

Manyetokalorik etki gösteren $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin manyetik soğutma teknolojisinde kullanılabilirliğinin incelenmesi

Yusuf SAMANCIOĞLU*

*Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler Ve Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı, 48700 Marmaris, Muğla

Geliş Tarihi (Received Date): 02.10.2020
Kabul Tarihi (Accepted Date): 16.12.2020

Öz

Perovskit manganit yapılı bileşikler yüksek manyetokalorik etki (MKE) ve devesa manyetodirenç (DMD) etkileri göstermeleri nedeniyle son yıllarda oldukça yaygın olarak çalışılan malzemelerdir. ABO_3 formundaki perovskit manganit bileşikleri, ideal durumda iken antiiferromanyetik ve yalıtkan özellik sergilerken, A-bölgesine yapılan +1 ve/veya +2 değerlikli element katkısı ile ferromanyetik ve iletken özellik göstermektedir. Perovskit manganit bileşikler elektriksel ve manyetik özelliklerini katkılama ile değiştirilebilir ve yığın olarak kolayca üretilerek şekillendirilebilir olmasının yanında, gösterdikleri yüksek MKE nedeniyle yeni tip soğutucu elemanı olarak manyetik soğutma (MS) sistemlerinde etkin olarak kullanılacak yeni tip malzeme olma özelliği taşımaktadır. Bu çalışmada, alaşımlar yerine daha ucuza mal edilen ve şekillendirilmesi kolay olan perovskit manganit bileşiği ele alınmıştır. İdeal durumdaki LaMnO_3 perovskit manganit bileşiğinde La eksiltiyle yerine %33 (1/3) oranında Ba katkılanmıştır. Ba katkılanan $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiği sol-jel metodu kullanılarak üretilmiş ve yığın olarak elde edilmiştir. Daha sonra örnek 1000°C 'de 24 saat ısıtılma tabi tutulmuş, yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Perovskit manganit bileşiğin X-ışınları kırınım deseni üzerinden yapılan arıtım sonucunda bileşiğin kübik yapıda olduğu tespit edilmiş ve $\text{Pm}3\text{m}$ uzay grubuna ait olduğu bulunmuştur. SEM analizlerinden tane boyutunun 100-200 nm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklığa bağlı yapılan mıknatıslanma ölçümlerinden $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin Curie geçiş sıcaklık (T_C) değeri 341 K, 1 T manyetik alan altında hesaplanan manyetik entropi ($-\Delta S_M$) değeri 0.87 J/kg/K ve manyetik soğutucu malzeme olarak kullanılabilirliğini gösteren göreceli soğutma gücü (RCP) değeri 38 J/kg olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Manyetokalorik etki, perovskit manganit, manyetik soğutma.

* Yusuf SAMANCIOĞLU, ysamancioglu@mu.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3540-5011>

Examination of the usability of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound with magnetocaloric effect in magnetic cooling technology

Abstract

Perovskite manganite structures are widely studied materials in recent years because of their high magnetocaloric effect (MCE) and colossal magnetoresistance effect (CMR). While it is an ideal structure, ABO_3 perovskite manganite compounds show antiferromagnetic and insulating property. When in ideal condition, they show ferromagnetic and conductive properties with the addition of +1 and / or +2 valence elements to the A-region. Perovskite manganite compounds can be changed with additives for their electrical and magnetic properties and can be easily produced and shaped in bulk, as well as being a new type of material to be used effectively in magnetic cooling (MS) systems as a new type of cooling element due to their high MCE. In this study, instead of alloys, the perovskite manganite compound, which is cheaper and easy to shape, is discussed. In the ideal condition, LaMnO_3 perovskite manganite compound was replaced by Ba with 33% (1/3), by reducing La. The Ba doped $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound was produced using the sol-gel method and was obtained in bulk. Then, the sample was heat treated at 1000°C for 24 hours and its structural and magnetic properties were examined. The perovskite manganite compound was purified on the X-ray diffraction pattern, and it was found that the compound has a cubic structure and belongs to the $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ space group. It was observed from SEM analysis that the particle size varied between 100-200 nm. From temperature-dependent magnetization measurements, the Curie transition temperature (T_C) value of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite manganite compound is 341 K, the magnetic entropy ($-\Delta S_M$) value calculated under 1 T magnetic field is 0.87 J/kg/K and the relative cooling power showing its usability as a relative cooling power (RCP) value calculated the value as 38 J/kg.

Keywords: Magnetocaloric effect, perovskite manganite, magnetic cooling.

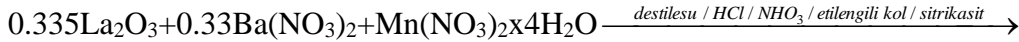
1.Giriş

Günümüz soğutma sistemlerinde yaygın olarak gaz çevrimli soğutucular kullanılmaktadır. Bu gaz çevrimli soğutucu sistemleri hem enerji verimliliği hem de çevrecilik ve dayanıklılık açısından manyetik soğutma sistemleri ile kıyaslandığında çeşitli avantaj ve dezavantajları sağlamaktadır. Enerji verimliliği göz önüne alındığında ise manyetik soğutucularda %50'ye varan kazançlar sağlanabilmektedir. Bilimsel deney düzeneklerinde çok düşük sıcaklıklara ulaşmak için geçmişten günümüze kadar kullanılan manyetokalorik etki gösteren malzemelerin (manyetik soğutucuların), günümüzde ise oda sıcaklığı civarında çalışır hale getirme çalışmaları devam etmektedir. Ülkemizde yeni uygulanmaya başlayan Montreal protokolü ile ozon tabakasına zarar verici etkileri bulunan soğutucu sıvı (HFC) veya gazların (CFC ve HCFC) kullanımını kısıtlamaya ve bunların yerini alacak çeşitli (yeni) akışkanlar kullanılmaya başlamıştır. Çevre duyarlılığı yüksek olan daha çevreci ve daha az enerji gereksinimi olan yeni nesil soğutucu tasarımları ve soğutma gücü yüksek malzemeler

üretilmeye çalışılmaktadır. Perovskit manganitli bileşikler kullanılarak yapılan çalışmalarla oda sıcaklığı civarında düşük, manyetik alan değişimlerinde ise yüksek manyetokalorik etki (MKE) gösteren yeni nesil soğutucularda kullanılacak yeni tip malzemelerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca bu malzemelerin manyetik alana duyarlı olması nedeniyle sanayi, bilişim ve savunma gibi farklı alanlarda da kullanım alanları bulunmaktadır [1-3, 19].

