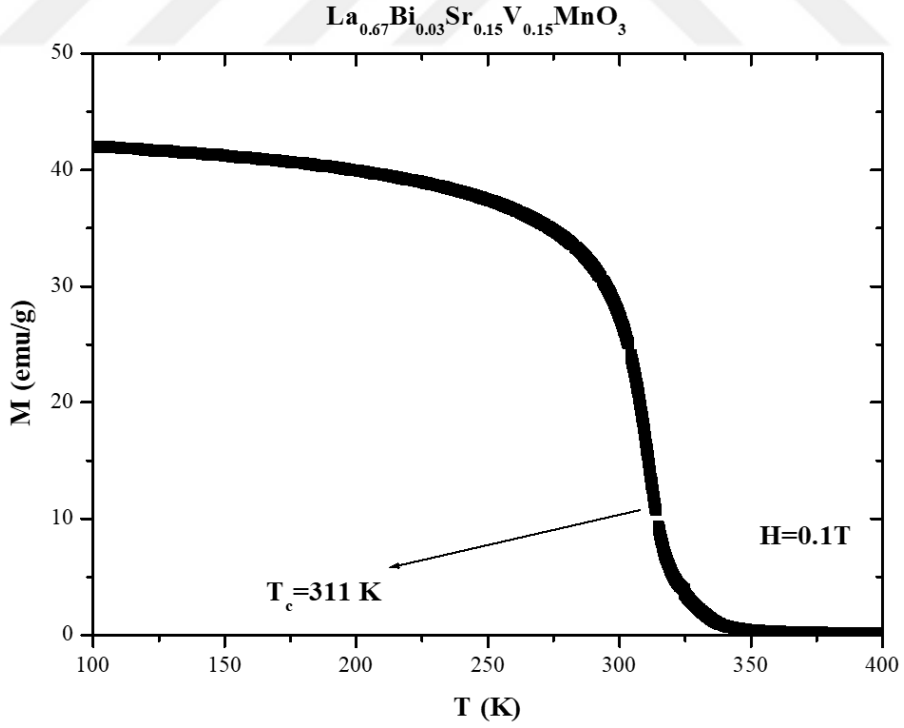
Şekil 6.12: a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.10$, d) $x=0.15$ ve e) $x=0.20$ katkı oranlarına göre numunelere ait tanecik boyutunu gösteren SEM görüntüleri.

6.3 $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) Numuneleri için VSM Ölçümlerinin Bulguları ile Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

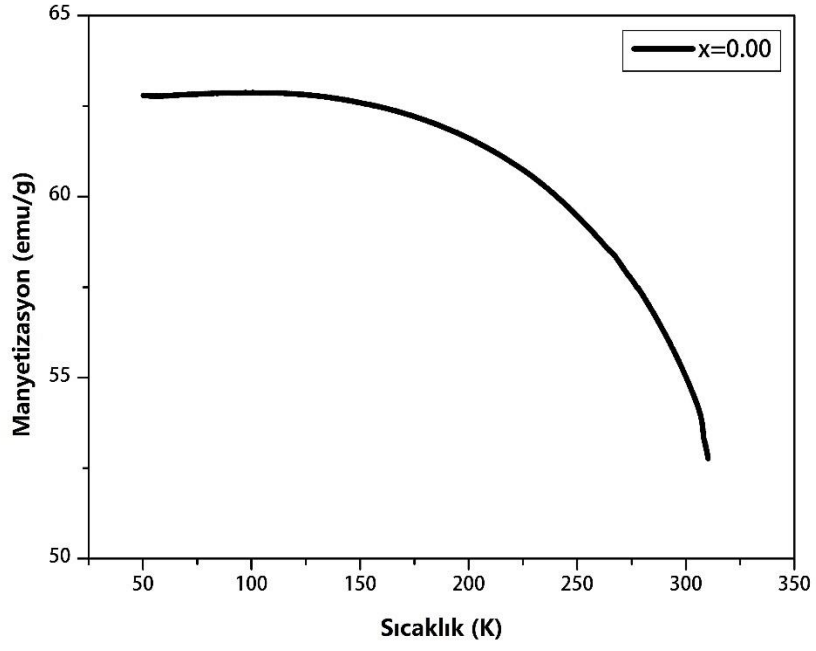
Yaptığımız ön çalışmada elde edilen T_C sıcaklık değerleri Şekil 6.13 ve 6.14’te verilmektedir. Ön çalışmada 500 K sıcaklığına kadar ölçüm alabilen cihazımız daha sonra faal olmadığı için Hacettepe Üniversitesi’nde yapılan ölçümler 310 K üzerine çıkamadığı için numunelerin ölçümü yapılamamıştır. Dolayısıyla pikler tam tayin edilememiştir.



