

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN
 $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ PEROSKİT BİLEŞİĞİNİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET TOKKAYA

MAYIS 2017
MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN
La_{0.80}Ag_{0.20}MnO₃ PEROSKİT BİLEŞİĞİNİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AHMET TOKKAYA

MAYIS 2017

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

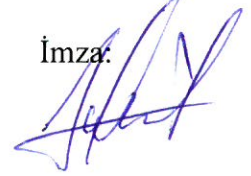
AHMET TOKKAYA tarafından hazırlanan **SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ PEROSKİT BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 18/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Yrd. Doç. Dr. Yusuf ÖZCAN (**Jüri Başkanı**)

Denizli Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu,
Elektrik ve Enerji –Alternatif Enerji Kaynakları Teknolojisi
Pamukkale Üniversitesi, Denizli

İmza:



Doç. Dr. Ergün TAŞARKUYU (**Danışman**)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

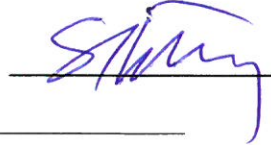
İmza:



Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK (**Üye**)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

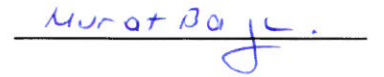


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Murat BAYHAN

Fizik Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

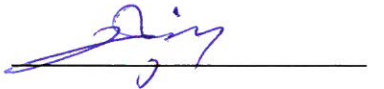
İmza:



Doç. Dr. Ergün TAŞARKUYU

Danışman, Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 18/05/2017

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Ahmet Tokkaya

18/05/2017

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ PEROSKİT BİLEŞİĞİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet TOKKAYA

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ergün TAŞARKUYU

Mayıs 2017, 85 sayfa

Bu tez çalışmasında, sergiledikleri olağan dışı fiziksel özellikleri nedeniyle bilim dünyasının ilgisini çeken peroskit bileşikler olarak adlandırılan ve kimyasal olarak ABO_3 formundaki bileşik ailesinin bir üyesi olan gümüş katkılı $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ peroskit-manganit bileşiği konu alınmaktadır. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiği, nispeten kolay ve düşük maliyetli bir üretim süreci olan sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu aileden bileşikler genellikle sol-jel süreci sonrasında tablet haline getirilirler ve sonrasında da farklı süre ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulurlar. Uygulanan ısıl işlemin, bileşiklerin bazı fiziksel özelliklerini, özellikle de yapısal özelliklerini değiştirdiği bilimsel literatürden iyi bilinmektedir. Yapısal farklılıklar bileşiğin sergilediği manyetik ve elektriksel davranışı üzerinde büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, bileşiğin yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerine etkisini anlamak için bileşikler 1000 °C sabit sıcaklıkta, ancak 24, 36, 48, 60 ve 72 saat olmak üzere beş farklı sürede ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen bileşiğin yapısal özellikleri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemleri ile incelenmiştir. Bileşiklerin ayrıca, 10-320 K sıcaklık aralığında çalışan düşük sıcaklıklar direnç ölçüm sistemi kullanılarak, elektriksel özelliklerin, özellikle, metal-yalıtkan (T_{MI}) geçiş sıcaklığının belirlenmesi için, elektrik direncin sıcaklıkla değişimi (R-T) ölçümlerine tabi tutulmuşlardır. Bileşiğin manyetik özelliklerinin ve teknolojik uygulama potansiyeli bakımından çok ayırt edici bir parametre olan paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklıklarının (T_C) belirlenmesi için, mıknatıslanma ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

AFM analizleri sonucunda bileşiğin tane büyüklüğünün 0,5-1 μm arasında değiştiği bulunmuştur. Ayrıca ısıl işlem süresindeki artışa bağlı olarak, ana yapıyı oluşturan tane sınırlarında biriken ve büyüklükleri 0,1-0,3 μm arasında değişen ve safsızlık oldukları düşünülen yapılanmanın meydana geldiği bulunmuştur. Bu safsızlığın MnO_2 olduğu, ısıl işlem süresinin artmasıyla azaldığı XRD sonuçlarında görülmüştür. XRD desenleri GSAS arıtım programı ile analiz edilmiş ve tüm bileşiklerin rhombohedral ($R\bar{3}c$) kristal yapıya sahip oldukları bulunmuştur.

Bileşiklerin tamamının yüksek oranlarda peroksit, düşük miktarlarda metalik gümüş ve MnO_2 safsızlık fazlarını içerdiği görülmüştür. Bileşiğe uygulanan ısı işlem süresindeki artışa bağlı olarak, örgü parametrelerinde, birim hücre hacimlerinde, bağ açısı, bağ uzunlukları ve hacimsel oranlarda dikkate değer değişmeler meydana geldiği bulunmuştur. Düşük sıcaklık direnç ölçümlerinden, farklı sürede tavlanan bileşiklerin T_{MI} faz geçiş sıcaklıklarında ve direnç değerlerinde değişikliklerin meydana geldiği bulunmuştur. Bileşiklerin tamamının oda sıcaklığı civarında sırasıyla, 304.8 K, 299.8 K, 296.7 K, 298.4 K ve 299.4 K T_{MI} faz geçişi sergiledikleri gözlenmiştir. Alanlı ve alansız soğutmalarda alınan ölçümlere göre bileşiklerin tümü oda sıcaklığı civarında 288.9K ve 288.2 K arasındaki değerlerde manyetik geçiş gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Peroskit, Manganit Bileşikler, Manyetokalorik Etki, Manyetik Soğutma, Metal-Yalıtkan Geçiş Sıcaklığı, Curie Sıcaklığı, Sol-Jel Yöntemi

ABSTRACT
INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$
PEROVSKITE COMPOUND PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Ahmet TOKKAYA

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ergün TAŞARKUYU

May 2017, 85 pages

This thesis focuses on the $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ perovskite-manganite compound. The compound is a member of the perovskite compound family in a chemical form of ABO_3 , which are of interest to the scientific world due to their extraordinary physical properties they exhibit. The $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ compound was prepared by the sol-gel method, a relatively easy and cost-effective production process. The compounds from this family are generally palletized after the sol-gel process and subsequently subjected to a heat treatment at different durations and at different temperatures. It is well known from the scientific literature that the compounds subjected to a heat treatment change some or all of their physical properties, in particular their structural properties. Structural differences have a great influence on the magnetic and electrical behavior exhibited by the compound. For this reason, the compounds were heat treated at 1000 °C constant temperature, but for 24, 36, 48, 60 and 72 hours in order to understand the effect of the heat treatment on the structural, magnetic and electrical properties. The structural properties of the compound were investigated by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) methods. The compounds were also subjected to temperature dependent electrical resistance, (R-T), measurements to determine the electrical properties, particularly the metal-insulator (T_{MI}) transition temperature, using a low temperature resistance measurement system operating at a temperature range of 10-320 K. Magnetization measurements have been performed to determine the magnetic properties and the paramagnetic-ferromagnetic phase transition temperature, (T_C), which is a very distinguishing parameter exposing the potential of compounds for technological application.

AFM analyzes showed that the particle size of the compound varied from 0.5 to 1 μm . It was also found some particles accumulated at the grain boundaries of main phase, thought to be impurity, varying in size between 0.1-0.3 μm . The impurity was identified as MnO_2 by XRD analysis and observed that it decreased by the increase of the duration of sintering. The XRD patterns analyzed by GSAS refinement software revealed that all samples had rhombohedral crystal structure. With $R\bar{3}c$ space group. It was observed that the samples consisted of high proportion of

perovskite phase and a little amount of metallic silver and MnO₂ impurity phase. It has been found that considerable changes occur in lattice parameters, the unit cell volumes, bond angles and bond lengths due to the increase in heat treatment time applied to the compound. Low temperature resistance measurements reveals that sintering time have an impact on the T_{MI} phase transition temperature as well as the resistivity values. It was observed that all of the samples exhibited a phase transition, T_{MI} , near room temperature of 304.8 K, 299.8 K, 296.7 K, 298.4 K and 299.4 K, respectively. According to field-cooled and zero-field cooled magnetization measurements, it was determined that all of the samples showed magnetic phase transition around room temperature at temperatures between 288.2 and 288.9K.

Keywords: Perovskite, Manganite Compounds, Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration, Metal-Insulator Transition Temperature, Curie Temperature, Sol-Gel Method



ÖNSÖZ

Tez konunun belirlenmesinde, örneklerin seçilmesinde, üretilmesinde ve sonuçlarının değerlendirilmesinde, bilgisini ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanlarım Doç. Dr. Atilla Coşkun, Doç. Dr. Ergün Taşarkuyu'ya saygılarımı sunar, çok teşekkür ederim. Muğla Üniversitesi, Fizik Bölümü, Manyetik Malzeme Araştırma Grubunda görevli Prof. Dr. Selçuk Aktürk ve ekibine teşekkür ederim. Her aşamada çalışmalarımızda yanımızda olan Barış Altan'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca çalışmamın tüm aşamalarında sabırla beni destekleyen sevgili eşime, Eymen'e, anneme ve babama minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Ahmet Tokkaya

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. PEROSKİT YAPILI MANGANİT BİLEŞİKLER.....	2
2.1. Peroskit Manganit Bileşiği	2
2.2. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Kristal Yapısı.....	3
2.3. MnO ₆ Oktahedral Büzülmesi.....	4
2.4. Goldschmidt Tolerans Faktörü Ve Katyon Uyumsuzluk Parametresi	6
2.5. Kristal Alan Yarılması Ve Jahn-Teller Bozunumu	9
2.6. Manyetik Etkileşimler	11
2.6.1. Çiftli değiş-tokuş (Double Exchange, DE) mekanizması.....	12
2.6.2. Süper değiş tokuş (Super-Exchange) mekanizması.....	13
2.7. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Elektriksel Özellikleri	16
2.7.1. Düşük sıcaklık ($T < T_{MI}$) davranışı.....	16
2.7.2. Yüksek sıcaklık ($T > T_{MI}$) davranışı	16
2.8. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Manyetik Özellikleri.....	17
3.KAYNAK ÖZETLERİ.....	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
4.1. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Hazırlama yöntemleri.....	25
4.2. Katıhal Tepkime Yöntemi	25
4.3. Sol-Jel Yöntemi.....	26
4.3.1. Sol-Jel Yönteminin Avantaj-Dejavantajları ve Uygulama Alanları	28
4.3.2. Sol Jel yöntemi ile malzeme Hazırlama.....	29
4.4. Peroskit Bileşiklerin Yapısal Morfolojik, Elektriksel ve Manyetik Özellikleri Analiz Teknikleri.....	31
4.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)	31

4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	33
4.4.3. X-ışını kırınım (XRD) analizi.....	36
4.4.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektropisi (EDS) analizi.....	39
4.4.5. Düşük sıcaklık direnç ölçümleri (R-T).....	40
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
5.1. Yapısal Analizler.....	44
5.1.1. X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri.....	44
5.1.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) analizi.....	49
5.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	57
5.1.4. Enerji Yayılımlı Spektrometre (EDS) analizi.....	60
5.1.5. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçüm Sistemi R-T.....	66
5.1.6. Sıcaklığa Karşı Mıknatıslanma Ölçümleri M-T.....	71
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
6.1. Sonuçlar.....	75
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Peroskit yapıdaki iyonların iyonik yarıçapları.....	8
Çizelge 5.1. 1000 °C'de 5 farklı sürede ısı işlem gören bileşiklere ait kristal yapı parametreleri.....	48
Çizelge 5.2. EDS analizi sonucunda hesaplanan bileşiklerin kompozisyonları.....	66



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	İdeal peroskit kübik yapı.....	3
Şekil 2.2.	MnO ₆ oktahedral bozulma, (a) ideal durum ($\theta=180^\circ$), (b) bozulmuş durum $\theta<180^\circ$	5
Şekil 2.3.	Goldscmidt tolerans faktörünü ideal kübik yapıda bulmak için kullanılan geometrik yüzeyler.....	7
Şekil 2.4.	Tolarans faktörüne göre kristal yapıların gösterimi	8
Şekil 2.5.	Kristal alan ve Jahn Teller etkisinden kaynaklanan Mn ⁺³ ve Mn ⁺⁴ iyonlarının enerji yarılmalarının şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.6.	Mn ⁺³ iyonun yüksek spin ve alçak spin durum şeması.....	10
Şekil 2.7.	Jahn-Teller yarılmasının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8.	Ferro manyetik çiftli değiş tokuş etkileşimi	13
Şekil 2.9.	Mn ⁺³ ve Mn ⁺⁴ iyonlarının d- orbital düzlemleri(Lampis,2008).....	14
Şekil 2.10.	(a) Mn ⁺³ -O ⁻² -Mn ⁺³ ve (b) Mn ⁺⁴ -O ⁻² -Mn ⁺⁴ arasında gerçekleşen antiferromanyetik süper değiş tokuş mekanizması	15
Şekil 2.11.	La _{1-x} CaxMnO ₃ yapısının x konsantrasyonuna bağlı manyetik faz diyagramı	17
Şekil 2.12.	La _{1-x} AxMnO ₃ Bileşiğine yapılan katkılar sonucu meydana gelen manyetik fazlar	19
Şekil 2.13.	R _{1-x} A _x MnO ₃ yapısı için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri yansıtan faz diyagramı R. Kajimoto , H. Yoshizawa,.....	19
Şekil 4.1.	Sol-Jel örnek hazırlama işlem şeması.....	27
Şekil 4.2.	Toz halinde bileşik, pres makinesi ile tablet basımı , Yüksek Sıcaklık Isıl İşlem Fırını (1000°C)	30
Şekil 4.3.	a) AKM görüntüsünün şematik görünümü b) AKM ölçüm sisteminde örnek tutucu	32
Şekil 4.4.	Atomik kuvvet mikroskobu (AKM).....	33
Şekil 4.5.	SEM 'in çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir	35
Şekil 4.6.	“JEOL, JSM-7600 F” marka ve model SEM cihazı.....	36
Şekil 4.7.	Bragg yasasının şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.8.	XRD Kristal yapı analiz yöntemi şeması	37

Şekil 4.9.	Rigaku marka Smart Lab. model X-ışını toz kırınım cihazı.....	39
Şekil 4.10.	Düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi üniteleri; a) Keitley 2400 Akım kaynağı ve Lake Shore sıcaklık kontrol sistemi b) Helyum kompresörü c) Edwards vakum pompası d) Isıso kompakt mini soğutucu ünitesi e) Kryostat.....	40
Şekil 4.11.	Dört kontak yöntemi direnç ölçme sistemi.....	41
Şekil 4.12.	Örneklerin Kryostat örnek tutucu üniteye yerleştirilmesi.....	41
Şekil 4.13.	Düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi.....	43
Şekil 5.1.	$La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin; (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat, (d) 60 saat, (e) 72 saat ısıtım sonucu elde edilen XRD desenleri.....	48
Şekil 5.2.	24 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin farklı büyütme oranlarında 2D ve 3D olarak alınan AKM görüntüleri.....	50
Şekil 5.3.	24 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 5 ve 15 μm uzunluğundaki çizgi profil görüntüleri.....	51
Şekil 5.4.	36 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin farklı büyütme oranlarında 2D ve 3D olarak alınan AKM görüntüleri.....	52
Şekil 5.5.	36 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 15 μm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü.....	53
Şekil 5.6.	48 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin farklı büyütme oranlarında 2D ve 3D olarak alınan AKM görüntüleri.....	54
Şekil 5.7.	48 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 30 μm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü.....	54
Şekil 5.8.	60 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin farklı büyütme oranlarında alınan AKM görüntüleri.....	55
Şekil 5.9.	60 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 30 μm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü.....	56
Şekil 5.10.	1000 C°'de 72 saat sinterlenen $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğine ait, 15 $\mu m \times 15 \mu m$, 10 $\mu m \times 10 \mu m$, 5 $\mu m \times 5 \mu m$ ve 2 $\mu m \times 2 \mu m$ büyütme oranlarında iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri.....	57
Şekil 5.11.	1000 C°'de 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıtım gören $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğine ait SEM fotoğrafları.....	59
Şekil 5.12.	1000 °C'de 24 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo.....	61
Şekil 5.13.	1000 °C'de 36 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu.....	62

Şekil 5.14. 1000 °C’de 48 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu.....	63
Şekil 5.15. 1000 °C’de 60 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo.....	64
Şekil 5.16. 1000 °C’de 72 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo.....	65
Şekil 5.17. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin; (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat, (d) 60 saat, (e) 72 saat ısıtım görmesi sonucunda 10-320 K sıcaklık aralığında alınan R-T eğrileri.....	70
Şekil 5.18. 1000 °C’de 24 saat ısıtım gören bileşiklerin alanlı ve alansız soğutmalarda elde edilen sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri (M-T)..	74
Şekil 6.1. Sırasıyla, a) 24 saat, b) 36 saat, c) 48 saat, d) 60 saat ve e) 72 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin 10 μm x 10 μm boyutlarındaki AKM görüntüleri.....	77
Şekil 6.2. Farklı sürelerde ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin üst üste çizilen R-T eğrileri.....	78
Şekil 6.3. Farklı sürelerde ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin üst üste olarak alanlı ve alansız soğutmalarda alınan M-T eğrileri.....	80

SEMBOLELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Eg	İki kez dejenere olmuş enerji seviyesi
t _{2g}	Üç kez dejenere olmuş enerji seviyesi
ΔCF	t _{2g} - eg seviyesi arasındaki yarıлма enerjisi
T	Goldschmidt tolerans faktörü
r _A	A iyonunun iyonik yarıçapı
r _B	B iyonunun iyonik yarıçapı
T	Sıcaklık
TMI	Metal-Yalıtkan Geçiş Sıcaklığı
DE	Double Exchange (Çiftli değiş-tokuş etkileşimi)
P	Öz Direnç
EP	Aktivasyon Enerjisi
N(EF)	Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu
JT	Jahn-Teller Bozunumu
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
AKM,AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
LMO	Lantan-mangan-oksit
SPH	Küçük polaron sıçrama modeli
VRH	Değişken-aralıklı sıçrama modeli
CMR	Devasa manyeto-direnç
MKE	Manyetokalorik etki
MS	Manyetik soğutma
H	Manyetik alan
M	Manyetik moment
SM	Manyetik entropi
R	Elektriksel direnç
T	Mutlak sıcaklık

T_c
 ΔSM

Curie sıcaklığı
Manyetik entropi



1. GİRİŞ

Manyetik soğutma tekniğine dayalı sistemler günümüzde kullanılan gazlı soğutma sistemlerine nazaran, çevre dostu ve daha ekonomik olmaları açısından oldukça önem kazanmıştır. Yakın zamanlarda oda sıcaklığı civarında yüksek manyetokalorik etki (MKE) gösteren malzemelerin bulunmasıyla manyetik soğutucu elemanların buzdolabı, klima gibi ticari öneme sahip ürünlerde kullanılmalarının önü açılmıştır. Bu sebeple bu sistemlerde soğutucu eleman olarak kullanılma potansiyeli olan malzemelerin üretilmesi ve iyileştirilmeleri üzerine yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır.

Lantan tabanlı peroskit manyetik bileşikleri günümüz teknolojilerinde, manyetik hafızalarda manyetik alan sensörlerinde, buzdolabı klima gibi (prototip) soğutma sistemlerinde, yakıt hücrelerinde ve lityum hava pillerinde katot malzemeleri olarak kullanıma uygun malzemelerdir. Özellikle katkısız LaMnO_3 bileşiği, yüksek oksijen indirgeme kabiliyetine sahip olması, kimyasal ve mekanik yönden oldukça karalı olması ve katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarında iyi iletkenlik sergilemeleri yönünden oldukça avantajlıdır. Manyetik sensörler, dünyamızın manyetik alanında meydana gelen küçük değişimleri saptamak ve askeri alanda (özellikle su altında) manyetik malzemelerin (denizaltı, torpido, batık vb.) tespitlerinde kullanım alanı bulunmaktadır. Bu malzemelerin direnç değerleri, uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğüne bağlı olarak devasa oranlarda azalma (manyeto-direnç özelliği) göstermesi, bunların manyetik sensör olarak kullanımlarına olanak sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasını amacı; manganit tabanlı $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğini sol-jel yöntemi kullanarak üretmek, bileşiğe 1000°C 'de 5 farklı sinterleme süresi (24, 36, 48, 60, 72 saat) uygulayarak, farklı ısı işlem sürelerinin bileşiğin yapısal ve elektriksel özelliklere olan etkisini incelemektir.

2. PEROSKİT YAPILI MANGANİT BİLEŞİKLER

2.1 Peroskit Manganit Bileşikler

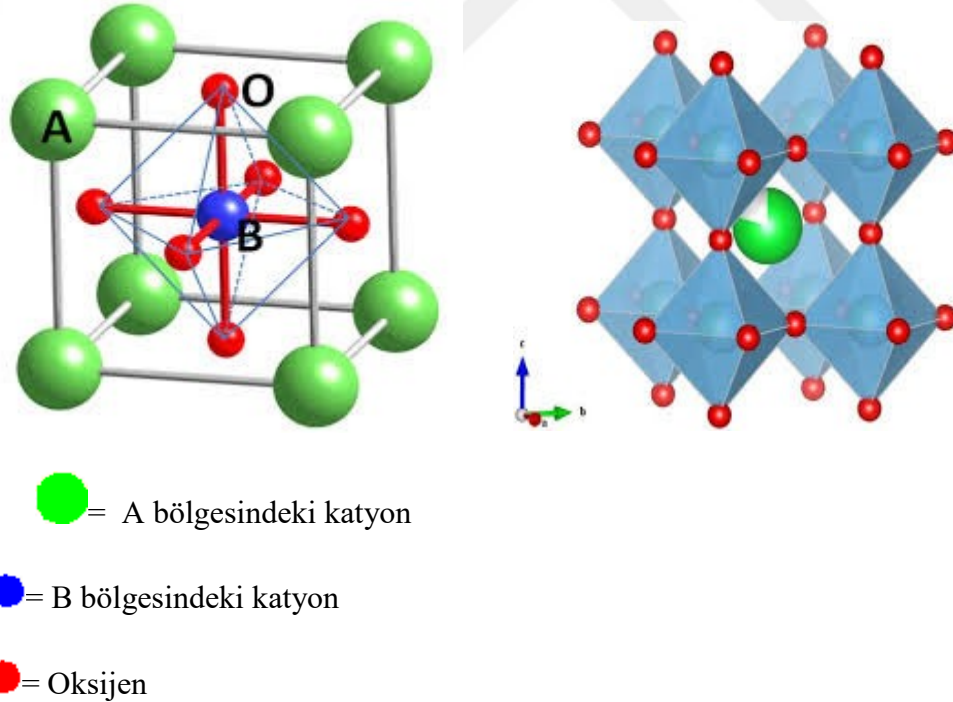
Seramik sınıfı olarak da adlandırılan peroksit yapılar (CaTiO_3), ilk olarak 1830 yılında Jeolog Gustav Rose tarafından bulunmuştur. Bu yapılar Rus minerolog Lev Aleksevich Von Perovski'ye atfen, peroskit olarak adlandırılmışlardır (Roger, 2002). Bu kristal yapının değişik formlarını içeren bileşikler, oldukça farklı ve ilginç yapısal, elektriksel, optik ve manyetik özellik göstermelerinden dolayı günümüzde de araştırmacıların ilgi odağı olmaya devam etmektedir. ABO_3 formunda temsil edilen peroskit yapılarda, A ve B metalik yapıdaki katyonları göstermektedir. A- bölgesi (A-site) genellikle La, Pr, Nd, Gd, Sm gibi büyük iyonik yarıçaplara sahip nadir toprak elementlerinden biri olacak şekilde seçilirken, B-bölgesi (B-site) ise Mn, Co gibi, A-bölgesi katyonlara göre daha küçük iyonik yarıçapa sahip, geçiş elementlerinden biriyle oluşturulmaktadır. Özellikle katkılamalara bağlı olarak B-bölgesinde bulunan elementin karışık değerlikler alması, bu malzemelerin oldukça farklı fiziksel özellikler göstermesini sağlamaktadır.

Peroskit bileşiklerin büyük çoğunluğunda, B katyonu olarak Mn iyonu, A katyonu olarak ise Lantanit grubu bir element kullanılmakta ve lantan tabanlı yapıya +2 değerlikli bir başka toprak alkali element katkılanmaktadır. Meydana gelen bu yapının genel formülü $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ şeklindedir. Bu yapıya, A-bölgesine +2 veya +1 değerlikli toprak metallere biri katkılanarak (Sr, Ba, Na, Ca, K, Ag, vb.) oluşturulur. Peroskit yapıda oksijenler -2 değerlikli durumdadırlar. A-bölgesine yapılan katkılamaya bağlı olarak (miktar ve değerlik) bileşik içerisinde meydana gelen yeni yük dengesini sağlamak için, Mn iyonları +3 ve +4 değerlik durumunda aynı anda bulunurlar. Bu durumu daha kolay açıklamak için, % 30 Ca^{+2} elementini La^{+3} ile yer değiştirildiğini varsayalım. Bu durumda katkılamaya bağlı olarak bileşiğin yük dengesi $\text{La}^{+3}_{0,70}\text{Ca}^{+2}_{0,30}\text{Mn}^{+4}_{0,30}\text{Mn}^{+3}_{0,70}\text{O}^{-2}_3$ olarak yazılmaktadır. Eğer bileşiğin A-bölgesine katkılanan element +2 değerlikli ise, bu katkı bir Mn^{+3} iyonunu

bir Mn^{+4} iyonuna yükseltger. Ancak katkı yapılan element +1 değerlikli ise bu katkı, iki Mn^{+3} iyonunu iki Mn^{+4} iyonuna yükseltger. Eğer +1 değerlikli $x=0,20$ Ag katkısı A- Bölgesine yapılırsa bileşiğin yük dengesi $La^{+3}Ag^{+1}Mn^{+4}_{0,4}Mn^{+3}_{0,6}O^{-2}_3$ olacak şekilde yazılmalıdır. Açıkça görüleceği gibi bileşik içerisinde Mn^{+3}/Mn^{+4} oranı katkı yapılan elementin değerliğine ve miktarına bağlıdır. Bu oran bileşiğin manyetik, elektriksel ve yapısal özellikleri üzerinde etkilidir (Zener, 1951).

2.2. Peroksit Yapılı Manganit Bileşiklerin Kristal yapısı

ABO_3 formundaki ideal peroksit yapılar, kübik simetriye sahiplerdir (Şekil 2.1) ve birçok peroksit yapı yüksek sıcaklıklarda bile kararlı durumdadır. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi peroksit yapı, A-bölgesi katyonları küpün köşelerinde, B-bölgesi katyonları küpün tam merkezinde, oksijenler ise küpün yüzey merkezinde (küpün ortasındaki katyonla oktahedral düzen oluşturacak şekilde yerleştiği kübik örgü biçimindedir.



Şekil 2.1. İdeal peroksit kübik yapısı; Altta ise B katyonunu çevreleyen oktahedral yapı gösterilmektedir

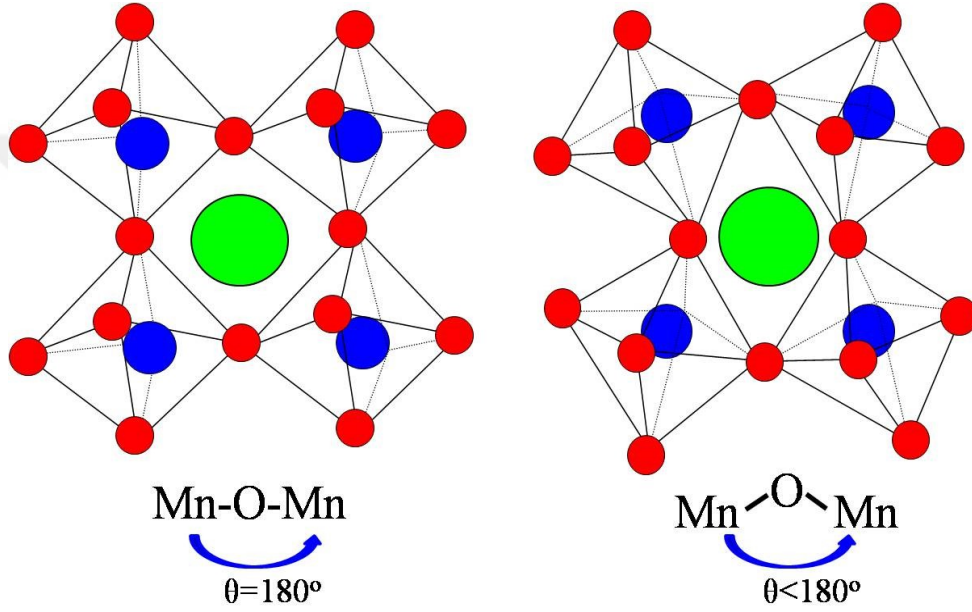
A bölgesine katkılanan madde miktarı sıfır iken ideal peroskit yapıya sahip olan LaMnO_3 bileşiği yalıtkan ve antiferromanyetik özellik göstermektedir. Bu bileşiğin yük dağılımı $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$ şeklindedir ve bileşik içindeki tüm Mn iyonları +3 değerliğe sahiptir, ve bileşiğin iletkenlik bandı tamamen doludur. A bölgesine katkılananın miktarı maksimum olduğunda (Ca katkısı için), CaMnO_3 manganit bileşiğin yük dağılımı $\text{Ca}^{+2}\text{Mn}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ şeklinde olur, bileşikteki Mn iyonları +4 değerliğe sahiptir ve bileşiğin iletkenlik bandı tamamen boştur. Katkılananın maksimum ve minimum olduğu her iki durumda da bileşik yalıtkan özellik gösterir. Katkı miktarı 0 ile 1 arası bir değer de olursa, bileşik içindeki Mn^{+3} iyonlarının bir bölümü katkılama miktarına ve katkılanan elementin değerliğine bağlı olarak Mn^{+4} iyonuna dönüşür. Bileşik içerisinde Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları bir arada bulunarak yük dengesi sağlanır. Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonik yarıçaplarının farklı olması (Mn^{+3} : 0.64 Å, Mn^{+4} : 0.54 Å) oktahedral yapıda ki Mn-O-Mn bağ uzunluklarının ve bağ açılarının değişmesine neden olur. Ayrıca yapılan katkılmalarda A bölgesindeki ana element (La) ile katkılanan elementin iyonik yarıçap farklılıkları da kristal yapının ortorombik, tetragonal gibi kristal simetrisinden birisine değişmesine neden olmaktadır. Böylece, bileşikler farklı elektriksel etkileşimler göstereceği gibi iletken ve ferromanyetik özellikler de kazanmaktadır.

2.3. MnO_6 Oktahedral Büzülmesi

İdeal peroskit yapı kübik örgü biçimindedir. Küpün köşelerinde sekiz La atomu, küpün merkezinde ise Mn atomu bulunmakta ve oksijenler Mn atomu etrafında küpün yüzeyinde oktahedral yapıda yerleşmişlerdir. Katkı yapılmamış $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x=0$) durumunda Mn atomları +3 değerlidir. Benzer şekilde A bölgesine yapılan katkılananın max($x=1$) olduğu durumda Mn atomlarının hepsi +4 değerlidir. İdeal (bozunmaya uğramamış) peroskit kübik yapıda tolerans faktörü $t=1$ olup peroskit yapı $0.89 < t < 1$ aralığında korunur ve Mn-O-Mn bağ açısı 180° 'ye eşittir.

