

T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**La_{2-x}Na_xNiMnO₆ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) ÇİFT
KATMANLI PEROVSKİT MALZEMELERİN YAPISAL,
MANYETİK VE MANYETOKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İBRAHİM BARIŞ SEVER

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ALI OSMAN AYAS

ADYAMAN, 2023

T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**La_{2-x}Na_xNiMnO₆ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) ÇİFT
KATMANLI PEROVSKİT MALZEMELERİN YAPISAL,
MANYETİK VE MANYETOKALORİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İBRAHİM BARIŞ SEVER

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ALI OSMAN AYAŞ

ADYAMAN, 2023

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen FEFYL/2021-0004 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

La_{2-x}Na_xNiMnO₆ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) ÇİFT KATMANLI PEROVSKİT MALZEMELERİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İbrahim Barış SEVER

Fizik Anabilim Dalı

Adıyaman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül/2023

Danışman: Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ

Günümüz mevcut teknolojilerin beraberinde getirdiği artan enerji talebi ve çevreye olan olumsuz etkileri şeklindeki problemler modern insanlığın karşılaştığı önemli problemler arasında karşımıza çıkmaktadır. Bu çerçevede birçok ülke önemli miktarlarda araştırma bütçesini bu konulara ayırmakta ve giderek artan sayıda araştırma grubu bu amaçla araştırmalar yapmaktadır. Soğutma teknolojileri sahip oldukları yüksek enerji tüketimi oranları nedeni ile üzerinde araştırma yapılan çalışmalar arasında yer almakta olup manyetik soğutma teknolojileri mevcut soğutma teknolojilerine önemli bir alternatif olarak yerini almıştır. Bahsedilen bilgiler ışığında bu tez çalışmasında; mevcut soğutma teknolojilerinin sahip olduğu hem enerji verimliliği açısından hem de çevresel olumsuz yönlerine en iyi alternatifini sunan manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılmaya aday La_{2-x}Na_xNiMnO₆ çift-katmanlı perovskit malzemelerin üretilmesi, yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin karakterizasyonu çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manyetizma; Manyetik soğutma; Manyetokalorik etki; Perovskit manganitler.

ABSTRACT

**La_{2-x}Na_xNiMnO₆ (x=0.0,0.1,0.2,0.3,0.5,1.0) INVESTIGATION OF THE
STRUCTURAL, MANYETIC AND MANYETOCALORIC PROPERTIES OF
DOUBLE-LAYER PEROSKIT MATERIALS**

İbrahim Barış SEVER

Department of Physics

Adıyaman University, Graduate Education School, September/2023

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Osman AYAŞ

The problems like increasing energy demand and negative environmental impacts, associated with current technologies, are among the major problems facing modern humanity. In this context, many countries allocate significant amounts of research budget to these issues, and an increasing number of research groups are conducting research for this purpose. Cooling technologies are among the studies being researched due to their high energy consumption rates, and magnetic cooling technologies have taken their place as an important alternative to existing cooling technologies. In the light of the information mentioned in this thesis study; The production of La_{2-x}Na_xNiMnO₆ double perovskite materials, which are candidates for use in magnetic cooling technologies, and the characterization of their structural, magnetic and magnetocaloric properties were studied.

Keywords: Magnetism; Magnetic cooling; Magnetocaloric effect; Perovskite manganites.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana yol gösteren, karşılaştığım problemlerde bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında çalışmanın içinde olan Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü İleri Malzeme Araştırma Grubunun başta lideri Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL ve değerli tüm üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli Arda KANDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

ADYÜ Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri; Prof. Dr. Salim ÇERÇİ, Prof. Dr. Deniz Sunar ÇERÇİ ve Dr. Öğr. Üyesi Özge ERKEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaşantımın her anında yanımda olan değerli ve fedakar ailem; babam Yusuf SEVER'e, annem Zeliha SEVER'e ve kardeşim Buket SEVER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İbrahim Barış SEVER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1.GİRİŞ	1
1.1. Manyetizmanın Kısa Tarihçesi	1
1.2. Manyetizma	1
1.3. Manyetik Malzemelerin Özellikleri	4
1.3.1. B-H eğrisi	4
1.3.2. Histeresiz çevrimi	5
1.3.3. Diyamanyetizma	6
1.3.4. Paramanyetizma	8
1.3.5. Ferromanyetizma	9
1.3.6. Antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma	11
1.3.6.1. Antiferromanyetizma	12
1.3.6.2. Ferrimanyetizma	12
1.4. Manyetik Malzemelerin Teknolojik Kullanım Alanları	14
1.5. Manyetik Soğutma	15

1.5.1. Manyetokalorik etki	17
1.5.2. Manyetokalorik etkinin temel termodinamiği	20
1.5.2.1. Genel termodinamik	20
1.5.2.2. Termodinamiğin kanunları	21
1.5.3.3. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği	26
1.5.4. Manyetokalorik etkinin ölçülmesi	32
1.5.4.1. Doğrudan ölçüm yöntemi	32
1.5.4.2. Dolaylı ölçüm yöntemi	32
1.5.5. Manyetokalorik etki gösteren malzemeler ve özellikleri	34
1.5.5.1. Perovskit manganit yapılar	34
1.5.5.2. Goldschmidt tolerans faktörü	36
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	58
3.1. Materyal	58
3.2. Yöntem	59
3.2.1. Sol-Jel yöntemi ile bileşiklerin üretilmesi	59
3.2.2. Yapısal ve morfolojik analizler	63
3.2.2.1. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) analizi	64
3.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDS) analizleri	65
3.2.3. Manyetik analizler	67
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR	71
4.1. X Işını Kırınımı (XRD) Ölçüm Sonuçları	71
4.2. SEM-EDS Ölçüm Sonuçları	77
4.3. Manyetizasyon Ölçüm Sonuçları	104
4.3.1. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçüm sonuçları	104

4.3.2. Uygulanan alana bağlı manyetizasyon ölçüm sonuçları	114
4.3.3. Manyetik entropi değişimi sonuçları	118
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	128
KAYNAKÇA	131
ÖZGEÇMİŞ	



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Koersivite (Hc) değerlerine göre, manyetik malzemelerin uygulama alanları [11,12]	15
Tablo 1.2. Entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerjideki değişimin fiziksel sonuçlarına göre, çalışılacak bileşiğin farklı sıcaklık seviyelerindeki istemlilik durumları [21,22]	24
Tablo 1.3. Perovskit yapı içerisindeki bazı iyonların yarıçapları	37
Tablo 2.1. $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ (A = Na ve K, $0.05 < x \leq 0.20$) bileşiklerinin manyetokalorik özellikleri [44]	40
Tablo 2.2. $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin manyetokalorik ölçümü [45]	40
Tablo 2.3. $La_{1-x}K_xMnO_3$ bileşiklerinin ölçüm değerleri [46]	43
Tablo 2.4. $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerinin ölçüm değerleri [56]	56
Tablo 3.1. Üretilen bileşiklerin eldesinde kullanılan çözünen ve çözücü bileşikler	58
Tablo 4.1. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) numunelerine ait Rietveld arıtım metodu ile elde edilen örgü parametreleri, birim hücre hacmi ve χ^2 değerleri	75
Tablo 4.2. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ (x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) numunelerine ait <B-O> ortalama bağ uzunluğu (B: Mn, Ni), <B-O-B> ortalama bağ açıları (B: Mn, Ni), X ışını kırınım verilerinden elde edilen kristal boyutu ve SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutu parametreleri.....	77
Tablo 4.3. EDS spektrumundan elde edilen LNM-1000 numunesine ait elementel veriler	96
Tablo 4.4. EDS spektrumundan elde edilen LNM-1100 numunesine ait elementel veriler	97

Tablo 4.5. EDS spektrumundan elde edilen LNM-01 numunesine ait elementel veriler ..	98
Tablo 4.6. EDS spektrumundan elde edilen LNM-02 numunesine ait elementel veriler ..	99
Tablo 4.7. EDS spektrumundan elde edilen LNM-03 numunesine ait elementel veriler	100
Tablo 4.8. EDS spektrumundan elde edilen LNM-05 numunesine ait elementel veriler	101
Tablo 4.9. EDS spektrumundan elde edilen LNM-10 numunesine ait elementel veriler	102
Tablo 4.10. $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait dM/dT -T eğrilerinin minimum noktasından tespit edilen T_C değerleri	113
Tablo 4.11. $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait 5T manyetik alan altında elde edilen en yüksek ΔS_M değerleri	122
Tablo 4.12. $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait RCP değerleri	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Atomik boyutta manyetik momentlerin gösterimi [2]	2
Şekil 1.2. Elektronların kendi etrafında ve çekirdek etrafında dönmeleri sonucu bir manyetik alan oluşturmasının sembolik gösterimi [3]	3
Şekil 1.3. Vakumdaki ve bir katıdaki manyetik akı yoğunluğunun şematik gösterimi [4]...4	
Şekil 1.4. Vakumda ve manyetik malzemede uygulanan almaşık akım sonucu oluşan, manyetik malzemeye özgü B-H eğrileri [3]	5
Şekil 1.5. Ferromanyetik, ferrimanyetik ve paramanyetik malzemelerin B-H eğrilerinin sembolik gösterimi [3].....	5
Şekil 1.6. Ferromanyetik bir malzemeye özgü histeresiz çevrimi [2].....	6
Şekil 1.7. Diyamanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Manyetik alan yokluğunda, b) Manyetik alan uygulandığında ve c) Manyetik alan kaldırıldığında.....	7
Şekil 1.8. Diyamanyetik malzemenin B-H ve χ -T grafiği; a) Diyamanyetik duygunluk ile manyetik alan şiddetine bağlı değişim grafiği, b) Diyamanyetik duygunluğun sıcaklığa bağlı değişim grafiği [5]	8
Şekil 1.9. Paramanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Manyetik alan uygulanmadan önce, b) Manyetik alan uygulandığında, c) Uygulanan manyetik alan ortamdaki kaldırıldığında	8
Şekil 1.10. Paramanyetik malzemelerin manyetik duygunluk değerinin; a) Manyetik alan şiddetine bağlı grafiği ve b) Sıcaklık değişimine bağlı grafiği [6]	9
Şekil 1.11. Ferromagnetik, Ferrimanyetik, Paramanyetik ve Diyamanyetik malzemeler için şematik bir B-H eğrisi [3].....	9
Şekil 1.12. Ferromanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Dış manyetik alan yokluğunda manyetik dipol momentler, b) Dışarıdan manyetik alan	

uygulandığında manyetik momentler, c) Dış manyetik alan etkisi kaldırıldığında manyetik dipol	10
Şekil 1.13. Ferromanyetik malzemeler için şematik bir B-H eğrisi	11
Şekil 1.14. Ferromanyetik malzemelerde a) Mıknatıslanmanın sıcaklık değişimine göre, b) Ters duyunluğun sıcaklık değişimine göre grafiği.	11
Şekil 1.16. Manyetik davranış tipleri [10].....	13
Şekil 1.17. Manyetizma tipleri [10]	14
Şekil 1.18. Yumuşak-Sert Ferromanyetik malzemenin Histeresis çevrimleri [11, 12].....	15
Şekil 1.19. Manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı [18]	17
Şekil 1.20. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi [19].....	18
Şekil 1.21. Manyetik soğutma ve ticari soğutma sisteminde 4 adımda gerçekleşen soğutma sürecinin sembolik gösterimi [19]	18
Şekil 1.22. Manyetokalorik etkiyi meydana getiren iki temel adımın şematik gösterimi [19]20	
Şekil 1.23. Termodinamikte fiziksel ve kimyasal olayların yer şeması	20
Şekil 1.24. Termodinamikte termal dengenin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.25. Katı, sıvı ve gaz hâllerinde entropi değişimi (ΔS)	23
Şekil 1.26. Manyetik alan uygulanan malzemede toplam entropi değişimi [27]	27
Şekil 1.27. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (T_{ad} ve S_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [32]	31
Şekil 1.28. Mıknatıslanmanın farklı sıcaklıklar için dış alan ile değişimi [34].....	33
Şekil 1.29. İdeal kübik yapılı perovskit yapının birim hücresi [34].....	35

Şekil 1.30. B elementi ile 6 adet X elementinin oluşturduğu oktahedral yapı. Mavi küre B kationunu, yeşil küreler A kationunu, kırmızı küreler oktahedral yapıyı oluşturan X anyonunu temsil etmektedir [35].....	35
Şekil 1.31. Goldschmidt tolerans faktörü değerine göre kübik, rombohedral ve ortorombik, iyonik yarıçap değerleri [39]	37
Şekil 2.1. La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ bileşiğine ait M(T) ve dM/dT- T eğrileri [45].....	41
Şekil 2.2. La _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ bileşiğinin sıcaklığa bağlı Q ve ΔSM eğrileri [45].....	41
Şekil 2.3. La _{0.67} Ca _{0.33} Mn _{1-x} BxO ₃ bileşiği için SEM fotoğrafları. (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3) [33]	42
Şekil 2.4. La _{0.67} Ca _{0.33} Mn _{1-x} BxO ₃ bileşiğinin M(T) eğrileri [33]	43
Şekil 2.5. La _{1-x} KxMnO ₃ (x = 0.100, 0.150, 0.175) bileşiğinin ısı sığasının değerleri [46]44	
Şekil 2.6. Pr _{0.73} Pb _{0.27} MnO ₃ bileşiğinin teorik ve deneysel olarak hesaplanan -ΔSM değerlerinin eğrileri [48].....	45
Şekil 2.7. La _{2-x} CaxNiMnO ₆ (x = 0, 0.05, 0.15, 0.20) bileşiklerine ait M(T) eğrileri [53]48	
Şekil 2.8. La _{2-x} CaxNiMnO ₆ (x = 0, 0.05, 0.15, 0.20) bileşiklerine ait -ΔSM-T değerlerinin eğrileri [53].....	48
Şekil 2.9. La _{2-x} CaxNiMnO ₆ (x = 0, 0.05, 0.15, 0.20) bileşiklerinin manyetik dirence dayalı göstermiş oldukları elektriksel özellikler [53].....	49
Şekil 2.10. La _{2-x} SrxNiMnO ₆ (0.1 ≤ x ≤ 0.4) bileşiklerinin M(T) ölçümleri [54]	50
Şekil 2.11. La _{2-x} SrxNiMnO ₆ (x = 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4) bileşiklerinin; a) FM bağlı geçiş sıcaklık eğrisi, b) Ms doyum mıknatıslanma eğrisi, c) d) Hc koersif kuvvet eğrisi [54]	50
Şekil 2.12. LaCaMnCoO ₆ bileşiğinin -ΔSM-T eğrisi [55].....	51
Şekil 2. 13. LaCaMnCoO ₆ bileşiğinin M(T) eğrisi [55].....	51
Şekil 2.14. LaCaMnCoO ₆ bileşiğinin manyetik direnç eğrisi [55]	52

Şekil 2.15. La _{1.95} Sr _{0.05} NiMnO ₆ ve La _{1.95} Sr _{0.05} CoMnO ₆ bileşiklerinin teorik ve deneysel olarak hesaplanan $-\Delta SM$ değerlerinin eğrileri [56]	53
Şekil 2.16. La _{1.95} Sr _{0.05} NiMnO ₆ ve La _{1.95} Sr _{0.05} CoMnO ₆ bileşiklerinin dM/dT eğrileri [56]	53
Şekil 2.17. LaNaMnMoO ₆ bileşiğinin SEM fotoğrafı [57]	54
Şekil 2.18. LaNaMnMoO ₆ bileşiğinin M(T) eğrisi [57]	54
Şekil 2.19. LaNaMnCoO ₆ bileşiğinin manyetik direnç eğrisi [57].....	54
Şekil 2.20. (a) La ₂ NiMnO ₆ , (b) La ₂ GdNiMnO ₆ ve (c) La ₂ SrNiMnO ₆ bileşiklerinin SEM görüntüleri [59].....	56
Şekil 2.21. (a) La ₂ NiMnO ₆ , (b) La ₂ GdNiMnO ₆ ve (c) La ₂ SrNiMnO ₆ bileşiklerinin $-\Delta SM$ değerlerinin eğrileri [59].....	56
Şekil 2.22. (a) La ₂ NiMnO ₆ , (b) La ₂ GdNiMnO ₆ ve (c) La ₂ SrNiMnO ₆ bileşiklerinin M(T) eğrileri [59].....	57
Şekil 3.1. Tartım işleminin yapıldığı hassas terazi (AND GH-252 Yarı Mikro Terazi).....	59
Şekil 3.2. Bileşiklerin saf sulu çözeltileri.....	60
Şekil 3.3. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP AREC-Heated Manyetic Stirrer/ ISOLAB-Manyetic Stirrer), a) Çözelti haline getirilen saf sulu çözeltilerin bir beher içerisine alınması, b) Jelleşmeye yakın numunedeki renk değişimi ve c) Jelleşmiş numune.....	60
Şekil 3.4. Standart kül fırını (PROTHERM-PLF 130/45)	61
Şekil 3. 5. Kalsinasyon işlemi sonrası numune örneği.....	61
Şekil 3.6. Öğütme cihazı (Retsch RM200).....	62
Şekil 3.7 Hidrolik pres (MP250)	62
Şekil 3.8. Presleme sonrası numunelerin görünümü	63

Şekil 3.9. Sinterleme işleminin yapıldığı silindir fırın (PROTHERM FURNACE-PTF 17/75/450-3Z).....	63
Şekil 3.10. X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) analizinin şematize gösterimi [60]	64
Şekil 3.11. X-Işını Kırınım Cihazı (Panalytical- Empyrean XRD).....	65
Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışma diyagramı [61]	66
Şekil 3.13. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDS) (FEI-Quanta 650 Field Emission SEM)	67
Şekil 3.14. PPMS (Physical Property Measurement System) deney düzeneği (Quantum Design- Dynacool-9)	68
Şekil 3.15. Uygulanan alana bağlı manyetizasyon eğrileri [62].....	69
Şekil 3.16. Sıcaklığa bağlı $-\Delta SM$ eğrileri [62]	70
Şekil 4.1. 1000 °C’de sinterlenmiş La_2NiMnO_6 numunesine ait XRD kırınım deseni	72
Şekil 4.2. 1100 °C’de sinterlenmiş La_2NiMnO_6 numunesine ait XRD kırınım deseni	72
Şekil 4.3. $La_{1.9}Na_{0.1}NiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni.....	73
Şekil 4.4. $La_{1.8}Na_{0.2}NiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni.....	73
Şekil 4.5. $La_{1.7}Na_{0.3}NiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni.....	74
Şekil 4.6. $La_{1.5}Na_{0.5}NiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni.....	74
Şekil 4.7. $LaNaNiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni	75
Şekil 4.8. LNM-1000 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	78
Şekil 4.9. LNM-1000 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	79
Şekil 4.10. LNM-1000 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	79

Şekil 4.11. LNM-1000 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	80
Şekil 4.12. LNM-1100 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	80
Şekil 4.13. LNM-1100 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	81
Şekil 4.14. LNM-1100 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	81
Şekil 4.15. LNM-1100 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	82
Şekil 4.16. LNNM-01 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	82
Şekil 4.17. LNNM-01 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	83
Şekil 4.18. LNNM-01 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	83
Şekil 4.19. LNNM-01 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	84
Şekil 4.20. LNNM-02 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	84
Şekil 4.21. LNNM-02 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	85
Şekil 4.22. LNNM-02 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	85
Şekil 4.23. LNNM-02 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	86
Şekil 4.24. LNNM-03 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	86
Şekil 4.25. LNNM-03 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	87
Şekil 4.26. LNNM-03 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	87
Şekil 4.27. LNNM-03 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	88
Şekil 4.28. LNNM-05 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	88
Şekil 4.29. LNNM-05 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	89
Şekil 4.30. LNNM-05 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	89
Şekil 4.31. LNNM-05 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	90

Şekil 4.32. LNNM-10 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	90
Şekil 4.33. LNNM-10 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	91
Şekil 4.34. LNNM-10 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	91
Şekil 4.35. LNNM-10 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı	92
Şekil 4.36. LNM-1000 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	92
Şekil 4.37. LNM-1100 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	93
Şekil 4.38. LNNM-01 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	93
Şekil 4.39. LNNM-02 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	94
Şekil 4.40. LNNM-03 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	94
Şekil 4.41. LNNM-05 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	95
Şekil 4.42. LNNM-10 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.....	95
Şekil 4.43. LNM-1000 numunesine ait EDS spektrumu.....	96
Şekil 4.44. LNM-1100 numunesine ait EDS spektrumu.....	97
Şekil 4.45. LNNM-01 numunesine ait EDS spektrum.....	98
Şekil 4.46. LNNM-02 numunesine ait EDS spektrumu.....	99
Şekil 4.47. LNNM-03 numunesine ait EDS spektrumu.....	100
Şekil 4.48. LNNM-05 numunesine ait EDS spektrumu.....	101
Şekil 4.49. LNNM-10 numunesine ait EDS spektrumu.....	102
Şekil 4.50. LNM-1000 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	104

Şekil 4.51. LNM-1100 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	105
Şekil 4.52. LNNM-01 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	105
Şekil 4.53. LNNM-02 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	106
Şekil 4.54. LNNM-03 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	106
Şekil 4.55. LNNM-05 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	107
Şekil 4.56. LNNM-10 numunesine ait M(T) ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen M(T) sonuçları. Sağ eksen M(T) ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} -T grafiği	107
Şekil 4.57. LNM-1000 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	109
Şekil 4.58. LNM-1100 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	110
Şekil 4.59. LNNM-01 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	110
Şekil 4.60. LNNM-02 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	111
Şekil 4.61. LNNM-03 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	111
Şekil 4.62. LNNM-05 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	112
Şekil 4.63. LNNM-10 numunesine ait dM/dT-T grafiği.....	112
Şekil 4.64. LNM-1000 numunesine ait M(H) grafiği	114
Şekil 4.65. LNM-1100 numunesine ait M(H) grafiği	115
Şekil 4.66. LNNM-01 numunesine ait M(H) grafiği	115
Şekil 4.67. LNNM-02 numunesine ait M(H) grafiği	116

Şekil 4.68. LNNM-03 numunesine ait $M(H)$ grafiği	116
Şekil 4.69. LNNM-05 numunesine ait $M(H)$ grafiği	117
Şekil 4.70. LNNM-10 numunesine ait $M(H)$ grafiği	117
Şekil 4.71. LNM-1000 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	118
Şekil 4.72. LNM-1100 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	119
Şekil 4.73. LNNM-01 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	119
Şekil 4.74. LNNM-02 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	120
Şekil 4.75. LNNM-03 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	120
Şekil 4.76. LNNM-05 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	121
Şekil 4.77. LNNM-10 numunesine ait ΔS_{M-T} grafiği.....	121
Şekil 4.78. LNM-1000 numunesine ait Arrot grafiği.....	123
Şekil 4.79. LNM-1100 numunesine ait Arrot grafiği.....	124
Şekil 4.80. LNNM-01 numunesine ait Arrot grafiği.....	124
Şekil 4.81. LNNM-02 numunesine ait Arrot grafiği.....	125
Şekil 4.82. LNNM-03 numunesine ait Arrot grafiği.....	125
Şekil 4.83. LNNM-05 numunesine ait Arrot grafiği.....	126
Şekil 4.84. LNNM-10 numunesine ait Arrot grafiği.....	126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FM	: Ferromanyetik
H	: Manyetik alan şiddeti
H _c	: Koersivite
J	: Joule
K	: Kelvin
kOe	: Kilo Oersted
M	: Manyetizasyon
MKE	: Manyetokalorik Etki
Mr	: Kalıcı manyetizasyon
Ms	: Doyum manyetizasyonu
N	: Bobin dönüşleri sayısı
P	: Basınç
PM	: Paramanyetik
RCP	: Göreli soğutma gücü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S _E	: Elektronik entropi
S _L	: Örgü entropisi
S _M	: Manyetik entropi
<i>t</i>	: 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
$\langle r \rangle$: İyonik yarıçap
μ	: Manyetik geçirgenlik
μ_0	: Vakumun manyetik geçirgenliği
μ_r	: Bağıl geçirgenlik
χ	: Duygunluk

1.GİRİŞ

1.1. Manyetizmanın Kısa Tarihçesi

Manyetizmanın isim olarak, mıknatısın fazlaca yer aldığı M.Ö. 600 yıllarında Yunan kenti olan Magnesia'dan (Bugün Manisa) geldiği söylenir. Manyetizmanın etkilerinin insanoğlunun dikkatini çekmesi noktasında ise Çinlilerin (M.Ö 121 yılında) doğal mıknatısa demir bir çubuğu yaklaştırdıklarında sürekli olmasa da çubuğun kalıcı mıknatıslanma özelliği göstermesinin farkına varmaları örnek gösterilebilir [1]. Bu doğrultuda geçici bir süre manyetik özellik gösteren demir çubuğun ortasından asılı bir şekilde bırakıldığında Kuzey-Güney (N-S) doğrultusunda bir yönelim sergilediğini gözlemlemişlerdir. Özetle en basit şekilde mıknatısın yön tayin aracı olarak kullanılması 11. Yüzyıla kadar uzanmaktadır. Lakin varlığı bilinen manyetizmanın teorisi açıklanamamaktaydı.

1820 yılında, elektriksel ve manyetik olayların arasında bir ilişki olduğunun farkına, Danimarkalı bilim adamı Hans Christian Oersted üzerinden akım geçen bir tele yaklaştırılan pusulanın yönelim sergilemesiyle varmıştır. Yine aynı yılda Andre Marie Ampere maddenin manyetik kimliklerinin küçük atomik akımlardan kaynaklandığını öne sürdü [1].

1831 yılında Michael Faraday elektriksel bir devrede anahtarlama yapılmasıyla başka bir elektriksel devrede süreksiz bir akımın oluştuğunu görmüştür. Kısa bir zaman sonra ise Joseph Henry, bir elektriksel devreye yaklaştırılıp uzaklaştırılan bir mıknatısın da aynı etkiyi yaptığını gözlemlemiştir. Böylece elektriksel bir olaya bir manyetik olayın, manyetik bir olaya da elektriksel bir olayın eşlik ettiğini ve bütün manyetik ve elektrik olayların hareketli yüklerden kaynaklandığını gözlemlemişlerdir [1].

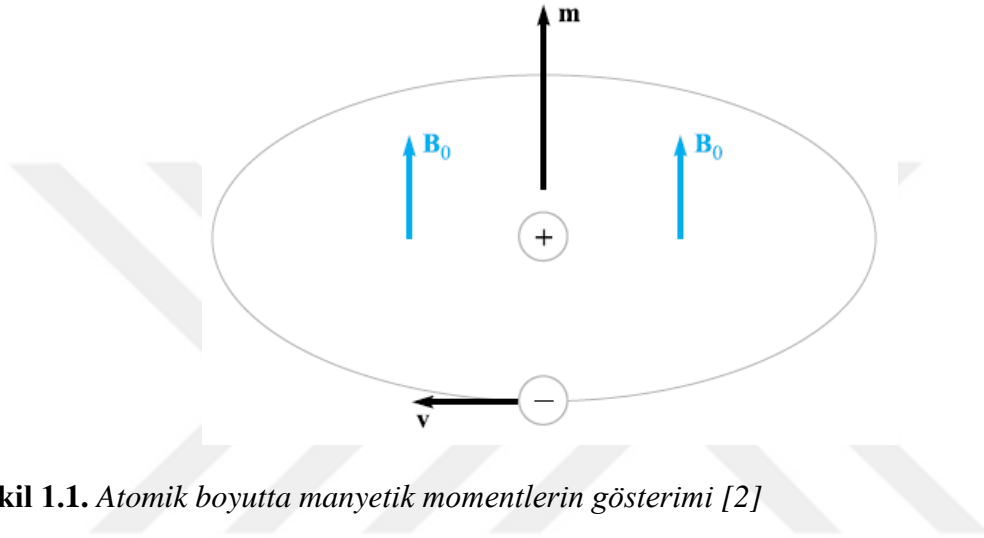
1.2. Manyetizma

Elektronlar hem atom çekirdeğinin ekseni etrafında hem de kendi eksenleri etrafında yörünge hareketi yaparlar. Bu yörünge hareketleri elektronda bir manyetik kutup çifti oluşturur. Bu kutup çiftinin yönü elektronun dönme yönüne bağlıdır. Bu nedenle her bir elektronun hareketi bir mıknatıs etkisi oluşturabilir. Bu mıknatıslanma diğer bir deyişle her bir elektronun sahip olduğu manyetik moment Bohr manyetonu (μ_B) denen bir büyüklükle ölçülebilir ve μ_B 'nin değeri $9,27 \times 10^{-24} A.m^2$ dir. Manyetik dipol moment, birim mıknatıslanma değeri şeklinde de isimlendirilebilir. Manyetik malzemelerin mıknatıslanma

özelliği Manyetizasyon (\mathbf{M}) vektörü ile ifade edilir. Manyetizasyon; bir malzemenin sahip olduğu manyetik momentlerinin (μ) birim hacim (V) başına düşen miktarı ile ifade edilir.

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_i M_i V_i}{\sum_i V_i} \quad (1.1)$$

$$\mathbf{M} = \frac{\mu}{V} \quad (1.2)$$



Şekil 1.1. Atomik boyutta manyetik momentlerin gösterimi [2]

Manyetik malzemeler sınıflandırılırken manyetik duyunluk ya da manyetik geçirgenlik değerleri göz önüne alınır. Malzemenin manyetik duyunluğu;

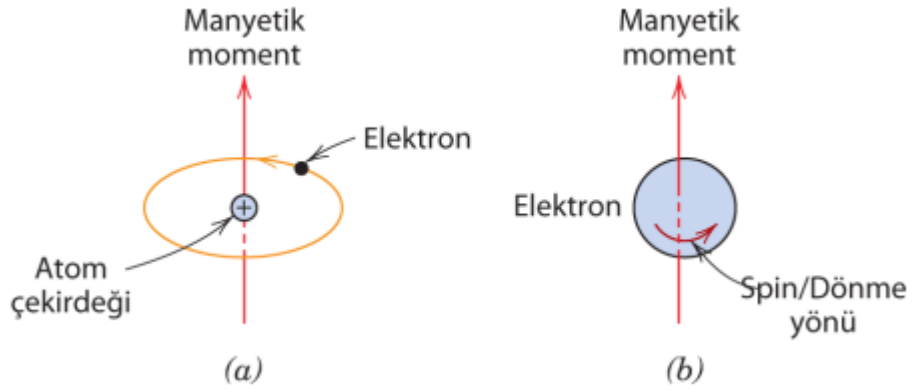
$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.3)$$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.4)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.5)$$

χ : Manyetik duyunluk veya manyetik hassasiyet (birimsiz)

\mathbf{M} : Miknatıslanma, Toplam manyetik moment



Şekil 1.2. Elektronların kendi etrafında ve çekirdek etrafında dönmeleri sonucu bir manyetik alan oluşturmasının sembolik gösterimi [3]

Bir tel sargıdaki (solenoid) manyetik alan şiddeti (\mathbf{H}), sargı sayısı (N) ve akımla (I) doğru, sargı uzunluğu (ℓ) ile ters orantılıdır. \mathbf{H} , manyetik alan şiddeti;

$$\mathbf{H} = \frac{NI}{\ell} \quad (1.6)$$

Makro ölçekte bir malzemenin manyetik özellikleri dışarıdan uygulanan manyetik alan ile malzemenin atomlarındaki dipol momentleri arasındaki etkileşimin bir sonucudur.

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (1.8)$$

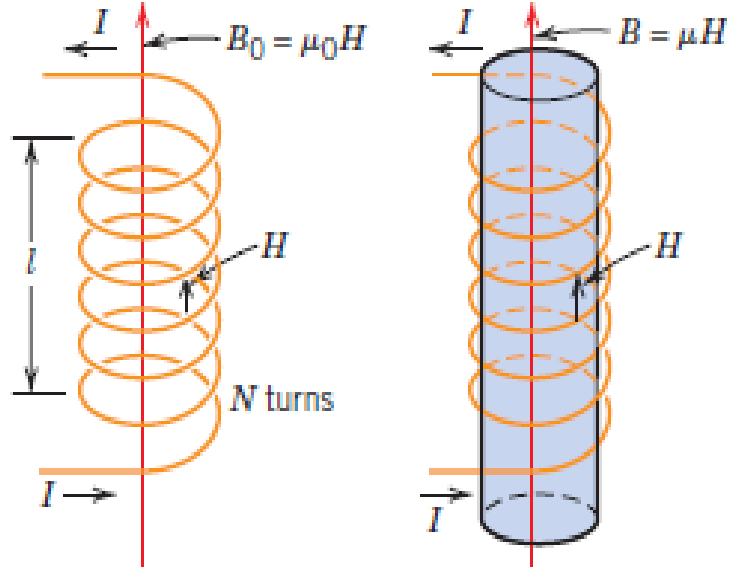
Bir malzemenin bağlı geçirgenliği, malzemenin mıknatıslanma derecesinin veya dışarıdan uygulanan bir \mathbf{H} manyetik alanı etkisinde \mathbf{B} alanının oluşmasının kolaylığının bir ölçüsüdür. μ_r bağlı geçirgenliği [1, 2];

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.9)$$

μ : Mutlak manyetik geçirgenlik, (H/m)

μ_0 : Vakumun manyetik geçirgenliği, (H/m)

μ_r : Bağlı geçirgenlik (birimsiz)



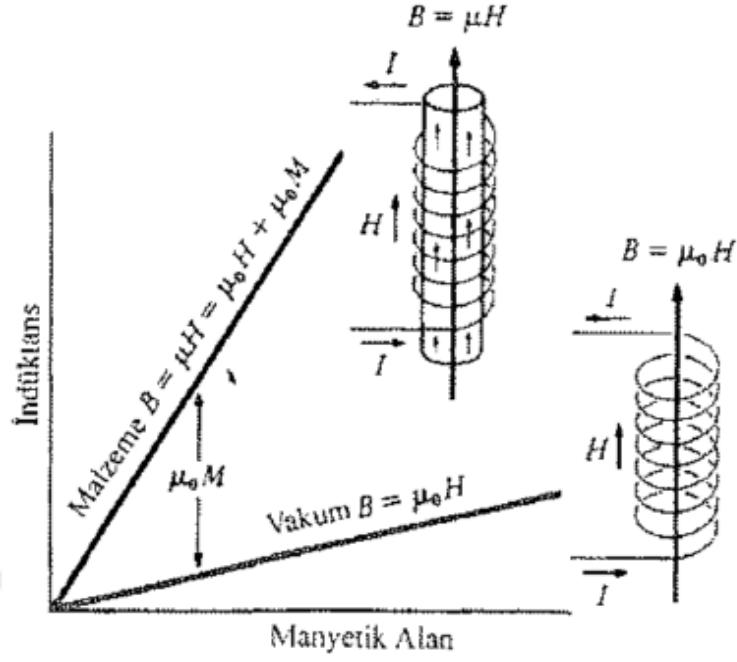
Şekil 1.3. Vakumdaki ve bir katıdaki manyetik akı yoğunluğunun şematik gösterimi [4]

1.3. Manyetik Malzemelerin Özellikleri

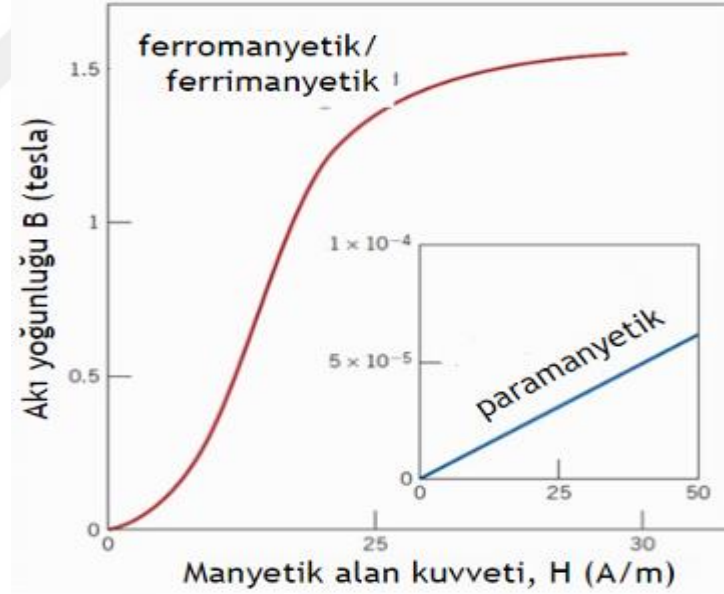
Manyetik malzemeler, dış uyartımlı bir manyetik alan şiddetine karşı atomik manyetik dipol momentlerinin cevap veriş biçimlerine göre sınıflandırılırlar. Buna göre manyetik malzemelerin sınıfları temel olarak; diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik şeklindedir. Bu sınıflandırma yapılırken sıklıkla kullanılan araçlardan bir tanesi **B-H** eğrisidir.

1.3.1. B-H eğrisi

Manyetik malzemenin hangi gruba ait olduğu o malzemenin **B-H** eğrisi ya da histeresiz çevrimi yardımı ile yorumlanabilir. Histeresiz döngüsü çekirdek üzerine sarılan sargılardan periyodik olarak değişen (alternatif) bir akım ve buna bağlı bir **H** oluşturulup elde edilir. Oluşturulan **H** (manyetik alan şiddeti) malzemeye dışarıdan uygulanır ve bunun malzeme oluşturduğu mıknatıslanma ölçülür. Paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerde **B-H** eğrisi doğrusal ve yöne bağlı iken, ferromanyetik malzeme **B-H** eğrisi hem doğrusal değildir hem de yöne bağlı olmayabilir.



Şekil 1.4. Vakumda ve manyetik malzemede uygulanan almasıık akım sonucu oluşan, manyetik malzemeye özgü B-H eğrileri [3]

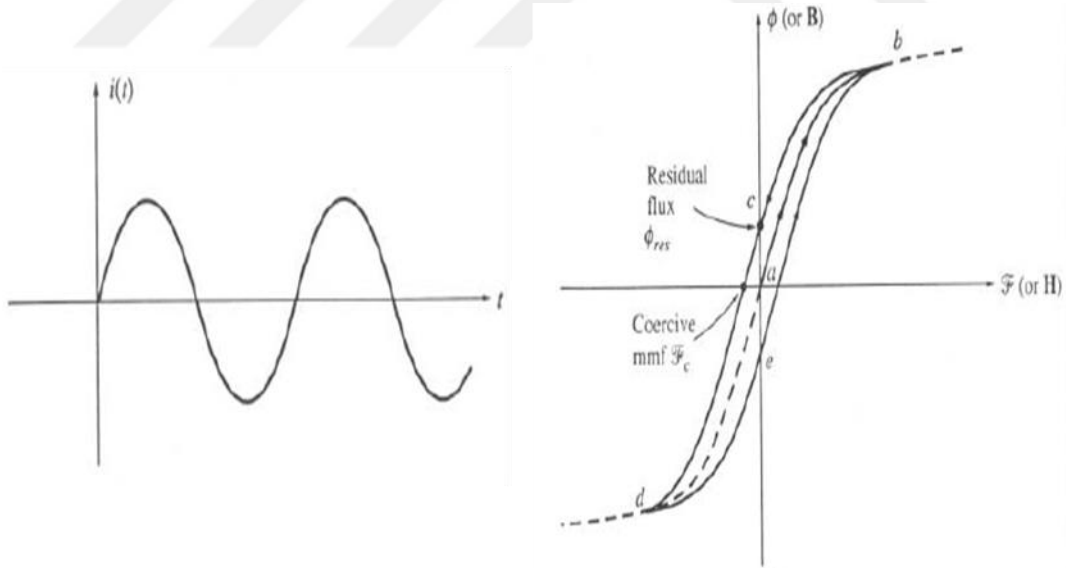


Şekil 1.5. Ferromanyetik, ferrimanyetik ve paramanyetik malzemelerin B-H eğrilerinin sembolik gösterimi [3].

1.3.2. Histeresiz çevrimi

Bir önceki başlıkta verilen B-H eğrisi bir çevrim şeklinde uygulandığında malzemenin manyetik açıdan karakterizasyonu adına önemli seviyede bilgilendirme imkânı sunar. Burada bu çevrimi ferromanyetik bir malzeme için adım adım açıklayacak

olursak başlangıçtan itibaren \mathbf{H} arttıkça \mathbf{B} önce yavaş, daha sonra ise süratle artmaya başlar ve en sonunda \mathbf{B} doyunluğa ulaşır (Aynı zamanda \mathbf{M}_s doyunluk mıknatıslanması). \mathbf{H} alanın yönü değıştığında (azalma eğilimi) eğri başlangıç (orijinal) çizgisinden ayrılır. \mathbf{B} nin \mathbf{H} dan daha yavaş azalmasıyla bir kalıcı mıknatıslanma (\mathbf{B}_r , \mathbf{M}_r) oluşur ($\mathbf{H}=0$). Bir dış manyetik alan olmaksızın malzeme mıknatıslanmış olur. Mıknatıslanma, ters yöndeki \mathbf{H} alanı $-\mathbf{H}_c$ (koersif kuvvet) değerine ulaştığında sıfırlanır. \mathbf{B} 'nin \mathbf{H} değışimi ile tam olarak eşgüdümlü olmaması ve geriden takip etmesi bir histeresiz etkisi ortaya çıkartır. Bu bir dirençtir ve malzemenin manyetik karakteristiğı açısından bilgi verdiği gibi pratik uygulamalarda statik elektrik makinalarının histeresiz kayıpları gibi sonuçlara neden olur. Bu direncin sebebi ise \mathbf{H} 'nin sıfırlandığında malzemede hala bir önceki \mathbf{H} 'ye göre yönelmiş dipol momentin varlığıdır. Ters yönde \mathbf{H} 'nin artmasıyla, bu sefer ters yönde bir \mathbf{B} ($-\mathbf{B}_s$) doyunluğu oluşur (Aynı zamanda \mathbf{M}_s ($-\mathbf{M}_s$) doyunluk mıknatıslanması). \mathbf{H} 'nin ikinci kez yön değıştirmesiyle tekrar ilk doyunluk noktasına ulaşılır ve böylece $\mathbf{B}-\mathbf{H}$ eğrisi bir histeresiz etkisi (histeresiz kaybı) içerecek şekilde tamamlanır. Bu çevrimde $+\mathbf{H}_c$ (pozitif koersif kuvvet) ve $-\mathbf{B}_r$ (negatif kalıcı mıknatıslık) değerleri de mevcuttur [2].

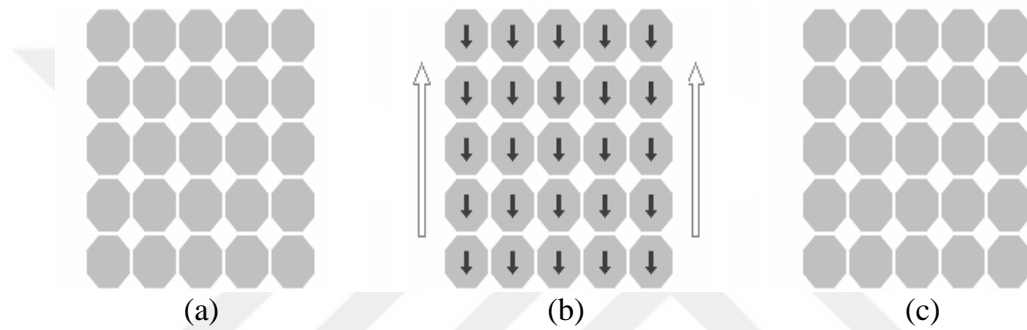


Şekil 1.6. Ferromanyetik bir malzemeye özgü histeresiz çevrimi [2]

1.3.3. Diyamanyetizma

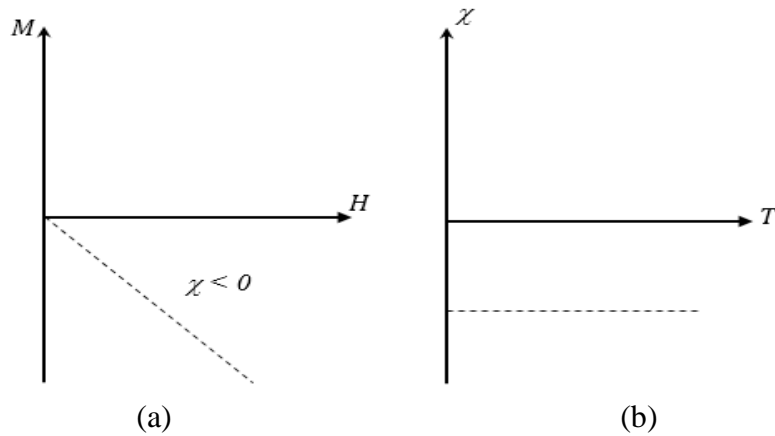
Mıknatıslanma düzeyi çok düşük malzemelerdir. Manyetiklik özelliğini, dışardan uygulanan manyetik alan şiddeti ile kazanır ve ancak bu alan oldukça koruyabilir. Diyamanyetik özellik gösteren malzemeler çiftlenmemiş elektronlara sahip değıllerdir. Bu

yüzden dış manyetik alan etkisi olmadığı sürece atomik manyetik dipol momentleri sıfıra eşittir. Diyamanyetik malzemeler, uygulanan dış manyetik alana zıt yönde mıknatıslanma gösterirler. Uyarılmış manyetik momentin şiddeti oldukça küçüktür ve uygulanan alana zıt yöndedir. Diğer bir deyişle diyamanyetik bir malzeme, negatif manyetizma gösterir. Bu nedenle bağıl geçirgenlik μ_r 1'den küçüktür ve manyetik alınganlığın değeri negatiftir. Katı malzemeler için diyamanyetik duygunluk SI birim sisteminde, $\chi \cong -10^{-5}$ gibi küçük bir değere sahiptir. Bu malzemelere örnek olarak su, pek çok organik madde (yağ ve plastik ...) ve çeşitli metaller (Hg, Au, Bi ...) ve Süperiletkenler gösterilebilir [5].



Şekil 1.7. Diyamanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Manyetik alan yokluğunda, b) Manyetik alan uygulandığında ve c) Manyetik alan kaldırıldığında

Şekil 1.7' de görüldüğü gibi, alan uygulanmaması durumunda malzemede dipol momentleri mevcut değildir. Alanın varlığında dipol momentleri uyarılarak, uygulanan alan yönünün tersine yönelmektedir. Alanın kaldırılmasıyla dipol momentler yok olmuştur.

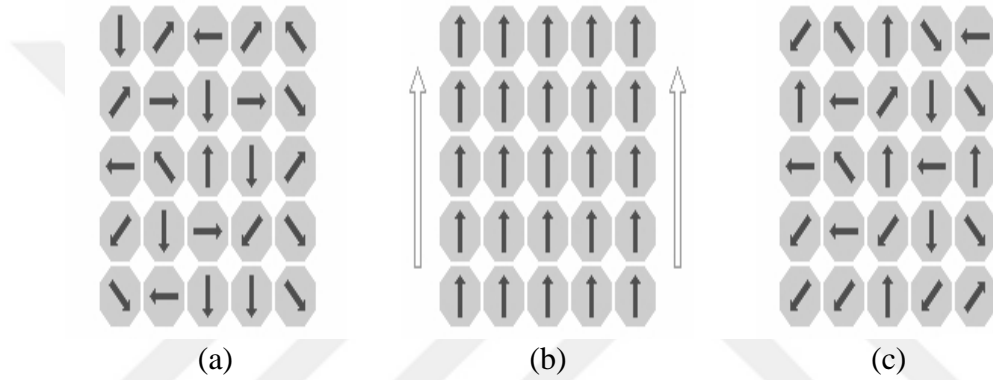


Şekil 1.8. Diyamanyetik malzemenin $B-H$ ve $\chi-T$ grafiği; a) Diyamanyetik duygunluk ile manyetik alan şiddetine bağlı değişim grafiği, b) Diyamanyetik duygunluğun sıcaklığa bağlı değişim grafiği [5]

Manyetik hassasiyet (χ) negatif ve sifira yakındır. Sıcaklık ile bir ilişkisi neredeyse yoktur [5].

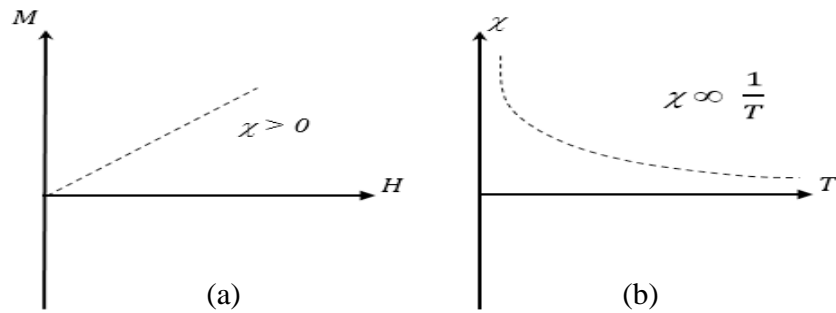
1.3.4. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerde manyetik momentlerin durumu Şekil 1.9 ile sembolize edilmiştir.



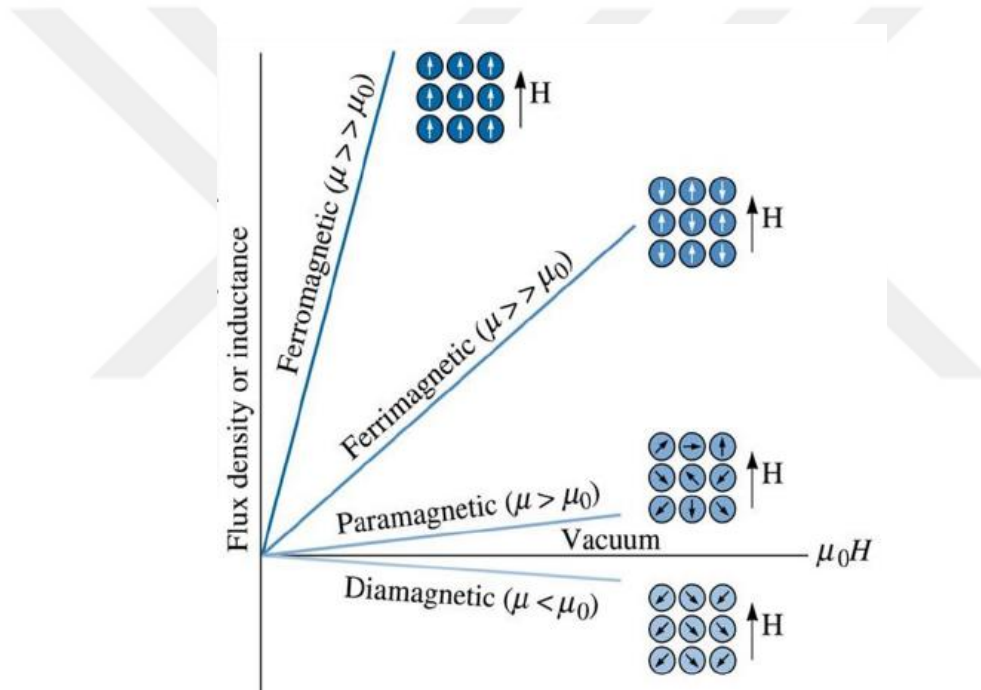
Şekil 1.9. Paramanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Manyetik alan uygulanmadan önce, b) Manyetik alan uygulandığında, c) Uygulanan manyetik alan ortamdandan kaldırıldığında

Dış alan yokluğunda manyetik dipol momentler rastgele yönelimlere sahip halde bulunur (Şekil 1.9a). Dışarıdan uygulanan alan neticesinde rastgele yönelimde olan manyetik momentler uygulanan alan ile aynı doğrultuda yönelmeye başlar (Şekil 1.9b). Dışarıdan uygulanan manyetik alanın kaldırıldığı durumda, toplam malzeme hacmine göre malzemenin net dipol momentleri yani mıknatıslanması tekrardan neredeyse sıfır olur [6].



Şekil 1.10. Paramanyetik malzemelerin manyetik duygunluk değerinin; a) Manyetik alan şiddetine bağlı grafiği ve b) Sıcaklık değişimine bağlı grafiği [6]

Dış manyetik alan şiddetinin etkisi ile malzeme içerisinde manyetik momentler dış manyetik alan ile aynı yönde dizilim sağlayarak malzemenin tamamında net bir manyetik dipol moment oluşturur. Bu nedenle dışarıdan manyetik alan uygulandığında paramanyetik malzemeler manyetik özellik göstererek mıknatıslanırlar. Böylelikle bağlı geçirgenlik μ_r 1'den büyük bir değer alır ve pozitif duygunluk gösterirler. Paramanyetik malzemeler için duygunluk (χ) pozitif, 10^{-5} ile 10^2 değerleri arasında, doğrusaldır [7]. Sıcaklık ile ters orantılı bir ilişkisi vardır [5].



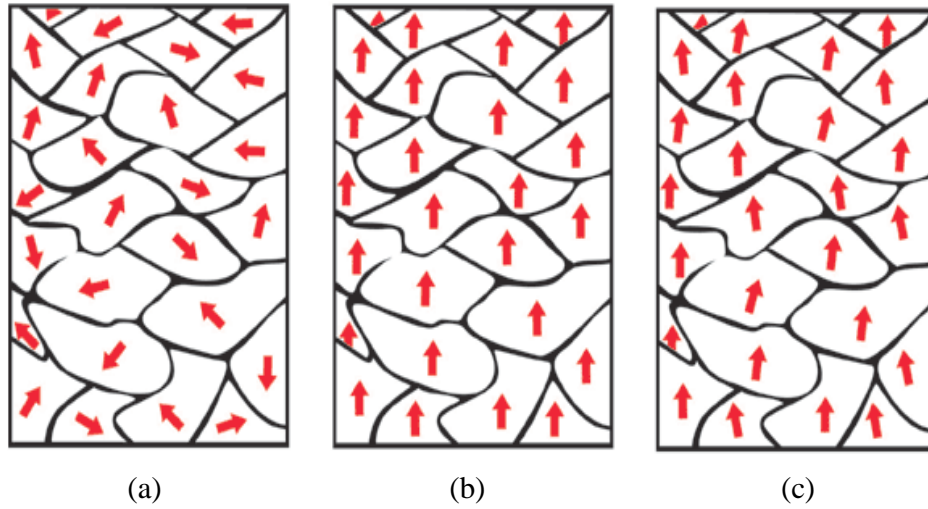
Şekil 1.11. Ferromagnetik, Ferrimanyetik, Paramanyetik ve Diyamanyetik malzemeler için şematik bir B-H eğrisi [3]

Hem diyamanyetik hem de paramanyetik malzemeler dışarıdan bir manyetik alan uygulanması durumunda manyetizasyon özelliği gösterirler. Ayrıca bunların içerisindeki akı yoğunluğu \mathbf{B} , vakumdaki değere oldukça yakındır [5].

1.3.5. Ferromanyetizma

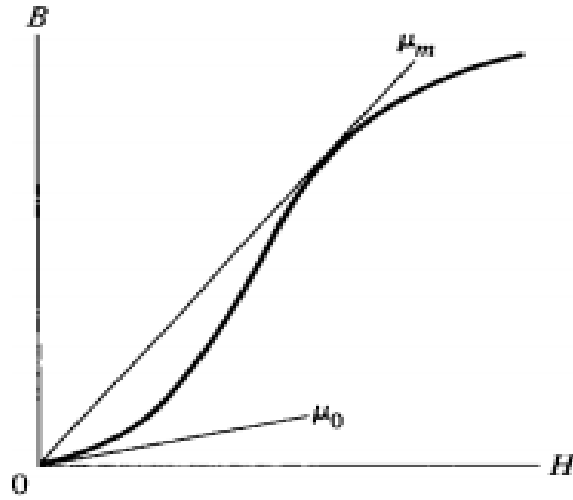
Ferromanyetik malzemeler bir dış alana ihtiyaç duymaksızın, kalıcı manyetik momente sahiptirler, manyetik davranışları kalıcıdır ve akı yoğunlukları büyüktür. Her

dipol moment komşu dipol ile güçlü etkileşim halinde olduğundan malzeme kendiliğinden manyetizasyona sahip olmaktadır. Ferromanyetik malzemelerin duygunlukları (χ) pozitif yönde ve 50 ile 10^5 aralığında bir değer alırlar [1, 5]. Böylelikle bağıl geçirgenlik ($\mu_r \gg 1$) çok büyük bir değer alır ve pozitif duygunluk gösterirler. Sonuç olarak, \mathbf{M} manyetizasyon olmak üzere, $\mathbf{H} \ll \mathbf{M}$ olduğundan $\mathbf{B} \cong \mu_0 \mathbf{M}$ yazılabilir. Bu denklem, bir ferromanyetik malzeme için manyetik akı yoğunluğu ve manyetizasyon arasındaki ilişkiyi vermektedir. Ferromanyetik malzemeler domain bölgelerinden oluşmaktadır. Domain bölgesinde bulunan manyetik dipol momentler birbirlerinin yönelimlerini etkiler. Böylece her bir dipol moment kendi komşu dipol momentleri ile aynı doğrultuya yakın yönelimdedir. Malzeme, doyum manyetizasyonuna ulaştığı durumda tek bir domain bölgesinden oluşmaktadır. Fe, Co, Ni, Gd, Dy gibi geçiş elementlerinde ve nadir toprak elementlerinde görülebilir. Aşağıda Şekil 12’de ferromanyetik bir malzemenin; dış manyetik alan yokluğunda, dış manyetik alan varlığında ve dış manyetik alan etkisi kaldırıldığı zamanlardaki manyetik dipol momentlerin dizilimleri verilmiştir [1, 5].



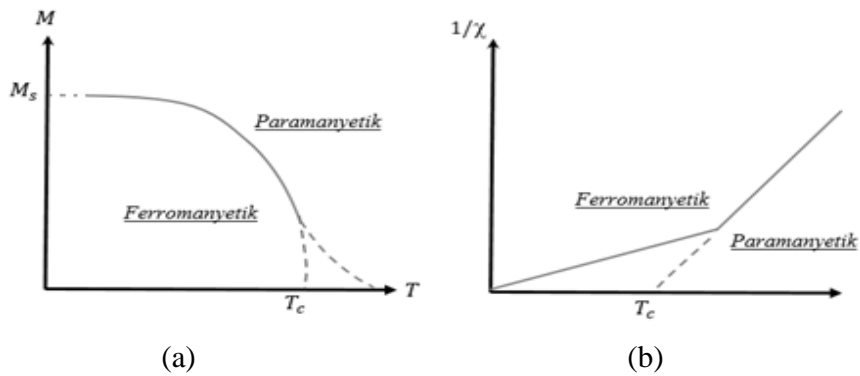
Şekil 1.12. Ferromanyetik malzeme içerisinde manyetik dipol momentlerin dizilimleri; a) Dış manyetik alan yokluğunda manyetik dipol momentler, b) Dışarıdan manyetik alan uygulandığında manyetik momentler, c) Dış manyetik alan etkisi kaldırıldığında manyetik dipol

Şekil 1.12 incelendiğinde alanın yokluğu, uygulanması ve kaldırılması evrelerinde net olarak manyetik dipol momentlerinin mevcut olduğu görülmektedir.



