

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOL-JEL METODU İLE MANYETİK FİLM YAPIMI ve  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**Abdullah GÖKTAŞ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2007**

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOL-JEL METODU İLE MANYETİK FİLM YAPIMI ve  
KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

**Abdullah GÖKTAŞ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2007**

Yrd. Doç. Dr. Yunus BABÜR danışmanlığında, Abdullah GÖKTAŞ'ın hazırladığı "Sol-Jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun İncelenmesi" konulu çalışma 20/06/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Yunus BABÜR

Üye : Prof. Dr. İ.Halil MUTLU

Üye : Prof. Dr. Selçuk ATALAY

**Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
**Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No: 711**

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

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar.....	6
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Giriş .....	10
2.2. Sol-Jel Metodu.....	10
2.2.1. Sol-jelin kimyası.....	11
2.2.2. Alkoksit yöntemi.....	13
2.2.3. Alkoksit tuz yöntemi.....	15
2.2.4. Sol-jel kaplama metodu ve uygulamaları.....	15
2.2.5. Sol-jel filmin yapılanması.....	20
2.3. Magnetik Özellikler.....	22
2.3.1. Diamagnetizma .....	27
2.3.2. Paramagnetizma .....	29
2.3.3. Ferromagnetizma-antiferromagnetizma-ferrimagnetizma.....	32
2.4. Manyetodirenç .....	36
2.5. Perovskite Manganitler.....	43
2.5.1. Perovskite yapı ve özellikleri.....	43
2.5.2. Perovskite yapıli manyetik malzemelerde temel elektronik ve örgü etkileşimleri.....	47
3. METARYAL ve YÖNTEM.....	53
3.1. Giriş .....	53
3.2. Çözeltilerin Elde Edilmesi .....	54
3.2.1. La <sub>2/3</sub> Ca <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> çözeltilisinin hazırlanması.....	54
3.2.1.1. A4 çözeltisi .....	55
3.2.1.2. A6 çözeltisi .....	55
3.2.1.3. A12 çözeltisi .....	56
3.2.2. La <sub>2/3</sub> Ba <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> çözeltilisinin hazırlanması .....	57
3.2.2.1. A15 çözeltilisinin hazırlanması .....	57
3.2.2.2. A19 çözeltilisinin hazırlanması .....	57
3.2.3. La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> çözeltilisinin hazırlanması .....	59
3.2.3.1. A17 çözeltilisinin hazırlanması .....	59
3.2.3.2. A21 çözeltilisinin hazırlanması .....	59
3.3. Isıl İşlem ve Film Kaplama.....	60
3.4. Tavlama İşlemi.....	61
3.5. X-Işını Kırınımı Ölçümleri.....	62
3.6. Sem ve Edax Ölçümleri.....	63
3.7. Direnç Ölçümleri.....	64
3.8. Manyetik Ölçümler.....	67
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	68
4.1. Giriş.....	68
4.2. X-Işını Spektrumu Ölçümleri.....	68
4.3. Diğer Ölçümler.....	83
4.3.1. Sem ölçümleri.....	84
4.3.2. Direnç ölçümleri.....	89
4.3.3. Manyetik ölçümler.....	92
4.3.3.1. Manyetodirenç ölçümleri.....	93
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	99

5.1. Giriş.....	99
5.2. Sonuçlar.....	99
5.3. Öneriler.....	104
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	108
ÖZET.....	109
SUMMARY.....	110

## ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

### SOL-JEL METODU İLE MANYETİK FİLM YAPIMI ve KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Abdullah GÖKTAŞ

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus BABUR  
Yıl: 2007, Sayfa:109

Bu çalışmada, metal alkoksitler kullanılarak sol-jel daldırma yöntemi ile ilk kez saf cam ve kuartz cam altlıkları üzerine  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A=Ca, Ba, Sr$ ) filmleri üretildi. La, Ca, Ba, Sr ve Mn metallerinin nitratları kullanılarak,  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (LCMO),  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ (LBMO) ve  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) filmleri farklı solüsyonlarla hazırlandı. Kaplanmış filmler farklı sıcaklıklarda hava atmosferinde tavlandı. Filmlerin yapılarını, yüzeylerini, elektrik ve manyetik özelliklerini incelemek için sırasıyla x ışınları kırınımı(XRD) cihazı, elektron tarama mikroskobu(SEM) ve Q-3398 helyum krojenik sistemi kullanıldı. Filmlerin XRD spektrumları LCMO, LBMO ve LSMO filmlerinin perovskite yapıya sahip olduğunu gösterdi. SEM, film kalınlıklarını LCMO, LBMO ve LSMO için sırasıyla 500 nm, 20 µm ve 13 µm olduğunu gösterdi. Maksimum grain büyüklükleri LCMO için 40 ve 50 nm, LBMO için 8 ve 10 µm ve LSMO için 180 ve 200 nm arasında değişti. Film numuneler, paramagnetik fazdan ferromagnetik faza geçiş sıcaklığını ( $T_c$ ), LCMO, LBMO ve LSMO için sırasıyla 80 K, 130 K ve 86 K gösterdi. Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı ( $T_{MI}$ ) LCMO, LBMO ve LSMO filmleri için sırasıyla 77.5 K, 137 K ve 112 K dir. Düşük sıcaklıklarda direncin yeniden yükselmesi, strain relaxion ve örgü uyuşmazlığından kaynaklanan coulomb engeline ve güçlü yapısal düzensizliklere bağlandı. Büyük manyetodirenç oranı (%MR), 6 T manyetik alanda LCMO için 100 K de %780, LBMO için 125 K de %260 ve LSMO için 100 K de % 143 olarak gözlemlendi

**ANAHTAR KELİMELER;** Sol-Jel, LCMO, LBMO, LSMO, Perovskite

## ABSTRACT

Msc.Thesis

### PREPARATION OF MAGNETIC FILM BY USING THE SOL-GEL METHOD and INVESTIGATION ITS' CHARACTERISATION

Abdullah GOKTAS

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Yunus BABUR  
Year: 2007, Page:109

In this study, by using metal-alkoxides,  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A=Ca, Ba, Sr$ ) films have been fabricated for the first time on pure pyrex glass and quartz glass substrates by using sol-jel dip coating method. By using La, Ca, Ba and Mn nitrates,  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (LCMO),  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ (LBMO) and  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (LSMO) films have been prepared by different solutions. The coated films have been annealed in the air atmosphere at different temperatures. For investigation the films structure, surface, electric and magnetic properties have been used XRD, SEM and Q-3398 (Cryogenic) magnetometer, helium cryogenic system, respectively. XRD spectrums of films which are  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ,  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO$  and  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  showed that films have perovskite structure. Scanning electron microscope results point out the film thicknesses are 500 nm, 20  $\mu m$  and 13  $\mu m$  for  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ,  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO$  and  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  films, respectively. The average grain size varies between 40 and 50 nm for  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  and 8 and 10  $\mu m$  for  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO$  and 180 and 200 nm for  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ . The film samples point out a phase transition from paramagnetic to ferromagnetic at ( $T_C$ ) 80 K, 130 K and 86 K for  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ,  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO$  and  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  films respectively. A metal-insulator transition at ( $T_{MI}$ ) 77.5 K, 137 K and 112 K for  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ,  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO$  and  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  films respectively. The upturn of the resistance that has been observed at low temperatures are attributed to the Coulomb blockade and the strong structural disorder due to the large lattice mismatch and strain relaxation. A large magnetoresistance ratio (MR%) (780% for  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  at 100 K, %260 for  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$  at 125K and 143% for  $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$  at 100 K) has been observed at 6 T magnetic fields.

**KEYWORDS:** Sol-gel method, LCMO, LBMO, LSMO, perovskite

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlık aőamasında her tŒrlŒ desteği ve yardımı olan danıőmanım sayın Yrd. Doç.Dr.Yunus BABUR'a ve sayın Prof.Dr. İbrahim Halil MUTLU'ya teőekkŒrlerimi sunmayı borç bilirim.

Ayrıca bu çalıőmanın hazırlanması aőamasında deneysel kısımlarla ilgili yardımlarını esirgemeyen, İnŒnŒ Œniversitesi fizik bŒlŒmŒ Œęretim Œyesi sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a, deneysel ŒlŒmlerde yardımcı olan sayın Murat GŒNEŐ ve Ferhat ASLAN'a manevi desteğini esirgemeyen sayın Yrd. Doç.Dr. Maharrem ZARBALİYEV'e ve her tŒrlŒ desteklerini esirgemeyen aileme en içten dileklerle teőekkŒrlerimi sunarım.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.1.	İndiyum fosfat üstüne demir oksit ince filminin resmi.....	2
Şekil 1.2.	İndiyum fosfatın üstüne nikel oksit ince filminin resmi.....	3
Şekil 1.3.	Magnezyum oksidin üstüne demir oksit ince filminin resmi.....	3
Şekil 1.4.	Magnezyum oksit üstüne nikel oksit ince filminin resmi.....	4
Şekil 2.1.	Lennard –Jones parçacıklar arası toplam potansiyel enerji diyagramı .....	12
Şekil 2.2.	Substrate sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar.....	18
Şekil 2.3.	Sol-jel daldırarak kaplama.....	19
Şekil 2.4.	İnce filmin fiziksel karakteristikleri.....	21
Şekil 2.5.	Jel filmde ısı etkisiyle çatlak ve gerilme kuvvetinin oluşumu.....	22
Şekil 2.6.	r yarıçaplı çember etrafında dönen bir elektron.....	23
Şekil 2.7.	Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.....	30
Şekil 2.8.	Mıknatıslanmamış bir maddede rastgele yönelmiş manyetik dipol momentler.....	32
Şekil 2.9.	Bir $B_0$ dış alanı uygulandığında dipol momentlerin alan yönünde yönelimi.....	32
Şekil 2.10.	Ferromanyetik bir maddenin hysteresis eğrisi.....	33
Şekil 2.11.	Sert ferromanyetik bir malzemenin hysteresis eğrisi.....	34
Şekil 2.12.	Yumuşak bir malzemenin hysteresis eğrisi.....	34
Şekil 2.13.	Maddeye göre elektron spinlerinin sıralanış düzenleri.....	35
Şekil 2.14.	Sıcaklık ile $\chi$ 'nın değişimi.....	36
Şekil 2.15.	Manyetik alanda $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ tek kristalinin sıcaklıkla direnç ve faz değişimi.....	38
Şekil 2.16.	LCMO numunesinin farklı sıcaklıklarda %MR değişiminin alana bağlılığı.....	39
Şekil 2.17.	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (LBMO) numunesinin %MR değişiminin alana bağlılığı.....	40
Şekil 2.18.	$La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (LBMO) numunesinin % (MR) değişiminin sıcaklığa bağlılığı.....	40
Şekil 2.19.	$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ numunesinin direnç-sıcaklık eğrisi.....	41
Şekil 2.20.	$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ numunesinin manyetodirenç-sıcaklık eğrisi.....	41
Şekil 2.21.	İdeal perovskite kübik yapı.....	42
Şekil 2.12.	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ kristalinin ortorombik ( $P_{bnm}$ ) ve rombohedral faz yapıları.....	43
Şekil 2.23.	$RMO_3$ ( $M=Ti$ ve $Fe$ ) kristalinin bağ açısının tolerans faktörüne bağlı değişimi.....	44
Şekil 2.24.	Jahn Teller etkisi sonucu kristal enerji seviyesinde yarılmalar.....	47
Şekil 2.25.	Jahn-Teller etkisi ile biçim değiştiren $MnO_3$ 'te dejenere durumu.....	48
Şekil 2.26.	$\dot{I}$ ve $J$ noktalarındaki Mn ana spinlerinin paramagnetik fazdaki durumları.....	49
Şekil 2.27.	DE(double exchance) mekanizmasının özelliklerinin şematigi.....	50
Şekil 2.28.	Uygulanan magnetik alana bağlı olarak Tc yakınında $e_g$ ve $t_{2g}$ spin durumları.....	51
Şekil 3.1.	$La_{2/3}Ca_{1/2}MnO_3$ ince filminin elde edilişi.....	55
Şekil 3.2.	$La_{2/3}Ba_{1/2}MnO_3$ ince filminin hazırlanışı.....	57
Şekil 3.3.	$La_{2/3}Sr_{1/2}MnO_3$ ince filminin elde edilmesi .....	59
Şekil 3.4.	Sol-jel daldırarak kaplama sistemi.....	60
Şekil 3.5.	Tavlama fırını.....	61
Şekil 3.6.	Rigaku ultima III difraktometresi.....	61
Şekil 3.7.	Sem sistemi.....	62
Şekil 3.8.	Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi.....	63
Şekil 3.9.	Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu.....	64
Şekil 3.10.	Dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı.....	64
Şekil 3.11.	Numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.12.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.....	65
Şekil 3.13.	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi.....	66
Şekil 4.1.	Katihal metodu ile üretilen bulk LCMO numunesinin X-ışınları spektrumu .....	69
Şekil 4.2.	Daldırma metodu ile üretilen LS1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	69
Şekil 4.3.	Daldırma metodu ile üretilen LS2MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	70
Şekil 4.4.	Daldırma metodu ile üretilen LS3MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	70
Şekil 4.5.	Daldırma metodu ile üretilen LS4MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	71
Şekil 4.6.	Daldırma metodu ile üretilen LS5MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	71
Şekil 4.7.	Daldırma metodu ile üretilen LS6MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	72
Şekil 4.8.	Daldırma metodu ile üretilen LS7MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	72
Şekil 4.9.	Daldırma metodu ile üretilen LS8MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	73

Şekil 4.10.	Daldırma metodu ile üretilen LS9MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	73
Şekil 4.11.	Daldırma metodu ile üretilen LS10MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	74
Şekil 4.12.	Daldırma metodu ile üretilen LB1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	74
Şekil 4.13.	Daldırma metodu ile üretilen LB2MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	75
Şekil 4.14.	Daldırma metodu ile üretilen LB3MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	75
Şekil 4.15.	Daldırma metodu ile üretilen LB4MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	76
Şekil 4.16.	Daldırma metodu ile üretilen LB5MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	76
Şekil 4.17.	Daldırma metodu ile üretilen LB6MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	77
Şekil 4.18.	Daldırma metodu ile üretilen LB7MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	77
Şekil 4.19.	Daldırma metodu ile üretilen LB8MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	78
Şekil 4.20.	Daldırma metodu ile üretilen LB9MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	78
Şekil 4.21.	Daldırma metodu ile üretilen LB10MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	79
Şekil 4.22.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	79
Şekil 4.23.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	80
Şekil 4.24.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	80
Şekil 4.25.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	81
Şekil 4.26.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	81
Şekil 4.27.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	82
Şekil 4.28.	Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	82
Şekil 4.29.	Daldırma metodu ile üretilen LB11MO numunesinin X-ışınları spektrumu.....	83
Şekil 4.30.	LaAlO <sub>3</sub> ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tabanlarında A12 çözeltisiyle üretilen LCMO filmleri.....	84
Şekil 4.31.	Cam tabanında hazırlanmış olan C1 filmin SEM resimleri.....	85
Şekil 4.32.	Pyrex taban üzerine hazırlanmış olan C2 filminin SEM resmi.....	86
Şekil 4.33.	Quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 filminin SEM resmi.....	86
Şekil 4.34.	Quartz taban üzerinde hazırlanmış La <sub>0,67</sub> Ba <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (B1) filmin EDAX ölçümü.....	87
Şekil 4.35.	Quartz taban üzerinde hazırlanmış La <sub>0,67</sub> Ba <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (B1) filmin SEM resimleri.....	87
Şekil 4.36.	Cam tabanında hazırlanmış C1 filmin sıfır alanda direncinin sıcaklıkla değişimi.....	88
Şekil 4.37.	Pyrex taban üzerine hazırlanmış C2 filminin direncinin sıcaklık ile değişimi.....	88
Şekil 4.38.	Quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 filmin direncinin sıcaklık ile değişimi.....	90
Şekil 4.39.	Quartz taban üzerinde hazırlanmış La <sub>0,67</sub> Ba <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (B1) direnç –sıcaklık eğrisi.....	91
Şekil 4.40.	Quartz taban üzerinde hazırlanmış La <sub>0,67</sub> Sr <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (S1) direnç-sıcaklık eğrisi.....	91
Şekil 4.41.	C1 filminin magnetizasyonunun değişik alanlarda sıcaklıkla değişim eğrisi.....	92
Şekil 4.42.	La <sub>0,67</sub> Ba <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (B1) filmin değişik sıcaklıklarda manyetizasyon eğrileri.....	92
Şekil 4.43.	La <sub>0,67</sub> Ba <sub>0,33</sub> MnO <sub>3</sub> (B1) filminin değişik sıcaklıklarda manyetizasyon eğrileri.....	93
Şekil 4.44.	Pyrex tabanında hazırlanmış C1 filmin alanla % direnç değişimi.....	94
Şekil 4.45.	Pyrex tabanında hazırlanmış C1 filmin alanla direnç değişimi.....	94
Şekil 4.46.	Pyrex tabanında hazırlanmış C2 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi.....	95
Şekil 4.47.	Quartz tabanında hazırlanmış C3 filmin uygulanan alanla direnç değişimi.....	95
Şekil 4.48.	Quartz tabanında hazırlanmış C3 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi.....	96
Şekil 4.49.	Quartz tabanında hazırlanmış B1 filmin uygulanan alanla direnç değişimi.....	96
Şekil 4.50.	Quartz tabanında hazırlanmış B1 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi.....	97
Şekil 4.51.	Quartz tabanında hazırlanmış S1 filmin uygulanan alanla direnç değişimi.....	97
Şekil 4.52.	Quartz tabanında hazırlanmış S1 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi.....	98

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Bazı Atom ve İyonların Manyetik Momentleri.....	24
Çizelge 2.2. Bazı Paramanyetik ve Diyamanyetik Maddelerin 300 K de Manyetik duygunlukları..	27
Çizelge 2.3. Bazı ferromanyetik Maddelerin Curie Sıcaklıkları.....	31
Çizelge 4.1. Pyrex ve quartz üzerine daldırma metodu ile hazırlanmış filmlerin çeşitli bilgiler.....	84

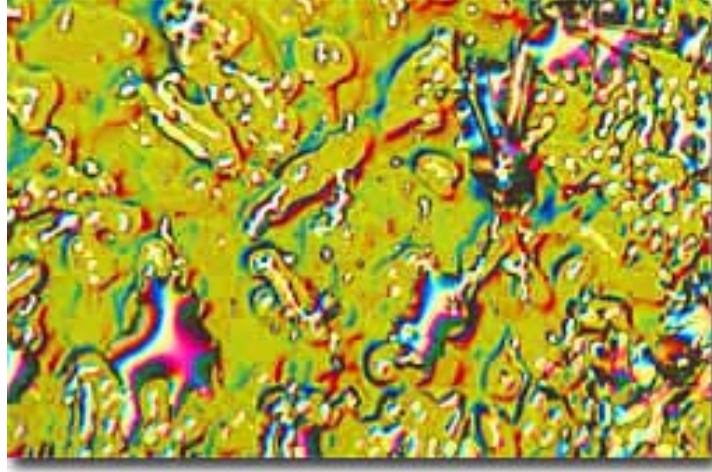
## SİMGELER DİZİNİ

$\lambda$	Oluşturulan filmin yüzey kalınlığı
$g$	Yerçekimi
$\rho$	Çözelti konsantrasyonu
$\gamma_{LV}$	Yüzey gerilimi
$U_0$	Alt taşın çözültiden çekiliş hızı
$\theta$	Çözültiden çekme açısı
$\theta_i$	Islatma açısı
$r_s$	Su etkisiyle oluşan porun yarıçapı
PVP	Polyvinylpyrrolidone
$M^*$	Magnetik alan altında madde içerisindeki küçük parçacıkların elementer bileşke magnetik momenti
$M^0$	Kütle
$M_0$	Magnetik alan uygulandığında madde içerisindeki küçük parçacıklarının elementer magnetik momentumları
$\chi$	Magnetik alınganlık
$\mu$	Magnetik moment
$e_g$	İki kez dejenere olmuş enerji seviyesi
$t_{2g}$	Üç kez dejenere olmuş enerji seviyesi
$J_H$	Hund kuralı çiftlenim enerjisi
$T_{IJ}$	Etkin değişim etkileşimi
$T_C$	Düzenli ferromagnetik fazdan düzensiz paramagnetik faza geçiş sıcaklığı
$T_{MI}$	Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı
$f$	Tolerans faktörü
$W$	Açısal hız
$L$	Açısal momentum
$\mu_B$	Bohr magnetonu
$B_0$	Dış magnetik alan şiddeti
$B$	Toplam magnetik alan
$B_m$	Magnetik malzemenin oluşturduğu alan
$H$	Magnetik alan şiddeti
$C_m$	Mıknatıslanma sığası
$\kappa_m$	Maddenin magnetik alan geçirgenliği
$\mu_0$	Ortamin magnetik geçirgenlik katsayısı
$I$	Akım
$q$	Yük
$c$	Işık hızı
$Z$	Atom sayısı
$P$	Kılcal basınç
$T$	Periyot
$\omega$	Frekans
$r$	Elektronun döndüğü yörüngenin yarı çapı
$r^2$	İki boyutta çekirdekten geçen alan eksenlerine göre elektronun dik uzaklığının karesinin ortalaması
$R$	Üç boyutta çekirdekten geçen alan eksenlerine göre elektronun dik uzaklığının karesinin ortalaması
LCMO	Lantan-kalsium-mangan-oksit
LBMO	Lantan-baryum-mangan-oksit
LSMO	Lantan-strontium-mangan-oksit
$t_{pd}$	P ile d arasında geçiş transferi
$\ell$	Elektronun döndüğü yörüngenin açısal kuantum sayısıdır.

## 1. GİRİŞ

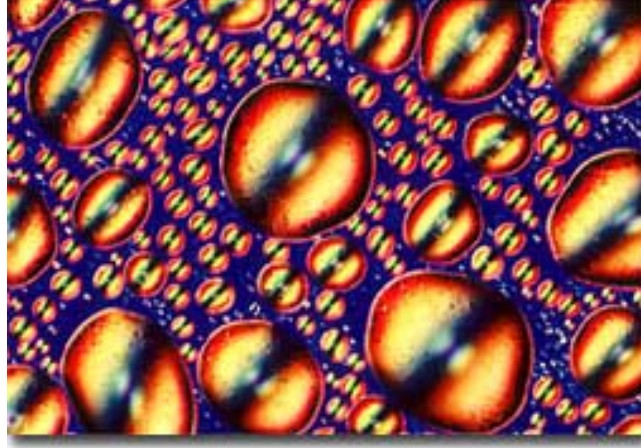
Manyetik filmler üzerinde yapılan gerçek çalışmalar 1880’de başlamasına rağmen, konunun güncelliği nedeniyle son on yıl içinde araştırmalar çok hızlı bir şekilde arttı. Bu hızlı artışın temel nedeni manyetik filmlerin fiziksel özellikleri, teknolojide manyetik hafıza, manyetik alan dedektörü olarak kullanılması ve yapımı için bazı tekniklerin geliştirilmesiydi. Bu özelliklerin en ilginç olanları katkılanmış perovskit yapılarında görülen Giant Magnetoresistance (GMR) ve Collosol Magnetoresistance (CMR) olaylarıdır. 1994 yılında S. Jin. La-Ca-Mn-O ince film numunelerde 6 Teslalık dış manyetik alan altında ve 77 K de bin katlık bir direnç değişimi ve %1000 den fazla manyetodirenç değişimi elde etmiştir. Manyeto dirençte beklenmeyen bu çok büyük değişim Colossal Magnetoresistance(CMR) olarak adlandırılmıştır. Yine 1994 yılında R. Von Helholt tarafından Sr ve Ba katkılanmış lantan-manganit yapılarında CMR etki gözlenmiştir.

Son zamanlarda en çok kullanılan temel ince film üretme yöntemleri; moleküler demet epitaksi MBE (Moleculer Beam Epitaxy) metal organik kimyasal buharla biriktirme MOCVD (Metal-organik Chemical Vapor Deposition), sol-gel daldırma ve döndürme yöntemleridir. 1968 ‘de bu yöntemlerin geliştirilmesiyle beraber Amerika’lı bilim adamı John Arthur, moleküler kristalin yüzüne Galyum atomlarının ve Arsenik moleküllerinin demetlerini hedefleyerek Galyum-Arsenik üretilebildiğini ispatladı. Bu gün bir çok ince film üretme tekniği bulunmasına rağmen, belirgin bir basınçta çok yüksek vakum koşullar altında atomun üzerine atom gönderilerek ince filmler üretmek daha çok tercih edilir. MBE tekniğinde parçacık demeti, efüsyon (MBE tekniğinde kullanılan kaynak hücrelerin yerleştiği kısım) hücrelerinin termal buharlaştırılmasıyla veya elektron demeti tabancasıyla hazırlanır. Filmin yapısının kalınlığı kuartz kristalleri, optiksel tayin etme metodları ve kütle spektrometresi ile belirlenir (Şekil 1.1).



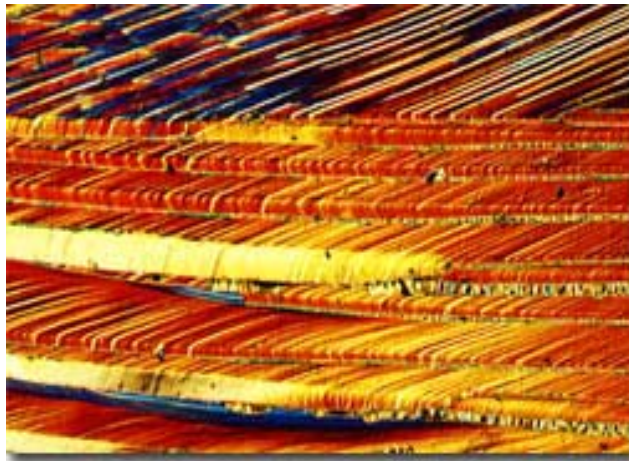
Şekil 1.1. İndiyum fosfat üstüne demir oksit ince filminin resmi

Manyetik filmlerin üretilmesinde istenilen manyetik metaryellerin elde edilmesi ve yüzeylerinin uygun örgülerle uyumlu olması özellikle önemli bir konudur. Eğer örgüler birbiriyle iyi uyumlu ise, manyetik filmin yüzeyi aynaya benzer, optiksel mikroskop kullanıldığında yüzey dokusu pürüzsüz ve yarıksız görünür. Eğer yüzeydeki atomlar arasındaki boşluk birbiri üzerine gelen atomlardan çok farklı ise dolayısıyla film yüzeyinde toplanmalar, sıkışmalar ve diğer deformasyonları sergileyebilir. MBE yardımıyla gaz plasma kullanarak saf oksijen ile nikel atomlarının bağlandığı filmi gözlemlemek için optiksel mikroskopta aydınlattığımızda bu biriktirmenin yüzeyi doğal olarak yarılmış ve epitaksiyel olarak indiyum fosfata yönelmiştir. Bu metaryalin örgüsü genellikle nikel oksite uyum açısından iyi değildir. Yapılan filmin şeklinin büyüklüğü mikrofilmde aydınlanmıştır (Şekil 1.2).



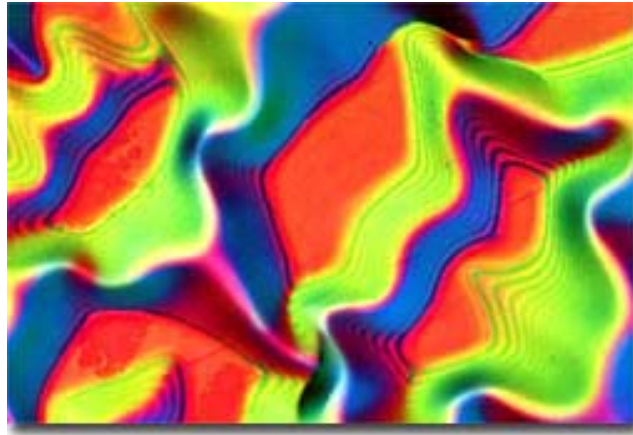
Şekil 1.2. İndiyum fosfatın üstüne nikel oksit ince filminin resmi

August Kundt demir, nikel ve diğer metaryellerin manyetik filmlerinin optiksel özelliklerini inceleyen ilk kişidir. Bilgisayar teknolojisine ilgi arttığında ve filmlerin potansiyelinin bilgi depolamak için kullanılmaya elverişli olması düşünülmeye başlanıldığında, ferromanyetik filmlerin optiksel özellikleri yeniden araştırmacıların dikkatini kendi üzerine çekti. En erken 1960'ta filmlerin bilgi depolanmasına uygun olduğu IBM tarafından anons edildi ve 1962'de ticari olarak 128 kelimelik belleği olan aygıt UNIVAC 1107 kullanıldı. Sperry Rand anonim şirketi, mıknatis alaşım tozlarının bir yüzeyde biriktirilmesi yöntemiyle ilkel ince film bellek yapıldı. Bu film nikel-demir alaşımı olup küçük cam parçaları üzerine vakum buharlaştırma yöntemiyle elde edildi (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Magnezyum oksidin üstüne demir oksit

Son yıllarda, manyetik ince filmler eskilerinden daha karmaşık bir hal aldı. Çünkü toplum daha küçük ve hızlı cihazlara sahip olmak ister. Manyetik ince filmler bağımsız kullanılmaktan ziyade çok katmanlı tabakalarla birlikte kullanılırlar. Bu katmanlı sistemler üzerine devam eden araştırmalar ve bu yapılarla ilgili çalışmalar bir çok yeni fiziksel yöntemlerin keşfini kolaylaştırdı. Bu metotların birincisi yüklenmiş çiftler içeren ara tabakaların değişimi IEC (Including Interlayer Exchange Coupling) ve diğeri büyük manyeto rezistanslıktır GMR (Giant Magnetoresistance). İlk 1986 'da fark edilen IEC bir dış elektrik alan etkisinde katmanların hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik dizilimine neden olan manyetik olmayan boşluk oluşturan bir metalik tabaka tarafından bölünen iki ferromanyetik tabaka arasında oluşan bir etkileşimdir. Bu tür durumlarda çiftlenimin miktarı boşluk oluşturan tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir IEC 'nin keşfinden birkaç yıl sonra GMR etkisi, çok katmanlı tabaka sistemine magnetik alan uygulandığında tabakanın içerisindeki büyük direnç değişiminden karakterize edildi. GMR ve IEC üzerinde çalışmalar manyetoelektronik, spin elektronığı ve bir çok elektronik gelişmelerin oluşmasını arttırdı (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Magnezyum oksit üstüne nikel oksit

GMR efekti özellikle ince filmlerin modern uygulamalarında önemli rol oynamıştır. Aslında bu fiziksel olay, hakikaten dedektörler için çok uyumlu olduğunu gösteren manyetik ince film sistemler yapmak için araştırıldı. GMR efektinin gücünü donatmak için ilk teknolojiler IBM tarafından geliştirildi. IBM



1994'te GMR efekti başarısı ile manyetik hard disk üzerindeki bilgileri kontrol etmek için endüstrinin en hassas dedektörünün yapılabileceğini kanıtladı. Üç yıl içinde kampanyalar bilgisayar desktoplarındaki hard disk içinde dedektörler ile tanıştılar. GMR öncülüğündeki ürünler çok başarılı oldu. GMR'nin temel olarak yer aldığı yerlerde örneğin manyetik film ve disklerde hassasiyetinin artırılması ve gürültünün azaltılması gibi etkilerin ortaya çıkması pek fazla zaman almadı. Gerçekten ilk bir kaç yılda IBM'in bulduğu ilk yeni disk sürücüleri ve GMR'nin temel olarak bulunduğu endüstri dedektör teknolojilerinde daha baskın olmuştur. Dahası güncel olarak önerilen GMR efektinin bulunduğu ince manyetik filmler bir çok alanda destek buldu. Bu tür filmlerin bulunduğu bir çok ürün bulunur. Örneğin transformatörlerde, trafik gözetleme sistemlerinde, alarm sistemlerinde, metal dedektörlerde bu etki görülür.

Önemli ince film kaplama yöntemlerinden biri de sol-jel yöntemidir. Son zamanlarda çeşitli uygulamalar için sol-jel yöntemi toz , fiber, seramik ve kaplama yapımında kullanılmaktadır.

Sol, çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sıvı içerisindeki parçacıkların boyutu 1µm den daha küçüktür. Sollar parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacık-çözücü etkileşimi zayıf ise lyophobic sol, değilse yani kuvvetli ise lyophilic sol olarak isimlendirilir.

Jel, sıvı bileşen içeren katı ve iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip durumdur. Bütün sollar jel olmayabilir. Jel için önemli kriter en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır.

