

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LaCaNaMnO₃ Manganitinde La İyonuyla Nd ve Bi Yer
Değiştirmelerinin Malzemelerin Manyetik ve Manyetokalorik
Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi**

Afet Rüya KANDEMİR

FİZİK Anabilim Dalı

Nisan, 2025

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

**LaCaNaMnO₃ Manganitinde La İyonuyla Nd ve Bi Yer
Değiştirmelerinin Malzemelerin Manyetik ve Manyetokalorik
Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi**

Afet Rüya KANDEMİR

FİZİK Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi 24/04/2025 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Değerlendirilmiş ve Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Doç. Dr. Selda KILIÇ ÇETİN (Danışman)
: Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ
: Doç. Dr. Gönül AKÇA

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2023-16340

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Manyetokalorik Etki	2
1.3 Manyetokalorik Etkinin Tarihsel Gelişimi	7
1.4 Manyetokalorik Etkinin Ölçümü	8
1.4.1 Doğrudan Ölçümler	9
1.4.2 Dolaylı Ölçümler	9
1.5 Manyetizasyon Ölçümleri	9
1.6 Isı Kapasitesi Ölçümleri	11
1.7 Manyetik Soğutma Sistemleri	11
1.8 Perovskit Manganitler	13
1.8.1 Goldschmidt Tolerans Faktörü	14
1.8.2 Oktahedral Bozulması	15
1.8.3 Kristal Alan Yarılmaları ve Jahn Teller Bozunumu	16
1.8.4 Çiftli Değiş-Tokuş Etkileşmesi (Double Exchange)	17
1.8.5 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi (Super Exchange)	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1 Giriş	27
3.2 Sol-jel Yöntemiyle Malzeme Üretimi	27
3.2.1 Sol-jel Yöntemi	27
3.2.2 Örneklerin Hazırlanması	28
3.3 Yapısal Analizler	29
3.3.1 X-Işını Kırınımı Analizi	29
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopi (EDS) Analizi	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Giriş	35
4.2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) Bileşiğinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri	35

4.2.1 XRD Ölçüm Sonuçları	35
4.2.2 SEM Ölçüm Sonuçları	38
4.2.3 EDS Ölçümleri	52
4.2.4 Sıcaklığa Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri ($M(T)$).....	55
4.2.5 Manyetik Alana Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri $M(H)$	58
4.2.6 Manyetik Entropi Değişimi Ölçümleri ($-ΔS_M$)	64
4.3 $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) Bileşiğinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri	68
4.3.1 XRD Ölçüm Sonuçları	68
4.3.2 SEM Ölçüm Sonuçları	71
4.3.3 EDS Ölçüm Sonuçları	84
4.3.4 Sıcaklığa Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri $M(T)$	87
4.3.5 Manyetik Alana Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri ($M(H)$)	90
4.3.6 Manyetik Entropi Değişimi Ölçümleri ($-ΔS_M$)	95
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
5.1 Sonuçlar	99
5.1.1 Yapısal Analiz Sonuçları.....	99
5.1.2 Manyetik Sonuçlar	102
5.2. Öneri	103
KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	108

**LaCaNaMnO₃ Manganitinde La İyonuyla Nd ve Bi
Yer Değiştirmelerinin Malzemelerin Manyetik ve
Manyetokalorik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi**

Afet Rüya KANDEMİR

Danışman: Doç. Dr. Selda KILIÇ ÇETİN

FİZİK Anabilim Dalı

ÖZ

Bu çalışmada, LaCaNaMnO₃ manganitinde La bölgesine farklı konsantrasyonlarda Nd ve Bi katkılması yapılarak üretilen malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Malzemeler sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri detaylı olarak karakterize edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, elde edilen numunelerin kristal yapısını belirlemek için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile morfolojik ve elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Manyetik ölçümler, malzemelerin manyetokalorik özelliklerini değerlendirmek amacıyla uygulanmış ve izotermal manyetizasyon ölçümlerinden sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, Nd ve Bi katkılarının LaCaNaMnO₃ manganitinin manyetokalorik performansı üzerinde olumlu etkileri olduğu ve manyetokalorik uygulamalar için potansiyel oluşturduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki, Perovskit manganitler, Manyetik soğutma

**Investigation of the Effects of Nd and Bi Substitution for
La Ion in LaCaNaMnO₃ Manganite on the Magnetic and
Magnetocaloric Properties**

Afet Rüya KANDEMİR

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Selda KILIÇ ÇETİN

Department of Physics

ABSTRACT

In this study, the structural, magnetic, and magnetocaloric properties of materials synthesized by doping Nd and Bi at different concentrations into the La site of LaCaNaMnO₃ manganite were investigated. The materials were synthesized using the sol-gel method, and their structural, morphological, and magnetic properties were thoroughly characterized. X-ray diffraction (XRD) analyses were performed to determine the crystal structure of the obtained samples. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used for morphological and elemental analyses. Magnetic measurements were conducted to evaluate the magnetocaloric properties of the materials, and the temperature-dependent magnetic entropy changes were calculated from isothermal magnetization measurements. The results indicate that Nd and Bi doping has a positive impact on the magnetocaloric performance of LaCaNaMnO₃ manganite, demonstrating its potential for magnetocaloric applications.

Keywords: Magnetocaloric effect, Perovskite manganites, Magnetic cooling

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışma sürecim boyunca hiçbir zaman desteğini ve yardımını esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösterici olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Selda KILIÇ ÇETİN'e, değerli görüş ve tecrübelerini esirgemediğim benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Gönül AKÇA'ya, İleri Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki çalışma arkadaşlarım ve sayın hocalarıma, malzemelerin analizleri aşamasında her türlü desteği sunan Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na ve çalışma arkadaşlarıma, yüksek lisans tez çalışmamı FYL-2023-16340 projesi kapsamında destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve bu süreçte manevi desteğini her an hissettiğim değerli eşim Özkan KANDEMİR'e ve canım oğlum Çınar KANDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Afet Rüya KANDEMİR

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Üretilen perovskit manganit bileşiklerin kısaltmaları	35
Çizelge 4.2.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.04 bileşiklerine ait örgü parametreleri ve birim hücre hacmi	38
Çizelge 4.3.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin ortalama tanecik boyutu değerleri.	52
Çizelge 4.4.	LCNMO bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	53
Çizelge 4.5.	LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	53
Çizelge 4.6.	LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	54
Çizelge 4.7.	LCNMO-Nd0.04 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	55
Çizelge 4.8.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait T_C değerleri.....	58
Çizelge 4.9.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değişim değerleri.	67
Çizelge 4.10	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki RCP değerleri	68
Çizelge 4.11.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait örgü parametreleri ve birim hücre hacmi.....	70
Çizelge 4.12.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin ortalama tanecik boyutu değerleri	84
Çizelge 4.13.	LCNMO bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	84
Çizelge 4.14.	LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	85
Çizelge 4.15.	LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	86
Çizelge 4.16.	LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri	87
Çizelge 4.17.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait T_C değerleri.....	90
Çizelge 4.18.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değişim değerleri	98
Çizelge 4.19	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5T	98
Çizelge 5.1.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait örgü parametreleri.....	101
Çizelge 5.2.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait manyetik analiz sonuçları.....	103
Çizelge 5.3.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait manyetik analiz sonuçları.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi	2
Şekil 1.2.	Manyetokalorik etkinin iki temel sürecinin şematik gösterimi	3
Şekil 1.3.	Manyetokalorik etkinin S-T eğrisi.....	4
Şekil 1.4	M , ΔS_M ve ΔT_d değerlerinin T_C yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi	7
Şekil 1.5	$Gd_3Ga_5O_{12}$ bileşiğine ait izotermal manyetizasyon eğrileri	10
Şekil 1.6	Manyetik soğutma sistemleri ile geleneksel soğutma sistemlerinin karşılaştırılması .	13
Şekil 1.7	İdeal kübik perovskit yapı	14
Şekil 1.8.	Oktahedrelerin (a) bozulmadan önce ve (b) bozulmadan sonraki yapısı	16
Şekil 1.9	Kristal alan yarılmaları.....	16
Şekil 1.10	Jahn Teller bozunumu ve kristal alan yarılmaları	17
Şekil 1.10	Çiftli değiş-tokuş mekanizması	18
Şekil 1.11	$Mn^{+4} - O^{2-} - Mn^{+4}$ iyonları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimi	19
Şekil 1.12	$Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+3}$ iyonları arasında xy düzlemindeki FM etkileşimi	19
Şekil 1.13	$Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+3}$ iyonları arasında z eksenindeki AFM etkileşimi	20
Şekil 2.1.	$La_{0.6}Ca_{0.2}Na_{0.2}MnO_3$ bileşiğine ait XRD kırınım deseni	22
Şekil 2.2.	$La_{0.6}Ca_{0.2}Na_{0.2}MnO_3$ bileşiğine ait a) $M(T)$, b) $-\Delta S_M (J.Kg^{-1}) - T$ grafiği	22
Şekil 2.3.	$La_{0.7-x}Nd_xSr_{0.3}MnO_3$ ($x=0.42, 0.56, 0.7$) bileşiğine ait Curie sıcaklığı ve entropi değerleri	23
Şekil 2.4.	$La_{0.65}Nd_{0.05}Ba_{0.03}MnO_3$ bileşiğine ait XRD kırınım deseni.....	23
Şekil 2.5.	$La_{0.65}Nd_{0.05}Ba_{0.03}MnO_3$ bileşiğine M-H grafiği	24
Şekil 2.6.	$La_{0.65}Nd_{0.05}Ba_{0.03}MnO_3$ bileşiğine ait entropi-sıcaklık grafiği.....	24
Şekil 2.7.	$La_{0.9-x}Bi_xBa_{0.1}MnO_3$ bileşiğine ait Curie sıcaklığı, entropi ve RCP değerleri	25
Şekil 2.6.	Farklı alan değerleri altında sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri	26
Şekil 3.1	Başlangıç bileşiklerinin hassas terazi ile tartılması ve tüm çözeltilerin birleştirilip manyetik karıştırıcıda sol-jel yöntemi ile jel kıvamı elde edilmesi.	28
Şekil 3.2	Kül fırın ve yakma işlemi	28
Şekil 3.3	Öğütme işlemi için kullanılan agat havan ve presleme için kullanılan hidrolik pres. .	29
Şekil 3.4	Bragg Kırınım Kanunu (https://www.atomikateknik.com/uploads/belgeler/xrd-rietveld-egitim-sunumu-9840.pdf)	30
Şekil 3.5	Panalytical Empyrean model X-ışını kırınım difraktometresi.	30
Şekil 3.6	Taramalı elektron mikroskopunun çalışma şeması.....	31
Şekil 3.7	Elektron demeti ile numune arasında meydana gelen hacimsel etkileşim.....	32
Şekil 3.8	FEI Quanta 650 Field Emission model Taramalı Elektron Mikroskobu.....	33
Şekil 3.9	Quantum Design PPMS Dynacool-9T Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi.	34

Şekil 4.1.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01 , c) 0.02 , d) 0.04 bileşiklerine ait XRD kırınım desenleri	37
Şekil 4.2.	LCNMO bileşiğine ait a) $5.000X$, b) $10.000X$, c) $20.000X$, d) $40.000X$ büyütmede SEM görüntüleri	40
Şekil 4.3.	LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	41
Şekil 4.4.	LCNMO-Nd 0.01 bileşiğine ait a) $5.000X$, b) $10.000X$, c) $20.000X$, d) $40.000X$ SEM görüntüleri	43
Şekil 4.5.	LCNMO-Nd 0.01 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	44
Şekil 4.6.	LCNMO-Nd 0.02 bileşiğine ait a) $5.000X$, b) $10.000X$, c) $20.000X$, d) $40.000X$ SEM görüntüleri	47
Şekil 4.7.	LCNMO-Nd 0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	48
Şekil 4.8.	LCNMO-Nd 0.04 bileşiğine ait a) $5.000X$, b) $10.000X$, c) $20.000X$, d) $40.000X$ SEM görüntüleri	50
Şekil 4.9.	LCNMO-Nd 0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	51
Şekil 4.10.	LCNMO bileşiğine ait EDS grafiği	52
Şekil 4.11.	LCNMO-Nd 0.01 bileşiğine ait EDS grafiği	53
Şekil 4.12.	LCNMO-Nd 0.02 bileşiğine ait EDS grafiği	54
Şekil 4.13.	LCNMO-Nd 0.04 bileşiğine ait EDS grafiği	54
Şekil 4. 14.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC manyetizasyon eğrileri	57
Şekil 4. 15.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin $M(H)$ grafikleri	61
Şekil 4.16.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin Arrott grafikleri.	64
Şekil 4. 17.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerine ait sıcaklığa bağlı $-\Delta S_M$ grafiği	66
Şekil 4.18.	$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01 , c) 0.02 , d) 0.04 bileşiklerine ait XRD kırınım desenleri	70
Şekil 4.19.	LCNMO bileşiğine ait a) $5.000X$, b) $10.000X$, c) $20.000X$, d) $40.000X$ büyütmede SEM görüntüleri.	73
Şekil 4.20.	LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	73
Şekil 4.21.	LCNMO-Bi 0.01 bileşiğine ait a) $5000X$, b) $10000X$, c) $20000X$, d) $40000X$ SEM görüntüleri.	76
Şekil 4.22.	LCNMO-Bi 0.01 örneğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	76
Şekil 4.23.	LCNMO-Bi 0.02 bileşiğine ait a) $5000X$, b) $10000X$, c) $20000X$, d) $40000X$ büyütmede SEM görüntüleri.	79
Şekil 4.2.4.	LCNMO-Bi 0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği	80

Şekil 4.25. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X, d) 40000X büyütmelemlerde SEM görüntüleri.	82
Şekil 4.2.6. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiğı.....	83
Şekil 4.27. LCNMO bileşiğine ait EDS grafiğı.....	84
Şekil 4.28. LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait EDS grafiğı.....	85
Şekil 4.29. LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait EDS grafiğı.....	86
Şekil 4.30. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait EDS grafiğı.....	86
Şekil 4.31. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC eğrileri.....	89
Şekil 4.32. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin $M(H)$ grafikleri	92
Şekil 4.33. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin Arrott grafikleri	95
Şekil 4.34. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerine ait sıcaklığa bağılı manyetik entropi değışimi eğrileri.....	97
Şekil 5.1. a) Katkısız ve Nd katkılı malzemelerin, b) Katkısız ve Bi katkılı malzemelerin kırınım desenleri.....	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\langle r \rangle$	: İyonik yarıçap
μ	: Manyetik geçirgenlik
μ_0	: Vakumun manyetik geçirgenliği
μ_r	: Bağlı geçirgenlik
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FC	: Alan Soğutmalı
FM	: Ferromanyetik
H	: Manyetik alan şiddeti
J	: Joule
K	: Kelvin
kOe	: Kilo Oersted
M	: Manyetizasyon
MKE	: Manyetokalorik Etki
M_r	: Kalıcı manyetizasyon
M_s	: Doyum manyetizasyonu
PM	: Paramanyetik
S_E	: Elektronik Entropi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S_L	: Örgü Entropisi
S_M	: Manyetik Entropi
t	: Goldschmidt tolerans faktörü
T	: Tesla
T_C	: Curie Sıcaklığı
T_D	: Debye Sıcaklığı
V	: Hacim
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZFC	: Sıfır alan soğutmalı
ΔS_M	: Entropi değişimi
ΔT_{ad}	: Adiyabatik sıcaklık değişimi
χ	: Duygunluk

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı

Günümüzde kullanılan buhar sıkıştırımlı soğutma sistemleri ev ve ticari uygulamalar için ne kadar yaygın olsa da tüketilen enerji miktarı ve çevreye olan zararlarından dolayı alternatif soğutma uygulamaları hala araştırılmaktadır. Bu araştırma sonucu geliştirilen ‘Manyetik Soğutma Sistemleri’ üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu sistemlerin temel mantığı manyetik özellik gösteren maddelerin manyetokalorik etki göstermesidir. Manyetokalorik malzemelerdeki araştırmalar, büyük sıcaklık değişimi ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı gibi gelişmiş manyetokalorik özelliklere sahip yeni malzemelerin belirlenmesine odaklanmaktadır. Manyetik ve manyetokalorik etkinin incelenmesi, malzemelerin özelliklerini anlamak, yeni teknolojilere olanak tanımak ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek daha verimli malzemeler geliştirmek amacıyla gerçekleştirilmektedir.

Manyetokalorik özellik gösteren pek çok farklı malzeme ailesi bulunmasına rağmen manganit malzemeleri bunlar arasında birçok avantaja sahiptir. Manganitler genellikle ferromanyetik (FM) özelliklere sahiptir, yani belirli bir sıcaklık aralığında aynı yönde manyetik hale geçme eğilimindedirler. Manyetik alana karşı sıcaklık değişimine duyarlıdırlar ve bu özellikleri manyetik soğutma uygulamalarında kullanılmak üzere araştırılmaktadır. Manganit malzemeler manyetik alana maruz kaldıklarında önemli bir sıcaklık değişimi gösterirler. Geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip malzemelerdir ve bu sıcaklık aralığı katkılarla optimize edilebilmektedir. Diğer manyetokalorik malzemelerle karşılaştırıldığında genellikle daha uygun maliyete sahip ve kimyasal kararlılığı yüksek malzemelerdir. Manganit malzemelerin ana bileşeni olan manganezin, doğada bol miktarda bulunması, bu malzemelerin büyük ölçekli üretiminde güvenli bir tedarik kaynağı sağlamaktadır.

Manyetik soğutma sistemleri, geleneksel soğutma yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen ve özel uygulamalarda kullanılabilen yenilikçi bir soğutma teknolojisidir. Manyetik soğutma sistemlerinin temel amacı, düşük manyetik alanlarda çalışabilen, çevre dostu ve yüksek enerji verimliliğe sahip bir soğutma çözümü sunmaktır. Manyetokalorik etki prensibine dayalı olarak çalışan manyetik soğutma sistemlerinin avantajları; çevre dostu olması, enerjiyi verimli kullanması, bakım kolaylığı, düşük gürültü seviyesidir. Bu avantajlar, manyetik soğutma sistemlerini belirli uygulama alanlarında tercih edilen bir soğutma çözümü haline getirir.

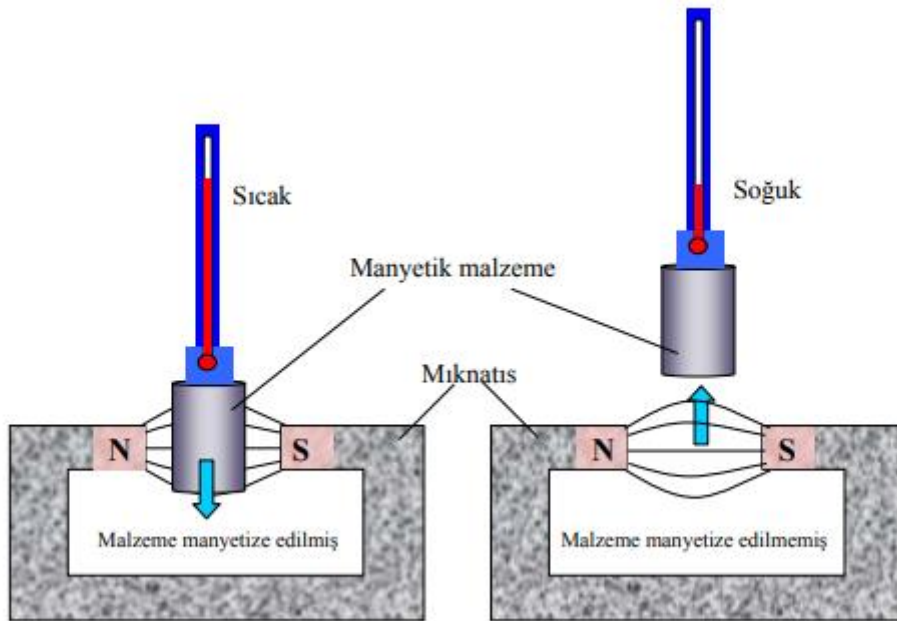
Bu tez çalışmasında, LaCaNaMnO_3 manganitinde La bölgesine Nd ve Bi katkılanması yapılarak üretilen bileşiklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesine yönelik gerçekleştirilen analiz sonuçları sunulmaktadır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda üretilen bileşiklerin manyetokalorik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bu bileşiklerin manyetik soğutma sistemlerinde kullanılma potansiyelleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, yapılan analizler ve değerlendirmeler ışığında, üretilen bileşiklerin manyetik

soğutma alanındaki potansiyelleri ortaya konmuş ve bu bağlamda hem ulusal hem de uluslararası düzeyde bilimsel literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir. Daha çevreci ve enerji verimliliği yüksek manyetik soğutma sistemlerinin sahip olduğu potansiyel göz önünde bulundurulduğunda, bu çalışmanın çıktılarının yapılacak araştırmalara bir temel oluşturması ve manyetik soğutma sistemleri alanında yapılan çalışmalara katkı sağlaması amaçlanmaktadır.

1.2. Manyetokalorik Etki

Manyetik bir malzeme üzerine etki eden manyetik alanın adiyabatik değişimi sonucunda malzemenin sıcaklığında gözlemlenen değişim manyetokalorik etki olarak tanımlanmaktadır. Bu etki, bir malzemenin manyetik özelliklerinin sıcaklıkla değiştiği bir durumu tanımlar. Manyetik bir malzeme, başlangıç durumunda bir sıcaklık ve manyetik özelliklere sahiptir. Manyetik malzemeye dış manyetik alan uygulandığında ya da kaldırıldığında malzemenin manyetik özelliklerinde meydana gelen değişimler sonucunda sıcaklığında adiyabatik bir süreç meydana gelir. Isıyı absorbe etmesi ya da yayması ile sonuçlanan bu adiyabatik süreç manyetokalorik etkinin temel döngüsünü tanımlar.

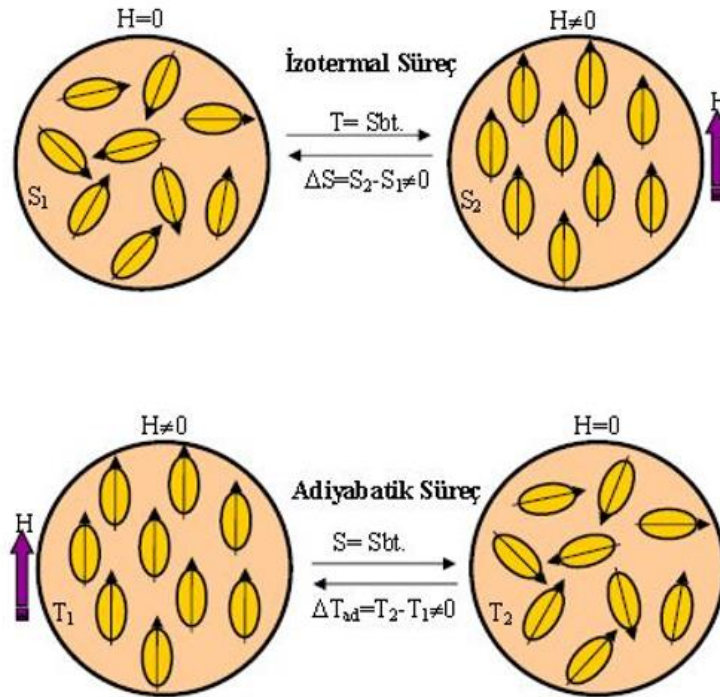
Şekil 1.1’de manyetik alan içerisine giren manyetik bir malzemenin ortamla olan ısı alış-verişi görülmektedir. Malzemeye manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerin alan yönünde yönelmesi ile malzeme ısınır, malzeme manyetik alandan çıkarıldığında manyetik momentler eski düzensizliğine geri döner ve malzeme soğumaya başlar. Bu döngü manyetik soğutma sistemlerinin temel sürecini oluşturmaktadır.



Şekil 1.1 Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi (Kolat, 2007)

Sabit basınç altında, manyetik alan ve sıcaklık değişiminden kaynaklanan manyetik entropi değişimi manyetokalorik etki ile yakından ilişkilidir. Manyetik entropi, bir manyetik sistemdeki düzensizlik veya belirsizlik düzeyini ölçer. Manyetik momentlerin rastgele bir şekilde yönlendirildiği durumlar manyetik entropinin yüksek olduğu durumları temsil ederken, momentlerin belirli bir düzen içinde yer aldığı durumlar ise düşük manyetik entropiyi ifade eder. Manyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisi, ilki manyetik alan uygulandığında gerçekleşen izotermal süreç, diğeri manyetik alan ortadan kaldırıldığında gerçekleşen adiyabatik süreçtir. Manyetokalorik etkinin büyüklüğü; izotermal manyetik entropi değişimi (ΔS_M) veya adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) ile açıklanmaktadır.

Şekil 2.2' de malzemeye dış manyetik alan uygulandığında ve dış manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentlerin yönelimlerini, adiyabatik süreç ve izotermal süreç olarak iki aşamadan oluşan manyetik soğutma döngüsü şematik olarak gösterilmiştir. Adiyabatik süreç, sistemde enerji transferi olmaksızın gerçekleşen bir süreçtir. İzotermal süreç, sıcaklığın sabit olduğu bir süreçtir.



Şekil 1.2. Manyetokalorik etkinin iki temel sürecinin şematik gösterimi (Kolat, 2007)

Manyetik entropi, genellikle bir malzemenin manyetik faz geçişleri sırasında ortaya çıkar. Manyetik faz geçişleri, bir malzemenin manyetik davranışında belirgin değişikliklere yol açan, sıcaklık ve manyetik alan gibi faktörlerle tetiklenen olaylardır. Manyetik entropi, manyetik soğutma veya manyetik ısıtma gibi uygulamalarda önemli bir rol oynar. Bu tür uygulamalarda, bir

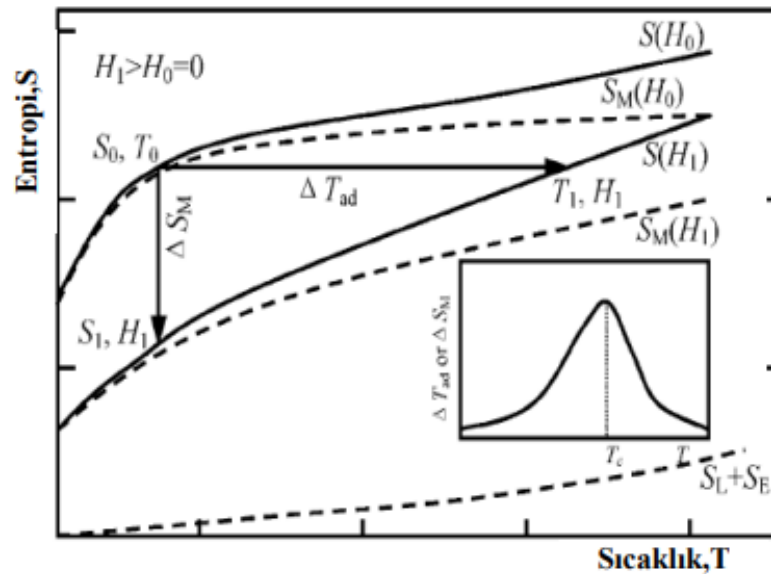
malzemenin faz geçişleri üzerinden enerji alışverişi kontrol edilerek sıcaklık değişimleri elde edilebilir.

Manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulandığında, momentler uygulanan alan yönünde düzenleneceklerdir. Manyetik momentlerde meydana gelen bu düzenlenim, malzemenin manyetik entropisinde bir azalmaya neden olurken, toplam entropi korunacağı için malzemenin örgü entropisinde artış meydana gelir. İzotermal süreç olarak adlandırılan bu süreç, sıcaklığın sabit olduğu ve iç enerji değişiminin sıfır olduğu bir durumdur. Malzemenin örgü entropisindeki bu artış malzemenin ısınmasına sebep olmaktadır. Malzemeye uygulanan manyetik alan kaldırıldığında momentler eski haline geri döneceklerdir. Adiyabatik süreç olarak adlandırılan bu süreç, ısı alışverişinin olmadığı ve bundan dolayı ısı değişiminin iç enerji değişimine eşit olduğu bir durumdur. Manyetik momentlerin eski hale dönmesi manyetik entropinin artmasına sebep olurken örgü entropisini düşürür ve malzeme soğumaya başlar.

Manyetik entropi değişimi manyetik alanın etkisi altında malzemenin sıcaklık değişimine olan tepkilerini anlamak için kullanılır. Manyetokalorik etki ve manyetik entropi değişimi, manyetik soğutma sistemlerinin tasarımında temel parametrelerdir. Sabit basınç altında manyetik bir malzemenin toplam entropisi sabittir. Hem manyetik alana hem de sıcaklığı bağlı olan toplam entropi (S), manyetik entropi (S_M), örgü entropisi (S_L) ve elektronik entropinin (S_E) toplamı olarak ifade edilir (Pecharsky,2001):

$$S[H, T] = S_M[H, T] + S_L[H, T] + S_E[H, T] \quad (1.1)$$

Manyetokalorik etkiyi daha iyi anlayabilmek amacıyla; ısısal olarak yalıtılmış bir ortamda sistemin entropisinin sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığı Şekil 1. 3' te verilen eğride gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Manyetokalorik etkinin S-T eğrisi (Yu, 2003)

Şekil 1. 3'te sıcaklığın sabit olduğu, manyetik alanın H_0 'dan H_1 'e değiştiği durum ve uygulanan manyetik alanın sabit olduğu ama sıcaklığın T_0 'dan T_1 'e değiştiği iki durum görülmektedir. Toplam entropi S , manyetik entropi S_M , örgü entropisi ve elektronik entropinin S_{L+E} , manyetik alan uygulandığında ve kaldırıldığında nasıl değiştiği eğri üzerinde gösterilmektedir. Sonuç olarak, manyetik alanı değiştirerek S_M manyetik entropi kontrol edilebilir. Sıcaklık sabit tutulup manyetik alan H_0 'dan H_1 'e değiştirildiğinde S_M manyetik entropide meydana gelen değişiklik izotermal süreç olarak tanımlanır ve $\Delta S_M (T)_{\Delta H}$ olarak gösterilir. Uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik entropi artar. Toplam entropi korunacağından, örgü entropisi ve elektronik entropi $-\Delta S_M$ kadar değişmek durumunda kalır. Böylelikle $\Delta (S_L + S_E) = -\Delta S_M$ eşitliğini sağlar. Bu durumda meydana gelen sıcaklık değişimi adiyabatik sıcaklık değeri olarak adlandırılır ve $\Delta T_{ad} (T)_{\Delta H}$ ile gösterilir. Adiyabatik sıcaklık değişimi ve manyetik entropi arasındaki bağlantı, manyetokalorik etkinin bir sonucu olarak ortaya çıkar.

Manyetik alan arttığında manyetik düzen arttığından, düzensizliğin bir ölçütü olan manyetik entropi azalır. Bu süreç sonucu meydana gelen adiyabatik sıcaklık $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$, malzemenin ısınmasına sebep olur ve değeri pozitiftir. İzotermal manyetik entropi değişikliği $-\Delta S_M$ ise negatif değer alır. Bu değerlerin işaretleri manyetik alana bağlı olarak değişir. Curie sıcaklığındaki FM bir malzemenin iki önemli niceliği bulunmaktadır:

Manyetik bir malzemenin manyetik entropisi (Pecharsky,2001):

$$\Delta S_M (T)_{\Delta H} = [S(T)_{H_1} - S(T)_{H_0}]_T \quad (1.2)$$

şeklinde değişir. Manyetik malzemenin adiyabatik sıcaklığı ise (Pecharsky,2001);

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_0}]_S \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Pratikte doğrudan ölçümlerde Denklem (1.2)'yi kullanarak ΔS_M 'nin uygulanması uygun olmayıp, bağımlı değişken entropi ve bağımsız değişken olan sıcaklığın bulunduğu (1.3) denklemi adiyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} 'nin doğrudan ölçümleri kullanılır. Uygulanan manyetik alan farkı ölçülür ($\Delta H = H_1 - H_0, H_1 > H_0 = 0$). İki sıcaklığın arasındaki fark manyetokalorik etkiyi tanımlar.

Sabit basınç ve mutlak sıcaklıkta manyetokalorik etki, mıknatıslanma (M), ısı kapasitesi (C) ve manyetik alanla (H) ilişkilidir. Manyetik bir malzemenin manyetik alan uygulanması ile oluşan entropisindeki değişim sıcaklıkla birlikte mıknatıslanma ile ilgilidir ve Maxwell' e göre (M.H.Phan 2007):

$$\left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \quad (1.4)$$

denklemini şeklindedir.

Bu denklem üzerinden integral alınarak (Pecharsky,2001);

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T,H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.5)$$

ile hesaplanır.

Genel olarak sabit bir x parametresi altında ısı kapasitesi (C) (Swalin, 1962, Bazarov, 1964);

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x \quad (1.6)$$

olarak verilir. Burada dQ ; bir sistemin sıcaklığı dT kadar değiştirebilmek için gerekli olan ısı değişimini ifade eder. Termodinamiğin ikinci yasasına göre;

$$dS = \frac{dQ}{dT} \quad (1.7)$$

ile tanımlanır. Sonuç olarak Denklem (1.6) ve (1.7) birleşimi kullanılarak sabit alan altında ısı kapasitesi;

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H \quad (1.8)$$

eşitliği ile sağlanır. Ayrıca, TdS toplam diferansiyel cinsinden;

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T dH \quad (1.9)$$

şeklinde yazılabilir. (1.8) ve (1.9) denklemleri kullanılarak adiabatik şartlar altında çok küçük bir sıcaklık artışı;

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T,H)}\right) \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (1.10)$$

şeklinde elde edilir. (1.10) eşitliğindeki dT , dH manyetik alanından kaynaklanan sıcaklık artışını ifade etmektedir. Bunun yanı sıra (1.10) denklemi, adiabatik sıcaklık artışının T

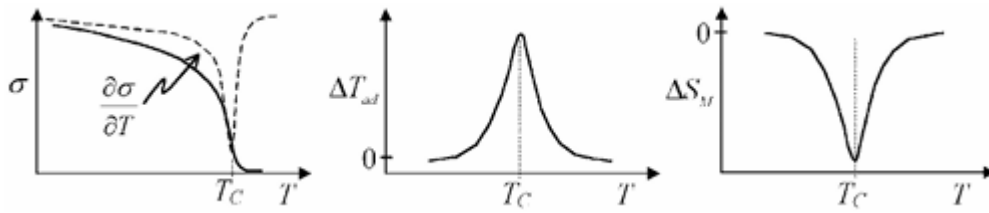
sıcaklığında ve sabit basınç altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi ile doğru orantılı olarak, ısı kapasitesi ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermektedir.

(1.10) eşitliğinin alan üzerinden integrasyonu manyetokalorik etkinin büyüklüğünü verir:

$$\Delta T(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.11)$$

şeklinde bulunur.

Denklem (1.5) ve (1.11)'deki ifadelerin mutlak değerleri ile açıklanan manyetokalorik etki, FM bir maddenin kalıcı mıknatıslığını yitirip paramanyetik (PM) hale geçtiği sıcaklık olan Curie sıcaklığında (T_C) en büyük değeri alır. Aşağıdaki şekilde manyetokalorik malzemelerin davranışı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. En yüksek manyetokalorik etki manyetik faz geçişi yakınlarında gözlenmektedir. Manyetokalorik malzemelerin manyetik soğutucularda kullanılabilmesi için, manyetik faz geçiş sıcaklığı soğutucunun çalışma sıcaklığına yakın olmalıdır.



Şekil 1.4 M , ΔS_M ve ΔT_d değerlerinin T_C yakınlarında sıcaklıkla olan değişimi (Dinesen, 2004)

1.3 Manyetokalorik Etkinin Tarihsel Gelişimi

Manyetokalorik etki tarihsel olarak 19.yüzyıla dayanmaktadır. İlk kez 1881'de Alman fizikçi Emil Warburg tarafından keşfedildi. Warburg, demir ve nikel alaşımlarının manyetik alan altında ısındığını gözlemleyerek manyetokalorik etkiyi ortaya çıkardı (Warburg, 2006). Ancak, manyetokalorik etki üzerine detaylı çalışmalar ve bu etkinin termodinamik açıklamaları daha sonraki yıllarda yapılmıştır. 1926 yılında Debye ve 1927 yılında Giauque PM tuzları manyetik alan içerisinde kullanarak aşırı düşük sıcaklıklara ulaşabilmeyi amaçlamışlardır. 1933 yılına gelindiğinde W.F. Giauque ve M.P. MacDougall tarafından manyetik soğutmayla ilgili ilk deneyi gerçekleştirmişler ve 1 K'nin altındaki sıcaklık değerlerine kadar inebilmişlerdir (Giauque ve MacDougall, 1933). Bu çalışmalar, manyetik malzemelerin manyetik alan altında sıcaklık değişimine nasıl tepki verdiğini incelemiş ve manyetik soğutma konseptini güçlendirmiştir. Giauque ve arkadaşları 1949 yılında mutlak sıfıra yakın sıcaklıklarda maddenin özelliklerinde yaptığı çalışmalar sonucunda kimya dalında Nobel ödülü almışlardır (Giauque, 1949). Daha sonra oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma uygulamaları farklı iklimlendirme alternatifi olarak ilgi çekmiş ve bu alanda çalışmalar hızlanmıştır. 1976 yılında G. V. Brown gadolinyumun manyetik soğutma sistemindeki rolünü daha iyi anlamak ve bu teknolojinin gelişmesine katkıda bulunmak

amacıyla, ilk oda sıcaklığında çalışan manyetik soğutma sistemini tasarlamıştır (Brown, 1976). LaMnO tabanlı katkılanmış perovskit tipi film alaşımlarda ilk manyetokalorik etki çalışmaları 1996 yılında D. T. Morelli tarafından yapılmıştır. V. K. Pecharsky ve K. A. Gschneidner 1997 yılında $Gd_5(Si_2Ge_2)$ bileşiğinde yaptıkları çalışmada çok yüksek manyetokalorik etki elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, alaşımların manyetokalorik özelliklerini anlamak ve optimize etmek için geliştirdikleri yöntemler ve teoriler büyük öneme sahip olmuştur (Pecharsky, Gschneidner, 1997). Oda sıcaklığında çalışan ilk manyetik soğutma prototipi 2001 yılında, K. A. Gschneidner ve V. K. Pecharsky tarafından geliştirilmiştir. Bu bilim insanları, Ames Laboratuvarları'nda yaptıkları çalışmalar kapsamında, gadolinyum silikat alaşımları kullanarak oda sıcaklığında manyetik soğutma yöntemini başarıyla uygulamışlardır. Bu prototip, gadolinyum silikatın manyetokalorik etkisini kullanarak sıcaklık değişimine yol açıyor ve sıcaklık farkını kullanarak bir soğutucu akışkanı aracılığıyla ısıyı transfer etmeyi sağlıyordu. Sistem, manyetik alan üreten bir elektromıknatıs, manyetik alandan etkilenen Gd metalinden yapılmış bir soğutucu ve soğutucunun termal enerjiyi emdiği ve soğuttuğu bir ısı eşanjörü bileşenlerinden oluşmaktaydı. Gadolinyum silikat, manyetik soğutma malzemesi olarak kullanıldı ve oda sıcaklığında manyetik soğutma alanında gelecekteki araştırmalara ilham verdi. Bu tür çalışmalar, manyetik soğutmanın çevre dostu ve enerji verimli bir soğutma teknolojisi olma potansiyelini vurgulamış ve bu alandaki çalışmalara ivme kazandırmıştır. Ames Laboratuvarları'nda geliştirilen ilk manyetik soğutucu prototipi, geleneksel soğutma yöntemlerine kıyasla daha az verimli olmasına rağmen, manyetik soğutma teknolojisinin potansiyelini gösteren önemli bir dönüm noktası olmuş ve günümüzdeki çalışmaların sürdürülmesinde çok önemli bir katkı sunmuştur.

1.4 Manyetokalorik Etkinin Ölçümü

Manyetokalorik etkinin ölçümü genellikle doğrudan ve dolaylı ölçüm yöntemleri olarak iki ana kategoride yapılır. Doğrudan ölçüm yöntemi, malzemenin sıcaklık değişimini belirlemek için kullanılır. Bu yöntemde, bir malzeme manyetik alan içinde tutulur ve bu süreçte ortaya çıkan sıcaklık değişimleri doğrudan ölçülür. Dolaylı ölçüm, malzemenin manyetik entropi değişimi üzerinden yapılan hesaplamalara dayanır. Manyetik entropi değişimi, manyetik alan altında malzemenin entropisinde meydana gelen değişimi ifade eder.

Doğrudan ölçme yönteminde, sıcaklık ölçümleri uzun zaman gerektirmekte ve küçük sıcaklık farklarını ölçmek zor olmaktadır. Malzemenin manyetik alan içerisindeki sıcaklığını doğrudan ölçen cihazların hataları en aza indirmek için iyi bir şekilde kalibre edilmiş olması gerekir. Dolaylı ölçme yönteminde, deneysel verilerin dikkatli işlenmesi hesaplamaların doğru olması açısından önem taşımaktadır.

1.4.1 Doğrudan Ölçümler

Doğrudan ölçümlerde malzemenin adiyabatik sıcaklık (ΔT_{ad}) değişimi ölçülür. Doğrudan ölçüm yönteminde öncelikle malzeme, bir manyetik alana maruz bırakılır. Malzemenin manyetik alana maruz bırakılması sırasında, malzemenin sıcaklığı ölçülür. Daha sonra malzemenin sıcaklığındaki değişim gözlenir. Burada başlangıç sıcaklığı $T_i(H_i)$, son değer $T_s(H_s)$ olmak üzere, $T_s(H_s) - T_i(H_i)$ farkından adiyabatik sıcaklık değeri hesaplanır. Elektromagnet kullanılarak manyetik alanın switch-on tekniğiyle oluşturulması ve ardından ortadan kaldırılması ile gerçekleştirilen doğrudan ölçüm ilk kez Weiss ve Forrer tarafından 1926 yılında kullanılmıştır (Weiss, Forrer, 1926). 1969 yılında Clark ve Callen bu yöntemi kullanarak itriyum demir garnet üzerinde güçlü manyetik alanlarda (110 kOe) ilk ölçümleri yapmışlardır (Clark, Callen, 1969). 1985 yılında Kurth ve arkadaşları manyetokalorik etki ölçümleri için daha doğru sonuçlar veren ısı çift kullanmayı önermişlerdir. Daha sonra Borovikov (1981) ve Ponomarev (1986) yöntemi daha da geliştirerek sıcaklık değişimlerini ölçmüşlerdir. Dan'kov ve arkadaşları tarafından 1997 yılında açıklanan doğrudan ölçüm yöntemlerinin temel şeması; malzeme, ısıtıcı, termistörler ve kalıcı mıknatıstan oluşur. Dan'kov ve arkadaşları gadolinyum diskinin manyetik alana maruz kaldığında sıcaklığında bir değişim olduğunu gözlemlemişler ve manyetokalorik etkinin manyetik alanın değişim hızına ve numunenin sıcaklığına bağlı olduğunu belirlemişlerdir (Dan'kov, 1997). Doğrudan ölçüm yönteminde, sabit alan ve değişken alan olmak üzere iki farklı şekilde ölçümler gerçekleştirilmektedir. Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve hata payının az olması ölçme cihazlarının iyi kalibre edilmiş olmasına ve sistemde adiyabatik koşulların sağlanabilmesine bağlıdır.

1.4.2 Dolaylı Ölçümler

Manyetokalorik etkinin dolaylı ölçümü için genellikle çeşitli deneysel teknikler ve ölçümler kullanılır. Bunlar; deneysel manyetizasyon ölçümleri kullanılarak manyetik entropi değişiminin $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hesaplanması ve deneysel ısı kapasitesi verileri kullanılarak hem adiyabatik sıcaklığın $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ hem de manyetik entropi değişiminin $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hesaplanmasıdır.

1.5 Manyetizasyon Ölçümleri

İzotermal manyetizasyon ölçümleri kullanılarak belirlenebilen manyetik entropi değişimi ΔS_M aşağıdaki denklemle ifade edilir:

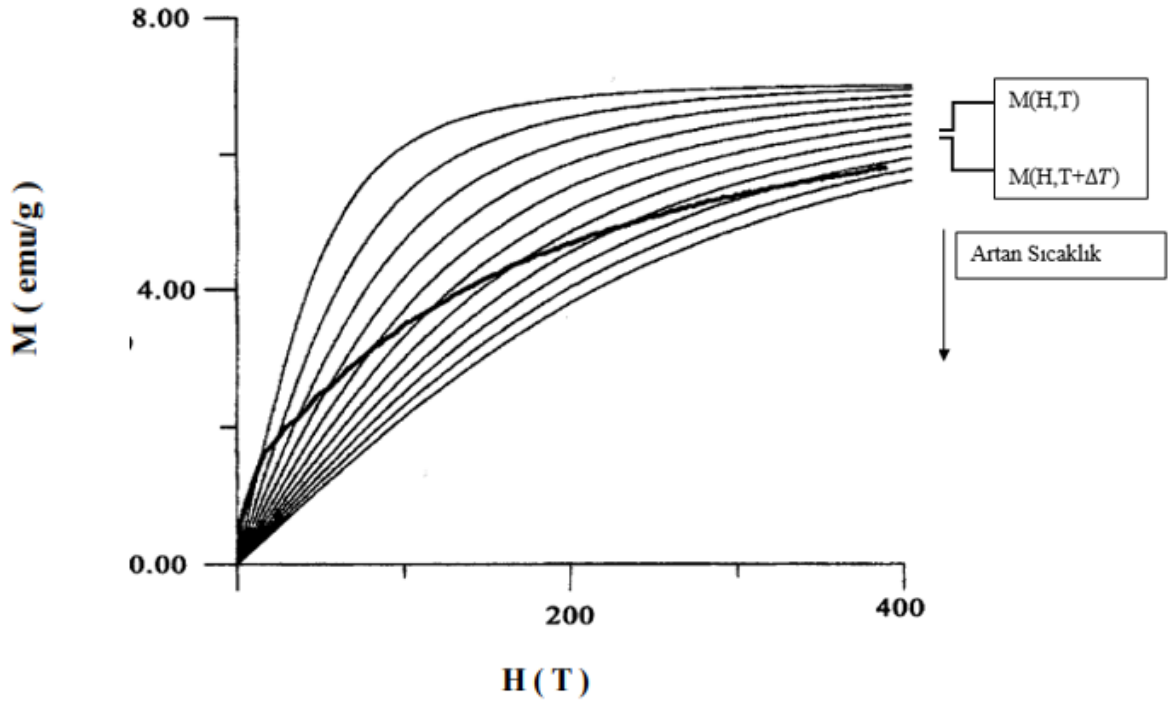
$$\Delta S_M = \int_{H_i}^{H_s} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.12)$$

İstenilen sıcaklık ve manyetik alan değerlerinde manyetik entropi değişimini nümerik olarak hesaplamak için, deneysel manyetizasyon izoterm verileri temel alınır. McMichael, manyetik entropi değişimin ΔS_M nümerik olarak hesaplanabilmesi için spesifik bir basit formül sunmuştur (McMichael, 1993):

$$|\Delta S_M| = \sum \frac{1}{T_{i+1}-T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (1.13)$$

Nadir toprak metalleriindeki manyetik entropi değişiminin ΔS_M sayısal hesaplamaları, mıknatıslanma izotermine dayalı olarak, McMichael (1993), Foldeaki (1995), Dan'kov (1996), Pecharsky ve Gschneidner (1999) tarafından yapılmıştır.

(1.13) eşitliği ikinci dereceden manyetik faz geçişine sahip sistemlerde, birinci dereceden manyetik faz geçişine sahip sistemlerde manyetizasyonun sıcaklığa göre türevi ($\frac{\partial M}{\partial T}$), genellikle belirli bir sıcaklıkta belirgin bir tepe noktasına sahip olup sonsuza gittiğinden, tercih edilir. İkinci dereceden manyetik faz geçişine sahip olan sistemlerde $\frac{\partial M}{\partial T}$ türevi genellikle belirli bir sıcaklık aralığında sonlu bir değer aldığından (1.13) eşitliği kullanılır.



Şekil 1.5 $Gd_3Ga_5O_{12}$ bileşiğine ait izotermal manyetizasyon eğrileri (Levitin, 1996)

Şekil 1.5'te başlangıç sıcaklığı 4.2 K olan $Gd_3Ga_5O_{12}$ kristalinin izotermal $M(H)$ eğrileri görülmektedir. Bitişik eğriler arasındaki sıcaklık değişimi 5 K'dir. Manyetik entropi değişimi ΔS_M , iki farklı sıcaklık değerinde (T ve $T+\Delta T$) eğriler arasında kalan alan hesaplanarak bu iki sıcaklığın ortalama sıcaklığına karşılık gelen değeri (1.14) eşitliği ile bulunur.

$$\Delta S_M \left(T, \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (1.14)$$

1.6 Isı Kapasitesi Ölçümleri

Manyetik özelliklerin ısı kapasitesine olan bağımlılığını incelemek amacıyla kullanılan yöntem, Brown (Brown,1976) ve Gschneidner (Gschneidner,1999) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem, farklı manyetik alanlarda ısı kapasitesinin sıcaklığa bağımlılığını belirlemek için kullanılır. Bir manyetik alandaki malzemenin toplam entropisi $S(T,H)$, malzemenin ısı kapasitesi $C(T,H)$ biliniyorsa ısı kapasitesine bağımlılığın hesaplanabilir (Tishin, 2003):

$$S(T,H) = \int_0^T \frac{C(T,H)}{T} dT + S_0 \quad (1.15)$$

Burada S_0 , $T=0$ K'deki entropi değeri olup genellikle sıfır kabul edilir (Foldeaki, 1997). Bir malzemenin H_i ve H_s gibi farklı manyetik alanlarda manyetik entropisi (Foldeaki,1997);

$$S(T)_{H_i} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_i}}{T} dT + S_0(H_i) \quad (1.16)$$

ve

$$S(T)_{H_s} = \int_0^T \frac{C(T)_{H_s}}{T} dT + S_0(H_s) \quad (1.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $S_0(H_i)$ ve $S_0(H_s)$ terimleri ihmal edilir. Manyetik entropi değişimi ΔS_M ve adiabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} ısı kapasitesine bağlı olarak;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \left[\int_0^T \frac{C(T)_{H_s}}{T} dT - \int_0^T \frac{C(T)_{H_i}}{T} dT \right] \quad (1.18)$$

ve

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H_s} - T(S)_{H_i}] \quad (1.19)$$

denklemleri ile hesaplanır.