Manganit bileşiklerde bileşiğin A bölgesine +1 veya +2 değerlikli element katkısı yapıldığında katkı miktarına ve değerliğine bağlı olarak bileşik içindeki Mn atomlarının bir kısmı Mn^{+3} 'ten Mn^{+4} 'e yükseltgenmektedir. Bu durumda kristal yapının simetrisini etkileyebilecek durumlar ortaya çıkarır.

İdeal peroskit yapıya yapılan katkılar sonucunda, kristal yapının bozulmasına sebep olan değişikliklerden birincisi $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ peroskit yapılı manganit bileşiğin A bölgesine katılan +2 değerlikli elementin iyonu ile La iyonu arasındaki iyonik yarıçap uyumsuzluğundan kaynaklanan iyonik yarıçap uyumsuzluğu ve Mn^{+3} 'ün ($Mn^{+3} = 0.645 \text{ \AA}$) iyonik yarıçapının Mn^{+4} 'den ($Mn^{+4} = 0.530 \text{ \AA}$) daha büyük olması nedeniyle ortaya çıkan, yarıçap farklılığından dolayı MnO_6 oktahedral yapının büzülmesidir. Oktahedral yapıdaki bu büzülme Mn-O-Mn bağ açısının 180° 'den küçük olmasına sebep olmaktadır (Şekil 2.2. a, b).



Şekil 2.2. MnO_6 oktahedral bozulma, (a) ideal durum ($\theta=180^\circ$), (b) bozulmuş durum $\theta<180^\circ$

MnO_6 oktahedral büzülmesi, manganit bileşiklerin peroskit yapılarında meydana gelen küçük çaptaki bozunmalar olarak tanımlanmaktadır. Bu bozunmaya bağlı olarak oktahedral yapıdaki Mn-O bağ uzunlukları ile Mn-O-Mn bağ açısında meydana gelen değişiklikler bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri üzerinde oldukça etkilidir.

Bir diğer etkili faktör ise, MnO_6 oktahedral yapısını güçlendiren ve oktahedral örgü alanındaki Mn^{+3} 'ün elektronik kararsızlığı nedeniyle ortaya çıkan Jahn-Teller bozunumudur (Jahn-Teller Distortion) (Ghosh, 2005).

2.4. Goldschmidt Tolerans Faktörü Ve Katyon Uyumsuzluk Parametresi

Peroskit yapıda katılanan elemente bağlı olarak Mn iyonlarının bir bölümü Mn^{+3} ’ten Mn^{+4} ’e yükseltgendiği bilinmektedir. Mn^{+3} ün iyonik yarıçapı Mn^{+4} ten daha büyüktür. Ayrıca yapılan katılamalarda A bölgesindeki ana element (La) ile katılanan elementin iyonik yarıçap uyumsuzlukları da kristal yapıda değişiklikler meydana getirmektedir. Buna bağlı olarak kristal yapıdaki bozunmaların iyonik yarıçap değerlerine bağlılığını, peroskit yapıdaki A ve B bölgelerine yapılan katılamalar sonucunda bileşiklerin kararlı olup olmadığını peroskit yapının korunup korunmadığını ilk olarak 1926 yılında Goldschmidt “Goldschmidt tolerans faktörü” adıyla ortaya çıkarmıştır. Goldschmidt tolerans faktörü, manganitlerin kristal yapı özellikleriyle ilgili olan bir parametredir. Bu değer kübik yapıdaki ideal peroskit bileşiğinin birim hücresindeki atomların buldukları geometrinin kullanılmasıyla gösterilmiştir.

Şekil 2.3’te kübik yapının tabanını gösteren her kenarı “a” olan kare yüzey ve bu yüzeydeki atomlar görülmektedir. (Köşelerde A-bölgesi atomları merkezde oksijen atomu) İki köşedeki A-Bölgesi atomu arasına çizilen köşegen $\sqrt{2}a$, iki A-bölgesi atomunun yarıçapları ile oksijen atomunun çapının toplamı alınarak,

$$\sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır.

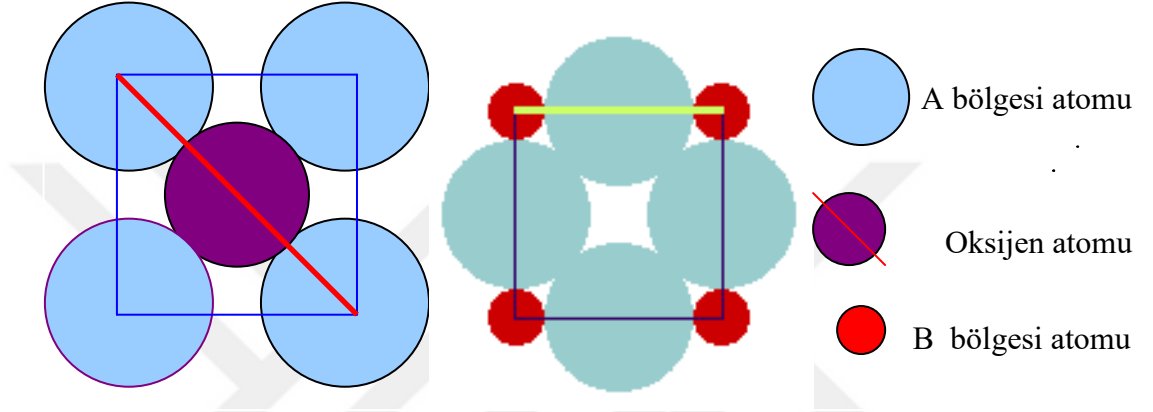
Şekil 2.3’te görülen, kenarı “a” olan kare yüzeyde, peroskit içerisinde küpün merkezinde bulunan bir B-bölgesi atomundan, komşu peroskitin merkezinde bulunan diğer B-bölgesi atomuna bir doğru çizilirse (uzunluğu a olan), bu doğru iki B-bölgesi atomunun yarıçapı ile bir A-bölgesi atomunun çapının toplamı cinsinden,

$$a = 2r_A + 2r_B \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. A ve B-bölgesinde yapılan katılamaya göre, farklı iyonik yarıçapa sahip olan atomların olacağı göz önüne alınacağından (bu atomların ortalama iyonik yarıçapları hesaba katılır), denklem (2.1) ve denklem (2.2) birbirine oranlandığında, denklem (2.3) ile verilen “Goldschmidt tolerans faktörü” formülü elde edilir.

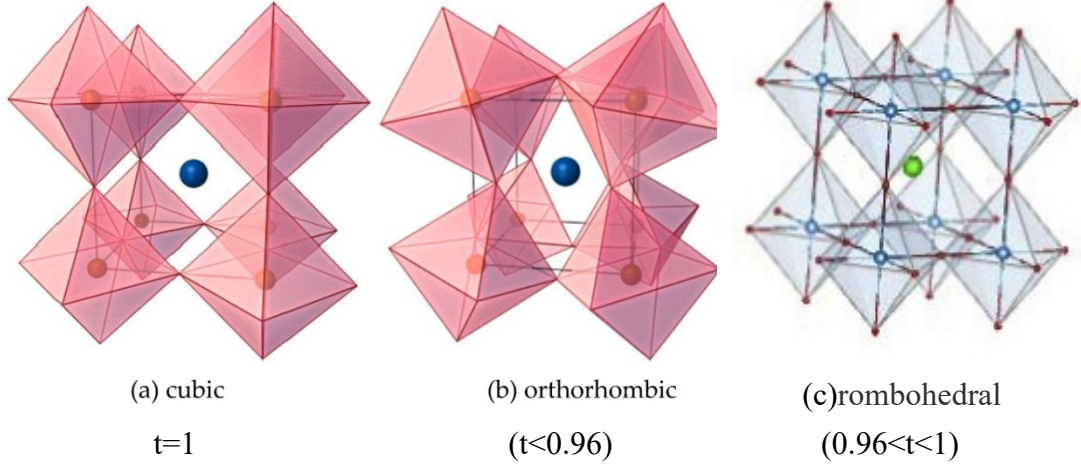
$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (2.3)$$

Bu denklemde $\langle r_A \rangle$, A-bölgesi iyonlarının ortalama iyonik yarıçapını, $\langle r_B \rangle$ ise, B-bölgesi iyonlarının ortalama iyonik yarıçapını ve r_O da oksijen iyonunun iyonik yarıçapını göstermektedir.



Şekil 2.3. Goldschmidt tolerans faktörünü ideal kübik yapıda bulmak için kullanılan geometrik yüzeyler

Katkılanan elementin iyonik yarıçap değeri, peroskit yapının kararlı bir şekilde korunabilmesi için önemli faktörlerden biridir. Jonker ve Santen (1950) çalışmalarında ideal peroskit yapı için tolerans faktörünü, $t=1$ olarak bulmuşlar ve peroskit yapıya katkılanan elementlerin iyonik yarıçap değerlerine bağlı olarak $0.89 < t < 1$ aralığında peroskit yapının korunduğunu göstermişlerdir. Kararlı bir peroskit $t=1$ için, kristal yapı kübik ve Mn-O-Mn bağ açısı 180° 'dir. Peroskit yapı farklı element katkılmasına bağlı olarak ideal durumdan saptıkça, bu eşitlik bozulur, A ve B bölgesi iyonlarının yarıçap farkı nedeni ile oktahedraller kübik yapıdan uzaklaşmaya başlar. Kristal yapıdaki bu değişim elektiriksel, optik, manyetik vb. fiziksel özelliklerinin değişmesine sebep olur.



Şekil 2.4. Tolerans faktörüne göre kristal yapıların gösterimi (Attal N.F, Galal A. Ekram H. EI-Ads 2016)

Tolerans faktörü 0.96 ile 1 arasında bir değerde ise, ($0.96 < t < 1$) kübik yapı, rhombohedral yapıya, t'nin 0.96'dan daha küçük bir değerinde ise ($t < 0.96$) kristal yapı, ortorombik kristal yapısına dönüşür şekil 2.4 (Tokura, 2006).

Çizelge 2.1.'de Peroskit yapı içerisinde bazı iyonlarının iyonik yarıçapları verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Peroskit yapıdaki iyonların iyonik yarıçapları (V.S.KOLAT 2007)

İyon	Yarıçap (Å)	İyon	Yarıçap (Å)
Mn ⁺³	0.645	Sr ⁺²	1.44
Mn ⁺⁴	0.530	Pr ⁺³	1.29
La ⁺³	1.216	Nd ⁺³	1.27
Ca ⁺²	1.34	Sn ⁺²	0.130
Ba ⁺²	0.161	Ti ⁺⁴	0.060
Na ⁺	0.139	Fe ⁺³	0.0645
Gd ⁺³	0.122	Bi ⁺³	0.103
Cu ⁺³	0.54	B ⁺³	0.023
Cu ⁺²	0.73	Al ⁺³	0.0535
O ⁻²	1.40	K ⁺	0.164

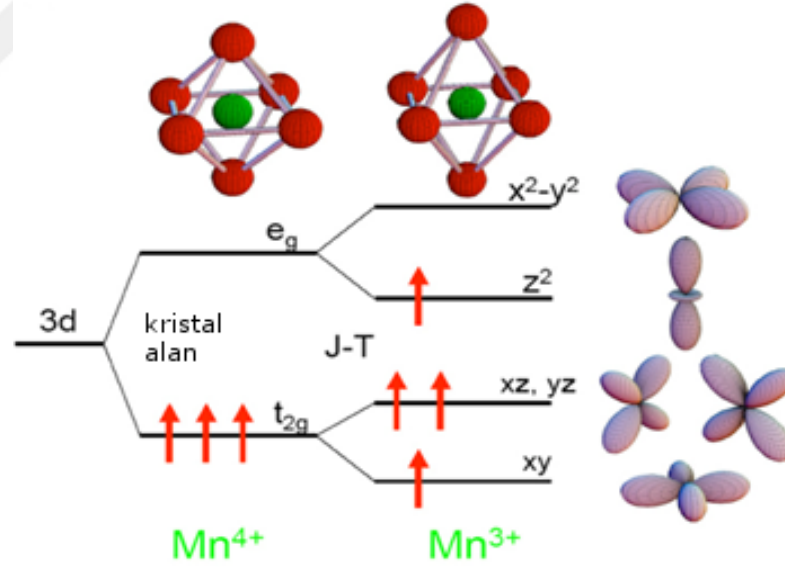
2.5. Kristal Alan Yarılmaları Ve Jahn-Teller Bozunumu

Manganit bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olan

etkilerden biri olan Jahn –Teller bozunumu; peroskit yapı içerisinde, katkı yapılan elementin özelliklerine bağlı olarak, bileşikteki yük dengesini sağlamak için Mn iyonlarının, +3 ve +4 değerlikli olarak karışık durumda bulunmalarından kaynaklanmaktadır.

Mangan atomunun elektron dizilişi nötr halde iken $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ şeklindedir. Peroskit LaMnO_3 bileşiğindeki Mn iyonları +3 değerlikli olup elektron dizilişi $3d^4 4s^0$ ile bitmektedir. Mn atomları, oksijen atomlarının oluşturduğu oktahedral simetriye sahip bir kristal alan içinde yer almaktadır. Bileşik içerisinde meydana gelen kristal alan yarılmasından dolayı, d orbitallerinden biri üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) seviyelerini, diğeri ise ikili dejenereliğe sahip e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) seviyelerini oluşturacaktır. Bu durumda elektronlar boş olan seviyelere yerleşecektir. Üçlü dejenereliğe sahip olan t_{2g} enerji seviyesi, enerji bakımından e_g seviyesinden daha aşağıda yer alır.

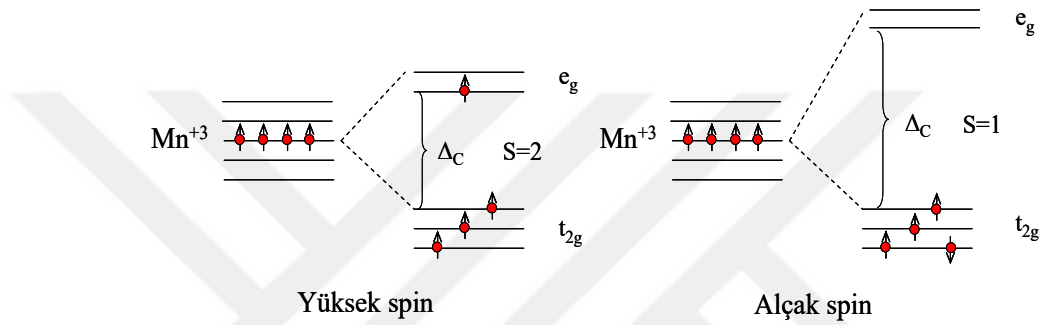
Mn iyonunun d orbitalleri beşli dejenereliğe sahiptir ve spin düzenlenişi Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Kristal alan ve Jahn Teller etkisinden kaynaklanan Mn+3 ve Mn+4 iyonlarının enerji yarılmalarının şematik gösterimi (Paul Scherer Institut, <http://www.psi.ch/swissfel/correlated-electron-phases>)

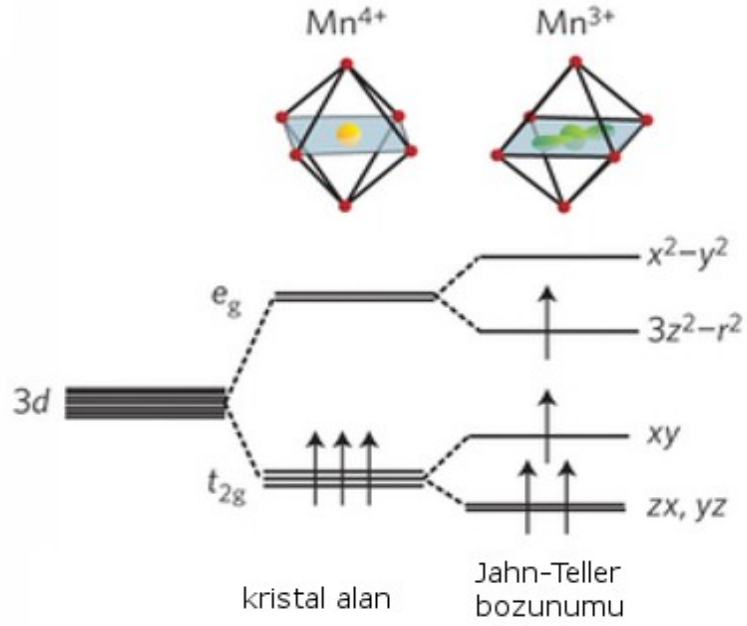
Elektronlar, Hund kuralına ve Coulomb etkileşmelerinin en az olma durumuna bağlı olarak mümkün olan maksimum spin düzenlenişine göre d orbitallerine yerleşir. Mn⁴⁺ iyonun en dış yörüngesindeki üç elektron Hund kuralı ve Coulomb etkisinden

dolayı spinleri paralel olacak şekilde t_{2g} seviyesindeki orbitallere yerleşirken, Mn^{+3} iyonunun en dış yörüngesinde 4 elektron bulunması bu elektronların orbitallere yerleşmesinde ve spinlerin düzenlenmesinde farklılıkların meydana gelmesine neden olur. Fazla olan bir elektron Coulomb etkisi ve Pauli Dışarlama Etkisi nedeniyle t_{2g} seviyesine yerleşemez ve bu elektron Hund kuralına göre e_g seviyesine enerji vererek yerleşebilir veya pauli dışarlama prensibine göre ters spinli olacak şekilde t_{2g} seviyesine de yerleşebilir. Bu iki ihtimalden birincisi yüksek–spin, ikincisi alçak spin durumu olarak isimlendirilir (Şekil 2.6.). Mn^{+3} gibi geçiş metallerinin çoğu genellikle yüksek–spin durumunda buldukları bilinir.



Şekil 2.6. Mn^{+3} iyonunun yüksek spin ve alçak spin durumunun şematik gösterimi

Burada yüksek-spin durumundaki elektronun e_g seviyelerinden ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) hangisinde bulunacağı ilginçtir. Çünkü bu seviyeler arasında bir dejenerelik vardır. Sistem bu dejenereliği ortadan kaldırmak için simetrisini düşürür. Peroskit manganit bileşiklerde bu olay, kristal yapıda bulunan Mn^{+3} etrafındaki oktahedral yapının tetragonal yapıya bozunmasıyla gerçekleşen simetri değişimine ‘‘Jahn-Teller’’ bozunumu adı verilir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Jahn-Teller Yarılmasının şematik gösterimi http://www.nccr-must.ch/highlights/paul_beaud_382014.html

Jahn-Teller bozunumunun etkisiyle kristal yapıdaki Mn-O bağ uzunluklarında meydana gelecek değişim, Mn-O-Mn bağ açılarının da değişmesine yol açar. Bu durum Mn^{+4} ve Mn^{+3} atomları arasındaki elektron geçişlerini etkiler ve böylece bileşiğin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerinde dikkate değer biçimde değişimler gözlenir (Charpman, 2005).

2.6. Manyetik Etkileşimler

Peroskit yapılu manganit bileşiklerin manyetik özellikleri, mangan ve oksijen orbitalleri arasındaki elektronların hareketine bağlı olarak değişmektedir. Bileşiklerdeki manyetik etkileşim mangan orbitalleri ile oksijen atomlarının 2p orbitalleri aracılığıyla gerçekleşen, çiftli değiş-tokuş ve süper değiş-tokuş etkileşimi olarak iki türlü gerçekleşir.

2.6.1. Çiftli değiş-tokuş (Double Exchange, DE) mekanizması ve ferromanyetizma

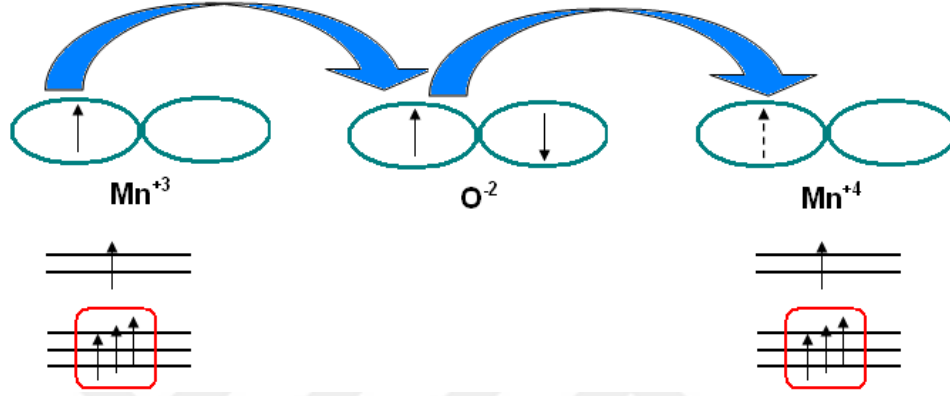
Katkısız peroskit manganit bileşiği yalıtkan ve antiferromanyetik özellik göstermektedir.

LaMnO₃ bileşiğindeki Mn atomlarının tamamı +3 değerliklidir (La⁺³Mn⁺³O₃⁻²) ve Mn atomları arasında elektron alışverişı geręekleşmemektedir. Yapıya +1 veya +2 değerlikli element katkısı yapıldığında, katkı miktarına ve değerliğine bağlı olarak Mn⁺³ iyonunun bir kısmı Mn⁺⁴ iyonuna yükseltgenerek bileşik, +2 değerli element için (La⁺³_{1-x}A_x)(Mn⁺³_{1-x}Mn⁺⁴_x)O₃⁻² formuna, +1 değerlikli element için (La⁺³_{1-x}A_x)(Mn⁺³_{1-2x}Mn⁺⁴_{2x})O₃⁻² formuna dönüşür ve sıcaklığa bağlı olarak Mn atomları arasında elektron geçişi meydana gelmesiyle bileşik ferromanyetik / iletken özellik kazanır (Hotta,2006).

Mn⁺³ iyonunun elektron dizilişı 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁴ şeklinde olup d orbitalinde 4 elektron bulunurken Mn⁺⁴ iyonunun elektron konfigürasyonunun d orbitalinde 3 elektron bulunmaktadır. Mn iyonlarının d orbitali beşli dejenereliğe sahiptir. Sistem bu dejenereliği ortadan kaldırmak ve simetrisini düşürmek amacıyla orbital seviyeleri yarılarak, üçlü dejenereli olan t_{2g} ve ikili dejenereli olan e_g seviyelerini oluştururlar.

Zener'in (1951) Çiftli değiş-tokuş teorisine göre, iki iyonun elektron spinleri birbirine paralel olduğunda, iyonlar arasında elektron geçişi mümkün hale gelebilir. LaMnO₃ peroskit bileşiğine yapılan +2 değerlikli element katkısına bağlı olarak katkı konsantrasyonuna karşılık gelen miktar kadar Mn⁺³ iyonu Mn⁺⁴ iyonuna dönüşür. Böylece Mn⁺³ iyonunun 3d⁴e_g seviyesindeki bir elektronu (t_{2g}³ e_g¹) oksijen atomunun p orbitali aracılığı ile Mn⁺⁴ ün 3d³ (t_{2g} e_g⁰) enerji seviyesine geçiş yapar (Şekil 2.8). Böylece DE etkileşmesi ile Mn⁺³ iyonu Mn⁺⁴ iyonu ile oksijen aracılığı ile yer değiştirmiş olur. Bu olay peroskit bileşik içerisinde Mn⁺³-O⁻²-Mn⁺⁴ ve Mn⁺⁴-O⁻²-Mn⁺³ şeklinde tüm örgü boyunca devam eder. Değiş-tokuşa eşlik eden enerji, sadece Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ iyonlarının d orbitallerindeki elektronlarının spinlerinin birbirine paralel olduğu durumlarda minimum değerdedir. Ardışık Mn iyonlarının tam dolu olmayan d orbitallerinin spinlerinin aynı yönde olması elektron geğişlerinde (hopping) artış meydana getirir. Bu olay, e_g elektronlarının ferromanyetik düzenlenmesine

olarak sağlar. Çiftli değiş tokuş mekanizması, en fazla elektron aktarımının Mn atomlarının bütün elektron spinlerinin birbirlerine paralel olduğu durumda gerçekleşeceğini gösterir. Böylece Zener'in Çiftli Değiş-tokuş modelinde mangan spinlerinin ferromanyetik olarak düzenlenmesiyle bileşikler iletken özellik kazanırlar ve belli bir sıcaklığın altında metalik davranış sergilerler. Buna göre elektriksel iletkenlik ve metalik özellik ferromanyetizma ile yakından ilgilidir.

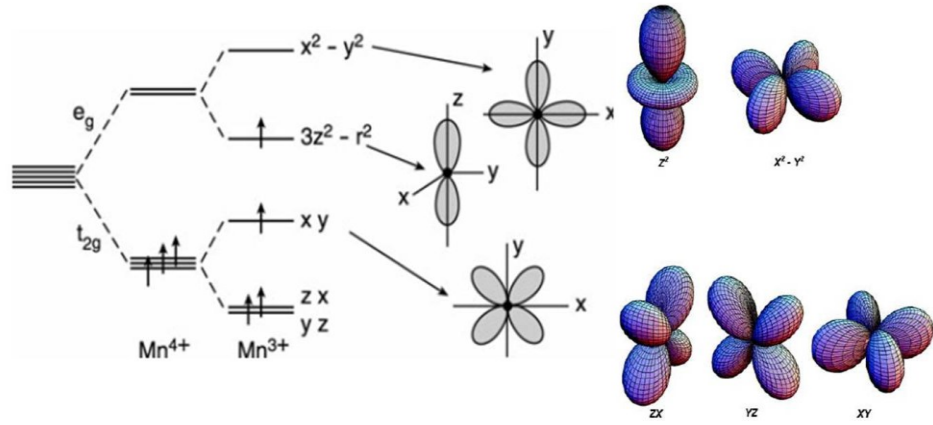


şekil 2.8. Ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimi

2.6.2 Süper değiş tokuş (Super-Exchange) mekanizması

Manganit bileşiklerde, iki Mn^{+3} ($Mn^{+3}-O^{-2}-Mn^{+3}$) iyonu veya iki Mn^{+4} iyonu arasında gerçekleşen elektron transferi, "Süper değiş-tokuş" etkileşmesi olarak isimlendirilir.

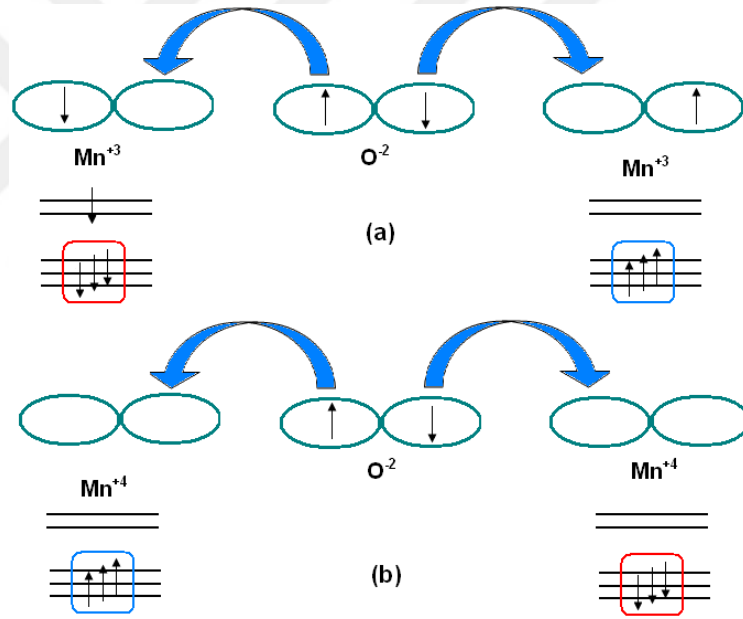
$La^{+3}_{1-x}A_x^{+2}Mn^{+3}O_3^{-2}$ yapılı peroskit bileşikte katkı miktarı $x=0$ olduğu durumlarda $Mn^{+3}-O^{-2}-Mn^{+3}$ süper değiş tokuş etkileşmeleri gerçekleşirken, katkı miktarının $x=1$ olduğu durumlarda da benzer şekilde $Mn^{+4}-O^{-2}-Mn^{+4}$ süper değiştokuş etkileşmesi gerçekleşir. $X=1$ ve $x=0$ arasında kalan ara katkılama değerlerinde ise hem $Mn^{+3}-O^{-2}-Mn^{+4}$ hem de $Mn^{+4}-O^{-2}-Mn^{+4}$ süper değiş tokuş etkileşmeleri belli oranlarda bir arada görölür. Süper değiş tokuş etkileşmelerinin en önemli özelliği elektron geişlerinde orbital seviyelerinin (enerji seviyeleri) değişmiyor olmasıdır. Yani Mn iyonlarının d orbitalinde bulunan bir elektron oksijen yardımıyla başka bir Mn atomunun d seviyelerinden birine geçiş yaparak etkileşimin antiferromanyetik olmasına yol açar.



Şekil 2.9. Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ iyonlarının d- orbital düzlemleri(Lampis, 2008)

Şekil 2.9.'da Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ iyonlarına ait d-orbital düzlemleri verilmiştir. Mn⁺³ iyonlarının e_g enerji seviyesinde bulunan bir elektronu, d_{x²-y²} orbitalinde veya d_{z²} orbitalinde bulunabilir. Bu e_g enerji seviyesindeki elektron, oksijen atomlarının p orbitali seviyesindeki (P_x, P_y, P_z) elektronlarından biri ile etkileşime girerek, Mn⁺³-O⁻²-Mn⁺³ kovalent bağınının kurulmasını sağlarlar. Mn⁺³'ün, e_g enerji seviyesindeki d_{x²-y²} orbitalinde bulunan bir elektron, oksijenin p seviyesinde P_x, P_y orbitallerinde bulunan elektronlarla etkileşebilir. Bu etkileşme x-y düzlemi içinde bir birine dik olacak şekilde ferromanyetik olarak meydana gelir. d_{x²-y²} orbitalindeki mangan iyonu ile oksijen iyonunun P_x, P_y orbitalleri ancak bu şekilde üst üste gelebilirler. Eğer Mn⁺³ iyonundaki fazlalık elektronu d_{z²} orbitaline yerleşirse, oksijenin P_z orbitali ile etkileşmeye girer ve bu durum elektronun her iki atomda ortaklaşa kullanılmasına neden olur. Bu etkileşme z eksenine doğrultusunda 180°'lik düz bir yol boyunca gerçekleşir ve bu durumda spinler antiferromanyetik düzen alırlar. Çünkü elektron geçişinin olabilmesi için, Mn⁺³ ün sabit yerleşik elektronları, bir Mn⁺³ iyonu için yukarı yönelmişlerse, diğer Mn⁺³ iyonu için aşağı yönelmek durumundadır. Birinci etkileşimde yol farkından (x-y düzleminde kaynaklanan) dolayı elektron geçişi ferromanyetik olarak gerçekleşir. Yani d_{x²-y²} orbitalinde bulunan elektron yine aynı d_{x²-y²} seviyesine yerleşir. İkinci durumdaki elektron geçişinin gerçekleşebilmesi için, aynı düzlem ve aynı seviyede bulunan d_{z²} orbitallerinden, bir d_{z²} de bulunan elektronun diğer bir d_{z²}'ye zıt yönde, yani antiferromanyetik olarak düzenlenmesiyle sağlanabilir.

