NANO GRAFEN İÇEREN $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ PEROVSKİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Barış MAÇAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO GRAFEN İÇEREN $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ PEROVSKİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Barış MAÇAN

Prof. Dr. İlker KÜÇÜK
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2019
Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Barış MAÇAN tarafından hazırlanan "Nano Grafen İçeren $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ Perovskit Kompozitlerin Üretimi ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğuyla Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK imza

Başkan: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK imza

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. İlker KÜÇÜK imza

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
ORCID ID: 0000-0002-5751-7057

Üye : Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU imza

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
ORCID ID: 0000-0001-5648-3230

Üye : Doç. Dr. Kadir ERTÜRK imza

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı
ORCID ID:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
…./…./2019

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırla-dığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/10/2019

Barış Maçan

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO GRAFEN İÇEREN $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ PEROVSKİT KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Barış MAÇAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ perovskit ve GNP katkılı bileşikleri, ıslak kimyasal yöntem kullanılarak üretildi. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: GNP bileşiklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri, GNP içeriklerinin etkisini belirlemek için incelenmiştir. XRD analizinin sonuçları, sentezlenen tozların neredeyse saf faz ortorombik La0.7Ca0.3MnO3'e endekslenebilileceğini göstermektedir. Manyetik ölçümler, % 0.7 ve % 1 GNP miktarlarının Curie sıcaklığında (T_C) bir artışa neden olduğunu ve daha büyük GNP miktarları için TC'nin, % 10 GNP içeren numune hariç, monoton şekilde azaldığını göstermektedir. Arrott çizgilerinden elde edilen sonuçlar, numunelerin manyetik faz geçişinin, artan GNP miktarıyla birinci dereceden ikinci dereceye dönüştüğünü göstermektedir. Manyetokalorik özelliklerde meydana gelen değişiklikler, yapısal analiz yoluyla perovskit faz oluşumları olarak yorumlanmaktadır. Oksit tozlardaki grafen nano-katmanların miktarı gözlemlenen manyetokalorik özelliklerle uyumludur. En iyi manyetokalorik özellikler, 3.99 $Jkg^{-1}K^{-1}$ manyetik entropi değişimi ve 90 Jkg^{-1} soğutma kapasitesiyle 2 T manyetik alan altında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Manyetik entropi, manyetik oksitler, manyetokalorik etki, nanografen

2019, x + 46 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE NANOPLATET-$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ COMPOSITES

Barış MAÇAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. İlker KÜÇÜK

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ perovskite and its composites with graphene nanoplatelet (GNP) were prepared using a wet chemical method. The structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: GNP composites were investigated to determine the effect of GNPs. The results of XRD analysis show that the synthesised powders can be almost indexed to pure phase orthorhombic $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. The magnetic measurements demonstrate that 0.7 and 1% GNP amounts cause an increase in the Curie temperature (T_C), and for larger amounts of GNP, the T_C monotonically decreases, except for the sample with 10% GNP. The results obtained from the Arrott plots show that the magnetic phase transition of the samples transforms from the first to second order with increasing GNP amount. The changes in the magnetocaloric properties are interpreted in terms of perovskite phase formations via structural analysis. The amounts of graphene nanoplatelets in the oxide powders are correlated with the observed magnetocaloric properties. The best magnetocaloric performance with the maximum magnetic entropy change of 3.99 $Jkg^{-1}K^{-1}$ and refrigeration capacity of 90 Jkg^{-1} was obtained at a 2 T magnetic field.

Key words: Graphene nanoplatelet, magnetic entropy, magnetic oxides, magnetocaloric effect

2019, x + 46 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitim süresince, gerek akademik gerekse kişisel anlamda desteğini esirgemeyen, bu tez çalışmasını gerçekleştirmemi sağlayan ve bu süreçte şahsıma göstermiş olduğu sabır, ilgi ve yardımlarından dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. İlker KÜÇÜK'e, tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve destek olan Sayın Doç. Dr. Nil KÜÇÜK'e, Sayın Dr. Atakan TEKGÜL'e ve Sayın Araş. Gör. Kağan ŞARLAR'a, Yüksek Lisans sürecinde; desteklerinden dolayı çalışma arkadaşlarıma, anlayışları ve inançları ile yanımda olduklarını her zaman hissettiren dostlarıma ve yakınlarıma, hayatımın her alanında olduğu gibi eğitimim süresince de desteği, güveni, inancı, sevgisi ve gösterdikleri sabır ile yanımda olan aileme, annem Ayşe MAÇAN'a, babam İdris MAÇAN'a ve kardeşim Doğuş MAÇAN'a

Çok teşekkür ederim.

Barış MAÇAN
25/10/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET……...	i
ABSTRACT……...	ii
TEŞEKKÜR……	iii
İÇİNDEKİLER……	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ……..……...	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ…….	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ……...	x
1. GİRİŞ……..	1
2. KURAMSAL TEMELLER……	3
2.1. Manyetokalorik Etki ve Termodinamik ile İlişkisi…….....	3
2.2. Manyetik Soğutma……...	8
2.3. Manyetokalorik Etkinin Ölçümü……..	9
2.4. Birinci ve İkinci Dereceden Manyetik Geçiş……...	10
2.5. Maxwell Bağıntısının Kullanımı……..	12
2.6. Manyetokalorik Malzemelerin Seçimi için Kriterler……...	14
2.6.1. Malzemenin uygun Curie sıcaklığı……...	14
2.6.2. Manyetokalorik etkinin yoğunluğu……...	14
2.6.3. Manyetokalorik etkinin geniş sıcaklık aralığı……...	14
2.6.4. Manyetokalorik etkinin sıfıra yakın histerezisi…….	15
2.6.5. Yüksek ısı iletkenliği ve yayılma yeteneği……...	15
2.6.6. İyi üretim özellikleri…….....	16
2.6.7. Yüksek elektriksel direnç…….....	16
2.6.8. İyi korozyon özellikleri…….	16
2.7. Perovskit ve Manganit Perovskit Yapılar…….	16
2.7.1. Çift yer değiştirme (double exchange) etkileşimi…….	20
2.7.2. Süper yer değiştirme (super exchange) etkileşimi……	21
2.8. Grafen……...	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM…….……..	23
3.1. Örneğin Sentezi……	23
3.2. Örnek Hazırlamada Kullanılan Materyaller…….	24
3.2.1. Tavlama fırını……	24
3.2.2. Hassas terazi……..	24
3.2.3. Manyetik karıştırıcı……...	25
3.2.4. Agat havan…….	26

Sayfa

3.2.5 Manuel hidrolik pres…….. 27
3.3. Ölçüm……... 27
3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD)…….. 27
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)…….. 29
3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)…….. 31
3.3.4. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)…….. 32
4. BULGULAR ve TARTIŞMA..……... 35
5. SONUÇLAR……... 46
KAYNAKLAR……... 47
ÖZGEÇMİŞ…… 50

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ΔT_{ad}	Adyabatik Sıcaklık Değişimi
P	Basınç
μ_0	Boşluğun Manyetik Geçirgenliği
T_C	Curie Sıcaklığı
S_e	Elektronik Entropi
a_e	Elektronik Isı Sığası Katsayısı
S	Entropi
G	Gibbs Sertbest Enerjisi
V	Hacim
C_{x}	Isı sığası
U	İç enerji
Rc	Kritik Soğutma Oranı
δT_{FWHM}	Maksimumun Yarısına Karşılık Gelen Sıcaklık Farkı
$\vec{\text{H}}$	Manyetik Alan Şiddeti
χ_m	Manyetik Alınganlık
S_M	Manyetik entropi
ΔS_M	Manyetik Entropi Değişimi
μ	Manyetik Geçirgenlik
$\vec{\text{B}}$	Manyetik İndüksiyon
% MR	Manyetik-direnç (%)
$\vec{M}$	Mıknatıslanma
$S_{\text{ö}}$	Örgü Entropisi
C_P	Öz ısı
$C_{\text{H,P}}$	Sabit Manyetik Alan ve Basınç Altında Isı Sığası
F	Serbest Enerji
δQ	Sistemin Sıcaklığını ΔT Kadar Değiştirmek İçin Gerekli Isı Miktarı
RC	Soğutma Kapasitesi

Kısaltmalar	Açıklamalar
AMR	Aktif Manyetik Rejeneratör
CFC	Kloroflorokarbon
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
FOMT	Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi
GNP	Grafen Nano Toz
HCFC	Hidrokloroflorokarbon
MKE	Manyetokalorik Etki
MKM	Manyetokalorik Malzeme
MS	Manyetik Soğutma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOMT	İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişi
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	H_i'den H_s'ye değişen bir dış alanın manyetik malzemenin ve **a.** spin sisteminin entropisi üzerine etkisini, **b.** ΔS_M ve ΔT_{ad} arasındaki ilişkiyi gösterir	6
Şekil 2.2.	**a.** Geleneksel gaz sıkıştırma işlemi, **b.** manyetik soğutma döngüsü	9
Şekil 2.3.	Mıknatıslanma (**a** ve **b**) ve öz ısı (**c** ve **d**) ile sıcaklık ve manyetik alanla ilgili olarak ikinci dereceden ve birinci dereceden malzemeler arasındaki şematik genel farklar	11
Şekil 2.4.	**a.** İdeal kübik perovskit yapı, ABO_3: A (Mavi küre): La, Pr; B (Beyaz küre): Ti, Mn, Fe; O (Kırmızı küre): Oksijen **b.** Perovskit yapı	17
Şekil 2.5.	Oktohedral yapı	18
Şekil 2.6.	Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasında meydana gelen çift yer değiştirme etkileşiminin şematik gösterimi	21
Şekil 2.7.	Mn^{+3} ve Mn^{+3} iyonları arasında meydana gelen süper yer değiştirme etkileşiminin şematik gösterimi	21
Şekil 2.8.	GNP'nin **a**. şematik gösterimi **b.** SEM görüntüsü	22
Şekil 3.1.	Yüksek sıcaklıkta tavlama fırını	24
Şekil 3.2.	Hassas terazi	25
Şekil 3.3.	Manyetik karıştırıcı	26
Şekil 3.4.	Agat havan	26
Şekil 3.5.	Manuel hidrolik pres	27
Şekil 3.6.	X-Işını kırınımının şematik olarak çalışma prensibi	29
Şekil 3.7.	Titreşimli örnek manyetometresinin şematik görünümü	33
Şekil 3.8.	Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)	34
Şekil 4.1.	**a.** GNP içermeyen ve % 0,7, 1, 2, 5, 10 GNP' li $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$'ün toz XRD desenleri, **b.** % 0,7 GNP katkılı bileşik için rafine edilmiş desenler	35

Şekil 4.2.	Örneklerin SEM mikroresimleri: **a.** GNP içermeyen, **b.** %0,7, **c.** % 1, **d.** %2, **e.** % 5, **f.** % 10 GNP	37
Şekil 4.3.	GNP içeriği olmayan ve çeşitli GNP içerikli $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$' ün 0,01 T manyetik alan altında, mıknatıslanma eğrisinin sıcaklığa bağlılıkları	39
Şekil 4.4.	GNP içeriği olmayan, % 1 ve % 2 GNP içeren örneklerin mıknatıslanma izotermleri ve Arrott eğrileri	40
Şekil 4.5.	GNP içeriği olmayan ve % 0,7, % 1, % 2, % 5, % 10 GNP içerkli örneklerin manyetik entropi değişimi	42
Şekil 4.6.	Denk 4.3 Kullanılarak Hesaplanan, numunelerin öz ısı değişimi	43
Şekil 4.7.	Manyetik alana bağlı olarak RC değerlerinin değişimi	44
Şekil 4.8.	$-\Delta S_{mak}$ ve RC' nin, GNP içeriğine sahip değişimleri	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1.	XRD desenlerinden hesaplanan parametreler	36
Çizelge 4.2.	EDX sonuçlarından elde edilen perovskit yapısının atomik oranları	38

1. GİRİŞ

Soğutma ve iklimlendirme, günümüzün en yaygın teknolojilerinden biridir. Her yerde bulunan soğutma ve iklimlendirme sistemleri, gazların sıvılaştırılmasından endüstriyel uygulamalara kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Günümüzde, neredeyse bütün ticari soğutma ve iklimlendirme cihazları, bir uçucu soğutucunun genleşmesi ve şıkıştırılması yoluyla soğutma sağlamak için gaz ve sıvı arasındaki enerji farkından yararlanan gaz kompresör sistemi ile çalışmaktadır. Geleneksel gaz sıkıştırmalı sistemler, en pratik uygulamaların temel taşıdır ve 100 yıldan fazla süredir bu pazara hâkim durumdadır. Ancak bu sistemler çevresel kaygılar ve verimlilik problemleri taşımaktadır. Konut ve ticari binalarda soğutma ve iklimlendirme için harcanan enerji tüketimi, Avrupa Birliği'ndeki toplam birincil enerji kullanımının yaklaşık % 40'ını oluşturmaktadır. Geleneksel gaz sıkıştırma sistemlerine göre performansın artırılmasının sağlayacağı yararlar, araştırmacıları alternatif soğutma araçları geliştirmeye itmiştir. Böylece; termoelektrik, termoakustik ve manyetik soğutma gibi teknolojiler geliştirilmiştir. Bu sistemler içinde en verimli olanı manyetik soğutmadır. Bu soğutma yöntemi öncelikli olarak düşük sıcaklıklara ulaşmak için geliştirilmiş ve birçok yüksek teknoloji kurumunda azot ve diğer gazları sıvılaştırmak için başarıyla uygulanmıştır. Bu alanlardaki başarı, tüm dünyadaki bilim insanlarını bu sistemi oda sıcaklığı yakınlarında çalışabilecek cihazlarda da kullanmak için araştırmaya teşvik etmiştir.

Manyetik soğutma (MS) teknolojisi, tüm manyetik malzemeler ve alaşımlarda bulunan bir özellik olan manyetokalorik etkiye (MKE) dayanmaktadır. Ancak bu etkinin yoğunluğu, her malzemenin kendi manyetokalorik özelliklerine bağlıdır. Alman fizikçi Emil Gabriel Warburg tarafından 1881 yılında demir üzerine yapılan çalışmalar sırasında keşfedilen MKE, bir manyetik malzemenin sıcaklığındaki bir değişiklik olarak kendini gösteren, bir manyetik alanın uygulanması veya kaldırılması üzerine manyetik malzemenin geri dönüşümlü olarak sıcaklık değişimi olgusudur (Warburg 1881). Bu olgunun dayandığı temel 1920'li yıllarda Debye ve Giauque tarafından bağımsız olarak açıklanmıştır. Langevin 1905'te, bir paramanyetik mıknatıslanma değişiminin, tersinir bir sıcaklık değişimine neden olduğunu açıklamıştır. Manyetokalorik etkiye dayanan manyetik soğutmayla ilgili ilk çalışmalar Giauque ve MacDougall tarafından 1933'te,

De Haas ve arkadaşları tarafından 1933'te ve Kurti ve Simon tarafından 1934'te yapılmıştır. İlk manyetik soğutma sistemi, 1933 yılında William F. Giauque ve meslektaşı D.P. MacDougall tarafından üretilmiş ve adyabatik koşullarda 61 g paramanyetik tuz [$Gd_2(S0_4)_3.8H_20$]'un ters mıknatıslanmasıyla 0.25 K değerine ulaşılmıştır (Giauque ve MacDougall 1933). Bu çalışmalar, William F. Giauque'ye, 1949 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmıştır.

1997 yılında, iki önemli gelişme ticari veya endüstriyel kullanım için manyetik bir soğutucu üretme fizibilitesini arttırdı. Birincisi, Zimm ve arkadaşlarının Iowa State Üniversitesi Ames Laboratuvarı'ndaki ilk oda sıcaklığına yakın manyetik soğutma sistemini üretmesidir. İkincisi, Pecharsky ve Gschneider'in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ bileşiğinde çok yüksek bir MKE gözlemlemesidir. Günümüze kadar pek çok manyetik soğutucu prototipi bulunsa da, ilk ticari manyetik soğutucu Cool Tech. Applications şirketi tarafından 2016 yılında piyasaya sürülmüştür.

Manyetik soğutma sisteminin, gaz sıkıştırma sistemine göre sunduğu bazı avantajlardan en önemlisi, çevre dostu teknoloji olmasıdır. Geleneksel gaz sıkıştırma sisteminde mevcut olan soğutucu akışkanlardan, özellikle de Ozon tabakasının tahribatından sorumlu olan kloraflorakarbon (CFC) ve hidrokloroflorakarbon (HCFC) gazlarından kurtulmasıdır. Diğer önemli avantaj da geleneksel sistemle kıyaslandığında yüksek termodinamik verimlilikle çalışmasıdır. Geleneksel sistemde bir kompresör kullanılması, bunun da gürültülü ve titreşimli çalışması manyetik soğutmalı sistem karşısında bir dezavantajdır. Manyetik sistemde bu bileşen bulunmamaktadır ve yerine herhangi bir ses veya titreşim içermeyen bir mıknatıs kullanılır. Ayrıca manyetik soğutma sistemi, ekonomik çalışma ve bakım sunduğu için maliyet açısından da avantaj sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı, perovskit manganitleri ve grafen nano tozları (grafen nanoplatelet-GNP) bir araya getirerek bileşik etkilerine dayalı olarak fiziksel özellikleri geliştirmektir. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:GNP tozları, bir kimyasal sentez metodu kullanılarak hazırlanmıştır. GNP içeriğinin etkisini belirlemek için hacimce % 0, 0,7, 1, 2, 5 ve 10'luk GNP miktarları kullanılmıştır ve bileşiğin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Manyetokalorik Etki ve Termodinamik ile İlişkisi

Tersinir (ısıtma veya soğutma) etki olan MKE, genel olarak adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}) veya izotermal entropi değişimi (ΔS_M) ile temsil edilir. ΔT_{ad}, malzemenin mıknatıslanma veya ters mıknatıslanma sırasında adyabatik koşullar altında meydana gelen sıcaklık değişimidir. ΔS_M, izotermal koşullar altında malzemenin mıknatıslanması veya ters mıknatıslanması sırasında ortaya çıkan entropi değişimidir. Ayrıca ikisi de malzemenin sıcaklığına ve manyetik alanın büyüklüğüne bağlıdır. Geleneksel MKE, malzemenin mıknatıslanma üzerine (negatif ΔS_M) ısınması ve ters mıknatıslanma (pozitif ΔS_M) üzerine de soğuması anlamına gelmektedir. Geleneksel MKE sistemlerinde, paramanyetik malzemeler, çok düşük sıcaklıklar dışında çok küçük bir göreceli entropi değişikliği göstermektedir. Oda sıcaklığı yakınındaki manyetik soğutma genellikle, manyetokalorik etki sergileyen ve en çok çalışılan sistemler olan ferromanyetik malzemeleri içermektedir.