1.7 Manyetik Soğutma Sistemleri

Manyetik soğutma sistemleri, geleneksel gaz sıkıştırma soğutma sistemlerine alternatif olarak ortaya çıkan ve son yıllarda oldukça ilgi gören, özellikle düşük sıcaklık uygulamalarında etkili olan yeni bir soğutma teknolojisidir. Bu sistemler, bir manyetik alan değişimi kullanılarak ısı transferini gerçekleştirir. Manyetokalorik etkiden yararlanarak, manyetik bir malzemenin manyetik alan altında ısı alıp vermesi prensibiyle çalışır.

Manyetik soğutma sistemleri geleneksel soğutma sistemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Sera gazı emisyonuna neden olan kloroflorokarbonlar (CFC) veya hidroflorokarbonlar

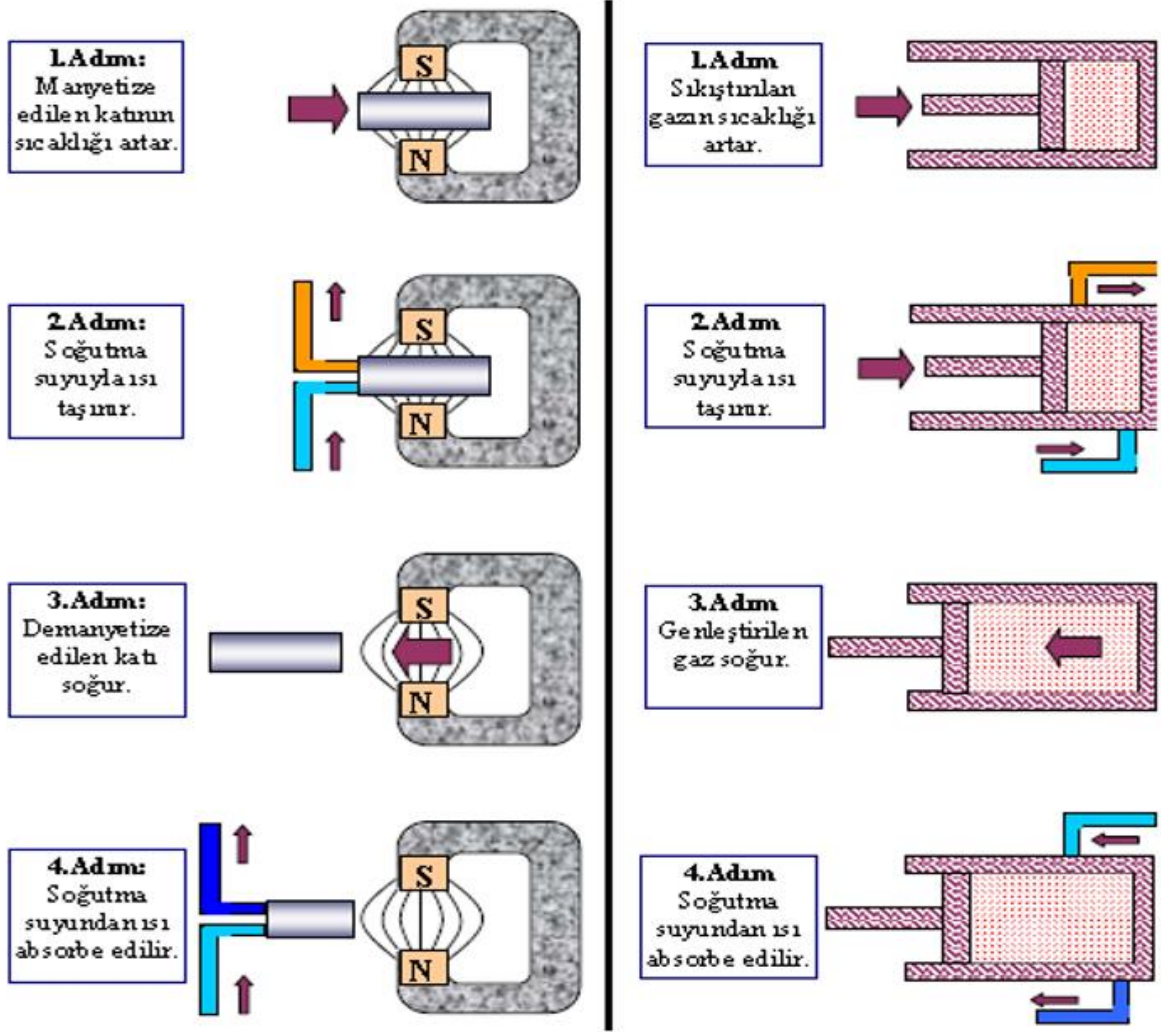
(HFC) gibi kimyasal kullanılmaz. Bu sayede ozon tabakasına zarar vermez ve küresel ısınma etkilerinin artmasına neden olmaz. Hareketli parçalara sahip olmadıkları için geleneksel soğutma sistemlerine göre daha uzun ömürlüdürler, daha az bakım ve onarıma ihtiyaç duyarlar, ayrıca sessiz çalışırlar. Bu da özellikle hastaneler, kütüphaneler ve konutlar gibi ortamlarda onları ideal bir seçenek haline getirir. Daha yüksek enerji verimliliğine sahip olup tıp, uzay, elektronik ve havacılık gibi birçok farklı alanda kullanılabilir. Patlayıcı ve yanıcı gaz kullanılmadığı için daha güvenlidirler.

Bir manyetik soğutucu şu temel parçalardan oluşmaktadır:

1. Manyetik soğutma malzemesi
2. Manyetik alan oluşturan mıknatıslar
3. Isı değiştirici
4. Döngüsel akışkan
5. Devir daim ve kontrol sistemi

Temel olarak, manyetik soğutma sisteminin çalışma prensibi, bir maddenin manyetik özelliklerini kullanarak ısıyı transfer etmeye dayanır. Gaz sıkıştırılmalı soğutucu sistemler ise genellikle bir gazın sıkıştırılması, yoğuşturulması, genleştirilmesi ve tekrar buharlaştırılması gibi mekanik işlemler kullanılarak ısı transferi gerçekleştirilir. Manyetik soğutma sistemlerinin enerji verimliliği yüksektir, Carnot çevriminin %30-60'ına ulaşabilirler fakat gaz sıkıştırılmalı sistemlerde bu oran %5-10'dur (Phan, 2007). Şekil 1.6'da manyetik soğutma sistemi ile geleneksel soğutma sistemleri karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir.

Manyetik soğutma teknolojisindeki ilerlemeler özellikle oda sıcaklığındaki çalışmalar dünya çapında bilinmekte ve ilgi görmektedir. Yakın bir gelecekte sahip olduğu avantajlar nedeniyle birçok alanda kullanılması beklenmektedir. Geliştirme aşamasında olmasına rağmen, yaygınlaşmasının önündeki en büyük engel, geleneksel sistemlere göre daha yüksek maliyetli olmasıdır. Ancak araştırma ve geliştirme çalışmaları devam ettikçe, manyetik soğutma sistemlerinin maliyetinin düşmesi ve daha yaygın olarak kullanılması beklenmektedir.



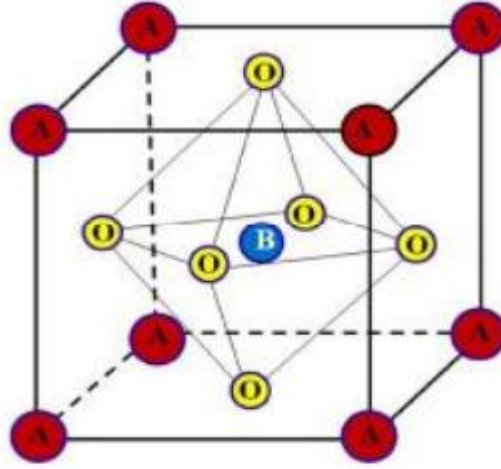
Şekil 1.6 Manyetik soğutma sistemleri ile geleneksel soğutma sistemlerinin karşılaştırılması (Kolat, 2007).

1.8 Perovskit Manganitler

Perovskit manganitler, perovskit yapısına sahip olan manganit adı verilen metal oksitler grubuna ait malzemelerdir. Perovskit yapısı, kimyasal formülü ABX_3 olan bir kristal yapıyı ifade eder. Burada, A ve B katyonlardır ve metal iyonlarını temsil ederler. X ise bir anyondur, oksijen iyonunu temsil eder. Perovskit yapısı, ilk olarak Alman jeolog Gustav Rose tarafından 1830'da tanımlanmıştır ve 1839'da Rus mineralog Lev Aleksevich von Perovski'ye atfen adlandırılmıştır (Roger, 2002). Perovski, bu yapının kristal yapılarını ve özelliklerini inceleyerek birçok mineralin yapısını tanımlamıştır.

Şekil 1.7'de ideal bir perovskit yapının kübik kristal yapısı yer almaktadır. Köşelerde oksijen iyonları ve merkezde A katyonu ile çevrili bir B katyonundan oluşur. Pratikte, ideal bir perovskit yapıyı elde etmek zordur. Gerçek sistemlerde bazı değişiklikler ve kusurlar olabilir. Örneğin, bazı perovskit malzemeler ortorombik veya rombohedral simetriye sahip olabilirler ve

bazı atomlar yerinde değiştirilmiş veya kusurlu olabilir. Bu, malzemenin özelliklerini etkileyebilir ve uygulamalarda farklı sonuçlar doğurabilir.



Şekil 1.7 İdeal kübik perovskit yapı (Akça, 2018)

Manyetokalorik etki çalışmalarının büyük bir bölümünde perovskit yapının B bölgesi için Mn iyonu tercih edilmektedir. Bu nedenle bu yapılar perovskit manganitler veya manganitler olarak adlandırılmaktadır. Manganit bileşiklerde, manganez iyonları genellikle +3 değerlikli olmasına rağmen farklı değerlik durumu da gözlemlenebilir. A bölgesine +1 değerlikli alkali veya +2 değerlikli toprak alkali elementleri katıldığında B bölgesindeki Mn iyonlarının bir kısmı +3 bir kısmı +4 değerliğinde bulunur. +3 ve +4 değerlikli Mn iyonlarının kristal yapı içerisinde rastgele şekilde yer aldığı bu tür manganitler, ‘karışık değerlikli manganitler’ olarak sınıflandırılır..

Lantanit perovskit manganitler, perovskit yapısına sahip olan ve lantanit elementlerini (La, Pr, Nd, gibi v.b) içeren manganit bileşiklerdir. Bu bileşiklerin genellikle formülü $A_{1-x}B_xMnO_3$ şeklinde ifade edilir. Burada B bölgesi +1 veya +2 değerlikli bir metal (Ba, Ca, Sr, Na, K, Li,..) ve A bölgesi +3 değerlikli (La, Nd, Pr, ...) lantanit grubu nadir toprak elementlerinden oluşmaktadır. $LaMnO_3$ formundaki perovskit yapıya $La_{1-x}B_xMnO_3$ şeklinde +2 değerlikli metalin eklenmesiyle yük nötrlüğünü sağlayabilmek için x katkı konsantrasyonunun miktarı kadar bir kısım Mn^{+4} değerlikli hale dönüşürken, +1 değerlikli metalin eklenmesiyle x katkı konsantrasyonunun iki katı miktarı kadar Mn^{+4} değerlikli duruma dönüşür. Son durumda bileşik iki farklı değerliğe sahip mangan iyonu içerir.

1.8.1 Goldschmidt Tolerans Faktörü

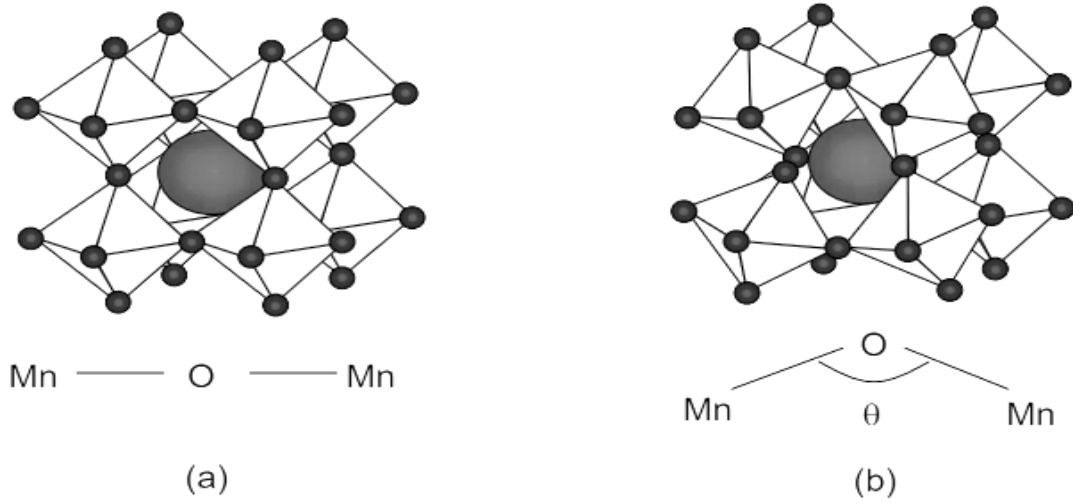
Perovskit yapıya sahip bir malzemenin kristal yapısının istikrarının; katkılanan elementin yarıçapına bağlı olarak değişip değişmediğini gösteren bir hesaplama ilk defa Goldschmidt tarafından yapılmıştır (Goldschmidt, 1926). Goldschmidt tolerans faktörü;

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + \langle r_O \rangle}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + \langle r_O \rangle)} \quad (1.20)$$

ile verilir. Denklemden $\langle r_A \rangle$, A bölgesi iyonunun, $\langle r_B \rangle$, B bölgesi iyonunun, $\langle r_O \rangle$ ise oksijen iyonunun yarıçap değerini ifade etmektedir. Tolerans faktörü, ideal bir perovskit yapısı için 1'e eşittir. Bu durumda, A ve B katyonları oksijen anyonları ile mükemmel şekilde eşleşir ve kübik bir yapı oluşur. İdeal kübik perovskit yapısı için Mn-O-Mn arasındaki bağ açısı 180° dir. Tolerans faktörü, $0.89 < t < 1.0$ değerleri arasında ise perovskit yapısı korunur. $0.96 < t < 1.0$ değerleri arasında yapı rombohedral, $t < 0.96$ değerlerinde ise yapı ortorombik olur (Jonker ve van Santen, 1950). Tolerans faktöründen ne kadar sapma olursa, yapı o kadar fazla bozulmuş demektir. A ve B bölgesine yapılan katkılar sonucunda ortalama iyonik yarıçap değeri değişir. Bu da malzemenin elektriksel, optik, elastik ve manyetik özelliklerinin değişmesine yol açar.

1.8.2 Oktahedral Bozulması

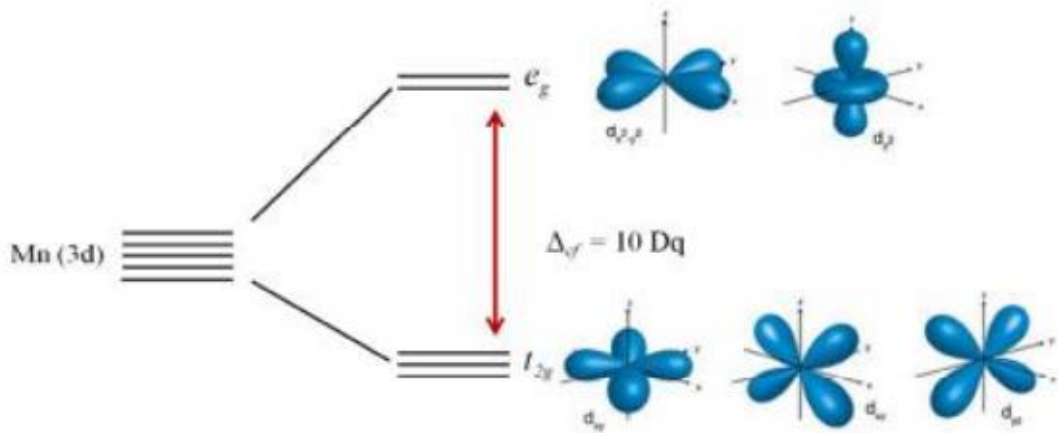
MnO_6 oktahedrali, ideal bir perovskit yapısında B katyonunun etrafındaki 6 oksijen iyonundan oluşur. Bu oktahedral, perovskit yapısının temelini oluşturur ve birçok önemli özelliğini belirler. Oktahedral, altı köşesi ve sekiz yüzü olan bir geometridir. MnO_6 oktahedralinde, Mn iyonu merkezde yer alır ve altı oksijen iyonu köşelerde bulunur. Perovskit yapısına yapılan +1 veya +2 değerlikli iyon katkısı, yapıdaki elektron dengesi ve ortalama iyonik yarıçap değerlerinde değişikliklere neden olur. Bu katkılarla, perovskit yapısının elektron dengesi sağlanırken, katılan elementin değerliğine bağlı olarak Mn iyonlarının bir kısmı +3 değerinde, bir kısmı da +4 değerinde bulunur. Bu durumda, mangan iyonlarının aldıkları elektron değerlerine bağlı olarak iyonik yarıçap değerlikleri farklılık gösterir. Yapılan katkılar sonucunda perovskit yapısında yarıçap uyumsuzluğu meydana gelir ve bu da Mn-O bağ uzunluğunda ve Mn-O-Mn bağ açısında değişimlere yol açar. Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki yarıçap uyumsuzluğundan kaynaklanan bu değişiklikler, yapının simetrisinde bir bozulma yaratır ve bu duruma oktahedral büzülmesi adı verilir. Bu şekilde, perovskit yapısındaki mangan iyonlarının farklı oksidasyon durumları, yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir faktör olarak kabul edilir. Manganitlerin oktahedral bozulması, malzemenin elektriksel iletkenlik, manyetik özellikler, termal davranış ve diğer fiziksel özelliklerini belirler.



Şekil 8. Oktahedrelerin (a) bozulmadan önce ve (b) bozulmadan sonraki yapısı (Kolay, 2007)

1.8.3 Kristal Alan Yarılması ve Jahn Teller Bozunumu

İdeal LaMnO_3 perovskit yapısında mangan iyonu altı oksijen iyonu tarafından oktahedral bir düzen içinde çevrelenmiştir. Oktahedral simetride d orbitali iki gruba ayrılır: üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) ve ikili dejenereliğe sahip e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$). Bu ayrışma, ligandların metal iyonu etrafında oluşturduğu elektrik alanı tarafından d orbital enerji seviyeleri arasındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanır ve bu olaya kristal alan yarılması denir. Bu ayrışma sonucunda, e_g orbitalleri t_{2g} orbitallerine göre daha fazla Coulomb itmesine maruz kalır. Bu nedenle, e_g orbitallerinin enerji seviyeleri t_{2g} orbitallerinin enerji seviyelerinden daha yüksek olur. Bu iki orbitalin enerji seviyeleri arasındaki enerji farkı Δ_{cf} ile gösterilir.

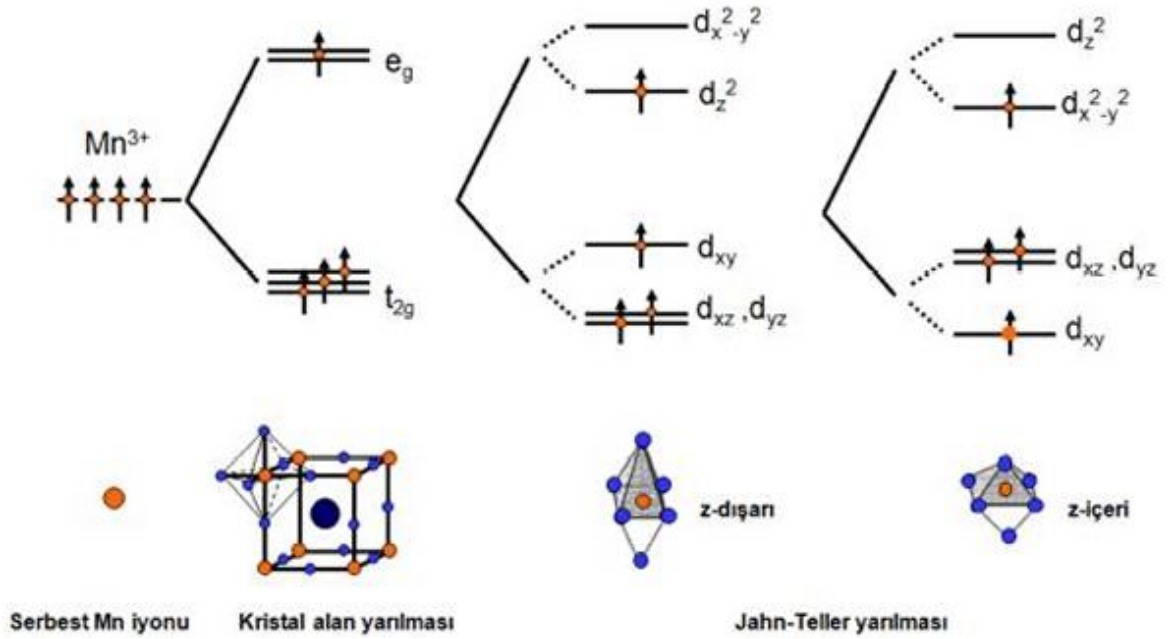


Şekil 1.9 Kristal alan yarılması (Akça, 2018)

Hund kuralı, bir atom veya iyonun temel enerji seviyelerindeki elektron dağılımını belirleyen bir kuraldır. Bu kural, her orbitalin tek bir elektronla doldurulması gerektiğini ve bu elektronların aynı spin yönünde olması gerektiğini belirtir. Mn^{+3} iyonu d orbitalinde dört elektron barındırır. Burada, üç elektron t_{2g} seviyesine yerleşirken, dördüncü elektron e_g seviyesine yerleşir

(Goodenough, 1998). Bu durum, kristal alan etkisi tarafından etkilenir. Oktahedral koordinasyon geometrisine sahip bir komplekste, bu etki t_{2g} ve e_g seviyeleri arasında bir enerji farkı yaratır. Bu fark, dejenere durum olarak ifade edilir. Dejenereliğin tamamen ortadan kalkması ise Jahn-Teller ile mümkün olur. Oktahedral bir yapının Jahn-Teller etkisiyle deformasyona uğraması, d orbitallerinin enerji düzeylerini yeniden düzenleyerek ve bazen molekülün geometrisini değiştirerek dejenereliği tamamen ortadan kaldırabilir (Goodenough, 1998).

Jahn Teller teoremi, bir molekülde elektronların belirli bir simetriye sahip olması durumunda, molekülün kararsızlaşabileceğini ve bu kararsızlık sonucunda daha düşük enerjili bir yapıya geçebileceğini belirtir. Böylelikle taban durumdaki sistemde daha düşük bir enerji seviyesine geçtiğinde dejenerelik ortadan kalkar. Bu yapısal deformasyon sonucunda, Mn^{+3} atomunun e_g bandındaki enerji seviyeleri yarılarak, dejenerelik ortadan kaldırılır. Bu, atomun daha düşük enerjili bir yapıya geçerek, dejenereliğin ortadan kaldırılmasına ve sistemdeki simetri düşüşünün telafi edilmesine bir örnektir.



Şekil 1.10 Jahn Teller bozunumu ve kristal alan yarılmaları (Kılıç Çetin, 2015)

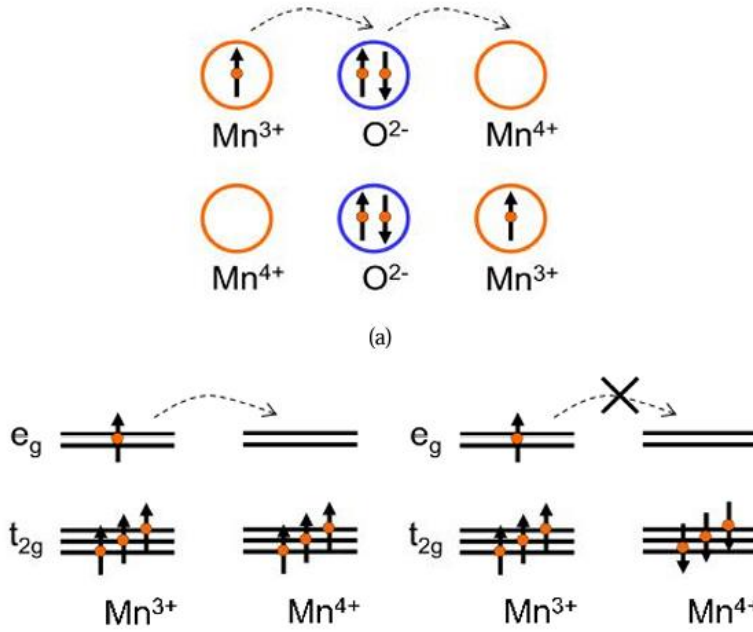
1.8.4 Çiftli Değiş-Tokuş Etkileşmesi (Double Exchange)

1951 yılında Zener tarafından önerilen çiftli değiş-tokuş mekanizması, karışık değerlikli manganitlerin ferromanyetizma ve iletkenlik arasındaki ilişkisini açıklayan temel bir teoridir. Bu mekanizmaya göre, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki elektron transferleri Mn iyonlarının spinlerinin paralel bir şekilde hizalanmasına neden olur.

Mn^{+3} iyonu t_{2g} seviyesinde 3, e_g seviyesinde 1 elektrona sahiptir. Mn^{+3} iyonundan bir elektron, oksijenin p orbitali aracılığıyla Mn^{+4} 'ün boş e_g bandına geçer. FM düzenin sağlanmasında

önemli bir rol oynayan faktör, Mn atomundaki 3d kabuğunda bulunan elektronların spinleri ve e_g bandındaki elektronun spini arasında meydana gelen Hund etkileşmesidir.

Şekil 1.10'da Mn^{+3} iyonlarının oksijen vasıtasıyla Mn^{+4} iyonlarıyla yer değiştirme süreci şematize edilmiştir. Çiftli değiş-tokuş mekanizması, Mn atomlarının elektron spinlerinin paralel sıralandığı, daha yüksek enerjili Mn^{+4} iyonlarının oluşumunu kolaylaştıran elektron aktarımını maksimize eden FM bir süreçte daha etkin gerçekleşmesini sağlar.



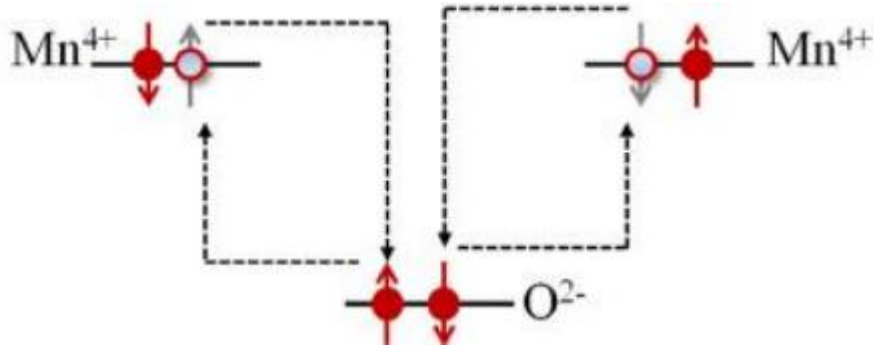
Şekil 1.10 Çiftli değiş-tokuş mekanizması (Kılıç Çetin, 2015)

1.8.5 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi (Super Exchange)

Mangan iyonları arasındaki dolaylı etkileşimler, oksijen iyonları aracılığıyla meydana gelir. Oksijen iyonları, mangan iyonları arasında bir köprü görevi görür ve elektronların bir Mn iyonundan diğerine aktarılmasına izin verir. Bu elektron transferi, Mn iyonlarının spin durumunu etkiler ve bu da malzemenin manyetik ve elektriksel özelliklerini değiştirir.

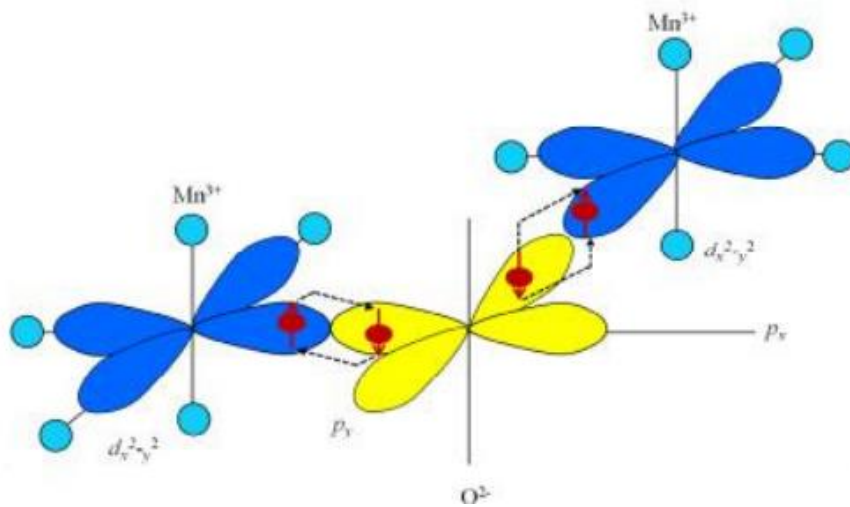
Süper değiş-tokuş etkileşimi, iki $+3$ değerlikli ($Mn^{+3} - Mn^{+3}$) mangan iyonu ile iki $+4$ değerlikli ($Mn^{+4} - Mn^{+4}$) mangan iyonu arasında gerçekleşen bir etkileşimdir. Bu etkileşimde, bir elektron Mn^{+3} iyonundan bir Mn^{+4} iyonuna aktarılırken, aynı zamanda bir oksijen iyonu da bir Mn^{+4} iyonundan bir Mn^{+3} iyonuna hareket eder. Süper değiş-tokuş etkileşimi ilk olarak 1934 yılında Kramers (Kramers, 1934) tarafından önerilmiştir. Kramers, bu etkileşimi, perovskit manganitlerin manyetik ve elektriksel özelliklerini açıklamaya çalışırken önermiştir.

İki Mn^{+4} iyonu arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimi, oktahedral yapıda Mn^{+4} iyonu ve kendisini çevreleyen oksijenin p orbitalindeki elektronlar arasında, Pauli ilkesine göre her iki iyonun çekirdek spinlerinin birbirlerine antiparalel yöneldikleri durumda mümkündür. Bu etkileşim, perovskit manganitlerde antiferromanyetik (AFM) düzeni oluşturmaya yardımcı olur.

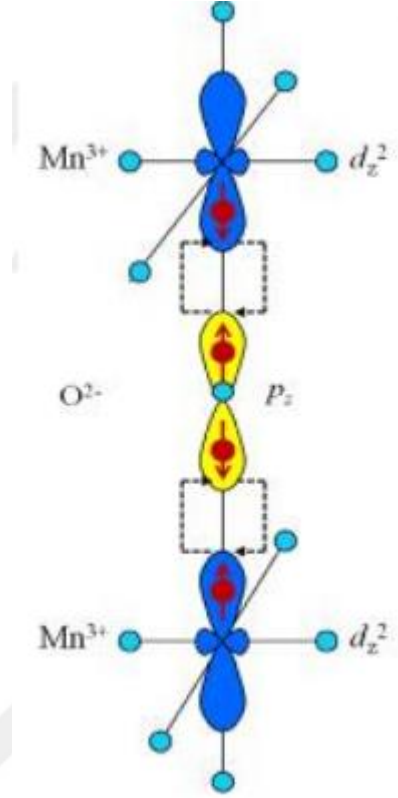


Şekil 1.11 Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+} iyonları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşimi (Akça, 2018)

Perovskit manganitlerde iki Mn^{3+} iyonu arasındaki etkileşim, oksijen iyonunun orbitalleri ile Mn iyonunun d orbitallerine ait lobların (elektron yoğunlukları) üst üste (overlap) gelmesi ile gerçekleşir. Bu etkileşimin kuvveti, Mn^{3+} iyonunun e_g seviyesindeki elektronun konumuna bağlıdır. Mn iyonunun e_g seviyesinde bir elektron bulunur ve bu elektron iki farklı orbitalde bulunabilir: xy düzlemindeki $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde ve z doğrultusundaki d_z^2 orbitalinde. Mn^{3+} iyonunun e_g seviyesinin $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunan elektron, Mn^{3+} iyonunu çevreleyen oksijen atomlarının p_x ve p_y orbitallerindeki elektronlarla FM bir etkileşime girebilir. Mn^{3+} iyonlarının d_z^2 orbitali ile oksijenin p_z orbitalinin etkileşimi olan ikinci durumda ise; spinlerinin yönüne göre iki farklı grup halinde yer alır: Yukarı spinli elektronlar, d_z^2 orbitalinin loblarında (elektron yoğunlukları) bulunur ve spinleri z eksenine paraleldir. Aşağı spinli elektronlar, d_z^2 orbitalinin loblarında (elektron yoğunlukları) bulunur ve spinleri z eksenine diktir. Mn^{3+} iyonlarının d_z^2 orbitali ile oksijenin p_z orbitalinin etkileşimi, z eksen doğrultusunda 180° 'lik düz bir yol boyunca AFM bir spin düzenlenişini oluşturur.



Şekil 1.12 Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} iyonları arasında xy düzlemindeki FM etkileşimi (Akça, 2018)

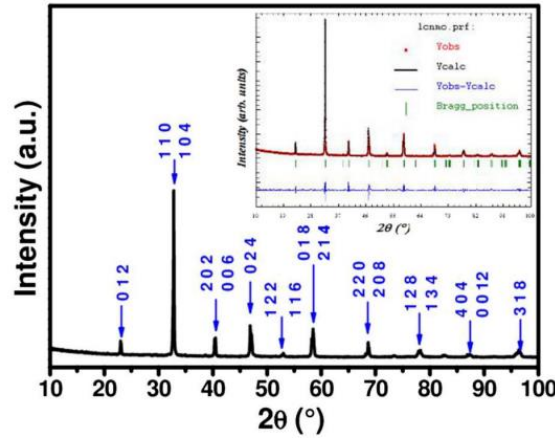


Şekil 1.13 $\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+3}$ iyonları arasında z eksenindeki AFM etkileşimi (Akça, 2018)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

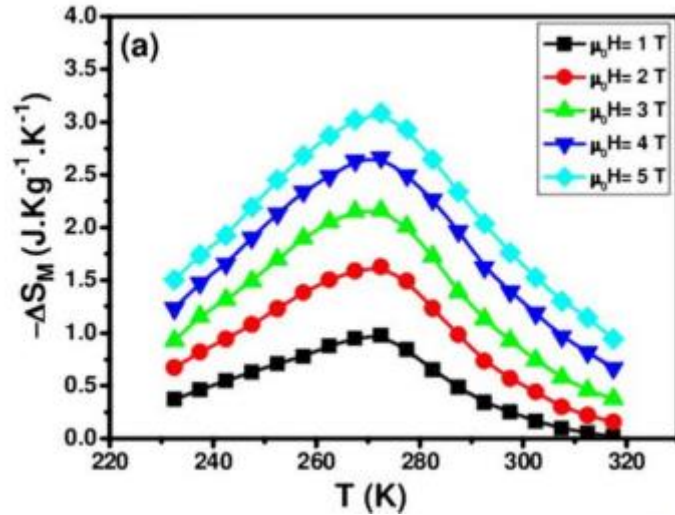
Soğutma sistemleri, sıcaklığı kontrol etmek, iç mekanları rahat ve verimli bir şekilde kullanmak, gıda ve ilaç gibi sıcaklık ile bozulabilir ürünleri muhafaza etmek veya endüstriyel süreçleri yönetmek için birçok farklı alanda kullanılır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan gaz sıkıştırımlı soğutma sistemleri, gazın farklı basınç seviyeleri altında dönüşerek ısı transferini kullanır ve bu sayede sıcaklığı düşürür. Soğutma sistemlerinin malzeme seçimi, sistem tasarımı, performans gereksinimleri ve çevresel faktörler göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Ayrıca, çevresel düzenlemelere ve malzeme geri dönüşümüne uygunluk da önemli bir faktördür. Son yıllarda, çevre dostu soğutma sistemleri için daha sürdürülebilir malzeme ve akışkan seçenekleri üzerine odaklanılmıştır. Bu noktada manyetik soğutma sistemleri üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Manyetik soğutma sistemleri, çevre dostu olması, düşük işletme maliyetine sahip olması, uzun ömürlü ve dayanıklı olması ve yüksek verim sağlaması açısından geleneksel gaz sıkıştırımlı soğutma sistemlerine göre iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Manyetik soğutma sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan malzeme Gd ve Gd alaşımlı malzemeler olup son zamanlardaki çalışmalar manyetik özelliklerinin karmaşıklığı ve sıcaklık, basınç veya uygulanan manyetik alan gibi dış etmenlere duyarlılığı sebebiyle perovskit manganitler üzerine yoğunlaşmıştır. Son dönemde La bölgesine farklı katkı oranları ve farklı iyonik yarıçap değerlerine sahip olan katyonların katkılanmasıyla ilgili çalışmalar, manyetokalorik özellik gösteren farklı malzemelerin bulunması anlamında önemli ilerlemeler sağlamıştır. Bu çalışmalar, genellikle La bazlı perovskit malzemeler veya diğer oksit yapılarına çeşitli katyonların eklenmesini içerir ve bu değişikliklerin malzemelerin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektedir. Bu konuda yapılan bazı çalışmalardan örneklere bu kısımda yer verilecektir.

Mechi ve ark. (2019) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskitinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik karakterizasyonlarını incelemişlerdir. Sol jel yöntemiyle ürettikleri perovskit R3c uzay grubunda ve rombohedral simetrisinde olduğu XRD kırınım deseniyle bulunmuştur.



Şekil 2.1. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait XRD kırınım deseni (Mechi, 2019)

Malzemenin $M(T)$ eğrisinden Curie sıcaklığı 275 K, manyetik entropi değişim değeri $3.09 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde ettikleri sonuçlardan, üretilen bileşiğin manyetik soğutma teknolojisinde kullanıma aday bir malzeme olduğu belirtilmiştir.



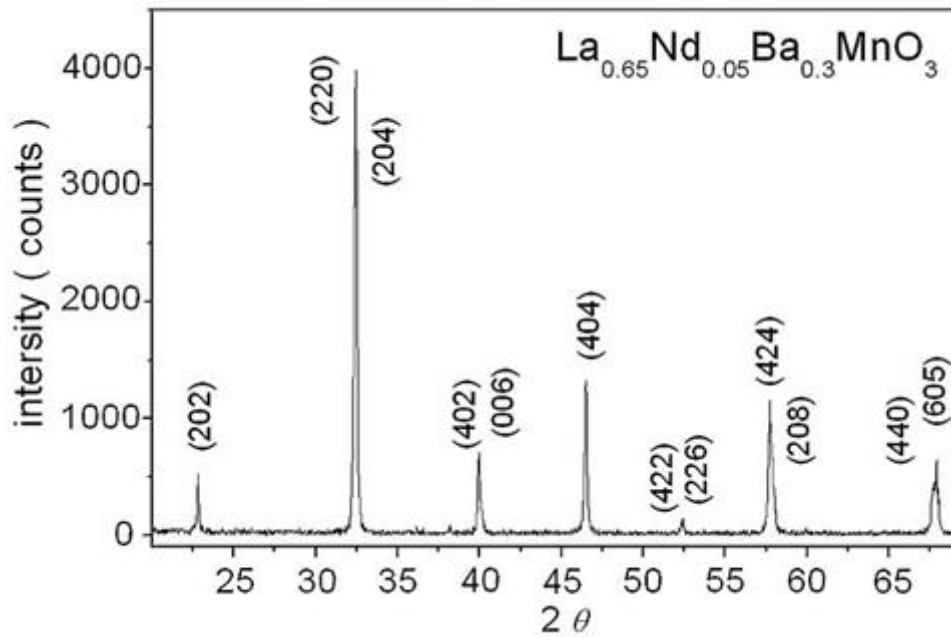
Şekil 2.2. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait a) $M(T)$, b) $-\Delta S_M (\text{J.Kg}^{-1}) - T$ grafiği (Mechi, 2019)

K. Cherif ve ark. (2005) $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.42, 0.56, 0.7$) perovskit manganit malzemesinde La ile yer değiştirecek şekilde Nd ilavesinin malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Artan Nd katkılmasıyla birlikte T_C sıcaklığı 304 K' den 240 K'e düşerken, manyetik entropi değişim değerlerinde ise sistematik bir artış gözlenmiştir. Manyetik entropi değişim değerlerindeki artış, FM geçişin uygulanan manyetik alanın etkisini büyük ölçüde artmasına bağlı olabileceğini ortaya koymuşlardır. Sonuçlar göz önünde bulundurularak ürettikleri malzemelerin manyetik soğutucu sistemlerinde çalışma malzemesi olarak kullanılabileceği yorumunu yapmışlardır.

Örnek	H (T)	T_c (K)	$\Delta S_M^{\max}$ (J/(kgK))
$\text{La}_{0.28}\text{Nd}_{0.42}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1.5	302	1.25
$\text{La}_{0.14}\text{Nd}_{0.56}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1.5	268	1.43
$\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1.5	240	1.74

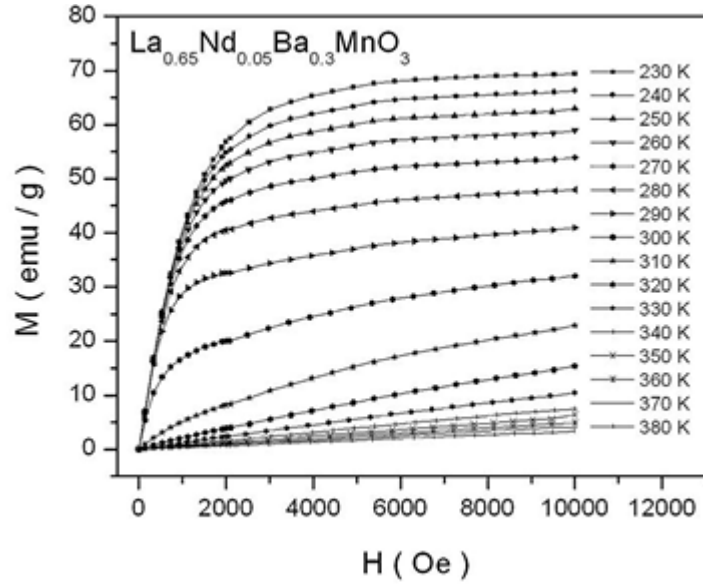
Şekil 2.3. $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.42, 0.56, 0.7$) bileşiğine ait Curie sıcaklığı ve entropi değerleri (K.Charif ,2015)

Wang ve ark. (2011) sol jel yöntemiyle hazırladıkları $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$) perovskit manganitinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini incelemişlerdir. Malzemelerin kristal yapısını belirlemek amacıyla elde edilen XRD spektrumları Şekil 2.4’de görülmektedir.



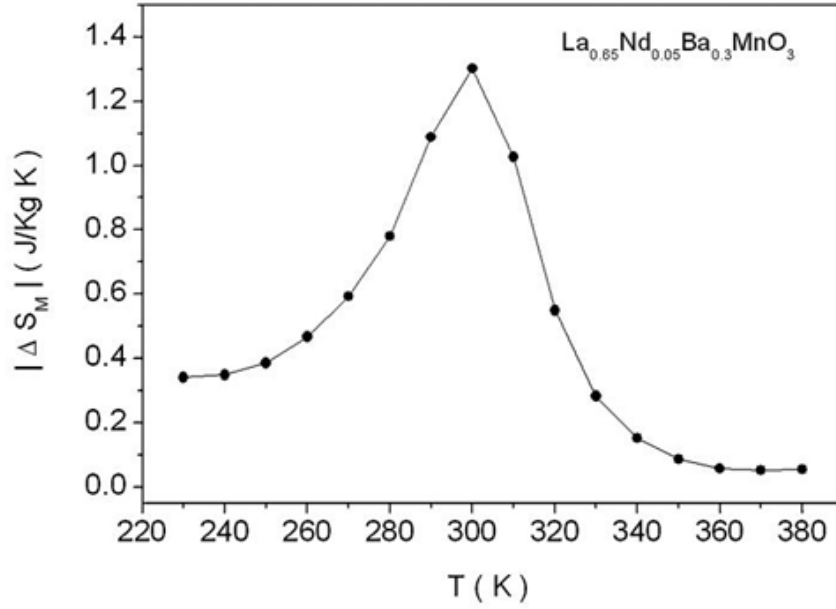
Şekil 2.4. $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait XRD kırınım deseni (Wang,2011)

Örnekte manyetik entropi değişiminin maksimum değeri $1.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Manyetik alan değişimi sırasında malzemenin manyetik entropi değişimi, manyetokalorik soğutma potansiyelini vurgulamaktadır. T_C sıcaklığı oda sıcaklığına yakın bir değerde elde edilmiştir, bu da malzemeyi manyetik soğutma uygulamaları için uygun bir malzeme alternatifi olabileceği şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 2.5. $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğine M-H grafiği (Wang,2011)

Nd katkılması, malzemenin manyetik ve elektriksel özelliklerini etkileyerek malzemenin performansını artırmıştır. Manyetik entropi değişimlerinin zirvesi Curie sıcaklığı civarında gerçekleşmiştir. Bu araştırma, perovskit manganitlerin termal ve manyetik taşıma özelliklerini optimize etmek için katkılama stratejilerinin önemini göstermektedir.



Şekil 2.6. $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait entropi-sıcaklık grafiği (Wang, 2011)

Singh G. ve ark. (2023) sol jel yöntemiyle ürettikleri $\text{La}_{0.9-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$) perovskit manganitinin yapısal, morfolojik ve manyetokalorik özelliklerini incelemişlerdir. X ışını kırınım desenleri tüm örnekler için Pnma uzay grubu ile ortorombik kristal yapıyı doğruladığını göstermişlerdir. Tüm numunelerde, PM ile FM fazlar arasında geçiş gözlemlenmiştir. Bi katkısının, geçiş sıcaklıklarını ve manyetik düzenleme mekanizmalarını değiştirdiği görülmüştür. Manyetik entropi değişimi ve soğutma kapasitesi (RCP) değerleri, bu malzemelerin manyetik soğutma uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir. Bi içeriği arttıkça entropi değişiminin geniş bir sıcaklık aralığında yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

$\text{La}_{0.9-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ numuneleri, güçlü Griffiths fazına sahip, iyi manyetokalorik özellikler sergileyen ve düşük sıcaklıklarda uygulamalar için potansiyel vaat eden nanokristalin malzemelerdir. Bi katkısı, manyetik ve yapısal özelliklerde belirgin değişikliklere yol açarak bu malzemelerin soğutma teknolojilerinde kullanım potansiyelini arttırmaktadır.

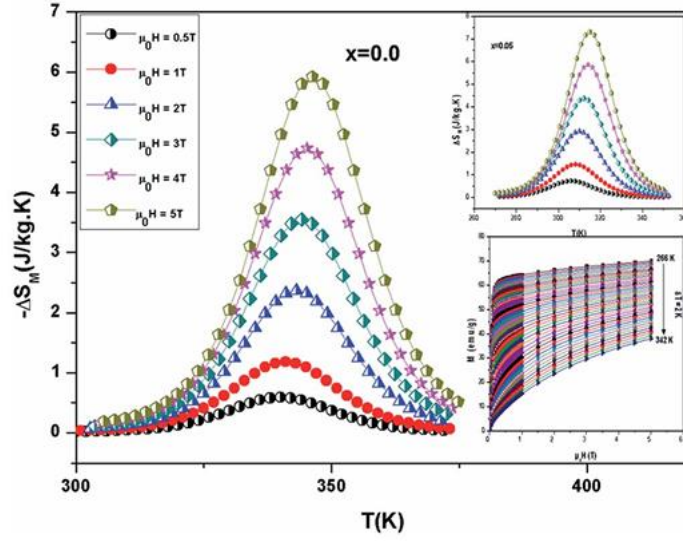
Örnek	T_C (K)	ΔS_M^{max} (J/(kgK))	RCP
$\text{La}_{0.85}\text{Bi}_{0.05}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	219	1.99	278
$\text{La}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$	233	2.36	251

Şekil 2.7. $\text{La}_{0.9-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait Curie sıcaklığı, entropi ve RCP değerleri (Gurmeet Singh, 2023)

Anita D. Souza ve ark. (2020) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganitinde La bölgesine Bi eklemesi yaparak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini incelemişlerdir. Malzemenin kristal yapısının R3c uzay grubunda rombohedral kristal sisteminde olduğu gözlemlenmiştir. Bi katkısı T_C sıcaklığını 370 K'den 342 K' e düşürerek FM özellikleri zayıflatmıştır. Bu Bi'nin Mn-O bağımlı zayıflatarak çiftli değiş tokuş mekanizmasını bozmasıyla açıklanabilir.