İki Mn^{+3} iyonu arasında meydana gelen elektron transferi, t_{2g} ve e_g orbitalindeki elektroların spininin Hund kuralına göre dizilmesi sonucunda, oksijen iyonundan mangan iyonuna geçiş yapan elektronun spinini, Pauli dışarlama ilkesine göre zıt işaretli olmasını zorunlu kılar (Şekil 2.10.a). İki Mn^{+4} arasında gerçekleşen elektron transferinde oluşan, elektron geçişi, ise oksijen iyonundan mangan iyonuna t_{2g} orbitalindeki elektronun spini ile aynı yönde olacak şekilde e_g orbitaline yerleşerek gerçekleşir (Şekil 2.10.b). Bu olay; iki Mn^{+3} veya iki Mn^{+4} arasındaki elektron geçişinde spinlerin ters yönde (antiferromanyetik) düzenlenmesine neden olur. Fakat Mn^{+3} - Mn^{+4} arasında gerçekleşen elektron geçişi ise çekirdek Mn spinlerinin ferromanyetik düzenlenmesine sebep olur. Fakat süper değiş tokuş etkileşimleri, çiftli değiş-tokuş etkileşmesinden farklı olarak, daima yalıtkan bir duruma neden olur (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. (a) Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+3} ve (b) Mn^{+4} - O^{2-} - Mn^{+4} arasında gerçekleşen antiferromanyetik süper değiş tokuş mekanizması

Mn iyolarının karışık durumda bulunduğu (katkılı) peroskit manganit bileşikler hem Çiftli değiş tokuş hemde Süper değiş tokuş etkileşimlerini içinde barındırırlar. Bileşik içerisinde Ferromanyetik düzenleniş baskın ise iletken özellikler artar, antiferromanyetik düzenleniş baskınsa iletken özellikler azalır.

2.7. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Elektriksel Özellikleri

Peroskit manganit bileşiklerin fiziksel özelliklerinden birisi, elektriksel geçiş mekanizmasıdır. Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığını, (T_{MI}) malzemelerin üretim şartları, tanecik büyüklükleri ve tanecik sınır yoğunlukları etkiler. Bileşik içerisinde meydana gelen küçük tanecikler tane sınırlarını artırır ve büyük direnç meydana getirerek metal yalıtkan geçiş sıcaklığını azaltır. Tanecik büyüklüğünün azalması direncin artmasına, tanecikler arasında iletim mekanizmasını bozan potansiyel engelleri oluşmasına sebep olur. Tanecik büyüklüğünün artması tane sınırlarını azaltacağı için elektron geçişini kolaylaştıracağından iletkenliğin artmasına katkı sağlar.

Peroskit manganit bileşiklerin, sıcaklığa bağlı olarak elektriksel davranışı iki şekilde incelenir.

1. Düşük Sıcaklık bölgesi $T < T_{MI}$
2. Yüksek sıcaklık bölgesi $T > T_{MI}$

2.7.1. Düşük sıcaklık davranışı $T < T_{MI}$

Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığının altındaki bölgede (ferromanyatik bölge) elektriksel geçiş mekanizması çiftli değiş tokuş (DE) mekanizması ile ilgilidir. Çiftli değiş tokuş etkileşiminde Mn^{+3} iyonunu 3d orbitallerindeki e_g elektronlarının oksijenin 2p orbitalleri aracılığıyla Mn^{+4} e geçiş yapması sonucunda, elektron akışı gerçekleşir ve malzeme düşük sıcaklık bölgesinde metalik davranış sergiler.

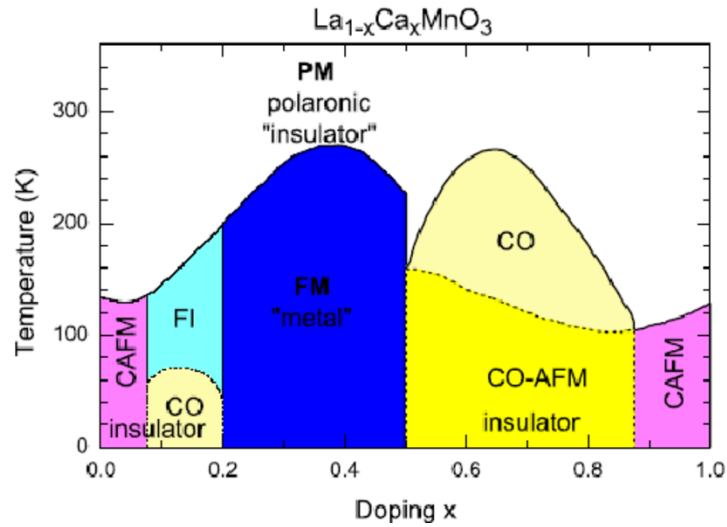
2.7.2. Yüksek sıcaklık davranışı $T > T_{MI}$

T_{MI} sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda, bileşik içerisindeki iletkenlik polaron hareketiyle açıklanmaktadır. Polaronlar yapı içinde birbirlerinden bağımsız olarak kutuplanmış küçük bölgelerdir. Bunun yanında metal-yalıtkan geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklık bölgesinde elektriksel direnç değişimi; Moot değişken aralıklı sıçrama modeli (VRH $T_{MI} < T < \theta_D/2$) ve küçük polaron sıçrama modeli ($SPHT > \theta_D/2$) olmak üzere iki farklı model ile açıklanır. Bu polaronların sıçrama mekanizmasını anlamak, elektron-fonon etkileşmesinin etkisini incelemek için Debye (θ_D) Sıcaklığı

önemlidir. Debye θ_D Sıcaklığı VRH ve SPH modelinin yüksek sıcaklık bölgesinde, hangi sıcaklık aralığında geçerli olduğunu belirleyen sıcaklık değeridir. Bu sıcaklık noktasının belirlenmesi bu iki modelin uygulanmasında önemli bir parametredir.

2.8. Peroskit Yapılı Manganit Bileşiklerin Manyetik Özellikleri

$La_{1-x}A_xMnO_3$ formundaki Peroskit yapıları manganitlerin manyetik özellikleri, enerji bant aralıkları A-bölgesinde bulunan La ve A kasyonlarının özelliklerine bağlıdır. Bualanda ilk çalışma Wollan ve Koehler tarafından 1955 yılında yapılmıştır. Çalışmada, A-bölgesine Ca katkısı yapılarak tüm katkı değerleri (x) için, nötron kırınım deseni ölçümü ve analizi yapılmıştır. Yaptıkları ölçüm ve analizler sonucunda, A-bölgesindeki Ca katkı miktarına göre, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ bileşiğinin farklı kristal yapılarında ve antiferromagnetik ya da ferromagnetik özellikler gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 2.11. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ yapısının x konsantrasyonuna bağlı manyetik faz diyagramı (Schiffer ve ark, 1995, Urushibara ve ark, 1995). Beyaz renkli kısım yüksek sıcaklık fazı, x konsantrasyon miktarları için paramanyetik yalıtkan (PMI) kısmı göstermektedir. Renkli bölgeler ise sırasıyla, antiferromagnetik yalıtkan (CAF), ferromagnetik yalıtkan (FI), ferromagnetik metal (FM) fazları temsil etmektedir.

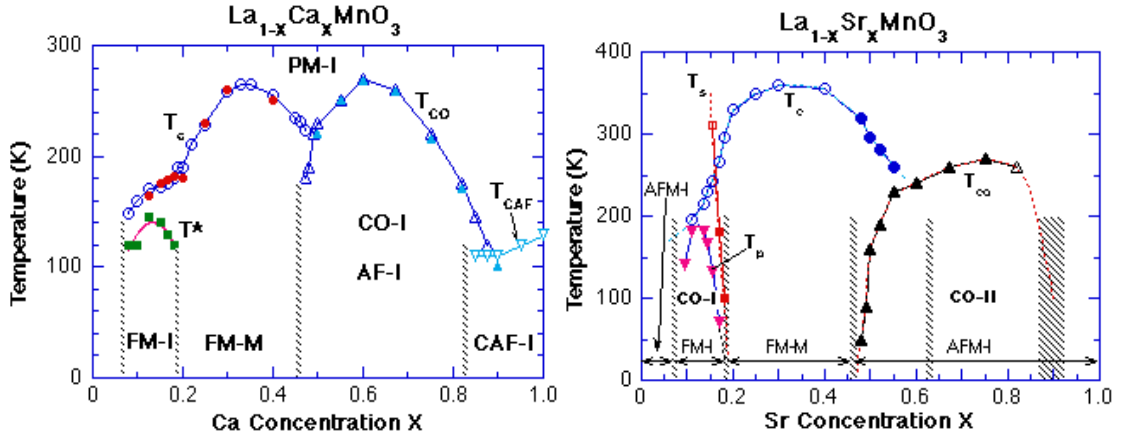
Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi $La_{1-x}A_xMnO_3$ formundaki yapıya A yerine Ca katkısı yapıldığında, x konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak bileşikte farklı manyetik fazlar ortaya çıkmıştır. Burada katkısız ($x=0$) bileşikteki tüm Mn iyonları d kabuğundaki dört elektronla ($3d^4$) Mn^{+3} durumundadır. Benzer şekilde tam katkı

durumunda ($x=1$) Mn atomu d kabuğundaki ($3d^3$) üç elektronla Mn^{+4} durumundadır. Bu durumlarda elektronlar (Hunt Kuralı ve Coulomb etk.) Mn atomları üzerinde yerleşmiş olduklarından antiferromagnetik ve yalıtkan özellik gösterirler. Ayrıca bileşikteki Mn^{+3} , Mn^{+4} ve A-bölgesi katyonlarının iyonik yarıçap farklılıkları ve Jahn-Teller etkisi sebebiyle yapının bozulması da bileşiği yalıtkan yapan sebeplerden biridir.

$(La_{1-x}A_x)MnO_3$ genel formülüne sahip bileşiğe, $0 < x < 1$ arasında yapılan katkılamlarda, katkı miktarına göre Mn^{+3}/Mn^{+4} oranının değişmesi B-bölgesi ortalama iyonik yarıçapını değiştirecektir. Benzer şekilde katkılamaya bağlı olarak A-bölgesi katyonlarının ortalama iyonik yarıçapları da değişecektir. Bu durumdan açıkça görüleceği gibi A-bölgesine yapılan katkılama (değerliğine ve miktarına göre) hem A-bölgesinin hem B-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapını değiştirecektir.

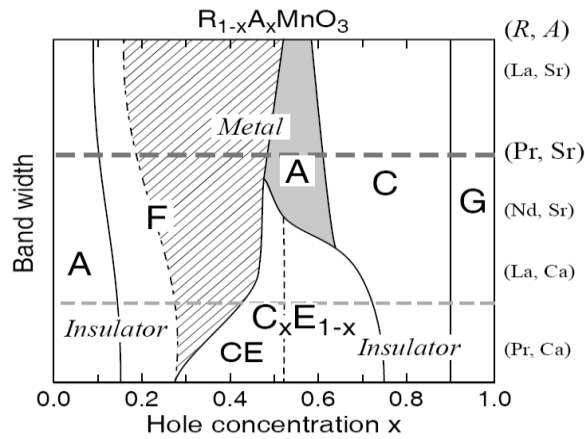
Katkılamaya bağlı olarak değişen Mn^{+3} ve Mn^{+4} oranı (bu iyonların iyonik yarıçapları farklı olmasına bağlı olarak) MnO_6 oktahedral yapılarda değişimler meydana gelmesine yol açar. Bu durumda, bileşiklerin kristal simetrileri de değişebilir ve tüm fiziksel özellikler bu durumdan etkilenir.

Şekil 2.11.'de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ bileşiğine ait faz diyagramında, yüksek sıcaklıklarda, tüm katkı konsantrasyonlarında bileşiğin paramanyetik ve yalıtkan fazda olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda ise katkı miktarına bağlı olarak farklı ferromanyetik yalıtkan-iletken ve antiferromanyetik yalıtkan-iletken fazlar ortaya çıktığı görülmüştür. $LaMnO_3$ yapısındaki bileşiğin A-bölgesine yapılan +2 değerlikli katkılamlar sonucunda en uygun katkı değerinin $x=0.33$ olduğu durumda, bileşiklerin manyetik ve elektriksel özelliklerinin en iyi olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde $La_{1-x}A_xMnO_3$ bileşiğinde A yerine yapılan +1 değerlikli element katkısı sonucunda manyetik ve elektriksel özellikler açısından en iyi fiziksel özelliklere sahip bileşiğin katkı miktarının $x=0.165$ katkı değeri olduğu bulunmuştur. Şekil 2.12.'de katkisız $LaMnO_3$ bileşiğine Ca^{+2} ve Sr^{+2} katkılanması sonucunda elde edilen faz diyagramları görülmektedir.



Şekil 2.12. $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Bileşiğine yapılan katkılar sonucu meydana gelen manyetik fazlar (<http://ikebehp.mat.iwate-u.ac.jp/ECMR.html>) (H. Fujishiro and M. Ikebe, "Heat Transport Anomalies around Ferromagnetic and Charge-order Transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ", Physics in Local Lattice Distortions, edited by H. Oyanagi and A. Bianconi (American Institute of Physics) pp.433-436, 2001)

Peroskit manganit bileşiklerde konsantrasyon oranındaki değişikliklere bağlı olarak değişen manyetik ve elektriksel özellikler, bileşiklere ait elde edilen faz diyagramlarındaki değişimlerle açıklanabilmektedir. Şekil 2.13.'de $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ serisi için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri gösteren faz diyagramı verilmiştir (R. Kajimoto, H. Yoshizawa). Burada R, lantanit grubu nadir toprak elementlerini ve A ise toprak alkali grubundan stronsiyum (Sr) veya kalsiyumu (Ca) temsil etmektedir.



Şekil 2.13. $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ yapısı için bant genişliği ve konsantrasyon oranının bir fonksiyonu olarak manyetik ve elektriksel özellikleri yansıtan faz diyagramı (R. Kajimoto, H. Yoshizawa)

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Günümüzde enerji gereksinimi teknolojiadaki muazzam gelişmelere bağlı olarak, hem ekonomik hem de çevresel etkilere duyarlı bir şekilde artmaktadır. Sanayide ve sanayi harici kullanımlarda soğutma sistemlerine dayalı teknolojik sistemler büyük enerji ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Sürekli geliştirilmek istenen mevcut soğutma sistemleri enerji ihtiyacını azaltma yönünde ilerlemektedir. Manyetokalorik (MKE) etkinin keşfiyle beraber, güncel olarak yoğun bir şekilde kullanılan mevcut soğutma sistemleri olan gaz şıkıştırılmalı sistemlere alternatif yeni yöntemlerin varlığı ortaya çıkmıştır. 1881 yılında Warburg (Warburg, 1881), 1926 yılında Debye (Deby,1926) ve sonrasında 1927 yılında Giauque (Giauque,1927) manyetokalorik etki üzerine çalışmalar yapmışlar ve bu etkiyi soğutma teknolojilerinde kullanma fikrini 1933 yılında Giauque ve Mac Dougall ortaya atmıştır (Giauque 1933).

MKE'nin kullanım alanlarının oldukça geniş oluşu, fark edildikçe oda sıcaklığında çalışan manyetik soğutucuların yapılabilmesi fikrine ilgi artmış ve bu etkinin, daha yüksek gözlemleneceği yeni ve ucuz malzemeleri araştırma çalışmaları hızlanmıştır. 1990 yılların sonunda Gd ve Dy elementlerinin ve bu elementleri içeren yeni alaşımların, manyetik özelliklerinden dolayı manyetik rejeneratörlerde aktif malzeme olarak kullanılabilir potansiyele sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde, bazı nadir toprak elementlerinde (La, Pr, Gd) ve bu elementlerin bileşiklerinde (La-Ca-MnO, Nd-Fe, Gd-Si-Ge, Gd-Si-Co) oda sıcaklığı civarında yüksek MKE değerleri elde edilmiştir. Nadir toprak elementi içeren alaşımların pahalı olması araştırmacıları daha ucuza elde edilen, oda sıcaklığı civarında, teknolojik uygulamalar için, yüksek manyetokalorik etki gösteren ve özellikle nadir toprak elementi içermeyen oksitli bileşikler üzerinde çalışmaya hız vermişlerdir. Oda sıcaklığı civarında yüksek MKE gösteren bu bileşiklere örnek vermek gerekirse Ni-Mn-Ga, Mn-As-Sb, La-Fe-Co-S, Mn-Fe-P-As ve (La-Ca-Sr)-Mn-O manganit bileşikleri sıralanabilir.

Son yıllarda üzerlerinde yoğun bir şekilde çalışılan $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A: +1 ve +2 değerlikli elementler) bileşiklerinin, teknolojik uygulamalar için yüksek değerlerde manyetokalorik etki değerine ve oda sıcaklığında manyetik faz geçişine sahip oldukları yapılan çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır.

Yeni nesil Mn tabanlı peroskit bileşiklerin sahip oldukları MKE değerleri, oldukça yüksek MKE değerlerine sahip Gd tabanlı alaşımlarla kıyaslanacak değerlerdedir. Ayrıca maliyet açısından incelendiğinde de, bu bileşiklerin çok daha ucuza mal edilebilecekleri ortaya çıkmıştır. Gd tabanlı alaşımların maliyetlerinin yüksek olması (3-4 bin Euro/Kg) ve üretim aşamalarının zor ve meşakkatli olmaları Mn tabanlı manyetik bileşiklerin popüleritesini artırmıştır.

Manganit tabanlı bileşiklerin bazılarının oda sıcaklığı civarında sergiledikleri MKE değerleri ve MKE geçiş eğrisi baz alınarak hesaplanan bağıl soğutma gücünün (Relative Cooling Power, RCP), saf Gd ve diğer Gd içeren alaşımların sahip oldukları değerlerle kıyaslanabilecek büyüklükte oldukları bulunmuştur.

Jonker ve Van Santen (1950) $LaMnO_3$ bileşiğine Sr, Ca, Ba katkılmasını yaparak peroskit bileşiklerin manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda $x=0$ ve 1 (en az, en çok) katkı durumunda bileşiklerin antiferromanyetik yalıtkan özellik gösterdikleri, bu iki değer arasındaki katkı değerlerinde ise (özellikle $x=0.3$) ferromanyetik ve yalıtkan özellikler kazandıklarını tespit etmişlerdir.

Zener, Jonker ve Van Santen daha önceki çalışmalarında ortaya koydukları ferromanyetizma ve metalik davranış arasındaki bağlantıyı açıklayabilmek için çiftli değiş tokuş mekanizmasını (double-exchange) öne sürmüşler ve bileşiklerin katkılamaya bağlı olarak kazandıkları ferromanyetizmanın kaynağını açıklamışlardır. Bu mekanizmaya göre peroskit yapıya +2 değerlikli element katkısı yapıldığında katkı miktarı kadar Mn^{+3} , Mn^{+4} , e+1 değerli element katkısında ise iki Mn^{+3} , iki Mn^{+4} iyonuna yükseltgenir ve bu iyonlar arasında elektronlar O^{-2} aracılığıyla kristal örgü içerisinde serbestçe hareket eder ve bileşikler iletken/ferromanyetik özellik kazanır.

Peroskit manganit bileşiklerin bir diğer önemli özelliği, uygulanan dış manyetik alana karşı dirençlerinde meydana gelen devasa azalmalardır (Manyeto-direnç). Volger 1954 yılında yaptığı çalışmada $LaMnO_3$ bileşiğine Sr katkılması yapmış ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) ve manyetik alan altındaki direnç ölçümlerinde, Tc civarında,

bileşiklerin direnç değerlerinde %8'lik bir azalmanın meydana geldiğini rapor etmiştir.

İlk kapsamlı kristalografik faz diyagramı çalışması Wollan ve Koehler (1953) tarafından yapılmıştır. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) bileşikleri üzerinde, kristal ve manyetik özelliklerini inceleyip, ferromanyetik ve paramanyetik vb. bölgelere karşılık gelen faz geçişlerini, yapmış oldukları nötron kırınım deneyleri sonucunda, oldukça kapsamlı faz diyagramı elde etmişlerdir.

Bilindiği gibi manganit bileşiklerin soğutma teknolojilerinde kullanılabilirlikleri sahip olmaları gereken "oda sıcaklığında manyetik faz geçişi ve düşük alanlarda yüksek MKE değeri göstermeleri ile ilişkilidir. Ayrıca bu bileşiklerin uygulanan alana bağlı olarak dirençlerinde meydana gelen büyük değişimler (colossal manyetodirenç, CMR) bu malzemelerin manyetik-sensör olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle bu iki özelliği iyileştirmek adına oldukça kapsamlı ve fazla çalışmalar yapılmıştır.

Anderson ve Hasegawa (1955) ve Gennes (1960) Zener'in ortaya koyduğu çiftli değiş-tokuş mekanizmasının teoriksel çalışmasını daha detaylı bir şekilde ele almışlar ve genelleştirmişlerdir. Searle ve Wang (1969, 1970), $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ peroskit manganit bileşiklerinin ($0.2 < x < 0.44$ aralığında katkı yapılarak) T_c değerinin altında metalik davranış gösterdiklerini ve yaklaşık %20 oranında manyetodirenç değeri elde ettiklerini açıklamışlardır.

M.Pekale ve ark. (2008), sol-jel yöntemi kullanarak tanecik boyutunu düşürdükleri $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ bileşiğın, tane büyüklüğüne bağlı olarak manyetik özelliklerinin değişimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Küçük tanecikli bileşiğın daha geniş sıcaklık aralığında MKE gösterdiğini bulmuşlardır.

G. C. Lin ve ark. (2005), aynı anda iki farklı element katkılanması yaptıkları $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$ bileşiğında, 300 K'in üzerinde oldukça yüksek ve teknolojik uygulamalar için önemli olan MKE değeri bulmuşlardır.

S. L. Yuan ve ark. (2003), katkılanan element ve katkı miktarı etkisinden farklı olarak, ısıl işlem sıcaklıklarının da bileşiklerin fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğunu, $La_{0.67}Cu_{0.33}Mn_{0.96}Cu_{0.04}O_3$ bileşiği üzerinde yaptıkları çalışmalarda göstermişlerdir. Bileşiği 1000, 1100, 1200 ve 1300°C'de 24 saat sinterlemişler ve

sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak, bileşiğin ferro-para manyetik faz geçişinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığını rapor etmişlerdir.

S Jin. ve ark., hazırladıkları La-Ca-Mn-O ince filmlerinde, 77 K sıcaklıkta 6 T alan altında %1000' den fazla manyetodirenç değişimi (CMR) bulmuşlardır (Jin, 1994).

R. Von Helmolt ve ark., lantan tabanlı peroskit manganit bileşiklere Sr ve Ba katkılayarak oluşturdukları ince film bileşiklerde yüksek değerlerde CMR etkisi gözlemlenmiştir (Helmolt ve ark.,1993).

Peroskit bileşiklerin üretiminde kullanılan klasik yöntemlerden birisi olan sol jel yönteminin kullanıldığı öncü çalışmalardan biri Jenaer Glaswerk Schott tarafından yapılmıştır (Schot ve Gen,1939) (Jeffrey ve ark.,1994).

Jin ve ark. İnce film olarak elde ettikleri $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin Tc sıcaklığı civarında devasa manyetodirenç etkisini gözlemlenmiştir (Jin ve ark.,1994).

N. Hien ve N. p. Thuy (2002) peroskit polikristali $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x=0.10-0.30$) farklı üretim yöntemi kullanarak (katı hal ve sol jel) kullanarak hazırlamışlar ve bileşiklerin manyetik özelliklerinin benzer bileşiklerden daha geniş sıcaklık aralığında MKE gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır (N.Hien, N.p. Thuy, 2002).

IK. Kamilov ve ark. (2007) hazırladıkları $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) peroskit bileşikleri üzerinde doğrudan ve dolaylı ölçüm tekniklerini kullanarak MKE hesaplamışlar ve elde ettikleri tüm örneklerin güçlü soğutma özelliklerine sahip olduklarını bulmuşlardır. Manyetokalorik etki sıcaklıklarının oda sıcaklığı civarında ve 269-303 K arasında göstermişlerdir. Elde ettikleri MKE değerinin Gadolinium'un soğutma kapasitesinin yarısı bir değerde olduğunu göstermişlerdir. Bu sonuçların manyetik soğutma için uygun değerler olduğu bulunmuştur.

Y. K. Lakshmi ve ark. (2008), $La_{1-x}A_xMnO_3$ bileşiğe +1 değerlikli Li, Na, K, Rb katkılarını yaparak, farklı +1 değerlikli elementlerin bileşiğin elektriksel ve manyetik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Tüm bileşiklerin rhombohedral R3c simetrisine sahip oldukları, yaptıkları detaylı XRD çalışmaları sonucunda bulmuşlardır. En küçük kristalit büyüklüğüne sahip olan Li katkılı bileşiklerin en düşük manyetik faz geçiş sıcaklığına sahip olduklarını da göstermişlerdir.

W. Zhany ve ark.(1999), sol-jel yöntemi kullanarak ürettikleri $La_{1-x}K_xMnO_{3+g}$ bileşiklerin yapısal ve manyetik özellikler üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Katkılama miktarına bağlı olarak bileşiklerin Curie sıcaklıklarını 230 K'den 344 K'e yükseldiğini bulmuşlardır. Benzer şekilde artan K katkısına bağlı olarak yüksek değerde (düşük alanda) MKE elde ettiklerini açıklamışlardır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Peroksit Yapılı Manganit Bileşiklerin Hazırlama Yöntemleri

Peroskit manganitler tablet ya da polikristal toz, ince film ve tek kristal olarak üretilmektedir. Bu bileşiklerin her biri için farklı üretim teknikleri bulunmaktadır. Peroskit manganit bileşiklerinden toz veya tablet formundaki numuneler için genellikle sol-jel ve katıhal tepkime yöntemi kullanılmaktadır. Her iki yöntemde de genel amaç oldukça homojen bir bileşik elde etmektir. Bu yöntemlerle hazırlanan bileşiklerin üretim aşamalarının kolay olması, oldukça ucuz kimyasal bileşenler kullanılarak yapılması, uygulanan ısı işlem derecesine ve süresine bağlı olarak istenilen büyüklükte taneciklere sahip bileşiklerin elde edilebilmesi ve son ısı işleme bağlı olarak iyi kristalleşmeleri gibi avantajlarının olması tercih edilirliliğini artırmaktadır.

4.2. Katı Hal Tepkime Yöntemi

Toz veya yığın (bulk) polikristal lantanit manganit numuneler üretmek için kullanılan genel üretim yönteminden birisi de katı-hal tepkime yöntemidir. Katı-hal tepkime yöntemi diğer yöntemlere göre üretim maliyetinin ucuzluğu ve üretim işleminin basitliği açısından kısmi avantajlar içermektedir. Standart katı-hal tepkime yönteminde, üretilmek istenen bileşik ilişkili oksit çıkış tozları kullanılmaktadır. Temel olarak bu yöntem birbirini tekrarlayan bir dizi öğütme, presleme ve ısı işlem süreçlerini içine alan bir tekniktir. Öncelikle üretilmek istenen numunenin oksit çıkış bileşikleri istenilen stokiometriye göre tartılır ve genellikle agat havan kullanılarak öğütülür. Peroskit manganit yapılar üretmek için kullanılan çıkış bileşikleri ile elde edilen toz karışım yüksek ısıya dayanıklı kroze içerisinde (aliminyum veya platin kroze), hava veya gaz ortamında, ön-sinterleme işlemine tabi tutulur. Kalsinasyon

aşaması olarak adlandırılan bu işlemdeki amaç; bileşik içerisinde bulunması olası nem, karbon, kirlilik ve safsızlık oluşturacak malzemelerin uygun sıcaklıkta belirli bir sürede bekletilerek (10 saat 700°C gibi) bu kalıntıların bileşikten ayrılmasını sağlamaktır. Tekrar agat havana alınan karışım, homojen dağılım gösteren parçacık boyutu elde etmek amacıyla yeniden öğütülür ve tekrar kalsinasyon işlemi uygulanır. Bu işlem 3-4 defa tekrarlanır. Sonraki aşamada ise toz bileşiğe şekil vermek için homojen dağıtılmış ve aynı parçacık boyutuna getirilmiş toz numune, kalıp ve basınç sistemi kullanılarak, tablet haline dönüştürülür. Kalıpta bir araya getirilen toz numuneye, kademeli olarak arttırılan ve maksimum 10 tonluk basınç uygulanarak, 13 mm çapında ve 1.5 mm kalınlığında tablet formu verilir. Elde edilen tabletler yüksek ısıya dayanıklı bir kroze içerisinde ve hava ortamında kül fırın içerisinde ısıl işleme tabi tutulur (1000-1700 °C'de 24 saat). Yüksek basınç altında peletleme ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlemin amacı, kristalit tanelerini birbirine yaklaştırılarak uzun-sıra erişimine (long-range order) sahip peroksit bileşiğin oluşturularak, mümkün olduğunca homojen bir yapı dağılımının elde edilmesidir. İstenilirse bu öğütme peletleme-ısıl işlem süreci birkaç kez tekrarlanarak yapının homojenliği ve kararlılığın artması sağlanabilir. Son ısıl işlem uygulanarak (1300°C'de 24 saat) uzun-sıra erişimine sahip polikristal peroksit manganit yapılar oluşturulur.

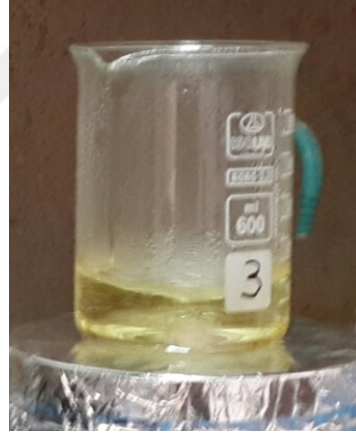
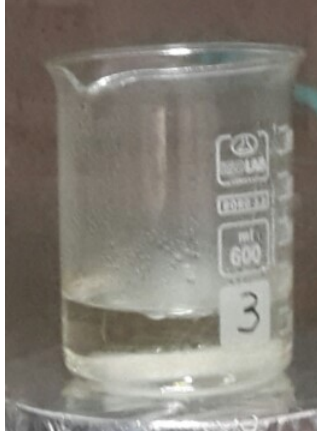
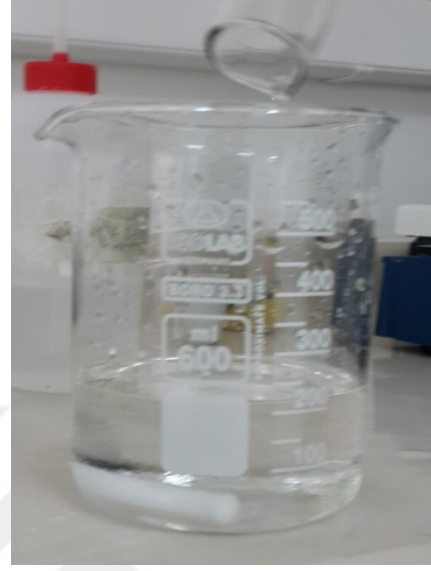
4.3. Sol-Jel Yöntemi

Bu yöntem başlangıç malzemesi olarak bir çözelti (sol) ve bu çözeltiyi kullanarak jel elde etme süreci olduğundan "Sol-Jel" diye isimlendirilir. Bu yöntemde, çözeltiyi oluşturan başlangıç tozları, sıvı içerisinde moleküler bazda çözüldükleri için, oldukça homojen bir karışımın elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Sol-jel yöntemi metal oksit bileşiklerin ve/veya metal tuzların uygun çözücülerde çözünerek oluşturulan çözeltilerin, (sol) birtakım işlemler sonucunda (ısıtarak karıştırma) çözelti olarak başlanan sıvı fazdan (sol), katı olan jel haline geçme sürecidir. Genellikle başlangıç malzemesi olarak Sol için; metal tuzlar, metal oksitler, nitratlar, hidroksitler kullanılmaktadır.