2.Malzeme ve yöntem

Bu çalışmada yer alan $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit bileşiği sol-jel metodu kullanılarak üretilmiştir. Sol-jel yöntemi için gerekli safsızlığa sahip sarf malzemeler, %99.9 La_2O_3 (Sigma-Aldrich), %98.5 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), %99 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) , %99,9 H_2O_2 , %37 HCl (Merck), NH_3 (Merck), %99.5 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etilenglikol) (Merck), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sitrik asit) (Merck), 600 ml beher, porselen kroze, alimuna kayıktan oluşmaktadır. Sol-jel yöntemi, metal-oksit çözeltileri veya metal tuzları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek çözelti haline getirilmesi ve bu çözeltinin ısıtıcı manyetik karıştırıcıda belirli sıcaklıklarda karıştırılması aşamalarını içermektedir. Hedeflenen bileşiğin elde edilmesi için kurulan denklem;



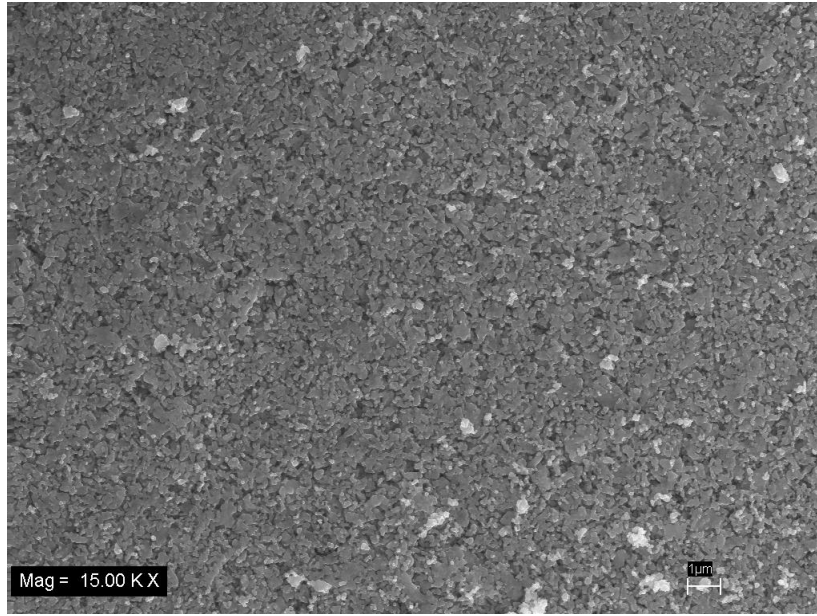
→ $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ + Organik Ürünler (yakma işleminden sonra yapıdan uzaklaşır.) şeklindedir. Bileşik içindeki oksijen harici metallerin toplam mol sayısı bulunup, mol sayısının 10 katı kadar sitrik asit ve etilen glikol eklenmiştir. Burada sitrik asit şerhatlayıcı (kıvam arttırıcı), etilen glikol jelleştirici ajan olarak kullanılmıştır.

Karışma sürecinde, çözelti içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın büyüyerek sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak jel oluşturması bu tekniğin temelini oluşturur. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile bileşikler üretmek için, suda kolay çözünen nitrat tuzları veya nitrik asitte çözünebilir oksit bileşikleri kullanılmıştır. 6 gram bileşik hazırlamak için kimyasal tepkimeler göz önünde bulundurularak, başlangıç malzemelerin miktarları (gram/mol oranları) belirlenmiştir. Tüm bileşikler çözelti haline getirilip karıştırıldıktan sonra sitrik asit ve etilen glikol çözeltiye ilave edilerek elde edilen son karışım ısıtıcı manyetik karıştırıcının üzerine konulur. Isıtılarak manyetik karıştırma işlemi 350 °C'de gerçekleştirilmiştir ve çözelti içerisindeki su ve asitlerin buharlaşması sağlanmıştır. Aynı zamanda, oluşan jelimsi çökeltinin kurummasına kadar ısıtma işlemine devam edilmiş ve 600 °C'de yakma işlemi sonunda bileşikler öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Son olarak malzemeye şekil vermek için 1 gram toz bileşik hidrolik preste 3-4 bar basınç altında preslenerek 13 mm çapında 2 mm kalınlığında tablet (yığın) olarak elde edilmiştir. Elde edilen tabletler, programlanabilir fırın yardımıyla 1000 °C'de 24 saat boyunca ısı işlem uygulanmış ve bileşiklerin hazırlama süreci tamamlanmıştır [3-7, 18].