Maksimum manyetik entropi değişimi LSMO için 369 K'de $0.01749 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, LBSMO için 315 K'de $0.00178 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dir. Geniş bir sıcaklık boyunca geniş bir entropi dağılımı, malzemenin manyetik soğutma uygulaması uygunluğunu kontrol etmek için gereklidir. Bu çalışma, LSMO malzemelerinin manyetik özelliklerini katkılama ve nanoparçacık boyutuyla düzenlemenin yollarını ortaya koymaktadır.

Dhahri ve ark. (2019) sol-jel yöntemiyle sentezledikleri $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) manganitlerindeki yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelemişlerdir. XRD kırınım desenlerinden malzemelerin rombohedral yapıda olduklarını belirlemişlerdir. Manyetizasyon ölçümlerinden malzemelerin geçiş sıcaklıklarını katkısız örnek için 340 K ve Bi katkılı örnek için 306 K olarak ölçmüşlerdir. Manyetik entropi değişim değerlerini 5T uygulanan alan altında katkısız örnek için $5.8 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve 0.05 oranında Bi katkılı örnek için $7.3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri bu yüksek manyetik entropi değişim değerlerini manyetik dizilimdeki spin-örgü çiftlenimlerine bağlamışlardır.



Şekil 2.6. Farklı alan değerleri altında sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri (Dhahri, 2019)

Gaur ve ark. (2021) $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1$) manganitlerinde Bi'nin malzemelerin yapısal, manyetik, ve manyeto-direnç özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. XRD spektrumlarından tüm numunelerin ortorombik kristal yapıda olduklarını belirlemişlerdir. Malzemelerin faz geçiş sıcaklıklarını sırasıyla katkı miktarı arttıkça 245 K, 250 K ve 230 K şeklinde elde etmişlerdir. Maksimum manyetik entropi değişim değerlerini 5T alan altında $x=0, 0.05, 0.1$ için sırasıyla $3.73 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $4.72 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $4.47 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ şeklinde belirlemişlerdir. Malzemelerin soğutucu sistemlerinde çalışma potansiyelini belirleyen RCP değerlerini ise $x=0, 0.05, 0.1$ katkılarları için sırasıyla 180 J kg^{-1} , 162 J kg^{-1} ve 137 J kg^{-1} olarak hesaplamışlardır. Malzemelerin Arrott eğrileri incelendiğinde $x=0$ ve 0.05 konsantrasyonlu bileşiklerde ikinci dereceden bir geçiş gözleniyorken $x=0.1$ katkılı bileşiğin Arrott eğrilerinde gözlenen negatif eğimden malzemenin birinci dereceden faz geçişi gösterdiği gözlenmiştir.

Bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda LaCaNaMnO_3 manganitinde La bölgesine Nd ve Bi katkılması yapılarak üretilen bileşiklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Manyetik soğutma sistemlerinde kullanıma aday malzemelerin sahip olması gereken temel koşullar olarak; oda sıcaklığında geçiş sıcaklığına sahip olmaları, yüksek manyetik entropi değişim değerleri göstermeleri ve yüksek RCP değerlerine sahip olmaları gösterilebilirler. Bu anlamda seçilen bileşiklerin bu şartları sağlayacak potansiyele sahip olacağı öngörülmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Giriş

Manganitlerin sentezlenmesinde, malzemenin özelliklerine ve kullanılacak uygulamaya bağlı olarak farklı teknikler kullanılabilir. Manganitlerin sentezlenmesinde en yaygın kullanılan yöntemler sol-jel ve katı-hal tepkime yöntemidir. Her iki yöntem de perovskit manganit bileşiklerinin sentezlenmesinde önemli araçlardır. Katı-hal tepkime yöntemi, genellikle büyük miktarlarda malzeme üretimi için tercih edilirken, sol-jel yöntemi daha homojen, küçük parçacıklı malzemeler ve özel uygulamalar için uygundur. Her iki yöntem de, farklı avantaj ve dezavantajlara sahip olup perovskit manganitlerin üstün özelliklerini sağlamak için doğru şartlarda kullanıldığında etkili sonuçlar vermektedirler.

Tez çalışmasının bu bölümünde $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerinin hazırlanma ve üretilme süreci, malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini incelemek amacıyla kullanılan yapısal ve manyetik ölçüm sistemleri ele alınmıştır.

3.2 Sol-jel Yöntemiyle Malzeme Üretimi

3.2.1 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi uygun stokiyometrik oranlarda hazırlanan başlangıç inorganik bileşiklerinin sıvı içerisinde moleküler olarak çözünmesi esasına dayanır. Bu yöntem, çözelti halindeki kimyasalların sıvı ortamında moleküler düzeyde çözünmesi sayesinde oldukça homojen bir malzeme elde edilmesini sağlar. Sol-jel yöntemi sıvı bir ‘sol’ fazdan katı bir ‘jel’ faza sol bileşiminin geçişini içerir (Toygun Ş. 2013).

Sol-jel yöntemi birçok avantaj sunar. Herhangi bir oksit bileşimine sahip malzemelerin sentezlenmesini sağlar. Diğer önemli avantajı ise üretilen malzemenin çok iyi oranda saflığıdır (Pierre, 1998). Yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaz ve genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Nanometre ölçeğinde çok ince ve homojen yapılar elde edilmesini sağlar. Silika, titanyum dioksit, zirkonya ve diğer metal oksitler gibi malzemelerin üretiminde kullanılabilir. Bu yöntemle homojen ve düzgün ince filmler, kaplamalar ve seramikler üretmek mümkündür. Bu özellik, elektronik, optik ve kaplama endüstrilerinde önemli bir avantaj sağlar. Toz malzemelerin parçacık boyutunu ve dağılımını kontrol etme imkanı sunar. Böylece, istenilen özelliklere sahip, homojen boyutlu tozlar üretilebilir. Kimyasal yapının kolayca modifiye edilmesini sağlayarak toz malzemelerin özellikleri (örneğin iletkenlik, optik özellikler vb.) istenilen şekilde ayarlanabilir. Genellikle yüksek sıcaklıkta çalışan diğer yöntemlere göre daha düşük maliyetli olabilir, bu da onu toz malzeme üretiminde ekonomik bir seçenek haline getirir.

3.2.2 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşikler sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Bileşikler üretmek için $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NNaO_3 , $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nitratları ve CaO ve Bi_2O_3 oksitleri kullanılmıştır. Bileşikler oluşturmak için üretim aşamasında öncelikle başlangıç bileşikler stokiyometrik oranlarda tartılarak saf suda çözündürülmüştür. Çözünmeyen oksit formdaki bileşiklere HCl eklenerek homojen bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra çözeltiler birleştirilip içerisine 1:5 mol oranında sitrik asit ve etilen glikol ilavesiyle $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ve 200 rpm ' de manyetik karıştırıcıda jel kıvamına gelene kadar karışmaya bırakılmıştır.



Şekil 3.1 Başlangıç bileşiklerinin hassas terazi ile tartılması ve tüm çözeltilerin birleştirilip manyetik karıştırıcıda sol-jel yöntemi ile jel kıvamı elde edilmesi.

Elde edilen jelle, $450\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 1 saat yakma işlemi uygulanmış daha sonra organik bileşiklerden arındırmak için $600\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 6 saat kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Ardından toz numuneler agat havanda 10 dakikalık periyotlarla 6 kez öğütülmüştür. Öğütülen toz örnekler presleme için hidrolik pres cihazında $4,5\text{ ton}$ basınç uygulanarak 0.5 g ' lık 10 mm çapında silindirik tabletler haline getirilmiştir. Ardından $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat hava ortamında sinterleme işlemi yapılarak ölçüm için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.2 Kül fırın ve yakma işlemi



Şekil 3.3 Öğütme işlemi için kullanılan agat havan ve presleme için kullanılan hidrolik pres.

3.3 Yapısal Analizler

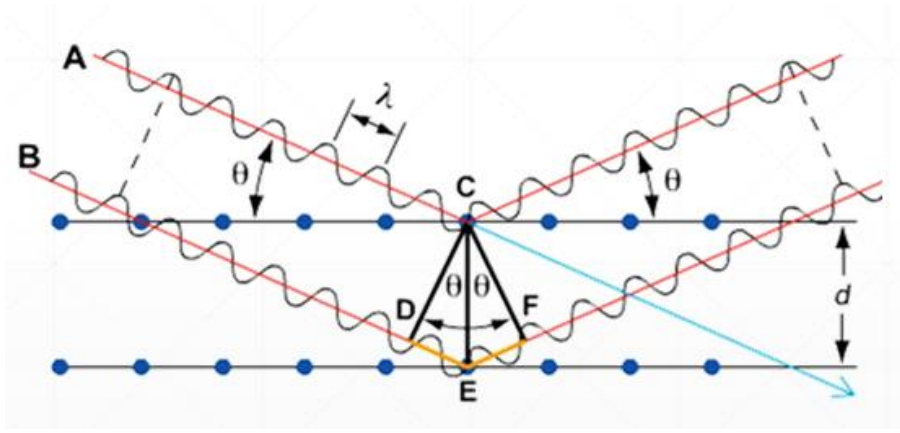
Bu çalışmada $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerinin yapısal analizleri için X-Işını Kırınımı Difraktometresi(XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX) ölçümleri yapılmıştır.

3.3.1 X-Işını Kırınımı Analizi

X-Işını kırınımı, 20. yüzyılın başlarında X-ışınlarının keşfiyle başlayan ve hızla gelişen bir tekniktir. Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen, 1895 yılında X-ışınlarını keşfetmiştir. 1912 yılında Alman fizikçi Max Von Laue, X-ışınlarının kristallerden kırınımına uğrayabileceğini keşfetti. Laue, X-ışınlarının dalga özelliğini doğrulamak ve kristallerin atomik yapısını incelemek için bir deney düzenledi. Deney sonucunda ekranda geometrik dizilmiş lekelerle karşılaştı. X-ışınlarının kristalden geçerek bir fotoğraf camına düşürülmesi sonucu bir kırınım deseni oluştuğu gözlemlendi. Kristalin, düzenli bir atomik kafes gibi davrandığını ve X-ışınlarının belirli yönlerde kırındığını gösterdi. Bu çalışma, XRD'nin temelini oluşturdu ve Von Laue' ye 1914'te Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırdı. 1913 yılında İngiliz bilim insanları William Henry Bragg ve William Lawrence, X-ışını kırınımında kristal yapı çözümlenmesi için bir yöntem geliştirdi ve Bragg Kanunu'nu formüle etti:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.21)$$

Burada, d düzlemler arası mesafe ve n kırınımın mertebesidir. Bragg yansıması sadece $n\lambda \leq 2d$ dalgaboyu şartında meydana gelir. Bu koşulu sağlamak görünür ışık dalgaboyu ile mümkün olmadığından X-ışınları kullanılmaktadır.



Şekil 3.4 Bragg Kırınım Kanunu (<https://www.atomikateknik.com/uploads/belgeler/xrd-rietveld-egitim-sunumu-9840.pdf>)

Bu çalışmadaki perovskit manganit bileşiklerin XRD ölçümleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan Panalytical Empyrean model XRD cihazında Cu-K_α (1.54 Å) dalgaboylu X-ışını kırınım difraktometresi kullanılarak oda sıcaklığında $10^\circ - 90^\circ$ arasında yapılmıştır.

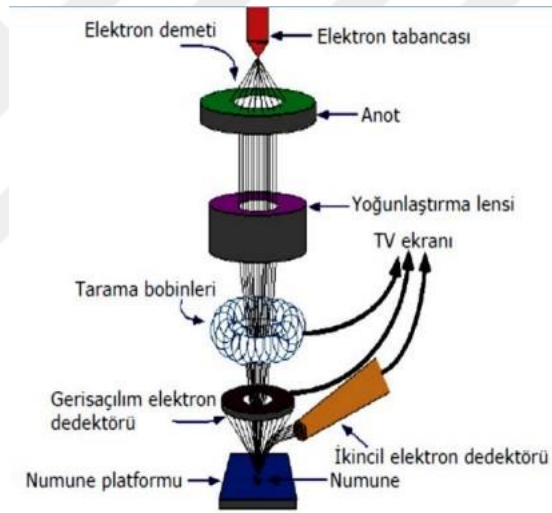


Şekil 3.5 Panalytical Empyrean model X-ışını kırınım difraktometresi.

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Analizi

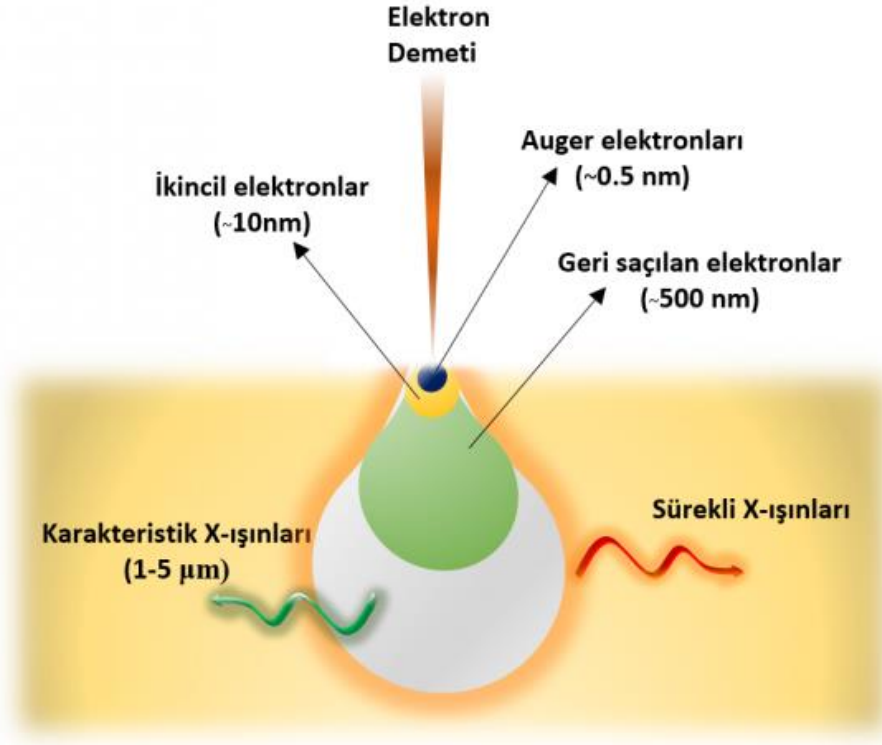
SEM, yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmek için odaklanmış bir elektron demetini numune yüzeyine yönlendiren bir mikroskop türüdür. Elektron demeti, örneğin yüzeyiyle etkileşime girerken bir dizi farklı sinyal üretir. Bu sinyaller, örneğin topografik yapısı, kompozisyonu ve diğer özellikleri hakkında bilgi verir. Elektron tabancası içerisinde bulunan volfram flaman tele uygulanan voltaj sonucunda yüksek sıcaklıklara çıkan telden elektron salınımı gerçekleşmektedir. Salınan elektronların tekrar flaman tele düşmesini engellemek ve örnek yüzeyine yönlendirmek için anot plaka kullanılır. Yönlendirilen elektronlar daha sonra mercekleşir. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltir ve örnek yüzeyine yönlendirir. Elektronların gaz molekülleriyle etkileşimini en aza indirmek amacıyla sistem vakum altında tutulmaktadır. Şekil 3.6'da taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobunun çalışma şeması
(<https://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi>)

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen bir elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim, belirli bir girişim hacmi olarak tanımlanır. Bu, elektronların numune ile etkileşime girdikleri ve çeşitli sinyaller ürettikleri bölgedir. Elektron demeti, numune yüzeyine çarptığında, belirli bir derinlikteki atomlarla etkileşimde bulunur ve bu etkileşimlerin çoğu yüzeyin hemen altında gerçekleşir. Bu etkileşim hacmi genellikle su damlası şeklinde tanımlanır. Şekil olarak, girişim hacmi genişliği yüzeyin hemen altında daralırken derinliği arttıkça genişler, bu da su damlası şeklini oluşturur. Bu şekil, numune yüzeyinin üst kısmından derinliklere doğru bir etkileşim alanı gösterir. Şekil olarak ifade edildiğinde, yüzeyin üst kısmı elektron demetinin etkileşiminin en yoğun olduğu alandır. Burada sekonder elektronlar ve X-ışınları gibi sinyaller çoğunlukla üretilir.

Derinleştikçe genişleyen hacim elektronların daha fazla etkileşime girdiği alan olup, genellikle geri saçılan elektronlar ve X-ışınları bu derinliklerde daha yaygın olur. Bu etkileşim hacmi, kullanılan elektronların enerjisine ve numunenin özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Yüksek enerjili elektronlar daha derinlere kadar etkilerken, düşük enerjili elektronlar daha yüzeysel etkileşimler gerçekleştirir.



Şekil 3.7 Elektron demeti ile numune arasında meydana gelen hacimsel etkileşim
(<https://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/>)

EDS analizi, X-ışını spektroskopisi prensibine dayanır. Bir elektron demeti, analiz edilecek yüzeye odaklanır. Elektron demeti, numunenin atomlarını uyarır ve atomların iç elektron kabuklarında boşluklar oluşturur. Daha yüksek enerjili elektronlar bu boşlukları doldurduğunda, karakteristik X-ışını yayılır. Yayılmış olan X-ışınları, her bir element için karakteristik bir enerjiye sahiptir. Bu enerji, dedektör tarafından algılanır ve bir spektrum oluşur. Bu spektrumdaki her tepe noktası, belirli bir elementin varlığını temsil eder.

Tez çalışmasında üretilen perovskit manganitlerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan FEI Quanta 650 Field Emission model SEM cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.8 FEI Quanta 650 Field Emission model Taramalı Elektron Mikroskobu.

3.4 Manyetik Ölçümler

Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS), numunenin sıcaklık, manyetik alan ve elektriksel koşullar gibi çevresel parametreler altında fiziksel özelliklerini ölçmek üzere entegre edilmiş bir sistemdir. Titreşimli numune manyetometresi (VSM), AC ölçüm, elektriksel transport, termal transport ve ısı kapasitesi opsiyonları bulunur. Bu sistem ile süperiletken, manyetik, manyetokorik, yarıiletken, elektronik, kompozit ve alaşım vb. gibi malzemeler ölçülebilir. 18-400 K sıcaklık aralığı ve $\pm 9T$ 'ya kadar manyetik alan çalışma aralığına sahiptir. VSM, bir numunenin manyetik momentinin sıcaklık veya manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesini sağlar. Manyetik faz geçişleri ve histeretik davranış hızlı bir şekilde bulunur. VSM, PPMS'nin hassas bir manyetometre olarak çalışmasını sağlayan, bir bobin seti ve yüksek çözünürlüklü doğrusal transport motorunu kullanır.

Tez çalışmasında üretilen perovskit manganitlerin manyetik ölçümleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan Quantum Design PPMS Dynacool-9T modeline ait VSM cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.9 Quantum Design PPMS Dynacool-9T Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Giriş

Bu bölümde, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerin yapısal ve manyetik özelliklerini belirlemeye yönelik yapılan analizlerin sonuçları verilmiştir. Bileşiklerin yapısal analizleri X-ışını difraktometresi Panalytical Empyrean XRD ve taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi FEI Quanta 650 Field Emission SEM cihazında yapılmıştır. Manyetik ölçümleri, Quantum Design PPMS Dynacool-9T cihazında ölçümleri yapılmış $M(T)$ ve $M(H)$ sonuçlarına göre manyetik faz geçiş sıcaklıkları ve entropi hesaplamaları yapılmıştır. Bu bölümde tez kapsamında çalışılan manganit bileşikleri için Çizelge 4.1’de tanımlanan kısaltmalar kullanılacaktır.

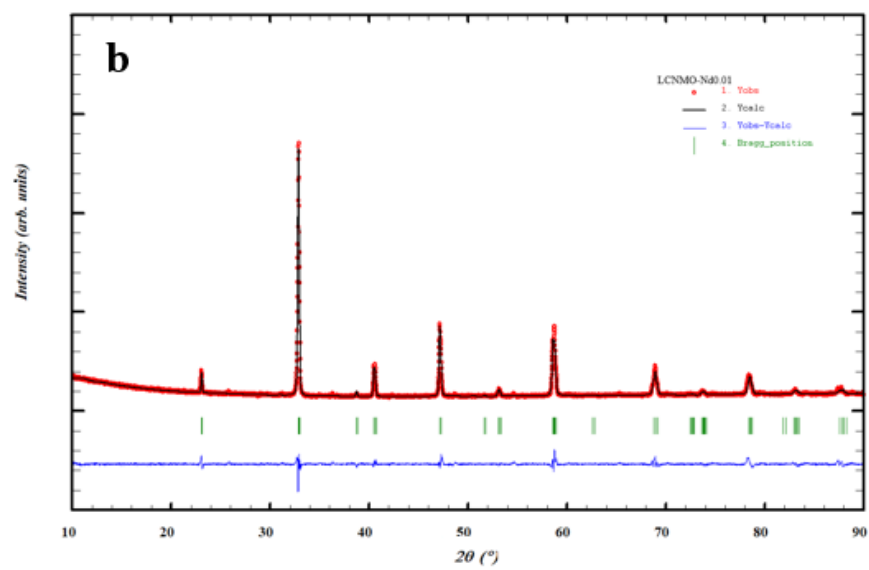
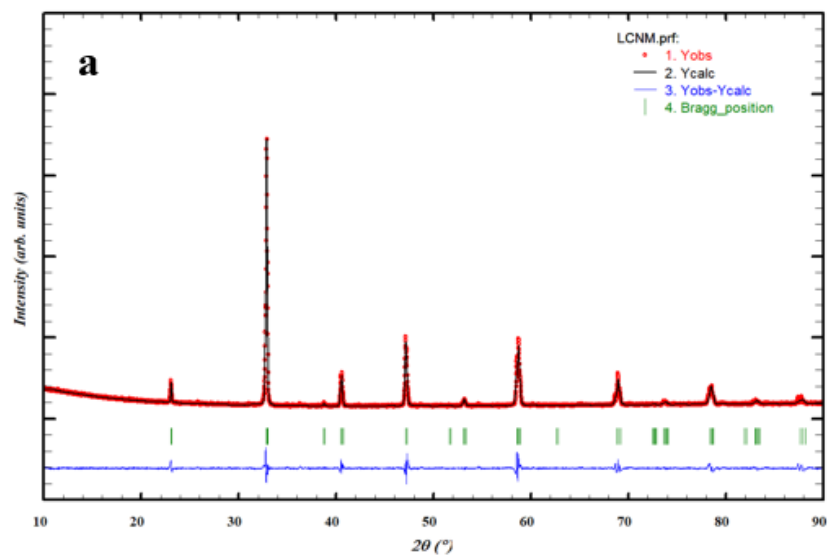
Çizelge 4.1 Üretilen perovskit manganit bileşiklerin kısaltmaları

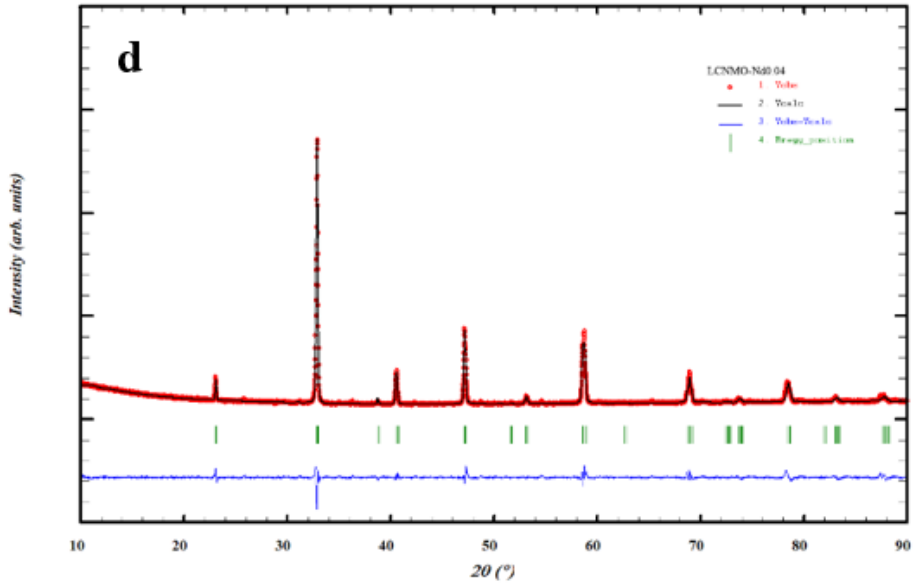
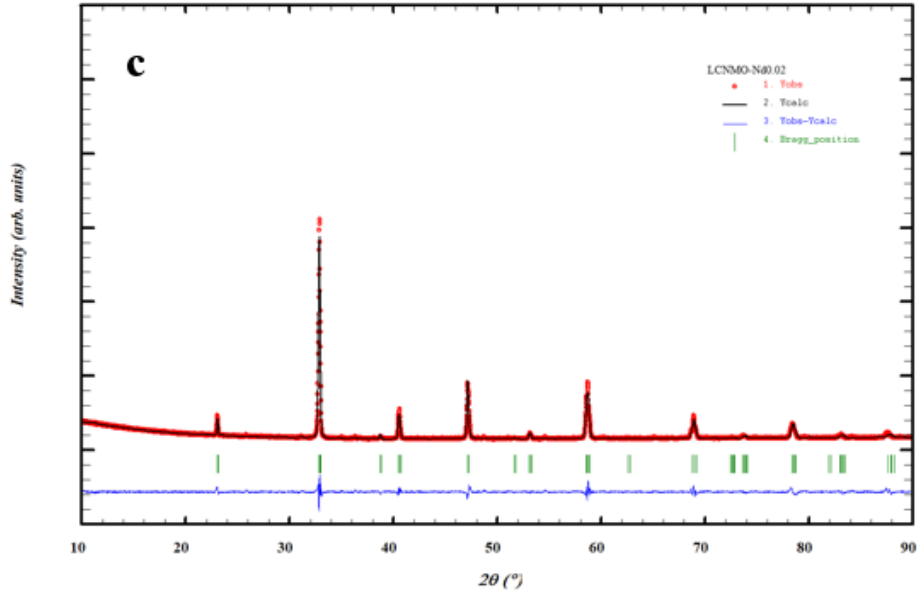
MALZEME	KISALTMASI
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO
$\text{La}_{0.66}\text{Nd}_{0.01}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Nd0.01
$\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.02}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Nd0.02
$\text{La}_{0.63}\text{Nd}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Nd0.04
$\text{La}_{0.66}\text{Bi}_{0.01}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Bi0.01
$\text{La}_{0.65}\text{Bi}_{0.02}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Bi0.02
$\text{La}_{0.63}\text{Bi}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$	LCNMO-Bi0.04

4.2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) Bileşiğinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

4.2.1 XRD Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde sol-jel yöntemiyle üretilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) manganitlerinin kristal yapılarını tayin etmek amacıyla X-ışını kırınım yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri Fullprof programı kullanılarak analiz edilmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğinde La bölgesine Nd katkılanması ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) sonucunda sentezlenen manganit bileşiklerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.1 a-d’de verilmiştir.





Şekil 4.1. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01 , c) 0.02 , d) 0.04 bileşiklerine ait XRD kırınım desenleri

Şekil 4.1 a-d'de XRD kırınım desenlerine bakıldığında katkısız LCNMO bileşiği ile Nd katkılı LCNMO bileşiklerinin kristal yapıları arasında önemli ölçüde farklılıklar gözlemlenmemiştir. Bu, katkılama işlemlerinin mevcut perovskit yapı üzerinde herhangi bir faz dönüşümüne veya ciddi bir yapısal değişikliğe yol açmadığını gösterir. Piklerin dar tabanlı ve keskin olması, kristallerin yüksek düzeyde düzenli ve iyi bir şekilde kristalleştiğini göstermektedir.

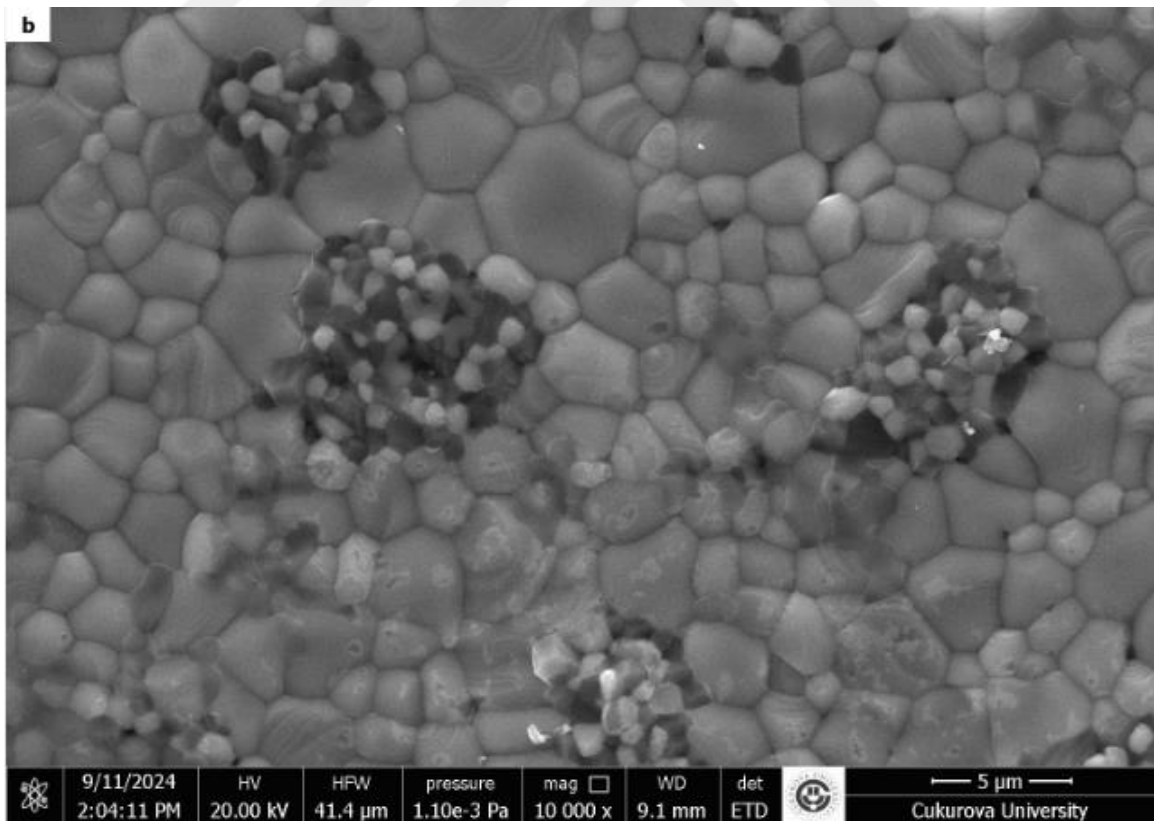
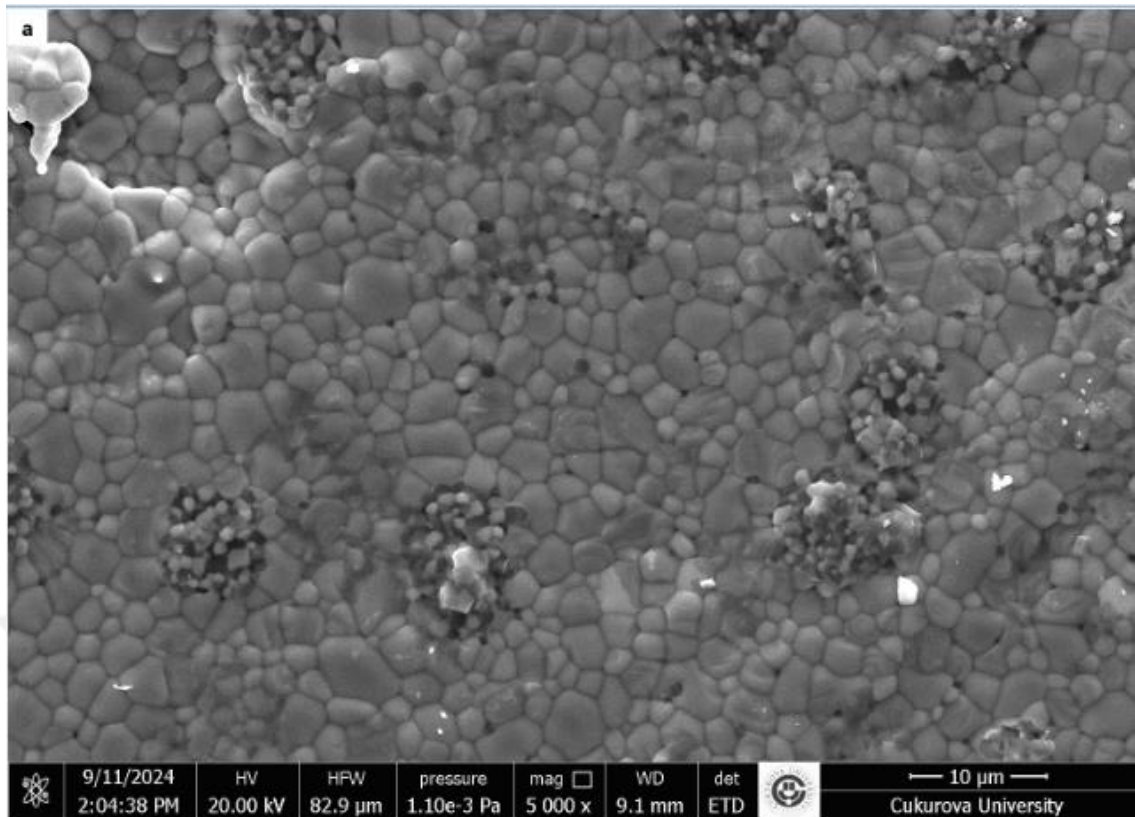
Çizelge 4.2. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.04 bileşiklerine ait örgü parametreleri ve birim hücre hacmi

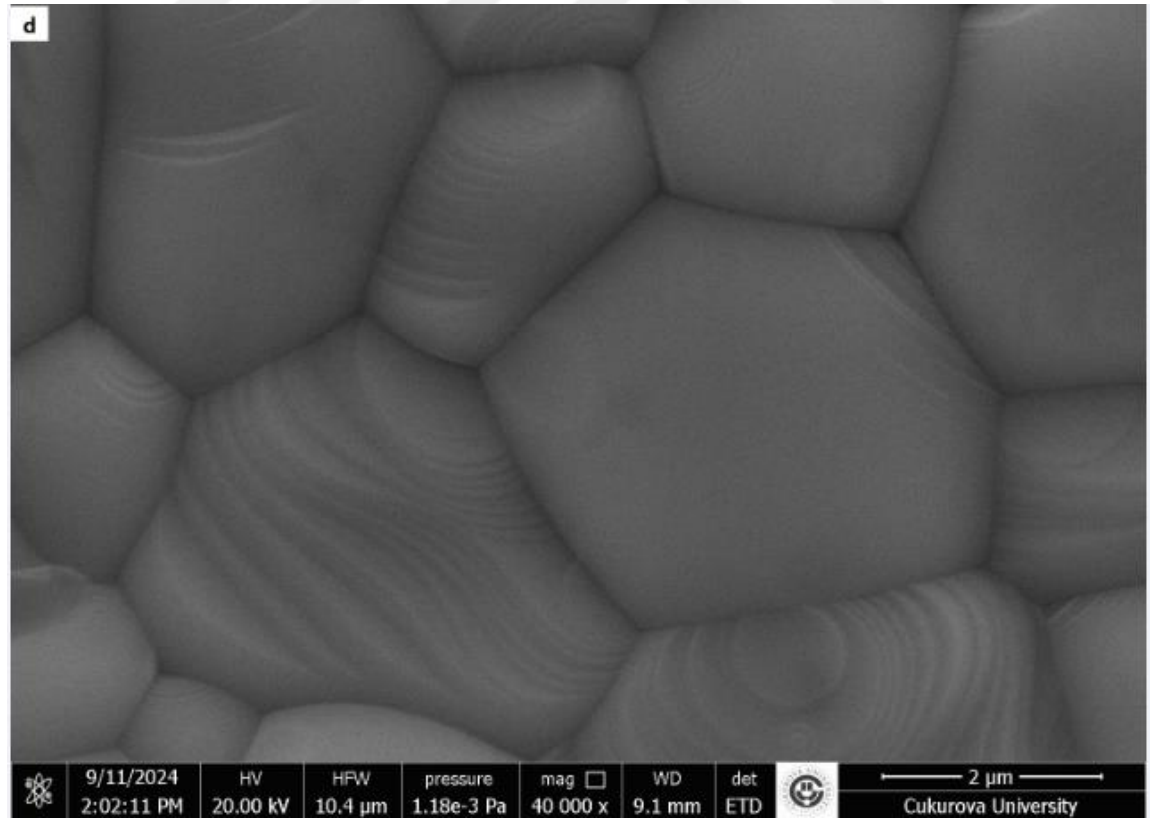
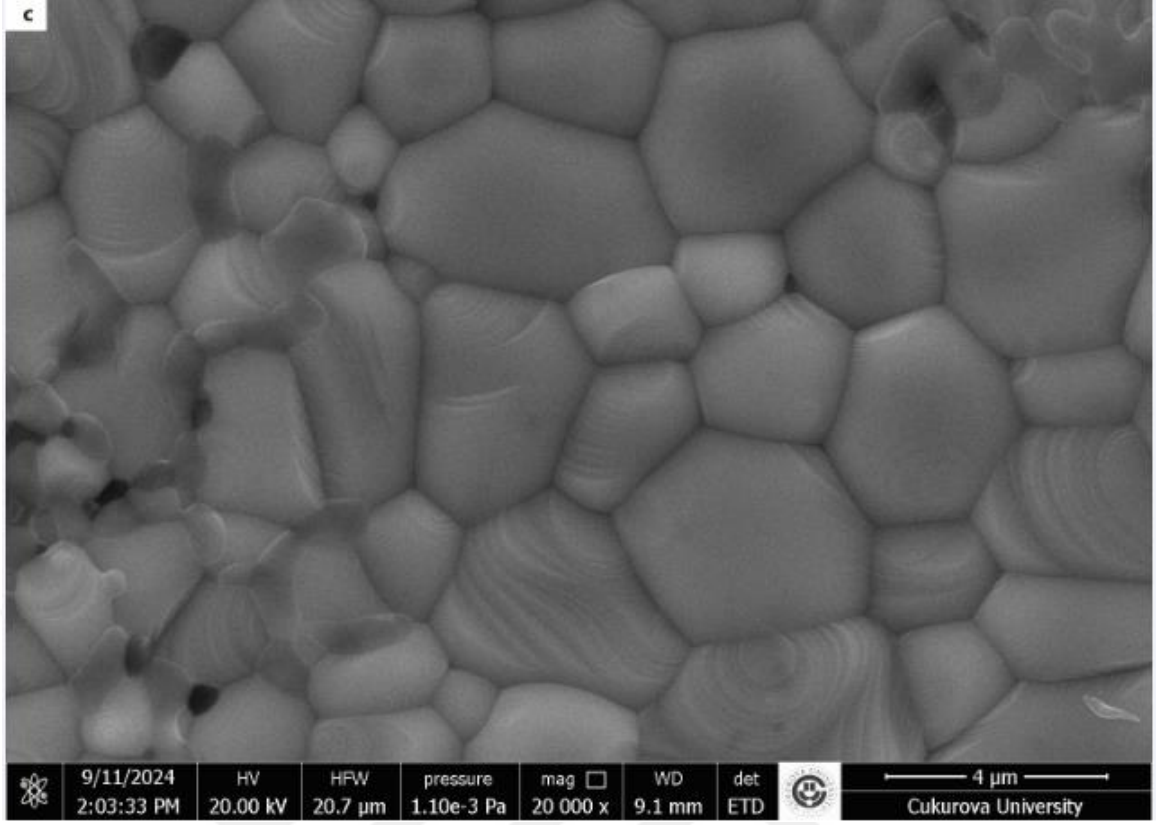
Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LCNMO	5.4531	5.4531	13.3148	342.8911
LCNMO-Nd0.01	5.4543	5.4543	13.3124	342.9716
LCNMO-Nd0.02	5.4792	5.4792	13.3758	342.8297
LCNMO-Nd0.04	5.4528	5.4528	13.3080	342.7851

Çizelge 4.2'de verilen örgü parametreleri incelendiğinde La bölgesine Nd katkılanması artışıyla birlikte birim hücre hacminde bir azalış gözlenmiştir. Birim hücre hacminde gözlenen bu azalışın katkılanan Nd elementinin La elementine kıyasla daha küçük iyonik yarıçapa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkılamanın yapıldığı A bölgesi iyonik yarıçapındaki azalmanın MnO_6 oktahedrelerinde bükülmelere yol açması kristal yapıyı doğrudan etkileyerek Mn-O-Mn bağ açısında bir daralmaya sebep olmaktadır. Bu durum, bileşiğin yapısal özelliklerinde, elektriksel iletkenliğinde ve manyetik özelliklerinde değişime neden olabilir. Fullprof programı kullanılarak analiz edilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin R-3c uzay grubunda ve rombohedral kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir.

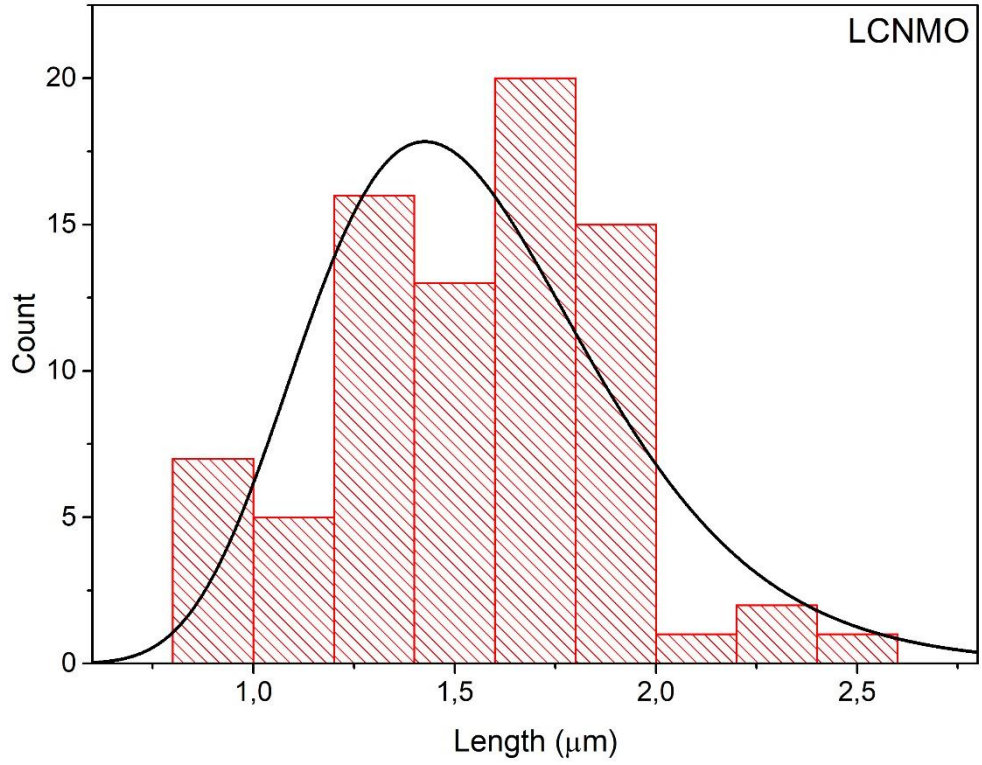
4.2.2 SEM Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinin La bölgesine Nd katkılanması sonucunda elde edilen malzemelerin yüzey morfolojisi, parçacık boyutları ve elementel dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, malzemelerin yapısal ve mikro yapısal özelliklerinin Nd katkısına bağlı olarak nasıl değiştiğini anlamak için önemlidir. 20 kV hızlandırma voltajı altında gerçekleştirilen SEM ölçümlerinden, 5.000X, 10.000X, 20.000X ve 40.000X olmak üzere farklı büyütme ölçeklerinde görüntüler elde edilmiştir. SEM görüntüleri üzerinden yapılan incelemelerde, yüzey morfolojisinin dikkat çekici özellikler sergilediği görülmüştür. Parçacıkların birbirlerine sıkı bir şekilde bağlanarak yoğun bir yapı oluşturduğu, parçacıkların yüzey boyunca homojen bir şekilde dağıldığı ve parçacıkların poligonal şekiller aldığı gözlemlenmiştir. Katkısız $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.2 a-d'de verilmiştir.