Sol-jel kaplama metodu iki kategoriye bölünür. Metal tuzlarının çözüldürülmesi ile oluşan sıvı-bazlı metot ve alkol-bazlı metal oksitlerin sıvıda çözünmesi ile elde edilen metot. Sıvı bazlı metotta ilk basamak metal katyonlarının hidrolizi ile sol formunun elde edilmesidir. Bu çalışmada ince film kaplamalar alkol-bazlı metot kullanılarak elde edilmiştir. Bu sistem inorganik ve metal organik bileşiklerin organik çözücüler içinde metal-oksijen-metal bağlarından oluşan inorganik polimerlerin meydana gelmesiyle gerçekleşir. Hidroliz işlemi sonucunda hidroksil (M-OH) yada oksil (M=O) ligand ( bir katyona bağlanan atom tarafından meydana getirilir) meydana gelir. Bu işlemlerde en çok kullanılan metal organik

bileşiği metal oksittir M(OR). Buradaki R sembolü alkil grubunu teşkil etmektedir. Alkoksit, alkol içerisinde çözünerek baz yada asit içerisinde çözünerek hidroliz olur. Alkoksit çözeltinin hidrolizi ve yoğunlaşması sayesinde sıvı fazdan katı faza geçişi yani jel oluşumu meydana gelir. Bu metotla hazırlanan ürünler homojen ve saf olmaktadır.

Sol-jel daldırılarak kaplama metodunda kullanılan solüsyon, alt taşın bütün yüzeyine homojen olarak dağılır. Fakat alt taş çözeltiden geri çekilirken sistemin titreşimsiz olması gerekir. Daldırma işlemi esnasında, yüzey ve solüsyon sıcaklığı sabit olmalıdır. Oluşturulan yüzeyin kalınlığı çözelti konsantrasyonuna, çözelti moleküllerinin boyutuna, viskoziteye, alt taşın çözeltiden çekiliş hızına ve açısına bağlıdır. Çekiliş açısı genellikle 90°'dir. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer etmenler; solüsyonun yüzey gerilimi kaplama banyosu üstündeki nem ve buhar basıncıdır. Reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir. Alt taş kaplanırken, oluşan ince film kaplamaya etki eden kuvvetler; yerçekimi, sürtünme ve çözeltinin yüzey gerilimi sayılabilir.

### 1.1. Önceki Çalışmalar

Sol-jel metodu, yüksek kaliteli seramik ve camların yapımında kullanılan bir teknolojidir. Son yıllarda bu teknik ince film ve farklı maddelerin kaplanmasına kadar genişlemiştir. Özellikle ferroelektrik PZT, süper iletken YBCO, iletken İTO, manyetik özelliklere sahip filmler, optiksel ve korunma amaçlı kompleks oksit kaplamalarla ilgilenilmiştir (Sayer , 1990).

Sol-jel metodunun iki temel tekniği vardır. İlki kolloidal metottur, bu metot da kolloidal parçacıkların sıvı içerisinde sol formuna sonra parçacıkların dengede olduğu jelin meydana gelmesidir(Aksay, 1988). İkincisi metot ise, sürekli jel yapısını oluşturmak için alkoksit gibi organometalik bileşiklerin polimerize edilmesini içerir(Mehrotra, 1990).

Kaplamalar, sol-jel metodu uygulamalarının en önemli kısmını oluşturur. Çünkü düşük sıcaklıklarda sıvı solüsyonlar kullanarak, çeşitli alt taşlar üzerine tam dengedeki kimyasal bileşenlerden katı ince filmlerin yapımına olanak verir. Bir çok sol-jel kaplama çeşitlerinin incelenmesi 1992'ye kadar rapor edildi (Sakka, 1992). Kaplamalar, homojen sıvı içinde dağılmış kimyasal bileşenlerin reaksiyona girmeleri

ile sol-jel işlemi başlar. Gözenekli ve ıslak jel ilk katı üründür. Jel ısı ile işleme tabi tutulduğunda su ve çözünün buharlaştığı gözlenir. Bu işlemden sonra organikler, OH grupları ve gözenekler ortadan kalkar (Mackenzie, 2000).

Modern seramik ve araç teknolojisinde kullanılan malzemelerin, bileşim ve mikro yapıları yüksek saflık ve yakından kontrol gerektirir. Sol -jel metodunda kimyasal tepkimeye giren kimyasal maddeler, damıtılarak ve kristalleştirilerek yüksek saflıkta ince filmler üretilebilir. Sol-jel metodunda filmin hazırlanması için kimyasalların sıvı içerisinde çözünerek solüsyon formuna getirilmesi gerekir. Başlangıç maddeleri moleküler seviyede solüsyon içerisinde karıştırıldığı için ince filmlerin yüksek derecede saf olması beklenebilir.

Kurutulan jeller arasında aşırı derecede küçük boşluklar bulunur, bu yüzden homojen jelin bileşenleri iyice karıştırılır. Bu oluşan homojen jel sol-jel metodu ile seramik ve diğer istenilen cam ve bileşimlerin yapımı için kullanılır. Bu yöntem bileşimlerdeki istenmeyen yüzey bozukluklarını, yüksek sıcaklıklarda bileşimin bozulması ve difüzyonları gidermek için uygundur.

Sol-jel metodunun diğer bir avantajı solüsyonun saf materyaller formunda olmasıdır. İnorganik, organik tuzlar veya organik bileşim formundaki elementler çözücüye ilave edilerek, istenilen bileşik elde edilir. Küçük zerrecik formunda olan elementler, filmin özelliklerinin geliştirilmesi veya mikro yapının düzeltilmesinde önemli rol oynayabilirler(Bunshah, 1982).

Viskozite, yüzey gerilimi, organik polimer solüsyonun konsantrasyonu rahatlıkla ayarlanabilir. Isıl işlemler boyunca filmin geometrisinin oksitlenmeden kolaylıkla uzaklaşmasına olanak sağlar. İstenilen büyüklükte kaplama alanı ve kalınlık rahatlıkla ayarlanabilir. Malzemenin kaplanma uygulaması daldırma, döndürme, püskürtme ve hatta boyayarak yapılabilir. Bu yüzden özel gereksinimler için yeni uygulamalara olanak verir. Bileşimin temel gereksinimleri, kristalografik yapı ve epitaksiyel büyüklüğün dışında, fiziksel morfolojideki çeşitlilik (kalınlık, kalınlık değişimi, çatlaklar, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey homojenliliği) difüzyon ve filmin yüzey gerilimi, filmin yapısından düşünülmelidir. Geleneksel film yapım teknikleri karşılaştırıldığında: buharlaştırma, püskürtme ve kimyasal buhar yöntemi gibi yöntemlerde sol-jel yapım tekniği daha ucuzdur. Daldırma yöntemi ile yapılan ince filmler yapım tekniği bakımından daha kolaydır (Klein, 1982). İnce film

kalınlığının ayarlanması için çözeltiliye polyvinylpyrrolidone (PVP) eklendi (Kozuka, 1996).

Perovskit yapılı farklı değerlikli  $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  (A=Ca, Sr ve Ba) oksitler Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) paramagnetik-ferromagnetik faz geçişi gösterirler (Chahara, 1993). Magnetik geçiş ile beraber  $T_c$  yakınında elektronun polaronik halden serbest elektron durumuna geçişi anlaşıldı. Bu geçişle beraber büyük magnetorezistans (CMR) efekti oluştu (Archibald, 1996). Polaronik halden serbest elektron durumuna geçiş ve CMR efekti arasındaki ilişki hala tam olarak anlaşılacakla beraber CMR efektinin oluşumu, spin/örgü kutuplanmalarının magnetik alan tarafından yok edilmesi olarak kabul edilir (Millis, 1995). Polaronların az miktarda fark edilen kararlılıkları, CMR olayı için ön şarttır. CMR efektinde yük düzeni olmasına rağmen düzenli polaron örgüleri olarak gözlemlenebilir (Asaka, 2002).

Perovskit yapılı farklı değerlikli  $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$  (A=Ca, Sr ve Ba) oksitlerin özellikleri çoğunlukla balk(Atalay, 2005), ince film ve single kristallerde araştırıldı(Ramirez, 1997). İnce filmlerin elektronik ve magnetik özellikleri, CMR efekti ve spin-elektronik cihazlar için potansiyel uygulamaları açısından diğer formlardan oldukça ilginç özellikler gösterirler. Bu yüzden ince CMR materyallerinin, ince filmlerinin büyütülmesi, yapılarının ve özelliklerinin çalışılması önemlidir. Literatürde manganit filmlerin fiziksel özellikleri ile ilgili bir çok çalışma vardır(Sirena, Steren ve ark., 2000). Birkaç son deneysel(Freisen, Hendriks ve 1998) ve teorik(Millis, Darling ve ark., 1998) çalışmalarda alttaş-etkisi gerilimi, film kalınlığı ve grainlerin büyüklüğünün filmin magnetik ve geçiş özellikleri üzerine etkisinin önemi tartışıldı. Birkaç makalede  $T_C$  ve  $T_{IM}$  (yalıtkan-metal geçiş sıcaklığı) geçişlerinin alttaş-etkisi gerilimi, film kalınlığı ve grainlerin büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği rapor edildi(Kankı, Tanaka, ve ark., 2004). Bu etkiler,  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  ince filmi çeşitli alttaşlar üzerinde büyütülürken araştırıldı(Koo, Park ve ark., 1997). Bu magnetlerde gözlenen diğer ilginç bir özellik ise düşük sıcaklıklarda yalıtkan faza yeniden geçiştir. Bu özellik direncin tekrar dönmesi olarak adlandırıldı(García-Hernandez, Martinez ve ark., 1999).

Geleneksel magnetlerin magnetizasyonu genellikle  $T_c$  'ye kadar devamlı olarak artarken bu artışla beraber magnetizasyon gibi monoton ve sürekli olan entropi devamlı değişim göstermez (Bean ve ark., 1962).

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Giriş

Son zamanlarda çeşitli uygulamalar için sol-jel metodu ile toz, fiber, seramik ve kaplama yapımlarına önemli ölçüde ilgi vardır. Bu bölümde sol-jel yönteminin avantajları, kimyası, teknolojiye uygulama yerleri, özellikleri, manyetizma ve perovskite yapılı magnetlerin özellikleri ele alınacaktır. Bu metod ile elde edilen ince manyetik filmler, süper iletkenler ve yarıiletken güneş piller teknolojinin bir çok alanında kullanılan önemli malzemelerdir. Sol-jel yöntemi düz ve pürüzlü substrate (alttaş) üstüne rahatça kaplanabilir olması, geleneksel film yapım teknikleri olan kimyasal buhar biriktirme ve püskürtme yönteminden daha kolay ve ucuz olması nedeni ile daha çok tercih edilen bir kaplama metodudur.

### 2.2. Sol-Jel Metodu

Sol, çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sıvı içerisindeki parçacıkların boyutu 1µm den daha küçüktür. Sollar parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacık-çözücü etkileşimi zayıf ise lyophobic sol, değilse yani kuvvetli ise lyophilic sol olarak adlandırılır.

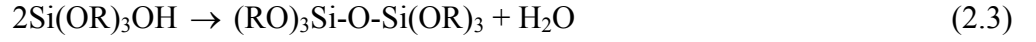
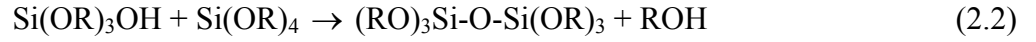
Jel, sıvı bileşen içeren iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip durumdur. Bütün sollar jel olmayabilir. Jel için önemli kriter en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır.

Sol-jel yönteminde, saf bileşikler içeren inorganik veya metal organik bileşikler kullanılır. Bu bileşiklerin sulu çözeltileri veya organik çözücüleri M-O-M (metal-oksijen-metal) bağları içeren inorganik polimer formuna hidroliz edilir. İnorganik bileşikler için sıvı durumdaki  $[MO_NH_{2N}]^{+z}$  çözeltilerinden bir protonun ayrılması ile hidroksil veya metal oksit ligand oluşturularak hidroliz işlemi yürütülür. Hidroksil ligandlar içeren inorganik polimerlerin reaksiyonlarında metal, oksijen veya hidroksil tarafından bağlanılır. En çok kullanılan metal organik bileşikler metal oksitlerdir. Metal oksitler  $M(OR)_z$  formülü ile ifade edilirler. Burada R,  $C_XH_{2X+1}$  biçiminde bir alkil grubunu temsil eder. Normal olarak alkoksitler alkol, su veya

sulandırılmış asitte hidroliz edilebilirler. Hidroliz sonucunda hidroksil ligand ile alkoksit yer değiştirir.



Hidroksil ligandı içeren yoğunlaştırma reaksiyonları aşağıdaki gibi M-O-M veya M-OH-M bağları meydana getirilir.



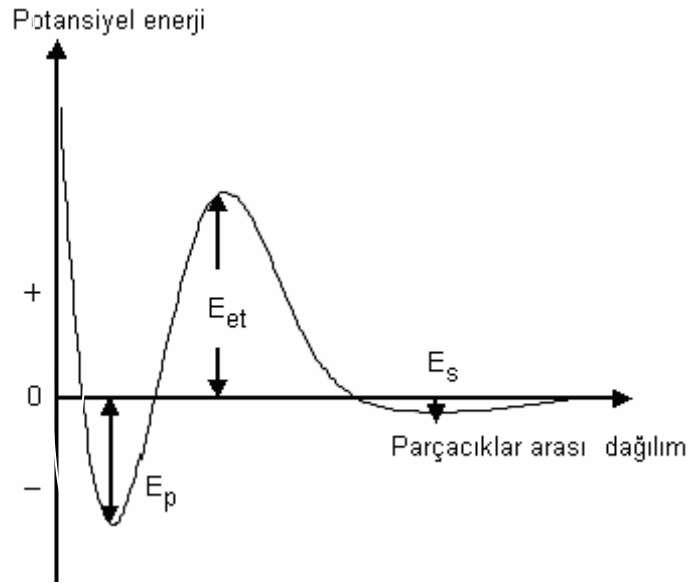
### 2.2.1. Sol-Jelin kimyası

Metaryeller uygun olarak yüksek hacim yüzey oranına göre bölünürler. Yüzey atomu, hacim içindeki atomdan daha yakın birkaç tane komşusu vardır. Dolayısıyla yüzey atomları hacim içindeki atomlardan daha yüksek gibbs enerjisine sahip olurlar. Bu yüzden yüzeyi meydana getirmek için enerji gerekir. Buna bağlı olarak termodinamik açıdan sollar elde edilemez. Bunun anlamı sistem diğer zorlamalar olmadan kendiliğinden, bir çok parçacığın bağ kurduğu daha düşük yüzey hacim oranlı yapıya doğru yönelir. Sollar dinamik olarak kararlı olmasına rağmen onlara enerji bariyeri uygulanarak kinetik olarak kararsız duruma getirilebilir. Bu durumda parçacıklar bağ durumuna gelmek zorunda kalır.

Yüzey yükü, sol parçacıkların örgü iyonlarının her birinin ayrılması ile veya solüsyondan yüzey yükünün öncelikli soğurulması ile gerçekleştirilebilir. Metal oksit sollar için yüzey yükü genellikle hidrojen veya hidroksil iyonlarından soğurma ile yükseltilir. Elektriksel olarak nötr olan yüzey PH sıfır nokta yükü olarak tanımlanır (PZC). Yüzey negatif ise PH>PZC değilse yani pozitif ise PH<PZC dir.

Eşit ve zıt olarak çözelti içerisinde yan yana dağınık tabakalar yüzey yükünü meydana getirir. Bu dağınık yük katmanları, solüsyon içerisinde yüzey yüküne yakın iyonların elektriksel enerjisi ile termal enerji arasındaki denge tarafından düzenlenir. Üst üste gelmiş katmanların sardığı sol parçacıkları itici kuvvet meydana getirir. Bu dağınık katmanların itmesine ek olarak, her sol parçacığı arasında Wader waals

etkileşiminden kaynaklanan bir itici kuvvet ve iki farklı yüzeyden değerlik elektronları üst üste gelmeye başladığında çok kısa mesafeli itici kuvvetler vardır. Atomların birbirleri arasındaki uzaklık “ $r$ ” olarak alırsak elektrostatik kuvvet,  $1/r^2$  ile orantılı iken Wander waals kuvveti  $1/r^6$  ile orantılıdır. Eğer farklı katmanların iticiliği Wander waals etkileşimi kadar yüksek ise, toplam etkileşmenin enerjisi parçacıkların her iki yaklaşımı için Şekil 2.1’ de görülmektedir.



Şekil 2.1. Lennard –Jones parçacıklar arası toplam potansiyel enerji diyagramı

Burada parçacıklar birbirine yaklaştığında toplam enerji maksimuma gittiğinde  $E_{et}$  enerjisine eşit olur. Buna mukabil olarak iki tane enerjinin minimumu vardır. Birincisi  $E_p$  ve ikincisi  $E_s$  dir. Toparlanmış yapı ikinci minimum enerji durumunda yerleşmiş olan parçacıkları dengeler. Buna karşın katılarda parçacıklar birinci enerji durumuna göre yerleşir. Enerjinin maksimumu yaklaşık olarak 10 kT dir. Buda parçacıkların birbirine bağlanması için yeterlidir.

Parçacıklar arasında dağılımı sağlayan itici kuvvet, yükler tarafından azaltılır. Tıpkı yüzey yükünün azalması yada farklı katmanlardaki iyon konsantrasyonunun artması ile enerji bariyerinin azaltılması gibi buda katılarda için gereklidir.

Sollar, polimer kısa zincirleri yüzey parçacıklarının üzerine çekildiğinde stabilize edilebilirler. Yüzey enerjisini dengelemek için iki bileşen vardır. Biri sol parçacıkların birbirine yanaşması diğeri ise yüzeye çekilmiş polimerlerin



entropilerini kaybetmesidir. İki parçacık birbirine yanaştığında gibbs enerjisi artar. Bu artan enerji yanan parçacıklar arasında meydana gelen itici kuvvete eşittir. Buna ilave olarak, üst üste gelmiş polimer tabakaların konsantrasyonu artar. Bu osmotik basınca ve parçacıklar arasındaki itici kuvvetin oluşmasına yol açar.

Diğer sol denge dağılımı çözünme enerjisinden kaynaklanır. Sıvı sistemlerde en etkin olan öge budur. Bu öge hidrasyon (herhangi bir moleküle su ilavesi) olarak adlandırılır. Hidrasyon enerjisi dizilmiş su tabakalarının sol parçacıklarını sarması ve parçacıkların birbiri ile bağlantı kurması için yüzeyin kurutulmasına yardımcı olan enerjidir. Çözünme enerjisi yüzünden lyophilic sollar lyophobic olanlardan daha çabuk dengeye gelmeye eğilimlidirler. Sol-Jel metodu; alkoksit ve alkoksit-tuz olmak üzere iki yöntemle yapılır.

### 2.2.2. Alkoksit yöntemi

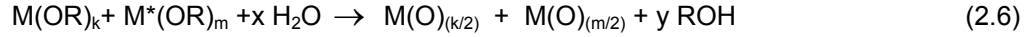
Metal oksitler olarak adlandırılan bileşikler  $M(OR)_k$  kimyasal formülü ile ifade edilirler. Sol-Jel çözeltisini hazırlamak için iyi başlangıç maddeleridir. Kimyasal formülde M; metal, R; alkil grubu(  $CH_3$  ;metil,  $CH_2$  ; etil,  $C_3H_7$  v.b) ve k; metal atomun değerliğidir. Metal-oksit-metal dönüşümü alkol ve su kaybı neticesinde gerçekleşir. Alkoksitlerin hidroliz tepkimesi hazırlanan solüsyona asit veya baz eklenmesi sayesinde sağlanır ve solüsyonun Ph değerini hidroliz tepkimesi etkiler. Çok düşük Ph değerlerinde metal iyonlar çizgisel moleküller oluştururlar. Ph azaldıkça polimer dizilimlerinin arasındaki çapraz bağların sayısı artar. Çizgisel yapıdaki moleküller, alkoksitlerdeki yüksek Ph değerlerinde, hidroliz ve polimerleşme sonucu çözünür. Hidroliz reaksiyonları genel olarak;



tepkimleri ile ifade edilir.

Bu arada oluşan yan ürün alifatik (düz zincir) alkolüdür ve kimyasal metotlarla ortamdan uzaklaştırılabilir. Metal oksitlerin fiziksel özellikleri, alkil grubu yada metal değiştirilerek yapılır. Alkoksitler pahalı değil ve saflığı kimyasal metotlarla kolayca arttırılabilir. Çift alkoksitler uçucu olmakla birlikte içeriğindeki

metaller arasındaki kimyasal oranı kimyasal tepkimeler uyarınca korurlar. Bradley ve arkadaşları tarafından metal alkoksitler genel olarak yapılandırılmıştır. Daha fazla bileşenli alkoksit oluşturmak için önce oluşturulmak istenen bileşik için uygun organik çözücüde çözelti olarak hazırlanır ve sonra ortama su ilave edilir. İki bileşenli sistem için hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Reaksiyon basit hidroliz reaksiyonlarından biraz daha karmaşıktır. Öncelikle metal alkoksitler hidroksitlere dönüşmekte ve sonra bu grupların kendi arasında veya henüz hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla etkileşmesi (kondensasyonu) sonucu metal-oksit-metal (M-O-M) bağları meydana gelir;



Başlangıç maddesine bağlı olarak karmaşık polimerleri elde edilir. Homojen ve saf ürün elde edebilmek için reaksiyonun hızının kontrol edilmesine ve çözünme miktarına bağlıdır. Özellikle ürün hidroliz basamağında iken reaksiyon hızında meydana gelen ufak bir değişim homojenliğin bozulmasına neden olur. Hidroliz hızının değişmemesi için;

\*Alkoksit çözeltisi uygun bir çözücü içinde hazırlanır ve ortamdaki nem ile jelleşmesi beklenir.

\* Asidik ve bazik tepkime hızlandırıcı içeren sulu alkol çözeltisi yavaş yavaş alkoksit çözeltisine eklenir ve sonuçta homojen ürünler elde edilir ve daha sonra viskozite artışı ile birlikte jelleşme de görülür.

### 2.2.3. Alkoksit tuz yöntemi

Alkoksit metodunda ilk olarak hedef alkoksit grupların hidrolizinden metal-oksijen-metal bağlarını oluşturmaktır. Bazı metal oksitleri elde etmek güç olduğundan dolayı bunların tuzlarını reaksiyonlarda kullanmak daha avantajlıdır. Örneğin I ve II. grup elementlerinin uçuculuğu az ve çözünürlükleri iyi değildir. Bu nedenle onların tuzları kullanılır ve bu grup elementlerinin metal tuzları ısıtılarak veya oksitlenme yoluyla kolay bir biçimde dönüştüklerinden dolayı bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilirler. Organik asit tuzları olarak, asetatlar, nitratlar, formatlar ve sitratlar kullanılır. Nitratlar daha yaygın olarak kullanılır fakat başlangıç maddesi olarak asetatlar daha uygundur. Çünkü asetatlar daha iyi çözünür ve asetatlar bazik olduklarından dolayı jelleşme daha hızlı meydana gelir. Sol-Jel çözeltisini tuz kullanarak hazırlamak için önce alkoksit bileşiklerin çözeltisi elde edilir veya birkaç tuzun bileşiği alkol içerisindeki çözeltileri ilk çözelti ile karıştırılarak jel elde edilir.

### 2.2.4. Sol-Jel kaplama metodu ve uygulamaları

Günümüzde bu teknik ile elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak toz malzeme, cam, seramik, fiber elde etmek ve çeşitli kaplanılmak istenen malzemelerin üretiminde kullanılan bir kaplama tekniğidir. Sol –Jel yönteminde, sol 1µm kadar çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumuna karşılık gelir. Jel, ise sıvı bileşen içeren iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip duruma karşılık gelir. Her solüsyon “Jel” kıvamına gelemmez ve “Jel” oluşabilmesi için çözücü ile çözünen arasında yeterli derecede etkileşim olması gerekir. Yöntem sade bir biçimde üç kimyasal reaksiyondan meydana gelir. Bunlar kompleks üretme, hidroliz ve polikondensasyon (kondensasyon iki atom birleşerek bağ oluşturması ve beraber serbest hareket etmeleri) reaksiyonlarıdır. İlk aşamada oksit karışımını meydana getirecek olan kimyasal bileşiklerin başlangıç maddeleri ile bir karışımı hazırlanır, ardından karışımda meydana gelen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürüne termal işlem uygulanarak oksit meydana getirilir. Sonuçta elde edilen ürün ince film, cam, elyaf gibi yapılardan biri olabilir. İki çeşit sol-jel yöntemi vardır; ilki metal tuz çözeltisini kullanarak hazırlanan sıvı bazlı ikincisi ise metal

oksit kullanarak hazırlanan alkol bazlı sistemdir. Bu sistem inorganik ve metal organik bileşiklerin organik çözücüler içinde metal-oksijen-metal bağlarından oluşan inorganik polimerlerin meydana gelmesiyle gerçekleşir. Hidroliz işlemi sonucunda hidroksil (M-OH) yada oksil (M=O) ligand ( bir katyona bağlanan atom tarafından oluşturulur) meydana gelir. Bu işlemlerde en çok kullanılan metal organik bileşiği metal oksittir M(OR). Buradaki R sembolü alkil grubunu teşkil etmektedir. Alkoksit, alkol içerisinde çözünerek baz yada asit içerisinde çözünerek hidroliz olur. Alkoksit çözeltinin hidrolizi ve yoğunlaşması sayesinde sıvı fazdan daha yoğun sıvı faza geçişi yani jel oluşumu meydana gelir. Bu metotla hazırlanan ürünler homojen ve saf olmaktadır.

Sol -jel kaplamalar, yansımayı engellemek amacıyla kullanılan silikon güneş pilleri, süperiletken ince filmler, manyetik ince filmler, ultraviole ışın filtreleri, yarı iletken yansımali güneş pilleri, pirinç ve demir metallere oksidasyon direnci üretmek için kullanılır. Bu metodun avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

**Avantajları:**

- Kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Ham maddelere kıyasla daha homojen numune elde edilir.
- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Yapım için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- İnce film yapımı için elverişlidir.
- İstenilen yapı ve kalınlık elde edilebilir.
- Metod, daldırma, döndürme, püskürtme ve boyama teknikleriyle film kaplanmasına olanak verir.
- Geleneksel film yapım teknikleri ile karşılaştırıldığında daha ucuz bir yöntemdir.

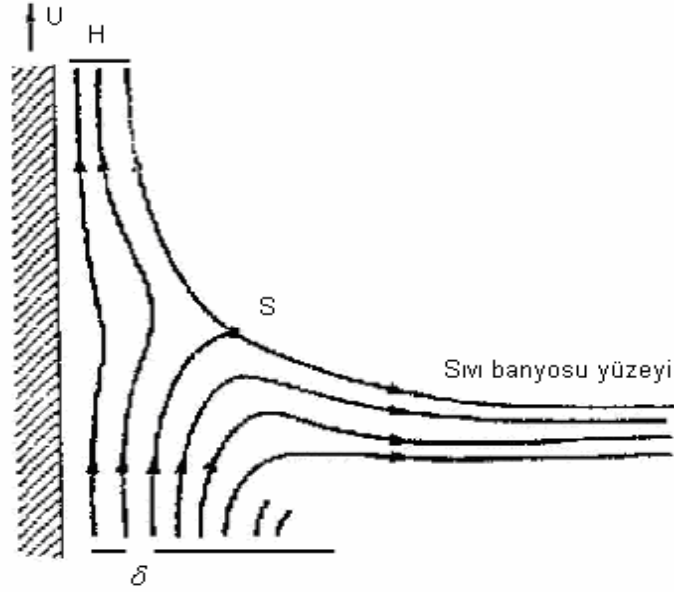
**Dezavantajları:**

- \* Üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- \* Yapım esnasında büzülme miktarı çoktur.
- \* Yapıda çatlaklar yer alabilir.
- \* Yapıda OH (hidroksil) veya C grubu bulunabilir.
- \* İşlem süresi uzundur.
- \* Organik çözeltiler sağlık açısından zararlıdır.

Bunlara rağmen, bu metotta mükemmel homojenlik ve mikro yapının detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlaması bu metodun en iyi avantajıdır. Sol-Jel uygulamaları genel olarak aşağıdaki temel yöntemle gerçekleştirilir;

- MBE tekniği ile kaplama
- Daldırarak kaplama
- Döndürerek kaplama
- CVD (Chemical Vapor Deposition) tekniği ile kaplama
- PLD (Pulsed-Lazer Deposition) tekniği ile kaplama

Daldırılarak kaplamada kullanılan solüsyon alt taşın bütün yüzeyine homojen olarak dağılır. Fakat alt taş çözeltiden geri çekilirken sistemin titreşimsiz olması gerekir. Daldırma işlemi esnasında yüzey ve solüsyon sıcaklığı sabit olmalıdır. Hareketli substrate, sıvı banyosu üzerinde oluşan sınırlanmış sıvı mekanik tabakalarını sıvı banyosu içerisinde hareket ettirir (Şekil 2.2'de görülmektedir). Substrate üzerinde biriken sıvıda henüz buharlaşma ve kuruma olmadan önce akışkan film ucu,  $x=0$  olarak isimlendirilen, iyi tanımlanmış kuruma çizgisindedir(Şekil 2.3'te görülmektedir).



Şekil 2.2. Substrate sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar; burada H sıvının kalınlığı, S durgunluk noktası,  $\delta$  katmanlar arası sınırları ve U sıvıdan çekiliş hızını ifade eder

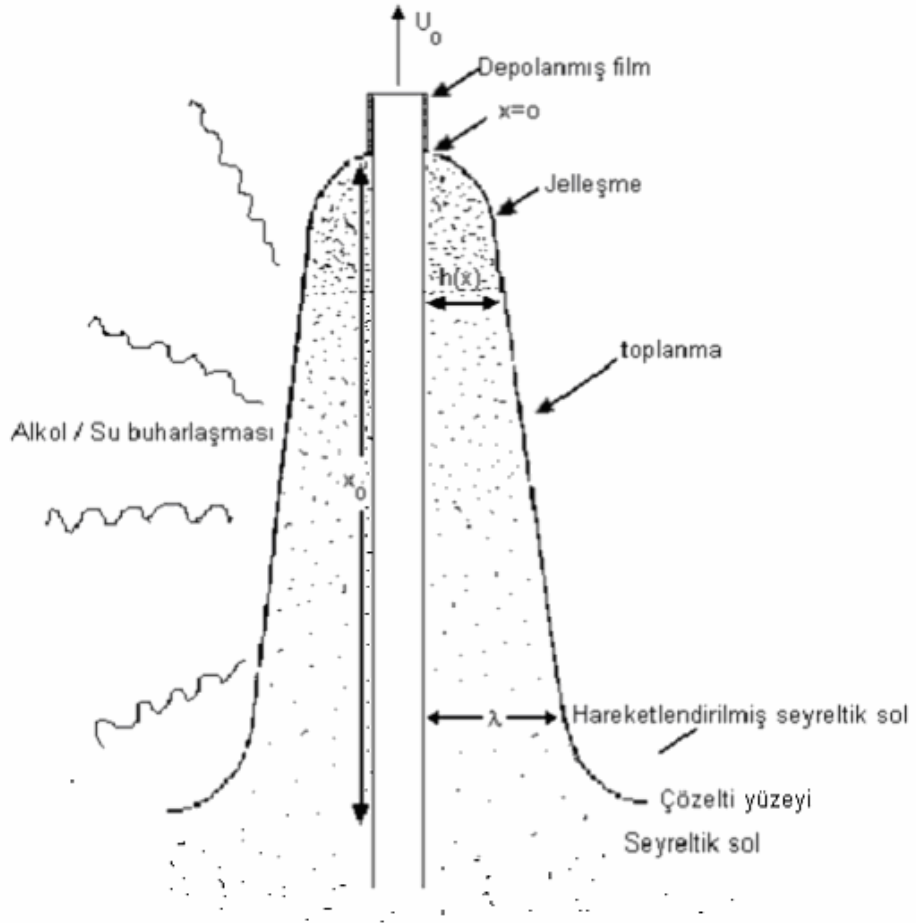
Komşu kuruma çizgilerindeki dengesiz buharlaşma (geometrik faktörlerin, sıvı yüzeyinden buharlaşma dağılımını etkilemesi yüzünden) sonucu parabolik bir film kalınlığı meydana gelir. Oluşan bu parabolik film kalınlığı  $x$ 'sin fonksiyonu olarak  $h(x)$ ;

$$h(x) \approx x^{1/2} \text{ ile tanımlanır.} \quad (2.8)$$

Oluşturulan yüzeyin kalınlığı " $\lambda$ "; çözelti konsantrasyonuna ( $\rho$ ), yüzey gerilimine ( $\gamma_{LV}$ ), yerçekimine ( $g$ ), viskoziteye ( $\eta$ ), alt taşın çözeltden çekiliş hızına ( $U_0$ ) (Şekil 2.3) ve çekiliş açısı ( $\theta$ ) bağlıdır. Çekiliş açısı genellikle  $90^\circ$ 'dir. Kaplama kalınlığını etkileyen diğer etmenler, solüsyonun kaplama banyosu üstündeki nem ve buhar basıncıdır. Reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir. Oluşturulan yüzeyin kalınlığı " $\lambda$ " Landau ve Levich tarafından aşağıdaki denklem ile ifade edilmiştir.

$$\lambda = c_1(\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \sin(\theta) \quad (2.9)$$

Burada  $c_1$  çözelteye göre değişen bir kat sayıdır.