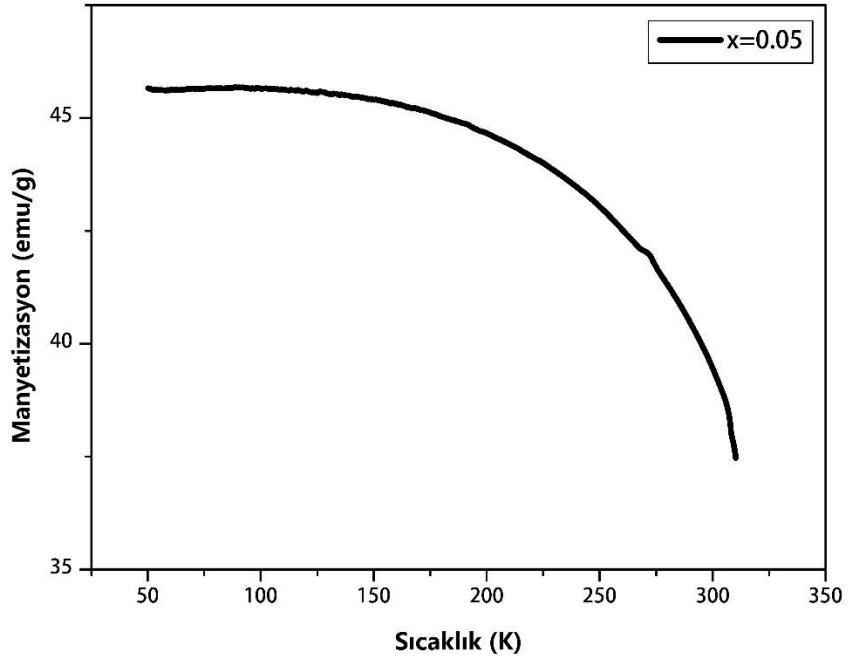
Şekil 6.13: La_{0.67}Bi_{0.03}Sr_{0.3}MnO₃ (x=0.00) için ön çalışmada alınan M-T grafiği.



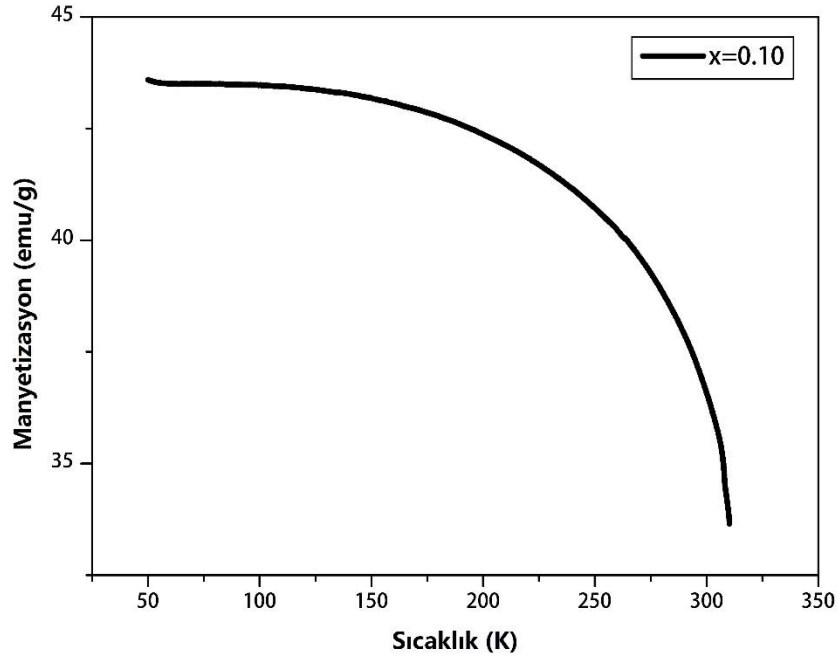
Şekil 6.14: La_{0.67}Bi_{0.03}Sr_{0.15}V_{0.15}MnO₃ (x=0.15) için ön çalışmada alınan M-T grafiği.



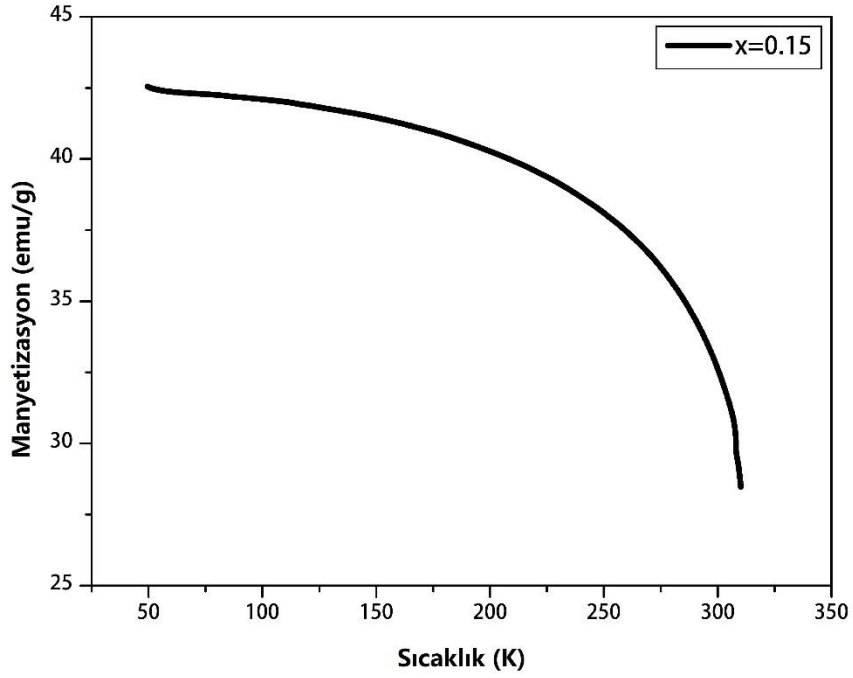
Şekil 6.15: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0$) için M - T eğrisi