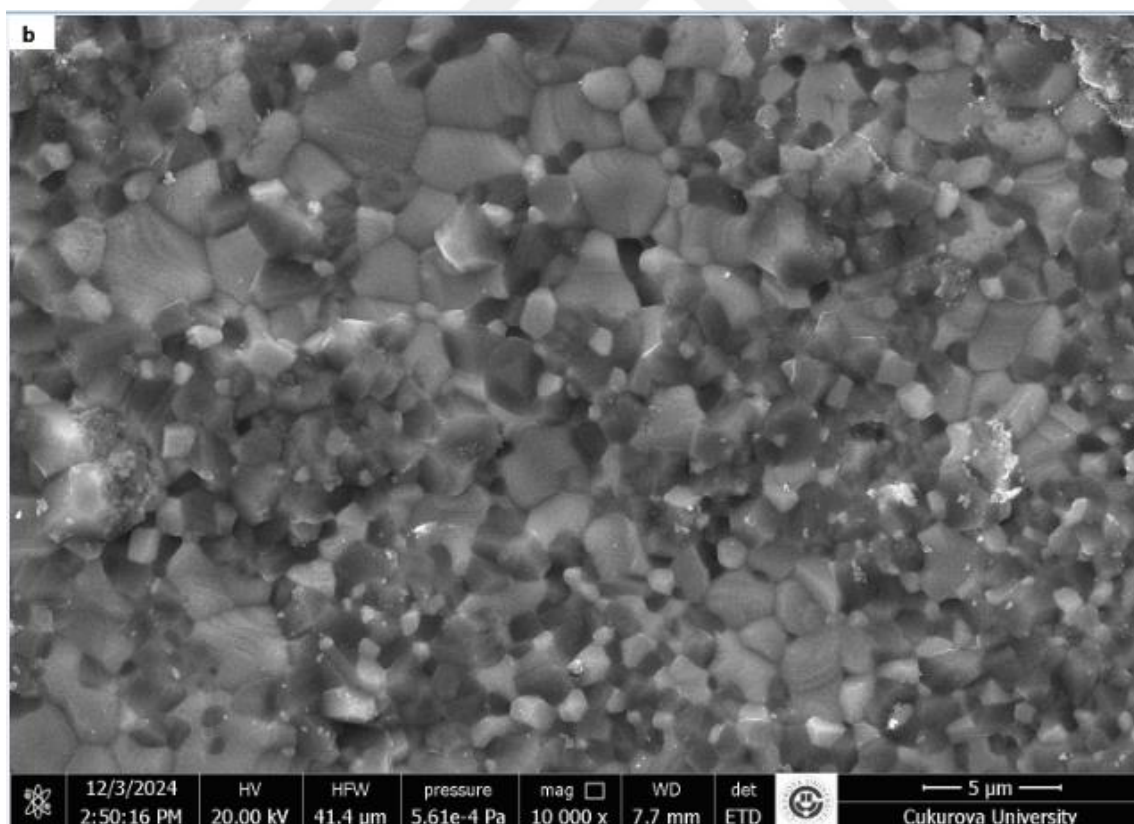
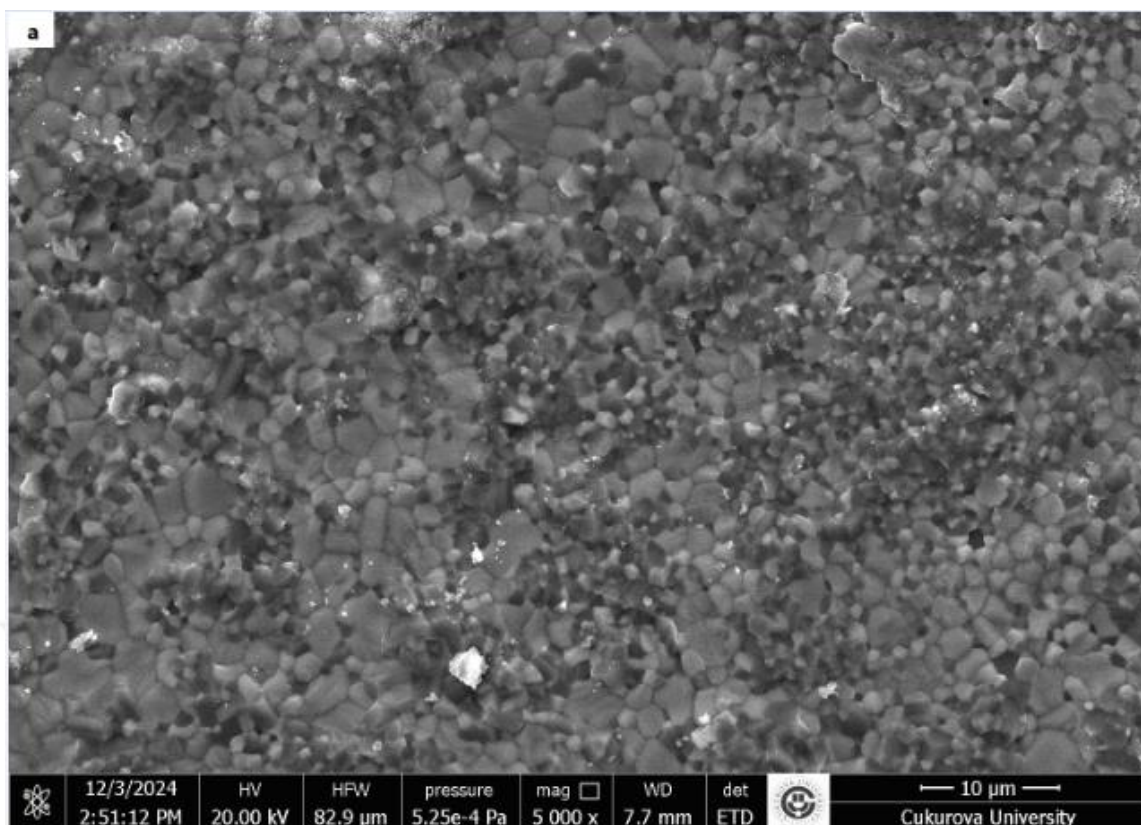
Şekil 4.2. LCNMO bileşiğine ait a) 5.000X, b) 10.000X, c) 20.000X, d) 40.000X büyütmede SEM görüntüleri

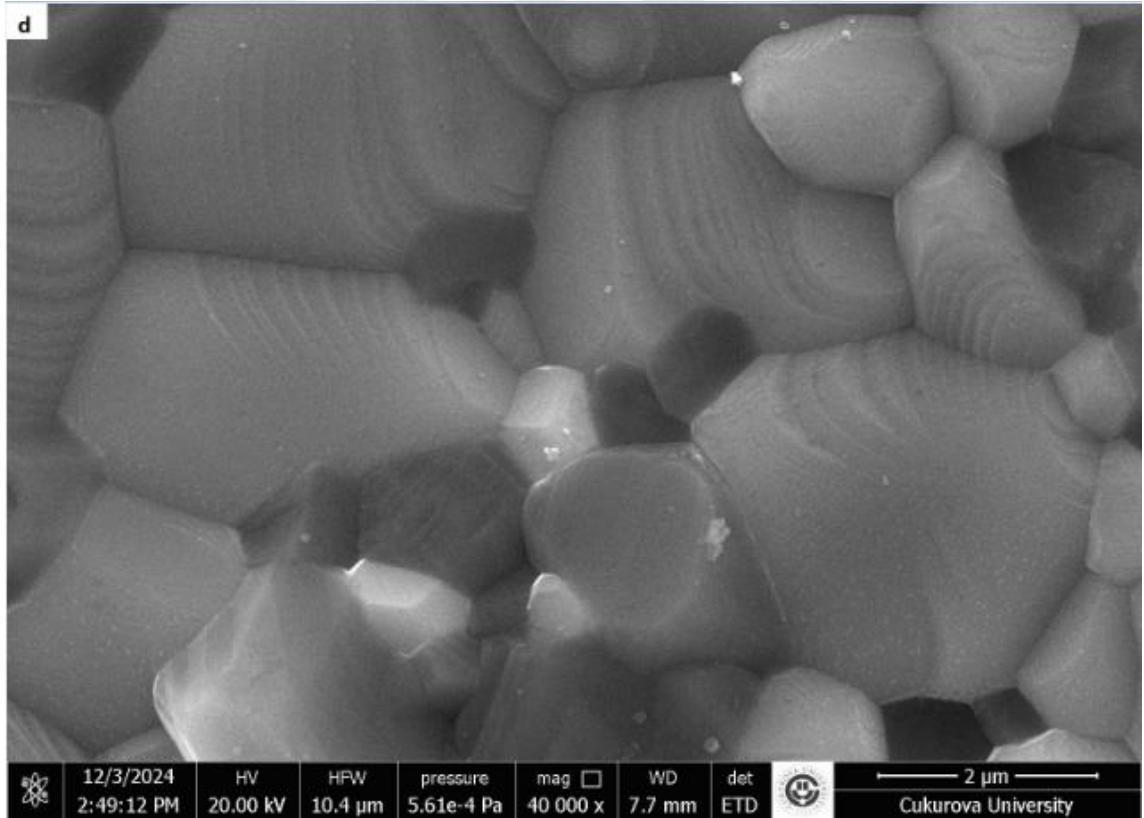
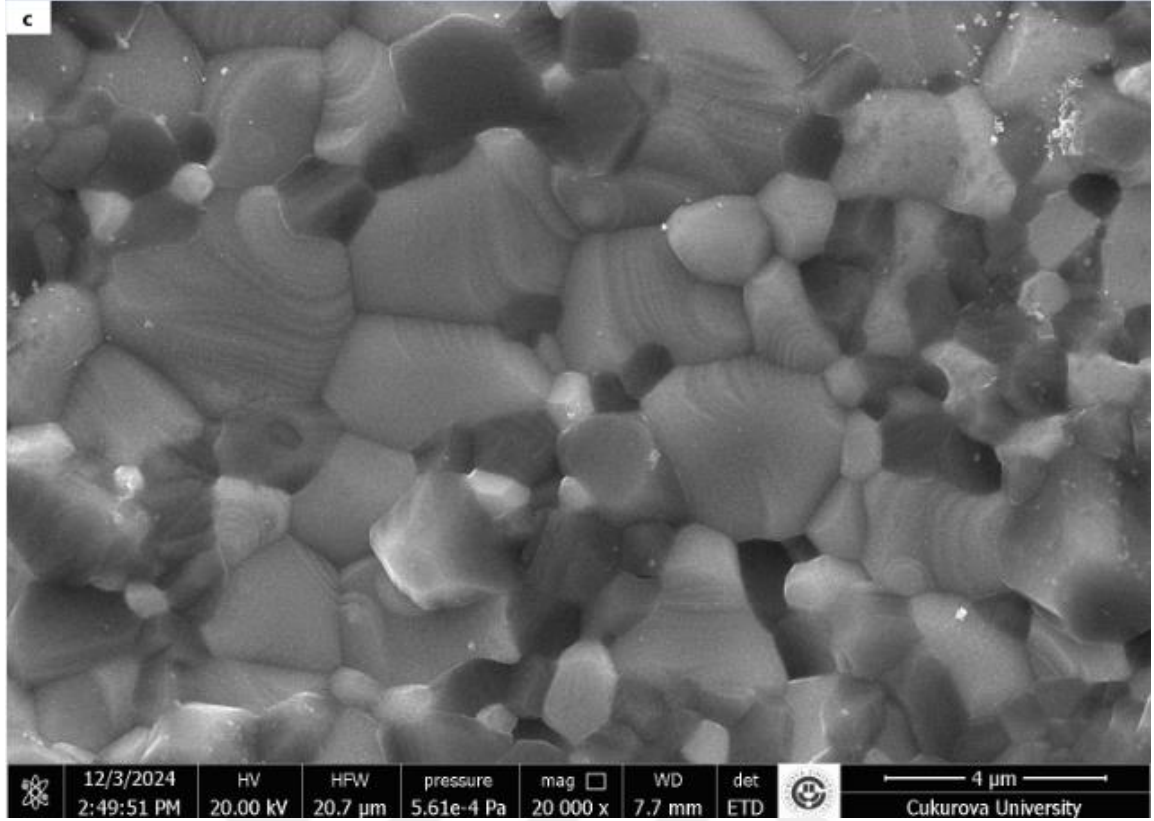


Şekil 4.3. LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği

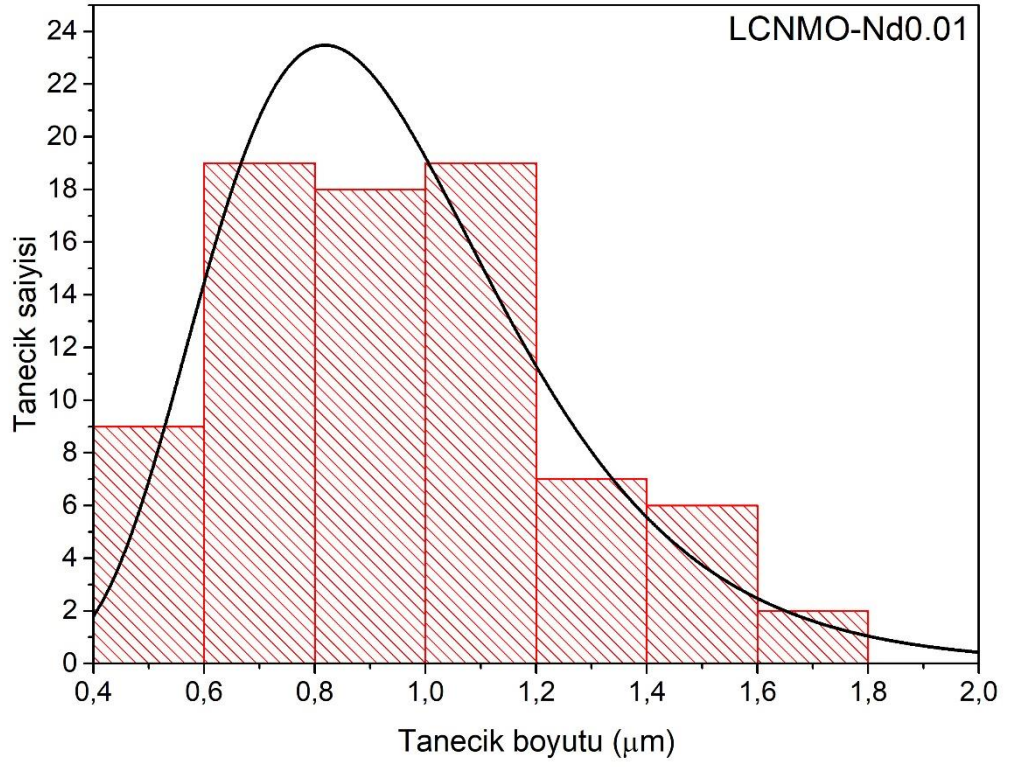
Şekil 4.3'te LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği verilmektedir. Tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 1.0–2.5 μm arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen tanecik boyutu dağılım eğrisinden ortalama tanecik büyüklüğü 1.62 μm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.4 a-d'de $x=0.01$ oranında Nd katkılı $\text{La}_{0.66}\text{Nd}_{0.01}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde katkısız bileşikte olduğu gibi sıkı şekilde dizilmiş poligonal şekilli tanecik yapısı gözlenmiş olup Nd katkılanması sonrasında bazı taneciklerde keskin kenarlı tanecik yapılarına rastlanmıştır.





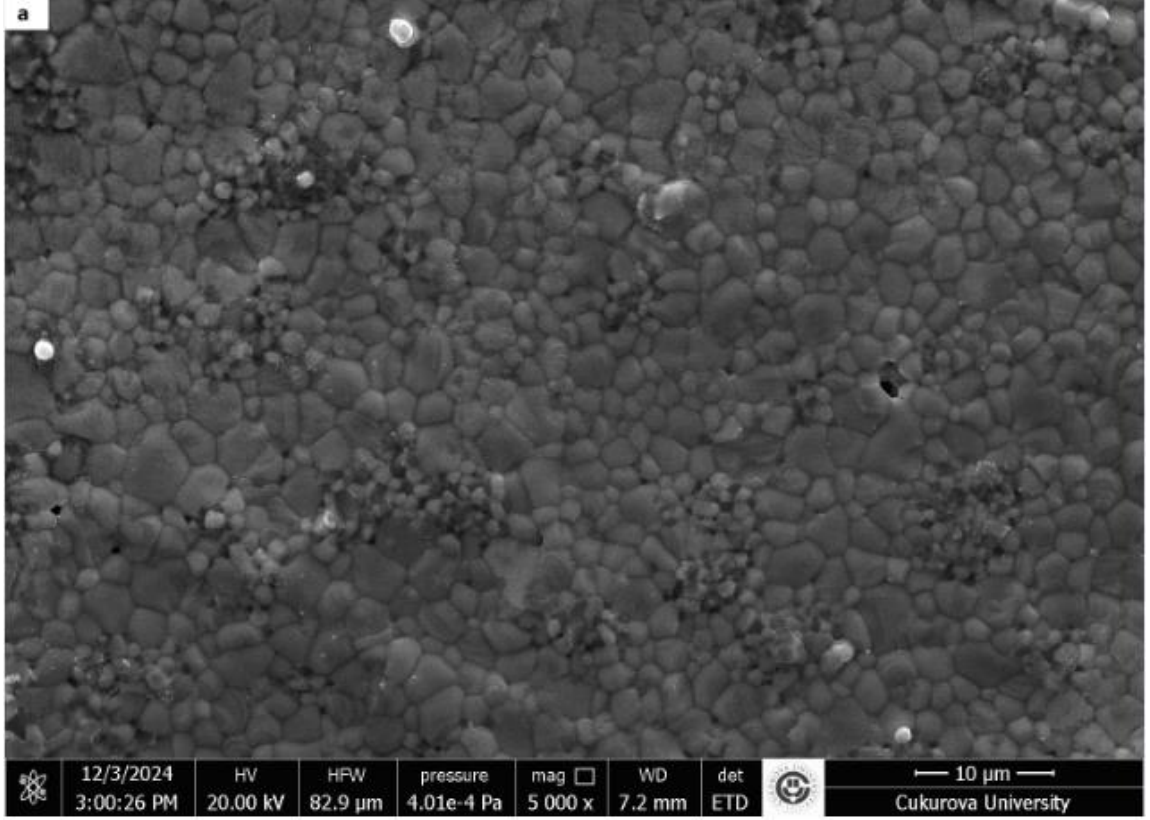
Şekil 4.4. LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait a) 5.000X, b) 10.000X, c) 20.000X, d) 40.000X SEM görüntüleri

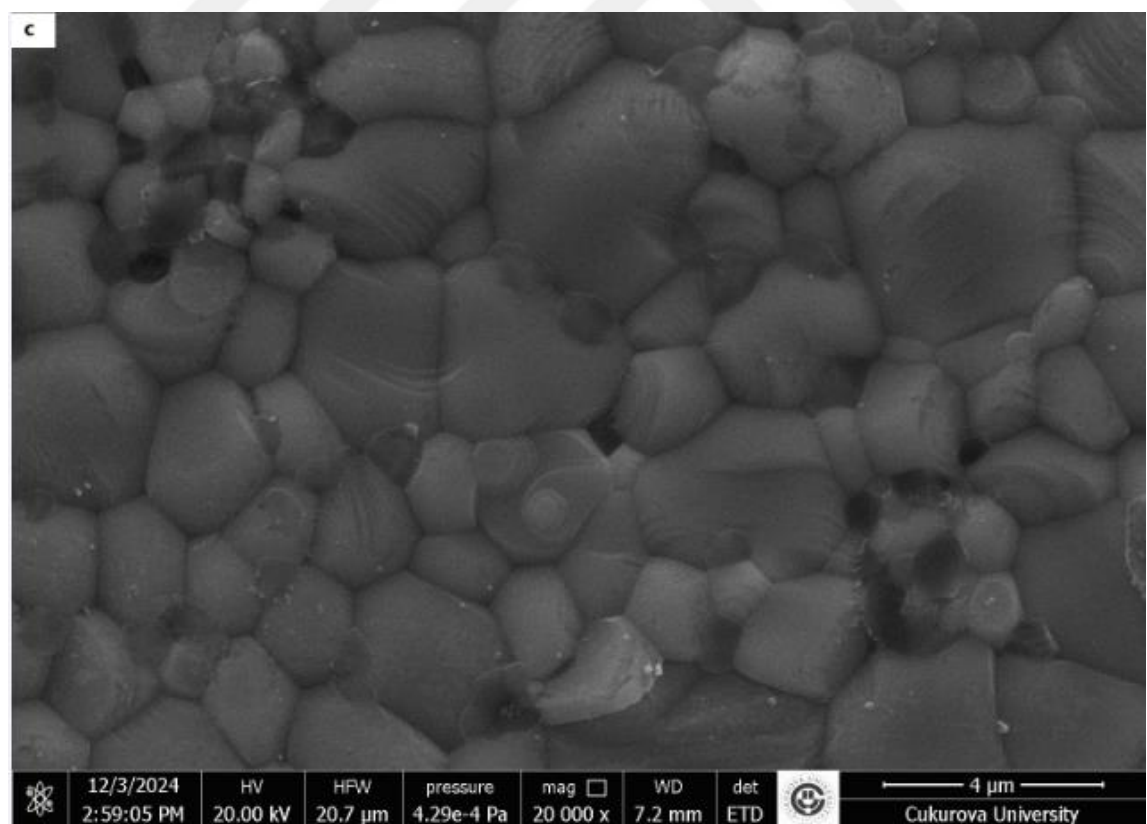
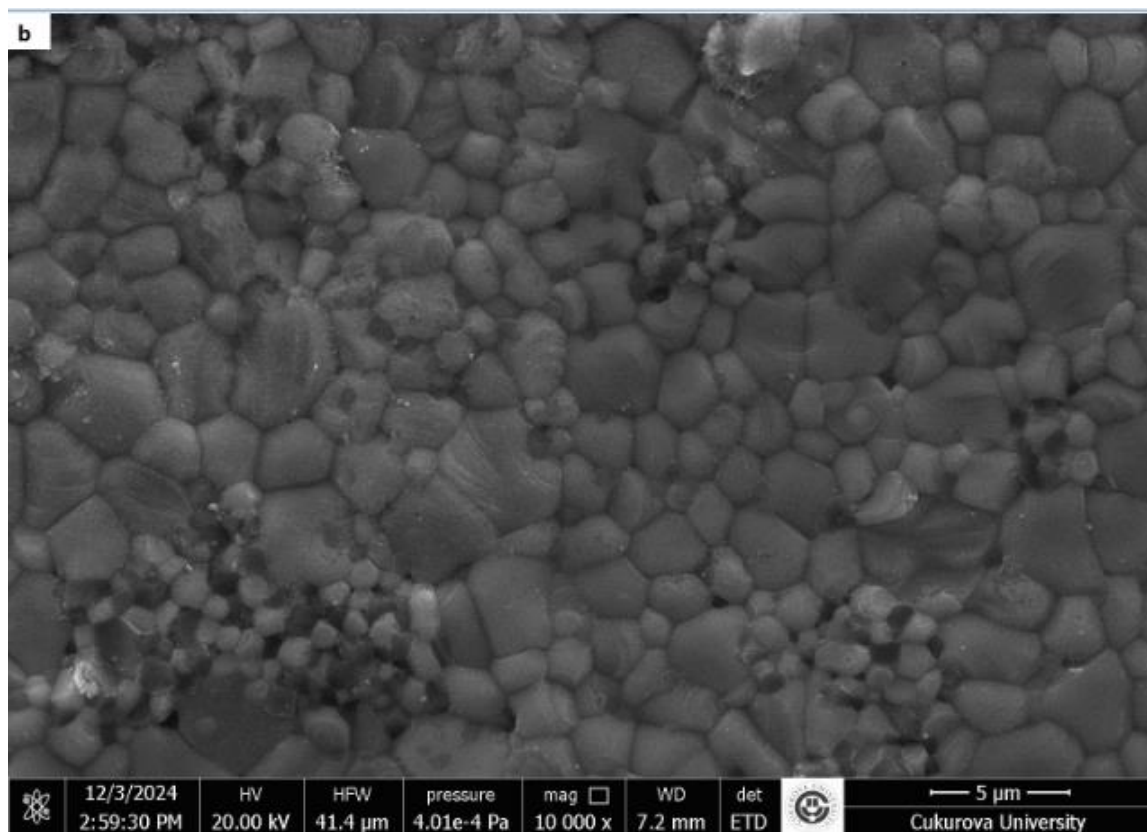


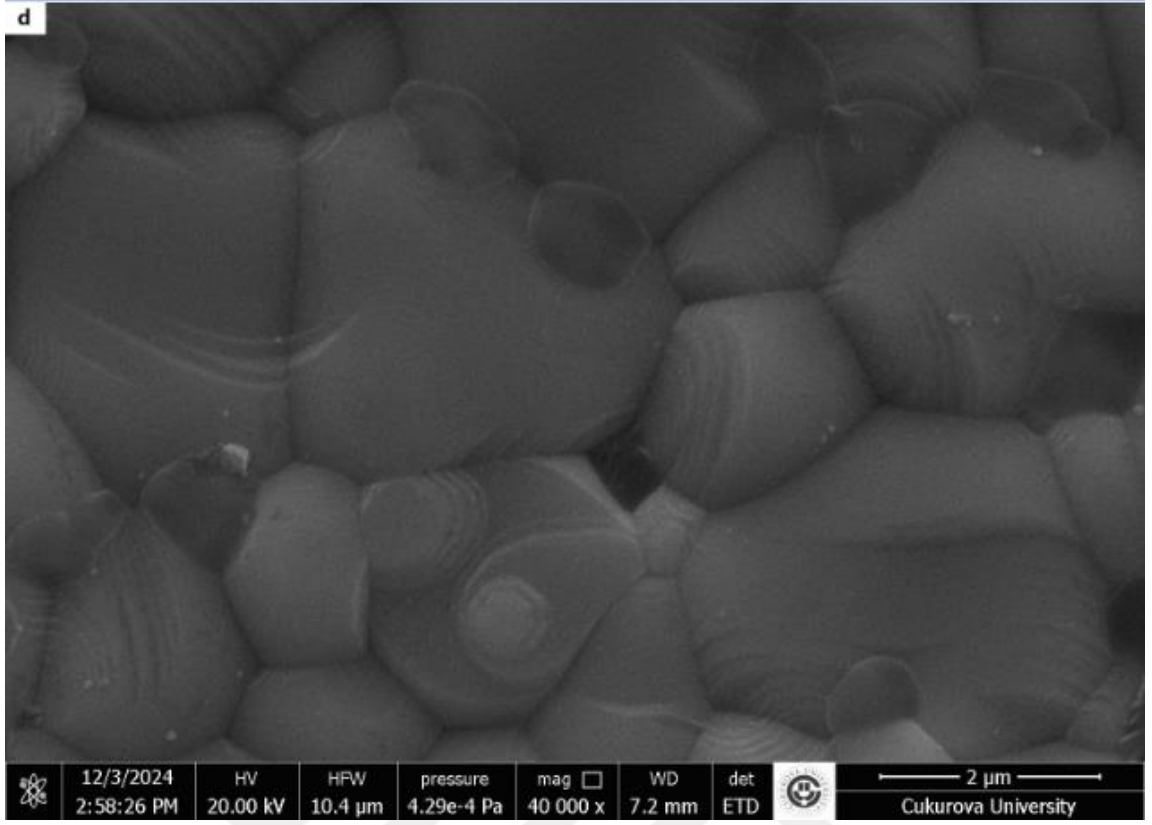
Şekil 4.5. LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği

Şekil 4.5'te LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği verilmektedir. Tanecik boyutu dağılım grafiğine bakıldığında tanecik boyutlarının 0.4-1.8 μm arasında değiştiği görülmektedir. Bu dağılım eğrisinden ortalama tanecik boyutu 0.95 μm olarak hesaplanmıştır.

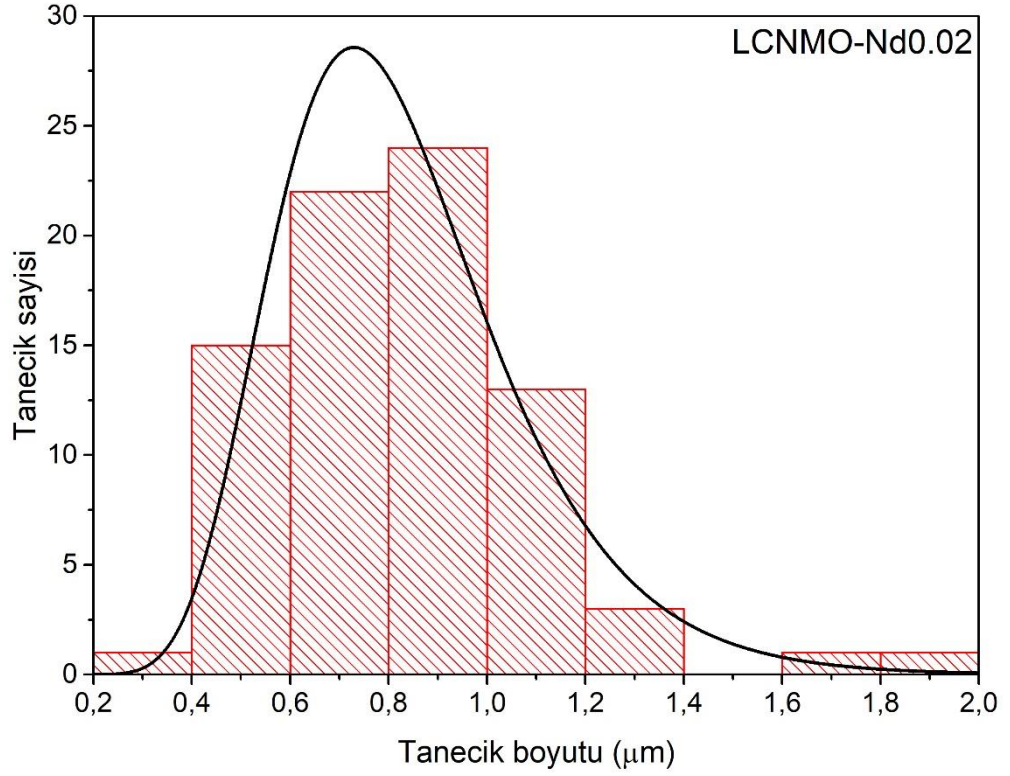
Şekil 4.6 a-d'de $x=0.02$ oranında Nd katkılı $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.02}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde $x=0.01$ oranında Nd katkılı bileşiğin tanecik şekillenimine benzer görüntüler elde edilmiştir.







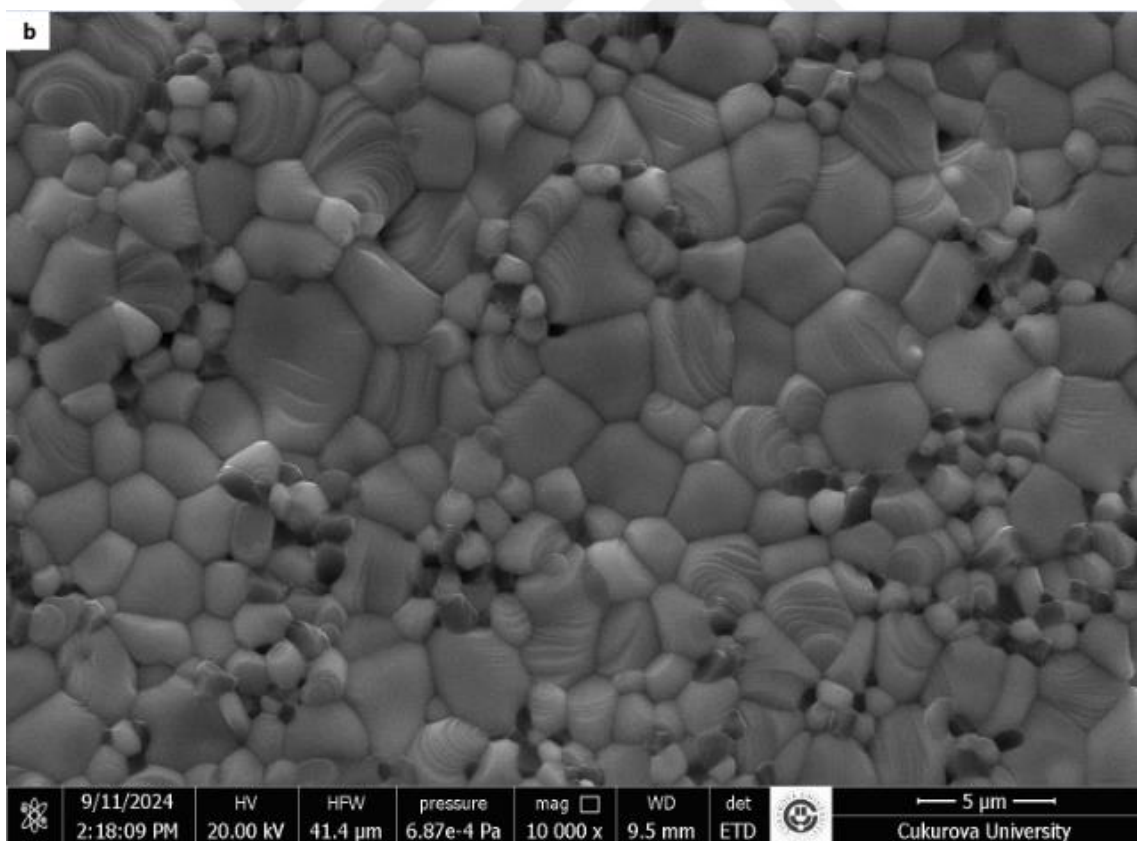
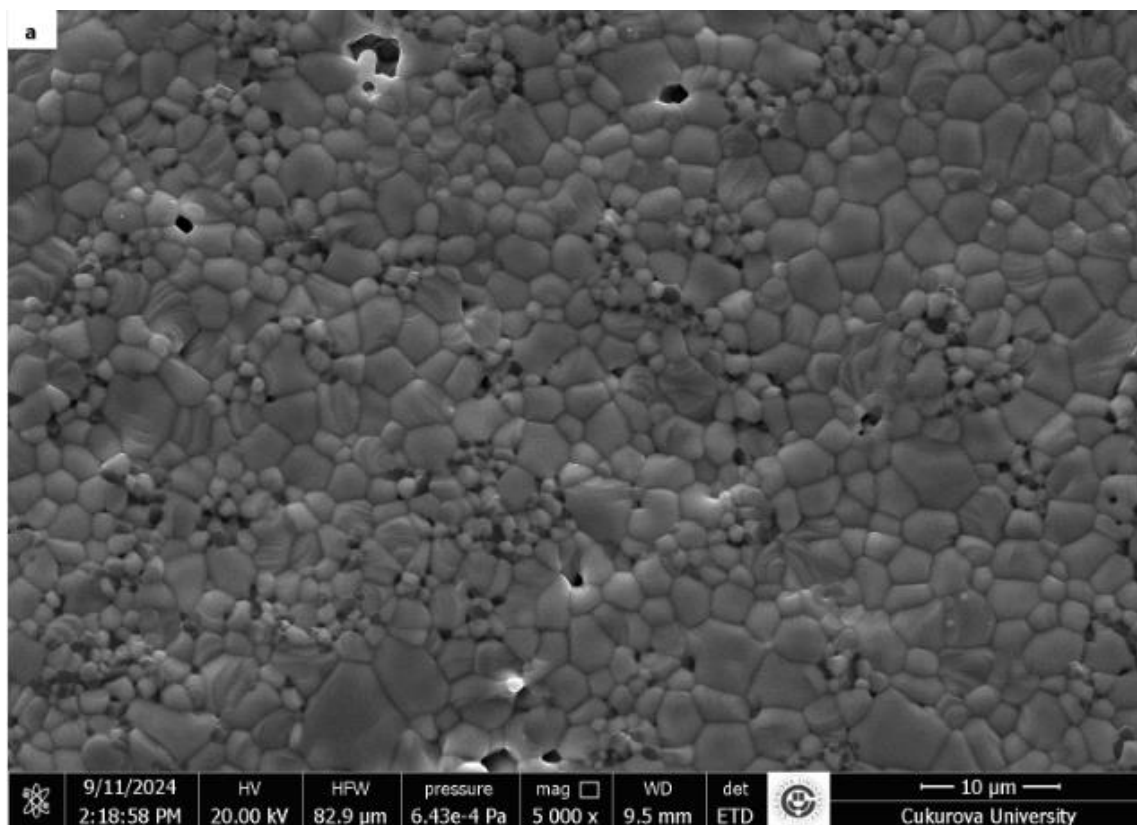
Şekil 4.6. LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait a) 5.000X, b) 10.000X, c) 20.000X, d) 40.000X SEM görüntüleri

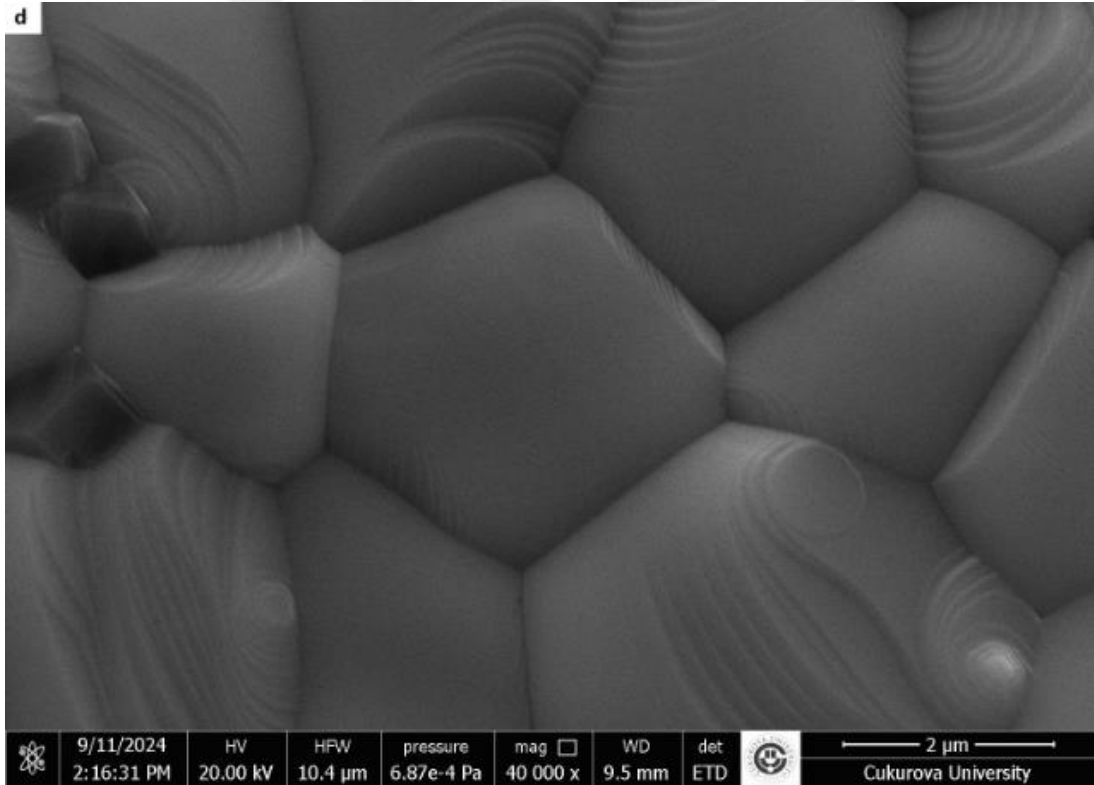
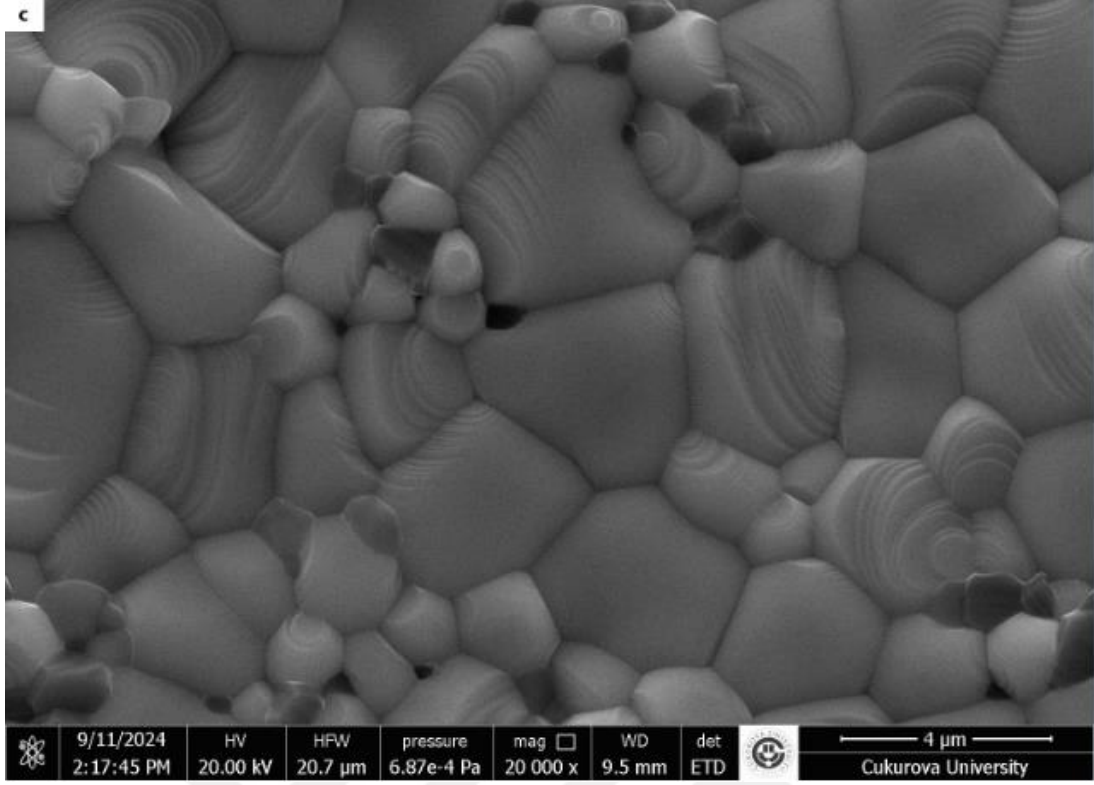


Şekil 4.7. LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği

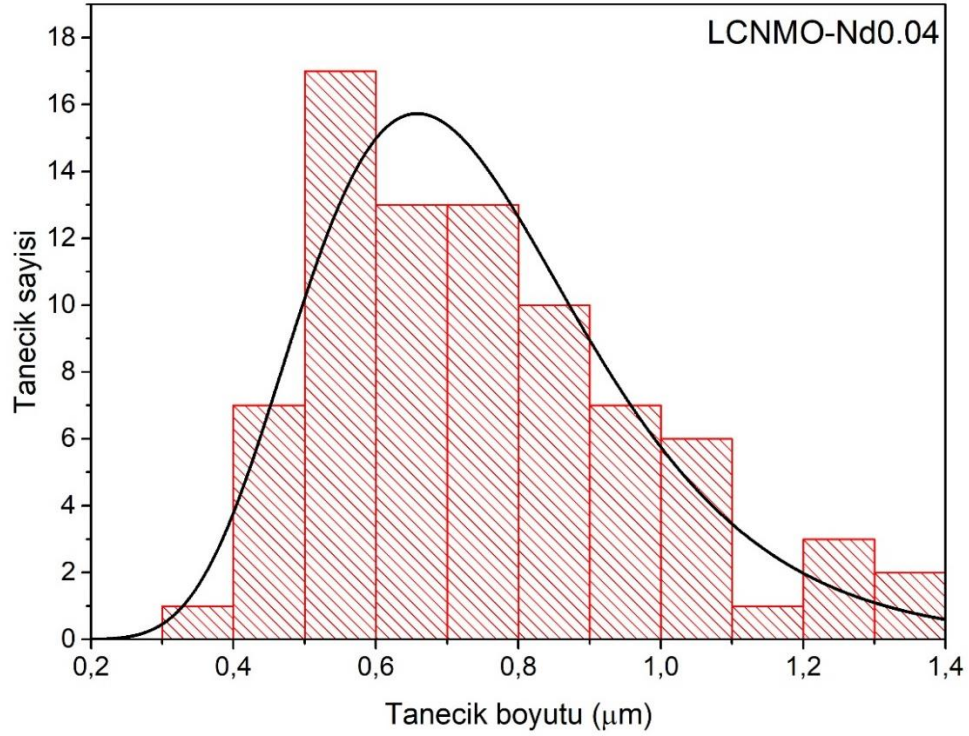
Şekil 4.7’de LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği verilmektedir. Tanecik boyutu dağılım grafiğine bakıldığında tanecik boyutlarının 0.2 – 2.0 μm arasında değiştiği görülmüştür. Dağılım eğrisinden ortalama tanecik boyutu 0.83 μm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.8 a-d’de $x=0.04$ oranında Nd katkılı $\text{La}_{0.63}\text{Nd}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde $x=0.01$ ve $x=0.02$ oranlarında Nd katkılı bileşiğin tanecik şekillenimine benzer görüntüler elde edilmekle birlikte az sayıda tanecikler arası boşluklara rastlanmıştır.





Şekil 4.8. LCNMO-Nd_{0.04} bileşiğine ait a) 5.000X, b) 10.000X, c) 20.000X, d) 40.000X SEM görüntüleri



Şekil 4.9. LCNMO-Nd0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği

Şekil 4.9’de LCNMO-Nd0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği verilmektedir. Tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 0.4- 1.4 μm arasında değiştiği görülmüştür. Dağılım eğrisinden ortalama tanecik boyutu 0.74 μm olarak hesaplanmıştır.

Katkısız ve $x=0.01$, 0.02 ve 0.04 oranlarında Nd katkılı bileşiklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, yapıda farklı boyutlardaki poligonal şekilli parçacıkların sıkı sıkıya paketlendiği gözlenmiştir. Nd katkılanması arttıkça yapıda çok büyük farklılıklar gözlenmemekle birlikte bazı tanecik şekillenimlerinde keskin kenarlı yapılar olduğu gözlemlenmiştir. Tanecik şekillenimindeki değişimin, La ile yerdeğiştirecek şekilde Nd katkılanmasının yapıdaki Mn-O-Mn arasındaki bükülmeler sonucunda kristal yapıda meydana getirdiği distorsiyonların sonucunda olduğu yorumu yapılabilir. Bu distorsiyonlar yüzey enerjisinde değişmelere neden olur ve bunun sonucunda tane sınırlarının şekillenimini değiştirerek belirli kristal yüzeylerinde daha keskin kenarların oluşmasına sebep olduğu söylenebilir. Nd katkılanması ile birlikte sıkı şekildeki tanecik dizilimi korunmuş, sadece $x=0.04$ oranında Nd katkılı örnekte az sayıda tanecikler arası boşluğa rastlanmıştır.

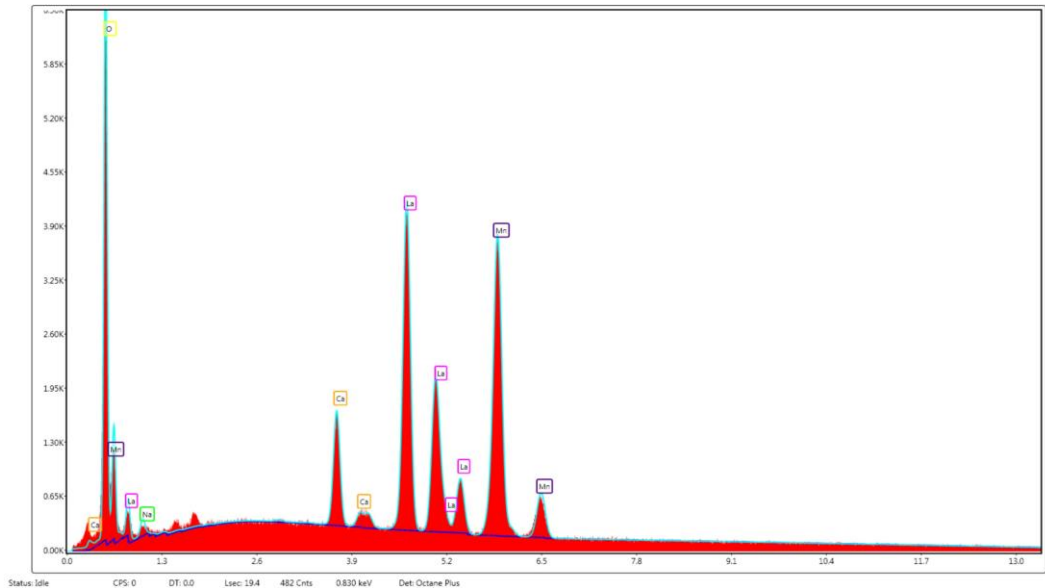
Çizelge 4.3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin ortalama tanecik boyutu değerleri.

Bileşik	LCNMO	LCNMO-Nd0.01	LCNMO-Nd0.02	LCNMO-Nd0.04
Ortalama Tanecik Boyutu (μm)	1.62	0.95	0.83	0.74

Çizelge 4.3.'de katkısız ve farklı konsantrasyonlarda Nd katkılı bileşiklerin ortalama tanecik boyutları yer almaktadır. Çizelge 4.3.'deki değerler incelendiğinde katkısız bileşik için 1.62 μm olarak hesaplanan ortalama tanecik boyutu değerinin, yapıya La ile yer değiştirecek şekilde Nd ilavesinin yapılmasıyla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Yapıya eklenen Nd konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bu azalış kademeli bir şekilde devam etmiştir. Bu azalmanın nedeninin katılan Nd iyonunun iyonik yarıçap değerinin La iyonununkine kıyasla daha küçük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

4.2.3 EDS Ölçümleri

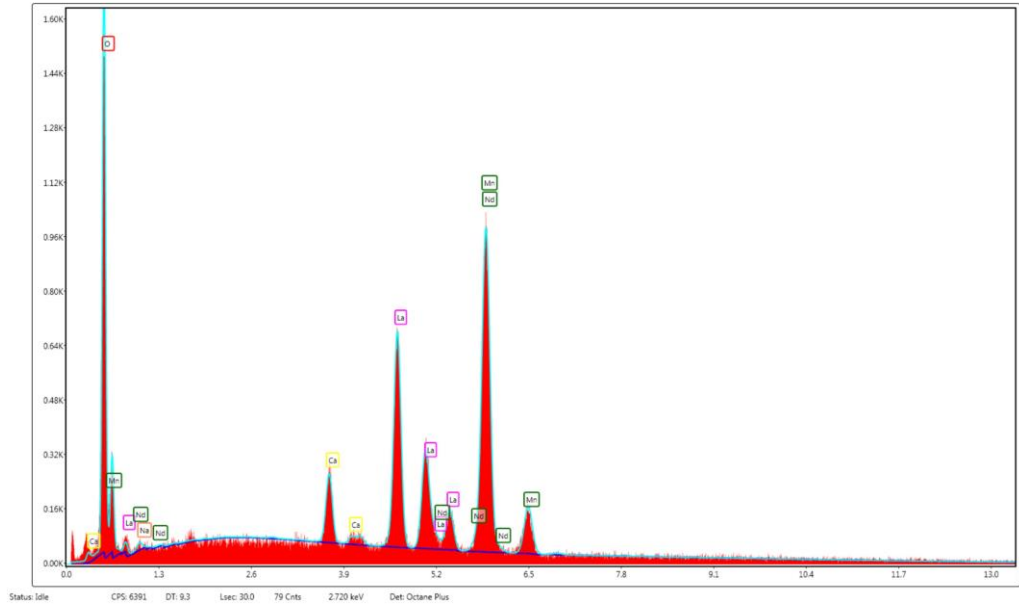
Bu bölümde, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinde La eksiltiilerek farklı konsantrasyonlarda Nd katkılanması yapılarak üretilen bileşiklerin içeriğindeki elementleri ve kompozisyonlarını belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılarak EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri SEM cihazına bağlı bulunan EDAX marka EDS modülü ile yapılmıştır. Elde edilen EDS spektrumları Şekil 4.10-13'de bu spektrum eğrilerinden elde edilen elementlere ait ağırlıkça ve atomik yüzdeleri Çizelge 4.4-7'de verilmiştir.