Şekil 2.3. Sol-jel daldırarak kaplama

Daldırarak kaplama metodunun avantajları:

- Ucuz maliyet gerektirir ve istenilen kalınlıkta homojen kaplamalar elde edilebilir.
- Bir çok metal oksit tabaka üst üste kaplanabilir.
- Geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine imkan sağlar
- İstenilen büyüklükte metal yada cam tabakalar kaplanabilir

Daldırarak kaplama metodunun dezavantajları:

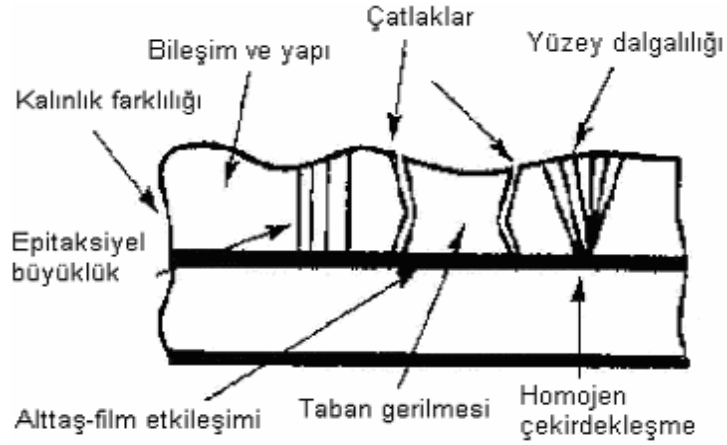
- Yapım esnasında büzülme miktarı çoktur.
- Yapıda çatlaklar ve ince gözenekler yer alabilir.
- Yapıda kalıntı karbon veya hidroksil yer alabilir.
- İşlem süresi uzundur.

Döndürerek kaplama yönteminde sol –jel metodu ile hazırlanmış solüsyon, sabit hızla dönen sistemin üstüne yerleştirilmiş alt taşın üzerine damlatılarak kaplama işlemi yapılır. Genellikle silikon metaryeller üzerine kaplama yapmak ve hızlı hidroliz olan çözeltileri nemden muhafaza etmek için kullanılır. Çözelti kullanılma miktarı bakımından ekonomik olması ve numunenin tek yüzeyinin kaplanabilir olması temel avantajlardır. Ancak büyük kaplamaların yapılmasında problemlerin meydana gelmesi yöntemin dezavantajıdır.

### 2.2.5. Sol-jel filmin yapılanması

Numune çözelti içerisine daldırıldığında, çözelti seviyesinde yükselme görülür. İnorganik filmin kaplanması ile birlikte polimer veya parçacıklar, gravitasyonel çekme ve sık sık birlikte olan buharlaşma ile substrate üzerinde parçacıklar hızlı bir şekilde yoğunlaşır. Bu yoğunlaşma Şekil 2.3'te görülür. Hızlı bir şekilde artan yoğunlaşma parçacık veya polimerlerin birbirine yaklaşmasını etkiler. Şekil 2.4'te ince filmin fiziksel yapısı görülmektedir. Kaplanan yapının şekline uygun çözücü buharlaşması ve yapıyı sertleştiren devamlı buharlaşma arasında, birbirine tepki veren parçacıklar reaksiyonu meydana getirilir. Geleneksel büyük yapı (bulk) jel yapılandırılmasından farklı olarak üst üste biriktirerek ince film oluşturma, kurutma evresinde yoğunlaştırmanın oluşması için sadece birkaç saniye alır. Sonuç olarak, filmin büzülmesi gibi sıvı-buhar menisküsleri (bir tarafı iç bükey diğer tarafı dış bükey olan su-buhar kabarcıkları) tarafından oluşturulan kılcal basınç kurutma evresinde uyumlu filmin yapısını bozar. Yer çekiminden dolayı sıvıya daldırılan alt taşın kenarlarında sıvı yükselirken, numunenin ortasında basıktır.



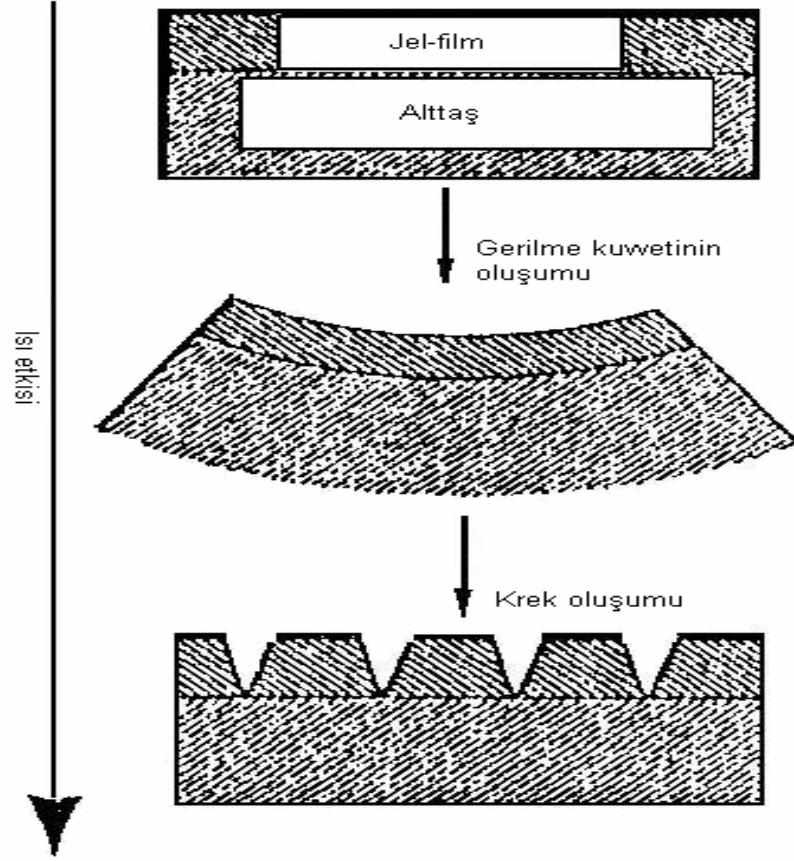


Şekil 2.4. İnce filmin fiziksel karakteristikleri

Kılcal basınç,  $P$ ;

$$P = 2 \gamma_{LV} \cos(\theta_i) / r_s \quad (2.10)$$

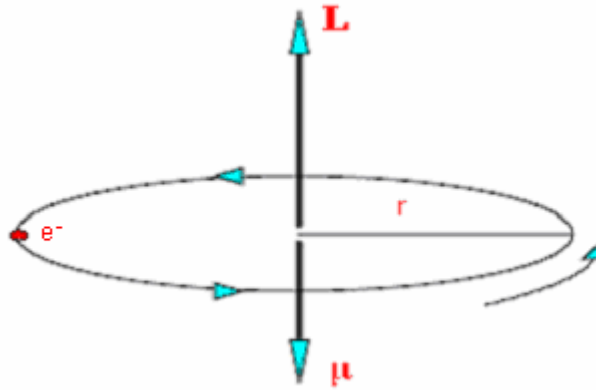
İle tanımlanır. Burada  $\theta_i$  ıslatma açısı ve  $r_s$  su etkisiyle oluşan porun yarıçapıdır. Çözelti buharlaştıkça film üzerinde büzülme, çatlak ve porlar meydana gelir. Şekil 2.5'te ısınma etkisiyle çatlak oluşumu görülmektedir. Porların büyüklüğü kullanılan tepkime hızlandırıcı, asit ve baza bağlıdır. Baz kullanıldığında jelde büyük, asit kullanıldığında küçük porlar gözlenir. Jel kurutma hızını ayarlamak için gliserol, etanolamin ve polyvinylpyrrolidone (PVP) ve 3-etanolaminden herhangi biri kullanılır. Bunların sayesinde gözeneklerde daralma, jelin yoğunluğunun ve  $Ph$ 'ın artmasını aynı zamanda tavlama sırasında filmin yüzeyinin kabarmamasına ve film yüzeyinin parlak olmasına özellikle PVP yardımcı olur. Fakat PVP yüksek sıcaklıklarda ( $600^\circ C$  ve üstü) buharlaştığından filmin yapısı bozulur.



Şekil 2.5. Jel filmde ısı etkisiyle çatlak ve gerilme kuvvetinin oluşumu

### 2.3. Magnetik Özellikler

Genelde akım taşıyan bir ilmek, kendi çevresinde bir manyetik alan oluşturur ve bu oluşuma bağlı olarak bir magnetik momente sahip olur. Aynı biçimde, mıknatıslanmış bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan meydana gelir. Oluşan akım elektronların çekirdek etrafında dönmesiyle ve çekirdekdeki protonların birbiri etrafında dolanmalarıyla oluştuğu söylenebilir. Bir elektronun net magnetik momenti yörüngesel hareketi ile spin denen bir iç özeliğinden kaynaklanır. Şekil 2.6'da  $r$  yarıçaplı bir dairesel yörüngede elektron sabit bir  $v$  hızı ile  $2\pi r$ 'lik bir mesafeyi  $T$  zamanında alırsa yörüngedeki hızı  $v = 2\pi r / T$  olur. Akım, birim zamandaki yük miktarı olarak bilinir. Çizgisel hız ile açısal hız arasında  $W = v/r$  ve  $T = 2\pi / W$  ifadelerini kullanarak,



Şekil 2.6. r yarıçaplı çember etrafında dönen bir elektron

$$I = e/T = eW/2\pi = ev/2\pi r \quad (2.11)$$

İfadesi elde edilir. Akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment  $\mu=IA$  burada  $A= \pi r^2$  yörüngenin içindeki alandır o zaman manyetik moment;

$$\mu = IA = (ev/2\pi r) \pi r^2 = 1/2evr \quad (2.12)$$

olur. Elektronun yörüngesel açısal momentumu  $L = mvr$  olduğu için manyetik moment

$$\mu = (e/2m)L \quad (2.13)$$

şeklini alır. Buradan elektronun yörüngesel manyetik momentinin, yörüngesel açısal momentum ile orantılı olduğu anlaşılır. Elektron negatif yüklü olduğu için Şekil 2.6'da görüldüğü gibi  $\mu$  ve  $L$  vektörleri zıt yöndedir. Kuantum fiziğinin bir sonucu olarak  $L(0, \hbar\ell, 2\hbar\ell, \dots)$  kesikli değerler aldığı için, manyetik momentin sıfır olmayan en küçük değeri

$$\mu_\ell = -(e/2m)\hbar\ell = -\mu_B\ell \quad (2.14)$$

$\ell$  elektronun döndüğü yörüngenin açısal kuantum sayısı ve  $\mu_B$  ( $e \hbar /2m$ ) Bohr magnetonu olarak bilinir. Çoğu maddelerde aynı atomun zıt yönde dönen iki elektronun manyetik momentleri birbirini yok edeceğinden dolayı elektronun yörüngesel hareketinin meydana getirdiği manyetik etki sıfır veya çok küçüktür.

Atomun manyetik momentinin, aynı zamanda elektron spin denen bir iç özelliğinden kaynaklandığını belirtmiştik. Elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ile meydana gelen spin özelliği kuantumsal olarak açıklanabilir. Bu momentin büyüklüğü, yörüngesel hareketten dolayı oluşan momentle aynı mertebededir.

Kuantum teorisinin öngördüğü spin açıl momentin değeri  $L_s = \hbar s$  dir. Bir elektronun spininden kaynaklanan iç manyetik momentin büyüklüğü;

$$\mu_s = -(e/m)L_s = -2\mu_B s \quad (2.15)$$

olup bu değer spin magnetik momentini olarak bilinir. Herhangi bir maddenin toplam magnetik momentini, spin magnetik momentini ve yörüngesel açıl momentinin toplamından oluşur.

Çok sayıda elektron olan atomlarda yada iyonlarda, elektronlar spinleri zıt olacak şekilde çiftler oluştururlar. Buda spin magnetik momentlerin birbirlerini yok etmesine neden olur. Bu yüzden tek elektronu olan atomlar spin manyetik momentine sahip olurlar. Çizelge 2.1’de bazı atom ve iyonların manyetik momentleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı atom ve iyonların manyetik momentleri

Atom veya İyon	Manyetik Moment
H	9.27
He	0
Ne	0
Ce <sup>+2</sup>	19.8
Yb <sup>+3</sup>	37.1

Atomda, çekirdek içindeki proton ve nötronlardan kaynaklanan çekirdek manyetik momentini de vardır. Fakat bu değer, proton ve nötronon kütleleri elektron kütesinden kat kat küçük olduğu için ( 2.15’teki eşitliğe göre) ihmal edilebilir.

Sonuç olarak bir atomun magnetik momentumu üç ana kısımdan meydana gelir. Elektronların kendi etraflarında dönmesinden kaynaklanan spin açıl

momentumu, çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumları ve uygulanan magnetik alanın etkisi ile ortaya çıkan yörünge momenti değişimi. İlk iki etki, mıknatıslanmaya paramagnetik bir katkı meydana getirir. Bilindiği üzere elektron kabuğu dolu olan atomların spinleri ve yörünge momentleri sıfır olup, bu momentlerin yalnızca doldurulmamış kabukları için anlamı vardır.

Herhangi manyetik bir cisim, bir dış  $B_0$  magnetik alan içerisine konulduğunda, oluşan toplam magnetik alan  $B$  olsun bu durumda  $B=B_0+B_m$  olur buradaki  $B_m$  manyetik malzemenin oluşturduğu alandır. Bu katkı  $M$  mıknatıslanmasına  $B_m = \mu_0 M$  biçiminde bağlıdır. Mıknatıslanma  $M$ , birim hacim başına magnetik moment olarak tanımlanır. Böylece manyetik malzemede oluşan toplam alan

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (2.16)$$

Bu sırada manyetik alan şiddeti  $H$ , gibi başka bir alan şiddeti tanımlamak kolaylık sağlayacaktır. Bu nicelik  $H=(B/\mu_0)-M$  biçimin de veya

$$B=\mu_0 (H+M) \quad (2.17)$$

Bağıntısı ile tanımlanabilir. Mıknatıslanma sığasını kullanmak çoğu kez daha iyi sonuç vereceğinden dolayı, bu büyüklüğü  $C_m$  olarak tanımlarsak;

$$C_m = M^* / M^0 = M/\rho \quad (2.18)$$

biçiminde belirlenebilir. Bu bağıntıda,  $M^0$  kütle,  $\rho$ 'da cismin yoğunluğudur. Mıknatıslanma  $M$ , makroskobik anlamda magnetik alan şiddeti  $H$  olmak üzere, magnetik alınganlık ;

$$\chi = M/H \quad (2.19)$$

olarak tanımlanabilir.  $\chi$  , sabiti birimsiz bir niceliktir. Birim kütleye yada mol sayısına bağlı olarak da tanımlanabilir. Magnetik alınganlığı negatif(-) olan cisimler diamagnetik bunlarda  $M$  ile  $H$  zıt yönde; artı(+) olanlar da  $M$  ile  $H$  aynı yönde olup,

paramagnetik olarak isimlendirilirler. Son eşitlikten (2.14) M 'nin değerini alıp (2.12)'de yerine yazarsak

$$B = \mu_0 (H+M) = \mu_0 (H+ \chi H) = \mu_0 (1+ \chi )H \text{ veya } B = \kappa_m H \quad (2.20)$$

İfadesi elde edilir. Burada  $\kappa_m$  sabitine maddenin magnetik alan geçirgenliği denir.  $\kappa_m$  ile  $\mu_0$  arasında şöyle bir ilişki vardır.

$$\kappa_m = \mu_0 (1+ \chi ) \quad (2.21)$$

Maddeler,  $\kappa_m$  ile  $\mu_0$ 'rın karşılaştırılmasıyla aşağıdaki biçimde sınıflandırılırlar:

Paramanyetik	$\kappa_m > \mu_0$
Diyamanyetik	$\kappa_m < \mu_0$
Ferromanyetik	$\kappa_m \gg \mu_0$

Paramanyetik ve diyamanyetik maddeler için  $\chi$  çok küçük olduğundan dolayı, bu değerler Çizelge 2.2'de görülmektedir. Bu durumda  $\kappa_m$  yaklaşık olarak  $\mu_0$ 'a eşittir. Ancak manyetik malzemelerde  $\mu_0$ ,  $\kappa_m$ 'den birkaç bin defa daha büyüktür. 2.20 eşitliği B ile H arasında basit bir ilişki kurmasına rağmen, ferromanyetik malzemelerde M ile H arasında lineer bir bağlantı yoktur. Bunun nedeni  $\kappa_m$ 'nin malzemenin bir karakteristiği olmamasındandır.

Çizelge 2.2. Bazı paramanyetik ve diyamanyetik maddelerin 300 K deki manyetik uygunlukları

Paramanyetik madde	$\chi$	Diyamanyetik madde	$\chi$
Alüminyum	$2.3 \times 10^{-5}$	Bizmut	$- 1.66 \times 10^{-5}$
Kalsiyum	$1.9 \times 10^{-5}$	Bakır	$- 9.8 \times 10^{-6}$
Krom	$2.7 \times 10^{-4}$	Elmas	$- 2.2 \times 10^{-5}$
Lityum	$2.1 \times 10^{-5}$	Altın	$- 3.6 \times 10^{-5}$
Magnezyum	$1.2 \times 10^{-5}$	Kurşun	$- 1.7 \times 10^{-5}$
Nayobiyum	$2.6 \times 10^{-4}$	Civa	$- 2.9 \times 10^{-5}$
Oksijen (NŞA)	$2.1 \times 10^{-6}$	Azot (NŞA)	$- 5.0 \times 10^{-9}$
Platin	$2.9 \times 10^{-4}$	Gümüş	$- 2.6 \times 10^{-5}$
Tungsten	$6.8 \times 10^{-5}$	Silisyum	$- 4.2 \times 10^{-6}$

### 2.3.1. Diamagnetizma

Atomları sürekli dipol momente sahip olmayan ve manyetik alınganlıkları sıfırdan küçük olan maddelere diyamanyetik denir. Diamagnetizma, bir cisim magnetik alan içerisinde konulduğunda, elektriksel yüklerin cismin içindeki magnetik alanın bir bölümünü yalıtma yatkınlığı ile ilişkilidir. Elektrikteki Lenz kanunu göz önüne alırsak bir devredeki akının değişmesi durumunda, akı değişmesini önleyecek yönde bir akımın meydana geleceğini söyler. Elektron yörüngesinde ya da bir süper iletkende, alan var olduğu müddetçe bu tarzda meydana gelen akımda var olacaktır. Etkilenme ile meydana gelen akımın magnetik alanı, uygulanan alana ters yöndedir ve akımla alakalı olan magnetik moment de, diamagnetik moment olarak tanımlanır. Normal bir metalde bile, iletim elektronlarından gelen bir katkı vardır ve bu etki diamagnetiklik elektronlarının çarpışması ile yok olmazlar. Atomların ve iyonların diamagnetikliklerinin incelenmesi için Larmor teoremi'ni bilmek gerekir. Magnetik alan içerisinde, elektronların çekirdek etrafındaki hareketleri, elektronların;

$$\omega = q B / 2 m c \quad (2.22)$$

frekanslı dönmelerin üst üste gelme durumları dışında, B alanının bulunmaması durumundaki hareketlerinin aynıdır. Alan yavaş bir şekilde uygulanırsa, dönen referans sistemindeki hareket, alanın uygulanmasından önce duran sistemdeki hareketin aynı olacaktır. Önce, çekirdek etrafındaki ortalama elektron akımı sıfır ise, magnetik akının uygulanması ile, çekirdek etrafında sınırlı bir akım doğar. Akım, uygulanan magnetik alana ters yönde magnetik momente eşittir. Larmor frekansı, alan merkezindeki orijinal hareketin frekansından çok küçük olduğu düşünülür. N tane elektronun Larmor dönmesi ile oluşan akım;

$$I=(\text{yük}).(\text{birim zamandaki dönme}) \quad (2.23)$$

Biçimindedir ve bu da;

$$I=(-Nq) (1/2\pi) (qB/2mc) \quad (2.24)$$

olur. Bir akım kangalının magnetik momenti ise, (akım) x (kangalın kesit alanı) olarak tanımlanabilir,  $r'$  yarıçaplı bir kangal için alan  $\pi r'^2$  alınırsa;

$$\mu = N q^2 B \langle r'^2 \rangle / 4 m c^2 \quad (2.25)$$

bulunur. Burada,  $\langle r'^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$  şeklinde, çekirdekten geçen alan eksenlerine göre elektronun dik uzaklığının karesinin ortalamasıdır. Elektronların çekirdekten kare ortalama uzaklıkları;

$$\langle R^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (2.26)$$

şeklindedir. Küresel simetrik bir yük dağılımı için  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$  alınabilir, böylece;

$$\langle R^2 \rangle = (3/2) \langle r^2 \rangle \quad (2.27)$$

olacaktır.  $\mu$  için yukarıda belirttiğimiz eşitlikten, birim hacim için diamagnetik alınganlık, birim hacimdeki atom sayısı  $Z$  ise;



$$\chi = Z \mu / B = - Z N q^2 \langle R^2 \rangle / 6 m c^2 \quad (2.28)$$

bulunur. Bu denklem klasik Langevin denklemidir. Böylece yalnız bir atomun, herhangi bir dış etki altında olmaksızın, diamagnetik alınganlık sabitinin bulunması, atomdaki elektron dağılımının  $\langle R^2 \rangle$  değerinin bulunması ile ortaya çıkarılabilecek kadar basitleştirilmiş olur. Dağılım kuantum mekaniği ile bulunabilir ve asal gazlar için nötral atom değeri çok kolay bir şekilde deneysel olarak elde edilebilir.

### 2.3.2. Paramagnetizma

Paramagnetizma, dışardan bir manyetik alan uygulanmadıkça madde içindeki atomik magnetik dipollerin rastgele yönelimidir. Magnetik alınganlığı ( $0 < \chi \leq 1$ ) artı olan maddeler veya maddenin içerisindeki farklı atomların manyetik momentlerinin birbiriyle etkileşimi çok küçük ise madde paramagnetik olarak sınıflandırılır. Manyetik alan uygulanmadıkça atomik manyetik momentler geliş güzel yönlendirilmiştir ve madde net bir bileşke manyetik momente sahip değildir. Elektronik paramagnetiklik, sisteminin toplam spininin sıfırdan farklı olduğu, elektron sayısı tek olan atomlarda, moleküllerde ve kristal yapı kusurlarında (serbest Na atomu, gaz halde NO,  $C(C_6H_5)_3$  gibi) iç kabuklarının bir kısmı doldurulmuş serbest atom ve iyonlarda ( $Mn^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $U^{4+}$  gibi) elektron sayısı çift olan az sayıdaki bazı bileşiklerde (moleküler oksijen gibi) ve metallerde görülür.

Birim hacimde  $Z$  tane atom olan maddeyi ele alalım. Her atom bir magnetik momente sahiptir. Bunların birbiriyle olan etkileşimlerinin zayıf olduğunu düşünelim, klasik teori manyetik momentlerin gelişigüzel dağıldığını söyler. Termal hal için mıknatıslanmayı yazarsak;

$$M = Z \mu L(x) \quad (2.29)$$

Burada  $L(x)$ : Langevin fonksiyonu olup aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \quad x \ll 1 \text{ ise} \quad L(x) = x/3 \text{ olur.}$$

$\chi$  magnetik alınganlık  $\mu$ ,  $k_b$ ,  $B$  ve  $T_c$  cinsinden yazılırsa;

$$\chi = \mu B / k_b T_c \quad (2.30)$$

Curie sabiti ve mıknatıslanma;

$$C = Z \mu^2 / 3 k_b \quad (2.31)$$

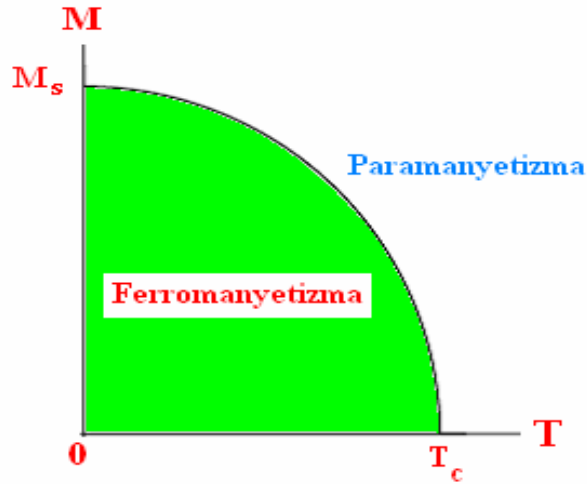
$$M = Z B \mu^2 / T_c k_b \quad (2.32)$$

Burada  $Z$  atom sayısını göstermektedir. Magnetik alınganlık;

$$\chi = M/B \quad (2.33)$$

ise buradan  $\chi$ 'nın  $C$  ve  $T_c$ 'le olan ilişkisi

$$\chi = M/B = Z \mu^2 / T_c k_b = C / T_c \quad (2.34)$$



Şekil 2.7. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi

(2.34) bağıntısı Curie kanunu olarak bilinir.  $T_c$  Curie sıcaklığı, kalıcı magnetizasyonun kaybolduğu sıcaklıktır. Madde bu sıcaklığa ulaştığında veya

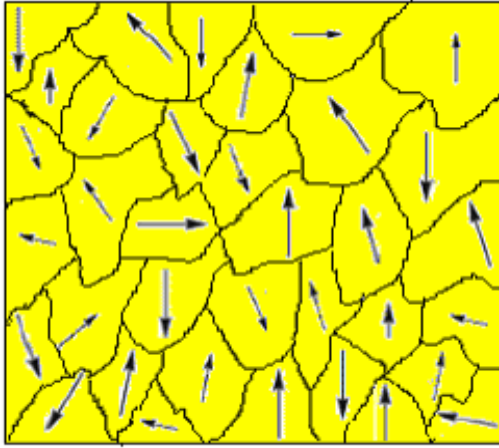
geçtiğinde madde kendiliğinden mıknatıslamasını kaybeder ve paramanyetik duruma geçer. Bu şekil 2.7’de görüldüğü gibi Curie sıcaklığının altında manyetik momentler birbirine paralel dizildiği için madde ferromanyetiktir.  $T_c$  Curie sıcaklığı, maddeden maddeye farklılık gösterir bazı maddeler için Çizelge 2.3’te görülmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı ferromanyetik maddelerin curie sıcaklıkları

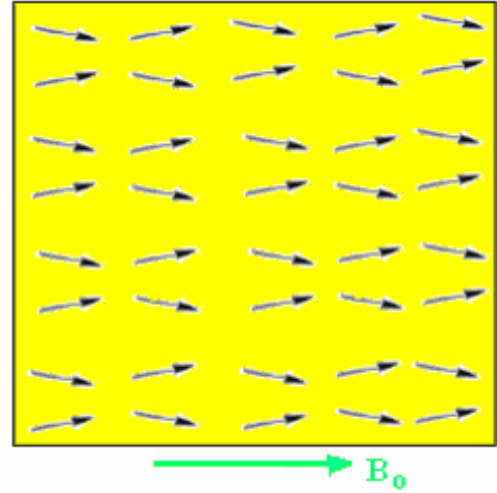
Madde	$T_c(K)$
Demir	1043
Kobalt	2394
Nikel	631
Gadalyonyum	317
$Fe_2O_3$	893

### 2.3.3. Ferromagnetizma-antiferromagnetizma-ferrimagnetizma

Atomik momentlerin etkileşimleri çok büyük ise madde üç önemli gruba ayrılır. Atomik momentler aynı yönde birbirine paralel olarak dizilmişse bu maddelere ferromagnetik maddeler denir. Zayıf bir dış manyetik alan uygulandığında bile manyetik dipol momentler birbirine paralel olmaya başlarlar. Bu özelliklerinden dolayı sürekli mıknatısların yapımında kullanılırlar. Demir, kobalt, nikel, gadolinyum ve disprorsiyum oldukça kuvvetli magnetik maddelerdir. Tüm ferromagnetik maddeler domain denilen küçük bölgelerden meydana gelirler. Farklı yönde yönelime sahip olan bölgeler bölge sınırları ile birbirinden ayrılırlar. Mıknatıslanmamış bir numunede, Şekil 2.8’de görüldüğü gibi bölgeler, toplam magnetik moment sıfır olacak biçimde sıralanmıştır. Buna karşın Şekil 2.9’da bir dış magnetik alan uygulandığında bölgeler hafifçe alan yönünde dönmeye başlarlar.

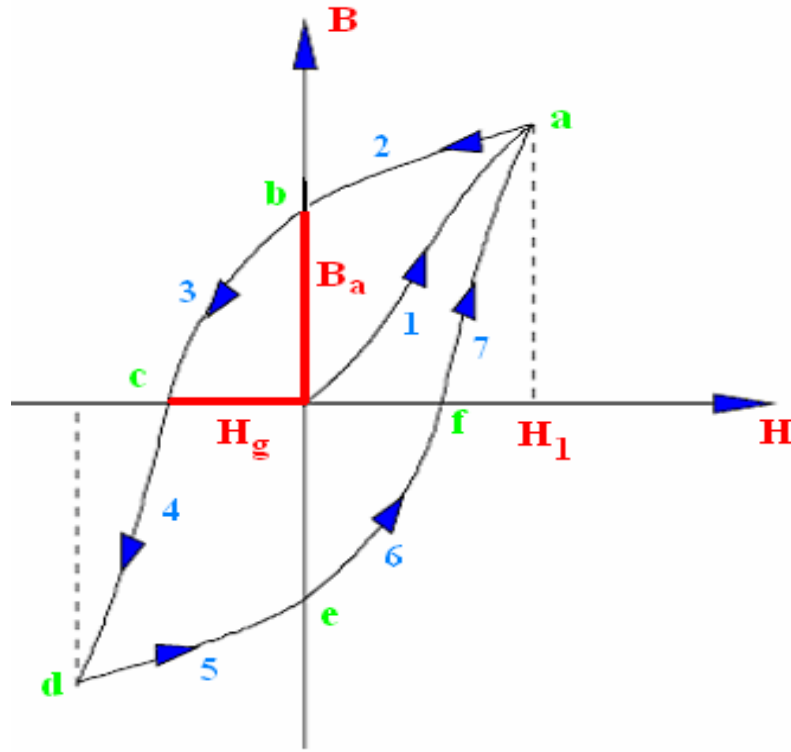


Şekil 2.8. Mıknatıslanmamış bir maddede rastgele momentlerin alan yönünde yönelimi



Şekil 2.9. Bir  $B_0$  dış alanı uygulandığında dipol yönlenmiş manyetik dipol momentler

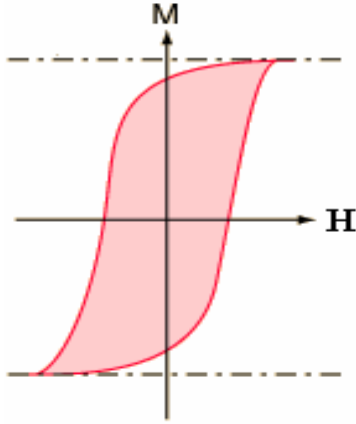
Manyetik alan kaldırıldığı zaman numune alan yönündeki mıknatıslanmasını koruyabilir. Ferromagnetik bir malzeme değiştirilebilen bir magnetik alan içerisine konulursa, magnetik alan şiddeti  $H$  ile  $B$  arasında bir hysteresis eğrisi oluşur. Buradaki  $B$ , manyetik maddenin oluşturduğu alan ile magnetik alan şiddeti  $H$ 'nin toplamına eşittir. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi dış manyetik alan arttıkça bölgeler daha çok paralel hale gelip, en sonunda a noktasında hemen hemen hepsi paralel hale geçer. Bu noktada numune doyum noktasına erişmiş olur. Dış alanı kaldırırsak eğri ab yolunu izler. B noktasında dış alan kaldırıldığı halde,  $B$  alanının sıfır olmadığını görürüz, bu durumda numunenin kalıcı mıknatıslanmaya sahip olduğu anlaşılır. Eğer alanı zıt yönde uygulayıp değerini arttırırsak bu sefer önce maddenin kalıcı mıknatıslanması bozulup c noktasında  $B=0$  olur. Uygulanan dış alan arttıkça ters yönde mıknatıslanma olur ve d noktasında tekrar doyuma kavuşur. Tekrar manyetik alan kaldırılıp ve yine ilk baştaki yönde uygulanırsa eğri def yolunu izler dış alan yeterince arttırılırsa, eğri a noktasına ulaşır. Çoğu kez ferromagnetik bir maddenin kalıcı mıknatıslanmaya sahip olduğu için belleğe sahip olduğu söylenir.



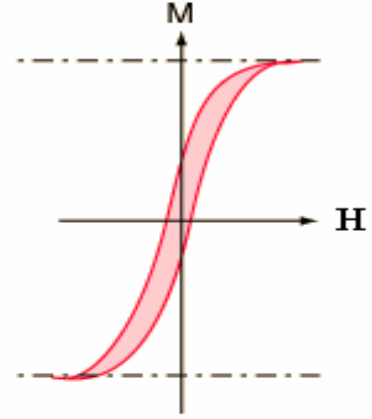
Şekil 2.10. Ferromanyetik bir maddenin hysteresis eğrisi

Şekil 2.10'daki  $O_b$  veya  $O_e$  manyetik alan değerleri, manyetik şiddetin ( $H = 0$ ) sifira indirildiği zamanki değerleridir. Bu değerlere malzemenin artık mıknatıslanması  $B_a$  denir.  $O_c$  ve  $O_f$  manyetik şiddet değerleri ise, malzemenin zıt yönde doymaya vardığından sonra manyetik alan değerinin sifira indirilmesi için gerekli zıt manyetik şiddettir. Bunlara giderici kuvvet  $H_g$  denilmektedir.