Manyetik alan altındaki bir manyetik malzemenin termodinamik potansiyelini tanımlamak için; Gibbs serbest enerjisi G, iç enerji, U, hacim, V, entropi, S ve mıknatıslanma M (birim hacim başına manyetik dipol) gibi iç değişkenlerin ve sıcaklık, T, basınç, P ve uygulanan manyetik alan, H (μ_0 boşluktaki geçirgenliği ifade eder) gibi dış parametrelerin bir fonksiyonu olarak şu şekilde tanımlanmaktadır.

$$G = U - TS + PV - M\mu_0 H \tag{2.1}$$

Sistemin diferansiyel serbest enerjisi, durum fonksiyonlarının bir fonksiyonu olarak, T, P, H tarafından şöyle ifade edilir

$$dG(T,P,H) = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{dG}{dH}\right)_{T,P} dH \tag{2.2}$$

Toplam diferansiyel

$$dG(T,P,H) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \tag{2.3}$$

olarak yazılır.

Termodinamiğin birinci yasası: $dU(T,P,H) = TdS + \mu_0 HdM - PdV$ eşitliğinden, Denk. (2.2)' yi basitçe aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$dG = -SdT + VdP - \mu_0 MdH \tag{2.4}$$

Denk. (2.4) ve Denk. (2.2)'nin benzeşmesinden, sistemin hem entropisi hem de mıknatıslanması için ifade türetilebilir:

$$S(T,P,H) = -(\frac{\partial G}{\partial T})_{H,P} \tag{2.5}$$

$$\mu_0 M(T,P,H) = -(\frac{\partial G}{\partial H})_{T,P} \tag{2.6}$$

Denk. (2.5) ve (2.6) ile iyi bilinen Maxwell bağıntısı elde edilebilir:

$$(\frac{\partial S}{\partial H})_{T,P} = \mu_0 (\frac{\partial M}{\partial T})_{H,P} \tag{2.7}$$

Sabit sıcaklık ve basınç altında, entropi diferansiyeli şu şekilde türetilebilir:

$$dS = \mu_0 (\frac{\partial M}{\partial T})_{H,P} dH \tag{2.8}$$

Denk. (2.8)'i birleştirerek dış manyetik alandaki değişiklikten, izotermal entropi değişimi:

$$\Delta S_M(T,P,\Delta H) = S(T,P,H_s) - S(T,P,H_i) = \mu_0 \int_{H_i}^{H_s} (\frac{\partial M}{\partial T})_{H,P} dH \tag{2.9}$$

olarak yazılır. Dış alan tarafından indüklenen entropi değişikliği genellikle mıknatıslanma verilerinden hesaplanır. Diğer bir yandan, entropi değişimi, termodinamiğin ikinci yasasına göre, sabit basınç altında öz ısı, $C_p(T,H) = T(\frac{\partial S}{\partial H})_H$, cinsinden ifade edilebilir:

$$(\frac{\partial S}{\partial T})_H = \frac{C_p(T,H)}{T} \tag{2.10}$$

Bu, ısı kapasitesinden izotermal entropi değişiminin hesaplanmasını sağlar:

$$\Delta S_M(T,\Delta H) = \int_0^T \frac{C_p(T,H_s) - C_p(T,H_i)}{T} dT \tag{2.11}$$

Manyetokalorik malzemelerin tanımlanmasında kullanılan diğer bir önemli parametre ise adyabatik sıcaklık değişimidir. Bu sıcaklık değişiminin, ısı akışı olmadığında

manyetik alanın değişmesinden kaynaklandığı anlamına gelir. İzobarik şartlar altında adyabatik mıknatıslanma boyunca bir malzemedeki sıcaklık değişimi,

$$\Delta T_{ad} = T_{s,H_s} - T_{i,H_i} \tag{2.12}$$

dir. Burada, H_s *ve* H_i*;* son ve başlangıçta uygulanan manyetik alanı belirtir ($H_i < H_s$). Sıcaklığı entropi ile ilişkilendirmek için, entropinin *S*, toplam diferansiyeli kapalı bir sistemde düşünülürse:

$$dS(P,T,H) = (\frac{\partial S}{\partial P})_{T,H} dP + (\frac{\partial S}{\partial T})_{P,H} dT + \mu_0 (\frac{\partial S}{\partial H})_{P,S} dH \tag{2.13}$$

Adyabatik ve izobarik koşullar altında:

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_{T,H} dP = 0 \tag{2.14}$$

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = 0 \tag{2.15}$$

Denk. (2.13) şöyle düzenlenebilir:

$$dT = -\mu_0 (\frac{\partial S}{\partial H})_T (\frac{\partial T}{\partial S})_H dH \tag{2.16}$$

Maxwell bağıntısı ve önceden belirtilen sabit basınç altındaki belirli ısının tanımı dikkate alındığında, Denk.(2.16)' nın sağ tarafı, belirli bir ısı terimi ve bir mıknatıslanma terimi ile değiştirilebilir:

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C_p(T,H)} (\frac{\partial M}{\partial T})_H dH \tag{2.17}$$

Denk (2.17)' nin sağ tarafı tam bir diferansiyel olmasa da adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} ifadesini elde etmek için integre edilebilir:

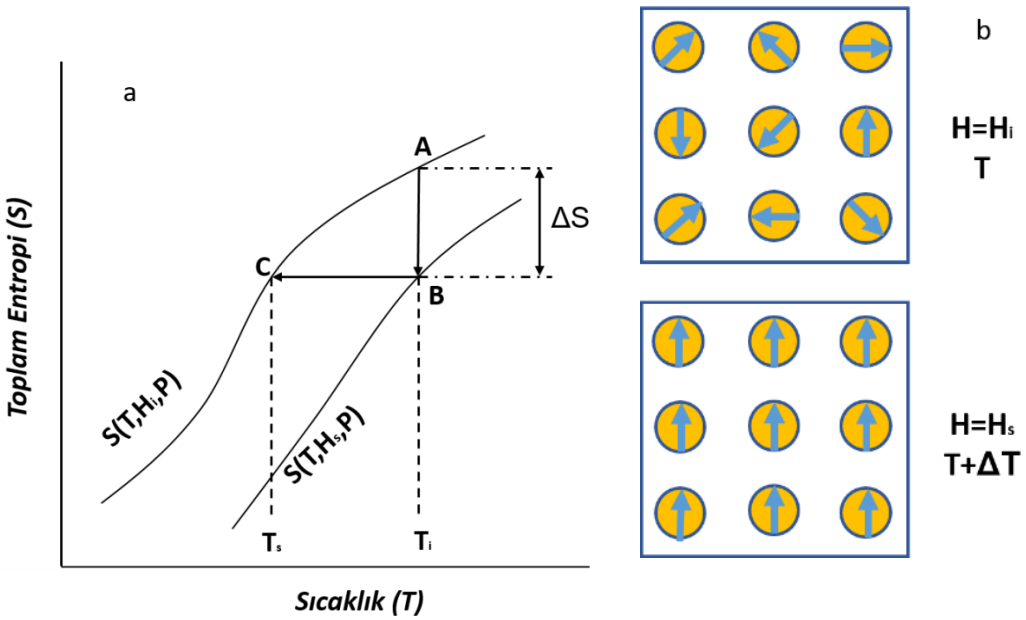
$$\Delta T_{ad}(T,\Delta H) = -\mu_0 \int_{H_i}^{H_s} \left(\frac{T}{C_p(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \tag{2.18}$$

İntegralin integrasyon yolundan bağımsız olmadığına dikkat etmek önemlidir. Bu nedenle bu bağıntının ilgili izentrop (sabit entropi hattı) boyunca açıkça değerlendirilmesi gerekir. Dolaylı bir teknik olarak, hem mıknatıslanma hem de ısı kapasitesi ΔT_{ad}' yi belirlemek için gereklidir.

Şekil 2.1, H_i ile H_s arasında değişen bir dış alanın, ferromanyetik bir malzemenin entropi ve spin sistemi üzerindeki etkisini göstermektedir. Malzeme soğuduktan sonra, ferromanyetikten paramanyetiğe geçişi gözlenir. Bu tür geçişlerde ΔS_M ve ΔT_{ad} arasındaki ilişkiyi göstermek için farklı yol çizgileri kullanılır.

Yol A → B, sıcaklığı sabit tutarken manyetik alanın arttırılması işlemine karşılık gelir, yani izotermal mıknatıslanma işlemi. Sistemin düzeni entropinin manyetik kısmında bir azalmaya neden olur, ΔS_M. Adyabatik bir ortamda, manyetik katı ve bulunduğu çevresi arasında hiçbir ısı değişimi gerçekleşmez.

B → C yolu boyunca, adyabatik ters mıknatıslanma işlemi gerçekleşir. Alan değişikliği, entropi sabitken oluşur, $\Delta S_M = 0$. Sonuçta ortaya çıkan sıcaklık farkı, ΔT_{ad}, daha sonra geleneksel MKE'de dış alanın çıkarılmasıyla ilişkili "soğutma" etkisidir. Tanımlanan sıcaklık değişimi MKE'nin belirtisidir.



Şekil 2.1. H_i'den H_s'ye değişen bir dış alanın manyetik malzemenin ve **a.** spin sisteminin entropisi üzerine etkisini, **b.** ΔS_M ve ΔT_{ad} arasındaki ilişkiyi gösterir

ΔS_M terimi genellikle bu alanda MKE'yi karakterize etmek için kullanılsa da, her zaman mıknatıslanma ve ters mıknatıslanma deneylerinden ölçülen entropinin açık bir tanımı değildir. Kısmi elektron mıknatıslanması sergileyen katı sistemde, katının toplam entropisi; manyetik entropi (S_M), örgü entropisi ($S_{ö}$) ve elektronik entropinin (S_E)

toplamı olarak düşünülebilir. Sabit basınç altında, sistem entropisi hem bir dış alana (H) hem de sıcaklığa (T) bağlıdır. Manyetik entropi, manyetik serbestlik derecesi ile ilişkilidir ve ortalama alan yaklaşımı içindeki manyetik alt örgünün serbest enerjisi ile belirlenebilir:

$$S_M(T,H) = Nk_B\left[\ln\frac{\sinh(\frac{2J+1}{2J}x)}{\sinh(\frac{1}{2J}x)} - xB_J(x)\right] \tag{2.19}$$

burada $x = gJ\mu_B H/k_B T$ iken J açısal momentumun kuantum sayısı, k_B Boltzmann sabiti, g Landé faktörü ve B_J Brillouin fonksiyonu. Yüksek sıcaklık ve düşük alan limitinde (x<<1)

$$S_M = Nk_B\left[\ln(2J+1) - \frac{1}{2}\frac{C_J H^2}{(T-T_C)^2}\right] \tag{2.20}$$

Tamamen düzensiz olan durumda, manyetik entropi maksimum $S_M = Nk_B\ln(2J + 1)$ değerini alacaktır.

Elektronik entropi şöyle yazılabilir:

$$S_E = \gamma T \tag{2.21}$$

Burada, γ elektronik ısı kapasitesi katsayısıdır. Yüksek sıcaklıklarda, elektronik entropinin katkısı genellikle göz ardı edilir.

Debye yaklaşımından, örgü titreşimiyle ilgili entropi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$S_{\ddot{O}} = R\left[-3\ln\left(1-e^{\frac{\theta_D}{T}}\right) + 12(\frac{T}{\theta_D})^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3dx}{e^x-1}\right] \tag{2.22}$$

Burada, R gaz sabiti ve Θ_D Debye sıcaklığıdır.

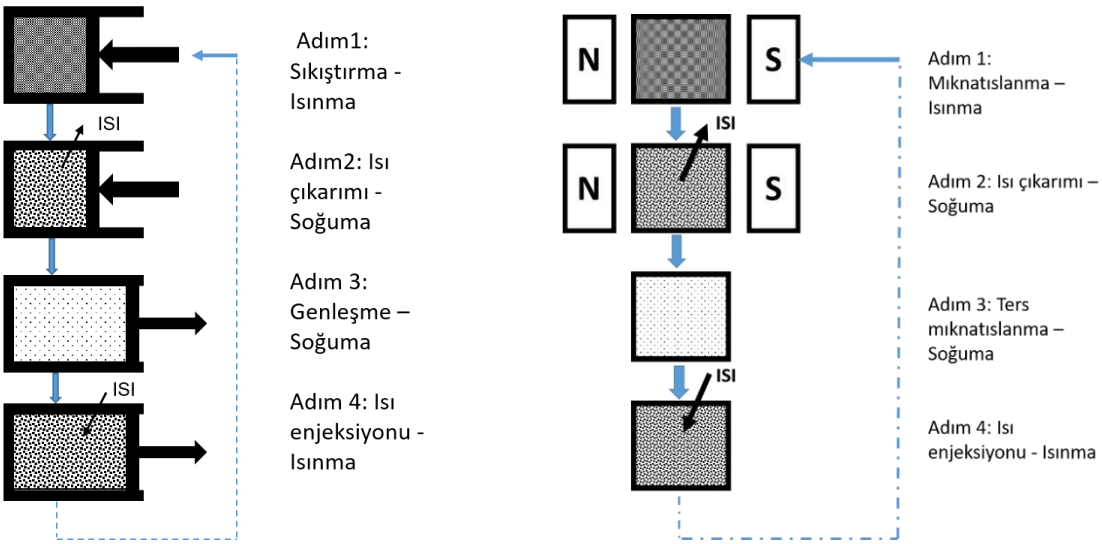
Mıknatıslanma genellikle her atomdaki kısmi elektronlar olarak ifade edilen yalıtkan malzemelerin aksine; metaller (özellikle Ni, Fe veya Co gibi iyi bilinen birçok 3 boyutlu mıknatıs), elektron gazında tüm katı madde içinde paylaşılan neredeyse serbest elektronların bir görüntüsüne sahiptir. Böyle gezici sistemlerde, fonon ($S_{\ddot{O}}$) ve manyetik terimlerden (S_M) oluşan sistemin entropisinden bahsetmek yaygındır. Elektronik ve örgü entropisinin katkısı, ikinci mertebeden bir geçiş için önemsizdir. Halbuki, Curie

Sıcaklığı (T_C)deki sürekli olmayan düzen parametresi değişimi nedeniyle birinci mertebeden bir geçiş için göz ardı edilemez.

2.2. Manyetik Soğutma

Genel olarak, Curie sıcaklığına (T_C) yakın basit bir ferromanyetik malzeme için, bir manyetik alan uygulandığında, spinler manyetik entropiyi düşüren manyetik alana paralel olarak hizalanma eğilimindedir. Curie sıcaklığı, T_C, ferromanyetik bir maddenin paramanyetik hale geldiği sıcaklıktır, manyetokalorik etki bu sıcaklıkta maksimumdur. Bir adyabatik süreçte manyetik entropi kaybını telafi etmek için malzemenin sıcaklığı artar. Manyetik alan kaldırıldığında da spinler, manyetik entropiyi artıran ve malzemeyi soğutan, düzensiz olma eğilimindedir. Bunun sonucu olarak örgü titreşimleri ve dolayısıyla malzemenin sıcaklığı adyabatik olarak ΔT_{ad} kadar artacaktır. Bu ısınmış sistemin üzerinden akışkan geçirilerek, sistemin soğuması sağlanmış olur. Bu durumda da malzeme hem manyetik olarak düzenli olacak, hem de soğutulmuş bir halde bulunacaktır. Dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırıldığında alana paralel yönelmiş olan momentler, eski dağınık konumlarına geri dönerler. Bu durumda sistemin manyetik entropisi artacak ve malzeme ΔT_{ad} kadar soğuyacaktır. Böylece manyetik soğutma işlemi gerçekleşmiş olur ve bu döngü yeteri kadar tekrarlandığında istenilen düşük sıcaklıklara kadar soğutma gerçekleşecektir.

Şekil 2.2, geleneksel gaz sıkışma-genleşme soğutmasının ve manyetik soğutma sisteminin dört temel basamağını göstermektedir. Bunlar bir gazın sıkışması, ısının çıkarılması, gazın genleşmesi ve ısının enjeksiyonudur. Isı ve genleşmenin iki aşaması, iki aşamalı bir soğutma işleminden sorumludur. Ana soğutma genellikle gazın genleşmesi ile gerçekleşir. Manyetik soğutma işlemi de benzer şekilde çalışır. Şekil 2.2.a ve Şekil 2.2.b, bir gazın sıkıştırılması yerine; bir manyetokalorik malzemenin manyetik alana maruz bırakılması olarak ve genleşmesi yerine de manyetik alanın kaldırılması olarak kıyaslanabilir.



Şekil 2.2. a. Geleneksel gaz sıkıştırma işlemi, **b.** manyetik soğutma döngüsü

2.3. Manyetokalorik Etkinin Ölçümü

Manyetokalorik malzemenin iki karakteristik özelliği, ΔT_{ad} ve ΔS_M, doğrudan veya dolaylı olarak belirlenebilir. Isı transferinin doğrudan izotermal ölçümü ve bu sebeple, ΔS_M'nin doğrudan ölçümü uygun değildir. Pratikte de nadiren uygulanmaktadır. ΔT_{ad}'nin ölçümü için, hem doğrudan hem de dolaylı yöntemler kullanılmaktadır. Bir dizi parametre, örnek ve sıcaklık sensörü arasındaki termal ilişki ve bunların sıcaklık sensörü üzerindeki dış alan üzerindeki etkisi gibi ΔT_{ad} ölçümlerinin doğruluğunu etkiler. Bu nedenle, ölçülen ΔT_{ad} değeri genellikle gerçek değerden daha küçüktür.

MKE'nin tanımlanmasının çoğunluğu; sıcaklık ve alanın bir fonksiyonu olarak deneysel olarak ölçülen, mıknatıslanmadan dolaylı olarak ΔS_M'yi hesaplamak için kullanılabilen Denk(2.9)'a dayanmaktadır. İzoalan ölçümü, kritik sıcaklığı, termal histerezisi ve geçişin genişliğini belirler. Maxwell bağıntıları kullanılarak izotermal manyetik entropi değişimini hesaplamak için izotermal ölçüm kullanılır. Her iki ölçüm de aynı olguyu irdelemektedir ve bu nedenle eşdeğer olmalıdırlar.

Bir izoalan ölçümünde, örnek herhangi bir harici alan olmadan fazın tamamen manyetik olduğu (bizim durumumuzda ferromanyetik) bir sıcaklığa getirilir. Daha sonra küçük bir alan (genellikle 0.01 T) uygulanır ve manyetik geçiş, faz tamamen paramanyetik olana kadar sıcaklığı yükseltirken sabit bir alanda sürekli olarak incelenir. Herhangi bir termal histerezisi belirlemek için genellikle aynı alanın altındaki bir soğutma eğrisi uygulanır.

İzotermal bir ölçüm için, olağan işlem, belirli bir sıcaklıkta (genellikle T_C -30K) sıfır alanda başlamaktır ve mıknatıslanmayı kaydederken alanı 0'dan H_s (1 T ya da 2 T)'ye kadar belirli adımlarla yükseltir. Her aşamada mıknatıslanma sabit sıcaklık ve alan ile ölçülür. H_s' ye ulaşıldığında, alan sıfıra geri getirilir ve sıcaklık ayrı bir adımla artırılır ve artırma alan işlemi tekrarlanır. Bu, maksimum sıcaklığa (T_C +30K) ulaşılana kadar her sıcaklık için tekrarlanır.