Şekil 4.10. LCNMO bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.4. LCNMO bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

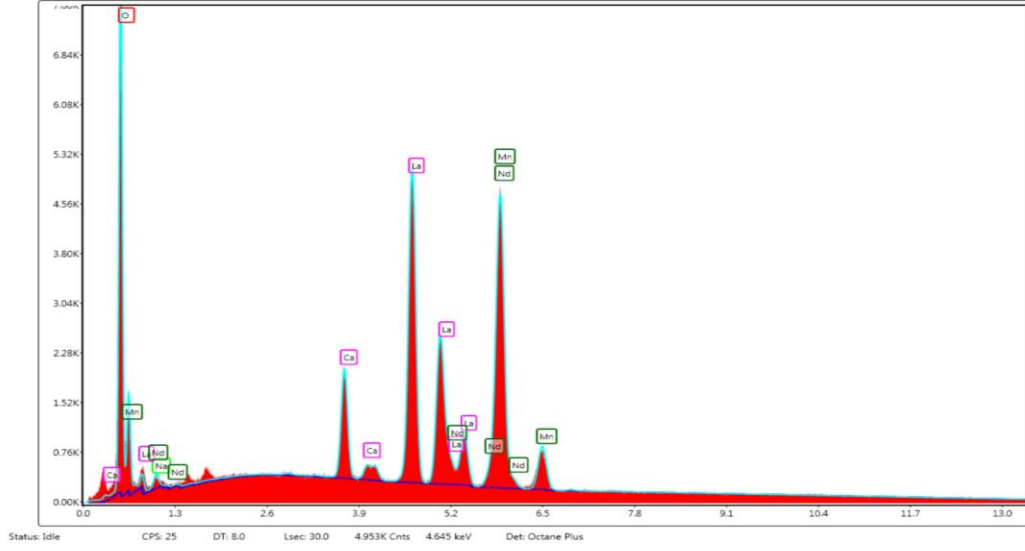
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	36.85	10.37
Ca	5.41	5.28
Na	0.52	0.88
Mn	32.53	23.14
O	24.69	60.33



Şekil 4.11. LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.5. LCNMO-Nd0.01 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

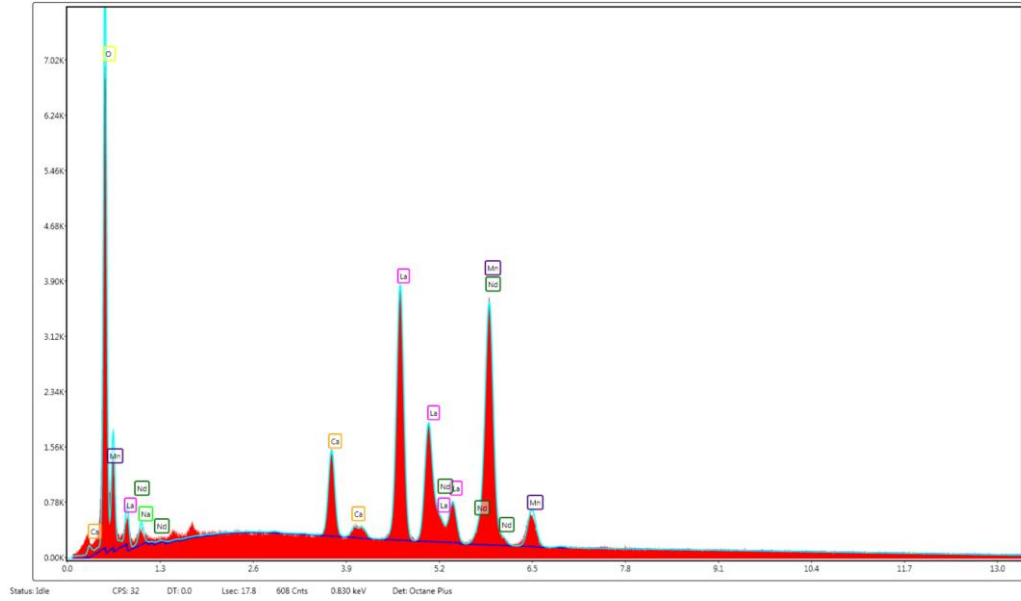
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	35.15	10.25
Nd	1.57	0.33
Ca	3.19	3.22
Na	0.13	0.23
Mn	37.22	27.43
O	23.14	58.55



Şekil 4.12. LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.6. LCNMO-Nd0.02 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	43.62	13.77
Nd	2.11	0.64
Ca	4.31	4.72
Na	0.57	1.09
Mn	28.63	22.86
O	20.76	56.92



Şekil 4.13. LCNMO-Nd0.04 bileşiğine ait EDS grafiği

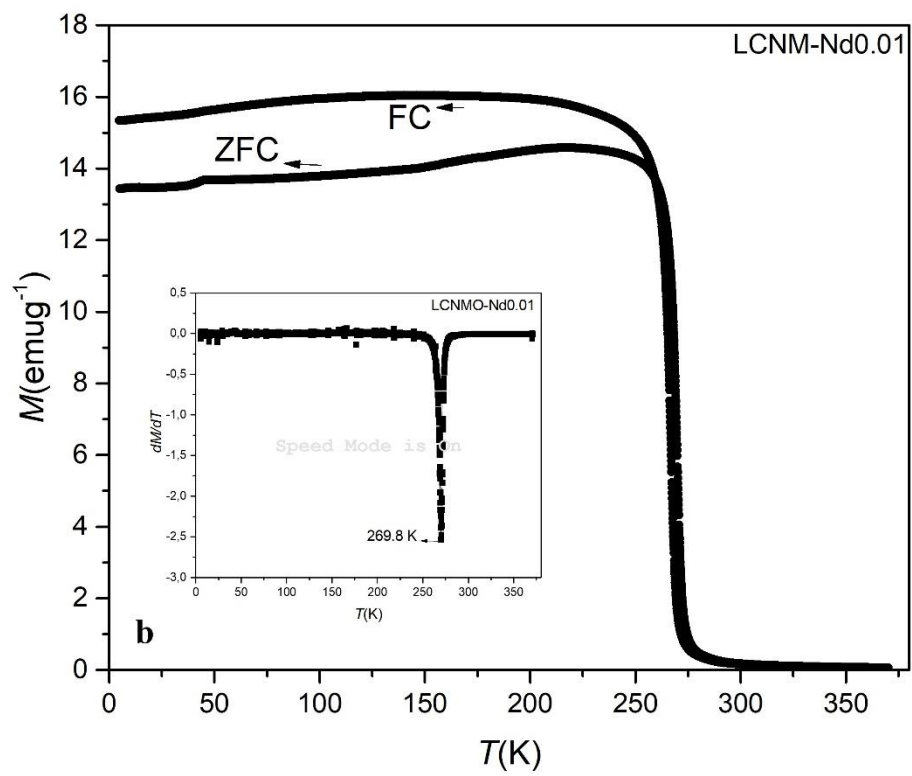
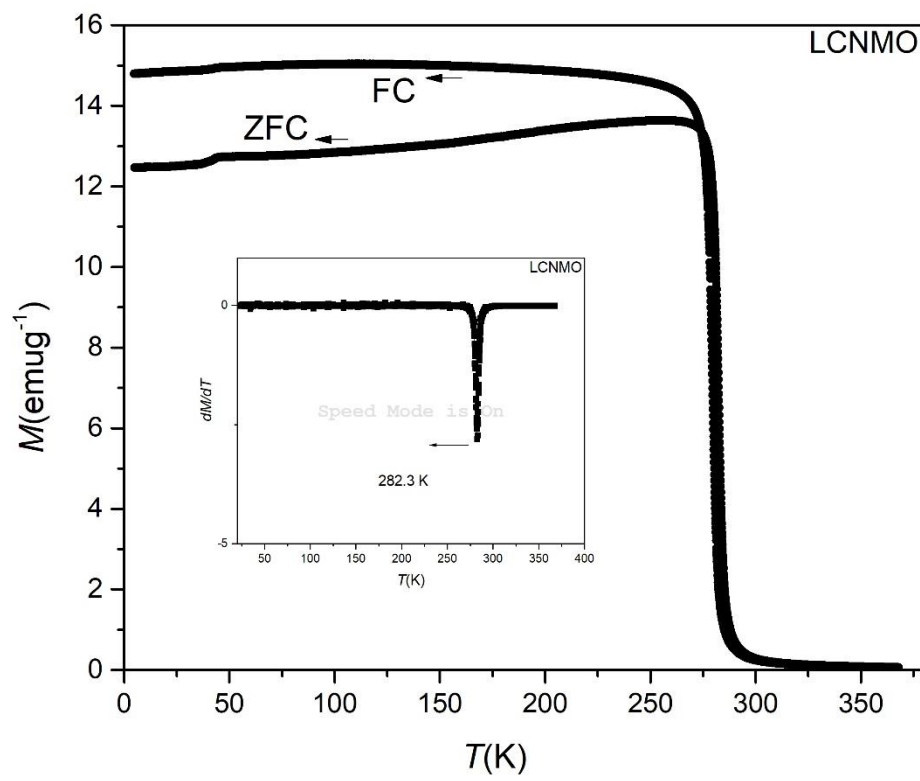
Çizelge 4.7. LCNMO-Nd0.04 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

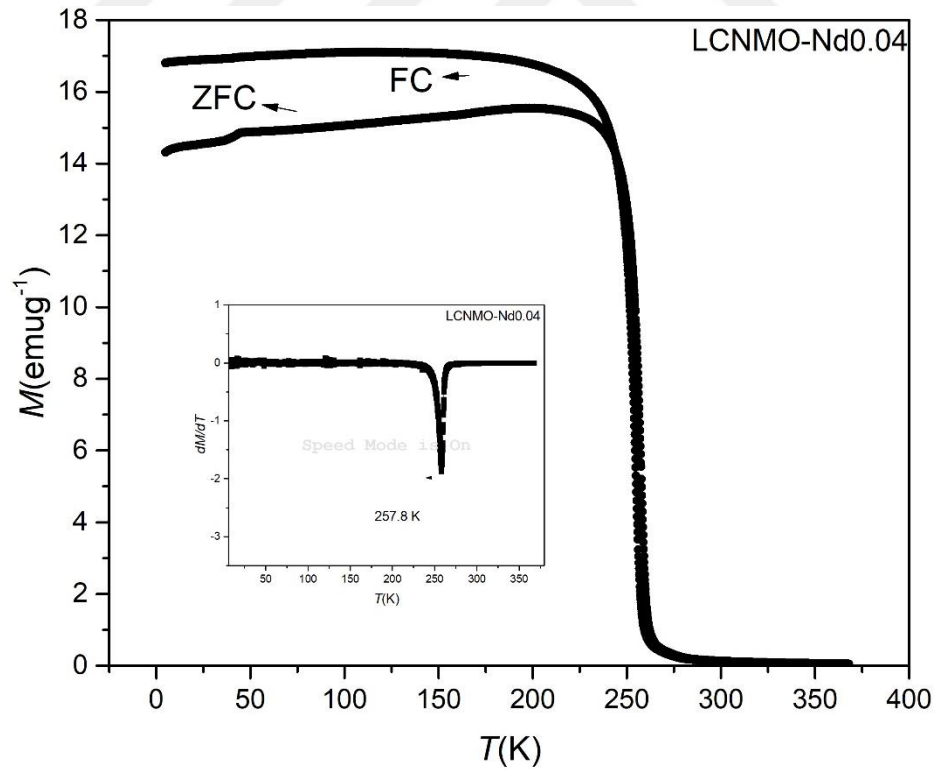
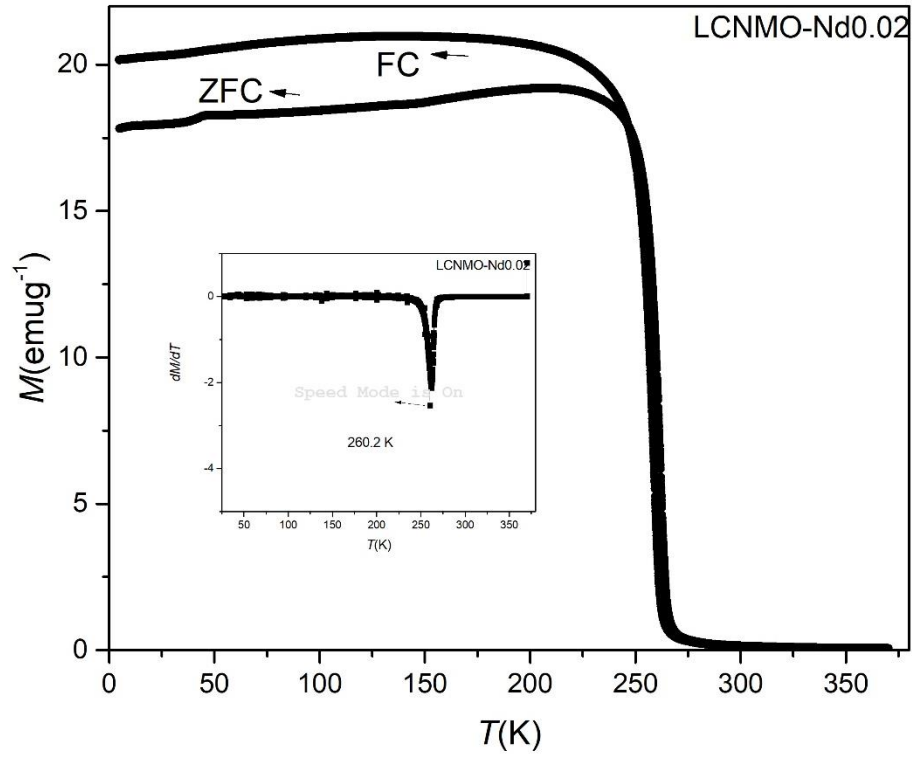
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	39.42	11.46
Nd	3.43	0.96
Ca	4.25	4.28
Na	0.96	1.69
Mn	27.64	20.31
O	24.3	61.3

Her malzemeye ait EDS grafikleri incelendiğinde bileşikleri oluşturan tüm elementlerin karakteristik piklerinin yansması görülmüştür. Aynı zamanda EDS spektrumlarında üretim sürecinde kullanılan elementlerin dışında herhangi bir yabancı elemente de rastlanmamıştır. Bileşikleri oluşturan elementlere ait atomik yüzde değerleri incelendiğinde beklenen değerden çok az sapmalar olduğu gözlenmiştir. EDS spektrumları incelendiğinde Na elementinde beklenen değerden düşük bir değer elde edildiği gözlenmiştir. Bu farklılık üretim sürecindeki ısıtma işlem süreçlerinde Na elementinin düşük erime sıcaklığına ve uçuculuğuna bağlı olarak yaşanan kayıplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıya La eksilti olarak yerine farklı konsantrasyonlarda Nd ilaveleri yapılarak üretilen bileşiklerin EDS spektrumlarından da, Nd değerlerinde beklenildiği gibi kademeli bir artış olduğu görülmektedir.

4.2.4 Sıcaklığa Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri ($M(T)$)

$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinin La bölgesine farklı konsantrasyonlarda Nd katkılanması sonucu oluşan malzemelerin manyetik davranışlarını incelemek ve faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla düşük alanlı $M(T)$ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. $M(T)$ ölçümleri 25 mT uygulanan manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) süreçler şeklinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14 a-d’de sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri verilmiştir. Malzemeler önce alan uygulanmaksızın 5 K’e kadar soğutulup (ZFC) daha sonra 25 mT manyetik alan altında 380 K’e kadar ısıtılırken manyetizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra uygulanan manyetik alan kaldırılmadan, malzeme alan altında 380 K’den 5 K’e soğutulurken (FC) manyetizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.





Şekil 4. 14. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC manyetizasyon eğrileri.

$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait $M(T)$ grafikleri incelendiğinde malzemelerin ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçişinin göstergesi olan, düşük sıcaklık bölgesinde gözlenen yüksek manyetizasyon değerinin sıcaklık arttıkça azalışa geçerek belirli bir sıcaklık değerinde aniden sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Manyetizasyon değerlerinin hızla azalarak sıfıra yaklaştığı bu sıcaklık değerine Curie sıcaklığı (T_C) denilmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ZFC ve FC eğrileri çakışmakta ve sıcaklık artışı ile benzer bir davranış sergilemektedir. Manyetik faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklıkta ZFC ve FC eğrilerinde görülen bu çakışma, sıcaklık düşmeye devam ettikçe kaybolmuş ve iki eğri arasında bir mesafe oluşmuştur. ZFC ve FC eğrileri arasındaki mesafenin az oluşu uzun erimli etkileşmelere ve malzemelerin düşük anizotropiye sahip olmaları şeklinde yorumlanmaktadır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında tüm bileşikler için ZFC ve FC eğrileri arasındaki mesafeler nispeten az olup, Nd miktarındaki artışla birlikte eğriler arasındaki mesafelerde anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. $M(T)$ eğrileri incelendiğinde, ZFC ve FC eğrileri arasındaki mesafelerin az olmasından, malzemelerin spinlerinin birbirine paralel ve düzenli bir şekilde sıralandığı, bu dizilimin uzun süre bozulmadan devam ettiği ve ferromanyetik etkileşimi destekler nitelikte olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.8. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait T_C değerleri

Malzeme Adı	LCNMO	LCNMO-Nd0.01	LCNMO-Nd0.02	LCNMO-Nd0.04
T_C (K)	282.3 K	269.8 K	260.2 K	257.8 K

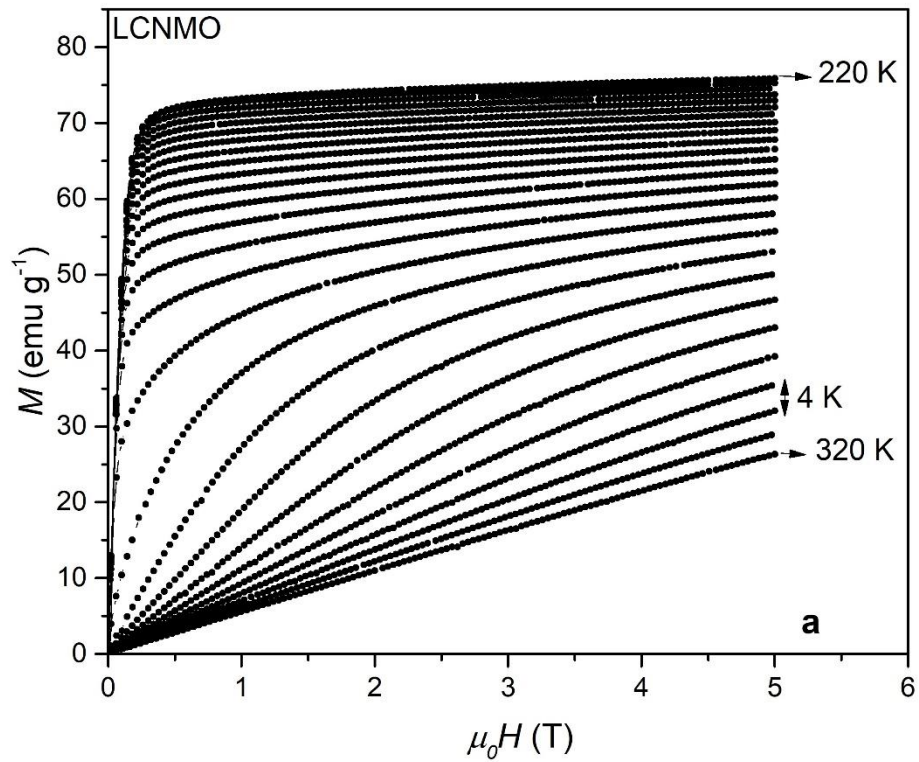
$M(T)$ ölçümlerinden ZFC eğrilerinin sıcaklığa bağlı dM/dT türev eğrileri elde edilerek Şekil 4.14 a-d’de iç grafikler şeklinde verilmiştir. Türev eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen sıcaklık değerleri malzemelerin T_C sıcaklığı olarak kabul edilmektedir. Bileşiklere ait $dM/dT-T$ eğrileri manyetik faz geçişinin tek fazlı olduğunu ifade eden tek bir minimuma sahip olduğu görülmektedir (Lakshmi ve ark., 2008). Tüm bileşiklerin $dM/dT-T$ eğrilerinden T_C değerleri belirlenmiş olup Çizelge 4.8’de verilmektedir. Çizelge 4.8 incelendiğinde katkısız LCNMO bileşiğinin T_C (282.3 K) değerinin oda sıcaklığına yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Yapıya, La eksiltilerek Nd ilavelerinin yapılmasıyla birlikte T_C değerinde bir azalış olduğu görülmüştür. T_C değerindeki bu azalmalar, La iyonuna kıyasla daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan Nd elementinin katkılama miktarının artmasıyla birlikte, Mn-O-Mn bağ açısında ve Mn-O bağ uzunluklarındaki meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

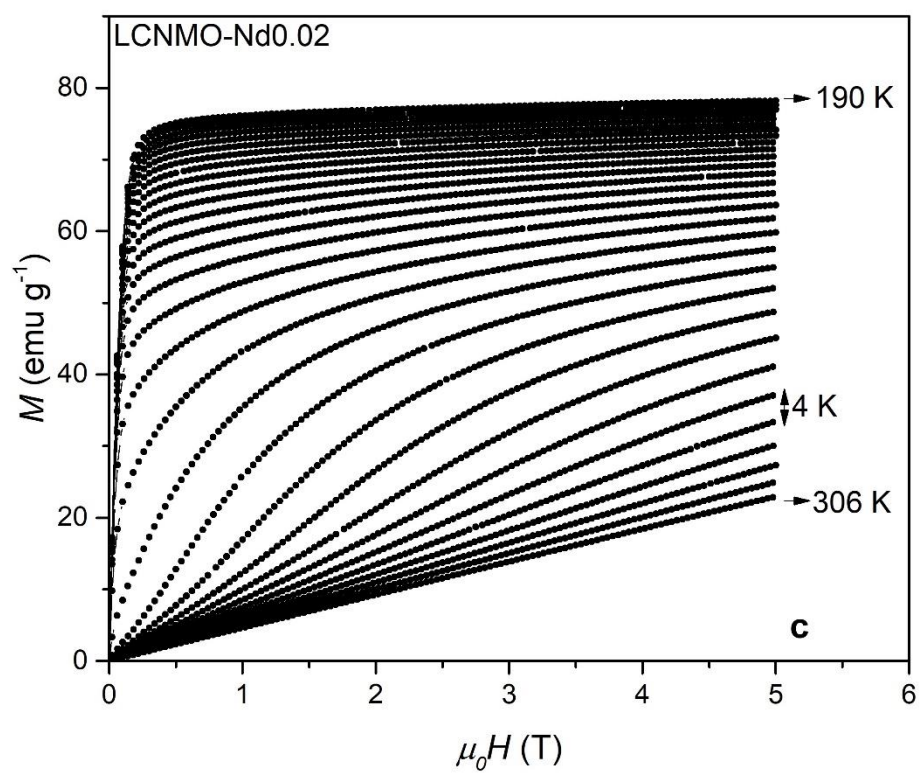
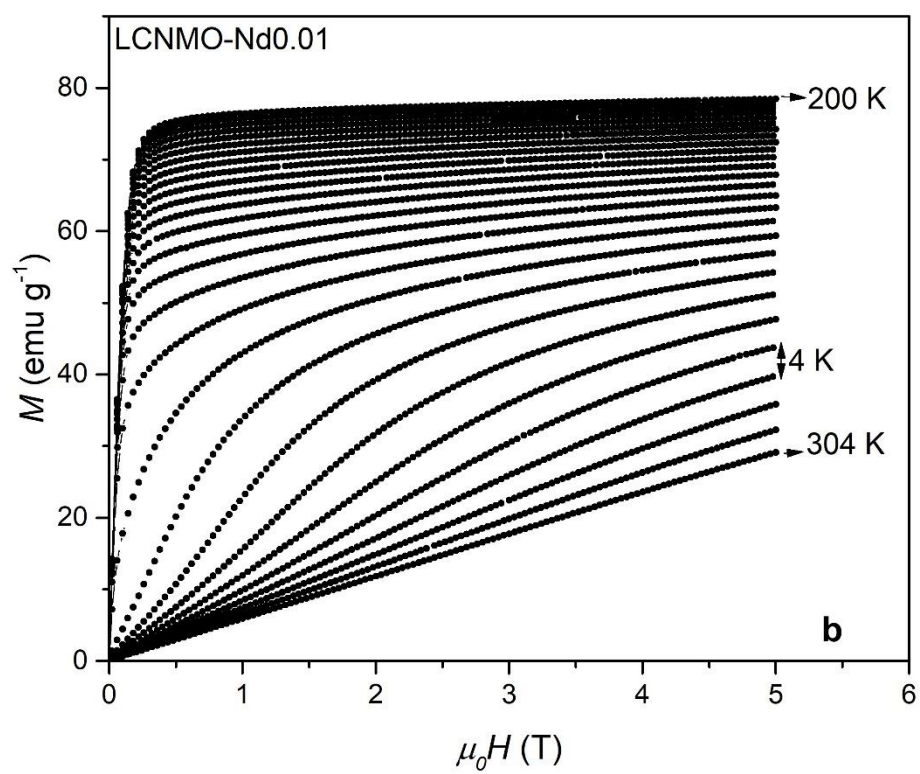
4.2.5 Manyetik Alana Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri $M(H)$

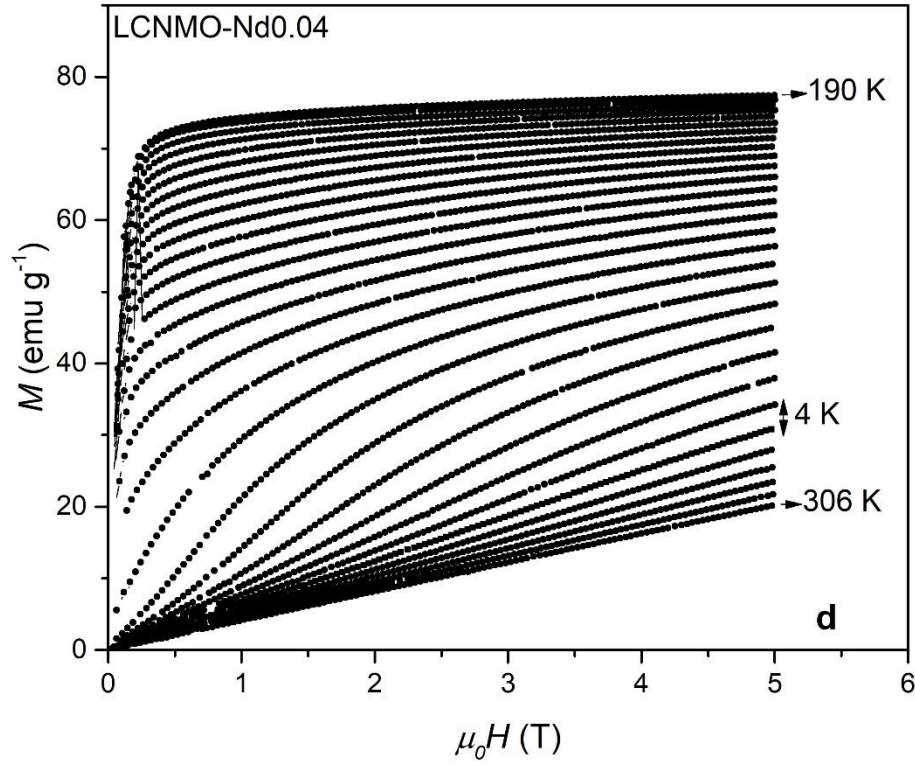
Malzemelerin manyetokalorik özelliklerinin bir göstergesi olan manyetik entropi değişim değerlerinin hesaplanması amacıyla, malzemelerin manyetik faz geçiş bölgelerinde alınan izotermal manyetizasyon ölçümlerine ihtiyaç duyulmaktadır. İzotermal manyetizasyon

ölçümlerinin T_C sıcaklığı civarında gerçekleştirilmesinin temel sebebi, manyetizasyonun sıcaklığa bağlı en büyük değişimi bu sıcaklık bölgesinde gösteriyor olmasıdır. T_C sıcaklığı civarında ferromanyetizmaya özgü düzenli bir dizilimde olan manyetik momentler sıcaklığın artışıyla paramanyetizmaya özgü düzensiz bir dizilime çok hızlı bir şekilde geçiş yaparlar. Manyetizasyonun hızlı değişimi bu bölgede gerçekleşir. Bu nedenle, en yüksek manyetik entropi değişimini manyetik faz geçişinin gerçekleştiği bu sıcaklık aralığında elde edilir.

$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinin La bölgesine Nd katkılanması sonucu oluşan malzemelerin geçiş sıcaklığı bölgesinde izotermal manyetizasyon $M(H)$ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm, faz geçişinin başladığı ve bittiği T_C değerinin altında ve üstündeki sıcaklık aralığında 4 K aralıklarla 0 T'dan 5 T'ya kadar değişen manyetik alan altında yapılmıştır. Şekil 4. 15 a-d'de malzemelerin manyetik alana karşı izotermal manyetizasyon eğrileri verilmiştir.





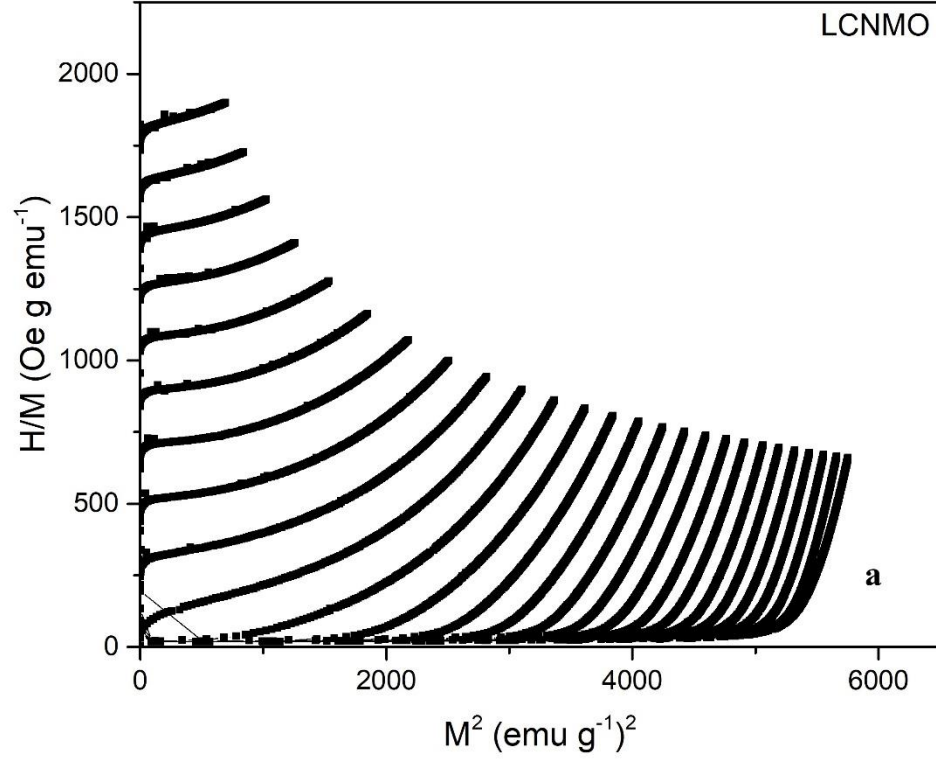


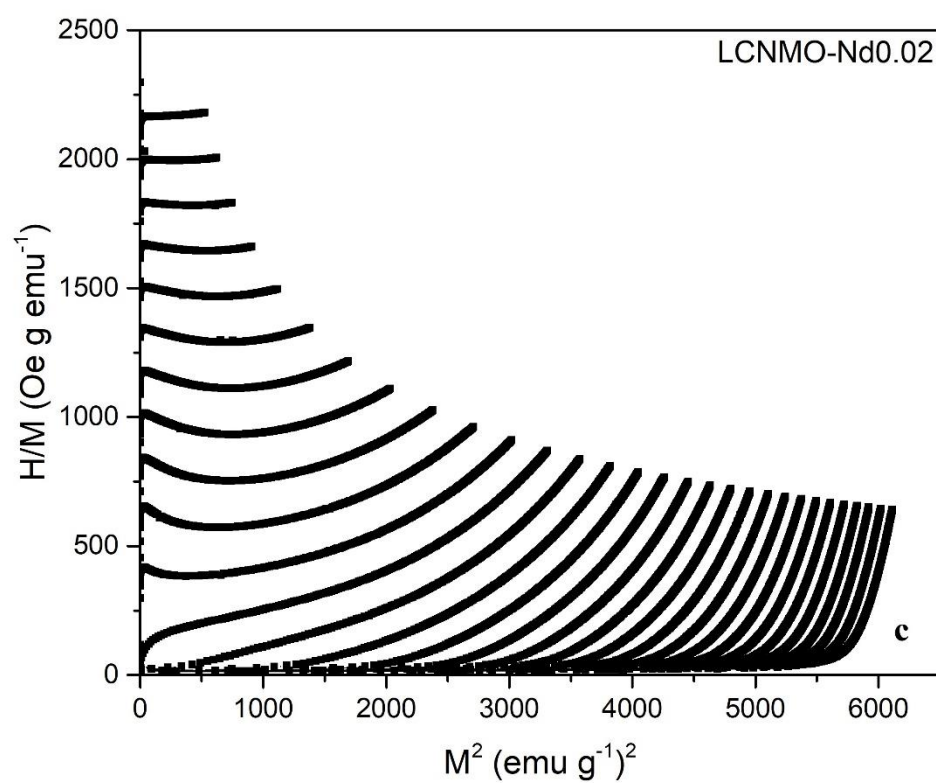
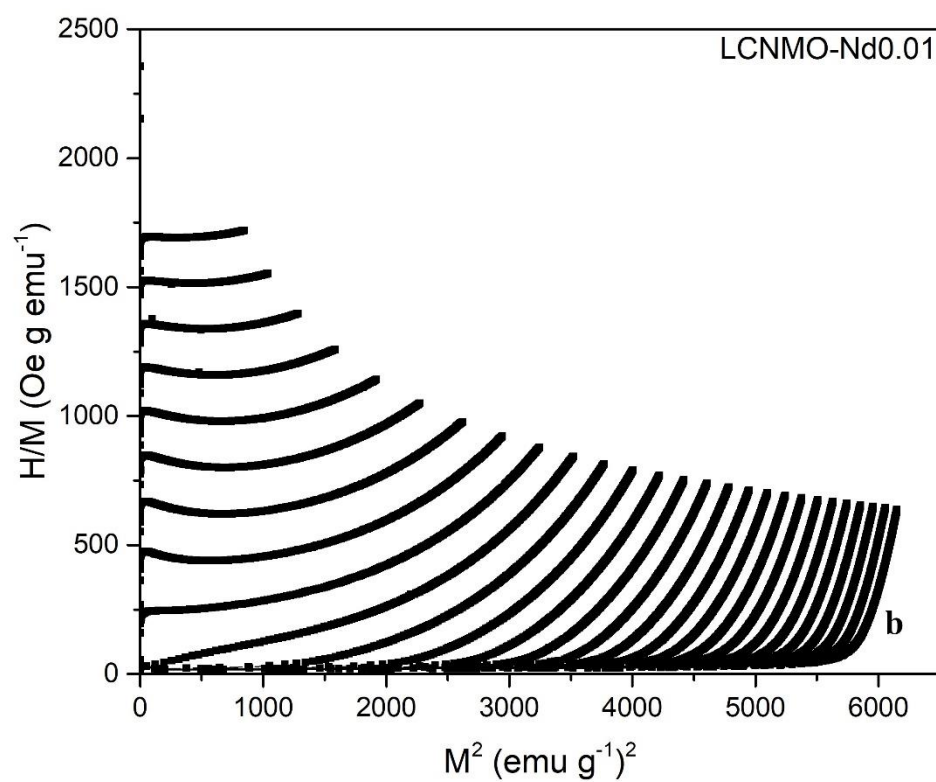
Şekil 4. 15. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin $M(H)$ grafikleri

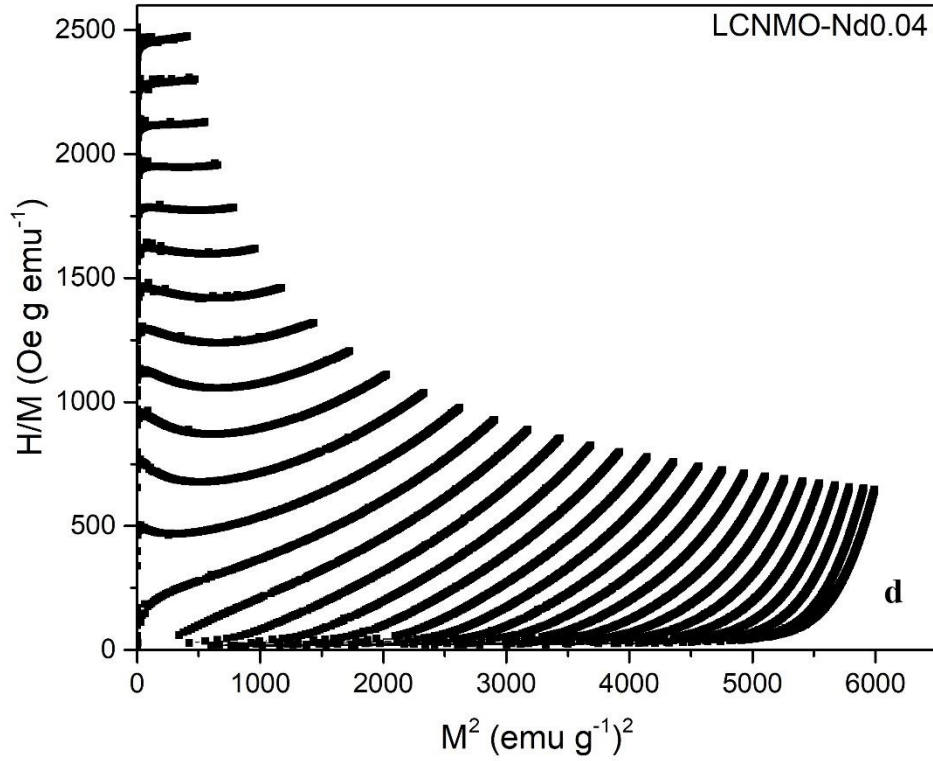
Şekil 4.15. a-d'de verilen $M(H)$ grafikleri incelendiğinde izotermal manyetizasyon eğrilerinin sıcaklıkla değişimi ve $M(T)$ eğrilerinde gözlenen FM-PM faz geçişine uygun manyetizasyon eğrilerinin elde edildiği görülmektedir. Geçiş sıcaklığı altında FM malzemelerde, manyetizasyonun uygulanan manyetik alanla birlikte hızla artarak bir doyuma ulaştığı gözlenirken geçiş sıcaklığı üzerinde PM malzemelere özgü doğrusal eğriler ortaya çıkmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Nd ilaveleriyle elde edilen tüm malzemelerin $M(H)$ eğrileri benzer davranış sergilese de $x=0.01$ ve 0.02 katkılı malzemelerin geçiş bölgesine yakın manyetizasyon eğrilerinde alan zorlamalı geçiş gösteren eğriler gözlenmektedir. $M(H)$ eğrilerinde gözlenen bu tür bir davranış yüksek manyetik entropi değişim değeri elde edileceğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Manyetik soğutma teknolojilerinde, malzemenin tersinir faz geçişi özelliği kritik bir rol oynar. Tersinir faz geçişi, bir malzemenin sıcaklık, basınç veya manyetik alan gibi değerlerin değiştirilip tekrar başlangıç koşullarına döndürüldüğünde, fazının eski haline dönmesi anlamına gelir. Teknolojik olarak kullanılacak manyetokalorik bir malzemenin verimi, ancak düşük termal ve manyetik histeresis kayıpları göstermesi ile mümkündür. Aksi durumda malzeme büyük termal histeresis etkisinde soğutma çevrimlerinde enerji kaybına, manyetik histeresis etkisinde ise döngü sırasında fazladan enerji harcanmasıyla soğutma veriminin düşmesine yol açmaktadır. İkinci

dereceden faz geçişi gösteren malzemelerin düşük termal ve manyetik histeresis gösterdiği bilinmektedir. Bu anlamda üretilen malzemelerin faz geçişlerinin mertebesinin belirlenmesi amacıyla $M(H)$ eğrilerinden Arrott eğrileri olarak tanımlanan H/M 'nin M^2 'ye karşı grafikleri elde edilmiş ve şekil 4.16 a-d'de verilmiştir.





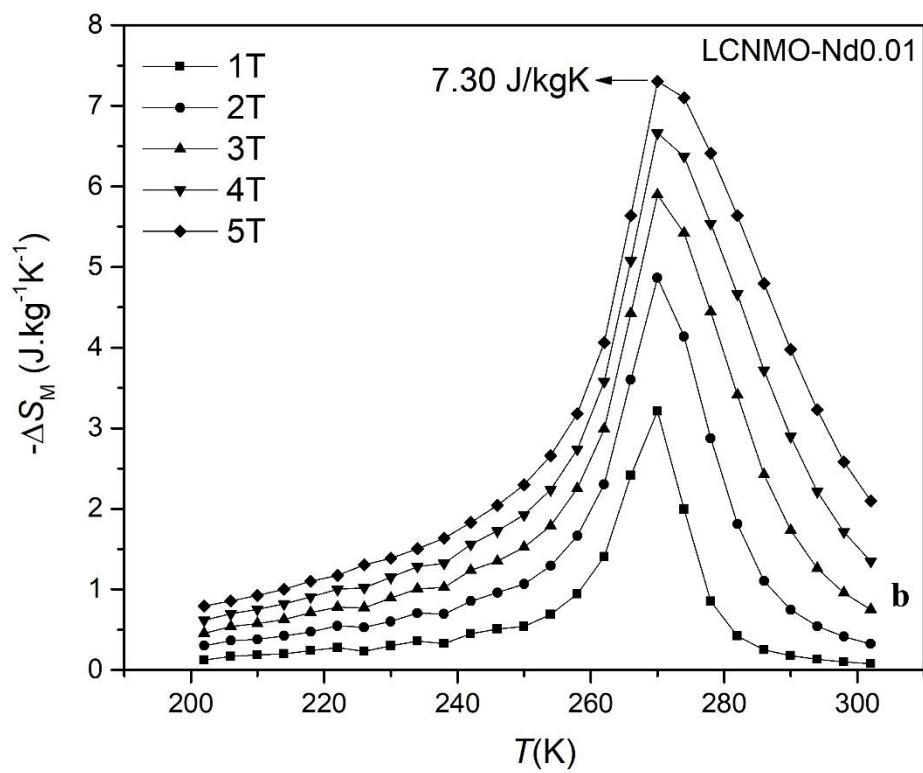
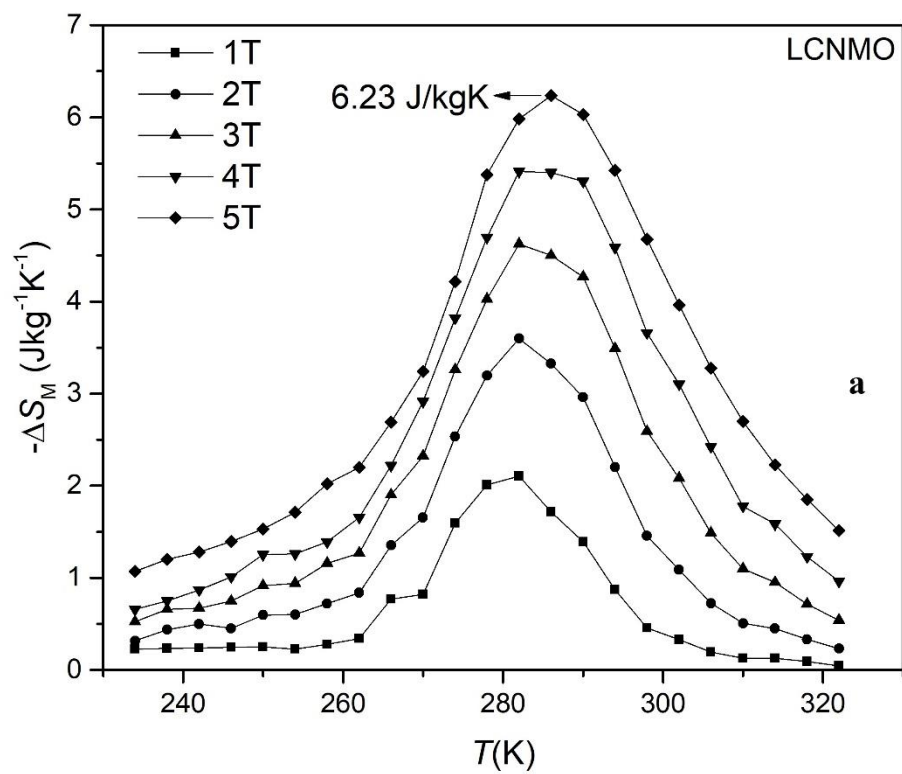


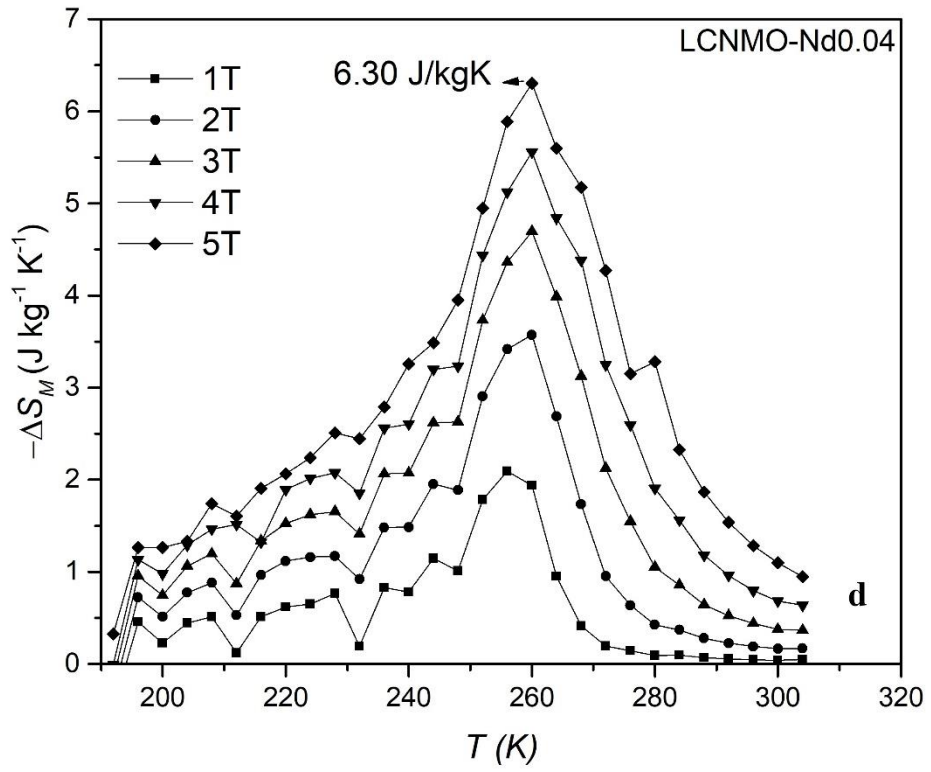
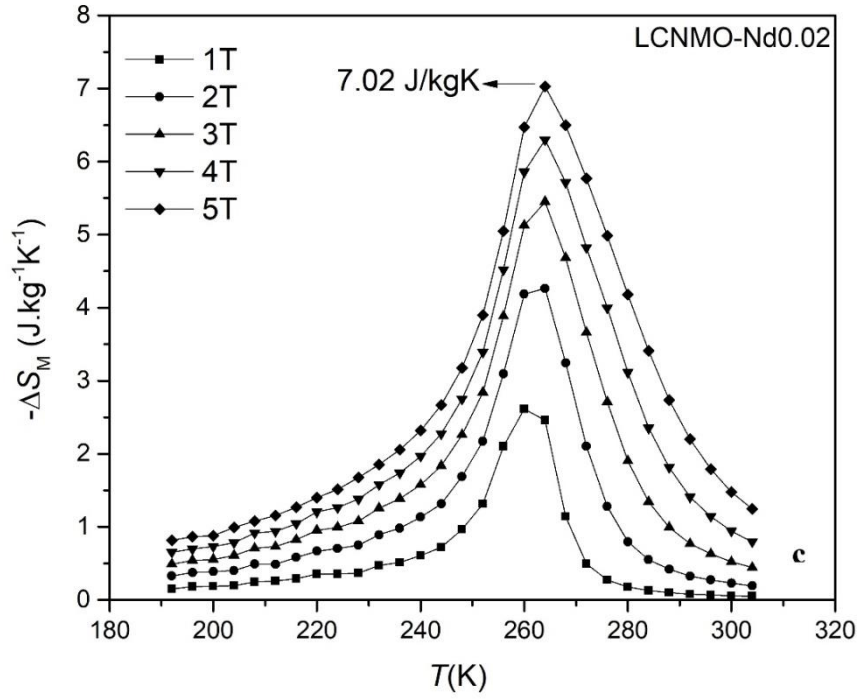
Şekil 4.16. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin Arrott grafikleri.

Arrott eğrilerinin negatif eğim göstermeleri faz geçişinin birinci dereceden, pozitif eğim göstermeleri ise ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini ifade etmektedir. Şekil 4. 16. a-d’de verilen grafikler incelendiğinde Nd-katkılı bileşiklere ait Arrott eğrilerinin tamamının pozitif eğim gösterdiği görülmektedir. Bu da malzemelerin ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

4.2.6 Manyetik Entropi Değişimi Ölçümleri ($-\Delta S_M$)

Manyetik entropi, manyetik bir sistemdeki düzensizlik derecesini ve manyetik momentlerin olası düzenlenme durumlarını ifade eder. Bir malzemenin manyetik alan altındaki entropi değişimi, manyetik soğutma teknolojisinde kritik bir parametredir. Malzemelerin manyetik entropi değişimleri manyetizasyonun en hızlı değiştiği bölge olan T_C sıcaklığı civarında ölçülen izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu izotermal manyetizasyon eğrilerinin integrasyonları kullanılarak sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrileri elde edilir. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinde La bölgesine Nd katkılanması sonucu elde edilen malzemelerin bu yöntemle belirlenmiş olan sıcaklığa karşı manyetik entropi değişim eğrileri Şekil 4.17. a-d’de verilmiştir.





Şekil 4. 17. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerine ait sıcaklığa bağlı $-\Delta S_M$ grafiği.

Şekil 4.17. a-d incelendiğinde beklenildiği gibi, manyetizasyonun en hızlı değiştiği geçiş sıcaklığı bölgelerinde, maksimuma giden manyetik entropi değişim eğrileri elde edilmiştir. Uygulanan manyetik alan değerinin artmasıyla birlikte, alan yönünde yönelen manyetik moment sayısındaki artışa bağlı olarak manyetik entropi değişim değerleri de artış göstermiştir. İzotermal manyetizasyon ölçümlerinde $x=0.01$ ve 0.02 oranlarında Nd katkılı malzemelerin geçiş sıcaklığı bölgesinde alan zorlamalı geçişler gösterdiği ve bu tür davranışın da malzemelerde yüksek manyetik entropi değişim değeri elde edileceğinin bir göstergesi olabileceği yorumu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde maksimum manyetik entropi değişim değerlerinin bu iki malzemede en fazla olduğu görülmektedir. Çizelge 4.9'da $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşikleri için sıcaklığa karşı manyetik entropi değişim eğrilerinden elde edilen 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değişim değerleri.