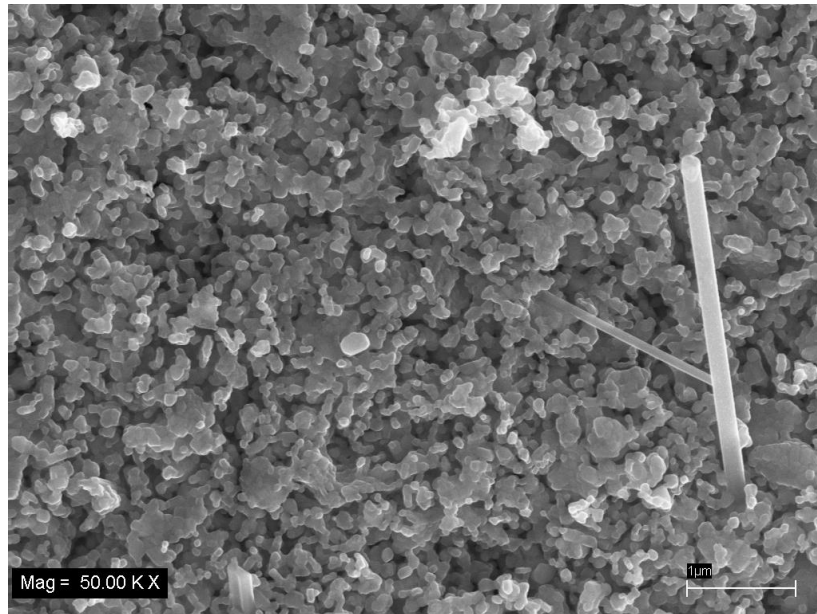
3.Araştırma sonuçları

3.1 SEM-EDS analizleri

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen ve 1000 °C'de 24 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin (yığın örnek) 15000 büyütmede alınmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda homojen bir dağılımın olduğu gözlenmiştir. Taneler arası boşlukların olmadığı nanoboyutlu tanelerin biraraya gelerek öbek halinde durduğu ve bu tanelerin belirli bölgeleri olduğu görülmektedir. Tane boyutlarının belirlenebilmesi için daha yüksek büyütmeyle çıkılmış ve Şekil 2'de 50000 büyütmede alınan SEM görüntüsünden tane boyutlarının 100-200 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

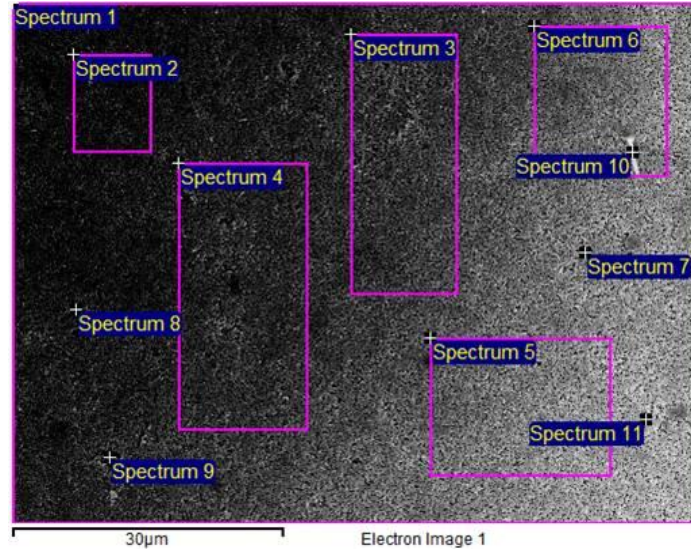


Şekil 1. 1000 °C'de 24 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 15000 büyütmede SEM görüntüsü.



Şekil 2. 1000 °C'de 24 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 50000 büyütmede SEM görüntüsü.

Şekil 3’de $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ yığın bileşiğinin 100 kez büyütülmüş SEM görüntüsü üzerinde onbir farklı bölgeden alındığını gösteren alanların yer aldığı enerji yayılım spektrometresi (EDS) görüntüsü verilmiştir. Bu onbir farklı bölgeden alınan nokta ve alan tarama sonuçları kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak hedeflenen bileşik konsantrasyonunun sağlandığı ve üretilmek istenen bileşik kompozisyon değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Tüm EDS nokta ve alan taramalarının ortalaması alındığında $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin başarılı bir şekilde sol-jel yöntemi kullanılarak üretildiği EDS analizlerinden kanıtlamıştır.



Şekil 3. 1000 °C’de 24 saat ısıtıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait 100 büyütmede çekilen EDS görüntüsü.

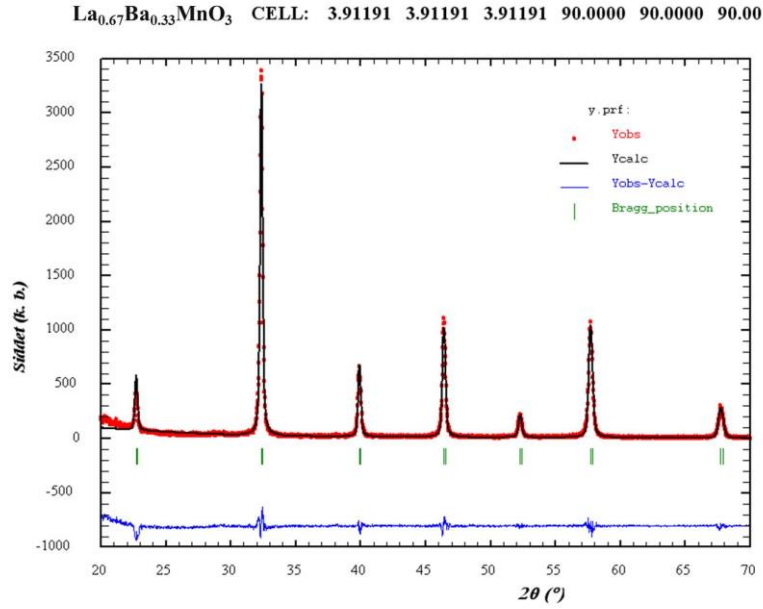
Tablo 1. 1000 °C’de 24 saat ısıtıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS analizi

Alan 1	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 2	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 3	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{0.98}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 4	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.36}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 5	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 6	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 7	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 8	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.30}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 9	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 10	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.36}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_{3+\delta}$
Alan 11	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_{3+\delta}$
Ortalama	$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_{3+\delta}$

