

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

**$\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25)**  
**NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK**  
**ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**UĞUR ÖZKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2019**

**Tezin Başlığı:**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25)  
NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Tezi Hazırlayan : Uğur ÖZKAN

Sınav Tarihi : 28.06.2019

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

**Sınav Jüri Üyeleri**

**Tez Danışmanı :** Prof.Dr. Tekin İZGİ

.....  
İnönü Üniversitesi

**Prof. Dr. V. Serkan KOLAT**

.....  
İnönü Üniversitesi

**Dr.Öğr. Üyesi Harun KAYA**

.....  
Malatya Turgut Özal Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı:

**Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL**

**Enstitü Müdürü**

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25) NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Uğur ÖZKAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

$\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25)

### NUMUNELERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Uğur ÖZKAN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

(xi+69)

2019

Danışman: Prof. Dr. Tekin İZGİ

Bu tez çalışmasında, Cr katkılanması ile hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25) numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hazırlanmış olan tüm numunelerin kristal yapısının ortorombik simetriye sahip olduğu, ancak Mn yerine Cr ile katkılanan bütün numunelerde X-ışını yapı analizlerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Curie sıcaklığındaki ve Cr katkılı doyum manyetizasyonundaki azalma, Cr-katkılı bileşiklerdeki ferromanyetik etkinin azalmasından kaynaklanabileceği gözlenmiştir. Manyetik entropi değişiminde gözlenen azalma, Cr katkılanmasının artmasıyla doyum manyetizasyonundaki azalmaya neden olabileceği gözlenmiştir.

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

## ABSTRACT

Master' s Thesis

$\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25)

### DETERMINATION OF STRUCTURAL, MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF SAMPLES

Uğur ÖZKAN

Inonu University

Graduate school of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

(xi+69)

2019

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

In this study, the effects of Cr doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25) samples were investigated. It was observed that all the samples had orthorhombic symmetry, although there was no significant change in the X-ray structure analyzes of all the samples doped with Cr instead of Mn. The decrease in Curie temperature and saturation magnetization with Cr content could be due to reduced ferromagnetic effect in Cr-doped compounds. The decrease in magnetic entropy change could be due to the reduction in saturation magnetization with increasing Cr content.

**KEY WORDS:** Perovskite Manganites, Magnetocaloric Effect, Magnetic Entropy Change

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgmeden beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Tekin İZGİ'ye;

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

Deneyisel ve teorik çalışmalarım sırasında gösterdiği yoğun ilgi ve yardımlarından ötürü bölüm öğretim üyelerinden hocam Prof. Dr. Hüseyin GENÇER'e, hocam Dr. Öğr. Üyesi Harun KAYA'ya, Eğitim Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Nevzat BAYRİ'ye;

Tez çalışmam boyunca her fırsatta yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Ercan ORHAN'a, Necati Erhan CENGİZ'e ve Alper BİNGÖL'e;

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım süresince de benden desteğini esirgemeyen değerli AİLEM'e teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET.....                                                                                                                                                                      | i   |
| ABSTRACT.....                                                                                                                                                                  | ii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                                                                  | iii |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                                                                                               | iv  |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                                                                                                                         | vi  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                                                                                                                         | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                                                                                                                   | xi  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                                                                                  | 1   |
| 1.1 Tezin Amacı.....                                                                                                                                                           | 1   |
| 1.2 Tezin Ana Hatları.....                                                                                                                                                     | 2   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                                                                                                                                      | 3   |
| 2.1. Manyetokalorik Etki .....                                                                                                                                                 | 3   |
| 2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği.....                                                                                                                                 | 7   |
| 2.3. PEROVSKITE MANGANİT YAPILAR.....                                                                                                                                          | 12  |
| 2.3.1. GİRİŞ.....                                                                                                                                                              | 12  |
| 2.3.2. Perovskite Manganit Yapının Yapısal ve Manyetik Özellikleri.....                                                                                                        | 13  |
| 2.3.3. Perovskite Manganitlerde Manyetokalorik Etki.....                                                                                                                       | 13  |
| 2.4. LİTERATÜR ÖZETİ.....                                                                                                                                                      | 15  |
| 2.4.1. LaBiMnO <sub>3</sub> YAPISININ MANYETİK, ELEKTRİK, MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER VE FİZİKSEL YAPISININ İNCELENMESİ .....                                                    | 15  |
| 2.4.2. La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33-x</sub> Mg <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> YAPISININ MANYETİK, ELEKTRİK, MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER VE FİZİKSEL YAPISININ İNCELENMESİ..... | 22  |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                                                                                                     | 28  |
| 3.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi İle Numune Hazırlama.....                                                                                                                      | 28  |
| 3.2. X-Işınları Kırınım ve SEM Ölçümleri.....                                                                                                                                  | 33  |
| 3.3. Manyetik Ölçümler.....                                                                                                                                                    | 33  |

|        |                                                                                                                                                                                       |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.     | ARAŞTIRMA BULGULARI.....                                                                                                                                                              | 36 |
| 4.1.   | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$ )<br>NUMUNESİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK<br>ÖZELLİKLERİ..... | 36 |
| 4.1.1. | Giriş.....                                                                                                                                                                            | 36 |
| 4.1.2. | Numene Hazırlama .....                                                                                                                                                                | 36 |
| 4.1.3. | Yapısal özellikler.....                                                                                                                                                               | 37 |
| 4.1.4. | Manyetik Özellikler.....                                                                                                                                                              | 49 |
| 4.1.5. | Manyetokalorik Özellikler.....                                                                                                                                                        | 56 |
| 5.     | SONUÇ VE TARTIŞMA.....                                                                                                                                                                | 61 |
| 6.     | KAYNAKÇA.....                                                                                                                                                                         | 63 |
| 7.     | ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                                                                         | 69 |

## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3.1. Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri..... | 30 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|             |                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.  | Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                         | 3  |
| Şekil 2.2.  | Manyetokalorik etkinin iki temel süreci.....                                                                                                                                                                          | 4  |
| Şekil 2.3.  | Histeresis Döngüsü.....                                                                                                                                                                                               | 6  |
| Şekil 2.4.  | Ortorombik perovskite manganit yapı.....                                                                                                                                                                              | 12 |
| Şekil 2.5.  | Oda sıcaklığında $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ bileşiğinin X-ışını kırınım desenleri. İç metin, belirgin çiftli kırınım çizgisini gösterimi....                                                      | 18 |
| Şekil 2.6.  | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 1000 ve 20000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları.....                                                                                                         | 19 |
| Şekil 2.7.  | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişim grafiği.....                                                                        | 20 |
| Şekil 2.8.  | (a) $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ numunesi için çeşitli sıcaklıklarda mıknatıslanma döngüleri. (b) Çeşitli sıcaklıklarda ölçülen mıknatıslanmanın manyetik alan bağımlılığı.....                     | 20 |
| Şekil 2.9.  | Belirli bir manyetik alan (0.5T-6T) altında manyetik entropinin sıcaklığa bağımlılığı.....                                                                                                                            | 21 |
| Şekil 2.10. | Oda sıcaklığında $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiklerinin X-ışını kırınım desenleri.....                                                    | 24 |
| Şekil 2.11. | $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiğinin 5000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları.....                                                             | 25 |
| Şekil 2.12. | $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişim grafiği.....                   | 26 |
| Şekil 2.13. | 5 K'da $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) numunelerinin mıknatıslanmasının alan bağımlılığı -7 T ila 7 T uygulamalı manyetik alan aralığındadır..... | 26 |
| Şekil 3.1.  | Numune hazırlama ve ısı işlemler için kullanılan kül fırını.....                                                                                                                                                      | 30 |
| Şekil 3.2.  | Maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi.....                                                                                                                                                                      | 31 |
| Şekil 3.3.  | Peletleme sistemi.....                                                                                                                                                                                                | 31 |
| Şekil 3.4.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan numunenin şematik gösterimi.....                                                                                                                                            | 32 |
| Şekil 3.5.  | Vibrating sample magnetometer (VSM).....                                                                                                                                                                              | 34 |

|             |                                                                                                                                                                                                            |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.6.  | Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                      | 35 |
| Şekil 4.1.  | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, x= 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25) numunesine ait X-Işınları Kırımın eğrisi.....                                                    | 37 |
| Şekil 4.2.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, x= 0.05) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....   | 38 |
| Şekil 4.3.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, x=0.05) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....    | 39 |
| Şekil 4.4.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x =0.05) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı..... | 40 |
| Şekil 4.5.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x = 0.1) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....  | 41 |
| Şekil 4.6.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x = 0.1) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....  | 42 |
| Şekil 4.7.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x = 0.1) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı..... | 43 |
| Şekil 4.8.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x =0.2) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....   | 44 |
| Şekil 4.9.  | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x =0.2) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....   | 45 |
| Şekil 4.10. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A = Cr, x =0.2) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....  | 46 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.11. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A} = \text{Cr}$ , $x = 0.25$ ) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....  | 47 |
| Şekil 4.12. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A} = \text{Cr}$ , $x = 0.25$ ) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.....  | 48 |
| Şekil 4.13. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A} = \text{Cr}$ , $x = 0.25$ ) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı..... | 49 |
| Şekil 4.14. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.0$ ) örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....                            | 50 |
| Şekil 4.15. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.0$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....                                   | 51 |
| Şekil 4.16. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.05$ ) örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....                           | 52 |
| Şekil 4.17. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.05$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....                                  | 52 |
| Şekil 4.18. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.1$ ) örneğine ait 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....                            | 53 |
| Şekil 4.19. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.1$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....                                   | 53 |
| Şekil 4.20. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.2$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....     | 54 |
| Şekil 4.21. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.2$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....                                   | 54 |
| Şekil 4.22. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ ( $\text{A}=\text{Cr}$ , $x=0.25$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0-1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).....    | 55 |

|             |                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.23. | $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr, x=0,25) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.....                              | 55 |
| Şekil 4.24. | Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, x=0.00) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı..... | 56 |
| Şekil 4.25. | Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A= Cr, x=0.05) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı..... | 57 |
| Şekil 4.26. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr, x=0.1) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....  | 58 |
| Şekil 4.27. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr, x=0.2) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....  | 59 |
| Şekil 4.28. | Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$ (A=Cr,x=0.25) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı ..... | 60 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                 |                                |
|-----------------|--------------------------------|
| $\Delta S_M$    | Manyetik entropi değişimi      |
| $\Delta T_{ad}$ | Adiyabatik sıcaklık değişimi   |
| T               | Sıcaklık                       |
| $T_C$           | Curie Sıcaklığı                |
| H               | Uygulanan Dış Manyetik Alan    |
| M               | Manyetizasyon                  |
| U               | İç Enerji                      |
| F               | Serbest Enerji                 |
| G               | Gibbs Serbest Enerjisi         |
| S               | Entropi                        |
| $S_M$           | Manyetik Entropi               |
| $S_{Lat}$       | Örgü (Lattice) Entropisi       |
| DE              | Double exchange                |
| C               | Isı Sığası                     |
| MCE             | Manyetokalorik Etki            |
| VSM             | Titreşen Numune Manyetometresi |

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tezin Amacı

Manyetik malzemelerin manyetokalorik özelliklerinin incelenmesinde ve teknolojiye uygulamaları, manyetizma ve katı hal fiziği açısından önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmadan katı hal reaksiyon yöntemi ile elde edilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25$ ) alaşımının ve aynı numunenin farklı stokiometrik oranlarda hazırlanan örnekleri ile karşılaştırarak, manyetik, manyetokalorik, yapısal farklılıkları, avantaj ve dezavantajlarını ortaya koymayı amaçladık.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25$ ) numuneleri katı hal reaksiyon yöntemi ile elde edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen numunelerinin parçacık boyutları ve yapısal özellikleri X – Işınlı Kırınım Difraktometresi, SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik özellikler ise 2-300K sıcaklık aralığına sahip Titreşen Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen ölçümlerin sonucunda numunelerin manyetokalorik özellikleri incelenerek, manyetik entropi değişimleri ve bu değişimlerin manyetik alana bağılıkları belirlenerek sonuçları tartışılmıştır.

Manyetokalorik etki özelliği taşıyan manyetik malzeme, manyetik alana maruz kaldığında manyetik momentlerinde uygulanan manyetik alan yönünde manyetik alana paralel olmakta ve malzemede ısınma eğilimi göstermektedir. Manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentlerinin yönelimi eski haline dönüp malzemede soğuma eğilimi göstermektedir. Manyetokalorik etkiyi gösteren malzemeler arasında en verimli olan numune Sandeman tarafından yapılan deneysel çalışmalar ve hesaplamalar sonucunda Gadolinyum ve bileşikler olduğu gözlemlenmiştir [1].

Manyetokalorik etki, bir manyetik alanın varlığında ve yokluğunda manyetik bir malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimi ifade etmektedir. Manyetokalorik etkiyi ortaya çıkaran fiziksel mekanizma, manyetik alan yüzünden numunenin entropisinde meydana gelen değişimdir. Numunede spin düzeliminin bir sonucu olarak manyetik entropi meydana gelmektedir. Manyetokalorik etki ilk zamanlarda

sadece soğuk ortamları daha da soğutmak amacıyla kullanılmasına rağmen son zamanlarda ise oda sıcaklığında çalışabilecek manyetik malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara ilgi yoğunlaşmıştır. Bu tez çalışmasında manyetokalorik özellik gösteren numunelerin manyetik, manyetokalorik, yapısal özelliklerini ve bütün bu özelliklerle beraber parçacık boyutu arasındaki ilişkiye bakılarak manyetik soğutucu sistemine fayda sağlamak hedeflenmiştir.

## **1.2 Tezin Ana Hatları**

Bu tez ana hatları ile beraber 4 bölümden oluşmaktadır.

Tezin 2. bölümde manyetokalorik etkinin tanımına, manyetokalorik etkinin teorik temeline yer verilmiştir. Ayrıca bu bölüm içerisinde perovskite manganit yapıların yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerine yer verilmiştir.

3. bölümünde kullanılan numunelerin üretimine ilişkin detaylı bilgiler ve tezin içeriğinde kullanılan deneysel düzenekler verilmiştir. Bunların yanı sıra, numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemek için kullandığımız deneysel metotlar anlatılmıştır.

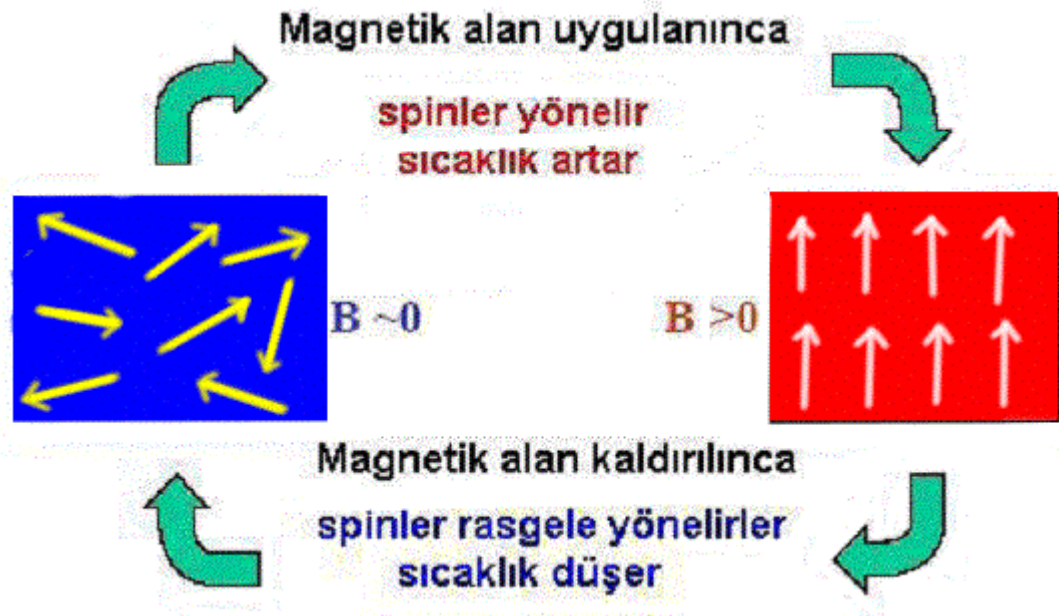
4. bölümünde ise üretilen numunelerin deneysel olarak elde edilen verilere yer verilmiştir. Elde edilen numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri karşılaştırmalı olarak yer verilmiştir.

Tezin son kısmında ise elde edilen numunelere ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Manyetokalorik Etki

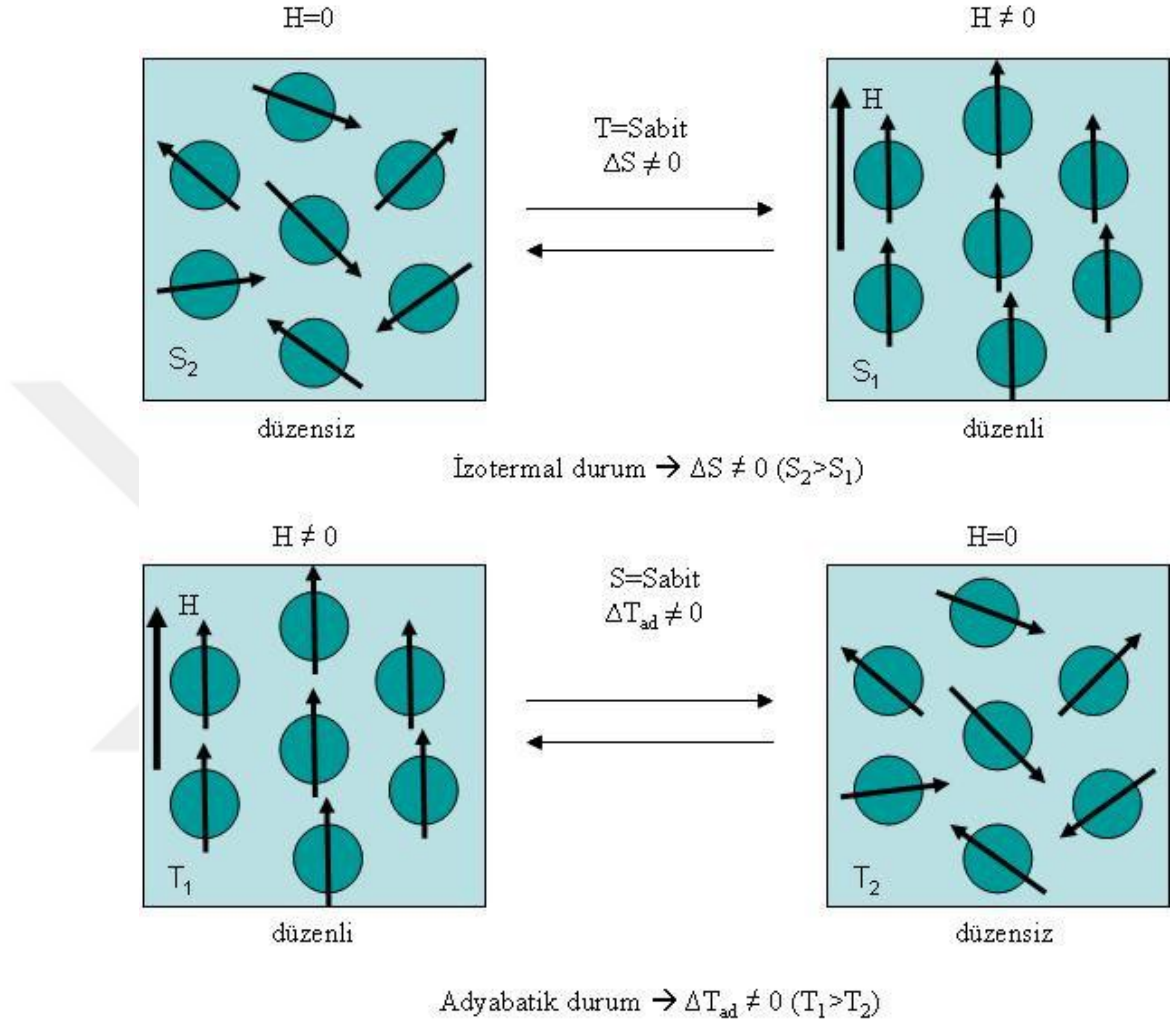
Manyetokalorik etki; manyetik malzemeye uygulanan manyetik alana bağı olarak, manyetik malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişim olarak tanımlanmaktadır. Manyetokalorik etki (MKE), manyetik malzemelerin iç özelliği olarak kendini göstermektedir. Manyetokalorik etki, manyetik malzemeye dışarıdan manyetik alan uygulandığında ya da kaldırıldığında manyetik malzemenin ısıyı soğurması ya da yayması esasına dayanır. Manyetik malzemeye manyetik alan uygulaması ile malzemenin manyetik entropi değeri azalmakta ve ısı manyetik soğutma sisteminden ortama doğru izotermal olarak yayılmaktadır. Ya da bu yöntemin tam tersi olarak, manyetik malzemeye uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığında, manyetik entropi değeri artmakta ve ısı ortamdaki çekilmektedir yani manyetik soğutucu tarafından adyabatik olarak absorbe edilmektedir [2].



Şekil 2.1. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi [3].

Manyetokalorik etki şekil 2.1 ve şekil 2.2 ile daha iyi açıklanabilir. Şekil 2.1'de manyetik alan içerisine giren bir manyetokalorik malzemenin, bulunmuş olduğu ortam ile ısı alışverişi görülmektedir. Ferromanyetik malzemeye manyetik alan uygulandığında; manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana paralel

yönelmesinden dolayı malzeme ısınır, ya da ferromanyetik malzemeye uygulanan manyetik alan tam tersi olarak uygulandığında manyetik alandan çıkarılan malzemenin manyetik moment dizilimi eski haline kısmen döner ve bu nedenle ferromanyetik malzeme soğumaya başlar [2].



**Şekil 2.2.** Manyetokalorik etkinin iki temel süreci [4].

Şekil 2.2 malzemenin dış manyetik alan uygulanması ve kaldırılması durumundaki manyetik moment yönelimleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Manyetik soğutma döngüsü, izotermal manyetizma hali ve adyabatik demanyetizma hali olarak iki aşama içerir [2].