Şekil 1.13. Ferromanyetik malzemeler için şematik bir B-H eğrisi

Ferromanyetik malzemelerde manyetik duygunluğun sıcaklık ile değişimi Curie-Weiss kuramı ile açıklanmaktadır. Bu kurama göre ferromanyetik malzemelerde sıcaklık arttıkça mıknatıslanma azalır ve belli bir değerde mıknatıslanma neredeyse sıfır olur. Bu sıcaklık değeri Curie Sıcaklığı (T_C) olarak adlandırılmıştır [8]. Ferromanyetik malzemelerde manyetik duygunluk yüksektir; manyetizasyon, Curie sıcaklığının (T_C) üzerinde, H arttıkça lineer biçimde yükselir ve paramanyetik davranış gözlenir (B = manyetik akı yoğunluğu, T = mutlak sıcaklık, C = malzemenin Curie sabiti, χ = duyarlılık).



Şekil 1.14. Ferromanyetik malzemelerde a) Mıknatıslanmanın sıcaklık değişimine göre, b) Ters duygunluğun sıcaklık değişimine göre grafiği.

1.3.6. Antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma

Ferromanyetik malzemelerde manyetik özelliklerine bağlı olarak antiferromanyetik ve ferrimanyetik şeklinde alt gruplar da bulunmaktadır.

1.3.6.1. Antiferromanyetizma


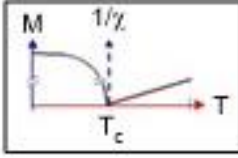
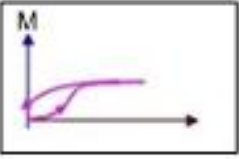
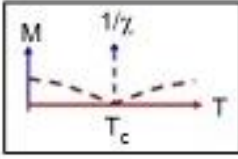
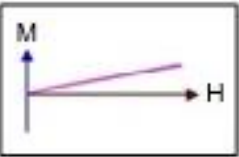
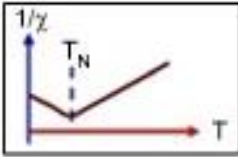
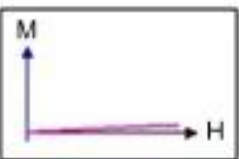
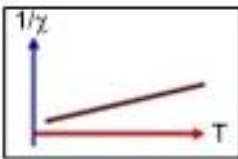
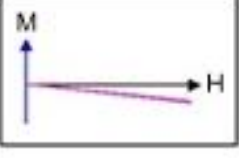
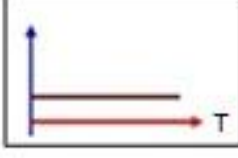
Antiferromanyetik malzemeler genellikle farklı iki manyetik örgü sisteminin karışımı olarak düşünülebilir (Mn_2O_2 iyonik bileşiği vb. gibi). Ferromanyetik malzemelerde manyetik momentleri aynı büyüklük, aynı yön ve yönelime sahipken, antiferromanyetik malzemelerde manyetik momentler aynı büyüklük fakat zıt koştü yönelimlere sahiptirler. Bu sebeple antiferromanyetik malzemelerde toplam manyetik moment sıfırlanmaktadır. Bu özelliğinden dolayı bu malzemelere antiferromanyetik denir [9]. Manyetik alan uygulandığında antiferromanyetik malzeme içerisindeki atomik manyetik momentlerin dizilimleri manyetik alana paralel fakat zıt yönlü olmaktadır. Neel Sıcaklığı antiferromanyetik malzemelerde bir dönüm noktasıdır. Bu malzemeler Neel Sıcaklığının altında antiferromanyetik özellik gösterirken Neel Sıcaklığı üzerinde paramanyetik özellik gösterir [8]. İyonik bileşiklerin çoğu (oksitler, sülfatlar vb.) ve bazı elementler (Cr, Mn vb.) antiferromanyetik özellik göstermektedirler.

1.3.6.2. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler, antiferromanyetik malzemeler ile benzer manyetik moment dizilimine sahiptirler. Bu manyetik malzemelerde moment dizilimleri zıt koştü lakin farklı büyüklüklerde bulunur. Bu sebeple toplam manyetik moment sıfırdan farklı bir değere sahiptir. Böylece ferrimanyetik malzemelerde kendiliğinden mıknatıslanma gösterirler. Ferrimanyetik ve antiferromanyetik malzemeler ferromanyetik malzemeler gibi yüksek pozitif alınganlığa sahiptirler [5].

Tip	Spin	Örnek
Ferromagnetik Tüm spinler birbirine paraleldir: doğal magnetizasyon $M \equiv a + b$		Fe, Co, Ni, GD, Dy, SmCo ₅ , SM ₂ Co ₁₇ , Nd ₂ Fe ₁₄ B
Ferrimagnetik Spinlerin çoğu birbirine paraleldir, bazıları antiparaleldir $M \equiv a - b > 0$		magnetit (Fe ₃ O ₄), yitri- yum demir garnet (YIG), GdCo ₅
Antiferromagnetik Periyodik paralel-antiparalel spin dağılımı vardır: $M = a - b = 0$		krom, FeMn, NiO
Paramagnetik Spinler bir dış magnetik alana paralel düzenlenme eğilimindedir. $M = 0 \text{ } H = 0, M > 0 \text{ } H > 0$		oksijen, sod- tum, alümin- yum, kasyum, uranyum
Diamagnetik Spinler bir dış magnetik alana antiparalel düzenlenmedir $M = 0 \text{ } H = 0, M < 0 \text{ } H > 0$		süperiletkenler, nitrojen, bakır, gümüş, altın, su, organik bileşikler

Şekil 1.15. Manyetik davranış tipleri [10]

Magnetizasyon $M \equiv M(H)$	Magnetik Duyarlık $\chi_{mag} \equiv \chi_{mag}(T)$	Yorum
		Ferromagnetler: Duyarlık yüksektir; magnetizasyon, Curie sıcaklığının (t_c) üzerinde, H arttıkça yükselir ve paramagnetik davranış gözlenir.
		Ferrimagnetler: Ferromagnetler gibi davranırlar; farklılık etkinin $t > t_c$ 'de, $1/\chi$ 'nin doğrusal (lineer) olmamasıdır.
		Antiferromagnetler: $t > t_{no}$ (Neel sıcaklığı)'de paramagnet gibidir. $t < t_{no}$ de χ küçüktür fakat, t bağımlılığı paramagnetlerden oldukça farklıdır
		Paramagnetler: χ sıfırdan biraz yüksektir ve t arttıkça azalır; $1 / \chi$ (t) doğrusal bir ilişki gösterir.
		Diamagnetler: Duyarlık, χ , negatif ve sıfıra yakındır; sıcaklığa bağımlılık yoktur.

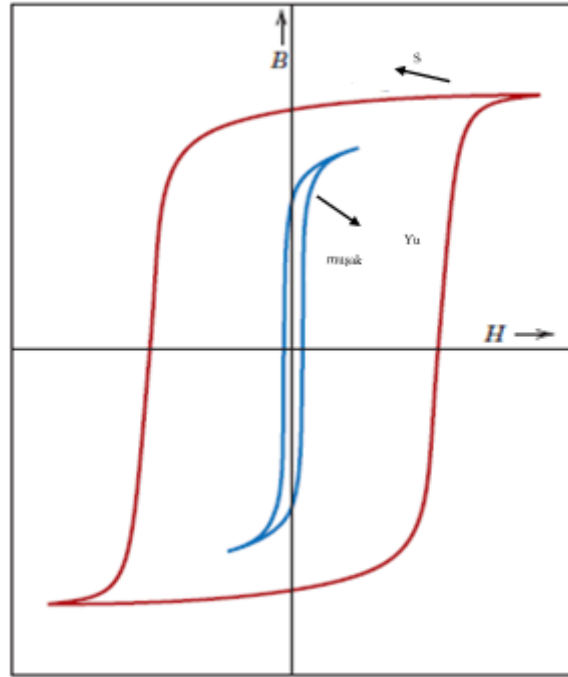
Şekil 1.16. Manyetizma tipleri [10]

1.4. Manyetik Malzemelerin Teknolojik Kullanım Alanları

Manyetik malzemelerin teknolojik kullanım alanları oldukça geniş bir yelpazede kendisine yer bulmuştur. Teknolojik kullanım açısından manyetik malzemelerin sınıflandırması için **B-H** eğrisinin analizi sıklıkla kullanılan bir değerlendirme aracıdır. Manyetik malzemeler Histeresis eğrisindeki manyetizasyonun sıfır olduğu koersivite (H_c) değerlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflar yumuşak manyetik malzemeler, Orta sertlikteki manyetik malzemeler ve sert manyetik malzemelerdir. Bu sınıflar ve sınıfların sınırlarını belirleyen H_c değerleri Tablo 1.1 ile verilmiştir [11, 12].

Tablo 1.1. Koersivite (H_c) değerlerine göre, manyetik malzemelerin uygulama alanları [11, 12]

<i>Malzeme Tipi</i>	<i>H_c (A/m)</i>	<i>Uygulama Alanları</i>
Yumuşak	$H_c < 1000$	Elektromıknatis, trafo, motor, jeneratör
Orta	$10.000 < H_c < 50.000$	Manyetik kayıt
Sert	$50.000 < H_c$	Hoparlör, video kayıt cihazı, TV, saat



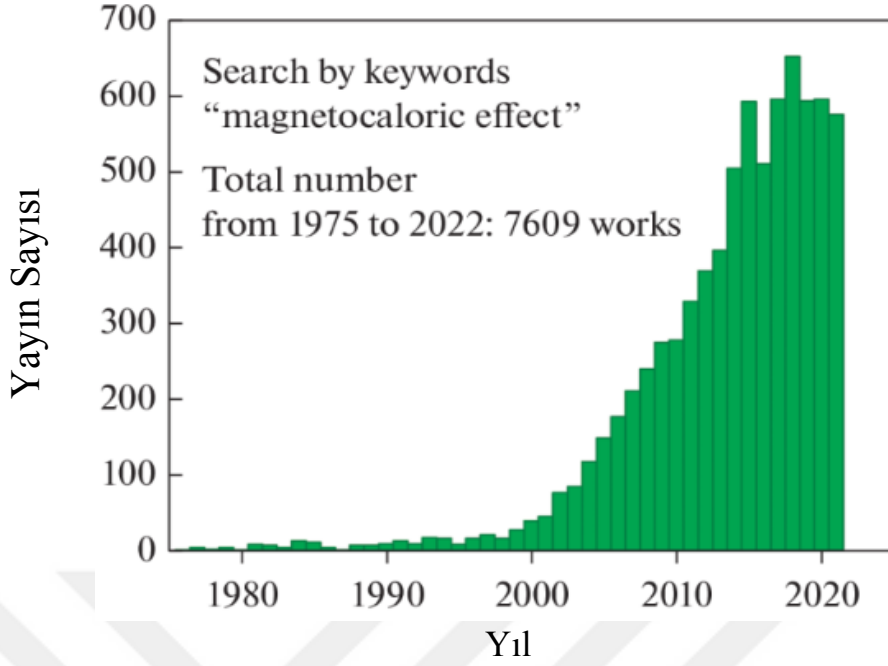
Şekil 1.17. Yumuşak-Sert Ferromanyetik malzemenin Histeresis çevrimleri [11, 12]

Tablo 1.1 ile verilen uygulama alanları çok geniş olmasının yanında malzemelerin manyetik özelliklerine göre Süperiletkenlik ve uygulamaları, manyetik soğutma teknolojileri gibi tabloda verilmeyen fakat yine çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlar arasında manyetik soğutma teknolojileri sahip olduğu enerji verimliliği potansiyeli ve çevri dostu olma özelliğinden dolayı giderek artan bir potansiyele sahip uygulama alanı olarak göze çarpmaktadır [11, 12].

1.5. Manyetik Soğutma

Günlük yaşantıda evde ve endüstride klimalar, buzdolapları vb. soğutma sistemleri, vazgeçilmez bir yere sahiptirler. Bu soğutma sistemleri, geleneksel olarak soğutucu gazlarının yüksek gaz basıncına dayalı çalışan sistemlerdir. Bu soğutucu gazlar,

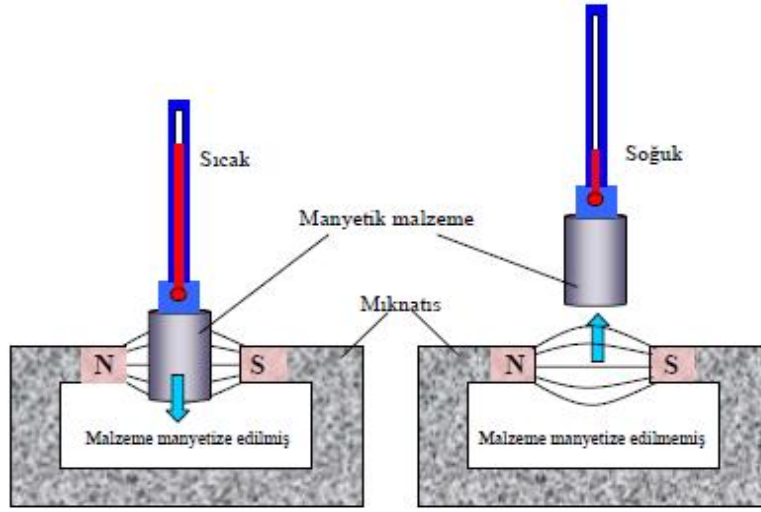
kloroflorokarbon (CFC), hidrokloroflorokarbon (HCFC) ve hidroflorokarbon (HFC)'lardır. Bu gazlar çevre-yaşam dostu olmayıp ozon tabakasına zarar verdikleri gibi küresel ısınmaya da neden olurlar. Soğutma sistemlerinin enerji tüketimindeki büyük payı ve geleneksel soğutma sistemlerinde kullanılan CFC türü zararlı gazların çevreye, yaşama ve ozon tabakasına olumsuz etkileri nedeniyle 1987 yılında 100 kadar ülkede Montreal Protokolü imzalanarak bu zararlı gazların kullanımına sınırlama getirilmiştir. Bu soğutucu gaz sistemlerinin çevre-yaşam bütününe verdiği zarar ve düşük verimli olması nedeniyle soğutma sistemleri için yeni teknolojilerin araştırılmasının arayışına başlanmasına neden olmuştur. Araştırılan teknolojiler arasında Manyetik Soğutma (MS) teknolojisi göze çarpmaktadır. MS sistemlerinin kalbinde Manyetokalorik Etki (MKE) prensibi yatmaktadır. MKE prensibini tanımlayacak olursak, en sade ve genel tabiriyle manyetik bir malzemeye dışarıdan uygulanan manyetik alan değişiminin etkisiyle, manyetik malzemede meydana gelen sıcaklık değişimi şeklinde tanımlanabilir. MS ve MKE prensibi ilk kez 1881 yılında Emil Warburg tarafından saf demirde gözlemlenmiş ve tanımlanmıştır [13]. 1881 yılında Emil Warburg' un çalışmalarından sonra teorik ve uygulamaya dönük ilk çalışmalar 45 yıl sonra aralarında bir ilişki olmaksızın 1926 ve 1927 yıllarında Peter Debye [14] ve William Francis Giaque [15] tarafından başlatılmıştır. Yapılan bu ilk uygulamalarda manyetik malzeme olarak paramanyetik tuzlar kullanılmış ve adiyabatik demanyetizasyon yapılarak ultra düşük sıcaklıklara ulaşmak hedeflenmiştir. Manyetik soğutucu sistemleri üzerinde ise, 1933 W.F. Giaque ve D.P. MacDougall tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda [16], 61 kg gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_{3.8}H_2O$) paramanyetik tuzu kullanılarak 8 kOe' lik manyetik alan altında 1.5 K' lik başlangıç sıcaklığı 0.25 K' e kadar düşürülmüştür. Akabinde bu çalışmayla beraber düşük sıcaklıkların (mK) ultra düşük sıcaklıklara (μ K) indirilmesine yönelik deneysel çalışmalar hız kazanmıştır. 1976 yılında ilk kez G.V. Brown tarafından manyetik soğutucu sistemlerde Gd ve Gd-bazlı alaşımların kullanılması manyetokalorik özellikleriyle ilgili çalışmaların oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız kazanmıştır [17]. Bu artışa oda sıcaklığında yüksek MKE gösteren yeni manyetik malzemeler sebep olmuştur. Böylelikle oda sıcaklığında çalışabilecek manyetik soğutucular yapılabilmektedir. Bu soğutma teknolojilerine yönelik deneysel çalışmaların sayısı günümüz zamanda da sürekliliğini koruyarak artmaya devam etmektedir.



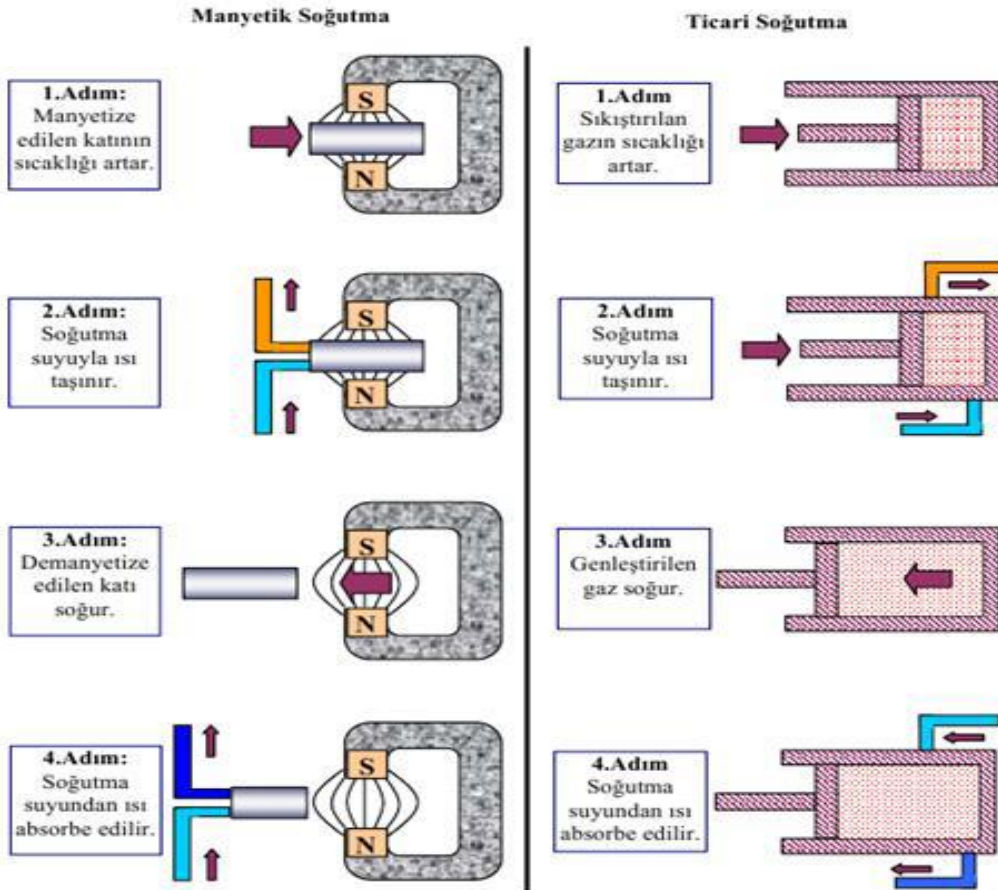
Şekil 1.18. Manyetokalorik etki ile ilgili yayın sayısının yıllara göre dağılımı [18]

1.5.1. Manyetokalorik etki

En temel düzeyde açıklamak gerekirse MKE, manyetik malzemeye uygulanan manyetik alanın malzemede oluşturduğu sıcaklık değişiminin ölçüsüdür. Yani, uygulanan manyetik alan neticesinde malzeme çevreden ya ısı alır (endotermik tepkime) ya da çevreye ısı (ekzotermik tepkime) verir. Aynı zamanda, manyetokalorik etki, manyetik malzemelere ait tepkime yönü, istemlilik vb. iç özelliklerini de göstermektedir. Bu, endotermik ve ekzotermik tepkimeler malzemedeki entropi değişimi ile doğrudan bağlantılıdır. Bu durumu açıklayacak olursak; çevre ile sistemin ısısal olarak yalıtılmış bir ortamda manyetik malzemeye güçlü bir manyetik alan uygulandığında, malzemenin gelişigüzel yönelmiş olan spin momentleri uygulanan alan yönünde dizilir ve bu da sistemin manyetik açıdan daha düzenli bir yapı oluşturmasına sebep olur. Yani, termodinamiğin 2. Yasasında da belirtilen, sistem düzensizliğinin ölçüsü olan entropi azalır. Bunun sonucu olarak, azalan entropi, tepkimenin istemliliği nedeniyle dengesini yeniden eski haline getirmek için sistem sıcaklığını arttırır. Dolayısıyla malzeme yani sistem ısı soğurarak çevresini soğutur. Manyetik soğutma sistemi bu temele dayalıdır. Manyetik alan kaldırıldığı zaman ise, spin momentler yeniden gelişigüzel bir şekilde yönelir, sistemin entropisi artar ve toplam entropiyi sabit tutmak adına örgü ve elektronik entropi azalır ve metal soğur. Emil Warburg İlk olarak 1881 yılında bu süreci saf demirde keşfetmiştir. Manyetik alan altındaki saf demirin ısındığı gözlemlenmiştir [13].



Şekil 1.19. Manyetokalorik etkinin şematik gösterimi [19]



Şekil 1.20. Manyetik soğutma ve ticari soğutma sisteminde 4 adımda gerçekleşen soğutma sürecinin sembolik gösterimi [19]

Şekil 1.21'e göre; manyetik soğutma sistemi:

1. Adımda uygulanan alan ile manyetik malzemenin spin momentleri alan ile eşgüdümlü yönlenir. Böylece malzemenin entropi değişimi azalır. Sıcaklığı ise, adiyabatik olarak ΔT_{ad} kadar artacaktır.
2. Adımda ısısı artan sistemin üzerinden akışkan geçirilerek malzemenin soğuması sağlanır. Böylece malzeme manyetik olarak düzenli ve soğutulmuş olacaktır.
3. Adımda uygulanan alan kaldırılınca malzeme spin momentleri eski düzene dönüp entropi değişimi artacaktır. Böylelikle malzeme adiyabatik olarak ΔT_{ad} kadar soğuyacaktır.
4. Adımda akışkan tekrar sistem üzerinden geçirilerek akışkanın soğuması ve sistemin ısınması sağlanır. Böylelikle manyetik soğutma sisteminin bir periyodu tamamlanmış olur.

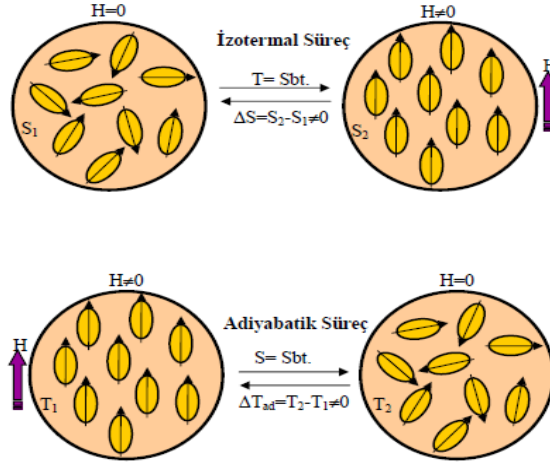
Şekil 1.21'e göre; ticari soğutma sistemi:

1. T sıcaklığındaki belirli bir hacme sahip gaza P basıncı uygulanırsa, gaz sıkışarak adiyabatik olarak ısınır.
2. Bu ısı soğutma suyuyla taşınır. Akışkan ısınırken sistem soğur. Böylece sistem yine T sıcaklığına ulaşır.
3. Sistem üzerindeki P basıncı kaldırılırsa, gaz genişler ve sıcaklık azalır. Böylelikle sistem ΔT kadar soğuyacaktır.
4. Akışkan tekrar sistem üzerinden geçirilerek akışkanın soğuması ve sistemin ısınması sağlanır. Böylelikle ticari soğutma sisteminin bir periyodu tamamlanmış olur.

Özetle manyetokalorik etkide temel olan, uygulanan manyetik alanın varlığında veya yokluğunda malzemenin ısıyı alması veya vermesidir. Şöyle ki, manyetik malzemelere ait manyetokalorik etkisi manyetik alan varlığı ve yokluğu olmak üzere iki süreçte ölçülebilir. Bu süreçler, sırasıyla izotermal ve adiyabatik adımlardır [19].

İzotermal süreçte; sabit sıcaklıkta malzemeye yani sisteme manyetik alan uygulanır. Uygulanan alan sayesinde malzemenin spin momentleri alan yönünde yönlenir ve malzeme atomik olarak manyetik bir düzene girer. Böylelikle entropi değişimi azalır.

Adiyabatik süreçte ise; manyetik alanın ortadan kaldırılır ve manyetik malzemenin sıcaklık değişimi gözlenir. Böylece malzeme ya ısınır ya da soğur.



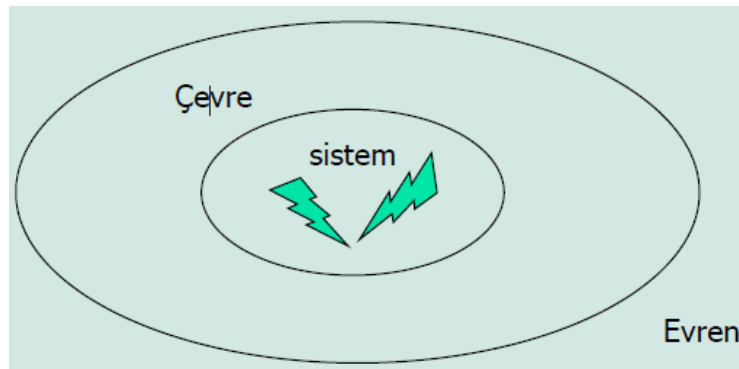
Şekil 1.21. Manyetokalorik etkiyi meydana getiren iki temel adımın şematik gösterimi [19]

1.5.2. Manyetokalorik etkinin temel termodinamiği

1.5.2.1. Genel termodinamik

Manyetokalorik etkinin termodinamiğinin ve manyetik malzemelerin manyetik ısı özelliklerinin kavranması için genel termodinamik konusunun hatırlanması büyük önem arz etmektedir. Özellikle Entropi kavramı üzerinde durarak manyetokalorik etkinin termodinamiği ifade edilecektir.

Yunan alfabesinde “İsı” “Termo”, “Güç” ise “Dinamik” anlamına gelmektedir. “Termodinamik” bu iki terimden oluşmaktadır. Genel olarak termodinamik bir sistem üzerindeki ısı, iş ve enerji etkilerini inceleyen bir bilim dalıdır [20].



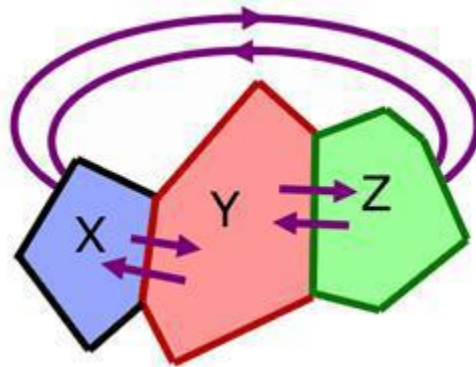
Şekil 1.22. Termodinamikte fiziksel ve kimyasal olayların yer şeması

Yukarıdaki şekle göre: **Sistem**: Termodinamikte; canlı veya cansız birbiriyle etkileşime giren çok küçük ya da çok büyük yapılar olarak tanımlanabilir. Sistemler kendi içerisinde 3'e ayrılır. Yalıtılmış sistem: Hacim, kütle ve enerjide bir değişim olmaz.

Kapalı sistem: Çevre ile yalnızca enerji alış-verişi olur. **Açık sistem:** Çevre ile madde ve enerji alış-verişi yapabilir. Sistem homojen veya heterojen olabilir. Homojen sistem tüm yönüyle tekdüzedir yani ölçüme tabi tüm özellikler sistemin her yerinde aynı değerdedir. Böyle bir sistem tek fazdan oluşur. Heterojen sistem birden fazla faz içerir. Heterojen bir sistemin ölçüme tabi herhangi bir noktasındaki bir özellik aynı değildir. **Çevre:** Sistemle etkileşebilen sistemi çevreleyen ortamdır. Yani bir sistem, bir çevre içerisinde yer alır. **Evren:** Sistem ve çevre birlikte evreni oluşturmaktadır [20]. Termodinamik ayrıca; zaman, tepkime mekanizması, tepkimenin nasıl oluştuğunun dışında basınç, hacim, ısı ve kimyasal bileşimler ile ilgilenir. İç enerji (U), serbest enerji (F), entropi (S) ve Gibbs serbest enerji (G) gibi işlevleri mevcuttur. Sistemin iç enerjisi (U); hacim (V) ve uygulanan dış manyetik alanın şiddetinin (H) bir fonksiyonu olarak, $U = U(S, V, H)$ şeklinde tanımlanır. Ayrıca iç enerjiyi entropi, hacim ve manyetik moment cinsinden, $U = U(S, V, M)$ olarak tanımlamak da mümkündür.

1.5.2.2. Termodinamiğin kanunları

Termodinamiğin 0. kanunu: Bu yasa sonradan bulunma ve anlaşılması kolay olduğundan 0. yasa adını almıştır. Herhangi x, y, z sistemlerinden x ile y birbiriyle termal dengede (aralarında ısı ve madde alışverişi olmuyorsa) y ile z de termal dengede ise x ve z'nin de termal dengede olacağından bahseder. Sonuç olarak $T_x = T_y$ iken $T_y = T_z$ ise $T_x = T_y = T_z$ 'dir [20].



Şekil 1.23. Termodinamikte termal dengenin şematik gösterimi

Termodinamiğin 1. Kanunu: Bir sistemdeki toplam iç enerji (iç enerjisindeki artış: $U_2 - U_1 = \Delta U$), sisteme giren ya da çıkan ısı ve iş fonksiyonları ile alakalıdır. Yani hiçbir enerji yoktan var edilemez veya var olan enerjide yok edilemez. $\Delta U_{sistem} + \Delta U_{ortam} = 0$

(enerjinin korunumu). Ancak, enerjinin dönüşümü söz konusu olabilir [21]. Bu durum formüleştirilirse: $\Delta U = Q - W$ şeklinde tanımlanır. Burada ΔU sistemdeki toplam enerji değişimini (enerji farkı), Q ısıyı, W ise işi temsil etmektedir.

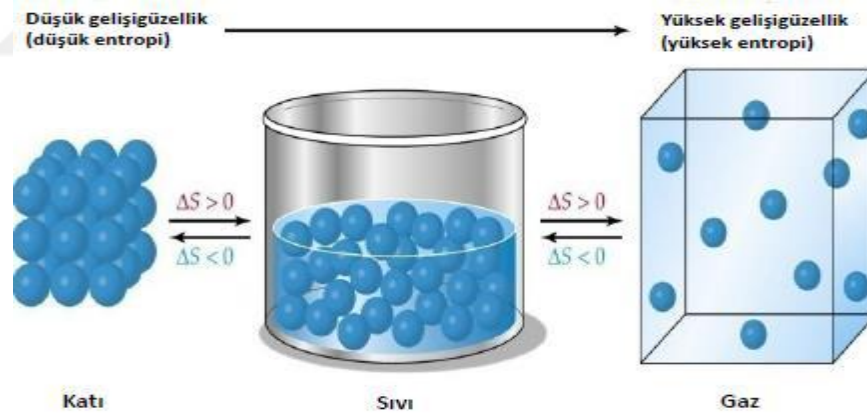
Entalpi: Doğada tepkimeler çoğunlukla sabit basınç altında gerçekleşir. Bu nedenle, bu tür tepkimelerde ısı değişimini açıklamak için entalpi (H) adı verilen bir ifade kullanılır. H bir durum fonksiyonudur. Herhangi bir termodinamik sistemin enerji değişikliği sistemin ilk ve son durumuna bağlıdır. Sistemin son durumuna hangi hızla geldiğinin bir önemi yoktur. H iç enerjinin yanı sıra mekanik iş ile de ilgilidir. Entalpinin mutlak değeri ölçülemez ancak entalpi değişimi (ΔH) bulunabilir. Entalpi değişimi sabit basınç (P) altında herhangi bir sistemin kazandığı veya kaybettiği ısıya (Q) eşittir. Kapalı bir sistemde yani; termal olarak izole bir ortamda sadece yapılan işten (W) söz edilebilir ve bu süreç adiyabatik bir süreçtir. ($\Delta V = V_2 - V_1 = W$) Lakin sistem ile çevre arasından bir iş (W) söz konusu ise bu eşitlikten söz edilemez ($\Delta V \neq V_2 - V_1 \neq W$). Özetle bu yasaya göre; enerji korunur, lakin enerjinin dönüşümü olabilir. Sistemin iç enerji değişimi ise, sistem üzerine yapılan iş ve ısı alışverişine bağlıdır [21].

Termodinamiğin 2. Kanunu: Sıcaklık farkı olan iki cisimden soğuk olandan sıcak olana kendiliğinden ısı transferi gerçekleşmez. Burada ısı transferinin olabilmesi için mutlaka bir işin yapılması gerekir. Bir değişimin entropisi ve istemliliği arasındaki ilişkiyi Termodinamiğin II. Kanunu şu şekilde ifade eder: “Her istemli olayda evrenin toplam entropisi artar ve evren zaman geçtikçe bir denge hâline yaklaşır.” Sıcaklık, moleküllerdeki hareket serbestliğini artırarak entropinin yükselmesini sağlar. Sıcaklığı yüksek olan maddelerin entropileri de yüksektir. Entropisi en düşük maddenin sıcaklığı mutlak sıfır ($-273,15$ °C) sıcaklığıdır. O hâlde mutlak sıfır sıcaklığında en düzenli yapı, entropi için bir başlangıç noktası olarak kabul edilebilir [21, 22].

Entropi: Tepkimeler ekzotermik ($\Delta H < 0$) ya da endotermik ($\Delta H > 0$) olarak gerçekleşirler. Bazı tepkimeler uyarısız (istemli) bazıları da uyarılı (istemsiz, katalizör yardımı) olarak gerçekleşir. Örneğin: Buzun oda sıcaklığında erimesi ($\Delta H > 0$), nötrleşme tepkimeleri ($\Delta H < 0$), suyun yüksek potansiyel enerjili alandan, düşük potansiyel enerjili alanlara akması, Isı her zaman sıcaktan soğuğa akması vb. gibi olaylar herhangi bir uyarıya gerek kalmadan olur. Termodinamiğin II. Kanunu bu tek yönlü eğilimi veya dönüşümü açıklamaya çalışır. Doğada veya günlük yaşamda bazı olaylar ise asla kendiliğinden gerçekleşmez (paslı demirin tekrar eski haline dönmesi, suyun da hidrojen ile oksijen gazına kendiliğinden dönüşmesi vb.). İstemli tepkimeler endotermik (oda sıcaklığına

birakılan buz parçasının erimesi) veya ekzotermik (demirin paslanması) yönde olabilir. İstemli tepkimeler maddenin düşük enerjili ve daha düzensiz olma eğilimidir. Yani evrenin düzenli durumdan düzensiz duruma eğilimi kaçınılmazdır. Kendiliğinden gerçekleşen herhangi bir süreçte sistem ve çevrenin toplam entropisi artar. O halde; entropi, madde ve enerjinin düzensizlik halinin ve kullanılmayan termal enerjinin (moleküllerin termal hareketlerinden kaynaklanan ısı enerjisi) bir ölçüsüdür [21, 22]. Entropi “S” sembolü ile gösterilir. Birimi $J/Kmol$ dır. Entropideki değişim ise $(\Delta S = S_2 - S_1)$ ile gösterilir. Sistemin entropisinin artması sistemin düzensizliğini artırırken enerji verme kabiliyetini yani işe yararlılığını da artırmaktadır. Bir durum fonksiyonu olan entropinin tam diferansiyel formu sonsuz kısa bir işlem süresinde ısının zamana oranı şeklinde yazılabilir $\frac{dQ}{T}$. Bir sistemin entropi değişimi ise aşağıdaki bağıntıya elde edilebilir [21, 22].

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \quad (1.10)$$



Şekil 1.24. Katı, sıvı ve gaz hâllerinde entropi değişimi (ΔS)

Yukarıdaki görselde düzenli yapıya sahip katı su moleküllerin ısıtılarak daha düzensiz yapı olan gaz haline geçerken entropi değişimi ve gaz halden düzenli yapı katı hale geçerken entropi değişimi görülmektedir. Evrendeki toplam entropi değişimi, sistemin ve ortamın entropi değişimlerinin toplamına eşittir ($\Delta S_{toplam} = S_{sistem} + S_{ortam}$). Sistem kapalı sistem olursa toplam entropi değişimi $\Delta S_{toplam} = 0$ olacaktır. Entropi aynı zamanda bir olasılık işlevidir. Yukarıdaki şekil göz önüne alınırsa, düzensiz bir hâlin yüksek bir

olasılığa ve büyük bir entropiye, düzenli bir hâlin ise düşük bir olasılığa ve küçük bir entropiye sahip olduğu çıkarımını yapabiliriz [23, 24].

Serbest Enerji: Kimyasal bir tepkimenin yönü ve süresi, tepkime sırasında iki faktörün ne derece değişeceğine bağlıdır. Bunlar, entalpi (ΔH , tepkimeye girenlerin ve çıkanların ısı içeriklerindeki değişimlerin ölçüsüdür) ve entropidir (ΔS , tepkimeye girenlerin ve çıkanların gelişigüzelliği ve düzensizliğindeki değişimin ölçüsüdür). Bu terimler kendi başlarına tepkimelerin istemlilik yönünü saptamak için yeterli değildir. Lakin, matematiksel olarak birleştirildiğinde entalpi ve entropi tepkime yönünü (istemli-istemli) tahmin eden serbest enerji kavramını oluşturur. Yapılan açıklamalar neticesinde dikkate alınması önem arz eden bazı termodinamik eşitlikler şu şekilde sıralanabilir,

- $\Delta U = Q - W$ (Termodinamiğin 1. Kanunu),
- $W = P \cdot \Delta V$ (sabit P' de),
- $\Delta Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$,
- $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ (Termodinamiğin 2. Kanunu),
- $T \cdot \Delta S = \Delta U + P \cdot \Delta V$,
- $\Delta U + P \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S = 0$,
- $\Delta U - T \cdot \Delta S = \Delta G$ (Serbest Enerji-Gibbs Enerjisi) [23, 24].

Entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerjideki değişimin fiziksel sonuçlarına göre, çalışılacak bileşiğin farklı sıcaklık seviyelerindeki istemlilik durumları Tablo 1.2'de yer almaktadır.

Tablo 1.2. Entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerjideki değişimin fiziksel sonuçlarına göre, çalışılacak bileşiğin farklı sıcaklık seviyelerindeki istemlilik durumları [21, 22]

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$	Olduğunda tepkime bütün sıcaklıklarda istemlidir. (Kendiliğinden oluşur.)
2) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$	Tepkime hiçbir sıcaklıkta kendiliğinden oluşmaz (istemlidir).
3) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$	Tepkime düşük sıcaklıklarda istemlidir, yüksek sıcaklıklarda ise pozitif yönde istemlidir.
4) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$	Yüksek sıcaklıklarda negatif ve yazıldığı yönde istemli.

Termodinamiğin 3. yasası: Eğer mutlak sıfır noktası olan 0 Kelvin'e (-273 °C) inilirse, bu sıcaklığa inebilen tüm parçacıkların entropileri birbirine eşit olur. 2. yasada

olduğu gibi, bu yasada da kalıplaşmış bir tanım vardır. Bu kanun esasen 0 K'de parçacığın entropisinin sıfıra inerek tüm parçaların enerjisinin birbirine eşit olacağını söyler. Gazlardan sıvı ve katılara doğru gidildikçe düzenlilik artar. Birçok katı maddenin tanecikleri belirli bir geometrik düzen içinde bulunur ve entropileri sıvı ve gazlara göre en düşüktür. Kristalin düzenli yapısı hiç bozulmaya uğramasaydı; yani her atom düzenli, yerinde ve minimum enerjili olsaydı o zaman entropi sıfır olacaktı (-273 °C). Böyle bir durum ancak mükemmel bir kristalde tüm titreşim hareketlerinin bittiği mutlak sıfır sıcaklığında olabilir. Bunu Termodinamiğin III. Kanunu açıklar. Bu kanuna göre mutlak sıfır noktasında bütün saf maddelerin (element ve bileşiklerin) kristalleri sıfır entropiye sahiptir [21].

Isı sığası: Burada sabit basınç ve hacimdeki ısı kapasitelerinin termodinamik bağıntısı $C_p - C_v = 9\alpha^2 BvT$ şeklindedir. Burada C_p sabit basınç ısı sığası, C_v sabit hacim ısı sığası α lineer genleşme katsayısı, v hacim ve B hacimsel modüldür. Şimdi, sıcaklığı T ve iç enerjisi U olan bir maddenin sabit hacimde ısı kapasitesi yaklaşık olarak aşağıdaki bağıntıyla tanımlanır.

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.11)$$

Termodinamiğin 3. Kanununda entropinin mutlak değeri aşağıdaki bağıntı ile belirlenebilir. Bu bağlantı deneysel bir gözleme dayalıdır. Yani 3. Kanun deneysel gözlemlerin bir neticesidir.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (1.12)$$

3.kanunun bir diğer önemli sonucu ise sıcaklığın sıfıra yaklaşmasıyla ısı sığasının da sıfıra doğru gitmesidir.

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT \quad (1.13)$$

Yukarıda sabit hacimli değişimler için bilinen bir termodinamik bağıntı verilmiştir. Denklem (1.12) ve (1.13) birbiriyle bağlantılıdır. Şöyle ki denklem (1.12)' te $T \rightarrow 0$ gitmesi, denklem (1.13)'deki integralin sonlu bir limite gitmesini açıklar ve böylece $T \rightarrow 0$ giderken $C_v \rightarrow 0$ gider. Benzer olarak, $T \rightarrow 0$ giderken $C_p \rightarrow 0$ gider. Bu sonuçlara göre, C_v ve C_p 'nin düşük sıcaklık davranışı sistemden bağımsızdır [24].

1.5.3.3. Manyetokalorik Etkinin Termodinamiği

MKE en temel tanımıyla manyetik bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla entropisindeki değişime bağlı olarak o manyetik malzemenin ısınması veya soğuması şeklinde ifade edilebileceği yukarıda açıklanmıştı ve bu kısımda bahsedilen tanımlamanın arkasındaki termodinamik bağıntılar ifade edilecektir. Manyetik malzemelerin sabit basınç altında toplam entropisi elektronik, örgü ve manyetik entropilerin toplamına eşittir. Dışarıdan ferromanyetik bir malzemeye H manyetik alan şiddeti uygulanırsa, çiftlenmemiş manyetik momentler uygulanan bu alan yönünde yönelirler. Bu yönelim ile manyetik malzeme manyetik olarak daha düzenli bir yapıya ulaşır yani manyetik malzemenin manyetik entropisi azalır. Yukarıda açıklanan termodinamik kanunları çerçevesinde kapalı bir sistemdeki toplam entropi değişimi sabit kalacağından yaşanan bu durumu dengelemek için manyetik malzeme bu sefer örgü ve elektronik entropi değerini artırır. Artan örgü entropisiyle malzemenin sıcaklığı da artar. Uygulanan alan ortadan kaldırıldığı zaman ise, manyetik malzemenin alan yönünde yönelmiş olan manyetik momentleri gelişigüzel bir şekilde dağılır, manyetik entropi artar ve buna bağlı olarak örgü ve elektronik entropi, toplam entropinin değişmeyeceğinden azalır. Örgü entropisindeki bu azalmayla manyetik malzemenin sıcaklığı azalır. Özetle elektronik, örgü ve manyetik entropilerin her biri sıcaklığın bir fonksiyonudur ve dışarıdan uygulanan manyetik alana bağlıdır. Manyetik entropi değişimi bütünüyle manyetik alana bağlı olsa da elektronik ve örgü katkıların alan bağımlılığı ihmal edilebilecek düzeydedir [25, 26]. Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı (S_E elektronik entropi, S_L örgü entropisi, S_M manyetik entropi, S_L+S_E termal entropi) cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T) \quad (1.14)$$

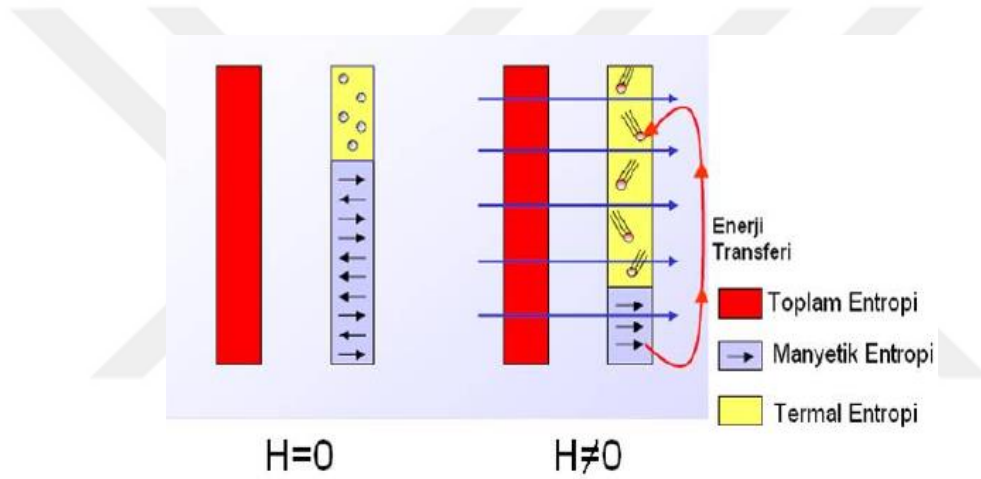
Yukarıdaki denklemi biraz açacak olursak, manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = |S(T)_{H \neq 0} - S(T)_{H=0}| \quad (1.15)$$

Adyabatik sıcaklık değişimi ise;

$$\Delta T_{Ad}(T)_{\Delta H} = |T(S)_{H \neq 0} - T(S)_{H=0}| \quad (1.16)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 1.25. Manyetik alan uygulanan malzemedeki toplam entropi değişimi [27]

Manyetokalorik etkinin termodinamiğinin daha anlaşılır olması için yukarıda genel termodinamik fonksiyonları ve yasaları ele alınmıştır. Manyetokalorik etkinin termodinamiğinde kullanılan temel fonksiyonlar; iç enerji (U), serbest enerji (F) ve Gibbs serbest enerjisi (G). Bir sistemin iç enerjisi S entropi, V hacim ve **H** manyetik alan şiddeti işlevi şeklinde veya S entropi, V hacim ve mıknatıslanma **M**'nin bir işlevi şeklinde yazılabilir [26, 28-30].

$$U = U(S, V, H) \quad (1.17)$$

$$U = U(S, V, M) \quad (1.18)$$

Bu iki işlevsel formun sırasıyla diferansiyel biçimi ise;

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad (1.19)$$

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad (1.20)$$

şeklinde yazılır. Bu iki diferansiyel biçimde; p basıncı, T mutlak sıcaklığı ifade eder. H manyetik alan şiddeti ise, serbest enerjide (F) ve Gibbs serbest enerjisinde (G) bir dış etken parametresi olarak kullanılır. Ayrıca sabit hacimli sistemde F serbest enerjisi sıcaklık (T), hacim (V) ve manyetik alan şiddeti (H) fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir [26, 28-30].

$$F = U - TS \quad (1.21)$$

F serbest enerjisinin diferansiyel biçimi ise;

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (1.22)$$

şeklinde yazılır. Aynı şekilde sabit basınç altında Gibbs serbest enerjisi, sıcaklık (T), basınç (p) ve manyetik alan şiddetinin (H) fonksiyonları aşağıdaki biçimde yazılır [26, 28-30].

$$G = U - TS + pV - MH \quad (1.23)$$

G Gibbs serbest enerjisinin diferansiyel biçimi ise;

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (1.24)$$

şeklinde yazılır.

F serbest enerjisi için S , p ve M iç parametre ve T , V ve H dış parametrelerine bağlı durum denklemleri aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilir [26, 28-30].

$$S(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (1.25)$$

$$M(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{V, T} \quad (1.26)$$

$$p(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{H, T} \quad (1.27)$$

Benzer eşitlikleri G gibbs serbest enerjisi içinde yazarsak aşağıdaki eşitlikler ile edilir [26, 28-30].

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.28)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, p} \quad (1.29)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (1.30)$$

Şimdi H manyetik alan şiddeti yerine dış etken parametresi olarak \mathbf{M} manyetik momenti seçilirse;

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{M}} \right)_{T, p} \quad (1.31)$$

olur. Maxwell eşitlikleri eşitlik (1.26) ile elde edilebilir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.32)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, p} \quad (1.33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{M}} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathbf{M}, p} \quad (1.34)$$

Parametresi x olan, ısı kapasitesi (C) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (1.35)$$

Bu ifade, (dT) sıcaklık değişimiyle sistemde oluşan ısı değişimini (δQ) anlatır. Termodinamiğin ikinci kanununda belirtilen entropi değişim bağıntısı kullanılırsa,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.36)$$

Isı kapasitesini yukarıdaki iki bağıntıyı kullanarak entropi değişimi cinsinden yazarsak, bağıntı aşağıdaki gibi olur,

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (1.37)$$

Maxwel' in temel eşitliği olan denklem (1.32) integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T, H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.38)$$

elde edilir.

Bir malzemenin toplam entropi değişimi $\Delta S(T, H)$, $S_M(T, H) + S_L(T) + S_E(T)$ bu üç entropi toplamından oluşur. Burada görüldüğü gibi $S_L(T)$ ve $S_E(T)$ entropileri H manyetik alan şiddetine bağlı değildir. Bu durum ihmal edilebilecek kadar küçük bir etkiye sahiptir. Dolayısıyla denklem (1.38) bundan ötürü bu halini almıştır [26, 31]. Denklem (1.37) sabit alan şiddeti altında aşağıdaki formda yazılırsa;

$$\Delta \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{C(T, H)}{T} \right)_H \quad (1.39)$$

elde edilir. Ayrıca toplam diferansiyel cinsinden $T dS$ çarpımı;

$$T dS = T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T dH \quad (1.40)$$

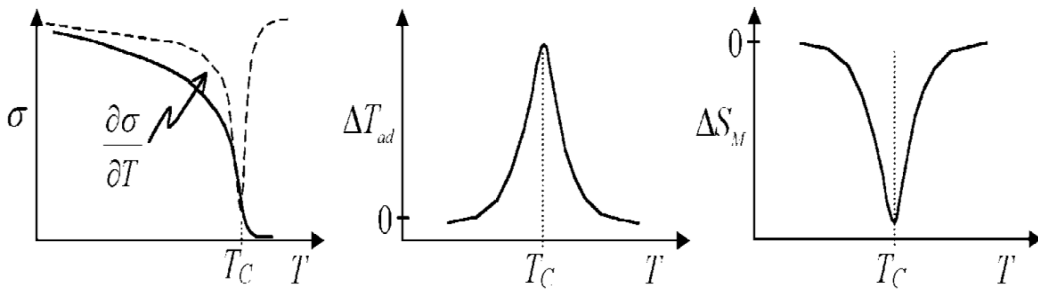
Şeklinde ifade edilebilir. Denklem (1.32), (1.36) ve (1.38) kullanılarak adiyabatik koşullarda ($T dS = 0$) sıcaklık arışı aşağıdaki denklem ile belirtilir.

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T, H)} \right) \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.41)$$

Bu eşitlikte dT, dH manyetik alan şiddetinden dolayı manyetik malzemedeki sıcaklık artışını bize göstermektedir. Aynı zamanda yukarıda görüldüğü gibi, adiyabatik sıcaklık değişimi, T mutlak sıcaklık ve H alan şiddeti ile doğru, C ısı kapasitesi ile ise ters orantılıdır. Manyetokalorik etkinin büyüklüğü denklem (1.40)'in integrali alınarak aşağıdaki gibi bulunur.

$$d\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT(T, H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.42)$$

Yukarıdaki bağıntıya göre manyetokalorik etki en büyük değerini geçiş sıcaklığında (Curie sıcaklığı (T_C)) alır. Bu ancak Curie sıcaklığında (T_C), $\left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)$ bu ifadenin maksimum olmasıyla sağlanır. Bu durum Şekil 1.27 ile verilen görselde de görülmektedir [32].



Şekil 1.26. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (T_{ad} ve S_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [32]

Şekil 1. 27’de bir ferromanyetik malzemeye dışardan uygulanan H alan şiddeti ile manyetik düzenlenmenin, T_c sıcaklığında hızlı bir şekilde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni manyetik entropinin azalmasıdır. Toplam entropi değişiminin sabit kalması nedeniyle örgü ve elektronik entropi değişimlerinin yine T_c sıcaklığında hızlı bir şekilde artmasıyla, adiyabatik sıcaklık değişimi de T_c sıcaklığında pozitif yönde hızlı bir şekilde artmıştır [32].

1.5.4. Manyetokalorik etkinin ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ölçülmesi iki yöntem ile gerçekleştirilebilir. Bunlar; doğrudan ölçüm yöntemi ve dolaylı ölçüm yöntemleridir. Doğrudan ölçüm yönteminde, manyetik malzemenin adiyabatik sıcaklık değişimi doğrudan belirlenerek manyetokalorik etki ölçümü yapılabilir. Dolaylı ölçüm yönteminden ise manyetik malzemenin manyetizasyonu ve/veya ısı kapasitesi belirlenerek manyetokalorik etkinin ölçümü dolaylı olarak yapılabilir [26].

1.5.4.1. Doğrudan ölçüm yöntemi

Bu yöntemle manyetokalorik etkinin belirlenmesi, adiyabatik (ısı) olarak yalıtılmış bir ortamda dışardan uygulanan değişken manyetik alan şiddetinin (ΔH) manyetik malzemede oluşturduğu sıcaklık değişiminin ($\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$) sıcaklık ölçer yardımıyla ölçülmesiyle bulunur. Özetle ΔH manyetik alan şiddeti ilk değerinden (H_i) son değerine (H_s) çıkarılarak, malzemenin sıcaklık değişimine bakılır. Adiyabatik sıcaklık değişimi ilk ve son sıcaklık değerlerine göre aşağıda [26, 33].

$$d(\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}) = T_s - T_i \quad (1.43)$$

1.5.4.2. Dolaylı ölçüm yöntemi

Bu ölçüm metodunda deneysel olarak elde edilen manyetizasyon ve/veya ısı kapasitesinden elde edilen veriler ile manyetik entropi değişiminin hesaplanmasıyla

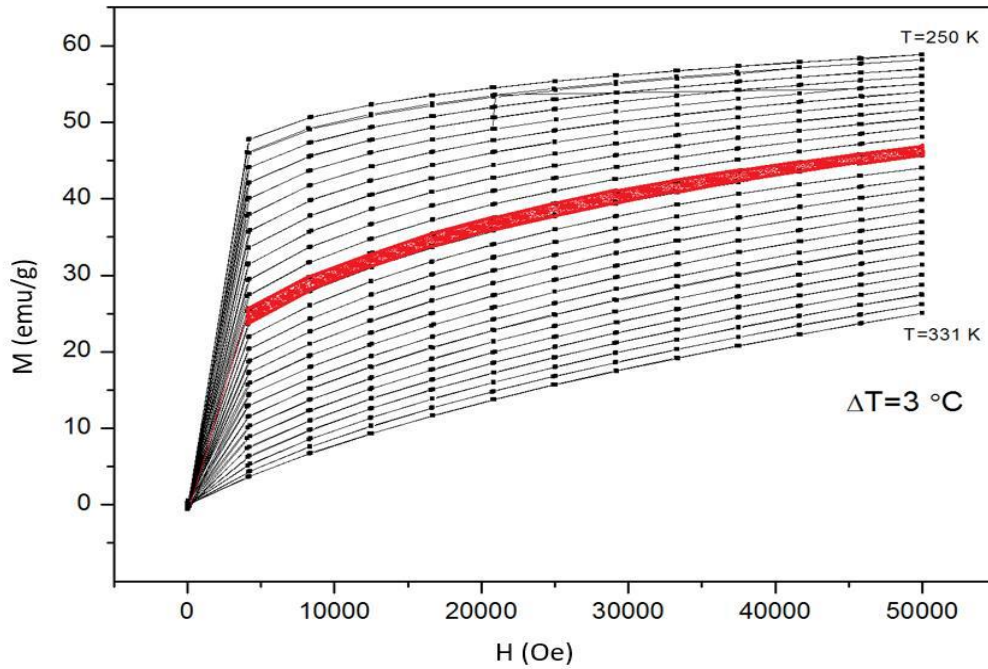
bulunur [26]. 1993 yılında Mc Michael ΔS_M 'nin nümerik olarak hesaplanabilmesi için, aşağıda belirtilen ve denklem (1.38) yer alan;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.44)$$

eşitliğinden yola çıkarak aşağıdaki nümerik bağıntıyı geliştirmiştir.

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_{i+1} - M_i) \Delta H_i \quad (1.45)$$

Yukarıda denklem (1.44) ile verilen bağıntıda manyetik entropi değişimi, faz geçişinin olduğu alanda en yüksek değeri alır. Bu faz geçiş alanında sıcaklık değeri de en yüksektir. Bu bölge sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ($M-T$) eğrilerinden belirlenebilir. İzotermal olarak yalıtılmış bir manyetik malzemeye farklı sıcaklıklarda manyetik alan uygulanarak elde edilen manyetizasyon (mıknatıslanması) (M) değerleri ölçülerek $M-H$ eğrisi elde edilir.