Bu izotermal ölçümlerden, izotermal manyetik entropi değişikliği, Maxwell bağıntısının Denk (2.9) integrali ile hesaplanabilir. Ölçümler belirli sıcaklık aralıklarında yapıldığından ΔS_M, aşağıdaki ifadeden faydalanılarak sayısal olarak hesaplanabilir.

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \mu_0 \sum_j \frac{M\left(T + \frac{\Delta T}{2}, H_j\right) - M(T - \frac{\Delta T}{2}, H_j)}{\Delta T} \Delta H_j \qquad (2.23)$$

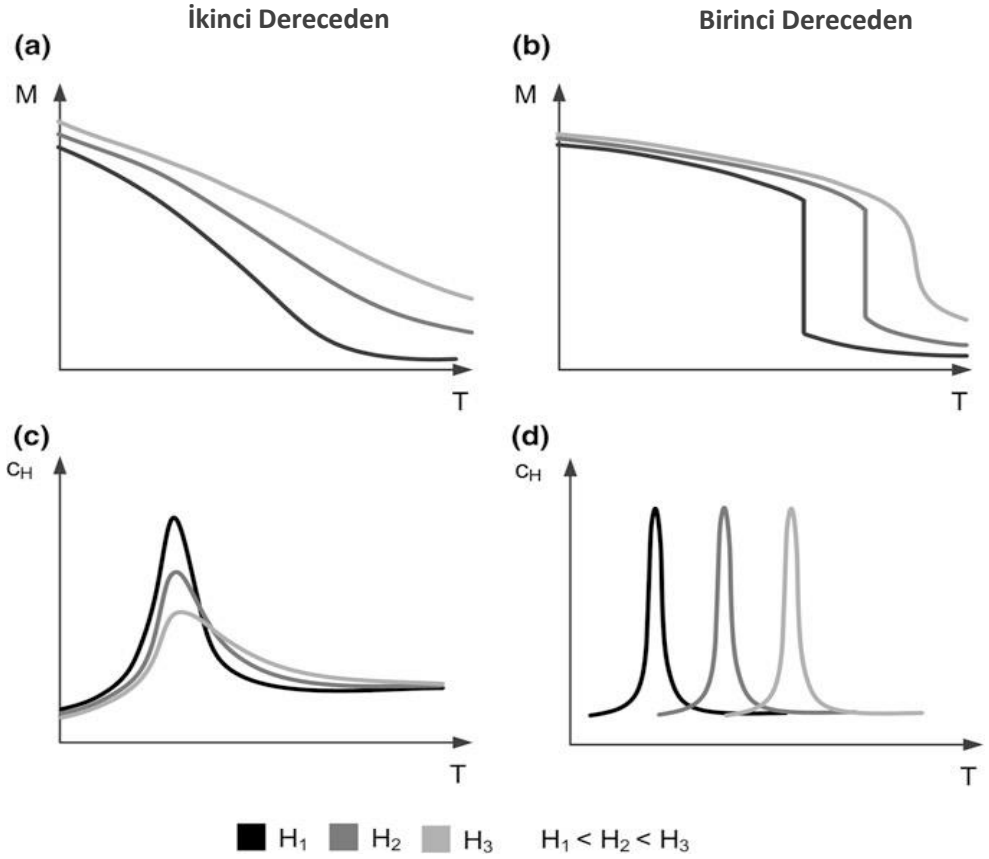
Burada ΔH, ΔH_j'nin toplamıdır; $M\left(T + \frac{\Delta T}{2}, H_j\right)$ ve $M\left(T - \frac{\Delta T}{2}, H_j\right)$ bir H_j manyetik alanında, sırasıyla $T + \frac{\Delta T}{2}$ ve $T - \frac{\Delta T}{2}$ sıcaklıklarındaki mıknatıslanma değerlerini göstermektedir.

Ölçülen entropi değişiminin, tam düzensizlikten toplam düzene geçişle ilgili toplam entropi değişiminden daha küçük olduğunu belirtmek gerekmektedir. Fark, yoğunlaştırılmış maddede düzen işlemlerinin dinamiğinden kaynaklanmaktadır. T_C'nin hemen üzerinde, ferromanyetik durum hala uzun mesafeli düzene sahiptir, ancak termal uyarma nedeniyle mıknatıslanma azalır.

2.4. Birinci ve İkinci Dereceden Manyetik Geçiş

Katılarda, birinci dereceden manyetik geçiş (FOMT) ve ikinci dereceden manyetik geçiş (SOMT) şeklinde bir ayrım vardır. Ehrenfest sınıflandırmasına göre, bir FOMT'da, Gibbs enerjisinin ilk türevi faz sınırı boyunca süreksizdir. Denk (2.4) 'teki bağıntıya göre, hacim ve entropi de süreksizdir. Bir FOMT, faz geçişi ile bağlantılı gizli bir ısı ile tanımlanır ve manyetoyapısal bir dönüşüm sergileyen $Gd_5Si_2Ge_2$ manyetokalorik bir malzeme durumunda bulunabilir (Pecharsky ve Gschneider 1997).SOMT, sıcaklık aşağıdan T_C' ye yaklaştığında sürekli olarak sıfıra giden bir iç mıknatıslanmayı içerir. İkinci türev süreksiz iken, Gibbs potansiyelinin ilk türevi sürekli olduğunda faz geçişi

ikinci derecedir. Bu tür bir geçiş, Gadolinyum'da ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçiş sırasında gözlenir (Urbain ve ark. 1935).



Şekil 2.3. Mıknatıslanma (a ve b) ve öz ısı (c ve d) ile sıcaklık ve manyetik alanla ilgili olarak ikinci dereceden ve birinci dereceden malzemeler arasındaki şematik genel farklar

Birinci ve ikinci dereceden manyetik geçişler arasındaki çeşitli genel özellikleri tanımlamak önemlidir. İkinci dereceden geçişler için, sıcaklıkla birlikte öz ısının, entropinin birinci türevi ile orantılı olmasından dolayı süreksiz bir parametre olması beklenir. Şekil 2.3' den görüleceği gibi, uygulanan manyetik alan arttıkça, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak öz ısı eğrisinde genişletilmiş bir tepe gözlenir ve tepe yüksek sıcaklığa geçer. FOMT'ta ise, uygulanan manyetik alanın artırılması düşük sıcaklık durumunu, yani ferromanyetik durumu dengeler. Bu, tepenin düşük sıcaklığa kaydığı anlamına gelirken, tepenin genişliği, birinci dereceden bir geçiş olduğu için sivri şeklini korur.

FOMT için öz ısı manyetik alana daha az bağımlı olduğundan, ΔS tepe yüksekliği genellikle alan kuvveti ile çok hassas gözlenmezken, tepe şekli artan alanla genişler. SOMT için, ΔS' nin maksimum büyüklüğü artan alanla artar. Ortalama alan teorisinden bir $H^{2/3}$ bağlılığı öngörülmüş (Oesterreicher ve Parker 1984) ve birçok manyetokalorik sistem için rapor edilmiştir (Kuz'min ve ark. 2011 ve Lyubina ve ark. 2011). Maksimum ΔT_{ad}, alan bağlılığı doğrusal olmasa da, SOMT için artan alanla birlikte artar. Bu nedenle, ΔT_{ad}' nin en uygun seviyeye getirilmesi sadece farklarıyla değil, hem ilk hem de son alanlarla ilişkilidir. MKE' yi maksimuma çıkarmak için, çok küçük bir başlangıç alanı sağlamak önemlidir (genellikle, sıfır alan). Adyabatik sıcaklık değişiminin hem ilk hem de son alanlarıyla bildirilmesi faydalıdır.

SOMT sistemlerde, en büyük manyetokalorik etki, bir malzemenin ısı kapasitesi manyetik alandan kuvvetli bir şekilde etkilendiğinde beklenmektedir. Sistem birinci dereceden bir faz geçişine maruz kaldığında, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak toplam entropi, kritik bir sıcaklıkta sürekli olmayan (ancak gerçekte neredeyse her zaman süreklidir) bir entropi değişikliği sergiler. Düşük ve yüksek alan fazları arasındaki entropi farkı en büyük olduğunda, ΔS_M' de maksimum değerde beklenir. Birinci dereceden malzemelerde T_C manyetik alandan güçlü bir şekilde etkilendiğinde de en büyük ΔT_{ad} beklenir.

FOMT sergileyen manyetokalorik malzemeler için bir başka yaygın özellik, geçişe eşlik eden termal veya manyetik histerezistir. Histerezis kaybı manyetik soğutma için bir sorundur. FOMT sergileyen malzemeler iki alt grupta toplanır: $Gd_5Si_xGe_{4-x}$, $MnAs_{1-x}Sb_x$, ve $Ni_{0.5}Mn_{0.5-x}Sn_x$ durumlarında olduğu gibi manyeto-yapısal geçişler ve $MnFeP_{1-x}As_x$ ve $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ bileşik gruplarındaki gibi manyeto-elastik geçişler. Genellikle manyeto-elastik bir geçiş sergileyen bileşikler küçük veya ayarlanabilir histerezis sergilerler (Fujieda ve ark. 2008 ve Trung ve ark. 2009). Bazı FOMT sistemlerinin stokiyometride kirliliklerin ve çeşitliliklerin varlığından dolayı sürekli geçiş olabileceği için gerçek sistemlerde, çoğu zaman idealize edilmiş FOMT ve SOMT arasında bulanık bir çizgi gözlemlenir.

2.5. Maxwell Bağıntısının Kullanımı

Bir FOMT için, tanım gereği mıknatıslanmanın türevi, geçiş sıcaklığının yakınında süreksiz hale gelir ve bu da ani bir dönüşüme neden olur. $(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T})_H$ ifadesinin yokluğunda MKE 'yi gerçekten süreksiz bir birinci dereceden faz geçişi civarında tanımlarken Denk (2.9) bazı soruları akla getirir. Faz geçiş bölgesindeki fiziksel büyüklüklerin kritik davranışı, birleşik bir teori olmadığı görüşünde sık sık tartışmalara yol açmaktadır. Fiziksel olmayan manyetik entropi değişiminin gözlemlenmesi, manyetik ölçümlerden izotermal manyetik entropi değişiminin nasıl doğru şekilde belirleneceği problemini beraberinde getirir.

Maxwell bağıntısı, malzemenin kararlı olduğu varsayımı şartıyla geçerlidir. Histerezis, yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık fazlarının bir arada olabileceği karışık fazların yarı-kararlılık bölgesine karşılık gelir. Bu durumda, sonuçlar deneysel işlemin detaylarına bağlıdır.

Maxwell bağıntısını uygulanarak, mıknatıslanmanın sıcaklığın bir fonksiyonu olarak türevlenebileceği varsayılmaktadır. Bununla birlikte, geçiş süreksiz hale geldiğinden, birinci dereceden malzemeler için bu problemlidir. Geçiş sıcaklığına yakın birinci dereceden bir faz geçişi için Giguere ve arkadaşları (Giguere ve ark. 1999), Maxwell bağıntısı yerine Clausius-Clapeyron (C-C) denklemine dayanan bir yaklaşım kullanmayı önermiştir:

$$-\left(\frac{dH}{dT}\right)_{kararlı} = \mu_0 \left(\frac{\Delta S}{\Delta M}\right)_T \tag{2.24}$$

Bu önermeye cevap olarak Amaral ve arkadaşları (J. Amaral ve V. Amaral 2010), tüm manyetik entropi değişiminin ve "manyetik olmayan katkı" nın (örgü hacminin değişiminden dolayı entropi değişimi gibi) Maxwell bağıntısını kullanan hesaplamalarda, hesaba alındığını iddia etmişlerdir. Bu nedenle, manyetik entropi değişimini tahmin etmek için C-C bağıntısını uygulayarak, sistemler hakkında gerçek bir kazanım ya da daha derin bir anlayış yoktur. Sun ve Shen, ayrıca C-C bağıntısının, integre edilmiş Maxwell bağıntılarının sadece özel bir hali olduğunu ve dolayısıyla sonrakinin uygulanabilir olması gerektiğini göstermişlerdir (Sun ve Shen 2000).

Manyeto-yapısal bir geçiş için, ölçülen entropi değişikliği yapısal bir kısma ve manyetik bir kısma ayrılabilir. Yapısal entropi değişimi, birinci dereceden manyeto-yapısal geçiş sergileyen malzemelerin manyetokalorik özellikleri ile ikinci dereceden manyetik geçiş sergileyenlerin arasındaki farkı açıklar. De Oliveira ve arkadaşlarının teorik çalışmasından, hareketli elektronların, S_M ve kristal örgünün, S_L toplam entropiye katkısı hesaplanabilmektedir (De Oliveira 2004 ve De Oliveira 2005).

2.6. Manyetokalorik Malzemelerin Seçimi için Kriterler

Manyetik soğutucular için malzeme seçiminde, sadece her bir malzemeye özgü özellikleri göz önünde bulundurmak yeterli değildir, aynı zamanda uygulama gereksinimlerine bakmak da kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, belirli bir uygulama için mümkün olan en iyi malzemenin uygulanması çok önemlidir. Genel olarak, bu malzemelerin aşağıdaki özelliklere sahip olmaları beklenmektedir:

2.6.1. Malzemenin uygun Curie sıcaklığı

Belirli bir uygulama için bir manyetokalorik malzeme (MKM) uygulamasının ön koşulu, Curie sıcaklığının uygunluğudur. Bununla MKE'nin istenen sıcaklık veya sıcaklık aralığında gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Curie sıcaklığı, manyetik malzemenin ferromanyetik ve paramanyetik fazlar arasındaki, manyetokalorik etki ile en bariz ilgili olan, faz geçiş sıcaklığını göstermektedir. Curie sıcaklığından bağıl olarak uzak olan sıcaklıklardaki manyetokalorik etkilerin (manyetokalorik etkinin sıcaklık aralığının genişliğine bağlı olarak), pratik olarak göz ardı edilebileceği bilinmelidir.

2.6.2. Manyetokalorik etkinin yoğunluğu

Bir MKM seçimi için en önemli kıstas manyetokalorik etkisinin yoğunluğudur. Manyetokalorik etki, malzemenin öz ısısı ile ilişkili olan adyabatik sıcaklık değişimi ve/veya izotermal entropi değişimi olarak kendini göstermektedir. MKM'nin aktif manyetik soğutmadaki uygulamaları için adyabatik sıcaklık değişiminin izotermal entropi değişiminden daha önemlidir. Bu nedenle malzeme, daha küçük izotermal entropi değişimi nedeniyle daha yüksek adyabatik sıcaklık değişimine sahipse bir uygulama için daha uygundur. Bu, malzeme ve ısı transfer ortamı arasındaki ısı transferi özellikleri ile güçlü bir şekilde ilgilidir, çünkü ısı transferi geri dönüşümsüzlük kayıpları, küçük bir adyabatik sıcaklık değişimi durumunda cihazın performansını düşürebilir.

2.6.3. Manyetokalorik etkinin geniş sıcaklık aralığı

MKM'nin mümkün olduğunca geniş bir sıcaklık aralığında (büyük) bir MKE'ye sahip olması büyük bir avantajdır. Bu, özellikle sıcaklık aralığının malzemenin üzerine yerleştirildiği bir aktif manyetik rejeneratörde (çift yönlü ısı derleyici) (AMR) önemlidir. MKE için geniş bir sıcaklık aralığı ile yoğun MKE'nin, malzemenin Curie sıcaklığından, sıcaklık bakımından, uzakta olan bölgelerinde dahi tüm malzemenin üzerinde gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Hali hazırda bilinen MKM'lerin büyük çoğunluğu nispeten dar bir sıcaklık aralığında bir MKE gösterdiğinden, AMR'nin uzunluğu boyunca (sıcaklık gradyanı yönünde) farklı Curie sıcaklıklarına sahip farklı MKM'lerin katmanlanması gerekmektedir. Katmanlama ayrıca AMR'nin tüm uzunluğu boyunca (belirlenmiş sıcaklık profili ile) yoğun bir MKE sağlar. Aynı zamanda, Gd gibi ikinci dereceden faz geçiş malzemelerinin MKE'sinin, birinci dereceden faz geçiş malzemelerine kıyasla nispeten geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir.

2.6.4. Manyetokalorik etkinin sıfıra yakın histerezisi

MKM'ler mümkün olduğunca küçük bir histerezise sahip olmalıdırlar. Bu histerezis, manyetik histerezis (alternatif bir manyetik alan sırasında) ve termal histerezis (ısıtma ve soğutma sırasında) şeklinde meydana gelmektedir. Genel olarak, histerezisin birinci dereceden faz geçişi ve yapısal değişiklikleriyle ilgili olduğu ve genellikle büyük bir avantaj olan ikinci dereceden faz geçiş materyallerinde (örneğin, Gd) oluşmadığı belirtilmelidir. Bununla birlikte, her iki histerezis enerji kaybına neden olur ve bu nedenle, termodinamik döngünün entropi üretimi sonucu yapılan işte bir artışa neden olur (Basso ve ark. 2006). Bu durum döngü işlemi sırasında manyetokalorik etkiyi ve dolayısıyla manyetokalorik cihazın verimliliğini büyük ölçüde azaltabilir.

2.6.5. Yüksek ısı iletkenliği ve yayılma yeteneği

Genel olarak, MKM' nin termal iletkenliği ve termal yayılma yeteneği mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. Böylelikle, daha hızlı bir sıcaklık tepkisi ve materyal ile ısı transfer akışkanı arasında daha yoğun bir ısı aktarımı sağlar. Bununla birlikte, MKM'nin yüksek termal iletkenliği AMR'nin performansını da, akışkanın akışına paralel olarak malzemedeki sıcaklık gradyanının yönü boyunca ısı akısı nedeniyle düşürebilir. Bu, özellikle düzenli bir geometriye sahip daha kısa bir AMR (Burada AMR'deki malzemenin uzunluğu boyunca süreklidir.) ve büyük bir sıcaklık aralığında belirgindir.

2.6.6. İyi üretim özellikleri

Manyetokalorik malzemelerin verimli bir AMR'de kullanımı için uygun, istenen şekilde üretilmelerine izin veren iyi imalat, döküm, mekanik ve işleme özelliklerine sahip olmaları arzu edilmektedir.

2.6.7. Yüksek elektriksel direnç

Manyetokalorik malzemelerin yüksek elektrik dirence sahip olması, dış manyetik alanın değişmesinin etkisi altında girdap akımlarının (malzemenin enerjisinin dağılmasına ve ısınmasına neden olur) oluşumunu önler. Bununla birlikte, tipik bir AMR'de, 10 Hz'e kadar frekanslarla çalışıldığında, girdap akımlarının etkisi genel olarak ihmal edilebilir, fakat daha yüksek çalıştırma frekanslarındaki uygulamalar için bu önemli bir rol oynayabilir.