Manyetokalorik etki de manyetik alan varlığı ve sıcaklık arasında kuvvetli bir fonksiyonel ilişki vardır. Sıcaklığın belirli bir değerinin altında veya üstünde, malzemeye manyetik alan uygulanmamış olsa bile manyetik malzeme içerisinde manyetik momentler kendiliğinden bir düzene girer ya da düzensizleşir. Bu sıcaklık

değeri, her malzeme için farklılık gösterir ve bu sıcaklık değeri Curie sıcaklığı olarak adlandırılır [5].

Manyetokalorik etki’de düşük sıcaklık değeri elde etmek, malzemenin bulunmuş olduğu düşük entropi hali ile ilişkilendirilebilir. Bir maddenin kristal yapısındaki ‘termal düzensizlik’ ve spinlerindeki yanlış yönelim ‘manyetik düzensizlik’ ile oluşan titreşimler malzemenin entropisine katkı sağlar ve bu titreşimlerden dolayı oluşan entropi, malzemenin sahip olduğu düzensizlik halini göstermektedir [5].

Manyetokalorik etki, ilk olarak 1881 yılında, Alman fizikçi E.G.Warburg tarafından demir örneğinin manyetik alan içerisine konulması sonucunda mili Kelvin düzeyinde ısınıp demir örneğinin manyetik alan içerisinden çıkarıldığında ise eski sıcaklık değerine tekrardan soğuduğu keşfetmiştir [6].

Birbirlerinden bağımsız olarak Debye 1926 yılında, Giauque ise 1927 yılında paramanyetik tuzu manyetik alanın içerisine koyarak, tersinir süreç oluşturup aşırı düşük sıcaklıklarda manyetokalorik etki çalışmaları yapmışlardır. Manyetik soğutma ile ilgili ilk çalışma ise Giauque ve Macdougall tarafından 1933 yılında yapılmış olup kullanılan deneysel düzenek ile 1 K’nin altındaki sıcaklık değerlerine kadar soğutma elde etmişlerdir. Günümüze gelindiğinde ise manyetik soğutma ile basit deneysel düzenekler kullanarak, aşırı düşük sıcaklık değerlerine ulaşılabilmektedir. Oda sıcaklık değerine yakın manyetik soğutma sistemi uygulamaları, konvensiyonel buhar sıkıştırırmalı soğutma sistemlerine karşı önemli bir alternatif oluşturmaktadır. Bu durum, çevrimin soğutucu sisteminde gaz bulunmamasından ve sistemin çevre dostu olmasından, sistemin basit dizayna sahip olması, işletim maliyetinin cazip olması ve enerji verimliliğinin yüksek olmasından, gürültüsüz çalışmasından ve daha düşük basınç değerlerine inebilmesinden kaynaklanmaktadır [7,8].

Bu avantajların yanı sıra, manyetik malzemenin manyetize-demanyetize sürecinde malzeme ısı transferi gerçekleştirebildiğinden, sistemin üzerinde çeşitli değişimler yaparak yüksek verim değerlerine ulaşılabilmektedir [9].

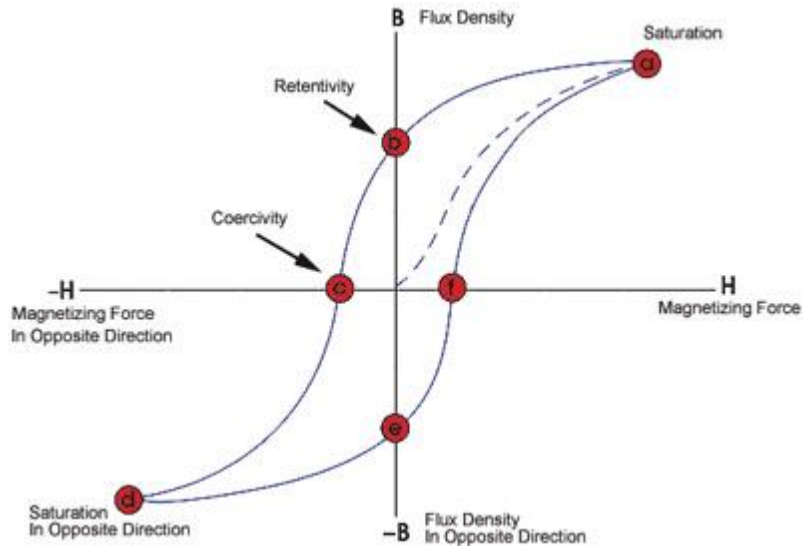
Manyetokalorik malzemelerin araştırılması 1970'li yılların ortalarında önem kazanmış olup 1976 yılında Brown tarafından yapılan çalışmalar sonucunda, ilk defa oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma sistemi oluşturulmuştur [10].

1982 yılında ise Barcalay ve Steyert, Aktif manyetik soğutucu (AMR) sistemini geliştirmiş ve bu geliştirdiği sistem ile modern soğutma konusunda ilk kez patent almıştır [7].

Histeresis, bir sistemin yola ya da orana bağlılığıdır. Bu bağlılık, sistemin birden fazla aşamada bulunmasından dolayı oluşur. Manyetizma - demanyetizma durumunda olan histeresis döngüsü şekil 3'te verilmiştir. Bu noktada, iki önemli durum anlatılmalıdır;

**1-Retentivite:** (Remanence) Manyetik malzemenin manyetik doyma indüksiyonuna karşılık gelen yerleşik akı yoğunluğu (residual flux density) dur. Başka bir ifade ile manyetik alan sıfır olduğu zaman, malzemenin içerisinde kalan manyetik akı yoğunluğu olarak tanımlanabilir.

**2-Coercivite:** Manyetik malzeme içerisinde kalan manyetik akı yoğunluğunun (retentivite) sıfır olmasını sağlayan ters manyetik alan miktarıdır [7].



Şekil 2.3. Histeresis Döngüsü [7].

## 2.2. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

Manyetik malzemelerdeki manyetokalorik etkinin tarifi için iç enerji  $U$ , serbest enerji  $F$  ve Gibbs serbest enerji  $G$  olan termodinamik fonksiyonlar kullanılır [5].

Sistemin iç enerjisi ( $U$ ), entropinin ( $S$ ), hacmin ( $V$ ) ve manyetik alanın ( $H$ ) bir fonksiyonu olarak temsil edilebilir;

$$U = U(S, V, H) \quad 2.1$$

İç enerji aynı zamanda  $S$ ,  $V$  ve manyetik moment ( $M$ )'nin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir;

$$U = U(S, V, M) \quad 2.2$$

Bu değişkenlere bağlı olarak, toplam  $U$  diferansiyelinin formları olabilir. Bu formlar;

$$dU = TdS - PdV - MdH \quad 2.3$$

$$dU = TdS - PdV - HdM \quad 2.4$$

Burada  $P$  basınç,  $T$  ise sıcaklığı ifade etmektedir.

$H$  manyetik alanı genellikle serbest enerjide  $F$  ve Gibbs serbest enerjisinde  $G$  harici bir parametre olarak kullanılır.  $T$ ,  $V$  ve  $H$ 'nin bir fonksiyonu olan serbest enerji  $F$ , sabit hacimli sistemler için kullanılır ve tanımlanır.

$$F = U - TdS \quad 2.5$$

Toplam diferansiyel formu;

$$dF = -SdT - PdV - MdH \quad 2.6$$

Gibbs serbest enerjisi  $G$ ,  $T$ ,  $p$  ve  $H$ 'nin bir fonksiyonudur ve sabit basınç altındaki sistemler için kullanılır.

$$G = U - TS + PV - MH \quad 2.7$$

Gibbs serbest enerjisinin toplam diferansiyel formu;

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad 2.8$$

Serbest enerji F için iç parametreler S, P, M ve T, V, H dış değişkenler olup aşağıdaki hal denklemleriyle belirlenebilir;

$$S(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H,V} \quad 2.9$$

$$M(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad 2.10$$

$$P(T, V, H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H,T} \quad 2.11$$

Benzer şekilde, Gibbs serbest enerjisi için aşağıdaki denklemleri yazabiliriz;

$$S(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} \quad 2.12$$

$$M(T, H, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} \quad 2.13$$

$$V(T, H, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \quad 2.14$$

M manyetik momenti G de manyetik alan H yerine harici bir deęişken olarak seçilirse;

$$H = \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right)_{T,P} \quad 2.15$$

elde edilir. Buradan Maxwell denklemleri aşığıdaki gibi yazılır;

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad 2.16$$

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

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

Adyabatik şartlarda manyetik malzemenin geçiş sıcaklığı Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) olarak adlandırılır. Bu sıcaklık değerinin civarında bulunan ferromanyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında çiftlenmemiş durumda olan manyetik momentler manyetik alan ile aynı yönde yönelirler. Bu yapılan işlemin sonucunda ise manyetik malzemenin entropi değeri azalır ve örgü entropi değeri artar. Örgü entropi değerinin artmasından dolayı, manyetik malzeme azalan manyetik entropi değerini yeniden artırabilmek için ısısını arttırır. Sonuç olarak, manyetik alan ortadan kaldırıldığında spinler tekrar gelişigüzel yönelir, manyetik entropi değeri artar ve örgü entropi değerinin azalması ile manyetik malzemenin sıcaklığı azalır [5].

Manyetokalorik malzemelerde, mutlak entropi, sıcaklık ve indüksiyonun fonksiyonu olmakla birlikte; bu değer, manyetik entropi ( $S_M$ ), örgü (lattice) entropisi ( $S_{Lat}$ ), kondüksiyon elektronlarının entropisi ( $S_{El}$ ) fonksiyonlarının kombinasyonu olarak düşünölebilir. [7]

$$S(T, H)_P = [S_M(T, H) + S_{Lat}(T, H) + S_{El}(T, H)]_P \quad 2.19$$

Burada, S ( $\text{JK}^{-1}$ ) entropi, T(K) sıcaklık ve H(T) ise manyetik alanı tanımlamaktadır.

Manyetokalorik malzemelerde, entropi değişimi; dış manyetik alan uygulaması veya kaldırılması ile belirgin şekilde etkilenir. Belirli bir malzeme için manyetokalorik etki, sadece başlangıç koşulundaki sıcaklık ve manyetik alan değerine bağlı olmaktadır. Bu nedenle manyetokalori etki, izotermal entropi değişimi ya da adyabatik sıcaklık değişimi olarak da ele alınabilir.

Denklem (2.20), entropinin sıcaklık ve manyetik alan ile değişimini göstermektedir:

$$dS(T, H) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right) dH \quad 2.20$$

Isı kapasitesi  $C_H$  ( $\text{Jm}^{-3}\text{K}$ ) denklem (2.21) ve buradan da entropinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (2.22) denklemi ile verilir;

$$C_H = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) T \quad 2.21$$

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

Denklem (2.20) ve (2.22)'den (2.23) denklemi elde edilebilir:

$$dS(T, H) = \frac{C_H}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right) dH \quad 2.23$$

Oluşan sürecin adyabatik olması durumunda ( $dS=0$ ), sıcaklık değişimi denklem (2.24) ile verilebilir:

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right) dH \quad 2.24$$

Maxwell denklemleri ile manyetizma değeri;

$$\left( \frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H \quad 2.25$$

Manyetokalorik etki, sıcaklıktaki adiabatik değişimin fonksiyonu olarak;

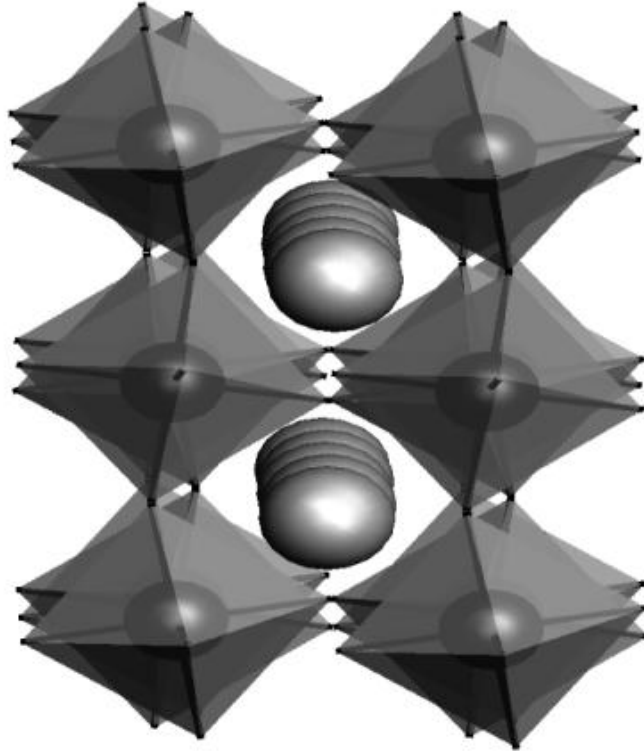
$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left( \frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad 2.26$$

ile verilir.

## 2.3. PEROVSKITE MANGANİT YAPILAR

### 2.3.1. GİRİŞ

Perovskite yapılar, mineral perovskite olarak adlandırılan kristale benzer seramik mineral yapılardır.  $\text{CaTiO}_3$  mineral perovskite yapısı ilk olarak 1830 yılında Jeolog Gustav Rose tarafından tanımlanmış ve ünlü Rus mineralog Kont Lev Aleksevich von Perovski ye atfen Perovskite olarak adlandırmıştır. Perovskite' ların kristal yapısı basit kübik olmasına rağmen,  $\text{CaTiO}_3$  ortorombik yapıdadır [11]. Bütün polikristal seramikler perovskite olarak bilinen  $\text{CaTiO}_3$  e benzer bir yapıya sahiptirler. Yapılan araştırmalar sonunda çok az perovskite oksidin oda sıcaklığında basit kübik yapıda olduğu anlaşılmıştır. Fakat yüksek sıcaklık ve basınçta pek çoğu bu ideal yapıya dönüşmektedir. İlk olarak 1950 yılında G.H. Jonker ve J.H. van Santen tarafından üretilen polikristal mixed-valance manganitlerin ( $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ) manyetik ve yapısal özellikleri incelenerek bu özelliklerin doping konsantrasyonu olan x e açık bağıllığı belirlenmiştir [12].



Şekil 2.4. Ortorombik perovskite manganit yapısı [13].

### 2.3.2. Perovskite Manganit Yapının Yapısal ve Manyetik Özellikleri

Genel olarak perovskite yapılar  $ADX_3$  genel formülü ile ifade edilen bir kimyasal yapı olarak tanımlanır. Verilen yapıda A ve D metalik özellik gösteren katyonları ve X ise, ametal bir anyonu ifade etmektedir. Genel formül geniş bir element çeşitliliği vermesinden dolayı perovskite yapılar birbirlerinden çok farklı elektriksel ve manyetik özellik ortaya çıkarmaktadırlar. Bu özellikler içeren durum, seçilen A ve D iyonlarının farklı karakterlere sahip olması ve katyonların atomik yarıçaplarının çeşitliliğiyle açıklanabilir. Farklı atomik kompozisyonlar ideal olarak düşünüldüğünde kübik simetriye sahip perovskite yapı üzerinde bazı küçük bozulmalara neden olur. Böylelikle bu bozulmalar yapının elektriksel ve manyetik özellikleri üzerine doğrudan etki ederek onların değişmesine yol açar [14].

Manyetokalorik etki ile ilgili yapılan çalışmalarda, kullanılan perovskite yapıların pek çoğunda D katyonu olarak Mn iyonunun kullanıldığı görülmektedir. Manganite perovskite yapıda ise, A katyonu bir başka iki değerlikli bir katyonla yer değiştirdiğinde oluşan katkılanmış perovskite tipi manganite yapı oldukça ilginç manyetik ve elektriksel özellik ortaya çıkarmaktadırlar [14].

Lantanit tabanlı katkılanmış perovskite manganite yapıların genel formülü  $A_{1-x}A'_xMnO_3$  yapısına sahiptirler. Verilen genel formül ifadesinde A', +2 değerlikli (iki değerlikli) bir metali (Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, Y...) ve A ise (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er...) +3 değerlikli Lantanit grubu nadir toprak elementlerini tanımlamaktadır. [14]

### 2.3.3. Perovskite Manganitlerde Manyetokalorik Etki

Katkılanmış perovskite manganitlerin manyetokalorik özellikleriyle ilgili ilk ölçümler 1996 yılında Morrelli tarafından [15] yapılmış ve bu alandaki çalışmalar pek çok bilim adamı tarafından günümüze kadar sürdürülmüştür.

Morelli yaptığı ilk çalışmalarda  $La_{0,67}A_{0,33}MnO_3$  (A=Ca,Ba,Sr) polikristal filmler üretmiştir. Bu numunelerin ferromanyetik-paramanyetik faz geçiş sıcaklıkları ile manyetokalorik özelliklerini incelemiştir. Morelli yapmış olduğu çalışmada

manyetizasyon ölçümlerinden  $\Delta S_M$  (T) manyetik entropi değişimini hesaplayarak Curie sıcaklığı civarında geniş bir pik değerine rastlamıştır. Yaptığı bu ilk çalışmalarda Morelli  $\Delta H = 50\text{kOe}$ ' lik alan değişimi altında manyetik entropi değişimi A=Ca için  $\Delta S_M=2 \text{ J/kg.K}$  , A=Ba için  $\Delta S_M = 1,4 \text{ J/kg.K}$  ve A=Sr için  $\Delta S_M = 1,5 \text{ J/kg.K}$  olarak belirlenmiştir [15].



## 2.4. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu tez içeriğinde  $\text{LaBiMnO}_3$  bileşiğine Cr katkılanması yapılarak bileşiğin manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

### 2.4.1. $\text{LaBiMnO}_3$ YAPISININ MANYETİK, ELEKTRİK, MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER VE FİZİKSEL YAPISININ İNCELENMESİ

2014 yılında T.İzgi ve arkadaşları  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  polikristali üzerinde çalışma yapılmış ve yayınlamıştır. Manyetokalorik özellik gösteren La katkılı  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kimyasal bileşim, La ile kristalli manganit  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  standart katı hal işlemi ile hazırlanmıştır. X-ışını kırınım ölçümü, numunenin ortorombik yapı olan tek bir fazda kristalize olduğunu gösterdi. Manyetik ölçümler  $\text{LaBiMnO}_3$  içinde katkılanan Bi az miktarda ferromanyetik geçişe neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu numune ile ilgili Curie sıcaklığı 209 K olarak belirlenmiştir. Numune ayrıca büyük bir manyetik entropi değişikliği sergilemiştir. Bu değerde  $|\Delta S_m| = 1.58 \text{ J / kg}$  Curie sıcaklığına yakın 1T manyetik alan altında ölçülmüştür. Landau teorisi ve Arrott grafiği kullanarak faz geçişi birinci derece olarak belirlendi.

Perovskite manganitlerinin son zamanlarda yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü bu malzemeler sadece devasa manyeto direnç etkisi (CMR) [16] ve manyetokalorik etki (MCE) [17] göstermekle kalmayıp, aynı zamanda manyetik ve elektriksel özellikler gösterdiği de kanıtlanmıştır. En kapsamlı çalışılan yapılardan biri  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  yapısıdır. A'nın iki değerli katyonları oluşturduğu bir dizi bileşik olup. Bu sistemlerin, ferromanyetik metal (FM-M), antiferromagnetik yalıtkan (AFM-I), ferromanyetik yalıtkan (FM-I), yörünge düzeni (OO) ve charge order (CO) gibi zengin çeşitlilikte elektronik ve manyetik fazlara sahip olduğu keşfedilmiştir [18,19].

Ana bileşik olan  $\text{LaMnO}_3$  bir antiferromanyetik bir yalıtkandır. İki değerli katyonların ilave edilmesi ile ( $\text{A} = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$ ),  $\text{La}^{3+}$  için,  $\text{Mn}^{3+}$  bazı iyonları  $\text{Mn}^{4+}$  dönüşür. Elde edilen yapı (buna karma değerlik hali denir) antiferromanyetik yalıtım durumundan ferromanyetik metalik duruma geçmiştir [20]. Bu tür sistemlerde farklı iyonik yarıçaplara ve oksidasyon durumlarına sahip

katyonların kullanılmasının taşıyıcı yoğunluğunun ( $Mn^{3+} / Mn^{4+}$ ) ve ortalama iyonik yarıçapların ( $< r_A$ ) değiştirilmesinin mümkün olduğu ortaya konulmuş ve Mn–O–Mn açısını kontrol eden A bölgelerini bu düzende olduğu ortaya konmuştur [21].

Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki  $Bi^{3+}$  ya,  $La^{3+}$  nın ilave edilmesi ile manyetik ortak bileşikler karşılaştırıldığında olağan dışı manyetik ve elektrik özellikleri sergilendiği gözlenmiştir [22- 30].

$LaMnO_3$  antiferromanyetik düzene sahip iken  $BiMnO_3$  spin manyetik momentinin  $Mn^{3+}$  iyonlarının ferromanyetik düzen ile karakterize edildiği gözlenmiştir [31, 32].  $Bi^{3+}$  iyonu benzer bir iyonlu yarıçapa sahip olan  $La^{3+}$  aynı oksidasyon durumuna sahiptir.

Bununla birlikte, Bi-katkılı manganitler üzerine yapılan önceki çalışmalar bu bileşiklerin farklı manyetik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Burada ilginç bir nokta,  $La^{3+}$  ve  $Bi^{3+}$  iyonları çok benzer iyonik yarıçapları ve oksidasyon durumları rağmen, manyetik ve taşıma (faz geçişi) özelliklerinde bu değişimin nedenidir.