Şekil 1.27. Mıknatıslanmanın farklı sıcaklıklar için dış alan ile değişimi [34]

Yukarıdaki M-H eğrilerinde iki ardışık eğri arasındaki alanı aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir.

$$Alan = \sum_i (M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)) \Delta H \quad (1.46)$$

Bağıntı (1.45) yukarıdaki verilen diğer bağıntılar kullanılarak tekrar düzenlenirse,

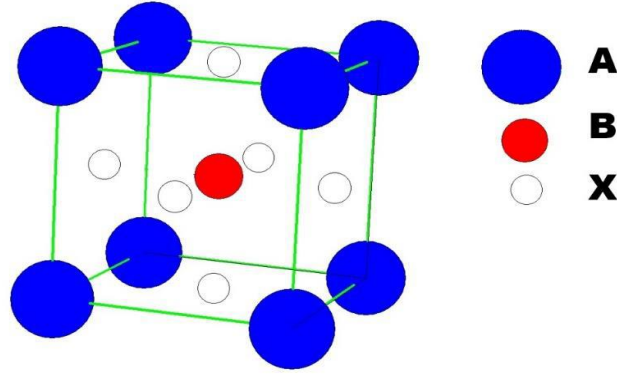
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\frac{1}{\Delta T} \times Alan \quad (1.47)$$

elde edilir. Buradaki eksi işareti Şekil 1. 28'de görüleceği gibi ΔT 'nin negatif çıkmasıdır. Çünkü bir üst eğrinin sıcaklığı bir alt eğrinin sıcaklığından daha düşüktür [34].

1.5.5. Manyetokalorik etki gösteren malzemeler ve özellikleri

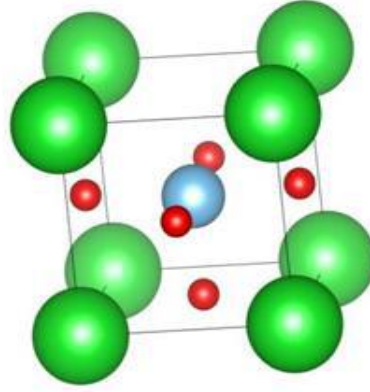
1.5.5.1. Perovskit manganit yapılar

Perovskit manganitler, seramikler sınıfına dahil minerallerdir. Bu yapılar katkısız ve periyodik cetveldeki elementlerin büyük bir kısmı ile katkılanma formlarıyla manyetokalorik etki ve manyetik soğutma teknolojileri çalışmalarında geniş bir yere sahiptir. Ayrıca sergiledikleri çok büyük manyeto-direnç (colossal manyetoresistance - CMR)) ve büyük MKE'den dolayı günümüzde popüler bir araştırma malzemesi olmuştur. Perovskit manganitlerin genel kimyasal biçimleri, ABX_3 formundadır. Bu kimyasal formda A, B metalik kationları ve X ise ametal bir anyonu temsil etmektedir. A , kasyonu periyodik cetvelde artı üç değerlikli nadir toprak metallere ($La^{+3}, Pr^{+3}, Gd^{+3} \dots$ vb) ve oluşturulan katkılanmalar ile artı bir veya iki değerlikli toprak alkali metallere ($Ca^{+2}, Sr^{+2}, Na^{+1} \dots$ vb), B kasyonu ise geçiş metallere ($Mn^{+3}, Mn^{+4}, Co^{+3} \dots$ vb), oluşmaktadır. Bu yapılarda X anyonu yerine Oksijen (O) elementi kullanılırsa yapı perovskit oksitler olarak adlandırılır. B kasyonu yerine Mangan (Mn) elementi ve X anyonu yerine Oksijen (O) elementi kullanılırsa ($AMnO_3$) bu sefer oluşan yapı ise perovskit manganit olarak adlandırılır.



Şekil 1.28. *İdeal kübik yapılı perovskit yapının birim hücresi [34]*

Yukarıdaki şekilde *A* katyonları kübik kafes yapısının köşelerinde, *B* katyonları kübik kafes yapısının cisim merkezinde ve *X* anyonları ise kübik yapının yüzey merkez pozisyonu alacak şekilde yerleşmiştir. Buradaki *X* elementleri yüzeyde bulunma nedeniyle birleştirici bir göreve sahiptir. *A* atomlarının yarıçapları, *B* atomlarının yarıçaplarından daha büyüktür. *B* katyonu ve altı adet *X* anyonunun oluşturduğu yapıya ise oktahedral yapı (sekiz yüzlü) denir. Bu yapı aşağıda Şekil 1.30'de görülmektedir.



Şekil 1.29. *B elementi ile 6 adet X elementinin oluşturduğu oktahedral yapı. Mavi küre B katyonunu, yeşil küreler A katyonunu, kırmızı küreler oktahedral yapıyı oluşturan X anyonunu temsil etmektedir [35]*

Bu tez çalışmasında, $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ oktahedral yapılı çift katmanlı perovskit manganitler üzerine çalışılacaktır. Katkılamanın ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) yapılacağı x aralıklarından $x=0$ için yani katkısız olduğu zaman bileşik, La_2NiMnO_6 kimyasal yapıya sahip olacaktır. Bileşiğin yük dağılımı ise, $La_2^{3+}Ni^{2+}Mn^{4+}O_6^{2-}$ şeklinde olacaktır. Bu durumda Mn iyonu değerlik elektron sayısı 4+ ve Ni iyonu değerlik elektron sayısı 2+ olur. Yani iletkenlik bandı tamamen boş olur. Katkılama $x=1$ için olursa bileşik, $LaNaNiMnO_6$

şeklinde bir kimyasal yapıya sahip olacaktır. Bu durumda yük dağılımı ise $La^{3+}Na^{1+}Ni^{2+}Ni^{3+}Mn^{3+}Mn^{4+}O_6^{-2}$ şeklinde olacaktır. Bu durumda Mn değerlik elektron sayısı 3+ ve 4+ iken Ni değerlik elektron sayısı 2+ ve 3+ olur. Bu durumda yapı karışık Valens haline gelir ve iletkenlik açısından daha uygun bir duruma geçer. Yapı, ara katkılı ve maksimum katkılı durumda Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} değerliklerini birlikte içerir. Bu durumda bu yapı karışık değerlikli manganitler olarak adlandırılır. Mn^{3+}/Mn^{4+} oranının farklı olması malzemenin manyetik, elektriksel ve yapısal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla bu durum malzemenin manyetokalorik etki büyüklüğünü de etkiler. 1951 yılında Zener Mn^{3+}/Mn^{4+} oranın malzemenin elektromanyetik özelliklerini değiştirdiğini çiftli değiş-tokuş (double-exchange) işlevi olarak bilinen teoriyle açıklanmıştır [36].

1.5.5.2. Goldschmidt tolerans faktörü

Perovskit yapıdaki bileşikler üzerinde ilk çalışmalar 1927 yılında Goldshmidt tarafından yapılmıştır [37]. Yapılan bu çalışmalarda bu perovskit malzemelerin kübik ya da kübik forma yakın bir yapıda olduğu gösterilmiş [38]. İlerleyen bu çalışmalar ışığında farklı kristal simetri yapısına sahip yapılarda elde edilmiş. Bu farklı simetrik yapıların oluşmasında, A ve B bölgesine katkılanan elementler ile oluşan bileşiğin kristal yapıdaki bozulmalarıdır (Douglas 1996). Oluşan bu bozulmanın katkılanan elementlerin yarıçaplarıyla ilişkili olduğu ilk defa 1950 yılında Goldschmidt tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada Goldschmidt, ideal formdaki kübik kristal yapının birim hücre parametresini (a), aşağıda belirtilen ile iyonik yarıçaplara bağlı olarak ifade etmiştir. Burada sırasıyla A, B(Mn) ve X(O) bölgesindeki r_A , r_B ve r_O iyonlarının yarıçaplarıdır [37, 38].

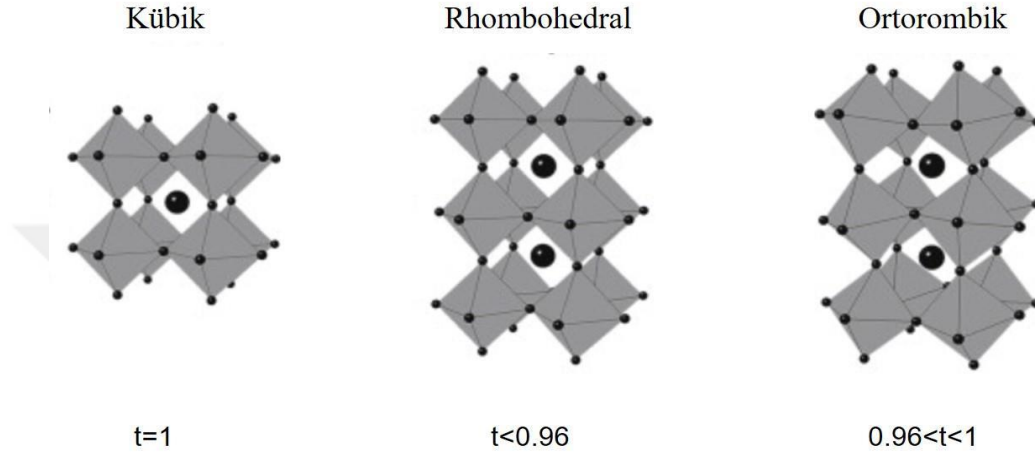
$$a = \sqrt{2}(r_A + r_O) \quad (1.48)$$

$$a = 2(r_B + r_O) \quad (1.49)$$

Goldschmidt tolerans faktörü, denklem (1.48) ve (1.49)'un birbirine oranı olarak tanımlanır ve 't'simgesi ile gösterilir.

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (1.50)$$

Burada; $\langle r_A \rangle$ ve $\langle r_B \rangle$ sırasıyla A ve B (Mn) bölgelerindeki iyonların ortalama iyonik yarıçaplarıdır [39].



Şekil 1.30. Goldschmidt tolerans faktörü değerine göre kübik, rombohedral ve ortorombik, iyonik yarıçap değerleri [39]

Şekil 1.31’de kübik kristal formdan ortorombik kristal forma doğru meydana gelen bozulma gösterilmiştir. Ayrıca perovskit yapılarda kullanılan bazı iyonların yarıçapları ise aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.3. Perovskit yapı içerisindeki bazı iyonların yarıçapları

İyon	Yarıçap (nm)
Ba^{+2}	0.161
La^{+3}	0.1032
Mn^{+3}	0.0645
Mn^{+4}	0.053
Nd^{+3}	0.127
O^{-2}	0.140

Goldschmidt tolerans faktörü hesabıyla üretilmek istenen perovskit yapının kararlılığı hakkında bilgi alınabilir. Katkılanma elementin iyonik yarıçapına bağlı olarak

Goldschmidt tolerans faktörü (t) değişecektir. 1950 yılında Jonker ve Van Santen tarafından yapılan çalışmada ideal bir yapının Goldschmidt tolerans faktörü $t=1$ olarak ifade edilmiştir. Bu alışmada Mn-O-Mn bağ açısı 180° ve simetrik kübik yapının sağladığı ileri surlmuştur [40]. A bölgesine farklı iyonik yarıçaplarda atomların katkılanması ile tolerans faktur 1'den farklı değerler alır ve Mn-O-Mn arasında bağ açısı 180° 'den daha kuuk bir değer olur, yani oktahedral yapı bükülür. Tolerans faktur (t); $0.9 < t < 1.0$ aralığın da perovskit kristal yapı korunacağı [41], $0.96 < t < 1$ aralığında ise kübik yapı rombohedral bozunmaya uğrayacağı, $0.89 < t < 0.96$ aralığında ise kristal yapının, ortorombik kristal simetriye dönüşeceği ileri surlmuştur [42]. Böylelikle bu değişim aralıklarında oluşan perovskit yapıların farklı fazlarda olması malzemelerin manyetokalorik, manyetik, elektromanyetik, optik gibi fiziksel özellikler yönünden değişime uğrayacaktır [43].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Manyetokalorik etki gösteren malzemelerin teknolojik kullanım alanlarının artmasıyla, bu malzemeler üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalarda da artış olmuştur. Sergiledikleri büyük manyetokalorik etki sonucuyla perovskit manganitler (ABX_3) üzerine son zamanlarda yoğun bir ilgi vardır. Bu yapıların büyük bir özelliği de periyodik tablodaki elementlerin birçoğuyla katkılanabiliyor olmasıdır. Yapılan bu araştırmalarda deneysel olarak katkı biçimleri; *A*-alanına katkı, *B*-alanına katkı ve *A*, *B*-alanlarına yapılan eşgüdümlü katkılardır.

Bu tez çalışmasında üzerinde deneysel olarak çalışılacak malzeme, Lantanyum tabanlı çift katmanlı perovskit manganitlerdir. Yapılacak katkılanma ise bileşikte ($La_{2-x}Na_xNiMnO_6$) yer alan *A*-alanı odağında olacaktır. Önceki çalışmalar başlığı altında, Lantanyum tabanlı çift-tek katmanlı perovskit manganit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar özetlenecektir.

1998 yılında W. Zhong ve çalışma arkadaşları, polikristal $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ Lantanyum (*La*) tabanlı tek katmanlı perovskit manganitlerine farklı *x* konsantrasyonlarında yaptıkları Na ve K katkılanmaları (*A* = Na ve K, $0.05 < x \leq 0.20$) yaparak malzemelerini sol-jel metodu kullanarak üretmişler ve ürettikleri malzemelerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerini analiz etmişlerdir [44]. Üretilen bileşiklerin yapısal olarak rombohedral yapıda olduklarını gözlemlemişlerdir. Üretilen bileşiklerin manyetokalorik ölçümleri ise tablo 2.1' de özetlenmiştir. Tablo 2.1' de görüldüğü gibi Na katkılanması için $x=0.165$ için konsantrasyon değerine kadar artan Na miktarına karşılık T_C ve ΔS_M artarken, $x=0.2$ konsantrasyon değerinde T_C ve ΔS_M değerlerinin azaldığı görülmektedir[44].

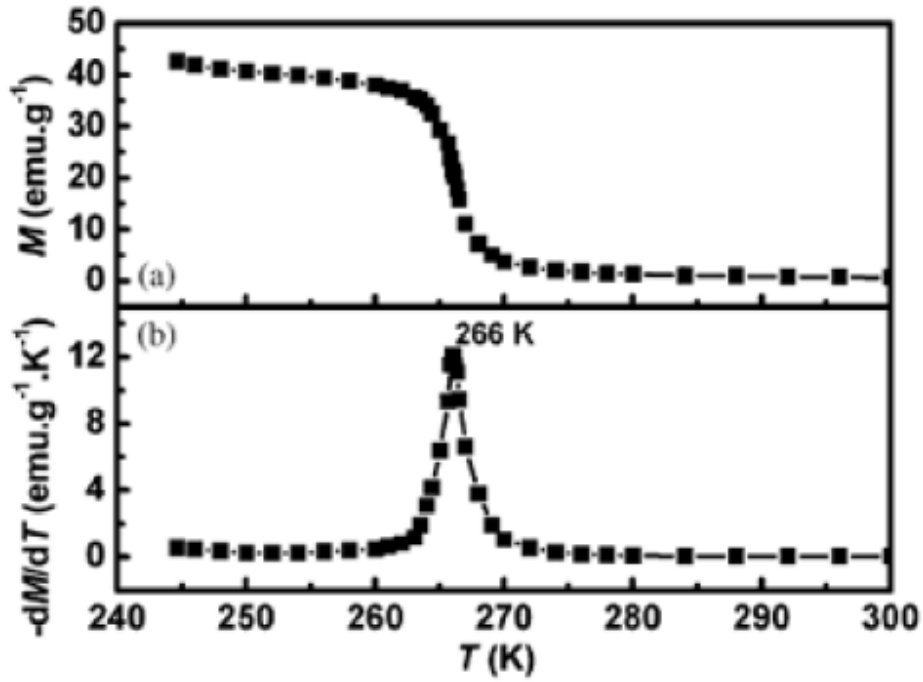
Tablo 2.1. $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ ($A = Na$ ve K , $0.05 < x \leq 0.20$) bileşiklerinin manyetokalorik özellikleri [44]

Bileşik	ΔH (T)	T_c (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)
$La_{0.898}Na_{0.072}Mn_{0.971}O_{3.00}$	1	193	1.32
$La_{0.880}Na_{0.099}Mn_{0.977}O_{3.00}$	1	220	1.53
$La_{0.834}Na_{0.163}Mn_{1.00}O_{2.99}$	1	343	2.11
$La_{0.799}Na_{0.199}Mn_{1.00}O_{2.97}$	1	334	1.96
$La_{0.893}K_{0.070}Mn_{0.965}O_3$	1	230	0.78
$La_{0.877}K_{0.096}Mn_{0.974}O_3$	1	283	1.10
$La_{0.813}K_{0.160}Mn_{0.987}O_3$	1	338	1.53
$La_{0.796}K_{0.196}Mn_{0.993}O_3$	1	344	1.55

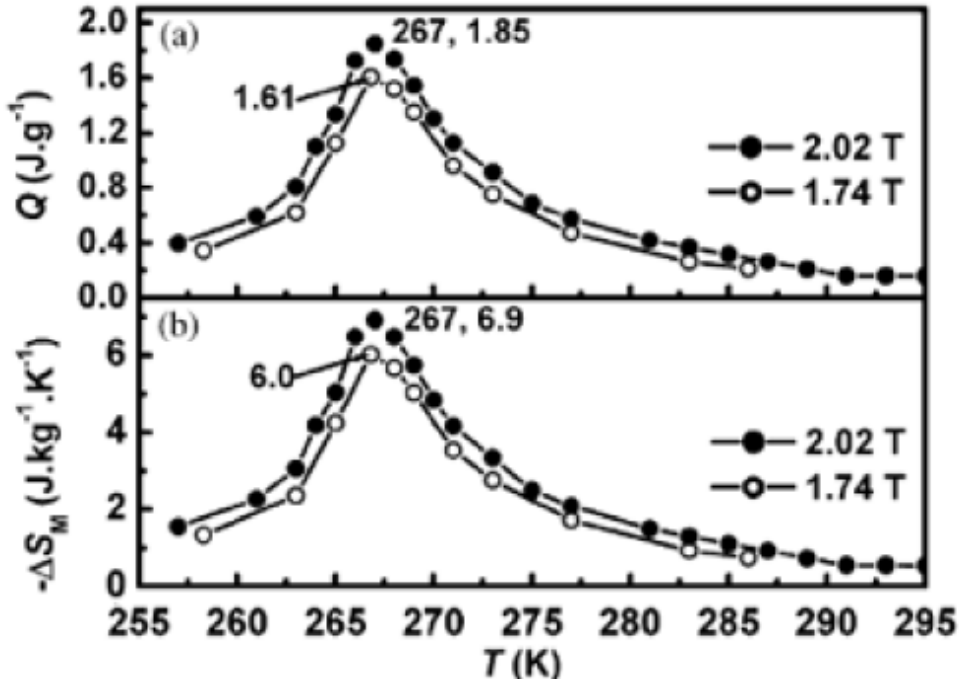
2006 yılında G. C. Lin ve çalışma arkadaşları $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğini sol-jel metodu ile üreterek bileşiğin manyetokalorik etkisini ölçmüşlerdir [45]. Yapılan analizde 2.02 T manyetik alan değişimi altında, T_c geçiş sıcaklığını 266 K, adiyabatik sıcaklık değişimini (ΔT_{ad}) 2.4 K ve DSC (differential scanning calorimetry) ölçümlerinden gizli ısı sığasını (Q) 1.85 J/g olarak ölçmüşlerdir. Bu ölçüm sonuçlarından ise $-\Delta S_M$ manyetik entropi değişiminin tepe noktasını ise 6,9 J/kg.K olarak bulmuşlardır [45]. 2.74 T manyetik alan değişimi altında ise, Q ve $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 1.61 J/g ve 6.0 J/kgK olarak ölçmüşlerdir [40]. Yapılan analizlerde ve Şekil 2.2' de görülen eğrilerde Q ve ΔS_M değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafiklerinin eşgüdümlü olmasından esinlenerek, ΔS_M 'nin kaynağı olan manyetik alan şiddetinin değişiminden kaynaklı gizli ısı olduğunu belirtmişlerdir [45].

Tablo 2.2. $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin manyetokalorik ölçümü [45]

Bileşik	ΔH (T)	T_c (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)
$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	2.02	266	6.9



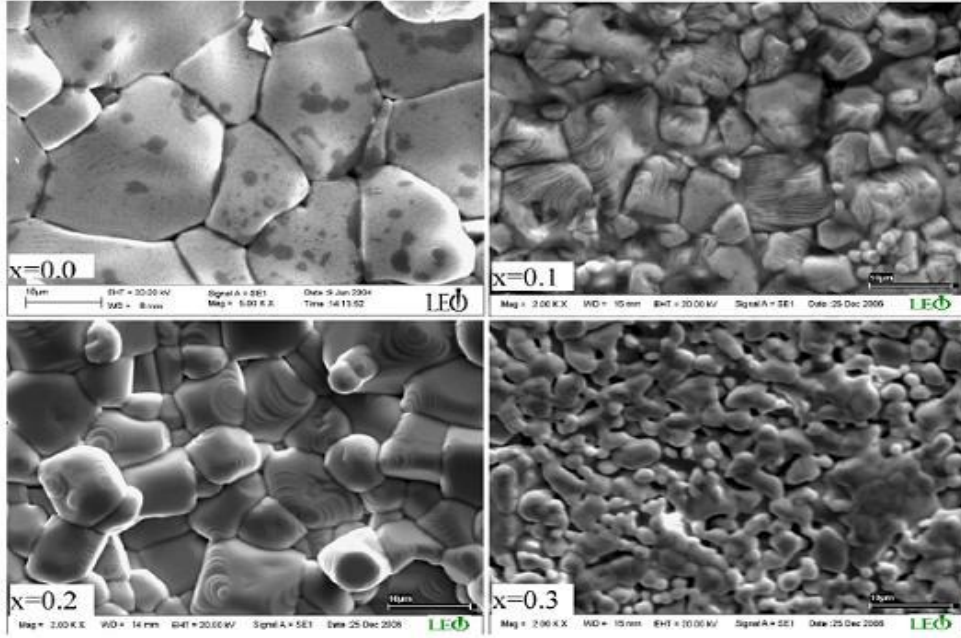
Şekil 2.1. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait $M(T)$ ve dM/dT - T eğrileri [45]



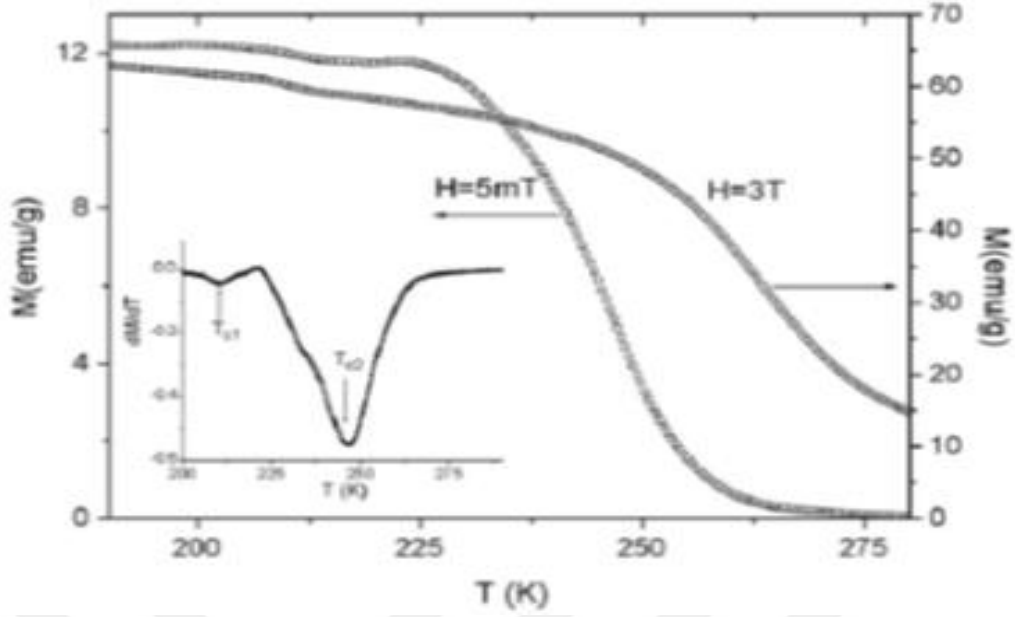
Şekil 2.2. $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin sıcaklığa bağlı Q ve ΔS_M eğrileri [45]

2007 yılında V. S. Kolat ve çalışma arkadaşları $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2$ ve 0.3) bileşiklerini katı-hal reaksiyon metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve MKE özelliklerini analiz etmişlerdir [33]. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiklerin ortorombik yapıda olduğunu ayrıca safsızlık fazlarının da

bulduğunu bildirmişlerdir [33]. Araştırmacılar Şekil 2. 3' te yer alan SEM görsellerine göre x konsantrasyonuna bağlı, katkılanan B miktarının artışına karşılık bileşiğin taneciklerinin küçüldüğünün ve yüzeyde gelişigüzel dağıldıklarını tespit etmişlerdir [33]. $M(T)$ ölçümlerinde x konsantrasyonuna bağlı artan B miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık değerinde bir azalma tespit etmişlerdir [33]. Üretilen bileşiklerde $x = 0.0$ ve 0.1 için T_C değerlerini sırasıyla 269 ve 260 K olarak bulmuşlardır. Şekil 2. 4' te $x=0.3$ değerinde ise $T_C= 246$ K ve $T_C=210$ K şeklinde iki tepe noktası biçiminde iki faz geçişine rastlamışlardır. 3 T manyetik alan değişiminde $-\Delta S_M$ değerini sırasıyla 6.1, 5.9 ve 4.5 J/kgK olarak bulmuşlardır [33].



Şekil 2.3. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$ bileşiği için SEM fotoğrafları. ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) [33]

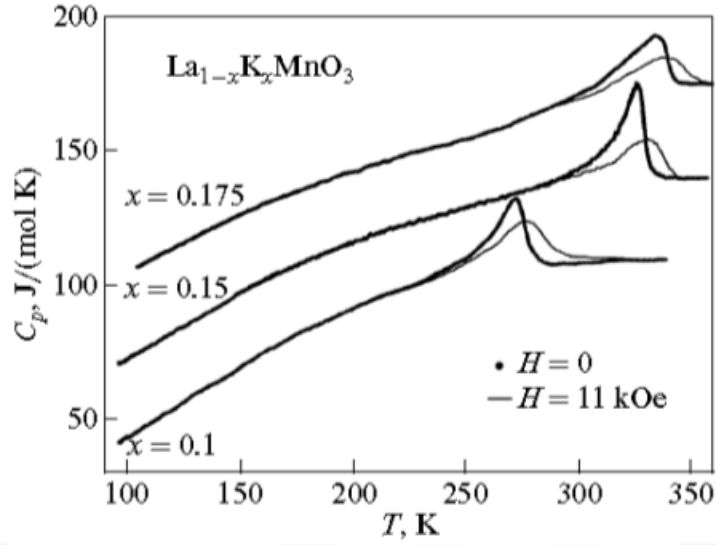


Şekil 2.4. $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}B_xO_3$ bileşiğinin $M(T)$ eğrileri [33]

2010 yılında I. K. Kamilov ve çalışma arkadaşları $La_{1-x}K_xMnO_3$ ($x = 0.1, 0.15$ ve 0.175) bileşiklerini sitrat metodu ile üreterek bileşiklerin yapısını, ısı kapasitesini ve MKE parametrelerini analiz etmişlerdir [46]. Üretilen bileşiklerin XRD analiz verilerinden yapısal olarak rombohedral yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Konsantrasyonuna ($x = 0.1, 0.15$ ve 0.175) bağlı artan K miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklığında bir artış tespit etmişlerdir [46]. Ayrıca konsantrasyonuna ($x = 0.1, 0.15$ ve 0.175) bağlı artan bu T_C değerlerinin civarlarında ısı sığasında pozitif yönde bir tepe değer oluştuğunu tespit etmişlerdir [46]. Adiyabatik sıcaklık değişiminde de (ΔT_{ad}) konsantrasyon değerlerine bağlı bir artış tespit etmişlerdir. Tablo 2.3' te görüldüğü gibi artan K değerine karşılık manyetik entropi değişiminde ($-\Delta S_M$) bir artış olmadığını tespit etmişlerdir [46].

Tablo 2.1. $La_{1-x}K_xMnO_3$ bileşiklerinin ölçüm değerleri [46]

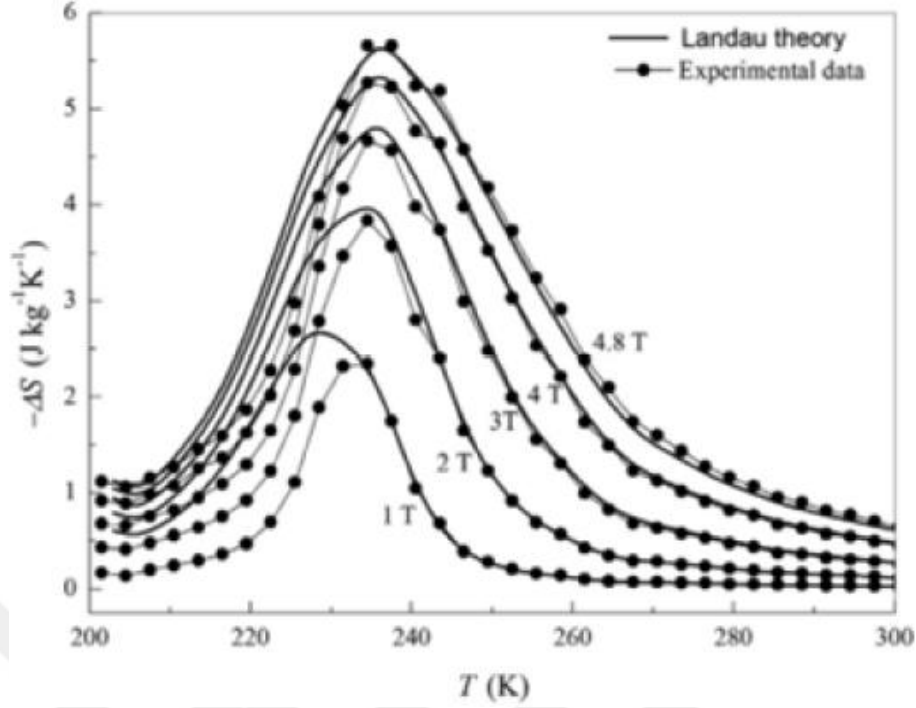
Bileşik	ΔH (T)	T_C (K)	$-\Delta S_M$ ($J\ kg^{-1}K^{-1}$)	RCP ($J\ K^{-1}$)	ΔT_{ad} (K)
$La_{0.90}Na_{0.1}MnO_3$	1	271	1.42	40	0.69
$La_{0.85}Na_{0.15}MnO_3$	1	324	1.81	42	0.87
$La_{0.825}Na_{0.175}MnO_3$	1	333	1.24	35	0.68



Şekil 2.5. $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.100, 0.150, 0.175$) bileşiğinin ısı sığasının değerleri [46]

2011 yılında A. Rostamnejadi ve çalışma arkadaşları $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğini sol-jel metodu ile üreterek bileşiğin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. XRD analizine göre bileşiğin rombohedral kristal yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. 5 T alan altında 370 K’ de $-\Delta S_M$ değerini $5.15 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve ΔT_{ad} değerini ise 3.3 K olarak hesaplamışlardır. 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 T farklı manyetik alan yoğunlukları altında yapılan ölçümlerde ise $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 0.84, 1.55, 2.68, 3.61, 4.42 ve $5.15 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [47].

2013 yılında S. K. Çetin ve çalışma arkadaşları $\text{Pr}_{0.73}\text{Pb}_{0.27}\text{MnO}_3$ bileşiğini sol-jel metodu ile üreterek bileşiğin; yapısal, manyetik ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiğin ortorombik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [48]. Yapılan analizde 3 T manyetik alan değişimi altında, (T_C) geçiş sıcaklığını 234 K ve ($-\Delta S_M$) manyetik entropi değişiminin ise $4.7 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Adiyabatik sıcaklık değişimini (ΔT_{ad}) ise; deneysel olarak 2.4 K ölçmüş, teorik olarak ise 2,69 K olarak hesaplamışlardır. Aşağıda Şekil 2. 6’ da gösterilmek üzere, $-\Delta S_M$ ’nin deneysel ölçüm değerleri ile Landau teorisinin kullanılması ile teorik olarak hesaplanan değerlerin birbirlerine yakın olduklarını bildirmişlerdir [48].



Şekil 2.6. $Pr_{0.73}Pb_{0.27}MnO_3$ bileşiğinin teorik ve deneysel olarak hesaplanan $-\Delta S_M$ değerlerinin eğrileri [48]

2014 yılında N. Zaidi ve çalışma arkadaşları $La_{0.67-x}Dy_xPb_{0.33}MnO_3$ ($x = 0.00, 0.15, 0.20$) bileşiklerini üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiklerin tek fazlı rombohedral kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [49]. Araştırmacılar SEM analiz görsellerine göre x konsantrasyonuna bağlı, katkılanan Dy miktarının artışına karşılık bileşiğin taneciklerinin küçüldüğünü tespit etmişlerdir. Katkısız bileşiğin yaklaşık olarak tanecik büyüklüğünü 159.09 nm olarak hesaplamışlar ve artan Dy ($x = 0, 0.15, 0.2$) katkısı ile bileşiklerin sırasıyla tanecik büyüklükleri 53.03, 42.70 ve 34.69 nm olarak hesaplamışlardır [49]. $M(T)$ ölçümlerinde x konsantrasyonuna bağlı artan Dy miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık değerinde bir azalma tespit etmişlerdir. Bu azalmayı 5 mT manyetik alan değişimi altında $x = 0, 0.15, 0.2$ katkılarında sırasıyla 60, 290 ve 277 K olarak tespit etmişlerdir. 5 T manyetik alan değişimi altında $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 4.26, 3.51 ve 2.3 $J kg^{-1}K^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir [49].

2015 yılında A. Tozri ve çalışma arkadaşları $La_{0.7-x}Pr_xBa_{0.3}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) bileşiklerini katı-hal reaksiyon metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve MKE etkisini analiz etmişlerdir [50]. Yapılan analiz ölçümlerinde üretilen bileşiklerin x konsantrasyonuna ($x = 0.1$ ve $x = 0.2$) bağlı artan Pr miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık

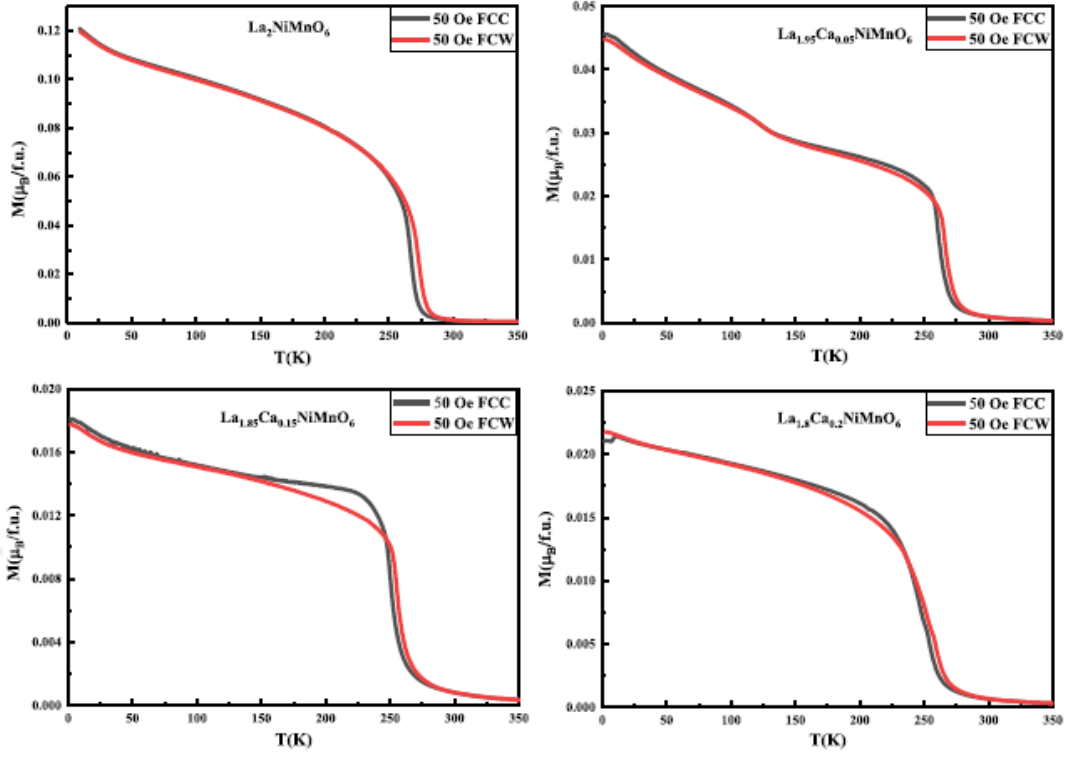
değerinde bir azalma tespit etmişlerdir [45]. Bu azalmayı $x = 0.0, 0.1$ ve 0.2 katkılarında sırasıyla $340, 320$ ve 295 K olarak bulmuşlardır. Ayrıca, üretilen bileşiklerin paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçişinin (PM-FM) olduğunu tespit etmişlerdir [50]. $M(H)$ ölçümlerinde 5 T manyetik alan değişimi altında $-\Delta S_M$ değerlerinin x konsantrasyonuna ($x = 0.0, 0.1$ ve 0.2) bağlı artan Pr miktarına göre sırasıyla $4.20, 4.15$ ve 3.90 $J\ kg^{-1}K^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Yapmış oldukları RCP değerlerinde ise bir artış tespit etmişlerdir. Bu artış x konsantrasyonuna bağlı katkılanan Pr miktarının artışına karşılık sırasıyla $215, 223.3$ ve 371.45 $J\ kg^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir [50].

2015 yılında A. E. Irmak ve çalışma arkadaşları $La_{1-x}Na_xMnO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$) bileşiklerini sol-jel metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin analizlerine göre, bileşiklerin ortorombik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [51]. Araştırmacılar XRD ve SEM analizlerine göre x konsantrasyonuna bağlı, katkılanan Na miktarının artışına karşılık bileşiğin taneciklerinin küçüldüğünü tespit etmişlerdir. $M(T)$ (sıcaklığa bağlı izotermal manyetizasyon fonksiyonu) ölçümlerinde 10 mT manyetik alan değişimi altında, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ve 0.35 konsantrasyonlarına bağlı artan Na miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık değerlerini sırasıyla $150, 210, 280, 310, 260, 250$ ve 230 K olarak tespit etmişlerdir. Burada $x > 0.20$ için artan Na miktarına karşılık T_C değerlerinde bir azalma olduğunu bulmuşlardır. Bu azalmanın sebebini ise; oksijen elementinin gelişigüzel stokiometri, Mn – O bağ uzunluğu ve O – Mn – O bağ açısından dolayı olduğunu bildirmişlerdir. Manyetik entropi ölçümlerini ($-\Delta S_M$) ise, $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ve 0.35 konsantrasyonlarına bağlı artan Na miktarına karşılık sırasıyla $1.20, 1.85, 2.85, 2.40, 2.00, 1.10$ ve 1.12 $J\ kg^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [51].

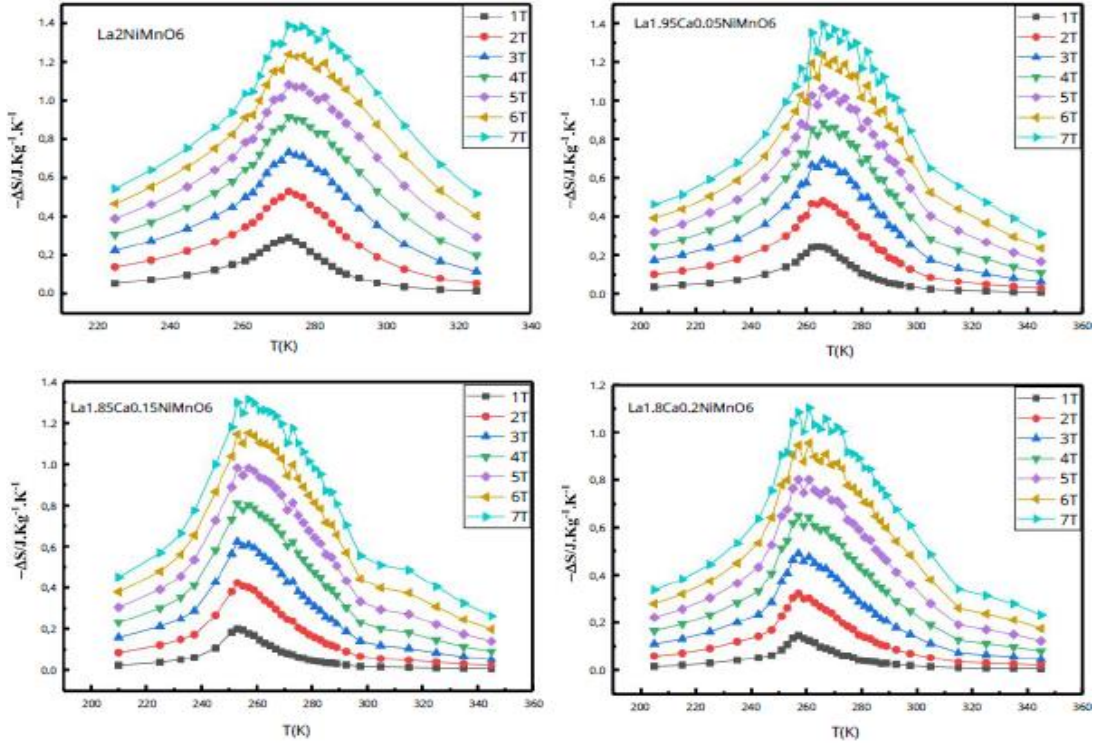
2015 yılında A. O. Ayaş ve çalışma arkadaşları $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ ve $(La_{0.80}Pr_{0.20})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ bileşiklerini üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiklerin rombohedral kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar Pr katkılanmasıyla bileşiklerin taneciklerinin küçüldüğünü tespit etmişlerdir [52]. Bu küçülmenin sebebini ise, Pr'nin iyonik yarıçapının La'dan daha küçük olmasına bağlamışlardır. $M(T)$ ölçümlerinde 25 mT manyetik alan değişimi altında $La_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ ve $(La_{0.80}Pr_{0.20})_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ bileşiklerin T_C geçiş sıcaklık değerleri sırasıyla 260 ve 216 K olarak tespit etmişlerdir [52]. Ayrıca ZFC manyetizasyon ölçümlerinden bileşiklerin T_C geçiş sıcaklık değerinin altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik özellik ve T_C geçiş

sıcaklık değerinin üzerindeki sıcaklıklarda ise paramanyetik özellik gösterdiklerini tespit etmişlerdir. Pr'nin katkılanması ile geçiş sıcaklığındaki azalmayı; Pr'nin iyonik yarıçapının La iyonik yarıçapından küçük olması, Mn – O bağ uzunluğu ve O – Mn – O bağ açısı parametrelerindeki değişimlere bağlamışlardır. 5 T manyetik alan değişimi altında $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ve $(\text{La}_{0.80}\text{Pr}_{0.20})_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ bileşiklerin $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 7.9 ve 4.96 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir [52]. Yapmış oldukları analizinde $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ ve $(\text{La}_{0.80}\text{Pr}_{0.20})_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ bileşikleri için RCP değerleri ise sırasıyla 213.32 ve 263.02 J/kg olarak tespit etmişlerdir. Bulunan bu sonuçlar ve geçmiş çalışmalar ışığında üretilen bu iki bileşiğin manyetik soğutma teknolojisi için aday bir malzemeler olduklarını ifade etmişlerdir [52].

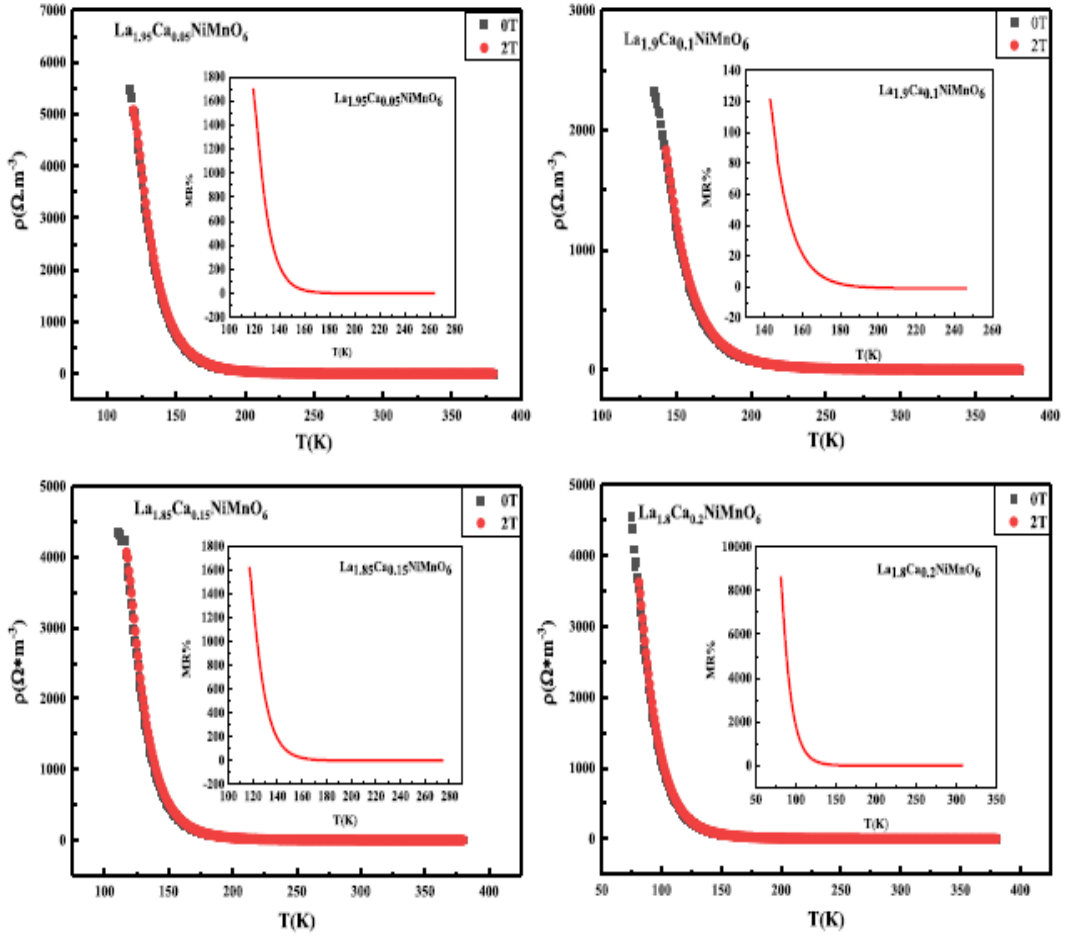
2019 yılında W. Ting ve çalışma arkadaşları $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.20$) bileşiklerini katı-hal metodunu ile üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir [53]. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, katkısız ve $x=0.05$ konsantrasyonunda monoklinik, artan x konsantrasyonlarında ise bileşiklerin tek fazlı trigonal kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [53]. Araştırmacılar x konsantrasyonuna bağlı, katkılanan Ca miktarının artışına karşılık bileşiklerde FM-AFM özelliğe faz geçişlerinin olduğunu tespit etmişlerdir. ZFC manyetizasyon ölçümlerinden bileşiklerin T_C geçiş sıcaklık değerinin altındaki sıcaklıklarda ferromanyetik özellik ve T_C geçiş sıcaklık değerinin üzerindeki sıcaklıklarda ise antiferromanyetik özellik gösterdiklerini tespit etmişlerdir [53]. 5 mT manyetik alan değişimi altında yapılan $M(T)$ ölçümlerinde x konsantrasyonuna bağlı artan Ca miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık değerlerini $x = 0, 0.05, 0.15$ ve 0.2 katkılarında sırasıyla 280, 278, 262 ve 270 K olarak tespit etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin Şekil 2. 7' de gösterildiği gibi farklı manyetik alan değişimi altındaki $-\Delta S_M$ -T eğrileri verilmiştir. 7 T manyetik alan değişimi altında $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 1.388, 1.367, 1.313 ve 1.103 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Araştırmacılar Şekil 2. 8' de gösterilen 0 T ve 2 T alan değişimi altında, $x = 0, 0.05, 0.15$ ve 0.2 konsantrasyonuna bağlı artan Ca miktarına karşılık bileşiklerin göstermiş oldukları manyetik direnç aralığını sırasıyla $0-7000 \Omega m^{-3}$, $0-5500 \Omega m^{-3}$, $0-4500 \Omega m^{-3}$ ve $0-4500 \Omega m^{-3}$ olarak tespit etmişlerdir [53].



Şekil 2.7. $La_{2-x}Ca_xNiMnO_6$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.20$) bileşiklerine ait $M(T)$ eğrileri [53]

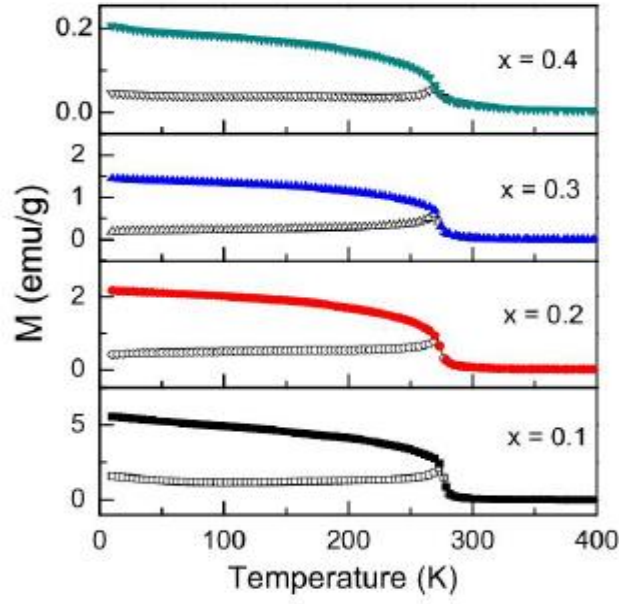


Şekil 2.8. $La_{2-x}Ca_xNiMnO_6$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.20$) bileşiklerine ait $-\Delta S_{M-T}$ değerlerinin eğrileri [53]

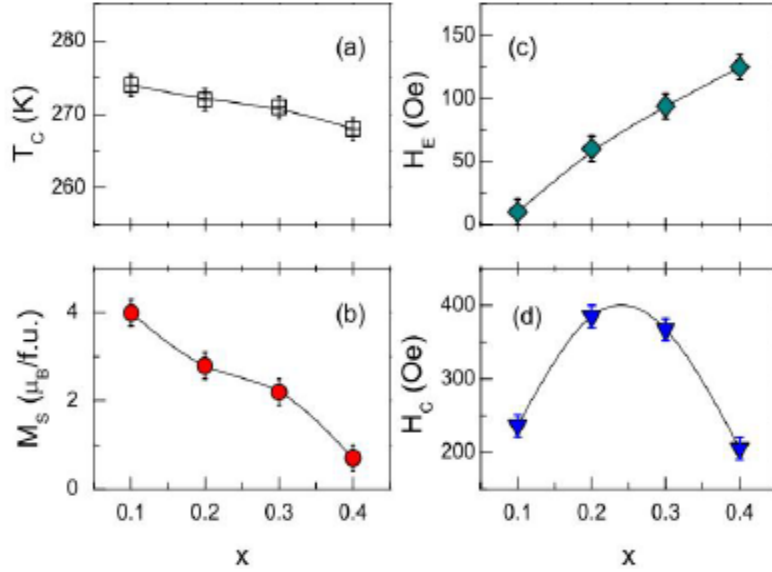


Şekil 2.9. $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiMnO}_6$ ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.20$) bileşiklerinin manyetik dirence dayalı göstermiş oldukları elektriksel özellikler [53]

2013 yılında Y. Guo ve çalışma arkadaşları $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) bileşiklerini katı-hal reaksiyon metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre tüm bileşikler tek faz rombohedral kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [54]. Araştırmacılar Sr katkılanmasıyla bileşiklerin taneciklerinde hafif bir küçülme tespit etmişlerdir [49]. $M(T)$ ölçümlerinde x konsantrasyonuna ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.4) bağlı artan Sr miktarına karşılık T_C geçiş sıcaklık değerlerinin tüm örnekler için yaklaşık 270 K olduğunu ve katkılanan Sr elementinin geçiş sıcaklığı üzerinde çok az bir etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar x konsantrasyonuna bağlı, katkılanan Sr miktarının artışına karşılık bileşiklerde FM-AFM özelliğe faz geçişlerinin iç içe olduğunu tespit etmişlerdir [54].



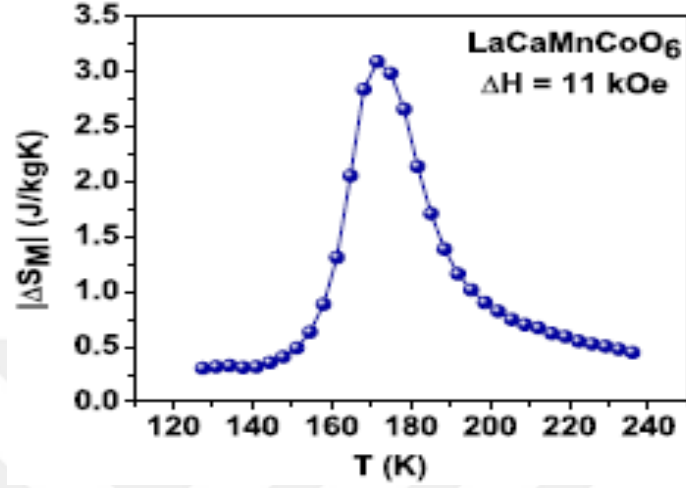
Şekil 2.10. $La_{2-x}Sr_xNiMnO_6$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) bileşiklerinin $M(T)$ ölçümleri [54]



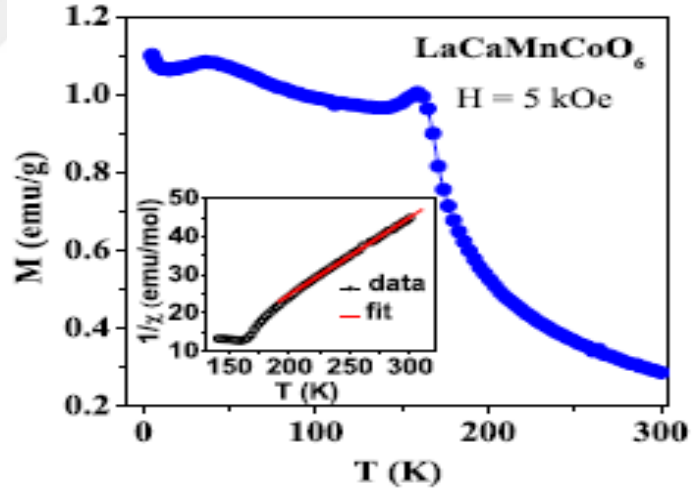
Şekil 2.11. $La_{2-x}Sr_xNiMnO_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.4) bileşiklerinin; a) FM bağlı geçiş sıcaklık eğrisi, b) M_s doyum mıknatıslanma eğrisi, c) d) H_c koersif kuvvet eğrisi [54]

2009 yılında R. N. Mahato ve çalışma arkadaşları $LaCaMnCoO_6$ bileşiğini sol-jel metodu ile üreterek bileşiğin; yapısal, elektriksel ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiğin kübik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan analizde 1.1 T manyetik alan değişimi altında $-\Delta S_M$ manyetik entropi değişiminin ise 3.1 J/kg.K olarak hesaplamışlardır (Şekil 2. 12) [55]. $M(T)$ ölçümünde bileşiğin T_C geçiş sıcaklık değerlerinin yaklaşık 168 K olduğunu

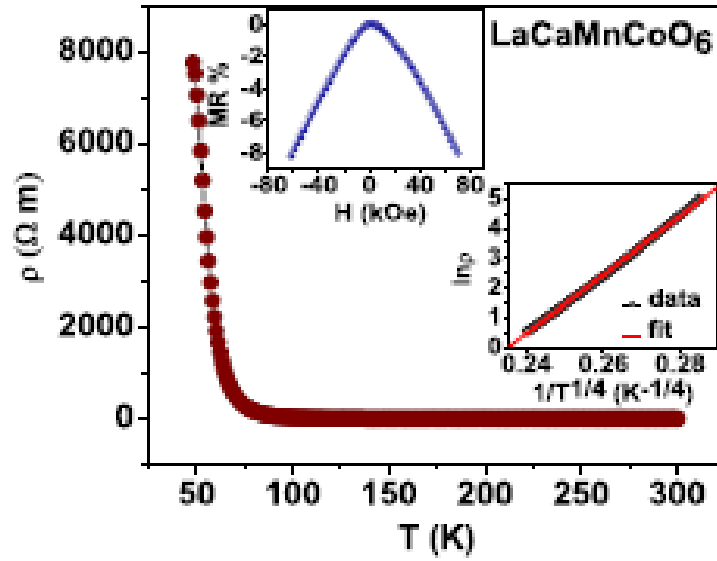
bildirmişlerdir (Şekil 2. 13). Üretilen bileşiğin elektriksel olarak analiz ettiklerinde 50 K altındaki sıcaklıklarda örnek yalıtkan, 50-300 K sıcaklık aralığında ise yarı iletken özellik gösterdiğini belirtmişlerdir (Şekil 2. 14) [55].