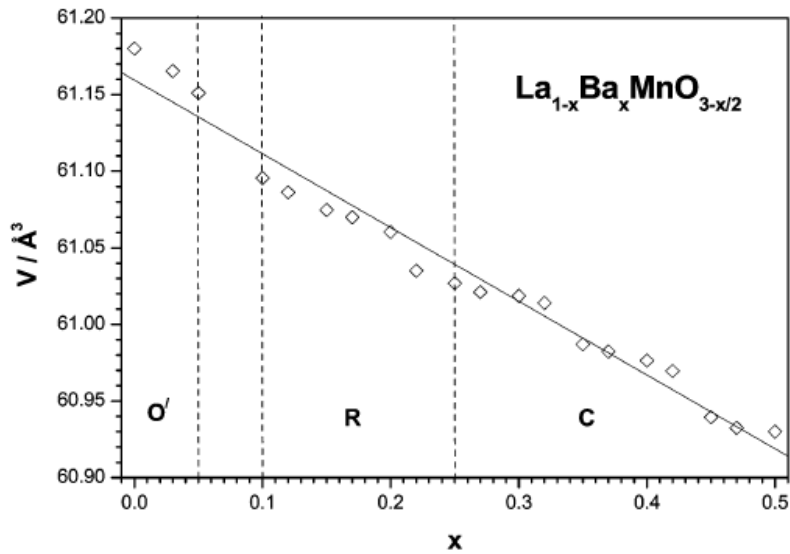
3.2. X-ışını analizleri

1000 °C’de 24 saat ısıtıl işlem tabi tutularak kristal yapının oluşması sağlanan $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiği tek fazlı olarak elde edilmiştir. Bu durum XRD kırınım deseniyle ortaya konulmuştur. 1000 °C’de 24 saat ısıtıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin, kristal yapısının belirlenmesi, örgü parametreleri ve birim hücre hacminin hesaplanabilmesi için FULLPROF programı kullanılarak arıtım yapılmıştır. Şekil 4. (a)’da XRD deseninde siyah noktali data deneysel elde edilen veriyi, kırmızı noktali data FULLPROF programı arıtım sonucu deneysel veriye oturan eğriyi, altta yer alan mavi çizgili data ise deneysel veri ile arıtım sonucunun birbirine ne kadar yakın olduğunu göstermektedir. (FULLPROF arıtım parametreleri χ^2 : 1.79,

$R_F:0.86$, $R_{Bragg}:1.05$, $R_{wp}:32.4$, $R_{ep}:24.1$ bulunmuştur.) Yapılan arıtım sonucunda $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ yığın bileşiğinin $Pm3m$ uzay grubuna ait kübik yapıda olduğu bulunmuştur. Bileşiğin örgü parametreleri $a=b=c=3.91191$ Å olarak bulunmuştur. Bileşiğin birim hücre hacmi ise $V=59.864$ Å³ olarak hesaplanmıştır [8]. Şekil 4. (b)'de Trukhanov'un yayınladığı makalede Ba katkı miktarına bağlı $La_{1-x}Ba_xMnO_{3-x/2}$ perovskit manganit bileşiği için kristal yapının değişimini grafik şeklinde vermiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi x; katkı miktarı 0.25'den büyük olduğu durumda perovskit bileşiğin kristal yapısının kübik yapıya doğru geçtiği gözlenmektedir [12]. Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen perovskit bileşiğin kristal yapısı ve örgü parametreleri literatürle uyum içindedir [21-24].



(a)

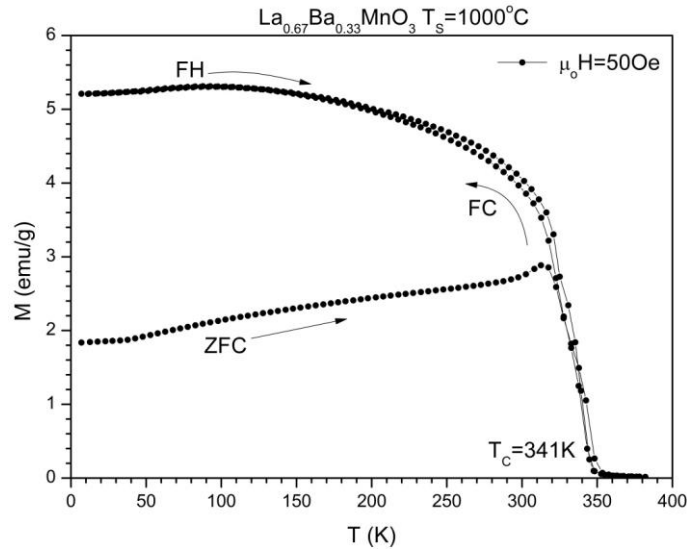


(b)

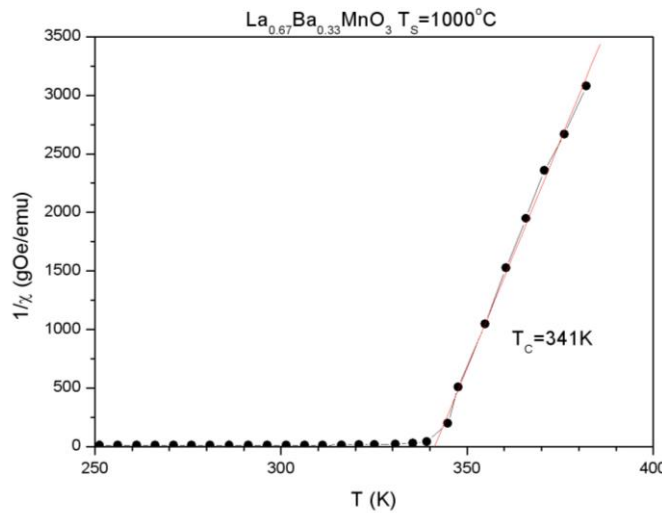
Şekil 4. (a) 1000 °C'de 24 saat ısıtım işlemi gören $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin Fullprof XRD arıtım deseni. (b) $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiği için O'; ortorombik, R; rombohedral, C; kübik yapıyı temsil etmektedir.