Hysteresis eğrisinin şekli ve büyüklüğü ferromanyetik maddenin özelliklerine ve uygulanan dış alan şiddetine bağlıdır. Sert ferromanyetik maddeler daimi mıknatıs yapımında kullanılır ve hysteresis eğrileri Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Bu mıknatıslanma kolaylıkla bir dış alan ile kaldırılamaz. Yumuşak ferromagnetik maddelerde dar bir hysteresis eğrisi ve küçük bir kalıcı mıknatıslanması vardır. Bu tür maddelerin hysteresis eğrisi, Şekil 2.12'de görülmektedir.

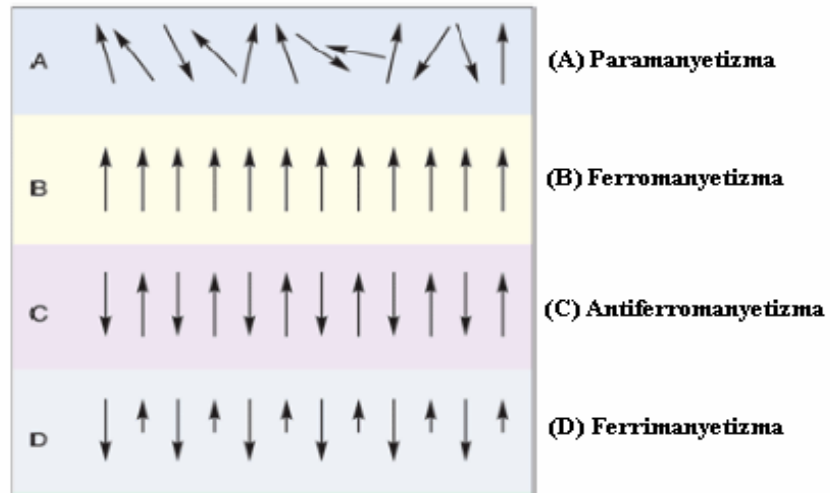


Şekil 2.11. Sert ferromanyetik bir malzemenin hysteresis eğrisi



Şekil 2.12. Yumuşak ferromanyetik bir malzemenin hysteresis eğrisi

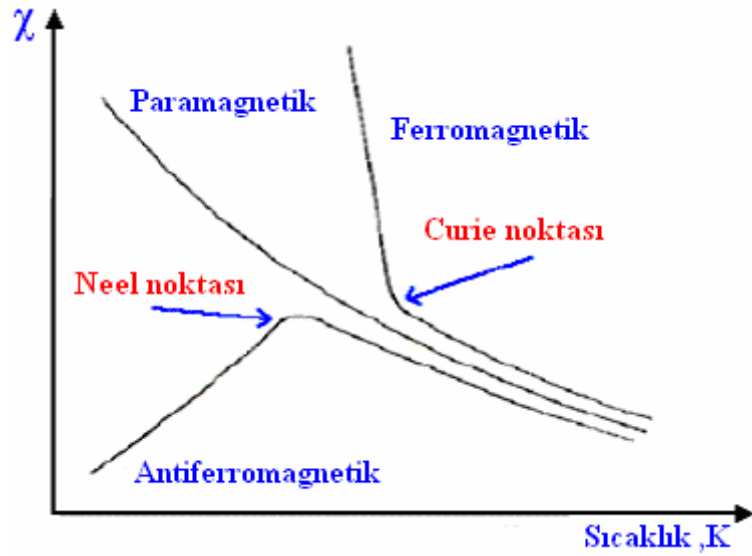
Bazı maddeler bir çok küçük magnetik gruplardan oluşmuştur. Grupların magnetik momentleri birbirine eşit ise ve ikili gruplar halinde birbirine zıt olacak biçimde yönelmişlerse, bu madde sıfır magnetik momente sahip olacaktır. Böyle maddelere anti-ferromagnetik maddeler denir. Grupların magnetik momentleri eşit değilse ve birbirlerine göre zıt yönde olurlar ve net bir bileşke momente sahip olurlarsa bu tür maddelere de ferrimagnetik maddeler denir. Magnetik maddeler için spin düzeni Şekil 2.13' te dir.



Şekil 2.13. Maddeye göre elektron spinlerinin sıralanış düzenleri

Antiferromanyetik maddelerde, sıcaklık attıkça  $\chi$  değeri artar. Paramanyetik maddelerde sıcaklık arttıkça  $\chi$  değeri değişmez veya azalır. Bazı maddeler, özellikle lantanitler, sıcaklık azaldıkça paramanyetikten, antiferromanyetiğe ve daha sonra ferromanyetiğe geçiş olur.

Ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler ısıtıldığında özelliklerini kaybedip, paramanyetiğe, geçiş yaparlar. Ferromanyetik maddeler için bu sıcaklığa Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) ve Antiferromanyetik maddeler için bu sıcaklığa Neel sıcaklığı ( $T_N$ ) adı verilir. Paramanyetik Ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler için geçiş sıcaklığı ve  $\chi$  'nın sıcaklıkla değişimi Şekil 2.14 'te görülmektedir.



Şekil 2.14. Sıcaklık ile  $\chi$  'nın değişimi

#### 2.4. Manyetodirenç

Manyetodirenç, bir dış manyetik alan tarafından indüklenen, az veya çok bütün metal ve yarı iletkenlerde gözlenen, bir olaydır. MR (manyetodirenç) manyetik alan uygulanarak büyük direncin azalması olarak tanımlanır. Bu olgu metal oksitlerin geçişlerinden ve iletim elektronunun spin saçılmalarına bağlı yöntemlerden ortaya çıkmasından gözlemlenmiştir. Bütün metaller manyetodirenç özelliği sergilemektedir ancak bu değişim oldukça küçük düzeyde(yüzde birkaç) kalmaktadır. Manyetik bir doğaya sahip olmayan Au gibi elementler küçük MR etki göstermektedir fakat bu değer, Fe ve Co gibi ferromanyetik elementlere göre, biraz daha fazladır(%15). MR etki sınıflandırılırken malzemelerin farklı manyetik sınıflara ait olması belirleyici bir durum oluşturmaktadır. Malzemelerin anizotropi sabitleri, kristal yapıları, kompozisyonları, saflıkları ve yapıdaki atomik düzenlerin uzunlukları gibi fiziksel özellikler MR etki üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Dolayısıyla malzemelerde farklı özellikler sergileyen MR davranışları görülmektedir. Bu farklı MR davranışları anizotropik, ordinary ve colossal manyetodirenç (CMR) malzemenin iç doğasının sonucu olarak ortaya çıkarken; giant ve tunneling manyetodirenç özellikleri malzeme üzerindeki dış etkilerin baskısıyla ortaya çıkmaktadır. Anizotropik manyetodirenç, uygulanan elektrik akımının numunenin iç manyetizasyonuna paralel veya dik olduğunda ortaya çıkan bir manyetodirenç türüdür. Bu manyetodirenç türü, iç manyetizasyonun uygulanan alan yönünde kolayca yöneldiği ferromanyetik(FM) malzemelerde ortaya çıkmaktadır. GMR ilk olarak “Moleküler Beam Epitaxy” yöntemiyle üretilen Fe/Cr/Fe sandviç yapılarında ve Fe/Cr tabakalarında gözlenmiştir. Bunun yanında GMR etki homojen dağılıma sahip olmayan amorf ve cluster yapılarında da gözlenen bir manyetodirenç türüdür. Amorf ya da granül yapıya sahip manyetik sistemlerde spinleri birbirlerine anti paralel yönelim gösteren grainler mevcuttur. Bunun sonucu olarak minimum iletkenliğe sahip yapılar oluşur. Manyetik alan etkisiyle bu anti paralel grainler paralel bir yönetime zorlanır. Böylelikle iletkenlik artarak büyük MR etki gösterirler.

Diğer bir MR, etkisi gösteren malzemeler poli kristal karışık değerlikli manganit ( $A_{1-x}A'_xMnO_3$ ) yapılarıdır. Bu tür yapılarda gözlenen MR etkinin orijini, GMR etkiyi yaratan sebeplerden oldukça farklı olduğundan ve meydana gelen %MR

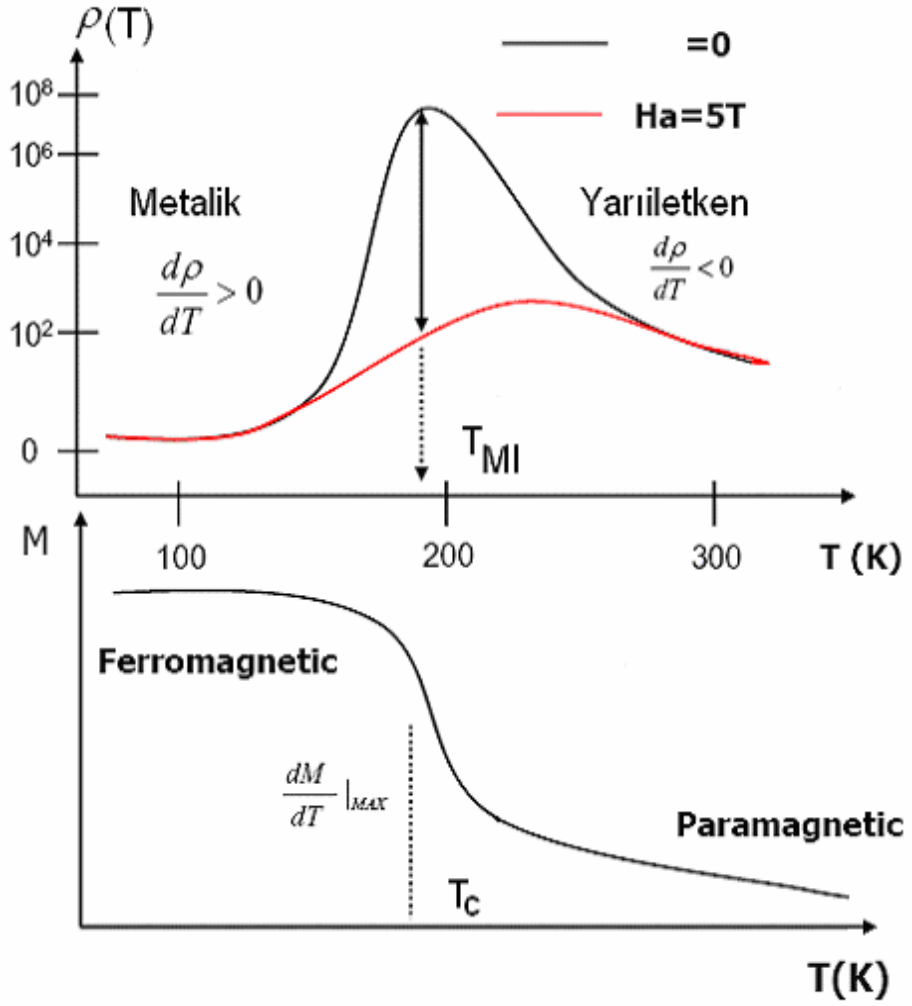


değişimi büyük farklılıklar taşıdığından, gözlenen manyetodirenç etki “Colossal Magnetoresistance”(CMR) olarak adlandırılmıştır. GMR etki malzemenin üzerinde etkili olan dış parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve  $T_c$  sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kendini gösterir. Diğer taraftan, CMR etki malzemenin iç parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır ve yalnızca  $T_c$  sıcaklığına yakın bölgede, metal-yalıtkan geçiş sıcaklığında kendini gösterir. Bunun sonucu olarak CMR etki, ferromanyetik olarak doyuma ulaşmış malzemede ani ve hızlı bir düşüş göstermektedir. Yüzde manyetodirenç, sayısal değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\%MR = \left[ \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right] \times 100 \quad (2.35)$$

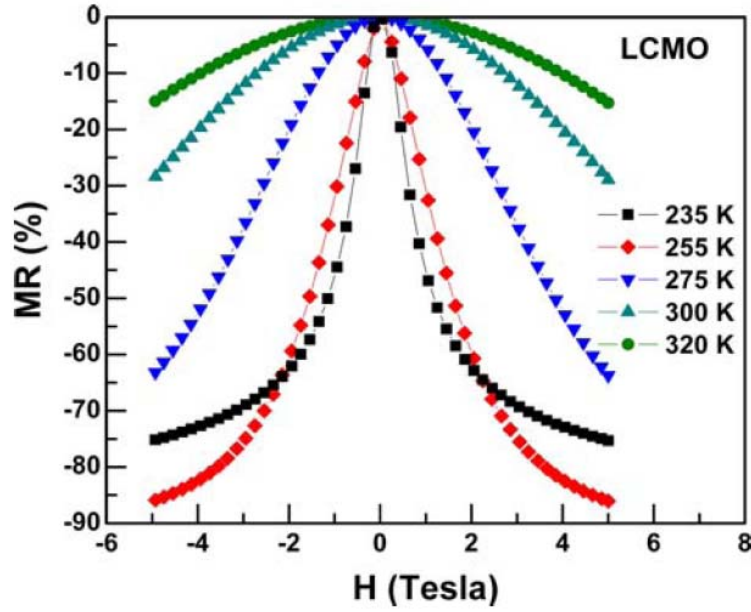
Burada  $\rho_H$  belli bir manyetik alan altındaki direnç değerini ve  $\rho_0$  ise sıfır manyetik alan altındaki direnç değerini göstermektedir. MR, direnç değerindeki artma veya azalmaya bağlı olarak pozitif ve negatif değerler alabilmektedir.

Şekil 2.15’te katkılanmış perovskite yapılı  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x=0.33$ ) tek kristalli MR özelliğini gösteren tipik bir örnektir. Direnç ölçümleri  $H=0$  Tesla ve  $H=5$  Teslalık manyetik alanlar altında yapılmıştır. Buradaki bileşiğin Curie sıcaklığı ( $T_c=195$  K), metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı olarak  $H=0$  Teslada alınan direnç eğrisinin tepe değeri olarak görülmektedir. Metal-yalıtkan geçiş sıcaklığının altında malzemenin direnç değerinde keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu sonuç perovskite yapılar için karakteristik bir direnç eğrisini ortaya koyması açısından önemlidir. Yüksek manyetik alana doğru gidildikçe metal-yalıtkan geçiş sıcaklığının daha büyük sıcaklıklara doğru kaydığı belirlenmiştir. Fakat manyetik alan olmadığında sıcaklık azalışı ile beraber dirençte de aşırı bir azalış görülür.  $T_c$  yakınında perovskite yapılı böyle magnetlerde bu tür negatif MR “büyük manyetorezistans” (CMR) olarak isimlendirildiği yıllar önce, metal oksitlerdeki faz geçişlerini inceleyen bilim adamları tarafından bilinmekteydi. Örneğin 1969’da  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  bileşiğinde  $T_c$  yakınında temel büyük MR’nin varlığını Searle ve Wang tarafından yayınlandı. Diğer taraftan yüksek hassasiyetli ve elektriklenmeye karşı hassas manyetik alan dedektörleri son zamanlarda endüstriyel alanda çok sık kullanılmaya başlandı.



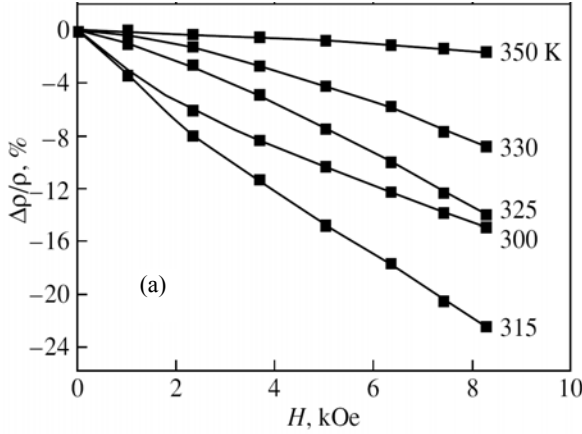
Şekil 2.15. Manyetik alan altında  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  tek kristalinin sıcaklıkla direnç ve faz değişimi

Film numunelerin yüzde manyetodirenç değerleri,  $\text{MR} = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0$  eşitliğiyle belirlenmiştir. Burada  $\rho_H$  ve  $\rho_0$  sırasıyla  $H=5$  T lık manyetik alan altında ve  $H=0$  T lık manyetik alan altında alınan direnç değerleridir.  $\text{LaCaMnO}$  film numuneler için MR nin sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.15'te verilirken, yine  $\text{LaCaMnO}$  numuneleri için MR nin manyetik alana bağlılığı, Şekil 2.16'da verilmektedir. Maksimum MR değişimi numunenin  $T_c$  ile tanımlanan Curie sıcaklığı civarında olduğu gözlenmiştir.

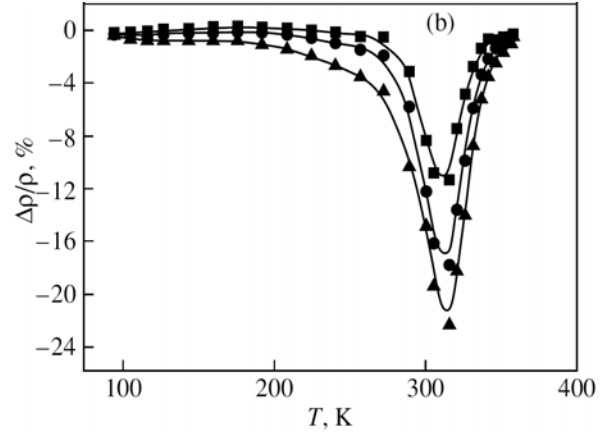


Şekil 2.16. LCMO numunesinin farklı sıcaklıklarda %MR değişiminin alana bağlılığı

LCMO yapısında Ca yerine Ba katkılanarak üretilen bir başka numuneyle ölçülen MR ve R-T değişimleri Şekil 2.17’de verilmektedir. Üretilen  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LBMO) numunesinin Curie sıcaklığı yaklaşık olarak  $T_c=310$  K olarak belirlenmiştir. Şekil 2.17’de  $T_c$  sıcaklığı civarında manyetodirenç değerinin uygulanan alana karşı değişimi verilmektedir. Yine Şekil 2.18’de Curie sıcaklığı civarında maksimum MR değişimi elde edilmiştir. 315 K de alın MR eğrisinde görülen maksimum değişim değeri %22.7 olarak ölçülmüştür. Ayrıca MR-T eğrilerinden artan manyetik alan değerlerinde metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan pik değerlerinin yüksek sıcaklığa doğru kaydığı da görülmektedir.



Şekil 2.17.  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  numunesinin % manyetodirenç (MR) değişiminin uygulanan bağli değişimi

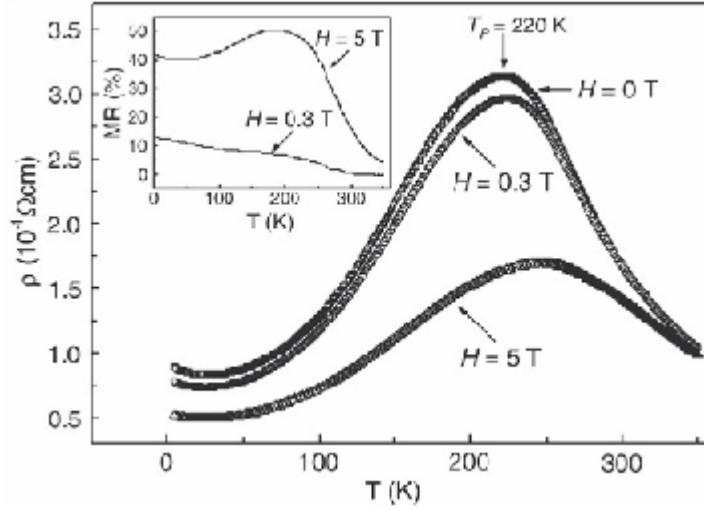


Şekil 2.18.  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  numunesinin % manyetodirenç (MR) değişiminin sıcaklığa bağlılığı

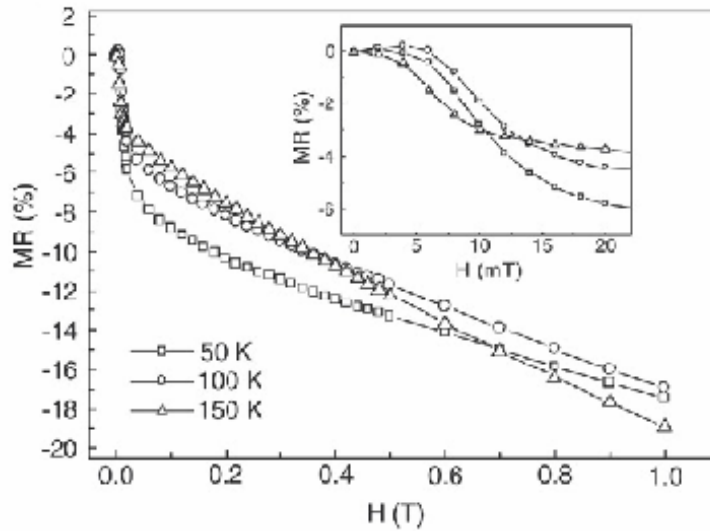
Perovskite manganit film numunelerde gözlenen çok büyük direnç ve manyetodirenç değişimi LCMO temelli film numunelerin üretimini hızlandırarak onlarla yapılan çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Bu tür film numunelerin sergiledikleri bu çok büyük direnç değişimleri CMR (Colossal Magnetoresistance) olarak isimlendirilmiştir. Film numuneler pek çok farklı teknikle hazırlanabilir. Bunlar, pulsed-laser deposition (PLD), solution deposition ve RF sputtering şeklinde oldukça farklı yöntemlerdir. Üretim maliyetinin daha ucuz olması sebebiyle solution deposition tekniği diğerlerine göre daha genel kullanılan bir teknik olmaktadır. Ancak bu teknikler malzeme oranının istenilen şekilde sağlanması açısından bazı güçlükler içermektedir. Solution teknikleri arasında en sık kullanılanlar, sol-gel, chemical solution deposition(CSD) ve metal-organik deposition tekniğidir.

Perovskite film numunelerle yürütülen bir başka çalışmada, Si (001) yarı iletken taban üzerinde  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  film oluşturularak manyetik ve direnç özellikleri incelenmiştir. Numune 750 °C de ısıtılan Si taban üzerine DC-magnetron sputtering tekniği ile kaplanmıştır. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak film numunelerin kalınlığı yaklaşık 300nm olarak belirlenmiştir. Şekil 2.19'da direncin 0, 0.3 ve 5 Tesla lık alanlarda sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. Yine aynı şekildeki iç eğride 0.3 ve 5 T lık alan değişimleri için MR-sıcaklık eğrisi verilmektedir. Tüm eğrilerde dış manyetik alan film düzlemine paralel şekilde uygulanarak ölçümler alınmıştır.

Direnç eğrisinden metal- -yalıtkan geçiş sıcaklığı 220 K olarak belirlenmiştir. Bu değer numunenin 224 K olan Curie sıcaklığına yakın bir değerdir. Şekil 2.20’de ise %MR değişiminin manyetik alana bağlılığı verilmektedir.



Şekil 2.19.  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  film numunenin direnç-sıcaklık eğrileri

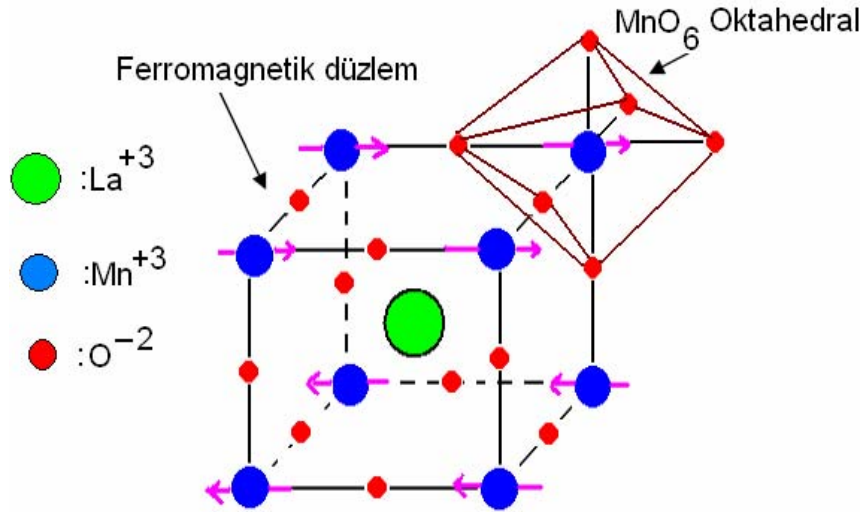


Şekil 2.20.  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  film numunenin Manyetodirenç-sıcaklık eğrileri

## 2.5. Perovskite Manganitler

### 2.5.1. Perovskite yapı ve özellikleri

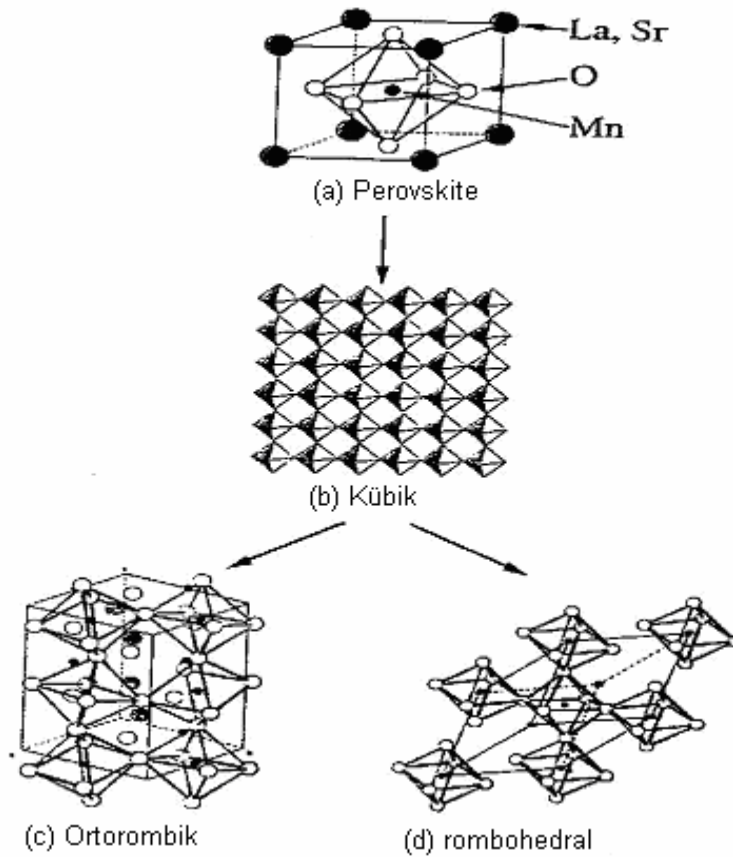
Perovskite yapılu manganitler  $RE_{1-x}AE_xMnO_3$  genel formülüne sahiptir. Burada RE +3 değerlikli La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Y v.b. nadir toprak elementlerini temsil eder. AE ise +2 değerlikli Sr, Ca ve Ba gibi toprak alkali iyonları temsil eder (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. İdeal perovskite kübik yapı

RE,AE yapısı (A yapılı perovskite olarak adlandırılır) bir çok durumda homojen katı solüsyon (Jel) durumundadır. Her bir manganetin elektronik yapısı ve özellikleri detaylı bir biçimde incelenmeden önce ilk olarak perovskite yapıdaki elektronik parametreler ile yapısal değişiklikler arasındaki ilişkiyi açıklamak faydalı olacaktır. Şekil 2.21'de görülen ideal kübik perovskite yapı, kristalde yer alan iyonların iyonik yarıçapları arasındaki uyumsuzluktan dolayı nadiren bulunur. İdeal bir perovskite elektriksel olarak yalıtkandır.  $LaMnO_3$  yapısına bakacak olursak yük dağılımı  $La^{3+}Mn^{3+}O^{2-}$  şeklinde olup bütün Mn iyonları  $Mn^{3+}$  durumunda olduğu için iletkenlik bandı tamamen dolu durumdadır.  $CaMnO_3$  de ise yük dağılımı  $Ca^{2+}Mn^{4+}O^{2-}$  şeklinde olup bütün Mn iyonları  $Mn^{4+}$  durumunda olup iletkenlik bandı tamamen boş durumdadır. Her iki örnekte yalıtkan özellik göstermektedir.

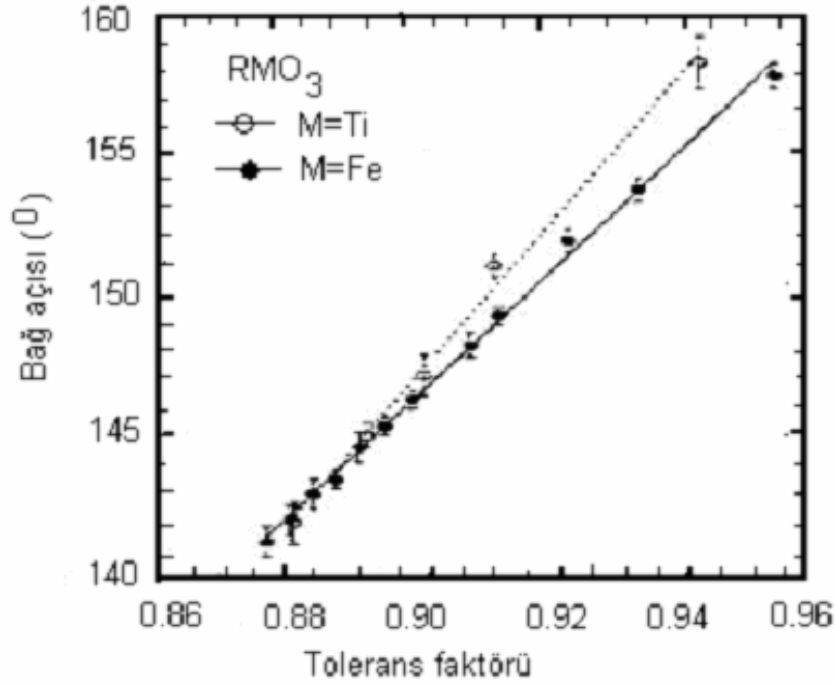
Perovskitlerin asıl ilginç olan özellikleri perovskite yapının simetrisinde bir bozulma olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Yapıdaki üç değerlikli nadir toprak elementleri ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) iki değerlikli alkalin grubu elementler ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) ile kısmen yer değiştirdiği zaman yapıdaki  $\text{Mn}^{3+}$  iyonlarının bir kısmı yük nötrlüğünü sağlamak için  $\text{Mn}^{4+}$  durumuna dönüşür ( $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ ). Bu durum yapıda hem  $\text{Mn}^{3+}$  iyonlarını hem de  $\text{Mn}^{4+}$  iyonlarının aynı anda belirli oranlarda bulunduğu karışık değerlikli durumu olarak adlandırılır. Yapının iki değerlikli bir iyon ile katkı edilmesi durumunda, iyonlar arasında iyonik yarıçapların uyumsuzluğuna bağlı olarak yapının simetrisinde birtakım bozulmalar meydana gelir.