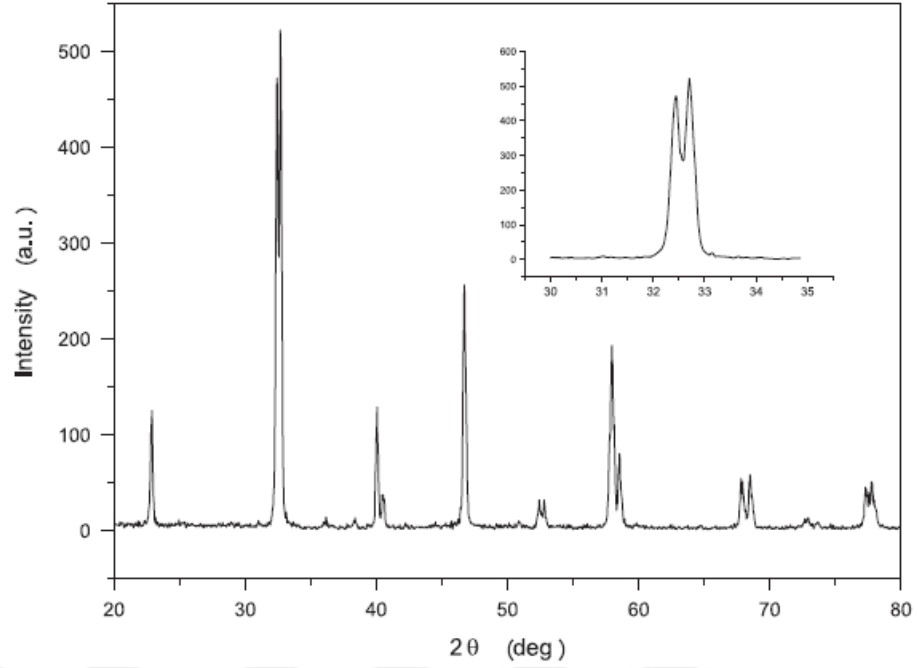
Yukarıda belirtilen özelliklerin tümü bu bileşiği diğer manganit perovskitlerine kıyasla çok özel kılar. Bu nedenle, Bi-katkılı manganitler [22-30] üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır [31,32]. Buna rağmen, sonuçlar çelişkilidir. Bi-katkılı manganitlerin temel manyetik özellikleri henüz açıklığa kavuşturulmamıştır.  $Mn^{4+}$  iyon olmamasına rağmen (bu durumda, DE etkileşimi var olamazdı), Bi-katkılı manganitlerdeki ferromanyetizmanın kaynağı hala net değildir.

Son araştırmalarda, Bi-katkılı manganitlerdeki  $MnO_6$  oktahedral'nin bozulduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, La'nın Bi ile değiştirilmesi Mn-O-Mn bozulmasında bir artışa neden olur. Güçlü kutuplaşmış olan Bi yalnız çift elektronların ağır bozuk yapıdan sorumlu olduğu sonucuna varılmıştır [33] - [35], [24]. Manganitte iki değerli Bi iyonlarının varlığının,  $Mn^{3+}$ 'ün bir kısmının DE etkileşimi ve Bi-katkılı  $LaMnO_3$ 'teki ferromanyetizma sonucu  $Mn^{4+}$ 'e dönüşmesine

neden olabileceği ortaya konmuştur. Bi-katkılı  $\text{LaMnO}_3$ 'teki Mn değerlik durumları Zhang ve ark. [31], X-ışını fotoemisyonu (XPS) ve genişletilmiş X-ışını emilimi ince yapısını (EXAFS) kullanarak örneklerde görülen üç değerlikli  $\text{Mn}^{3+}$  iyonlarının olduğu kanıtlandı.

Khomchenko ve diğ. Bi-katkılı  $\text{LaMnO}_3$ 'teki ferromanyetizmanın varlığının  $\text{Mn}^{3+}$  iyonlarının  $d_{z^2}$  yörüngelerinin özel sıralamasından kaynaklandığı sonucuna varmıştır.  $d_{z^2}$  orbitallerinin göreceli uzamsal konumu, toplam değişim etkileşimi sayısının üçte ikisi pozitif olup ortaya çıkan yapı ferromanyetik olduğu gözlenmiştir [36, 37]. Bu çalışmada ayrıca hafif manyetokalorik özellikleri olan katkılı  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  yapısı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

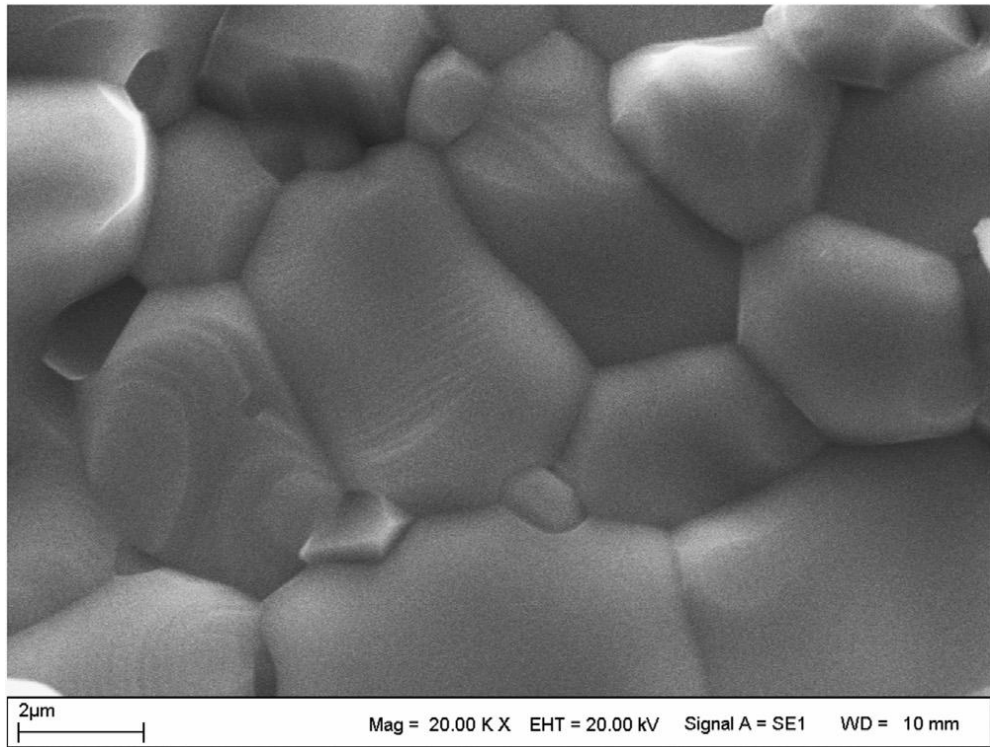
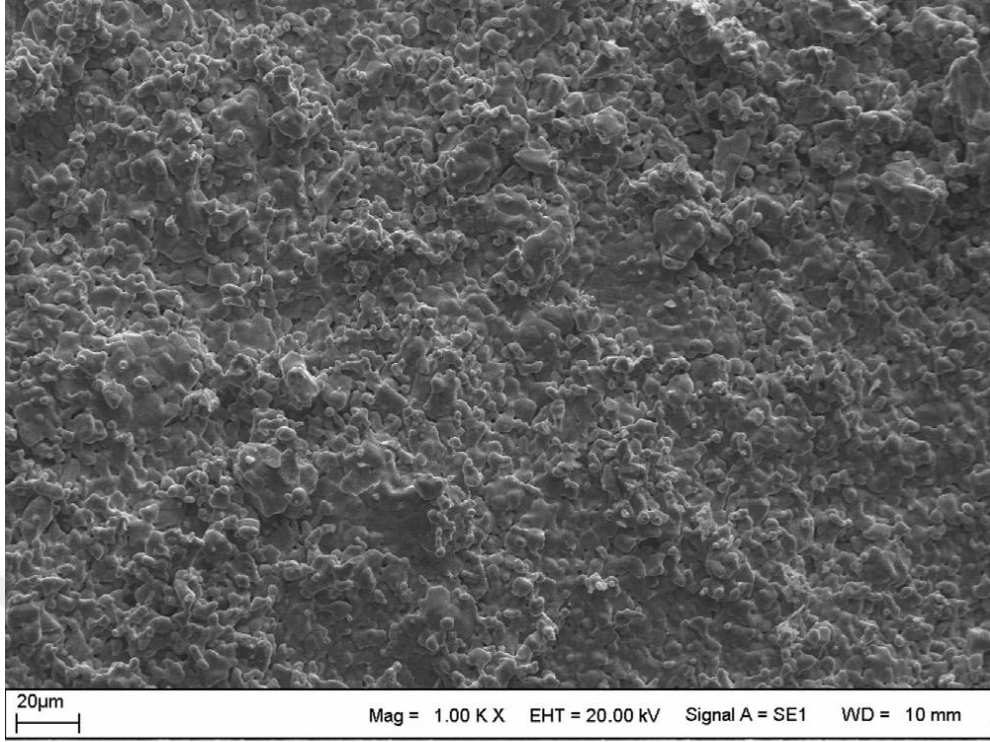
Kimyasal bileşim ile kristalli manganit  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  standart katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. X ışını kırınım ölçümü, numunenin yalnızca ortorombik yapıda kristalleştiğini göstermiştir. Bu yapıda Curie sıcaklığı 209 K olduğu tespit edilmiştir.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ 'te gözlenen ferromanyetizma, J-T etkisinden kaynaklanan Mn-O-Mn yapısal bozukluk nedeniyle  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  bağları boyunca ferromanyetik – süper değişim etkileşimi olduğu gözlenmiştir. Numune, Curie sıcaklığına yakın 1T'lik bir manyetik alan altında  $|\Delta S_m| = 1.58 \text{ J/kg K}$  büyük bir manyetik entropi değişikliği sergiledi. Landau teorisi ve Arrott grafiği kullanarak, faz geçişinin doğası birinci dereceden manyeti faz geçişi olduğu belirlenmiştir. Manyetik-entropi değişiminin büyük değeri, faz geçişinin birinci dereceli yapısına ve nispeten büyük doyum manyetizasyonu olmasına bağlanmıştır [38].



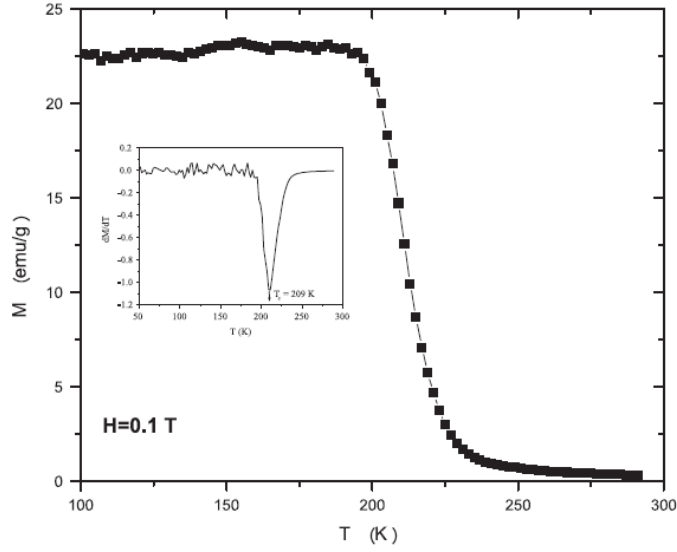
**Şekil 2.5.** Oda sıcaklığında  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  bileşiğinin X-ışını kırınım desenleri.

İç metin, belirgin çiftli kırınım çizgisini gösterimi [38].

T.İzgi ve arkadaşları  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  polikristali üzerinde yapmış oldukları çalışmada kimyasal bileşimli polikristal manganit olan yapı standart bir katı hal yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 2.5'te X ışını kırınım ölçümü, numunenin yalnızca ortorombik yapıda kristalleştiğini göstermiştir. Gözlenen belirgin çift kırınım çizgisi ve hesaplanan tolerans faktörü  $t = 0.887$  olup yapı ideal kübik kafesden, çarpık bir ortorombik örgüye geçişi gözlenmiştir [38].

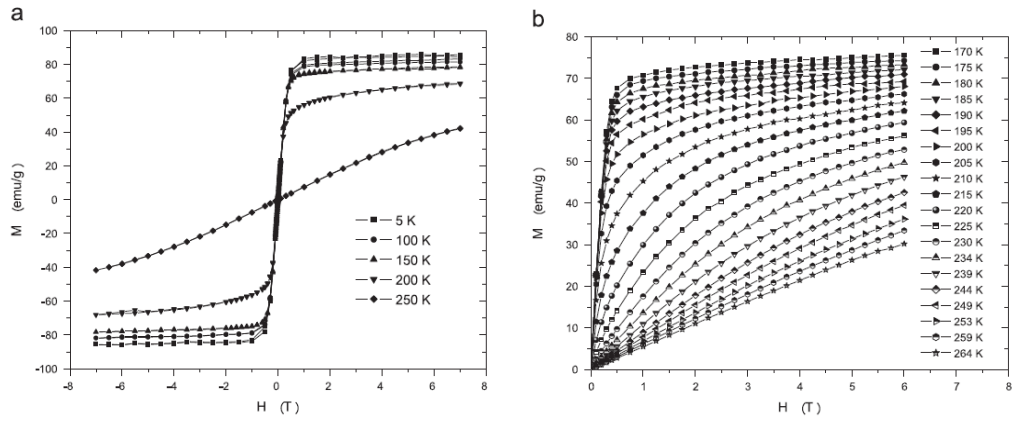


**Şekil 2.6.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  bileşiğinin 1000 ve 20000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları [38].

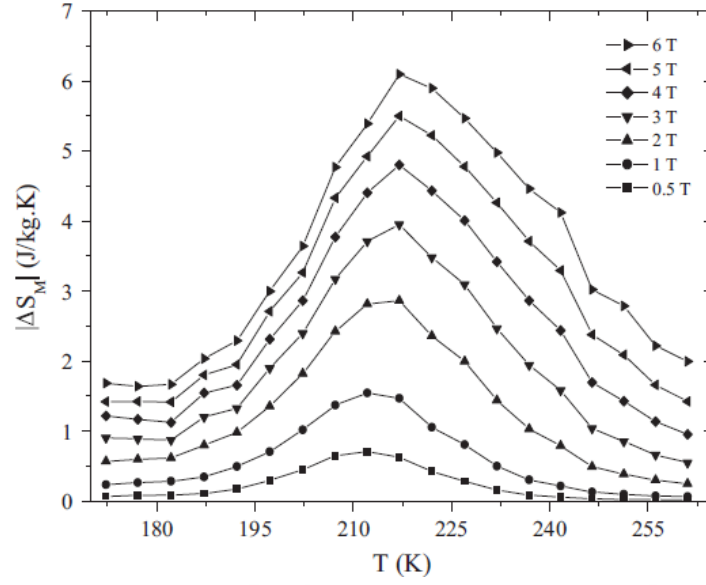


**Şekil 2.7.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  bileşiğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişim grafiği [38].

Şekil 2.7’de ki  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  bileşiğinin manyetizasyonun sıcaklığa bağlı grafiğinde yapısal bozulma, J-T etkisine ve  $\text{Bi}^{+3}$  iyonlarının  $6s^2$  de polarize olmasına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Manyetik ölçümler,  $\text{LaMnO}_3$ ’e az miktarda Bi doping edilmesi sonucunda yapının ferromanyetik düzene neden olabileceğini göstermiştir. Curie sıcaklığı 209K olarak belirlenmiştir [38].



**Şekil 2.8.** (a)  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$  numunesi için çeşitli sıcaklıklarda mıknatıslanma döngüleri. (b) Çeşitli sıcaklıklarda ölçülen mıknatıslanmanın manyetik alan bağımlılığı [38].



**Şekil 2.9.** Belirli bir manyetik alan (0.5 T-6 T) altında manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı [35].

$\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$ 'te gözlenen ferromanyetizma, J-T etkisinden kaynaklanan  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  bozukluğu  $\text{Mn}^{+3} - \text{O} - \text{Mn}^{+3}$  bağları boyunca ferromanyetik-süper değişim etkisi nedeniyle açıklanmıştır. Numune, Curie sıcaklığına yakın 1T'lik bir manyetik alan altında  $|\Delta S_M| = 1.58 \text{ J / kgK}$  olup büyük bir manyetik entropi değişimi sergilediği ortaya çıkarılmıştır. Manyetik entropi değişiminin büyük değeri, faz geçişinin birinci dereceden olmasına ve nispeten büyük doyum manyetizasyonunun etkili olduğu gözlenmiştir [38].

#### 2.4.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ YAPISININ MANYETİK, ELEKTRİK, MANYETOKALORİK ÖZELLİKLER VE FİZİKSEL YAPISININ İNCELENMESİ

2015 yılında V.S. Kolat ve arkadaşları ,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) polikristalinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Curie sıcaklığının,  $x=0$  için 267 K'den  $x=0,33$  için 96 K'e düştüğü görülmüştür [39].

Doyum manyetizasyonu ve Curie sıcaklığındaki azalma, Mg'nin katkılanması ile örneklerde ferromanyetizmanın zayıflamasından kaynaklanmıştır. 1 T' deki manyetik entropi değişiminin maksimum değeri  $x = 0$  için 4,07 J / kg K' dan  $x = 0,33$  için 0,41 J / kg K' ye düşmüştür. Mg nin katkılanması ile entropi değeri düşmüştür. Manyetik entropi değişikliğindeki düşüş, doyum manyetizasyonundaki azalma ve artan Mg içeriği ile birinci dereceden ikinci dereceye dönüştürülen faz geçişi ile açıklanmıştır [39].

$\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (RE = La, Nd, Pr, vs.) genel formundaki perovskite manganit yapı olup ve A bir alkali toprak elementi veya Ca, Sr, Ba veya Pb gibi iki değerli bir elementtir. Büyük manyetokalorik (MC) etkisi [40,41] ve devasa manyeto direnç (CMR) [42,43] gibi ilginç fiziksel özelliklerinden dolayı bu malzemeler aynı zamanda manyetik sensörler, bilgisayar bellek sistemleri, spintronik cihazları ve manyetik soğutma alanındaki olası teknolojik uygulamalar için tercih edilirler [44–46].

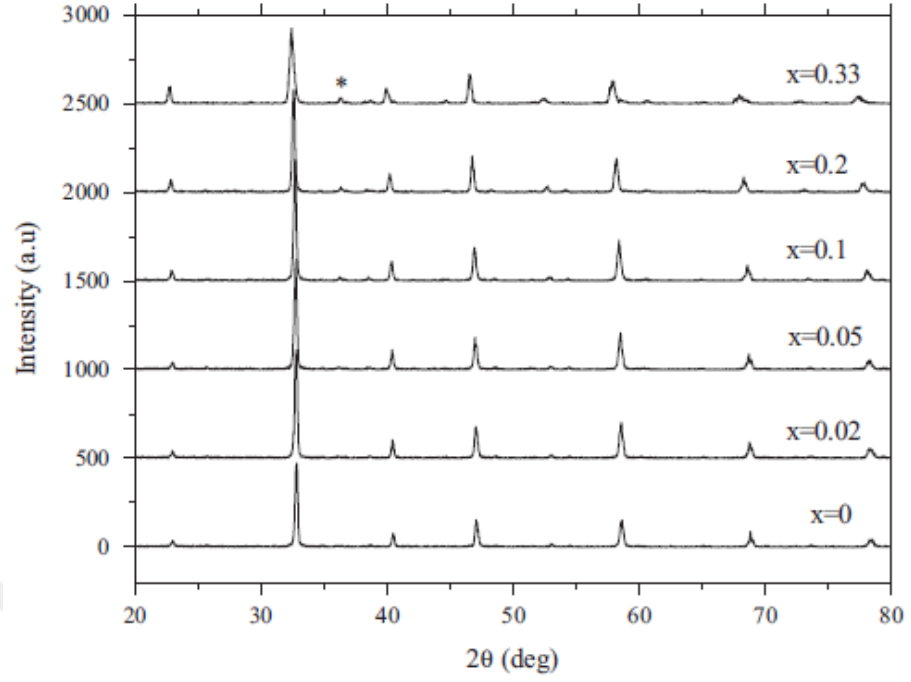
Son yıllarda, manyeto taşınım özellikleri ile yukarıda belirtilen manyeto direnç (MR) ve perovskite manganitlerin manyetokalorik özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamaya yönelik girişimlerde çalışmalar yapılmıştır[47-53]. Literatürde çok sayıda farklı manyetik geçiş , MR ve MCE özelliklerine neden olan birçok etki vardır [54-60]. Bu nedenle, bu katkılı malzemelerin yapısal, manyetik ve taşınım özelliklerini ve altta yatan fiziksel mekanizmasını anlamak çok önemlidir.

Ferromanyetizmanın kökenleri ve katkılı manganitlerin metalik karakterleri çoğunlukla çift taraflı iyon değişimi olarak açıklanmıştır.  $\text{Mn}^{3+}$  ve  $\text{Mn}^{4+}$  iyonları arasındaki değişim (DE) etkileşimi  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+}$  bağında gözlenmiştir [61].

Birçok çalışmada, katkılı manganitlerde manyetik düzen doğasının  $Mn^{3+}$  ve  $Mn^{4+}$  iyonlarının bağıl konsantrasyonuna ve Mn – O bağ uzunluğu ve Mn-O-Mn bağ açısı gibi yapısal özelliklere bağlı olduğunu göstermiştir [60,61]. Manganitlerin yukarıda belirtilen özelliklerini değiştirmenin birkaç yolu vardır. Literatürde rapor edilen süreç en sık manganitlerin çeşitli elementlerle iki farklı pozisyonda katılmasıdır. Bunlar, A-site ve B-site (veya Mn-site) ikamesi olarak adlandırılır.