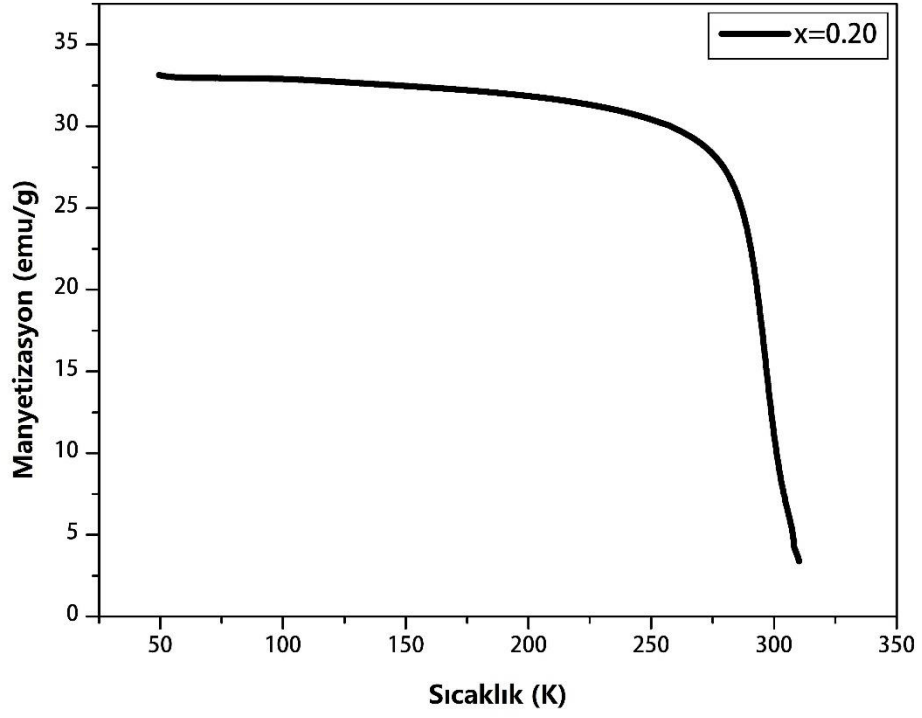
Şekil 6.16: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$ ($x=0.05$) için M - T eğrisi.



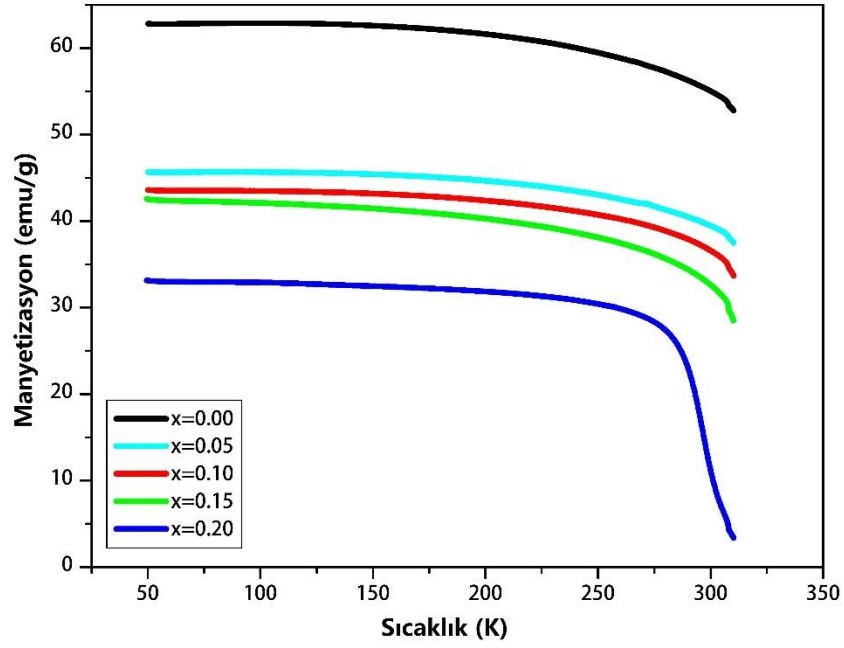
Şekil 6.17: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) için M - T eğrisi.



Şekil 6.18: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($x=0.15$) için M - T eğrisi.



Şekil 6.19: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0.20$) için $M-T$ eğrisi.