Şekil 2.12. LaCaMnCoO_6 bileşiğinin $-\Delta S_M-T$ eğrisi [55]



Şekil 2. 13. LaCaMnCoO_6 bileşiğinin $M(T)$ eğrisi [55]

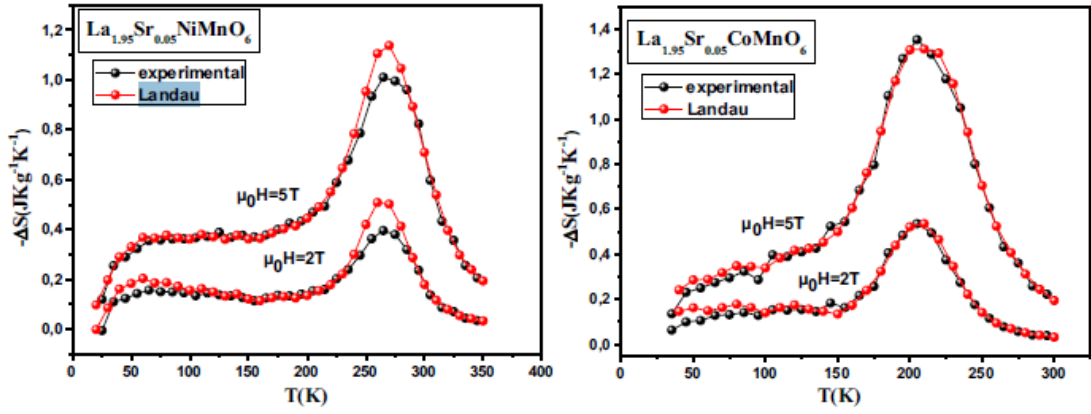


Şekil 2.14. $LaCaMnCoO_6$ bileşiğinin manyetik direnç eğrisi [55]

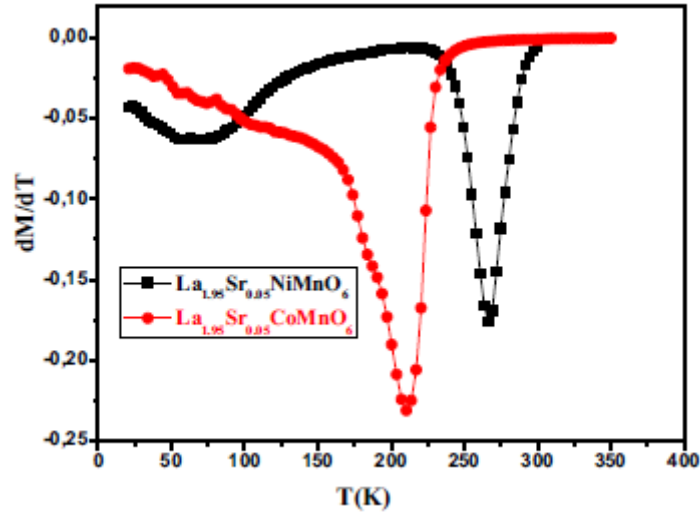
2018 yılında N. Ouled Nasser ve çalışma arkadaşları $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerini sol-jel metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiklerin monoklinik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [56]. $M(T)$ ölçümlerinde $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ bileşiğinde T_c geçiş sıcaklık değerini temsil eden iki adet tepe noktasına rastlamışlardır. Bu değerler sırasıyla 68 ve 266 K, $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiğinde ise T_c geçiş sıcaklık değeri 210 K olarak tespit etmişlerdir[56]. 5 T manyetik alan değişimi altında $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerin en yüksek $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla 1.01 ve 1.35 $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. 5 T manyetik alan değişiminde yapmış oldukları RCP analizinde $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşikleri için RCP değerleri ise sırasıyla 94 ve 116 $J\ kg^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir [56].

Tablo 2.4. $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerinin ölçüm değerleri [56]

Bileşik	ΔH (T)	T_c (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)	RCP (J/K)
$La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$	5	266	1.01	94
$La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$	5	210	1.35	116

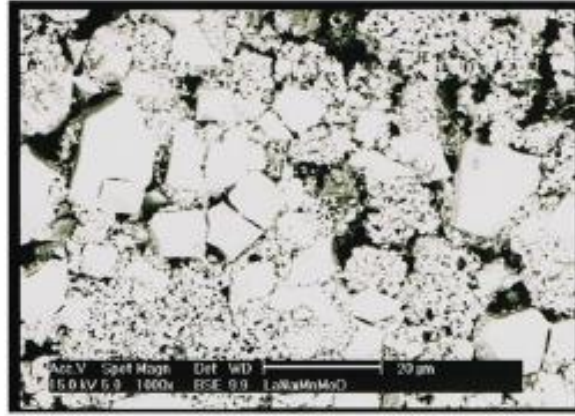


Şekil 2.15. $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerinin teorik ve deneysel olarak hesaplanan $-\Delta S_M$ değerlerinin eğrileri [56]

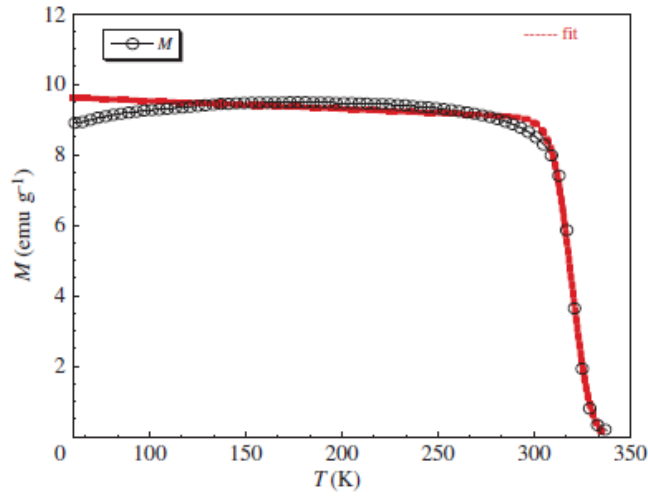


Şekil 2.16. $La_{1.95}Sr_{0.05}NiMnO_6$ ve $La_{1.95}Sr_{0.05}CoMnO_6$ bileşiklerinin dM/dT eğrileri [56]

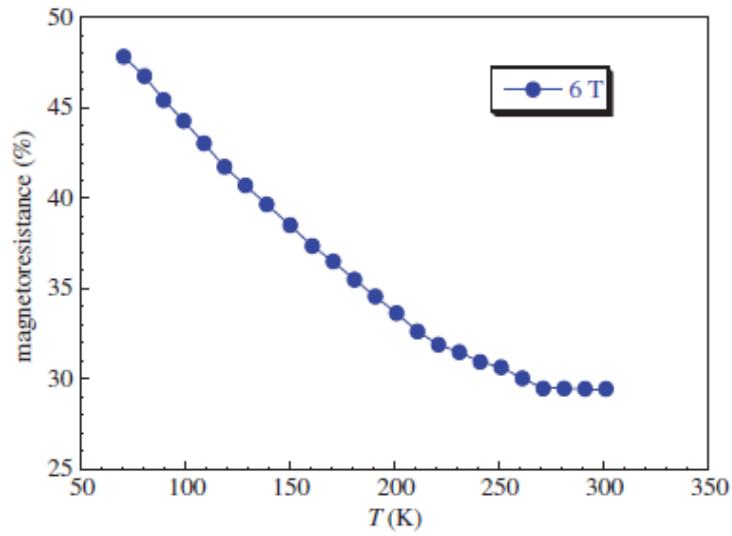
2017 yılında S. M. Borchani ve çalışma arkadaşları $LaNaMnMoO_6$ bileşiğini seramik işleme metodu ile sentezleyerek bileşiğin; yapısal, manyetik ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiğin tek faz ortorombik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir [57]. Yapılan analizde 0.05 T manyetik alan değişimi altında, (T_C) geçiş sıcaklığını yaklaşık 320 K olarak tespit etmişlerdir. Tespit ettikleri bu geçiş sıcaklığında bileşiğin FM-PM faz geçişini gözlemlemişlerdir. 8 T manyetik alan değişimi altında ($-\Delta S_M$) manyetik entropi değişiminin tepe değerini ise yaklaşık $4 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Üretilen bileşiği elektriksel olarak analiz ettiklerinde ise, 6 T alan değişimi altında sıcaklığın artmasıyla manyeto-direncin azaldığını gözlemlemişlerdir [57].



Şekil 2.17. $LaNaMnMoO_6$ bileşiğinin SEM fotoğrafı [57]



Şekil 2.18. $LaNaMnMoO_6$ bileşiğinin $M(T)$ eğrisi [57]



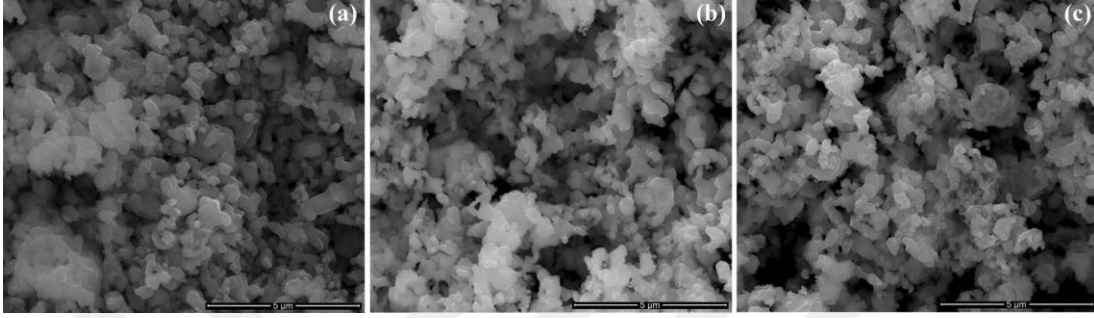
Şekil 2.19. $LaNaMnCoO_6$ bileşiğinin manyetik direnç eğrisi [57]

2015 yılında J. Krishna Murthy ve çalışma arkadaşları Gd_2NiMnO_6 ve Gd_2CoMnO_6 bileşiklerini katı-hal reaksiyon metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, bileşiklerin monoklinik kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir. 0.01 T manyetik alan değişimi altında yapılan M(T) ölçümlerinde Gd_2CoMnO_6 bileşiğinde T_C geçiş sıcaklık değerini temsil eden iki adet tepe noktasına rastlamışlardır [58]. Bu değerler sırasıyla yaklaşık olarak 47 (FM-AFM) ve 112 K (FM-PM), Gd_2NiMnO_6 bileşiğinde ise T_C geçiş sıcaklık değerini 10 - 132 K (FM-PM) olarak tespit etmişlerdir. 7 T manyetik alan değişimi altında Gd_2NiMnO_6 ve Gd_2CoMnO_6 bileşiklerin en yüksek $-\Delta S_M$ değerlerini sırasıyla yaklaşık olarak 35.5 ve 24 J/kgK olarak tespit etmişlerdir. 7 T manyetik alan değişimi altında Gd_2NiMnO_6 ve Gd_2CoMnO_6 bileşiklerin Adiyabatik sıcaklık değişimini (ΔT_{ad}) ise sırasıyla 1.8 ve 0.8 K olarak tespit etmişlerdir [58].

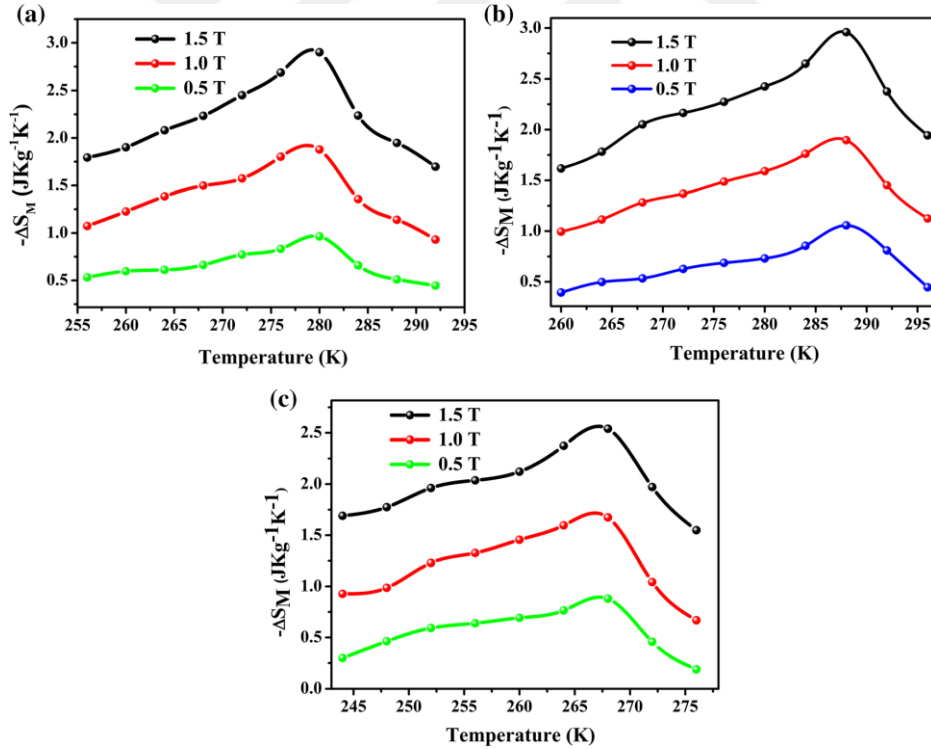
2021 yılında E. Meher Abhinav ve çalışma arkadaşları katkısız La_2NiMnO_6 ve katkılı $La_2BNiMnO_6$ (B= Sr ve Gd) bileşiklerini sol-jel metodu ile üreterek bileşiklerin yapısal ve manyetokalorik (MKE) etkisini analiz etmişlerdir. Üretilen bileşiklerin XRD analizlerine göre, monoklinik ve rombohedral kristal yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılar katkısız örneği referans aldıklarında katkılanan Sr ve Gd katkıları ile bileşiklerin taneciklerinin büyüdüğünü tespit etmişlerdir [59]. 0,5 T manyetik alan değişimi altında yapılan M(T) ölçümlerinde La_2NiMnO_6 , $LaSrNiMnO_6$ ve $LaGdNiMnO_6$ bileşiklerinin T_C geçiş sıcaklık değerini temsil eden tepe noktaları sırasıyla 277, 268 ve 284 K olarak tespit edilmiştir. Bu geçiş sıcaklıklarında örnekler FM-PM faz geçiş özelliği gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. 1.5 T manyetik alan değişimi altında La_2NiMnO_6 , $La_2SrNiMnO_6$ ve $La_2GdNiMnO_6$ bileşiklerin $-\Delta S_M$ değerlerinin tepe noktalarını sırasıyla yaklaşık olarak 2.81 2.56 ve 2.96 J/kg K tespit etmişlerdir [59]. Yine 1.5 T manyetik alan değişimi altında yapılan RCP ölçüm sonuçlarına göre; La_2NiMnO_6 , $La_2SrNiMnO_6$ ve $La_2GdNiMnO_6$ bileşiklerin ısı kapasitelerini ise sırasıyla 64.98, 48.6 ve 67.01 J/K olarak tespit etmişlerdir [59].

Tablo 2.5. $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, $\text{La}_2\text{SrNiMnO}_6$ ve $\text{La}_2\text{GdNiMnO}_6$ bileşiklerinin analiz sonuçları [59]

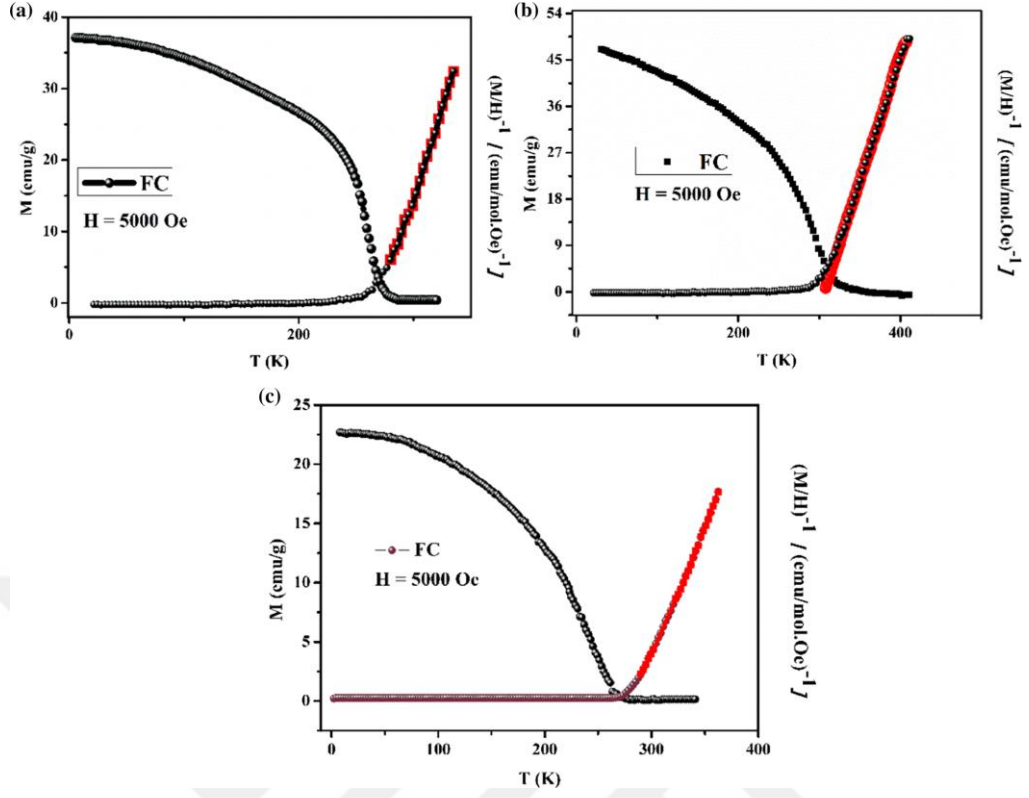
Bileşik	ΔH (T)	T_c (K)	$-\Delta S_M$ (J/kg.K)	RCP (J/K)
$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$	1.5	277	2.81	64.98
LaSrNiMnO_6	1.5	268	2.56	48.6
LaGdNiMnO_6	1.5	284	2.96	67.01



Şekil 2.20. (a) $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, (b) $\text{La}_2\text{GdNiMnO}_6$ ve (c) $\text{La}_2\text{SrNiMnO}_6$ bileşiklerinin SEM görüntüleri [59]



Şekil 2.21. (a) $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, (b) $\text{La}_2\text{GdNiMnO}_6$ ve (c) $\text{La}_2\text{SrNiMnO}_6$ bileşiklerinin $-\Delta S_M$ değerlerinin eğrileri [59]



Şekil 2.22. (a) La_2NiMnO_6 , (b) $La_2GdNiMnO_6$ ve (c) $La_2SrNiMnO_6$ bileşiklerinin $M(T)$ eğrileri [59]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında üzerinde deneysel olarak çalışılan malzeme, Lantanyum tabanlı çift katmanlı perovskit manganitlerdir. Yapılan x konsantrasyonuna bağlı katkılamalar A-bölgesi odaklı olup, $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) bileşikleri ise, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalar Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) yapılmıştır.

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında bileşiklerin sentezlenmesinde çözünen materyal olarak: Lantanyum Nitrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -CAS No: 10277-43-7), Sodyum Oksit (Na_2O - CAS No: 1313-59-3), Nikel Nitrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -CAS No: 13138-45-9), Mangan Nitrat ($Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ - CAS No: 10377-66-9) kullanılmış olup; çözücü materyal olarak ise: Sitrik Asit Monohidrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ -CAS: 5949-29-1), %99.9 saflıkta Mono Etilen Glikol ($C_2H_6O_2$ -CAS No: 102-21-1) ve saf su (H_2O - CAS No: 7732-18-5) kullanılmıştır. Tez kapsamında üretilen bileşiklerin, çözünen ve çözücü bileşikleri aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Üretilen bileşiklerin edesinde kullanılan çözünen ve çözücü bileşikler

Çözünen Bileşikler		Çözücü Bileşikler	
Kimyasal Formül	CAS No	Kimyasal Formül	CAS No
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	10277-43-7	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	5949-29-1
Na_2O	1313-59-3	$C_2H_6O_2$	102-21-1
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	13138-45-9	H_2O	7732-18-5
$Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	10377-66-9	-	-

3.2. Yöntem

3.2.1. Sol-Jel yöntemi ile bileşiklerin üretilmesi

Belirli stokiyometrik oranlarda hazırlanan hidroksitler, nitratlar, metal tuzları ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin, uygun oranlardaki çözücüler (su ve asit vb.) ile oluşturulan sıvı çözeltilerin ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcıda belirli sıcaklıklarda karıştırılmasıyla gerçekleşen kimyasal tepkime yöntemine, sol-jel yöntemi denir. Sol-jel kelimesi solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere nazaran tercih edilmesinde; ekonomik bir yöntem olması, çevre kirlenmesine etkisinin az olması, tepkime sonucu oluşan bileşiklerin oldukça homojen bir yapıda olması, üzerinde çalışılabilir ebatlarda bileşiklerin kısa zamanda oluşturulması gibi özellikler etkili olmaktadır.

Bu tez çalışmasında x konsantrasyon oranına bağlı sol-jel yöntemi ile üretilen $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0) bileşiklerin üretim aşamalarının adımları aşağıda maddeler şeklinde sıralanmaktadır.

1-X konsantrasyon oranına bağlı üretilecek her bileşik için; çözünecek ve çözecek olan her bir bileşik belirlenen stokiyometrik oranlarda hassas terazi ile tartılarak saf su ile çözelti haline getirilip ayrı beherlerde muhafaza edildi.



Şekil 3.1. Tartım işleminin yapıldığı hassas terazi (AND GH-252 Yarı Mikro Terazi)

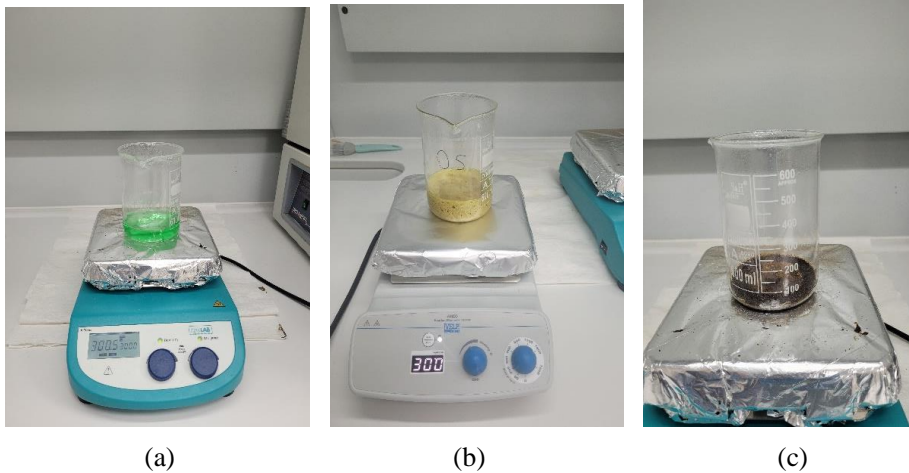
2-Hassas terazi ile tartılarak çözelti haline getirilen saf sulu çözeltiler bir beher içerisine, x konsantrasyon oranına bağlı üretilecek bileşikte bulunan element sırasına göre

katılarak ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 200 rpm' de 5 dk karıştırıldıktan sonra çözücü olan sitrik asit eklendi ve akabinde 200 rpm' de 2 dk karıştırıldıktan sonra çözücü olan etilen glikol eklendi. Oluşturulan karışımların her biri 300 °C de 200 rpm' de jelleşmeye bırakıldı. Jelleşmenin olması için x konsantrasyon oranına bağlı üretilecek her bileşik için hesaplanan mol sayısının 5 katı kadar sitrik asit ve etil alkol çözücü olarak eklenmiştir. İşlem süresince bileşiklerde renk değişimi ve yoğunlaşma gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. Bileşiklerin saf sulu çözeltileri

3-Isıtıcılı manyetik karıştırıcı işleminden sonra jelleşen numunelerden, organik parçaların eliminasyonu için, numuneler standart kül fırında 70 dakikada 550 °C' ye çıkarılıp, 550 °C' de 60 dakika bekleyecek şekilde yakma işlemine bırakıldı. Kül fırında yakma işlemi sonrası numuneler toz haline dönüşmüştür.

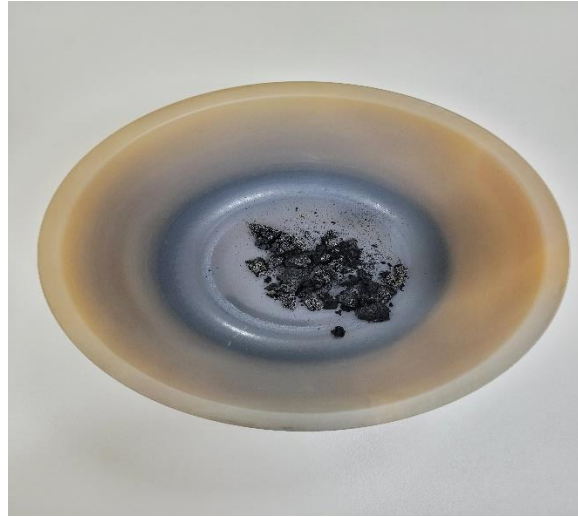


Şekil 3.3. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP AREC-Heated Manyetic Stirrer/ ISOLAB-Manyetic Stirrer), a) Çözelti haline getirilen saf sulu çözeltilerin bir beher içerisine alınması, b) Jelleşmeye yakın numunedeki renk değişimi ve c) Jelleşmiş numune

4-Toz haline dönüşen numuneler, 70 dakikada 600 °C' ye çıkarılıp, 600 °C' de 600 dakika bekleyecek şekilde kalsinasyon işlemi için kül fırınına atıldı.



Şekil 3.4. Standart kül fırını (PROTHERM-PLF 130/45)



Şekil 3. 5. Kalsinasyon işlemi sonrası numune örneği

5-Kalsine edilen numuneler 10 dakikalık 6 set tekrar edilmek üzere toplam 1 saat öğütme işlemi yapıldı.



Şekil 3.6. Öğütme cihazı (Retsch RM200)

6-Numunelere öğütme işlemi yapıldıktan sonra hidrolik pres makinası ile numunelere 87.822 bar basınç uygulanarak 0.4 g' lık 10 mm çapında silindirik tabletler elde edilmiştir.



Şekil 3.7 Hidrolik pres (MP250)



Şekil 3.8. *Presleme sonrası numunelerin görünümü*

7-Oluşturulan silindirik tabletler, 1000 °C 24 saat sinterleme işleminden sonra yapısal, manyetik ve manyetokalorik analizlerine hazır hale getirildi.



Şekil 3.9. *Sinterleme işleminin yapıldığı silindir fırın (PROTHERM FURNACE-PTF 17/75/450-3Z)*

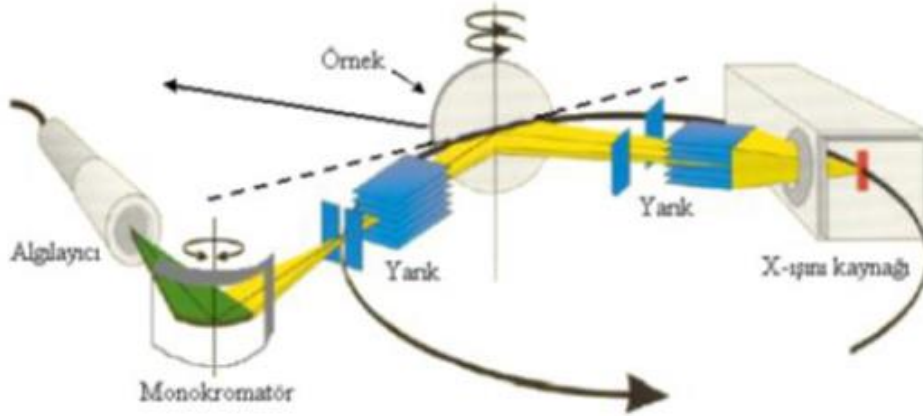
3.2.2. Yapısal ve morfolojik analizler

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Lantanyum tabanlı çift katmanlı perovskit manganit $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) bileşiklerinin yapısal analizinde X-Işını

Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) morfolojik analizlerinde ise Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDS) ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2.1. X-Işını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) analizi

X-ışını kırınımı analizi numunedeki kristal yapıları ve kristal yapının örgü parametrelerini analiz etme yöntemidir. Numuneler x-ışını kırınımı analizi için önce ince toz haline getirildi. İnce toz haline getirilen numuneler oda sıcaklığında ve uygun kristal yapısı açısı aralığında ($10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$) üzerine monokromatik x-ışını demeti gönderilerek incelenmiştir. Bu x-ışını demeti numunelerde kırınıma uğrayarak yansır. Yansıyan bu x-ışınları algılayıcılar tarafından algılanıp, yazılım programları yardımıyla sonuç yorumlanmak üzere bir grafiğe aktarılır. Şekil 3.10' da analiz yönteminin görsel olarak çalışma prensibi ve Şekil 3.11' de ise numunenin XRD analizi yapıldığı deney düzeneği gösterilmiştir.



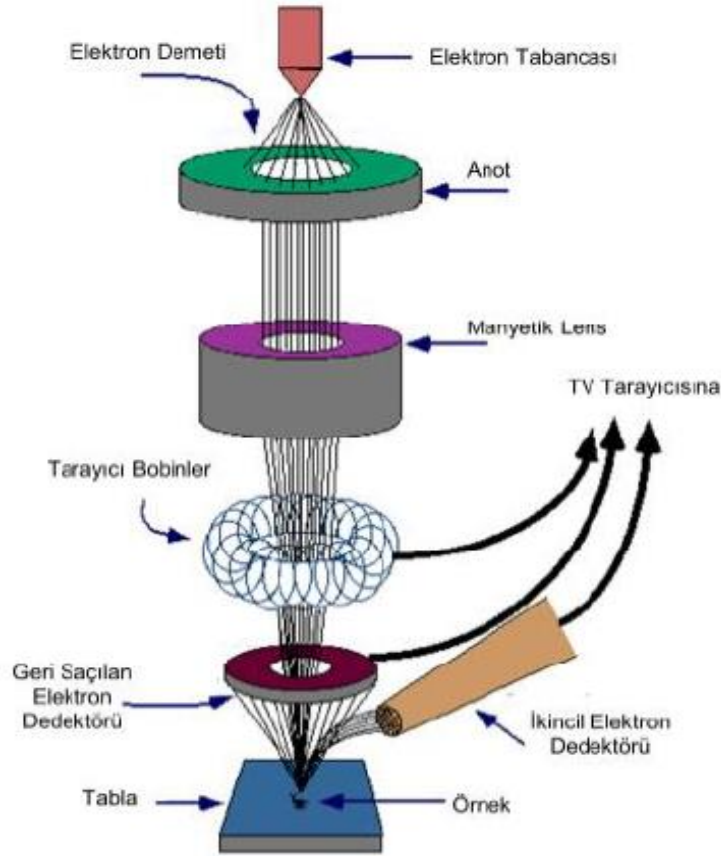
Şekil 3.10. X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) analizinin şematize gösterimi [60]



Şekil 3.11. X-Işını Kırınım Cihazı (Panalytical- Empyrean XRD)

3.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDS) analizleri

Taramalı elektron mikroskobunun (Scanning Electron Microscopy, SEM) temel olarak çalışma prensibi, üzerinde çalışılan numunenin yüzeyine alan emisyonlu tabanca ile gönderilen yüksek hızlı ve yüksek enerji seviyeli elektronların numune üzerindeki fiziksel etkileşimleri sonucunda yansıma yaparak algılayıcılar tarafında algılanan sinyallerin sistemler yardımıyla incelenip yorumlanması esasına dayanan bir analiz yöntemidir. Aşağıda şekil 3.12’ de çalışma prensibi ile ilgili diyagram bulunmaktadır.

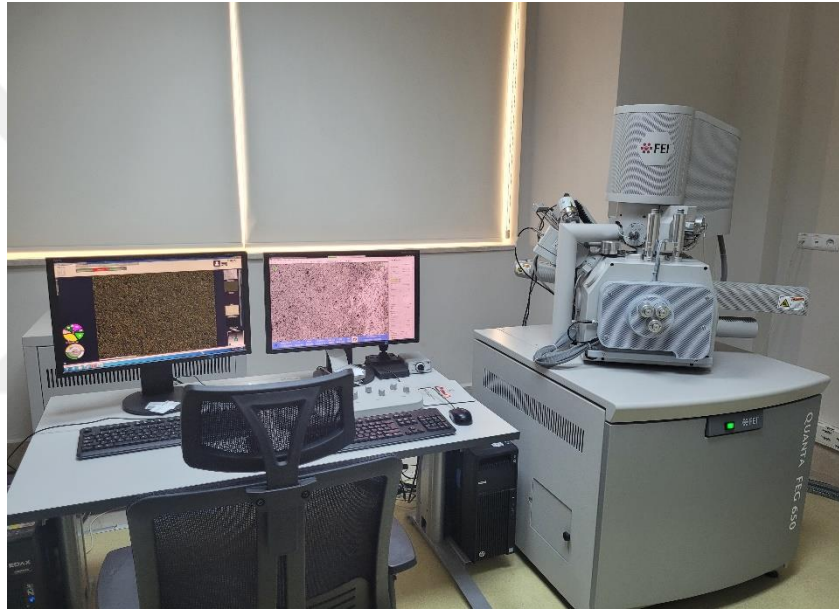


Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışma diyagramı [61]

SEM analizinde numune ile etkileşen ve yansıyan elektronları açıklayacak olursak; numunenin yüzeyinden yansıyan elektronlar (backscattered electrons), ikincil elektronlar (secondary electrons) ve farklı enerji seviyelerinde olan, karakteristik bir x-ışını oluşturan elektronlardır. Numune yüzeyinden geri yansıyan elektronlar numunenin yaklaşık 300 nm kadar derinlikten yansır. Yüksek enerji düzeyinde olan bu elektronların oluşturduğu sinyallerin sistemler tarafında incelenmesiyle numune hakkında genel bir bilgiye ulaşılabilir. İkincil elektronlar ise, numune yüzeyine gönderilen elektronların numunenin atomlarındaki elektronlar ile elastik olmayan çarpışmalar sonucu numunenin yaklaşık 10 nm derinliğinden ortaya çıkan elektronlardır. Enerji seviyesi ortalama 50 eV olan bu elektronların oluşturduğu sinyallerin sistemler tarafında incelenmesiyle numunenin topografik görüntüsüne ulaşılabilir. Karakteristik x-ışını oluşturan elektronlar ise, numune yüzeyine gönderilen elektronların numunenin atomlarındaki yörüngelerde bulunan elektronların kopmasına neden olarak elektronların enerji düzeylerindeki transferleri sırasında ortaya çıkan ışınların oluşmasını sağlayan elektronlardır. Bu karakteristik x-ışınları numunenin yaklaşık 1000 nm derinliğinden ortaya çıkar. Bu karakteristik x-ışınının

sistemler tarafında incelenmesiyle numunenin kimyasal analizlerinde kullanılabilir veriler ulaşılabilir.

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ise; numune içerisindeki elementleri ve bu elementlerin miktarını belirlemek için yapılan bir yapısal analiz yöntemidir. Bu analiz ile aynı zamanda numunenin kimyasal kimliği belirlenebilir. SEM analizindeki numuneye özgü karakteristik x-ışınları EDS analizinde etkin rol oynamaktadır. Bu karakteristik x-ışınlarının enerji düzeyleri baz alınarak analiz sonucunda oluşturulan grafikteki tepe değerler, numunedeki elementleri ve elementlerin miktarını analiz etmemizi sağlar.



Şekil 3.13. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (Energy-Dispersive X-Rays Spectrometry, EDS) (FEI-Quanta 650 Field Emission SEM)

3.2.3. Manyetik analizler

Üretilen numunelerin manyetik özelliklerinin ölçümü için Quantum Design marka Dynacool-9 model PPMS (Physical Property Measurement) sisteminde titreşimli örnek manyetometresi (VSM- Vibration sample magnetometry) düzeneği kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Manyetik ölçümlerinde kullanılan bu sistem 1.85 K-400 K geniş sıcaklık aralığına ve $\pm 9T$ manyetik alan değerlerinde yüksek algılama hassasiyetine sahip bir sistemdir. Numunelerin manyetizasyon ölçümlerinde geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için, sıfır alan soğutma (Zero Field Cooling, ZFC) ve alan soğutma (Field Cooling, FC)

süreçlerinde 10-350 K sıcaklık aralığında, 25 mT manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Böylece numunelerin, elde edilen M-T (sıcaklığa bağlı manyetizasyon) eğrileri ile T_C geçiş sıcaklık değerleri tespit edildi.

Numunelerin, $-\Delta S_M$ değerlerinin belirlenmesi için 1-5 T manyetik alan aralığı altında, tespit edilen T_C geçiş sıcaklıklarının yaklaşık 30 K altında başlayarak 30 K üstüne kadar (faz geçişinin yaşandığı sıcaklık aralığına göre bu aralık değişiklik gösterebilir) 4 K'lik artışlar ile izotermal manyetizasyon ölçümleri yapıldı.

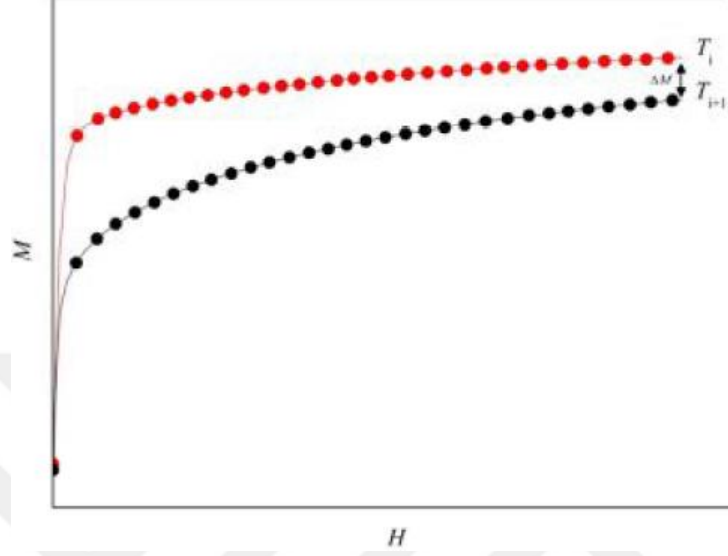


Şekil 3.14. PPMS (Physical Property Measurement System) deney düzeneği (Quantum Design- Dynacool-9)

Manyetizasyon ölçümleri yapılan her bir numunenin $-\Delta S_M$ değeri Maxwell Denklemi (1.38) kullanılarak belirlenmiştir. Maxwell Denklemi kullanarak ΔS_M değerinin nümerik olarak hesaplanabilmesi için, 1993 yılında Mc Michael tarafından geliştirilen aşağıda yer alan denklem (3.1) ve (3.2) kullanılarak deneysel yolla hesaplanmıştır. Bu bağıntılardaki parametreler ise; yukarıda açıklanan, aşağıda şekil 3.15' te verilen $M(H)$ eğrilerinden elde edilmektedir. Böylece manyetizasyon eğrilerinin altında kalan alanlarının hesaplanması ve ardışık iki alanın farkının alınması ile $-\Delta S_M$ ' nin değerleri hesaplanır.

$$\text{Alan} = \sum_i (M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)) \Delta H \quad (3.1)$$

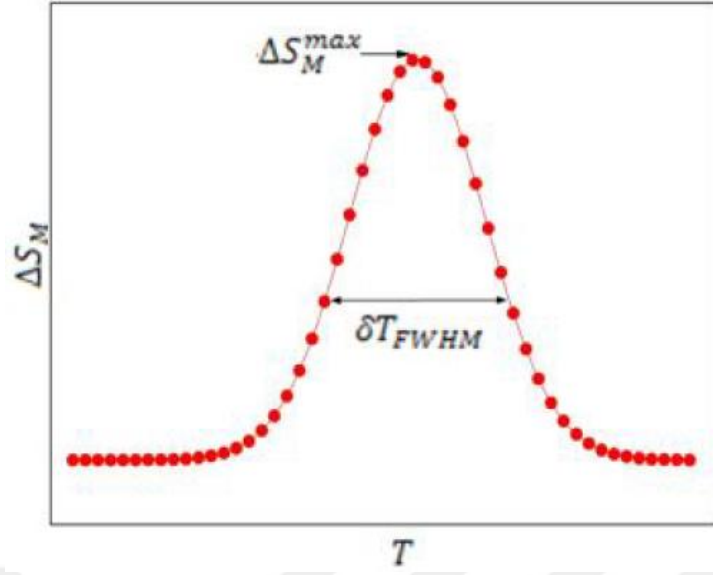
$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (3.2)$$



Şekil 3.15. Uygulanan alana bağlı manyetizasyon eğrileri [62]

Böylelikle her bir numunenin sıcaklığa bağlı $-\Delta S_M$ değerlerinin bulunması ile Şekil 3.16 ile de bir örneği verilen $-\Delta S_M$ -T eğrileri elde edilmiş olur. Manyetik entropi değişiminin sıcaklığa bağlı eğrileri ($-\Delta S_M$ -T) kullanılarak manyetik soğutma teknolojisinde önemli bir analiz yöntemi olan, görelî soğutma gücü (RCP= Relative Cooling Power) aşağıdaki matematiksel bağıntı ile hesaplanır.

$$RCP = |\Delta S_M^{max}| \cdot \delta T_{FWHM} \quad (3.3)$$



Şekil 3.16. Sıcaklığa bağlı $-\Delta S_M$ eğrileri [62]

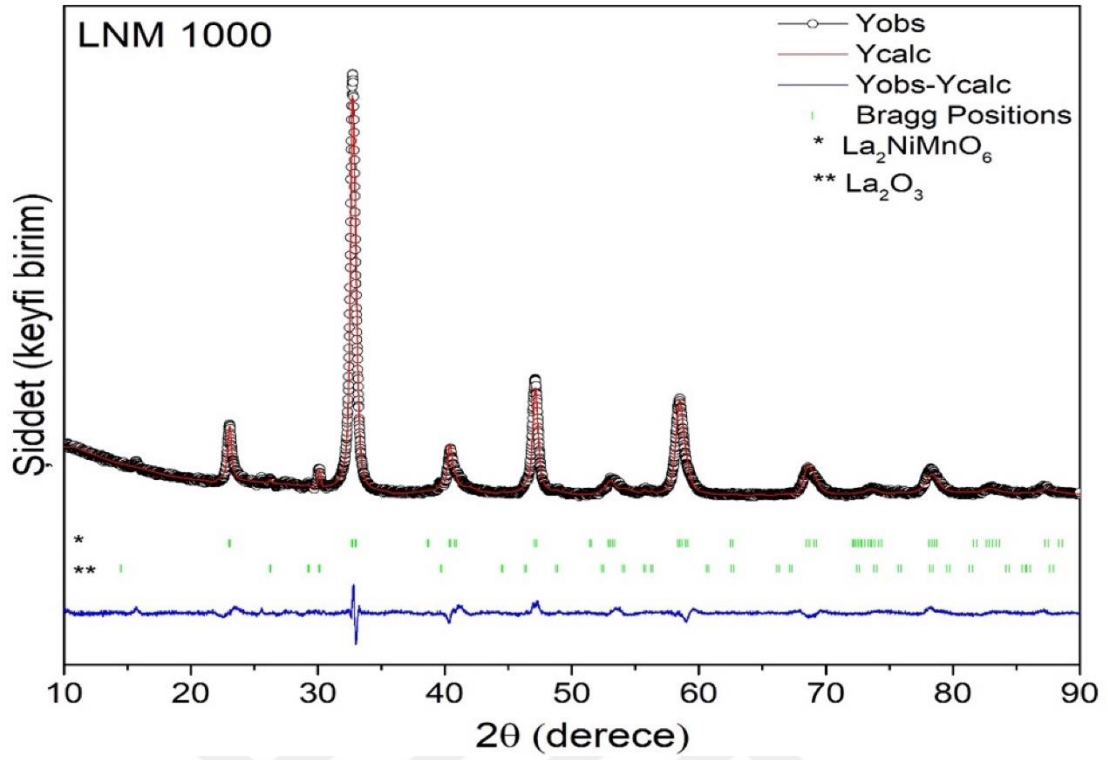
Yukarıdaki bağıntıda ve şekilde yer alan; ΔS_M^{max} parametresi, $-\Delta S_M$ en yüksek değeridir. δT_{FWHM} parametresi ise, $-\Delta S_M$ eğrisinin max. tepe noktasının yarı yüksekliğindeki tam genişlik değeridir. Manyetik soğutma teknolojisinde soğutucu eleman olarak kullanılabilen malzeme, düşük manyetik alan yoğunluğu altında ve oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yüksek manyetokalorik etki gösterebilmelidir. Lakin, malzemenin manyetik özelliğinin değiştiği sıcaklıktaki faz geçiş türü malzemenin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılmasını etkilemektedir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

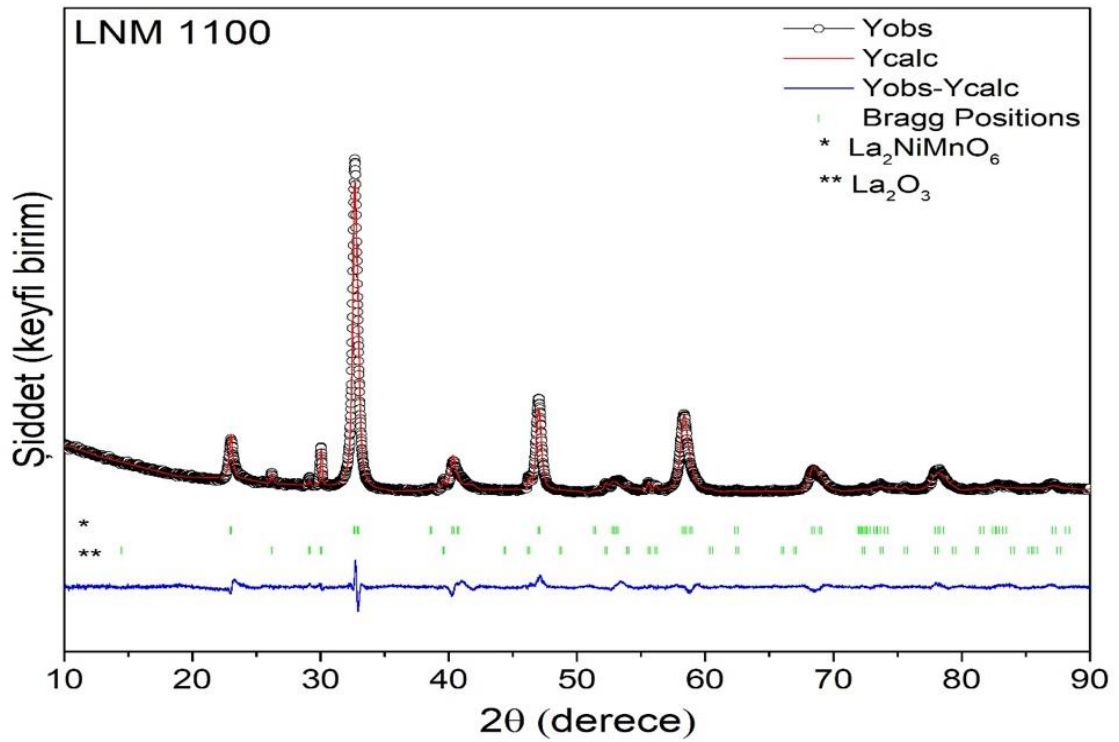
Bu bölümde $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ formülüne bağlı olarak $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ konsantrasyon oranlarında numuneler üretilmiştir. Üretilen malzemeler $x = 0.0$ konsantrasyonunda $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve sırasıyla LNM 1000 ve LNM 1100 şeklinde kodlanmıştır. $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ formülüne bağlı olarak $x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ konsantrasyonlarında üretilen diğer malzemeler $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve $x=0.1$ için LNNM-01, $x=0.2$ için LNNM-02, $x=0.3$ için LNNM-03, $x=0.5$ için LNNM-05 ve $x=1.0$ için LNNM-10 şeklinde kodlanmıştır. Bahsedilen koşullarda üretilen malzemelerin X-ışını kırınım, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi ve manyetik ölçüm sonuçları ile bu sonuçların analizlerine yer verilecektir.

4.1. X Işını Kırınımı (XRD) Ölçüm Sonuçları

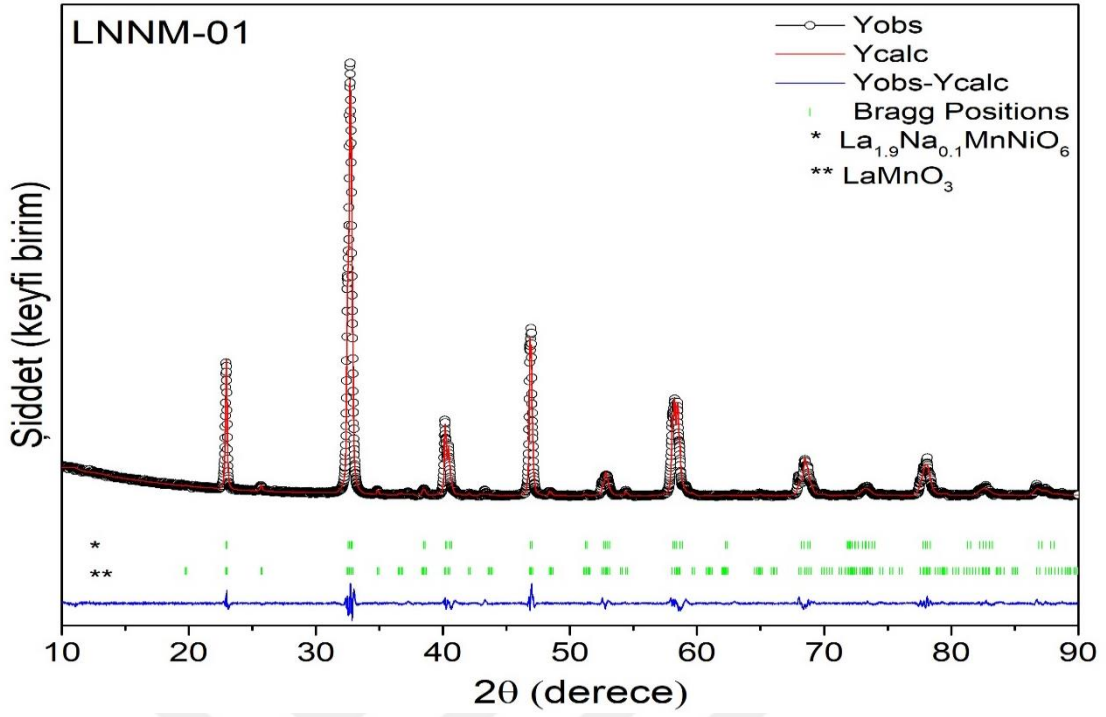
Tez kapsamında $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ formülüne bağlı olarak $x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ konsantrasyon oranlarında üretilen örneklerin $10\text{-}90$ derece aralığında X ışını kırınım ölçümleri alınmıştır. Elde edilen XRD verileri Fullprof yazılımı yardımıyla Rietveld arıtım metodu ile analiz edilmiştir. Rietveld analizinden elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.1-7 ile verilmiştir.



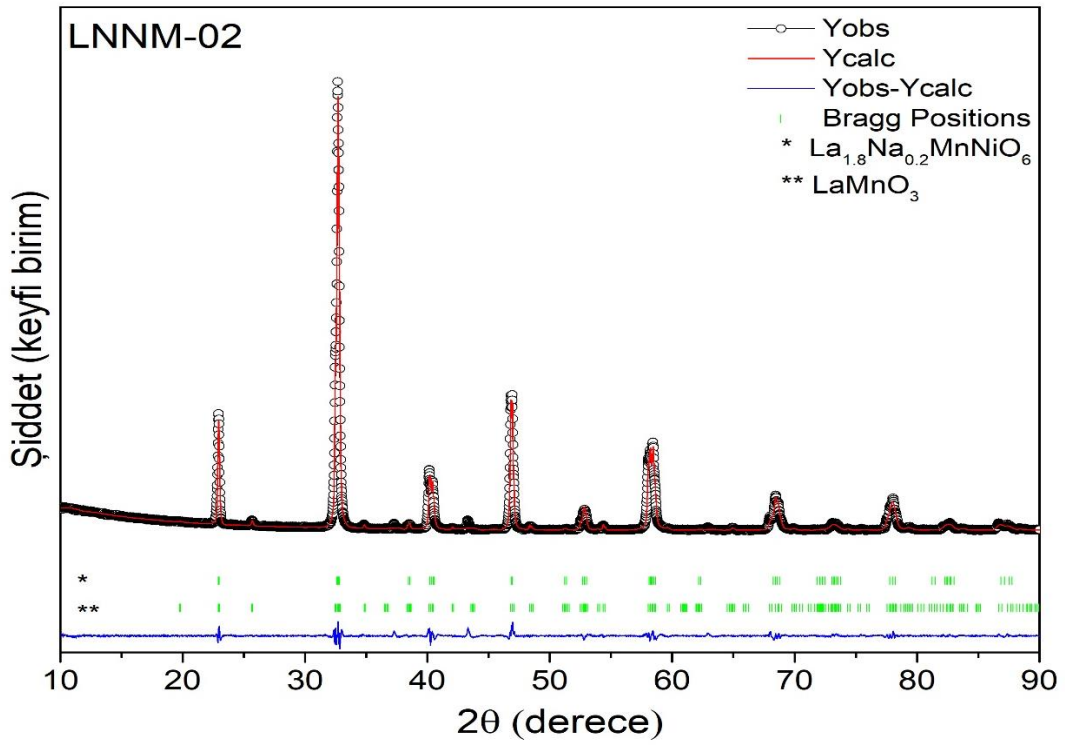
Şekil 4.1. 1000 °C'de sinterlenmiş $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



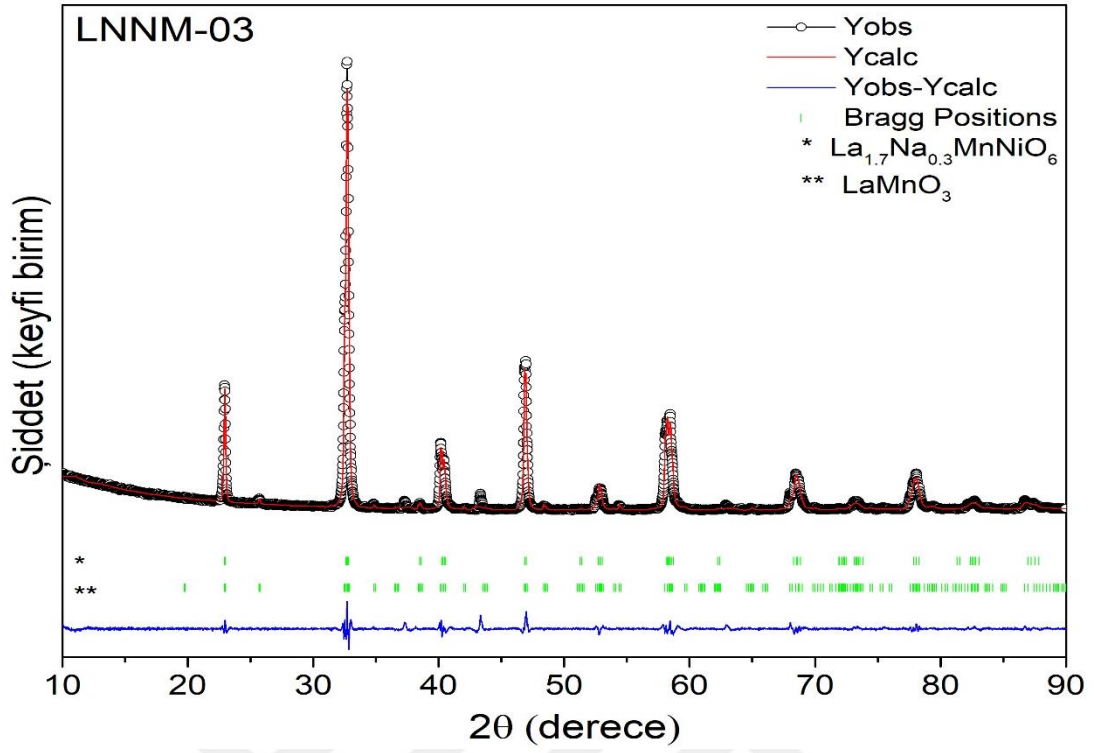
Şekil 4.2. 1100 °C'de sinterlenmiş $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



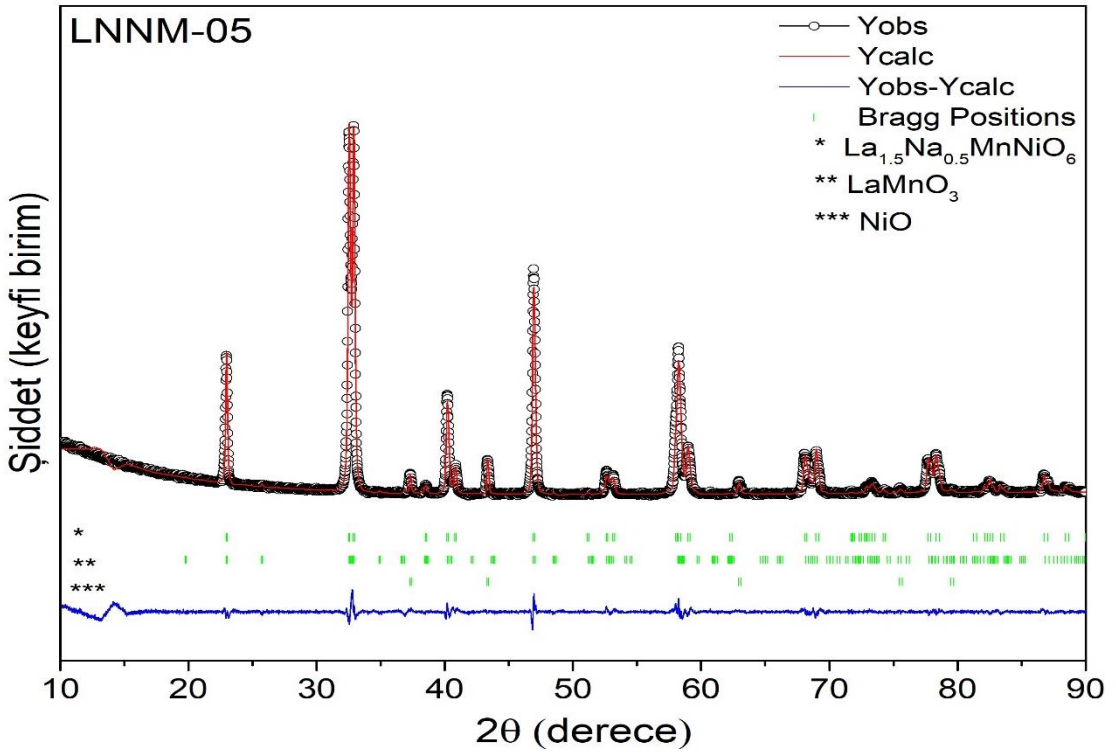
Şekil 4.3. $\text{La}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



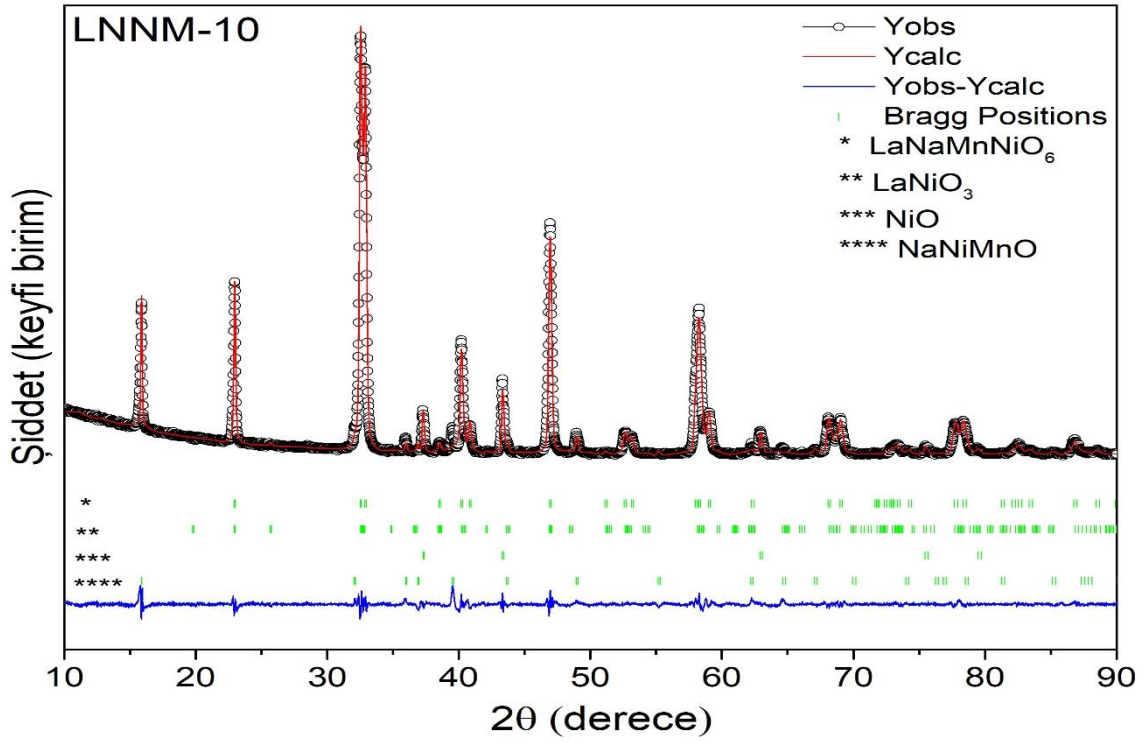
Şekil 4.4. $\text{La}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



Şekil 4.5. $\text{La}_{1.7}\text{Na}_{0.3}\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



Şekil 4.6. $\text{La}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{NiMnO}_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni



Şekil 4.7. $LaNaNiMnO_6$ numunesine ait XRD kırınım deseni

Şekil 4. 1-7 ile verilen XRD kırınım desenleri incelendiğinde keskin piklerin varlığı üretilen numunelerin kristalleşmesinin gerçekleştiğini işaret etmektedir. Örneklerin kristal yapısının detaylı bir şekilde analizinin yapılması adına Rietveld Arıtımı yapılmış ve bu analiz sonucunda elde edilen birim hücre parametrelerine ve Rietveld arıtım modelinin kalitesini gösteren χ^2 verileri Tablo 4.1 ile verilmiştir.