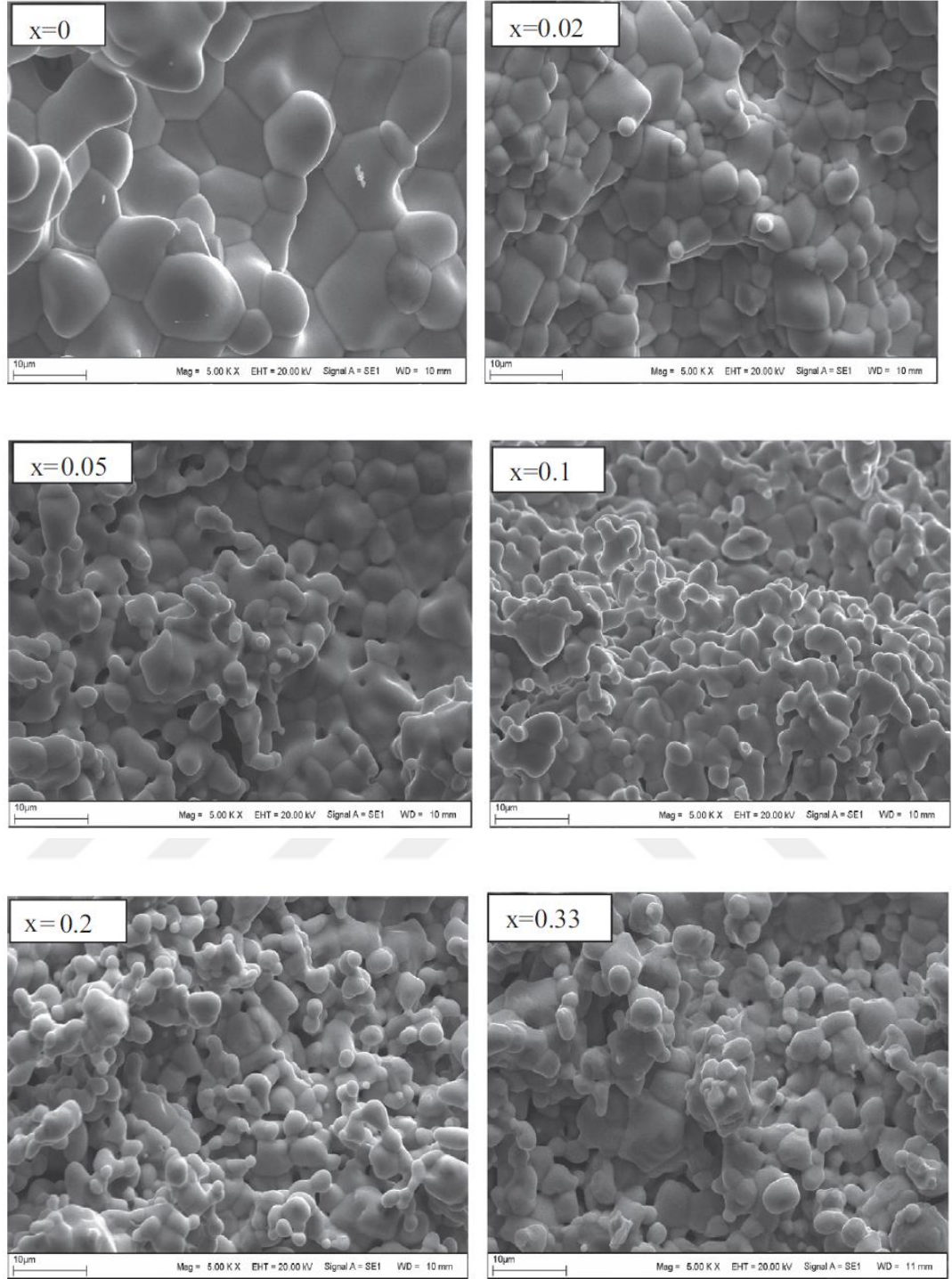
Birçok farklı A-site [60,62] ve B-site [59,63,64] ikameleri geniş çapta çalışılmıştır. A bölgesi ikame işleminde, La iyonları çeşitli çift değerli ve üç değerlikli katyonlarla ikame edilir. Bu durumda, manganitlerin manyetik ve taşıma özellikleri, taşıyıcı iyon yoğunluğu ( $Mn^{4+} / Mn^{3+}$ ) veya yapısal parametreler (Mn – O bağ uzunluğu ve Mn – O-Mn bağ açısı) değiştirilerek farklı iyonik yarıçaplı katyonlar kullanılarak dolaylı olarak değiştirilebilir. Sonuç olarak, A bölgesinde yer değiştirme, taşıyıcı özelliğini, manyetik yapısını ve dolayısıyla MR ve MC özelliklerini, taşıyıcı yoğunluğunu ( $Mn^{4+} / Mn^{3+}$ ) ve Mn – O – Mn ağı'nın bozulmasını değiştirerek DE etkileşimi üzerindeki etkisine bağlı olarak önemli ölçüde değiştirebilir [61-65].

Mg doping etkisinin  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  bileşiğinin yapısal, manyetik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış olmakla birlikte [66,67] yapısal, manyetik ve manyetik entropi değişikliği üzerindeki Mg doping etkileri konusunda detaylı bir çalışma yapılmamıştır. MC ve MR uygulamaları için ümit verici olan  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  bileşiği olmuştur. Bu nedenle bu çalışmada, Mg dopingin  $La_{0.67}Ca_{0.33-x}Mg_xMnO_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiklerinin yapısal, manyetik ve manyetik entropi değişimi üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir [65].

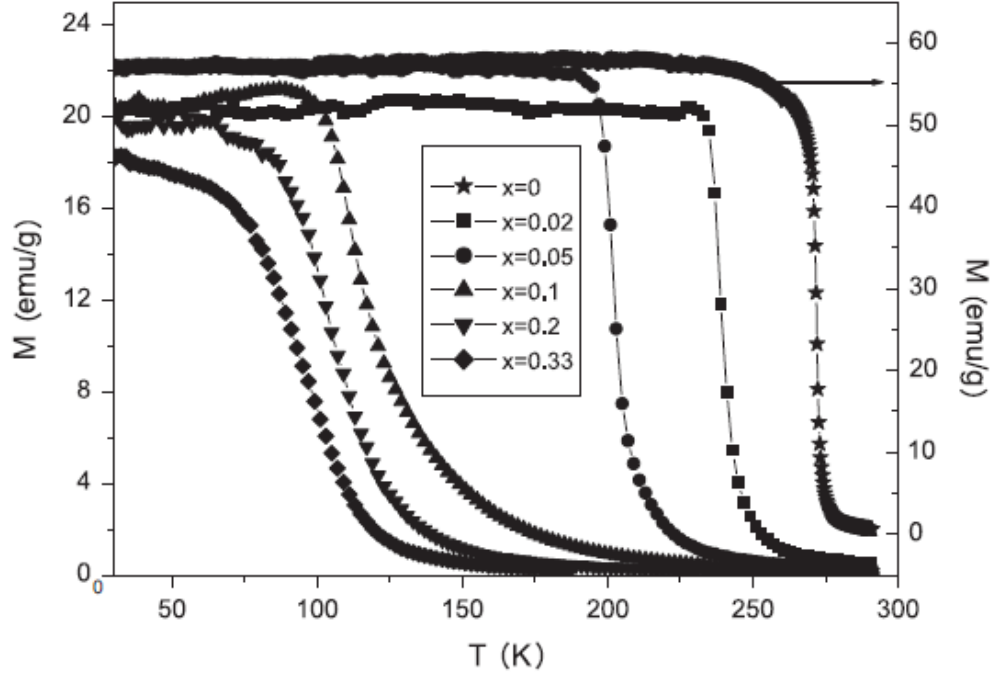


**Şekil 2.10.** Oda sıcaklığında  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiklerinin X-ışını kırınım desenleri [39].

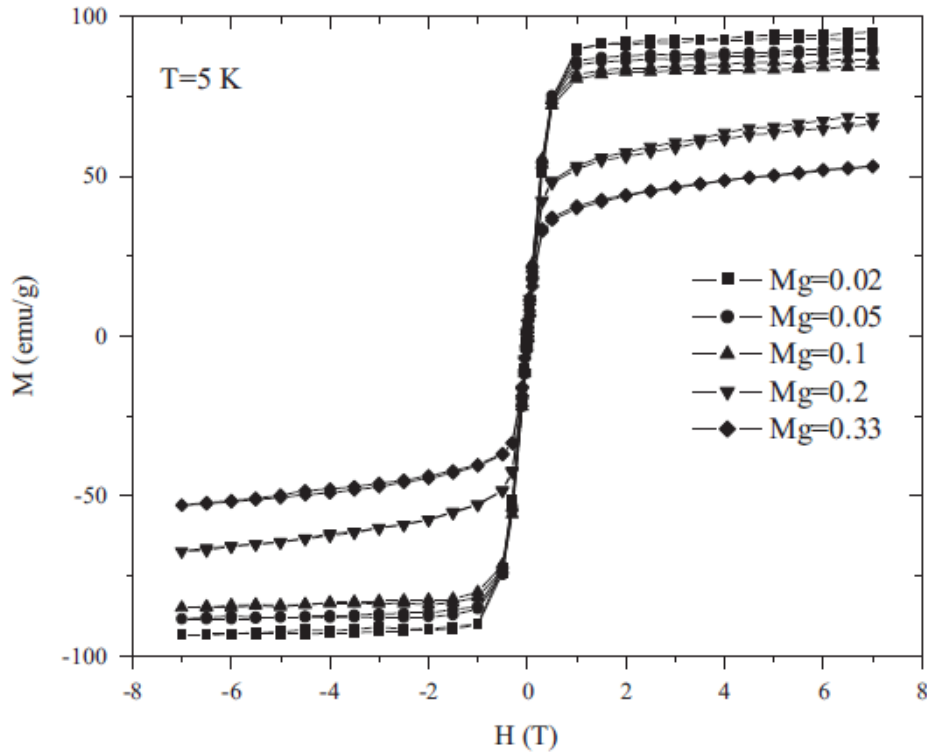
Şekil 2.10’da  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  numunesinin X-ışını analizleri, Ca’nın azaltılması yerine Mg’nin artırılması ile önemli bir yapısal değişiklik üretmediğini ve tüm numuneler için sadece ortorombik simetri için kırınım piklerinin elde edildiğini göstermiştir.



**Şekil 2.11.**  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiğinin 5000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları [39].



**Şekil 2.12.**  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) bileşiğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişim grafiği [39].



**Şekil 2.13.** 5 K'da  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0.02; 0.05; 0.1; 0.2; 0.33$ ) numunelerinin mıknatıslanmasının alan bağımlılığı -7 T ila 7 T uygulamalı manyetik alan aralığındadır [39].

V.S.Kolat ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$ ) yapısına Mg doping edilmiş olup yapının manyetik ,manyetokalorik ve yapısal özellikleri polikristalin sistematik bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. X-ışını analizleri, Ca ile Mg'nin yer değiştirmesi önemli bir yapısal fark yaratmadığını ve tüm numuneler için sadece ortorombik simetri için kırılma noktalarında tepeler elde edilmiştir [39].

Mg  $x = 0$  dan  $x = 0.33$  e yükseldiğinde Curie sıcaklığı 267 K den 96 K e indiği gözlenmiştir. Doyum manyetizasyonundaki ve Curie sıcaklığındaki azalma, Mg katkılı örneklerde ferromanyetizmanın zayıflamasına bağlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Manyetik entropi değişiminin maksimum değeri, 1 T manyetik alan değişiminde  $x = 0.33$  için 4,07 J / kg K'dan  $x = 0$ 'a 0,41 J / kg K'den düşmüştür. Manyetik entropi değişikliğindeki düşüş, doyum manyetizasyonundaki azalmaya ve artan Mg içeriği ile birinci dereceden faz geçişinin ikinci dereceden faz geçişine dönüşümüne bağlanmıştır [39].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde, tezin kapsamında yer alan numunelerin hazırlanması ve hazırlama yöntemlerinde detaylara yer verilmiştir. Daha sonra ise üretilen numunelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini belirlemek için kullanılmış ölçüm sistemleri ve metotlara yer verilmiştir.

Numunelerin istenilen şartlarda ve özelliklerde üretiminin sağlanması için bu numunelerin manyetik ve elektriksel özellikleri için önemlidir. Bu sebeple malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde X ışınlarını kırınımı ve SEM (Scanning Electrom Microscope) sistemleri kullanılmıştır. Böylelikle hazırlanan numunelerin önce yapısal özellikleri incelenmiş daha sonra manyetik ve elektronik özellikleri belirlenmeye sağlanmıştır. Elektriksel ve manyetik ölçümleri 2-300 K çalışma aralığına sahip VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

#### 3.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemi İle Numune Hazırlama

Lantanit manganitler birkaç farklı sentezleme yolu ile üretilmektedir. Üretilmek istenilen numunenin özelliğine bağlı olarak sentezleme yolu da farklılık göstermektedir. Manganit numuneler polikristal toz ya da pelet, ince film, kalın film olarak üretilmektedir. Bu numunelerin her biri için farklı üretim teknikleri bulunmaktadır. Toz veya pelet halinde numuneler üretmek için kullanılan iki farklı teknik bulunmaktadır. Bunlardan biri Sol-jel yöntemi diğeri ise Katı-hal Reaksiyon yöntemidir. Yaptığımız deneylerde Katı-hal Reaksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Toz veya pelet manganit üretmek için kullanılan en genel üretim metodu Katı-hal reaksiyon yöntemidir. Katı-hal reaksiyon yöntemi diğer üretim tekniklerine göre ucuz olması ve üretim tekniğinin basitliği sayesinde diğer üretim tekniklerine göre daha avantajlı bir durumu vardır. Bu çalışmada kullanılan tüm numuneler Katı-hal reaksiyon yöntemi ile pelet haline getirilerek üretilmiştir.

Katı-hal reaksiyon yönteminde üretilmek istenilen alaşımla ilgili oksit çıkış bileşikleri kullanılmaktadır. Katı-hal reaksiyon yönteminde temel olarak birbirini tekrarlayan bir dizi öğütme, peletleme ve ısıl işlem süreçlerinden oluşmaktadır.

Öncelikle üretilmek istenilen numunenin oksit çıkış bileşikleri belirli stokiometrik oranlarda alınarak agat havanda bir araya getirilerek ön karıştırma ve öğütme işlemleri uygulanmıştır. Tablo 3.1 de tüm numuneler için çıkış bileşikleri verilmiştir.

Hazırlanan numunelerde öncelikle  $\text{LaBiMnO}_3$  alaşımı oluşturulmuştur. Bunun için çizelge 3.1 de verilen bileşikler kullanılarak elde edilen toz karışım ısıya dayanıklı kroze içerisinde ön sinterleme işlemi yapılmıştır. Ön sinterleme işlemi için karışım şekil 3.1 de gösterilen kül fırın da 12 saat boyunca 1073 K de ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlem esnasında karışımda bulunan nem, safsızlık ve karbon oluşturacak maddeler karışımdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Tekrar agat havan içerisine alınan karışım, homojen dağılım gösterebilmesi için tekrar öğütme işlemi yapılmıştır. Agat havan içerisinde homojen dağıtılarak tekrar toz haline getirilmiş olan karışım şekil 3.2 de gösterilen kalıp sistemi ve basınç sistemi ile pelet formuna getirilmiştir. Kalıp sisteminde bir araya getirilen toz karışıma, kademeli olarak artırılan basınç sistemi ile maksimum 10 ton basınç uygulayarak, 13 mm çapında 1.5 mm kalınlığında pelet formu verilmiştir.

Elde edilmiş olan peletler yüksek ısıya dayanıklı kroze içerisinde ve hava ortamında şekil 3.1 de gösterilen kül fırın içerisinde 1473 K de 24 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Yüksek basınç altında peletleme işlemi ve yüksek sıcaklık ısıl işlemin sebebi yapıda parçacıkları birbirine yaklaştırarak uzun-sıra erişimine (long-range order) sahip perovskite yapıyı oluşturmak ve mümkün olduğunca homojen yapıya sahip dağılım elde etmektir.

Yapılan öğütme, peletleme, ısıl işlem süreci birden fazla tekrarlanarak yapıda homojenliği ve kararlılığı artırmak amaçlanmıştır. Son olarak ısıl işlem 1623 K de 24 saat yapılarak oluşturulan yapının uzun sıra erişimine sahip polikristal perovskite manganit yapılar oluşturulmaya sağlanmıştır.

| Çıkış bileşiği   | Formülü                        | Saflığı (%) | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Sağlayıcı Firma |
|------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------|
| Lantan(III)oksit | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %99,9       | 325,82                   | Aldrich         |
| Bizmut(III)oksit | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %99,99      | 465,96                   | Aldrich         |
| Mangan(II)oksit  | MnO                            | %99         | 70,94                    | Aldrich         |
| Krom (III) oksit | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %99,97      | 151,99                   | Alfa Aesar      |

**Tablo 3.1.** Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikler.



**Şekil 3.1.** Numune hazırlama ve ısıt işlemler için kullanılan kül fırını.

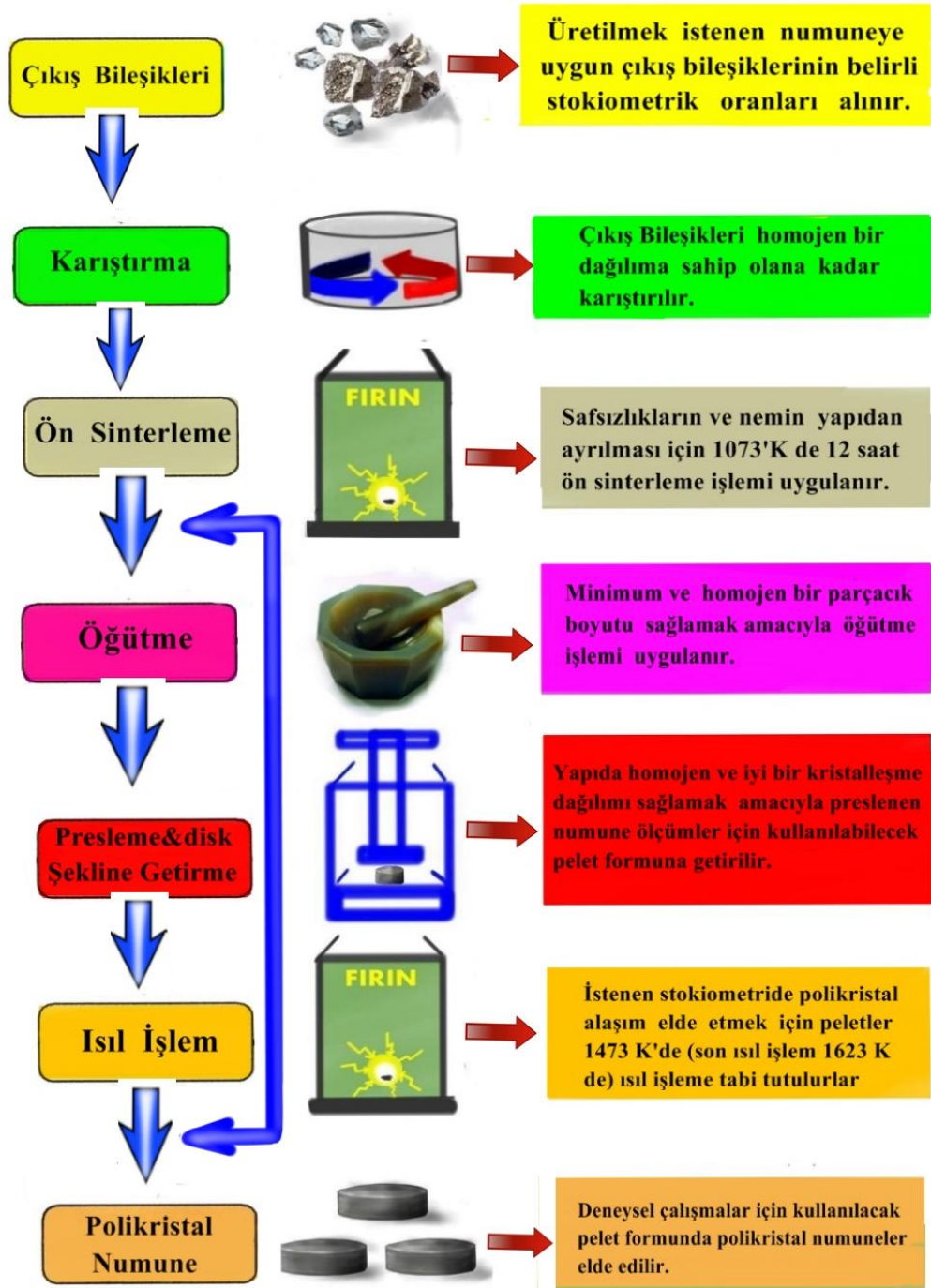


**Şekil 3.2.** Maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi.



**Şekil 3.3.** Peletleme sistemi.

Polikristal manganit malzemeler üretiminde kullanılan katı-hal reaksiyon yönteminin detayları yukarıda açıklamış olup şematik gösterimi şekil 3.4 te verilmiştir. İşlem basamaklarında öğütme, peletleme, ısıl işlem tekrarları yapının daha iyi bir şekilde kristal haline getirilmesi için yapılmıştır.



Şekil 3.4. Katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan numunenin şematik gösterimi.

### 3.2. X-Işınlari Kırınım ve SEM Ölçümleri

Kristal malzemenin yapısındaki farklı kristal yapılar (fazlar) ve kristal yapının parametrelerinin tespiti için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntem temelde Bragg yasasına dayanmaktadır. Sistemde üretilen numune üzerine gönderilen X-ışınları numune üzerinde kırınıma uğrayarak saçılır. Bu saçılan ışınlar bir dedektör yardımıyla algılanarak bilgisayara ortamına aktarılır ve bir yazılım yardımıyla yansıyan ışının şiddetinin  $2\theta$  değerine karşı grafiği oluşturulur. X-ışını kırınım ölçümleri  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  dalga boylu  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmada üretilen numunelerin mikro yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. EDAX sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir.

### 3.3. Manyetik Ölçümler

Üretilen  $\text{LaBiMnO}_3$  numunelerinin manyetik ölçümleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistemin sıcaklığı 2-300 K aralığında değişmektedir. Ölçüm sistemi  $\pm 7$  Tesla manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Bu sistemin sıcaklık kontrolü, kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmaktadır. Sistemde manyetik alan kaynağı olarak bipolar (çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid kullanılmaktadır. Şekil 3.5 te VSM sisteminin fotoğrafı gösterilmektedir.

Bir VSM sistemi temel olarak süperiletken selenoid titreşen numune ve toplayıcı bobinler (pick up) ile sinyal analiz elde edilen kısımlardan oluşur. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük değerlerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırmak ve analiz etmek oldukça karmaşıktır.



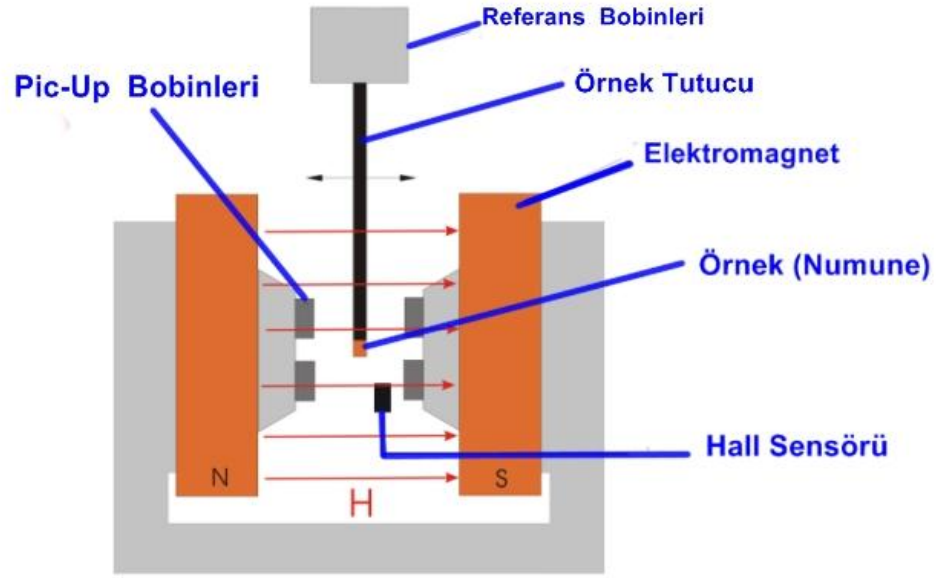
**Şekil 3.5.** Vibrating sample magnetometer (VSM).