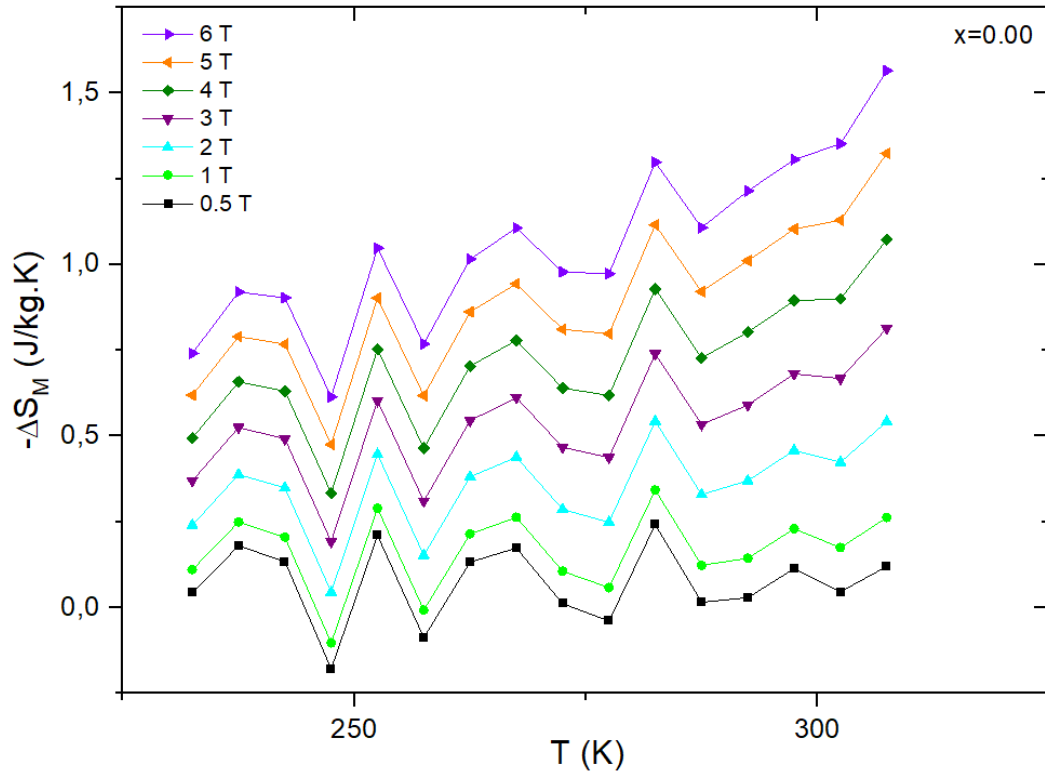


Şekil 6.20: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ tüm numuneler için $M-T$ eğrileri

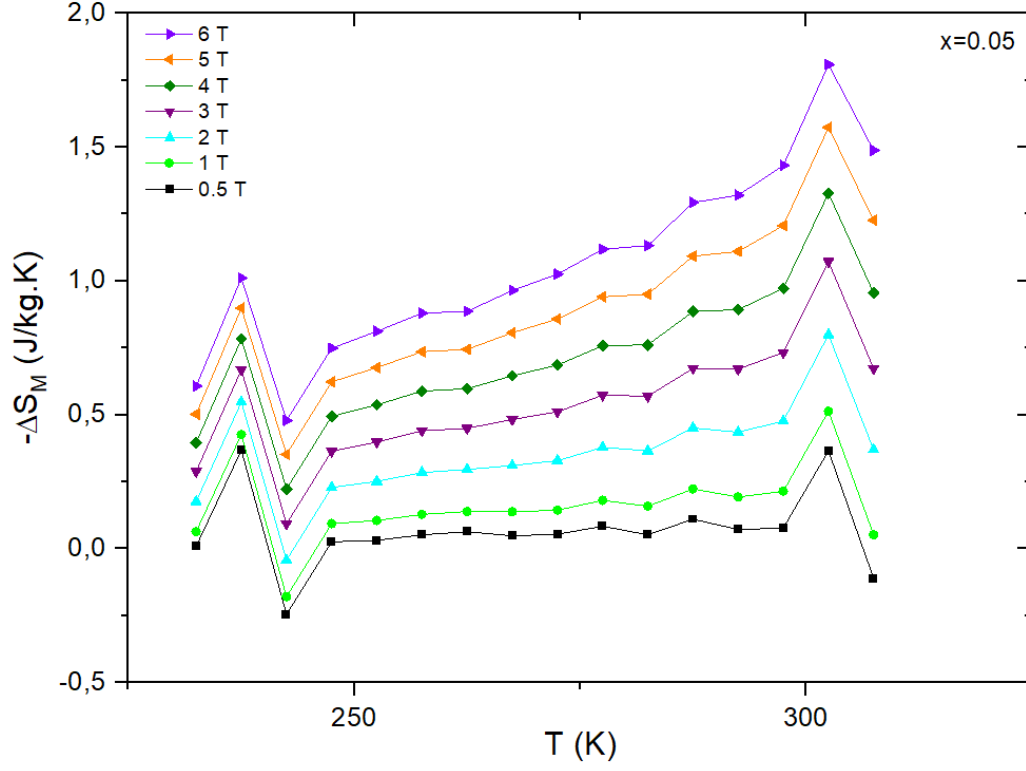
Çizelge 6.2: $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$ yapısına ait T_C değerleri