Sol-jel aşaması; başlangıç malzemelerinin uygun çözücü içinde çözünerek, bir seri

hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan “sol”e dönüşmesinin sağlanması ve ısıtılarak bu koloidal taneciklerin (500nm ve daha küçük büyüklükteki tanecikler) çöktürülmesiyle ‘jel’ yapının elde edilmesi olarak açıklanabilir.



Şekil 4.1. Sol-Jel Örnek hazırlama işlem şeması

4.3.1. Sol-jel yönteminin avantaj - dezavantajları ve uygulama alanları

Teknolojinin pek çok alanında kullanılabilen malzemeleri üretmek için tercih edilen sol-jel yönteminin avantajlarının olduğu kadar dezavantajları da bulunmaktadır.

Avantajlar

- Üretim süreci boyunca, kimyasal olarak reaksiyon sürecinin kontrolünün kolay yapılabilmesi
- Oldukça küçük boyutta tanelere sahip (>20nm) bileşiklerin homojen olarak üretilibilmeleri
- Uygulanacak ısı işlem sürecine bağlı olarak, tanecik büyüklüklerinin kontrol edilebilmesi
- Bu yöntem ile oldukça kolay ince film bileşiklerin hazırlanabilmesi

Dezavantajlar

- Seçilen başlangıç sıcaklığına göre solüsyondan jele geçiş süresinin oldukça değişken olması
- Yapılacak küçük hatalara bağlı olarak istenilen stokiometriye ulaşma olasılığının düşük olması
- Üretim aşamasının sonunda bileşik içerisinde karbon tabanlı organik kalıntıların bulunma olasılığının yüksek olması.

Sol-jel yöntemini kullanarak, oldukça homojen ve küresel simetride başlangıç tozları üretmek mümkündür. Ayrıca bu tozları kullanarak, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözeneklere sahip inorganik zarlar, monolitik seramik ve camlar veya aşırı porositeye (gözenek) sahip aerojel malzemeler gibi seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür (Hasançebi, 2006).

Metal, plastik, cam gibi alt-malzemeler sol-jel yöntemiyle istenilen amaca göre kaplama teknolojisinde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek dayanıklılığa sahip fiber malzemelerin üretiminde ($\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ fiber gibi) bu yöntem kullanılmaktadır.

Sol-jel yöntemiyle; metaller kaplama yapılarak korozyona karşı korunmaları artırılabilir. Benzer şekilde polimer ve porselen gibi malzemelerin zararlı kimyasal

bileşenlere ve neme karşı dayanıklılığının artırılması sağlanabilir. Bu yöntemle üretilen bileşikler, istenilmeyen gaz geçirgenliğinin (CO₂, O₂ gibi) azaltılması, yüzey sertliği ve dayanıklılığının artırılması, plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması gibi pek çok uygulamalarda kullanılabilirler.

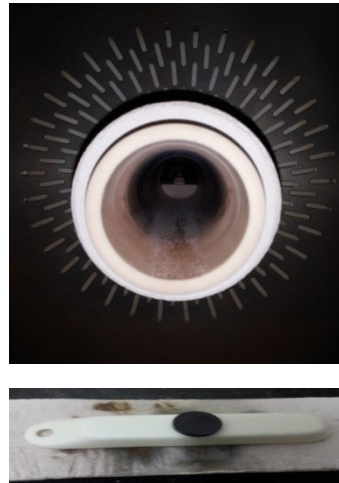
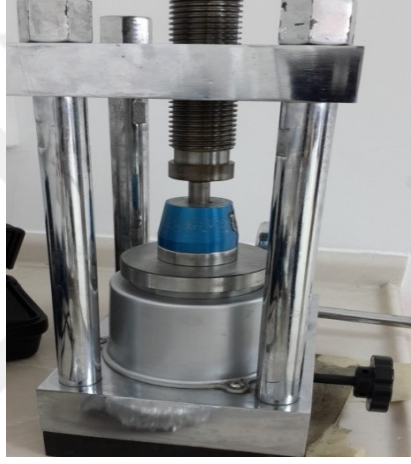
Sıvı fazdan soğutma ile elde edilemeyen amorf yapıdaki katı cam malzemelerin (CaO-SiO₂, SrO-SiO₂, SiO₂-TiO₂, SiO₂-Al₂O₃) üretiminde, dayanıklı fiber yapımında bu yöntemden yararlanır. Ayrıca elektronik ve manyetik malzemelerin üretiminde de bu yöntem oldukça sık kullanılmaktadır.

4.3.2. Sol jel yöntemi ile malzeme hazırlama



Organik Ürünler

Yukarıda kimyasal denklemi verilen bileşik hazırlanırken belirli stokiometrik oranlarda tartılan başlangıç malzemelerinin oksitleri nitrik asitte, nitrat tuzları ise saf suda (ayrı kaplarda) karıştırılıp çözümleri sağlanmıştır. Çözünen bileşikler daha büyük bir cam beherde (600ml) toplanarak ısıtıcı üniteli manyetik karıştırıcıda ısıtılmıştır. Bu aşamada karıştırma işleminin daha kolay ve homojen olmasını sağlamak için manyetik çubuk beher içine atılmıştır. Yapıya sitrik asit ve etilen glikol belirli oranda eklenerek (1:10:10) elde edilen karışım, su ve asitlerin yapıdan uzaklaşması için 100-350°C sıcaklık aralığında 2-8 saat arasında aşamalı olarak jelleşme sağlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Oluşan jel kıvamındaki malzeme kuruyana kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra çözelti kül fırını kullanılarak 600°C'de 12 saat yakılarak organik bileşiklerin çökeltiden uzaklaşması sağlanmıştır (Şekil 4.1.). Elde edilen homojen metal oksit toz bileşiği otomatik agat havandalı saat öğütülerek toz hale getirilmiş ve hidrolik pres kullanılarak 3-4 ton basınç altında 12mm çapında 2mm kalınlığında tabletler elde edilmiştir (Şekil 4.2.). Üretilen tabletlere, programlanabilir fırın kullanılarak 1100°C'de 24, 36, 48, 60 ve 72 saat süre boyunca ısı işlem uygulanmış ve tabletler analiz ölçümleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4. 2. Toz halinde bileşik, Pres makinesi ile tablet basımı , Yüksek sıcaklık ısıtma fırını (1000°C)

4.4. Peroskit Bileşiklerin Yapısal, Morfolojik, Elektiriksel ve Manyetik Özellikleri Analiz Teknikleri

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin yapısal analizleri hakkında bilgi edinmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), EDS üniteli Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınım Cihazı (XRD) kullanılmıştır. Hazırlanan tüm örneklerin artan ve azalan sıcaklıkla dirençlerinde meydana gelen değişiklikleri incelemek ve metal– yalıtkan Faz geçiş sıcaklıklarını (T_{MI}) belirlemek için düşük sıcaklık (10-320 K) direnç ölçüm sistemi (R-T) kullanılmıştır.

4.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu, 1980’li yılların başında Heinrich, Rohrer ve Gerd Binnig tarafından keşfedilen ve malzemelerin yüzey yapısını (topoğrafyasını), hassas bir ucun (tip) yüzeyi taraması sonucunda, atomlar arası kuvvetleri nano-newton hassasiyetinde ölçebilen yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Bu yöntemde, sivriltilmiş bir uç yardımıyla atomik boyutlara kadar inilerek, yüzeyin yüksek çözünürlükte, iki ve üç boyutlu görüntülenmesi yapılabilmektedir. AKM ile kullanılan ucun özelliklerine bağlı olarak, bileşiğin fiziksel özellikleri (yüzey morfolojisi, manyetik yönelimlilik, elektriksel iletkenlik, vb.) hakkında bilgi elde etmek mümkün olmaktadır.

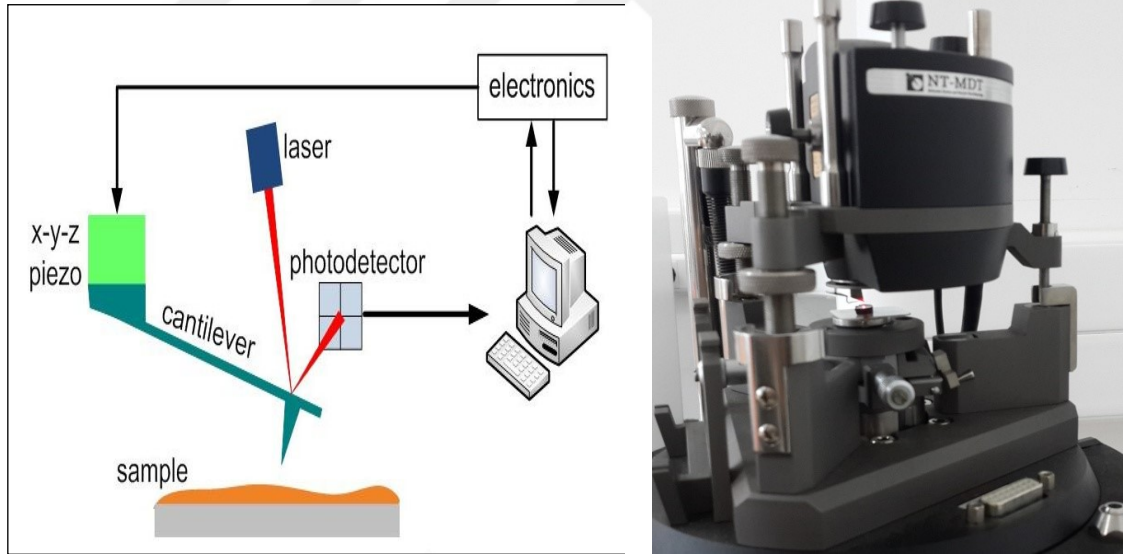
AKM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan (tip) oluşur. Manivela, nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler manivelanın bükülmesine yol açar. Maniveladaki bu bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür.

AKM’de incelenen örneğe ait görüntüler üç farklı mod kullanılarak alınabilir ve böylece örneklerin yüzey morfolojilerini incelemek mümkün olmaktadır. Sırasıyla bu modlar; uçların yüzeye temas ettiği temas modu (kontakt mod), uçların yüzeye temas etmediği temassız mod (non-kontakt mod) ve uçların yüzeye vurularak kuvvet uygulandığı yarı temas modu (yarı-kontakt mod) olarak adlandırılmaktadır.

Kontakt modunda, itme kuvveti (nanonewton büyüklüğünde) sabit kalacak şekilde

gezici uç numune üzerinde gezdirilir. Eğer uç, bir tepe ile karşılaşır, uç ile yüzey arasındaki itme kuvveti artar. İtme kuvvetini sabit hale getirebilmek için uç yukarıya doğru hareket eder. Yukarıya doğru olan bu hareketin miktarı, tepenin yüksekliğini verir. Eğer uç, çukur bir yüzey ile karşılaşır, gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti azalır. Gezici uç arasındaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için aşağıya hareket eder ve böylece gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Aşağıya doğru olan bu hareketin değeri incelenen çukurun derinliğini verir.

Uç, bileşiğin yüzeyi üzerinde gezdirilirken, düşey doğrultuda meydana gelen hareketler uç'un bağlı olduğu kantileverin ters yüzünden yansıyan lazer ışını yardımıyla ölçülür (Şekil 4.3.). Kantileverin ters yüzünden yansıyan lazer ışını, kantileverin düşey doğrultudaki hareketi nedeniyle dedektör üzerinde farklı noktalara düşer. Detektör pozisyona duyarlı olduğu için, kantileverin eğilme açısı atomik kuvvetin ne derece yüksek veya alçak olduğu hakkında bilgi verir. Böylece, bileşik yüzeyinin morfolojik görüntüsü alınmış olur.



Şekil 4. 3. a) AKM görüntüsünün şematik görünümü (<http://slideplayer.biz.tr/slide/1959399/>)
b) AKM Ölçüm sisteminde örnek tutucu

AKM'de görüntü alma yöntemi kuvvete bağlı olduğu için iletken, yalıtkan, seramik, cam vb gibi tüm malzemelerin yüzey morfolojileri kolayca incelenebilir.

AKM'de elde edilen görüntülerdeki koyu kısımlar yüzeydeki çukurları, açık renkli kısımlar ise tepeleri göstermektedir.



Şekil 4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)

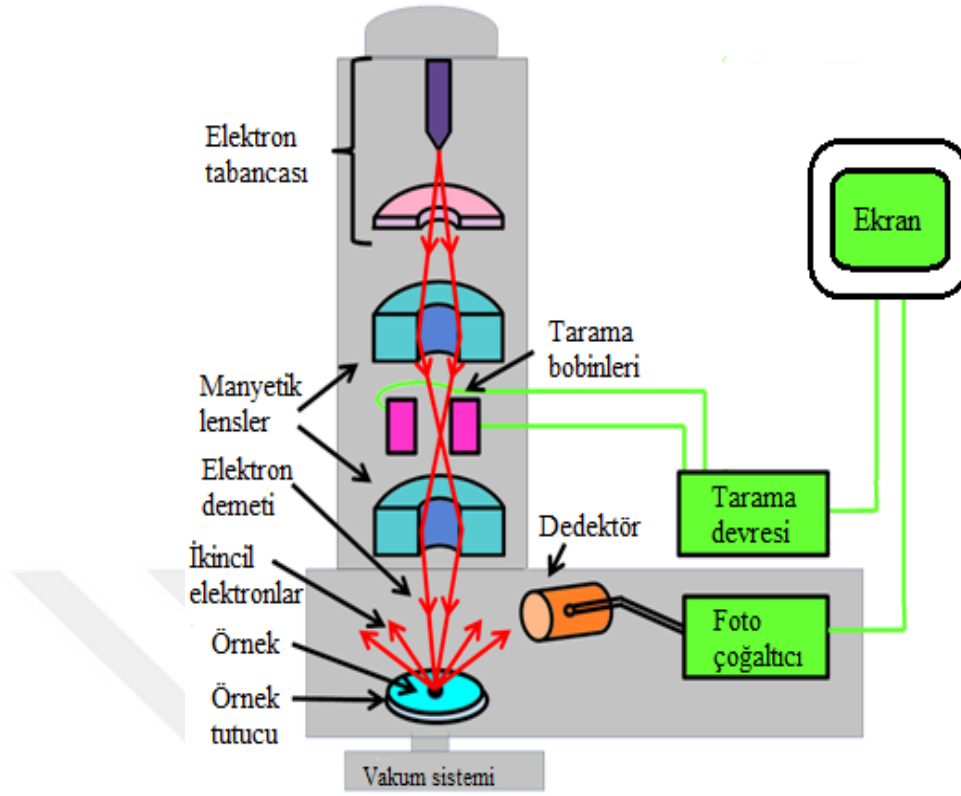
Yapılan tez çalışmasındaki peroksit manganit bileşik örneklerinin yüzey morfolojisini incelemek ve tanecik boyutlarını belirlemek için Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarları Merkezinde bulunan ‘‘NT-MDT Solver Pro’’ markalı Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 4.4.). Ölçümler oda sıcaklığında kontak mod ve yarı kontak mod kullanılarak alınmıştır. Bileşiklerin yüzey taraması 50um x50um, 30um x30 um, 15um x15um, 10um x10 um, 5um x 5um yüzey alanlarında yapılmış ve bileşiklerin yüzey topoğrafyası iki ve üç boyutlu olarak elde edilmiştir. Yüzey morfolojileri kullanılarak bileşiklerin ortalama tanecik büyüklükleri hesaplanmıştır.

4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Üretilen malzemelerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek ve yapısal analizlerini yapmak için kullanılan bir diğer yöntem taramalı elektron mikroskobudur. Bu teknikte, incelenen yüzeyin ortalama tanecik büyüklüğü, yüzey morfolojisi, yüzey üzerinde oluşan kusurlar ve tanecik sınırları hakkında bilgi elde etmek mümkündür. SEM, bir elektron tabancasından yüksek potansiyel altında fırlatılarak hızlandırılmış elektronların incelenecek malzemeye çarptırılarak yansıması ve yansıyan elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışmaktadır (Şekil 4.5.). Bu yansıyan elektronlar kullanılarak malzeme yüzeyinin topografik

yapısı elde edilebilmektedir. SEM’de görüntü oluşumu, tungsten flaman, lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu flamandan (FEG) çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine hızlandırılarak gönderilmesi sonucu meydana gelen etkileşimlerden (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) saçılan ışınımın toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

SEM’lerde kullanılan hızlandırıcıların elektron enerjisi birkaç eV’den 30keV’a kadar değişmektedir. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde geri saçılma elektronları da (backscattered electrons) ortaya çıkmaktadır. Bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar ve örnek yüzeyinin daha iç bölgelerinden (yaklaşık 300 nm’ye kadar) gelen yüksek enerjiye sahiplerdir. Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip oldukları için, çoğunlukla katıhal dedektör yardımıyla tespit edilebilirler. Bu tür dedektörler, üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine bağlı olarak çıkış sinyali verirler. İkincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir (elemental analiz).



Şek: 4.5. SEM'in çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.

İncelenen örnek yüzeyi ile flamanndan gelen elektron demetinin yaptığı diğer bir etkileşme (yaklaşık 1000nm derinlik), karakteristik x-ışınlarının çıktığı durumdur. Yüzeğe çarpan elektron yapıdaki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Yapıdaki enerjinin dengelenmesi gerektiğinden bir üst yörüngedeki elektron alt seviyeye geçer ve geçerken ortama karakteristik bir x-ışını yayar. Bu yayılan x-ışını bir dedektör yardımıyla algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticide yükseltilir, çok kanallı analizöre ve oradan SEM sisteminin bilgisayarına aktarılır. Böylece, enerjisi her atom için özel olan, (enerjileri keV mertebesinde) bu karakteristik x-ışını, SEM'de incelenen örneğın element bakımından içeriğının ayrıntılı tespit edilmesine olanak sağlar.

SEM'e entegre edilen EDS (enerji dağılım spektrometresi) ya da EDX (enerji dağılım x-ışını spektrometresi) incelenen malzemenin element içeriğı hakkında bilgi verir.



Şekil 4.6. “JEOL, JSM-7600 F” marka ve model SEM cihazı

Bu tez çalışmasında, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezinde bulunan, “JEOL, JSM-7600 F” marka ve model SEM cihazı kullanılarak yüzey analizleri yapılmıştır (Şekil 4.6.). Bileşiklerin yüzeyinden, farklı büyütme oranlarında görüntüler alınmış, bileşiklerin yüzey oluşumları ve ortalama tanecik büyüklükleri araştırılmış ve EDS analizler sonucunda bileşiklerin stokiyometrilere hesaplanmıştır.

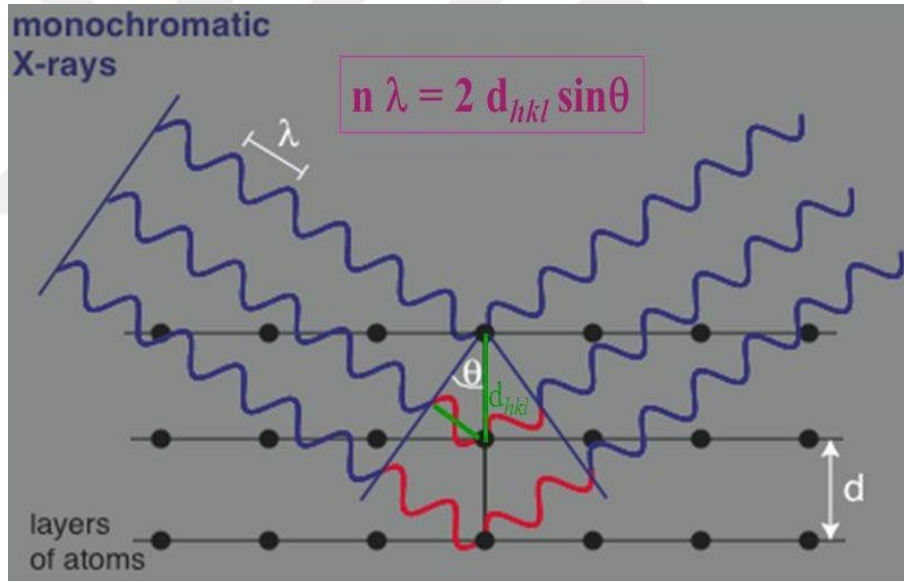
4.4.3. X-ışınları kırınım analizi (XRD)

Kristal yapıların analizinde kullanılan x-ışını kırınımı yöntemi (XRD); ilk olarak İngiliz fizikçi W.H. Bragg tarafından 1913 yılında ortaya atılmıştır. Bu yöntem, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin fazı için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Kristal yapı incelemesinde kullanılan en güçlü tekniktir. X-ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-ışını kırınım cihazıyla kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin kristal

yapıları ve kristalleşmeleri, kristalit büyüklükleri örgü parametreleri safsızlıklar ile ilgili bilgiler elde edilebilir.

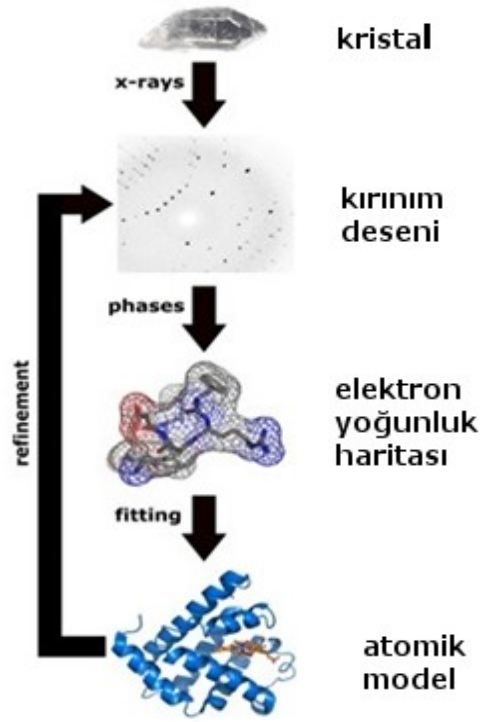
XRD incelemesinde malzemeye gönderilen x-ışını yapıdaki atomlara çarparak kırınımına uğrar. Malzemeye gelen bir dalga, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Buna göre, paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemlerle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında bir faz farkı meydana gelir. Yapıcı bir girişimin olabilmesi için, ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ koşulunun olması gerekmektedir. Buradan; Bragg Yasası (Şekil 4.7) aşağıdaki şekilde yazılmaktadır (G. Durak 2010).

$$2d \sin\theta = n \lambda$$



Sekil 4.7. Bragg Yasasının şematik gösterimi

Toz kırınım yönteminde, kristal çok küçük toz parçalar haline getirilmektedir. Bu toz bileşik örnek tutucuya koyulup, tek dalga boylu x-ışını demeti içinde kalacak biçimde gonyometre başlığına yerleştirilir. X-ışını kaynağından çıkan x-ışını demeti, Öncelikle paralelleştirici daha sonra ise yönlendirici aralıklardan geçerek örnek üzerine düşer.



Şekil 4.8. XRD Kristal yapı analiz yöntemi şeması (https://figures.boundless-cdn.com/30025/large/1024px-X_ray_diffraction.png)

Paralleleştirci ve yönlendirici, kaynaktan gelen x-ışını demetini örneğe odaklamak kullanılır. Ölçülen toz kristalden, Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan x-ışınları, tekrar yönlendirici aralıktan geçerek monokromatöre ve sonrada tek dalga boylu saçılan x- ışını demeti olarak dedektöre ulaşır. Burada 2θ 'ya bağlı sayım verileri kaydedilmektedir. Bu verilere x-ışını kırınım deseni denir.

Toz örneklerin ya da ince filmlerin x-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra yapılan kalitatif analizlerde, literatürde bulunan fazlar ile karşılaştırma yapılarak bileşiklerin olası faz grupları ve faz simetrisi belirlenebilir (Şekil 4.8).



Şekil 4.9 Rigaku marka Smart Lab. model X-ışını toz kırınım cihazı

Bu çalışmada ki bileşiklerin XRD ölçümleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Malzeme Araştırma laboratuvarındaki Cu-K_α (1.5405 Å) x- ışını kaynağına sahip Rigaku Marka Smartlap model cihaz ile $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$ aralığında 0.6°/dakika tarama hızında alınmıştır (Şekil 4.9).

4.4.4. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

EDS analizleri, SEM’de elde edilen görüntüler üzerinden yapıldığı için, EDS ünitesi, SEM cihazı ile bütünleşik kullanılan bir alettir. Özellikle, hedeflenen bileşik ile üretilen bileşiğin stokiyometrilerinin birbirlerine ne kadar yakın olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca, bileşiklerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak, bileşik yüzeyinde oluşan veya oluştuğu düşünülen ikincil fazların belirlenmesi içinde kullanılan bir yöntemdir. EDS analizleri, elektron demetinin, incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu etkileşme sonucunda (karakteristik x-ışınlarını çıktığı pik civarında) göz önüne alınarak yapılmaktadır.

Elektron demeti bir katı içerisine gönderildiğinde bu katı içindeki elektronlar ile etkileşime girerler. Eğer katı içerisine gönderilen elektronlar, elektronların orbitallere

bağlanma enerjilerinden daha büyükse atom içerisinde bir elektron söker. Buradan boşalan elektron yörüngesine bir üst yörüngede bulunan başka bir elektron boşalan yere geçer ve bir x- ışını yayınlanır. Her bir elementin elektronik yapısı birbirinden farklı olacağından oluşan x-ışını fotonu her elementten emilecek olan x-ışınlarına bağlıdır. EDS analizi ile x-ışınlarına göre elementlerin türü belirlenir (T. Şahin 2006).

Bu tez çalışmasında ki EDS analizleri, JEOL, JSM-7600 F” marka ve model SEM cihazına monte EDS ünitesi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler, seçilen yüzey üzerinden farklı noktalardan alınarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.5. Düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi (R-T)

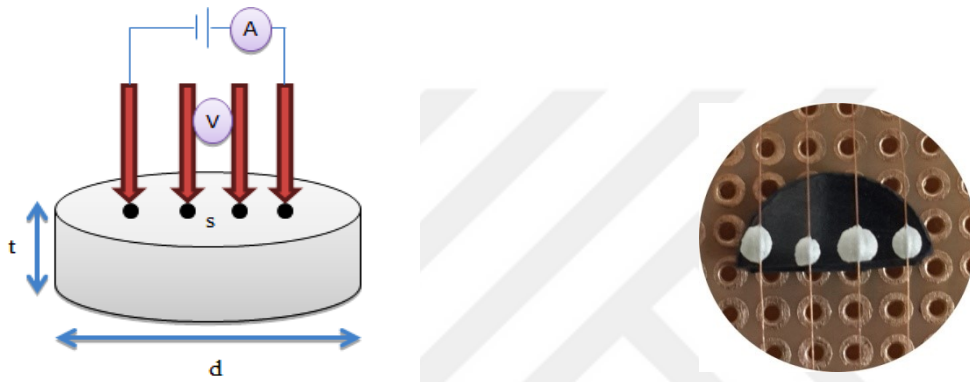
Düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi; Keithley 2400 akım kaynağı, Lake Shore sıcaklık kontrol sistemi, Helyum kompresör, kompakt mini soğutucu ünitesi, kryostat ve vakum pompasından oluşan “Cryo Industries marka, REF-2149-202 model” 10-320 K sıcaklık aralığında ölçüm yapma kapasitesi olan düşük sıcaklık kryostat sisteminden oluşmaktadır (Şekil 4.10).



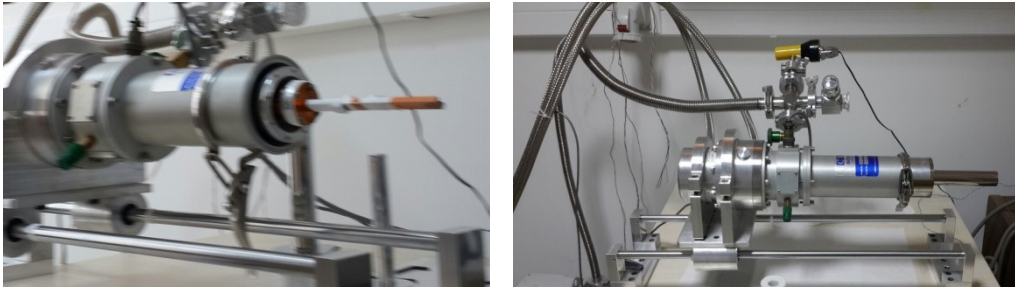
Şekil 4.10. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçüm Sistem üniteleri; a) Keithley 2400 Akım kaynağı ve Lake Shore sıcaklık kontrol sistemi b) Helyum kompresör c) Edwards vakum pompası d) Isıso kompakt mini soğutucu ünitesi e) Kryostat örnek tutucu

Sistemin bilgisayar kontrolü, Matlab 2008 yazılımı kullanılarak yapılmaktadır. Ölçümler vakum altında, helyum kompresor gaz soğutucu yardımıyla, Lake Shore sıcaklık kontrol sistemi kullanılarak ısıtma ve soğutma işlemi kontrollü bir şekilde (1 K adımlarla) yapılmaktadır.

Tablet olarak üretilen bileşiklere ‘‘Dört nokta kontak yöntemi’’ ile gümüş pasta ve bakır ince teller kullanılarak kontak yapılır. Daha sonra bu tabletler sisteme yerleştirilir ve sabit akım uygulanarak voltaj değerleri ölçülür. Dört kontak yönteminde dış kontaklara akım uygulanarak içteki kontaklarda, meydana gelen potansiyel fark ölçülmektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Dört nokta kontak yöntemi direnç ölçme sistemi



Şekil 4.12. Örneklerin Kryostat örnek tutucu üniteye yerleştirilmesi

Denklem 4.1’deki ‘‘Ohm’’ yasası kullanılarak bileşiklere ait direnç değeri bulunur. Sabit akımda elde edilen voltaj değerleri, Matlab 2008 yazılımı tarafından otomatik olarak kaydedilir ve bileşiklerin direnç değeri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilir.

$$R = \frac{V}{I} \quad (4.1)$$

Dört kontak yönteminde örnek bağlantı noktalarının direnci önemsenmez (hesaba katılmaz) girmez ve ölçülen direnç değeri sadece örneğe ait olur. Bileşiğin hesaplanan öz direnç değeri ile bileşiğin geometrik şekli arasında fonksiyonel bir ilişki vardır. Bu ilişki genel bir formülle aşağıdaki şekilde verilir (Topsoe, 1968).

$$\rho = \frac{V}{I} G \quad (4.2)$$

Burada G bileşiğin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve geometrik öz direnç düzeltme katsayısı olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü, bileşiğin kalınlığına ve geometrik yapısına, (boyuna, yüksekliğine, genişliğine) yüzey büyüklüğüne, bileşiğin kenar sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının bileşik üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir (Yamashita, 1987).

Örneklerin geometrisi t kalınlığında, d çapında dairesel geometriye sahip tablet şeklindedir. Bu tabletlerin boyutları ve bağlantı uçları arası mesafe ise s olarak ifade edilirse geometrik düzeltme faktörü denklem 4.3 'de gösterildiği gibi yazılır ve geometrik düzeltme faktörü hesaplanarak öz direnç ifadesine ulaşılır.

$$G = \frac{\pi t}{\ln \left(\frac{\sinh \left(\frac{t}{s} \right)}{\sinh \left(\frac{t}{2s} \right)} \right)} \quad (4.3)$$



Şekil 4.13. Düşük Sıcaklık Direnç Ölçüm sistemi (Man. Malz. Lab. Muğla S. K. Üniv.)