3.3. Mıknatıslanma ölçümleri

Sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen 1000 °C’de 24 saat ısıl işlem sonucu yığın olarak üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin manyetik özelliklerini belirlemek için manyetik özellik ölçüm sistemi (MPMS) kullanılmış, sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçümleri (M-T), alanlı ve alansız soğutmalarda, $5\text{K} \leq T \leq 380\text{K}$ sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ölçümler esnasında, bileşik önce sıfır alan altında soğutulmuş (ZFC) ve 50 Oe dış alan uygulanarak oda sıcaklığına kadar ısıtma esnasında mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra, bileşik 50 Oe alan altında (alan kaldırılmadan) tekrar düşük sıcaklıklara soğutulmuş (alan altında soğutma, FC) ve aynı alan altında oda sıcaklığına doğru ısıtılırken (alan altında ısıtma, FH) mıknatıslanma ölçümleri tamamlanmıştır. Şekil 5’te $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ yığın bileşiği için mıknatıslanma eğrileri gösterilmiştir. Şekil 6’da 1000 °C’de ısıl işlem gören bileşiğin FC eğrisi alınarak, alanganlığın tersi yardımıyla ferromanyetik fazdan paramanyetik faza geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığı (T_C) $T_C=341\text{K}$ olarak bulunmuştur [8-11].

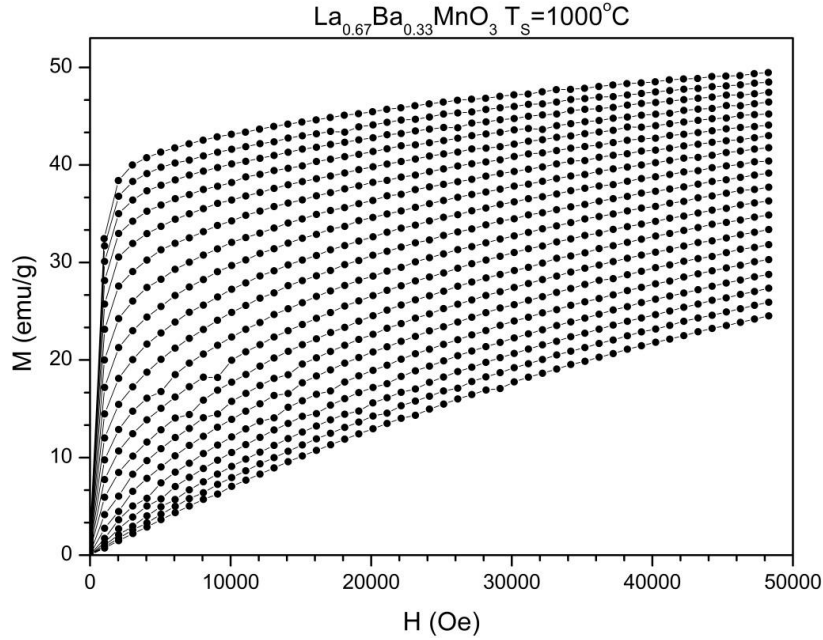


Şekil 5. 1000 °C’de 24 saat ısıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait alanlı ve alansız soğutma eğrileri.



Şekil 6. 1000 °C’de 24 saat ısıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait $1/\chi$ eğrisinin fit edilmiş hali.

1000 °C’de 24 saat ısıtım işlem gören yığın $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğın manyetik alana karşılık gelen mıknatıslanma ölçümleri 0-5 T dış manyetik alan altında T_C sıcaklığının 20 derece altında ve üstündeki sıcaklıklarda, 3 K (ΔT) sıcaklık aralıklarıyla yapılmıştır. Şekil 7’de 1000 °C’de ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ örneğinin alan bağımlı mıknatıslanma eğrileri (M-H) görülmektedir. Örneğe ait mıknatıslanma eğrilerinden sıcaklığın artmasıyla, ferromanyetik durumdan paramanyetik duruma geçişin gerçekleştiği görülmektedir. Curie geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda artan alan değerleriyle birlikte doğrusal mıknatıslanma eğrileri gözlenmiştir. Bu durum paramanyetik davranışı göstermektedir[11-13].



Şekil 7. 1000 °C’de ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait 0-5T alan altında alınan M-H eğrileri.

3.4. Manyetik entropi değişiminin ($-\Delta S_M$) hesaplanması

Bir malzemenin entropisindeki değişimi hesaplayabilmek için iki farklı yöntem kullanılabilir. Bunlarda biri doğrudan diğeri ise dolaylı ölçüm tekniğidir. Doğrudan ölçüm tekniği, uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak sıcaklık değerinin belirlenmesine dayanmaktadır. Bu ölçümün temel prensibi, ölçülecek malzemenin ısıtım olarak yalıtılmasıdır. Manyetik alan, ilk (H_i) değerinden son (H_s) değerine çıkarılır ve malzemenin sıcaklığındaki değişim değerine bakılır. Adyabatik sıcaklık değişimi, ilk (T_i) ve son (T_s) sıcaklık değerleri için denklem (1)’deki gibi yazılır.

$$\Delta T_{ad}(T_i, H_s - H_i) = T_s - T_i \quad (1)$$

Dolaylı ölçüm tekniği ise deneysel olarak malzemeye uygulanan manyetik alan verileri ile elde edilen mıknatıslanma (M_H) değerleri kullanılarak manyetik entropi (ΔS_M) hesaplanabilmektedir. 1993 yılında McMichael ΔS_M ’in nümerik olarak hesaplanabilmesi için denklem (2) eşitliğini temel alarak türettiği toplam ifadesine çevirerek (3) denkleminde yer alan formülü geliştirmiştir.