Numune	T_C Sıcaklığı (K)	ΔH (T)
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	364	1
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{MnO}_3$	-	1
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.2}\text{V}_{0.1}\text{MnO}_3$	-	1
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.15}\text{V}_{0.15}\text{MnO}_3$	311	1
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.2}\text{MnO}_3$	295	1

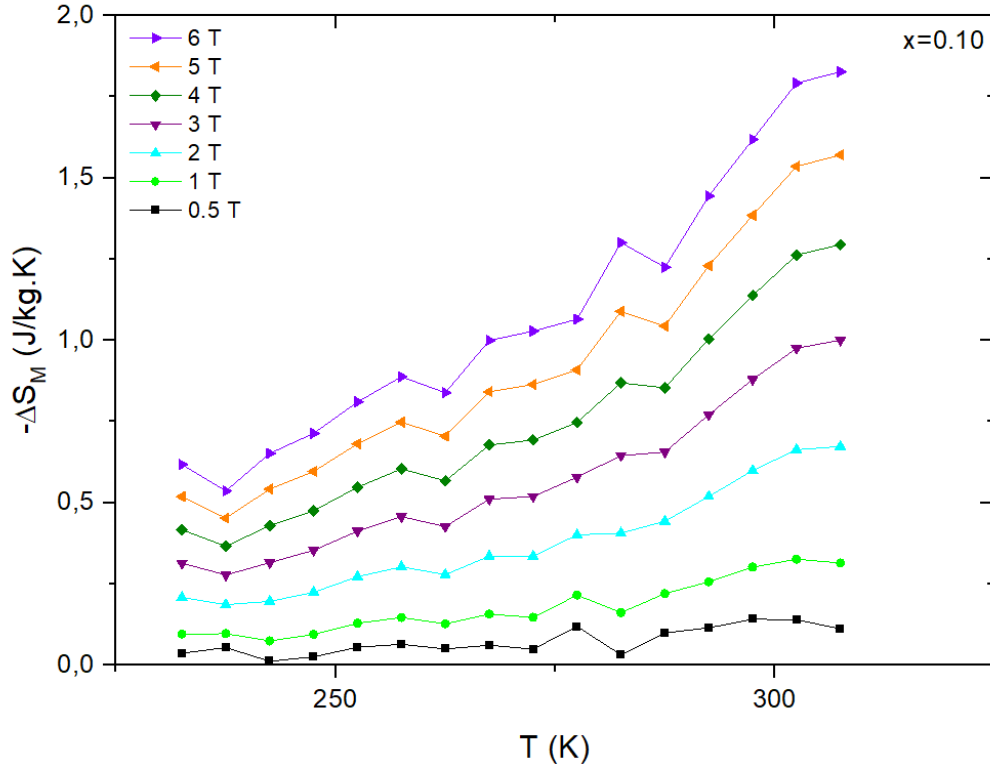
$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Vanadium (V) katkı oranı arttıkça iyonik yarıçapından dolayı yapıda boşluklar artmış ve T_C değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Katkısız ve 0.15 katkılı numunelere ait T_C değerleri Şekil 6.13 ve 6.14'te verilmektedir.



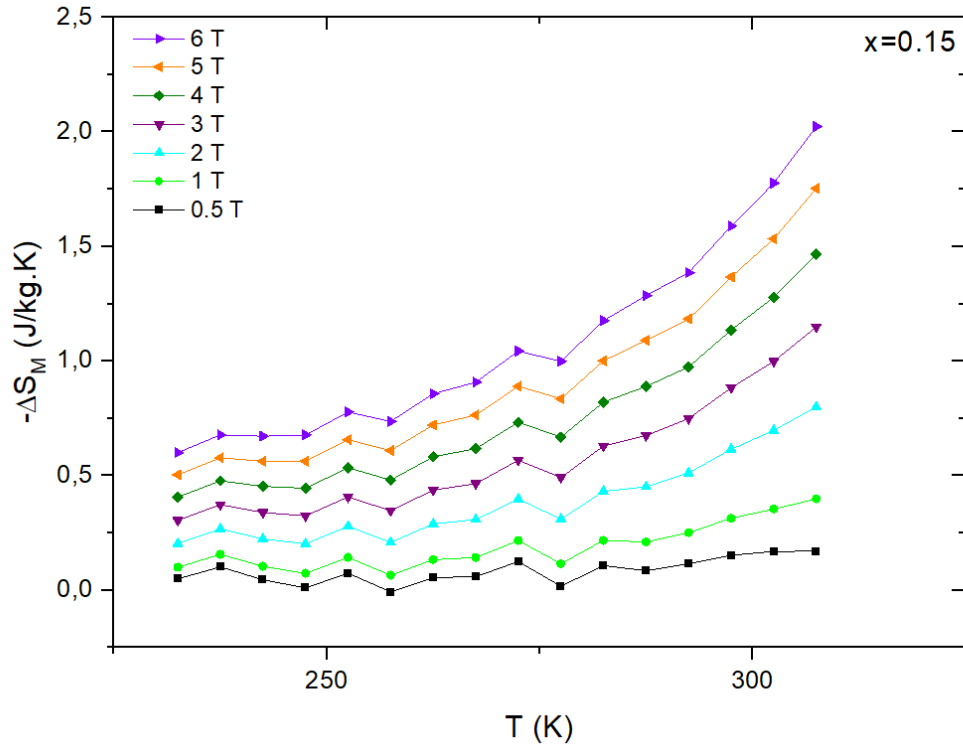
Şekil 6.21: $x=0.00$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği



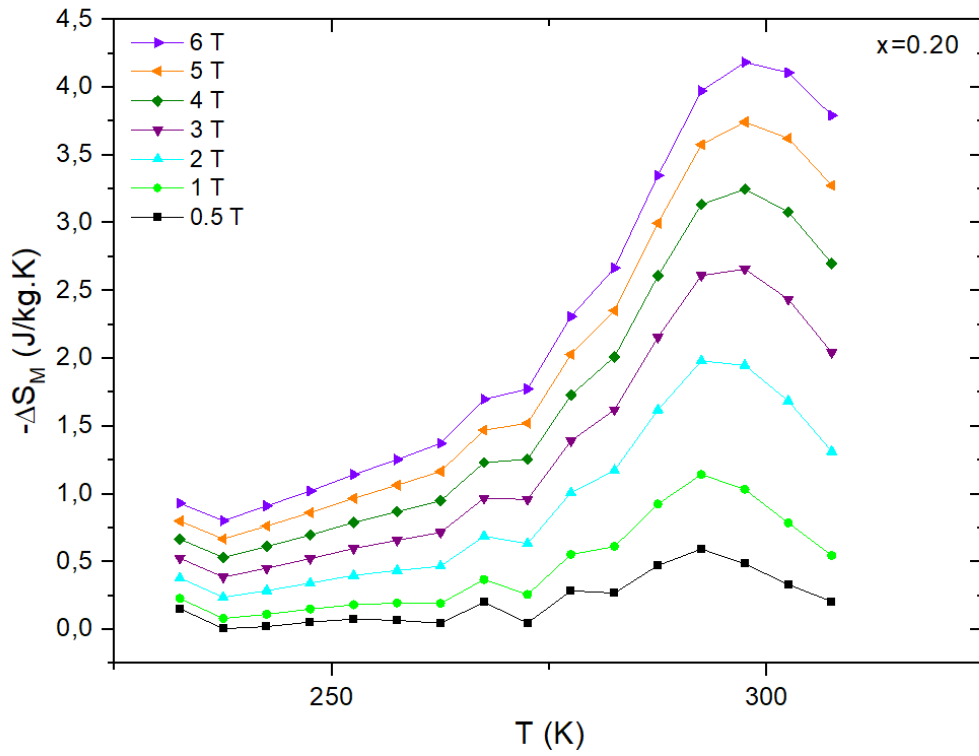
Şekil 6.22: $x=0.05$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği



Şekil 6.23: $x=0.10$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği



Şekil 6.24: $x=0.15$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği



Şekil 6.25: $x=0.20$ numunesi için $-\Delta S_M - T$ grafiği

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) perovskite yapısının katı-hal reaksiyon üretilen tüm numunelerine ait elde edilen bulgular için karşılaştırmalar yapılmış olup öne çıkan farklılıklar verilmiştir. Karşılaştırma esnasında çizelgeler ve grafiklerde karışıklık yaşanmaması adına katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen numunelerde $x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$ katkı oranlarıyla yapılmıştır.

İnorganik malzemelerin özelliklerinin incelenmesi, fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesinde her zaman uzun vadeli bir hedef olmuştur. Yapıları, morfolojileri ve performansları arasında yakın bir bağlantı vardır. Daha iyi performansa sahip fonksiyonel malzemeleri sentezlemek için, insanlar oluşum mekanizmalarını anlamak için hem teorik hem de deneysel perspektiflerden kapsamlı araştırmalar yürütmüştür. Geçtiğimiz on yılda, manyetik soğutma, geleneksel gaz sıkıştırma-genleşme teknolojisinin yerini alması beklenen çok umut verici bir teknoloji haline gelmiştir. Bu nedenle, insanlar oda sıcaklığına yakın çalışan manyetik soğutuculara giderek daha fazla dikkat etmektedir. Manyetokalorik etki, değişen bir manyetik alanda manyetik malzemelerin izotermal manyetik entropi değişimi veya adiabatik sıcaklık değişimi olarak ortaya çıkar. Genel olarak konuşursak, büyük bir manyetokalorik etki üretmek için iki ön koşul gereklidir. Bir koşul yeterince büyük bir kendiliğinden mıknatıslanmadır ve diğer koşul T_c 'de mıknatıslanmada ani bir düşüştür. Bu nedenle, ikinci dereceden manyetik faz geçişi gösteren numunelerin azalan bir manyetik entropi değişimi ve artan düzensizlikle tepe noktasının genişlemesi göstermesi beklenir. Birinci dereceden malzemelerle karşılaştırıldığında, ikinci dereceden malzemeler karşılaştırılabilir veya hatta daha büyük göreceli soğutma gücüne (RCP) sahip olabilir, ancak bazen nispeten düşük manyetik entropi değişimi ΔS_M değerleri gösterirler. Ek olarak, manyetik ve termal histerezisin olmaması da bu tür malzemelerin umut verici bir özelliğidir. Bu nedenle, ikinci dereceden özelliklere sahip verimli manyetik soğutucular bulmak çok önemlidir.