Çalışılan örneklerin metal-yalıtkan faz geçiş sıcaklıkları (T_{MI}), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Araştırma Laboratuvarları Merkezi, Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi kullanılarak bulunmuştur.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

LaMnO₃Peroskit bileşiği yalıtkan ve antiferromanyetik özellik gösterir. Bu bileşiğe +2 değerlikli %20 Ag katkısı yapıldığında bileşik iletken ve ferromanyetik özellik gösterir. Bileşiğe yapılan +2 değerlikli iyon katkılanması bileşiğin elektriksel ve fiziksel özelliklerinde değişikliğe sebep olur kristal yapıdaki bileşiği oluşturan atomların atomik yarıçapları farkları da yapının değişmesinde rol oynar. Ag katkılı LaMnO₃ bileşiğine 5 farklı ısı işlem süresi uygulanarak ısı işlem sürelerinin yapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi sağlanmıştır.

5. 1 Yapısal Analizler

5.1.1. X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri

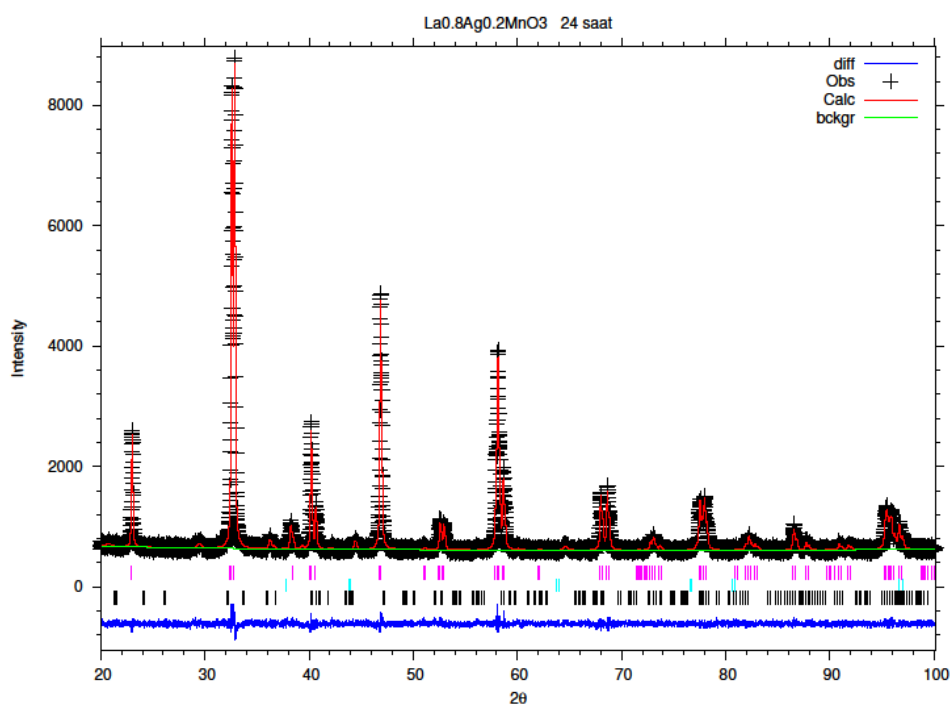
1000 °C’de farklı ısı işlem süresine tabi tutulan bileşiklerin, kristal yapılarını, örgü parametrelerini, birim hücre hacimlerini, bileşikler içerisindeki olası fazları ve miktarlarını, oktahedral içerisindeki Mn-O bağ uzunluklarını ve Mn-O-Mn bağ açılarını belirlemek için oda sıcaklığında XRD çalışmaları yapılmıştır. Bileşiklere ait yukarıda sözü edilen özellikler, GSAS-EXPUI XRD arıtım programı kullanılarak bulunmuştur. Bu programda, referans alınan benzer bir bileşik ile XRD’si alınan bileşik karşılaştırılmaktadır. Karşılaştırma sırasında, atomik pozisyonlar, pik genişliği, pik simetrisi, pik yükseklikleri, termal faktörler, ana yapıya herhangi bir yer değiştirilme yapılmışsa atomlar arasındaki iyonik yarıçap farklılıkları gibi karakteristik özellikler de dikkate alınmakta ve en iyi fit değeri elde edilene kadar arıtım işlemine devam edilmektedir.

Şekil 5.15.a-e’de farklı sürelerde sinterlenen bileşiklere ait XRD grafikleri verilmiştir. Grafiklerden tüm bileşiklerin peroskit yapının karakteristik piklerine sahip oldukları görülmektedir. Bileşiklerin tamamının rombohedral, $R\bar{3}c$, kristal

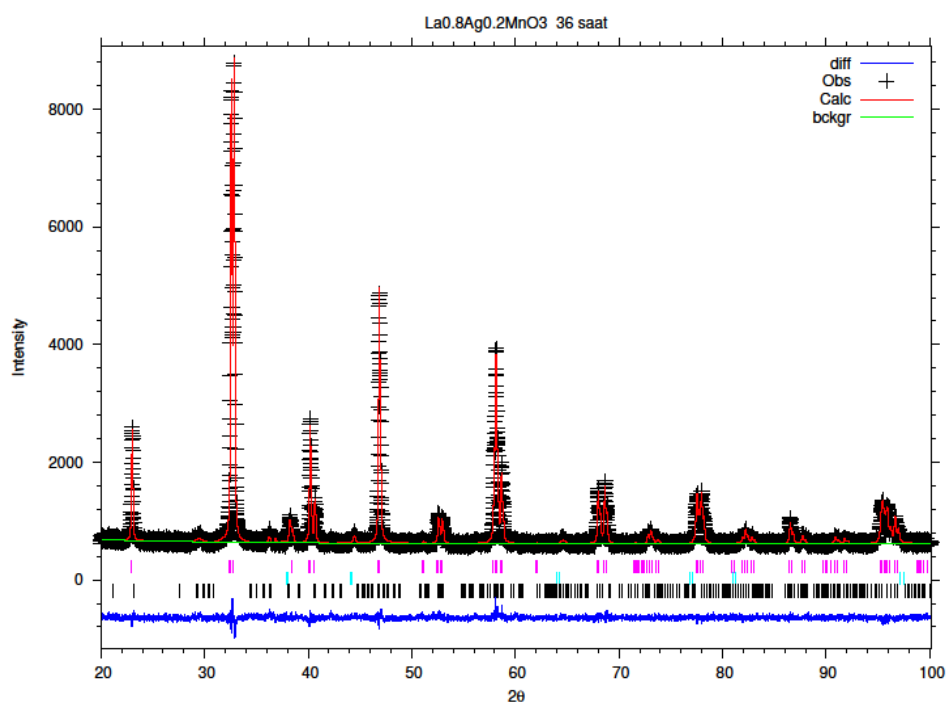
simetrisinde oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin tamamında ana yapıyı oluşturan peroskit fazdan başka, metalik Ag ve MnO₂ safsızlıklarına da sahip oldukları yapılan arıtım analizleri sonucunda bulunmuştur. Bileşiklerin kristal yapılarına ait (uzay grubu, örgü parametreleri, bağ açısı ve uzunluğu, birim hücre hacmi) belirlenen özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo’dan ısıtma işlem süresinin artmasına bağlı olarak, bileşiklerin örgü parametrelerinde, birim hücre hacimlerinde, bağ açısı, bağ uzunlukları ve hacimsel oranlarda dikkate değer değişimler görülmektedir. Bileşiklerin a örgü parametresi ısıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak sistematik şekilde artmıştır. Ancak aynı sistematik değişim c örgü parametresindeki değişim için bulunmamıştır. Benzer davranış bağ açısı ve uzunluklarında da görülmektedir. Oktahedrali oluşturan Mn-O bağ uzunluğu ısıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak artmış, ancak bağ açısı benzer davranış göstermemiştir. Bu sonuçların ana yapıdaki peroksit bileşiği oluşturan elementlerin değişimlerine bağlamak mümkündür. Çünkü hesaplamalar sonucunda bileşikler içerisindeki fazların, hacimsel oranlarının değiştiği bulunmuştur. Isıtma işlem süresinin artması sonucunda peroskit yapının ve metalik gümüşün hacimsel oranlarının arttığı, MnO₂ safsızlığının hacimsel oranının ise azaldığı görülmektedir.

Ag katkılı peroskit manganit bileşiklerinde, ısıtma işlem sıcaklığının 1000 °C’nin üstünde olduğu durumlarda, bir miktar gümüşün ana yapıdan ayrılarak bileşik içerisinde, metalik Ag olarak biriktiği literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. Bu çalışmada XRD sonuçlarından, ısıtma işlem süresinin artmasının da benzer bir etki yaptığı bulunmuştur. Artan ısıtma işlem süresi, daha fazla metalik gümüşü peroskit yapıdan ayırmış ancak daha az Mn tabanlı safsızlık fazının oluşmasına da neden olmuştur.

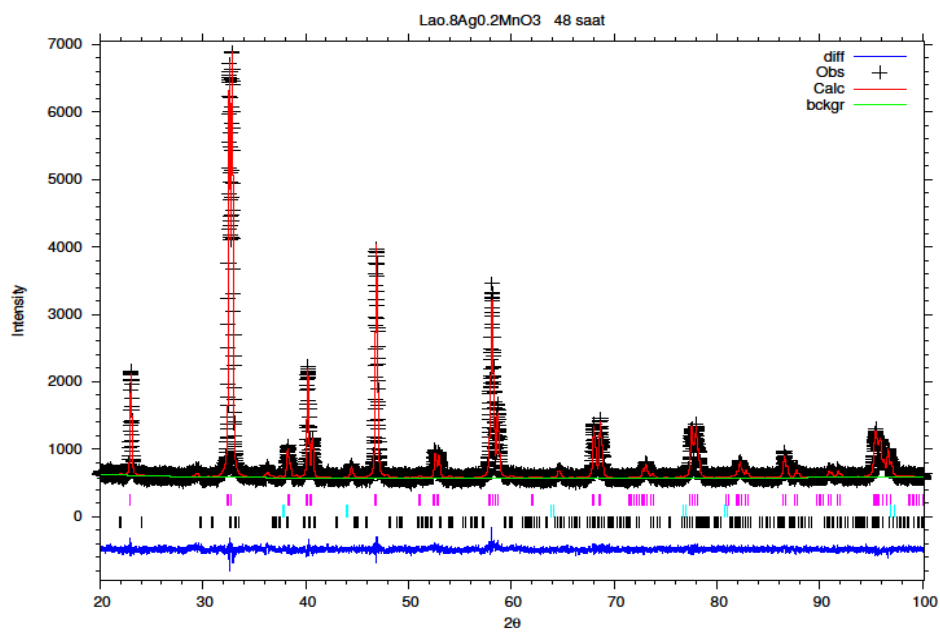
Desenlerdeki siyah çizgiler deneysel, kırmızı çizgiler ise teorik dataları göstermektedir. Mavi çizgi, deneysel ve teorik data arasındaki farkı temsil etmektedir. Desenlerin altındaki pembe renkli çizgiler peroskit fazı, açık mavi olanları metalik gümüşü ve siyah olanlar ise MnO₂ fazlarının karakteristik açış değerlerini göstermektedir.



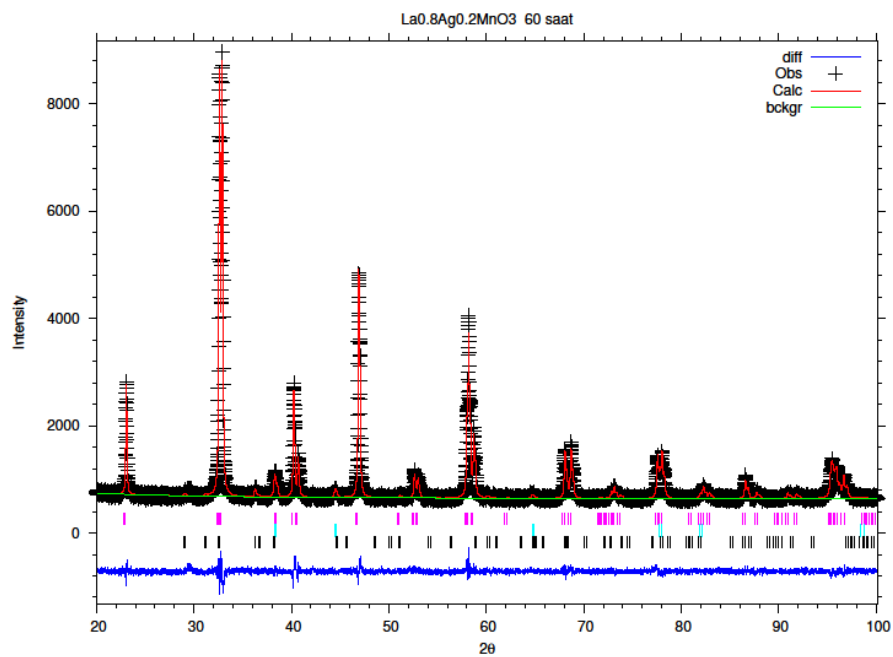
(a) 24 saat



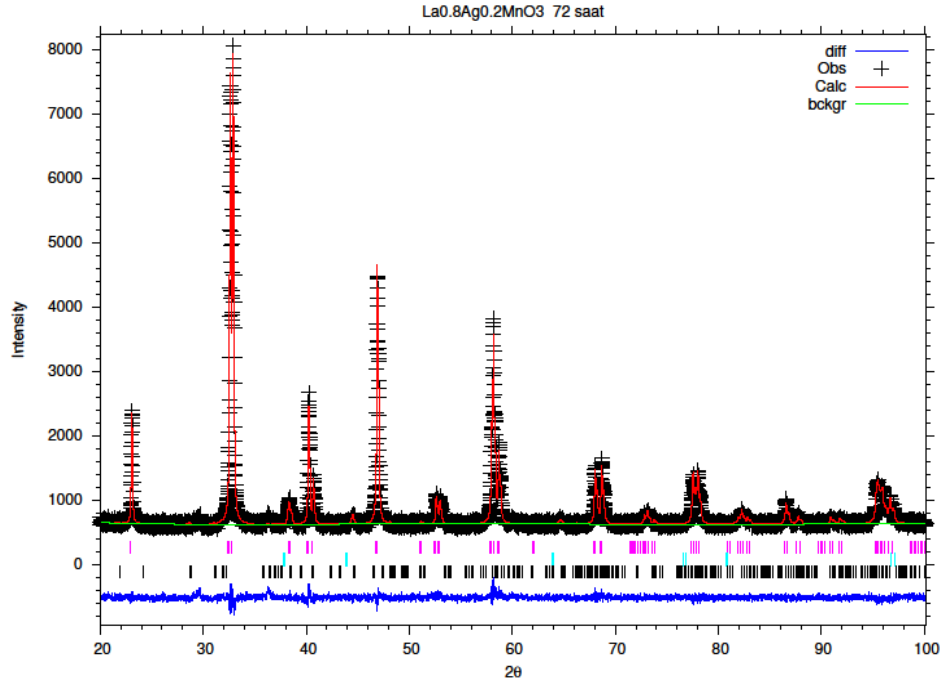
(b) 36 saat



(c) 48 saat



(d) 60 saat



(e) 72 saat

Şekil 5.1. $\text{La}_{0.84}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiminin; (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat, (d) 60 saat, (e) 72 saat ısı işlem sonucu elde edilen XRD desenleri

Çizelge 5.1. 1000 °C'de 5 farklı sürede ısı işlem gören bileşiklere ait kristal yapı parametreleri

Bileşik	24 saat	36 saat	48 saat	60 saat	72 saat
Uzay grubu	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a (Å)	5.5169	5.5172	5.5182	5.5184	5.5232
b (Å)	5.5169	5.5172	5.5182	5.5184	5.5232
c (Å)	13.3510	13.3501	13.3545	13.3526	13.3654
$V(\text{Å})^3$	351.923	351.934	352.183	352.157	353.104
Mn-O1 (Å)	1.9624	1.9648	1.9653	1.9654	1.9655
Mn-O-Mn (°)	163.78	162.81	163.04	162.77	163.40
Peroksit faz %	89	90	92	93.1	94.8
Metalik Ag %	1	1.2	2.5	3.3	4.1
MnO_2 %	10	8.8	5.5	3.6	1.1

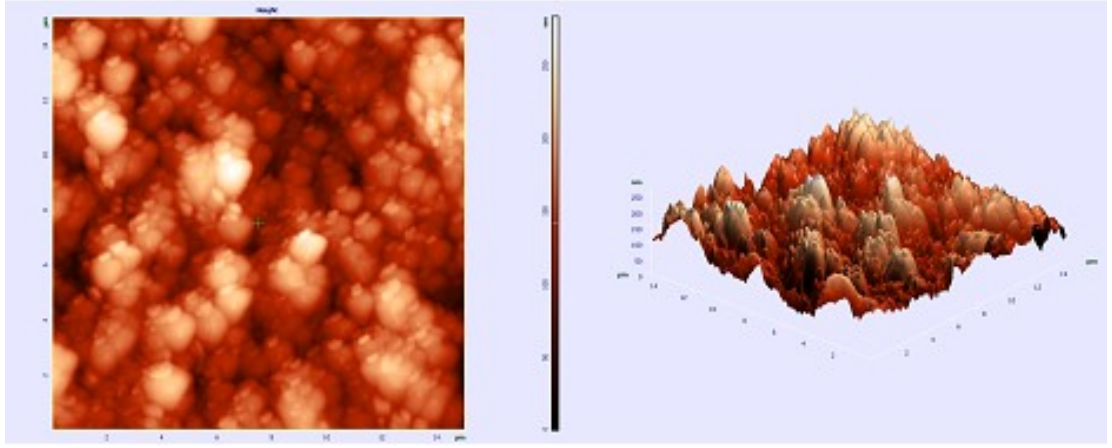
5.1.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) analizleri

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin fiziksel özelliklerine (yüzey morfoloji değişimi, kristalleşme, kristal yapı değişimi ve elektriksel iletkenlik) ısıtma işlem süresinin etkisini araştırmak için, 1000 °C sabit sıcaklıkta 24, 36, 48, 60 ve 72 saat olmak üzere hava ortamında beş farklı ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde, farklı ısıtma işleme tabi tutulan bileşik için en uygun ısıtma işlem süresinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

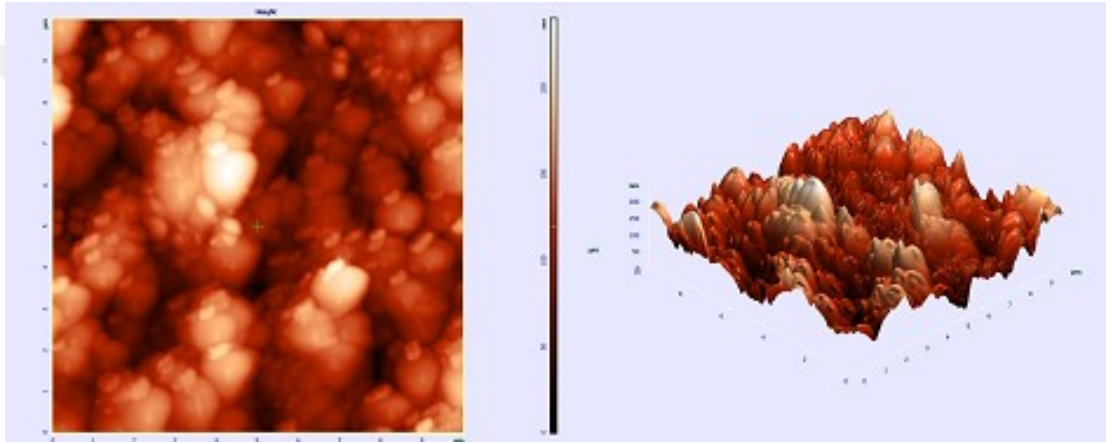
Bileşiğin yüzey morfolojisindeki değişimleri bulmak için AKM görüntüleri alınmıştır. Farklı ısıtma işlem süresi uygulanarak üretilen bileşiklerin tamamının AKM görüntüleri yarı kontak mod kullanılarak, farklı büyütme oranlarında iki ve üç boyutlu olarak alınmıştır.

5.1.2.1. 1000 °C'de 24 saat ısıtma işlemi gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin AKM analizleri

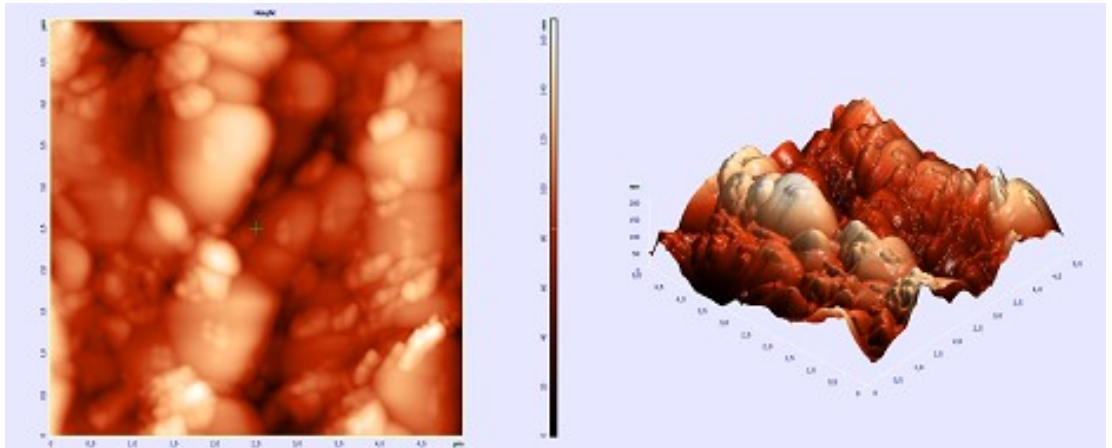
Şekil 5.2'de 1000 °C'de 24 saat sinterlenen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait, 15 µm x 15 µm, 10 µm x 10 µm ve 5 µm x 5 µm, büyütme oranlarında iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerdeki, en çukur yer siyah ve en yüksek yer beyaz olacak şekildeki yer alan renk farklılıkları, farklı yükseklikleri temsil etmektedir. Bileşiğin yüzey morfolojisinden, farklı büyüklüklerde ve yükseklikteki tanelerin iç içe olduğu görülmektedir. Tanelerdeki büyüme, büyük ve küçük olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmiştir. Şekil 5.2.'deki tane dağılım çizgi profil eğrileri ve bileşiğin yüzeyindeki oluşum dikkate alındığında, tanecik büyüklüklerinin büyük taneler için 1-2 µm, küçük taneler içinse 100-300 nm arasında değiştiği, yüzeydeki tanelerin boşluk içermediği ancak çok sıkı şekilde paketlenmediği görülmektedir. Tanelerin üç boyutlu görüntülerinden yola çıkarak, tanelerin yüzeyde homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Ancak, yüzeyin kimi yerlerde yüksek, kimi yerlerde de daha alçak yapılaşma içerdiği de üç boyutlu görüntülerden anlaşılmaktadır. Bu durumun, bileşiğin yüzeyinde homojen ve aynı tane dağılımının elde edilebilmesi için, ısıtma işlem sıcaklığının yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



15 μm x 15 μm

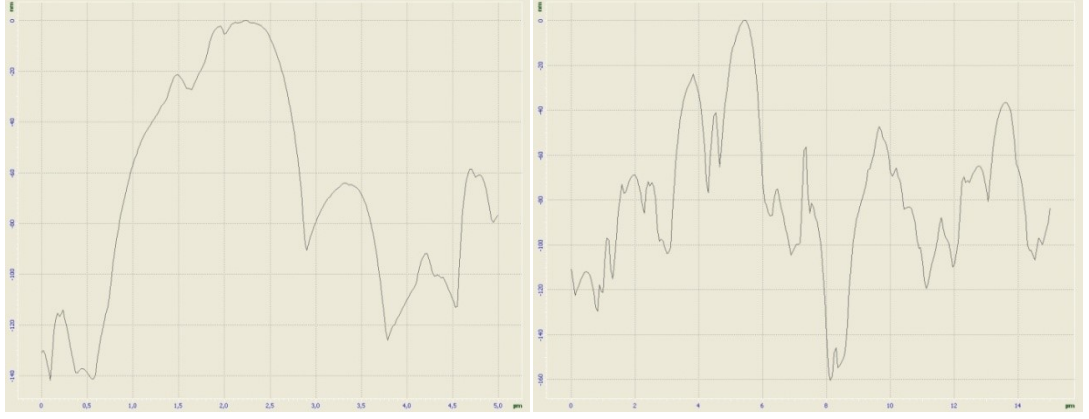


10 μm x 10 μm



5 μm x 5 μm

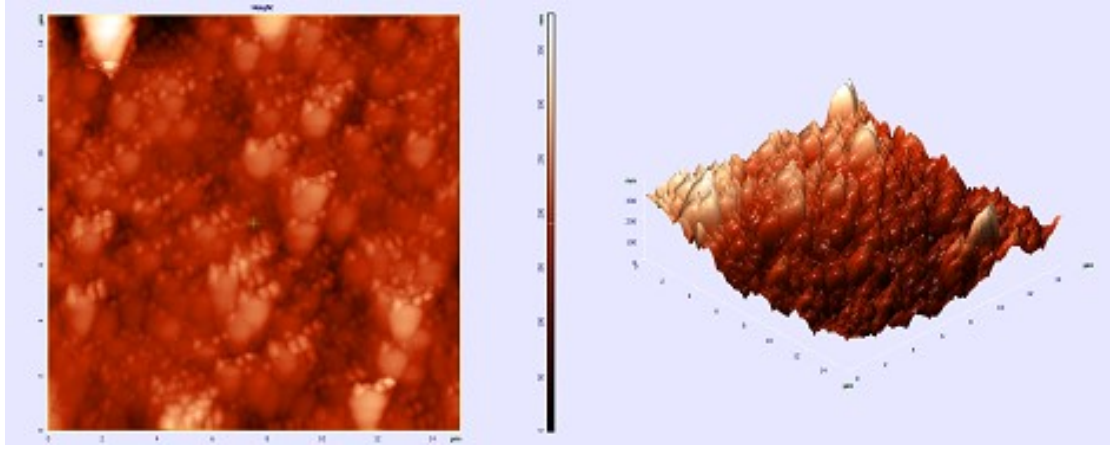
Şekil 5.2. 24 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiminin farklı büyütme ölçeklerinde 2D ve 3D olarak alınan AFM görüntüleri



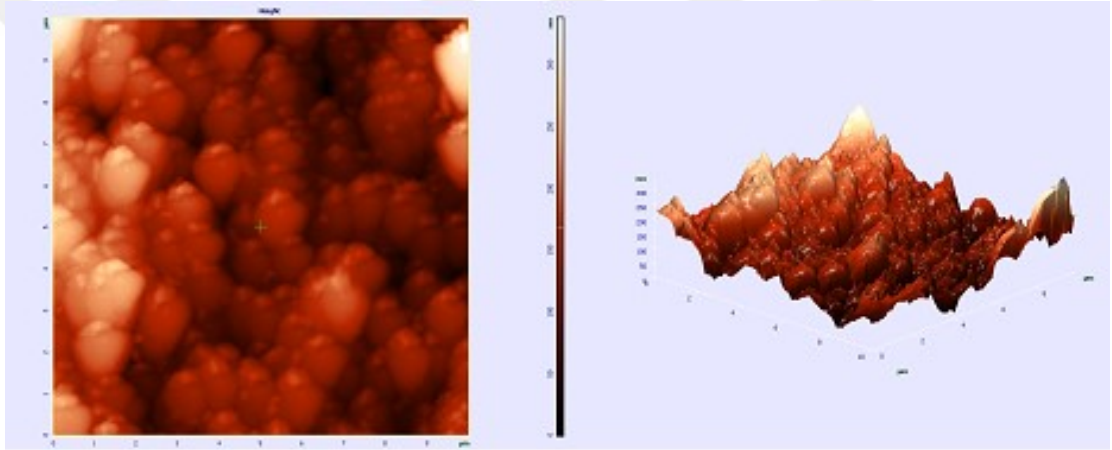
Şekil 5.3. 24 saat ısıtım işlem gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 5 µm ve 15 µm uzunluğundaki çizgi profil görüntüleri

5.1.2.2. 1000 °C'de 36 saat ısıtım işlem gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin AKM analizleri

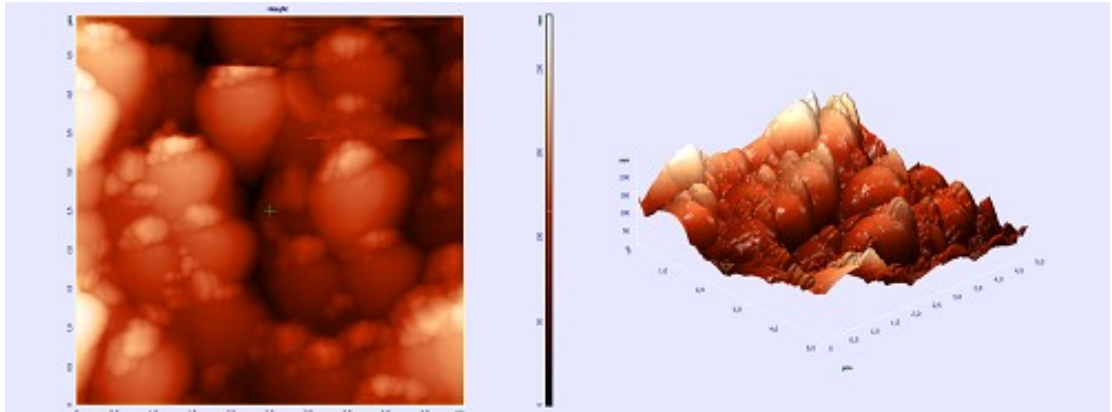
Literatürde yapılan çalışmalardan, gümüş katkılı bileşikler için en uygun ısıtım işlem sıcaklığının 1000 °C olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gümüşün yapıdan ayrılacağı bilindiği için, bu çalışmada uygun sıcaklık değeri olarak 1000 °C seçilmiştir. Bu sıcaklık değerinde 24 saat ısıtım uygulanması sonucunda elde edilen yüzey oluşumları da yukarıda açıklandığı gibidir. Isıtım işlem sıcaklığının etkisinin bileşiğin yapısal özelliklere etkisinin belirlenmesi bu çalışmanın ana parçasını oluşturmaktadır. Şekil 5.4.'de 1000 °C'de 36 saat ısıtım işlem gören bileşiğin 15 µm x 15 µm, 10 µm x 10 µm ve 5 µm x 5 µm, büyütme oranları iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri, Şekil 5.5.'de ise yüzeyden alınan çizgi profili verilmiştir. Bu bileşiğin de yüzeyindeki tane oluşumu 24 saat ısıtım işlem gören bileşiğin ki ile aynıdır. Ancak bu bileşiğin yüzeyinde oluşan iri ve küçük tanelerin, bileşiğin yüzeyinde daha homojen olarak dağıldıkları gözlemlenmektedir. Büyük (1-1,5 µm) ve küçük (100-150 nm) tanelerin kendi aralarında neredeyse aynı büyüklüğe sahip oldukları görülmektedir. Isıtım işlem süresindeki artışa bağlı olarak tane büyüklüklerinde bir azalmanın meydana geldiğini söylemek mümkündür. 24 saat ısıtım işlem gören bileşiğin yüzeyinde rasgele dağılım sergileyen küçük tanelerin, 36 saat ısıtım işlem gören bileşiğin daha çok tane sınırlarında dizildikleri ve bu sınırlarda biriktikleri görülmektedir. Bu bileşiğin yüzeyinde de kimi yerlerde yüksek, kimi yerlerde de alçak yapılaşmanın meydana geldiği, üç boyutlu görüntülerden anlaşılmaktadır.