Tablo 4.1. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait Rietveld arıtım metodu ile elde edilen örgü parametreleri, birim hücre hacmi ve χ^2 değerleri

Örnekler	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	χ^2
LNM 1000	5.4743	5.4743	13.2607	344.1534	3.97
LNM 1100	5.4858	5.4858	13.2938	346.4652	3.93
LNNM-01	5.4936	5.4936	13.3240	348.2410	3.74
LNNM-02	5.4921	5.4921	13.3638	349.0870	3.97
LNNM-03	5.4874	5.4874	13.3567	348.3146	3.92
LNNM-05	5.5037	5.5037	13.2545	347.6952	3.36
LNNM-10	5.5047	5.5047	13.2511	347.7403	3.66

Tez kapsamında üretilen tüm numuneler için gerçekleştirilen Rietveld analizlerinden elde edilen $\chi^2 < 4$ değerleri önerilen teorik kristal yapının örneklerin deneysel verileri ile uyum gösterdiğini ifade etmektedir. Dolayısı ile Rietveld analizlerinden hareketle örneklerin ana fazlarının Rombohedral kristal yapısında $R\bar{3}c$ uzay grubunda olduğu anlaşılmıştır. Örneklere yapılan Na ile La yer değiştirmesi örneklerin ana fazında bir değişikliğe yol açmamıştır. Buna ek olarak tüm örneklerde safsızlık fazlarına rastlanmıştır. Bu safsızlık fazları, Şekil 4.1.1-7'den de görüleceği üzere, 1000 °C'de sinterlenen LNM 1000 ve 1100 °C'de sinterlenen LNM 1100 örnekleri için La_2O_3 , LNNM-01, LNNM-02, LNNM-03, örnekleri için $LaMnO_3$, LNNM-05 örneği için $LaMnO_3$ ve NiO, LNNM-10 örneği için $LaMnO_3$, $NaNiMnO$ ve NiO şeklinde tespit edilmiştir. Örneklerin birim hücre parametrelerinin sinterleme sıcaklığının 1000 °C'den 1100 °C'ye artması ile arttığı görülmektedir. Diğer yandan aynı parametrelerde Na miktarının artmasıyla lineer bir davranış gözlenmemiş LNNM-02 değerine kadar artarken devamında lineer artış eğiliminin devam etmediği görülmüştür. Bu durumun artan konsantrasyon oranlarında La ile yer değiştiren tüm Na iyonlarının yapıya girmemesi ve safsızlık fazlarının sayısında gözlenen artışla ilgili olduğu düşünülmüştür.

Gerek çift katmanlı gerekse tek katlı perovskit yapılarda $\langle B-O \rangle$ ortalama bağ uzunluğu ile $\langle B-O-B \rangle$ bağ açısı (B : Mn, Ni) değerleri önemli parametreler arasında yer alır. Bu parametreler perovskit yapıda gerçekleşen bükülme miktarı ile ilgilidir. Bu yönüyle perovskit yapının hem yapısal hem de manyetik özellikleri üzerinde etkin rol oynarlar. Tez kapsamında üretilen örneklerin $\langle B-O \rangle$ ortalama bağ uzunluğu ile $\langle B-O-B \rangle$ bağ açısı değerleri Rietveld arıtım metodu ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Yine perovskit yapılarda kristal boyutu (D) önemli parametrelerden birisidir. Tez kapsamında üretilen örneklerin D değerlerinin hesaplanmasında XRD verilerinden elde edilen kırınım desenleri ile Denklem 4.1 ile verilen Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Burada K kristal faktörü (0.94), λ dalga boyunu (0.154 nm), β her pik açısının FWHM (maksimum değerinin yarı değerinin genişliği) değerini, $\cos\theta$ her bir pik için

karşılık gelen 2θ değeri için hesaplanan $\cos\theta$ değerini ifade etmektedir. Denklem 4.1 yardımıyla hesaplanan D parametreleri de Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait $\langle B-O \rangle$ ortalama bağ uzunluğu (B: Mn, Ni), $\langle B-O-B \rangle$ ortalama bağ açıları (B: Mn, Ni), X ışını kırınım verilerinden elde edilen kristal boyutu ve SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutu parametreleri

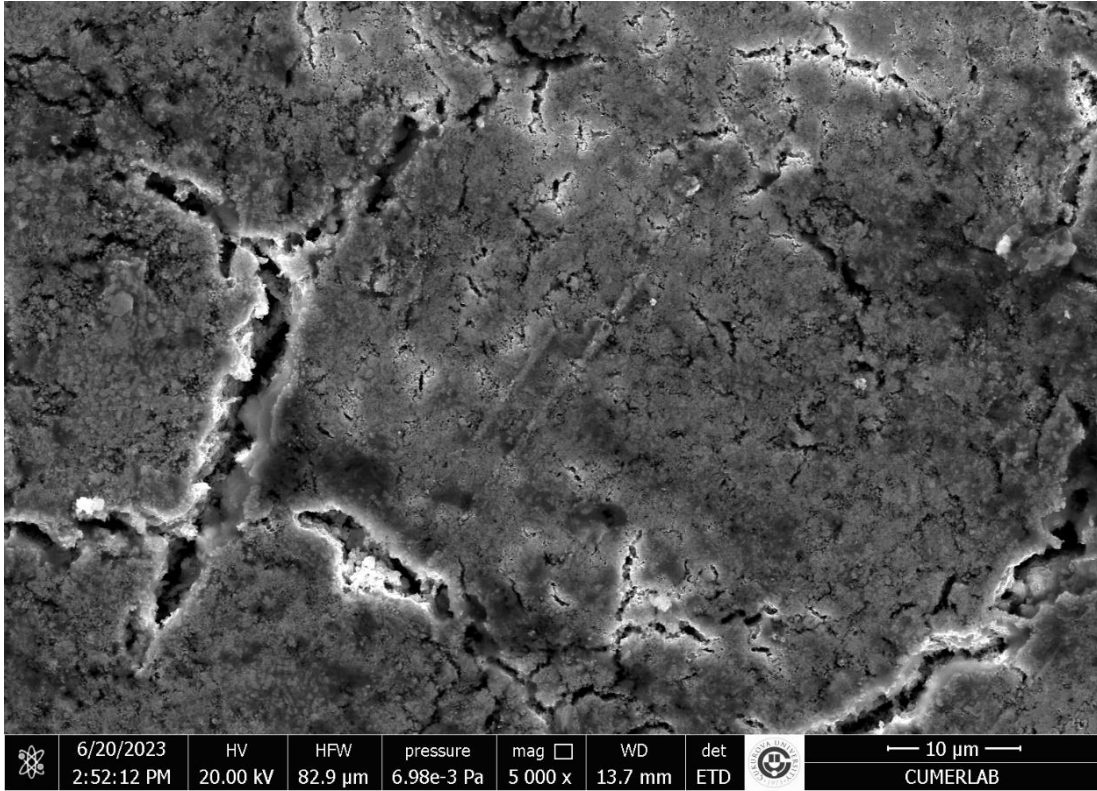
Örnekler	$\langle B-O \rangle$ (Å)	$\langle B-O-B \rangle$ (°)	Kristal Boyutu (nm)	Tanecik Boyutu (µm)
LNM 1000	1.92861	156.13	21.74	0.15
LNM 1100	1.93942	153.80	24.04	0.15
LNNM-01	1.96246	151.35	29.25	0.23
LNNM-02	1.96080	150.43	29.77	0.24
LNNM-03	1.95871	149.11	30.58	0.27
LNNM-05	1.94904	148.65	30.03	0.28
LNNM-10	1.95253	149.87	29.29	0.25

Tablo 4.2 incelendiğinde örneklerin sinterleme sıcaklığının 1000 °C’den 1100 °C’ye yükseltilmesi ile bağ uzunluğunun arttığı, artan Na iyonu miktarı ile lineer bir davranış göstermediği tespit edilmiştir. Bağ açısı değerleri ise LNNM-10 hariç sinterleme sıcaklığının artması veya Na miktarının artması ile düşüş eğilimi sergilemiştir. Bu durum örneklerin kristal yapısındaki bükülme oranının genel olarak artan sinterleme sıcaklığı veya Na miktarı ile artış gösterdiğini şeklinde yorumlanabilir. Tablo 4.2’de verilen kristal boyutları incelendiğinde bu değerlerin sinterleme sıcaklığının 1000 °C’den 1100 °C’ye yükseltilmesi ile arttığı, bunun yanında artan Na miktarı ile LNNM-03 örneğine kadar artış gösterdiği devamında ise azaldığı görülmüştür. Lineer olmayan bu davranışın yapıda tespit edilen safsızlık fazları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

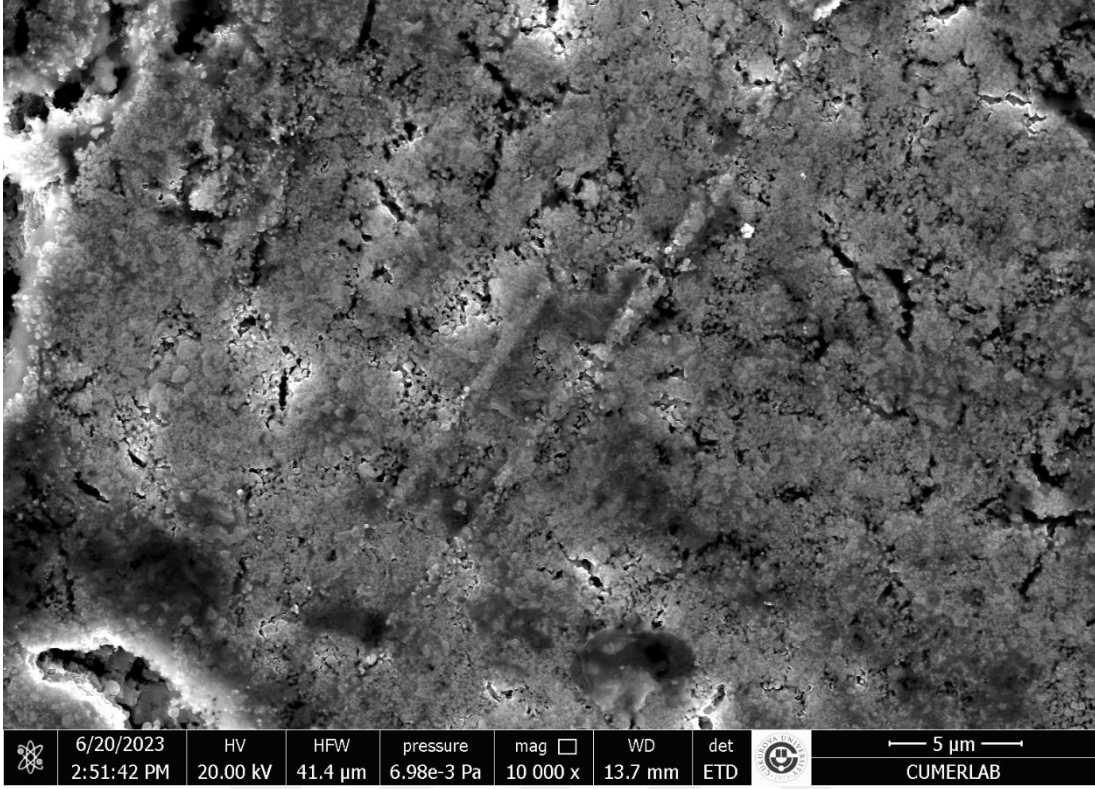
4.2. SEM-EDS Ölçüm Sonuçları

Bu bölümde tez kapsamında $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) formülüne göre üretilen örneklerin morfolojik özellikleri, parçacık boyutları ve bunların dağılımlarının analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Örneklerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme analizleri ile araştırılmıştır. Bu kapsamda elde edilen SEM fotoğrafları aşağıda Şekil 4. 8 ile başlayıp Şekil 4. 35 ile biten fotoğraflarla

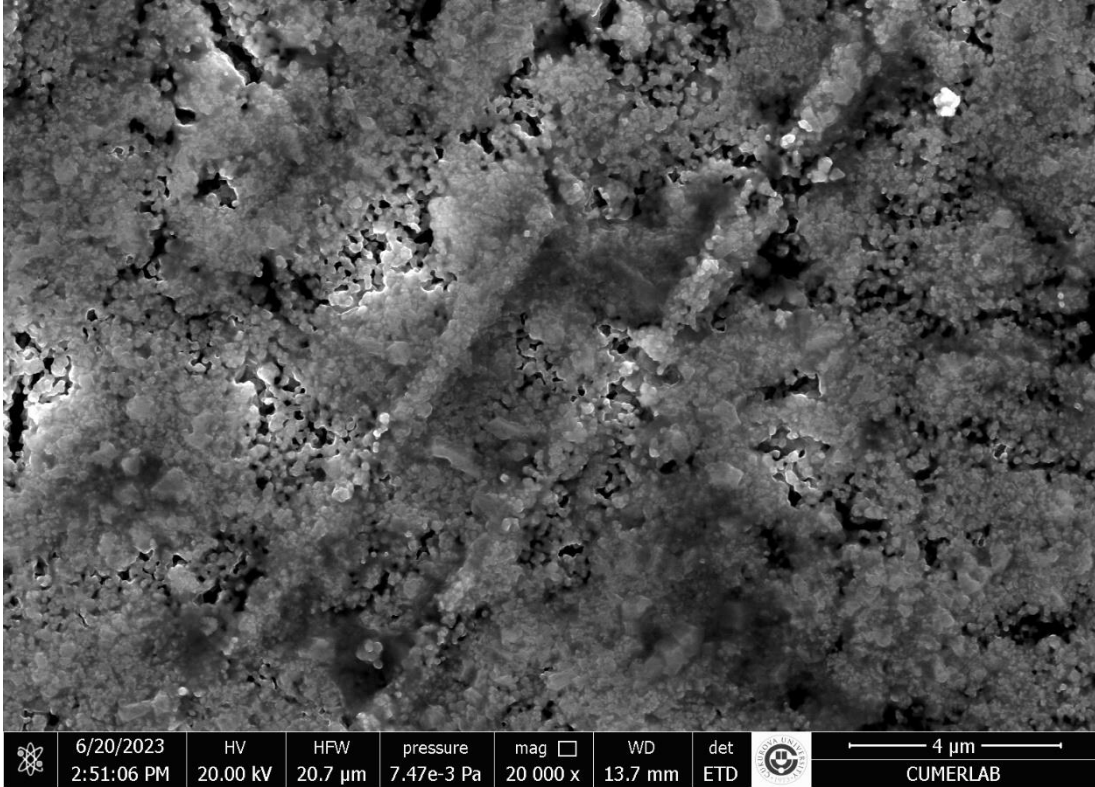
verilmiştir. SEM fotoğraflarının ImageJ yazılımı yardımıyla incelenerek rastgele seçilmiş 100 tanecikten elde edilen tanecik boyutu dağılım grafikleri ise aşağıda Şekil 4. 36 ile başlayıp Şekil 4. 42 ile biten grafiklerle verilmiştir. Tanecik boyutu dağılım verilerinden elde edilen ortalama tanecik boyutu değerleri Tablo 4. 2 de verilmiştir. Ayrıca örneklerin elementel analizleri enerji dağılımlı X-ışını spektrumu (EDS) analizi ile gerçekleştirilmiştir. EDS analizlerinden elde edilen EDS grafikleri ve numunelerin kapsadıkları elementlere dair EDS grafikleri Şekil 4. 43- Şekil 4. 49 ile verilmiştir. Elde edilen örneklerin içerdikleri elementlerin atomik ve ağırlık yüzdeleri ise Tablo 4. 3 – Tablo 4. 9 ile verilmiştir.



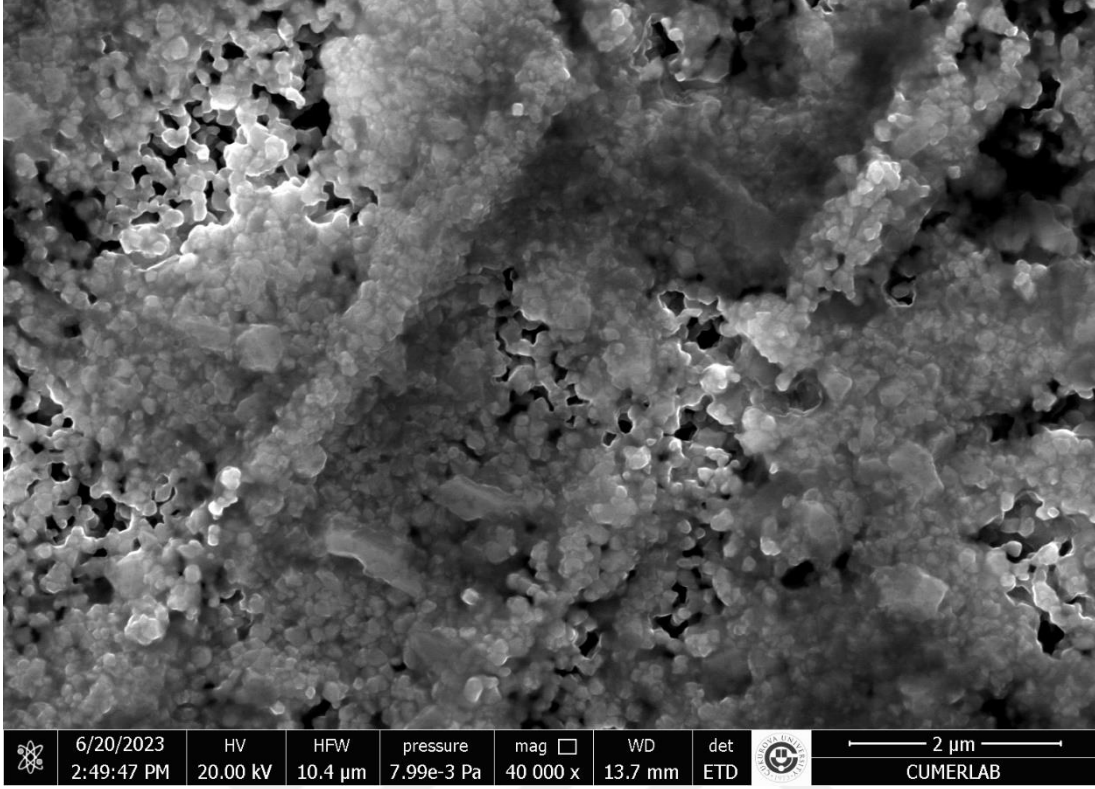
Şekil 4.8. LNM-1000 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



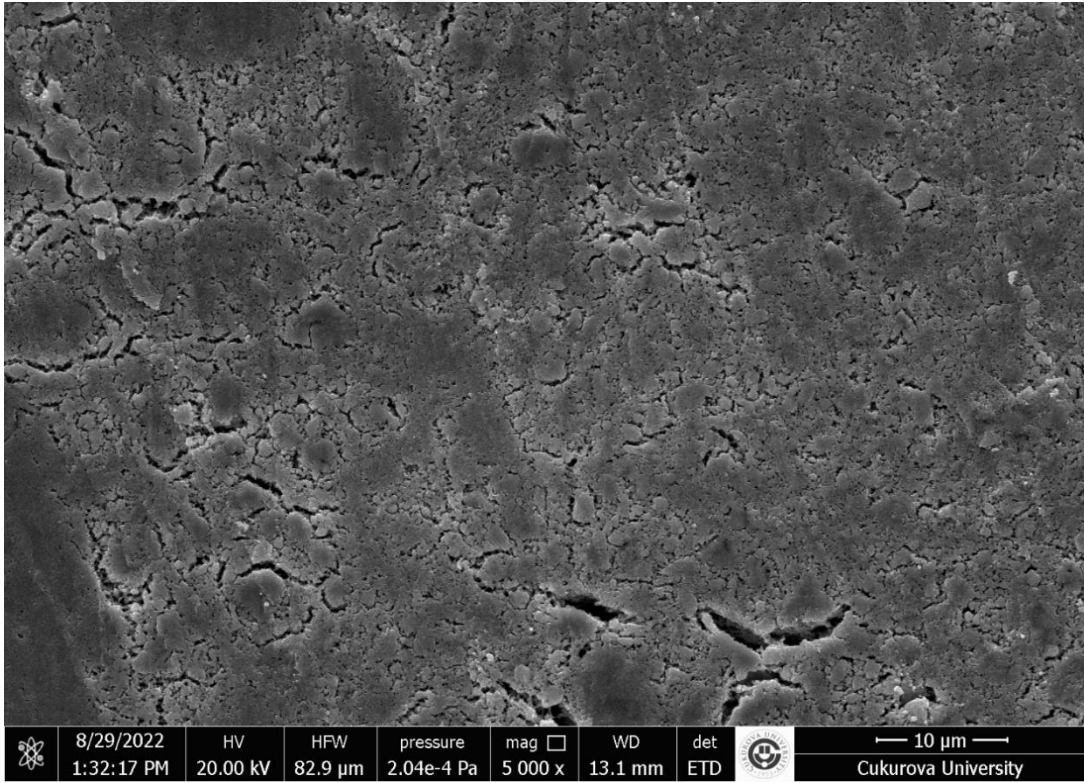
Şekil 4.9. LNM-1000 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



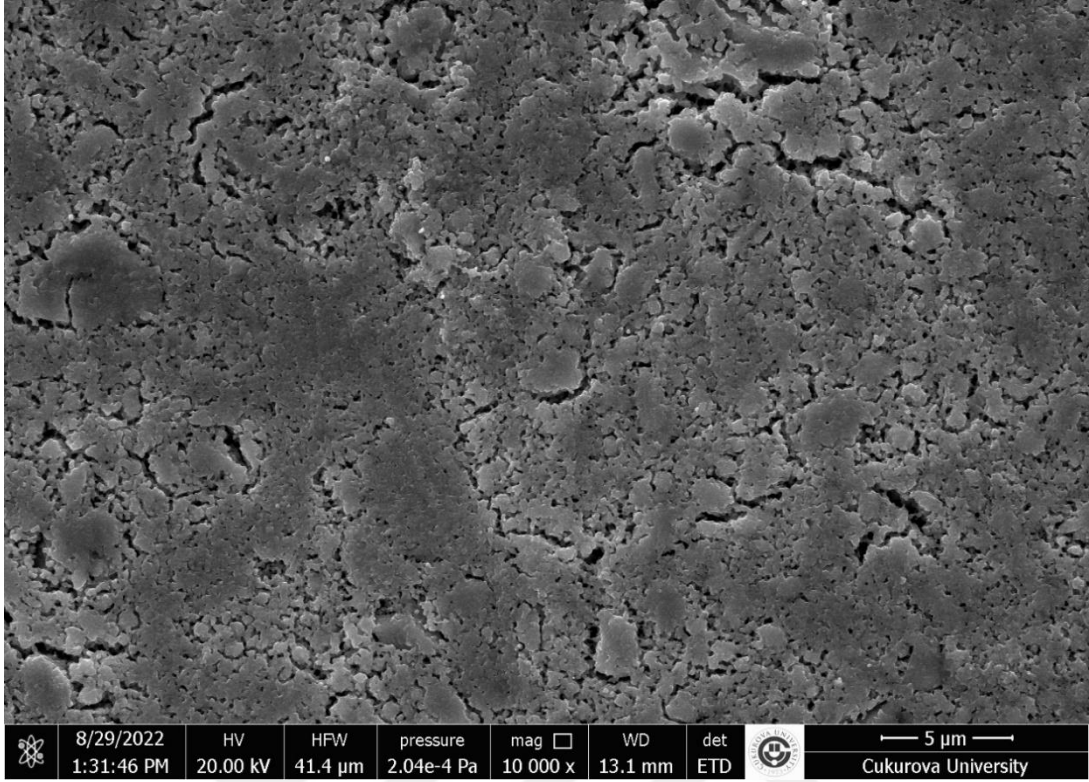
Şekil 4.10. LNM-1000 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



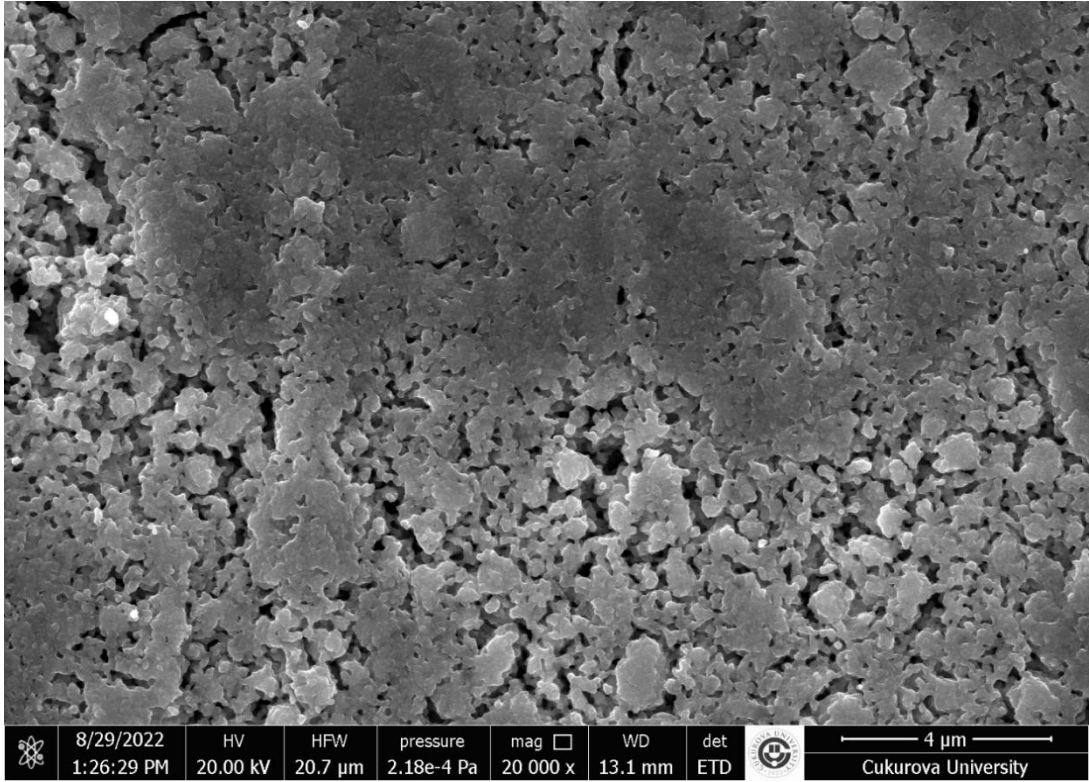
Şekil 4.11. LNM-1000 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



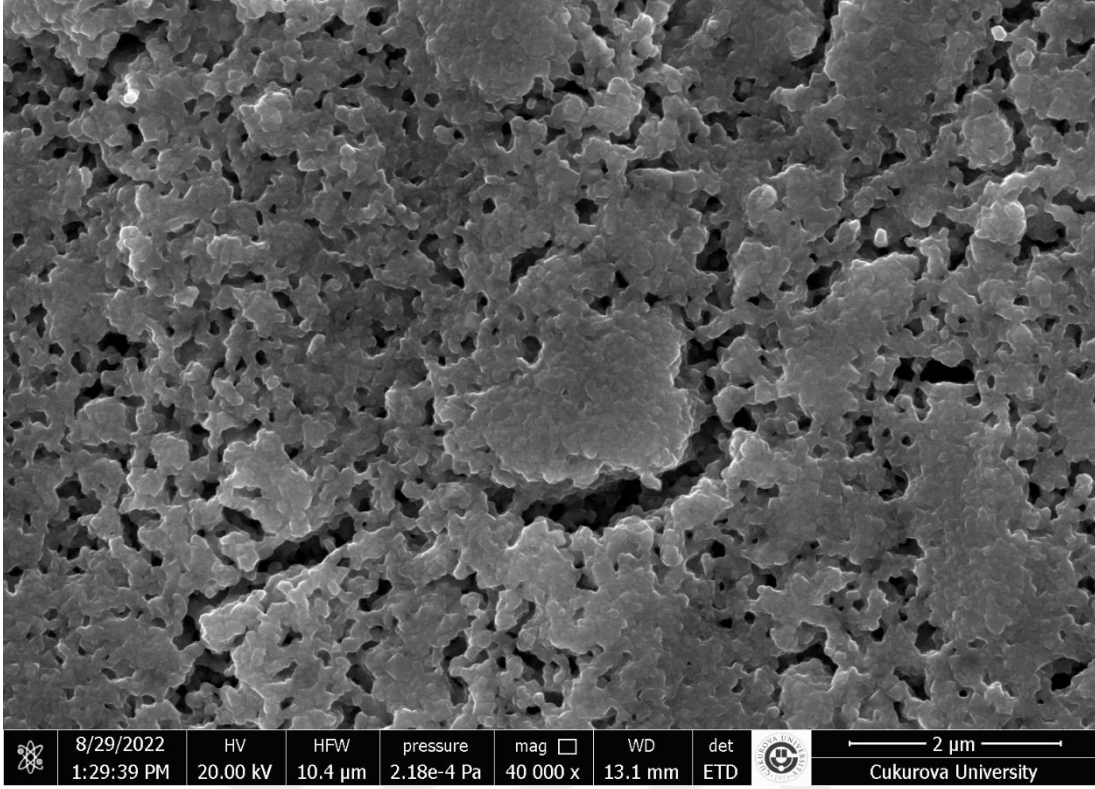
Şekil 4.12. LNM-1100 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



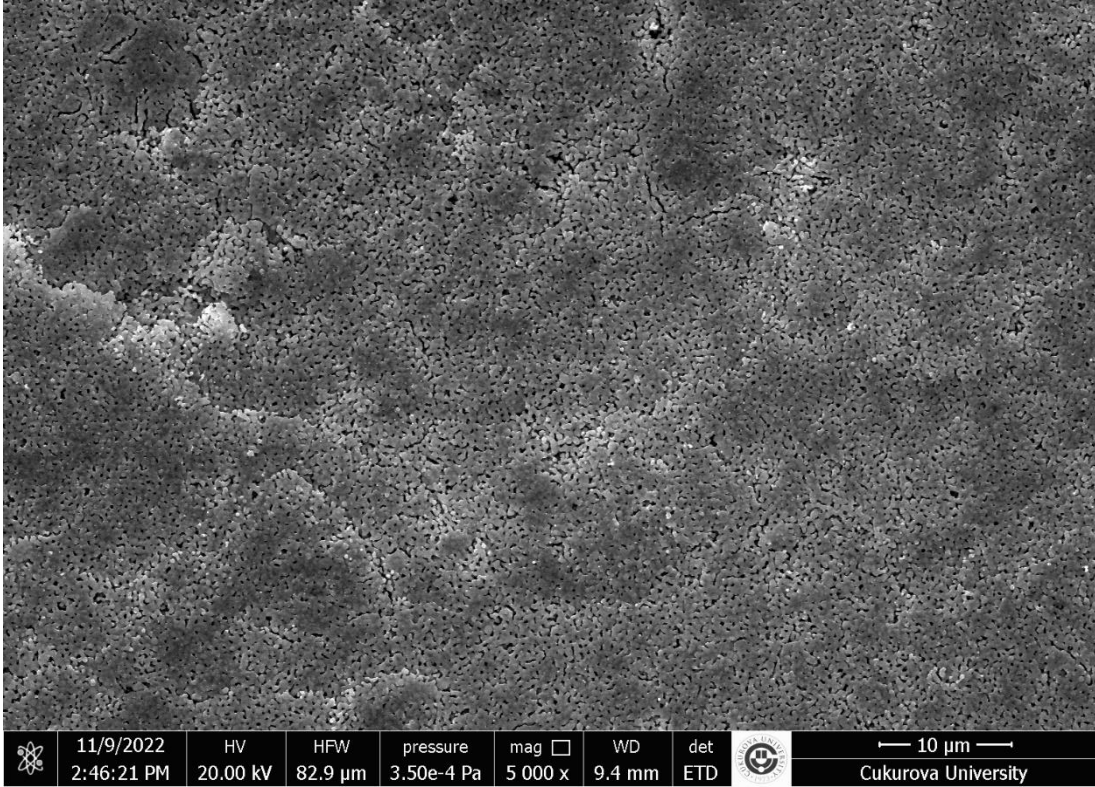
Şekil 4.13. LNM-1100 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



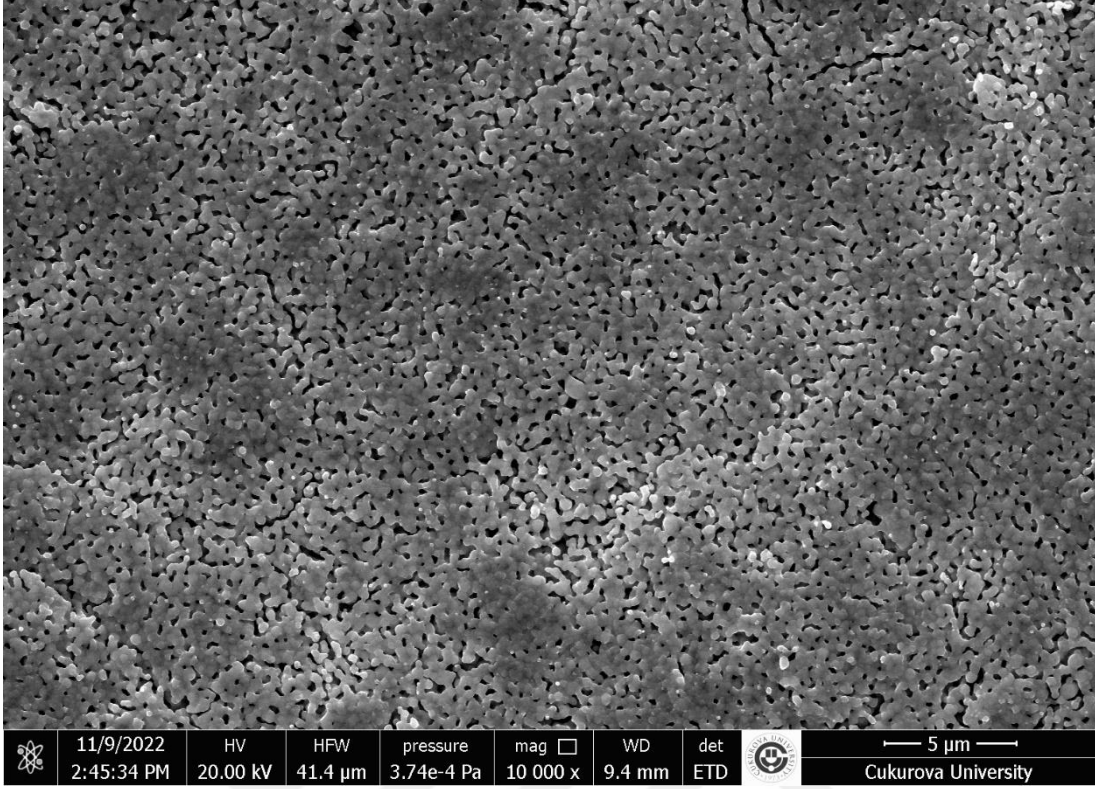
Şekil 4.14. LNM-1100 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



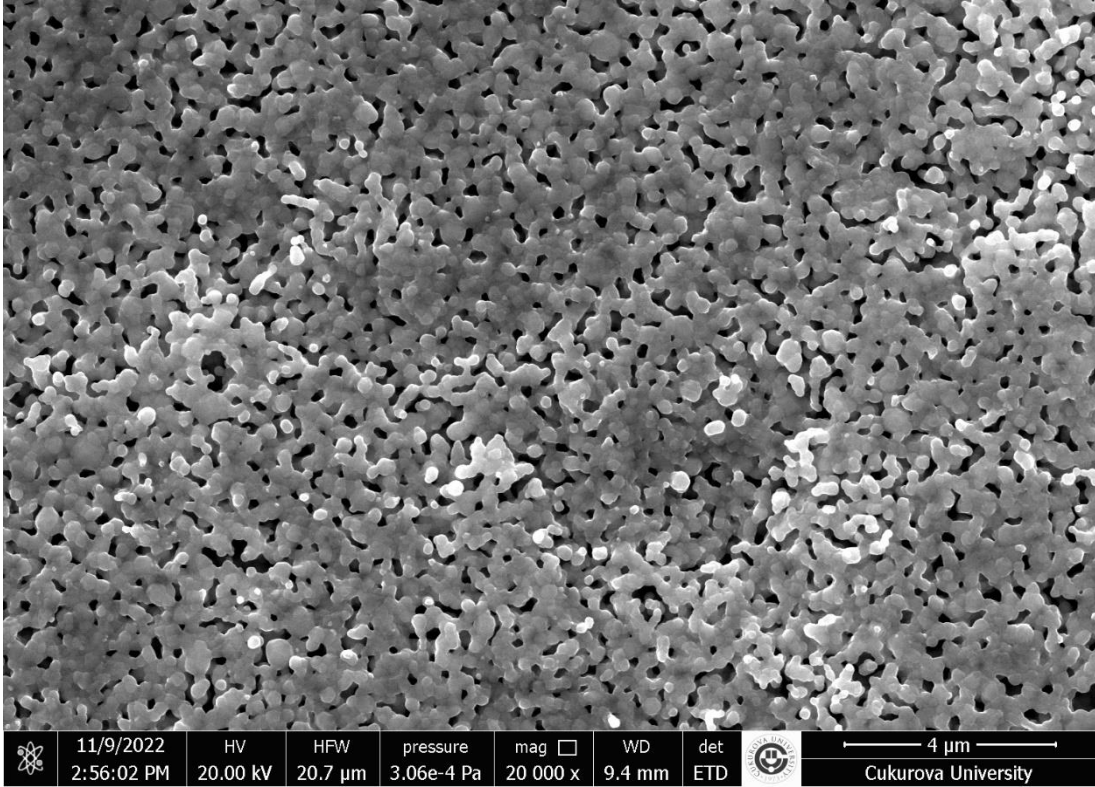
Şekil 4.15. LNM-1100 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



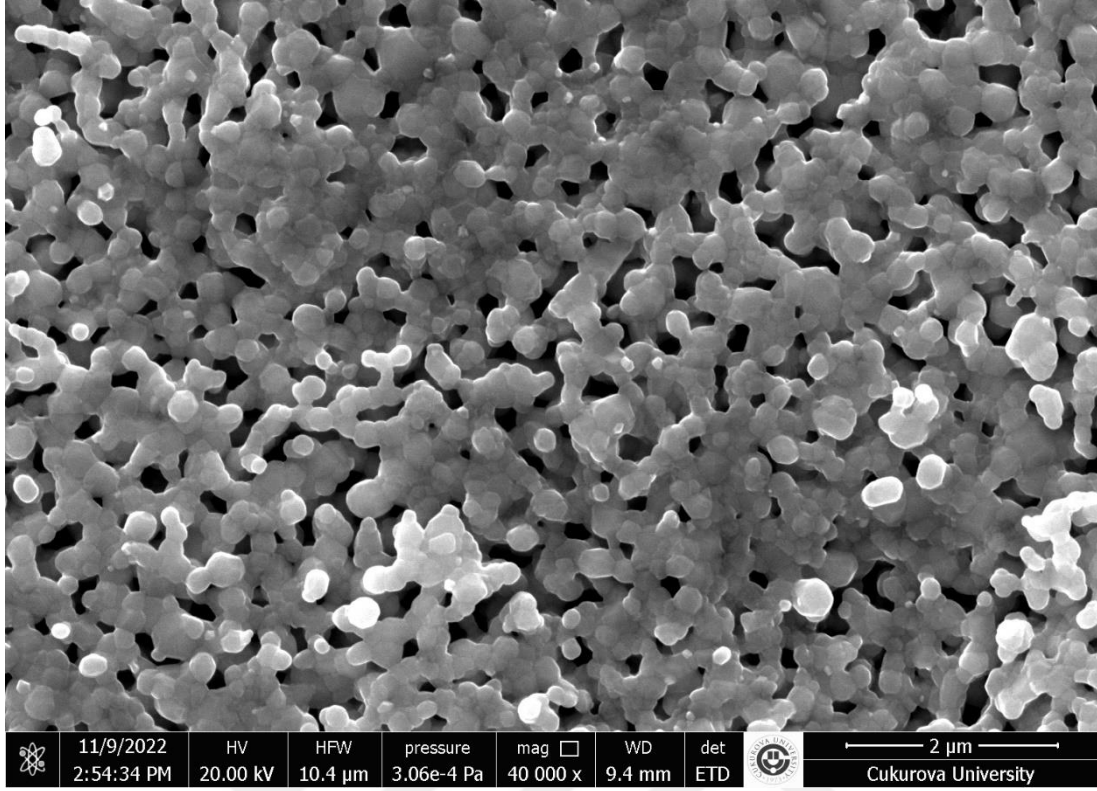
Şekil 4.16. LNNM-01 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



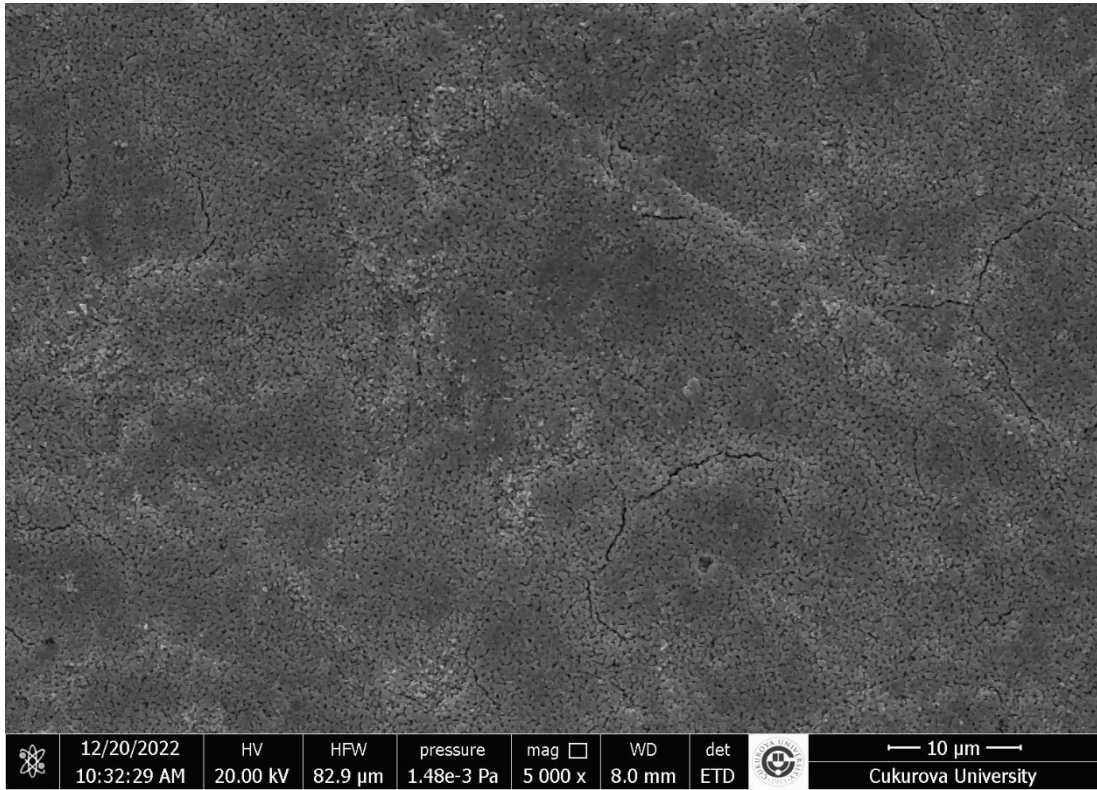
Şekil 4.17. LNNM-01 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



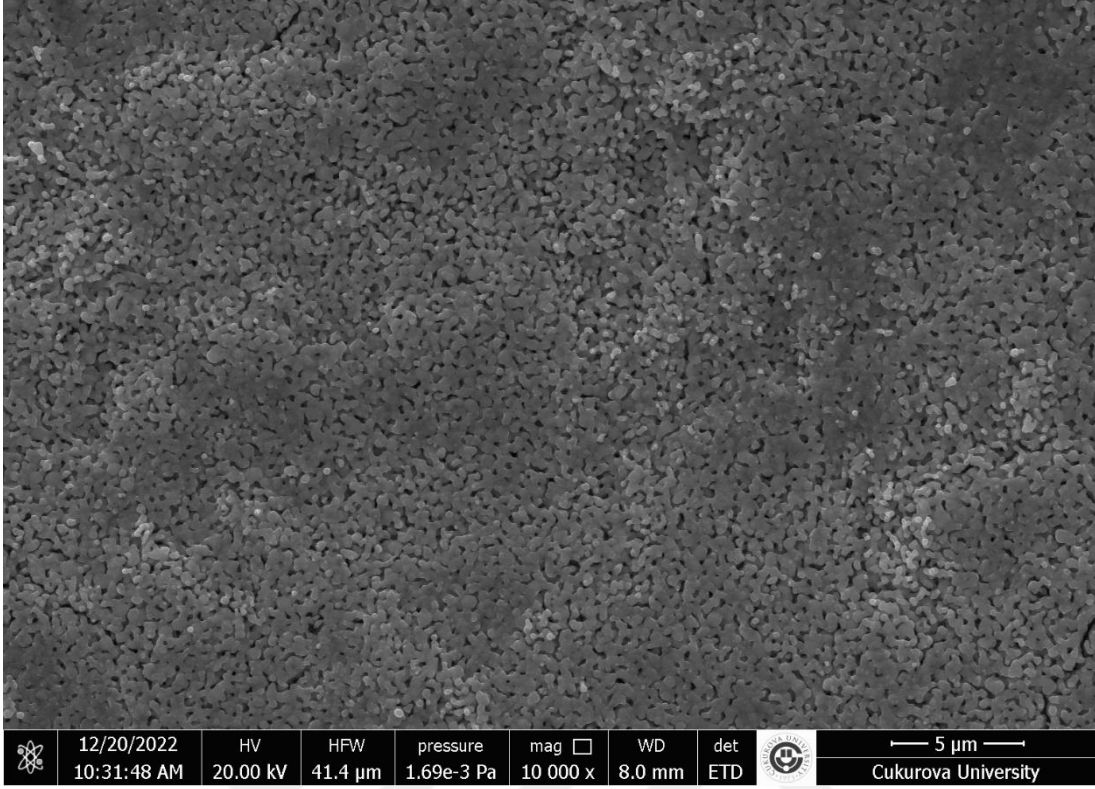
Şekil 4.18. LNNM-01 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



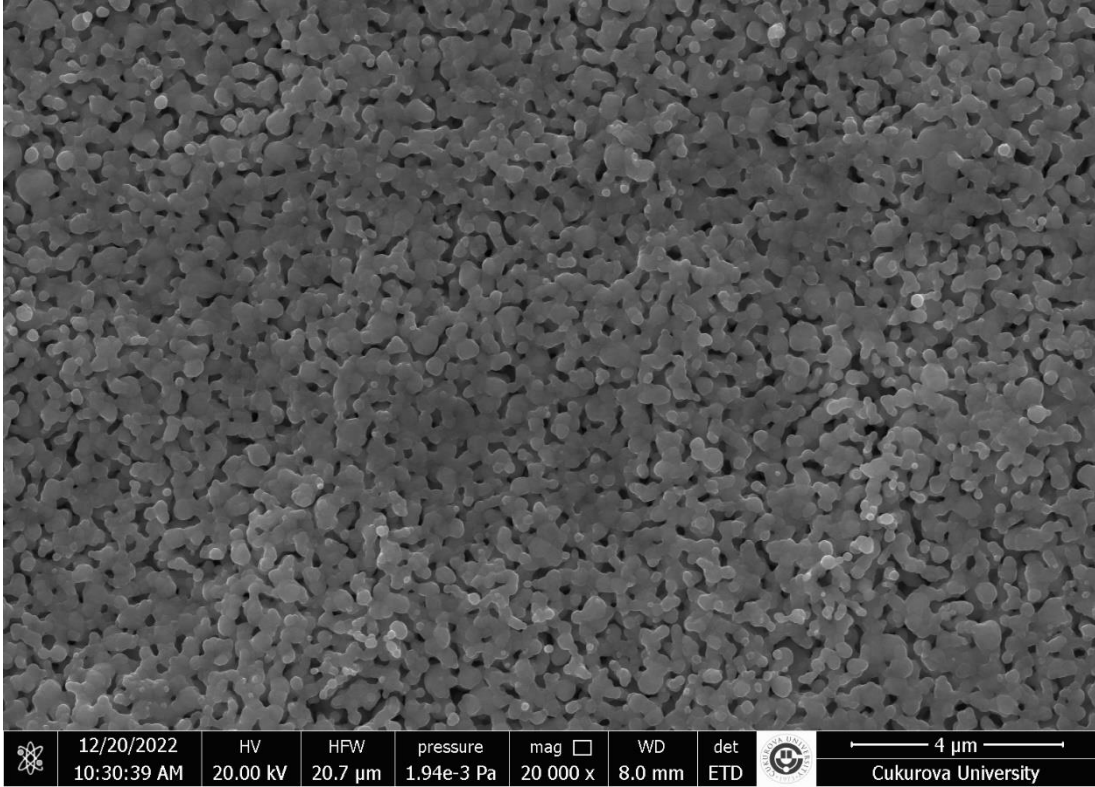
Şekil 4.19. LNNM-01 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



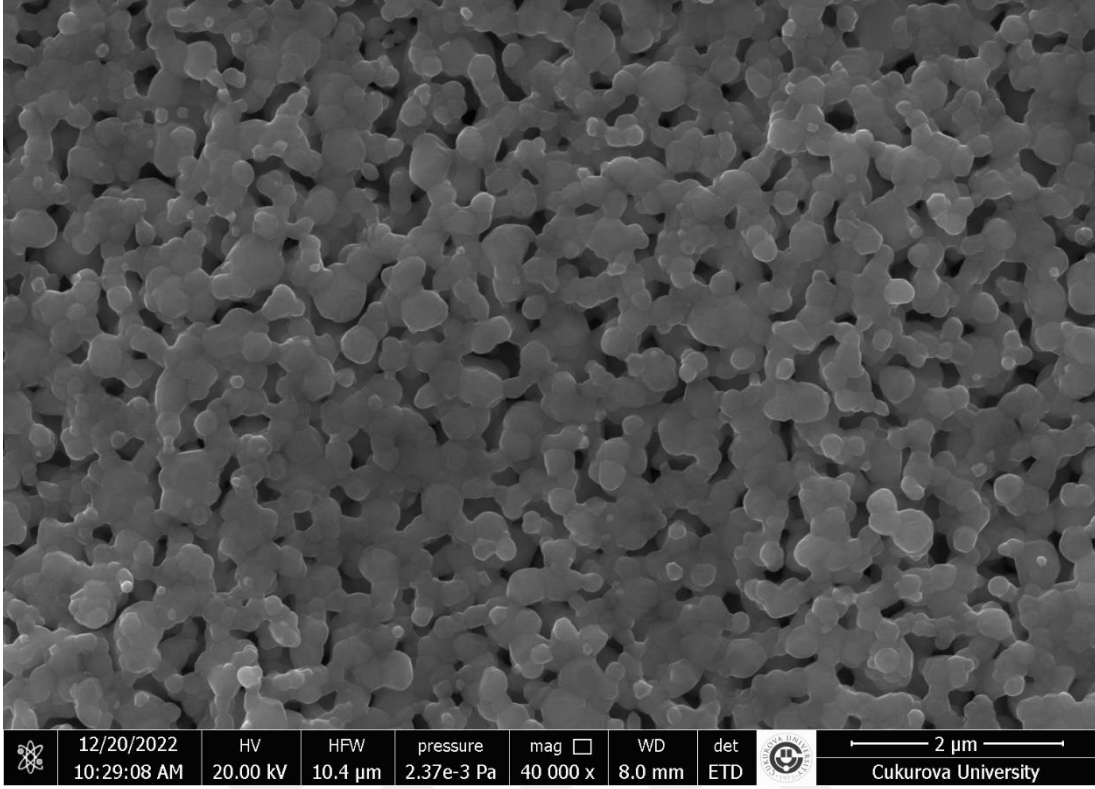
Şekil 4.20. LNNM-02 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



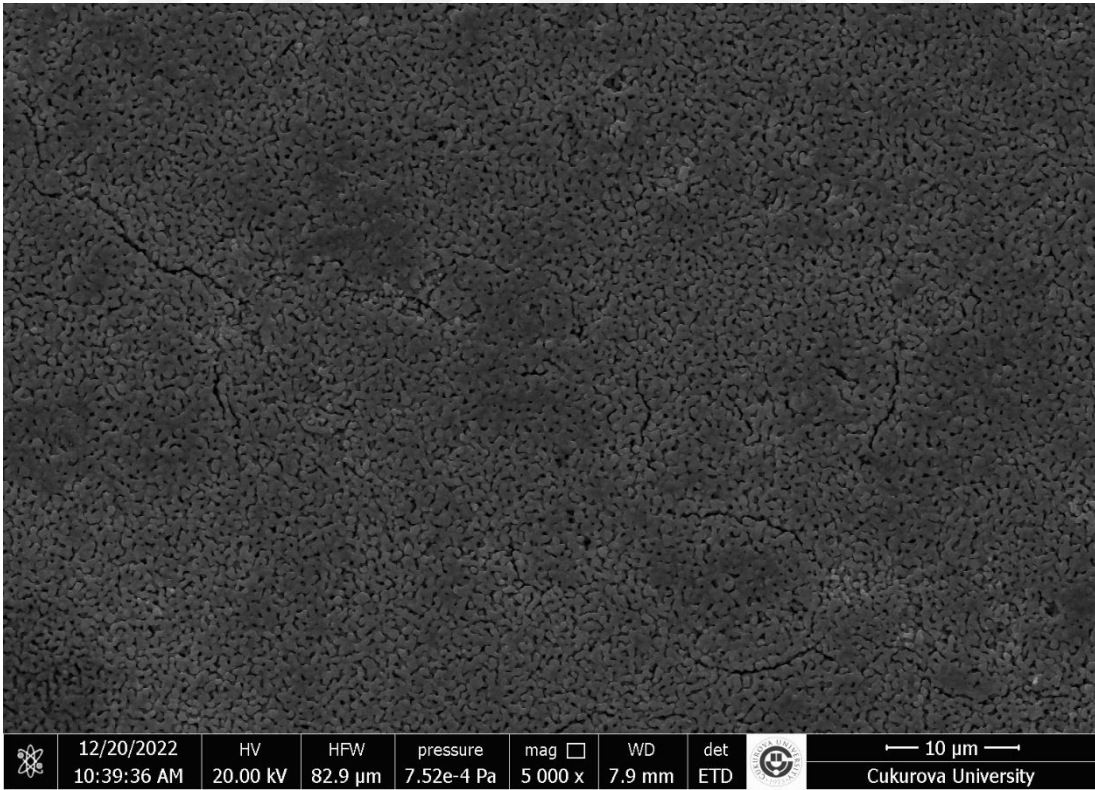
Şekil 4.21. LNNM-02 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