$$\Delta S_M(T)_{H,P} = \int_{H_1}^{H_2} (\partial M(T, H) / \partial T)_{H,P} dH \quad (2)$$

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (3)$$

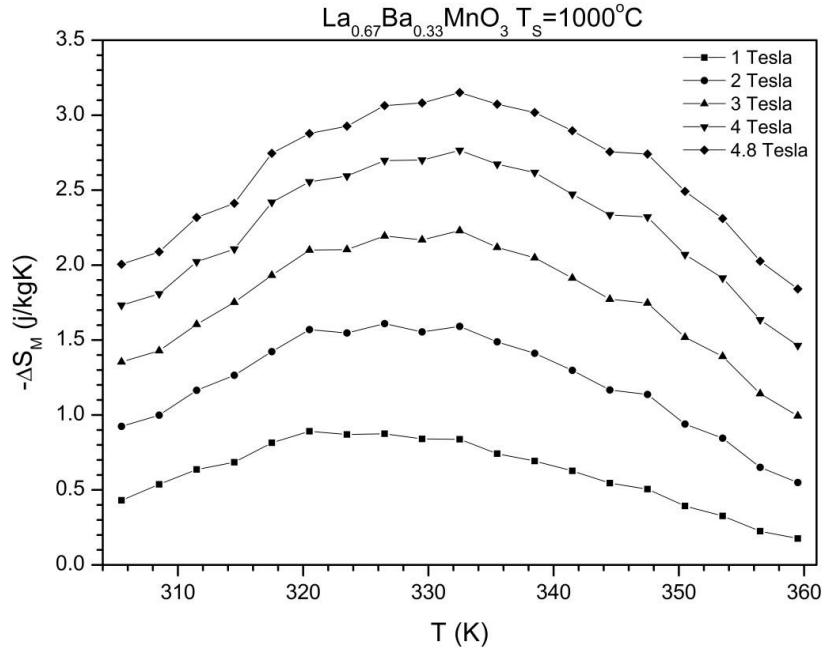
Bu eşitlikten faydalanarak ΔS_M değerini hesaplamak için, izotermal olarak yalıtılmış durumdaki manyetik malzemeye farklı sıcaklık değerlerinde manyetik alan (H) uygulanır ve manyetik malzemenin mıknatıslanma (M) değerleri elde edilir. Buradan M-H grafiğine ulaşılır. Yukarıda bahsedilen (3) formülü, tüm toplamı integral hesabına çevirip, M-H grafikleri üzerinde uygulanırsa ΔS_M 'i hesaplamak mümkün olur [5-9,14-17].

Şekil 8'de 1000 °C'de 24 saat ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin, beş farklı alan değeri için hesaplanan manyetik entropi değişimleri verilmiştir. Artan alan değerine karşılık eğrilerin doğrusal olarak arttığı gözlenmektedir. Fakat düşük alan değerlerinde yüksek entropi değişimi gözlenmemiştir. Curie sıcaklığı civarlarında yayvan bir entropi değişimi görülmektedir. MKE'nin niteliğinin belirlenmesindeki en önemli etken manyetik entropi değişimidir. Manyetik entropi değişimine (ΔS_M) bağlı olarak tanımlanan adyabatik sıcaklık değişimi (ΔT_{ad}), görelî soğutma gücü (RCP) ve soğutma kapasitesi (q) parametreleri bileşiğin MKE'sini tanımlamada kullanılmaktadır. Soğutma kapasitesi, malzemenin soğutma döngüsü içinde ne kadar ısı transfer edebileceğini gösteren parametre olarak tanımlanır. Bu ifadenin formülü denklem (4)'de yer almaktadır.

$$q = \int_{T_{ik}}^{T_{son}} \Delta S_M(T)_{\Delta H} dT \quad (4)$$

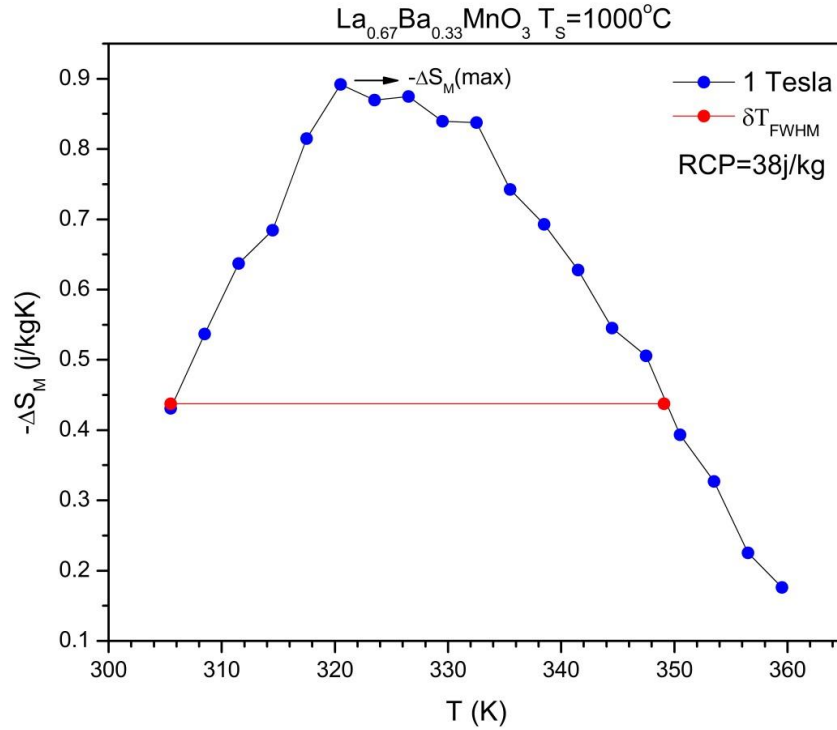
Görelî soğutma gücü (RCP) denklem (5)'de yer alan formül ile ifade edilir.

$$RCP = \Delta S_M(\max) \delta T_{FWHM} \quad (5)$$



Şekil 8. Beş farklı alan değeri için [0-1T, 0-2T, 0-3T, 0-4T, 0-4.8T hesaplanan] 1000 °C'de ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ yığın bileşiğine ait manyetik entropi değişimi.