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

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

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

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



**VSM (TİTREŞİM ÜNİTESİ)**

**Şekil 3.6.** Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi [68].

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (x = 0; 0.05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25) NUMUNESİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİ

###### 4.1.1. Giriş

Bu bölüm içerisinde katı-hal reaksiyon yöntemi ile üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (x= 0; 0.05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25) perovskite numunesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalar yer almaktadır.

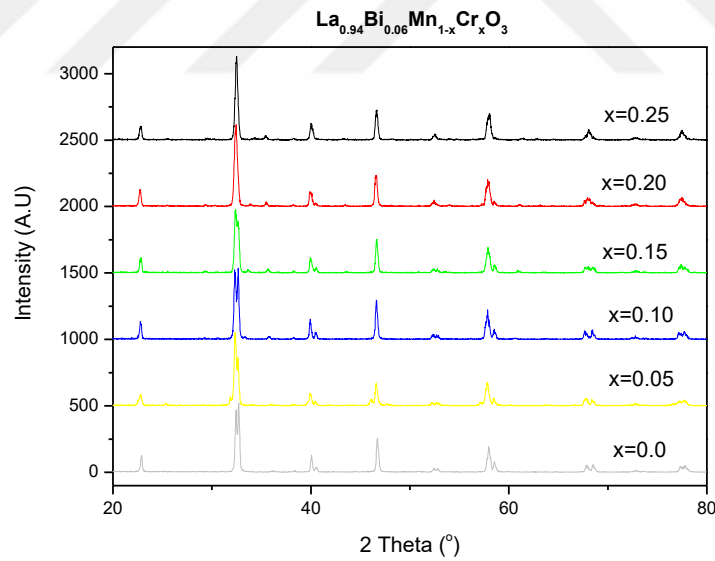
###### 4.1.2. Numene Hazırlama

Bu bölüm içerisinde, katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilmiş olan ortorombik yapıya sahip  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  numunesi belirli stokiometrik oranlarda alınan çıkış bileşikler öncelikle agat havanda bir araya getirilerek homojen bir karışım oluşturulmuş, daha sonra bu karışım platin kroze içerisinde 1073 K de 12 saat boyunca ön ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu şekilde yapıda bulunan nem ve safsızlıkların ısı etkisiyle yapıdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen karışım bir dizi öğütme-peletleme-ısıtma işlem süreçlerinden geçirilmiştir. Isıtma işlemleri, hava ortamında ve kül fırın içinde 1473 K de 24 saat süreyle uygulanmıştır. Son olarak daha iyi bir kristalleşme elde edebilmek amacıyla tüm numuneler 1623 K de 24 saat süreyle ısıtma işlemi tabi tutulmuşlardır.

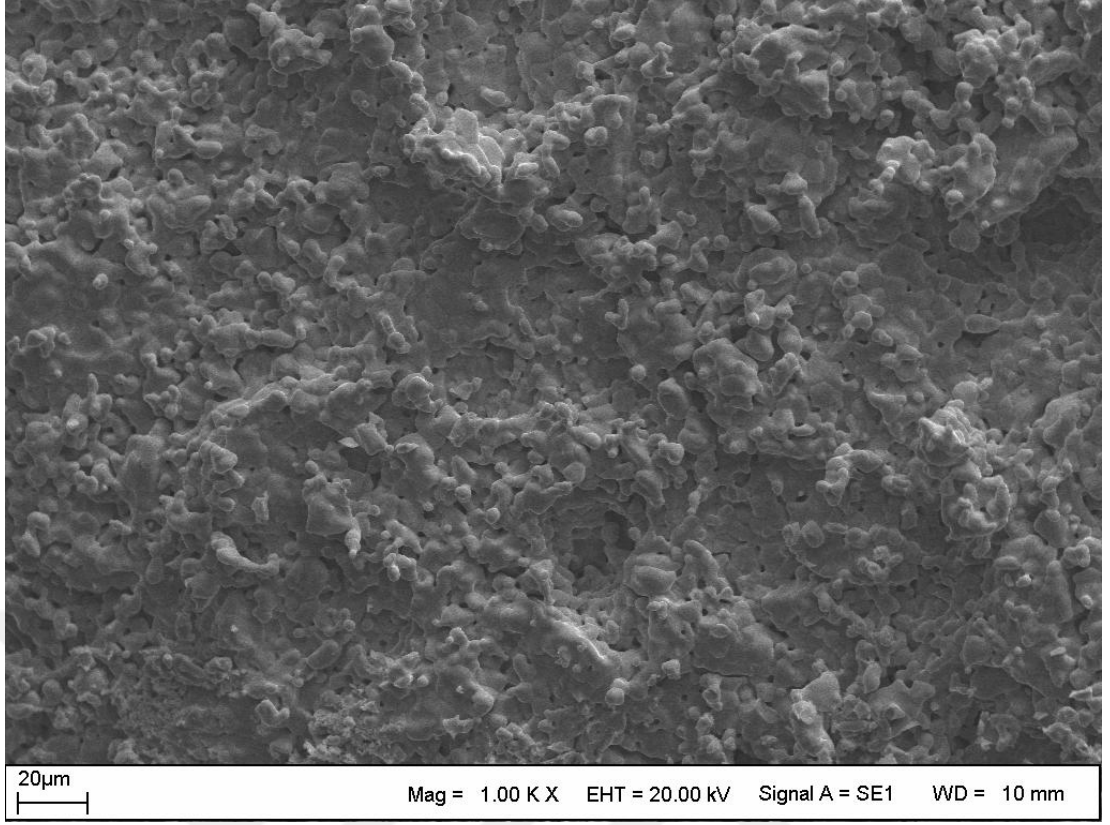
Numuneler 1.5 mm kalınlığında, 1cm çapında ve her biri yaklaşık 0.7 g kütleli 4 adet disk şeklindeki peletler halinde üretilmiştir. Üretilen bu numuneler yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özelliklerin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. X-ışınları Kırınımı ölçümleri toz difraktometresi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

#### 4.1.3. Yapısal özellikler

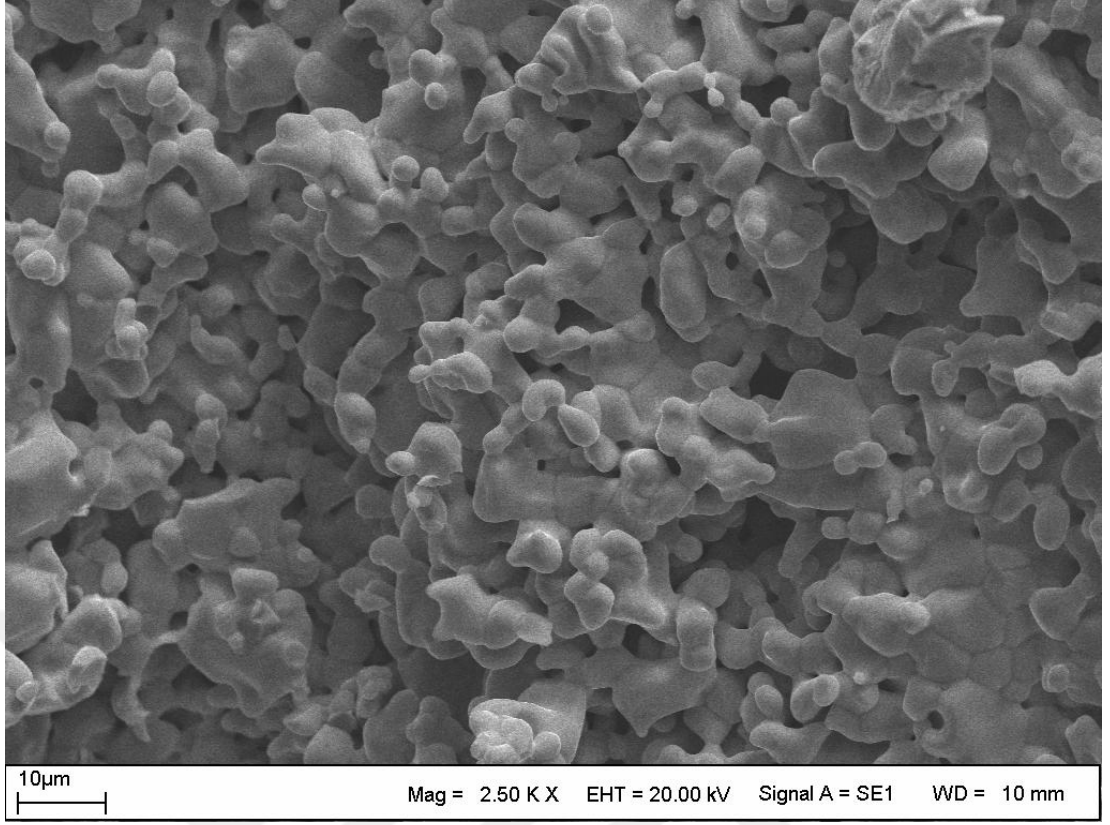
Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25$ ) numune bölüm 4.1.2 de anlatıldığı gibi kırılarak agat havanda toz haline getirilmiştir.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25$ ) numunesine XRD kırınım tekniği uygulanarak ortorombik yapısında olup olmadığı araştırılmıştır. XRD kırınım desenleri için ortorombik yapısı ile ilgili en ideal sonucu almak için numuneler uzun bir süre agat havanda toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozların kırınım desenlerin Cu-K $\alpha$  ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi tarafından gerçekleştirilmiştir. Numune için  $2\theta = 20-80^\circ$  aralığında elde edilen X Işınları kırınım desenleri şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25$ ) numunesine ait X-Işınları Kırınım eğrileri verilmiştir. Elde edilen kırınım eğrilerinin daha önce yapılan bilimsel çalışmalarla uyduğu gözlenmiştir.



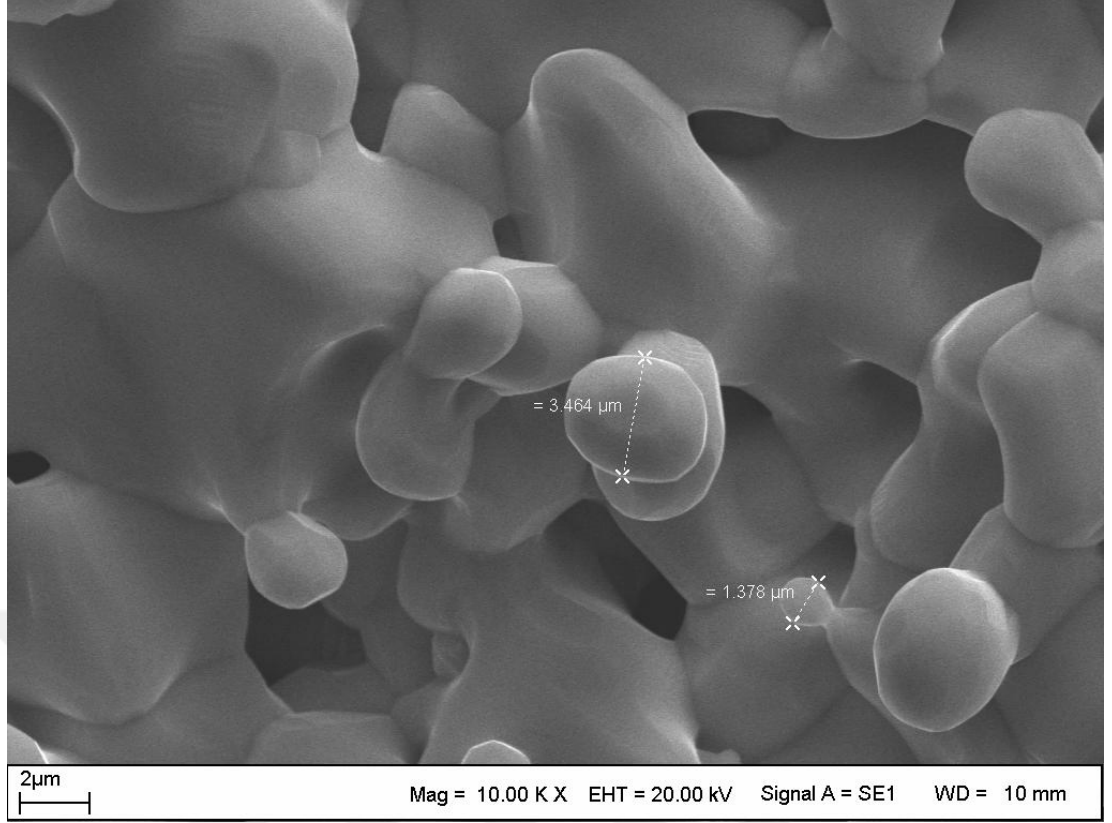
**Şekil 4.1.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.25$ ) numunesine ait X-Işınları Kırınım deseni.



**Şekil 4.2.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x= 0.05) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

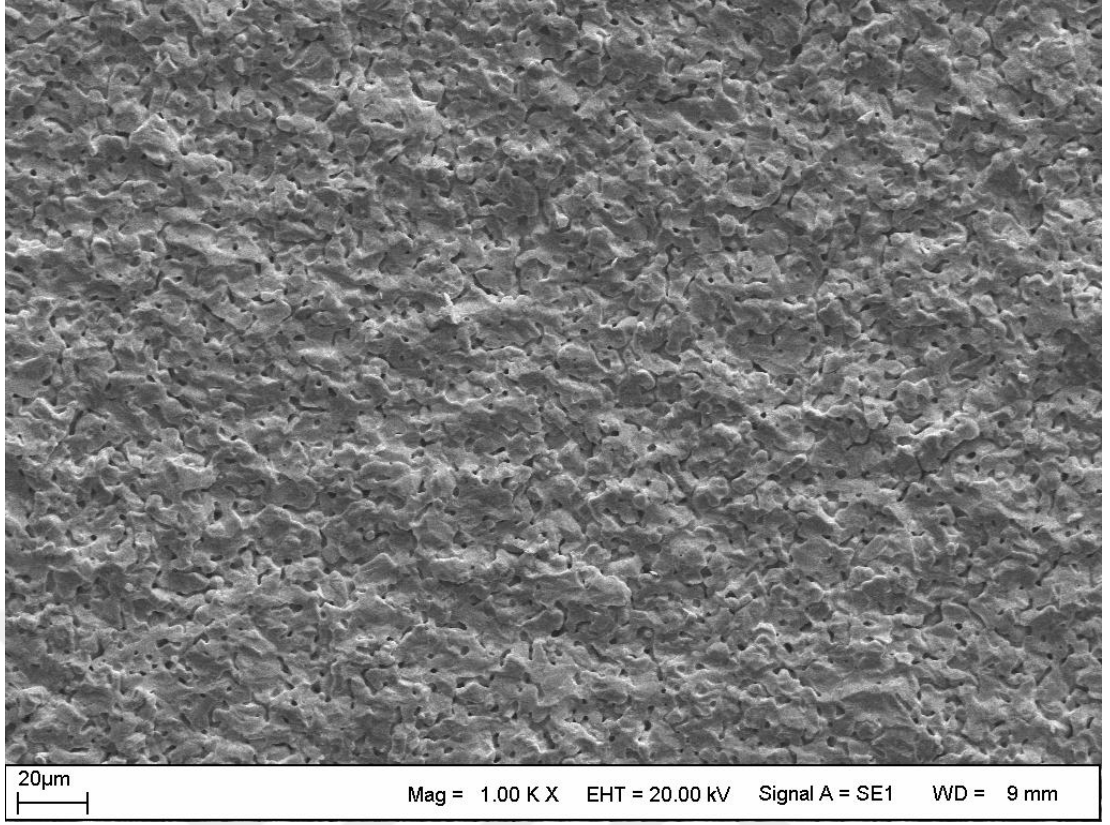


**Şekil 4.3.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A= Cr, x=0.05) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

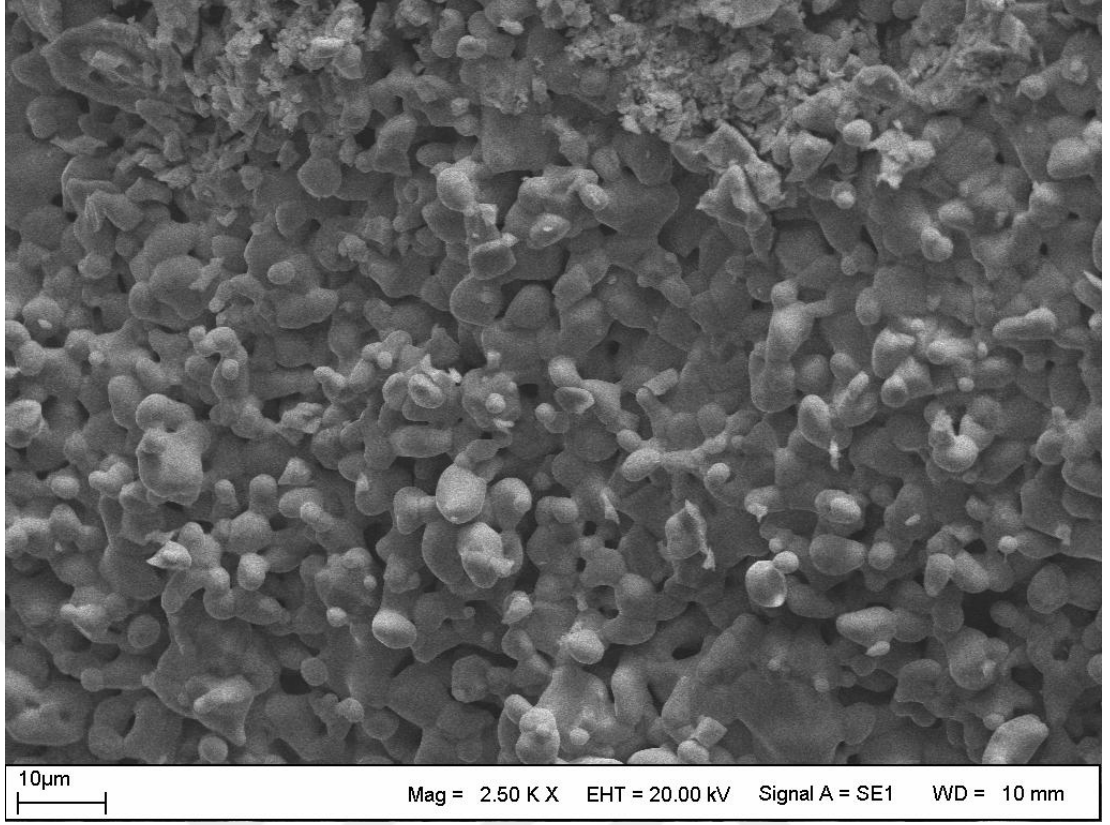


**Şekil 4.4.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.05$ ) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

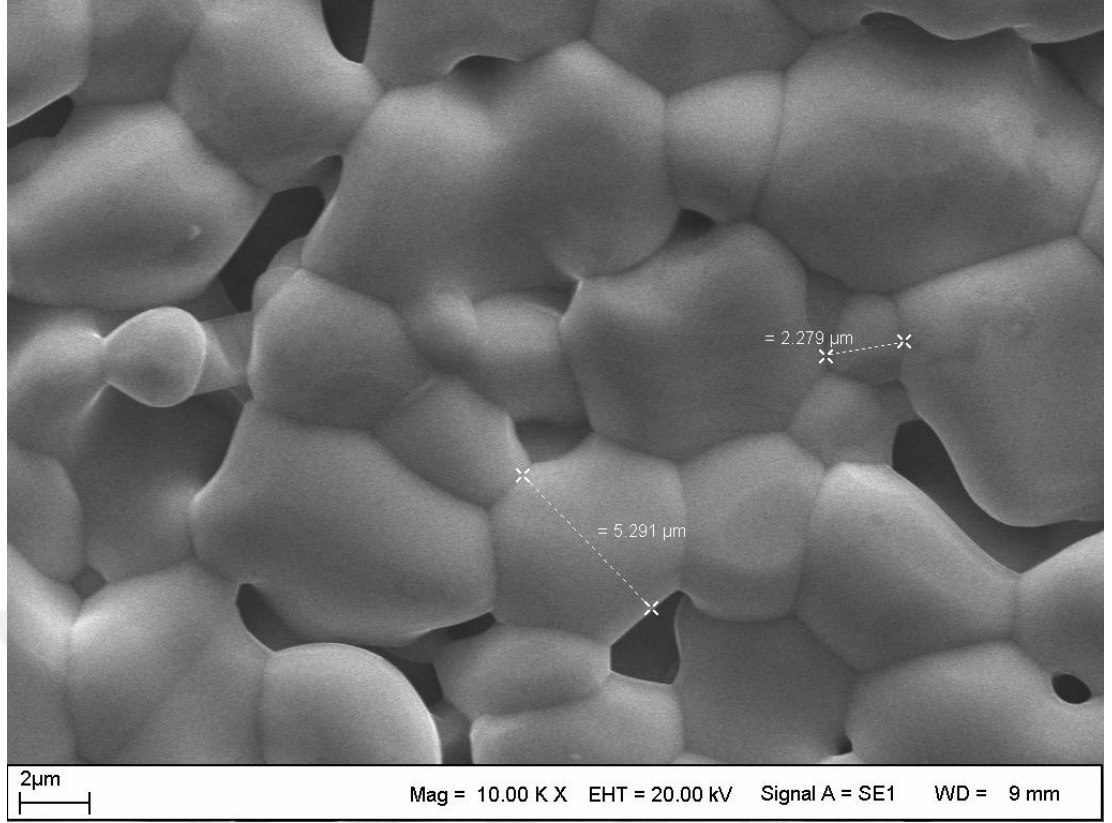
Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen tüm numunelerin, mikro yapısal yüzey özelliklerinin ve parçacık (grain) büyüklüklerinin belirlenmesi amacıyla, SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.05$ ) numunesinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilen görüntüler sırasıyla 1000 kat, 2500 kat ve 10000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir. Her üç resimde de sıkı bir şekilde yerleşmiş ve sınırları belirgin bir şekilde birbirlerinden ayrılan grain yapıları göze çarpmaktadır.