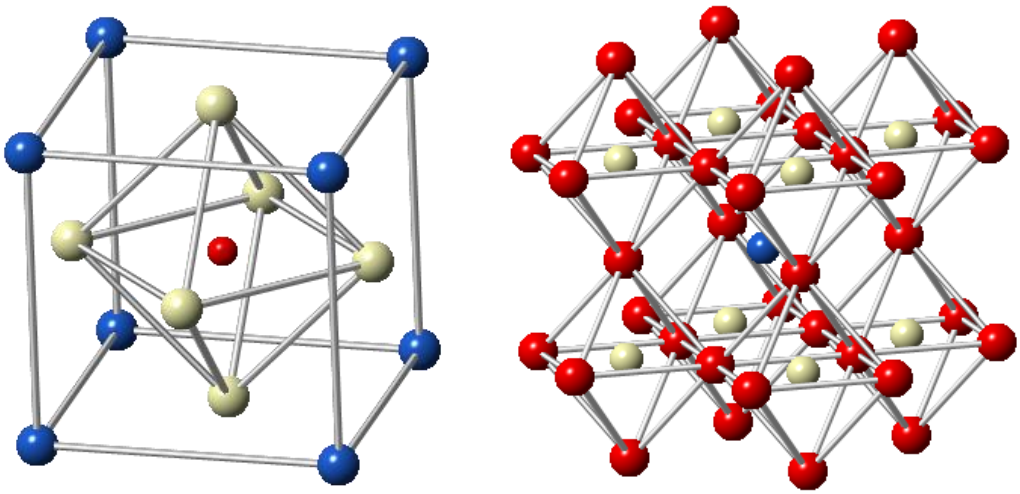
2.6.8. İyi korozyon özellikleri

Manyetokalorik malzemelerin suyla (ya da diğer ısı transfer akışkanlarıyla) temas ettiğinde paslanma yapmaması tercih edilir. Seramik manganit MKM'lerin (La–Ca–Sr–MnO_3 gibi) aşındırıcı olmadıklarından dolayı bu açıdan kesin bir avantajları vardır. Ancak ısı transfer akışkanlarına uygun inhibitörler eklenerek diğer MKM'lerin korozyonu önlenebilir.

2.7. Perovskit ve Manganit Perovskit Yapılar

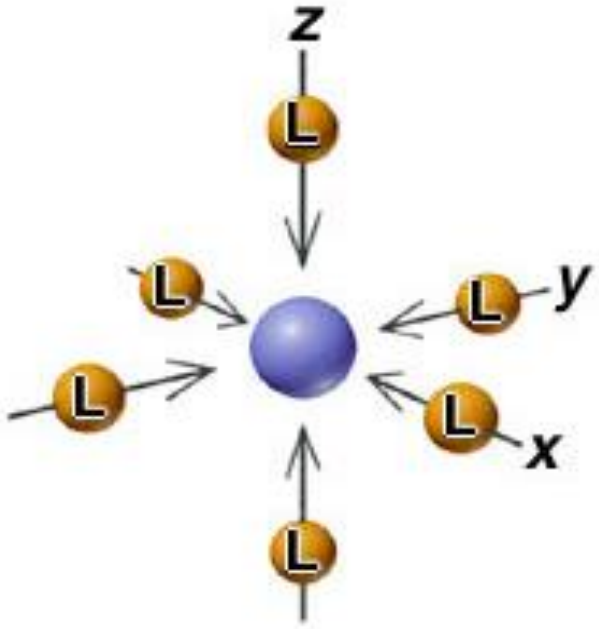
Perovskit manganitler, yüksek sıcaklık süper iletkenliği, dev manyeto-direnci (GMR) ve manyetokalorik etki (MKE) uygulamaları için potansiyel adaylardır.

1839 yılında Alman mineralog Gustav Rose tarafından keşfedilen $CaTiO_3$ mineralinin kristal yapısına, Rus mineralog Lev Perovski'ye atfen perovskit ismi verilmiştir. Perovskit kristal yapısına ait kimyasal formül ABO_3 şeklindedir. İdeal kübik perovskit yapıya ait birim hücre, Şekil 2.4.a'da gösterilmiştir. Birim hücrede A kısmındaki iyon kübün köşelerinde, B kısmındaki iyon kübün gövde merkezinde ve oksijenler ise birim hücreyi oluşturan kübün yüzey merkezlerinde bulunmaktadır.



Şekil 2.4. a. İdeal kübik perovskit yapı, ABO_3: A (Mavi küre): La, Pr; B (Beyaz küre): Ti, Mn, Fe; O (Kırmızı küre): Oksijen **b.** Perovskit yapı

Perovskit kristal yapısındaki bileşiklerin fiziksel özellikleri tarif edilirken daha kolay anlaşılabilmesi için, perovskit yapıya ait birim hücre, Şekil 2.4.b'deki gibi de tanımlanabilmektedir. Genelde, B olarak ifade edilen yerde Mn elementinin olması durumunda da genel tanımlama *perovskit manganitler* veya doğrudan *manganitler* olarak yapılabilmektedir (Phan ve Yu 2007). Perovskit manganitlerin elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinin çoğu, Şekil 2.5'ten de görüleceği gibi Mn iyonu etrafına yerleşen 6 adet Oksijen iyonunun oluşturduğu sekiz yüzlü (oktahedral) yapıdan ileri gelmektedir. Bu yapı köşelerdeki Oksijen iyonlarının merkezdeki B olarak ifade edilen kısım iyonuyla oluşturdukları 3-boyutlu bağ şeklindedir ve BO_6 şeklinde gösterilir.



Şekil 2.5. Oktohedral yapı

Yüksek ısıl iletkenlik, düşük ısı kapasitesi, yüksek elektriksel direnç, düşük manyetik ve ısıl histerezis gibi aranılan özelliklere sahip manganit tabanlı perovskitler de ABO_3 (A: Nadir Toprak Elementi, B: Geçiş Metalleri, O: Oksijen) yapısına sahiptirler. Özellikle Mn elementi ile üretilen ve manganit tabanlı perovskit olarak isimlendirilen yapıların, sahip oldukları farklı fiziksel özellikler sebebiyle fizikçiler, kimyacılar ve malzeme bilimiyle uğraşan bilim insanları tarafından uzun yıllardır çalışılmaktadır. A ve B olarak ifade edilen kısımlara yapılacak katkılamalarla, ayarlanabilen manyetik faz geçişleri ve sıra yapısal geçiş göstermeleri büyük avantajdır.

$LaMnO_3$ tabanlı manganit bileşiğinin belirli sıcaklık değerlerinden (Curie sıcaklığı, Neel sıcaklığı) daha düşük sıcaklık bölgesinde yalıtkan ve anti-ferromanyetik olduğu bilinmektedir. Bu malzemelerde La yerine yapılan +1 veya +2 değerlikli iyon katkılamaları sonucunda elde edilen bileşiğin ($La_{1-x}A_xMnO_3$) iletken ve ferromanyetik özelliğe sahip olduğunun bulunmasıyla, perovskit bileşikleri üzerine oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Katkı yapılan elementin değerliğinin yanı sıra, hazırlama şartları ve uygulanan ısıl işlem koşulları, bileşiklerin sahip oldukları manyetik ve elektriksel özelliklerini, farklı sonuçlar meydana getirecek şekilde etkilemektedir.

Perovskit manganit bileşiklerinde, A konumundaki +3 değerlikli nadir toprak elementleri (La, Pr, Y, Nd, …), +1 değerlikli toprak alkali elementlerle (Na, K, …) veya

+2 değerlikli alkali elementlerle (Ba, Ca, Sr, …) yer değiştirmektedir. A konumundaki +3 değerlikli iyonun +1 veya +2 değerlikli elementlerle yer değiştirmesi durumunda, B konumunda bulunan Mn iyonları katkılama miktarına bağlı olarak hem +3 hem de +4 değerlik durumunda bulunacağından bu tür katkılanmış perovskit bileşiklerine "karışık değerlikli manganitler" adı verilmektedir (Kolat 2007). Bu sonuç şu şekilde yorumlanabilir: +3 değerlikli nadir toprak elementlerinin bir miktar +2 değerlikli elementleriyle yer değiştirmesi sonucu +2 değerlikli element miktarı kadar Mn^{+3}, Mn^{+4} iyonuna dönüşmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak, +3 değerliğindeki nadir toprak elementiyle bir miktar +1 değerlikli elementlerin yer değiştirmesi sonucunda, +1 değerlikli element miktarının 2 katı kadar Mn^{+3}, Mn^{+4}' e dönüşeceği söylenebilir. Perovskit manganitlerindeki görülen ilginç fiziksel özellikler, bu Mn^{+3} ve Mn^{+4} dengesine hassas bir şekilde bağlıdır.

Im ve arkadaşlarının 2007'de La_XMnO_3 (X=Ca, Sr, Ba) perovskit manganit üzerinde yapmış oldukları çalışmada Ba elementinin katkılanması ile gözeneklilik gözlemlemişlerdir. Bunların yüksek sinterleme enerjisi gerekliliğinden dolayı perovskit yapı içerisindeki diğer atomlarla etkileşime geçemediğini belirtmişlerdir. Böylelikle yapı içerisinde gözenekliliğin oluşmasının doğal olduğunu göstermişlerdir. Bu gözenekliliğin önemi ise kristal örgünün genişlemek için yeterli boşluk sağlandığında bu yapının farklı kristal yapılara dönüşebilme olasılığıdır. Böylelikle malzemede bir yapısal geçiş elde edilmesine neden olacaktır. Bu değişim de MKE için kullanılabilecek entropi değişimini sağlayabilmektedir. Malzemede hem manyetik hem de bu şekilde bir yapısal geçişin elde edilmesiyle de entropi değişimi yükseltilebilecektir.

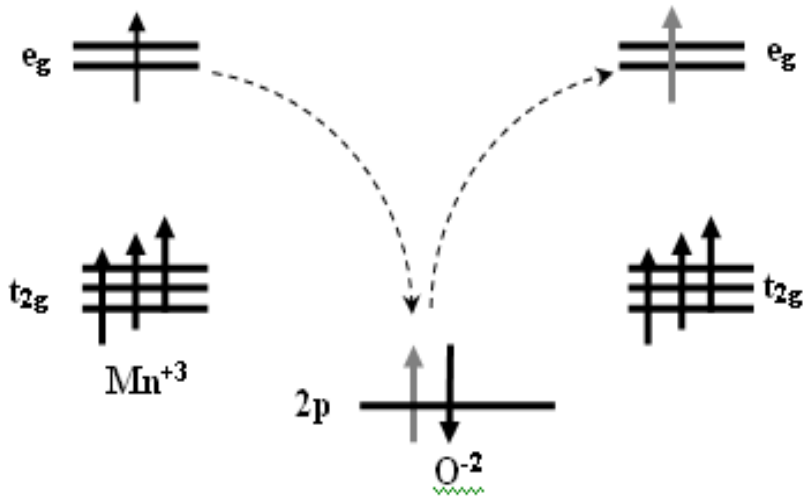
Anti-ferromanyetik süper yer değiştirme (Super exchange) ve ferromanyetik çift yer değiştirme (Double exchange) etkileşimleriyle açıklanan, Mn elementinin değerliğindeki değişimlere bağlı olarak manganit perovskitlerin; yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerinin değişmesinden dolayı bu malzemelerin detaylı incelemesi yapılıp uygun katkılamaların belirlenerek, manyetik soğutucuların geliştirilmesine katkıda bulunmak önem taşımaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, manganit tabanlı bileşiklerin dev manyetodirenç (GMR) ve manyetokalorik etkiye (MKE) sahip olduklarını açıkça ortaya koymuştur (Guo ve ark. 1997, Choudhury ve ark. 2004, Bruck 2005). Dahası bu malzemelerin kolay üretimi ve düşük maliyeti sebebiyle bilimsel ve ticari önem taşımaktadır. Bilişim

teknolojisinde, güneş pillerinde, medikal uygulamalarda kullanım alanına sahip bu tür malzemeler, manyeto-yapısal faz geçişlerine sahip olmaları sebebiyle göstermiş oldukları entropi değişimleri sayesinde manyetik soğutma teknolojisinde de öncü malzemeler olmaya başlamıştır (Phan ve Yu 2007).

2.7.1. Çift yer değiştirme (double exchange) etkileşimi

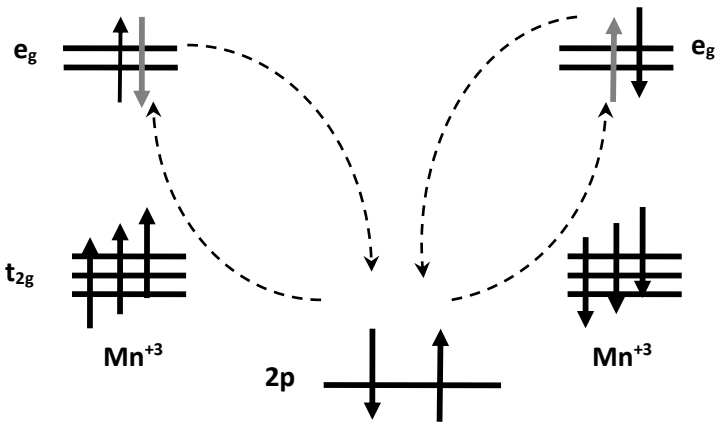
Karışık değerlik manganitlerde, A konumundaki +3 değerlikli elementlerin, +2 veya +1 değerlikli elementlerle yer değiştirmesi sonucu, yapı içerisinde hem +3 hem de +4 değerlikli Mn iyonları bulunur. Perovskit manganit bileşiği manyetik özellikleri bakımından incelendiğinde, katkılama miktarının artırılmasıyla, başlangıçta antiferromanyetik özellik gösteren bileşikte, ferromanyetik fazın oluştuğu, katkılama miktarı daha da arttırıldığında da tekrar antiferromanyetik fazın ortaya çıktığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bu yapılarda manyetik özellikle birlikte, yalıtkan durumdan iletken duruma ve katkılamanın arttırılmasıyla tekrar yalıtkan duruma geçiş yaptığı gözlenmiştir. Eş zamanlı meydana gelen bu ilginç manyetik ve elektronik özellikleri açıklamak için ilk olarak Zener tarafından 1951'de "Çift Yer Değiştirme Etkileşimi modeli" ortaya atılmıştır. Bu mekanizmaya göre perovskit yapı içerisinde bulunan +3 ve +4 değerlikli Mn iyonları arasındaki etkileşim, dolaylı yolla oksijen atomlarının aracılığıyla gerçekleşmektedir. Mn^{+3} durumunda e_g bandında bulunan bir elektronun komşu Mn^{+4} iyonun boş bulunan e_g bandına oksijen iyonu aracılığıyla geçmesi sonucu yapının iletkenliğinde bir artış meydana gelirken, aynı anda elektronlara ait manyetik momentlerin de paralel halde dizilmesine neden olur (Şekil 2.6). Bu durum, elektron transferi ve manyetik yer değiştirme etkileşiminin birleşmesi sebebiyle "Çift Yer Değiştirme Etkileşimi" olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasında meydana gelen çift yer değiştirme etkileşiminin şematik gösterimi

2.7.2. Süper yer değiştirme (super exchange) etkileşimi

Bu teori, perovskit manganitlerde gözlenen anti-ferromanyetik özellikleri açıklamak için geliştirilmiş bir teoridir. Komşu iki Mn^{+4} veya komşu iki Mn^{+3} iyonlarının kendi aralarındaki etkileşimlerini açıklamaktadır. Bu etkileşimde sistem anti-ferromanyetik özellik göstermektedir. Bu durum, oksijen iyonu vasıtasıyla geçiş yapabilecek elektronların geçiş olasılığının, komşu Mn' ın spinlerinin anti-ferromanyetik olarak düzenlenmesi durumunda mümkün olabilmesi şeklinde açıklanabilir (Şekil 2.7).

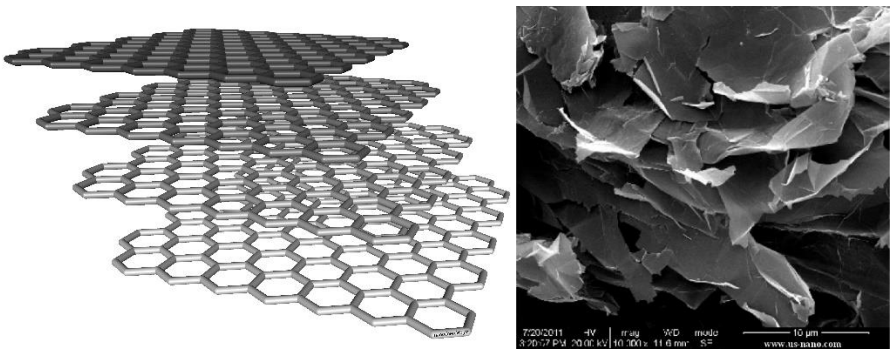


Şekil 2.7. Mn^{+3} ve Mn^{+3} iyonları arasında meydana gelen süper yer değiştirme etkileşiminin şematik gösterimi

2.8. Grafen

Son zamanlarda, grafen ve grafen bazlı malzemeler; yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle biyo-algılama, optik algılama, gaz algılama; ilaç, gen ve protein teslimi; doku mühendisliği ve biyo-görüntüleme gibi alanlardaki potansiyel uygulama alanlarıyla dikkat çekmiştir (kaynak gerekir herbir uygulama için). Grafen, iki boyutlu sürekli karbon atomlu bir yapıdır ve sadece birkaç katman içerir (Şekil …). Grafenin asıl kısıtlamaları, düşük üretim hızı ve yüksek satış maliyetidir. Grafen nano toz (GNP), karbon atomlarından üretilen ve nanometre düzeyinde birden fazla yönde düzensiz bir şekle sahip olan ilginç bir malzemedir. GNP, grafene kıyasla düşük maliyetli ve büyük ölçekli üretim olanağı sağlamaktadır (Cataldi ve ark. 2018).

GNPler, son yıllarda olağandışı kimyasal özellikleri ve hafif, yüksek boy oranı, mekanik dayanıklılık, elektriksel ve termal iletkenlik gibi sahip olduğu olağanüstü fiziksel özellikleri nedeniyle araştırılmıştır (La ve ark. 2017). GNPlerin iki boyutlu yapısı, GNP dağılımını nanoparçacıkların veya nano-tüplerinkinden daha karmaşık hale getiren, daha yüksek bir ara yüzler arası temas alanı sağlar (Nieto ve ark. 2012). GNPlerin yapısı yüksek sinterleme sıcaklığında (1850°C) muhafaza edilebilir (Nieto ve ark. 2012). FeCo alaşımının mekanik ve manyetik özelliklerinde önemli bir gelişme, A.J. Albaaji'nin 2017'deki çalışmasında GNP ile kısmi katkılama yoluyla elde edildi. Yapılan bir başka çalışma, GNP/silisyum nitrür kompozitleri üzerine, silisyum nitrürün GNP ilavesi üzerine yüksek elektrik iletkenliği kazandığını göstermiştir (Ramirez ve ark. 2012).