Şekil 2.22.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  kristalinin ortorombik ( $P_{bmm}$ ) ve rombohedral ( $R\bar{3}c$ ) faz yapıları

Örgü bozulmasının ana kaynaklarından biri Jahn Teller efektidir. Jahn Teller efekti ile  $MnO_6$ 'nın örgü yapısı oktahedran örgüye geçer.  $Mn^{+3}$  iki kez dejenere olan  $e_g$  seviyesi orbitallerinin yüksek spinli ( $S=2$ ) olması Jahn Teller örgü biçim bozulmasının doğal sonucudur. Diğer örgü bozukluğu perovskite yapıdaki  $MnO_6$  oktahedral örneğin bağlantı biçiminden kaynaklanır. Bu yapı rombohedral ve ortorombik örgüler biçiminde şekillenir. Bu biçimlenme Şekil 2.22'de görülmektedir. Perovskite yapının bozulması,  $MnO_6$  oktahedral yapısı değişken hacim gösterir.  $ABO_3$  ( $A=RE_{1-x}AE_x$  ve  $B=Mn$ ) biçiminde perovskite yapının örgü biçim bozulması tolerans faktörü denilen  $t$  ile ifade edilir. Tolerans faktörünün bağ açısı ile değişimi Şekil 2.23'te dir.

$$t = (\langle r_A \rangle + r_O) / \sqrt{2} (\langle r_B \rangle + r_O) \quad (2.36)$$



Şekil 2.23.  $RMO_3$  ( $M=Ti$  ve  $Fe$ ) kristalinin bağ açısının tolerans faktörüne bağlı değişimi

Burada,  $r_i$  ( $i=A,B$  veya  $O$ ) her bir elementin iyonik yarı çap ölçüsünü gösterir.  $AO$  ve  $BO_2$  düzlemlerine ait örgü dizilimlerinin tanımlanması ile tolerans faktörü  $t$  ölçülür. Tolerans faktörü 1'e yakın ise perovskite kübik yapı gerçek perovskite yapıdır. Tolerans faktörü ve  $r_A$  eşit olarak azaldığında örgü yapısı rombohedral



( $0.96 < t < 1$ ) ve ( $t < 0.96$ ) ise ortorombiktir. Tolerans faktörünün değişmesi durumunda B-O-B'da bağ açısı eğrilir ve  $180^\circ$  den kayar. Bu yüzden B'ler arasındaki atlama olasılığı azalır. Böylece perovskite manganitlerde yapı ile manyetik ve elektriksel özellikler arasında çok sıkı bir ilişki vardır. Burada manyetik ve elektriksel özelliklerin değişik davranışlar göstermesinde etkin olan geometriksel parametrelerden biri B-O-B bağ açısı diğeri ise B-O bağ uzunluğudur. Her iki parametrede yapıya eklenen iyonların iyonik yarıçaplarına ve tolerans faktörüne bağlı olarak büyük değişimler göstermektedir. Yapıdaki bu değişim elektriksel, optik, elastik, manyetik ve diğer fiziksel özelliklerin değişmesine neden olacaktır. Buna bağlı olarak yapı yalıtkan, yarıiletken veya iletken özellik gösterebilmektedir.. Ortorombik örgü durumunda ( $GdFeO_3$  örgü tipi) bağ açısı  $f$  ile orantılı olarak değişir. Bu değişime örnek olarak B=Fe ve Ti için Şekil 2.18 de A ve B'nin türüne bakılmaksızın örneklenmiştir. B atomunun d elektronu ile komşu B atomu arasında geçiş transferinden önce bağ açısının değişimi hareketli d elektronunun geçiş etkileşimini etkiler. B atomu süper exchange yüzünden B atomları arasındaki oksijenin 2p orbitali tarafından etkilenir. Buna örnek olarak  $GdFeO_3$  örgü yapısında 3d'nin  $e_g$  seviyesi ile 2p'nin  $\sigma$  seviyesinin kendi aralarında hibritleşmesi verilebilir.  $t_{2g}$  elektronları tıpkı metalik yapıdaki lokal spinler gibi davranır. Lokalleştirilmiş elektronlar durumunda B atomunun d orbitali elektronlarının kendi aralarında etkilemeleri durumunda karşılıklı geçiş etkileşiminin kaynağı lokal d elektron spinleri arasındaki süper exchange etkileşiminden kaynaklanır. Bu sebepten dolayı tolerans faktörü veya kristal biçiminin değişim etkisi sadece ferromanyetik DE (Double Exchange) 'ye bağlı değildir. Aynı zamanda süper exchange enerjisine de bağlıdır.

Perovskite ve benzer yapılarda önemli bir özellik yapıdaki A'nın içeriğinin değişmesine pek yatkın olmamasına rağmen, bileşiğin yapısı taşıyıcıların katkılanması yöntemine çok uygun olmasıdır. Örnek olarak  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 'ün homojen çözültisi oluşturulduğunda x'in değeri 0'dan 1'e kadar değişir. AE=Sr ise x'in değeri 0.7'ye kadar değişebilir. Yüksek basınç altında bu değer 1'e kadar değişebilir.  $RE_{1-x}AE_xMnO_3$  bileşiğinde Mn'nin değerliği en çok +4 kadar çeşitli değerler alabilir. Yani x Mn başına düşen x oranında  $e_g$  elektron seviyesinde boşluk oluşturulur.

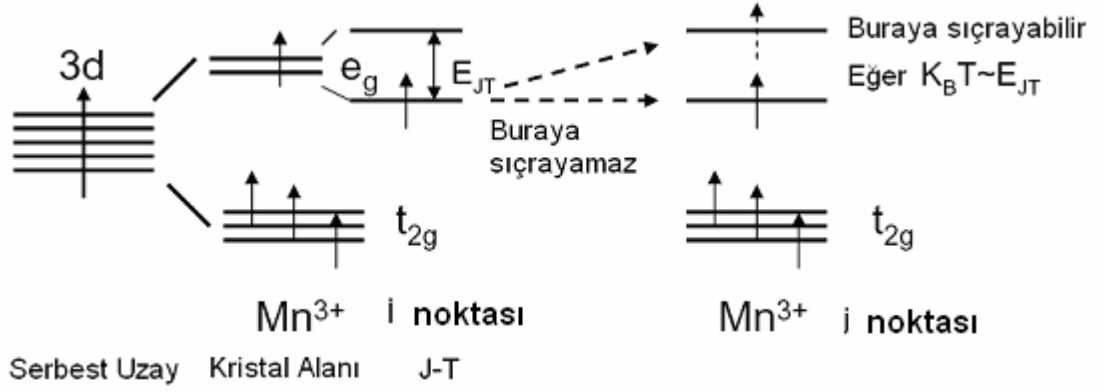
### 2.5.2. Perovskite yapılı manyetik malzemelerde temel elektronik ve örgü etkileşimleri

MR (manyetodirenç) manyetik alan uygulanarak büyük direncin azalması olarak tanımlanmıştır. Ana bileşik olan  $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}^{-2}_3$  katkılanmadan önce anti ferromagnetik ideal kübik yapıda olup cisim merkezli ve yüzey merkezli yapıların birleşiminden oluşmaktadır. İdeal yapıda Mn-O-Mn bağ açısı  $180^0$  dir. Yapının ideal kübik yapısı hafif biçimde kübik yapıdan kaymıştır ( Şekil 2.16).  $\text{Mn}(t_{2g})\text{-O}(2p)\text{-Mn}(t_{2g})$  arasında oksijenden dolayı süper exchange gözlenir. Bu değişim enerjisi;

$$\Delta E = - 2 J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (2.37)$$

Biçiminde ifade edilebilir. Burada i ve j herhangi iki noktadaki  $\text{Mn}^{+4}$  ve  $\text{Mn}^{+3}$  konumunu ifade etmektedir.

Katkı yapılmamış temel yapının kübik yapıdan hafif bir bozulma olduğunu söylemiştik. Bundan başka örgüde Jahn-Teller etkisinden dolayı oktahedral yapıda  $e_g$  enerji seviyesinde yarılmalar meydana gelmesine neden olur. Bu yarıma aşağıdaki şekil 2.24'te görülmektedir.

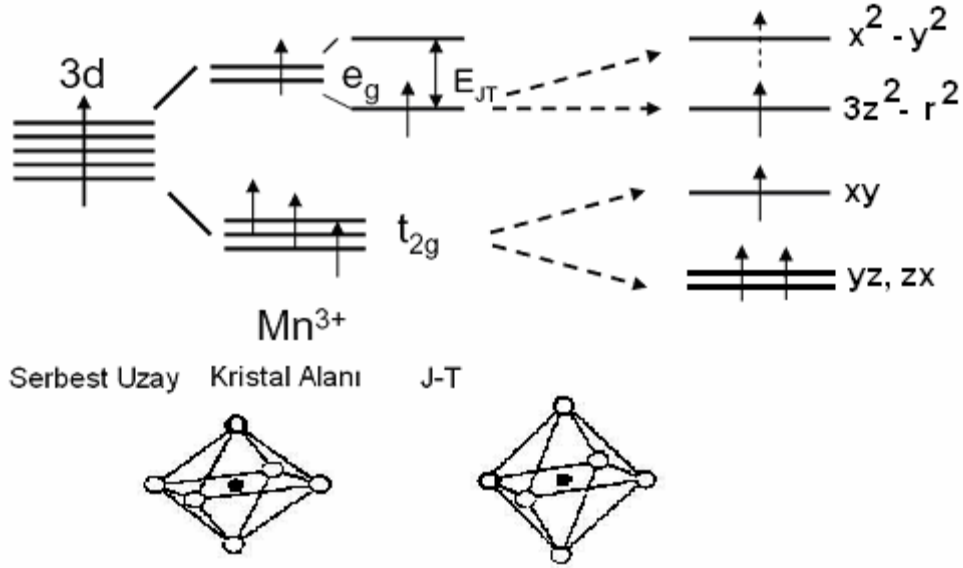


Şekil 2.24. Jahn Teller etkisi sonucu kristal enerji seviyesinde yarılmalar

$K_B T$  ( $T=300$  K)  $< E_{JT}$  ise  $\text{LaMnO}_3$  yalıtkandır. Örgü bozulmasından önce Mn-O-Mn bağ açısı  $180^\circ$  den daha küçüktür. Dolayısıyla temel bileşik yalıtkan anti ferromagnetik yapıdadır.

$\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$  bileşiğindeki manganez (Mn) iyonu oktahedral oksijen tarafından çevrilir. Şekil 2.25'te Mn yapısındaki 3d kristal orbitalleri dejenereliği kısmen arttırmak için oktahedral yapıda düzenlenmiştir. Düşük seviye olan  $t_{2g}$  'de  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  ve  $d_{yz}$  varken yüksek seviyedeki  $e_g$  'de  $d_{x^2-y^2}$  ve  $d_{3z^2-r^2}$  seviyeleri vardır. Kristalin 3d orbitalindeki  $e_g$  ve  $t_{2g}$  seviyeleri arasındaki enerji farkı yaklaşık 1eV dir.  $\text{Mn}^{+3}$  temel bileşiklerde  $t_{2g}^3 e_g^1$  elektron konfigürasyonunu gösterir (Toplam spin 2). Tüm 3d elektronları birbirini itme etkisi altındadır. Hatta  $e_g$  seviyesi elektronları 2p orbitalleri ile güçlü bir biçimde hibritleşmişlerdir.  $e_g$  seviyesi elektronları veya katkısız taşıyıcılar temel  $\text{Mn}^{+3}$  bileşiğinde yerleşmeye eğilimlidirler. Bu form "mott" yalıtkan diye isimlendirilir. Kristal yapının  $e_g$  seviyesinde holler veya elektron boşluğu yaratıldığında  $e_g$  seviyesindeki elektronlar serbest gezebilir ve iletim elektronlarının rolüne girebilirler. Katkılama yöntemi, Mn yapıdaki  $\text{Mn}^{+4}$  yükünün serbest hareketini oluşturmaya benzer. Buna karşıt olarak 2p orbitalleri ile daha az hibritleşen ve kristal yarıma alanı ile kararlı hale gelen  $t_{2g}$  elektronları sürekli metalik yapının içinde bile yerel spin ( $S=3/2$ ) olacak biçimde şekillenir ve kuvvetli bağlanma etkisi ile daimi yerel elektronmuş gibi görünürler.  $E_g$  elektronu spini ( $S=1/2$ ) ve  $t_{2g}$  yerel elektronu spini ( $S=3/2$ ) kuvvetli çiftlenimden dolayı 3d orbitallerindeki spin ve yük bölgelerinin ayrışmasında önemli rol oynar. Bu etki yapıdaki ferromanyetik çiftlenimden dolayı değil, Hund kuralından kaynaklanır.

Değişen enerji  $J_H$  (Hund kuralı çiftlenim enerjisi) magnet için 2-3 eV büyüklüğündedir.



Şekil 2.25. Jahn-Teller etkisi ile biçim değiştiren  $MnO_3$ 'te dejenere durumu

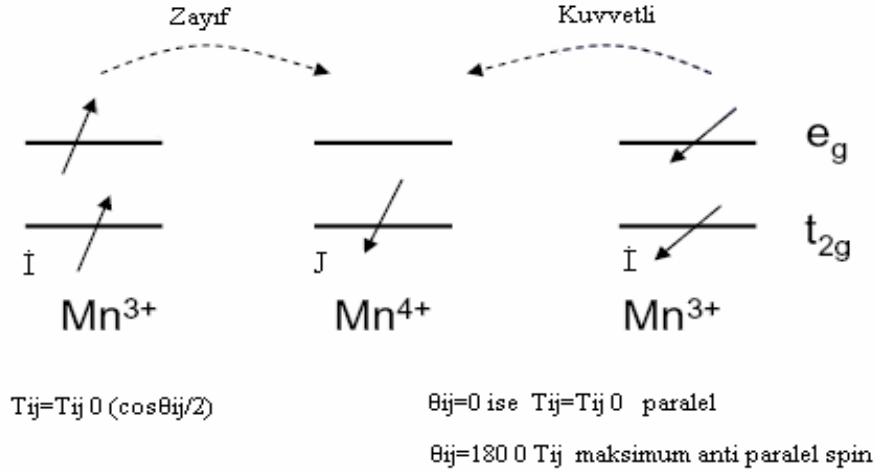
Kuvvetli çiftlenim durumunda limit  $J_H/ T_{IJ}$  oranı sonsuzda iken  $T_{IJ}$  etkin geçiş etkileşimi açıklanabilir.  $T_{IJ}$  etkin geçiş etkileşimi Anderson-Hasegawa eşitliği ile açıklanabilir.

$$T_{IJ} = T_{IJ}^0 [\cos(\theta_i/2) \cos(\theta_j/2) + \exp[i(\phi_i - \phi_j)] \sin(\theta_i/2) \sin(\theta_j/2)] \quad (2.38)$$

Buradaki spinler birim vektörlerle tanımlanan klasik nesnelere gibi davranırlar. Bu eşitlikte  $\theta_i$ ,  $\phi_i$  ve  $\theta_j$ ,  $\phi_j$  i ve j noktalarındaki spinler arasındaki polar açılardır. Yani, saf magnetteki etkin spin geçişi (klasik) spinler arasındaki  $\theta_{ij}$  açısına bağlıdır. Bu denklem aşağıdaki gibi indirgenebilir. Mn'deki i ve j noktalarındaki Mn spinlerinin geçiş ihtimali  $T_{IJ}$ ;

$$T_{IJ} = T_{IJ}^0 \cos(\theta_{ij}/2) \quad (2.39)$$

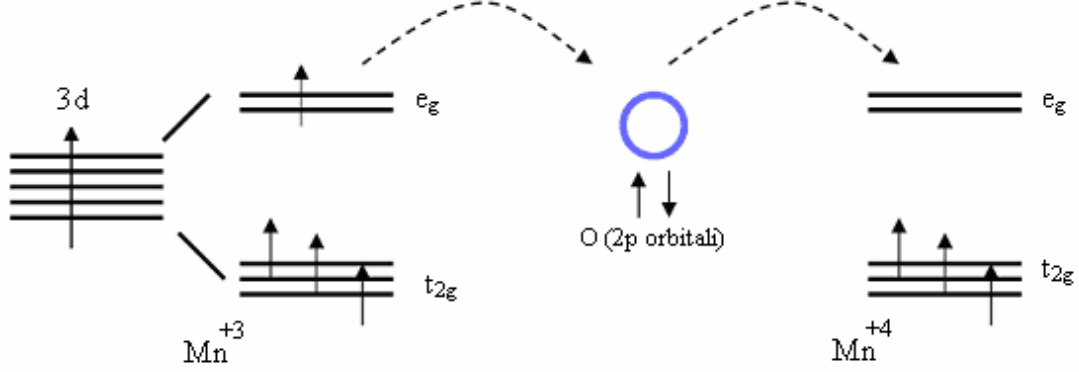
ifadesi geçiş olasılığı integrali olarak ifade edilir. Paramagnetik fazda  $\theta_{ij}$ ,  $t_{2g}$  seviyesindeki  $i$  ve  $j$  noktalarındaki Mn  $t_{2g}$  spinleri arasındaki açıdır. Bu spinler arasındaki açı malzemenin direncinde önemli rol oynar. Açı maksimum olduğunda  $\theta_{ij}=180^\circ$  spinler birbirine zıt olur ve geçiş ihtimali yüksek ( $T_{ij}=0$ ),  $\theta_{ij}=0$  olduğunda  $T_{ij}$  maksimum olur. Spinlerin bu durumları Şekil 2.26'da dir.



Şekil 2.26.  $i$  ve  $j$  noktalarındaki Mn ana spinlerinin paramagnetik fazdaki durumları

Ferromanyetik etkileşim iletim elektronunun spininin değişimi vasıtasıyla oluşan çiftlenme ile yerel spin çiftlenimi DE (Double Exchange) etkileşimi olarak isimlendirilir. DE etkileşimi Şekil 2.22 de dir. Bu etkileşimde  $Mn^{+3}$  'teki  $e_g$  enerji seviyesindeki elektron  $O^{2-}$  deki  $2p$  orbitaline, eş zamanlı olarak  $O^{2-}$  deki  $2p$  orbitalinden bir elektron  $Mn^{+4}$  'teki  $e_g$  boş enerji seviyesine atlar. Bu terim iki adet Mn yapısı arasındaki  $O^{2-}$ 'nin  $2p$  orbitallerinde karşılıklı olarak iki elektronun değişimi Zener tarafından düşünülmüştür. Bu biçimde ferromagnet içerisinde meydana gelen bu ani durum Curie sıcaklığı yakınında meydana gelen MR kadar büyüktür.  $E_g$  seviyesinde meydana getirilen holler  $e_g$  elektronlarının yerel spinlere göre hareket etmesi beklenir. Bu durumda ferromanyetik yapının iletim elektronunun kinetik enerjisi artırılarak dengelenir ( $\theta_{ij}=0$ ). Sıcaklık  $T_c$  sıcaklığının yakınına veya üstüne çıkarıldığında, dinamik olarak spin dağılımı düzensizleşir ve buna uygun olarak diğer bir orbitale geçiş etkileşimi de düzensizlik ve düzensizliğin miktarı ile orantılı olarak değişir. Bu olgu direncin  $T_c$  sıcaklığının yakınında veya üstünde artmasına neden olur. Dolayısıyla yerel spinler manyetik alan ile düzenli hale getirilmeden önce CMR

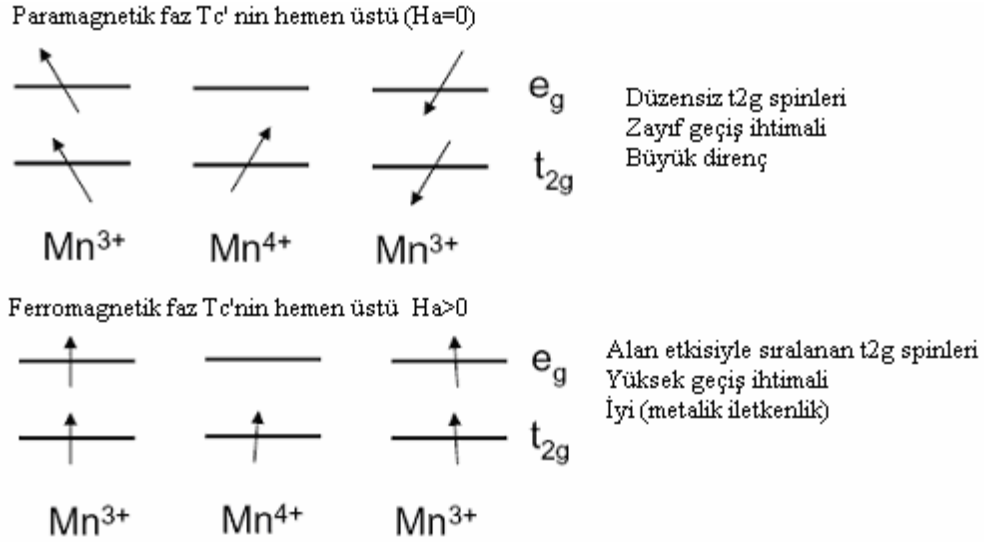
$T_c$  sıcaklığının yakınında beklenebilir(Şekil 2.27). Bu DE modelinde  $T_c$  sıcaklığının yakınında magnet için gözlenen en basit bir açıklamasıdır.



Şekil 2.27. DE(double exchange) mekanizmasının özelliklerinin şematığı

CMR fiziğinin karmaşık olduğu açıktır. Yukarıda anlatılan çift değişim (DE) den sonra deneysel olarak bu özelliklerin gözlenmesi diğer önemli faktörlerdendir. Bu özellikler; elektron-örgü etkileşimi,  $t_{2g}$  yerel spinleri arasında antiferromanyetik süper değişim,  $e_g$  orbitalleri arasında değiş-tokuş etkileşimi ve  $e_g$  elektronları arasında coulomb etkileşimi bu özelliklere örnek olarak verilebilir. Bu etkileşimler genellikle ferromanyetik DE etkileşim, CMR veya indüklenmiş metal-yalıtkan geçişi gibi olaylarla tanımlanır. Uygulanan magnetik alana bağlı olarak metal-yalıtkan geçişinin öncesinde ve sonrasında  $Mn^{4+}$  ve  $Mn^{3+}$  spin durumları ve yapının bulunduğu faz durumu Şekil 2.28'de görülmektedir.

Yukarıdaki etkileşimlerden DE etkileşimi hariç, önemli elektron-örgü etkileşim Jahn-Teller tipi (oksijen atomunun sapması ile  $e_g$  elektronlarının çiftlenmesi) etkileşimden kaynaklanır. Jahn-Teller tipi örgü etkileşimi örgünün biçimini değiştirerek dejenereliği yükseltir ve dejenere d orbitalleri konfigürasyonunda sık sık düşük elektronik enerjiler görülür.



Şekil 2.28. Uygulanan magnetik alana bağlı olarak Tc yakınında  $e_g$  ve  $t_{2g}$  spin durumları

Örneğin  $Mn^{+3}$  ve  $Ni^{+3}$  'teki bir  $e_g$  elektronu veya bir  $e_g$  holü. Jahn Teller etkisi tüm kristalde toplam olarak ve metal (örneğin Mn-O) da ise her tarafta aynı değişim fark edilir. Tipik olarak bu etki  $LaMnO_3$  'teki serbest  $e_g$  holleri (veya serbest hareket eden  $Mn^{+4}$  yükleri) bileşiğin statik yapısını bozduğu açıktır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Giriş

Sol-jel metodu, yüksek kaliteli seramik ve camların yapımında kullanılan bir teknolojidir. Son yıllarda bu teknik ince film ve farklı maddelerin kaplanmasına kadar genişlemiştir. Özellikle ferroelektrik PZT, manyetik film L(C,B,S)MO, süper iletken YBCO, iletken İTO, optiksel ve korunma amaçlı kompleks oksit kaplamalarla ilgilenilmiştir (Sayer, 1990). Kaplamalar, sol-jel metodu uygulamalarının en önemli kısmını oluşturur. Çünkü düşük sıcaklıklarda sıvı solüsyonlar kullanarak, çeşitli alt taşlar üzerine tam dengedeki kimyasal bileşenlerden katı ince filmlerin yapımına olanak verir. Bir çok sol-jel kaplama çeşitlerinin incelenmesi 1992'ye kadar rapor edildi (Sakka ve Yoko, 1992). Kaplamalar, homojen sıvı içinde dağılmış kimyasal bileşenlerin reaksiyona girmeleri ile sol-jel işlemi başlar. Gözenekli ve ıslak jel ilk katı üründür. Jel ısıtılınca su ve çözünen buharlaştığı gözlenir. Bu işlemden sonra organikler, OH grupları ve gözenekler ortadan kalkar (Mackenzie, 2000). Sol-Jel daldırarak kaplama yöntemini uygulamak bu çalışmada kullanılan sistem aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- Maksimum 1200 °C sıcaklıkta çalışan dikey konumlu fırın (Şekil 3.4)
- 20 cm çapında dört tane makara (Şekil 3.4)
- Numunenin hareket kontrolünü sağlayan 3 adet kontaktör
- 1000 °C sıcaklığa dayanıklı 5m kantal teli
- 10A-10V güç kaynağı, kontaktör (Şekil 3.4)
- Fırının ısısını ölçen harici K-tipi termocift
- DC motor

1200 °C sıcaklıkta çalışan çalışan 60 cm eninde 120 cm boyunda dikey konumlu fırın içerisinde heloizidal direnç telleri bulunmaktadır. Elektriksel izolasyonu ve fırının içerisine sıcaklığın homojen dağılmasını sağlayan, iç yarı çapı 8 cm olan seramik tüp helizoidal direnç tellerinin içine yerleştirilmiştir.

Numunenin hareketi alüminyum malzemedan üretilen 20 cm çapındaki makaralar tarafından sağlanmaktadır. 5m uzunluğunda ve 1000°C sıcaklığa dayanabilen NiCr kangal tel, makaralardan geçirilerek her bir ucuna titreşimi



engellemek ve dengeyi sağlamak için birer kg ağırlıklar takılmıştır. Fırın içindeki ısı değişimi, harici K- tipi kullanılarak ayarlanmış ve numune hızının ayarlanması içinde 10A-10V'a kadar çalışan güç kaynağı kullanılarak elde edilmiştir.

Çözeltiler Alfa-Aeiser, Aldrich ve Merck firmalarında mevcut olan kimyasal malzemeler kullanılarak elde edilmiştir. Çözeltileri istenilen hızda karıştırmak ve istenilen sıcaklıkta hazırlamak için Heidolp 3000 marka manyetik karıştırıcı, toz kimyasalları tartmak için Precisa marka 0.0001gr hassasiyetli analitik terazi ve çözeltinin pH değeri masa üstü Hana marka pH metre kullanıldı. Çözeltiler çeker ocak içerisinde hazırlandı.

### 3.2. Çözeltilerin Elde Edilmesi

Sol-jel yöntemi ile elde edilecek numunelerin alttaşları temiz olmalıdır. Bu faktör ince filmin kaliteli olmasında önemlidir. Bu yüzden film alttaşları saf sudan geçirildi. Asetonla temizlendi ve kurutulduktan sonra kaplandı.

#### 3.2.1. $La_{2/3}Ca_{1/2}MnO_3$ çözeltisinin hazırlanması

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (% 99 Alfa Aser),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözüldürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve trietanol ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.70 olarak ölçüldü.  $La_{2/3}Ca_{1/2}MnO_3$  çözeltisinin hazırlanmasında farklı miktarda çözücüler ve saydamlaştırıcılar kullanılarak A4, A6 ve A12 çözeltileri hazırlandı. Bunların elde edilişi aşağıda açıklanmıştır.  $La_{2/3}Ca_{1/2}MnO_3$  ince filminin elde edilişi Şekil 3.1'dedir.

##### 3.2.1.1. A4 çözeltisi

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (% 99 Aldrich),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda

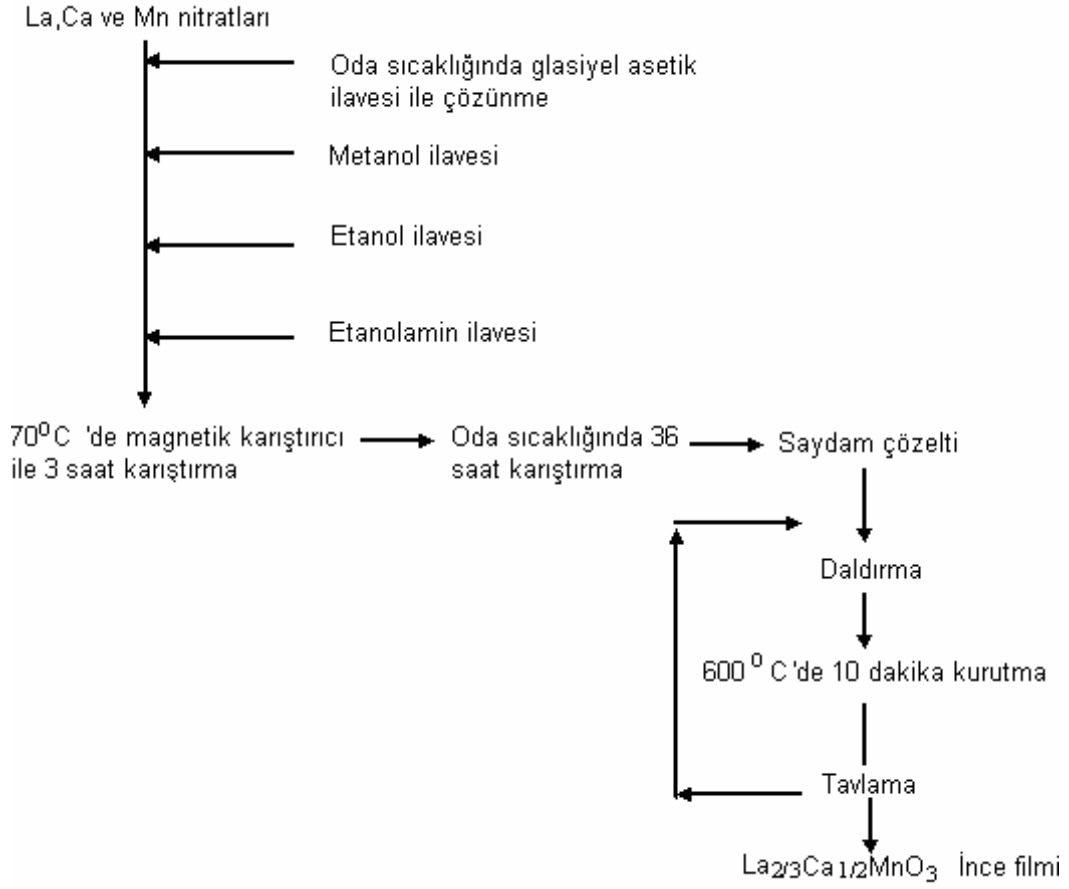
sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat 70<sup>0</sup>C'de ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.70 olarak ölçüldü.

### 3.2.1.2. A6 çözeltisi

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (% 99 Alfa Aser), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (%99.9 Alfa Aser) ve Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O (% 99.9 Aldrich) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için A4 çözeltisinden farklı olarak eklenen etanol ve metanol miktarı arttırıldı. Uygun miktarda etanolamin ve trietanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat 70<sup>0</sup>C'de ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 5.09 olarak ölçüldü.

### 3.2.1.3. A12 çözeltisi

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (% 99 Alfa Aser), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (%99.9 Aldrich) ve Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Sonra PVP(plyvinylpyrrolidone) metanol ve glasiyel asetik asitte çözündürüldü. Bu iki farklı karışım birbirine ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat 70<sup>0</sup>C'de ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.32 olarak ölçüldü.



Şekil 3.1.  $La_{2/3}Ca_{1/2}MnO_3$  ince filminin elde edilişi

### 3.2.2. $La_{2/3}Ba_{1/2}MnO_3$ çözeltisinin hazırlanması

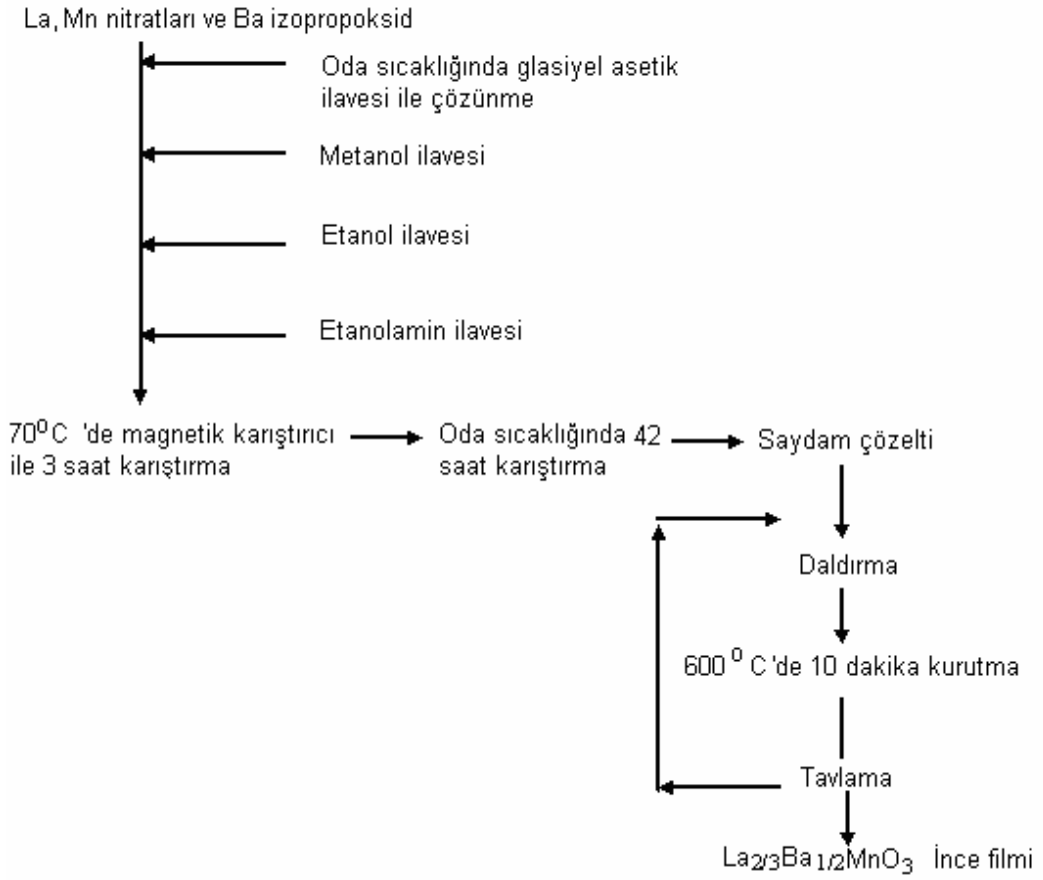
$Ba(OCH(CH_3)_2)_2$  (% 99.5 Alfa Aser),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözdürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat  $70^\circ C$ 'de ısıtıldıktan sonra 42 saat oda sıcaklığında uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.77 olarak ölçüldü.  $La_{2/3}Ba_{1/2}MnO_3$  çözeltisinin hazırlanmasında farklı miktarda çözücüler ve saydamlaştırıcılar kullanılarak A15 ve A19 çözeltileri hazırlandı. Bunların elde edilişi aşağıda açıklanmıştır.  $La_{2/3}Ba_{1/2}MnO_3$  ince filminin elde edilişi Şekil 3.2' dir.