Üretilen Malzemeler	LCNMO	LCNMO-Nd0.01	LCNMO-Nd0.02	LCNMO-Nd0.04
$-\Delta S_M^{\max}$ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	6.23	7.30	7.02	6.30

Çizelge 4.9.'da verilen maksimum manyetik entropi değişim değerleri incelendiğinde katkısız örnek için 5 T'da elde edilen $6.23 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değeri, yapıya La eksiltilerek Nd ilavesi yapılmasıyla birlikte artış göstermiş ve $x=0.01$ katkılanmasıyla $7.30 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine yükselmiştir. Yapıya $x=0.04$ oranında Nd ilavesinin yapılmasıyla birlikte, manyetik entropi değişim değerinde gözlenen bu artışın yerini bir düşüşe bıraktığı gözlenmiştir.

Malzemelerin manyetokalorik özelliklerini ve soğutma sistemlerinde kullanılabilme potansiyellerini değerlendirirken, sadece gösterdikleri manyetik entropi değişim değerlerine ve faz geçişinin ikinci dereceden olup olmadığına bakmak yeterli değildir. Malzemelerin soğutma sistemlerinde kullanılma potansiyelini etkileyen bir diğer önemli parametre de göreceli soğutma gücü (RCP) değerleridir. RCP, manyetokalorik malzemenin doğrudan soğutma performansını belirleyen bir parametredir. Matematiksel olarak sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrisinin yarı maksimumdaki tam genişliğini (δT_{FWHM}) ifade eden sıcaklık değeriyle, maksimum manyetik entropi değişim değerinin ($\Delta S_M^{\max}$) çarpımı şeklinde belirlenir.

$$RCP = \Delta S_M^{\max} x \delta T_{FWHM} \quad (4.1)$$

Bu ifadeden büyük bir RCP değeri için, yüksek manyetik entropi değişim değerinin tek başına yeterli olmadığı aynı zamanda gözlenen bu değer mümkün olan en geniş sıcaklık aralığında olması da soğutma performansı açısından önem taşımaktadır. $\text{La}_{0.67-}$

$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşikleri için 5 T alan değerinde hesaplanan RCP değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Çizelgedeki değerler incelendiğinde katkılama arttıkça RCP değeri artmış ve 0.04 katkılı örnekte en yüksek değeri almıştır.

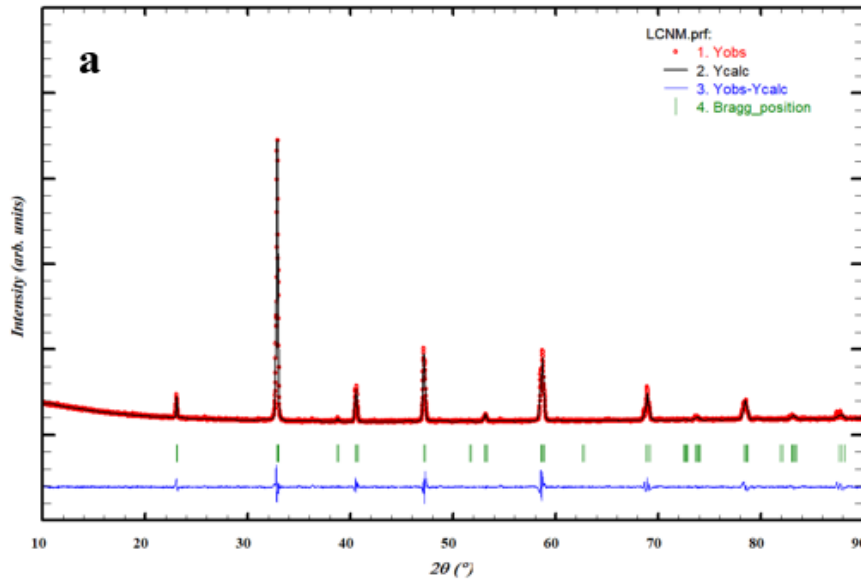
Çizelge 4.10 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki RCP değerleri

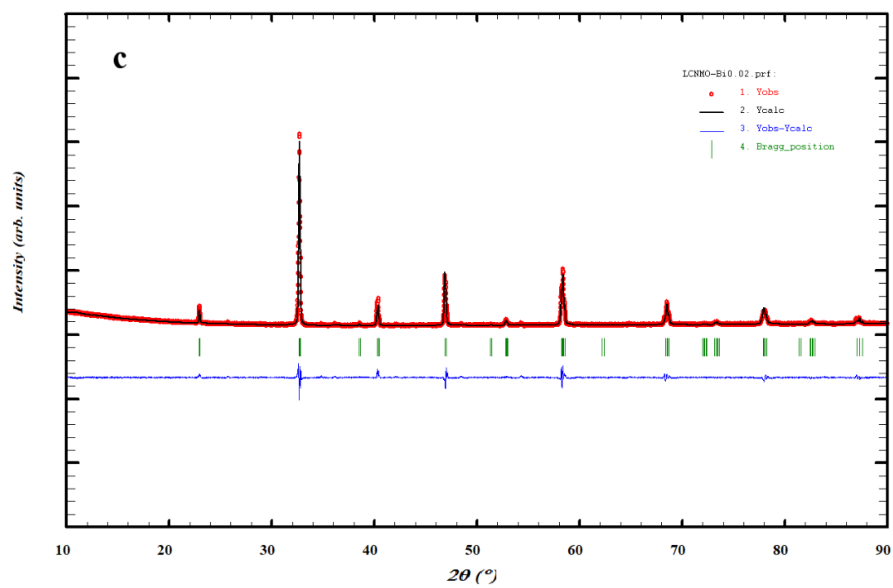
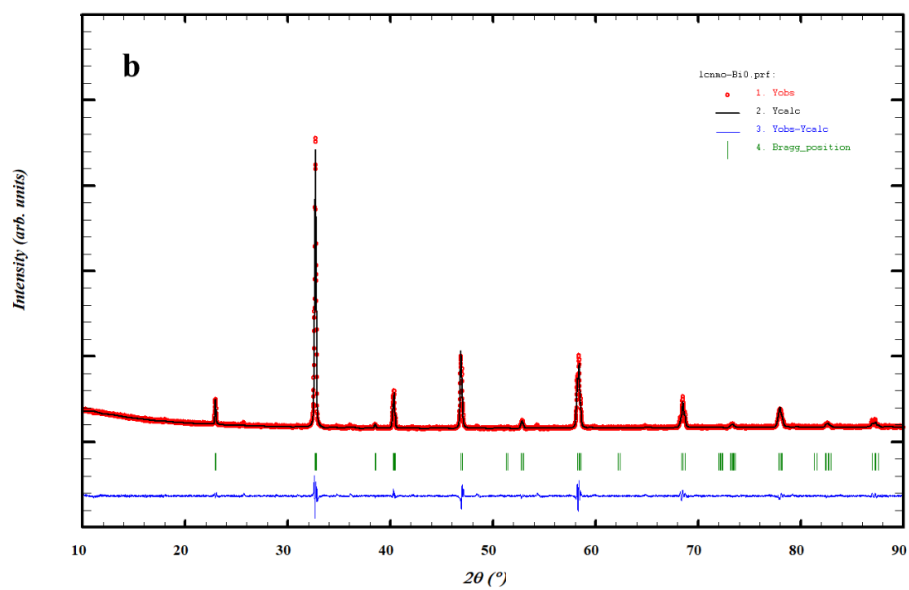
Üretilen Malzemeler	LCNMO	LCNMO-Nd001	LCNMO-Nd002	LCNMO-Nd004
RCP (J kg^{-1})	236.22	231.44	235.17	261.44

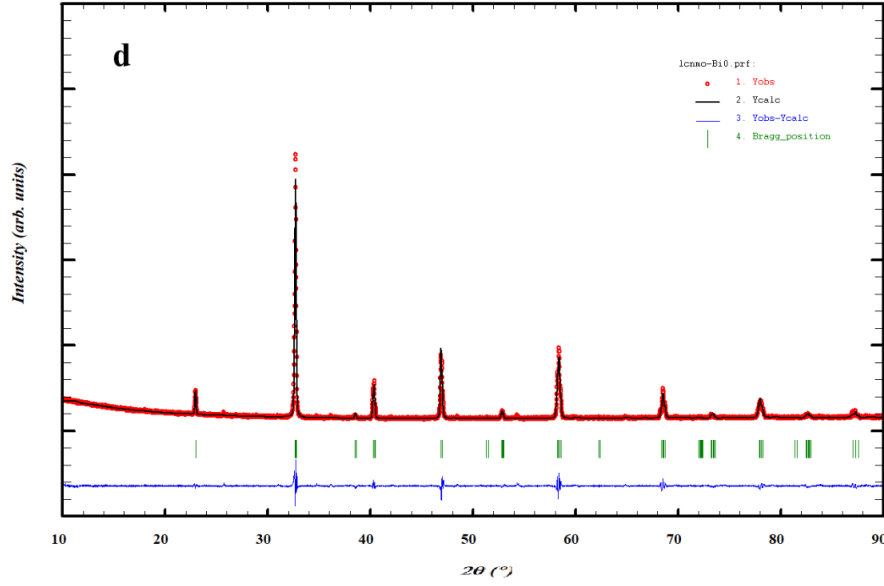
4.3 $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) Bileşiğinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri

4.3.1 XRD Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde, sol-jel yöntemiyle üretilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) manganitlerinin kristal yapılarını tayin etmek amacıyla X-ışını kırınım yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri Fullprof programı kullanılarak analiz edilmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğinde La eksiltiilerek $x=0.01, 0.02$ ve 0.04 oranlarında Bi katkılanması sonucunda sentezlenen manganit bileşiklerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.18 a-d’de verilmiştir.







Şekil 4.18. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) 0.01 , c) 0.02 , d) 0.04 bileşiklerine ait XRD kırınım desenleri.

Çizelge 4.11. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait örgü parametreleri ve birim hücre hacmi.

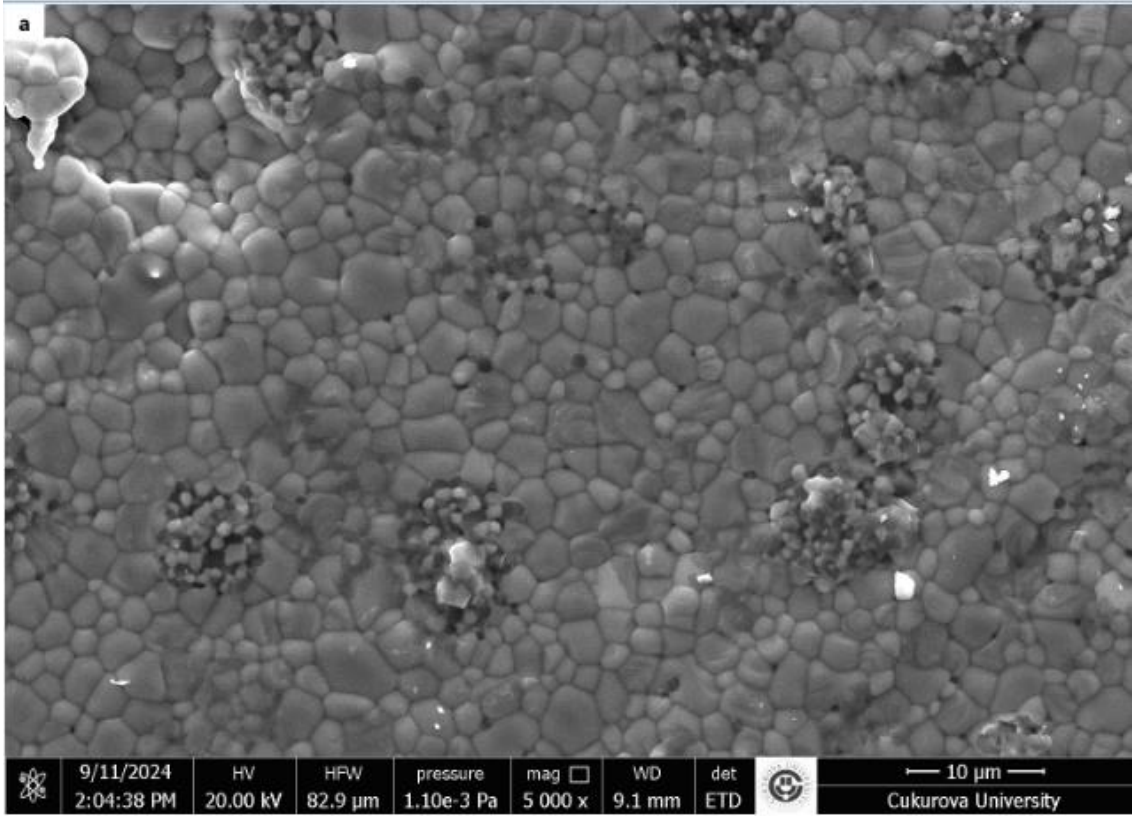
Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
LCNMO	5.4531	5.4531	13.3148	342.8911
LCNMO-Bi0.01	5.4849	5.4849	13.3892	348.8346
LCNMO-Bi0.02	5.4833	5.4833	13.3899	348.6532
LCNMO-Bi0.04	5.4823	5.4823	13.3885	348.4885

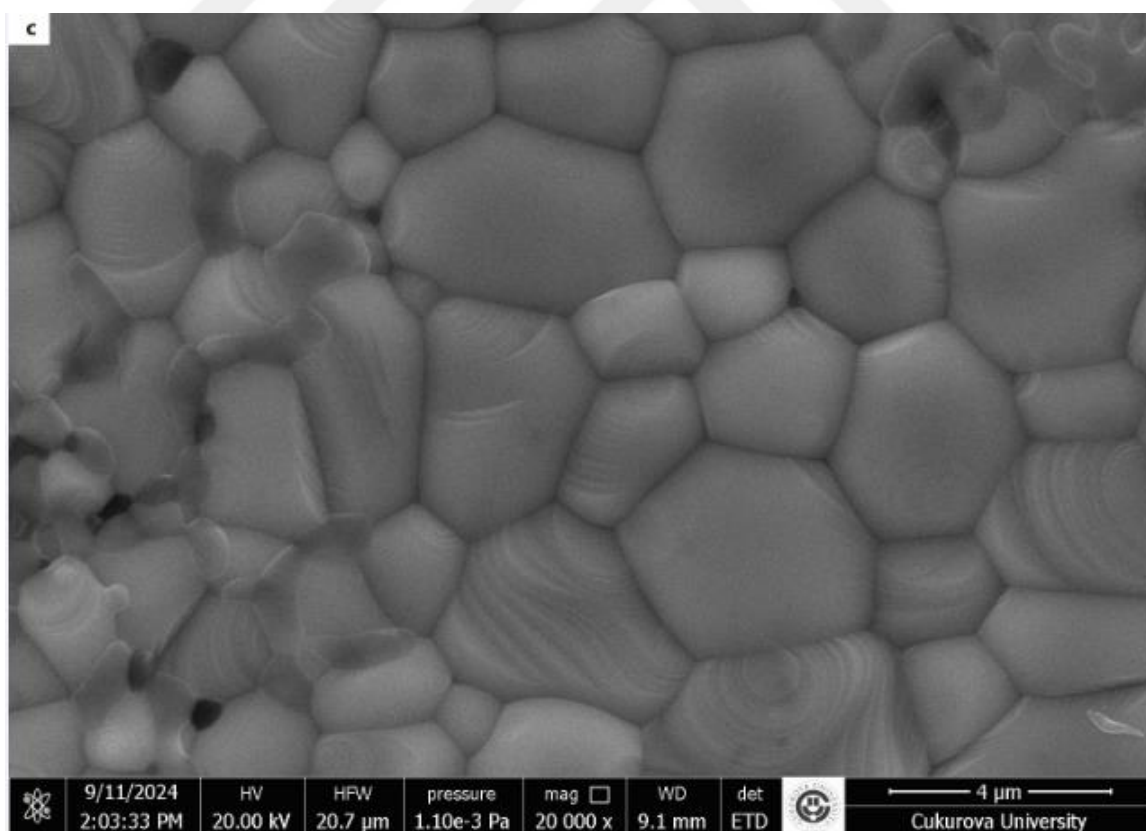
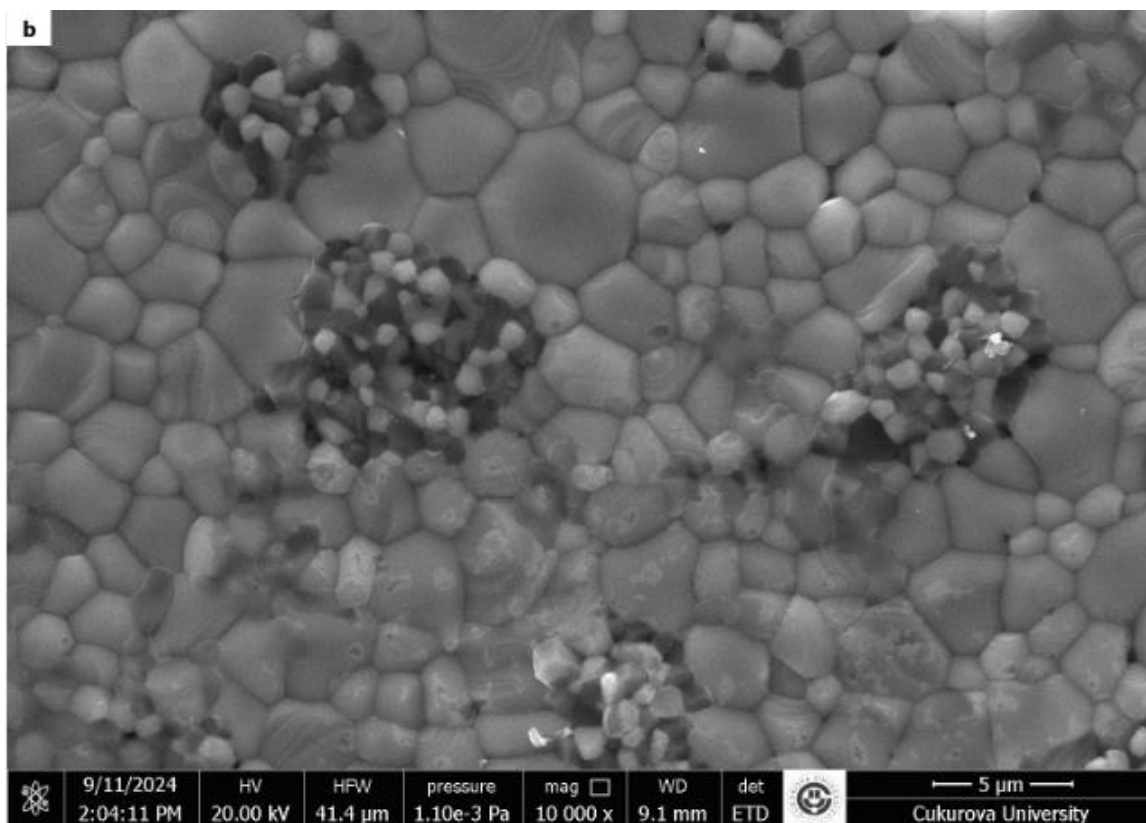
Şekil 4.18. a-d’de verilen XRD kırınım desenlerine bakıldığında katkısız LCNMO bileşiği ile Bi katkılı bileşiklerin kristal yapıları arasında önemli ölçüde farklılıklar gözlemlenmemiştir. Bu, katkılama işlemlerinin mevcut perovskit yapı üzerinde herhangi bir faz dönüşümüne veya ciddi bir yapısal değişikliğe yol açmadığını gösterir. Piklerin dar tabanlı ve keskin olması, kristallerin yüksek düzeyde düzenli ve iyi bir şekilde kristalleştiğini göstermektedir.

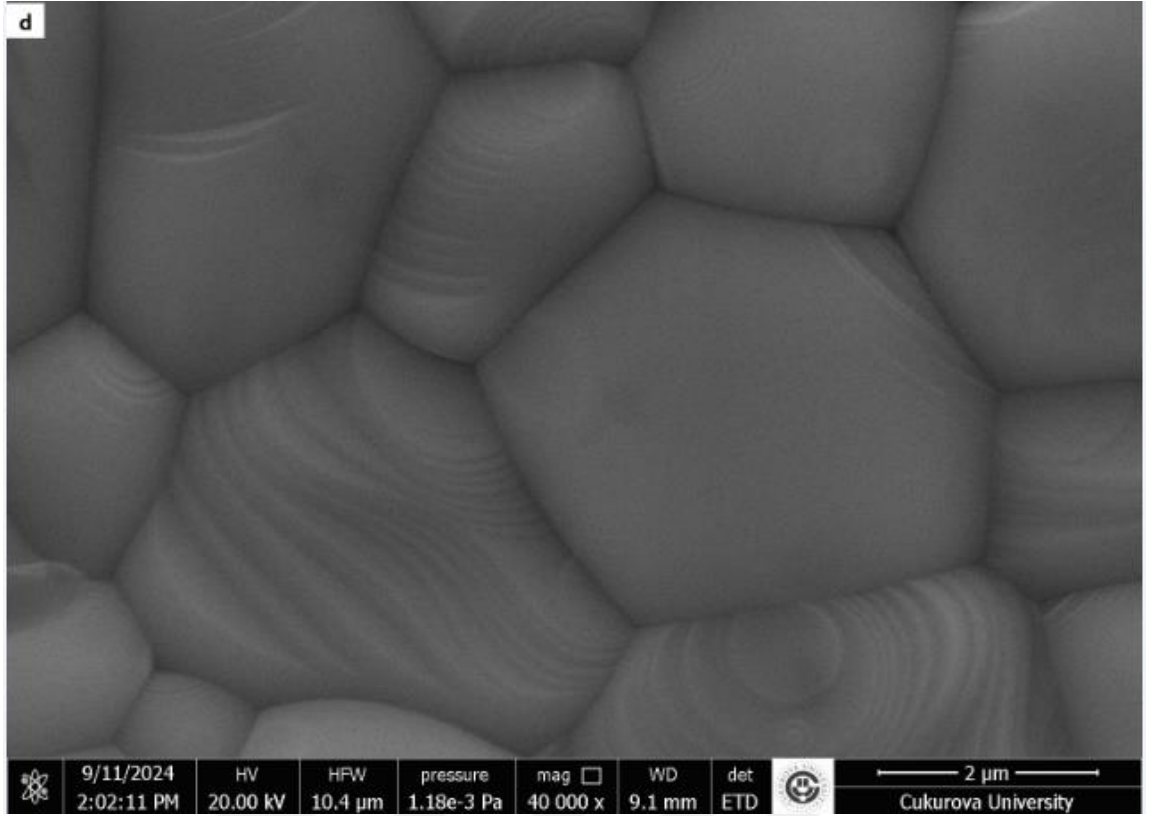
Çizelge 4.11.’ de verilen örgü parametreleri incelendiğinde La bölgesine Bi katkılama miktarındaki artışla birlikte birim hücre hacminde, Bi elementinin iyonik yarıçapı La ile hemen hemen yakın değerde olduğundan çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Fullprof programı kullanılarak analiz edilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin tümünün $R\text{-}3c$ uzay grubunda ve rombohedral kristal yapıda olduğu tespit edilmiştir.

4.3.2 SEM Ölçüm Sonuçları

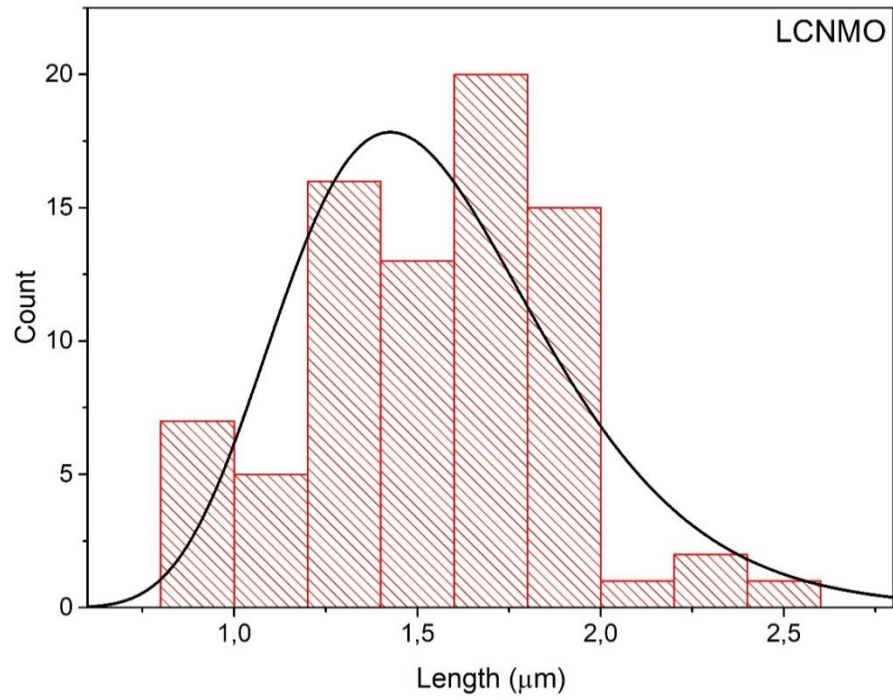
Bu bölümde $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinin La bölgesine Bi katkılanması sonucunda elde edilen malzemelerin yüzey morfolojisi, parçacık boyutları ve elementel dağılım analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, malzemelerin yapısal ve mikro yapısal özelliklerinin Bi katkısına bağlı olarak nasıl değiştiğini anlamak için önemlidir. 20 kV hızlandırma voltajı altında gerçekleştirilen ölçümler, 5.000X, 10.000X, 20.000X ve 40.000X şeklinde farklı büyütmelerde incelenmiştir. Katkısız $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.19. a-d’de verilmiştir. SEM görüntüleri üzerinden yapılan incelemelerde poligonal formda tanecik şekillenimlerinin olduğu görülmüştür. Parçacıkların birbirlerine sıkı bir şekilde bağlanarak yoğun bir yapı oluşturduğu, parçacıkların yüzey boyunca homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir.







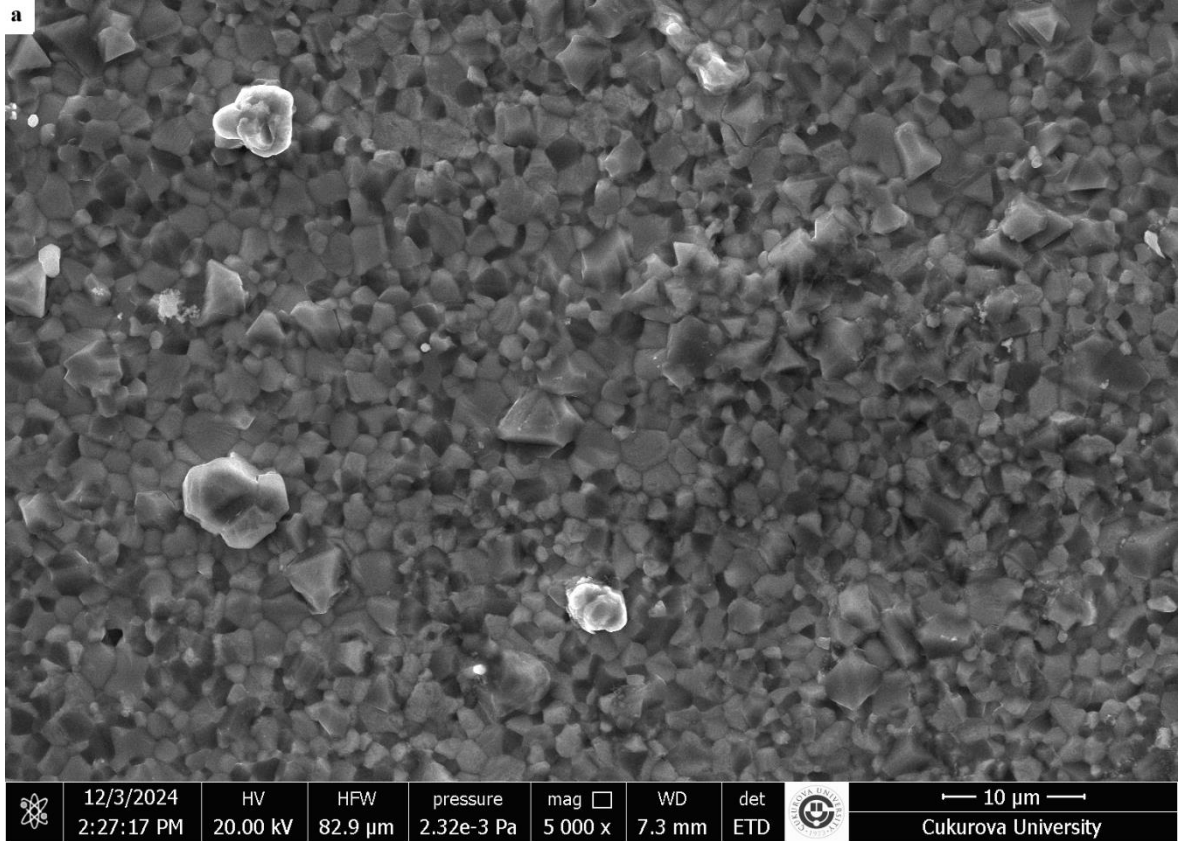
Şekil 4.19. LCNMO bileşiğine ait a) 5.000X, b) 10.000X, c) 20.000X, d) 40.000X büyütmede SEM görüntüleri.

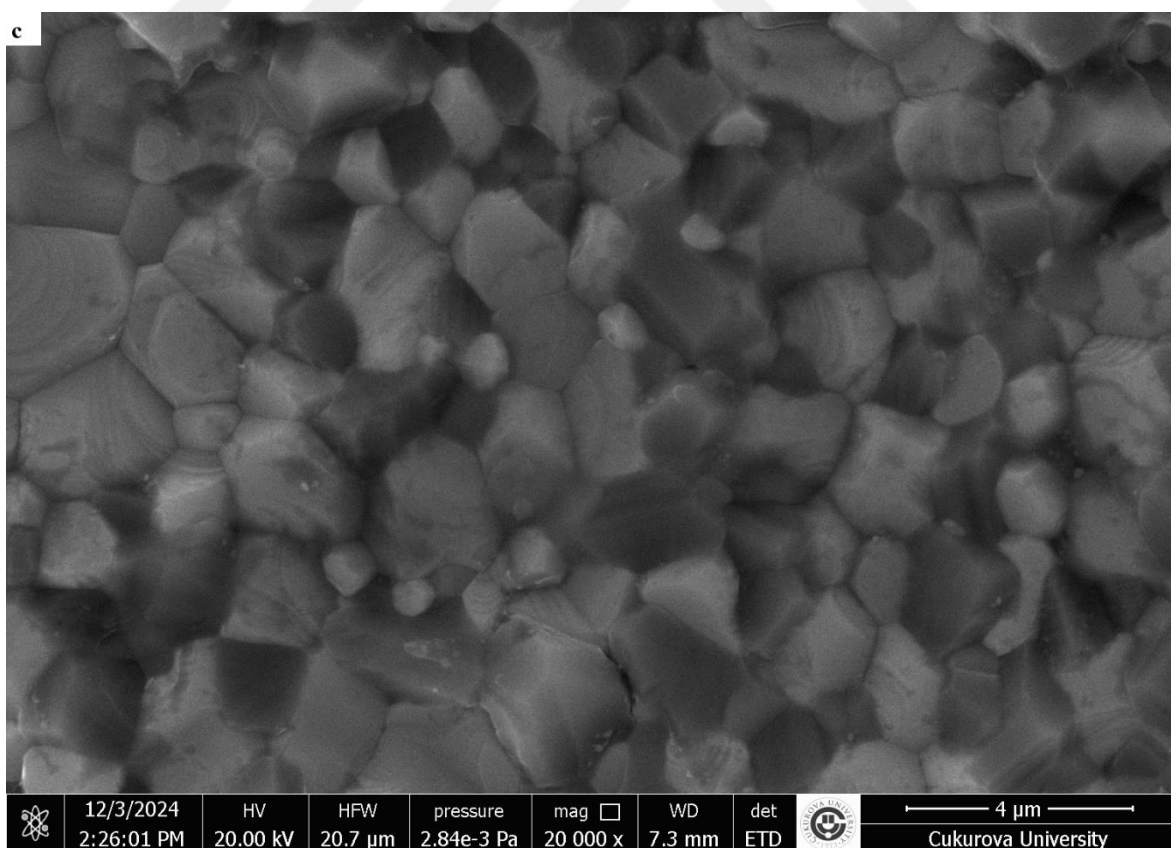
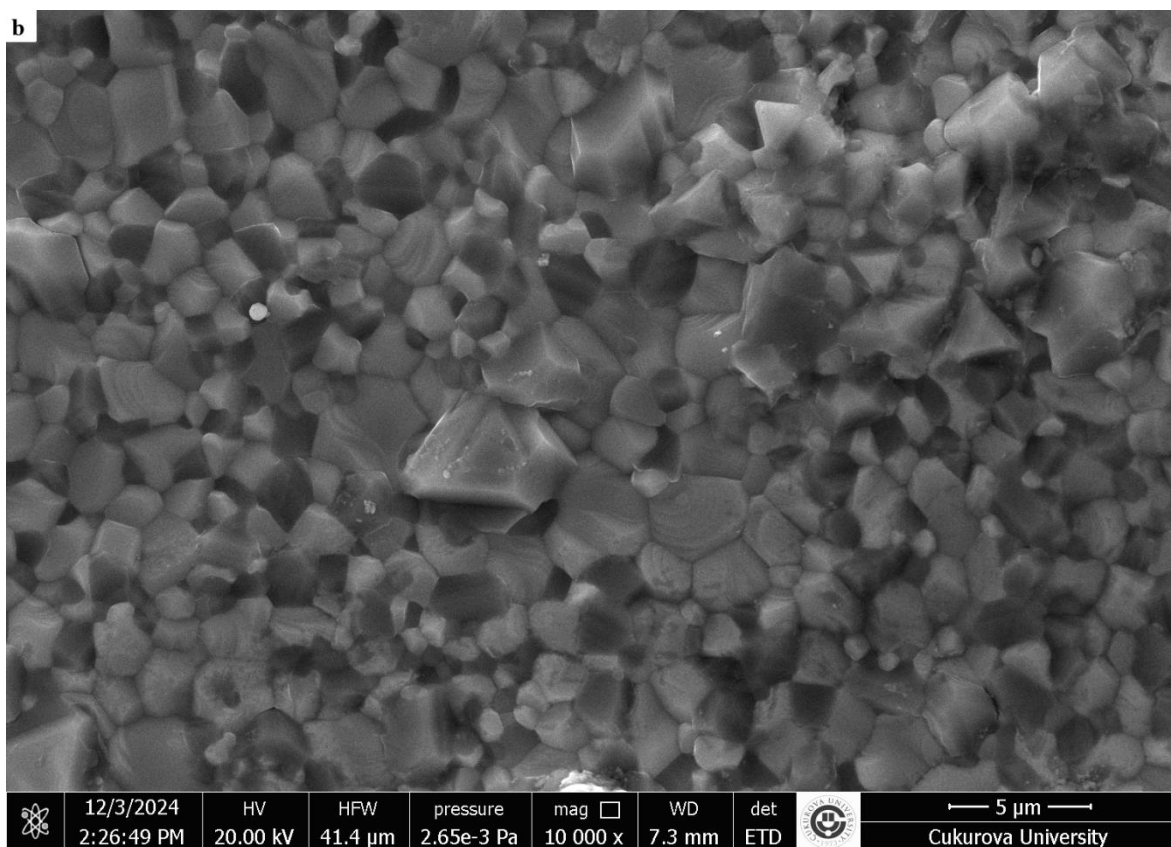


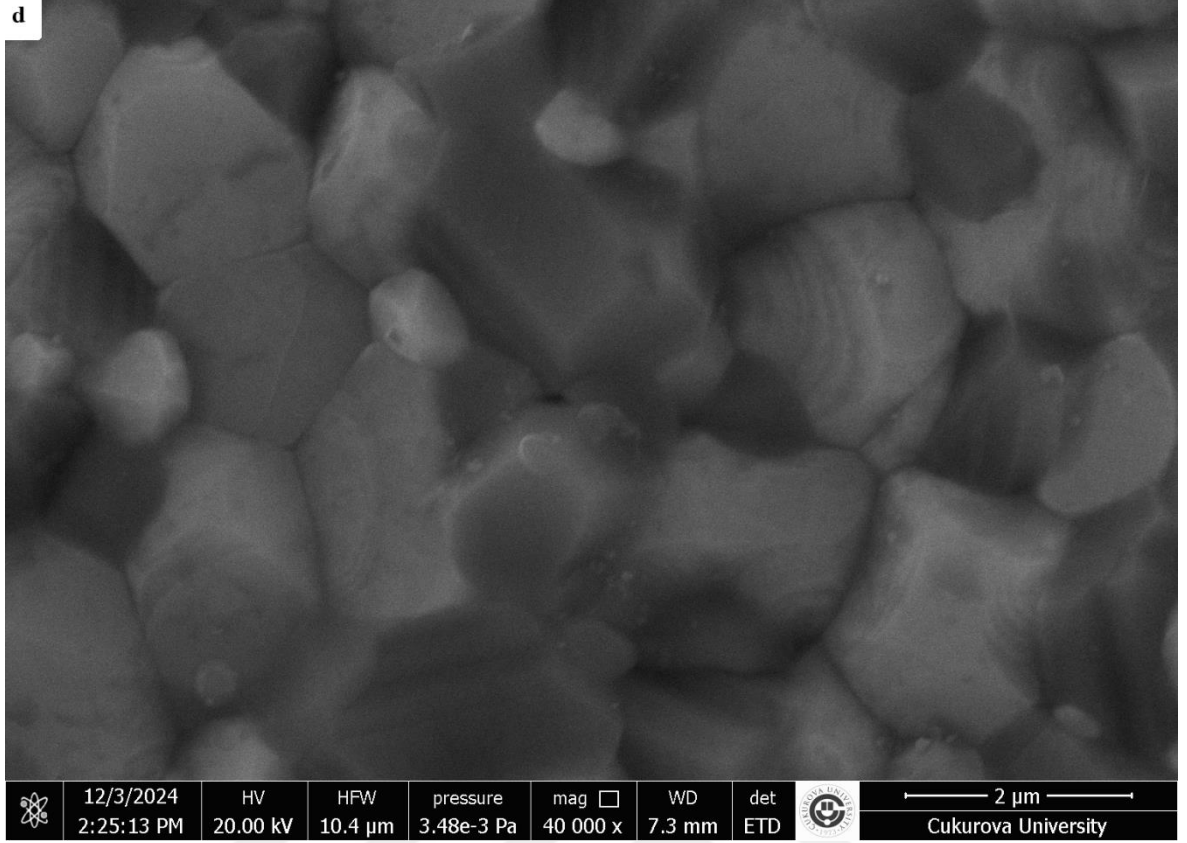
Şekil 4.20. LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.

Şekil 4.20’de verilen LCNMO bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 1.0 – 2.5 μm arasında değiştiği görülmektedir. Ortalama tanecik büyüklüğü 1.62 μm olarak hesaplanmıştır.

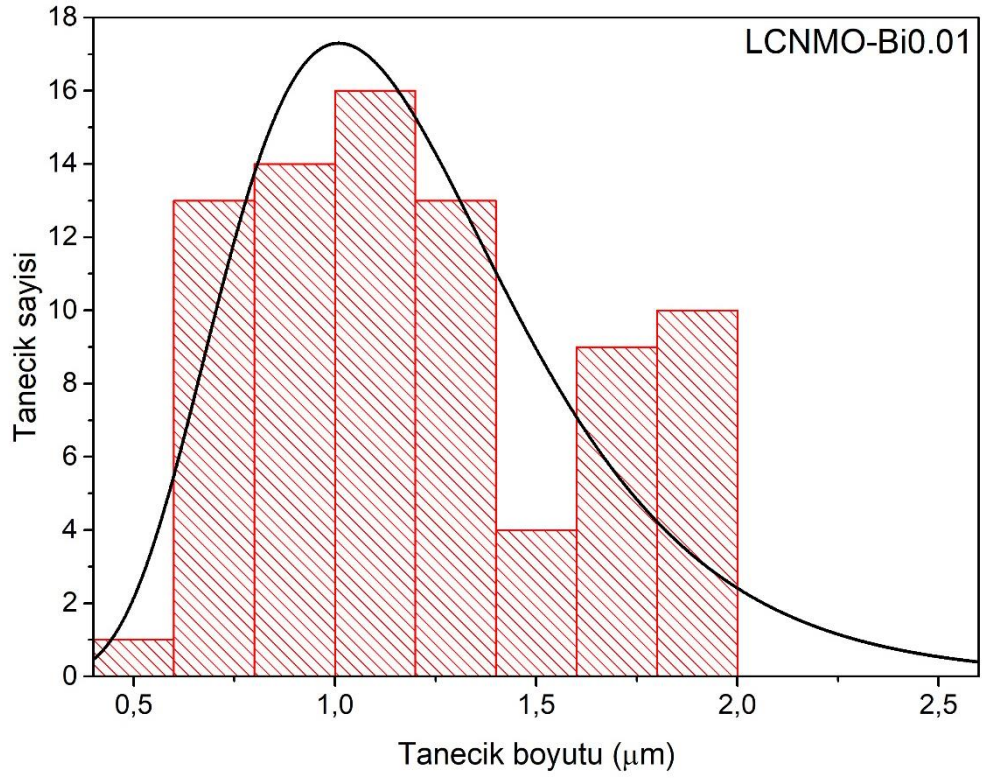
$\text{La}_{0.66}\text{Bi}_{0.01}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.21.a-d’de verilmiştir. SEM görüntülerinde katkısız bileşikte olduğu gibi sıkı şekilde dizilmiş poligonal şekilli tanecik yapısı gözlenmiş olup, Bi katkılanması sonrasında bazı taneciklerde keskin kenarlı tanecik yapılarına rastlanmıştır.







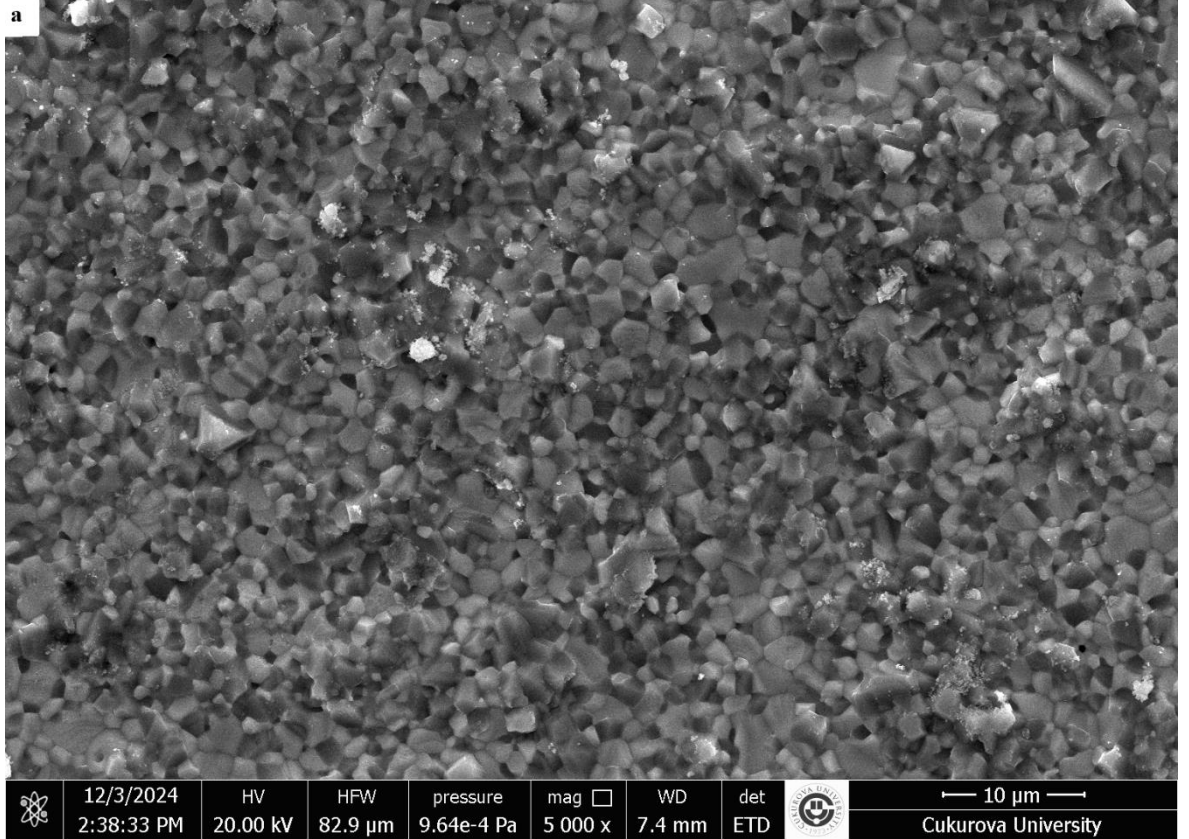
Şekil 4.21. LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X, d) 40000X SEM görüntüleri.