Bu çalışma, $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0.05;0.10;0.15;0.20$) bileşiklerinin yapısını ve manyetokalorik özelliklerini göstermektedir. Bu bileşik, perovskit ailesine aittir, $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ ve 1 T manyetik alan değişimi altında çok büyük bir manyetik entropi değişim değeri gözlemlenmiştir.

XRD spektrumları, $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ bileşiklerinin en yüksek yansıma yoğunluğuna sahip polikristalin davranış sergilediğini göstermektedir. Spektrumlarda

hiçbir safsızlık piki gözlemlenmemiştir, bu da $\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ bileşiklerinin tek fazlı yapılar olduğunu göstermektedir.

$\text{La}_{0.67}\text{Bi}_{0.03}\text{Sr}_{0.3-x}\text{V}_x\text{MnO}_3$ bileşiği sentezlendi ve yapısı ve manyetik özellikleri karakterize edildi. X-ışını analizi, malzemenin R3c tek bağ uzay grubuna sahip rombohedral bir yapıya sahip olduğunu gösterdi. V katkısı, MnO bağ uzunluğunda ve Mn tek bağ O-Mn bağ açısında değişikliklere neden oldu ve bunun sonucunda Curie sıcaklığı azaldı. Elde edilen bileşik, tek bağ T_C yakınındaki faz geçişinin neden olduğu ani mıknatıslanma yoğunluğu değişikliğine atfedilebilen büyük bir manyetokalorik etki gösterir.



8. KAYNAKÇA

- [1] **Alper, F.** (2023). Bazı Mikrodalga Manyetik Malzemelerin Karmaşık Manyetik Geçirgenliklerinin R-Bant Dikdörtgen Kesitli Rezonatör ile İncelenmesi. (Yüksek lisans tezi), Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [2] **Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması.** (t.y). Erişim: 11 Ocak 2025, <https://studylibtr.com/doc/1005701/manyetik-malzemelerin-s%C4%B1n%C4%B1fland%C4%B1r%C4%B1lmas%C4%B1>
- [3] **Öztürk, M.** (2011). Manyetik Malzemelerde Kaydırma (Exchange Bias) Etkisi. (Yüksek lisans tezi), Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kütahya.
- [4] **Fizik Akademisi.** (t.y). Erişim: 23 Ocak 2025, <https://fizikakademisi.com/2015/10/14/1302/>
- [5] **Warburg, E.** (1881). Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5), 141–164. doi:10.1002/ANDP.18812490510
- [6] **Brück, E.** (2005). Developments in magnetocaloric refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(23). doi:10.1088/0022-3727/38/23/R01
- [7] **Cengiz, N. E.** (2022). Fe Tabanlı Alaşımlarda Manyetokalorik Etki. (Doktora tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [8] **Altan, B.** (2015). Manyetokalorik Etki Gösteren Gadolinyum Tabanlı Alaşımların Üretilmesi ve Karakterizasyonu. (Yüksek lisans tezi), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [9] **Samancıoğlu, Y.** (2010). Manyetokalorik Etki Gösteren Manganitli Bileşiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- [10] **Bednorz, J. G., & Müller, K. A.** (1986). Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2), 189-193.
- [11] **Mitzi, D. B., Feild, C. A., Harrison, W. T. A., Guloy, A. M.** (1994). Conducting tin halides with a layered organicbased perovskite structure. *Nature*, 369(6480), 467–469. doi: 10.1038/369467a0
- [12] **Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T.** (2009). Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050–6051. doi: 10.1021/ja809598r
- [13] **Yılmaz, G., & Özkök, Ç.** (2018). Perovskit Güneş Hücreleri ve Kararsızlık Problemleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(Ek (Suppl.) 1), 297-304. doi: 10.29048/makufebd.428570
- [14] **Zhihua Xu, Kevin Weeks, T. D. R.** (n.d.). Perovskite Solar Cells. Retrieved from Erişim: 12 Şubat 2025. <https://pdfs.semanticscholar.org/presentation/928b/f102a912a067a6361ebb6bbdf983b2df7af8.pdf>