15µm x15µm

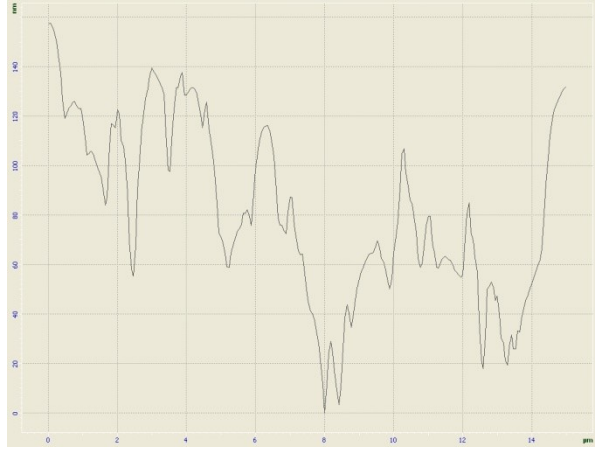


10µm x10µm



5µm x5µm

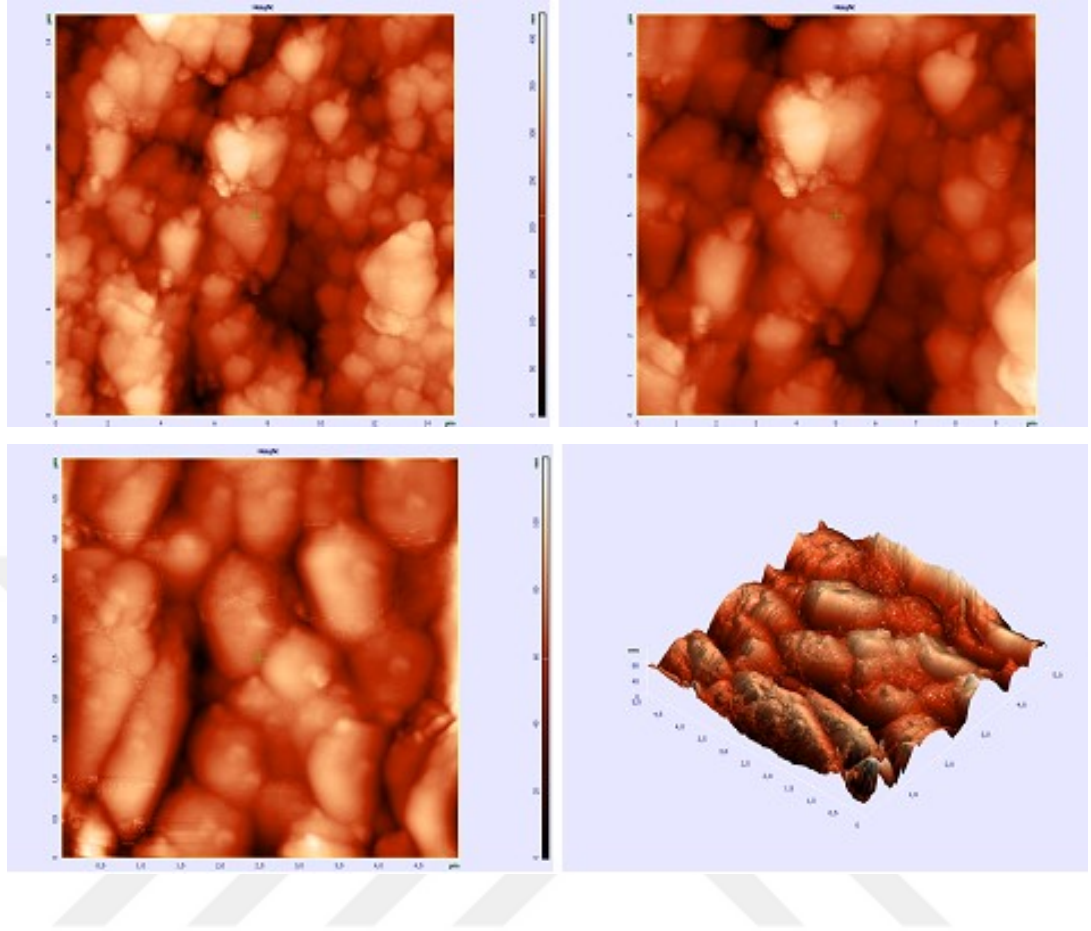
Şekil 5.4. 36 saat ısıtılma gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin farklı büyütme ölçeklerinde 2D ve 3D olarak alınan AFM görüntüleri



Şekil 5.5. 36 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiminin yüzeyinden alınan 15 µm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü

5.1.2.3. 1000 °C'de 48 saat ısıtım gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiminin AKM analizleri

Şekil 5.6.'da 1000 °C'de 48 saat ısıtım gören bileşimin 15 µm x 15 µm, 10 µm x 10 µm ve 5 µm x 5 µm, büyütmelerde iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri, Şekil 5.7.'de ise yüzeyden alınan çizgi profili verilmiştir. Isıtım süresinin artışına bağlı olarak, bileşimin tanelerinin daha da küçüldüğü görülmektedir. Büyük tanelerin, artan ısıtım süresinden dolayı parçalanarak küçüldüğü ve küçük tanelerin oluştuğunu söylemek mümkündür (bileşimin üç boyutlu görüntülerinde bu durum açıkça görülmektedir). Büyük tanelerin 0.5-1 µm ve küçük tanelerin ise ortalama 100 nm civarında büyüklüğe sahip olduğu çizgi profilinden bulunmuştur.



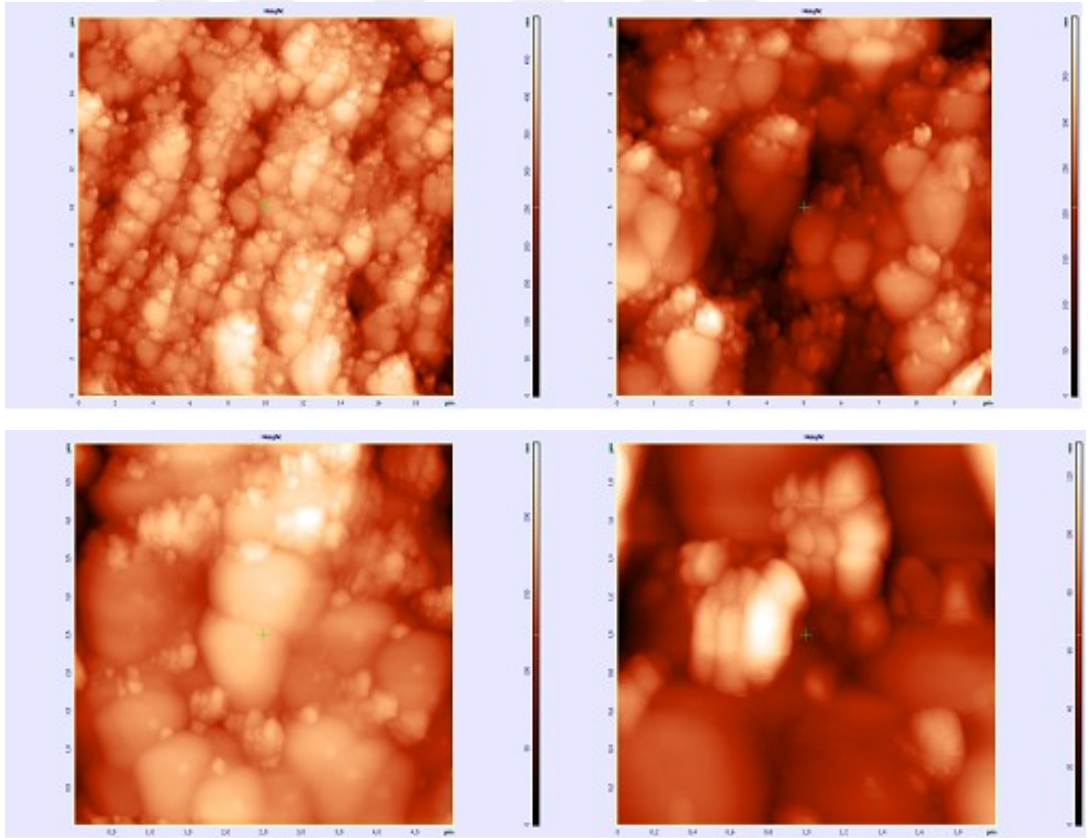
Şekil 5.6. 48 saat ısıtış işlem gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiminin farklı büyütmelerde 2D ve 3D olarak alınan AKM görüntüleri



Şekil 5.7. 48 saat ısıtış işlem gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiminin yüzeyinden alınan 30 µm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü

5.1.2.4. 1000 °C'de 60 saat ısıt işlem gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin AKM analizleri

Şekil 5,8.'de 1000 °C'de 60 saat sinterlenen $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğine ait, 15 µm x 15 µm, 10 µm x 10 µm, 5 µm x 5 µm ve 2 µm x 2 µm büyütmelerde iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri ve Şekil 5,9.'de ise yüzeyden alınan çizgi profili verilmiştir. Isıl işlem süresindeki artışın, tane büyüklükleri ve yüzey morfolojisi üzerindeki olumsuz etkileri bu örnekte de ortaya çıkmıştır. Küçük tanelerin oluşumu bu örnekte daha bariz olarak görülmektedir. Şekil 5,8'deki 2µm x 2 µm boyutlarındaki küçük ölçekli görüntüde, yapıyı oluşturan ana tanelerin nasıl parçalanarak, küçük taneleri oluşturduğu açık bir şekilde bulunmuştur. Isıl işlem süresindeki artış bu örneğinde tane büyüklüklerini azaltmıştır. Yüzeydeki ana tanelerin 500 nm ve küçük tanelerin ise ortalama 100 nm ve daha düşük değerlerde olduğu bulunmuştur.



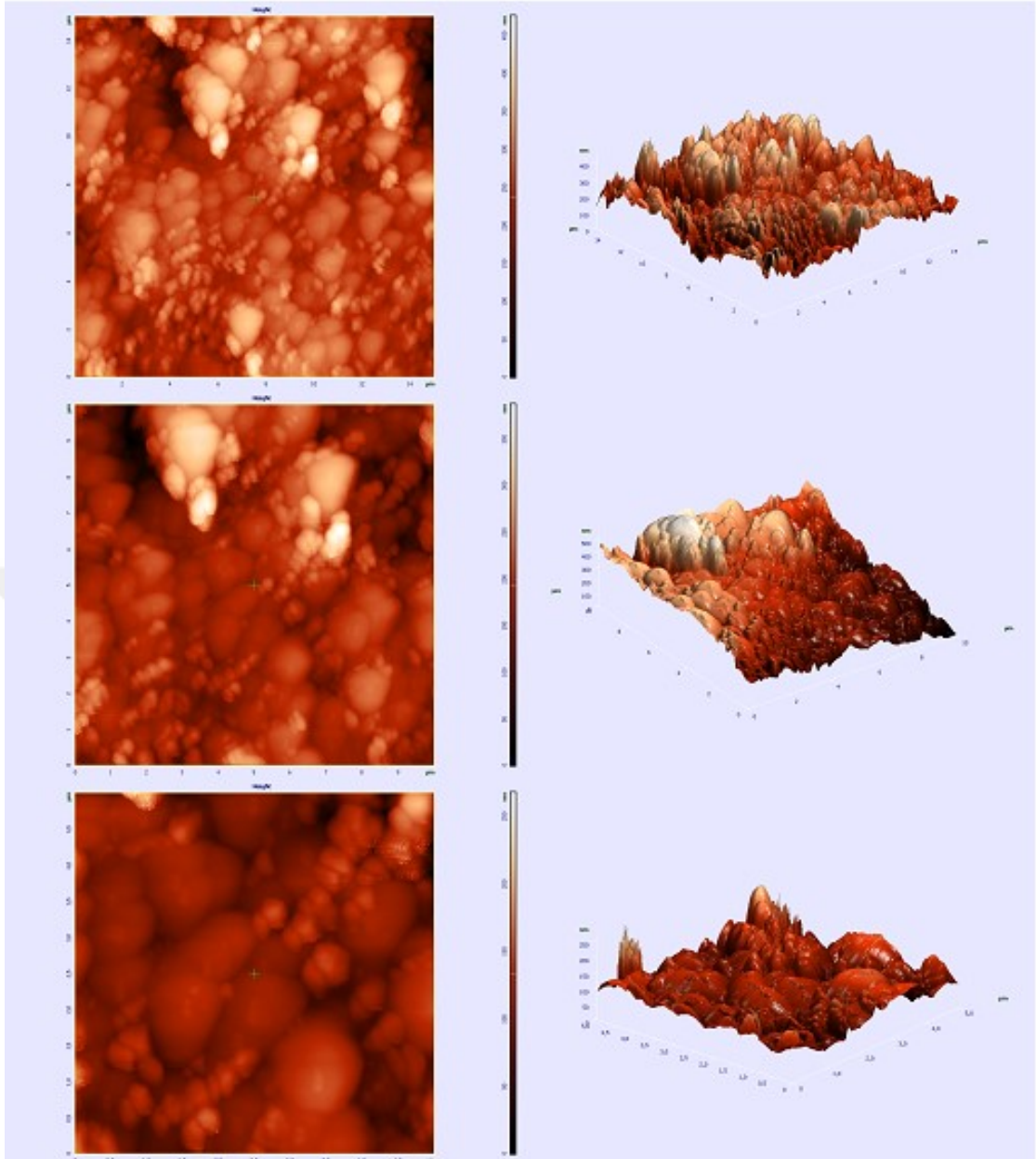
Şekil 5.8. 60 saat ısıt işlem gören $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin farklı büyütmelerde alınan AKM görüntüleri



Şekil 5.9. 60 saat ısı işlem gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin yüzeyinden alınan 30 µm uzunluğundaki çizgi profil görüntüsü

5.1.2.5. 1000 °C'de 72 saat ısı işlem gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin AKM analizleri

Şekil 5.10.'de 1000 °C'de 72 saat sinterlenen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait, 15 µm x 15 µm, 10 µm x 10 µm, 5 µm x 5 µm ve 2 µm x 2 µm büyütmelerde iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri verilmiştir. Bileşiğin yüzeyinde büyük ve küçük tanelerin bir arada oldukları görülmektedir. Ancak, bu bileşiğin görüntüleri diğerleri ile kıyaslandığında, farklılık göstermektedir. Örnek yüzeyindeki küçük tanelerin artan ısı işlem süresine bağlı olarak, bir araya gelip, büyüdükleri bulunmuştur. Yüzeydeki ana tanelerin 1 µm ve küçük tanelerin ise 200-500 nm arasında değiştiği bulunmuştur.

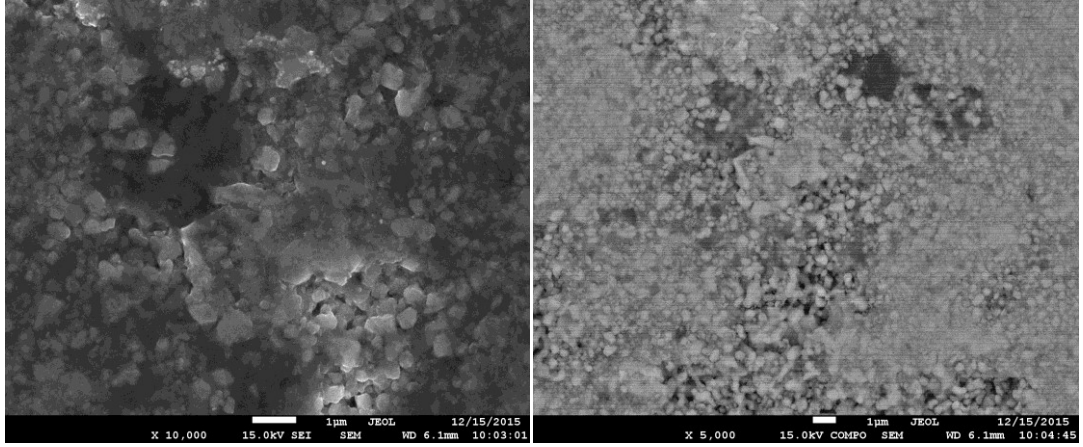


Şekil 5.10'de 1000 °C'de 72 saat sinterlenen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait, 15 μm x 15 μm , 10 μm x 10 μm , 5 μm x 5 μm ve 2 μm x 2 μm büyütmelerde iki ve üç boyutlu olarak alınan AKM görüntüleri

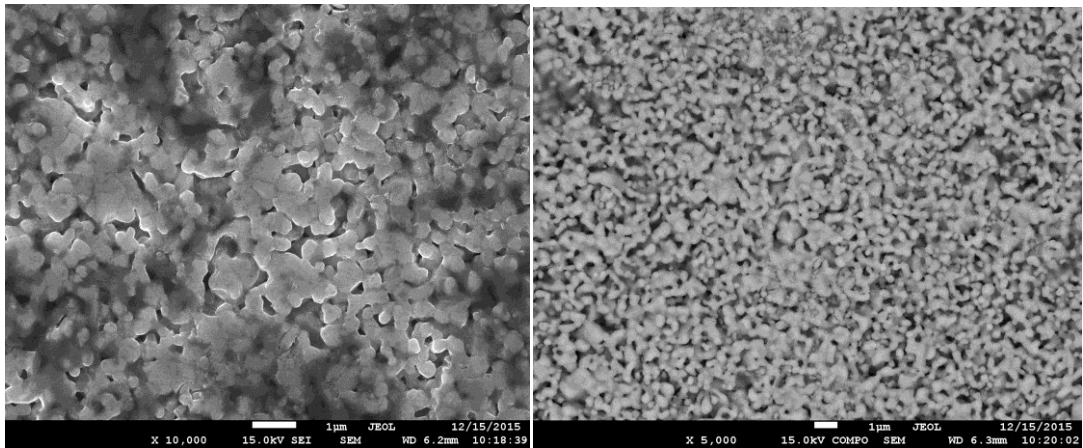
5.1.3. SEM analizleri

Şekil 5.11.'de 1000 °C'de 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıtım işlemi gören $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM fotoğrafları verilmektedir. Şekildeki birinci SEM görüntüsü örnek yüzeyinden, ikinci SEM görüntüsü ise örnek yüzeyinden saçılan ikincil elektron (BSE) yansımalarından alınmıştır. İkinci görüntüler üzerindeki tanelerde bulunan renk

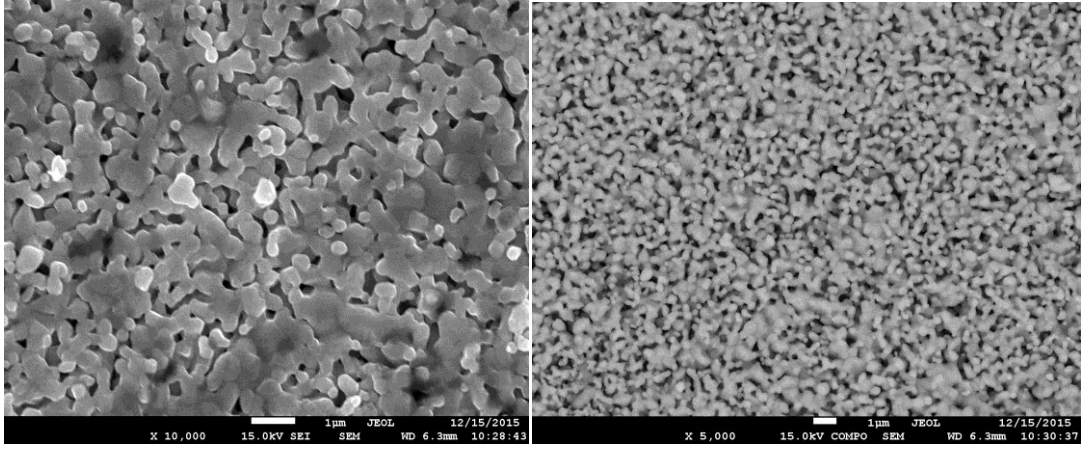
kontrastı kullanılarak farklı kompozisyona sahip bileşiklerin belirlenmesi mümkün olmaktadır. 24 saat ısıtılma işlemi gören bileşiğin yüzey morfolojisi diğer bileşiklere oranla daha farklı olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin yüzeyindeki tanelerin homojen bir dağılım sergiledikleri ve birbirleri ile iyi kaynaştıkları 10000 büyütmede alınan SEM fotoğrafında görülmektedir. Küçük tanelerin büyüklükleri yaklaşık $0.5\mu\text{m}$, iri tanelerin ise $1\mu\text{m}$ civarında değişmektedir. Isıl işlem süresinin artmasına bağlı olarak bileşiklerin yüzeyindeki boşlukların arttığı ve tane büyüklüklerinin küçüldüğü görülmektedir. Bileşiklere ait BSE görüntüleri de 24 saat ısıtılma işlemi gören hariç birbirine benzemektedir. Bu bileşiğin yüzeyindeki koyu gri bölgeler safsızlık fazlarına karşılık gelmektedir. Bu bileşiğin XRD analizlerinde de hacimsel olarak en fazla safsızlığın olduğu da bulunmuştur (XRD analizi bölümünde detaylı olarak açıklanmıştır)



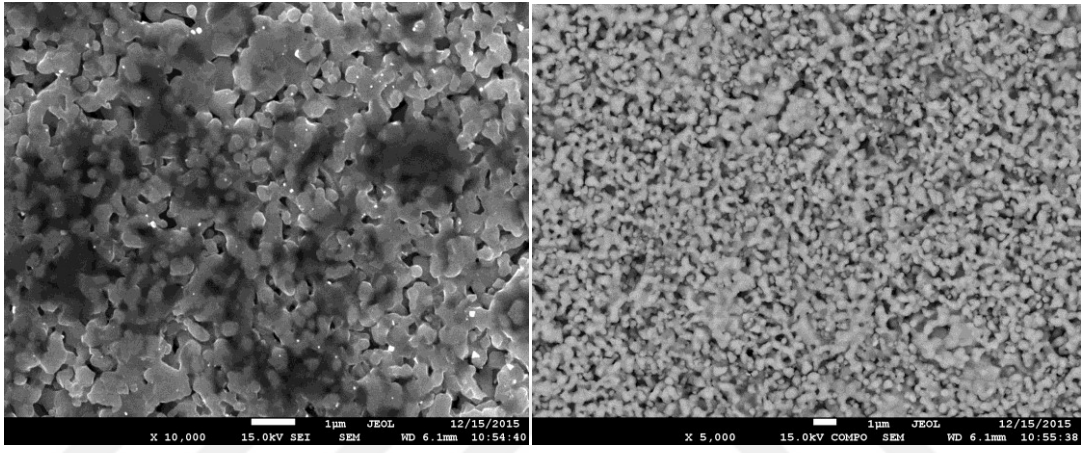
(a) 24 saat



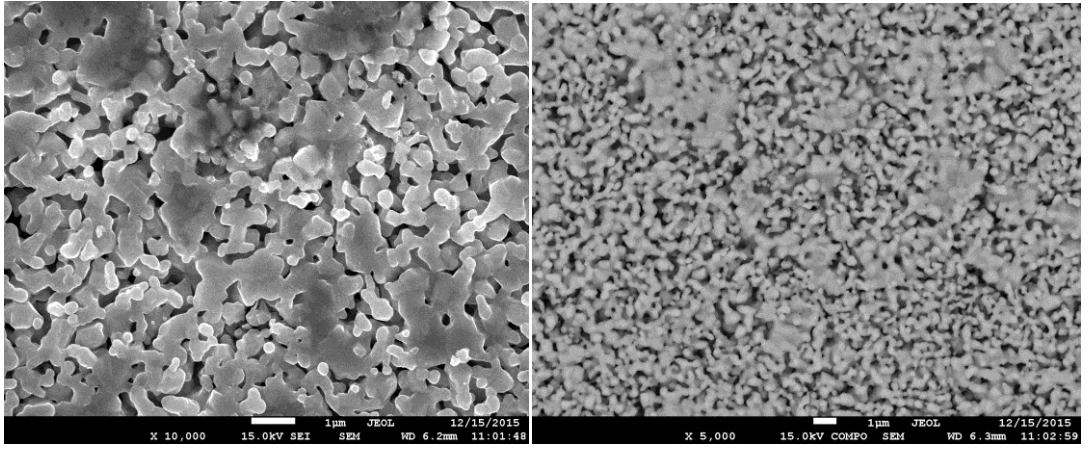
(b) 36 saat



(c) 48 saat



(d) 60 saat



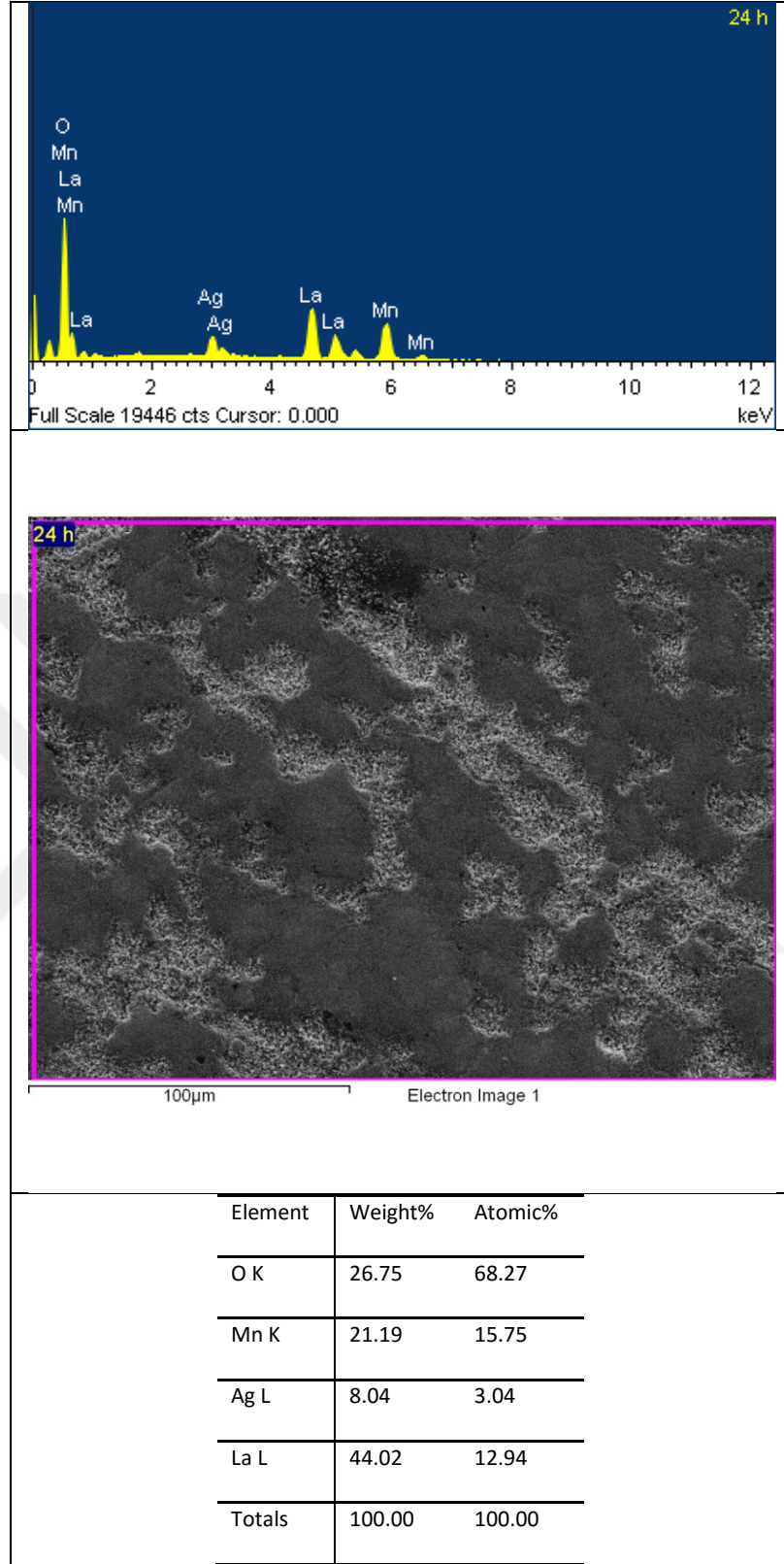
(e) 72 saat

Şekil 5.11. 1000 °C’de (a) 24, (b) 36, (c) 48, (d) 60 ve (e) 72 saat ısıtılma gören La_{0.8}Ag_{0.2}MnO₃ bileşiğine ait SEM fotoğrafları

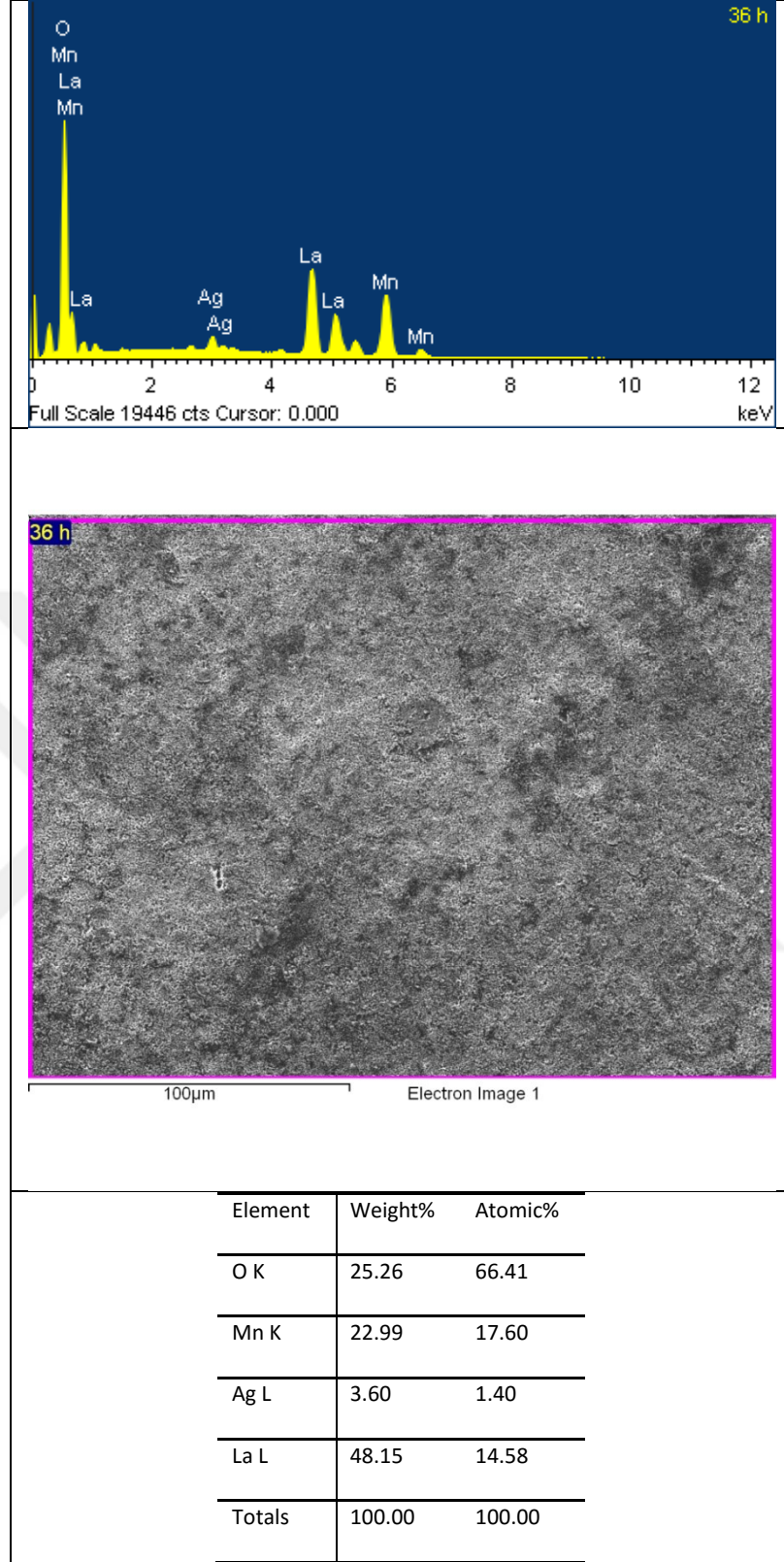
5.1.4. EDS analizleri

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen ve 1000 °C’de beş farklı ısıl işlem süresi uygulanan bileşiklerin, sinterleme süresinin hedeflenen kompozisyona etkisini belirlemek için SEM görüntülemeleri sırasında EDS analizleri de yapılmıştır. Daha hassas ve güvenilir bir analiz yapabilmek amacıyla her bileşiğin en küçük ölçekte alınan SEM görüntülerinden yapılan EDS analizleri alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 5.12-5.16’da bileşiklere ait, EDS spektrumları, EDS analizi yapılan SEM fotoğrafları ve bileşiklerin yüzeyindeki elementlerin dağılımlarını gösteren tablolar verilmiştir. Bileşiklerin enerji spektrumlarının küçük farklarla birlikte aynı piklere sahip oldukları görülmektedir. Tablo5.1’de elementlerin kütle dağılımları kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanan bileşiklere ait formüller verilmiştir. Hesaplama yapılırken, bileşikler içerisindeki La miktarının (0,8) sabit kaldığı varsayılarak, diğer bileşiklerin oranları bulunmuştur.