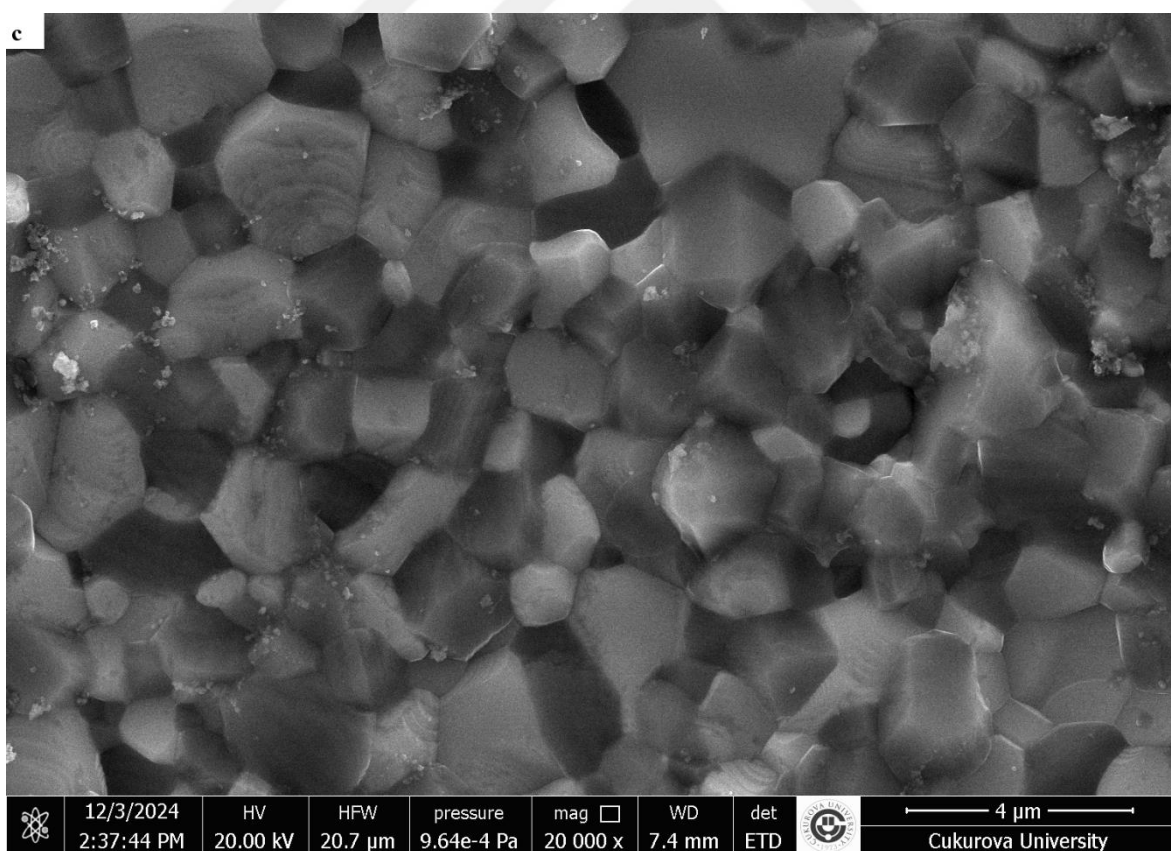
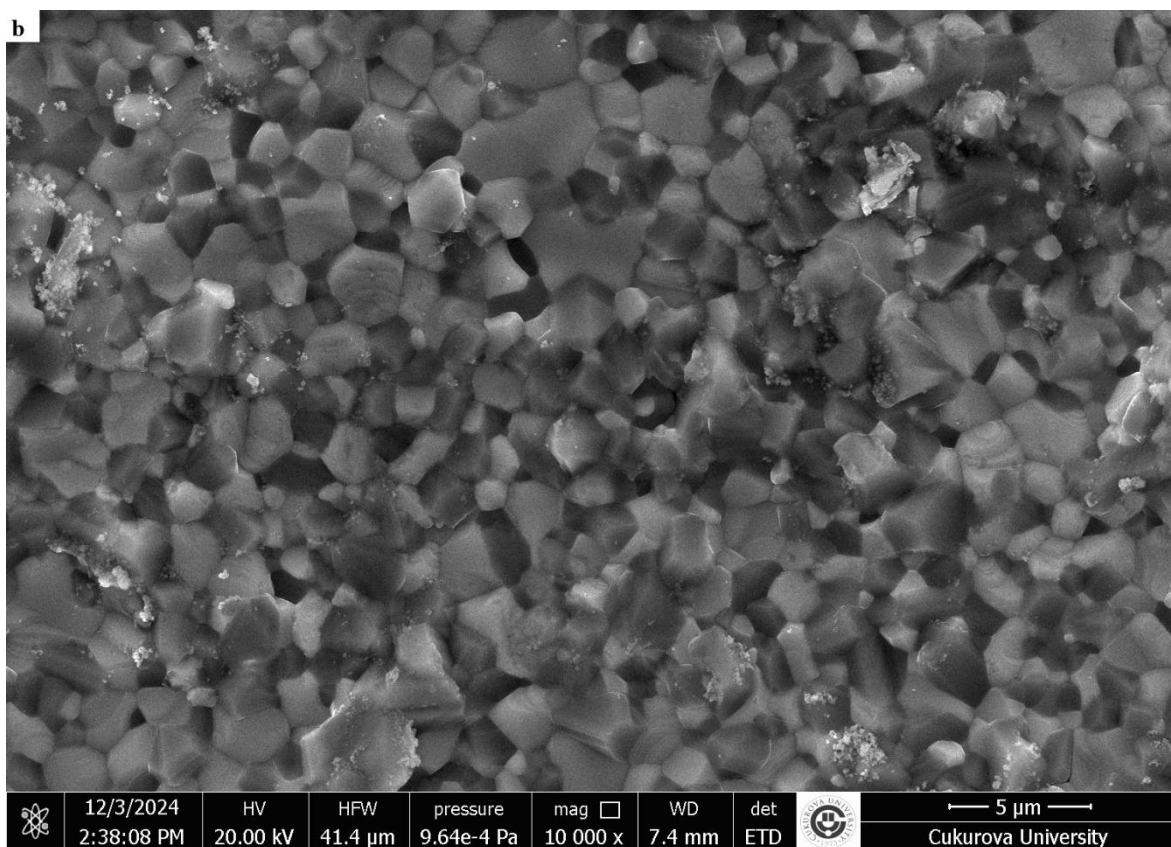


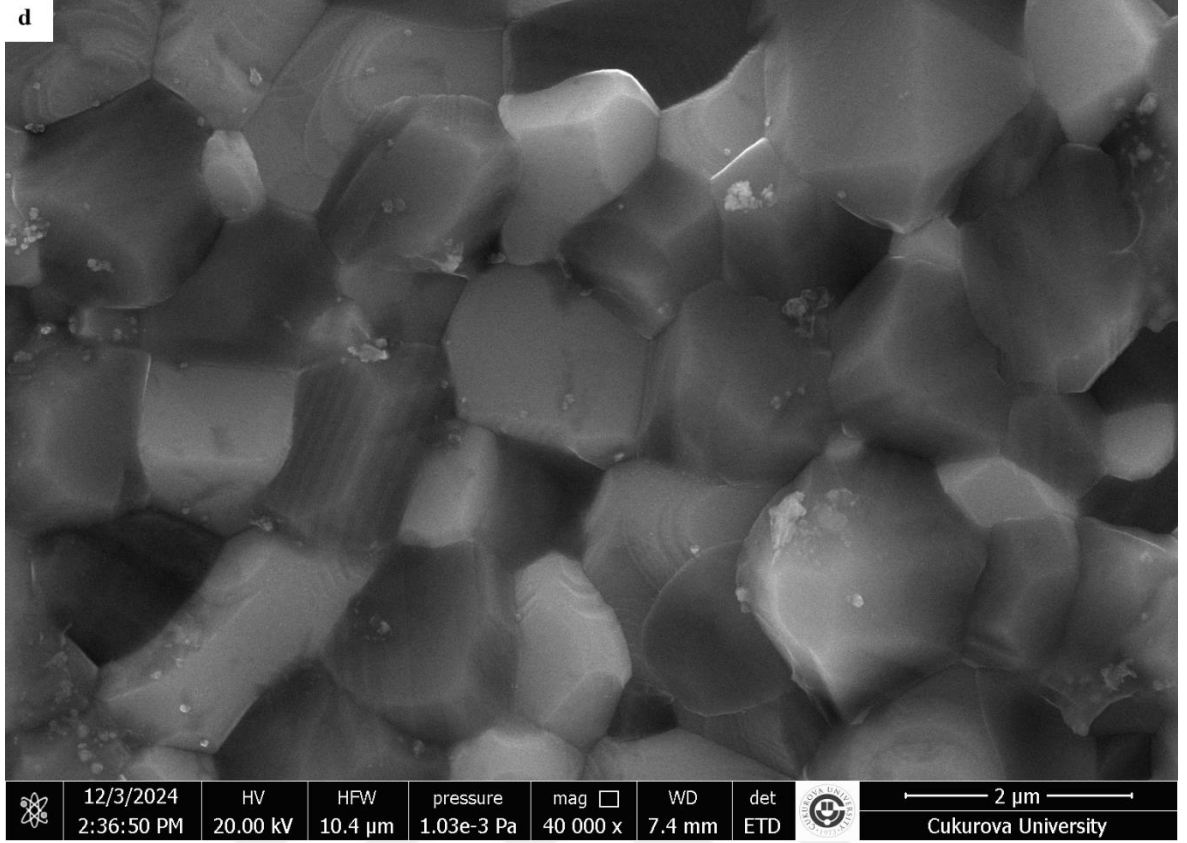
Şekil 4.22. LCNMO-Bi0.01 örneğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği

Şekil 4.22’de verilen LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 0.5 – 2.0 µm arasında değiştiği görülmektedir. Ortalama tanecik büyüklüğü 0.95 µm olarak hesaplanmıştır.

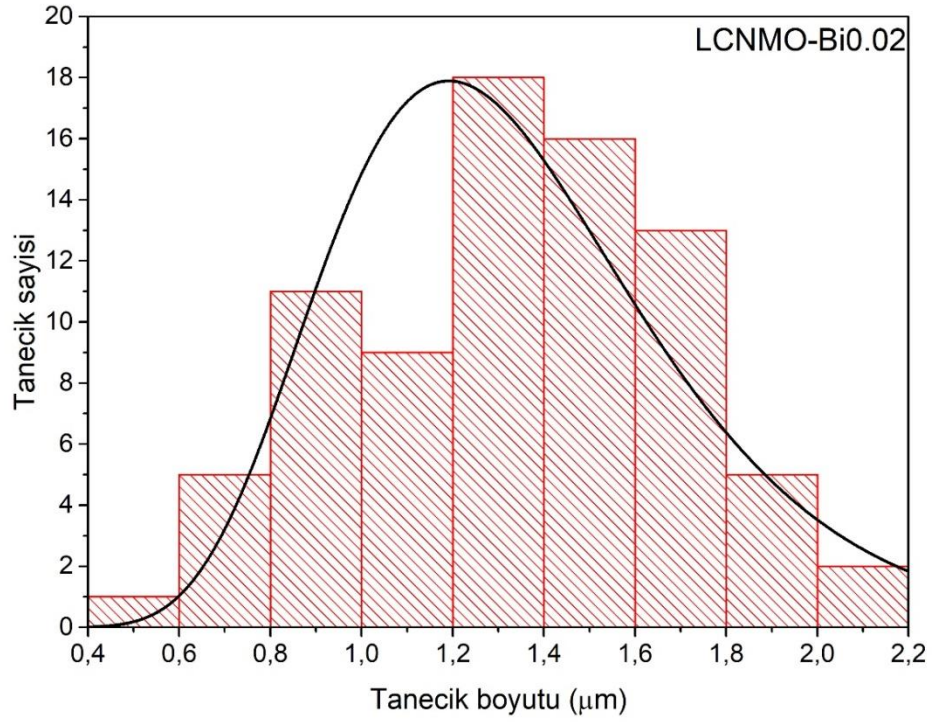
$\text{La}_{0.65}\text{Bi}_{0.02}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.23 a-d’de verilmiştir. SEM görüntülerinde $x=0.01$ oranında Bi katkılı bileşiğin tanecik şekillenimine benzer görüntüler elde edilmiş olup keskin kenarlı tanecik şekilleniminin daha baskın hale geldiği gözlenmiştir.







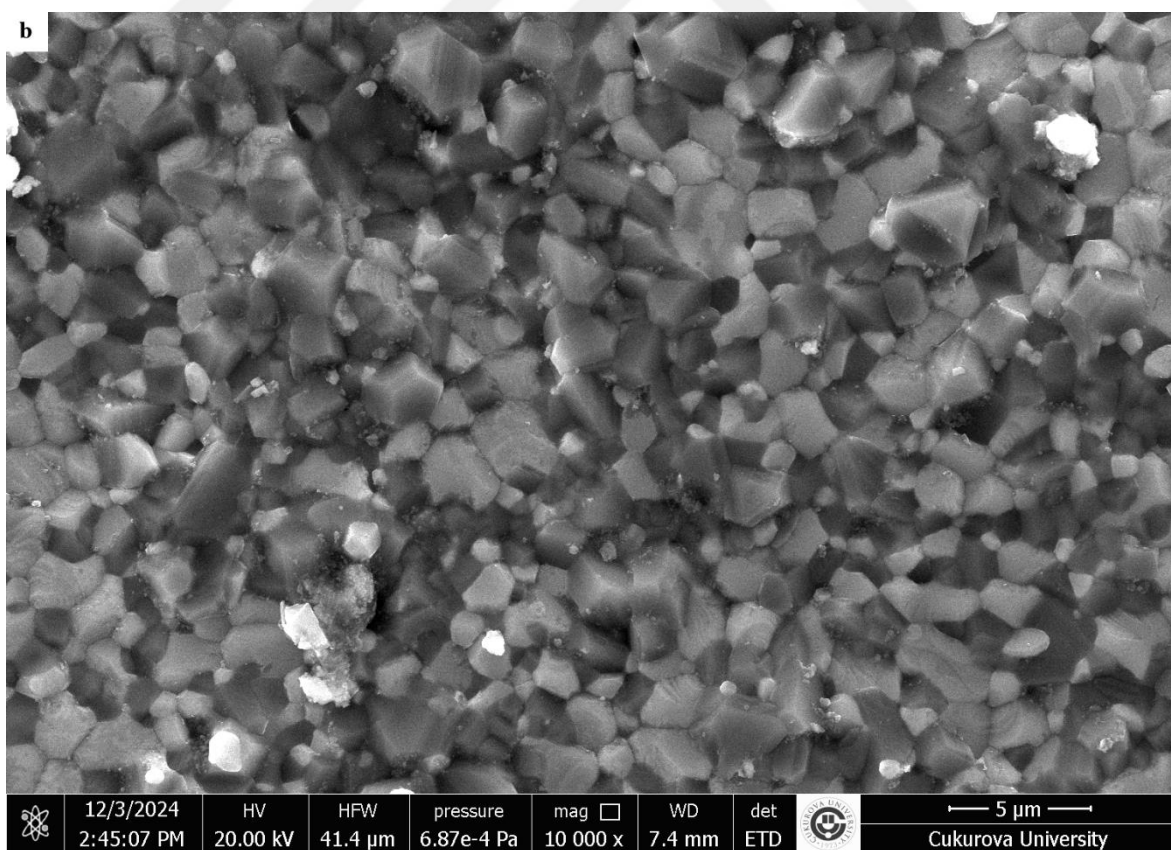
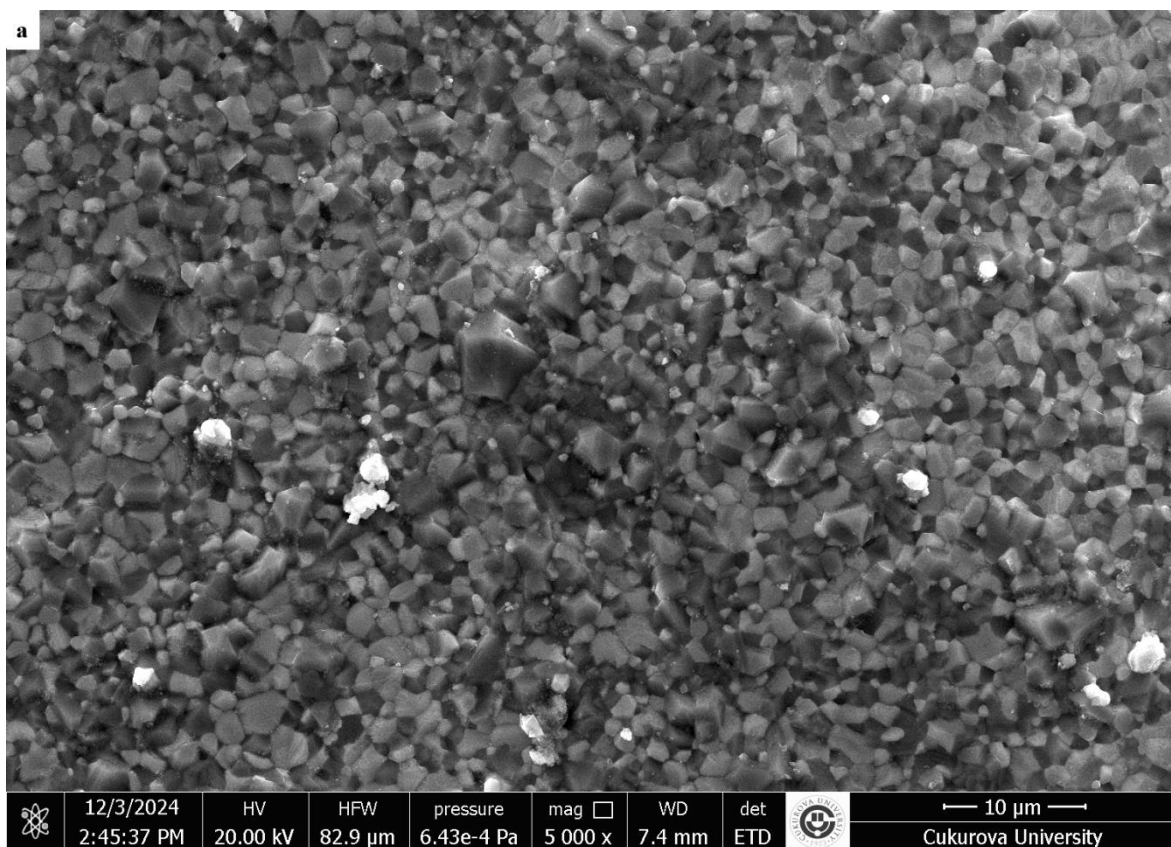
Şekil 4.23. LCNMO-Bi_{0.02} bileşiğine ait a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X, d) 40000X büyütmelerde SEM görüntüleri.

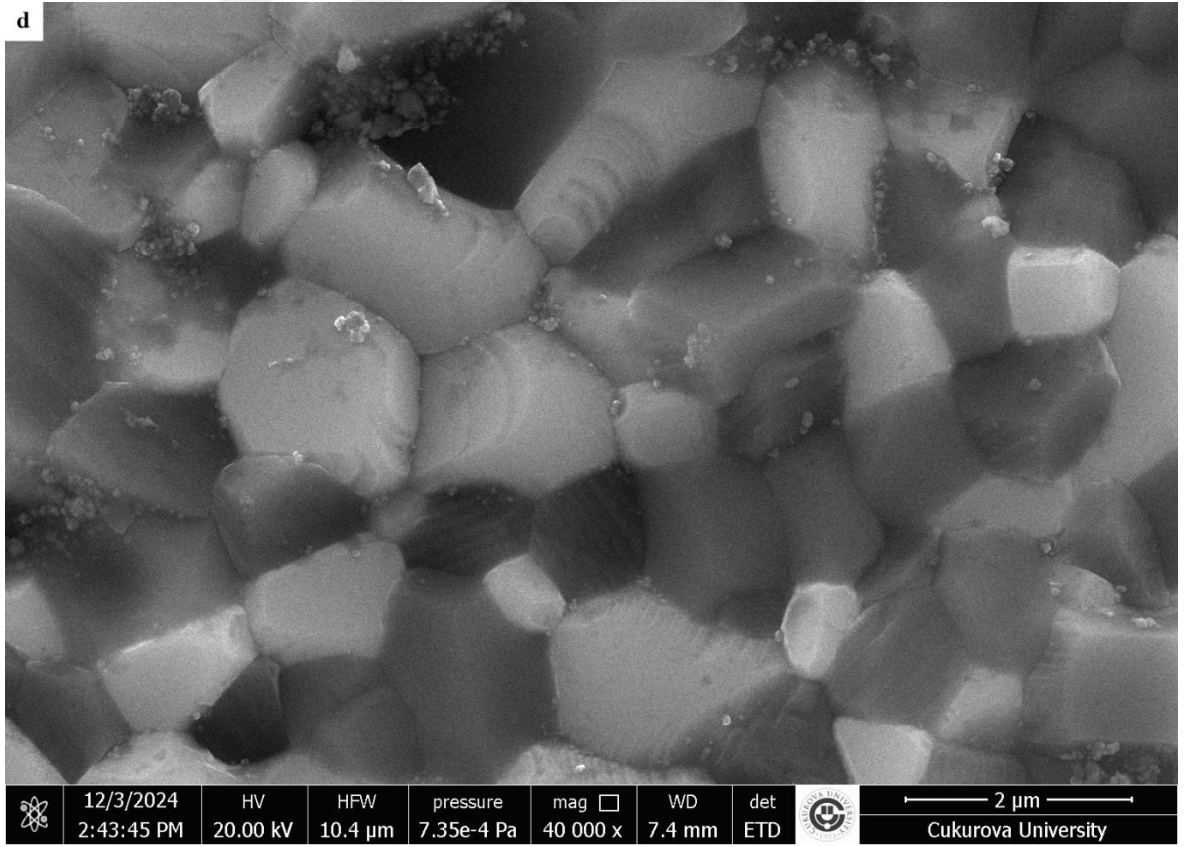
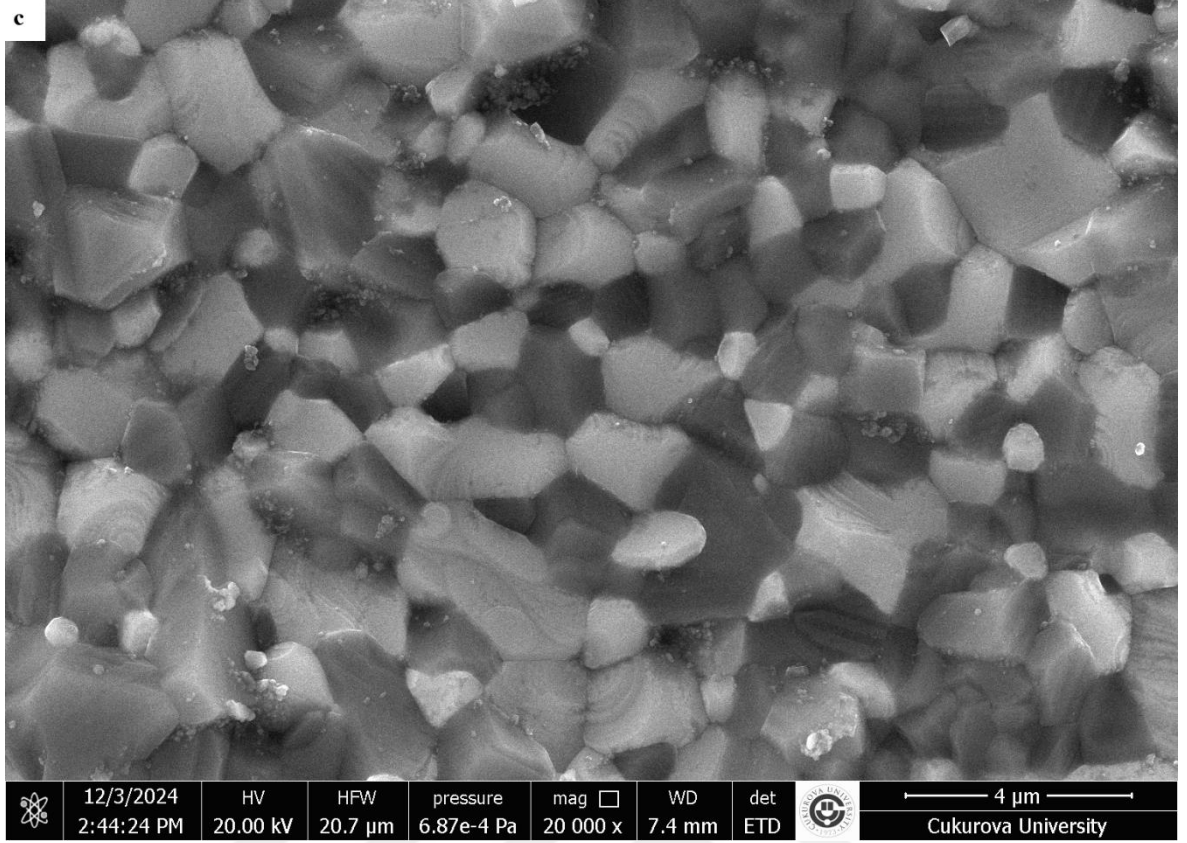


Şekil 4.2.4. LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.

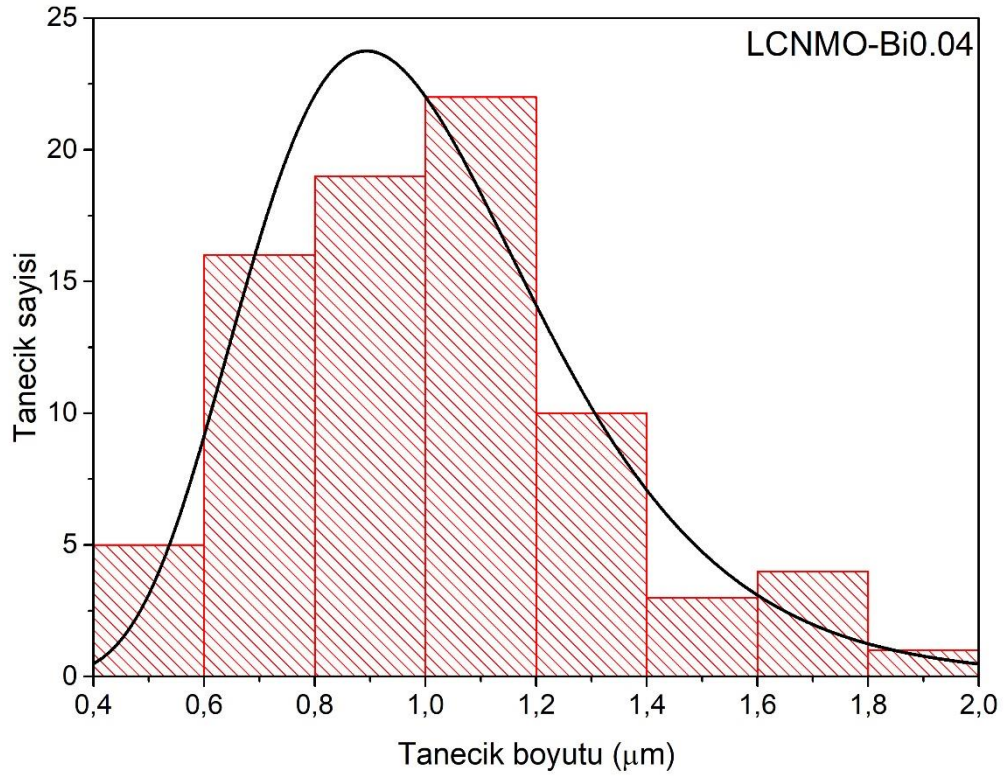
Şekil 4.24’de verilen LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 0.4 – 1.8 μm arasında değiştiği görülmektedir. Ortalama tanecik büyüklüğü 0.83 μm olarak hesaplanmıştır.

$\text{La}_{0.63}\text{Bi}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.25. a-d’de verilmiştir. SEM görüntülerinde $x=0.01$ ve 0.02 oranında Bi katkılı bileşiğin tanecik şekillenimine benzer görüntüler elde edilmiş olup keskin kenarlı tanecik şekilleniminin yapıya hakim olduğu gözlenmiştir.





Şekil 4.25. LCNMO-Bi_{0.04} bileşiğine ait a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X, d) 40000X büyütmelerde SEM görüntüleri.



Şekil 4.2.6. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.

Şekil 4.24. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait tanecik boyutu dağılım grafiği incelendiğinde tanecik boyutlarının 0.4 – 2.0 μm arasında değiştiği görülmektedir. Ortalama tanecik büyüklüğü 0.74 μm olarak hesaplanmıştır.

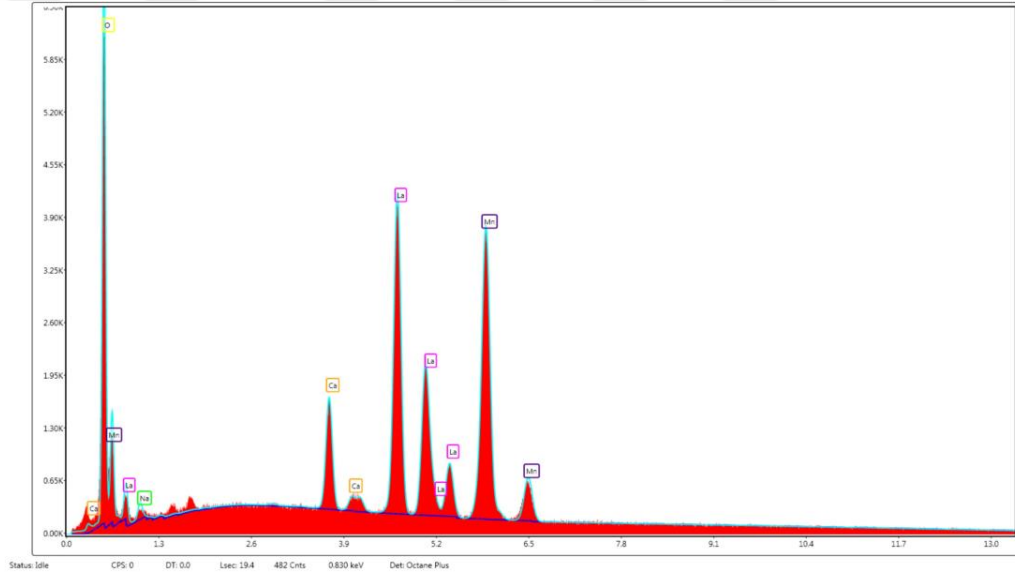
Katkısız ve Bi katkılı bileşiklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, yapıda farklı boyutlardaki parçacıkların sıkı sıkıya paketlenmesi, tanecikler arası boşlukların az olduğu, katkısız örnek için poligonal şekilde olan tanecik şekillenimlerinin Bi katkılanması ile birlikte köşeli şekillenimlere dönüştüğü gözlenmiştir. Tanecik şekillenimindeki değişimin, La ile yer değiştirecek şekilde Bi katkılanmasının yapıdaki Mn-O-Mn arasındaki bükülmeler sonucunda kristal yapıda meydana getirdiği distorsiyonların sonucunda olduğu yorumu yapılabilir. Bu distorsiyonlar yüzey enerjisinde değişimlere neden olur ve bunun sonucunda tane sınırlarının şekillenimini değiştirerek belirli kristal yüzeylerinde daha keskin kenarların oluşmasına sebep olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.12. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x= 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin ortalama tanecik boyutu değerleri

Bileşik	LCNMO	LCNMO-Bi0.01	LCNMO-Bi0.02	LCNMO-Bi0.04
Ortalama Tanecik Boyutu (μm)	1.62	1.23	1.24	1.01

4.3.3 EDS Ölçüm Sonuçları

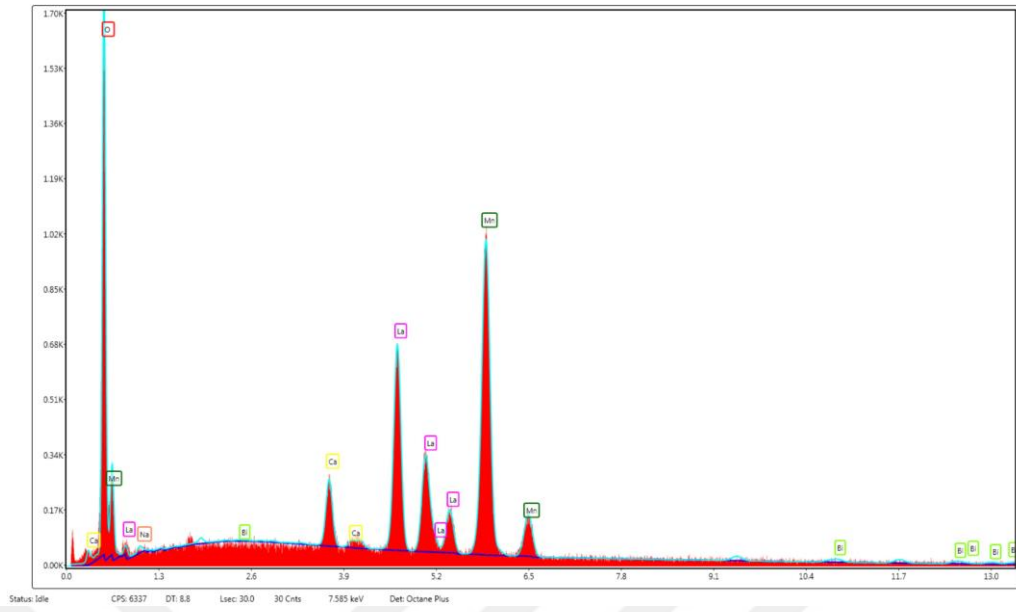
Bu bölümde, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinde La ile yer değiştirecek şekilde Bi katkılanmasının sonucunda elde edilen malzemelerin içeriğindeki elementleri ve kompozisyonlarını belirlemek amacıyla ölçülen EDS analiz sonuçları verilmiştir. EDS analizleri SEM cihazına bağlı bulunan EDAX marka EDS modülü ile yapılmıştır. Elde edilen EDS spektrumları Şekil 4.27-30’da bu spektrum eğrilerinden elde edilen elementlere ait ağırlıkça ve atomik yüzdeleri Çizelge 4.12-15’de verilmiştir.



Şekil 4.27. LCNMO bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.13. LCNMO bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

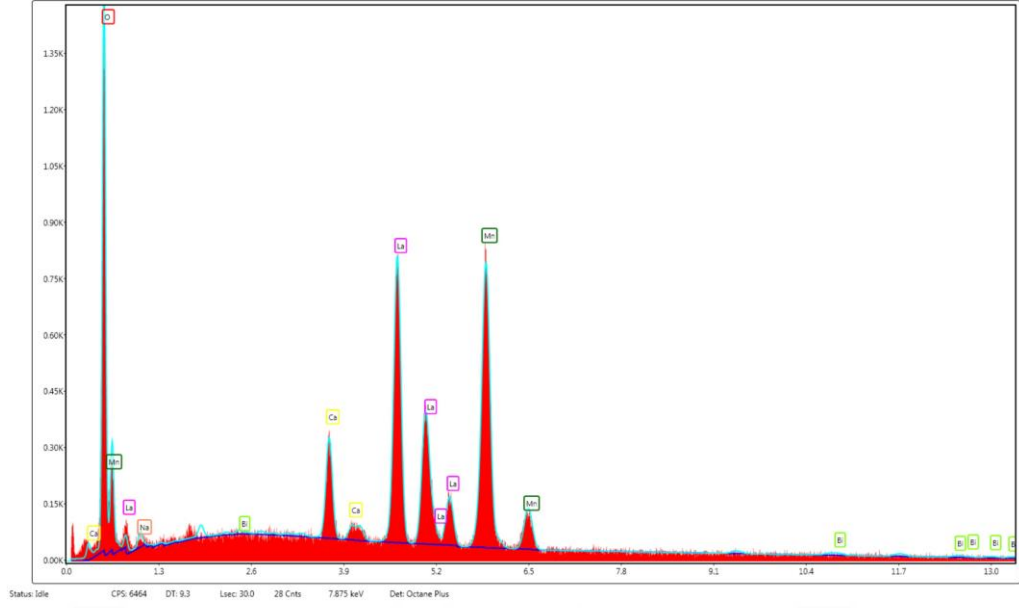
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	36.85	10.37
Ca	5.41	5.28
Na	0.52	0.88
Mn	32.53	23.14
O	24.69	60.33



Şekil 4.28. LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.14. LCNMO-Bi0.01 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

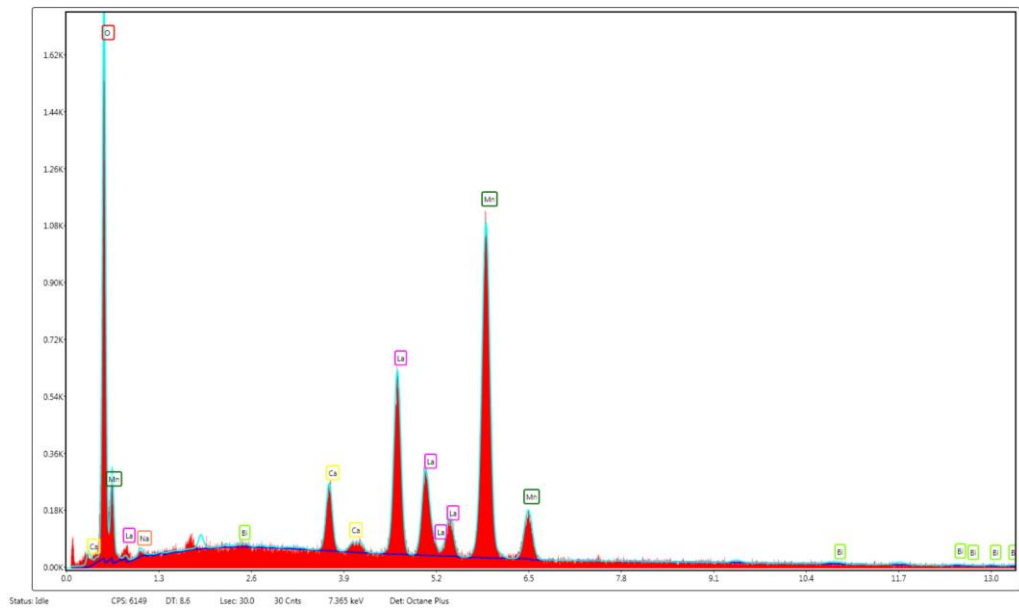
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	35.22	10.13
Bi	0.03	0.01
Ca	3.24	3.23
Na	0.17	0.3
Mn	37.75	27.45
O	23.59	58.89



Şekil 4.29. LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.15. LCNMO-Bi0.02 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	42.96	13.05
Bi	0.14	0.03
Ca	4.26	4.49
Na	0.72	1.32
Mn	29.86	22.94
O	22.05	58.17



Şekil 4.30. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait EDS grafiği

Çizelge 4.16. LCNMO-Bi0.04 bileşiğine ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri

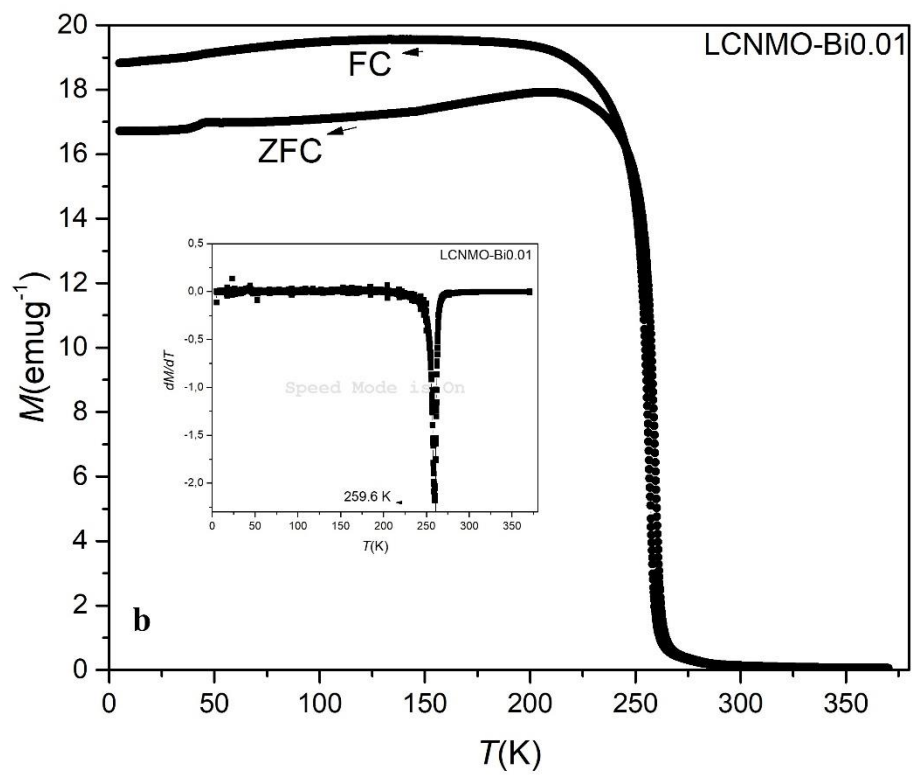
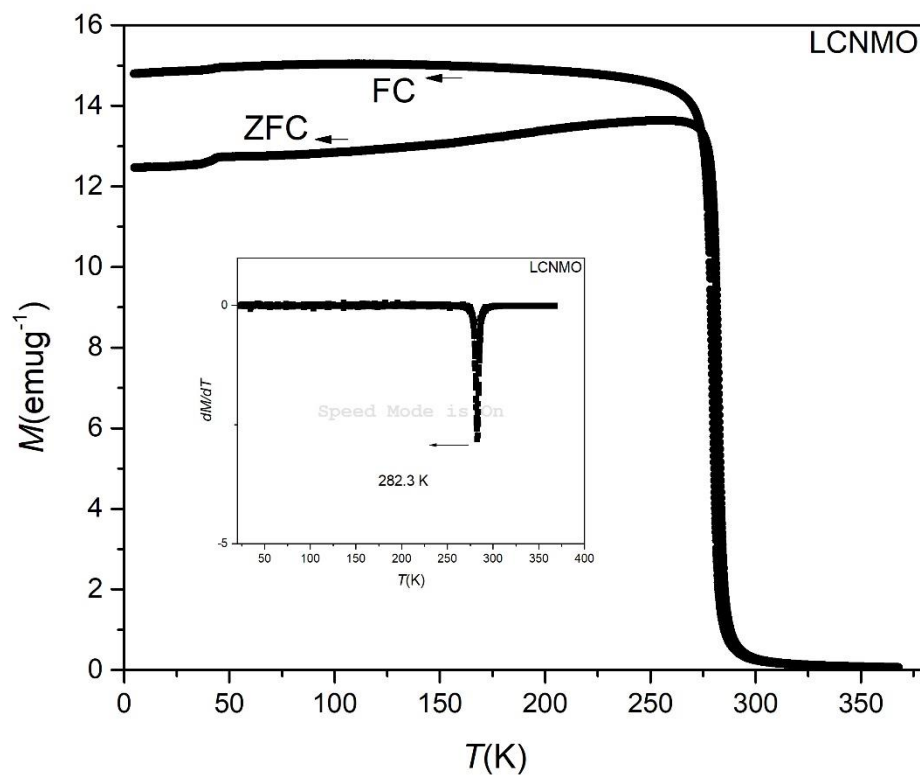
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
La	31.74	8.96
Bi	0.18	0.03
Ca	3.33	3.26
Na	0.46	0.78
Mn	40.64	29
O	23.66	57.97

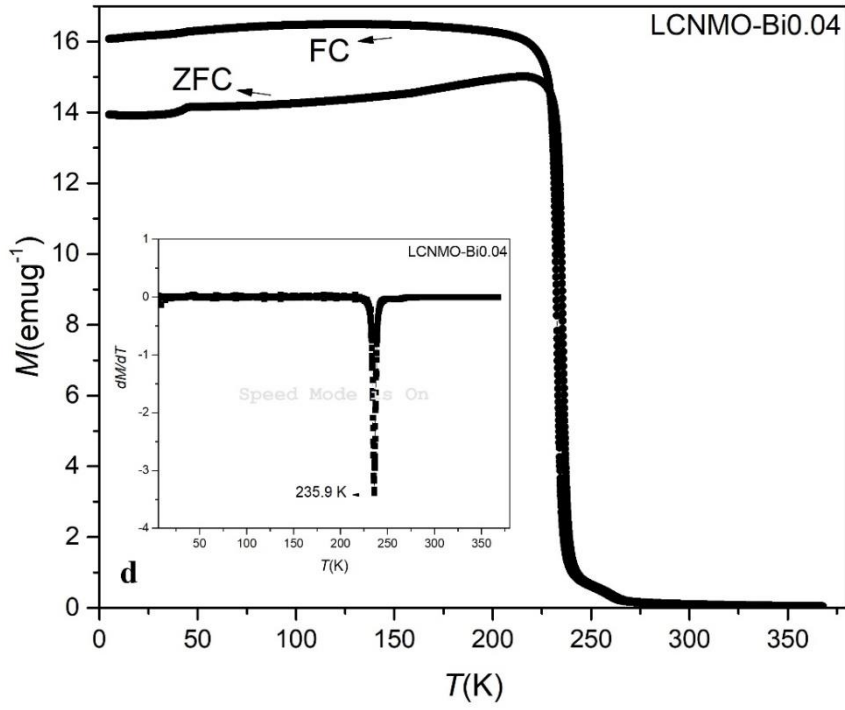
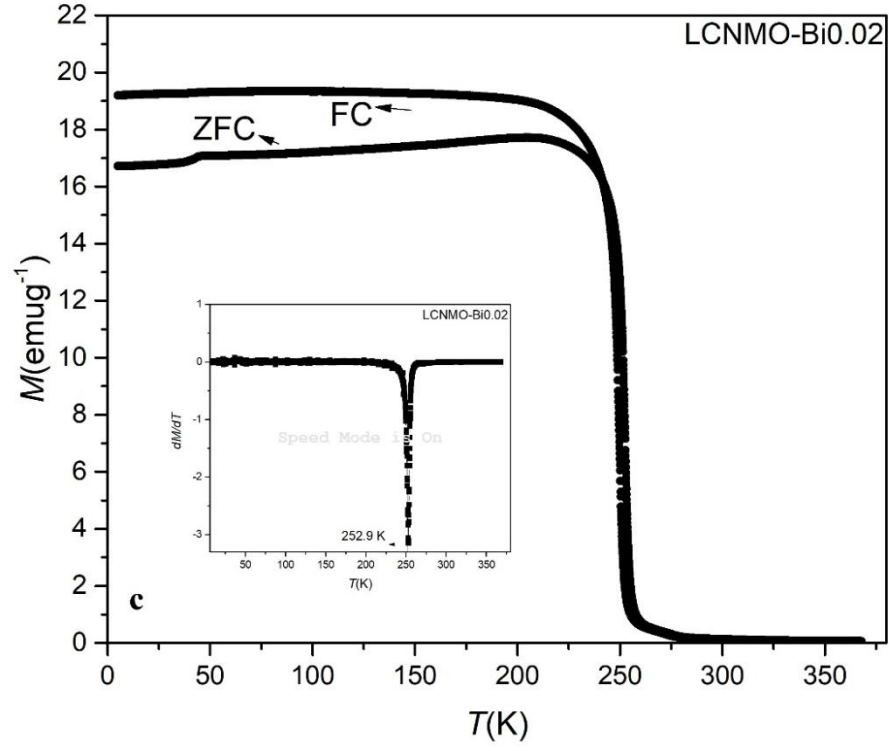
Her malzemeye ait EDS grafikleri incelendiğinde bileşikleri oluşturan tüm elementlerin karakteristik piklerinin yansıması görülmüştür. Spektrum eğrilerindeki elementlere ait piklerden üretim sürecinde kullanılan elementlerin dışında herhangi bir yabancı elemente rastlanmamıştır. Her bileşiğe ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdelerine bakıldığında beklenen değerlerden çok az sapmalar olduğu gözlenmiştir.

EDS spektrumları incelendiğinde Bi elementinde beklenen değerden çok az bir sapma gözlenmiştir. Bu durumun üretim sürecindeki ısıtma işlem süreçlerinde Bi elementinin düşük erime sıcaklığına ve uçuculuğuna bağlı olarak yaşanan kayıplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte yapıya eklenen Bi miktarının artmasıyla birlikte EDS spektrumlarından da, Bi değerlerinde beklenildiği gibi kademeli bir artış olduğu görülmektedir.

4.3.4 Sıcaklığa Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri $M(T)$

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinde La ile yer değiştirecek şekilde Bi katkılanması sonucunda elde edilen malzemelerin manyetik davranışlarını incelemek ve faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla $M(T)$ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. $M(T)$ ölçümleri 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC süreçleri şeklinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 31 a-d’de sıcaklığa bağlı ZFC ve FC manyetizasyon ölçümleri verilmiştir. Malzemeler önce alan uygulanmaksızın 5 K’e kadar soğutulup (ZFC) daha sonra 25 mT manyetik alan altında 380 K’e kadar manyetizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında 25 mT manyetik alan altında 380 K’den 5 K’e soğutulularak (FC) manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır.





Şekil 4.31. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC eğrileri

Şekil 4.31a-d'de verilen $M(T)$ grafikleri incelendiğinde Bi katkılı bileşiklerin manyetizasyon eğrilerinde, katkısız LCNMO bileşiğinde olduğu gibi malzemelerin FM durumdan PM duruma geçişe özgü, sıcaklıkla azalan bir manyetizasyon eğrisi gözlenmiştir. Ayrıca $M(T)$ grafiklerinden, Bi katkılanması yapılan bileşiklerin ZFC ve FC eğrileri arasındaki mesafenin LCNMO ana fazına kıyasla daha az olduğu gözlenmiştir. ZFC ve FC eğrileri arasındaki mesafelerin az olmasından, malzemelerin spinlerinin birbirine paralel ve düzenli bir şekilde sıralandığı, bu dizilimin uzun süre bozulmadan devam ettiği ve ferromanyetik etkileşimi destekler nitelikte uzun erimli olduğu yorumu yapılabilir.