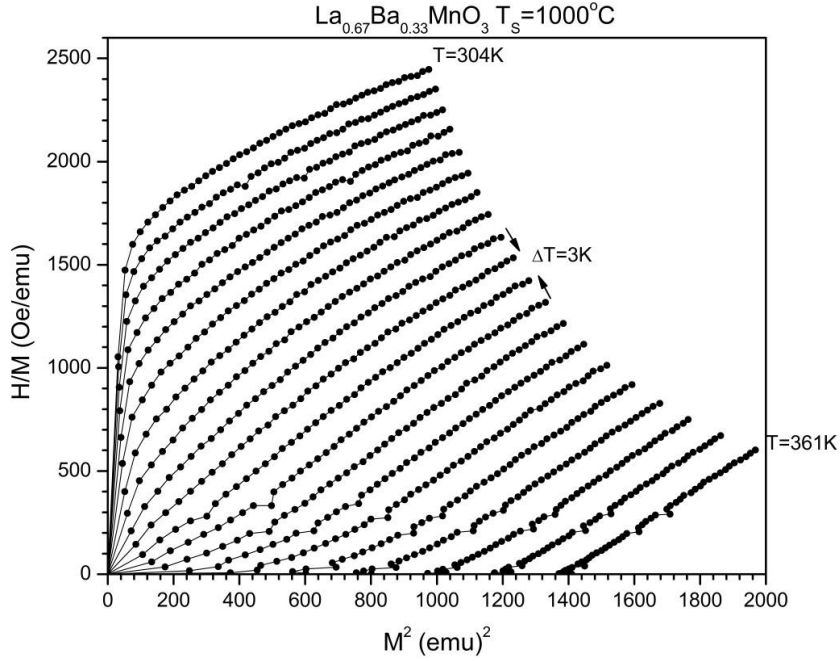
Manyetik entropinin sıcaklıkla yayvan bir değişim gösterip, manyetik faz geçiş sıcaklığında yüksek bir maksimum değeri alması durumunda RCP değeri yüksek değerler alır. Böylece elde edilen bileşik manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılabilir aday malzeme olur. Şekil 9'da yer alan 1 T alan değerindeki entropi değişiminden hesaplanan RCP değerini göstermektedir. $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ yığın bileşiği için 1 T entropi değişiminden hesaplanan göreceli soğutma gücü 38 J/kg olarak bulunmuştur. Aynı malzeme için literatürde yer alan (1 T manyetik alan altında) RCP değerlerinden çok küçüktür Tablo 2'de bu değerler yer almaktadır [10, 18, 20].



Şekil 9. 1000 °C'de ısı işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ yığın bileşiğine ait 1 T manyetik alan altındaki RCP değeri hesabı.

Tablo 2. $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin RCP literatür değerleri.

Bileşik	$-\Delta S_M$ (J/kgK)	ΔH (T)	RCP (J/kg)	T_C (K)	Referans
$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	0.87	1	38	341	çalışma
$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	1.48	5	161	292	[10]
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	2.70	1	68	337	[20]
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.98}$	2.60	1	65	312	[20]
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.95}$	2.55	1	69	300	[20]
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.92}$	1.80	1	90	275	[20]
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.9}$	1.70	1	94	268	[18]



Şekil 10. 1000 °C’de ısıl işlem gören $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait Arrot eğrileri.

Manyetik faz geçişlerinin birinci mi yoksa ikinci dereceden mi olduğunu belirlemek ilk defa 1964 yılında Banerjee tarafından ortaya konmuştur 1000 °C’de 24 saat ısıl işlem gören bileşiğin 341 K’de manyetik faz geçişine sahip olduğu sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçümünden bulunmuştur. Banerjee kriteri kullanılarak malzemenin $H/M-M^2$ karşı olan (Arrot grafiği) grafiği çizilmiştir. Birinci dereceden bir faz dönüşümü olması için manyetik faz dönüşümünün haricinde birde yapısal olarak bir fazdan başka bir faza geçişin gözlenmesi gerekmektedir ve Arrot grafiğinin eğimleri negatif olmalıdır. İkinci dereceden faz dönüşümünde ise sadece manyetik faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Şekil 10’da yer alan örneğe ait Arrot grafiğinden görüldüğü üzere tüm eğrilerin eğimi pozitiftir ve bu yüzden manyetik faz dönüşümü ikinci derecedendir [22].

4.Tartışma ve sonuçlar

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskit manganit bileşiğinin yapısal analizlerinden (SEM-EDS analizlerinden) üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve bileşiğin homojen dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Bileşiği oluşturan tanelerin nano boyutta olduğu ve homojen bir dağılım sergilediği SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. X-ışınları kırınım deseninde herhangi bir safsızlığa rastlanmaması EDS sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca yapılan FULLPROF analizinden bileşiğin tek bir faz barındırdığı ve kübik simetriye sahip olduğu bulunmuştur. Arrot eğrilerinden bileşiğin ikinci dereceden bir geçiş gösterdiği bulunmuştur. Bu durum Curie geçiş sıcaklığı civarında manyetik faz dönüşümü yanında ayrıca yapısal bir geçişin olmaması kristal örgünün sabit kalması yaygın bir entropi geçişini göstermektedir.