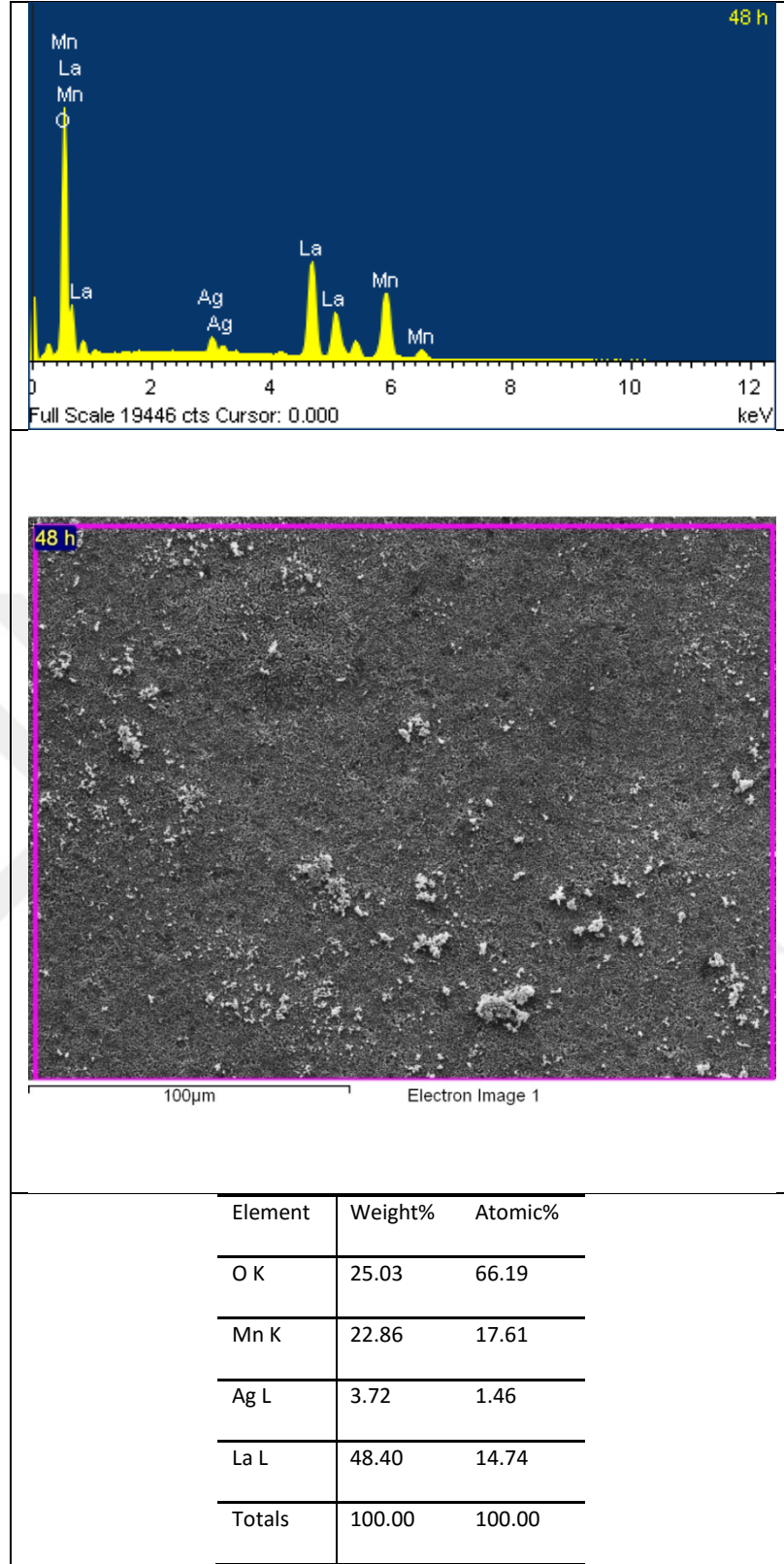
Literatürde yapılan çalışmalarda, gümüş katkılı manganit bileşikleri için en uygun ısıl işlem sıcaklığının 1000 °C olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında ise, yapıdaki gümüş iyonlarının bir kısmının, ana yapıdan ayrılarak metalik gümüş olarak bileşik içerisinde yer aldığı bilinmektedir. Bu çalışmada ise, bu sıcaklık değeri sabit tutularak beş farklı ısıl işlem süresinin bileşik üzerindeki etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda, 24 saatin üzerindeki sürelerde La, Mn ve O elementlerinde dikkate değer miktarda değişme olmamasına rağmen, Ag elementinin değerinde ciddi azalma meydana geldiği bulunmuştur. Bu sonuç, bu bileşik için en uygun ısıl işlem süresinin 24 saat olduğunu göstermiştir.



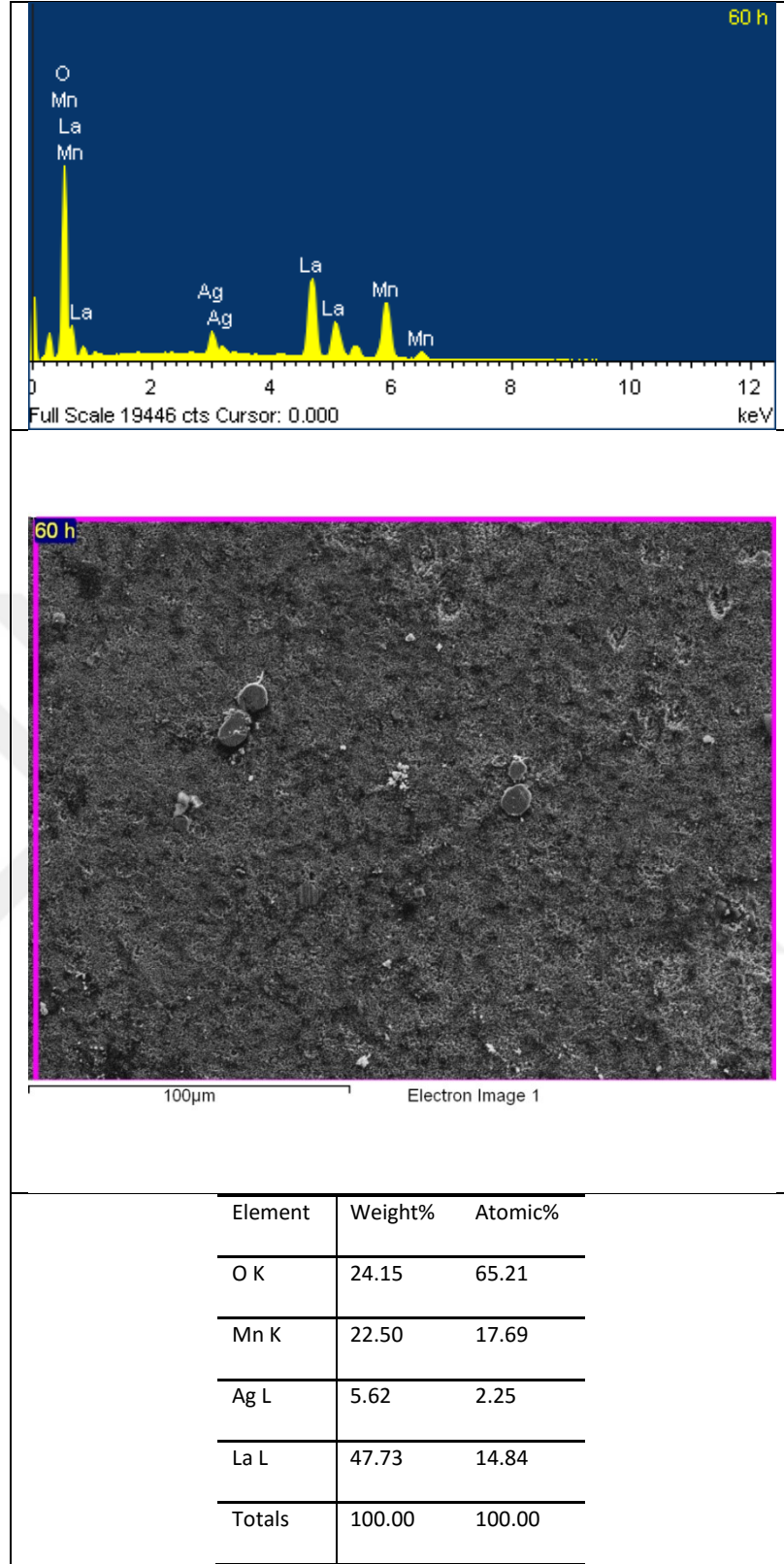
Şekil 5.12. 1000 °C'de 24 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo



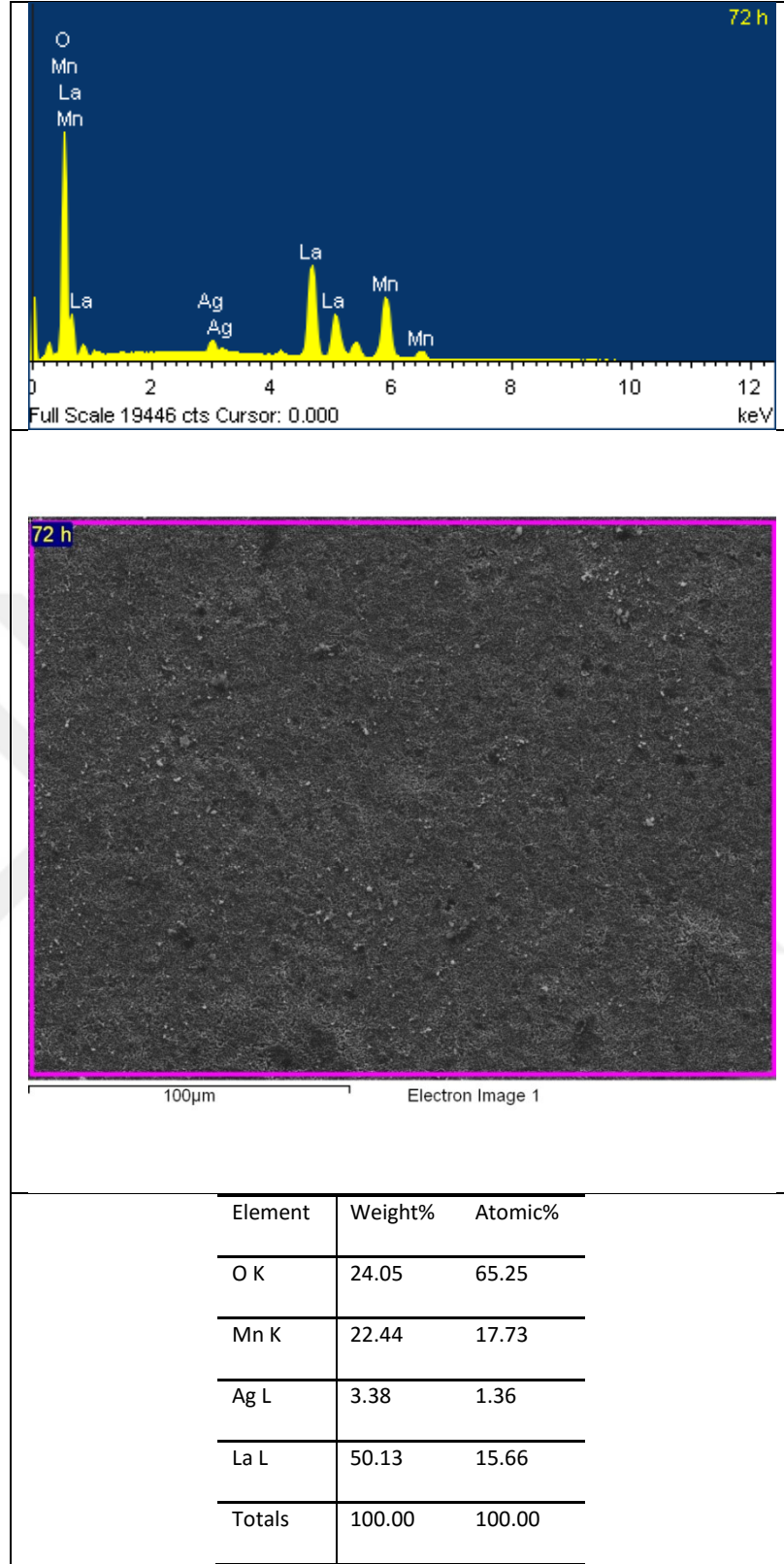
Şekil 5.13. 1000 °C'de 36 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo



Şekil 5.14. 1000 °C'de 48 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo



Şekil 5.15. 1000 °C'de 60 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo



Şekil 5.16. 1000 °C'de 72 saat ısıtım gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS spektrumu ve elementlerin dağılımlarını gösteren tablo

Çizelge5.2. EDS analizi sonucunda hesaplanan bileşiklerin kompozisyonları

Isıl işlem süresi	Hedeflenen bileşik	Hesaplanan bileşik
24	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.19}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+x}$
36	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.08}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+x}$
48	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.08}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_{3+x}$
60	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.12}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_{3+x}$
72	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.07}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_{3+x}$

5.1.5 Düşük sıcaklık direnç (R-T) analizleri

Ag katkılı LaMnO_3 peroskit bileşiğe uygulanan ısıl işlem etkisinin, bileşiklerin metal-yalıtkan (T_{MI}) faz geçiş sıcaklıklarına etkisinin belirlenebilmesi için, oda sıcaklığından başlayarak düşük sıcaklığa (10K) kadar bölgede, sıcaklıkla değişen direnç ölçümleri yapılmıştır. Direnç ölçüm sisteminde direnç - sıcaklık verileri, sistem düşük sıcaklıklara indirilirken (soğutma) ve bu sıcaklık değerinden oda sıcaklığına çıkartılırken (ısıtma) 1 K aralıklarla alınmıştır.

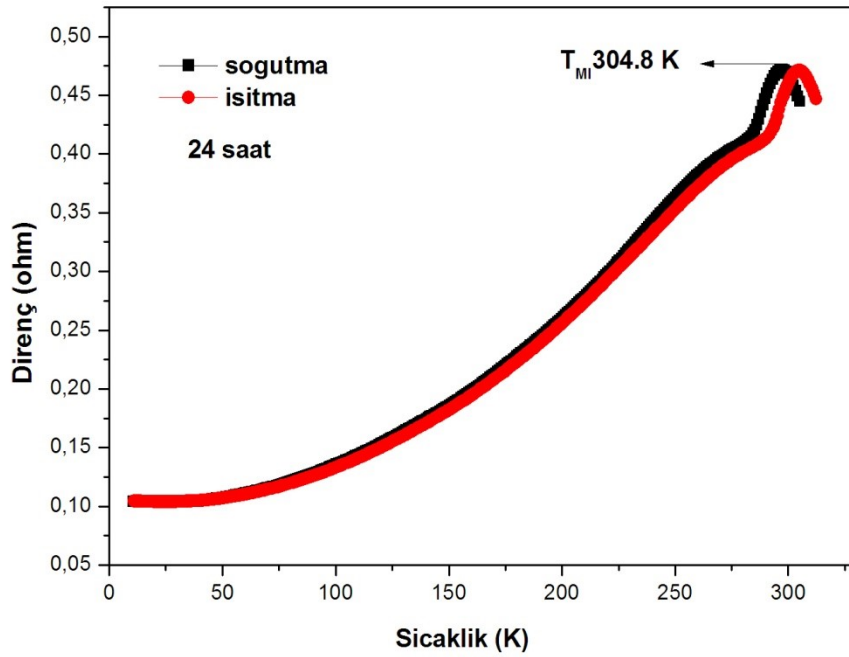
Şekil 5.17a-17e’de bileşiklerin sıcaklıkla değişen direnç eğrileri gösterilmiştir. Bileşiklerin tamamının oda sıcaklığı civarında metal yalıtkan faz geçişine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca bileşiklerin tamamının direnç eğrilerinde, T_{MI} geçişinin altında (bu değere oldukça yakın bir sıcaklıkta), aşağı doğru eğilim izleyen bir büküm göze batmaktadır. Bu büküm yapı içerisinde ana fazdan başka (peroksit) fazlarında olduğunun bir sonucudur. Isıl işlem süresinin artması ile birlikte bu eğilimin azaldığı görülmektedir. Bu durum yapı içerisindeki safsızlık fazlarının azalması ile açıklanabilir. Bileşiklerin XRD analizleri sonucunda, ısıl işlem süresinin artması ile peroskit faz hacim yüzdesinin arttığı, safsızlık fazlarının ise hacimsel olarak azaldığı bulunmuştur. Bileşiklerin R-T eğrilerinde gözlenen eğilimlerin, XRD sonuçları ile tutarlı olduğu bulunmuştur.

1000 °C’de 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıl işlem gören bileşiklerin T_{MI} değerleri sırasıyla, 304.8 K, 299.8 K, 296.7 K, 298.4 K ve 299.4 K olarak bulunmuştur. En az süre ısıl işlem gören bileşiğin metal yalıtkan sıcaklığının en yüksek değerde gerçekleştiği görülmektedir. LaMnO_3 manganit bileşiklerinde ana yapıdaki nadir

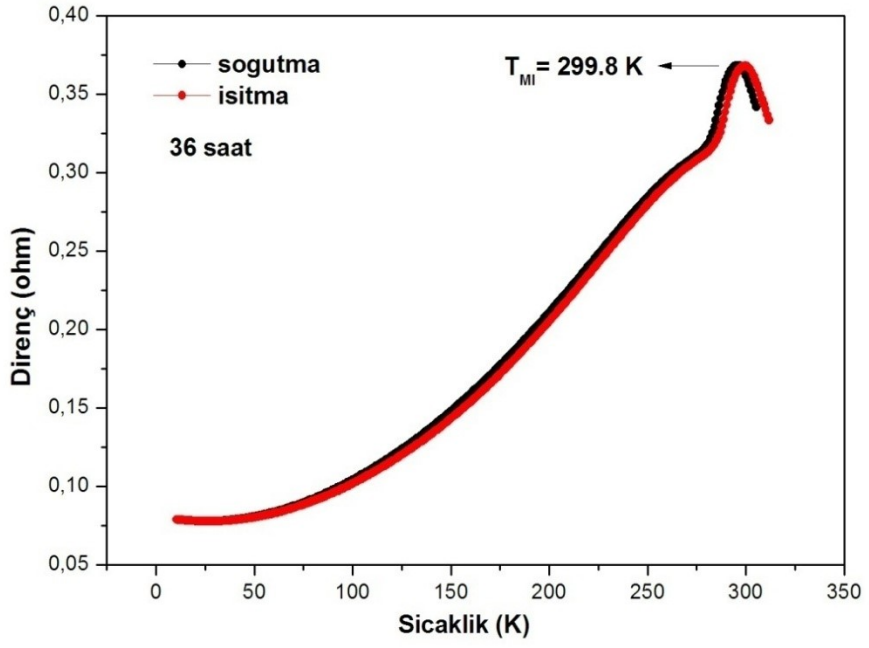
toprak elementinin eksiltirilip yerine +1 (Ag, Na, K ve Li gibi) veya +2 değerlikli (Ca, Sr, Pb ve Ba gibi) bir elementin katkılanmasıyla, bileşik karışık değerlikli (Mn^{+3} ve Mn^{+4} bir arada) bir hal alır. Her bir +2 değerlikli element katkısı bir Mn^{+3} iyonunu Mn^{+4} iyonuna yükseltirken, her bir +1 değerlikli element katkısı iki Mn iyonunu Mn^{+3} 'den Mn^{+4} 'e yükseltmektedir. Oluşturulacak kompozisyonlarda +1 değerlikli katkının %25 veya +2 değerlikli katkının %50 olmasıyla Mn^{+3}/Mn^{+4} oranı 1'e yaklaşmaktadır. Katkı sonucu Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının sayıları arasındaki farklılık nedeniyle ortaya çıkan Mn^{+3}/Mn^{+4} oranı bileşiğin yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Daha sonra bahsedileceği gibi, çiftli değiş tokuş (DE) mekanizması açısından irdelendiğinde ferromanyetizmanın ve iletkenliğin en yüksek olduğu durumun Mn^{+3}/Mn^{+4} oranının 1'e eşit olduğu zaman gözlenmesi gerekir. Ancak, DE yapısal parametrelere, özellikle Mn-O-Mn bağ açısına ve Mn-O bağ uzunluğuna da şiddetli bağımlılık gösterir. Mn-O-Mn bağ açısı ve Mn-O bağ uzunluğu, Mn^{+3} 'ün bir Jahn-Teller iyonu olması ve Mn^{+3} ve Mn^{+4} 'ün iyonik yarıçaplarının farklı olması nedeniyle değişmektedir. Bu süreç dikkate alındığında yapılan deneysel çalışmalar malzemelerin manyetik ve elektriksel özelliklerindeki beklenen iyileşmenin +2 değerlikli katkının %30 civarını, +1 değerlikli katkının ise %20 civarını aştığı durumlarda negatif yönde geliştiğini ortaya koymuştur.

Bileşiklerin detaylı XRD arımları sonucunda en fazla Ag atomunun 24 saat ısıtılma işlemi gören bileşikte olduğu bulunmuştur. Bu durumda en fazla Mn^{+4} iyonunun bu bileşikte olduğunu söylemek mümkündür. Bu bileşikte iletkenlik mekanizmasına neden olan etkileşmelerin $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$ veya $Mn^{+4}-O-Mn^{+3}$ en baskın olduğunu söylemek mümkündür. Bileşiğin T_{MI} değerinin, ısıtılma süresinin 36 ve 48 saate çıkması sonucunda azaldığı görülmektedir. Bu bileşiklerin içerisinde ısıtılma işlemi sonucunda daha fazla metalik Ag oluştuğu XRD analizinden bilinmektedir. Bu durum, daha az Mn^{+4} iyonunun oluşmasına neden olmuş ve sonucunda da daha az iletkenlik etkileşmeleri meydana gelmiştir. Bu nedenle bu bileşiklerin T_{MI} değerleri 24 saat ısıtılma işlemi gören bileşiğinden daha düşük değerlerde gerçekleşmiştir. Ancak sinterleme süresi 60 ve 72 saate yükseldiğinde, T_{MI} değerinin tekrar arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi manganit bileşiklerinin iletkenlik mekanizmaları

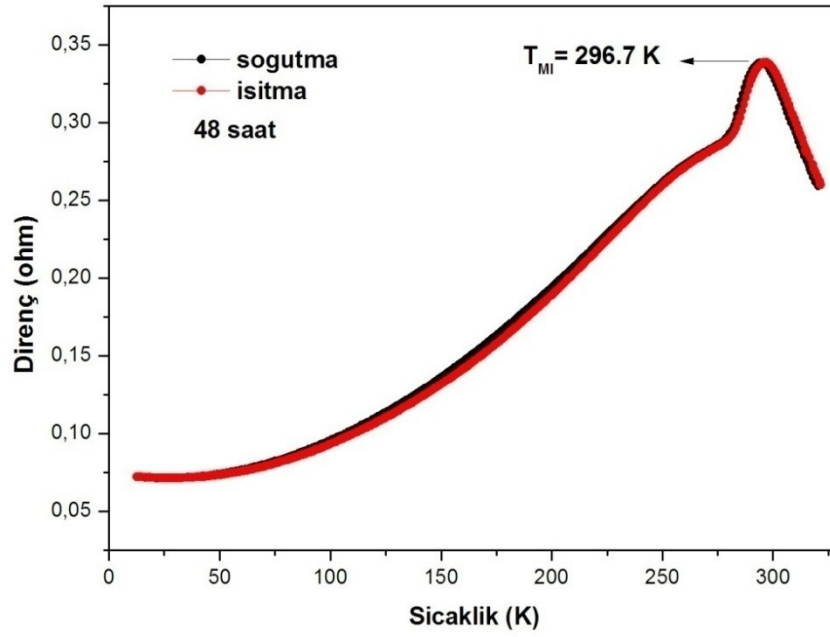
doğrudan $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$ veya $Mn^{+4}-O-Mn^{+3}$ etkileşimleri ile bağlantılıdır. Ancak manyetik veya elektrik özelliklere bu etkileşimler haricinde etkin olan başka etmenler de bulunmaktadır. Bunlardan ikisi Mn–O bağ uzunluğu ve Mn–O–Mn arasındaki bağ açısıdır. Bu değerlere göre iki Mn atomu arasında serbest dolaşan elektron kendisine daha kolay bir yol bulabilmekte ve sonucunda da bileşiklerin manyetik ve elektrik özellikleri değişmektedir. Bu yüzden 60 ve 72 saat sinterlenen bileşiklerin T_{MI} geçişlerindeki yeniden artış üzerinde, Mn–O bağ uzunluğunun ve Mn–O–Mn arasındaki bağ açısının etkisinin yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu bileşiklerin bağ uzunluklarının ve bağ açılarının en yüksek değerlerde olduğu XRD analizlerinden bulunmuştur.



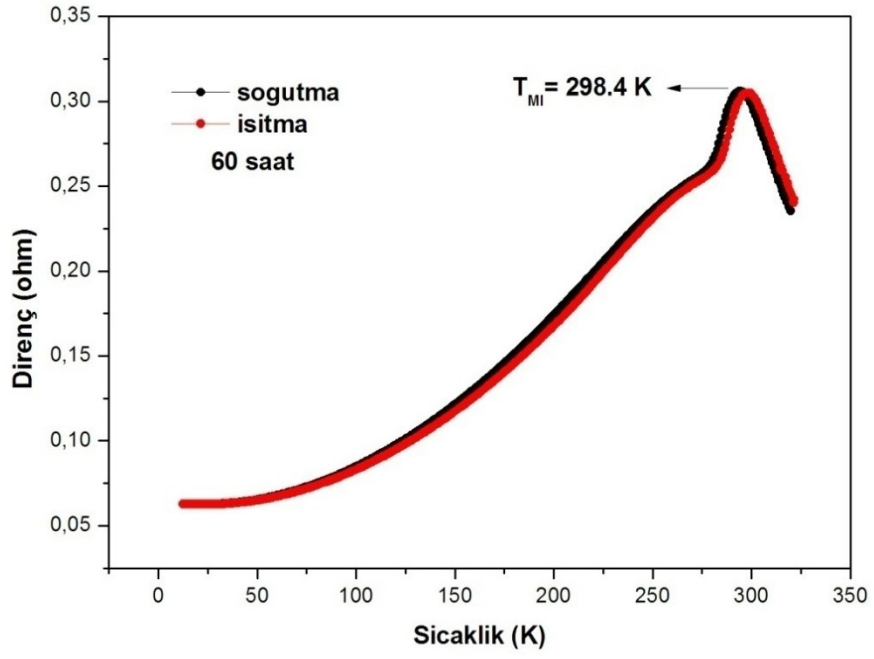
(a) 24 saat



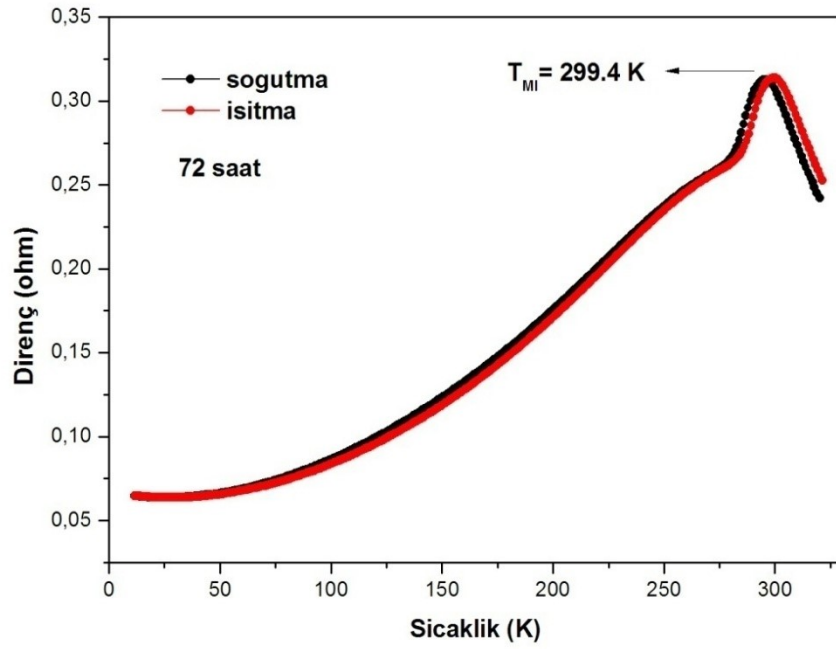
(b) 36 saat



(c) 48 saat



(d) 60saat



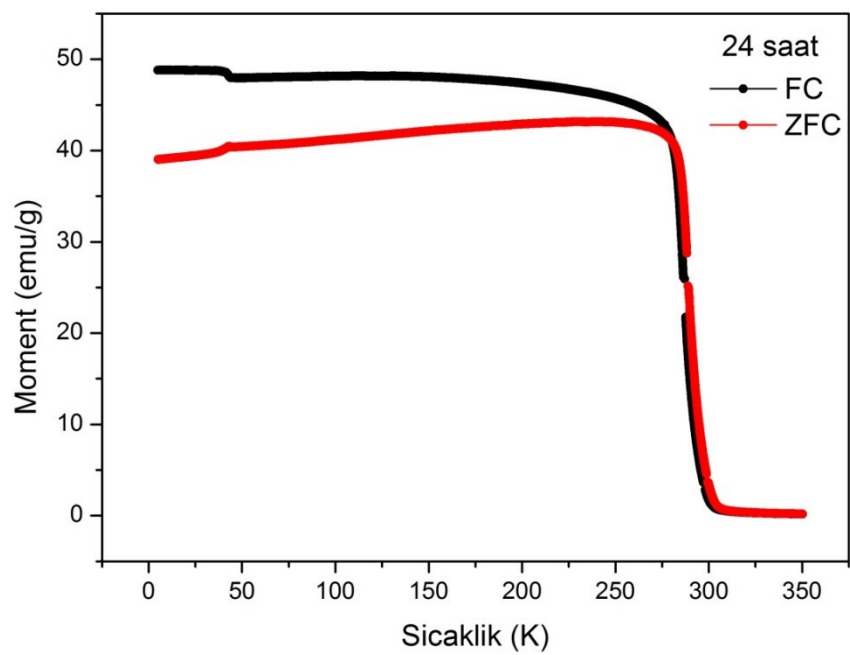
(e) 72 saat

Şekil 5.17. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin; (a) 24 saat, (b) 36 saat, (c) 48 saat, (d) 60 saat, (e) 72 saat ısı işlem görmesi sonucunda 10-320 K sıcaklık aralığında alınan R-T eğrileri

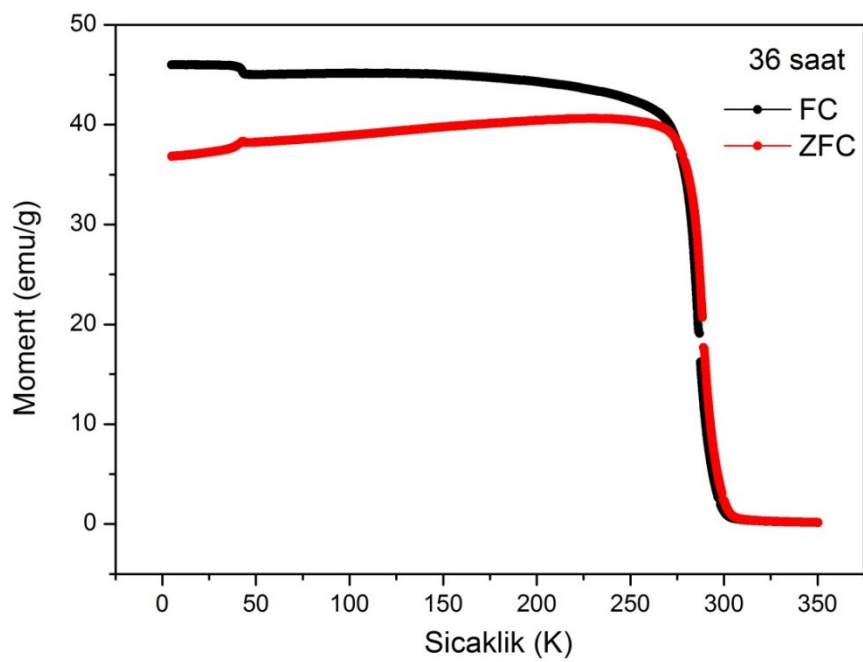
5.1.6. Sıcaklığa karşı mıknatıslanma (M-T) ölçümleri

1000 °C'de 24 saat ısıtılma gören bileşiklerin sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçümleri, alanlı ve alansız soğutmalarda, $5 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ölçümler esnasında, bileşikler önce sıfır alan altında soğutulmuş (alansız soğutma, ZFC) ve sonrasında 5mT dış alan uygulanarak, oda sıcaklığına kadar ısıtılma esnasında mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra, bileşik 5mT alan altında tekrar düşük sıcaklıklara soğutulmuş ölçümler yapılmıştır. Alanlı ve alansız soğutmalarda elde edilen bileşiklerin mıknatıslanma eğrilerinin karakteristiklerinden, bileşiklerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklıkları (T_C , Curie sıcaklığı), bileşiklerin manyetik alanla değişen spin davranışları ve FC-ZFC eğrileri kullanılarak manyetik özellikleri hakkında yorumlamalar yapılmıştır.