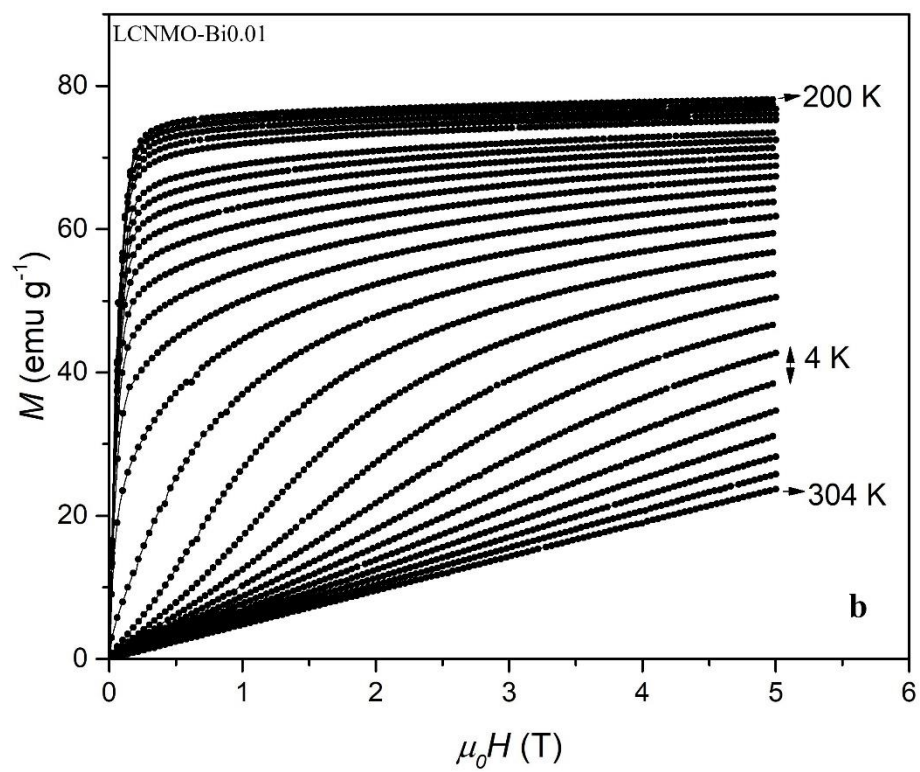
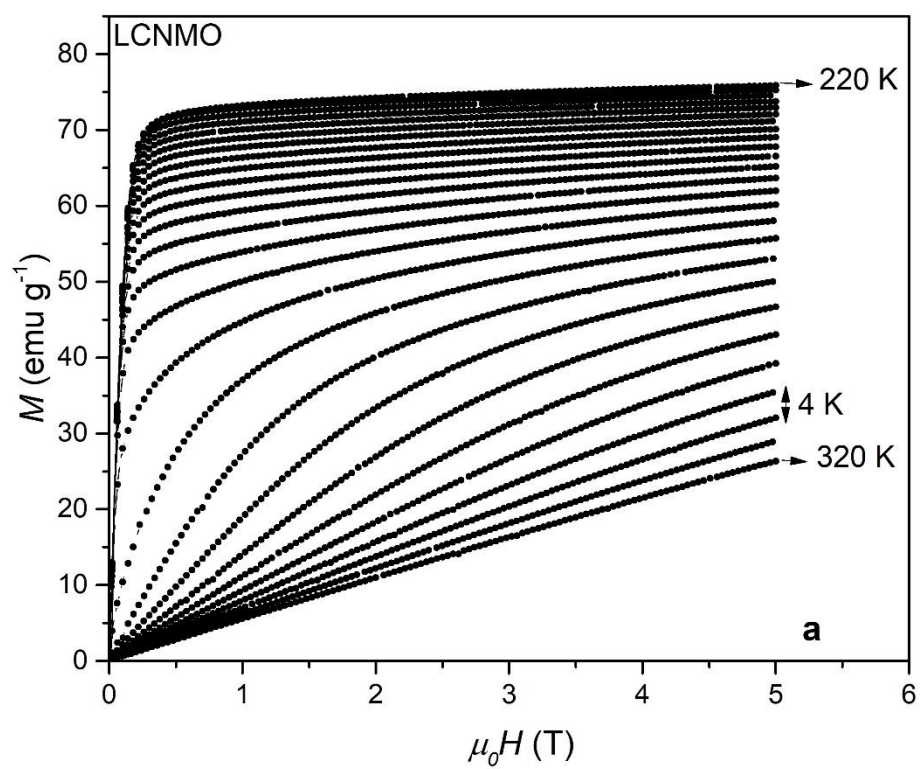
$M(T)$ ölçümlerinden ZFC eğrilerinin sıcaklığa bağlı dM/dT türev eğrileri elde edilerek Şekil 4.31 a-d'de iç grafikler şeklinde verilmiştir. Türev eğrilerinin minimum noktalarına karşılık gelen sıcaklık değerleri malzemelerin T_C sıcaklığı olarak kabul edilmektedir. Tüm bileşiklerin $dM/dT-T$ eğrilerinden T_C değerleri belirlenmiş olup Çizelge 4.17'de verilmektedir. Çizelge 4.17 incelendiğinde yapıya, La eksilti olarak Bi ilavelerinin yapılmasıyla birlikte T_C değerinde bir azalış olduğu görülmüştür. T_C değerindeki bu azalma, La iyonuna kıyasla daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan Bi elementinin katkılama miktarının artmasıyla birlikte, Mn-O-Mn bağ açısında ve Mn-O bağ uzunluklarındaki meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

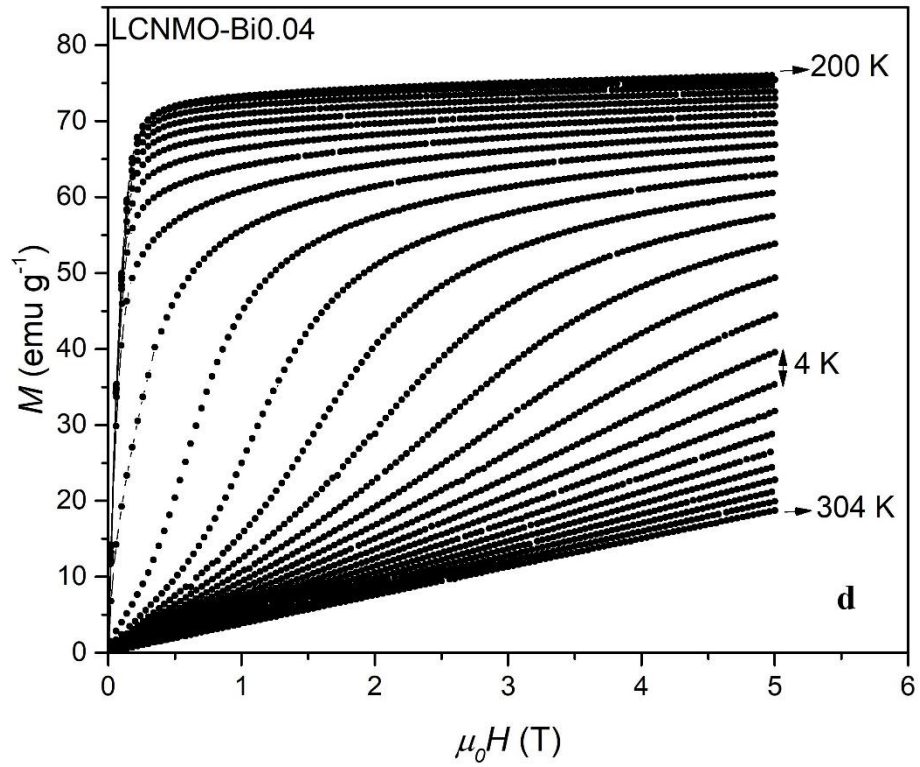
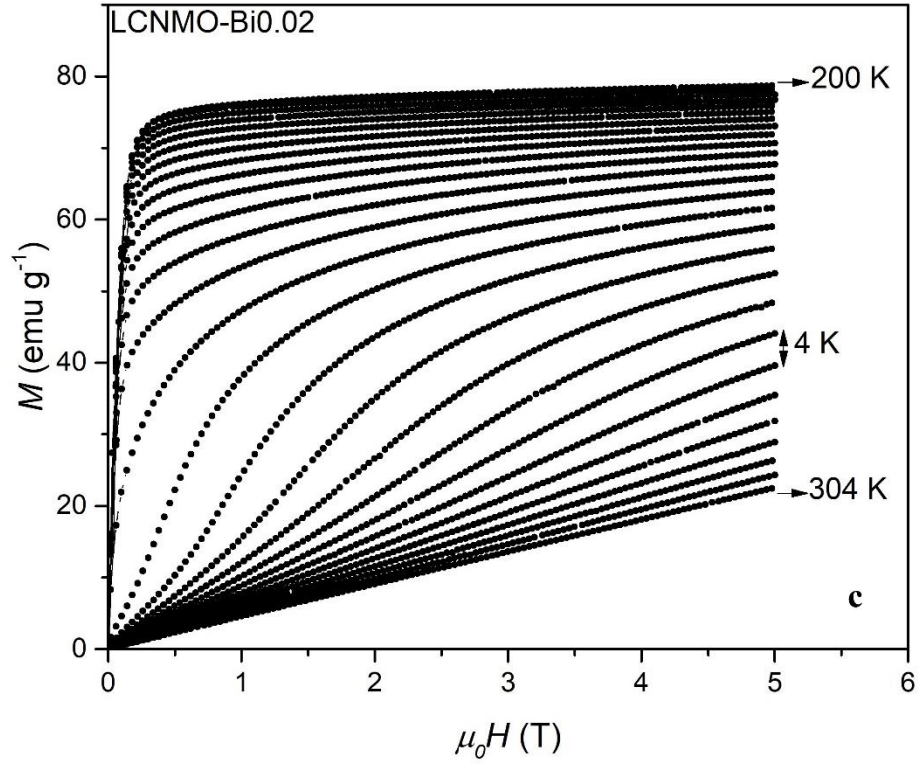
Çizelge 4.17. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait T_C değerleri

Malzeme Adı	LCNMO	LCNMO-Bi0.01	LCNMO-Bi0.02	LCNMO-Bi0.04
T_C (K)	282.3 K	259.6 K	252.9 K	235.9 K

4.3.5 Manyetik Alana Bağlı Manyetizasyon Ölçümleri ($M(H)$)

Malzemelerin manyetik entropi değişim değerleri, manyetik momentlerin en hızlı değişim gösterdiği manyetik faz geçiş bölgelerinde alınan izotermal manyetizasyon ölçümlerinden hesaplanabilmektedir. Bu amaçla, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinin La bölgesine Bi katkılanması sonucu elde edilen malzemelerin geçiş sıcaklığı bölgesinde izotermal manyetizasyon $M(H)$ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Manyetizasyon ölçümü, faz geçişinin başladığı ve bittiği T_C değerinin altında ve üstündeki sıcaklık aralığında 4 K aralıklarla 0 T'dan 5 T'ya kadar manyetik alan altında yapılmıştır. Şekil 4. 32. a-d'de malzemelerin manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri verilmiştir.

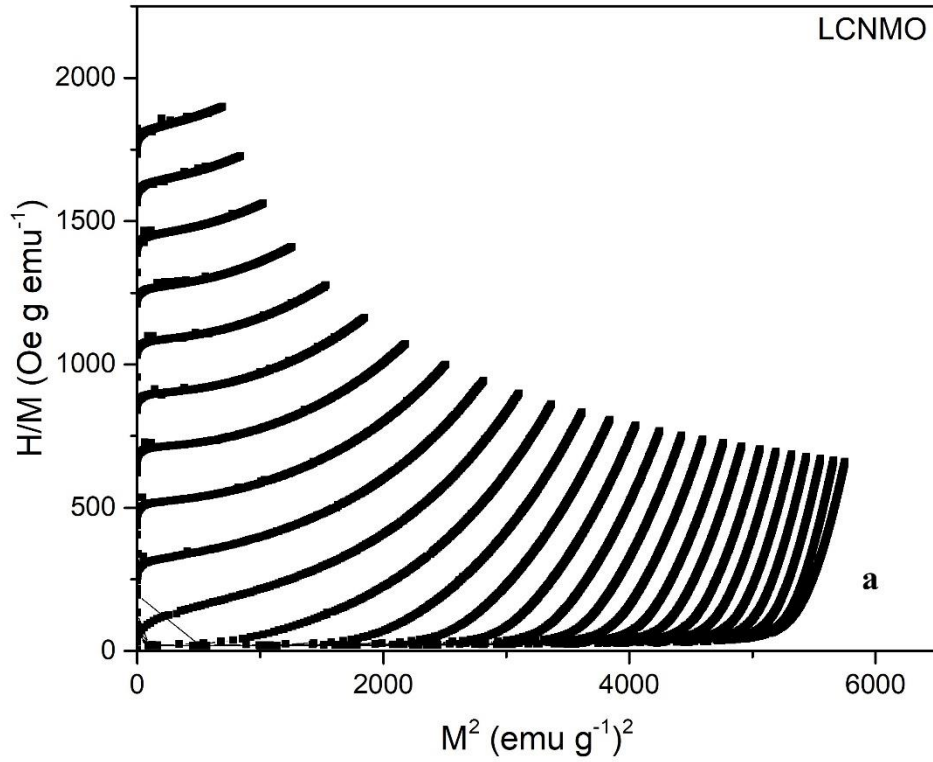


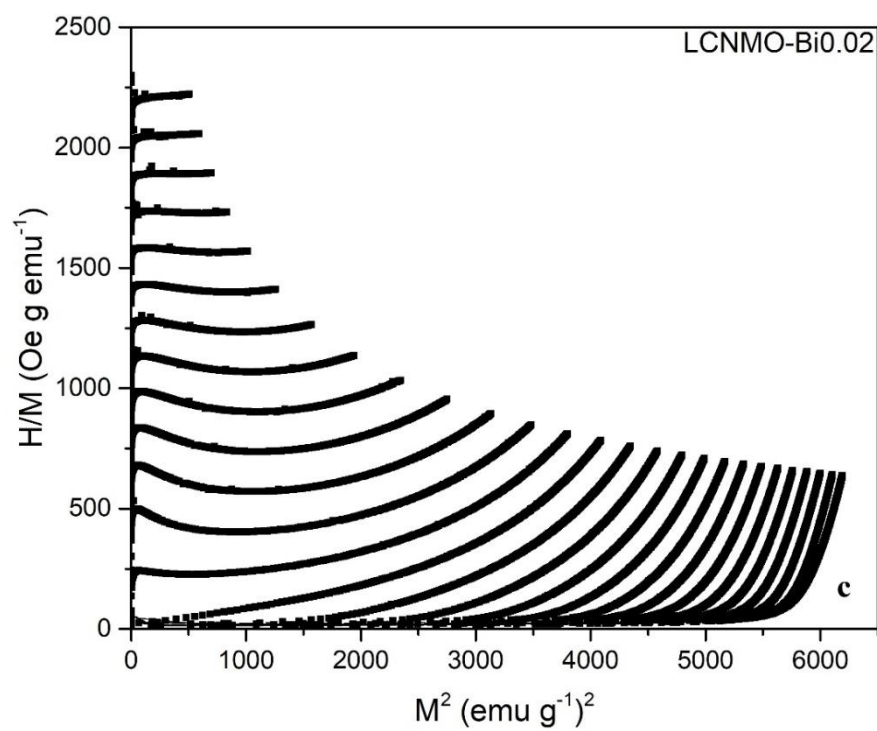
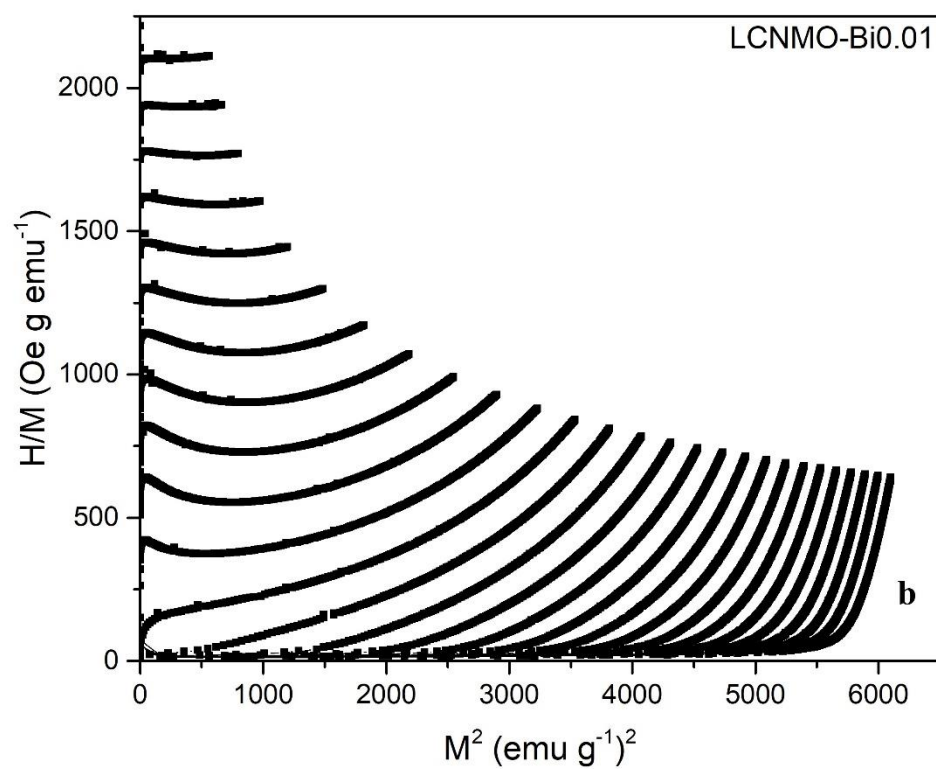


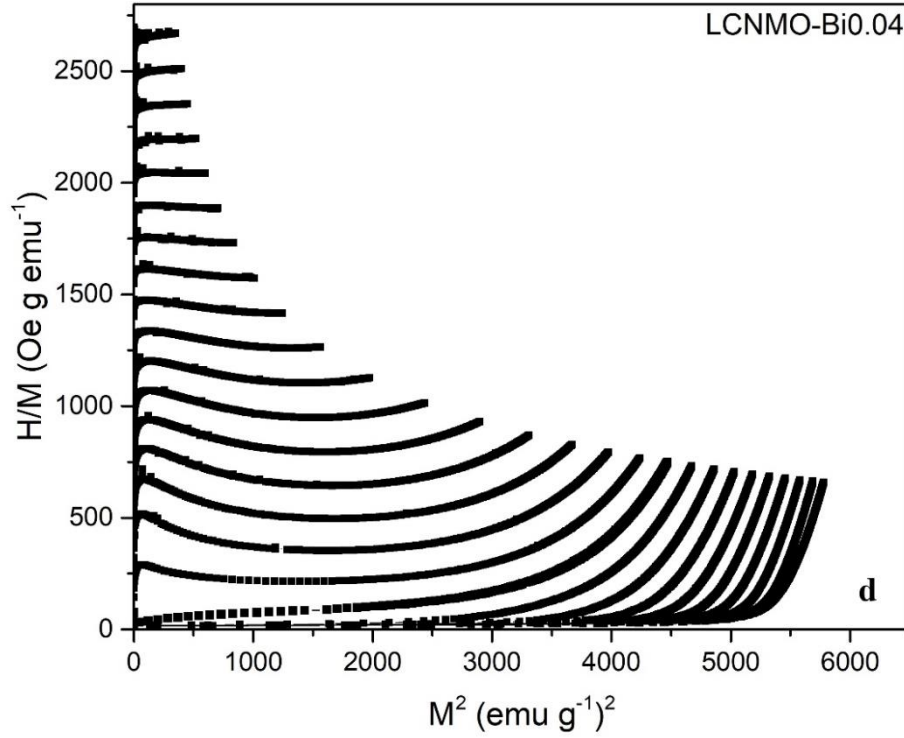
Şekil 4.32. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin $M(H)$ grafikleri

Şekil 4.32 a-d’de verilen $M(H)$ grafikleri incelendiğinde izotermal manyetizasyon eğrilerinin FM-PM faz geçişine uygun manyetizasyon eğrilerinin elde edildiği görülmektedir. Geçiş sıcaklığı altında manyetizasyonun uygulanan manyetik alanla birlikte hızla artarak bir doyuma ulaştığı gözlenirken geçiş sıcaklığı üzerinde PM malzemelere özgü doğrusal bir davranış sergilediği görülmektedir. Farklı konsantrasyonlarda Bi ilaveleriyle elde edilen tüm malzemelerin $M(H)$ eğrileri benzer davranış sergilese de $x=0.02$ ve 0.04 katkılı malzemelerin geçiş bölgesine yakın manyetizasyon eğrilerinde alan zorlamalı geçiş gösteren eğriler gözlenmektedir. Özellikle de $x=0.04$ katkılı malzemenin manyetizasyon eğrilerinde “S” şeklinde alan zorlamalı geçiş gözlenmektedir. Bu tür bir davranış yüksek manyetik entropi değişim değeri elde edileceğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinin faz geçişlerinin mertebesinin belirlenmesi amacıyla Arrott eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.33 a-d’de verilmiştir.





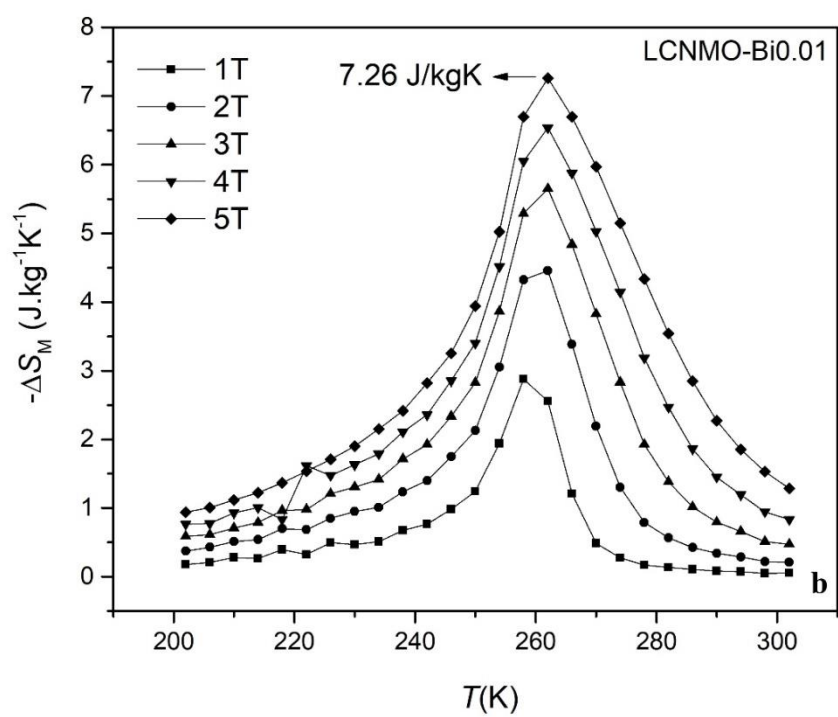
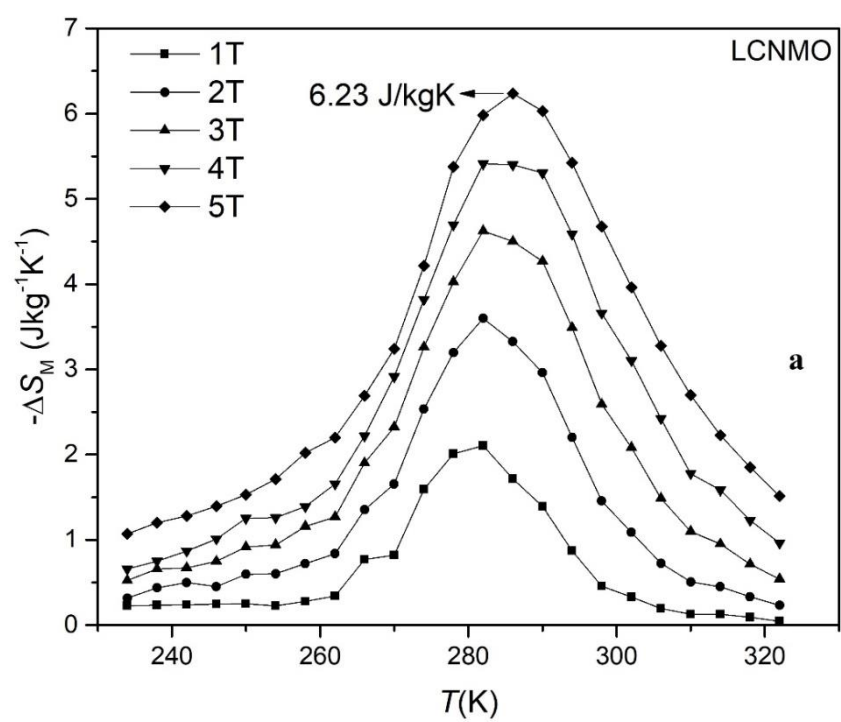


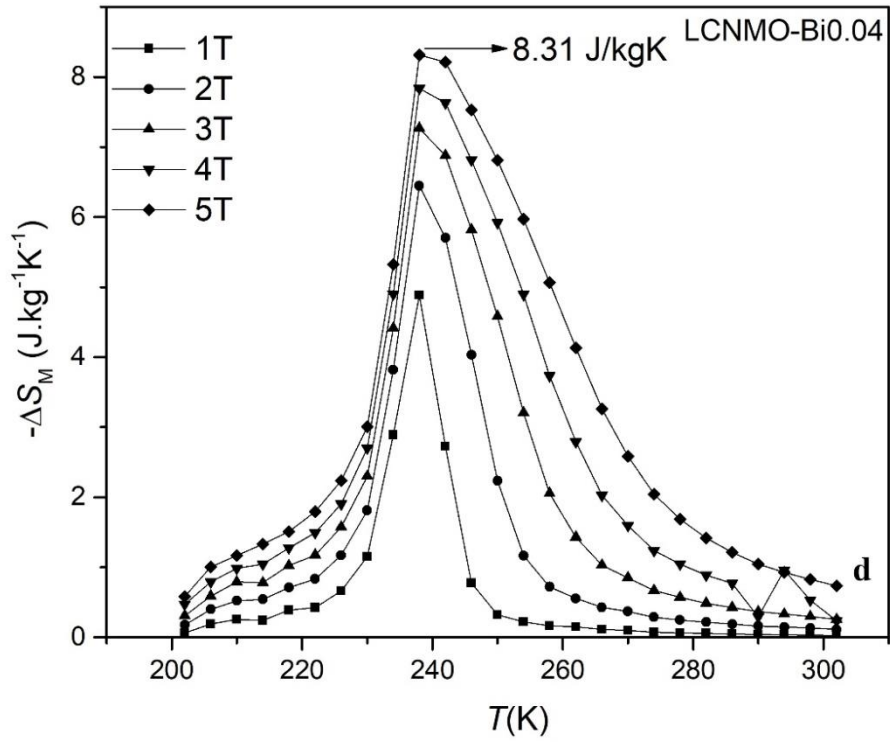
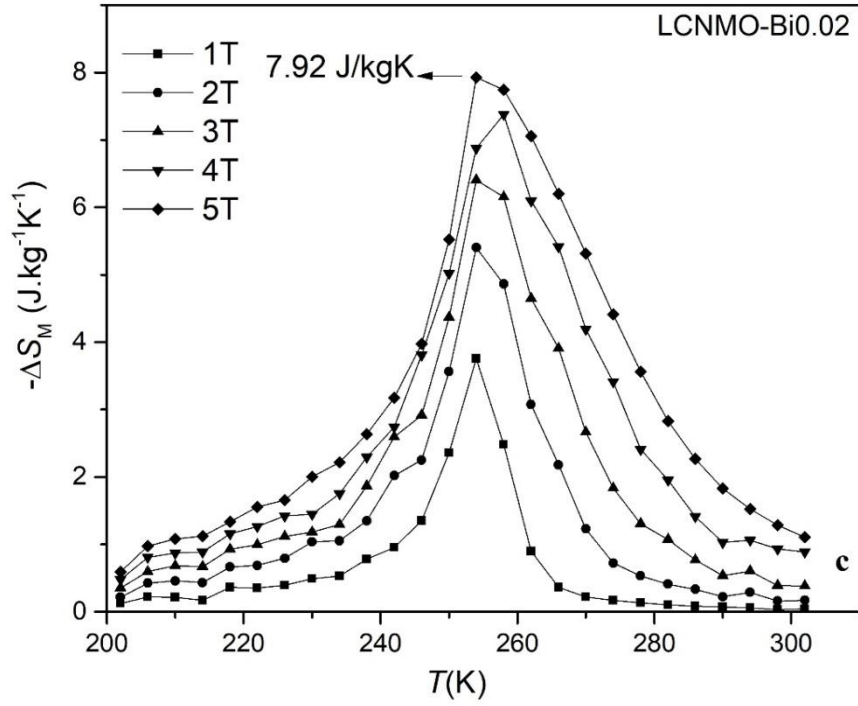
Şekil 4.33. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerinin Arrott grafikleri

$\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinde La bölgesine Bi katkılanması yapılan bileşiklerin Arrott grafikleri incelendiğinde $H/M-M^2$ eğrilerinin pozitif eğim sergilemesinden manyetik faz geçişlerinin ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini ortaya koymaktadır.

4.3.6 Manyetik Entropi Değişimi Ölçümleri ($-\Delta S_M$)

Bu bölümde, $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) La bölgesine Bi katkılanması sonucu oluşan bileşiklerin manyetik entropi değişim değerleri bulunmaktadır. Manyetik entropi değişimi, manyetik bir sistemdeki düzensizlik derecesini ve manyetik momentlerin olası düzenlenme durumlarını ifade eder. Malzemelerin manyetik entropi değişimleri manyetizasyonun en hızlı değiştiği bölge olan T_C sıcaklığı civarında ölçülen izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmaktadır. Şekil 4.33 a-d’de malzemelerin bu yöntemle belirlenmiş olan sıcaklığa karşı manyetik entropi değişimi eğrileri verilmiştir.





Şekil 4.34. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ a) $x=0.00$, b) $x=0.01$, c) $x=0.02$, d) $x=0.04$ bileşiklerine ait sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi eğrileri

Şekil 4.34. a-d incelendiğinde beklenildiği gibi, manyetizasyonun en hızlı değiştiği geçiş sıcaklığı bölgelerinde, maksimuma giden manyetik entropi değişim eğrileri elde edilmiştir. Uygulanan manyetik alan değerinin artmasıyla birlikte manyetik entropi değişim değerleri de artış göstermiştir. İzotermal manyetizasyon ölçümlerinde $x = 0.02$ ve 0.04 oranlarında Bi katkılı malzemeler için alan zorlamalı geçişler ile uyumlu yüksek manyetik entropi değişim değeri elde edilmiştir. Çizelge 4.18’de $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşikleri için sıcaklığa karşı manyetik entropi değişim eğrilerinden elde edilen 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.18. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5 T alan altındaki maksimum manyetik entropi değişim değerleri

Üretilen Malzemeler	LCNMO	LCNMO-Bi0.01	LCNMO-Bi0.02	LCNMO-Bi0.04
$-\Delta S_M^{\max}$ ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	6.23	7.26	7.92	8.31

Malzemelerin manyetokalorik özelliklerini ve soğutma sistemlerinde kullanılabilme potansiyellerini değerlendirirken önem arz eden bir diğer kritik parametre de malzemenin doğrudan soğutma performansını belirleyen RCP değeridir. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerinde La bölgesine Bi katkılanması sonucu elde edilen bileşiklerin RCP değerleri Çizelge 4.19’de verilmiştir. Katkılama arttıkça RCP değeri artmış ve 0.04 katkılı malzeme en yüksek değeri almıştır.

Çizelge 4.19 $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait 5T alan altındaki RCP değerleri

Üretilen Malzemeler	LCNMO	LCNMO-Bi001	LCNMO-Bi002	LCNMO-Bi004
RCP (J kg^{-1})	236.22	240.14	238.44	247.17

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

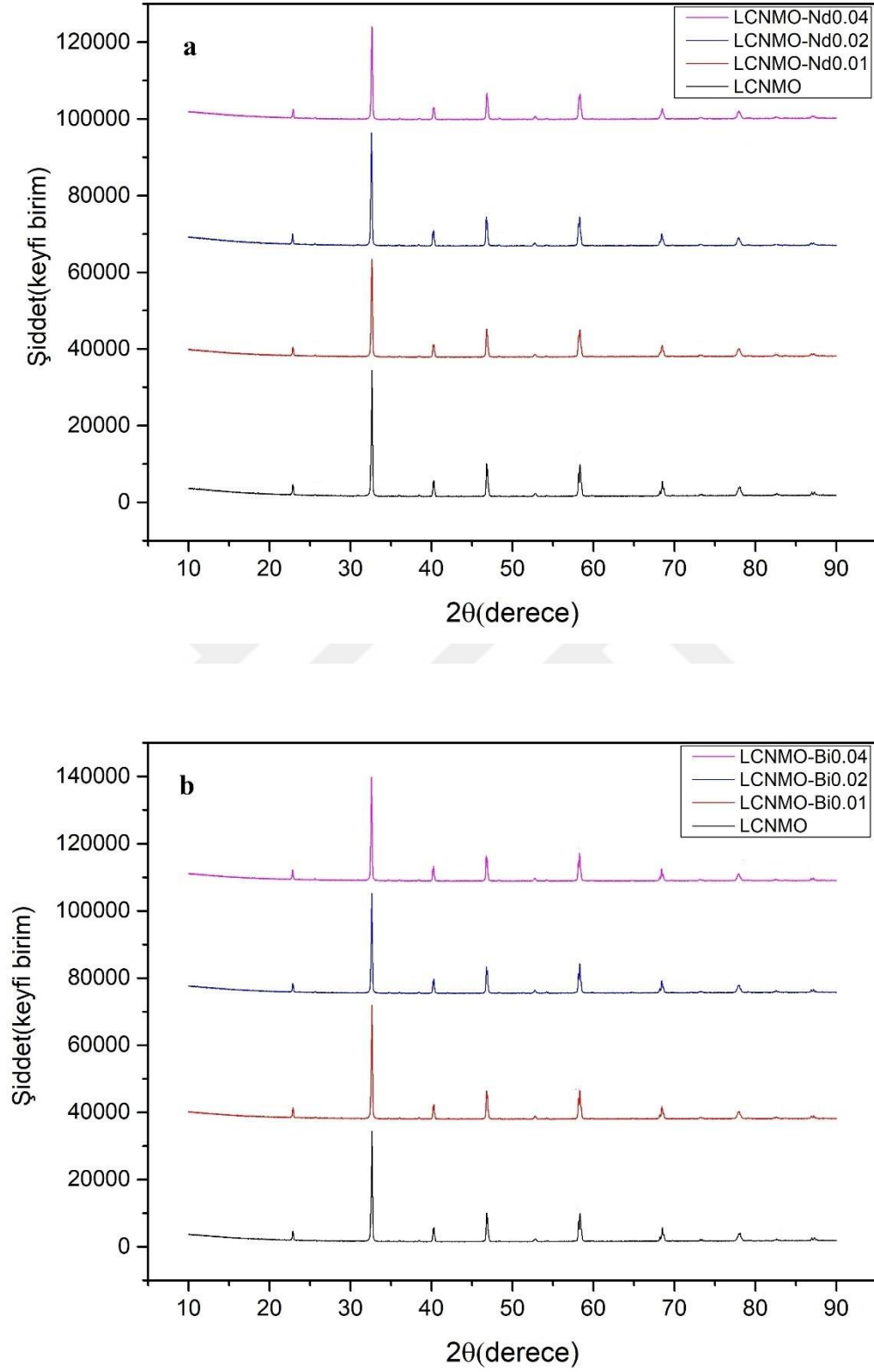
Tez kapsamında, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ manganit bileşiğinde La bölgesine $x=0.01, 0.02$ ve 0.04 konsantrasyonlarında Nd ve Bi ilavesinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine etkisini incelemek amaçlanmıştır.

Tez kapsamında çalışılan malzemelerin tamamı sol-jel yöntemi ile elde edilmiştir. Üretilen malzemelere önce $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yakma işlemi, daha sonra $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra 10'ar dakikalık periyotlarla 6 kez olmak üzere toplamda 1 saatlik bir süre öğütme işlemi yapılmıştır. Elde edilen toz malzemeler üzerine hidrolik pres yardımıyla 4.5 ton basınç uygulanarak 0.5 g 'lık 10 mm çapında tabletler elde edilmiştir. Daha sonra tablet formundaki malzemeler üzerine $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat sinterleme işlemi uygulanarak, malzemeler ölçüme hazır hale getirilmiştir.

Üretilen malzemelerin yapısal analizleri için XRD, yüzey morfolojisini belirleyebilmek için SEM ve elemental analizi için EDS ile gerekli ölçüm ve analizler yapılmıştır. Manyetik özelliklerinin incelenebilmesi için sıcaklığa bağlı ve manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri PPMS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Faz geçiş sıcaklığını (T_C) belirleyebilmek amacıyla 25 mT manyetik alan altında ZFC ve FC olarak $M(T)$ ölçümleri, manyetik entropi değişimini belirlemek amacıyla belirlenen T_C değerleri yakınlarında $0\text{--}5\text{ T}$ manyetik alan altında 4 K sıcaklık aralıklarıyla izotermal manyetizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Yapısal Analiz Sonuçları

$\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerin XRD analizi sonrasında elde edilen kırınım desenleri Şekil 5.1 a-b'de verilmiştir. Katkısız LCNMO bileşiği ile Nd ve Bi katkılı LCNMO-Nd0.01, LCNMO-Nd0.02, LCNMO-Nd0.04, LCNMO-Bi0.01, LCNMO-Bi0.02, LCNMO-Bi0.04 bileşiklerinin $R\text{-}3c$ uzay grubunda rombohedral kristal yapıda bulunduğu belirlenmiştir. Katkısız LCNMO bileşiği ile Nd ve Bi katkılı bileşiklerin kırınım desenleri incelendiğinde, kırınım desenlerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Nd ve Bi katkılı bileşiklerin XRD spektrumlarında küçük şiddette safsızlık piklerine rastlanılmıştır. Katkısız ve Nd katkılı bileşiklerin kırınım desenleri Şekil 5.1 a-b'de verilmiştir.



Şekil 5.1. a) Katkısız ve Nd katkılı malzemelerin, b) Katkısız ve Bi katkılı malzemelerin kırınım desenleri

Şekil 5.1 a-b’de verilen tüm bileşiklerin kırınım desenleri incelendiğinde rombohedral perovskit yapıya ait piklerin yer aldığı görülmektedir. Tüm perovskit manganit bileşikler için örgü parametre değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait örgü parametreleri

Bileşik	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v (Å ³)
LCNMO	5.4531	5.4531	13.3148	342.8911
LCNMO-Nd0.01	5.4543	5.4543	13.3124	342.9716
LCNMO-Nd0.02	5.4531	5.4531	13.3124	342.8297
LCNMO-Nd0.04	5.4528	5.4528	13.3124	342.7810
LCNMO-Bi0.01	5.4849	5.4849	13.3892	348.8346
LCNMO-Bi0.02	5.4833	5.4833	13.3899	348.6532
LCNMO-Bi0.04	5.4823	5.4823	13.3885	348.4885

Çizelge 5.1’de verilen örgü parametreleri incelendiğinde Nd katkılı bileşikler için katkısız bileşiğe göre birim hücre hacminde küçük miktarlarda azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın Nd iyonunun iyonik yarıçapının La iyonuna göre küçük olmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Bi katkılı bileşiklerde katkısız bileşiğe göre birim hücre hacminde artış meydana gelmiştir. Bi katkılı bileşikler ise kendi içinde fazla değişmeyen birim hücre hacmi değerlerine sahip olmuşlardır.

Malzemelerin yüzey morfolojisini incelemek ve parçacık boyutlarını belirlemek amacıyla üretilen tüm bileşikler için 5000X, 10000X, 20000X ve 40000X büyütme oranlarında SEM görüntüleri elde edilmiştir. Katkısız ve Nd katkılı bileşiklere bakıldığında parçacıklar ovalimsi, poligonal yapıda oluşmuşlardır. Bi katkılı bileşiklere bakıldığında artan katkılamayla beraber keskin kenarlı yapılar rastlanılmıştır. Bileşiklerin ortalama tanecik boyutları, SEM görüntülerinden rastgele seçilen 100 tanecik kullanılarak ImageJ programında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Nd ve Bi katkılanması sonucu ortalama tanecik boyutlarında azalma meydana geldiği görülmüştür.

Sol-jel yöntemiyle üretilen bileşiklere ait elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzdeleri için EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen EDS spektrumlarından, bileşikler oluşturan tüm elementlerin yapıda bulunduğu ve herhangi bir yabancı elementin yapıda bulunmadığı görülmüştür. Nd ve Bi katkılamaları ile birlikte bu elementlerin EDS spektrumlarından atomik yüzde değerlerinde kademeli bir artış olduğu gözlenmiştir.

5.1.2 Manyetik Sonuçlar

Tez kapsamında, $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) ve $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerin manyetik faz geçiş sıcaklığını belirlemek amacıyla 5-370 K aralığında $M(T)$ analizleri yapılmıştır. Yapılan $M(T)$ analizleri, sıcaklık arttıkça malzemelerin FM fazdan PM faza geçtiğini göstermektedir. Faz geçiş sıcaklığını belirlemek için $M(T)$ eğrilerinden $dM/dT-T$ grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafiklerde, dM/dT eğrisinin minimum noktası, manyetik faz geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığı (T_C) olarak kabul edilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde her iki katkılamada da, katkısız LCNMO bileşiğine göre Curie sıcaklıklarında düşüş meydana gelmiştir. Yapılan katkılamalarla T_C sıcaklıklarında gözlenen bu düşüş, La iyonunun iyonik yarıçapının katkılanan elementlere kıyasla büyük olmasından ve bunun sonucu olarak da Mn-O-Mn bağ açısındaki bükülmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen tüm bileşikler için, T_C sıcaklıkları belirlendikten sonra bu geçiş sıcaklığı bölgelerinde 4 K sıcaklık adımlarında izotermal manyetizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $M(H)$ ölçüm sonuçları da $M(T)$ eğrilerinde gözlenen FM fazdan PM faza geçişi doğrulamaktadır.

Bileşiklerin T_C sıcaklıkları civarında ölçülen izotermal manyetizasyon eğrilerinin integrasyon değerleri kullanılarak manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_M$) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda manyetik entropi değişimi ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi gösteren $-\Delta S_M-T$ eğrileri oluşturulmuştur. Eğrilerden elde edilen ($-\Delta S_M^{max}$) değerleri katkısız LCNMO bileşiği için $6.23 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ bulunmuştur. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinde La eksiltiyle yerine Nd ilavesi yapılmasıyla birlikte bileşiklerin manyetik entropi değişim değerlerinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Nd konsantrasyonu arttıkça $x=0.04$ değerinde manyetik entropi değişim değerinde bir düşüş kaydedilmiştir. Bu katkılama konsantrasyonu sonrasında Mn-O-Mn bağ açısında ve Mn-O bağ uzunluğunda gerçekleşecek değişimlerin yapıyı olumsuz etkileyeceği düşünülmektedir. Kristal yapıda meydana gelen bu bozulmalar çiftli değiş tokuş etkileşmelerinin etkinliğini de azaltmaktadır. Bu nedenle, bozulmaların artması manyetik entropi değişim değerini daha da azaltabileceği düşüncesi ile daha ileri konsantrasyonlara devam edilmemiştir. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiğinde La eksiltiyle yerine Bi ilavesi yapılmasıyla elde edilen bileşikler için de katkılama arttıkça manyetik entropi değişim değerleri artış göstermiş olup, $x=0.04$ katkılı LCNMO-Bi0.04 bileşiği için bu değer $8.31 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ değerine ulaşmıştır. Manyetik entropi değişim değerlerinde gözlenen bu olumlu katkıya rağmen bileşiklerin T_C sıcaklığında bir azalış gözlenmesi sebebiyle Bi katkılı bileşiklerde de daha ileri katkılama çalışmalarına devam edilmemiştir. Bileşiklerin T_C sıcaklığında azalış olmasına rağmen manyetik entropi değişim değerlerinde gözlenen bu artış $M(H)$ eğrilerinde gözlenen “S” şeklindeki alan zorlamalı geçişlerden kaynaklanmaktadır. Alan zorlamalı geçişin olduğu bölgede malzemenin her iki manyetik fazı bir arada bulundurması sonucunda manyetik alanın artışıyla birlikte sistemin serbest enerjisinde ani bir artış gözlenmesi sonucu manyetik düzenlenişin hızlı

gerçekleşmesi ve bunun sonucunda da manyetik entropi değerinde bir artış ortaya çıktığı şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 5.2. $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait manyetik analiz sonuçları

Bileşik	T_c (K)	$-\Delta S_M^{max}$ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) (5T)
LCNMO	282.3	6.23
LCNMO-Nd0.01	269.8	7.30
LCNMO-Nd0.02	260.2	7.02
LCNMO-Nd0.04	257.8	6.30

Çizelge 5.3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) bileşiklerine ait manyetik analiz sonuçları

Bileşik	T_c (K)	$-\Delta S_M^{max}$ ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) (5T)
LCNMO	282.3	6.23
LCNMO-Bi0.01	259.6	7.26
LCNMO-Bi0.02	252.9	7.92
LCNMO-Bi0.04	235.9	8.31

5.2. Öneri

Tez kapsamında, sol-jel yöntemi ile üretilen $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) perovskit manganit bileşiklerde yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerine çalışılmıştır. Malzemelerin sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri sonucunda katkısız LCNMO bileşiği için Curie sıcaklığı (T_c) 282.3 K olarak bulunmuştur. La bölgesine Nd katkılanması sonucu oluşan malzemelerin T_c sıcaklıklarında düşüş meydana gelmiştir. Bunun yanında manyetik entropi değişim değerlerinde bir iyileşme gözlenmiştir. Literatür çalışmalarından Na elementinin Curie geçiş sıcaklığını arttırdığı bilinmektedir. Buradan yola çıkarak yapıya eklenen Na miktarı değiştirilerek Nd katkılı örneklerin T_c değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara optimize edileceği yeni malzemeler üretilir. Benzer şekilde La bölgesine Bi katkılanması sonucu oluşan $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) malzemelerin de T_c sıcaklıklarında düşüş meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra manyetik entropi değişim değerlerinde artan konsantrasyonla beraber olumlu bir artış meydana gelmiştir. Bi katkılı bileşiklerde de T_c sıcaklık değerinin optimize edildiği yeni bileşikler üretilir. Bu sayede oda sıcaklığında yüksek manyetik entropi değişimi gösteren malzemelerin elde edilmesinin olası olacağı düşünülmektedir.

Bununla birlikte manyetik entropi değişim değerleri yüksek olan $\text{La}_{0.66}\text{Nd}_{0.01}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.63}\text{Bi}_{0.04}\text{Ca}_{0.26}\text{Na}_{0.07}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin oda sıcaklığı civarında yüksek manyetik entropi değişim değerine sahip LaCaSrMnO_3 bileşikleri ile ayrı ayrı kompozit bileşikleri üretilerek daha geniş bir çalışma sıcaklık aralığında, yüksek manyetokalorik etki gösteren malzemeler üretilebilir. Bunun sonucunda da oda sıcaklığı civarında yüksek RCP değerlerine sahip malzemelerin elde edilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Akça, G. ($\text{La}_{1-x}\text{RE}_x$)_{0.85} K_{0.15} MnO₃ (RE= Pr ve Sm) manganit bileşiklerinin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi.
- Bazarov, I.P. 1964. Thermodynamics. Pergamon Press, Oxford, New York.
- Brown, G. V. (1976). Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*, 47(8), 3673-3680.
- Cherif, K., Zemni, S., Dhahri, J., Dhahri, J., Oumezzine, M., Ghedira, M., & Vincent, H. (2005). Magnetocaloric effect in the doped perovskite manganese oxide $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.42, 0.56$ and 0.7). *Journal of alloys and compounds*, 396(1-2), 29-33.
- Clark, A. E., & Callen, E. (1969). Cooling by adiabatic magnetization. *Physical Review Letters*, 23(6), 307.
- Dan'Kov, S. Y., Tishin, A. M., Pecharsky, V. K., & Gschneidner, K. A. (1998). Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium. *Physical Review B*, 57(6), 3478.
- Dhahri, A., Dhahri, E., & Hlil, E. K. (2019). Large magnetocaloric effect in manganese perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ near room temperature. *RSC advances*, 9(10), 5530-5539.
- Dinesen, A. R., 2004. Magnetocaloric and magnetoresistive properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, PhD thesis, Denmark
- Foldeaki, M., Schnelle, W., Gmelin, E., Benard, P., Koszegi, B., Giguere, A., ... & Bose, T. K. (1997). Comparison of magnetocaloric properties from magnetic and thermal measurements. *Journal of applied physics*, 82(1), 309-316.
- Gaur, A., Nagpal, V., Bisht, P., & Mahato, R. N. (2021). Effect of Bi-doping on structural, magneto-caloric and magneto-resistive properties of $\text{La}_{0.67-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites. *Solid State Communications*, 340, 114504.
- Giauque, W. F., & MacDougall, D. P. (1933). Attainment of Temperatures Below 1 Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review*, 43(9), 768.
- Giauque, W. F., & Gordon, J. (1949). The entropy of ethylene oxide. Heat capacity from 14 to 285 K. Vapor pressure. Heats of fusion and vaporization. *Journal of the American Chemical Society*, 71(6), 2176-2181.
- Goodenough, J. B. (1998). Jahn-Teller phenomena in solids. *Annual review of materials science*, 28(1), 1-27.
- Goldschmidt, V.M., 1926. Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*, 14:477.
- Gschneidner Jr, K. A., & Pecharsky, V. K. (1999). Magnetic refrigeration materials. *Journal of applied physics*, 85(8), 5365-5368.

- Jonker, G. H., & Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physica*, 16(3), 337-349.
- Kılıç Çetin, S., 2015. (La_{1-x}RE_x)_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ (RE = Pr, Sm, Er) manganit bileşiklerinin yapısal , manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Adana, 221s.
- Kolat, V.S., 2007. LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 216s.
- Kramers, H.A., 1934. *Physica* 1, 182.
- Lakshami, Y. K., Venkataiah, G., Vithal, M., Reddy, P.V., 2008. Magnetic and electrical behavior of La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Li, Na, K and Rb) manganites. *Physica B* 403: 3059-3066.
- Levitin, D. J., & Cook, P. R. (1996). Memory for musical tempo: Additional evidence that auditory memory is absolute. *Perception & Psychophysics*, 58(6), 927-935.
- McMichael, R. D., Ritter, J. J., & Shull, R. D. (1993). Enhanced magnetocaloric effect in Gd₃Ga_{5-x}Fe_xO₁₂. *Journal of Applied Physics*, 73(10), 6946-6948.
- Mechi, N., Hcini, S., Alzahrani, B., Boudard, M., Dhahri, A., & Bouazizi, M. L. (2020). La_{0.6}Ca_{0.2}Na_{0.2}MnO₃ perovskite: structural, magnetic, critical, and magnetocaloric properties. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(5), 1385-1393.
- Pecharsky, V. K., & Gschneidner Jr, K. A. (1997). Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of Gd₅(Si₂Ge₂). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167(3), L179-L184.
- Pecharsky, V.K. , Gschneidner, K.A. , Pecharsky, A.O. , Tishin, A.M. (2001). Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Physical Review B*, Volume 64, 144406
- Pierre A., C., 1998. Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- Phan, M.H., Yu, S.C., 2007. Review of the magnetocaloric effect in magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007)325- 340
- Roger, M. J. A. P. I., Canada. (2002). Perovskites: Modern and Ancient.
- Singh, G., Gaur, A., Bisht, P., & Mahato, R. N. (2024). Effect of bismuth doping on structural, morphological, Griffiths-like phase, and magnetocaloric properties in La_{0.9-x}BixBa_{0.1}MnO₃ (x= 0, 0.05, and 0.1). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 591, 171731.
- Souza, A. D., Murari, M. S., & Daivajna, M. D. (2020). Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Nanostructured La_{0.5}Bi_{0.2}Sr_{0.3}MnO₃ perovskites. *Physica B: Condensed Matter*, 580, 411909.
- Swalin, R.A. 1962. Thermodynamics of Solids. Wiley, New York.
- TISHIN, A. M., and SPICHKIN, Y.I., 2003. The Magnetocaloric Effect and Its Applications, Iop, Bristol and Philadelphia, 475s.

- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31(4), 456-476.
- Wang, Z., Ni, G., & Che, Y. (2012). Magnetocaloric Effect in Perovskite Manganite $\text{La}_{0.65}\text{Nd}_{0.05}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ with Double Metal–Insulator Peaks. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 25, 533-539.
- Warburg, E. (2006). Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*, 249(5), 141-164. doi:10.1002/andp.18812490510
- Weiss, P., & Forrer, R. (1926). Magnetization and magnetocaloric phenomena of nickel. *Ann. Physique*, 5(10), 153-213.
- Yu, B. F. , Gao, Q. , Zhang, B. , Meng, X. Z. , Chen, Z. , 2003. Review on research of room temperature magnetic refrigeration. *International Journal Of Refrigeration* 26(2003) 622-636
- <https://www.atomikateknik.com/uploads/belgeler/xrd-rietveld-egitim-sunumu-9840.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Afet Rüya KANDEMİR, Orta öğrenimini Tatvan Anadolu Lisesinde ve Lise öğrenimini Gelibolu Anadolu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne başlayıp, 2007 yılında bölümünden mezun oldu. 2020 yılında Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Fizikçi unvanıyla göreve başlamış olup halen mevcut görevine devam etmektedir. 2022 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