### 3.2.2.1. A15 çözeltisinin hazırlanması

Ba (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (% 99.5 Alfa Aser), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (%99.9 Alfa Aser) ve Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat 70<sup>0</sup>C’de ısıtıldıktan sonra 42 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.77 olarak ölçüldü.

### 3.2.2.2. A19 çözeltisinin hazırlanması

Ba(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (% 99.5 Alfa Aser), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (%99.9 Alfa Aser) ve Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Sonra PVP(plyvinylpyrrolidone) metanol ve glasiyel asetik asitte çözündürüldü. Bu iki farklı karışım birbirine ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat 70<sup>0</sup>C’de ısıtıldıktan sonra 42 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.48 olarak ölçüldü.



Şekil 3.2.  $La_{2/3}Ba_{1/2}MnO_3$  ince filminin hazırlanışı

### 3.2.3. $La_{2/3}Sr_{1/2}MnO_3$ çözeltisinin hazırlanması

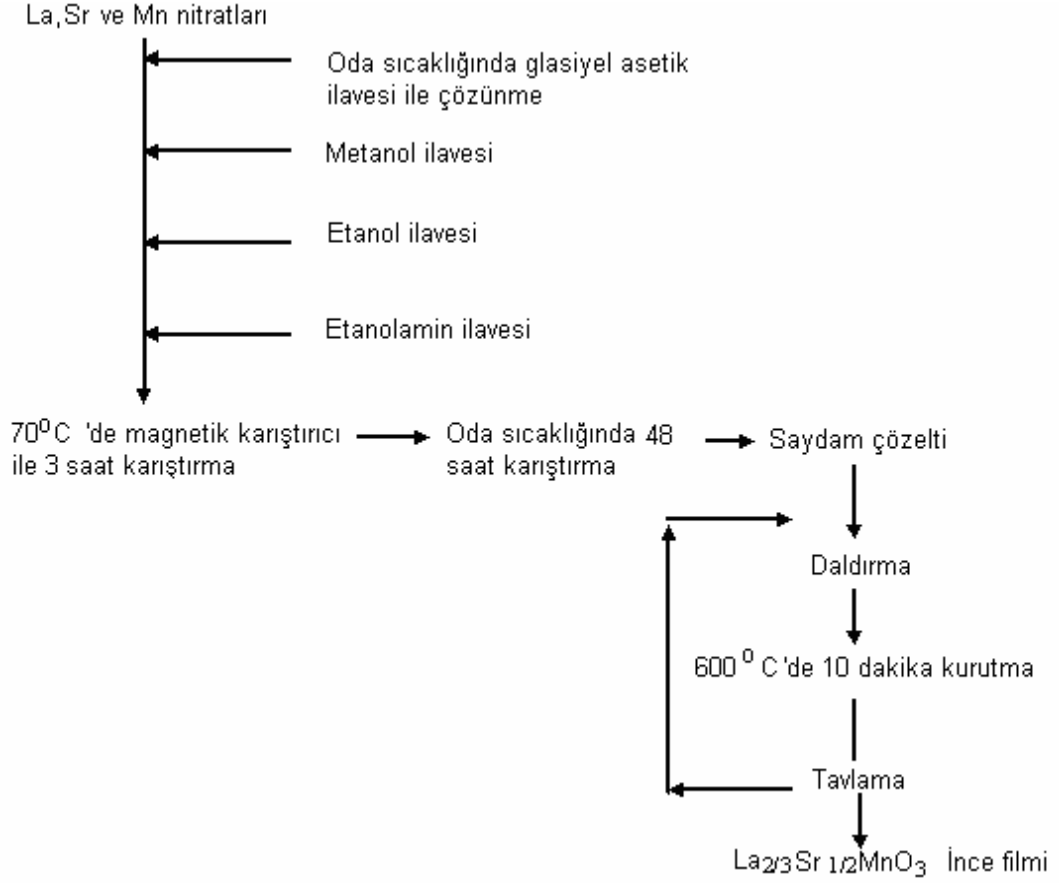
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (% 99.5 Alfa Aser),  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözüldürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat  $70^\circ C$ 'de ısıtıldıktan sonra 48 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.67olarak ölçüldü.  $La_{2/3}Sr_{1/2}MnO_3$  çözeltisinin hazırlanmasında farklı miktarda çözücüler, çözünenler ve saydamlaştırıcılar kullanılarak A17 ve A21 çözeltileri hazırlandı. Bunların elde edilişi aşağıda açıklanmıştır  $La_{2/3}Sr_{1/2}MnO_3$  ince filminin elde edilişi Şekil 3.3'tedir.

**3.2.3.1. A17 çözeltisinin hazırlanması**

$\text{Cl}_2\text{Sr}.6\text{H}_2\text{O}$  (% 97 Alfa Aser),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.X\text{H}_2\text{O}$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat  $70^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldıktan sonra 48 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.67 olarak ölçüldü.

**3.2.3.2. A21 çözeltisinin hazırlanması**

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2.4\text{H}_2\text{O}$  (% 99.5 Alfa Aser),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$  (%99.9 Alfa Aser) ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2.X\text{H}_2\text{O}$  (% 99.9 Alfa Aser) kristal tuzları, belirli orandaki asetik asitte oda sıcaklığında çözündürüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 3 saat  $70^\circ\text{C}$ 'de ısıtıldıktan sonra 48 saat oda sıcaklıkta uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Alınan çözeltinin pH değeri 4.92 olarak ölçüldü.

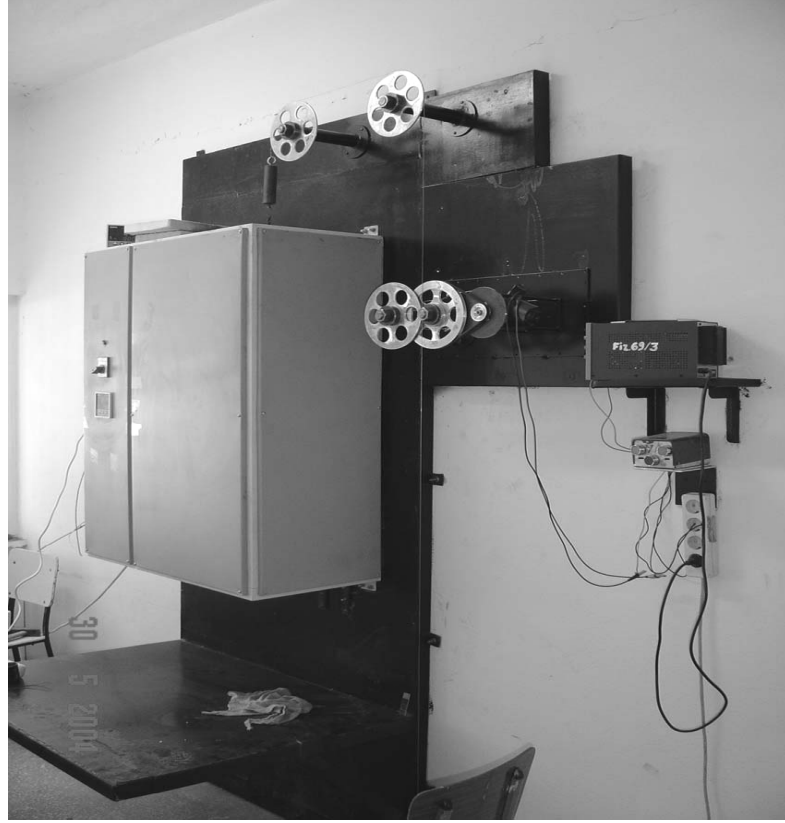


Şekil 3.3.  $La_{2/3}Sr_{1/2}MnO_3$  ince filminin elde edilmesi

### 3.3. Isıl İşlem ve Film Kaplama

Laboratuarda havanın nem ve sıcaklığı kaplanan numunelere etkisi fazladır. Kışın ölçülen hava sıcaklığı ortalama  $18^{\circ}C$  ve nem oranı ise %20-%30 civarındadır. Yazın bu oranlar sıcaklık için ortalama  $32^{\circ}C$ , nem içinde %50 civarındadır. Nemli ortamda çözeltilerin korunması zordur ama filmde çatlak ve boşlukların oluşmaması için ideal ortamlardır (JONES R.W. 1998). Kaplamalar için oda sıcaklığı ve nem oranı %40-%50 oranı idealdir.

Film kaplama işlemi  $1200^{\circ}C$  kadar ısınabilen Şekil 3.1'deki dik fırında gerçekleştirilmiştir. Film kalınlığı başlıca, çözeltinin viskozitesine ve daldırma işlemi sonrasında geri çekme hızına bağlıdır. Bütün filmlerde ortalama 20 cm/dakikalık geri çekme hızı kullanılmıştır. Bütün filmler istenilen sayıda kaplanarak  $600^{\circ}C$ 'de elde edilmiştir.



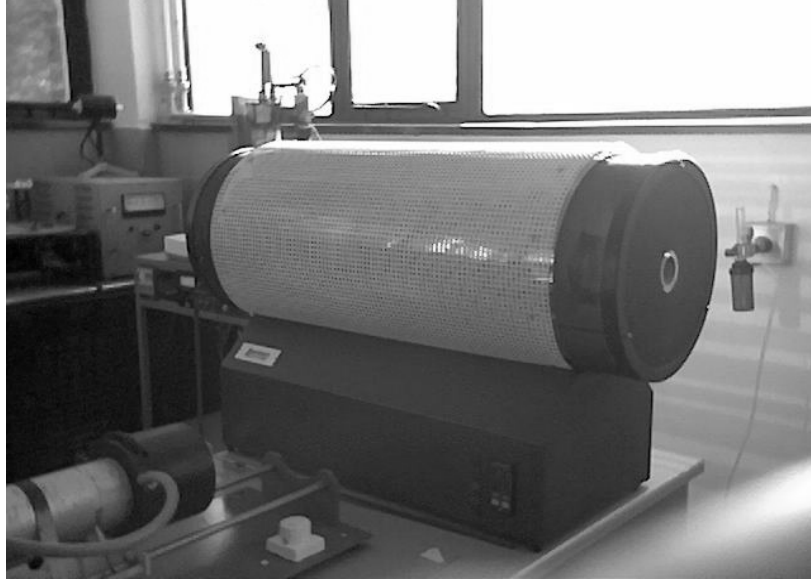
Şekil 3.4. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

### 3.4. Tavlama İşlemi

Başlangıçta  $600^{\circ}\text{C}$  hazırlanmış kaplamalar, amorf yapıda olup dirençleri yüksektir. Tavlama sonrası kristalleşme gerçekleşir. Tavlama işleminin süresi, sıcaklığı ve ortamı ince filmlerin kristalleşmesi açısından gerekli olan bir adımdır.

LCMO, LBMO ve LSMO kaplı ince filmler  $4^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızla ısınan Şekil.3.2'deki tavlama fırınına yerleştirildi ve hava ortamında  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  ve  $900^{\circ}\text{C}$  de 20 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat, 6 saat, 9 saat ve 12 saat gibi değişken sürelerde numuneler tavlandı. Fırın başlangıç hızı ile tekrar soğutuldu. İstenilen numuneler elde edildi.





Şekil 3.5. Tavlama fırını

### 3.5. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.6'daki Rigaku Ultima III (  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40mA,  $1.54\text{\AA}$  ) difraktometresi kullanılarak numunelerin X-ray kırınım spektrumu elde edildi. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  aralığında  $0,02^\circ$ 'lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.6. Rigaku ultima III difraktometresi

### 3.6. Sem ve Edax ölçümleri

Deneysel çalışmada üretilen numunelerin mikro yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model SEM(Scanning Elektron Microscop) kullanılmıştır. EDAX(Energy Dispersive X-ray Analiz) sistemi ile yapısal veri analizi, SEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir. Şekil 3.7 'de SEM sistemi görülmektedir.



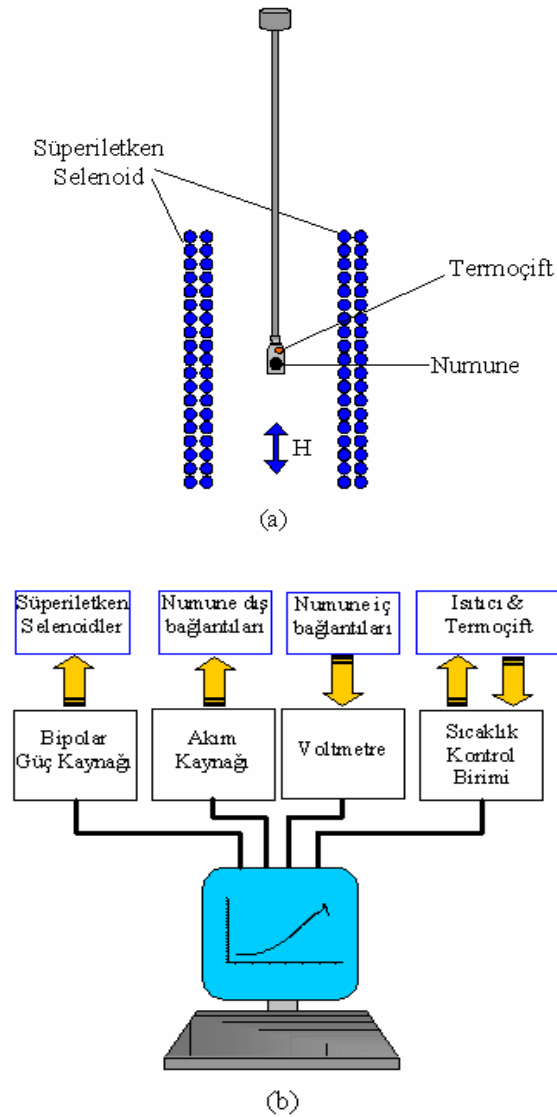
Şekil 3.7. Sem sistemi

### 3.7. Direnç Ölçümleri

Üretilen numunelerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, vakum ortamında 2-300K çalışma sıcaklık aralığına sahip, fiziksel özellikler ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numunelere dört kontak yöntemiyle gümüş boya kullanılarak bağlantılar yapılmış ve sisteme yerleştirilmiştir. Ayrıca sistem,  $\pm 7$  Tesla'lık manyetik alan altında direnç-sıcaklık ve sabit sıcaklıkta, manyetodirenç-manyetik alan ölçümleri yapabilme kapasitesindedir. Dört kontak yönteminde dış kontaklara akım uygulanırken içteki kontaklarda oluşan potansiyel fark ölçülmektedir. Direnç değeri,

$$R = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T \frac{V_i}{|I|} \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilen ‘Ohm’ yasasına göre bulunur. En doğru direnç değerinin belirlenebilmesi için ölçüm T ile verilen tekrar parametresi kadar yinelenmelidir. Şekil 2.8’de fiziksel özellikler ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmektedir. Vakum ortamında süperiletken selenoid içine yerleştirilen numunenin direnç değeri, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçülebilmektedir.



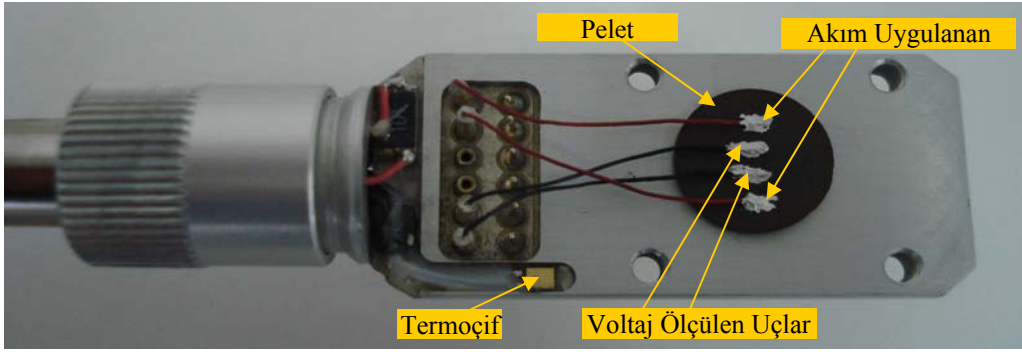
Şekil 3.8. Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Şekil 3.9'da ise fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu (a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b) ve numune üzerinden geçen akım ile numuneye uygulanan manyetik alanın yönü gösterilmektedir. Numunenin dış uçlarına uygulanan akım (+) ve (-) olmak üzere yön değiştirmektedir. Bunun için kullandığımız sistemde akım, 6 kez (+) yönde ve 6 kez (-) yönde olacak şekilde 12 kez uygulanarak potansiyel fark ölçülmekte ve eşitlik 2 ye göre direnç hesaplanarak ortalaması alınmaktadır.



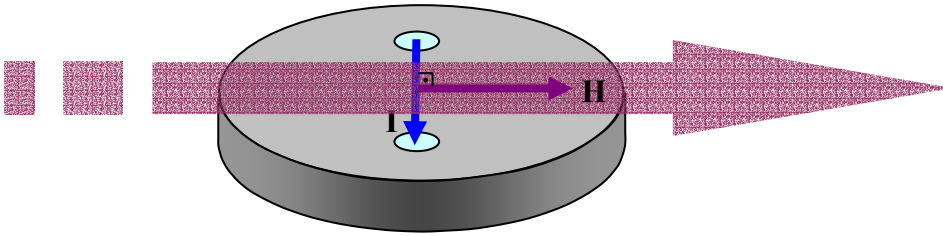
(a)

Şekil 3.9. Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu



(b)

Şekil 3.10. Dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı



(c)

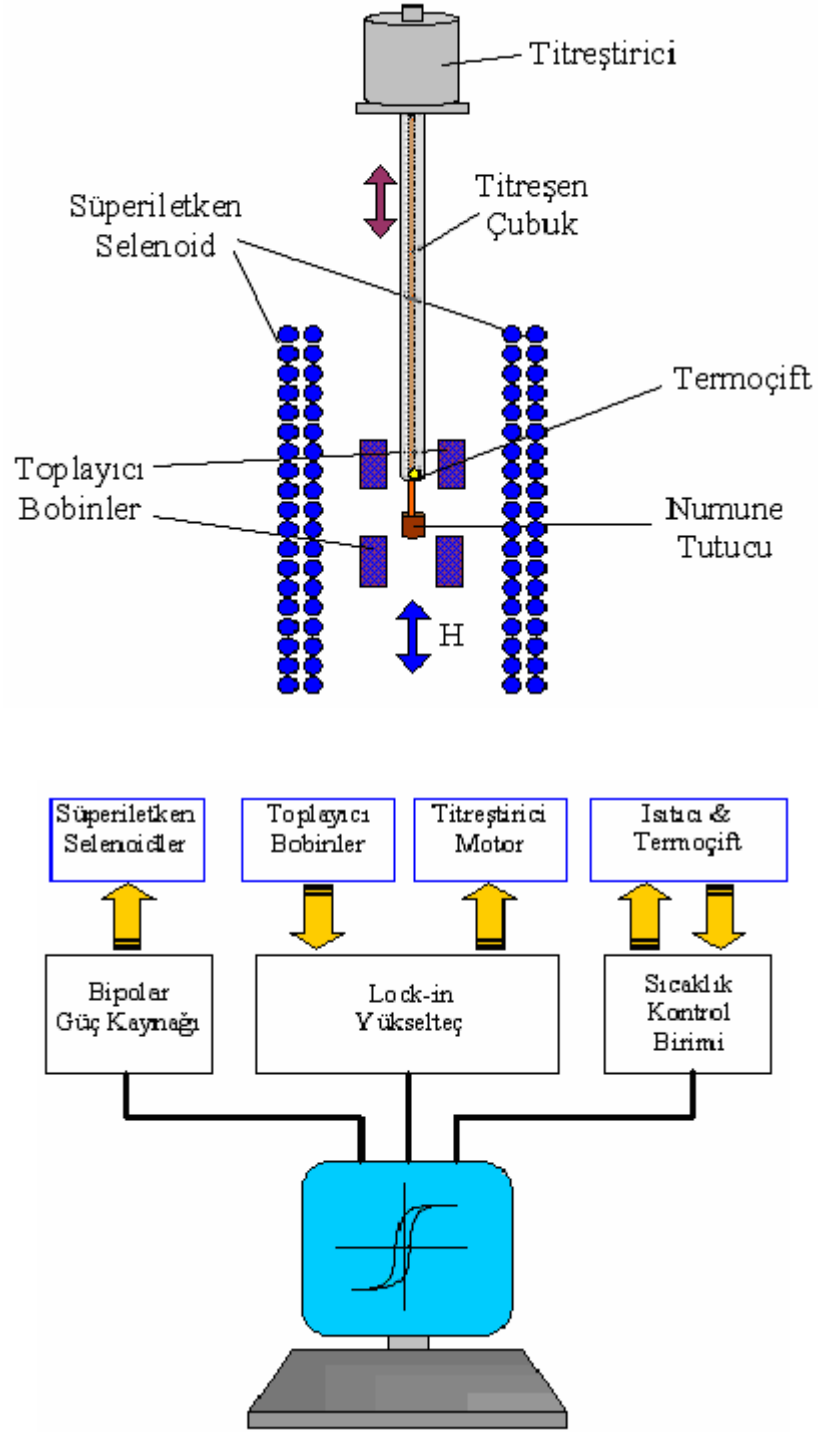
Şekil 3.11. Numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi

### 3.8. Manyetik Ölçümler

Üretilen numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem, 2-300 K sıcaklık aralığında ve  $\pm 7$  Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar (çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 3.12’de kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir. Şekil 3.13’de ise VSM sisteminin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı



Şekil 3.13. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi

Bir VSM sistemi temel olarak süperiletken selenoid, titreşen numune ve toplayıcı (pick-up) bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan oluşmaktadır. VSM sistemi, manyetik alan altında numunenin titreştirilmesi ve böylelikle numunenin

manyetik özelliklerine bağlı olarak referans bobinlerine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analizi prensibine göre çalışmaktadır. Manyetik indüksiyon ilkesine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin(voltajın) büyüklüğü, numunenin manyetizasyonu ile ilişkilidir. Oluşan sinyalin büyüklüğü,

$$V(t) = C \times \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.2)$$

eşitliğinde ki akı değişiminin bir sonucudur. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük bir değerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırtmak ve analiz etmek oldukça karmaşık ve karmaşık süreçler içerir. Bundan dolayı çok küçük sinyali diğer sinyallerden ayırtmak ve analiz edebilmek için, elektronik, fizik ve mekanik bakış açısına sahip multi-disipliner cihazların kullanılması zorunludur. Sistemde bu karmaşık problem, lock-in yükselteç kullanılarak çözülmektedir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

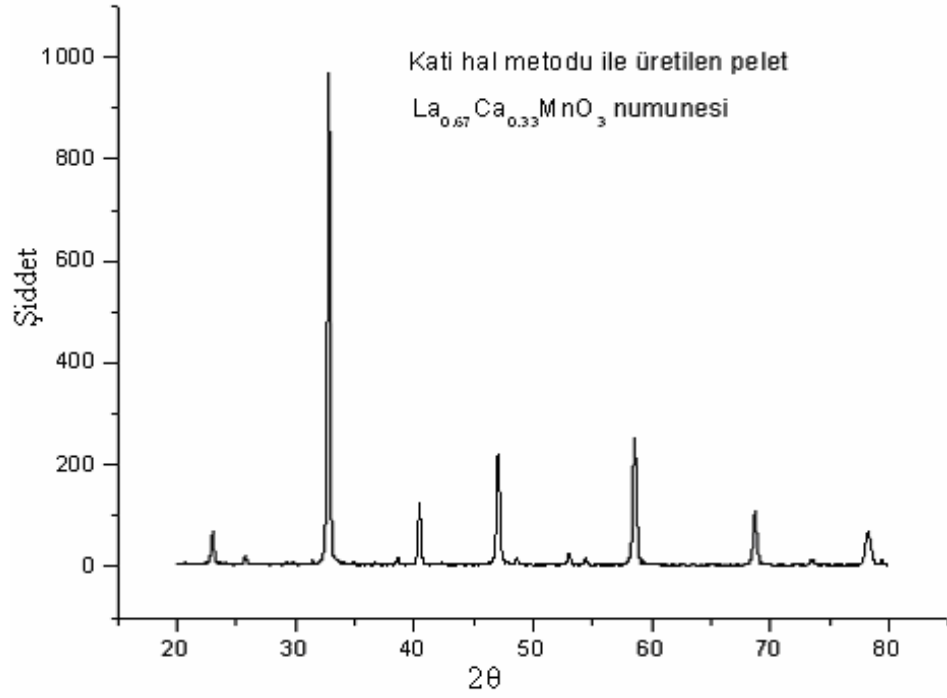
### 4.1. Giriş

Bu bölümde cam ve quartz üzerine farklı çözeltilerden hazırlanan  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO),  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LBMO) ve  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) ince film numunelerin yapısal, manyetik, dirençsel ve manyetodirenç özelliklerini anlamaya yönelik çalışmalar sunulmuştur. Öncelikle numunelerin yapısını incelemek amacıyla X-ray spektrumları alındı. Daha sonra bu numunelerin grain yapılarını ve safsızlık olup olmadığını gözlemek için SEM resimleri ve EDAX analizleri alınmıştır.

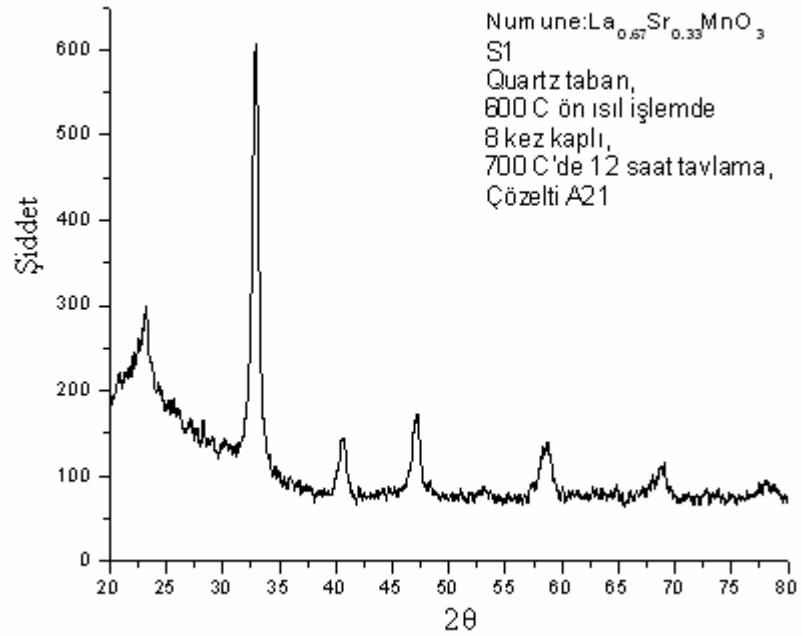
### 4.2. X-Işını Spektrumu Ölçümleri

Materyal ve metot bölümünde bahsedilen A4, A6, A12, A15, A17, A19 ve A21 kodlu çözeltilerden daldırma metodu ile farklı tabanlar üzerinde LCMO, LBMO ve LSMO ince filmleri üretildi. Bu filmlerin x-ışınları spektrumları Şekil 4.2 ile 4.27 arasında görülmektedir. Görüldüğü gibi bütün filmler 23, 32.8, 40, 47, 58.6, 68.8 78.3 ve 2θ değerlerinde tipik perovskite yapının piklerini vermektedir. Aynı pikler Şekil 4.1 de verilen bulk numunede de görülmektedir. Böylece sonuçlar LCMO, LSMO ve LBMO filmlerinin başarı ile üretildiğini göstermektedir. Ayrıca bu pikler literatür ile uyumludur. Ancak Şekil 4.28'de verilen ve ısıtılma yapılmamış olan LB11MO numunesinin X-ışınları spektrumu perovskite yapının oluşmadığını göstermektedir, buda ısıtılmanın gereğini göstermek açısından önemlidir. Bu alınan sonuçlarla beraber LCMO, LSMO ve LBMO filmlerinin oluşması için en az 500 derece tavlama yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

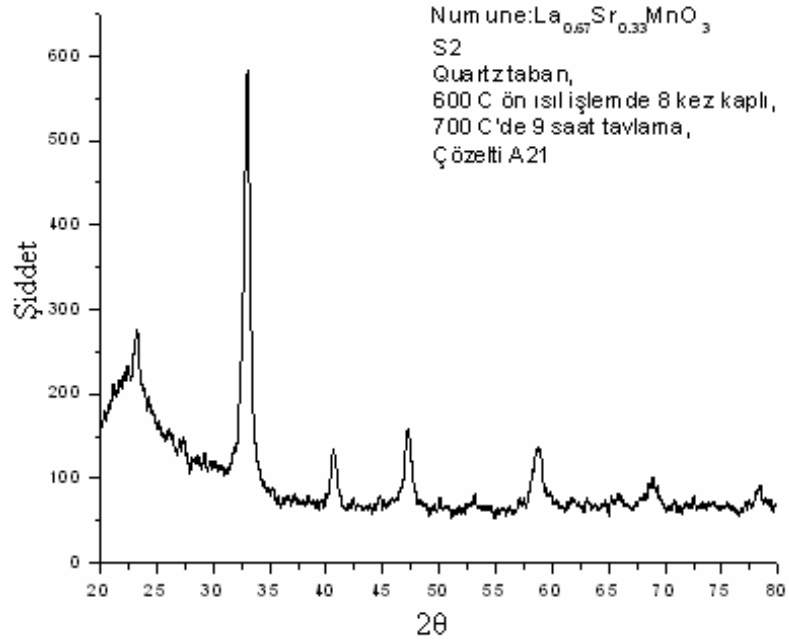




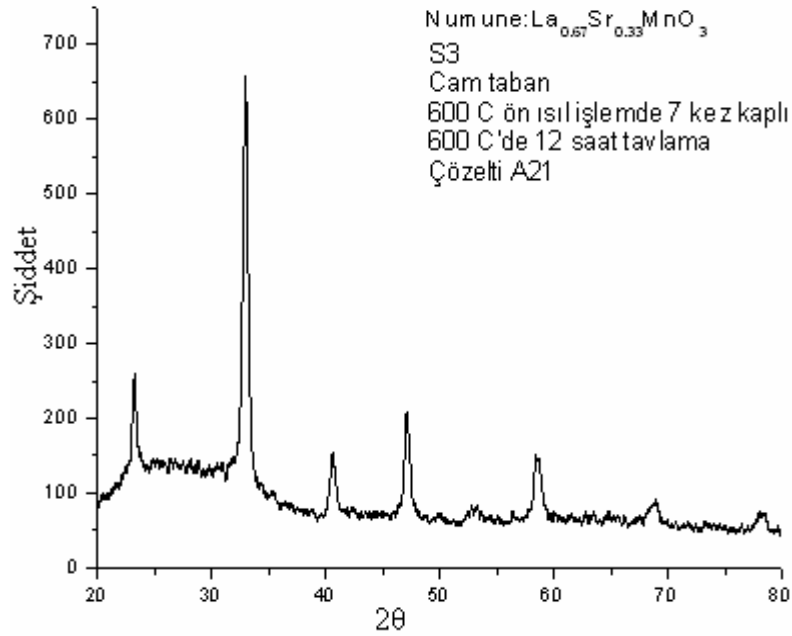
Şekil 4.1. Katıhal metodu ile üretilen bulk LCMO numunesinin X-ışınları spektrumu



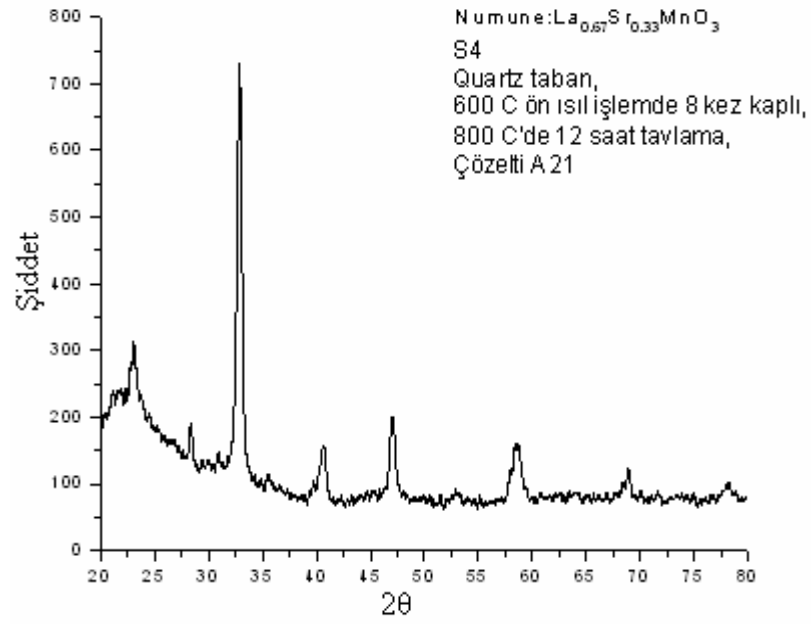
Şekil 4.2. Daldırma metodu ile üretilen LS1MO numunesinin X-ışınları spektrumu