(a) (b)

Şekil 2.8. GNP'nin **a.** şematik gösterimi **b.** SEM görüntüsü

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örneklerin Sentezi

Grafen nano toz (GNP) katkılı $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ perovskit manganit oksitler [$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.007 GNP, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.01 GNP, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.02 GNP, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.05 GNP ve $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.10 GNP gibi] bir kimyasal sentez yöntemi (N. Kucuk ve ark 2013) ile üretildi. Başlangıç malzemesi olarak Lantan oksit (La_2O_3, % 99.99 saflık, Alfa Aesar), kalsiyum oksit (CaO, % 99.95, Alfa Aesar) ve mangan oksit (MnO_2, % 99.9 saflık, Alfa Aesar) stokiyometriye uygun olacak şekilde tartılmıştır. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ perovskitine eklenecek olan, hacimce % 0.7, 1, 2, 5 ve 10 olan grafen nano tozları (GNP, % 99.9 saflık, yüzey alanı: 530 m^2/g, Nanografi)ayrı ayrı hazırlandı. Bu toz malzemeler, 80 °C'da manyetik bir karıştırıcı kullanılarak 1 molar nitrik asit çözeltisinde ($HN0_3$, standart çözelti) karıştırıldı. Her deney için, 250 ml' lik bir cam beher içinde 5 g başlangıç tozuna 80 ml nitrik asit eklenmiştir. Karıştırma işlemi sırasında, tüm oksitler aşağıdaki tepkimelere göre metalik nitratlara dönüştürülmüştür:

$$CaO+2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+H_2O$$
$$MnO+2HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2+H_2O$$
$$(1/2)La_2O_3+3HNO_3 \rightarrow La(NO_3)_3+(3/2)H_2O$$

Karıştırma aşaması nitrik asitin tamamen buharlaşıp kuru bir başlangıç malzemesi elde edilinceye kadar sürdürüldü. Bu malzeme agat havan içine alınarak toza dönüştürmek için 15 dakika boyunca dövüldü. Sonrasında olası herhangi bir organik bileşiği malzemeden uzaklaştırmak için 450 °C'de 5 saat süreyle ısıl işlem uygulandı. Ayrıca bu ısıl işlem GNP'yi indirgenmiş grafen oksit'e dönüştürebilir (A. Longo ve ark 2017). Havadaki en bol azot oksitler (N_2O, NO ve NO_2 gibi) de bu sıcaklıkta serbest kalır ve metalik nitratlar tekrar oksitlere dönüşür. Son olarak, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ bileşiğini ve GNP içeren kompozit malzemeleri oluşturmak için kuru başlangıç malzemesi 3 tonluk bir basınç altında sıkıştırıldı ve daha sonra 1000 °C'de alümina potalar içinde 5 saat tavlandı. 5 saatin sonunda örnekler fırın içinde doğal yolla oda sıcaklığına soğutuldu.

3.2. Örnek Hazırlamada Kullanılan Materyaller

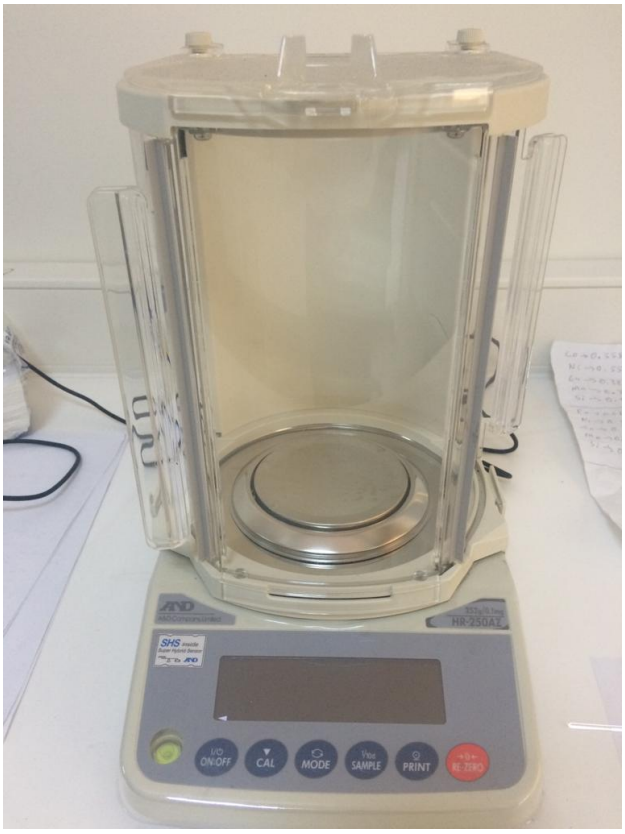
3.2.1. Tavlama fırını

Grafen katkılı $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ perovskitinin sentezlenmesinde, tavlama işlemleri Protherm marka PLF 14/50/450 model elektrikli tüp fırınla yapılmıştır. Fırında rezistans teller ve SiC ısıtıcı elemanlar bulunmaktadır. Tavlama işlemi yapılırken fırının sıcaklığı dijital olarak okunabilmektedir ve sıcaklık en yüksek 1400 ºC' a kadar çıkabilmektedir. Sıcaklık hassasiyeti ± 2°C'dir. Cihazın gücü 3,85 kW olup, tek faza sahiptir. İstenilen en yüksek sıcaklık ayarlanabilmektedir ve ayarlanan sıcaklıktaki bekleme süresi programlanabilmektedir. Isıtma işlemleri için kullanılan yüksek sıcaklık fırını Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

Şekil 3.1. Yüksek sıcaklıkta tavlama fırını

3.2.2. Hassas terazi

Deneysel örnekler için her deney için başlangıç tozları beşer gram tartıldı. Toz örnekler AND marka hassas teraziyle tartılmıştır. Terazinin sahip olduğu hassaslık en az 10 mg, en çok ise 210 mg'dır. Otomatik kalibrasyon özelliği olduğu için her açıldığında kendisini kalibre etmektedir. Cihazın hassasiyeti ve tekrarlanabilirliği 0,0001 g'dır. Tartma için kullanılan hassas terazi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Hassas terazi

3.2.3. Manyetik karıştırıcı

250 ml'lik bir cam beher içinde 5 g başlangıç tozu için 80 ml nitrik asit eklenmiştir ve Cleaver marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kaynatıldı. Karıştırıcı 5-380 ºC sıcaklık aralığında örnekleri ısıtabilme ve 60-1500 rpm aralığında örnekleri karıştırma devrine sahiptir. Cihazın, yüksek ısıl direnci ve paslanmaz çelik tabanı sayesinde, güçlü asitlere ve bazlara karşı kimyasal direnci yüksektir. Kullanılan manyetik karıştırıcı Şekil 3.3' te gösterilmiştir.

Şekil 3.3. Manyetik karıştırıcı

3.2.4. Agat havan

Agat havanlar, laboratuvarlarda örneklerde kirlilik içermeyen sonuçlar elde etmek için kullanılmaktadır ve amorf silikanın bir formu olan agat taşından yapılmaktadır. Bu havanlar, fiziksel özelliklerinden dolayı, Mohs sertlik skalasına göre 6.5 sertliği ile öğütme sırasında mükemmel mekanik direnç gösterir ve kirlilik bulaşmasını en aza indirirler. Örneklerin toz hale getirildiği agat havan Şekil 3.4'tedir.

Şekil 3.4. Agat havan

3.2.5. Manuel hidrolik pres

Agat havanda öğütülerek toz haline getirilen örnekler, Specac marka hidrolik pres (max 15 MPa) aracılığıyla 3 tonluk bir basınç altında pelet haline getirilerek 1000 ºC'de 5 saat tavlama işlemi yapıldı. Örneklerin pelet haline getirildiği manuel hidrolik pres Şekil 3.5' te gösterilmiştir.

Şekil 3.5. Manuel hidrolik pres

3.3. Ölçüm

3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Max von Laue 1912' de, kristal malzemelerin bir örgü kafesindeki düzlemlerin aralığına benzer X-ışını dalga boyları için üç boyutlu kırınım ızgaraları olarak etki ettiğini keşfetti. X-ışını kırınımı, monokromatik X-ışınlarının ve kristal bir örneğin yapıcı girişimlerine dayanır. Bu X-ışınları bir katod ışını tüpü tarafından üretilir,

monokromatik radyasyon üretmek için süzülür, yoğunlaştırılmak üzere toplanır ve örneğe doğru yönlendirilir.

X-ışını toz kırınımı (XRD), öncelikle bir kristal malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilir. Å'tan bir kaç µm uzunluğa kadar ölçeklendirilebilir, tahrip edici olmayan bir tanımlama tekniğidir. Atomik düzen ölçeğinde bilgi edinmek için, incelenen dalga boyu, örgü aralığının büyüklüğü düzeyinde olmalıdır. X-ışınları, malzemedeki elektron bulutu ile etkileşime girer ve esnek veya esnek olmayan olarak dağılmış olabilirler. Esnek veya eş fazlı saçılma, girişim olgusuna yol açarken, esnek olmayan veya eş fazlı olmayan saçılma, fon gürültüsüne katkıda bulunur. Bragg koşulu, yol farkı, integral dalga boyunda olduğunda yapıcı girişimleri belirler:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{3.1}$$

Burada λ dalga boyu, d belirli bir düzlem ailesinin (h, k, l) düzlemler arası aralıkları ve θ geliş açısını ifade eder.

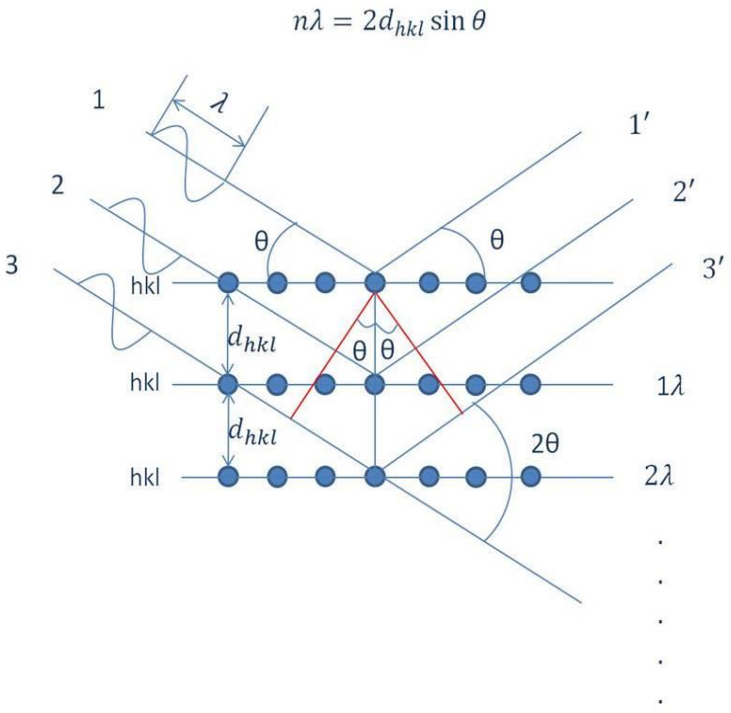
I_{hkl}'nin XRD desenlerinin yoğunluğu, F_{hkl} yapı faktörü ile ilişkilidir:

$$I_{hkl} = sJ_{hkl}L_{hkl}A|F_{hkl}|^2 \tag{3.2}$$

Burada, s, hkl düzleminin Miller katsayısından bağımsız ölçek faktörü, J_{hkl}, bölgelerin çokluğu, L_{hkl} Lorentz faktörü ve polarizasyon, A emilim faktörüdür ve F_{hkl} aşağıdaki ifade ile verilir:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{\left(\frac{B_j \sin\theta}{\lambda^2}\right)} \tag{3.3}$$

(3.3) ifadesinde, j birim hücredeki tüm atomların toplamını tanımlar, f_j atomun j konumunda saçılma uzunluğu (x_j, y_j, z_j), B_j, atomun j izotropik termal dalgalanma faktörüdür, $e^{\left(\frac{B_j \sin\theta}{\lambda^2}\right)}$ terimi, termal hareketin neden olduğu X ışını saçılmasının zayıflamasını tanımlayan Debye-Waller faktörüdür.



Şekil 3.6. X-Işını kırınımının şematik olarak çalışma prensibi

Bu çalışmadaki örneklerin mikroyapıları, oda sıcaklığında 20° <2θ <90° aralığında CuK_{α} radyasyonu ile XRD ile belirlenmiştir. Elde edilen modeller, Rietveld arıtma yöntemi kullanılarak FullProf Yazılımı tarafından rafine edilmiştir. Bağ açıları ve bağ uzunlukları VESTA yazılımı kullanılarak belirlenmiştir (KMomma and Izumi 2011).

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile örnek yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. SEM, optik mikroskopla mümkün olmayan çok küçük yüzey yapılarının net bir şekilde izlenmesini sağlar. Ayrıca, daha fazla odak derinliğine sahip görüntüler sağlayabildiğinden, pürüzlü bir yapıya sahip olan örnek yüzeyini genişleterek, 3 boyutlu görüntülerin, bir anlamda çıplak gözle olduğu gibi izlenmesini sağlar. SEM, katı örneklerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir ışın kullanır. Elektron-örnek etkileşimlerinden türetilen sinyalleri, dış yapı (doku), kimyasal bileşim ve kristal yapı ve örneği oluşturan malzemelerin uyumu da dahil olmak üzere örnek hakkında bilgi ortaya çıkarır. Çoğu uygulamada, veriler örneğin yüzeyinin seçilen bir

alanı üzerinde toplanır ve bu özelliklerde uzamsal değişimleri gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 µm arasında olan aralıklar, geleneksel SEM teknikleri kullanılarak bir tarama modunda görüntülenebilir.

Bir SEM' deki hızlandırılmış elektronlar önemli miktarda kinetik enerji taşır ve bu elektron, katı elektronlar katı örnekte yavaşlatıldığında, elektron-örnek etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller olarak yayılır. Bu sinyaller ikincil (SEM görüntüleri üreten), geri saçılmış elektronları, kırınımlı geri saçılmış elektronları (minerallerin kristal yapılarını ve yönelimlerini belirlemek için kullanılır), fotonları (element analizi ve sürekli X-ışınları için kullanılan karakteristik X-ışınları), görünür ışığı (katodolüminesans) ve ısıyı içerir. İkincil elektronlar ve geri saçılımlı elektronlar, örnekleri görüntülemek için yaygın olarak kullanılır: ikincil elektronlar, örneklerde morfoloji ve topografya gösterimi için çok önemlidir ve geri saçılımlı elektronlar, çok fazlı örneklerdeki(hızlı faz ayırt etmek için) bileşimdeki kontrastları göstermek için çok değerlidir. X ışını jenerasyonu, uyarıcı elektronların örnekteki atomların ayrık yörüngelerinde (kabukları) elektronlarla elastik olmayan çarpışmalarıyla üretilir. Uyarılmış elektronlar düşük enerji hallerine döndüklerinde, sabit bir dalga boyuna sahip X-ışınları verirler (bu, belirli bir element için farklı kabuklardaki elektronların enerji seviyelerindeki farkla ilişkilidir). Böylece, her element için karakteristik X ışınları, elektron ışını tarafından "uyarılan" bir malzemede üretilir. SEM analizi "tahribatsız" olarak kabul edilir; yani, elektron etkileşimleriyle üretilen x ışınları örneğin hacim kaybına yol açmaz, bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür.

Tüm SEM' lerin temel bileşenleri aşağıdakileri içerir:

- Elektron kaynağı
- Elektron lensleri
- Örnek evresi
- İlgili tüm sinyaller için dedektörler
- Ekran/Veri çıkış cihazları
- Altyapı Gereksinimleri:
    - Güç kaynağı
    - Vakum sistemi
    - Soğutma sistemi

- Titreşimsiz zemin
- Ortamdaki manyetik ve elektrik alanlardan arındırılmış oda

SEM'ler her zaman en az bir dedektöre (genellikle ikincil bir elektron dedektörü) sahiptir ve çoğunda ek dedektörler bulunur. Belirli bir cihazın özel yetenekleri kritik olarak hangi detektörleri barındırdığına bağlıdır.

3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile birlikte kullanılan kimyasal bir mikroanaliz tekniğidir. EDX tekniği, analiz edilen hacmin temel bileşimini tanımlamak için bir elektron ışını tarafından bombardıman sırasında örnekten yayılan X-ışınlarını tespit eder.

Örnek, SEM' in elektron ışını tarafından bombalandığında, örneğin yüzeyini oluşturan atomlardan elektronlar çıkarılır. Elde edilen elektron boşluğu daha yüksek bir durumdan gelen elektronlar tarafından doldurulur ve iki elektronun durumu arasındaki enerji farkını dengelemek için bir X-ışını yayılır. X-ışını enerjisi, yayıldığı elementin karakteristiğidir. EDX analizi ile üretilen veriler, analiz edilen örneğin gerçek bileşenini oluşturan elementlere karşılık gelen pikleri gösteren spektrumlardan oluşur.

EDS X-ışını dedektörü; yayılan X-ışınlarının, enerjilerine karşı göreceli bolluğunu ölçer. Bir olaydaki X-ışını dedektöre çarptığında, X-ışınının enerjisine orantılı olan bir yük atımı oluşturur. Sinyal daha sonra darbelerin voltajla sıralandığı çok kanallı bir analizöre gönderilir. Voltaj ölçümünden tespit edilen enerji, her olay için X-ışını görüntüleme ve daha fazla veri değerlendirmesi için bir bilgisayara gönderilir. Sayımlara karşı X-ışını enerjisi spektrumu, örneklenen hacmin elementel bileşimini belirlemek için değerlendirilir.