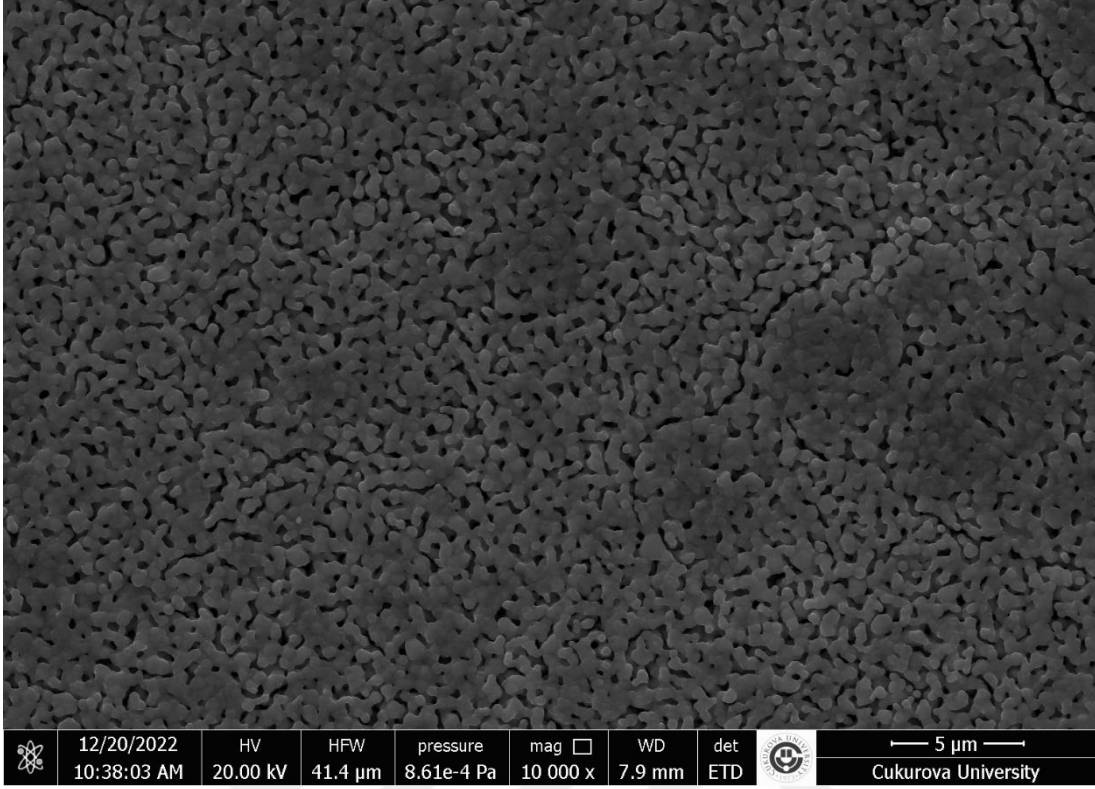
Şekil 4.22. LNNM-02 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



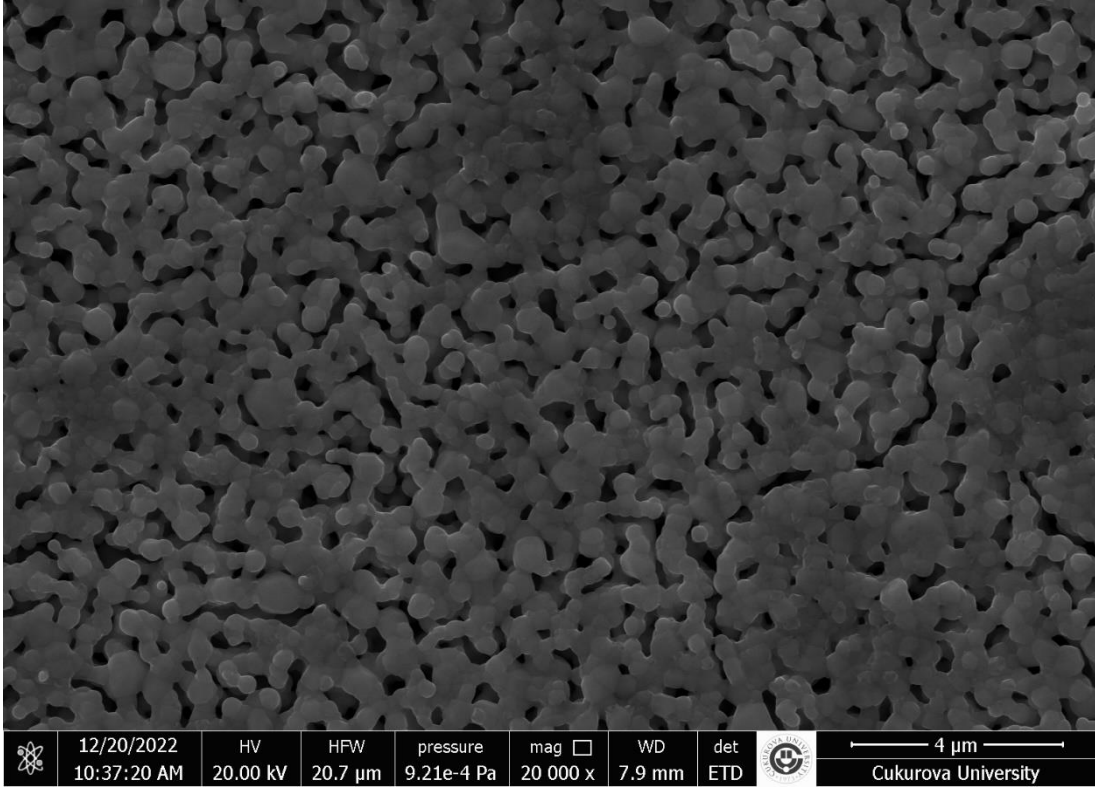
Şekil 4.23. LNNM-02 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



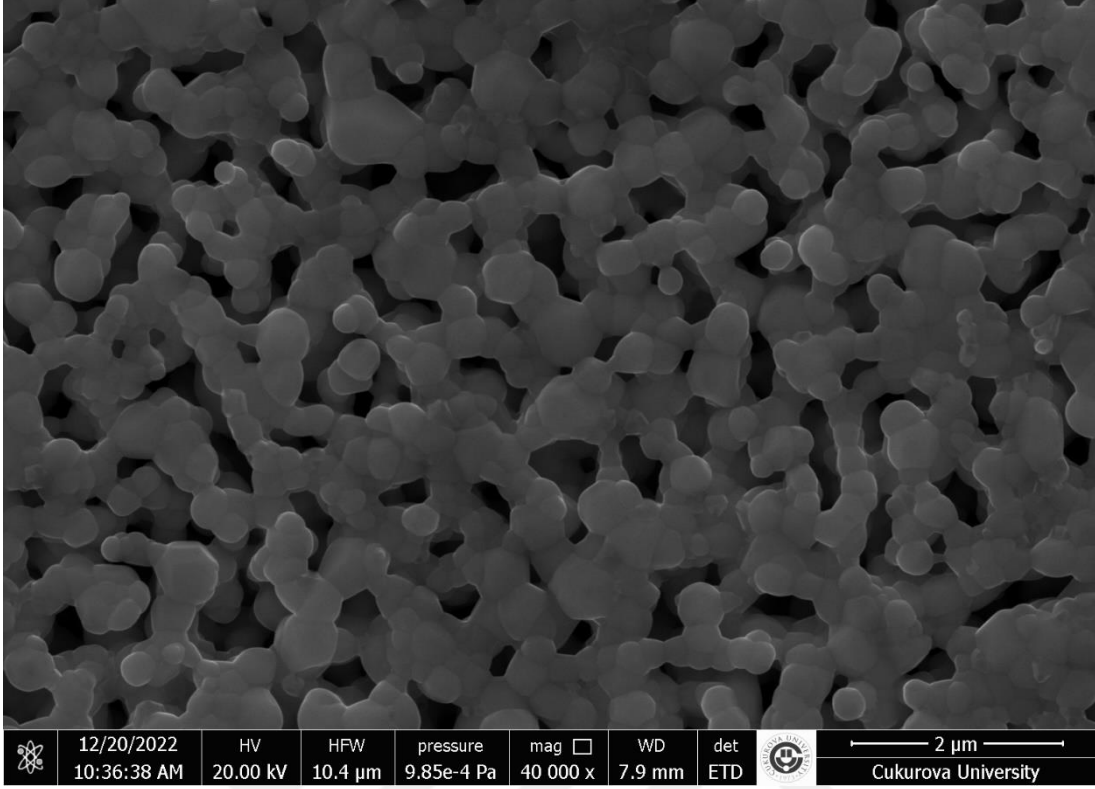
Şekil 4.24. LNNM-03 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



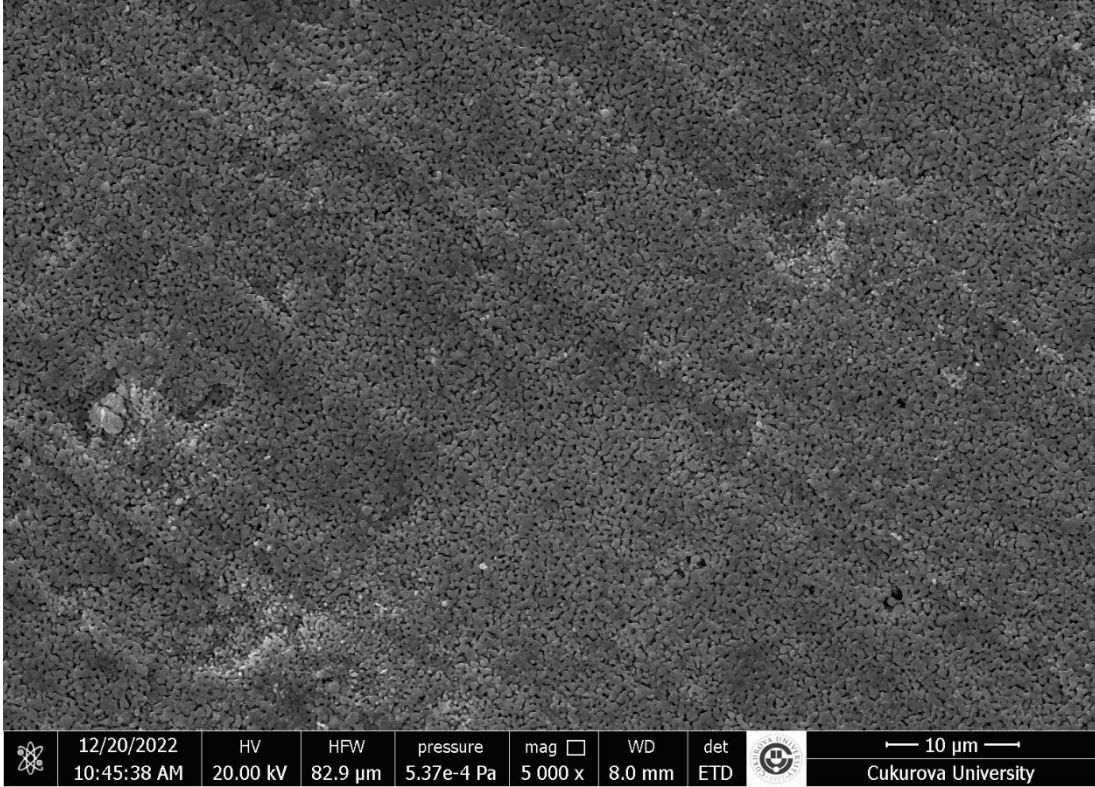
Şekil 4.25. LNNM-03 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



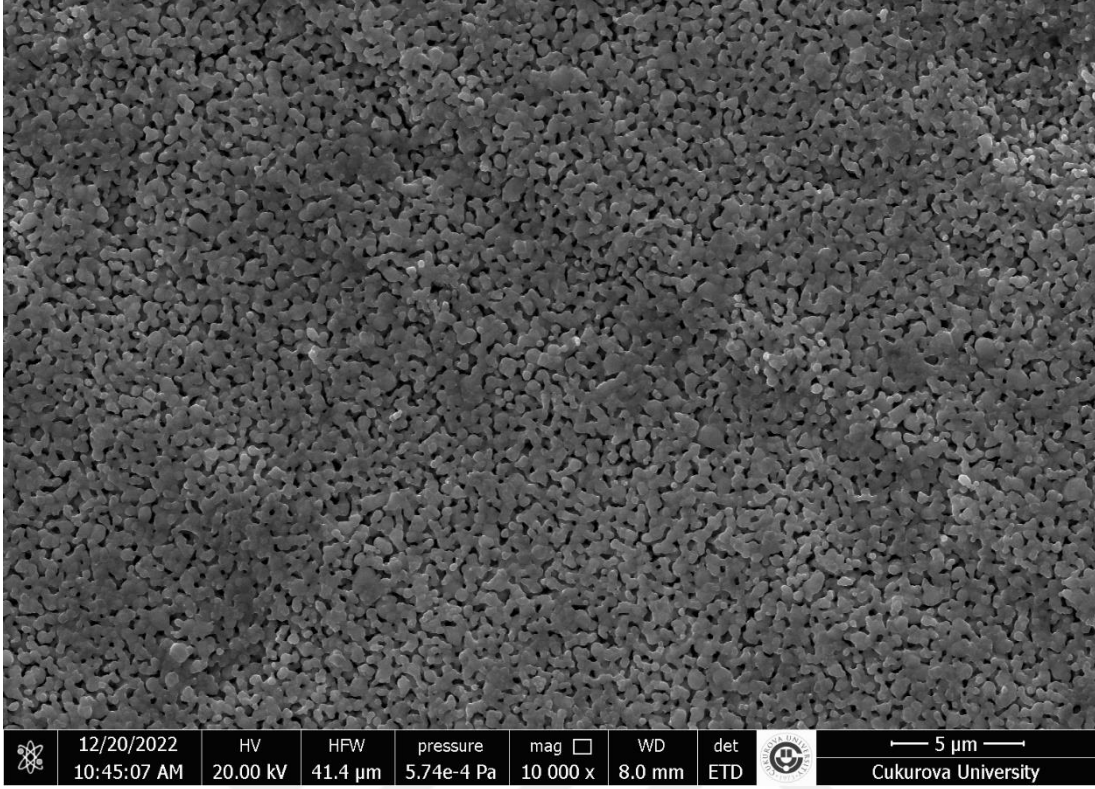
Şekil 4.26. LNNM-03 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



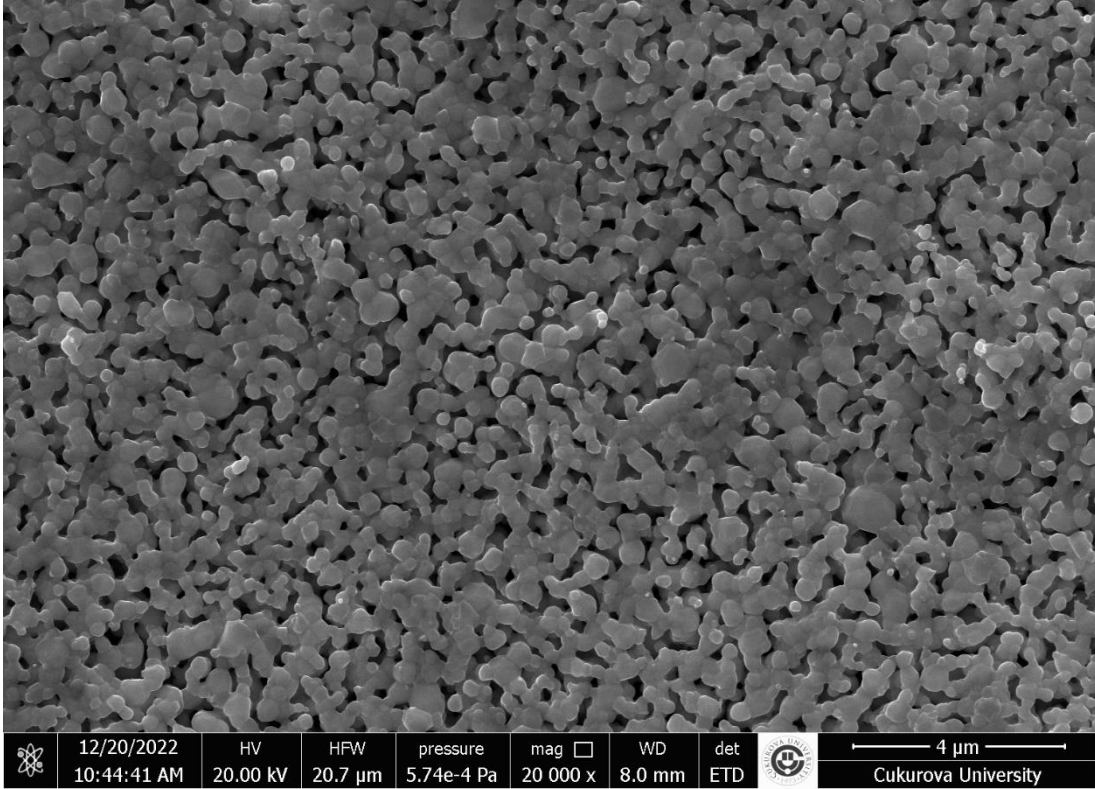
Şekil 4.27. LNNM-03 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



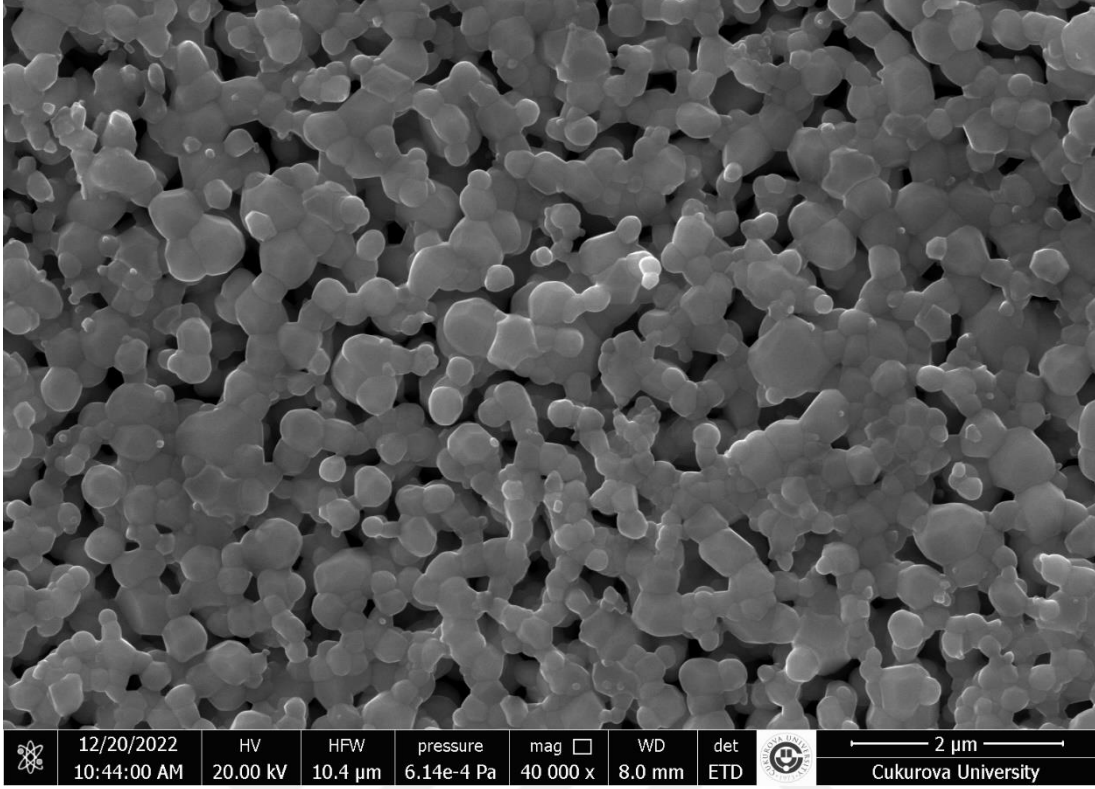
Şekil 4.28. LNNM-05 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



Şekil 4.29. LNNM-05 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



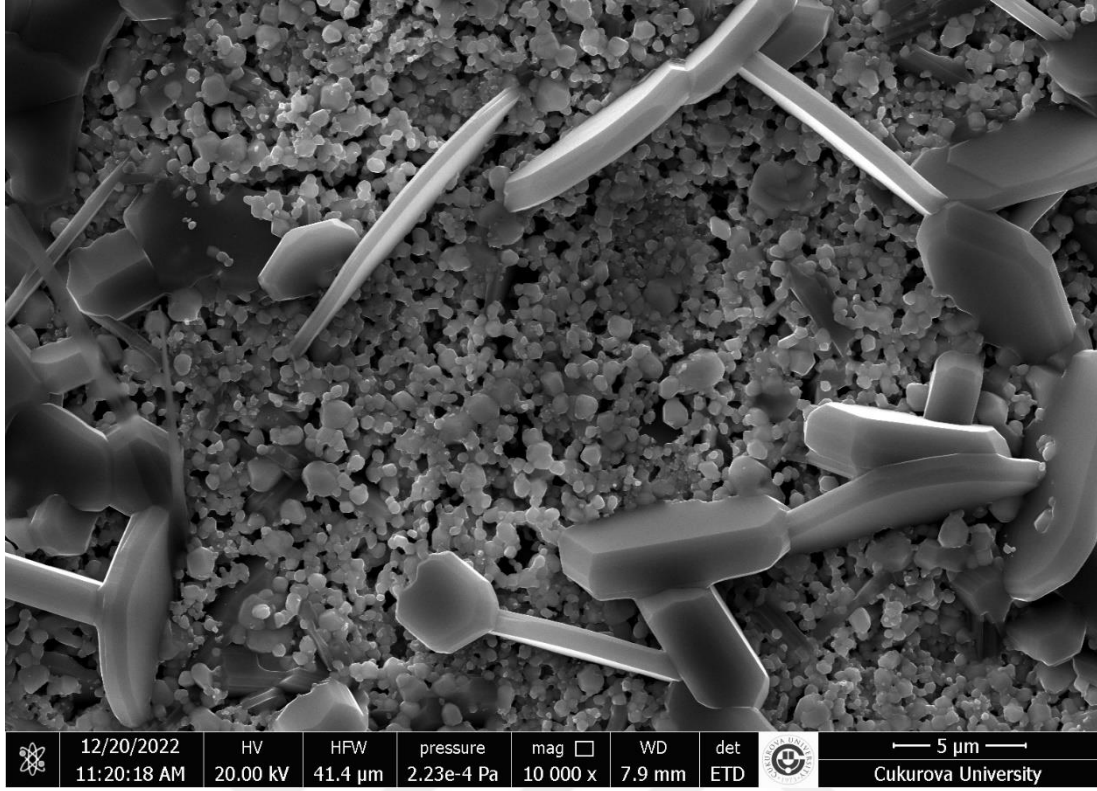
Şekil 4.30. LNNM-05 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



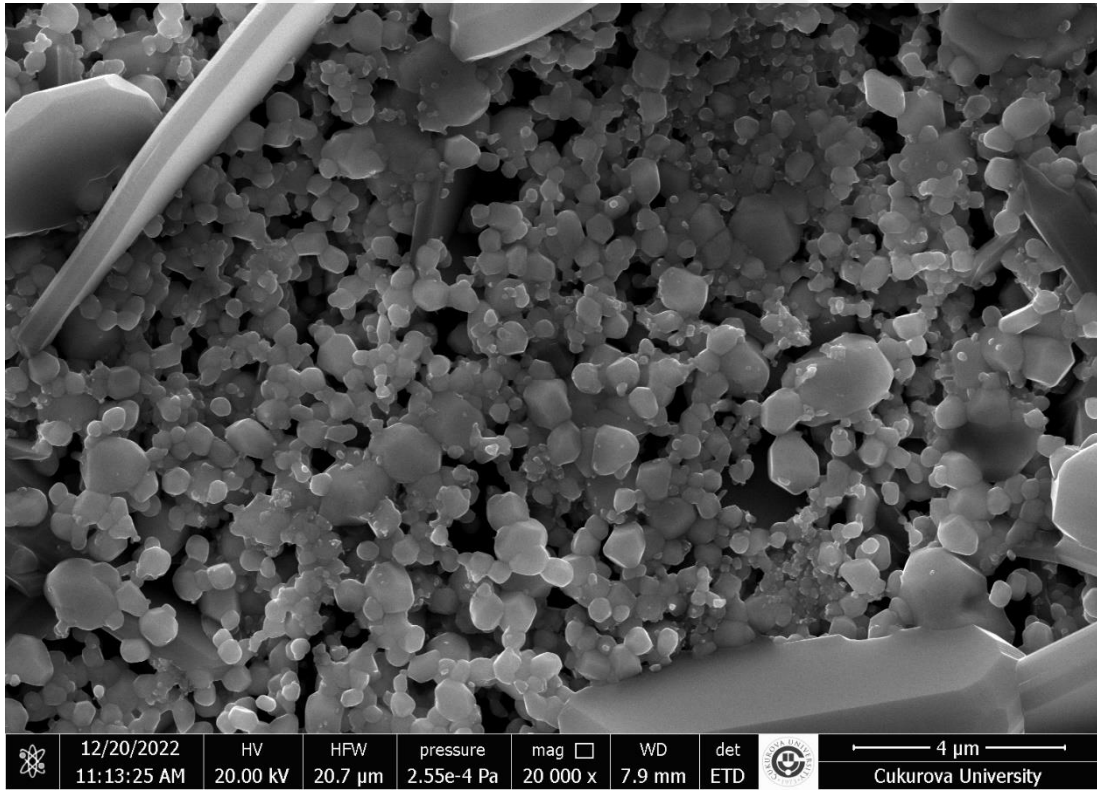
Şekil 4.31. LNNM-05 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



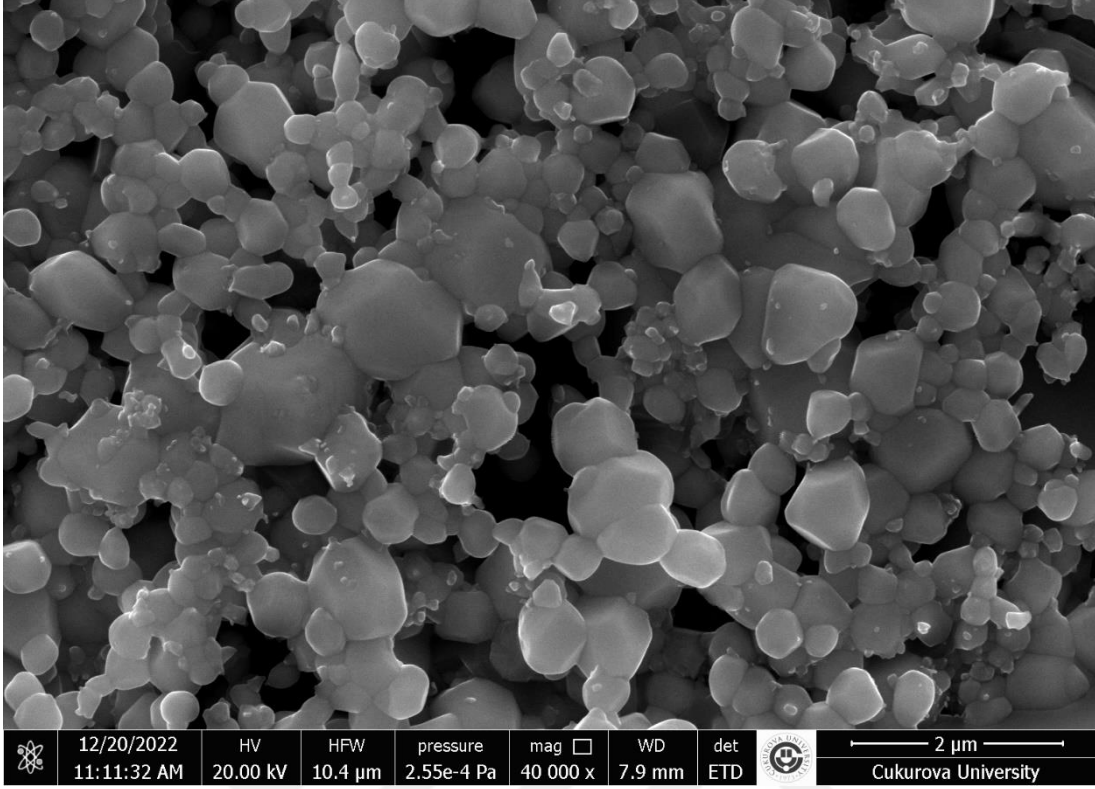
Şekil 4.32. LNNM-10 numunesine ait 5000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



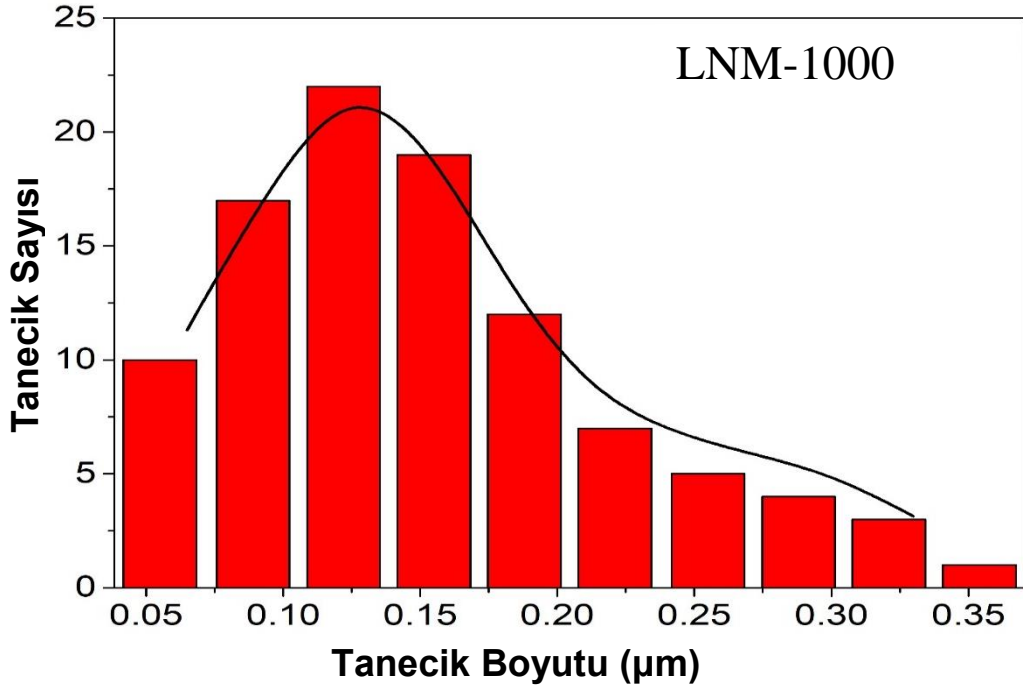
Şekil 4.33. LNNM-10 numunesine ait 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



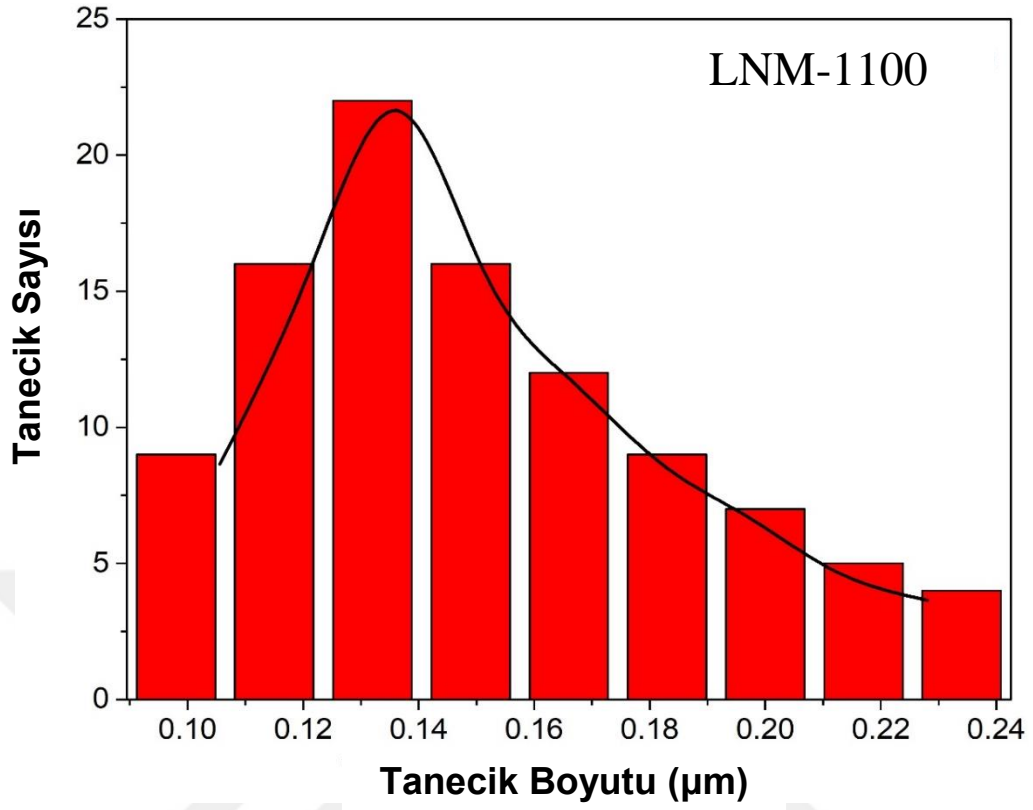
Şekil 4.34. LNNM-10 numunesine ait 20000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



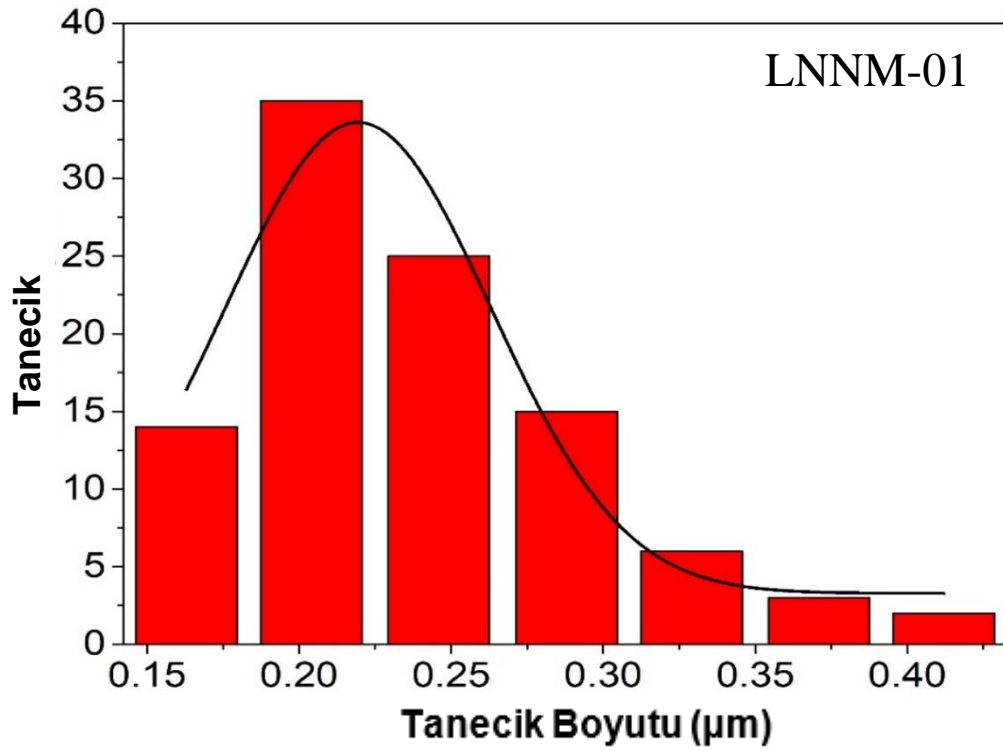
Şekil 4.35. LNM-10 numunesine ait 40000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafı.



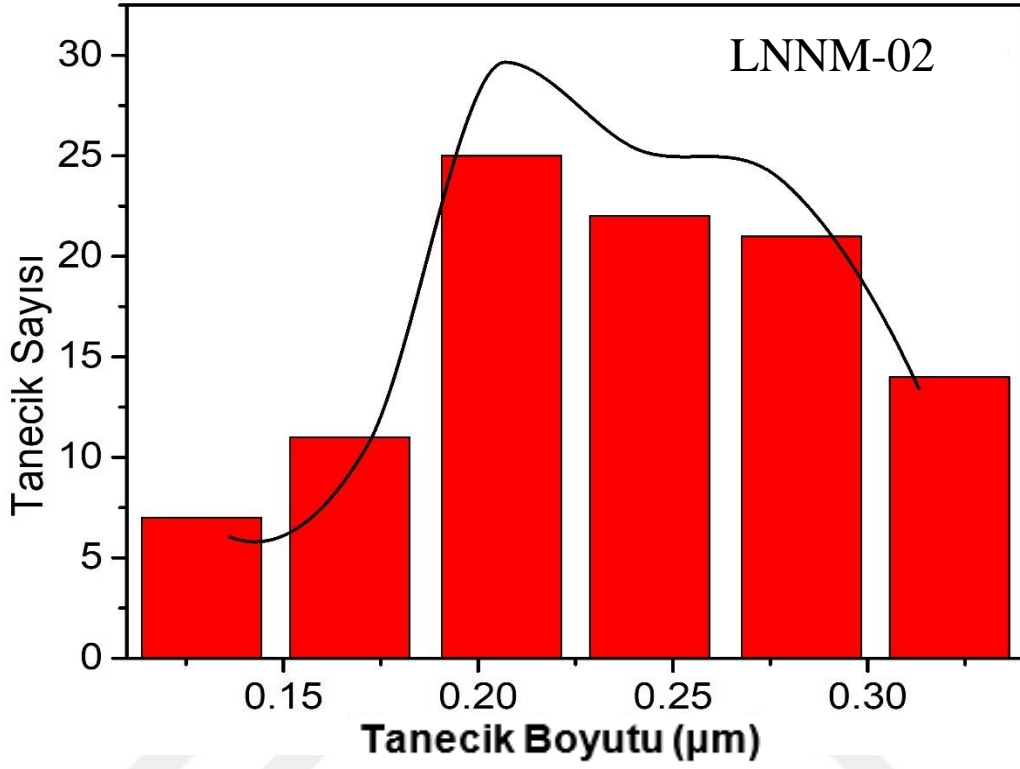
Şekil 4.36. LNM-1000 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



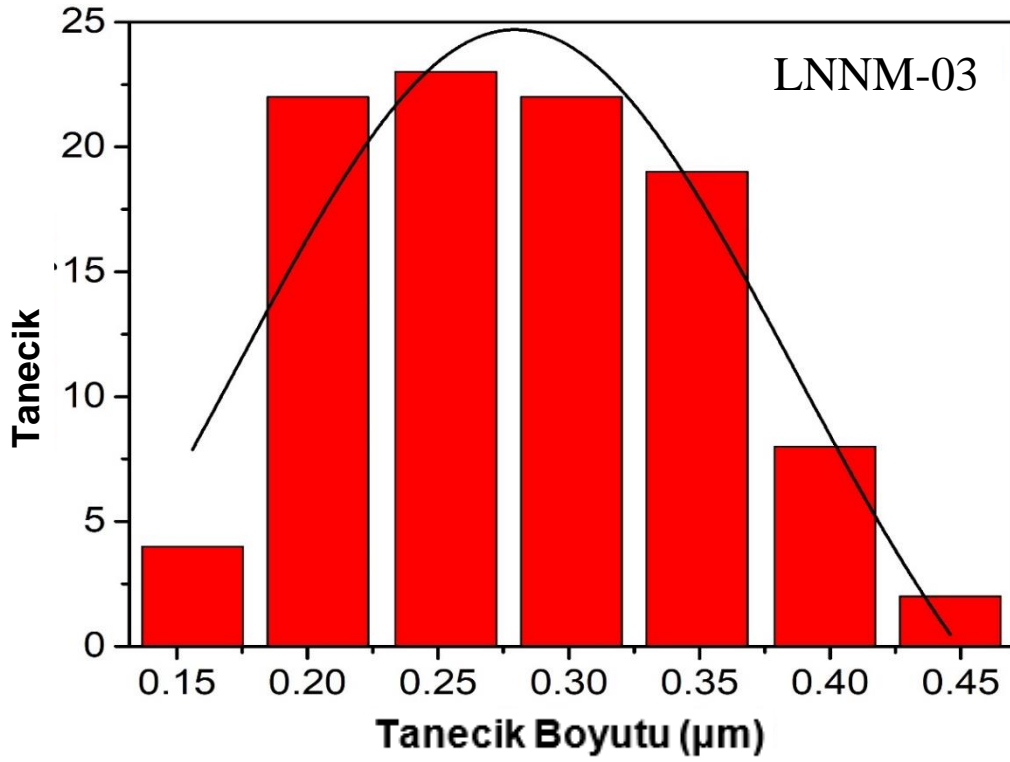
Şekil 4.37. LNM-1100 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



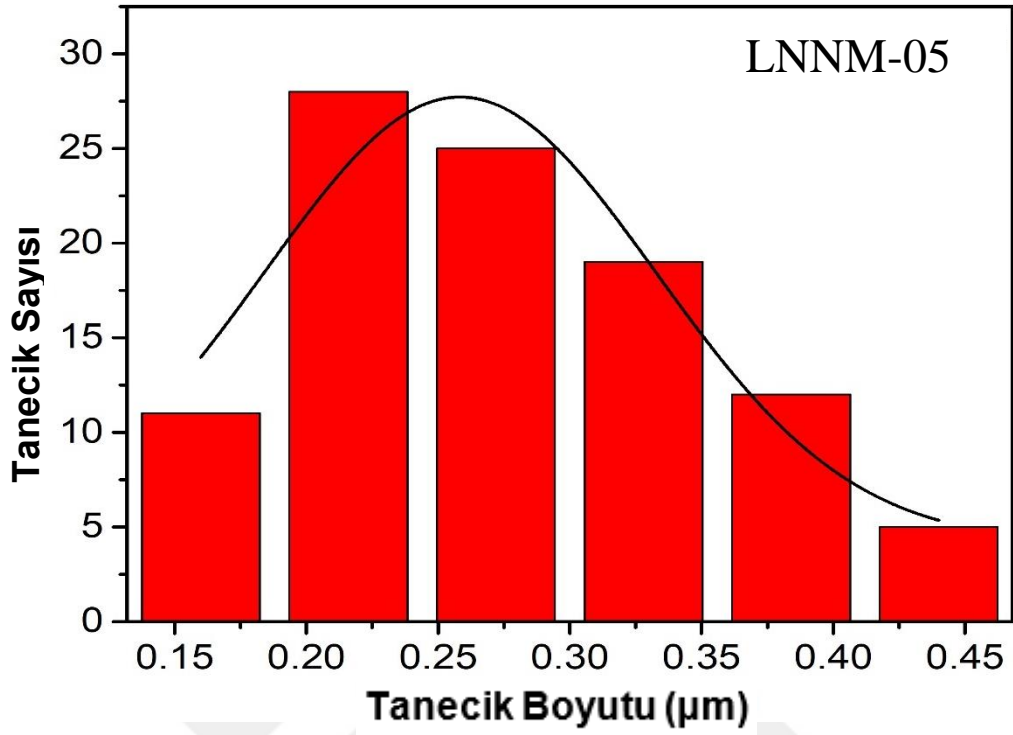
Şekil 4.38. LNNM-01 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



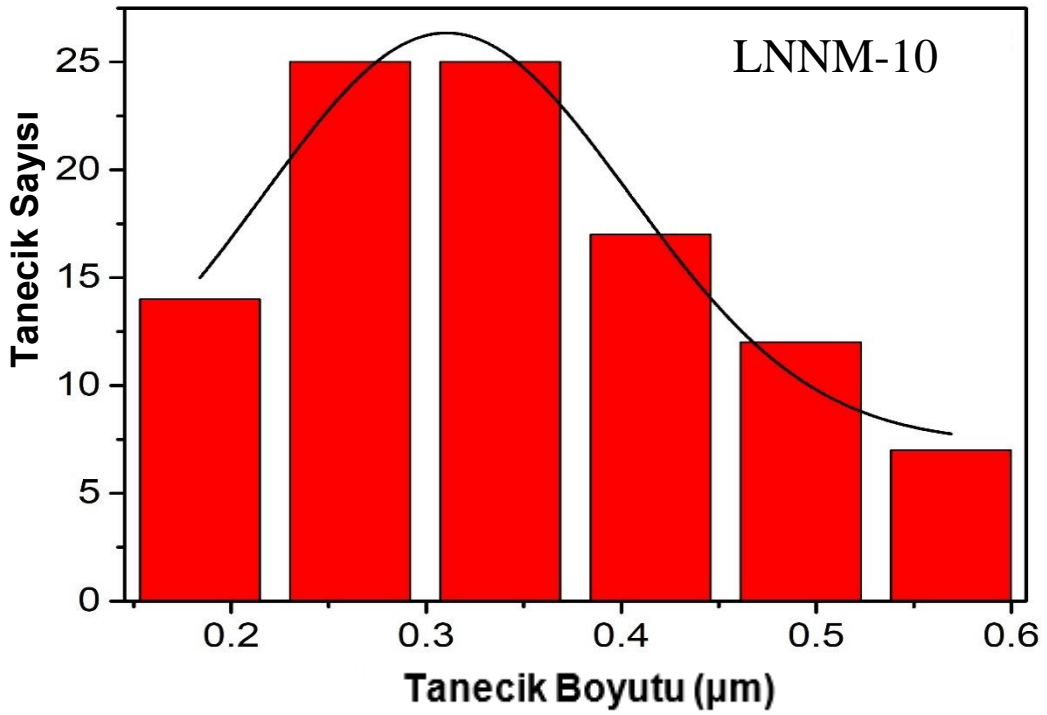
Şekil 4.39. LNNM-02 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



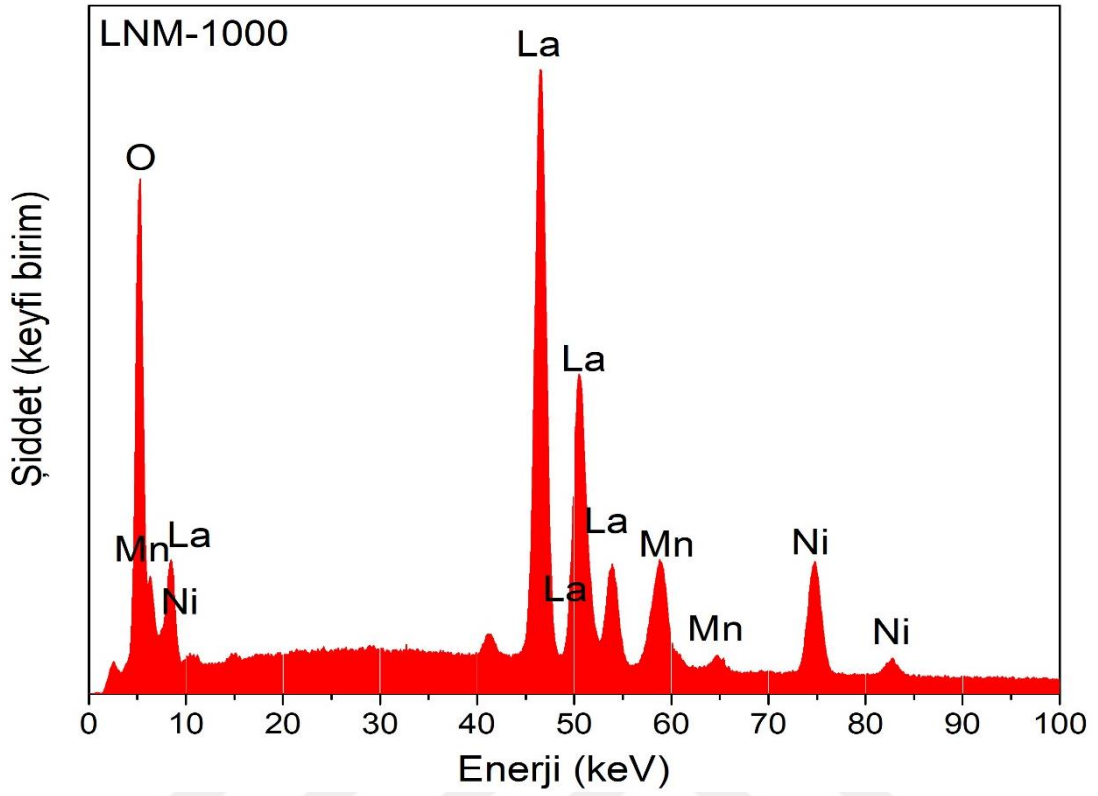
Şekil 4.40. LNNM-03 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



Şekil 4.41. LNNM-05 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



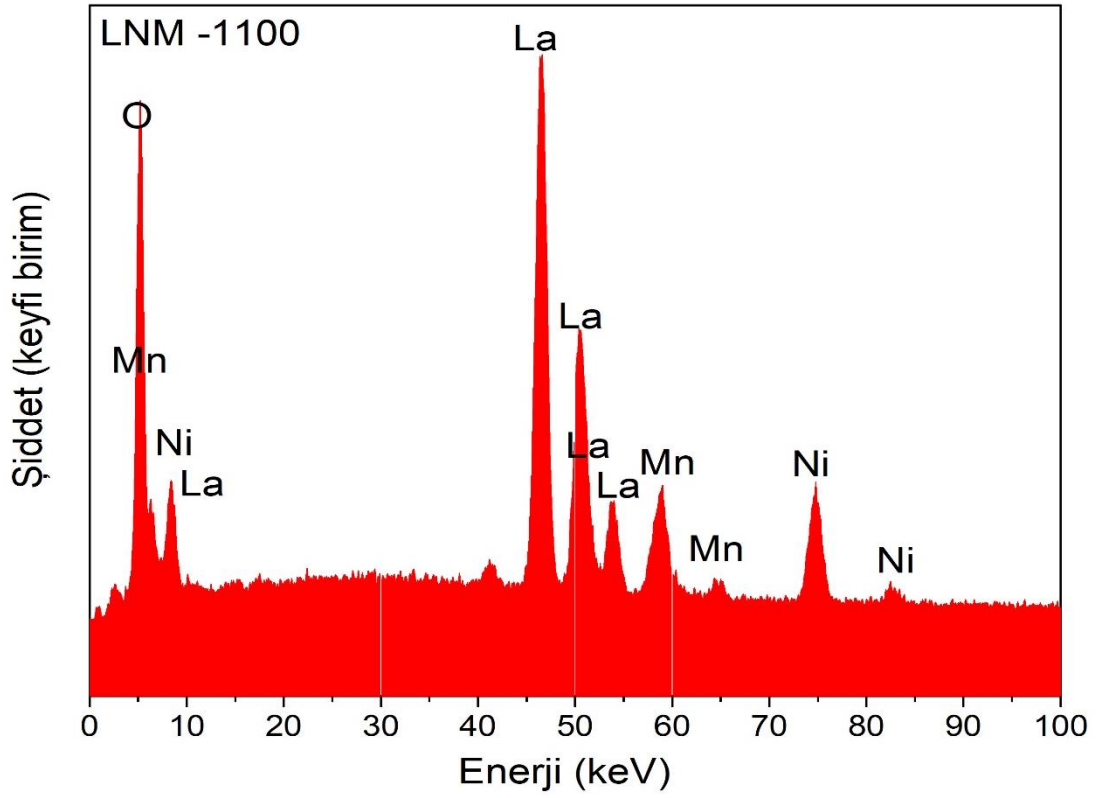
Şekil 4.42. LNNM-10 numunesine ait tanecik boyutu dağılım grafiği.



Şekil 4.43. LNM-1000 numunesine ait EDS spektrumu.

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	19	60.17
La	61.23	22.33
Mn	7.25	6.69
Ni	12.52	10.81

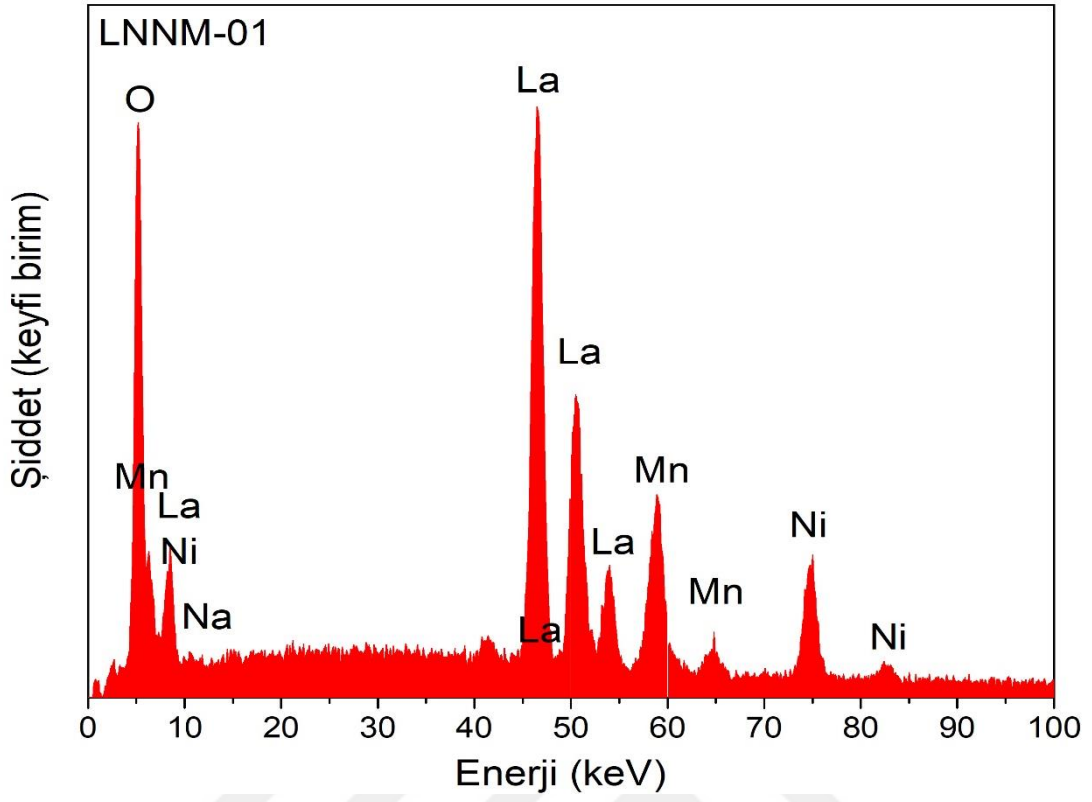
Tablo 4.1. EDS spektrumundan elde edilen LNM-1000 numunesine ait elementel veriler.



Şekil 4.44. LNM-1100 numunesine ait EDS spektrumu.

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	18.82	59.96
La	61.78	22.67
Mn	6.84	6.46
Ni	12.56	10.91

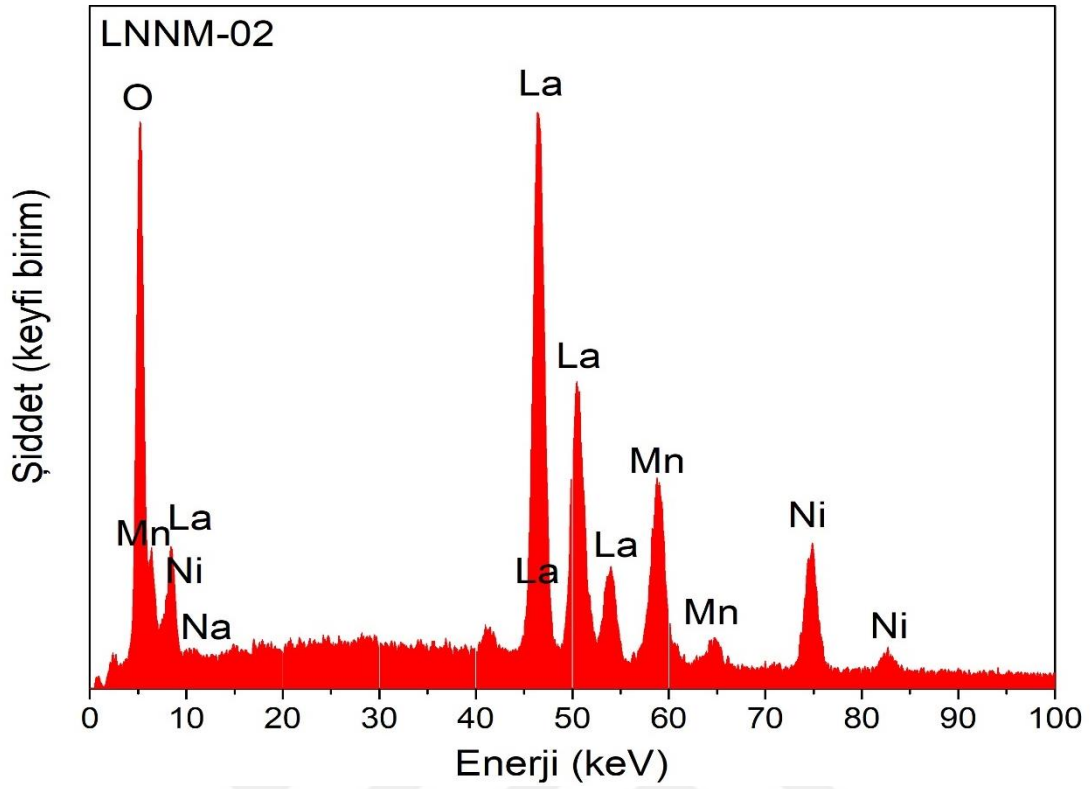
Tablo 4.2. EDS spektrumundan elde edilen LNM-1100 numunesine ait elementel veriler.



Şekil 4.45. LNNM-01 numunesine ait EDS spektrumu.

Tablo 4.3. EDS spektrumundan elde edilen LNNM-01 numunesine ait elementel veriler.