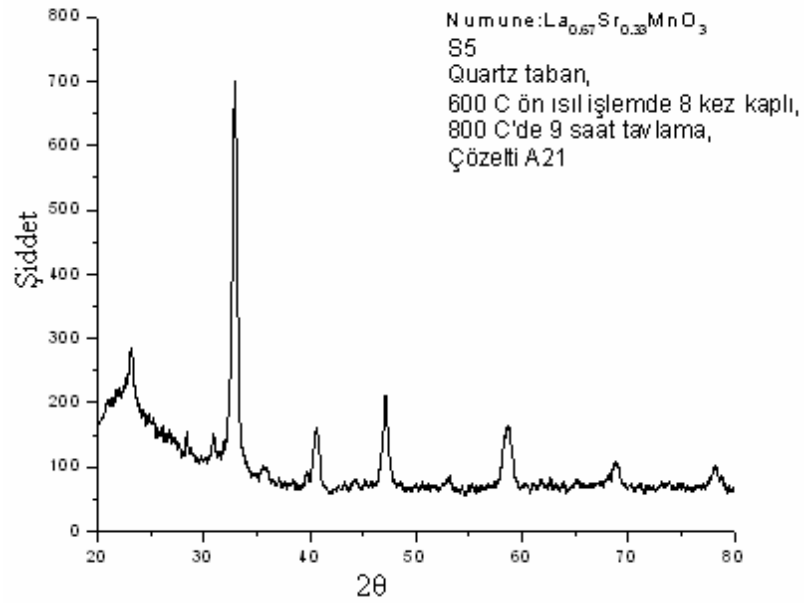
Şekil 4.3. Daldırma metodu ile üretilen LS2MO numunesinin X-ışınları spektrumu



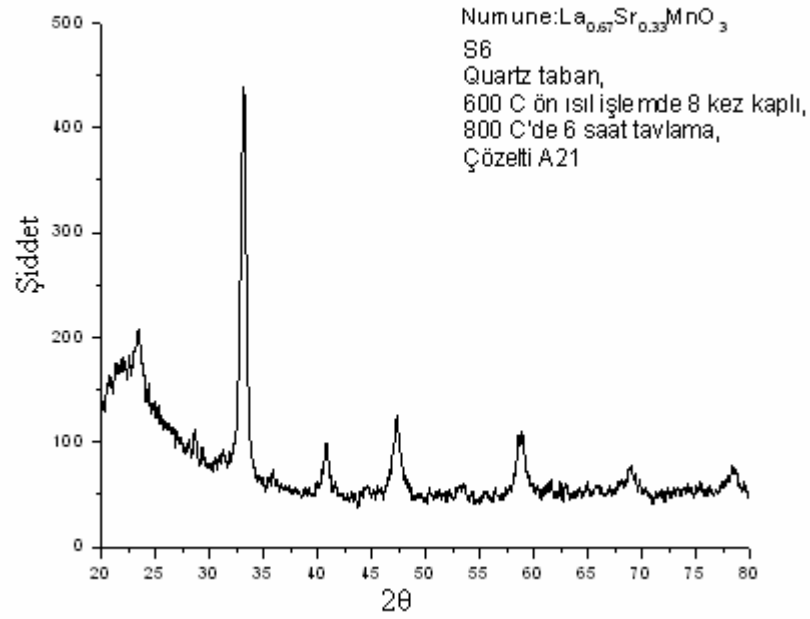
Şekil 4.4. Daldırma metodu ile üretilen LS3MO numunesinin X-ışınları spektrumu



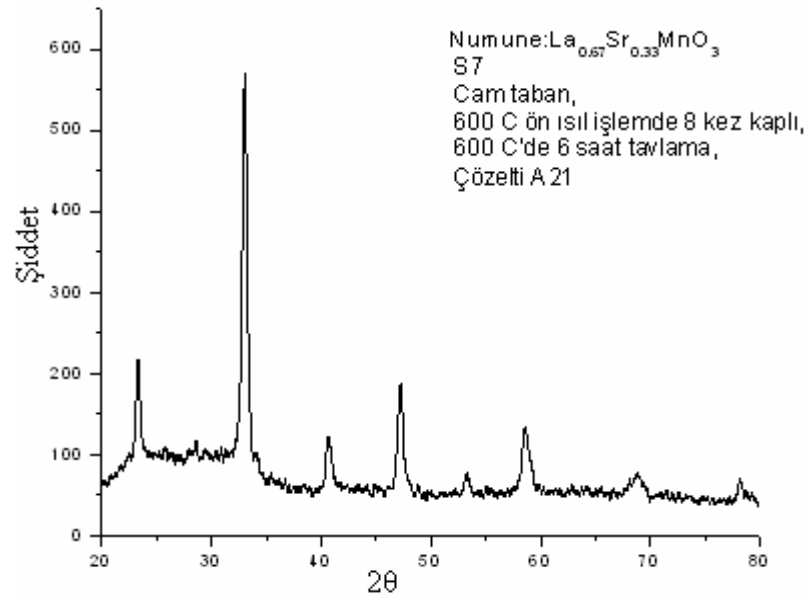
Şekil 4.5. Daldırma metodu ile üretilen LS4MO numunesinin X-ışınları spektrumu



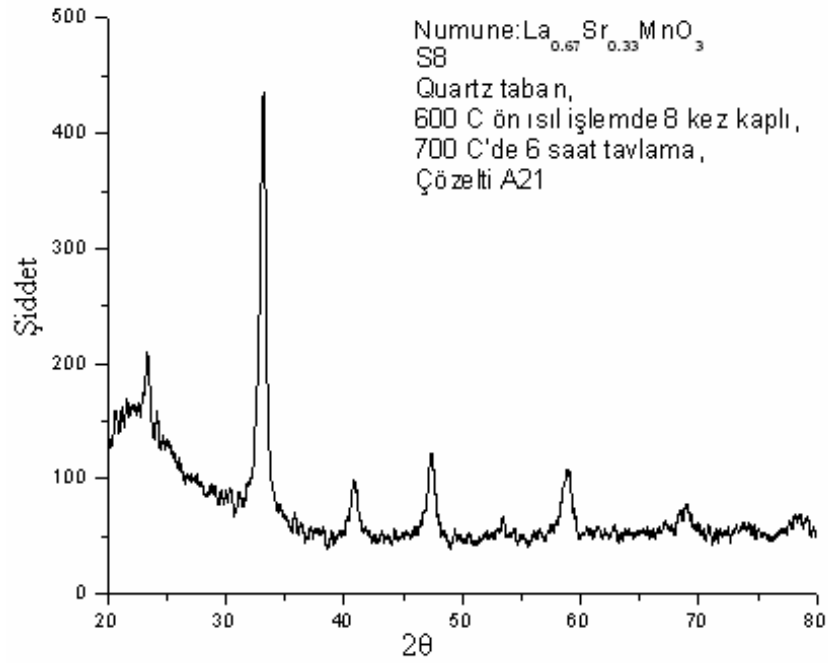
Şekil 4.6. Daldırma metodu ile üretilen LS5MO numunesinin X-ışınları spektrumu



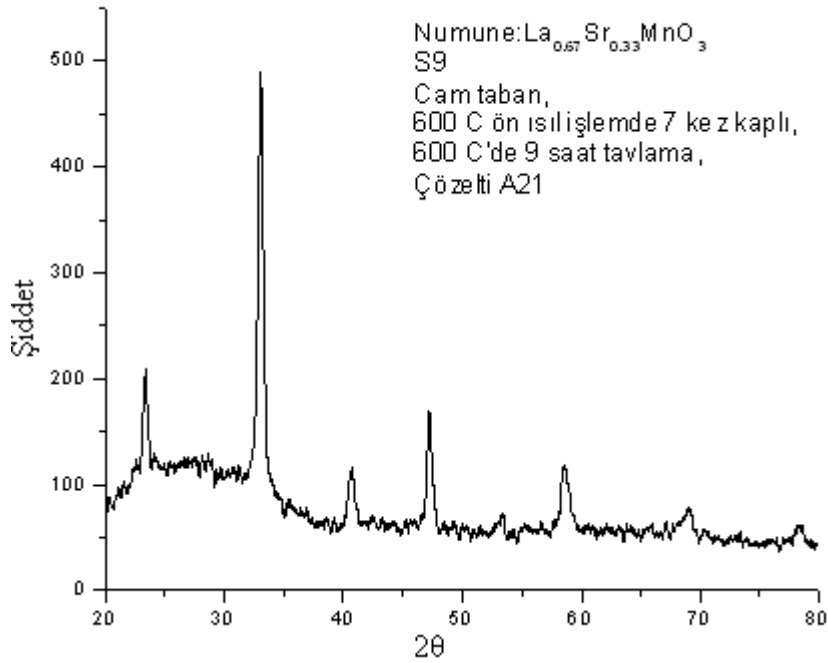
Şekil 4.7. Daldırma metodu ile üretilen LS6MO numunesinin X-ışınları spektrumu



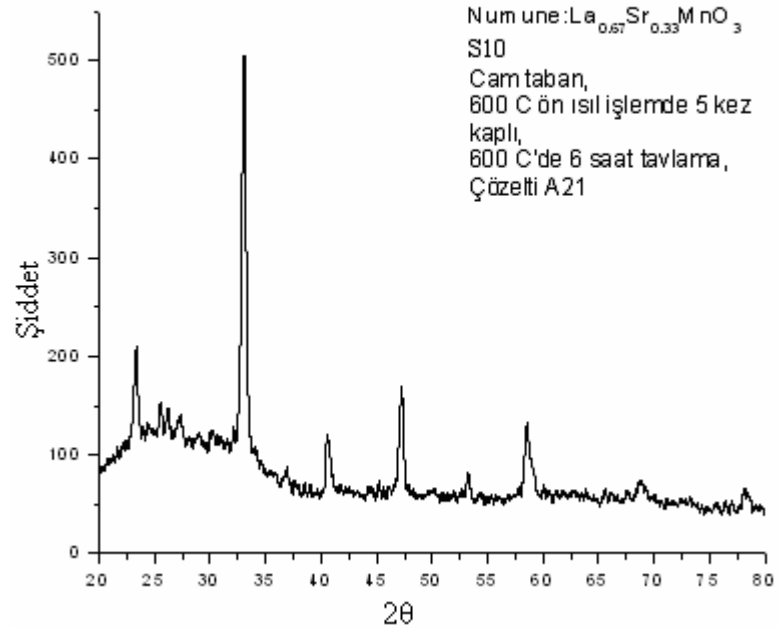
Şekil 4.8. Daldırma metodu ile üretilen LS7MO numunesinin X-ışınları spektrumu



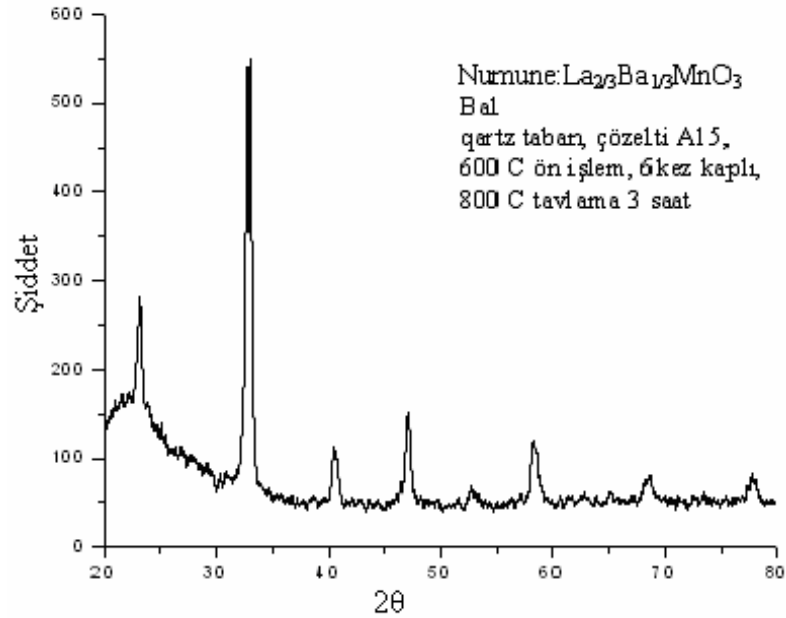
Şekil 4.9. Daldırma metodu ile üretilen LS8MO numunesinin X-ışınları spektrumu



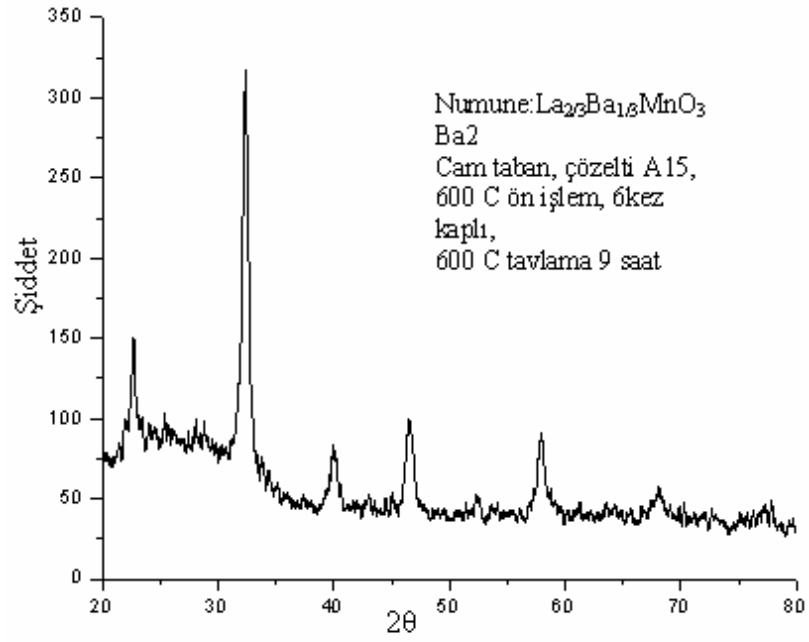
Şekil 4.10. Daldırma metodu ile üretilen LS9MO numunesinin X-ışınları spektrumu



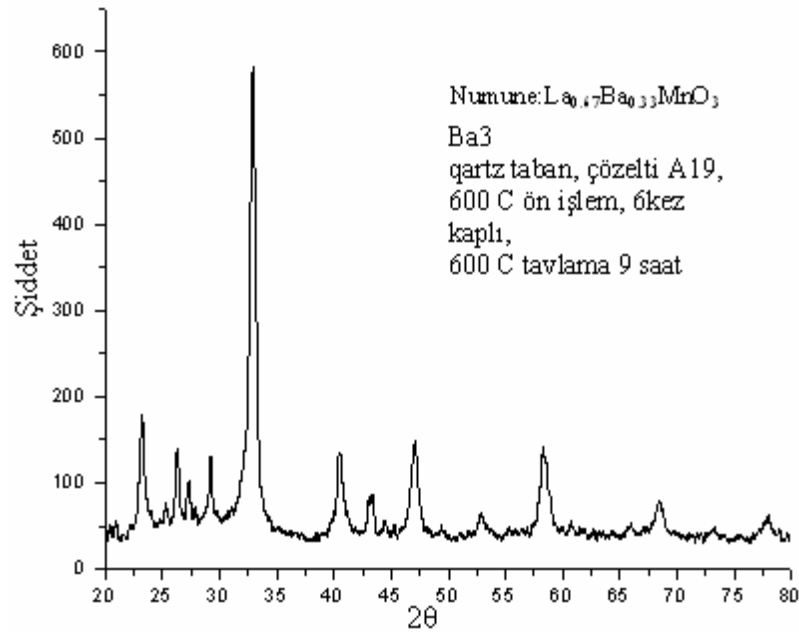
Şekil 4.11. Daldırma metodu ile üretilen LS10MO numunesinin X-ışınları spektrumu



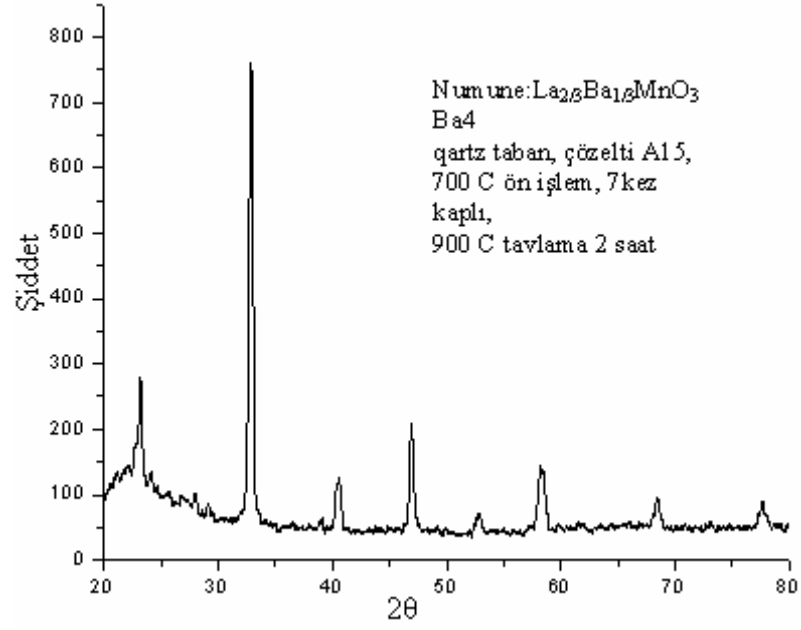
Şekil 4.12. Daldırma metodu ile üretilen LB1MO numunesinin X-ışınları spektrumu



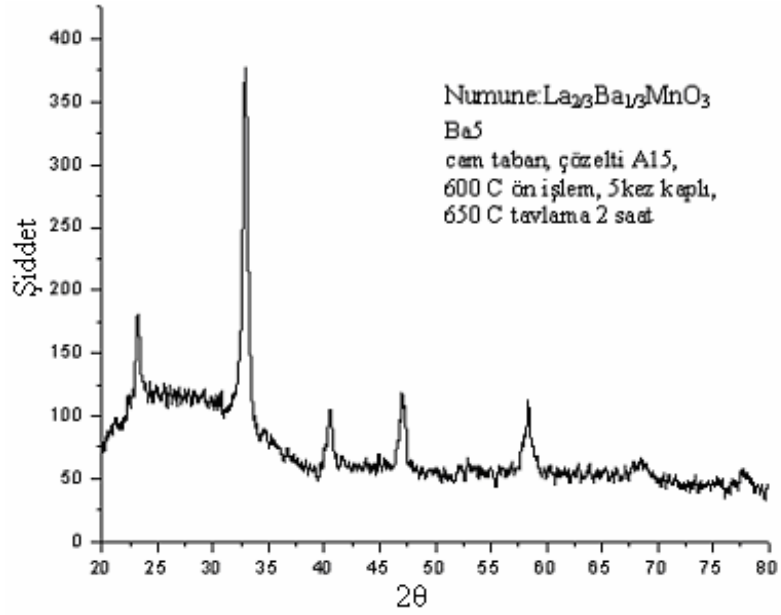
Şekil 4.13. Daldırma metodu ile üretilen LB2MO numunesinin X-ışınları spektrumu



Şekil 4.14. Daldırma metodu ile üretilen LB3MO numunesinin X-ışınları spektrumu

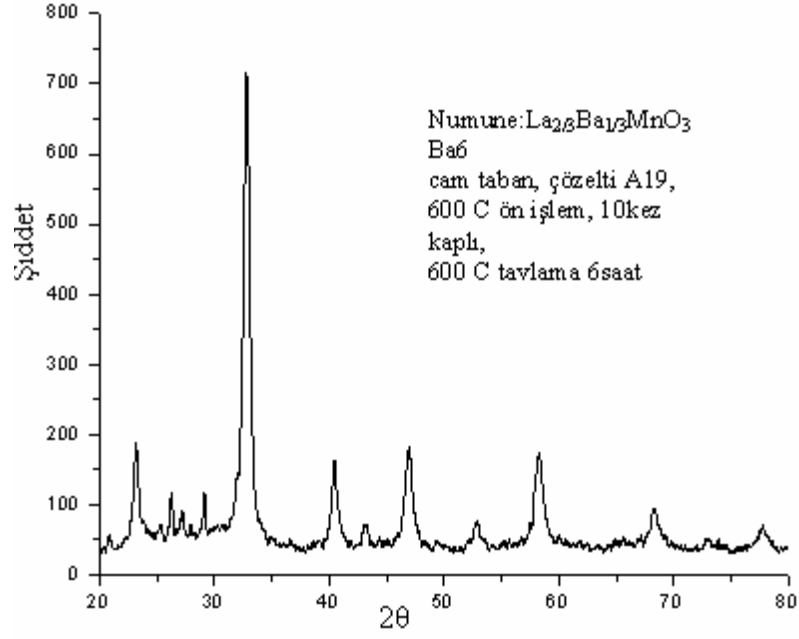


Şekil 4.15. Daldırma metodu ile üretilen LB4MO numunesinin X-ışınları spektrumu

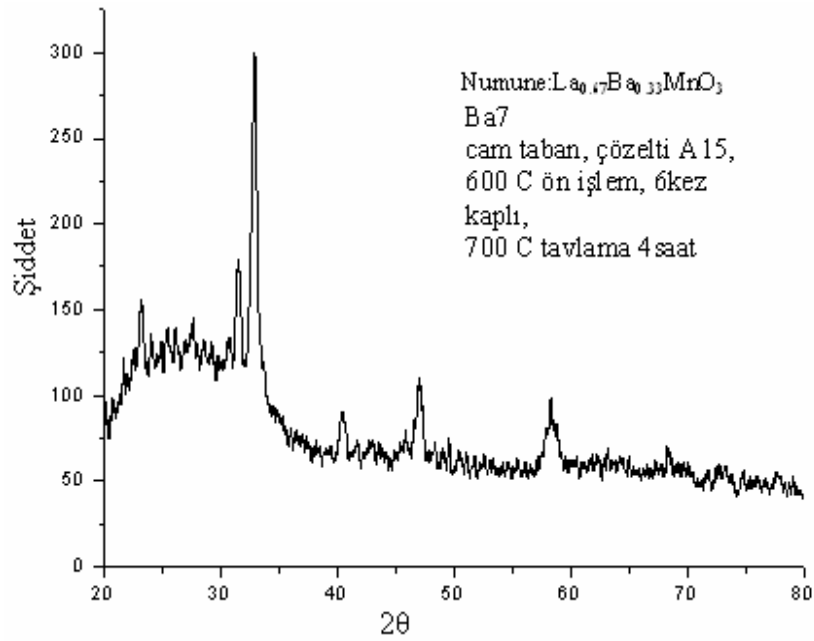


Şekil 4.16. Daldırma metodu ile üretilen LB5MO numunesinin X-ışınları spektrumu

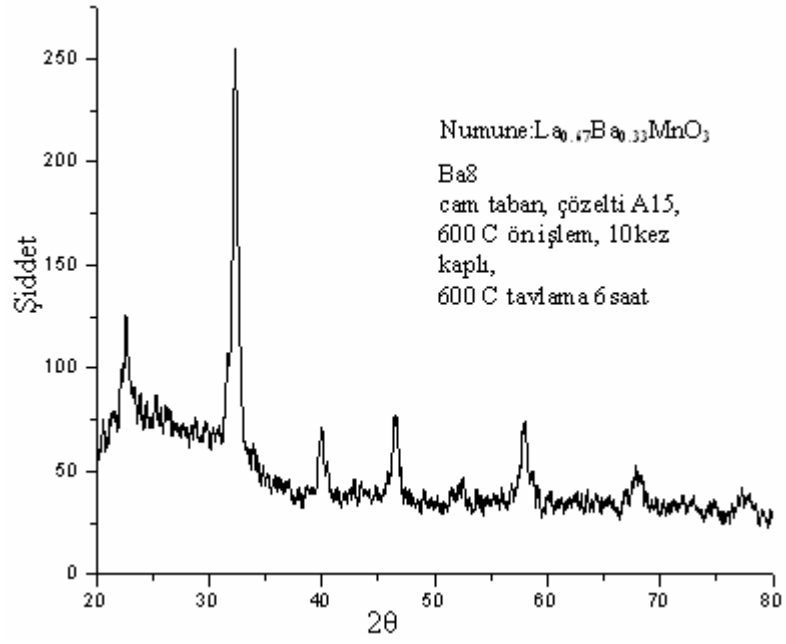




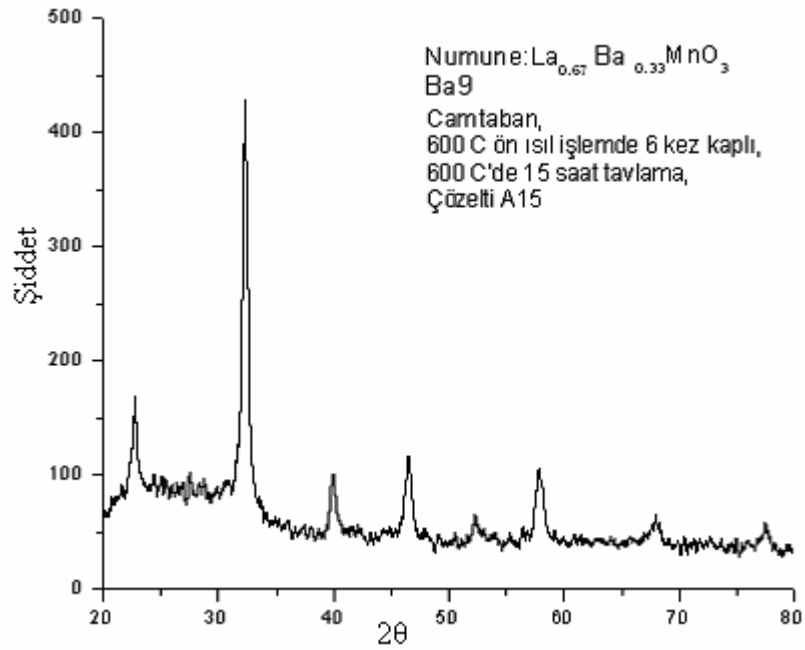
Şekil 4.17. Daldırma metodu ile üretilen LB6MO numunesinin X-ışınları spektrumu



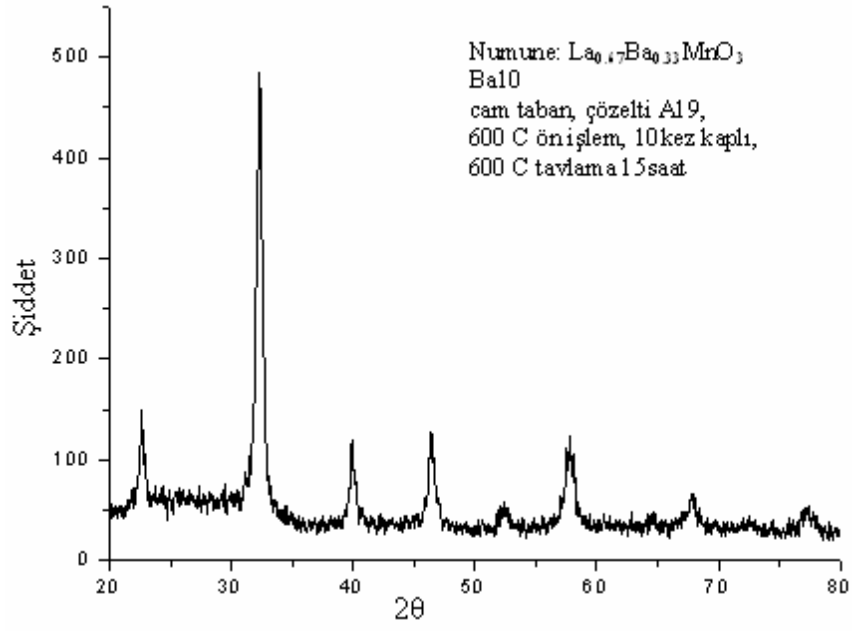
Şekil 4.18. Daldırma metodu ile üretilen LB7MO numunesinin X-ışınları spektrumu



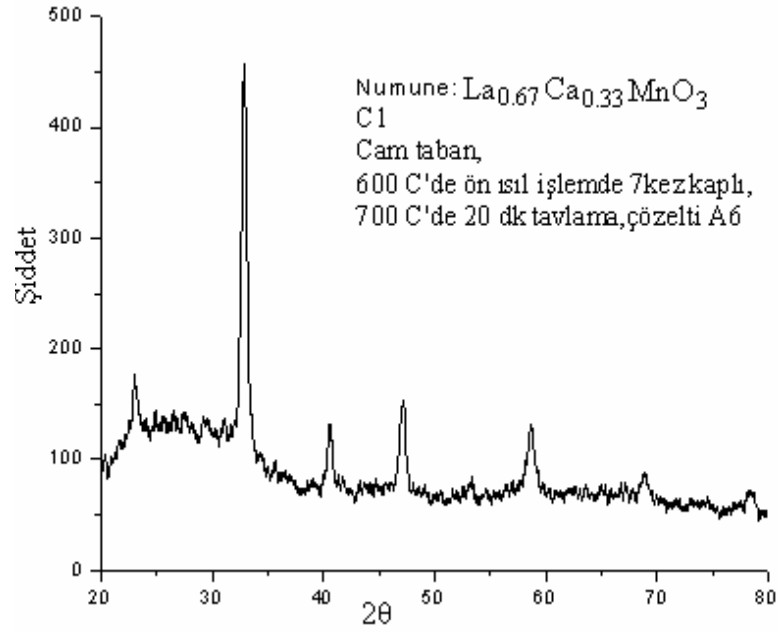
Şekil 4.19. Daldırma metodu ile üretilen LB8MO numunesinin X-ışınları spektrumu



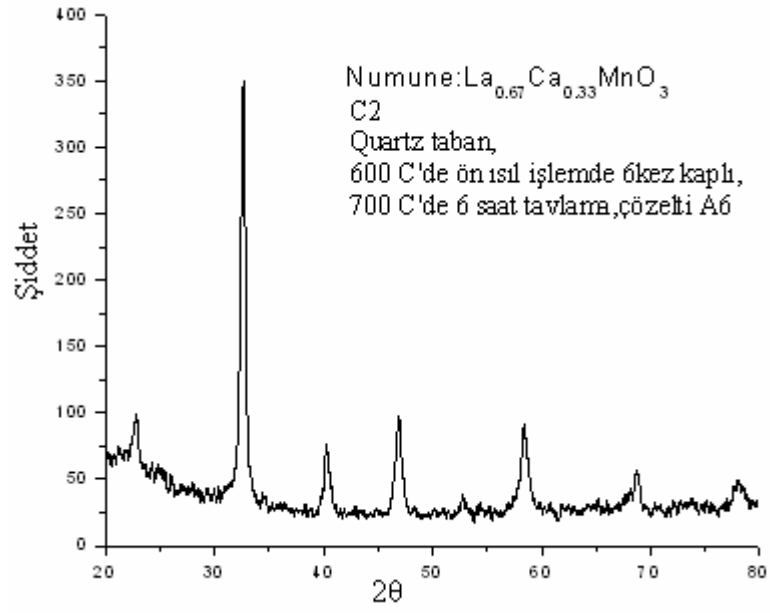
Şekil 4.20. Daldırma metodu ile üretilen LB9MO numunesinin X-ışınları spektrumu



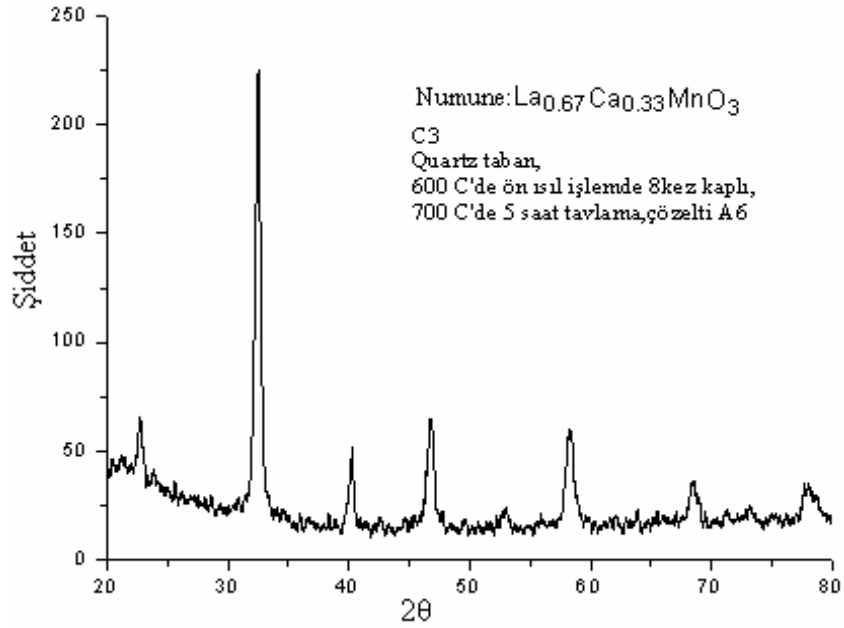
Şekil 4.21. Daldırma metodu ile üretilen LB10MO numunesinin X-ışınları spektrumu