**Şekil 4.5.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A = Cr, x = 0.1) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

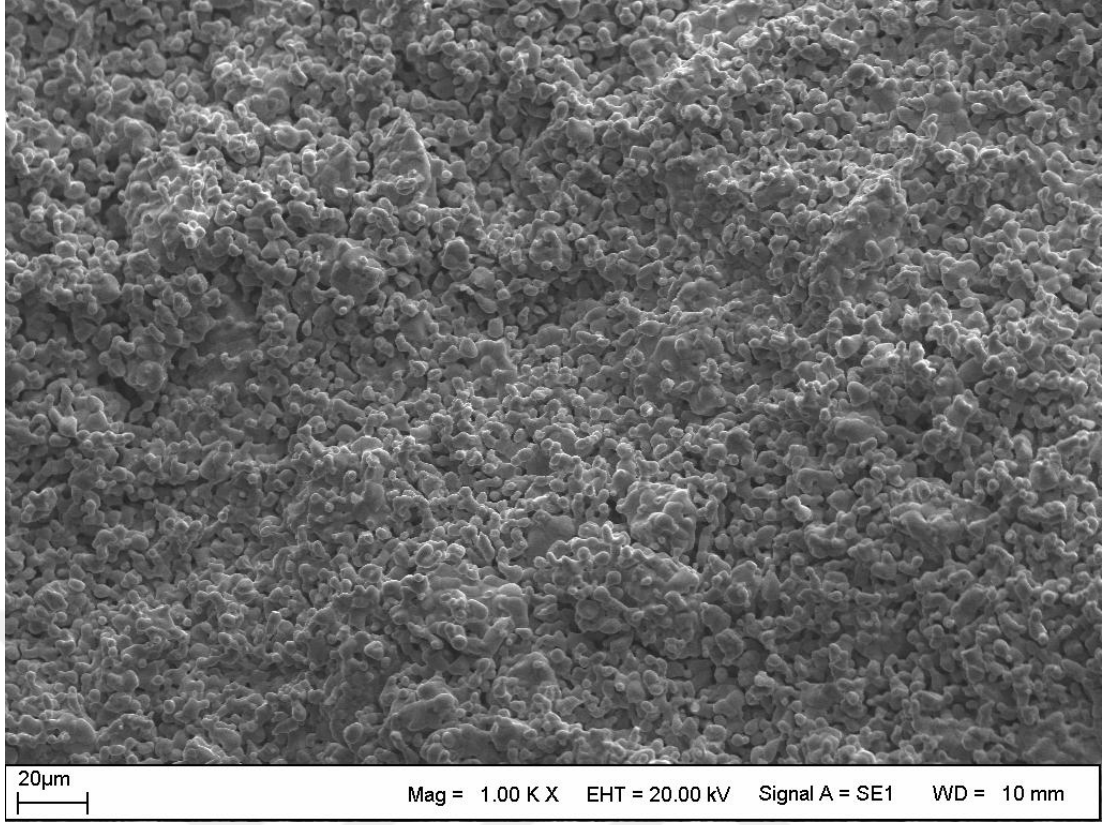


**Şekil 4.6.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.1$ ) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

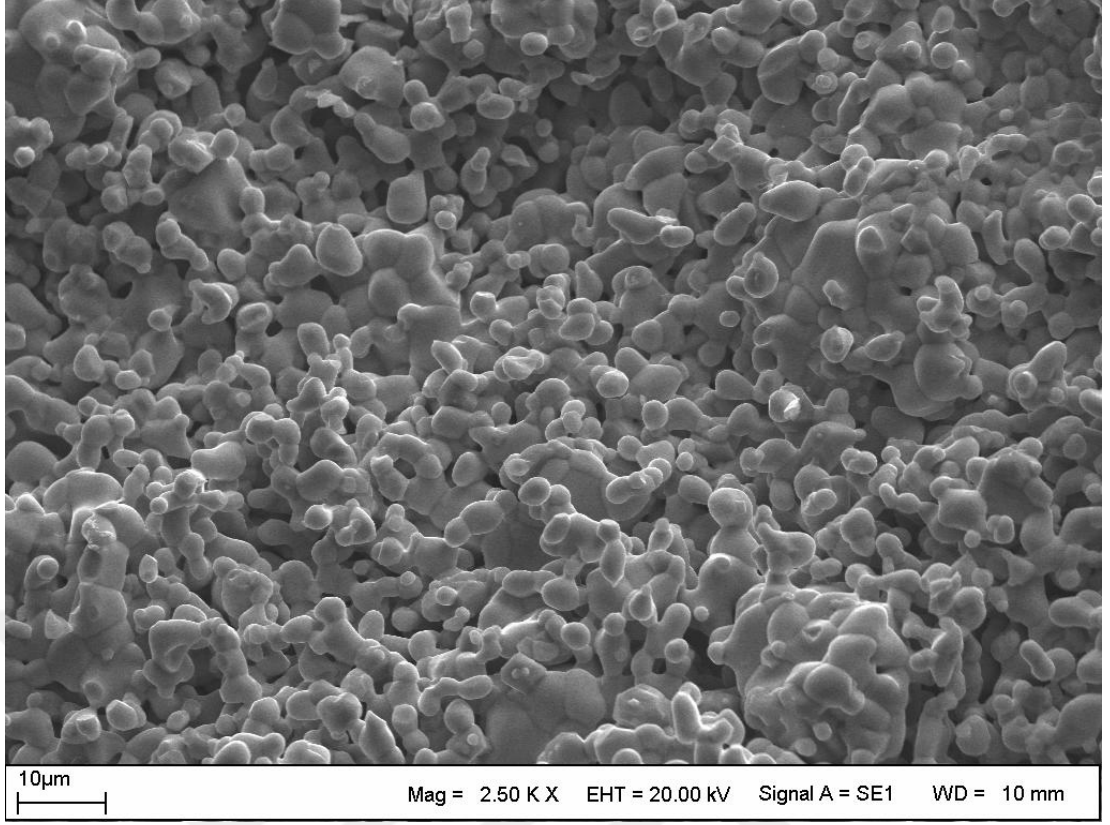


**Şekil 4.7.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.1$ ) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

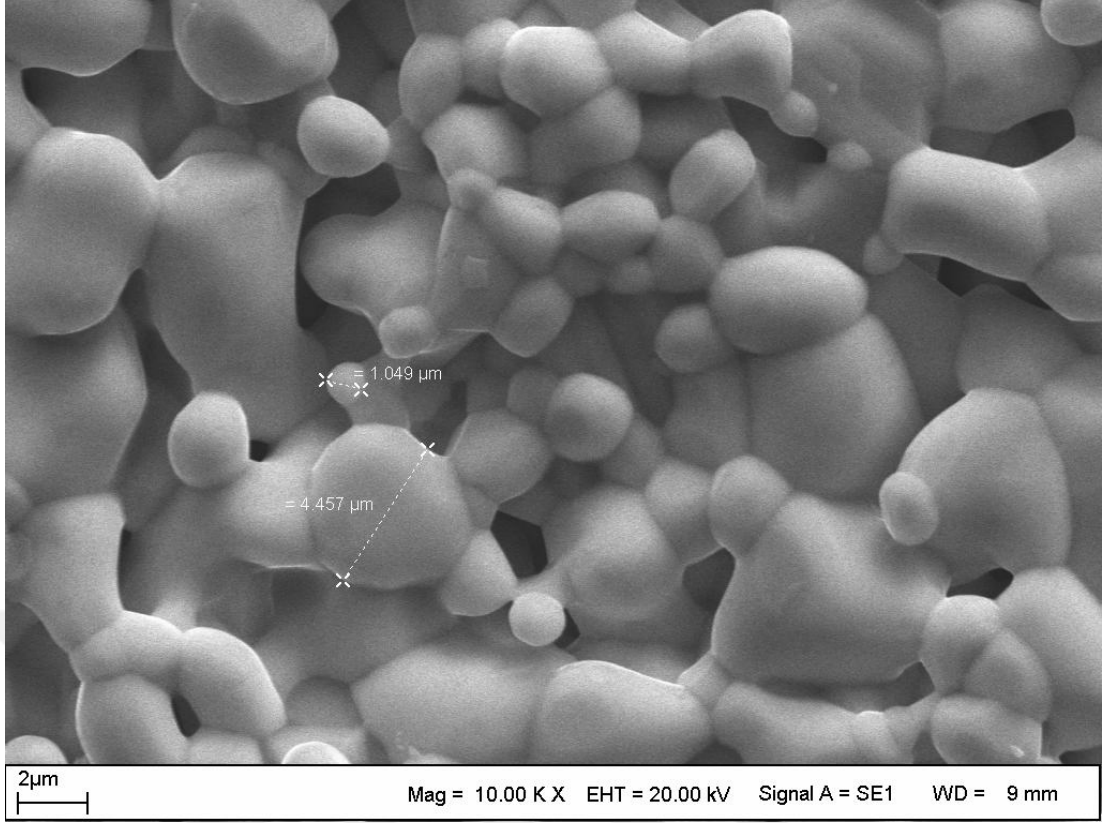
Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.1$ ) numunesinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilen görüntüler sırasıyla 1000 kat, 2500 kat ve 10000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir. Her üç resimde de sıkı bir şekilde yerleşmiş ve sınırları belirgin bir şekilde birbirlerinden ayrılan grain yapıları göze çarpmaktadır.



**Şekil 4.8.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A = Cr, x = 0.2) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

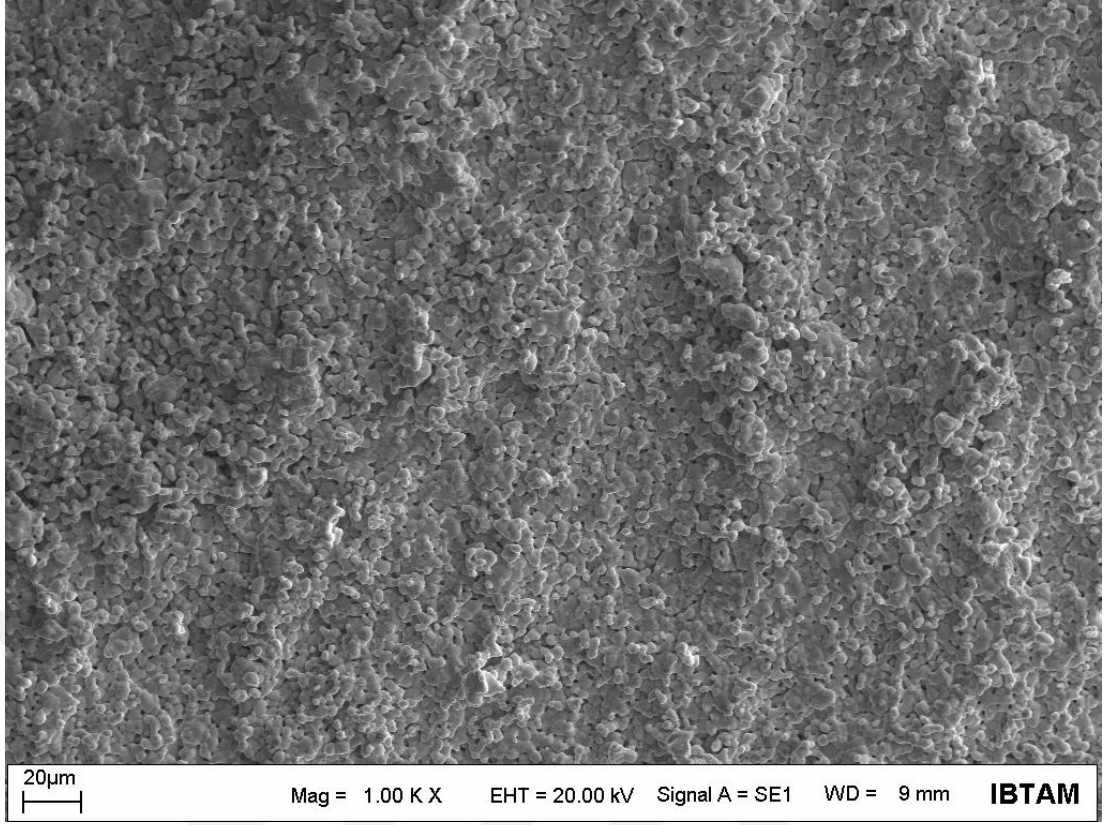


**Şekil 4.9.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.2$ ) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

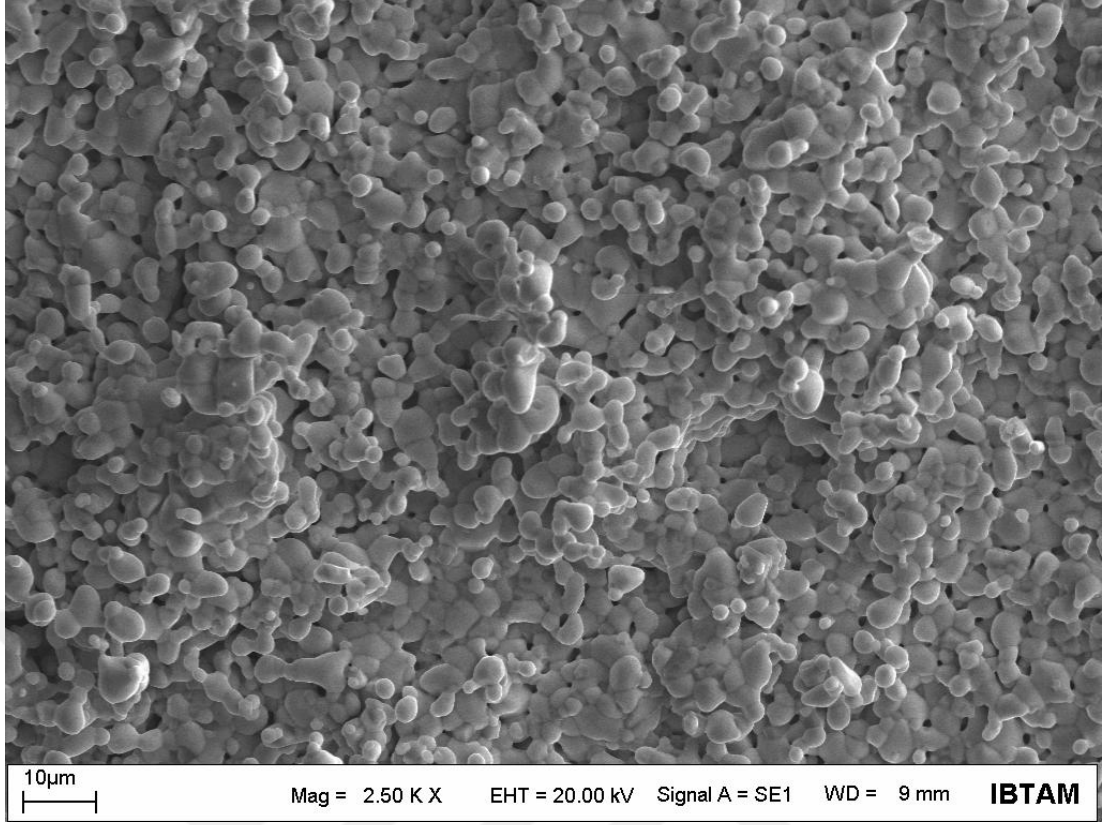


**Şekil 4.10.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.2$ ) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

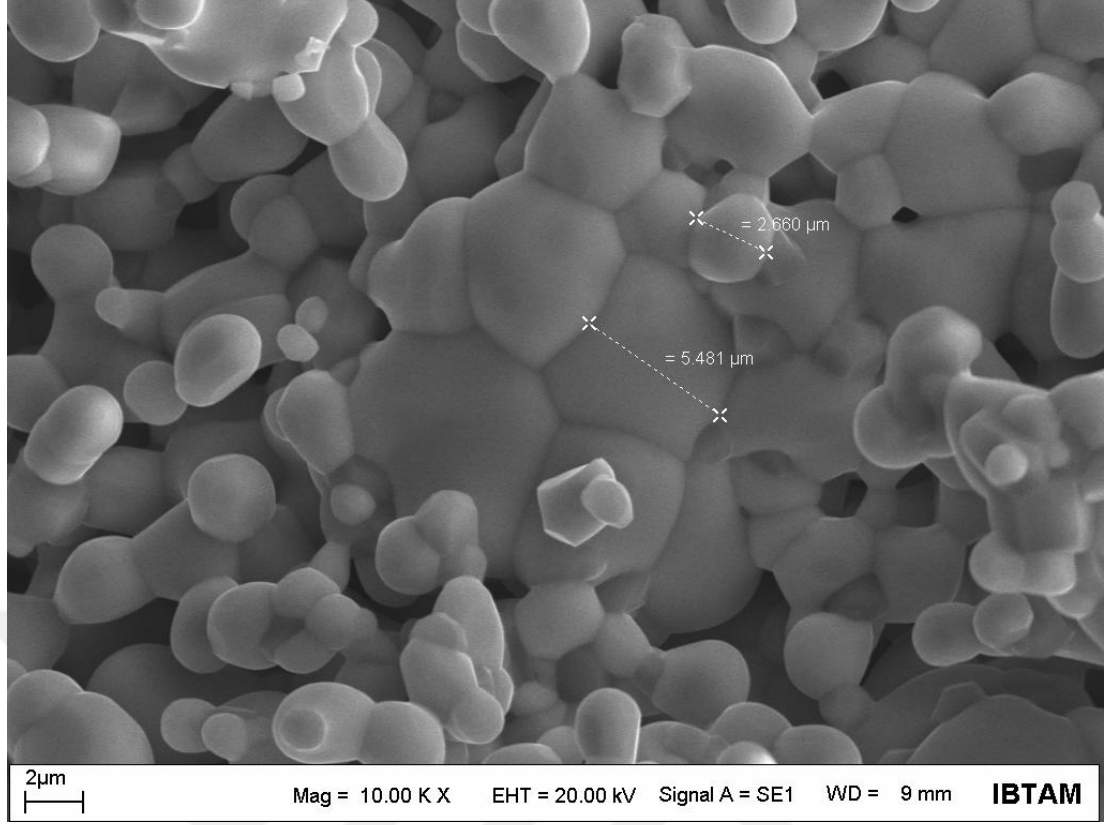
Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.2$ ) numunesinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilen görüntüler sırasıyla 1000 kat, 2500 kat ve 10000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir.



**Şekil 4.11.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A = Cr, x = 0.25) numunesinin 1000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.



**Şekil 4.12.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  (A = Cr, x = 0.25) numunesinin 2500 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.



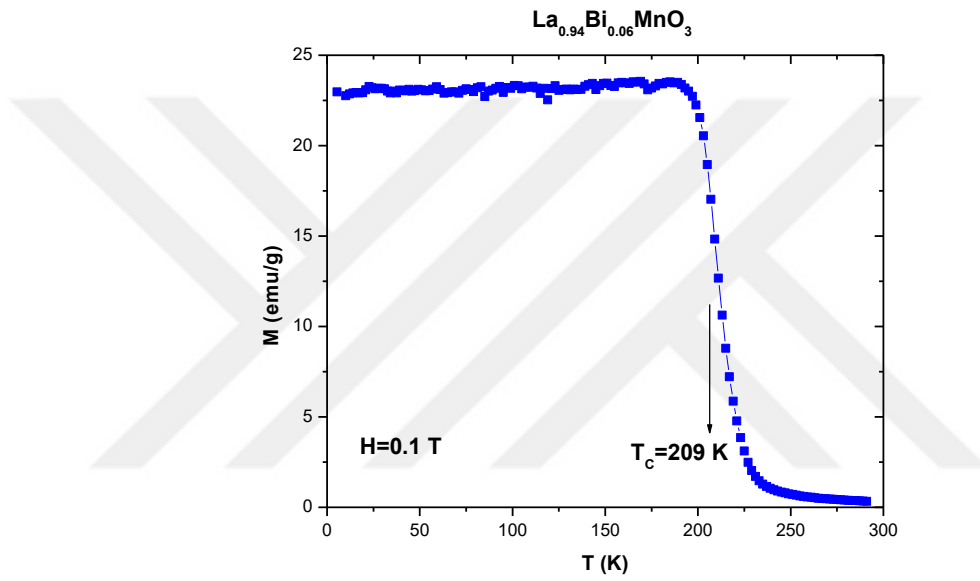
**Şekil 4.13.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanan  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.25$ ) numunesinin 10000 kat büyütme altında alınan SEM fotoğrafı.

Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te katı-hal reaksiyon yöntemiyle üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0.25$ ) numunesinin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları, pelet formundaki numunelerin kırılarak iç kısımlarından elde edilmiş görüntülerden oluşmaktadır. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te verilen görüntüler sırasıyla 1000 kat, 2500 kat ve 10000 kat büyütme sonucu elde edilmiştir.

#### 4.1.4. Manyetik Özellikler

Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının ( $T_c$ ) belirlenmesi açısından önemli olduğundan öncelikle numunenin M-T eğrileri elde edilmiştir. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) numunesinin, 0.1 T manyetik alan değişiminde alınan M-T eğrileri verilmiştir. Ortorombik kristal

yapısına sahip numunenin manyetik faz geçişini hangi sıcaklıkta gerçekleştirdiğini öğrenmek için M-T eğrilerini incelememiz gerekmektedir. M-T grafiklerinden  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) örneğine ait Curie sıcaklığı yaklaşık olarak 0.1 T manyetik alan altında 209 K civarında olduğu belirlenmiştir. Bu  $T_c$  değeri manyetik faz geçişin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yani  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x = 0,0$ ) numunesi  $T_c$  sıcaklığını altında veya üstündeki sıcaklıklarda farklı manyetik davranış sergilemektedir.