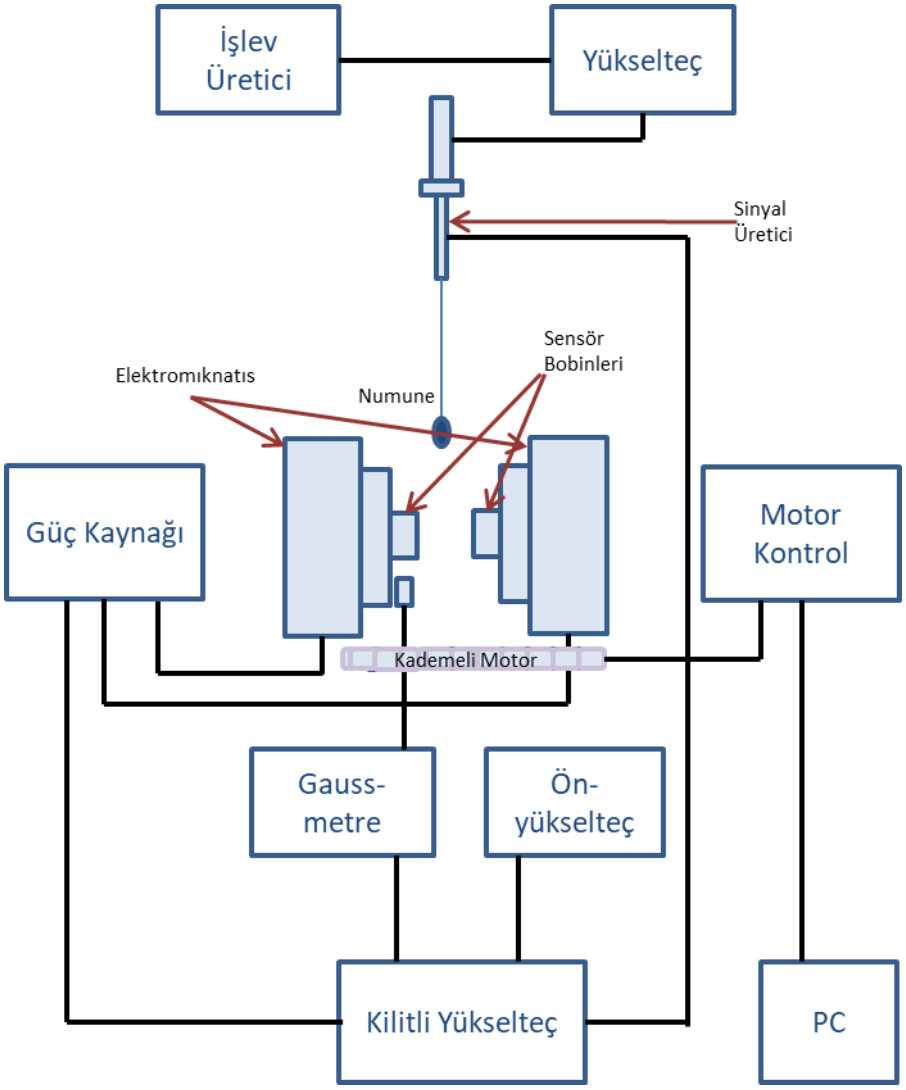
3.3.4. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM), manyetik alanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, farklı manyetik malzemelerdeki manyetik momentlerin incelenmesi için hassas ve çok yönlü bir cihazdır. Titreşimli bileşen, Faraday İndüksiyon Yasası'na dayanarak, bir bobinde elektriksel bir alan oluşturan örneğin manyetik alanında bir değişikliğe neden olur. Titreşimli örnek manyetometresi ilk olarak 1959'da Lincoln laboratuvarlarında Simon Foner tarafından tasarlanmıştır (Foner 1959).

Bir VSM' de, örnek, düzgün bir H manyetik alan içine yerleştirilirse, örnekte bir M mıknatıslanması indüklenir. Titreşimli örnek bileşeni sinüzoidal olarak harekete geçecek şekilde yani mekanik olarak titreşimli yapılmıştır.

Örneğin etrafında bir H manyetik alanı belirir ve titreşim başladığında, örneğin mıknatıslanması, hareket zamanlamasıyla ilgili değişiklikler meydana geldikçe analiz edilebilir. Sinyaldeki değişiklikler, genellikle histerezis döngüsü olarak adlandırılan manyetik alan H karşısında M mıknatıslanmasını grafiksel olarak yazılım tarafından bilgisayara aktarılır.

Titreşimli örnek manyetometresinin bileşenleri, su soğutmalı elektromıknatıs ve güç kaynağı, titreşim uyarıcısı ve örnek tutucu (açı göstergeli), sensör bobinleri, yükselteç, kontrol gövdesi, kilitli yükselteç, ölçüm sayacı ve çeşitli bileşenlerin kontrolünü otomatikleştirerek veri toplama işlemini kolaylaştırmak için bilgisayar ara yüzünden oluşmaktadır. Bir VSM' in şematik görünümü Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



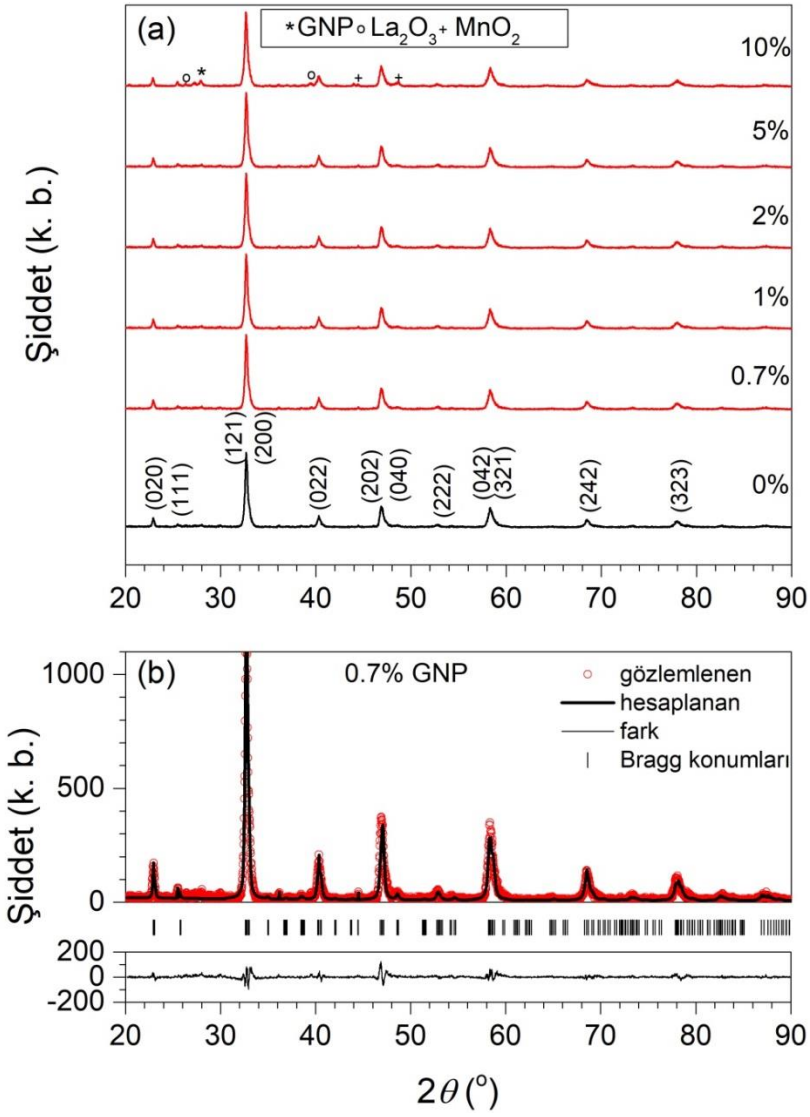
Şekil 3.7. Titreşimli örnek manyetometresinin şematik görünümü

Bu çalışmada kullanılan titreşimli örnek manyetometresi, Şekil 3.8'de gösterilmiş olan Microsense marka EZ9 model manyetometredir. Bu sistemde, donanım değiştirmeksizin 77 K'den 1000 K'e soğutma ve ısıtma arasındaki sıcaklığa ve açıya bağlı ölçümler alınabilmektedir. Düşük alan gürültüsü, ölçümde yüksek doygunluğa sahip bir alanın uygulanmasına izin vermektedir. Çok düşük mıknatıslık giderici örneklerin ya da katman yapıların ölçümü gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca bu sistemde 2,7 T maksimum manyetik alana çıkılabilmektedir.

Şekil 3.8. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

GNP içeriğinin etkisini belirlemek için, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:GNP'in XRD desenleri GNP yoğunluklarının % 0,7 ile % 10 arasında değişen bir fonksiyonu olarak GNP Şekil 4.1.a'da sunulmuştur. XRD desenleri daha önce üretilmiş Ca-katkılı $LaMnO_3$ (şekildeki siyah çizgi) perovskit manganitlerin desenleri ile uyumludur (Caballero-Flores ve ark. 2010 ve Kucuk ve ark. 2016). Desenler, FullProf yazılımı kullanılarak rafine edildi ve örgü parametreleri elde edildi. % 0,7 GNP katkılı bileşik için rafine edilmiş desenler, Şekil.1.b'de verilmiştir.



Şekil 4.1.a. GNP içermeyen ve % 0,7, 1, 2, 5, 10 GNP' li $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$'ün toz XRD desenleri, **b.** % 0,7 GNP katkılı bileşik için rafine edilmiş desenler

Burada kırmızı çember, kalın siyah çizgi ve ince siyah çizgi sırasıyla; gözlenen deseni, hesaplanan deseni ve gözlemlenen ve hesaplanan desenler arasındaki farkı gösterir. $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ bileşikler, Pnma uzay grubu ile ortorombik bir yapı sergiler. GNP' in eklenmesiyle kristal yapı aynı kalır, ancak örgü parametreleri GNP' in miktarına göre değişir. Ek olarak, $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: % 10 GNP'deki kristal yapı La_2O_3 ve MnO_2 safsızlık fazlarını içerir. Ayrıca, GNP' e bağlı C sinyali ($2\theta = 26,5$) % 10 GNP ile aynı desende bulunur. Elde edilen parametreler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

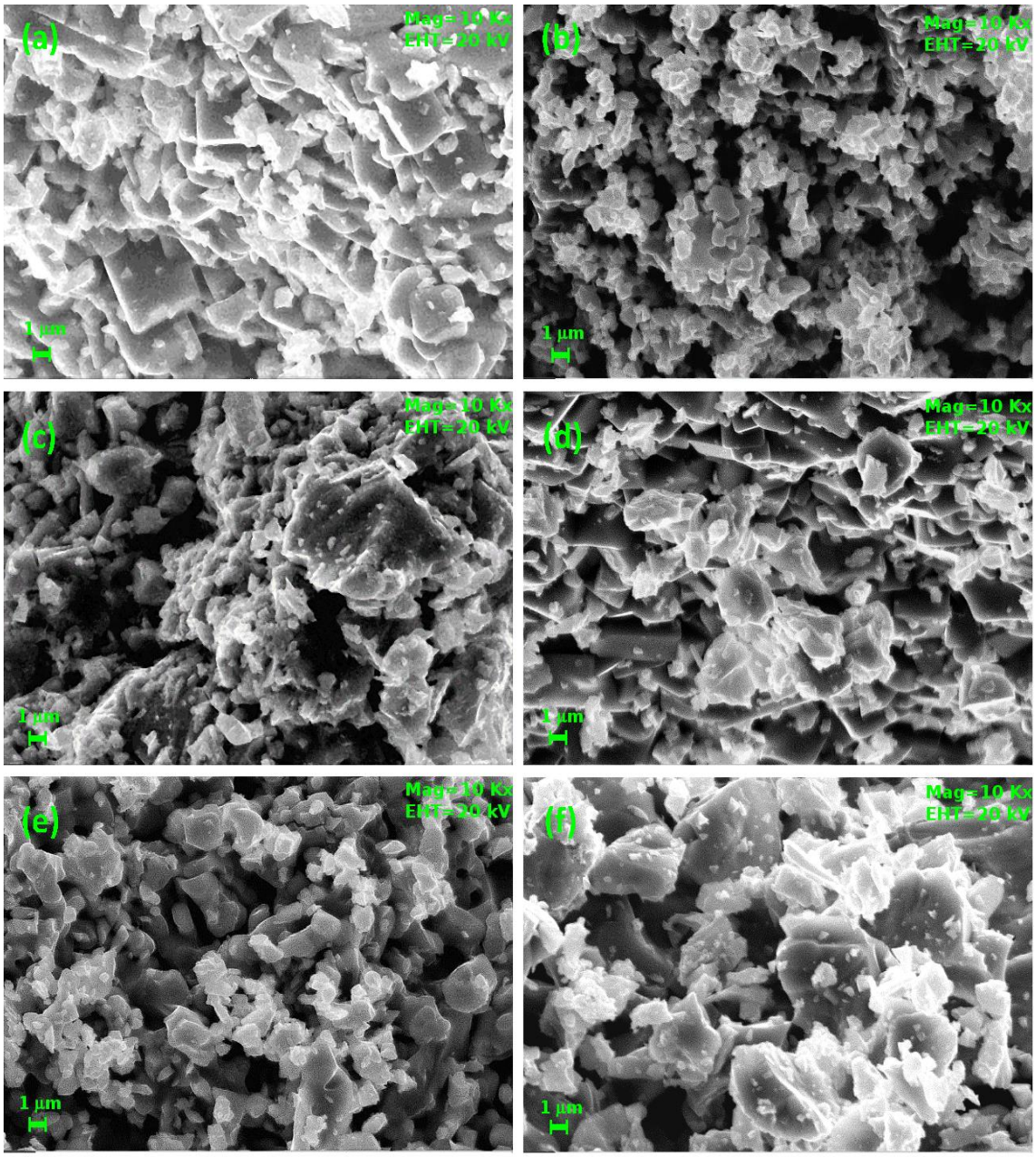
Çizelge 4.1. XRD desenlerinden hesaplanan parametreler

Faz içeriği	Örgü para. (Å)	V (Å^3)	χ^2	<Mn-O> (Å)	<Mn-O-Mn> (^{o})
% 0 GNP	a=5,469 b=7,721 c=5,494	231,990	2,88	1,829	160,54
% 0,7 GNP	a=5,435 b=7,759 c=5,489	231,472	2,69	1,944	172,30
% 1 GNP	a=5,436 b=7,759 c=5,489	231,515	2,76	1,952	161,72
% 2 GNP	a=5,436 b=7,759 c=5,489	231,515	2,69	1,831	157,03
% 5 GNP	a=5,436 b=7,759 c=5,489	231,515	2,71	1,832	156,99
% 10 GNP	a=5,467 b=7,705 c=5,489	231,214	2,60	1,742	154,30

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$'te elde edilen örgü parametresi % 0,7 GNP eklendiğinde azalır ve yapının hacminde bir azalmaya neden olur. Dahası, ortorombik yapının b parametresi artar ve bu nedenle <Mn-O-Mn> bağ açısı 160,5°'den 172,30°'ye artar. Aynı zamanda,

<Mn-O> bağ uzunluğu 1,829'dan 1,944 Å'a genişler. Bu genişleme % 1 GNP'e kadar artar ve % 1 GNP'in üzerinde düşer.

Şekil 4.2, ıslak kimyasal sentez metodu kullanılarak hazırlanan $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: GNP bileşiklerinin taramalı elektron mikroresimlerini göstermektedir. Şekil 4.2'den de görülebileceği gibi, parçacıklar hafifçe topaklanmakta olduğundan perovskit mangan oksitlerin içine katılan GNPler homojen olmayan bir yapı sergilemiştir,



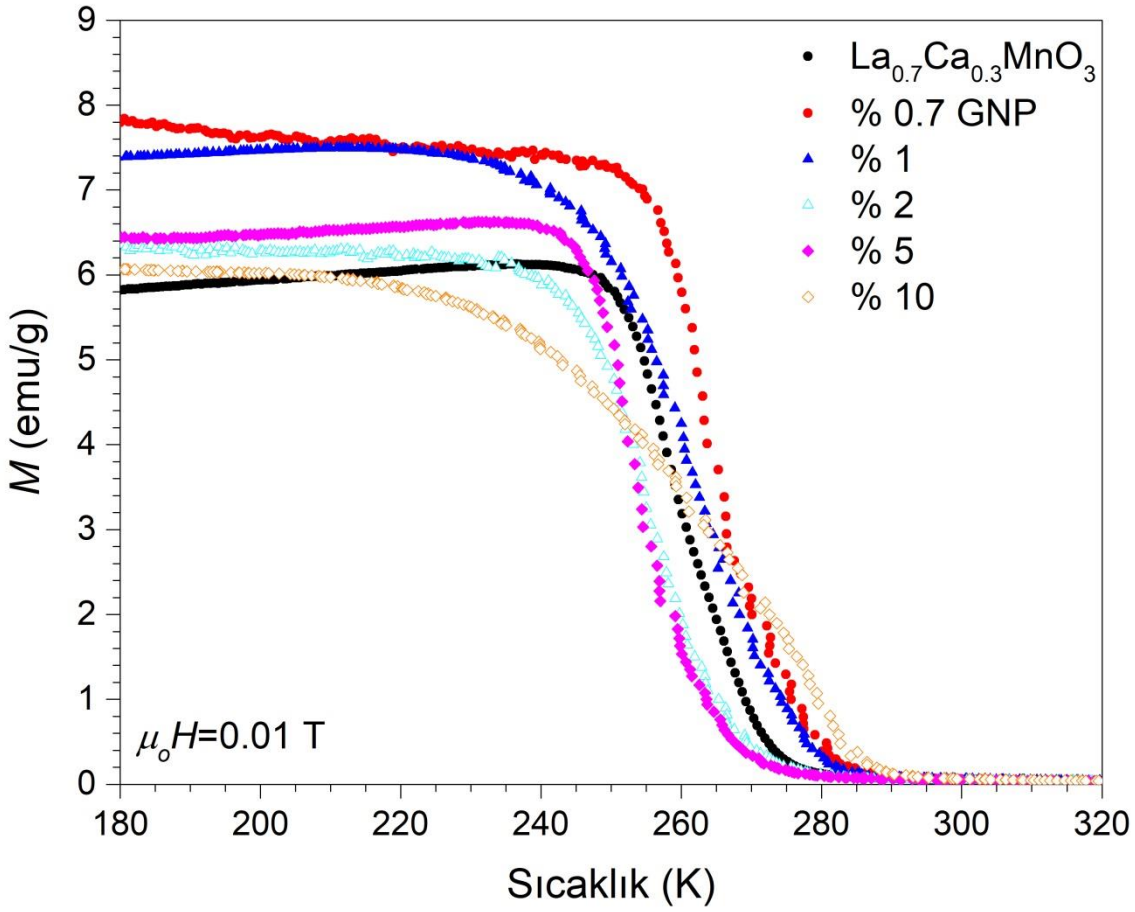
Şekil 4.2. Örneklerin SEM mikroresimleri: **a.** GNP içermeyen, **b.** % 0,7, **c.** % 1, **d.** %2, **e.** % 5, **f.** % 10 GNP

Örneklerin kimyasal bileşimini belirlemek için, 10 x 10 μm^2'lik bir alanda SEM-EDX analizi yapıldı. La/Ca, La/Mn ve Ca/Mn' ın atom oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuçlar, perovskitin nominal oranlarının EDX sonuçlarıyla uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. EDX sonuçlarından elde edilen perovskit yapısının atomik oranları

	La/Ca atomik oranı	La/Mn atomik oranı	Ca/Mn atomik oranı
Nominal	2,333	0,700	0,300
% 0 GNP	2,337	0,670	0,287
% 0,7 GNP	2,362	0,664	0,281
% 1 GNP	2,419	0,685	0,283
% 2 GNP	2,270	0,688	0,303
% 5 GNP	2,267	0,713	0,315
% 10 GNP	2,392	0,706	0,295