Bileşiğin manyetik soğutma teknolojilerinde soğutucu elemanı olarak kullanımını belirleyecek olan manyetik ölçümler alınmış ve bileşiğin Curie geçiş sıcaklık değeri oda

sıcaklığı (300 K) değerinden az da olsa yüksek çıktığı gözlenmiştir. Sıcaklık bağımlı mıknatıslanma ölçümleri (M-T) sonucunda $T_C=341$ K bulunmuştur. Sabit sıcaklık altında yapılan alan bağımlı ölçümler (M-H) sonucunda manyetik entropi değişim ($-\Delta S_M$) grafiği çizilmiştir. Entropi değişiminin 341 K civarlarında yayvan bir geçiş göstermesi bu bileşiğin manyetik soğutmada kullanılabilir bir malzeme olduğunu göstermektedir. Fakat oda sıcaklığından daha yüksek bir değerde Curie geçiş sıcaklığı göstermesi bileşiğin oda sıcaklığı civarlarında verimli bir performan sergilemesini mümkün kılmamaktadır. Şekil 8’de yer alan grafikte Curie geçiş sıcaklığının etrafında maksimum değerler gözlenmektedir. Bu malzemenin entropi değişimleri sırasında sıkı paketli bir yapıda olduğunu (SEM analizlerinden) ve kristal enerjisinin yüksek olmasından kaynaklı ferromanyatizmanın temel kaynağı olan Zener’in çiftli değiş-tokuş mekanizmasındaki relaksasyon değerlerinin yeterli cevabı vermemesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir [23]. 1 T alandan 5 T alana kadar çizilen entropi değişim grafiğinden yararlanarak görelî soğutma gücü (RCP) değerleri hesaplanmıştır. Manyetik alan artışına karşılık gelen manyetik entropi değişim değerleride yükselmektedir. Fakat asıl istenen bu tür malzemelerde düşük alan değerlerinde yüksek entropi değişimlerini göstermesidir. Ancak sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ perovskit manganit bileşiği, yapılan hesaplamalarla literatürde yer alan değerlerden daha düşük soğutma gücüne sahip olduğu bulunmuştur.

Kaynaklar

- [1] Debye, P., Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, **Annalen der Physik**, 81, 1154, (1926).
- [2] Brück E., Developments in magnetocaloric refrigeration, **Journal of Physics D:Applied Physics**, 38, 23, 380--391, (2005).
- [3] Giauque, W.F., A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method to Produce Temperatures Considerably below 1o absolute, **Journal of the American Chemical Society**, 49, 1864, (1927).
- [4] Koubaa Rouhou W.C., Koubaa M., Cheikhrouhou A., Structural, magnetotransport, and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Ag_xMnO_3$ perovskite manganites, **Journal of Alloys and Compounds**, 453, 1, 42-48, (2006).
- [5] Jonker, G.H., Ferromagnetic Material, **Physica**, 22, 707, (1956).
- [6] Jonker, G.H., Van Santen, J.H., Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, **Physica**, 16, 337-349, (1950).
- [7] Ju, H.L., Nam, Y.S., Lee, J.E., Shin, H.S., Anomalous Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 219, 1-8, (2000).
- [8] Samancıoğlu, Y., Manganit tabanlı perovskit yapıdaki bileşiklerin ince film ve yığın malzeme olarak üretilmesi, yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, (2014).
- [9] Mitchell, J.F., Argyriou, D.N. and Jorgensen, J.D., Colossal Magnetoresistive Oxides, **Gordon & Breach Science Publishers**, 189, (2000).
- [10] Morelli, D.T., Mance, A.M., Mantese J.V., Micheli, A.L., Magnetocaloric Properties of Doped Lanthanum Manganite Films, **Journal of Applied Physics**, 79, 373, (1996).

- [11] Samancıoğlu Y., Coşkun A., Magnetic properties of A- and B-site cation doped $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ manganites, **Journal of Alloys and Compounds**, 507, 2, 380-385, (2010).
- [12] Trukhanov, S.V., Magnetic and Magnetotransport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ Perovskite Manganites. **Journal of Materials Chemistry**, 13, 347-352, (2003).
- [13] Samancıoğlu Y., Coşkun A., Magnetic properties of A- and B-site cation doped $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ manganites, **Journal of Alloys and Compounds**, 507, 2, 380-385, (2010).
- [14] Pecharsky, V.K. ve Gschneidner, Jr.K.A., Phase Relationships and Crystallography in the Pseudobinary System $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{Gd}_5\text{Ge}_4$, **Journal of Alloys and Compounds**, 260, 98, (1997).
- [15] Taşarkuyu E., Coşkun a., Irmak A.E., Aktürk S., Ünlü G., Samancıoğlu Y., Yücel A., Sarıkürkçü C., Aksoy S., Acet M., Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 9, 3717-3722, (2011).
- [16] Pecharsky, V.K. ve Gschneidner, Jr. K.A., Effect of Alloying on the Giant Magnetocaloric Effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, 70, 179, (1997).
- [17] Pecharsky, V. K. ve Gschneidner, Jr.K.A., **Advances in Cryogenic Engineering**, edited by p.Kittel 43, 1729, (1998).
- [18] Phan, M.H. and Yu, S.C., Review of the Magnetocaloric Effect in Manganite Materials, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 285, 199-203, (2007)
- [19] Warburg, E., Magnetische Untersuchungen. **Annalen der Physik**, 13, 141-164, (1881).
- [20] Zhong, W., Cheng, W., Au, C.T., Du, Y.W., Dependence of Magnetocaloric Effect on Oxygen Stoichiometry in Polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 261, 238-243, (2003).
- [21] Belenky, L.J., Ke, X., Rzchowski M., Eom, C.B., Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ superlattices , **Journal of Applied Physics**, 97, (2005).
- [22] Banerjee, B.K. On a Generalised Approach to First and Second Order Magnetic Transitions, **Physics Letters**, 12: 16-17, (1964).
- [23] Zener, C., Interaction Between the d-shells in the Transition Metals II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with the Perovskite Structure, **Physical Review**, 82, 403-405, (1951)
- [24] Trukhanov, S.V. Magnetic and Magnetotransport Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ Perovskite Manganites, **Journal of Materials Chemistry**, 13, 347-352, (2003).