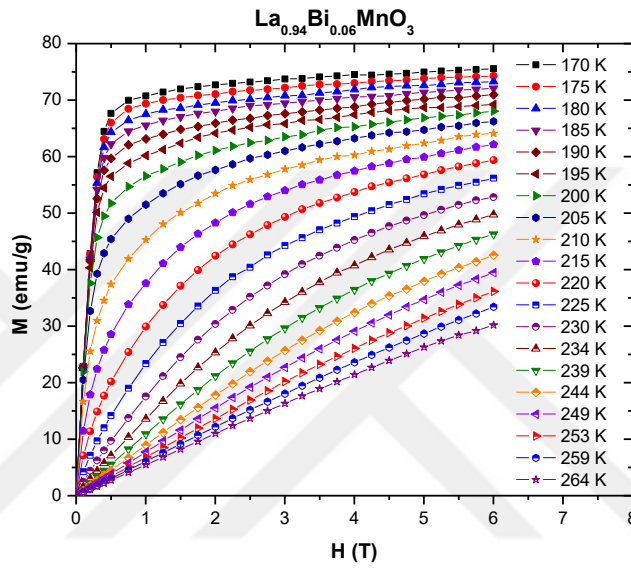


**Şekil 4.14.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) örneğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).

Şekil 4.14'te uygulanan farklı manyetik alan değerlerinin M-T eğrilerinin karakteristiğini nasıl değiştirdiği görülmektedir. Artan manyetik alan, uygulanan alan yönünde yönelmiş manyetik moment sayısını arttırdığından, manyetik geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına ve numunenin manyetizasyonunun artmasına neden olduğu görülmüştür. Sonuç olarak,  $T_c$  sıcaklığının üstünde numune paramanyetik faza sahipken, altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik faza sahiptir.

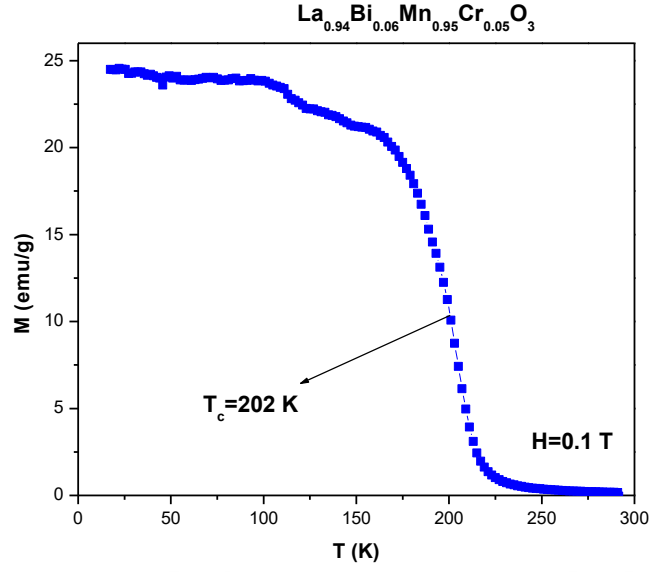
M-H eğrileri numunenin manyetik entropi değişiminin belirlenmesi için de önemli bir ölçüm grubunu oluşturmaktadır. M-H eğrilerindeki sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerin büyüklüğü manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x= 0,0$ )

numunesinin manyetizasyonunun manyetik alana bağıllığının daha iyi bir şekilde anlaşılması amacıyla, Curie sıcaklığının üstündeki ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınan tek yönlü M-H eğrileri incelenebilir. Bu amaçla şekil 4.15'te 0-6 T'lık tek yönlü alan değişimleri için elde edilen M-H eğrileri verilmiştir. Numunenin sıcaklığının yükselmesi ile ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş bu eğrilerden açıkça izlenebilmektedir. Şekil 4.15'te de görüleceği gibi ısıtma işlemi, numunenin manyetik doğası üzerinde büyük bir etki oluşturmaktadır.

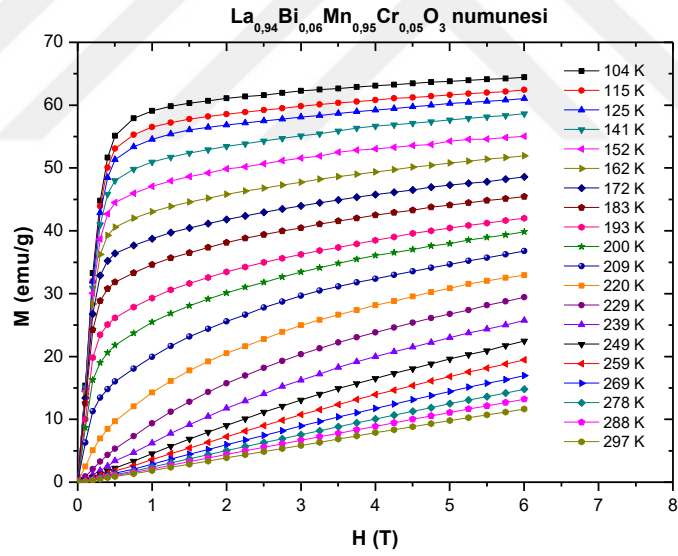


**Şekil 4.15.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.

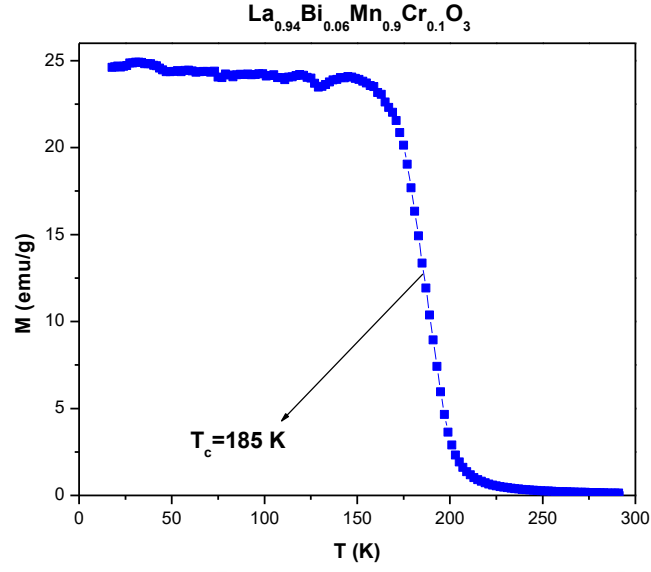
Manyetik geçiş sıcaklıkları civarında yapıda meydana gelen manyetik faz değişiminin daha iyi izlenebilmesi ve manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,0$ ) numunenin 0-6 T manyetik alan aralığında, farklı sıcaklıklarda alınan izotermal M-H eğrileri detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda paramanyetik davranış gözlenirken sıcaklığın azalmasıyla beraber ferromanyetik karakterin baskın hale gelmeye başladığı ve düşük sıcaklıklarda ise tamamen ferromanyetizmanın baskın olduğu belirlenmiştir. Aynı benzer özellikler  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.05; 0.1; 0.2; 0.25$ ) içinde gözlenmiştir.



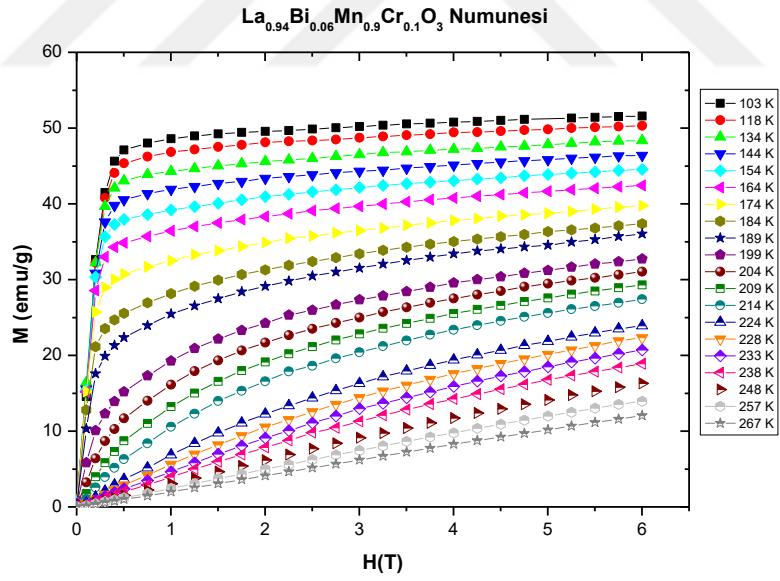
**Şekil 4.16.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,05$ ) örneğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).



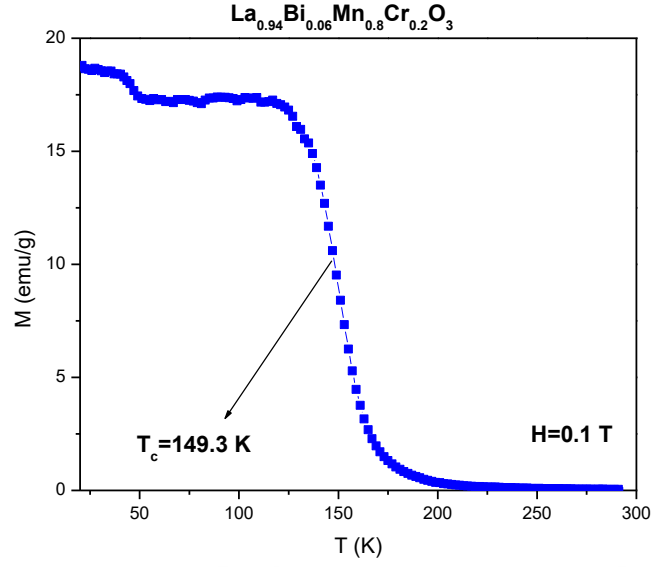
**Şekil 4.17.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,05$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.



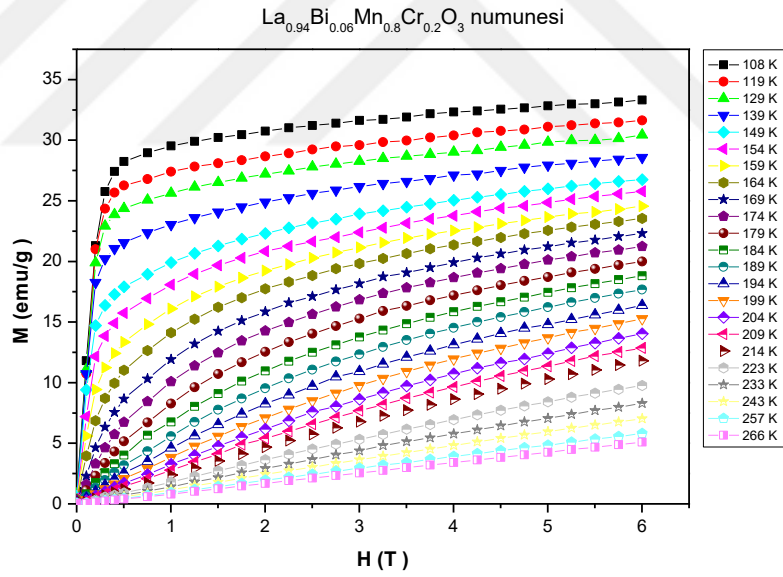
Şekil 4.18.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,1$ ) örneğine ait 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).



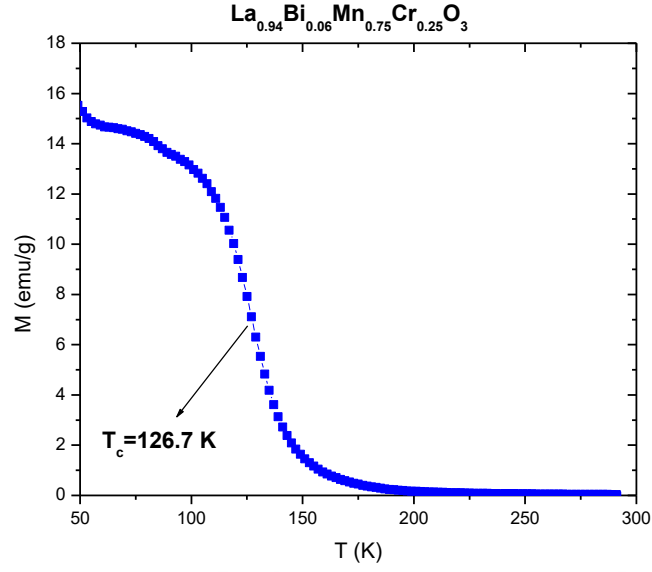
Şekil 4.19.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,1$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.



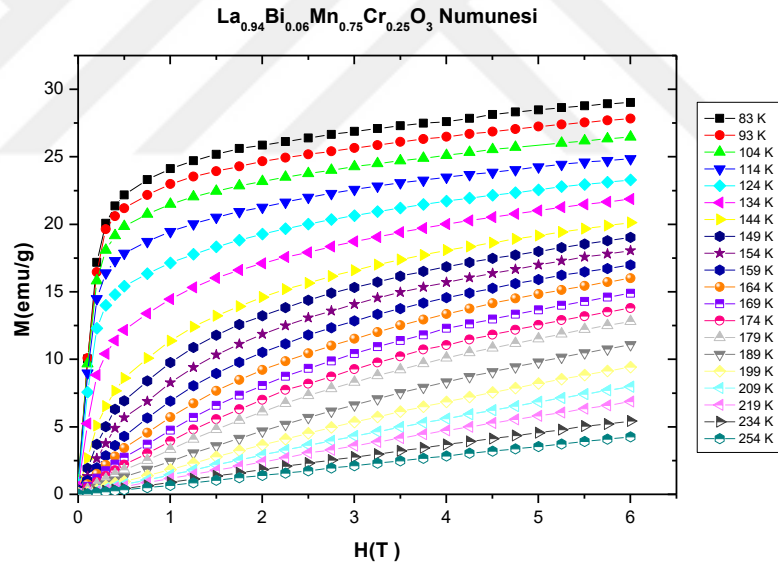
**Şekil 4.20.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,2$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).



**Şekil 4.21.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,2$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.



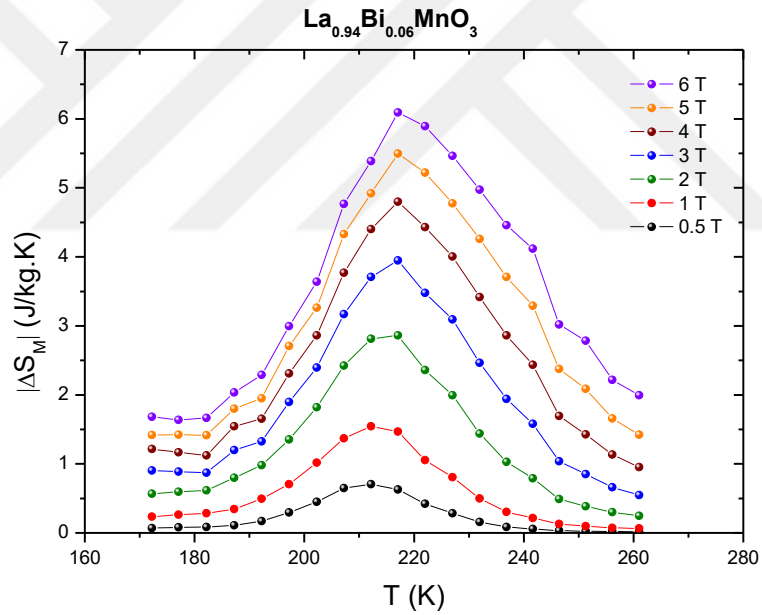
**Şekil 4.22.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,25$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 0.1 T manyetik alan altında manyetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi (M-T).



**Şekil 4.23.**  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0,25$ ) numunesine ait farklı sıcaklıklarda 6T manyetik alan altında alınan M-H eğrileri.

#### 4.1.5. Manyetokalorik Özellikler

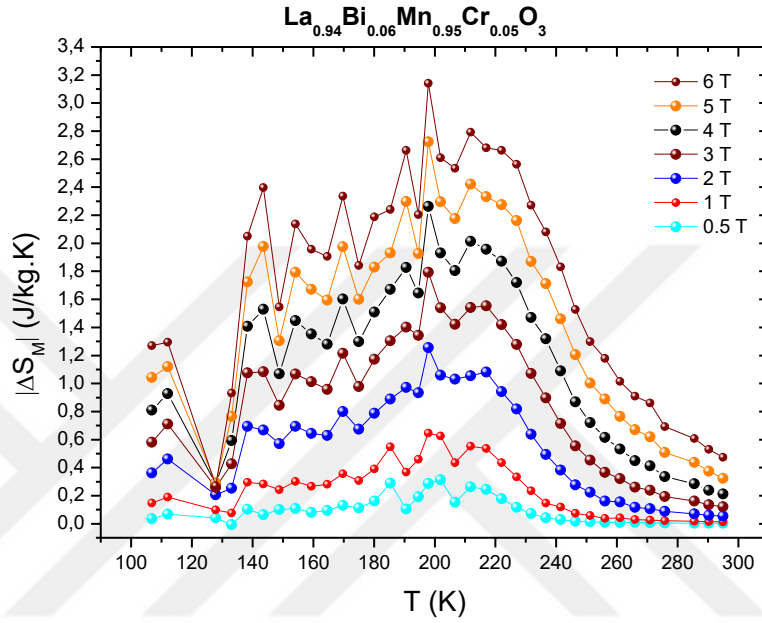
İzotermal manyetizasyon eğrileri numunenin manyetik entropi değişiminin belirlenmesi için de önemli bir ölçüm grubunu oluşturmaktadır. M-H eğrilerindeki sıcaklığa ve manyetik alana bağlı değişimlerin büyüklüğü manyetik entropi değişiminin büyüklüğünü belirleyen önemli bir parametredir. Numunelerin manyetik alan etkisiyle sıcaklıklarında meydana gelen değişim olarak tanımlanan manyetokalorik etki, manyetik entropi değişimi cinsinden ifade edilebilir. Dolayısıyla manyetik entropi değişimi, manyetokalorik etkinin bir ölçüsünü oluşturur. Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0$ ) numunenin manyetik entropi değişimlerinin hesaplanabilmesi için izotermal manyetizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numunenin manyetik entropi değişimi ( $|\Delta S_M|$ ), şekil 4.24'te verilen izotermal manyetizasyon eğrilerinden hesaplanmıştır.



**Şekil 4.24.** Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.00$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

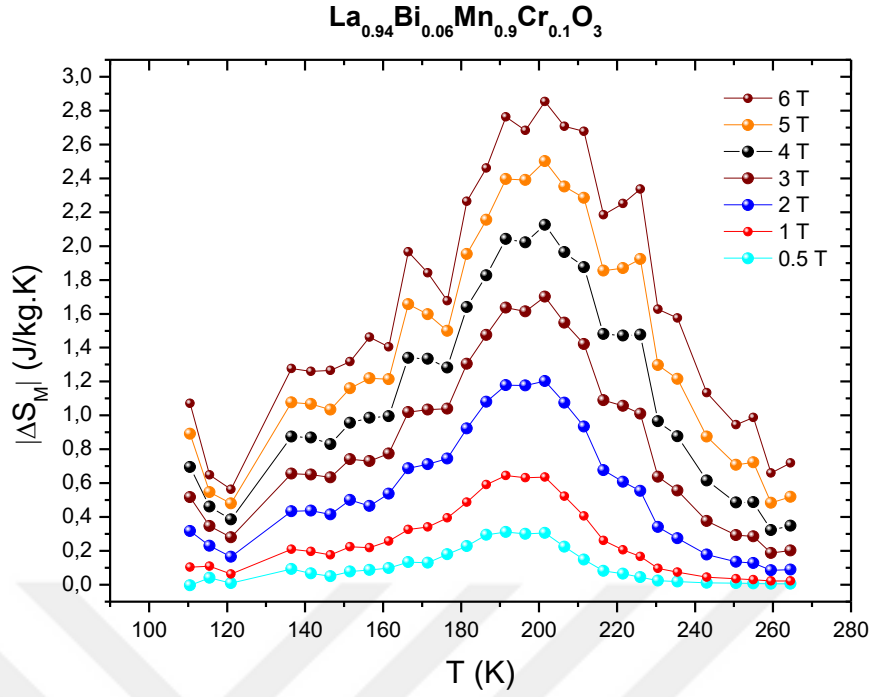
Şekil 4.24'te katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.00$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. Dış

manyetik alanın artmasıyla Tc sıcaklığında belirgin bir kayma olmadığı gözlenmiştir. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ( $|\Delta S_M|$ ) sırasıyla yaklaşık olarak 0.7, 1.54, 2.86, 3.94, 4.79, 5.49 ve 6.1 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.



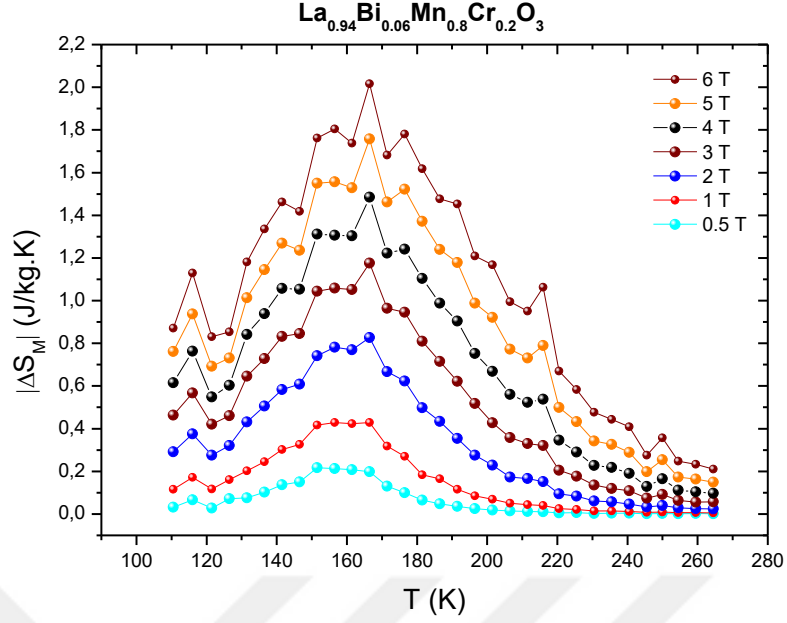
**Şekil 4.25.** Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x=0.05$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.25'te katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Cr}$ ,  $x=0.05$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Benzer şekilde 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T'lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ( $|\Delta S_M|$ ) sırasıyla yaklaşık olarak 0.28, 0.64, 1.25, 1.79, 2.26, 2.72 ve 3.14 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.