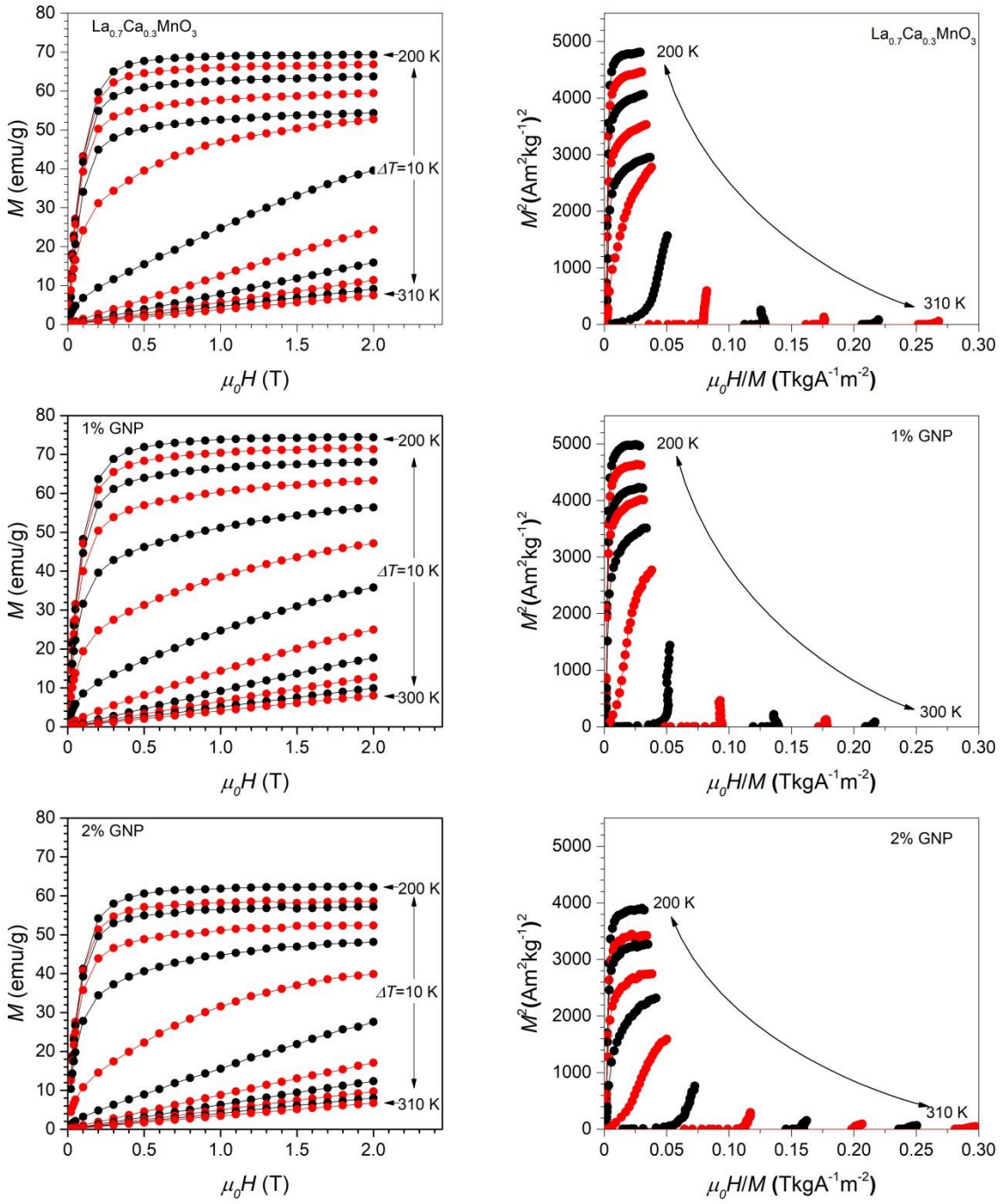
Şekil 4.3, 180 – 320 K aralığında 0.01 T manyetik alan altındaki tüm örnekler için sıcaklığın mıknatıslanmaya olan bağımlılığını göstermektedir. Tüm örnekler, belirli bir sıcaklıkta ferromanyetik (FM) - paramanyetik (PM) geçişi sergiler. Curie sıcaklığı (T_C), dM / dT' nin T eğrilerine göre minimumuna karşılık gelen sıcaklık olarak tanımlanır. GNP içermeyen $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ için T_C değeri 260 K'dir. Perovskit yapısına % 0,7'lik GNP ilavesi yapıldığında T_C değeri 269 K'e yükselir. Burada, GNP'ler olası Mn atomları arasındaki elektronlar için bir taşıma mekanizmasını kolaylaştırır (Joshi ve ark. 2017) ve GNP miktarı, Mn^{3+} / Mn^{4+} oranını etkilemek için yetersizdir. Bununla birlikte, Mn^{3+}, GNP ilavesi ile belirli bir miktarda artar, bu da, Mn^{3+}-O-Mn^{4+}, Mn^{4+}-O-Mn^{4+} arasındaki süper yer değiştirme etkileşimi üzerinde baskın olduğundan, T_C' de bir artışa yol açar. Bu, yapıdaki Mn atomlarının ferromanyetik birleşiminden dolayı olabilir.



Şekil 4.3. GNP içeriği olmayan ve çeşitli GNP içerikli $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$' ün 0,01 T manyetik alan altında, mıknatıslanma eğrisinin sıcaklığa bağlılıkları

GNP içermeyen ve % 0,7 GNP ilaveli $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$' ün manyetik davranışları aynıdır, ancak % 1 GNP ilaveli olan örneğin T_C' si önceki örneğe göre daha az artmaktadır. Üstelik, manyetik geçiş geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelir ve bu, ortofobik yapı içindeki GNP içeriklerinin, sıcaklık arttıkça Mn atomları arasındaki ferromanyetik birleşmeyi engellediğini gösterir. %2 ve %5 GNP içerikli örneklerin T_C' si, GNP içermeyen örneğe kıyasla daha düşük bir sıcaklığa kayar ve % 2 GNP içerikli örnek için 257 K ve % 5 GNP içerikli örnek için 253 K'dir. Bu örneklerde, % 2 ve % 5 GNP miktarları daha yüksek miktarda Mn^{4+} oluşumuna neden olur ve bu nedenle, Mn^{4+} iyonları arasındaki süper yer değiştirme etkileşimi baskın hale gelir. Mn^{3+} iyon miktarındaki azalma nedeniyle, çift yer değiştirme etkileşiminin etkisi yapı içinde azalır. % 10 GNP içeren örnekte, T_C, 278 K'e şiddetli bir şekilde yükselir. Bu örnekte, yüksek GNP miktarından dolayı kristal yapı bozulmaya başlar ve manyetik geçiş 210 ile 290 K arasında gerçekleşir.

$La_{0.7}Ca_{0.3}Mn0_3$ (% 0, % 1 ve % 2 GNP) örnekleri için mıknatıslanma izotermleri (solda) ve Arrott çizgileri (sağda), 200-320 K sıcaklık aralığında ΔT = 10 K adımlı 2 T' ya kadar olan manyetik alanlarda, Şekil 4.4' te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. GNP içeriği olmayan, % 1 ve % 2 GNP içeren örneklerin mıknatıslanma izotermleri ve Arrott eğrileri

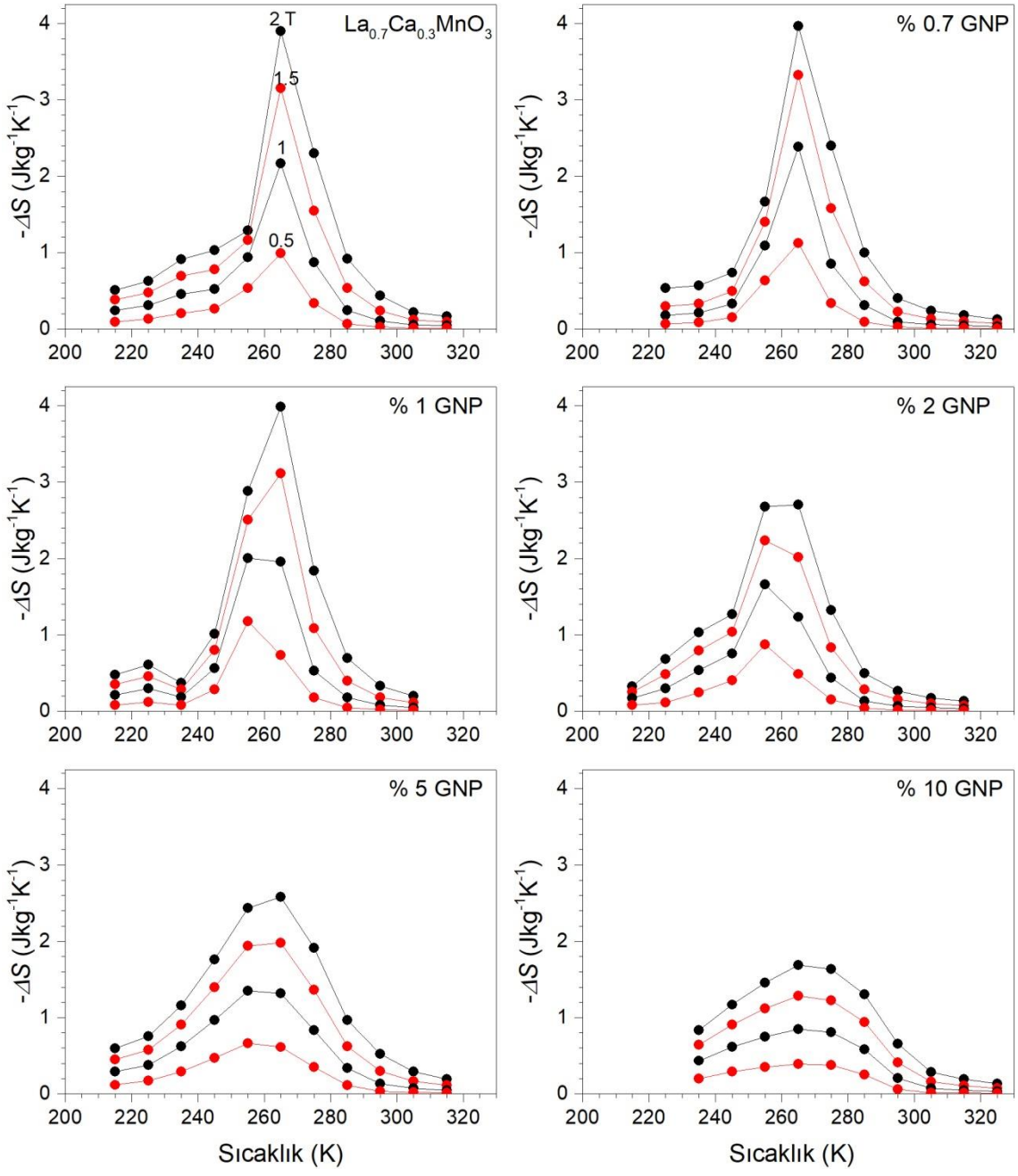
Tüm örnekler için izotermal mıknatıslanma eğrileri T_C'nın üzerindeki ve yakınındaki sıcaklıklarda doğrusal hale gelir. Bu, FM düzenden PM düzene geçiş olduğunu gösterir. M^2'nin fonksiyonu olarak $\mu_0 H/M$'yi temsil eden Arrott çizgileri (Arrott 1957), manyetik geçiş düzenini belirlemek için kullanılır. İkinci dereceden manyetik faz geçişlerinde, Arrott çizgilerinde pozitif bir eğim elde edilirken, bir birinci dereceden manyetik geçiş için Arrott çizgilerinde negatif bir eğim gözlenir. Bu, Banerjee kriteri olarak bilinir (Banerjee 1964). Bu kritere göre, GNP miktarı > % 1 olan FM-PM geçişi, pozitif eğimlerden dolayı ikinci derecedendir; GNP miktarı < % 1 ise, negatif eğimlerden dolayı birinci derecedendir. Arrott çizgilerinden elde edilen sonuçlar, örneklerin manyetik faz geçişinin, artan GNP miktarıyla birlikte birinci dereceden ikinci dereceye geçtiğini göstermektedir. Gibbs serbest enerjisinin türevlerinin birinci sırası, birinci derece faz geçişinde süreksizdir ve bu durumda, entropi fazlar arasında atlar. Bu sıçrama gizli ısı olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, ikinci dereceden faz geçişinde, Gibbs serbest enerjisinin ikinci mertebe türevleri süreksiz kalırken, Gibbs serbest enerjisinin birinci mertebe türevleri süreklidir. Gizli sıcaklık, ikinci dereceden faz geçişinde sıfırdır ve entropi, belirli bir sıcaklıkta bükülme gösterir (Basso ve ark. 2015 ve Law ve ark. 2018).

Örneklerdeki manyetik entropi değişimleri (ΔS), (Denk 4.1) kullanılarak (Hashimoto ve ark. 1981), mıknatıslanma izotermlerinden hesaplandı. Bu denklemde, M_i ve M_{i+1}, T_i ve T_{i+1} sıcaklıklarındaki mıknatıslanma değerleridir. Tüm örneklerin sonuçları, Şekil 4.5'te verilmiştir.

$$\Delta S(T, \Delta H) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \qquad (4.1)$$

GNP içermeyen örnekte manyetik entropi değişiminin 265 K civarında 3.90 $Jkg^{-1}K^{-1}$ olduğu bulundu. % 0.7 ve %1 GNP içerikli örneklerin entropisi, sırasıyla 3.97 ve 3.99 $Jkg^{-1}K^{-1}$' e küçük bir oranda artar. Bu örneklerde, Mn^{3+} iyonları, manyetik entropi değişimini doğrudan etkileyen mıknatıslanmalarında bir artışa neden olur. Perovskitin yapısına % 2 ve % 5 GNP ilave edildiğinde, ΔS değeri 3 $Jkg^{-1}K^{-1}$ civarına düşmeye başlar. Bu düşüşler, % 2, % 5 ve % 10 GNP içerikli örneklerin ikinci dereceden faz geçişine bağlıdır. Arrott çizgileri sonuçlarında açıklandığı gibi, entropi değişimi ikinci dereceden faz geçişlerinde süreklidir ve belirli bir sıcaklıkta bükülme gözlenir. % 0,7 ve

% 1 GNP içerikli örneklerde maksimum manyetik entropi değişimi 2 T alan altında yaklaşık 4 $Jkg^{-1}K^{-1}$'dir; bu da $La_{0.89}Sr_{0.11}MnO_3$'ün 3 T'da $-\Delta S_{mak}$=3,26 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (Dahal ve ark. 2018), $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$'ün 1 T'da $-\Delta S_{mak}$=1,45 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (Gavrilova ve ark. 2018), $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$'ün 1,5 T'da $-\Delta S_{mak}$=1,75 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (Lu ve ark. 2008) değerleriyle kıyaslanabilir.



Şekil 4.5. GNP içeriği olmayan ve % 0,7, % 1, % 2, % 5, % 10 GNP içerkli örneklerin manyetik entropi değişimi

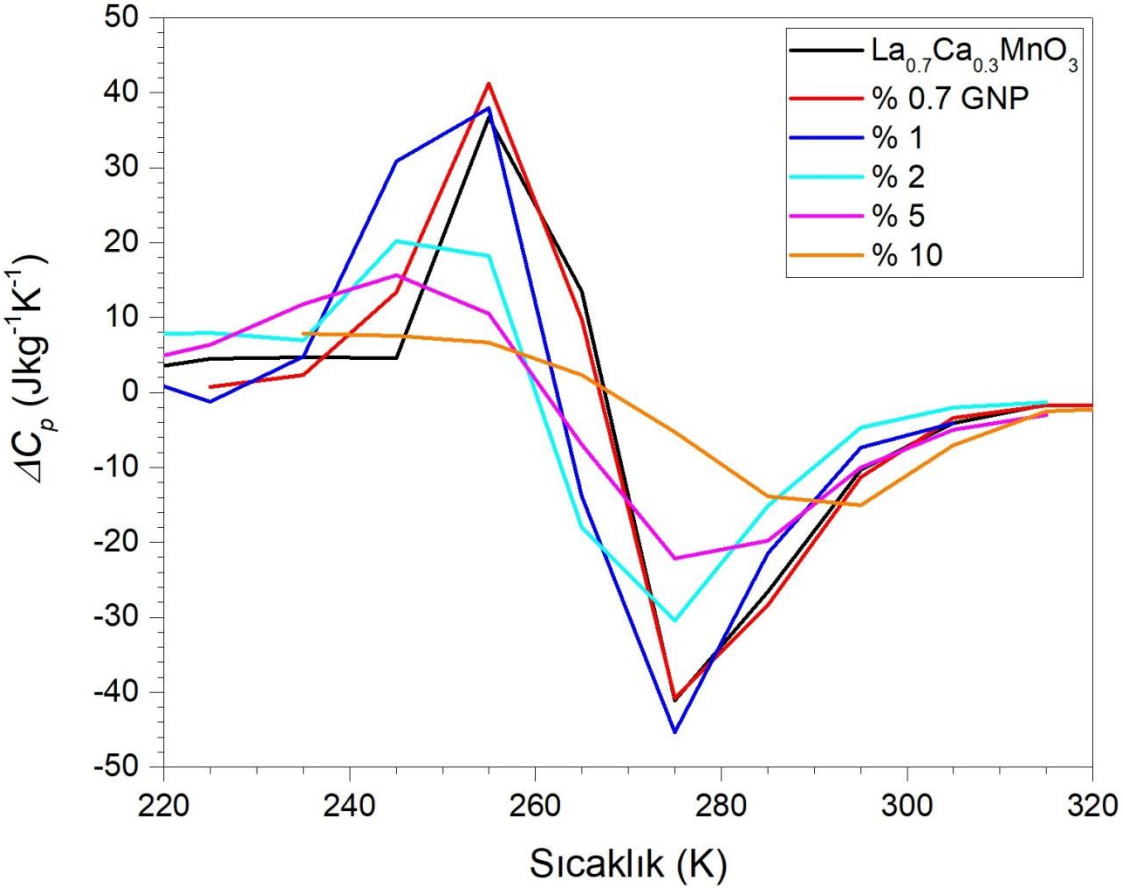
İzotermal manyetik entropi değişimi, (Denk 4.2) kullanılarak örneğin değişen sıcaklık altındaki ısı kapasitesinden hesaplanabilir (Földeàki ve ark. 1995).

$$\Delta S_M = \int_0^T \frac{C_P(T,\mu_0 H) - C_P(T,0)}{T} dT \qquad (4.2)$$

Değişken manyetik alanla birlikte, öz ısı değişimi (Denk 4.3) kullanılarak hesaplanabilir:

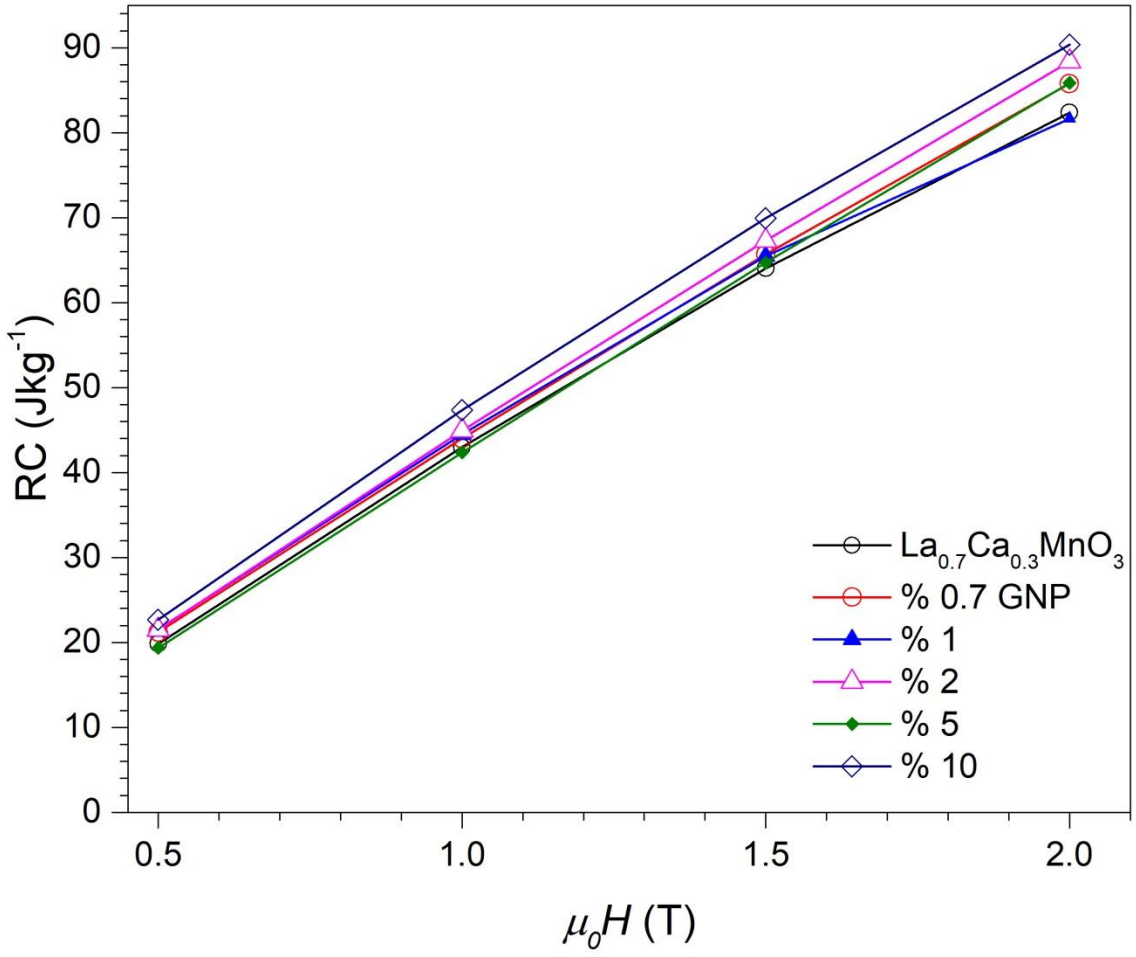
$$\Delta C_P(T,H) = C_P(T,\mu_0 H) - C_P(T,0) = T\frac{\partial \Delta S_M}{\partial T} \qquad (4.325)$$

Örneklerin hesaplanan ΔCp' si Şekil 6' da verilmiştir. ΔCp, GNP içeriğindeki artışla azalmaktadır.

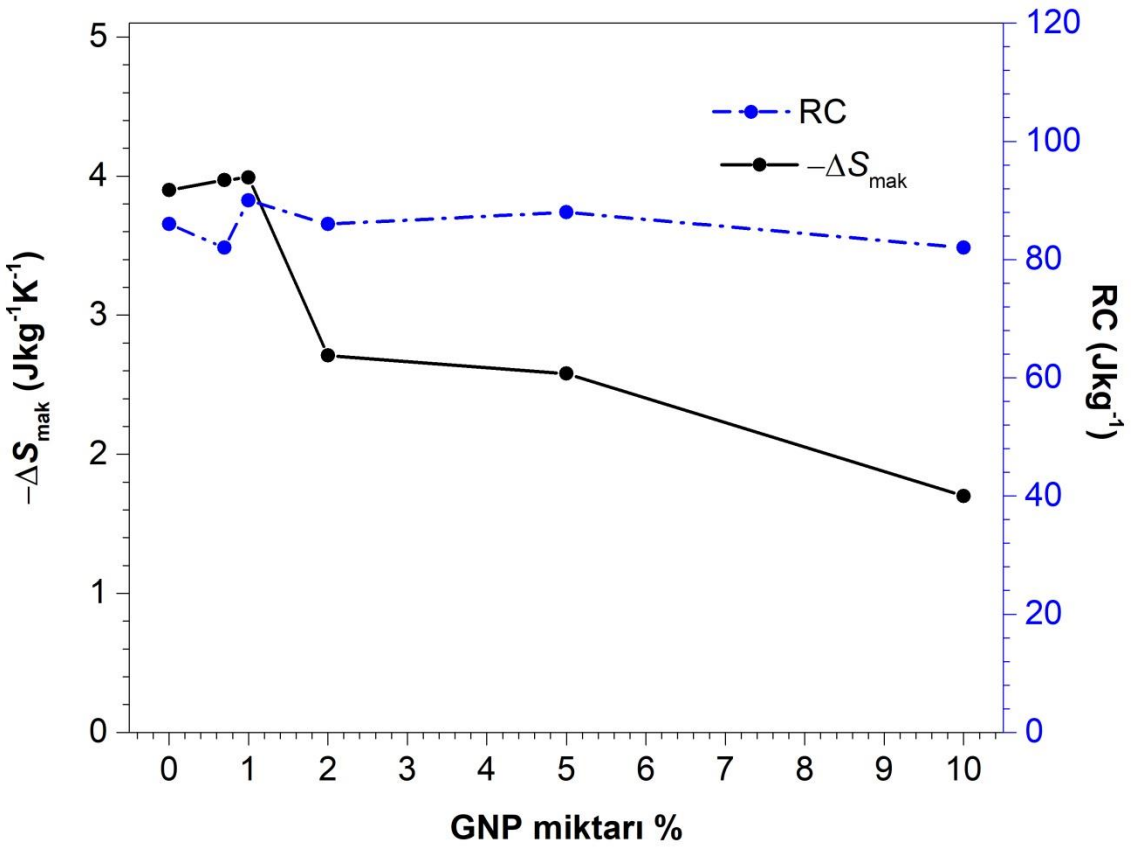


Şekil 4.6. Denk 4.3 Kullanılarak Hesaplanan, örneklerin öz ısı değişimi

Şekil 4'te gösterilen Arrott çizgilerine göre, faz geçişi birinci dereceden ikinci dereceye dönüşür ve bu nedenle örneklerin özgül ısı kapasitesi azalmaya başlar. Örneklerin manyetik soğutma verimi, soğutma kapasitelerinin (RC), $RC = -\Delta S_{mak} \times \delta T_{FWHM}$ olarak hesaplanmasıyla tahmin edildi, burada δT_{FWHM} yarı maksimumda tam genişliktir (Gschneidner ve Pecharsky 2000). Artan GNP miktarına karşılık gelen FWHM değerlerinin 0-2 T' lik bir manyetik alan değişimi için sırasıyla 86 (GNP içermeyen), 82, 90, 86, 88 ve 82 J/kg olduğu bulundu. Bu değerler yakındır çünkü δT_{FWHM}, GNP içeriğinin artmasıyla birlikte kayda değer ölçüde artar. Ayrıca, RC' de, $-\Delta S_{mak}$'taki gibi kademeli artış, Şekil 7' de gösterilen $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: GNPler için manyetik alanın bir fonksiyonu olarak gözlenmiştir. $-\Delta S_{mak}$ ve RC' deki çeşitlilikler Şekil 8' de gösterilmektedir. $-\Delta S_{mak}$ değerleri 4 Jkg^{-1} civarına artar ve ardından artan GNP miktarıyla birlikte azalır. Bununla birlikte, FWHM arttığından RC değerleri neredeyse sabit kalır, entropi değişikliği GNP içeriğindeki artışla birlikte azalır.



Şekil 4.7. Manyetik alana bağlı olarak RC değerlerinin değişimi



Şekil 4.8. -ΔS_{mak} ve RC' nin, GNP içeriğine sahip değişimleri

5. SONUÇLAR

Özetle, % 0, 0,7, 1, 2, 5, 10 GNP içerikli $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: GNP bileşikleri, bir ıslak kimyasal sentez metodu kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. XRD analizinin sonuçları, sentezlenen tozların,%10 GNP içeriğine sahip örnekler hariç, neredeyse saf faz ortorombik $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$'e endekslenebileceğini göstermektedir. Örneklerin yapısı SEM kullanılarak incelenmiştir ve elde edilen La/Ca, La/Mn ve Ca/Mn atom oranları, perovskitin nominal oranlarının EDX sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Manyetik ölçümler, % 0,7 ve % 1 GNP miktarlarının T_C' da bir artışa neden olduğunu ve daha yüksek GNP miktarları için T_C'nın, %10 GNP içeren örnek hariç, monoton şekilde azaldığını ortaya koymaktadır. Arrott çizgilerinden elde edilen sonuçlar, örneklerin manyetik faz geçişinin, artan GNP miktarıyla birlikte birinci dereceden ikinci dereceye geçtiğini göstermektedir. 2 T manyetik alan altında, $-\Delta S_{mak}$, δT_{FWHM} ve RC değerleri sırasıyla 1.69 – 3,99 $Jkg^{-1}K^{-1}$, 18 - 53 K ve 80 - 90 Jkg^{-1} aralığında ayarlanabilir. 2 T manyetik alanda $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$:0.01 GNP örneği için $-\Delta S_{mak}$ =3,9 $Jkg^{-1}K^{-1}$ ve RC = 90 Jkg^{-1} ile en iyi manyetokalorik performans elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Albaaji A.J. 2017. Development of soft magnetic alloy by nanomaterials. *Ph.D. Thesis*, Cardiff University, Wales,.

Amano M.E., Betancourt I., Arellano-Jimenez M.J., Sánchez-Llamazares J.L. Sánchez-Valdés C.F. 2016. Magnetocaloric response of submicron (LaAg)MnO_3 manganite obtained by Pechini method. *J. Sol-Gel Sci. Techn.,* 78:159–165.

Amano M.E., Betancourt I., Sánchez Llamazares J.L., Huerta L., Sánchez-Valdés C.F. 2014. Mixed-valence $La0.80(Ag_{1-x}Sr_x)_{0.20}MnO_3$ manganites with magnetocaloric effect. *J. Mater. Sci*., 49 : 633–641.

Arrott A. 1957. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys.Rev.,* 108:1394–1396.

Asamitsu A., Moritomo Y., Tomioka Y., Arima T., Tokura Y. 1995. A structural phase transition induced by an external magnetic field. *Nature,* 373: 407–409.

Balli M., Roberge B., Vermette J., Jandl S., Fournier P., Gospodinov M.M. 2015. Magnetocaloric properties of the hexagonal $HoMnO_3$ single crystal revisited. *Physica. B. Condens.,* 478: 77–83.

Banerjee B.K. 1964. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Phy. Lett.,* 12: 16–17.

Basso V., Küpferling M., Curcio C., Bennati C., Barzca A., Katter M., Bratko M., Lovell E., Turcaud J., Cohen L.F. 2015. Specific heat and entropy change at the first order phase transition of $La(Fe\text{-}Mn\text{-}Si)_{13}$-H compounds. *J. Appl. Phys.,* 118: 053907.

Bednorz J.G., Müller K.A. 1986. Possible high T_C superconductivity in the Ba−La−Cu−Osystem, Zeitschrift für Phys. B Condens, 64: 189–193.

Caballero-Flores R., Franco V., Conde A., Knipling K.E., Willard M.A., 2010. Influence of Co and Ni addition on the magnetocaloric effect in $Fe_{88-2x}Co_xNi_xZr_7B_4Cu_1$ soft magnetic amorphous alloys. *Appl. Phys. Lett.,* 96:182506.

Cataldi P., Athanassiou A., Bayer I. 2018. Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications. *Appl. Sci.,* 8 : 1438.

Dahal B.R., Schroeder K., Allyn M.M., Tackett R.J., Huh Y., Kharel P. 2018. Near-roomtemperature magnetocaloric properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.11, 0.17, and 0.19) nanoparticles. *Mater. Res. Express,* 5:106103.

Du J., Zheng Q., Li Y.B., Zhang Q., Li D., Zhang Z.D. 2008. Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses. *J. Appl. Phys.,* 103:023918.

Földeàki M., Chahine R., Bose T.K. 1995. Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design. *J. Appl. Phys.,* 77:3528–3537.

Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Deeva J.A., Chupakhina T.I., Lyadov N.M., Faizrakhmanov I.A., Milovich F.O., Kabirov Y.V., Eremina R.M. 2018. Magnetic and magnetocaloric properties of $(1-x)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/xNaF$ composites. *J. Magn.,* 467:49–57.

Giauque, W. F., and MacDougall, D. P., 1933. Attainment of temperature below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3$ $8H_2O$. *Phys. Rev.,* 43:768.

Gschneidner K.A. Pecharsky V.K. Jr. 2000. Magnetocaloric materials. *Annu. Rev. Mater. Res.,* 30: 387–429.

Guo Z.B., Du Y.W., Zhu J.S., Huang H., Ding W.P., Feng D. 1997. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. *Phys. Rev. Lett,* 78 : 1142–1145.

Hashimoto T., Numasawa T., Shino M., Okada T. 1981. Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants. *Cryogenics*, 21: 647–653.

Hwang H.Y., Cheong S.W., Radaelli P.G., M. Marezio, Batlogg B. 1995. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO3. *Phys. Rev. Lett*, 75: 914–917.

Joshi A., Datar S., Kale S.N.,2017. Observation of magnetism in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-graphene nanoribbons complex: a probable magnetoelectronic material study. *Mater. Res. Express*, 4 : 075050.

Kitanovski A., Tušek J., Tomc U., Plaznik U., Ožbolt M., Poredoš A. 2015. Magnetocaloric Energy Conversation From Theory To Application. Springer International Publishing, Switzerland, 455.

Kucuk I., Sarlar K., Adam A., Civan E. 2016. Magnetocaloric and magnetoresistance properties in Co-based $(Co_{0.402}Fe_{0.201}Ni_{0.067}B_{0.227}Si_{0.053}Nb_{0.05})_{100-x}$ $Cu_x(x=0–1)$ glassy alloys. *Philos. Mag.*, 96: 3120–3130.

Kucuk I., Tekgül A:, Sarlar K., Civan E.,Kucuk N., Macan B. 2019. Synthesis and characterization of graphene nanoplatelet-$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ composites, *Philosophical Mag*., 21: 2736-2750

Kucuk N., Kucuk I., Cakir M., Keles S. Kaya 2013. Synthesis, thermoluminescence and dosimetric properties of La-doped zinc borates. *J. Lumin*, 139 : 84–90.

La D.D,. Nguyen T.A, Jones L.A., Bhosale S.V. 2017. Graphene-supported spinel $CuFe_2O_4$ composites: Novel Adsorbents for Arsenic Removal in Aqueous Media. *Sensors*, 17:1292.

Law J.Y., Franco V., Moreno-Ramirez L.M., Conde A., Karpenkov D.Y., Radulov I., Skokov K.P, Gutfleisch O. 2018.A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nat. Commun*, 9:2680.

Longo A., Verucchi R., Aversa L., Tatti R., Ambrosio A., Orabona E., Coscia U., Carotenuto G., Maddalena P. 2017. Graphene oxide prepared by graphene nanoplatelets and reduced by laser treatment. *Nanotechnology*, 28: 224002.

Lu W.J., Luo X., Hao C.Y., Song W.H., Sun Y.P. 2008. Magnetocaloric effect and Griffiths-like phase in $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ nanoparticles. *J. Appl. Phys*, 104 : 113908.

M'nassri R., Cheikhrouhou A. 2014. Magnetocaloric effect in different impurity doped $La_{0.67}Ca_{0.3}3MnO_3$ composite. J. Supercond. *Nov. Magn*, 27: 421–425.

Maignan A., Martin C., Damay F., Raveau B. 1998. Factors Governing the magnetoresistance properties of the electron-doped manganites $Ca_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Ln,Th). *Chem. Mater*, 10:950–954.

Momma K. Izumi F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst* 44, pp. 1272–1276.

Nieto A., Lahiri D., Agarwal A. 2012. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering. *Carbon*, 50: 4068–4077.

Pecharsky V. K.,. Gschneider Jr K. A. 1997. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 4494,

Phan M.-H., Yu S.-C. 2007. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *J. Magn. Magn*, 308: 325–340.

Planes A., Manosa L., Acet M. 2009. Magnetocaloric effect and its relation to shapememory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J. Phys. Condens*, 21: 233201.

Ramirez C., Figueiredo F.M., Miranzo P., Poza P., Osendi M.I. 2012. Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity. *Carbon*, 50: 3607–3615.

Salamon M.B., Jaime M. 2001. The physics of manganites: structure and transport. *Rev.Mod. Phys*, 73: 583–628.

Schiffer P., Ramirez A.P., Bao W., Cheong S.W. 1995. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of La1−xCaxMnO3. *Phys. Rev. Lett*, 75:3336–3339.

Tekgul A., Cakir O., Acet M., Farle M., Unal N. 2015. The structural, magnetic, and magnetocaloric properties of In-doped $Mn_{2-x}Cr_xSb$. *J. Appl. Phys*, 118 pp. 153903.

Tekgül A., Şarlar K., Küçük İ. 2019. Changes in structural, magnetic and magnetocaloric properties due to homogenization annealing in $Ni_{54}Mn_{19}Ga_{27}$. *J. Magn.*, 469: 183–188.

Ünlü C.G., Tanış Y.E., Kaynar M.B., Şimşek T., Özcan Ş. 2017. Magnetocaloric effect in La0.7NdxBa(0.3-x)MnO3 (x = 0, 0.05, 0.1) perovskite manganites. *J. Alloy. Compd*, 704:58–63.

Warburg, E. 1881. Magnetische untersuchungen, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 13, :141-164.

Weiss P., Piccard A. 1997. Le phénomène magnétocalorique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 7: 103–109.

Xia Z.C., Yuan S.L., Feng W., Zhang L.J., Zhang G.H., Tang J., Liu L., Liu D.W., Zheng Q.H., Chen L., Fang Z.H., Liu S., Tang C.Q. 2003. Magnetoresistance and transport properties of different impurity doped $La_{0.67}Ca_{0.3}3MnO_3$ composite. *Solid State Commun*, 127: 567–572.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	:Barış MAÇAN
Doğum Yeri ve Tarihi	:08.08.1989 / TİRE
Yabancı Dili	:İNGİLİZCE

Eğitim Durumu

Lise	:Bursa Süleyman Çelebi Lisesi / 2003 - 2006
Lisans	:Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü/2009-2015

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl	:Durmazlar Makine A.Ş / 2018 -
	:Sınav Eğitim Kurumları /2018 – 2018
	:Sınav Eğitim Kurumları /2014 - 2015
İletişim (e-posta)	:barismacan@gmail.com.tr

Yayınları

Kucuk I., Tekgül A:, Sarlar K., Civan E.,Kucuk N., Macan B. 2019. Synthesis and characterization of graphene nanoplatelet-$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ composites, *Philosophical Magazine* 21:2736-2750