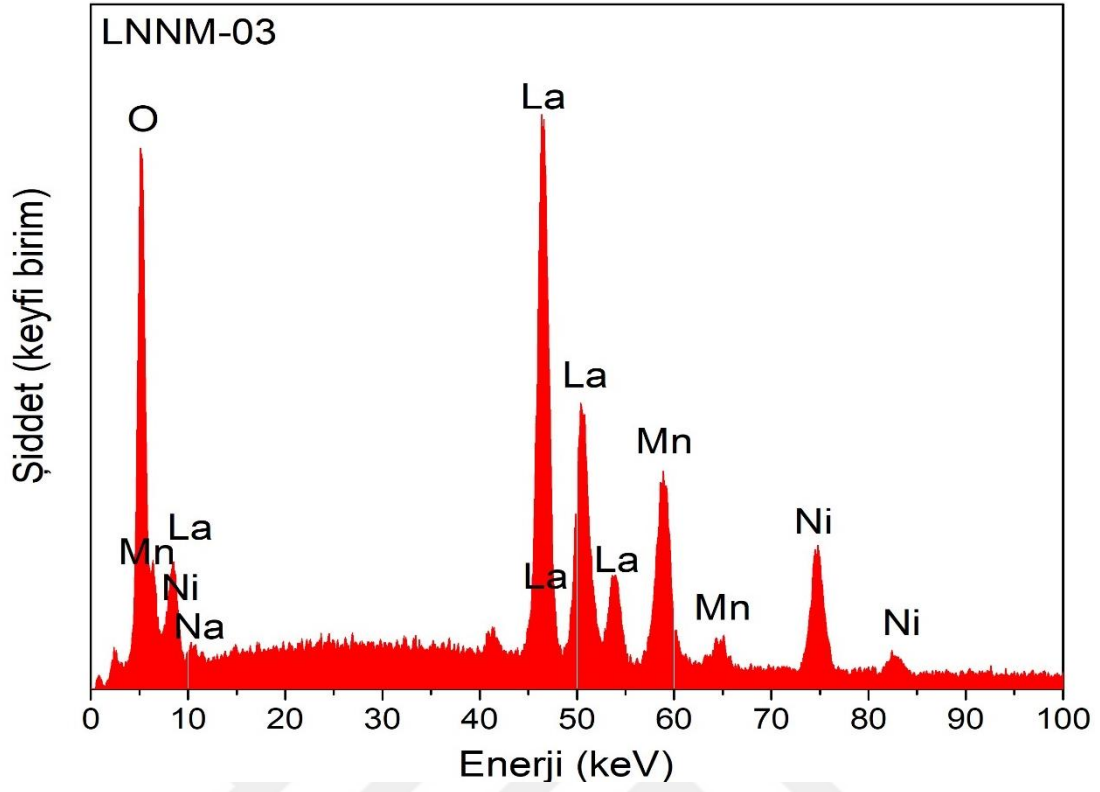
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	18.93	56.94
La	55.69	19.29
Na	1.84	3.84
Mn	11.38	9.96
Ni	12.16	9.97



Şekil 4.46. LNNM-02 numunesine ait EDS spektrumu.

Tablo 4.4. EDS spektrumundan elde edilen LNNM-02 numunesine ait elementel veriler.

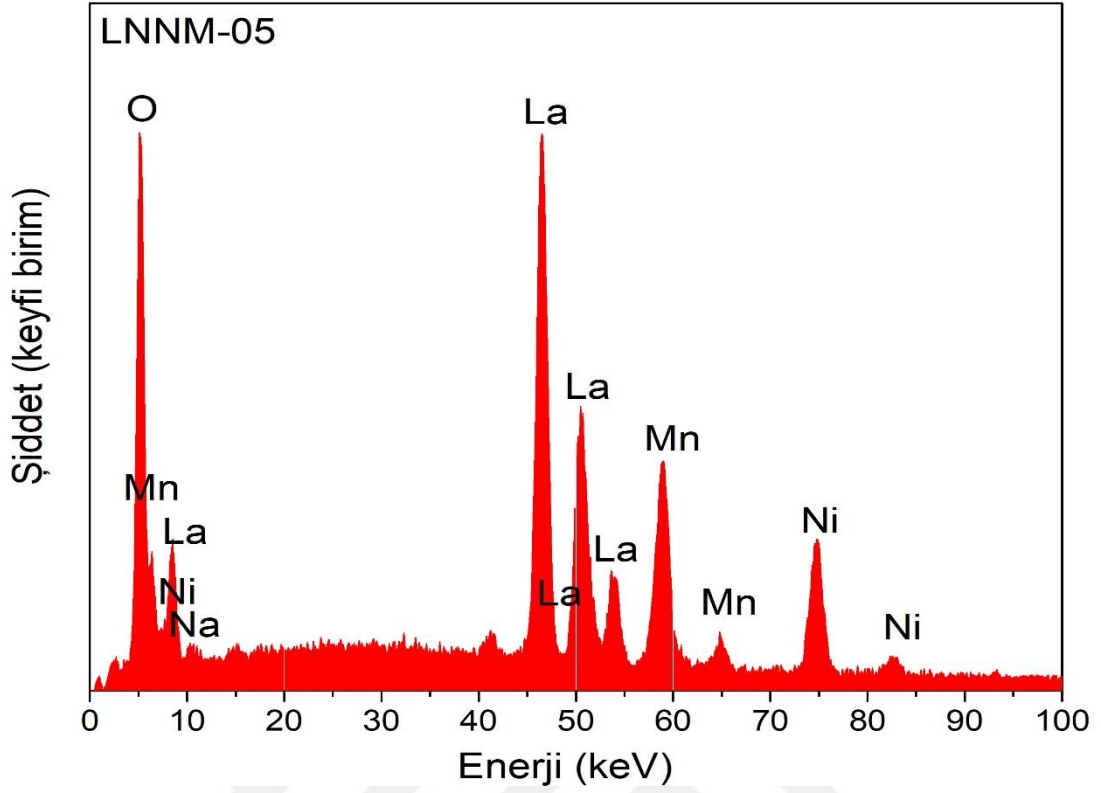
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	18.59	56.15
Na	1.84	3.86
La	55.05	19.15
Mn	11.99	10.54
Ni	12.53	10.31



Şekil 4.47. LNNM-03 numunesine ait EDS spektrumu.

Tablo 4.5. EDS spektrumundan elde edilen LNNM-03 numunesine ait elementel veriler.

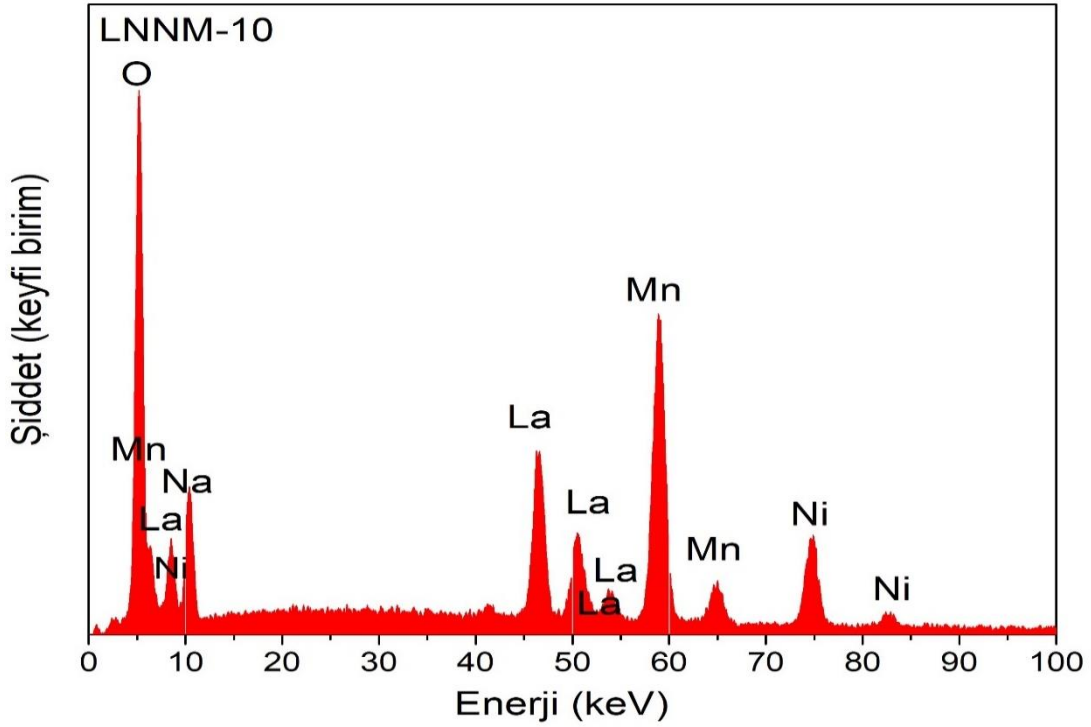
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	18.42	55.40
Na	1.99	4.16
La	53.90	18.67
Mn	12.69	11.12
Ni	13.00	10.65



Şekil 4.48. LNNM-05 numunesine ait EDS spektrumu.

Tablo 4.6. EDS spektrumundan elde edilen LNNM-05 numunesine ait elementel veriler.

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	18.39	54.34
Na	2.46	5.07
La	51.34	17.47
Mn	13.54	11.65
Ni	14.26	11.48



Şekil 4.49. LNNM-10 numunesine ait EDS spektrumu.

Tablo 4.7. EDS spektrumundan elde edilen LNNM-10 numunesine ait elementel veriler.

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	22.15	48.66
Na	12.82	19.6
La	24.07	6.09
Mn	27.82	17.8
Ni	13.13	7.86

Şekil 4. 8-11 ile verilen SEM görüntülerinden LNM-1000 örneğinin yapısının sıkı paket şeklinde oluştuğu görülmektedir. Yer yer küçük boşluklar göze çarpmaktadır. Yapı içerisinde parçacıklar sınırları belirgin farklı poligonik şekillerde oluşurken bazı alanlarda eriyik bölgelerin de olduğu görülmektedir. Bu eriyik bölgelerde kümelenme şeklinde yapılaşmaların olduğu ve bu durumun yapıdaki homojenliği azalttığı görülmüştür. Bu örnekte eriyik bölgelerden kaynaklı manyetik özellik gibi diğer fiziksel özellikler üzerinde eriyik sinterleme etkisi (liquid sintering effect) beklenebilir. Malzemenin ortalama tanecik boyutu 0.15 μm şeklinde hesaplanmıştır. Şekil 4. 12-15 ile verilen SEM görüntülerinin incelenmesinden LNM-1100 malzemesi için eriyik bölgelerin geniş bölgelere yayıldığı, tanecik sınırlarının belirginliğinin azaldığı görülmüştür. Bu durum da bir önceki örnekte olduğu gibi örneğin homojen yapısının oluşması üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Ortalama tanecik boyutu 0.15 μm şeklinde hesaplanmış ve 1000 °C’de sinterlenen örnekle

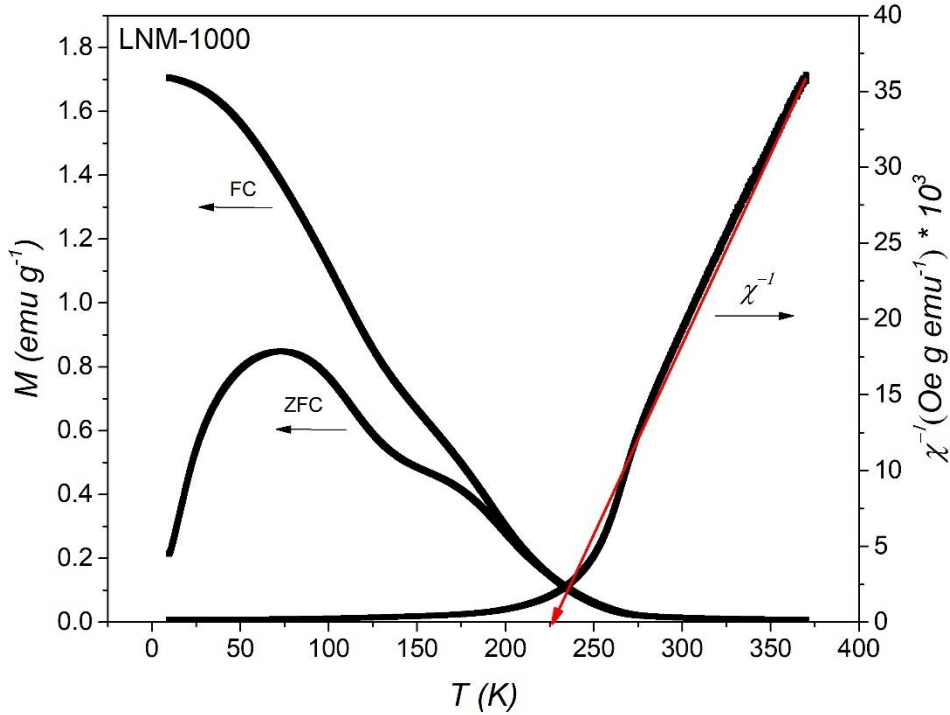
yakın değerler olduğu görülmüştür. Şekil 4. 16-19 ile verilen görüntüler incelendiğinde yapıya Na iyonunun eklenmesi ile yapıda eriyik bölgelerin azaldığı tanecik sınırlarının daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Ortalama tanecik boyutu değeri 0.23 μm şeklinde hesaplanmıştır. Şekil 4. 20-23 ile verilen LNNM-02 örneğinin SEM görüntülerinden artan Na miktarı ile LNNM-01 örneği ile morfolojik olarak benzer bir yapının oluştuğu görülmüştür. Örnekteki boşluk miktarı LNNM-01 örneğine göre azalmış ve nispeten daha sıkı yapıda oluşmuştur. Ortalama tanecik boyutu da 0.24 μm şeklinde hesaplanmış ve morfolojik benzerliği ile uyumlu bir şekilde LNNM-01 örneğine göre çok küçük bir artış sergilediği anlaşılmıştır. Şekil 4. 24-27 ile verilen SEM görüntüleri incelendiğinde LNNM-03 örneği için tanecik sınırlarındaki belirginliğin artan Na iyonu miktarı ile artmaya devam etmeyerek bir miktar azaldığı ve küçük alanlarda eriyik kümelenme şeklindeki yapılanmanın devam ettiği görülmüştür. Ortalama tanecik büyüklüğü 0.27 μm olarak hesaplanmış ve artan Na miktarı ile ortalama tanecik boyutundaki artışın devam ettiği tespit edilmiştir. Şekil 4. 28-31 ile verilen SEM görüntüleri incelendiğinde LNNM-05 örneğinin LNNM-03 örneği ile benzerlik sergilediği ve bu benzerlikle uyumlu olarak ortalama tanecik boyutu 0.28 μm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4. 32-35 ile verilen SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda homojenlikten oldukça uzak bir morfolojik yapının oluştuğu gözlemlenmektedir. Yapıda çok küçük boyutlu taneciklerin yanında onlarla kıyaslandığında oldukça büyük yapıları çubuksu, plaka ve farklı poligonik biçimli yapılar görülmektedir. Örneğin morfolojisindeki homojenliği bozan bu yapıların oldukça fazla miktarda olduğu tespit edilmiş olup bu yapıların aynı örneğin XRD analizinde tespit edilen safsızlık fazını oluşturan yapılar ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Örneğin yukarıdaki bahsedilen özellikleri düşünüldüğünde ortalama tanecik boyutunu hesaplamak zor olsa da ana yapıyı oluşturduğu düşünülen kısımlardan seçilen taneciklerin seçilmesi ile hesaplanan değer 0.25 μm 'dir. Şekil 4. 43-49 ile verilen EDS spektrumları ve Tablo 4. 3-9 ile verilen değerler örneklerin elementel verilerini ortaya koymuştur. Bu veriler incelendiğinde tüm örneklerin hazırlanmasında uygulanan ısı işlemi esnasında herhangi bir elementin yapıdan uzaklaşmadığı ve üretim süreçlerinde herhangi bir kirlilik oluşturacak yabancı bir elementin yapıya girmediği anlaşılmıştır. Buna ek olarak EDS işlemi dikkate alınan bölgenin tüm örneği kapsamaması nedeni ile Tablo 4. 3-9'daki veriler örneğin stokiyo metrisini her ne kadar tam olarak yansıtmadığı bilinse de tablolarda elde edilen verilerin genel olarak beklenen değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir.

4.3. Manyetizasyon Ölçüm Sonuçları

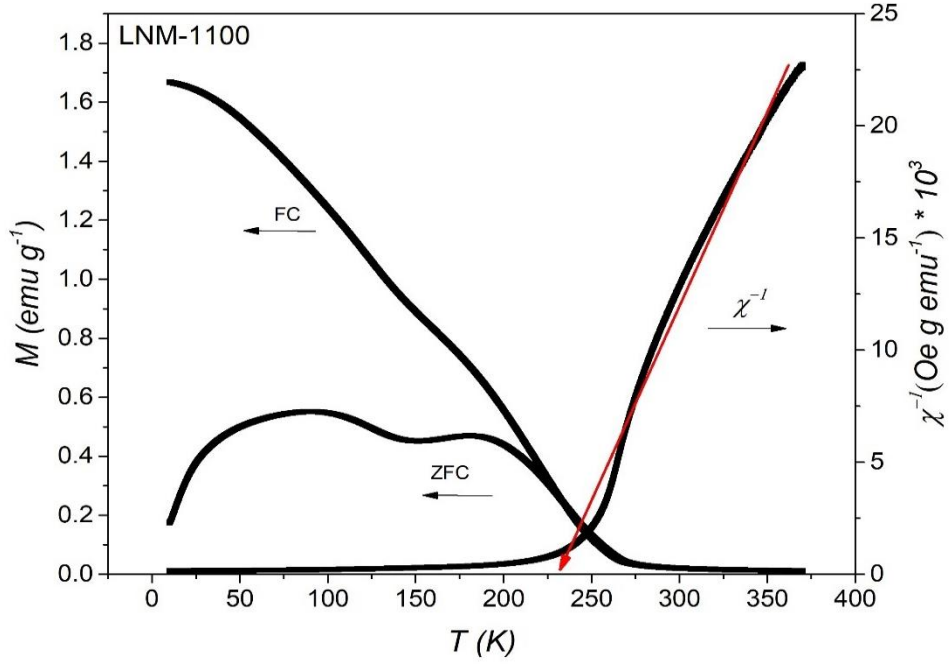
Tezin bu kısmında $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ kimyasal formülüne bağlı olarak $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ konsantrasyon değerlerine bağlı olarak üretilen malzemelerin manyetik ölçümler ile bu ölçümlere bağlı manyetik ve manyetokalorik özelliklerin yorumlamalarına yer verilmiştir. Manyetik ölçümler sıcaklığa bağlı manyetizasyon $M(T)$ ve uygulanan alana bağlı manyetizasyon $M(H)$ şeklinde olup bu ölçümler ve bu ölçümlere bağlı gerçekleştirilen analizler aşağıda verilmiştir.

4.3.1. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçüm sonuçları

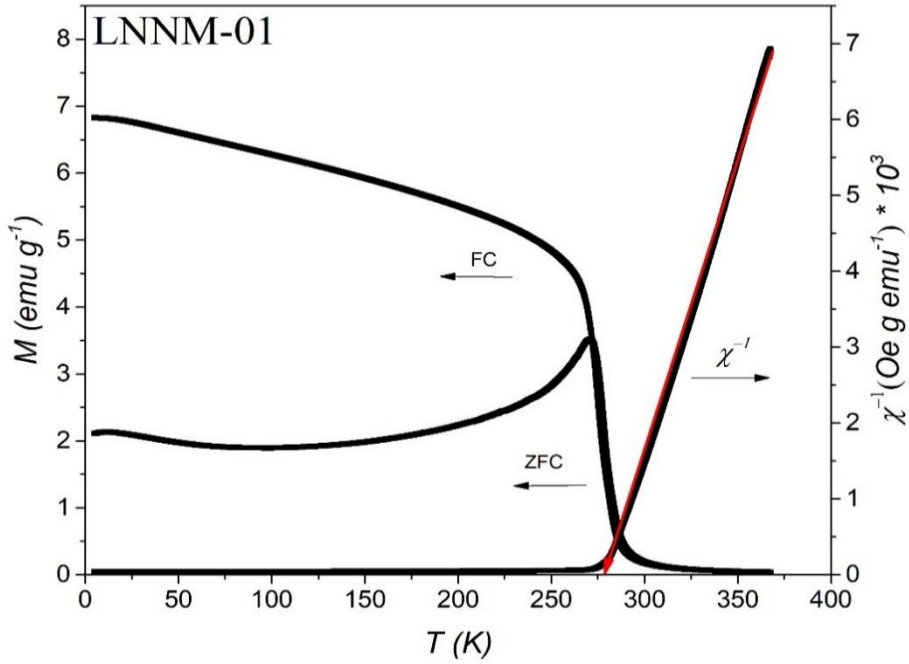
Tez kapsamında üretilen örneklerin sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri 10-350 K sıcaklık aralığında ve 25 mT manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan altında soğutmalı (FC) olmak üzere iki farklı ölçüm modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen ölçümlerden elde edilen veriler Şekil 4.50-56 ile verilmiştir.



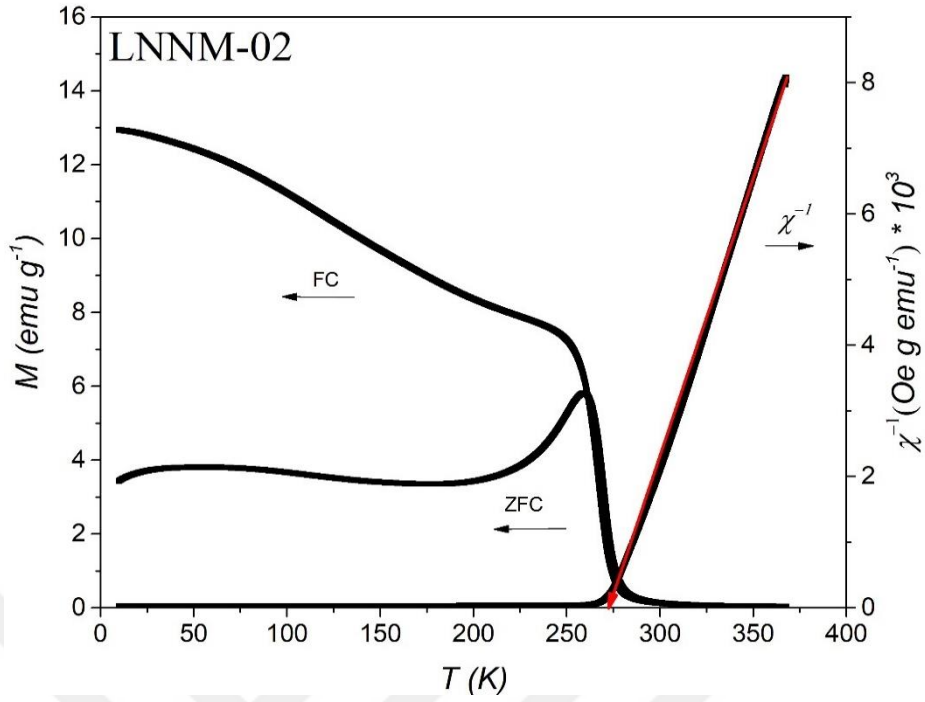
Şekil 4.50. LNM-1000 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



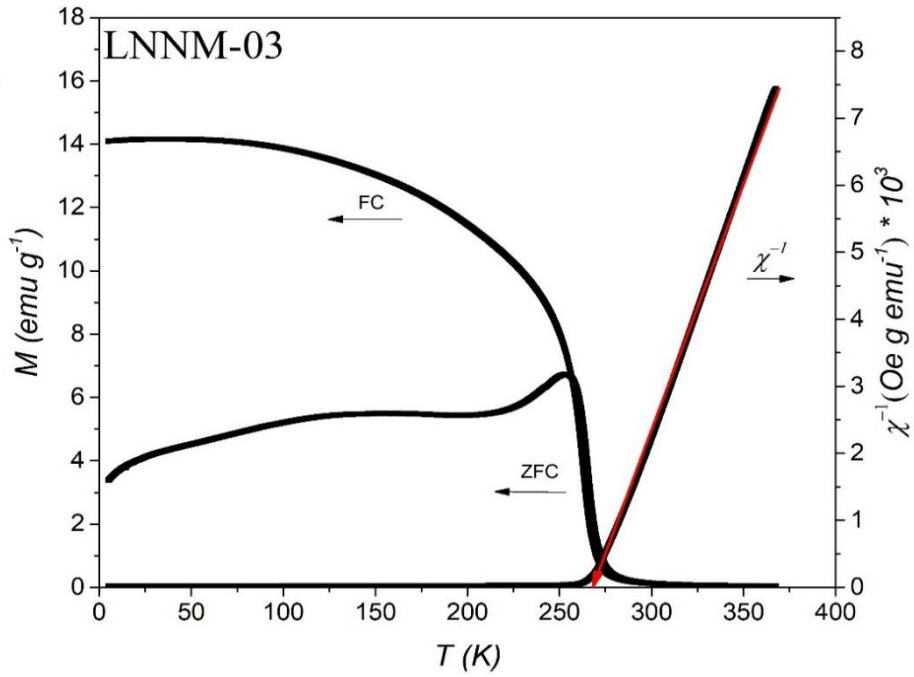
Şekil 4.51. LNM-1100 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



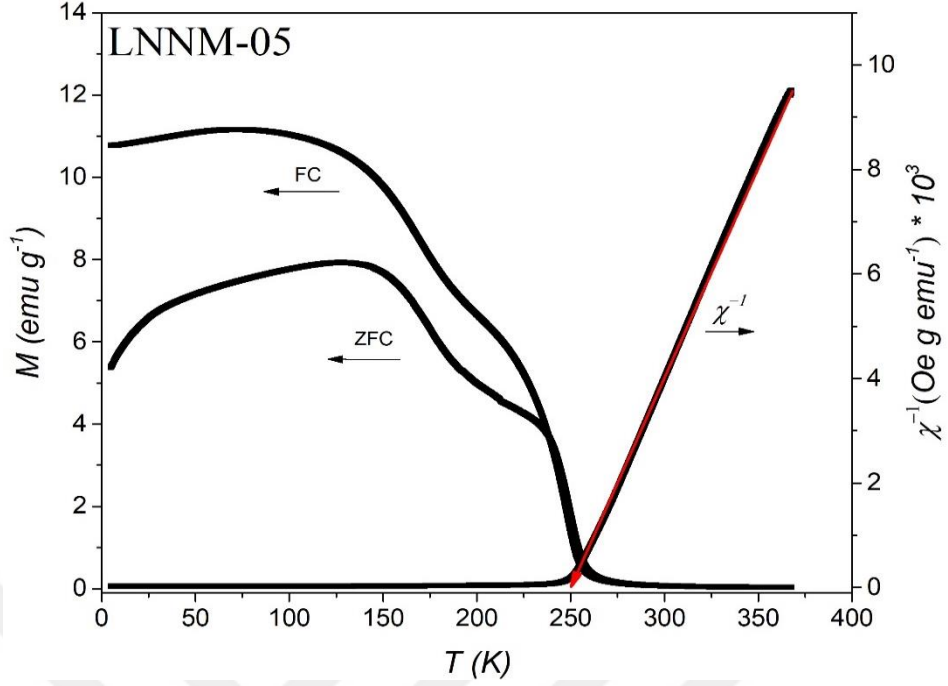
Şekil 4.52. LNNM-01 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



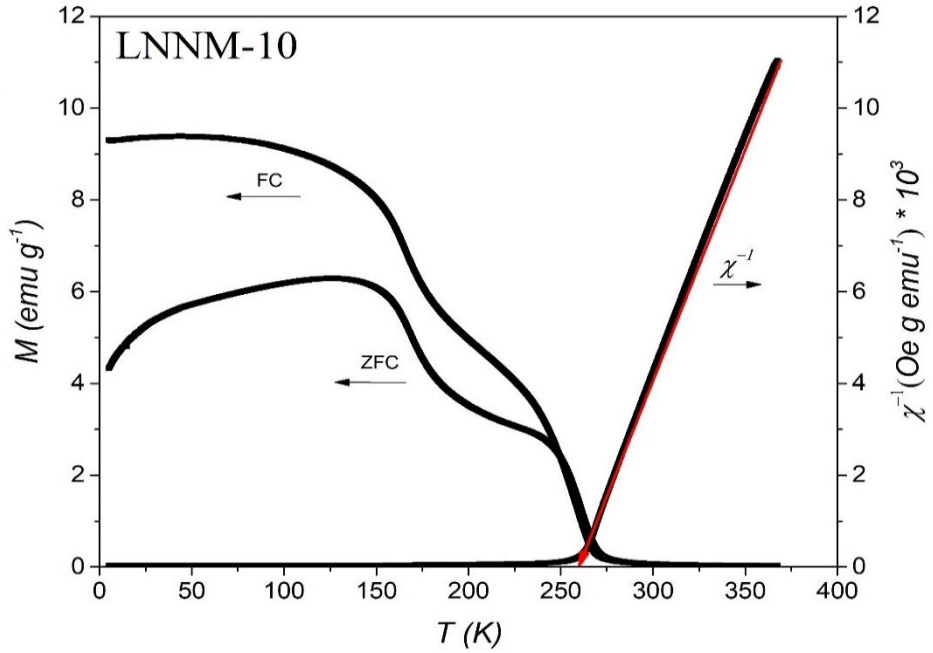
Şekil 4.53. LNNM-02 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



Şekil 4.54. LNNM-03 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



Şekil 4.55. LNNM-05 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.



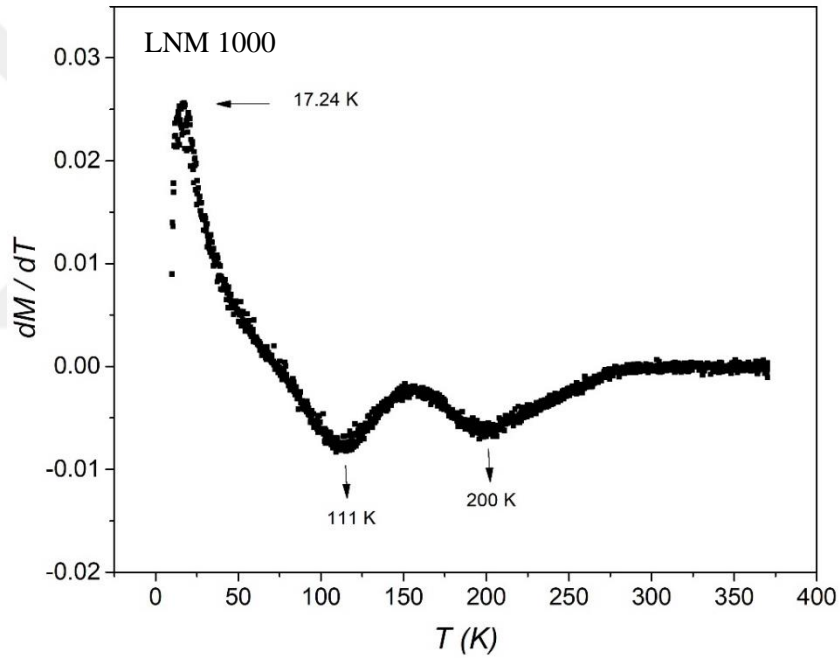
Şekil 4.56. LNNM-10 numunesine ait $M(T)$ ölçüm sonuçları. Sol eksen ZFC ve FC modda gerçekleştirilen $M(T)$ sonuçları. Sağ eksen $M(T)$ ölçümlerinden elde edilmiş χ^{-1} - T grafiği.

Şekil 4. 50-56 ile verilen $M(T)$ eğrileri incelendiğinde tüm örneklerde hem ZFC hem de FC eğrilerinde artan sıcaklıkla belirli bir kritik sıcaklık bölgesinde manyetizasyon aniden yaklaşık sıfır değerine doğru düşmektedir. Sıcaklığın arttırılmaya devam ettirilmesi

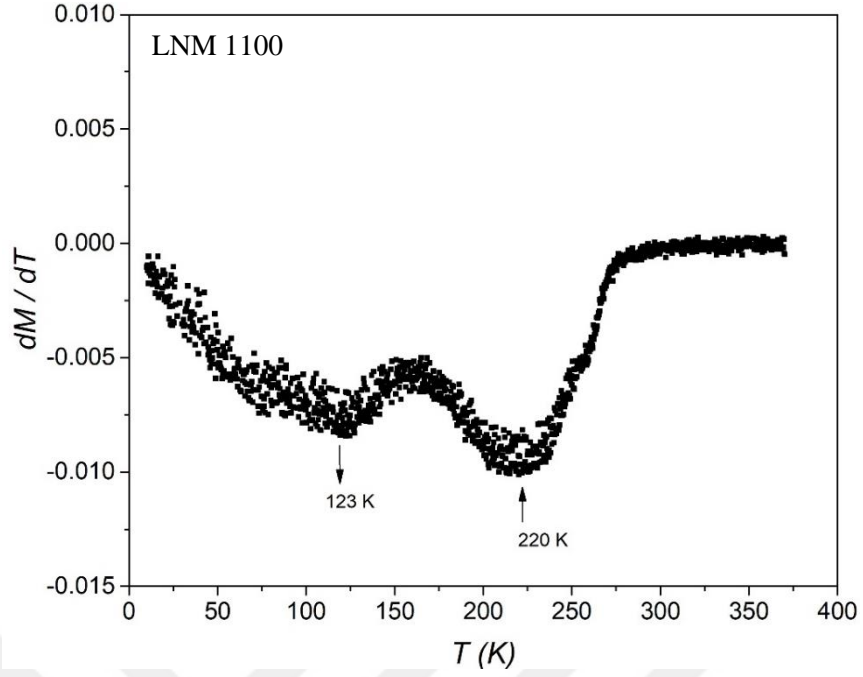
ve bu kritik sıcaklığın üstündeki değerlerde manyetizasyon yaklaşık sıfır civarındaki değerini korumaktadır. Tüm örneklerde gözlenen bu hareket kritik sıcaklık (T_C) değerinde ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçişi işaret etmektedir. Bunun yanında ZFC eğrileri incelendiğinde LNM-1000, LNM-1100, LNNM-05 ve LNNM-10 örneklerinde sıcaklığın artmasıyla önce bir miktar artış daha sonra kritik sıcaklığa gelindiğinde yukarıda bahsedilen düşüş görülmektedir. Bu örneklerdeki düşük sıcaklıklarda ZFC ölçümündeki düşük manyetizasyon değeri, sıcaklığın arttırılması ile manyetizasyondaki hafif artış ve sonra yaşanan düşüş şeklindeki davranış yapılarında anti-ferromanyetik etkileşimin varlığı, düşük sıcaklıklardaki spin-cam (spin-glass) davranışı şeklinde yorumlanabilir. Böylesi örneklerde T_C değerinin üstüne çıkılan sıcaklıklarda örneğin tamamen paramanyetik faza geçmemesi ve antiferromanyetik kümelenmeler (anti-ferromagnetic clusters) barındırması beklenebilir. Bu durumun varlığı ve etkisinin ölçüsü ters duyunluk-sıcaklık (χ^{-1} -T) eğrilerinin paramanyetik bölgesine çizilen lineer extrapole eğrisi ile χ^{-1} -T eğrisinin uyumunun analizi ile yorumlanabilir. Tez kapsamında üretilen numuneler için χ^{-1} -T eğrileri Şekil 4. 50-56 ile gösterilen grafiklerin sağ eksenlerinde verilmiştir. Bahsedilen eğriler incelendiğinde, LNM-1000 ve LNM-1100 örneklerinde kırmızı renk ile gösterilen lineer extrapole eğrisi ile örneklerin paramanyetik bölgesindeki χ^{-1} -T eğrisinin paramanyetik bölgesinde yaşanan ayrılma durumu bu örneklerdeki spin-cam davranışı ile anti-ferromanyetik etkinin varlığını ve LNNM-05 ile LNNM-10 örneklerine kıyasla daha baskın olduğunu ima etmektedir. LNM-1000 ve LNM-1100 örneklerinde stokiometri $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ şeklinde olduğundan ve A bölgesinde sadece La^{3+} iyonu bulunduğundan her iki örnekte Mn ve Ni iyonları sırasıyla Mn^{3+} ve Ni^{3+} yük durumunda bulunur. Bu durum hem LNM-1000 hem de LNM-1100 örneğinde Mn^{3+} - Mn^{3+} ile Ni^{3+} - Ni^{3+} iyonları arasında anti-ferromanyetik süper değiş-tokuş etkileşiminin (super-exchange interaction) oluşmasına neden olur. $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ sisteminde ise yapıya Na^{1+} iyonunun dahil edilmesi ile örneklerin A bölgesinde La^{3+} ile Na^{1+} iyonlarının birlikte bulunması nedeni ile B bölgesinde Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} ve Ni^{3+} iyonlarının karışık yük durumları bir arada bulunmaya başlar. Örneklerin bu şekilde karışık yük durumlarını buldurması Mn^{3+} - Mn^{4+} ile Ni^{3+} - Ni^{4+} iyonları arasında gerçekleşen ferromanyetik çiftli değiş-tokuş etkileşiminin (ÇDT) (double-exchange interaction) gerçekleşmesine imkân tanır. Böylelikle yapıya Na iyonunun dahil edildiği örneklerin ferromanyetik doğaları güçlenir. Bu durum LNM-1000 ve LNM-1100 örneklerinde La ile Na yer değiştirmesinin yapıldığı örneklerden daha

baskın anti-ferromanyetik etkileşim ve spin-cam davranışın gözlenmesinin en önemli nedenidir.

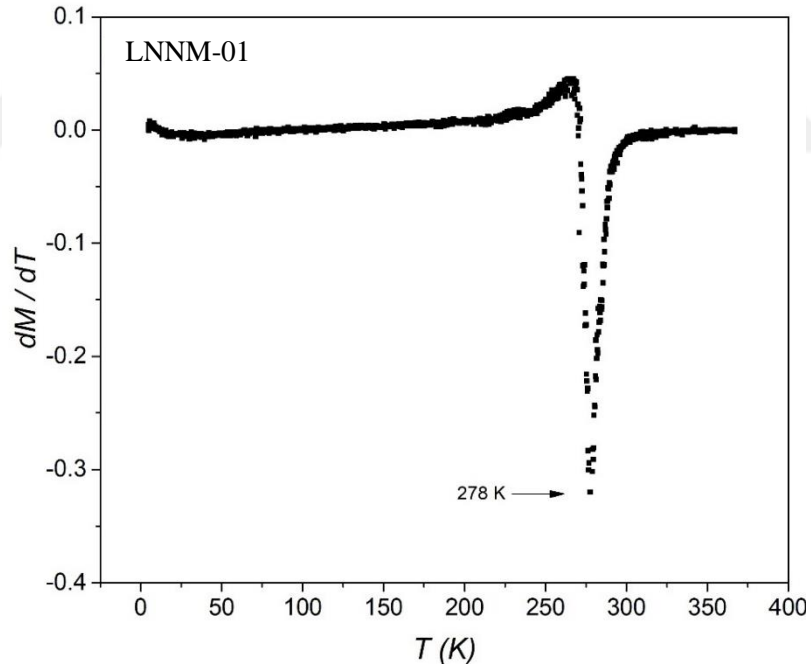
Manyetik faz geçiş sıcaklığının belirlenmesi manyetokalorik etki gösteren malzemeler açısından oldukça önemlidir. Bunun nedeni manyetik malzemelerin manyetik faz geçiş sıcaklığı civarında maksimum manyetokalorik etki göstermesidir. Bu nedenle tez kapsamında üretilen malzemelerin T_C değerleri hangi sıcaklıkta maksimum manyetokalorik etki gösterdiğinin tespiti için belirlenmiştir. Manyetik faz geçiş sıcaklığını belirlemenin birçok yöntemi vardır. Bu tez çalışmasında $dM/dT-T$ eğrisinin minimum noktasının T_C olarak belirlenmesi yöntemi kullanılmıştır. $M(T)$ verilerinden elde edilen $dM/dT-T$ eğrileri Şekil 4. 57-63 ile verilmiştir.



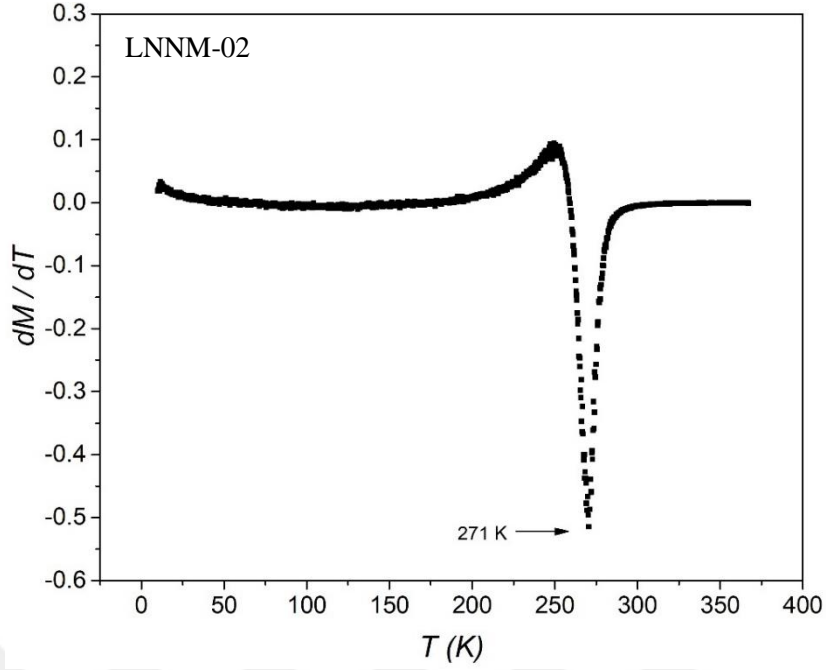
Şekil 4.57. LNM-1000 numunesine ait $dM/dT-T$ grafiği.



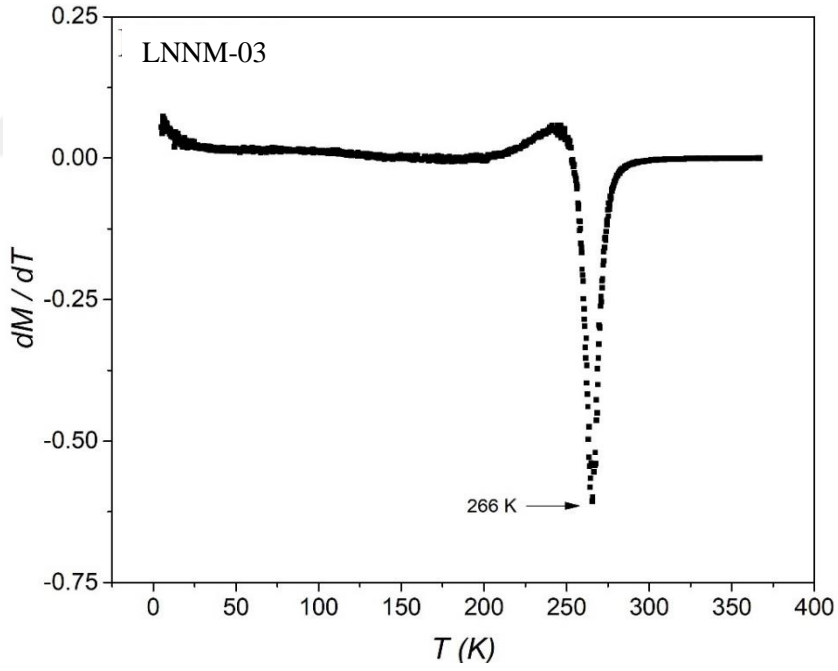
Şekil 4.58. LNM-1100 numunesine ait $dM/dT-T$ grafiği.



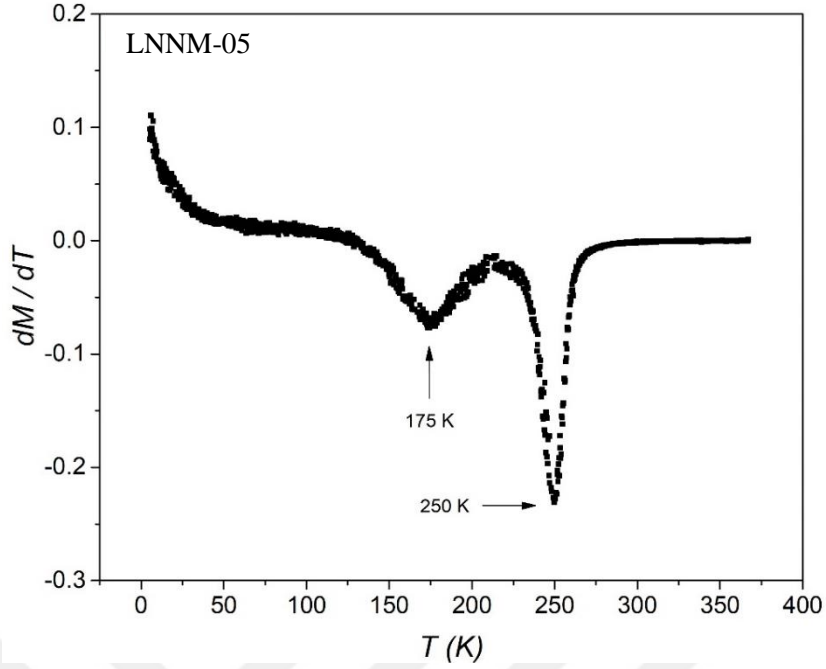
Şekil 4.59. LNNM-01 numunesine ait $dM/dT-T$ grafiği.



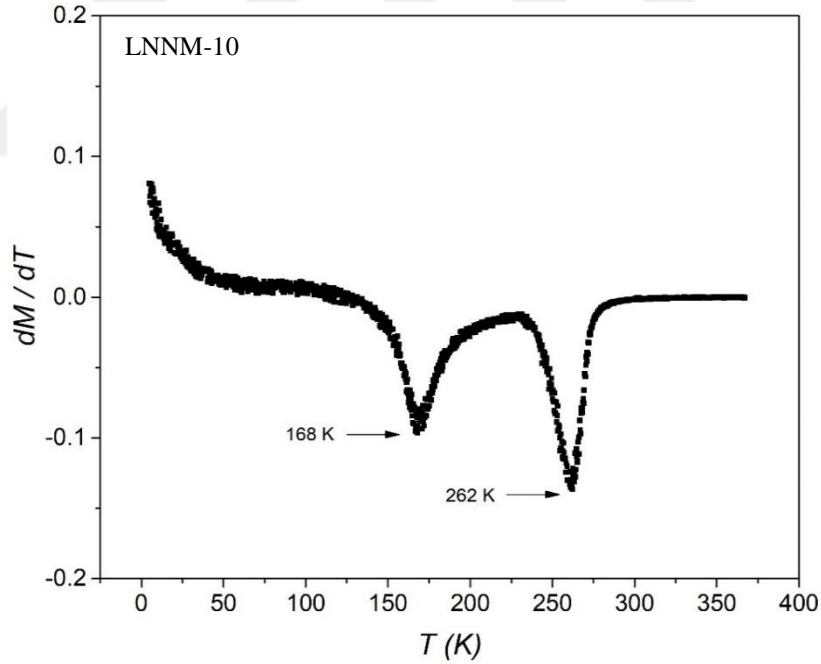
Şekil 4.60. LNNM-02 numunesine ait dM/dT - T grafiği.



Şekil 4.61. LNNM-03 numunesine ait dM/dT - T grafiği.



Şekil 4.62. LNNM-05 numunesine ait $dM/dT-T$ grafiği.



Şekil 4.63. LNNM-10 numunesine ait $dM/dT-T$ grafiği.

Şekil 4. 57-63 ile verilen $dM/dT-T$ grafiklerinin minimum noktaları T_C olarak belirlenmiştir. Belirlenen T_C değerleri Tablo 4.10 ile verilmiştir. T_C değerleri ayrıca $\chi^{-1}-T$ eğrisinin paramanyetik bölgesine çizilen lineer extrapole eğrisinin x eksenini kestiği noktanın T_C olarak belirlenmesi metodu ile de belirlenebilir. Şekil 4. 50-56 ile verilen $M(T)$

grafiklerinin sağ eksenlerinde verilen ve örneklerin paramanyetik bölgesine çizilen kırmızı renkli lineer ekstrapole çizginin x eksenini kestiği noktalar belirlenmiş ve LNM-1000 ile LNM-1100 örnekleri haricindeki örneklerin T_C değerleri uyumlu bulunmuştur. LNM-1000 ile LNM-1100 örneklerinde tespit edilen farklılığın, üst kısımda anlatılan anti-ferromanyetik etkileşim ve spin-cam davranışından kaynaklı Griffith fazının varlığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

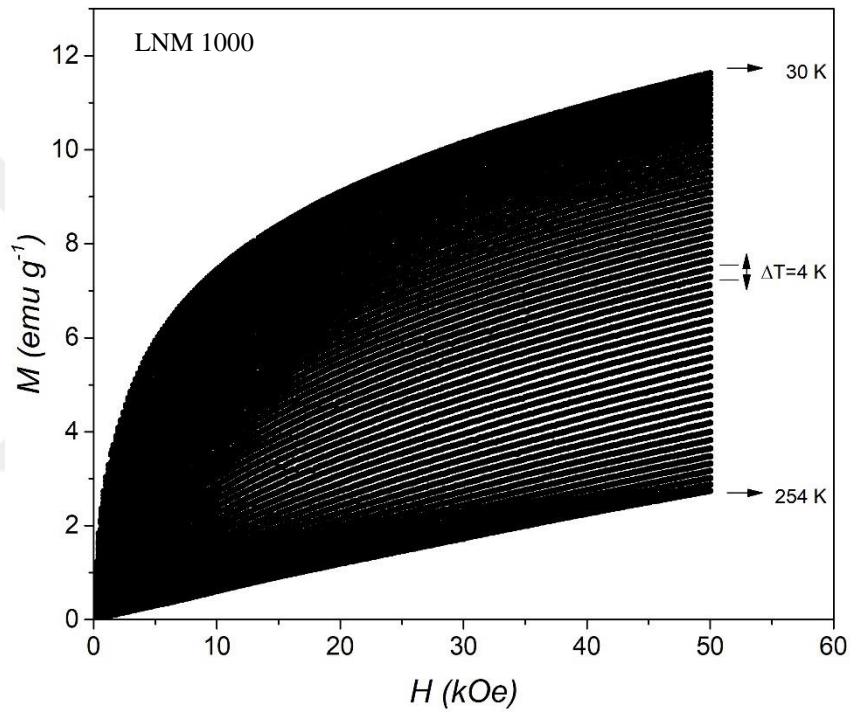
Tablo 4.10. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait $dM/dT-T$ eğrilerinin minimum noktasından tespit edilen T_C değerleri.

Örnekler	LNM-1000	LNM-1100	LNNM-01	LNNM-02	LNNM-03	LNNM-05	LNNM-10
T_C (K)	200	220	278	271	266	250	262

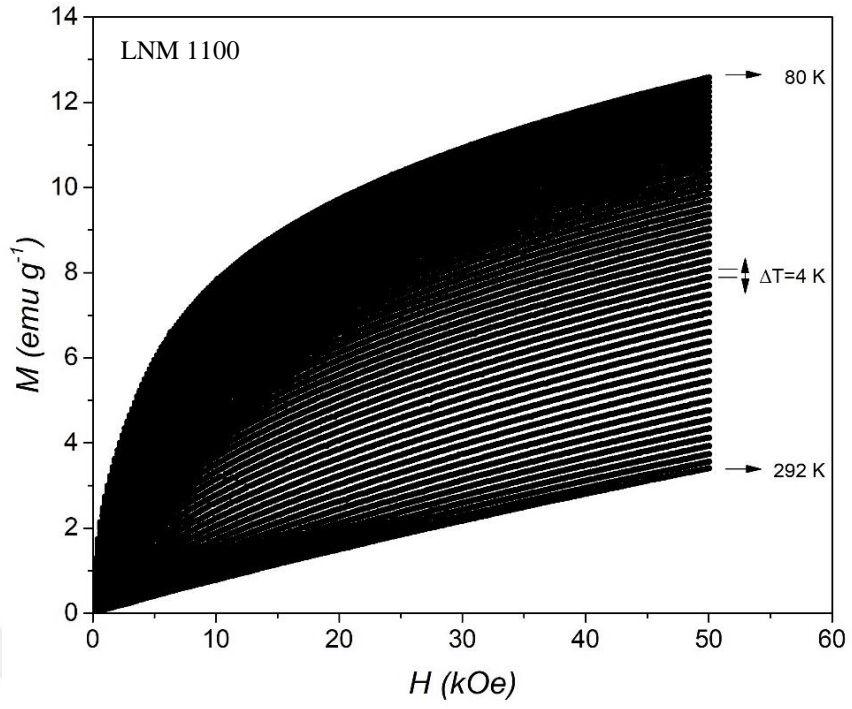
Tablo 4.10 incelendiğinde T_C değerlerinin Na katkısız örneklerde oda sıcaklığının oldukça altında olduğu görülmektedir. Na katkılanması ile bu değerler önce 0.1 katkılama ile 278 K gibi oda sıcaklığına yakın bir noktaya ulaşmıştır. Örneklerin XRD analizleri incelendiğinde özellikle Tablo 4.2 ile verilen ortalama $\langle B-O \rangle$ bağ uzunlukları ve bu değerlerle ilişkili ortalama $\langle B-O-B \rangle$ bağ açıları için perovskit yapıda bükülmenin arttığı dolayısıyla bu bükülmeye bağlı T_C değerlerinde bir azalma olması beklenmektedir. Her ne kadar bu şekilde bir azalma beklense de T_C değerleri tüm Na katkılı örneklerde katkısız örneklere kıyasla artmıştır. Bu artışın örneklerde oluşturulan ÇDT mekanizmasından kaynaklı olduğu ve bükülmeye bağlı beklenen azalmadan çok daha baskın olduğunu işaret etmektedir. Na iyonlarının yapıya eklenmesi ile yaşanan bu artış aynı şekilde Na miktarı arttırılmaya devam ettikçe artış göstermemiş ve genel olarak bir düşüş eğilimi sergilemiştir. Bunun nedeninin ise Na miktarının ilk defa yapıya katkılanmasından sonra artan Na miktarlarında ÇDT mekanizması aynı oranda artmaya devam etmediği ve yapıdaki bükülmeden kaynaklı T_C düşüşünün gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Şekil 4. 57 –63 ile verilen $dM/dT-T$ grafiklerinde LNM-1000, LNM-1100, LNNM-05 ve LNNM-10 örneklerine ait grafiklerde T_C değerinin altında ikinci bir minimum noktanın varlığı görülmektedir. Bu minimum noktalar ilgili örneklerin yapısında bulunan safsızlık fazlarının sergilediği ikincil faz geçiş sıcaklıklarını ifade etmektedir.

4.3.2. Uygulanan alana bağı manyetizasyon ölçüm sonuçları

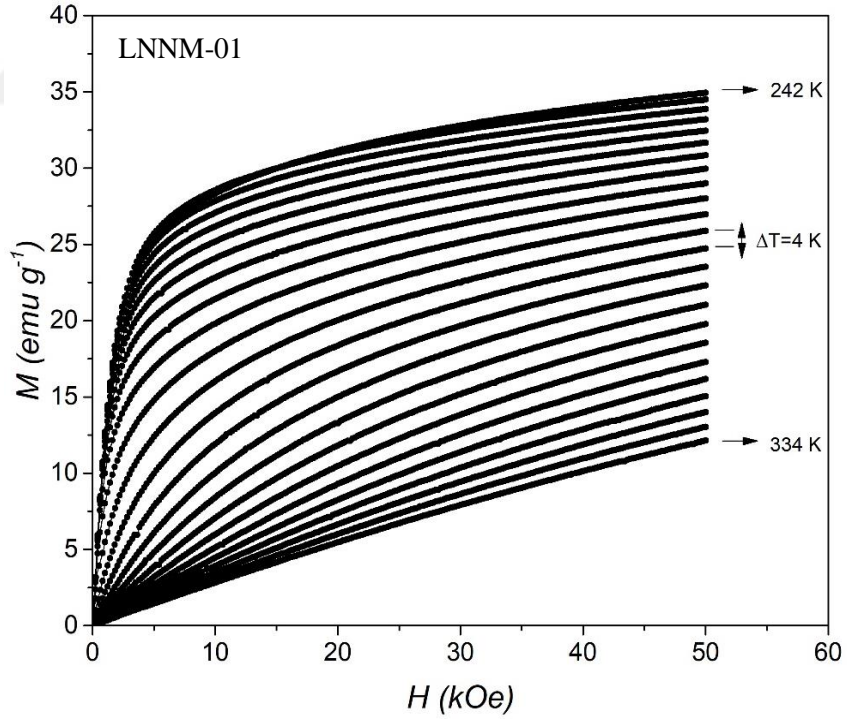
Tez kapsamında üretilen örneklerin uygulanan alana bağı manyetizasyon ölçümleri T_C değerinin altında faz geçişinin başladığı sıcaklıktan başlanarak ve T_C değerinin üstünde faz geçişinin tamamlandığı sıcaklığa kadar olan bölgede alınmıştır. Alınan ölçümler başlangıç eğrileri şeklinde olup 4 K sıcaklık aralıkları ile 0'dan başlanarak maksimum 5 T manyetik alana kadar uygulanmıştır. Elde edilen izotermal manyetizasyon eğrileri aşağıda Şekil 4. 64-70 ile verilmiştir.