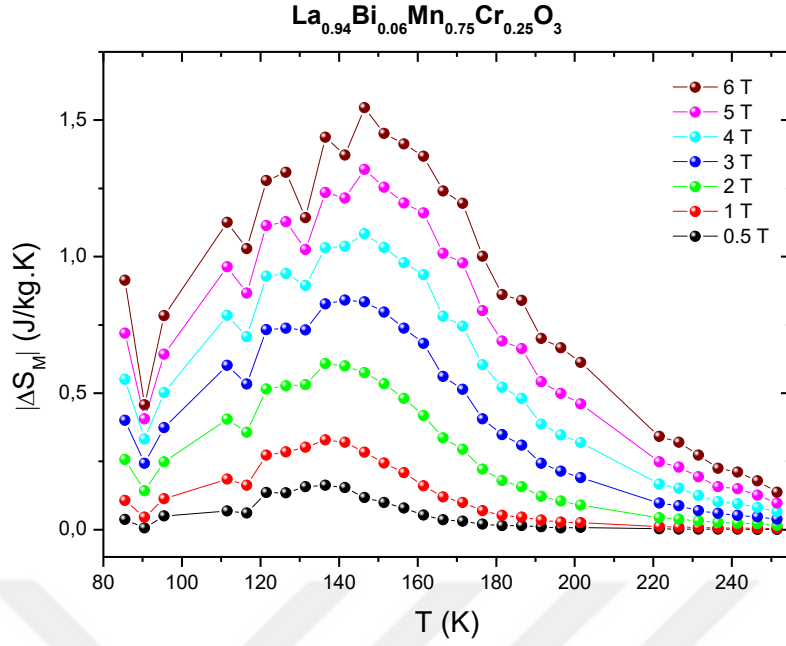
**Şekil 4.26.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.1$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.26’da katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.1$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ( $|\Delta S_M|$ ) sırasıyla yaklaşık olarak 0.31, 0.65, 1.2, 1.7, 2.12, 2.50 ve 2.85 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.27.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.2$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.27’de katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.2$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ( $|\Delta S_M|$ ) sırasıyla yaklaşık olarak 0.21, 0.42, 0.82, 1.17, 1.48, 1.75, 2.01 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.28.** Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.25$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı.

Şekil 4.28’de katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_3$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ,  $x=0.25$ ) numunesinin manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmektedir. Eğrilerden de görüleceği üzere, manyetik entropi değişimleri numunenin Curie sıcaklığı civarında bir maksimum değişim vermektedir. 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6T’lık manyetik alan değişimleri altında eğrilerin pik değerlerinden belirlenen maksimum manyetik entropi değişimleri ( $|\Delta S_M|$ ) sırasıyla yaklaşık olarak 0.16, 0.32, 0.60, 0.84, 1.08, 1.32, 1.54 J/kg.K ölçülmüştür. Artan manyetik alana bağlı olarak manyetik entropinin de arttığı gözlenmiştir.

## 5.SONUÇ VE TARTIŞMA

Katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan,  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$ ) tüm numuneler için oda sıcaklığında x-ışını spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrum sonuçlarına göre, numunelerin tek fazda olduğunu ve ortorombik yapıya sahip olduğunu gözlenmiştir. Elde edilen spektrumlarda, kırınım piklerinin tüm numuneler için aynı olduğu ve yapısal parametrelerde önemli bir değişiklik olmadığını açıkça gösterdiği gözlenmiştir. Yapısal bozulma Jahn-Teller (JT) etkisinden ileri gelir ve Bi içeren manganitlerde  $6s^2$  tek çiftli  $\text{Bi}^{3+}$  iyon karakterini polarize eder [69]. Biswas ve arkadaşları [70], JT aktif olmayan  $\text{Cr}^{3+}$  iyonlarının  $\text{Gd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  bileşikleri için JT aktif  $\text{Mn}^{3+}$  iyonlarının yerini alarak artan Cr içeriğiyle beraber JT dağılımının azaldığı sonucuna varmışlardır. İlginç bir şekilde, numunelerimiz için, X ışını kırınım modellerinde gözlenen iki katlı kırınım çizgileri, daha fazla Cr konsantrasyonu ( $x \geq 0.2$ ) için tek bir çizgiye dönüşmüştür. İkili kırılma çizgisinin yok olması, artan Cr katkılanması ile JT bozunumunun zayıflamasına bağlı olabilir. X-ışını kırınım deseni sonuçları, literatürle iyi bir uyum içinde oldukları gözlenmiştir [70].

Tüm numunelerin SEM görüntüleri, ortalama 1 ila 7 mikrometrelik bir düz polikristal yapıyı yansıtır ve tüm numuneler hemen hemen eşit ortalama tane büyüklüğü sahip oldukları gözlenmiştir. Manyetik özellikleri belirleyebilmek için tüm numunelerin manyetik ölçümleri yapılmış olup, 0.1 T' lık bir alan altında manyetizasyonun sıcaklık ile bağımlılığı ve  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$ ) numuneleri için -5 T ila 5 T uygulanan manyetik alan aralığında 15 K' de manyetizasyonun alana bağımlılığı gözlenmiştir. Elde edilen eğriler, bütün numunelerin Curie sıcaklığının etrafında ferromanyetizmadan paramanyetizmaya kayma yeteneğinin olduğunu göstermektedir. Curie sıcaklığı ( $T_c$ ), sıcaklığa bağlı olarak manyetizasyon varyasyonunun maksimum değerinin sıcaklığı olarak tanımlanır. Curie sıcaklığının  $x = 0.0$ 'dan  $x = 0.25$  arasında 209 K den 127 K' e kaydığı gözlenmiştir.

Numuneler için manyetizasyon eğrileri elde edilmiş olup tüm numunelerin düşük alanlarda hızlı bir artış ve tipik bir ferromanyetik davranış göstererek yüksek alanlarda doyuma yaklaştığı gözlenmiştir. Hazırlanan tüm numuneler için manyetizasyonun, ölçülen değerlerin farklı sıcaklık değerlerinde, uygulanan

manyetik alanın bir fonksiyonu oldukları gözlenmiştir.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$ ) numunelerden elde edilen manyetik entropi eğrileri Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) civarında belirli bir pik değerine sahiptir. Numunelerin pik sıcaklıkları ve pik değerleri manyetik alanla artar.  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$ ) numunelerden manyetik entropi değişimleri,  $H = 1\text{ T}$  manyetik alan değeri altında gözlenmiştir. Cr katkısı arttıkça  $1\text{ T}$  manyetik alanın altında manyetik entropi değişiyor  $|\Delta S_m|$  pik değerindeki düşüşün  $x = 0$  'dan  $x = 0.25$  'e kadar  $1.54\text{ J / kgK}$  'dan  $0.31\text{ J / kgK}$  'a düştüğü gözlenmiştir. Manyetik entropi değişiminde  $|\Delta S_m|$  azalma, artan Cr katkısı ile ferromanyetik özelliğin azalmasına bağlı olabilir. Yukarıda ifade edildiği gibi, ferromanyetik azalmaya bağlı olarak, doyum manyetizasyonu ( $M_s$ )  $x = 0$  ve  $x = 0.25$  için  $86.13\text{ emu/g}$  den  $35.69\text{ emu/g}$  'a kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu durum bir numunenin çok büyük bir manyetik entropi değişikliğine sahip olması şartlarından biridir. Doyum manyetizasyonuna ek olarak, manyetik faz geçişinin doğası, bir numunenin büyük manyetik entropi değişikliğine sahip olması için başka bir anahtar parametredir.  $|\Delta S_m|$  pik değerindeki düşüş doyum manyetizasyonundaki azalmaya ve birinci dereceden faz geçişinin doğasının artan Cr miktarı ile ikinci dereceden faz geçişine geçtiği söylenebilir.

## 6.KAYNAKÇA

- [1] Hysteresis and Magnetocaloric Effect, <http://www.lassp.cornell.edu/sethna/hysteresis> (on-line access on 27 May, 2019).
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Tsokol, *Recent developments in magnetocaloric materials* **Rep. Prog. Phys.** 68 (2005) 1479.
- [3] <https://www.yumpu.com/tr/document/read/24504427/bor-tabanla-manyetik-malzemeler-savunma-sanayii-ma-1-4-steaarlaaa/2> (on-line access on 27 May, 2019).
- [4] Seda Aksoy, The Investigation of Structural and Magnetic Properties of  $GdSi_{2-y}Ge_{2-y}Ga_{2y}$  Alloy , Master' s Thesis, Ankara University Turkey , 2006.
- [5] A.M. Tishin and Y.I. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia. 2003 p. 4-7.
- [6] A. Kitanovski, P.W. Egolf, *Thermodynamics of magnetic refrigeration*, **Int. Journal of Refrigeration** , 29, (2006), 3–21.
- [7] M. AKDEMİR, O. EKREN, A. YILANCI, *Magnetocaloric Materials and Magnetic Refrigeration Basics* **Refrigeration, Fire Fighting and Sanitary Journal** (2014) , 15-26.
- [8] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V. Pecharsky, K. Gschneider, M. Osborne, I. Anderson, *Description and performance of anear-room temperature magnetic refrigerator*, **Advances in Cryogenic Engineering**, 43, (1998), 1750-1766.
- [9] <http://hyperphysics.phyastr.gsu.edu/hbase/Solids/hyst.html> (on-line access on 27 May, 2019).
- [10] Magnetic Refrigeration Technology at Room Temperature (2019) <https://www.intechopen.com/books/trends-in-electromagnetism-from-fundamentals-to-applications/magnetic-refrigeration-technology-at-room-temperature> (on-line access on 27 May, 2019).
- [11] H.D. Megaw, *Crystal structure of double oxides of the perovskite type*, **Proc. Phys. Soc.**, 58 (1946) 133-154.
- [12] G.V. Brown, *Magnetic heat pumping near room temperature* , **J. Appl.Phys.**, 47 (1976) 3673–3680.
- [13] E.A.R.Assirey, *Properties and their related biochemical and industrial application* **S. Phar. Jour.** (2019).

- [14] V.Serkan Kolat, 'Magnetic and magnetocaloric properties of LaCaMnO and FeCrCuNbSiB compound', Phd Thesis, Inonu Universty, Turkey, 2007.
- [15] T. Morelli, A.M. Mance et. al. *Magnetocaloric properties of doped lanthanum manganite films* **J. Appl. Phys.** 79 (1996) 373.
- [16] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Tsokol, *Recent developments in magnetocaloric materials* **Rep. Prog. Phys.** 68 (2005) 1479.
- [17] M.H. Phan, S.C. Yu, *Review of the magnetocaloric effect in manganite materials* **J. Magn. Magn. Mater.** 308 (2007) 325.
- [18] A.E. Irmak, A. Coskun, E. Tasarkuyu, S. Akturk, G. Unlu, Y. Samancioglu, B. M. Kaynar, A. Yucel, *The influence of the sintering temperature on the structural and the magnetic properties of doped manganites: La<sub>0.95</sub>Ag<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.75</sub>Ag<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub>* **J. Magn. Magn. Mater.** 322 (2010) 945.
- [19] V.S. Kolat, T. Izgi, A.O. Kaya, N. Bayri, H. Gencer, S. Atalay, *Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge-ordered Pr<sub>0.68</sub>Ca<sub>0.32-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0,0.1, 0.18, 0.26 and 0.32) compounds* **J. Magn. Magn. Mater.** 322 (2010) 427.
- [20] P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Wang, S.W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyrion, *Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite A<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.25,0.30)* **Phys. Rev. B** 56 (1997) 8265.
- [21] C. Zenner, *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure* **Phys. Rev.** 82 (1951) 403.
- [22] Y.D. Zhao, J. Park, R.J. Jung, H.J. Noh, S.J. Oh, *Structure, magnetic and transport properties of La<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>* **J. Magn. Magn. Mater.** 280 (2004) 404.
- [23] H. Gencer, S. Atalay, H.I. Adiguzel, V.S. Kolat, *Magnetocaloric effect in the La<sub>0.62</sub>Bi<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> compound* **Physica B** 357 (2005) 326.
- [24] T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, Y. Koizumi, *Electrical and Magnetic Properties and Colossal Magnetoresistance Effect of La<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>* **Jpn. J. Appl. Phys.** 45 (2006) 8666.
- [25] V. Dayal, V.P. Kumar, *Investigation of complex magnetic state in La<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>* **J. Magn. Magn. Mater.** 361 (2014) 212.
- [26] S. Atalay, V.S. Kolat, H. Gencer, H.I. Adiguzel, *Magnetic entropy-change in La<sub>0.67-x</sub>Bi<sub>x</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> compound* **J. Magn. Magn. Mater.** 305 (2006) 452.
- [27] V.A. Khomchenko, I.O. Troyanchuk, O.S. Mantyskaya, M. Tovar, H. Szymczak, **J. Exp. Theor. Phys.** 103 (2006) 64.

- [28] M. Gajek, M. Bibes, F. Wyczisk, M. Varela, J. Fontcuberta, A. Barthelémy, *Growth and magnetic properties of multiferroic  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{MnO}_3$  thin films* **Phys. Rev. B** 75 (2007) 174417.
- [29] H.G. Zhang, Y.T. Li, X.G. Dong, Q.T. Hou, Y.C. Huang, H. Liu, Q. Li, *X-ray absorption spectroscopy and photoemission study of Bi-doped  $\text{LaMnO}_3$*  **J. Phys. Conf. Ser.** 430 (2013) 012072.
- [30] T.Ogawa, A.Sandhu, M.Chiba, H.Takeuchi, Y.Koizumi, *Electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$*  **J.Magn.Magn.Mater.** 290291 (2005) 933.
- [31] H. Chiba, T. Atou, Y. Syono, *Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  :Hole-Doping Effect on Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$*  **J. Solid State Chem.** 132 (1997) 139.
- [32] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono, S.I. Akimoto, *Magnetic Properties and Crystal Distortions of  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiCrO}_3$*  **J. Phys. Soc. Jpn.** 25 (1968) 1553.
- [33] J.L. Garcia-Munoz, C. Frontera, M.A.G. Aranda, A. Llobet, C. Ritter, *High-temperature orbital and charge ordering in  $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$*  **Phys. Rev. B** 63 (2001) 064415.
- [34] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono, *Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite  $\text{BiMnO}_3$*  **J. Solid State Chem.** 145 (1999) 639.
- [35] C.-H. Yang, T.Y. Koo, S.-H. Lee, C. Song, K.-B. Lee, Y.H. Jeong, *Orbital ordering and enhanced magnetic frustration of strained  $\text{BiMnO}_3$  thin films* **Europhys. Lett.** 74 (2006) 348.
- [36] A. Moreira dos Santos, A.K. Cheetham, T. Atou, et al., *Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic  $\text{BiMnO}_3$*  **Phys. Rev. B** 66 (2002) 064425.
- [37] Z.H. Chi, C.J. Xiao, S.M. Feng, F.Y. Li, C.Q. Jin, X.H.Wang, R.Z. Chen, L.Y. Li, *Manifestation of ferroelectromagnetism in multiferroic  $\text{BiMnO}_3$*  **J. Appl. Phys.** 98 (2005) 103519.
- [38] T. Izgi, V.S. Kolat, N. Bayri, H. Gencer, S. Atalay. *Structural, magnetic and magnetocaloric properties of the compound  $\text{La}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{MnO}_3$*  **J.Magn.Magn.Mater** 372 (2014) 112–116.
- [39] V.S. Kolat, U. Esturk, T. Izgi, H. Gencer, S. Atalay. *The structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33$ ) compounds* **J. of All. and Comp.** 628 (2015) 1–8.
- [40] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider, *Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_d(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$*  **Phys. Rev. Lett.** 78 (1997) 4494.

- [41] O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications* **Nature** 415 (2002) 150.
- [42] A.P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance* **J. Phys. Condens. Matter** 9 (1997) 8171.
- [43] H. Gencer, V.S. Kolat, S. Atalay, *Microstructure and magnetoresistance in  $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}V_xO_3$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.15$  and  $0.25$ ) compound* **J. Alloys Comp.** 422 (2006) 40.
- [44] R.V. Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$*  **Phys. Rev. Lett.** 71(1993) 2331.
- [45] S. Jin, T.H. Tiel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Film* **Science** 264 (1994) 413.
- [46] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J.L. Garcia-Munoz, X. Obradors, *Chemical tuning of the colossal magnetoresistance of ferromagnetic perovskites* **Europhys. Lett.** 34 (5) (1996) 379.
- [47] G.V. Brown, *Magnetic heat pumping near room temperature* **J. Appl. Phys.** 47 (1976) 3673.
- [48] M. Foldeaki, R. Chahine, T.K. Bore, *Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design* **J. Appl. Phys.** 77 (1995) 3528.
- [49] X.X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, G.F. Sun, K.W. Wong, X. Bohigas, *Appl. Magnetocaloric effect in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_\delta$  and  $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_\delta$  bulk materials* **Phys. Lett.** 69 (1996) 3596.
- [50] K. Huang, Z.B. Guo, D.H.Wang, T.W. Du, *Large magnetic entropy change in  $La_{0.67-x}Gd_xCa_{0.33}MnO_3$*  **J. Magn. Magn. Mater.** 173 (1997) 302.
- [51] X. Bohigas, J. Tejada, E. Barco, X.X. Zhang, M. Sales, *Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites* **Appl. Phys. Lett.** 73 (1998) 390.
- [52] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Wisnieski, K. Piotrowski, *Magnetocaloric effect in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for  $x=0.13$  and  $0.16$*  **Appl. Phys. Lett.** 77 (2000) 1026.
- [53] Y. Sun, W. Tong, N. Liu, Y.H. Zhang, *Magnetocaloric effect in polycrystalline  $(La_{0.5}Gd_{0.2})Sr_{0.3}MnO_3$*  **J. Magn. Magn. Mater.** 238 (2002) 25.
- [54] H. Chen, C. Lin, D. Dai, *Magnetocaloric effect in  $(La,R)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  ( $R=Gd, Dy, Tb, Ce$ )* **J. Magn. Magn. Mater.** 257 (2003) 254.

- [55] A.M. Gomes, M.S. Reis, A.P. Guimaraes, *Magnetocaloric effect on the  $Pr_{0.43}Gd_{0.25}Ca_{0.32}MnO_3$  manganite* **J. Magn. Mater.** 272 (2004) 2385.
- [56] A.N. Ulyenov, I.S. Maksimov, E.B. Nyeanchi, S.C. Yu, *Crystal symmetry and pressure effects on the properties of mixed-valence manganites* **J. Magn. Mater.** 258 (2003) 312.
- [57] L.E. Hueso, J. Rives, *Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$*  **J. Appl. Phys.** 86 (1999) 3881.
- [58] P.A. Joy, P.S. Kumar, S.K. Date, **Mater. Res. Bull.** 34 (1999) 214.
- [59] Y.H. Huang, S.W. Cheong, P.G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped  $LaMnO_3$*  **Phys. Rev. Lett.** 75 (1995) 914.
- [60] J. Blasco, J. Garcia, J.M. de Teresa, M.R. Ibarra, J. Perez, P.A. Algarable, C. Marquina, C. Ritter, *Structural, magnetic, and transport properties of the giant magnetoresistive perovskites  $La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$*  **Phys. Rev. B** 55 (1997) 8905.
- [61] H. Gencer, S. Atalay, H.I. Adiguzel, V.S. Kolat, *Magnetocaloric effect in the  $La_{0.62}Bi_{0.05}Ca_{0.33}MnO_3$  compound* **Physica B** 357 (2005) 326.
- [62] K. Ghosh, S.B. Ogale, R. Ramesh, R.L. Greene, T. Venkatesan, K.M. Gapchup, R. Bathe, S.I. Patil, *Transition element doping effects in  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$*  **Phys. Rev. B** 59 (1999) 533.
- [63] V.S. Kolat, H. Gencer, S. Atalay, *Magnetic and electrical properties of  $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$  two-phase composite* **Physica B** 371 (2006) 199.
- [64] R.D. Sanchez, J. Rivas, C. Vazquez-Vazquez, M.A. Lopez-Quintela, M.T. Causa, M. Tovar, S.B. Oseroff, *Giant magnetoresistance in fine particle of  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  synthesized at low temperatures* **Appl. Phys. Lett.** 68 (1996) 134.
- [65] H. Gencer, M. Pektas, Y. Babur, V.S. Kolat, T. Izgi, S. Atalay, *Electrical Transport and Magnetoresistance of  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3: Ag_x$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) Composites* **J. of Magn.** 17 (3) (2012) 176.
- [66] P. Kameli, H. Salamati, A. Heidarian, H. Bahrami, *Ferromagnetic insulating and reentrant spin glass behavior in Mg doped  $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$  manganites* **J. Non-Cryst. Sol.** 355 (2009) 917.
- [67] K.R. Reddy, A.K. Bhatnagar, M. Dasari, *Structural, magnetic and electrical properties of Mg doped  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  manganites* **AIP Conf. Proc.** 1447 (2012) 1211.
- [68] <https://ijournals.in/wp-content/uploads/2017/07/IJSHRE-2336.pdf> (on-line access on 27 May, 2019)

- [69] V. S. Kolat, S. Atalay, T. Izgi, H. Gencer, N. Bayri, *Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of  $La_{1-x}Bi_xMnO_3$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1, 0.2$ ) Compounds*, **Metal. And Mat. Trans.** , 46A 2591 (2015).
- [70] S. Biswas, M. H. Khan, S. Pal, E. Bose, *Evolution of magnetic properties in Cr doped manganites  $Gd_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Cr_xO_3$  ( $x=0.0-0.5$ )* **J. Mag. Mag. Mater.** 328, 31 (2013).



## 7.ÖZGEÇMİŞ

**Adı** : Uğur  
**Soyadı** : ÖZKAN  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Kadıköy / 28.03.1988  
**Adres** : Aslanbey Mah. Gebeş Sok. Pakize Oğuz Apt. No:25  
Kat: 2/4 Battalgazi / Malatya  
**E-posta** : [ugur88ozkan@gmail.com](mailto:ugur88ozkan@gmail.com)  
**Lisans** : İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü  
2007-2011