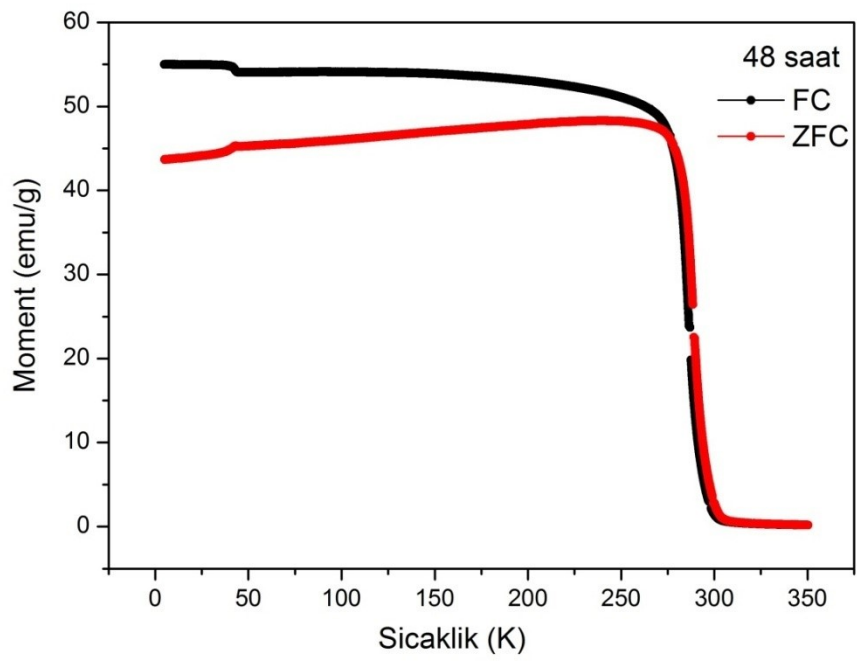
Şekil 5.18a-e'de bileşiklerin alanlı ve alansız soğutmalarda alınan M-T eğrileri verilmiştir. Tüm bileşiklerin Curie sıcaklığı oda sıcaklığına yakın bir değerde gerçekleştiği bulunmuştur. Bileşiklerin tamamının neredeyse aynı T_C değerine ve aynı davranışa sahip oldukları görülmektedir. Aslında teorik olarak bu sonuç beklenen bir davranıştır. Çünkü bileşiklerin tamamı aynı Ag oranına sahip, dolayısıyla aynı miktarda Mn^{+4} iyonu içermektedir. 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıtılma gören bileşiklerin T_C değerleri sırasıyla, 288.9 K, 288.6 K, 288.4 K, 288.2 K ve 288.02 K olarak bulunmuştur. Bileşiklerin XRD analizlerinde farklı miktarlarda MnO_2 ve metalik Ag safsızlıkları içerdiği bulunmuştu. Artan ısıtılma süresine bağlı olarak da MnO_2 fazının azaldığı ve metalik Ag safsızlığının arttığı da görülmüştü. Sonuç olarak MnO_2 'nin azalması yapıya Mn^{+4} girmesine, metalik Ag'nin azalmasında peroskit yapıdan Mn^{+4} çıkmasına neden olmuştur. Bileşiklerin elde edilen T_C değerlerinden yola çıkarak, bu iki sonucun birbirini baskıladığı sonucuna varılmıştır.



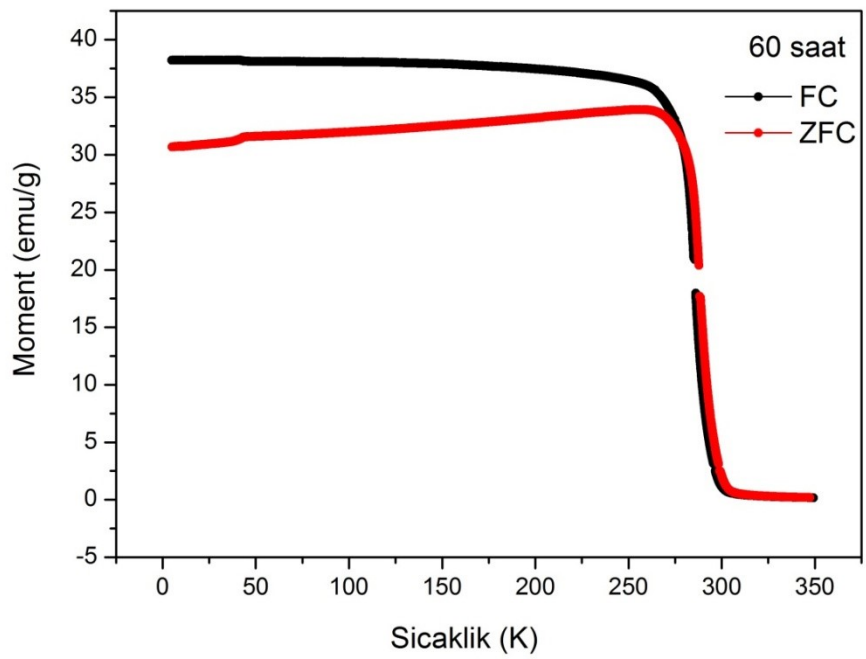
(a)



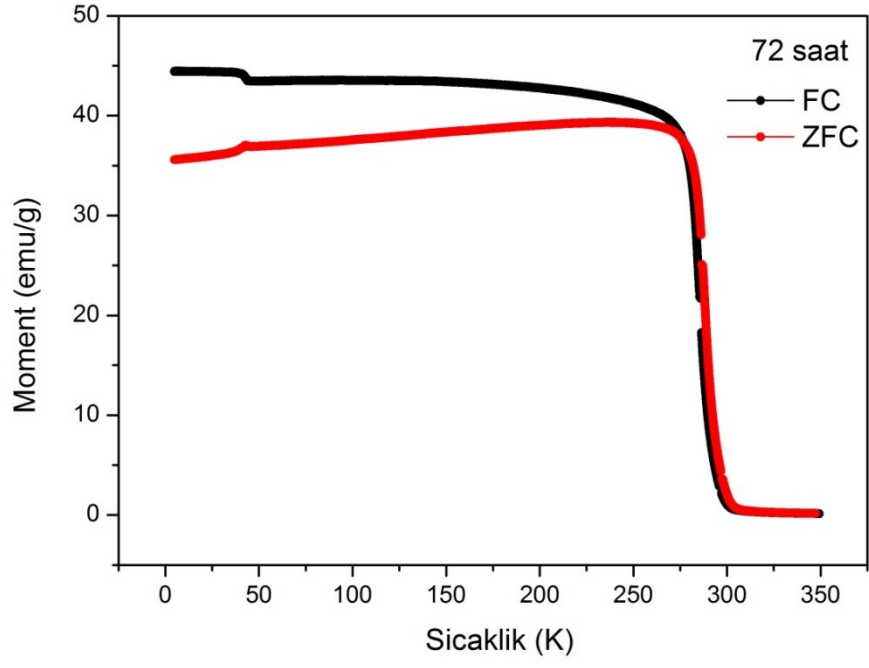
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.18.1000 °C’de a) 24 saat, b) 36 saat, c) 48 saat, d) 60 saat, e) 72 saat ısıtım işlemi gören bileşiklerin alanlı ve alansız soğutmalarda, sıcaklığa karşı mıknatıslanma eğrileri (M-T)

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Tez çalışmasının hedefi, ısıtma işlem süresinin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerine olan etkisinin ortaya çıkarılması üzerineydi. Bu yüzden $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiği $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır.

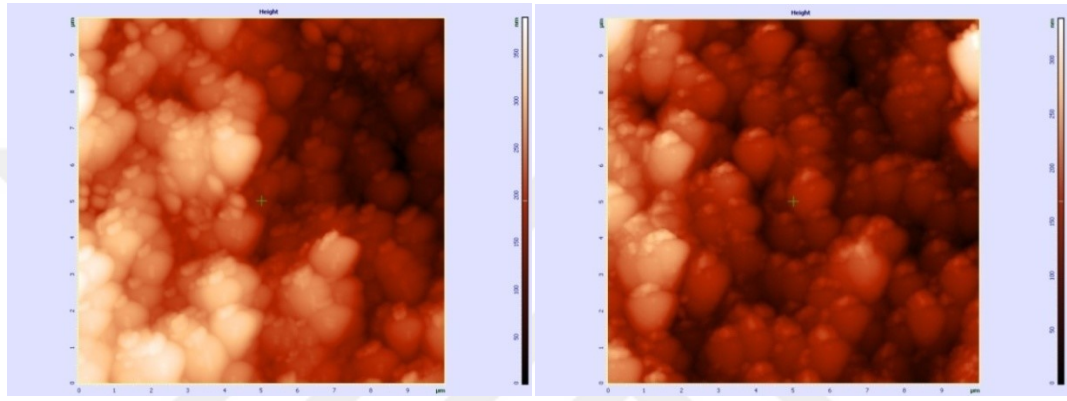
Yapılan analiz ve ölçümler sonucunda, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiği ile ilgili elde edilen bulgu ve sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

1. Sol-jel yöntemi ile bileşiklerin başarılı bir şekilde üretildiği XRD kırınım desenleri ile ispatlanmıştır. XRD desenleri GSAS arıtım programı ile analiz edilmiş ve tüm bileşiklerin rombohedral ($R\bar{3}c$) kristal yapıya sahip oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin tamamının yüksek oranlarda peroksit, düşük miktarlarda metalik gümüş ve MnO_2 safsızlık fazlarını içerdiği görülmüştür. Artan ısıtma işlem süresine bağlı olarak yapı içerisindeki peroksit ve metalik gümüş fazlarının arttığı, MnO_2 fazının ise azalarak ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Bileşiğe uygulanan ısıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak, örgü parametrelerinde, birim hücre hacimlerinde, bağ açısı, bağ uzunlukları ve hacimsel oranlarda dikkate değer değişimlerin meydana geldiği bulunmuştur.

Bileşiklerin a ve b örgü parametreleri ısıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak sistematik şekilde arttığı bulunmuştur. Peroksit faz içerisindeki oktahedral yapıyı oluşturan Mn-O bağ uzunluğu ısıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak artmış, ancak bağ açısı benzer davranış göstermemiştir. Bu sonuçların ana yapıdaki peroksit bileşiği oluşturan elementlerin hacimsel değişimlerine bağlamak mümkündür. Çünkü hesaplamalar sonucunda bileşikler içerisindeki fazların, hacimsel oranlarının değiştiği bulunmuştur. Isıtma işlem süresindeki artışa bağlı olarak ana fazın ve metalik

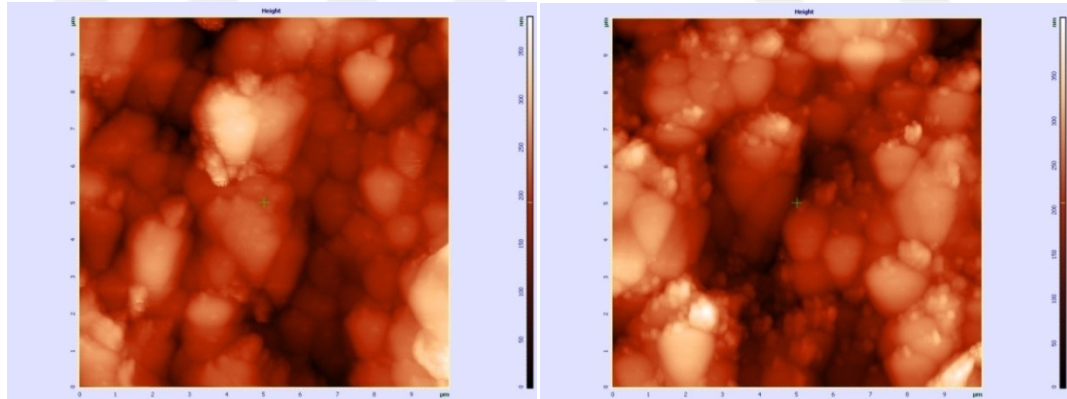
gümüşün hacimsel oranlarının arttığı, MnO_2 safsızlığının hacimsel oranının ise azaldığı hesaplanmıştır.

2. Isıl işlem süresinin bileşiklerin tane büyüklükleri ve yüzey morfolojileri üzerindeki etkisini bulmak için oda sıcaklığında, yarı kontak modda ve farklı büyütme oranlarında iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6,1’de $10\ \mu m \times 10\ \mu m$ ebadında alınan AKM görüntüleri bulunmaktadır.



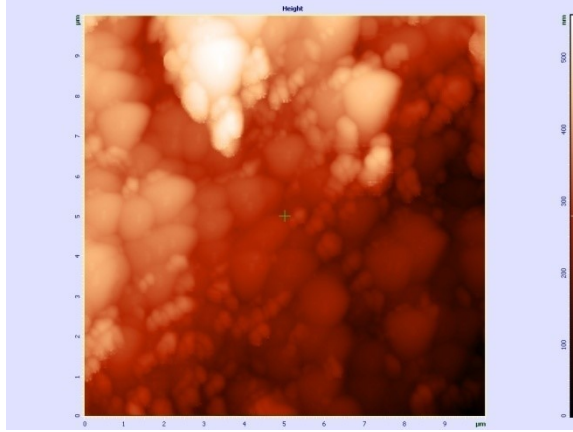
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Şekil 6.1. Sırasıyla, a) 24 saat, b) 36 saat, c) 48 saat, d) 60 saat ve e) 72 saat ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ boyutlarındaki AFM görüntüleri

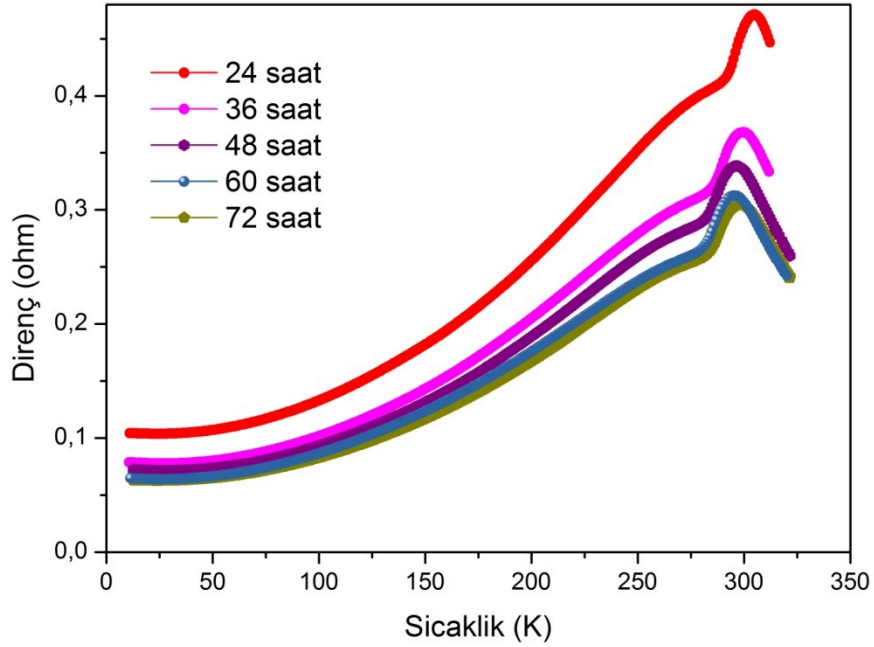
Bileşiklerin tamamının büyük ve küçük olmak üzere iki farklı tane yapılaşması içerdiği görülmektedir. Büyük tanelerin büyüklüklerinin $1-2 \mu\text{m}$, küçük tanelerin büyüklüklerinin ise $0-0,5 \mu\text{m}$ arasında değiştiği hesaplanmıştır.

3. Bileşiklerin yüzey morfolojileri ve elementel içeriği hakkında bilgi edinebilmek için SEM/EDS analizleri de yapılmıştır. Şekil 5.11'de 1000 C° 'de 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. 24 saat ısıtım işlem gören bileşiğin yüzey morfolojisinin daha fazla süre sinterlenen bileşiklerden farklı olduğu bulunmuştur. Bu bileşiğin yüzeyindeki tanelerin homojen bir dağılım sergiledikleri ve birbirleri ile iyi kaynaştıkları ve taneler arasında daha az boşluk içerdiği görülmüştür. Isıtım süresinin artmasına bağlı olarak bileşiklerin yüzeyindeki taneler arasındaki boşlukların arttığı ve tane büyüklüklerinin küçüldüğü bulunmuştur.

SEM görüntüleri üzerinden yapılan EDS analizleri sonucunda, üretilen tüm bileşiklerin kompozisyonlarının, hedeflenen bileşiğe yakın olduğu bulunmuştur (Şekil 5.12-5.16). Isıtım süresindeki artışa bağlı olarak bileşik içerisindeki Ag iyonlarının hacimsel oranının değiştiği hesaplanmıştır.

4. Bileşiklerin metal-yalıtkan faz geçişlerinin belirlenmesi için oda $10-320 \text{ K}$ sıcaklık aralığında sıcaklıkla değişen direnç ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6,2'de elde edilen direnç eğrileri bir arada çizilmiş şekilde gösterilmiştir.

1000 °C’de farklı sürelerde sinterlenen bileşiklerin tamamı oda sıcaklığı civarında metal yalıtkan faz geçişi göstermişlerdir. Bu bileşiklerin direnç eğrilerinde, T_{MI} değerine yakın bir değerde aşağı doğru eğilim izleyen bir büküm göze görülmüştür. Bu büküm, yapı içerisinde ana fazdan başka (peroksit) fazlarında olduğu ile ilişkilendirilmiştir. Isıl işlem süresinin artması ile birlikte bu eğilimin azaldığı bulunmuştur. Bu durum yapı içerisindeki peroskit fazın hacimsel oranının artması ile açıklanabilir. Bileşiklerin XRD analizleri sonucunda, ısıl işlem süresinin artması ile peroskit faz hacim yüzdesinin arttığı, safsızlık fazlarının ise hacimsel olarak azaldığı bulunmuştur. Bileşiklerin R-T eğrilerinde gözlenen eğilimlerin, XRD sonuçları ile tutarlı olduğu bulunmuştur.

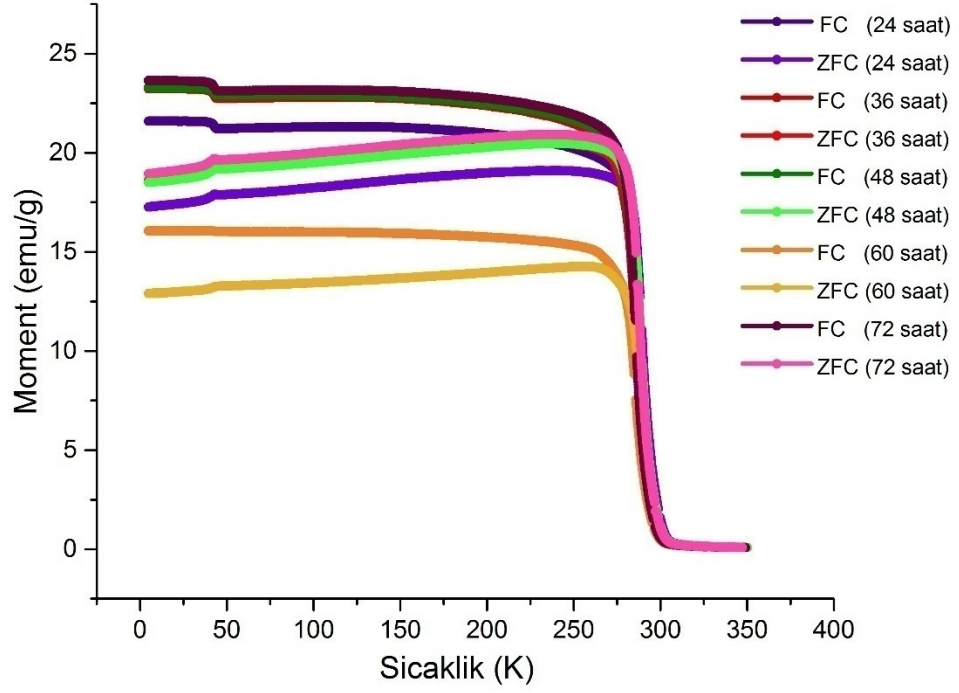


Şekil 6.2. Farklı sürelerde ısıl işlem gören $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiklerinin üst üste çizilen R-T eğrileri

5. $LaMnO_3$ manganit tabanlı peroskit bileşiklerinin A-bölgesine yapılan +1 (Ag, Na, K vb.) veya +2 değerlikli (Ca, Sr, Pb ve Ba) element katkısı, bileşik içerisinde yer alan Mn^{+3} iyonlarının sayısının değişmesine yol açmaktadır. Eğer katkı yapılan element +2 değerlikli olursa bu durumda bir Mn^{+3} iyonunu Mn^{+4} iyonuna

yükseltgenir. Katkı yapılan element +1 değerlikli ise iki Mn iyonunu Mn^{+3} 'den Mn^{+4} 'e yükseltgenir. Katkı miktarı ve elementin değerliğine göre, bileşik içerisindeki Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının sayılarının değişmesi sonucunda değişecek olan Mn^{+3}/Mn^{+4} , bileşiğin tüm fiziksel özelliklerine etki edecektir.

Farklı sürelerde ısı işlem gören bileşiklerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için sıcaklıkla değişen mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Şekil 6.3'de bileşiklerin üst üste olarak alanlı ve alansız soğutmalarda alınan M-T eğrileri gösterilmiştir. Bileşiklerin tamamının oda sıcaklığı civarında T_C değerlerine sahip oldukları ve bu değerlerin birbirine çok yakın oldukları bulunmuştur. Aslında teorik olarak bu sonuç beklenmektedir. Çünkü tüm bileşikler aynı miktarda Ag iyonu içermekte, yani teorik olarak aynı miktarda da Mn^{+4} iyonu içermek zorundadır. 24, 36, 48, 60 ve 72 saat ısı işlem gören bileşiklerin T_C değerleri sırasıyla, 288.9 K, 288.6 K, 288.4 K, 288.2 K ve 288.02 K olarak bulunmuştur. Bileşiklerin XRD analizlerinde farklı miktarlarda MnO_2 ve metalik Ag safsızlıkları içerdiği bulunmuştur. Artan ısı işlem süresine bağlı olarak da MnO_2 fazının azaldığı ve metalik Ag safsızlığının arttığı da görülmüştü. Sonuç olarak MnO_2 'nin azalması yapıya Mn^{+4} girmesine, metalik Ag'nin azalmasında peroskit yapıdan Mn^{+4} çıkmasına neden olmuştur. Bileşiklerin elde edilen T_C değerlerinden yola çıkarak, bu iki sonucun birbirini baskıladığı öne sürülmüştür.



Şekil 6.3. Farklı sürelerde ısıtım işlem gören $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiklerin üst üste olarak alanlı ve alansız soğutmalarda alınan M-T eğrileri

Sonuç olarak incelenen, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de beş farklı (24, 36, 48, 60, 72 saat) sürede ısıtım işlem gören bileşikler içerisinde, yapısal, elektriksel ve manyetik özellik bakımından en iyi sonuç verenin, 24 saat ısıtım işlem gören bileşik olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Anderson, P., Hasegawa, H., (1955). Phys. Rev. 100, 675

Debye, P. (1926) Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 81: 1154-1160.

Charpman, J.C. (2005), *Phase Coexistence in Manganites*. (Doctora Thesis) University of Cambridge, England, 160.

G. C. Lin, X. L. Yu,  . Wei, J. X. Zhang, Materials Letters 59 (2005), 2149-2152

G.Durak,(2010) CoMnGe_{1-x}Gax Sistemlerinin 0<x<0.1 Bileşikleri için yapısal ısısal, Manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin incelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 54s, Ankara

Giauque, W. F. (1927)A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (8): 1864-1870.

Giauque, W. F. ve MacDougall, D. P. (1933) Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of Gd₂(SO₄)₃·8H₂O, *Phys. Rev.*, 43: 768.

Gennes, P.,(1960). Phys. Rev. 118, 141.

Ghosh, N. et al. (2005) Journal of Solid State Chemistry 178, 1, 120-127

Hasançebi Ö.2006, Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan Bakır Oksit  nce Filmlerin Elektriksel, Yapısal Ve Optiksel Özelliklerinin  ncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi,126s, Ankara.

Hotta, T (2006) “Orbital ordering phenomena in d- and f-electron systems”, *Rep. Prog. Phys.*, 69 2061.

- Hien, N.T. (2002)“Preparation and magneto-caloric effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds”, *Physica B* 319 168–173.
- Jin, S. Tiefel, T.H. McCormack, M.Fastnacht, R.A. Ramesh, R. and Chen,L.H. (1994) *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. *Science* 264, 413-5.
- Jonker, G.H. and Van Santen, J.H. (1950)*Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. *Physica* 16, 337-49.
- Kolat, V.S. (2007), *LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve Manyetokalorik Özellikleri*, İnönü Üniversitesi, Malatya, 242.
- Lampis.N (2008), *Characterization of epitaxial thin films and multilayers of manganites*, Napoli
- M.Pekala, V.Drozd, *journal of Non-Crystalline solids* 354).(2008), 5308-5314
- Nada F. Atta, Ahmed Galal and Ekram H. El-Ads (2016). *Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications*, *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, Dr. Likun Pan (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/61280.
- Roger, M.H. (2002) *Perovskite: Modern and Ancient*, Almaz Pres Inc., Canada.
- R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, Y. Tokura, “Novel stripe-type charge ordering in the metallic A-type antiferromagnet $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, *Condmat/0110170 v2 13 Nov 2001*.
- Searle, C. W. and Wang, S. T.(1969), *Can. J. Phys.* , 47, 2703.
- Searle, C. W. and Wang, S. T.(1970), *Can. J. Phys.* , 48, 2023.
- S. L. Yuan, L. J. Zhang, Z. C. Xia, L.F. Zhao, L.Liv, W.Chen, G. H.Zhang, W.Feng, *Physical review B*, 68, 172408 2003

T.Şahin (2006),Elektrodepozisyon Tekniği ile Üretilen Co-Fe Filmlerin, yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi, 40s Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir

Topsoe, H. (1968) Semiconductor Division 472-13 28, Vedback.

Volger, J. (1954) *Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with peroskite structure.* Physica 20, 49-66.

W.Zhan, W. Chan, W.P.Ding, N.Zhang, A.Hu, Y.W.Du, Q,J.Yan, Journal of Magnetizm and magnetic materials 195(1999) 112-118

Warburg, E. (1881), Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys.*, 249 (5): 141-164.

Wollan, E.O. and Koehler, W.C. (1955)*Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Peroskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃.*Phys. Rev. 100, 545-63.

Yamashita, M.(1987) J. Phys. E:Sci. Instrum, 20 1454.

Y. Kalyana Lakshmi, G. Venkataiah, M. Vithal, P. V Reddy, phyoica B,(2008)3059-3056.

Zener, C. (1951)*Interaction between the d-shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with the Peroskite Structure.* Phys. Rev. 82, 403-5.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Ahmet Tokkaya
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: Güney, 20/10/1975
Medeni Hali : Evli
Telefon : 544 830 2304
E-posta : atokkaya_20@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Atatürk Teknik Lisesi	1994
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	1998
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2017

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Görev
1999-2000	Denizli/Kale	Öğretmen
2000-2003	Kars/Sarıkamış	Öğretmen
2003-2004	Muğla	Öğretmen
2004-2008	Antalya/Elmalı	Öğretmen
2008-	Aydın/Sultanhisar	Öğretmen

Yabancı Dil

Dil (İngilizce)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma	X		
Anlama		X	
Okuma		X	

Bilimsel Faaliyetler

1. 9. Uluslararası Manyetik ve Süperiletken Malzemeler Konferansı, Antalya 30 Nisan-3 Mayıs 2015, Poster sunumu (www.msm15.org)
2. II. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, Muğla 16 Aralık 2015

Hobiler

1. Yüzme
2. Dağcılık
3. Trekking