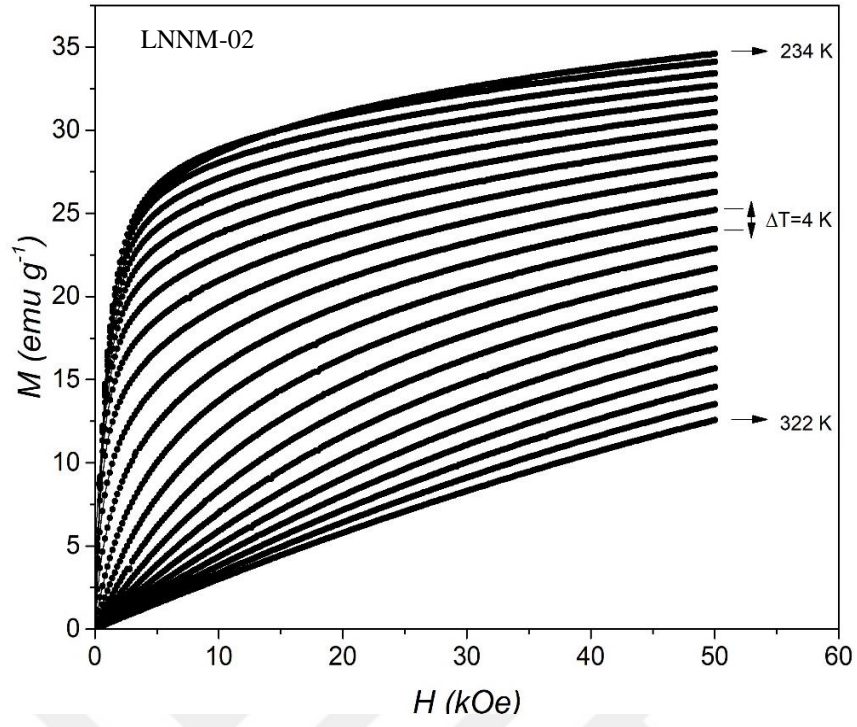
Şekil 4.64. LNM-1000 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



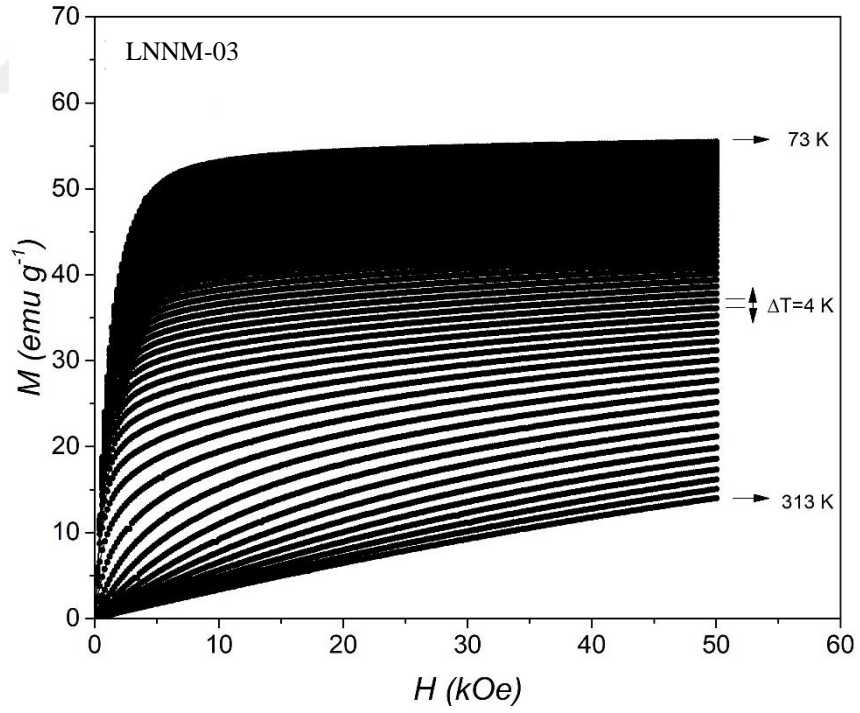
Şekil 4.65. LNM-1100 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



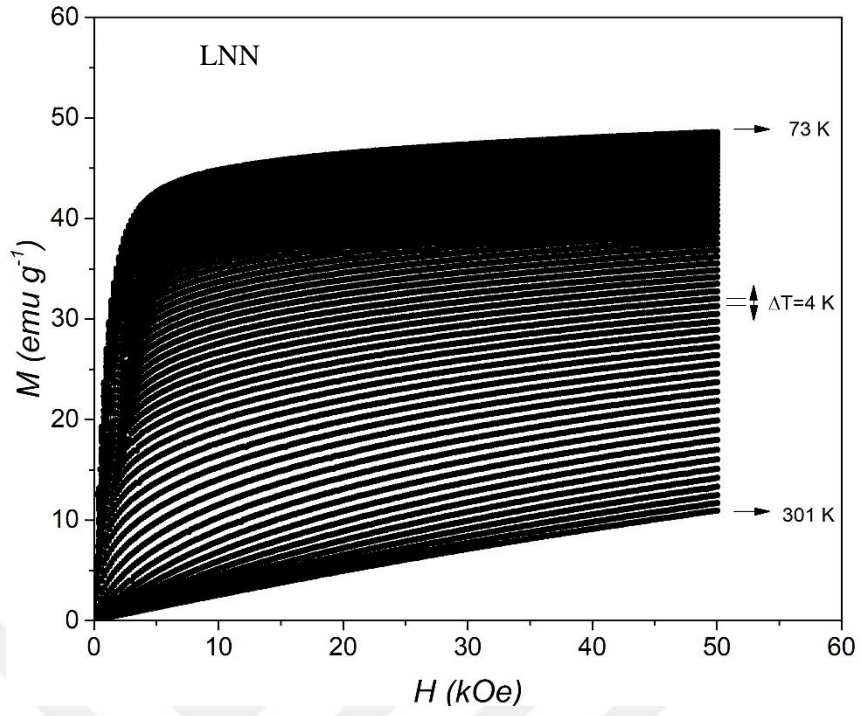
Şekil 4.66. LNNM-01 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



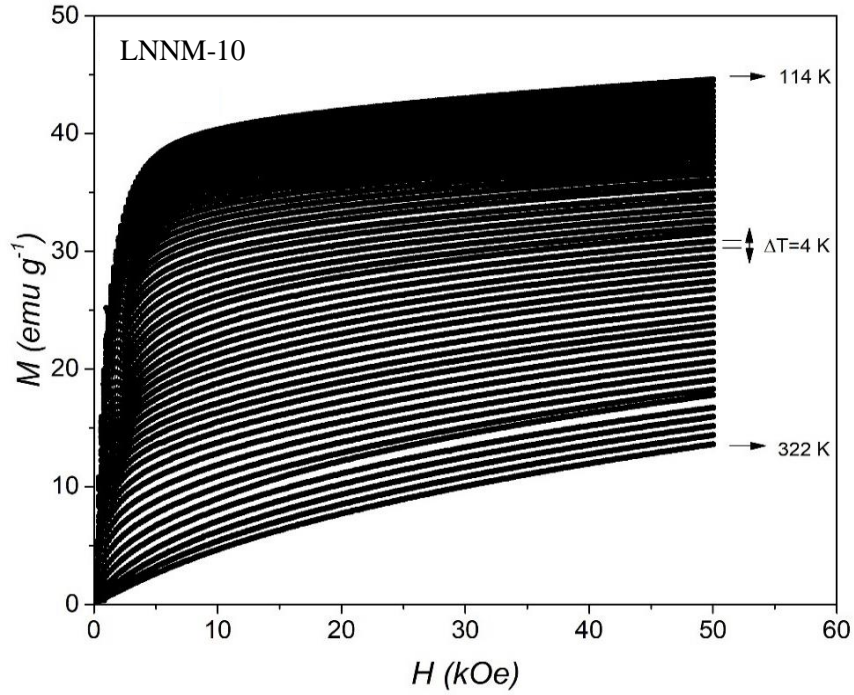
Şekil 4.67. LNNM-02 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



Şekil 4.68. LNNM-03 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



Şekil 4.69. LNNM-05 numunesine ait $M(H)$ grafiği.



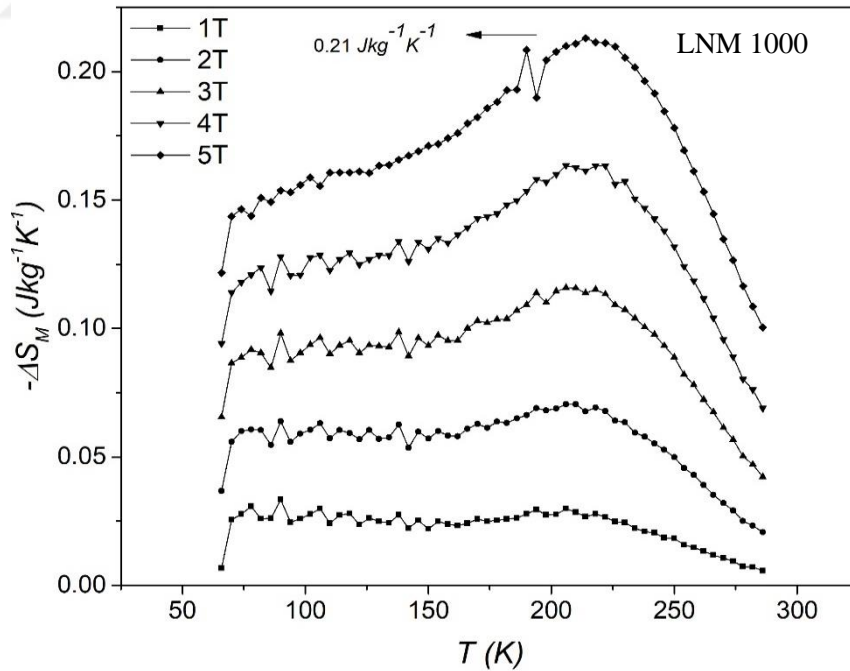
Şekil 4.70. LNNM-10 numunesine ait $M(H)$ grafiği.

Şekil 4. 64-70 ile verilen izotermal manyetizasyon eğrileri incelendiğinde düşük sıcaklık bölgesinde alınan eğrilerin düşük bir manyetik alan uygulanması ile ciddi bir manyetizasyon artışı sergiledikleri görülmüştür. Bu eğriler için uygulanan manyetik alan

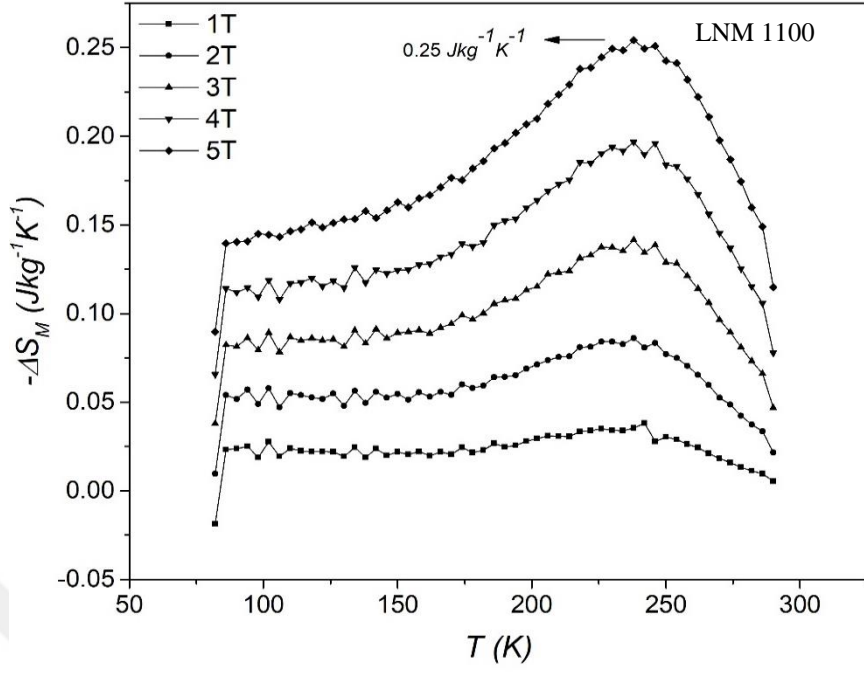
artırılmaya devam ettirildiğinde doyum mıknatıslanmasına yaklaşıldığı fakat ulaşamadığı ve mıknatıslanmadaki artışın oldukça hafif şekilde devam ettiği görülmüştür. Yüksek sıcaklık adımlarında ölçüm alındıkça eğriler daha lineer hale gelmeye başlamış ve en yüksek sıcaklıklarda alınan ölçümlerde neredeyse tamamen lineer hale gelmiştir. İzotermal manyetizasyon eğrilerindeki düşük sıcaklıklardaki ani artış ve doyum mıknatıslanmasına yaklaşıklık davranış ile yüksek sıcaklıklardaki lineere yakın davranış malzemelerin manyetik faz geçişi sergilediğinin diğer bir göstergesidir.

4.3.3. Manyetik entropi değişimi sonuçları

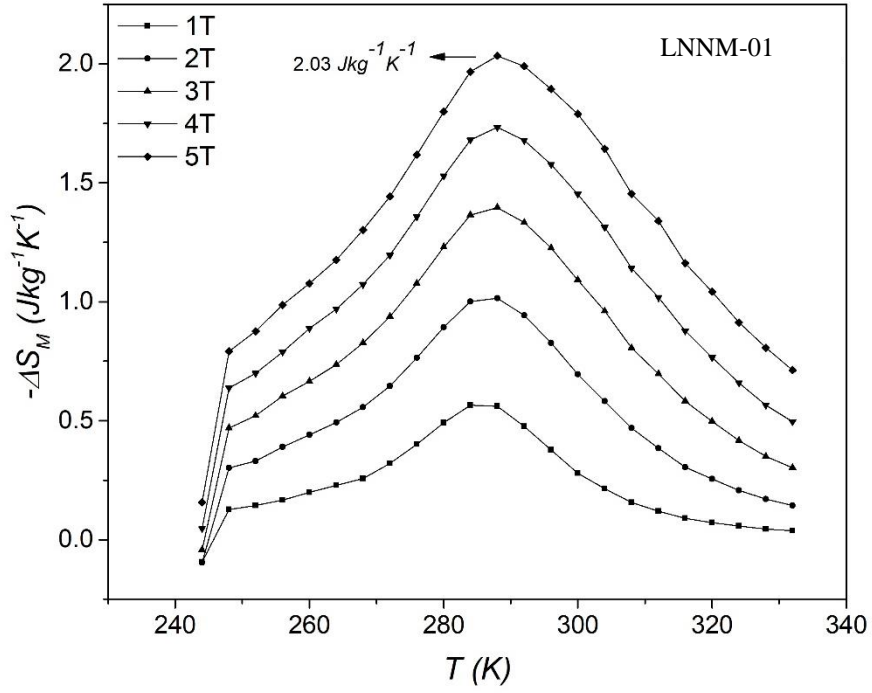
Malzemelerin manyetokalorik etki performansını belirleyen önemli parametrelerden bir tanesi manyetik entropi değişimidir (ΔS_M). Örneklerin ΔS_M değerleri tezin giriş kısmında ifade edilen Denklem 1.44'ten yola çıkılarak türetilen Denklem 1.47 ile ve izotermal manyetizasyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık ve manyetik alan için elde edilen ΔS_M verileri kullanılarak elde edilen ΔS_M -T grafikleri aşağıda Şekil 4.71-77 ve her bir örneğe ait elde edilen en yüksek $-\Delta S_M$ değeri Tablo 4.11 ile verilmiştir.



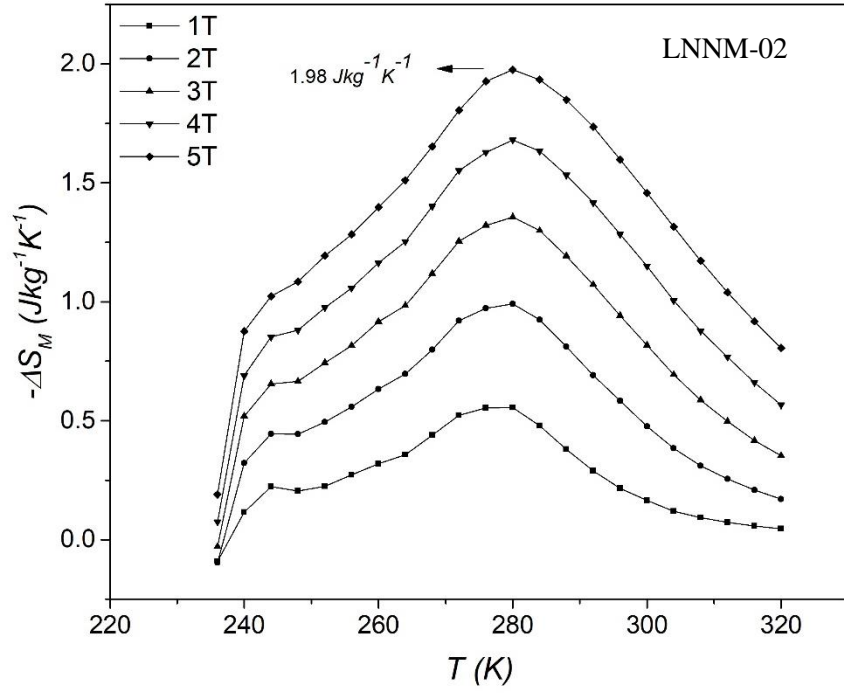
Şekil 4.71. LNM-1000 numunesine ait ΔS_M -T grafiği.



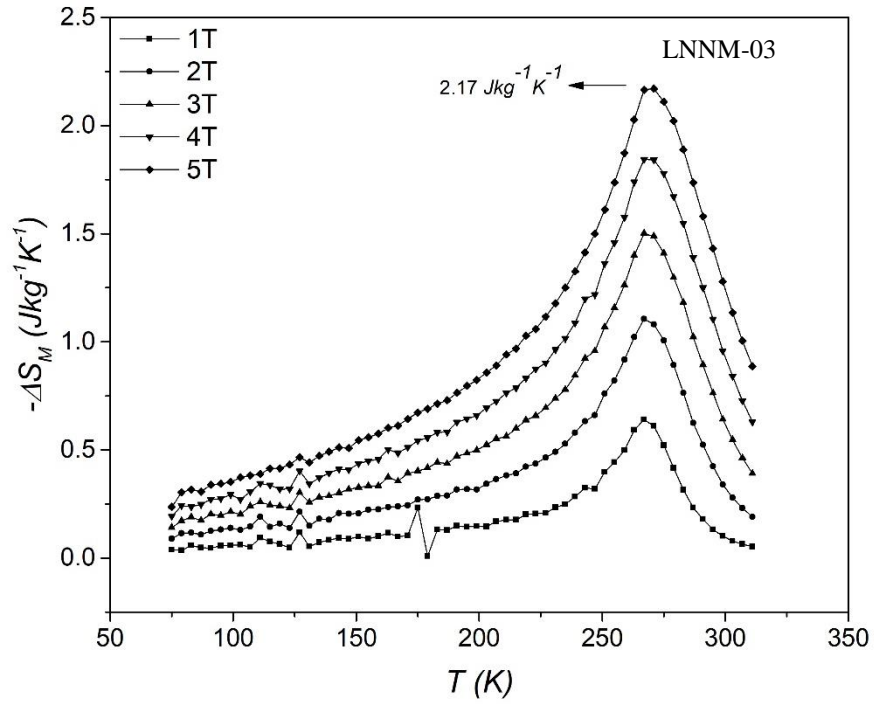
Şekil 4.72. LNM-1100 numunesine ait ΔS_M - T grafiği.



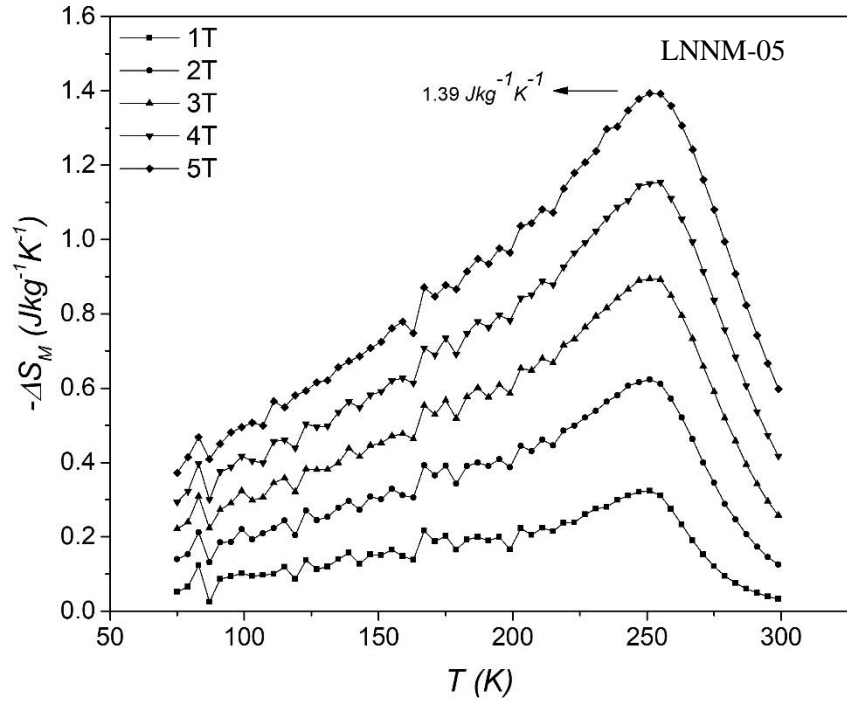
Şekil 4.73. LNNM-01 numunesine ait ΔS_M - T grafiği.



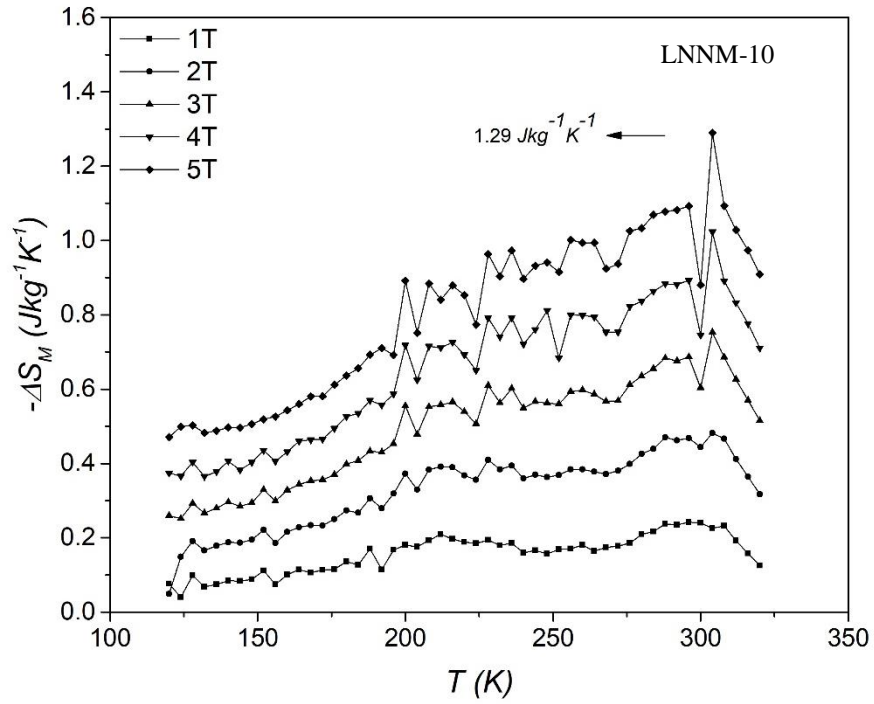
Şekil 4.74. LNNM-02 numunesine ait ΔS_M -T grafiği.



Şekil 4.75. LNNM-03 numunesine ait ΔS_M -T grafiği.



Şekil 4.76. LNNM-05 numunesine ait ΔS_M - T grafiği.



Şekil 4.77. LNNM-10 numunesine ait ΔS_M - T grafiği.

Tablo 4.11. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait 5T manyetik alan altında elde edilen en yüksek ΔS_M değerleri.

Örnekler	LNM-1000	LNM-1100	LNNM-01	LNNM-02	LNNM-03	LNNM-05	LNNM-10
$-\Delta S_M (J kg^{-1} K^{-1})$	0.21	0.25	2.03	1.98	2.17	1.39	1.29

Şekil 4. 71-77 ile verilen ΔS_M -T grafikleri ve Tablo 4.11 incelendiğinde Na katkısız örneklerde en yüksek ΔS_M değerinin gözlemlendiği sıcaklık oda sıcaklığının oldukça altında olduğu gibi maksimum değerinin de oldukça düşük olduğu görülmektedir. Örneklere La ile yer değiştirecek şekilde Na eklenmesi sonucunda hem maksimum ΔS_M değerinin gözlemlendiği sıcaklık oda sıcaklığına yaklaşmış hem de büyüklüğü yaklaşık on kat artmıştır. Elde edilen bu değerlerin diğer perovskit malzemelerin ΔS_M değerleri ile kıyaslanabilir düzeydedir.

Manyetokalorik etki gösteren malzemeler için önemli parametrelerden birisi de RCP parametresi olup bu parametre manyetokalorik malzemelerin ısı transfer kapasitesini ifade eder. RCP parametresi Denklem 3.3 ile hesaplanabilir. Tez kapsamında üretilen örneklerin RCP değerleri Tablo 4.12 ile verilmiştir.

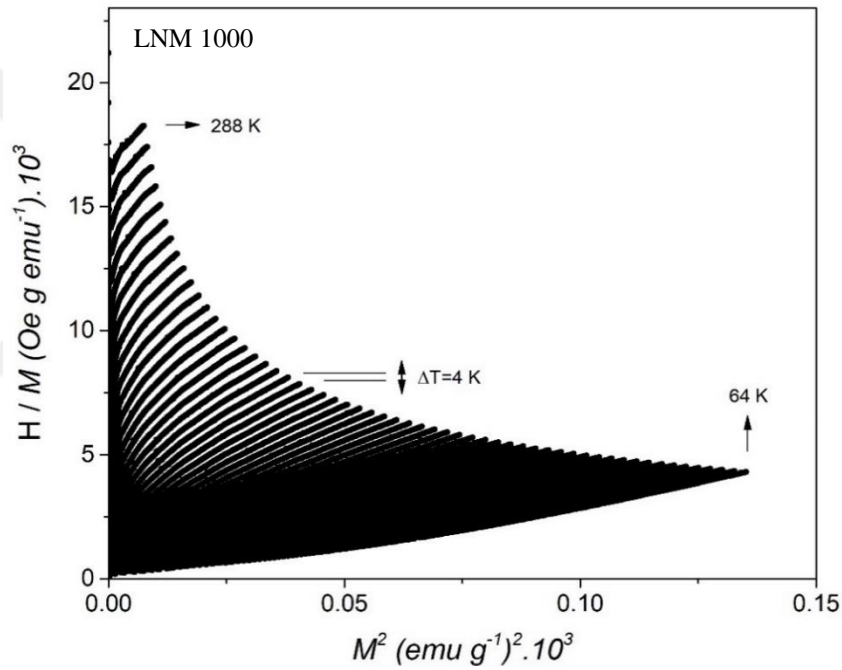
Tablo 4.12. $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x= 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) numunelerine ait RCP değerleri.

Örnekler	LNM-1000	LNM-1100	LNNM-01	LNNM-02	LNNM-03	LNNM-05	LNNM-10
RCP ($J kg^{-1}$)	46.2	50.5	105.6	136.6	171.4	202.9	T.E.

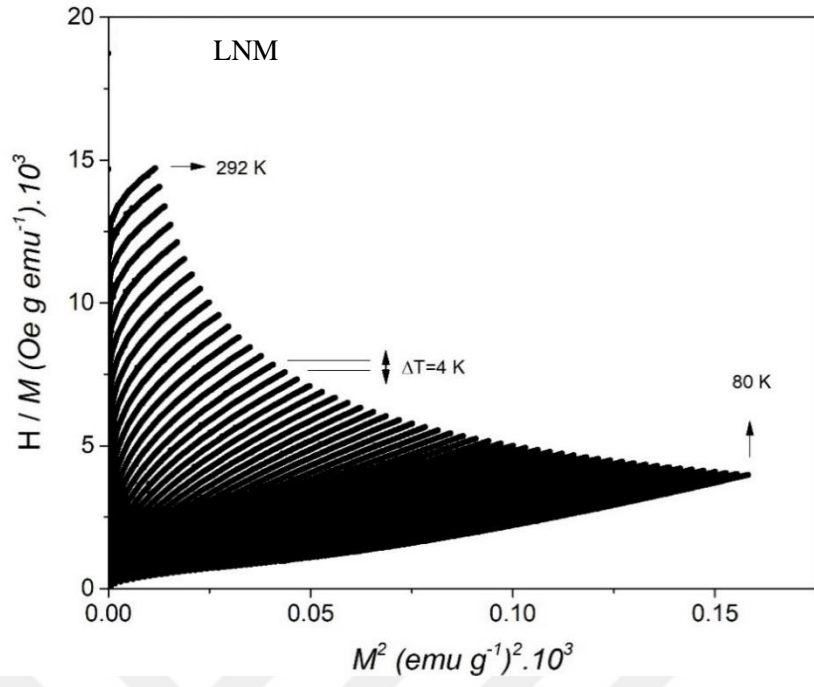
Tablo 4.12 incelendiğinde Na katkısız örneklerin RCP değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu durum örneklerin ΔS_M değerlerinin çok düşük olması ile ilgilidir. Na iyonu katkılanması ile elde edilen örneklerin RCP değerlerinin Na miktarı ile orantılı bir şekilde artış sergilediği görülmektedir. Bu durum artan Na iyonu miktarı ile orantılı şekilde ΔS_M -T grafiklerinin daha yayvan hale gelerek ilgili örneklerin maksimum değer yarı değerinin genişliğinin (FWHM) artmasından kaynaklanır. LNNM-10 örneği için RCP değeri ΔS_M -T grafiğinden ilgili verilerin elde edilememesi nedeni ile tespit edilememiştir.

Malzemelerin manyetik soğutucu eleman olarak kullanılabilirliğini güçlendiren parametrelerden bir tanesi de malzemenin tersinir faz geçişi özelliğine sahip olmasıdır. Bu

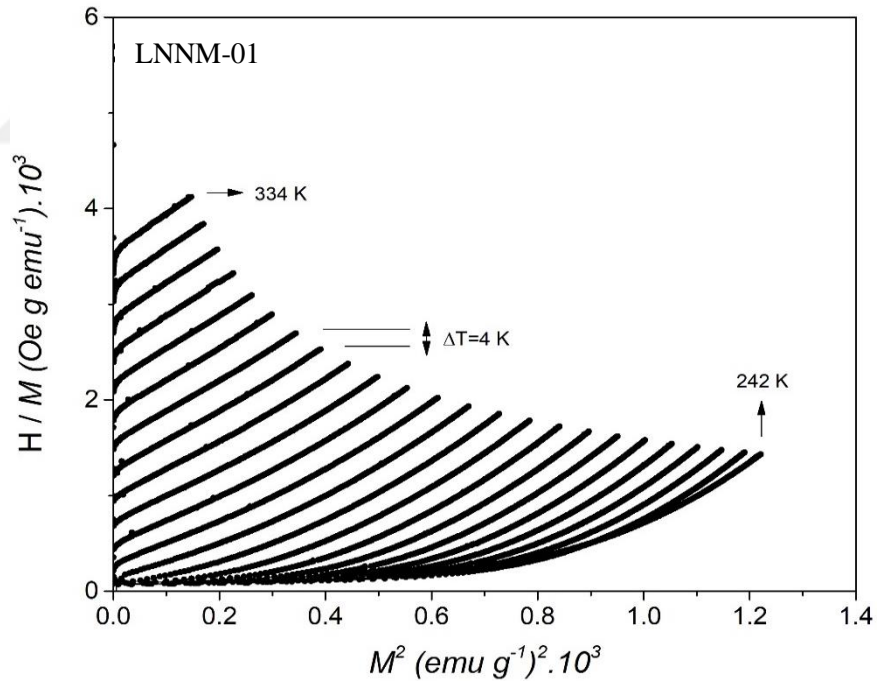
özelliik termal ve manyetik histeresiz özelliği barındırmamasından dolayı İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (İDMFG) gösteren malzemelerde gözlenirken Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi (BDMFG) gösteren malzemelerde ise termal ve manyetik histeresiz barındırmalarından dolayı tersinmez manyetik faz geçişi gözlenir. Bu özelliğin belirlenmesi adına Arrot grafikleri şeklinde isimlendirilen ve malzemelerin izotermal manyetizasyon ölçümlerinden üretilen $H/M - M^2$ grafikleri kullanılır. Bu grafiklerin eğimi negatif olduğunda malzemelerin BDMFG sergilediği pozitif eğim durumunda ise İDMFG sergilediği ifade edilir. Tez kapsamında üretilen örnekle rin faz geçişi türünü belirlemek için üretilen Arrot grafikleri aşağıda şekil 4.78-84 ile verilmiştir.



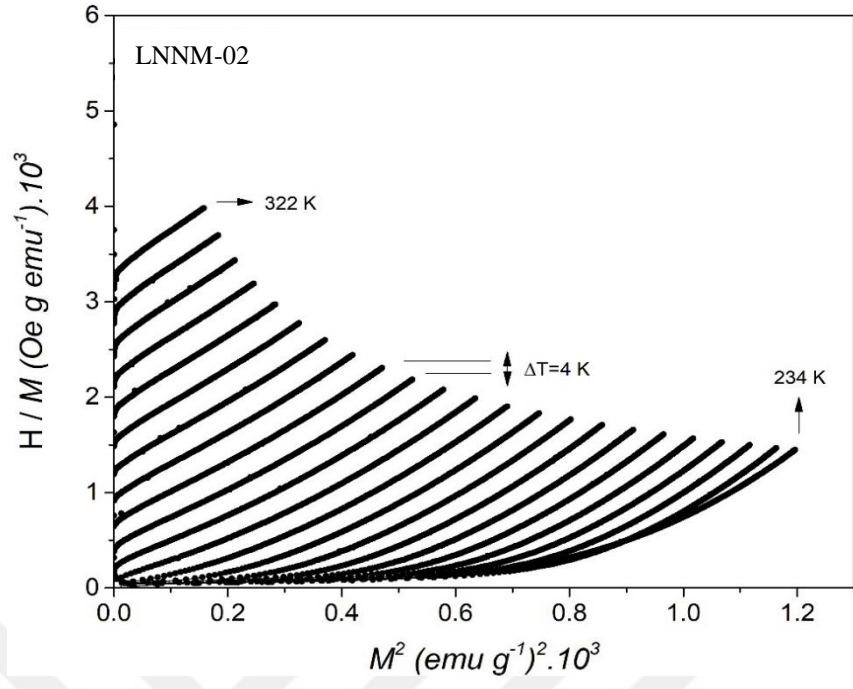
şekil 4.78. LNM-1000 numunesine ait Arrot grafiği.



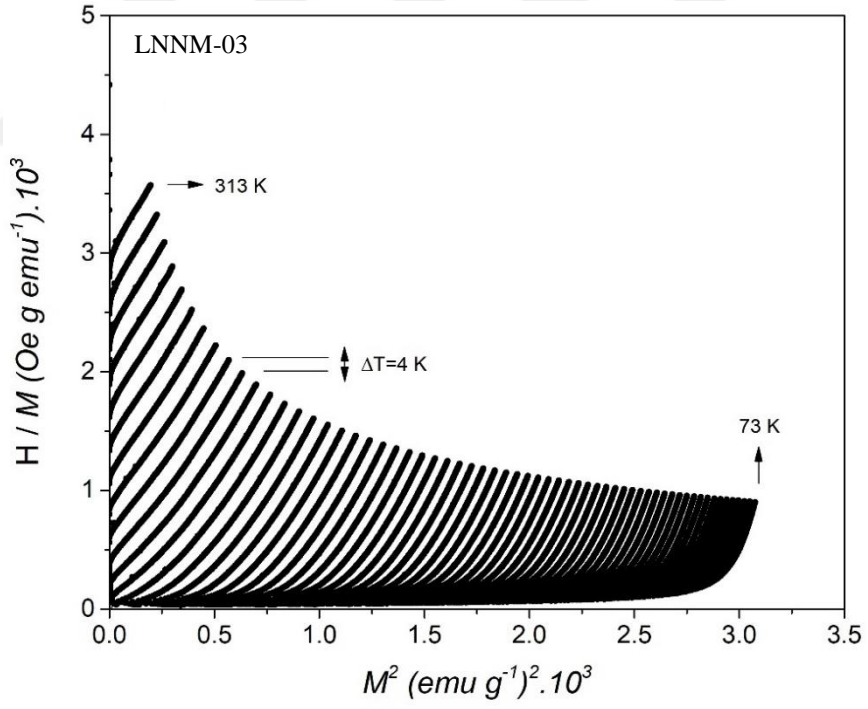
Şekil 4.79. LNM-1100 numunesine ait Arrot grafiği.



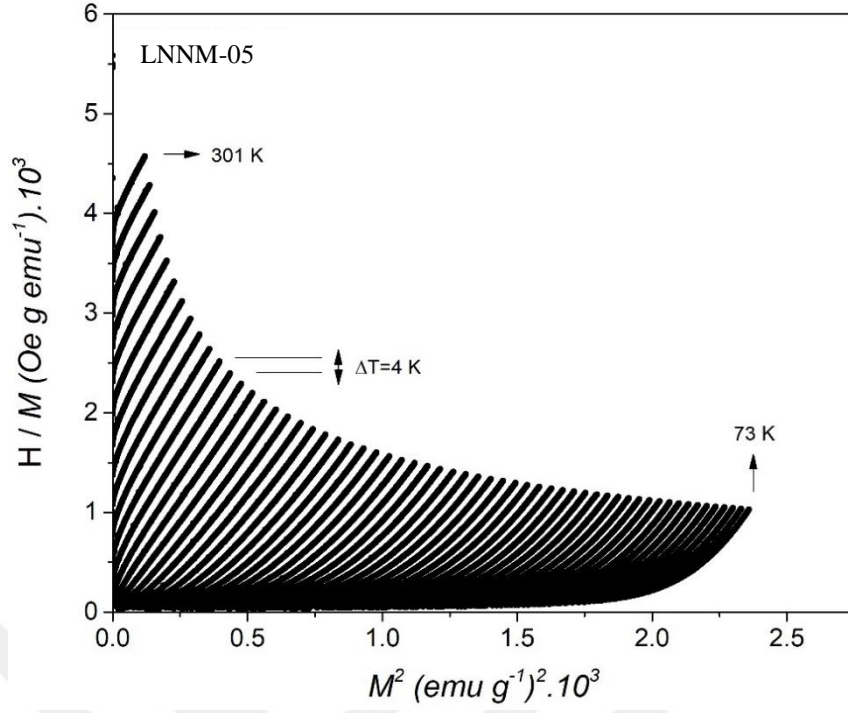
Şekil 4.80. LNNM-01 numunesine ait Arrot grafiği.



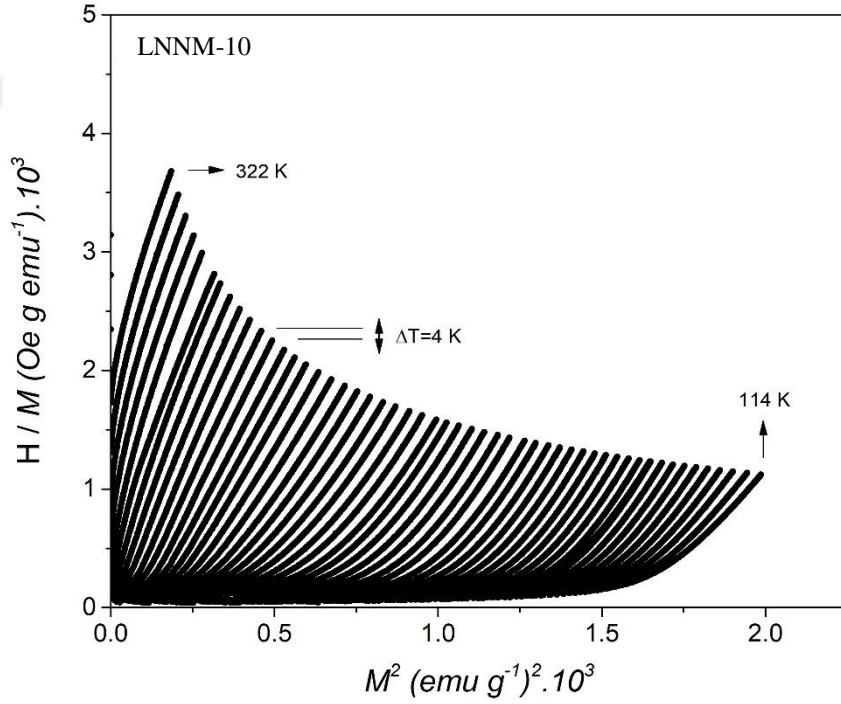
Şekil 4.81. LNNM-02 numunesine ait Arrot grafiği.



Şekil 4.82. LNNM-03 numunesine ait Arrot grafiği.



Şekil 4.83. LNNM-05 numunesine ait Arrot grafiği.



Şekil 4.84. LNNM-10 numunesine ait Arrot grafiği.

Şekil 4. 78-84 ile verilen Arrot grafikleri incelendiğinde tüm örneklerin pozitif eğime sahip oldukları ve bu nedenle İDMFG sergiledikleri görülmüştür. Bu durum tez kapsamında üretilen malzemelerin göz ardı edilebilecek düzeyde düşük bir termal ve

manyetik histeresiz sergilediklerinden tersinir bir çevrime sahip olduklarını gösterir. Tersinir bir çevrime sahip olmaları da bu malzemelerin manyetik soğutucu eleman olarak kullanılabilirliklerini güçlendirmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında $La_{2-x}Na_xNiMnO_6$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$) stokiyo metrisine bağlı olarak örnekler sol-jel yöntemi ile üretilmiş, katkısız örnekler ($x = 0.0$) 1000 ve 1100 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıklarda sinterleme işleme tabi tutulmuş, diğer örnekler ise 1000 °C’de sinterlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki tüm örnekler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen örneklerin yapısal analizleri oda sıcaklığında alınan XRD verilerinden yapılan Rietveld arıtım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Rietveld arıtım sonuçlarına göre elde edilen $\chi^2 < 4$ değerleri örneklerin ana fazlarının Rombohedral kristal yapısında $R\bar{3}c$ uzay grubunda olduğu görülmüştür. Örneklerin küçük miktarlarda safsızlık fazları da içerdikleri tespit edilmiştir. Örgü parametrelerinin sinterleme sıcaklığı 1000 °C’den 1100 °C’ye arttırılınca artış gösterdiği, Na miktarının $x = 0.2$ değerine kadar arttırılması ile bu artışın devam ettiği Na miktarının artmaya devam etmesiyle bu artışın devam etmediği tespit edilmiştir. Na konsantrasyonunun artması ile örgü parametrelerinin artmasının devam etmemesinin nedeninin yüksek konsantrasyonlarda Na iyonlarının daha fazla yapıya girmeyerek safsızlık fazlarının miktarının artmasına yol açmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Üretilen numunelerin morfolojik özellikleri SEM metodu ile araştırılırken elementel analizler EDS metodu ile gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğraflarından sinterleme sıcaklığının artması ile eriyik bölgelerde nispeten bir artış görülmüş, yapıya $x = 0.2$ ’ye kadar olan Na katkılanması ile üretilen örneklerde sınırları daha belirgin hale gelen farklı poligonik biçimlerdeki taneciklerin sıkı paket şeklinde oluştukları görülmüş. Artan Na oranı ile taneciklerin belirginlikleri azalma ve $x = 0.5$ ve 1.0 için olan örneklerde yapıda hem büyüklük açısından hem de parçacıkların örnek içerisine dağılımı açısından homojenliğin azaldığı görülmektedir. Bu durum, Rietveld analizlerinde de tespit edildiği üzere $x > 0.2$ için olan malzemelerde Na iyonunun matrise girmeyerek safsızlık oluşturması sonucunu desteklemiştir. EDS analizlerinden malzemelerin yapısında, uygulanan ısıl işlemler nedeniyle herhangi bir elementin yapıdan uzaklaşmadığı yani beklenen tüm elementleri içerdığı ve üretim aşamasında yapıya herhangi bir safsızlık elementinin karışmadığı sonucu tespit edilmiştir.

Malzemelerin $M(T)$ analizlerinden tüm malzemelerin sıcaklık artışıyla ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sergilediklerini göstermiştir. Bu faz geçişlerinin gerçekleştiği sıcaklık değerleri (T_C) Na katkısız örneklerde LNM-1000 örneği için 200 K

iken sinterleme sıcaklığının arttığı LNM-1100 örneğinde T_C değerinin 220 K değerine yükseldiği görülmüştür. Bunun yanında yapıya Na eklenmeye başlanınca T_C değerinin kayda değer bir artış gösterdiği ve $x = 0.1$ için üretilen örnekte 278 K gibi oda sıcaklığına yakın bir değere ulaştığı görülmektedir. Devamında artan Na miktarı ile $x = 1.0$ malzemesi hariç genel olarak bir azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlardan $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{NiMnO}_6$ sistemi için malzemelerin artan manyetik doğasında öne çıkan faktörün çiftli değiş tokuş mekanizması olduğu sonucunu göstermiştir. Ayrıca yapıda ortaya çıkan safsızlık fazları ve antiferromanyetik etkinin varlığı yapıda Griffith fazının varlığı ile kendini göstermektedir. Malzemelere yapılan $M(H)$ ölçümlerinin analizleri malzemelerde gerçekleşen manyetik faz geçişini doğrulamıştır. Bu ölçümlerden elde edilen hesaplamalardan $-\Delta S_M$ değerlerinin Na katkısız malzemelerde LNM-1000 ve LNM-1100 örnekleri için sırasıyla 0.21 ve $0.25 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olduğu, bu değerlerin oldukça düşük değerleri olduğu ve Na katkılanması ile yaklaşık 10 kat artarak $x = 0.1$ için üretilen örnekte $2.03 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değerine ulaştığı ve tüm seriler için üretilen malzemelerde en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu değerlerin diğer manyetokalorik etki gösteren malzemelerin sonuçları ile kıyaslanabilir büyüklükler olduğu görülmüştür. Na miktarı arttıkça ΔS_M değeri genel olarak bir azalma eğilimi göstermiştir.

Malzemeler için hesaplanan RCP değerleri ise LNM-1000 ve LNM-1100 örnekleri için 46.2 ve 50.5 J kg^{-1} şeklinde hesaplanmış ve ΔS_M değerinde olduğu gibi düşük olduğu görülmüştür. Yine ΔS_M değeri gibi RCP değeri de Na iyonunun yapıya katılmasıyla 4 kata kadar yükseldiği ve LNM-0.5 için 202.9 J kg^{-1} olduğu görülmüştür. En yüksek RCP değerinin en yüksek ΔS_M değerine sahip örnekte (LNM-01) gözlenmemesinin LNM-05 örneğinde ΔS_M -T eğrisinin daha yayvan olmasından kaynaklanmıştır. Üretilen tüm örneklerin Arrot grafikleri analiz edildiğinde pozitif eğimlerinden dolayı ikinci dereceden manyetik faz geçişi gösterdikleri ve bu durumun malzemelerin manyetik soğutucu malzeme olarak kullanılabilirliğini desteklediği görülmüştür.

Literatürde $\text{Gd}_2\text{NiMnO}_6$ serisinde görülen yüksek ΔS_M ($40 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) düşük T_C (10 K) değerinin geliştirilmesinin oda sıcaklığı civarında manyetik soğutma teknolojilerinin önünü açacağı gerçeğinden yola çıkılarak ve bu tezde elde edilen 278 K gibi oda sıcaklığı civarında T_C değeri ve düşük ΔS_M verisi dikkate alındığında $\text{La}_{1.9-x}\text{Gd}_x\text{Na}_{0.1}\text{NiMnO}_6$ serisi üretilerek T_C ve ΔS_M parametrelerinde bir optimizasyon araştırılması mevcut tez çalışmasından ortaya çıkan sonuçlardan yola çıkılarak elde edilebilecek en önemli öneri

şeklinde ortaya çıkmıştır. Bunun Yanında Gd_2NiMnO_6 serisinde Gd elementinin Mn bölgesi alt matrisi ile sahip olduğu etkileşmeden kaynaklı sahip olduğu yüksek ΔS_M değerinin T_C değerini arttıracak La iyonunda başka A bölgesi katkılarları ile çalışılması diğer bir öneri olarak yerini almaktadır.



KAYNAKÇA

- [1] Lacheisserie, E.D.T., Gignoux, D., & Schlenker, M. (2005). Magnetism. Fundamentals. New York: Springer Science+Business Media New York.
- [2] Buck, J.A., Hayt, H.H. (2006). Engineering Electromagnetics. Michigan: McGraw Hill.
- [3] Askeland, D.R., Fulay, P.P., & Wright, W.J. (2006). The Science and Engineering of Materials. Stamford: Cengage Learning Publishing
- [4] Guy, A.G. (1976). Essentials of Materials Science. California: McGraw-Hill.
- [5] Hook, J.R., Hall, H.E. (1999). Katıhal Fiziği. (Çev.:Mustafa Fevzi Köksal ve Muharrem Altunbaş) İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- [6] Çömlekci, S.(2016). Ni/Cu Çok Katmanlı İnce Filmlerin Püskürtme Tekniğiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi.
- [7] Serway, R.A. ve Beichner, R. J. (2009). Fen ve Mühendislik İçin Fizik 2. (Çev.: Kemal Çolakoğlu). Ankara: Palme Yayıncılık.
- [8] Charles, K. (1996). Katıhal Fiziğine Giriş. (Çev.: Bekir Karaoğlu). İstanbul: Güven Kitap Yayın Dağıtım.
- [9] Griffiths, D.J. (2005). Elektromagnetik Teori. (Çev.: Basri Ünal). Ankara: Gazi Kitabevi.
- [10] Blundell, S.J. (2012). Magnetism a Very Short Introduction. Oxford: Oxford University Press.
- [11] Callister, W.D. and Rethwisch D.G. (2015). Materials Science and Engineering. Hoboken, NJ: Wiley Hoboken.
- [12] Bardes, B.P. (1978). Metals handbook. Ohio, Metals Park: American Society for Metals Metals Park.
- [13] Warburg, E. (1881). "Magnetische Untersuchungen". Annalen der Physik, 249(5), 141-164.
- [14] Debye, P.J. (1926). "Einige Bemerkungen Zur Magnetisierung Bei Tiefer Temperatur". Annalen der Physik, 386(25), 1154-1160.

- [15] Giauque, W.J. (1927). "A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1 Absolute". Journal of the American Chemical Society, 49 (8), 1864-1870.
- [16] Giauque, W.J. and MacDougall, D.P. (1933). "Attainment of Temperatures Below 1 Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ". Physical Review, 43(9), 768.
- [17] Brown, G.V. (1976). "Magnetic Heat Pumping Near Room Temperature". Journal of Applied Physics, 47(8), 3673-3680.
- [18] Sokolovskiy, V.V., Miroshkina, O.N., Buchelnikov, V.D. and Marchenkov V.V. (2022) "Magnetocaloric Effect in Metals and Alloys". Physics of Metals and Metallography, 123(4), 315-318.
- [19] Kolat, V.S.(2007). LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri. Doktora Tezi. Malatya: İnönü Üniversitesi.
- [20] Çengel, Y.A. and Boles, M.A. (2011). Thermodynamics an Engineering Approach. Singapore: McGraw-Hill.
- [21] Serway, R.A. and Beichner, R.J. (2007). Fen ve Mühendislik için Fizik 1. (Çev.: Kemal Çolakoğlu). Ankara: Palme Yayıncılık.
- [22] Sears, F.W. and Salinger, G.L. (1980). Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics 3rd Edition. London: Addison-Wesley Reading.
- [23] Fishbane, P.M., Gasiorowics, S. and Thornton, S.T. (2008). Temel Fizik. (Çev.: Cengiz Yalçın) Ankara: Arkadaş.
- [24] Ben-Avraham, D., Gould, H. and Tobochnik, J. (2010). Statistical and Thermal Physics. New Jersey: Princeton University Press
- [25] Buschow, K.H.J. (2003). Handbook of Manyetic Materials. Amsterdam: University of Amsterdam.
- [26] Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I. (2016). The Magnetocaloric Effect and its Applications. Boca Raton: Institute of Physics Publishing.
- [27] Mutluca, C. (2012). $Co_{1-x}T_xMnSb$ (T= Cu,Cr) Alaşımalarının Manyetokalorik Özelliklerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi.

- [28] Swalin, R. A. (1972). Thermodynamics of Solids. Minneapolis: Minesota. Wiley.
- [29] Bazarov, I. P. (1964). Thermodynamics. New York: Pergamon Press.
- [30] Vonsovskii, S.V.(1974). Magnetism. Jerusalem: Israel Program Sci.
- [31] 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(6), 622-636.
- [32] 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. Roskilde: Technical University of Denmark (DTU).
- [33] Kolat, V.S., Gencer, H., Gunes, M., Atalay, S. (2007). "Effect of B-doping on the Structural, Magnetotransport and Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ Compounds". Materials Science and Engineering, B 140(3), 212-217.
- [34] Tanış, Y.E. (2016). Baryum Katkılı Perovskit Tip Manganitlerin Üretilmesi ve Manyetokalorik Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Denizli: Pamukkale Üniversitesi.
- [35] Ayaş, A.O. (2014). $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{0,85}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) Manganitlerinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [36] Zener, C. (1951). "Interaction between the d shells in the transition metals", Physical Review, 81, 440-444.
- [37] Goldschmidt, V.M.J.N. (1926). "Die Gesetze Der Krystallochemie". Naturwissenschaften, 14(21), 477-485.
- [38] Glazer, A.M. (1972), "The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites". Acta Crystallographica Section B, 28(11), 3384-3392.
- [39] Samancıoğlu, Y. (2014). Manganit Tabanlı Perovskit Yapıdaki Bileşiklerin İnce Film ve Yığın Malzeme Olarak Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Muğla: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi.
- [40] Jonker, G. and Van Santen, J.J. (1950). "Ferromagnetic Compounds of Manganese With Perovskite Structure". Physica, 16(3), 337-349.

- [41] Hines, R.I. (1997) Atomistic Simulation and ab Initio Studies of Polar Solids. PhD Thesis. Bristol: University of Bristol.
- [42] Allan, N.L., Dayer, M.J., Kulp, D.T. and Mackrodt, W.C. "Atomistic Lattice Simulations of the Ternary Fluorides AMF₃ (A= Li, Na, K, Rb, Cs; M= Mg, Ca, Sr, Ba)". *Journal of Materials Chemistry*, 1(6), 1035-1039.
- [43] Shannon, R.D. (1976). "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767.
- [44] Zhong, W., Chen, W., Ding, W.P., Zhang, N., Hu A., Du, Y.W. and Yan, Q.C. (1998). "Systems, Structure, Composition and Magnetocaloric Properties in Polycrystalline La_{1-x}A_xMnO (A= Na, K)". *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 3(2), 169-174.
- [45] Lin, G.C., Wei, Q. and Zhang, J.X. (2006) "Direct Measurement of the Magnetocaloric Effect in La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300, 392-396.
- [46] Gamzatov, A.G., Batdalov, A.B., Mankevich, A.S. and Korsakov, I.E. (2010). "Heat Capacity and Magnetocaloric Properties of La_{1-x}K_xMnO₃ Manganites". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 52(4), 789-793.
- [47] Rostamnejadi, A., Venkatesan, M., Kameli, P., Salamati, H. and Coey, J.M.D. (2011) "Magnetocaloric Effect in La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ Manganite Above Room Temperature". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(16), 2214-2218.
- [48] Kılıç Çetin, S., Acet, M., Ekicibil, A., Sarıkürkçü, C. and Kıymaç, K. (2013). "Reversibility in the adiabatic temperature-change of Pr_{0,73}Pb_{0,27}MnO". *Journal of Alloys and Compounds*, 565, 139-143.
- [49] Zaidi, N., Mnefgui, S., Dhahri, A., Dhahri and Hlil, J. E.K. (2014). "The Effect of Dy Doped on Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties of La_{0,67-x}Dy_xPb_{0,33}MnO₃ (x=0.00, 0.15 and 0.20) Compounds". *Physica B Condensed Matter*, 450, 155-161.
- [50] Tozri, A., Khelifi, J., Dhahri, E. and Hlil, E.K. (2015). "Influence of Pr-Doping on Magnetic Phase Transition and Magnetocaloric Effect of La_{0,7-x}Pr_xBa_{0,3}MnO₃ Manganite". *Materials Chemistry Physics*, 149, 728-733.

- [51] Irmak, A.E., Taşarkuyu, E., Coşkun, A., Aktürk, S., Dikmen, Z. and Orhun, Ö. (2015). "Structural, Electrical, and Magnetic Properties of High-Temperature-Sintered $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$) Compounds". *Materials Chemistry Physics*, 44, 326-331.
- [52] Ayaş, A.O., Akyol, M., Kılıç Çetin, S., Akça, G., Ekicibil, A. and Özçelik, B. (2015). "Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ and $(\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ Compounds". *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28, 1649-1658.
- [53] Ting, W., Hong-Ye, W., Ru, X., Yun-Bin, S., Bao, X. and Jian-Jun, Z. (2019). "Physical Properties of Ca-Doped Double Perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ". *Journal of Low Temperature Physics*, 196, 423-441.
- [54] Guo, Y., Shi, L., Zhou, S., Zhao, J., Wang, C., Liu, W. and Wei, S. (2013). "Tunable Exchange Bias Effect in Sr-Doped Double Perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(17), 175-302.
- [55] Mahato, R.N., Bharathi, K.K., Sethupathi, K., Sankaranarayanan, V., Nirmala, R., Nigam, A.K. and Lamsal, J. (2009). "Magnetic, Transport, and Magnetocaloric Properties of Double Perovskite Oxide LaCaMnCoO_6 ". *Journal of Applied Physics*, 105(7).
- [56] Ouled Nasser, N., Ezaami, A., Koubaa, M., Cheikhrouhou-Kaoubaa, W. and Cheikhrouhou, A. (2018). "Characterization of the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties of Double Perovskite $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{BMnO}_6$ (B = Ni and Co)". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(24).
- [57] Borchani, S.M., Koubaa, W.C. and Megdiche, M. (2017). "Structural, Magnetic and Electrical Properties of a New Double-Perovskite LaNaMnCoO_6 Material". *R Soc Open Sci*, 4(11), 170-920.
- [58] Krishna Murthy, J., Devi Chandrasekhar, K., Mahana, S., Topwal, D. and Venimadhav, A. (2015). "Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_2\text{NiMnO}_6$ and $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ Ferromagnetic Insulators". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48, 355001-355001.
- [59] Abhinav, E.M., Jaison, D., Sundararaj, A., Chandrasekaran, G. and Raja, S.V.K. (2021). "Magnetocaloric Properties of A-Site-Doped $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ for Environmentally Friendly Refrigeration". *Journal of Electronic Materials*, 50(4), 1629-1636.
- [60] Emre, Ş.B. (2008). $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Ce) Alaşımlarının Hacimsel (Bulk), Şerit ve Nano Yapılarının, Kristal Yapılarının, Manyetik,

Direnç, Isı Sığası ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara:Ankara Üniversitesi.

[61] How the SEM Works, in: http://www.mse.iastate.edu/?page_id=3679&preview=true (11.08.2023)

[62] Akça, G. (2018). $(La_{1-x}RE_x)_{0,85}K_{0,15}MnO_3$ (RE = Pr ve Sm) Manganit Bileşiklerinin Yapısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.