- [15] **Ram, N. R. ve Naidu, K. C. B.**, (2018). Review on Magnetocaloric Effect and Materials, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31 (7), 1971–1979, doi: 10.1007/s10948-018-4666-z1971–1979.
- [16] **Tanış, Y. E.** (2016). Baryum Katkılı Perovskit Tip Manganitlerin Üretilmesi ve Manyetokalorik Etkilerinin Araştırılması. (Yüksek lisans tezi), Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [17] **Kolat, V.S.** (2007). LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri. (Doktora tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [18] **Zener, C.** (1951). Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physical Review*, 82(3), 403. doi: 10.1103/PhysRev.82.403
- [19] **Zimm, C., Jastrab, A., Sternberg, A., Pecharsky, V., Gschneidner Jr, K., Osborne, M., and Anderson, I.**, (1998). Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator, In *Advances in cryogenic engineering*, Springer US, 1759-1766.
- [20] **Izgi, T. Kolat, V. S. Bayri, N., Gencer, H., Atalay. S.** (2014). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the compound La_{0.94}Bi_{0.06}MnO₃ *Journal of magnetism and magnetic materials*, 372, 112–116. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.07.037
- [21] **Cengiz, N. C.** (2015). Perovskite Manganitlerin Bilyalı Değirmen Metodu ile Elde Edilmesi Ve Manyetik Özellikleri. (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [22] **Khelifi J. & Dhahri E. & Hlil E. K.** (2018). Enhancement of Magnetocaloric Effect in (La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃)/(La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃) Composite, *Journal of Low Temperature Physics*, 190, 315–327. doi: 10.1007/s10909-017-1844-5
- [23] **Özkan, U.** (2019). La_{0.94} Bi_{0.06} Mn_{1-x} Ax O₃ (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25) Numunelerinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin Belirlenmesi. (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [24] **Samancıoğlu, Y.** (2021). Manyetokalorik etki gösteren La_{0.67}Ba_{0.33}MnO₃ perovskit manganit bileşiğinin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 389-401. doi: 10.25092/baunfbed.845922
- [25] **Yiğiter, N.** (2021). LaCaMnO ve LaAgMnO Bazlı Kompozit Perovskite Manganitlerin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri. (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [26] **Şeker, Ö. F.** (2024). La_{0.67-x}GdxCa_{0.33}MnO₃ (x= 0.0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) Numunelerin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin Belirlenmesi. (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [27] **Luo, Q.** (2022). A modified X-ray diffraction method to measure residual normal and shear stresses of machined surfaces. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 119(5), 3595-3606. doi: 10.1007/s00170-021-08645-4

- [28] **Pappas, N.** (2006). Calculating retained austenite in steel post magnetic processing using X-ray diffraction. *B. S. Undergr. Maths Exch.* 4, 8–14.
- [29] **Guma, T.N., Madakson, P.B., Yawas, D.S., Aku, S.Y.** (2012). X-ray diffraction analysis of the microscopies of same corrosion protective bitumen coating. *Int. J. Mod. Eng. Res.* 2, 4387–4395.
- [30] **Hull, B., John, V.B.** (1989). *Non-Destructive Testing*; Macmillan and Hound Mills Education Ltd.: Hampshire, UK.
- [31] **Fultz, B. Howe, J.** (2013) *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany.
- [32] **Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M.** (2022). X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2), 205. doi: 10.3390/min12020205
- [33] **Schinazi, G., Price, E. J., & Schiraldi, D. A.** (2022). Fire testing methods of bio-based flame-retardant polymeric materials. In *Bio-based flame-retardant technology for polymeric materials* (pp. 61-95). Elsevier.
- [34] **Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R., & Bonanno, E.** (2018). Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *European journal of histochemistry: EJH*, 62(1), 2841. doi: 10.4081/ejh.2018.2841.
- [35] **Fernandez-Segura, E., Warley, A.** (2008). Electron probe X-ray microanalysis for the study of cell physiology. *Methods Cell Biol*, 88, 19-43. doi: 10.1016/S0091-679X(08)00402-0.
- [36] **Samuelson DA.** (1998). Energy dispersive Xray microanalysis. *Methods Mol Biol* 108, 413-424. Doi: 10.1385/0-89603-472-0:413.
- [37] **Phillips, J. P., Yazdani, S., Highland, W., & Cheng, R.** (2022). A high sensitivity custom-built vibrating sample magnetometer. *Magnetochemistry*, 8(8), 84. doi: 10.3390/magnetochemistry8080084
- [38] **Ismail, R., Ibrahim, A., Mohd, H., Mahmood, M. R., & Adnan, A.** (2023). Experimental data for the magnetic properties of vulcanized natural rubber nanocomposites using vibrating sample magnetometer (VSM). *Data in Brief*, 46, 108872. doi: 0.1016/j.dib.2022.108872

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Cemal Ferhat ÜZMEZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği

MESLEKİ DENEYİM:

2017 Yılıının sonunda Berko İlaç Kimya San. A.Ş. ile çalışmaya başladım. Hala aynı şirkette çalışmaya devam ediyorum.