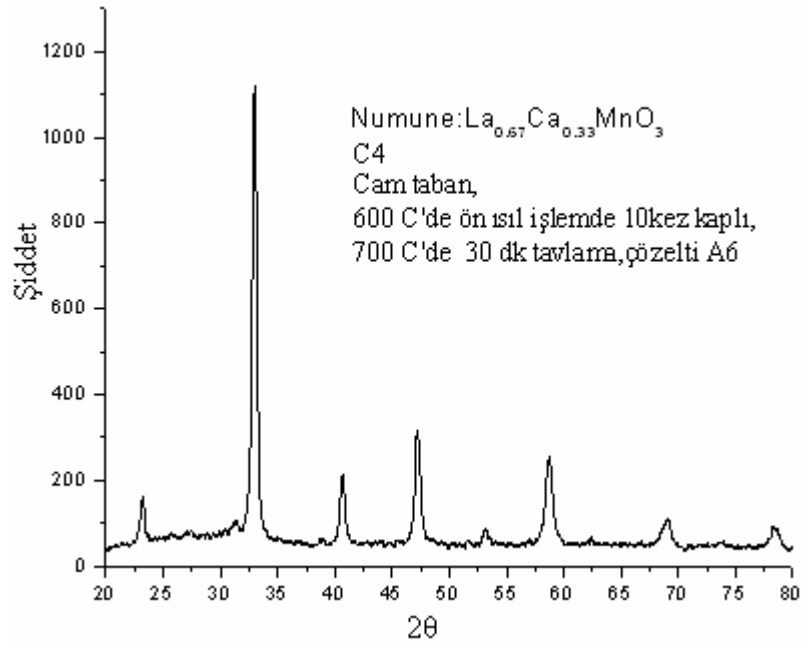
Şekil 4.22. Daldırma metodu ile üretilen LC1MO numunesinin X-ışınları spektrumu



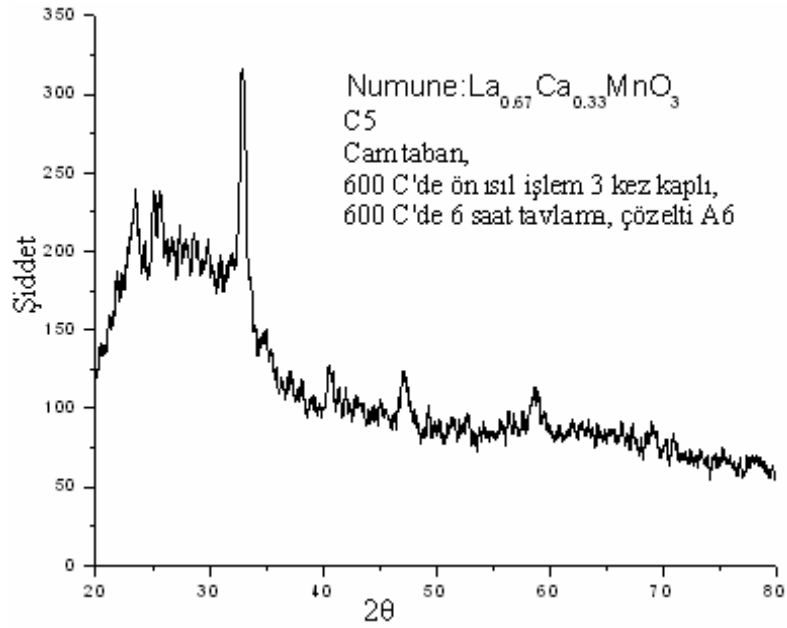
Şekil 4.23. Daldırma metodu ile üretilen LC2MO numunesinin X-ışınları spektrumu



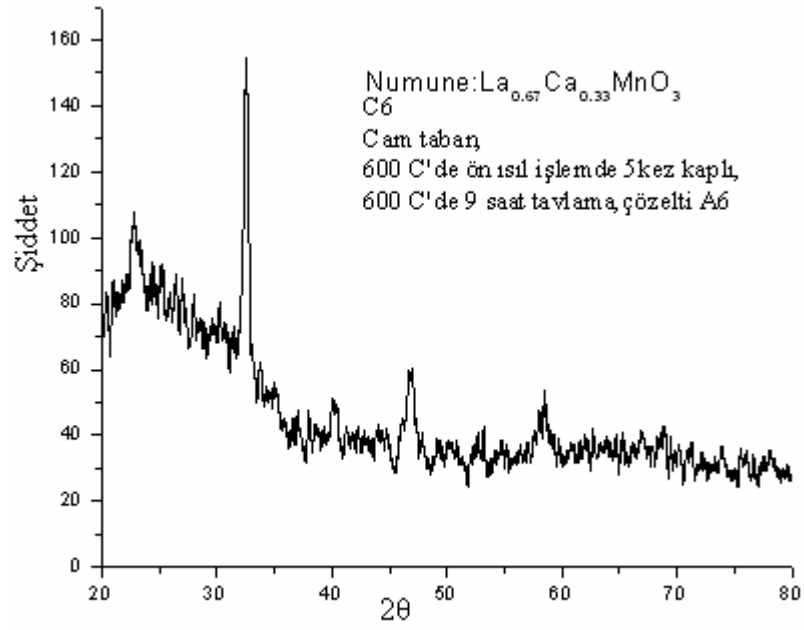
Şekil 4.24. Daldırma metodu ile üretilen LC3MO numunesinin X-ışınları spektrumu



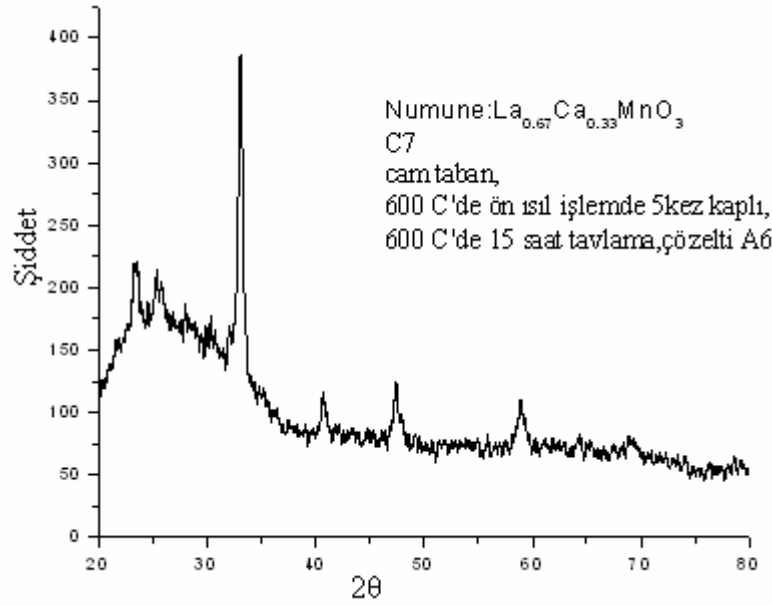
Şekil 4.25. Daldırma metodu ile üretilen LC4MO numunesinin X-ışınları spektrumu



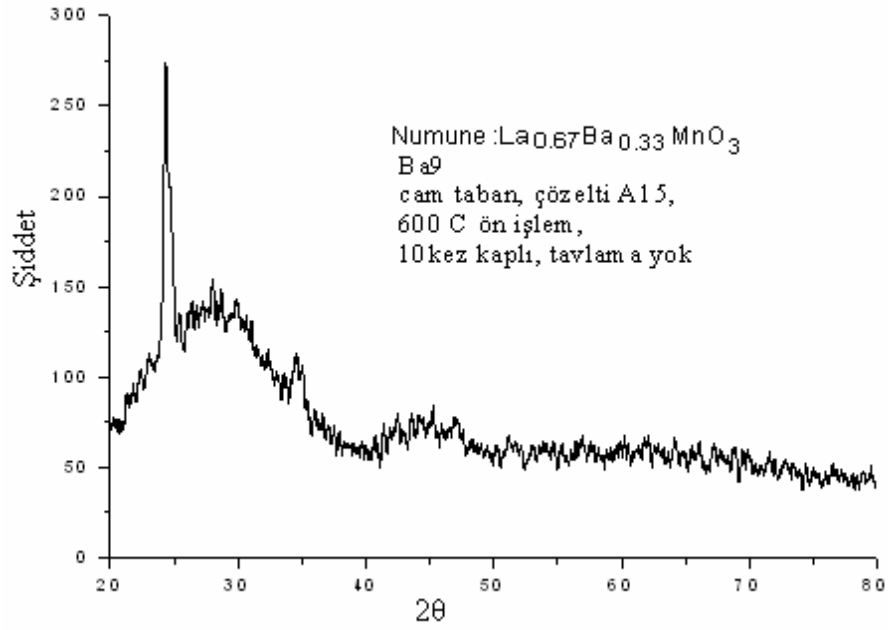
Şekil 4.26. Daldırma metodu ile üretilen LC5MO numunesinin X-ışınları spektrumu



Şekil 4.27. Daldırma metodu ile üretilen LC6MO numunesinin X-ışınları spektrumu



Şekil 4.28. Daldırma metodu ile üretilen LC7MO numunesinin X-ışınları spektrumu



Şekil 4.29. Daldırma metodu ile üretilen LB11MO numunesinin X-ışınları spektrumu

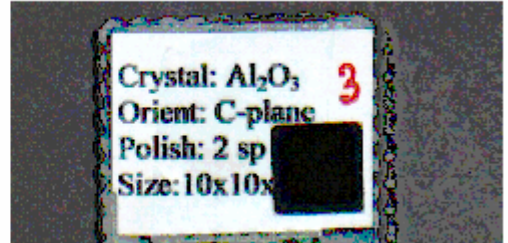
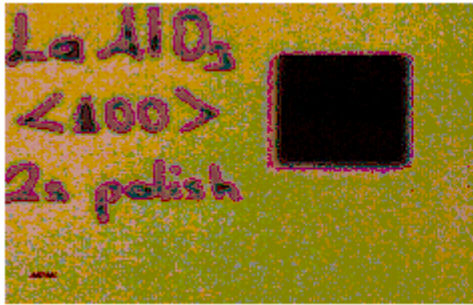
Filimler 600, 700, 800, 900<sup>0</sup>C sıcaklıklarda 30dk, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15 saat tavlansarak, sıcaklığın ve tavlama süresinin filmin, pik şiddetinde ve filmin oluşmasında etkili olduğu gözlenmiştir. LCMO filmlerinden C4, LBMO filmlerinden B4 ve LSMO filmlerinden S3 numunelerinin spektrumları diğerlerine göre daha güzel pik vermiştir. Bunun sebebi filmler farklı zamanlarda hazırlandığından , tavlama süresi, filmin kalınlığı ve tavlama sıcaklığından ziyade, havadaki nem ve oksijen miktarından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda oluşan numunenin saf olmasından, Isıtma ve tavlama sırasında istenilmeyen organiklerin uçup gitmesi etkili olmuştur.

### 4.3. Diğer Ölçümler

Bu kısımda LCMO, LSMO ve LBMO filmlerinin bazılarının sonuçları verilmiştir, ancak kısım 4.1 de X-ışınları verilen tüm numunelerin manyetik ve manyetodirenç sonuçlarının tamamı burada verilmemiş bunun yerine sadece farklı özellik gösteren numunelerin manyetik, SEM, EDAX ve manyetodirenç sonuçları verilmiştir..

Çizelge 4.1. Pyrex ve quartz tabanlar üzerine daldırma metodu ile hazırlanmış olan filmlere ait çeşitli bilgiler

Kompozisyon	Numune Kodu	Taban	Çözelti türü	Isıl işlem sıcaklığı ve süresi	Kaplama sayısı
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO)	C1	Pyrex	A6	700 <sup>0</sup> C, 20 dk	7
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO)	C2	Pyrex	A6	600 <sup>0</sup> C, 6 saat	6
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO)	C3	Quartz	A6	700 <sup>0</sup> C, 5saat	8
$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LBMO)	B1	Quartz	A15	700 <sup>0</sup> C, 4 saat	6
$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)	S1	Quartz	A2	800 <sup>0</sup> C,12 saat	1

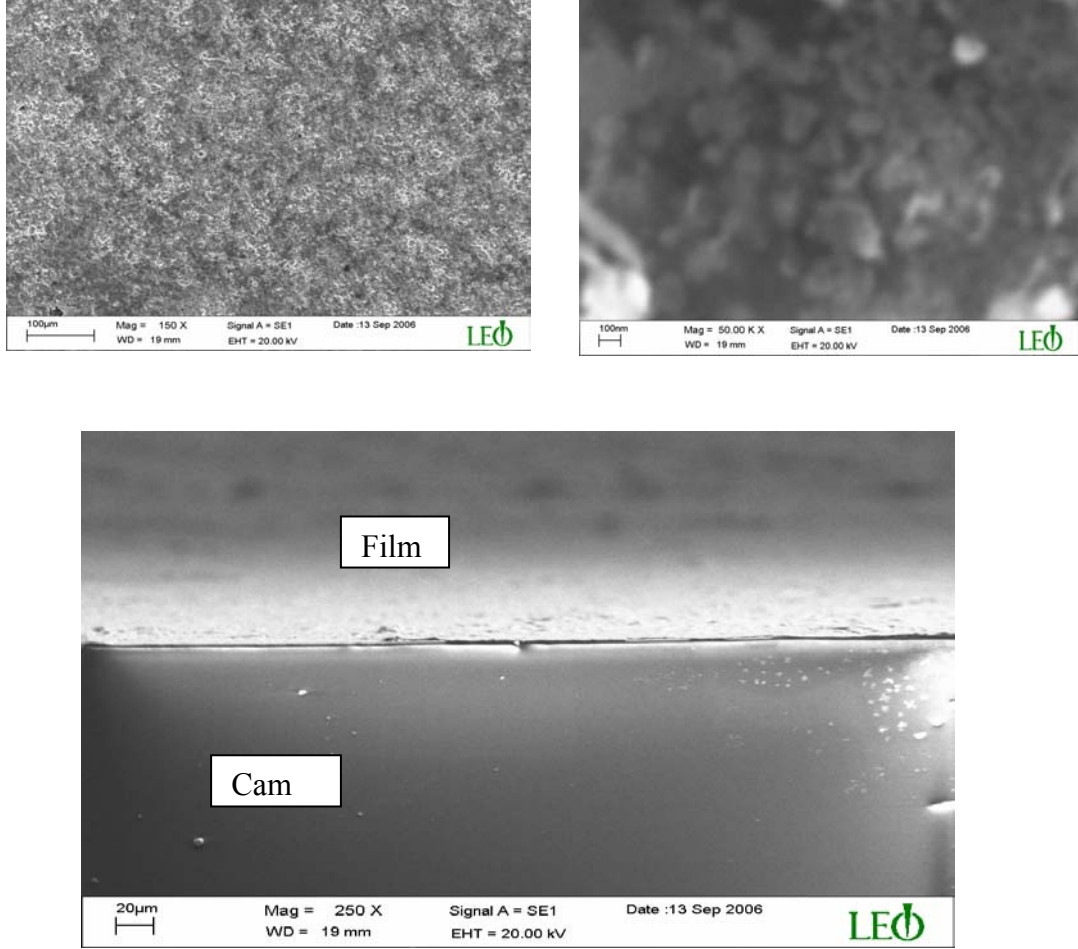


Şekil 4.30.  $\text{LaAlO}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabanlarında A12 çözeltisiyle üretilen LCMO filmlerinin optik fotoğrafları



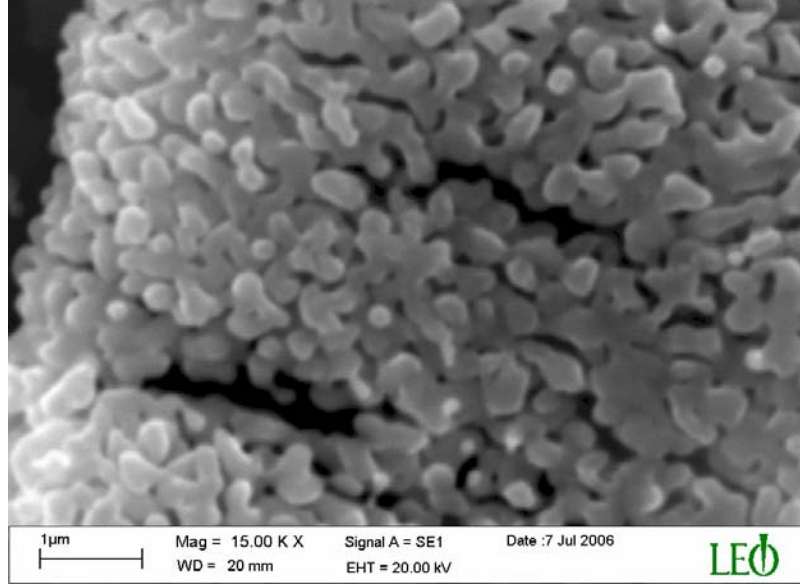
#### 4.3.1. Sem ölçümleri

Şekil 4.31'de  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  - C1 numunesine ait SEM fotoğrafları görülmektedir. SEM fotoğraflarından da anlaşılacağı gibi film kalınlığı yaklaşık 500 nm, grain büyüklükleri ise 40 ile 50 nm arasında değişmektedir.

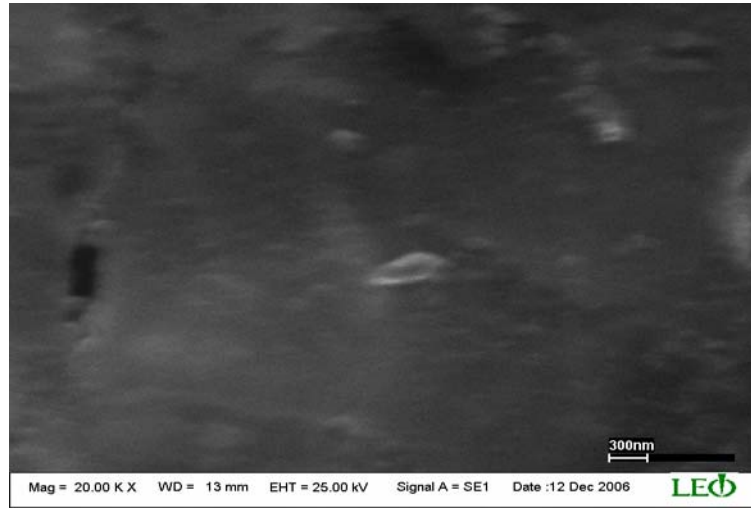


Şekil 4.31. Cam tabanında hazırlanmış olan C1 filmin SEM resimleri

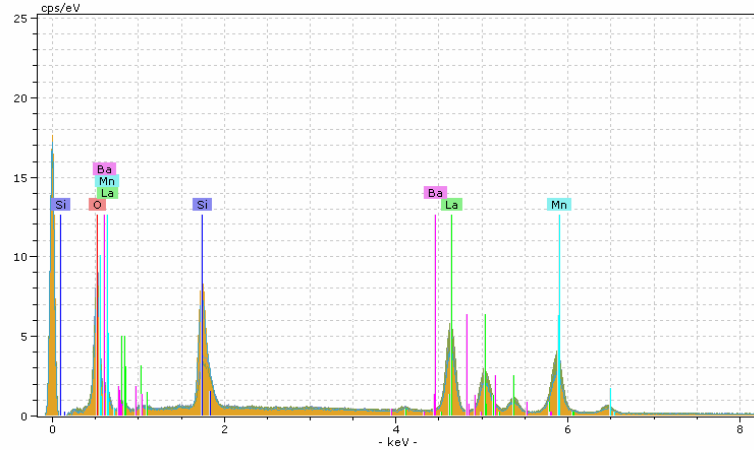
Şekil 4.32' de C2'nin SEM resmi numunenin grain yapısının biraz farklı olduğunu ve grain büyüklüğünün 200-500 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.



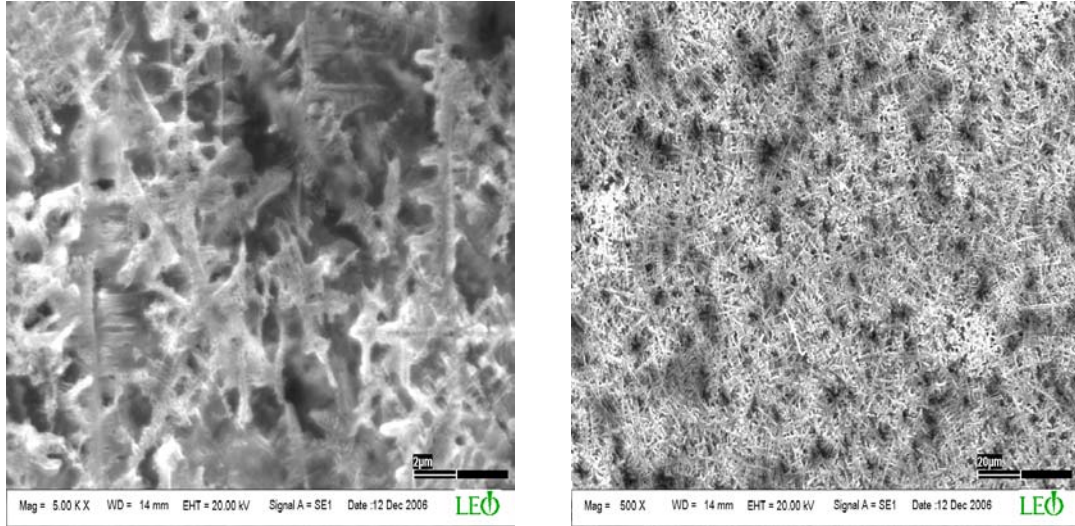
Şekil 4.32. Pyrex taban üzerine hazırlanmış olan C2 filminin SEM resmi



Şekil 4.33. Quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 filminin SEM resmi

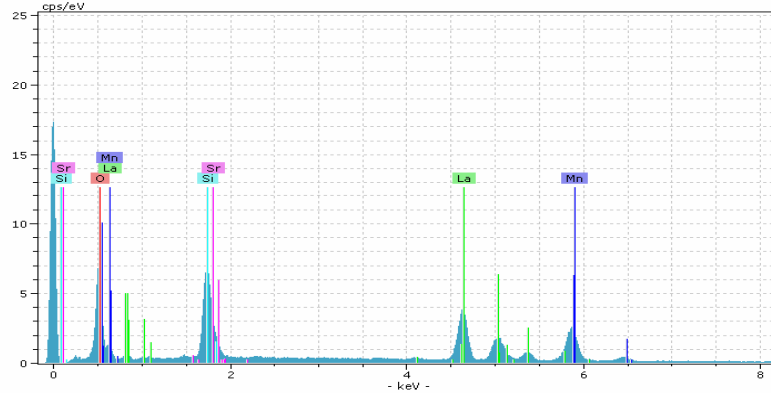


Şekil 4.34. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  (B1) filminin EDAX ölçümü

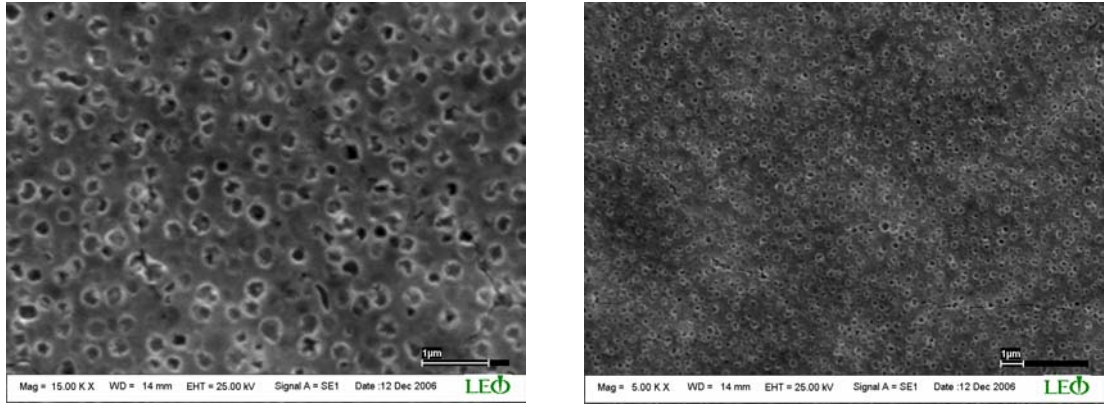


Şekil 4.34. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  (B1) filminin SEM resimleri

Şekil 4.34. ve 4.35’de EDAX ve SEM fotoğrafları görülmektedir. EDAX analizleri numunede sadece La, Ba, Mn ve O olduğunu göstermektedir, bunlara ek olarak tabandan dolayı Si piki de görülmektedir. EDAX sonucundan görüldüğü gibi yapıda herhangi bir safsızlığın olmadığını göstermektedir. Bu numunenin SEM fotoğrafları oldukça ilginç bir yapılanmanın olduğunu göstermektedir. Grainler bulk ve C1-C3 numunelerinde görülen yapılanmanın aksine yaprak damarları gibi bir yapılanma göstermektedir. Gözlenen grainlerin eni 1-2  $\mu\text{m}$  ve boyuda 8-10  $\mu\text{m}$  civarındadır. Film kalınlığı ise 20  $\mu\text{m}$  civarındadır. Diğer Ba ‘lu numunelerde yapılan SEM incelemeleri de benzer bir grain yapılanmasının olduğunu göstermiştir.



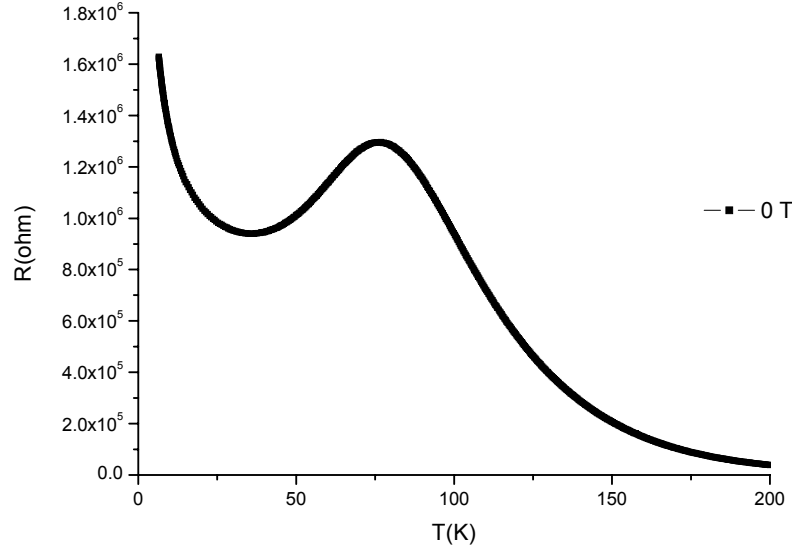
Şekil.4.36. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (S1) filmin EDAX ölçümü



Şekil 4.37. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (S1) filmin SEM resimleri

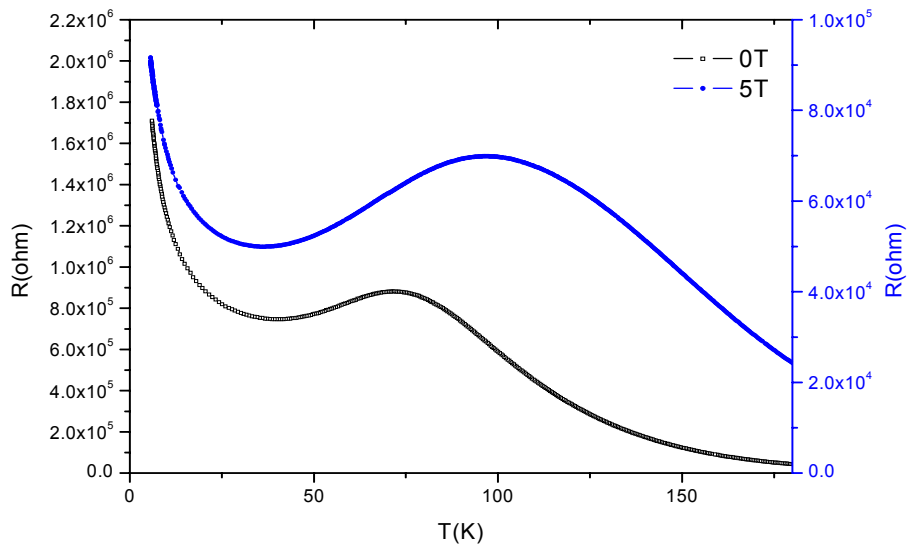
Şekil 4.36 ve 4.37’de EDAX ve SEM fotoğrafları görülmektedir. EDAX analizleri numunede sadece La, Sr, Mn ve O olduğunu göstermektedir. EDAX sonucu diğer numune EDAX’larında görüldüğü gibi yapıda herhangi bir safsızlığın olmadığını göstermektedir. Bu numunenin SEM fotoğrafları grainler bulk ve C1-C3 numunelerinde görülen yapılanmadaki gibi olduğunu ve grainlerin 100-200 nm boyutunda olduğunu göstermektedir.

## 4.3.2. Direnç ölçümleri



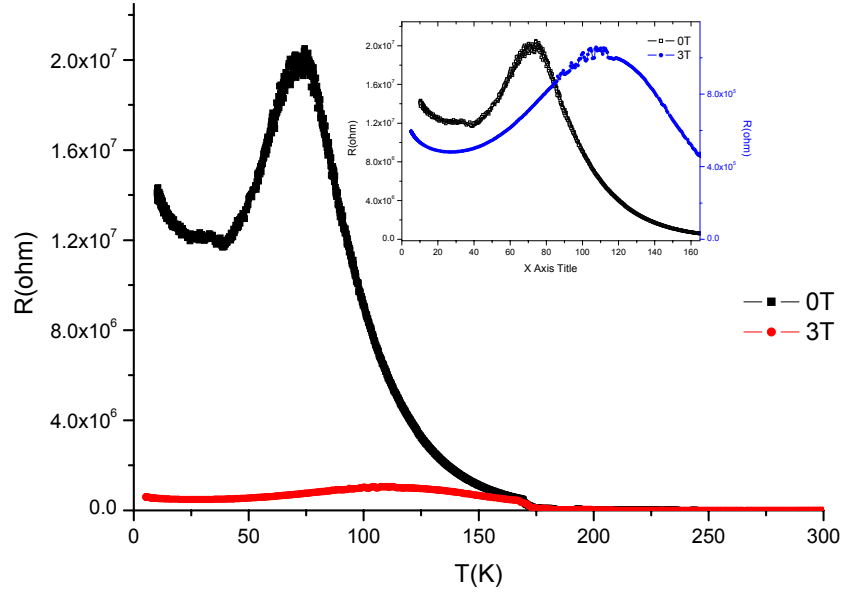
Şekil 4.38. Cam tabanında hazırlanmış C1 filmin sıfır alanda direncinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.38’de sıfır alanda  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  C1 film, numunenin direncinin sıcaklıkla değişimin göstermektedir. Direnç değişimi metal-yalıtkan geçiş sıcaklığına ( $T_{MI}$ ) karşılık gelen sıcaklık değerinde bir pik göstermektedir. Bu sıcaklık değeri ( $T_{MI}$ ) 2mT bir manyetik alan altında 77,5 K olarak ölçülmüştür. Ölçülen  $T_{MI}$  değeri bulk numunenin  $T_{MI}$  (= 265) değerinden oldukça düşüktür.



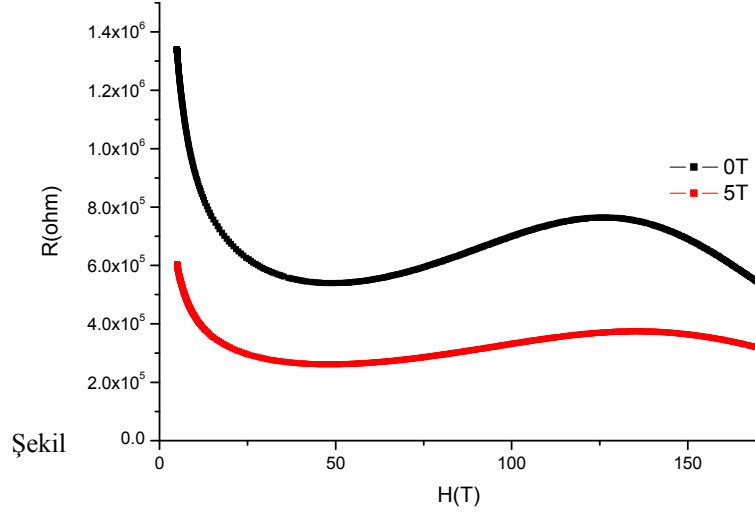
Şekil 4.39. Pyrex taban üzerine hazırlanmış olan C2 filminin direncinin sıcaklık ile değişimi

C1 numunesinin yapıldığı çözelti kullanılarak ve farklı ısı işleme tabi tutulan C2 numunesinin direnç-sıcaklık eğrisi Şekil 4.39'da verilmiştir. C2 filminin SEM resmi numunenin grain yapısının biraz farklı olduğunu ve grain büyüklüğünün 200-500 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca direnç sıcaklık eğrisi C1 numunesinin direnç sıcaklık eğrisine çok benzediği ve  $T_{MI}$  sıcaklık değeri 2mT bir manyetik alan altında 74 K olarak ölçülmüştür. Yine bu numunenin Curie sıcaklığında 78 K olarak ölçülmüştür. Bölüm 2'de verilen bazı numunelerin yine manyetik ve manyetodirenç özellikleri de yine bu numunelerin manyetik ve manyetodirenç özelliklerine çok benzemektedir. Bu veriler geçmişte yapılan sonuçlar ile olarak yapılan deneylerin tekrarlanabilirliğini göstermek açısından önemlidir.



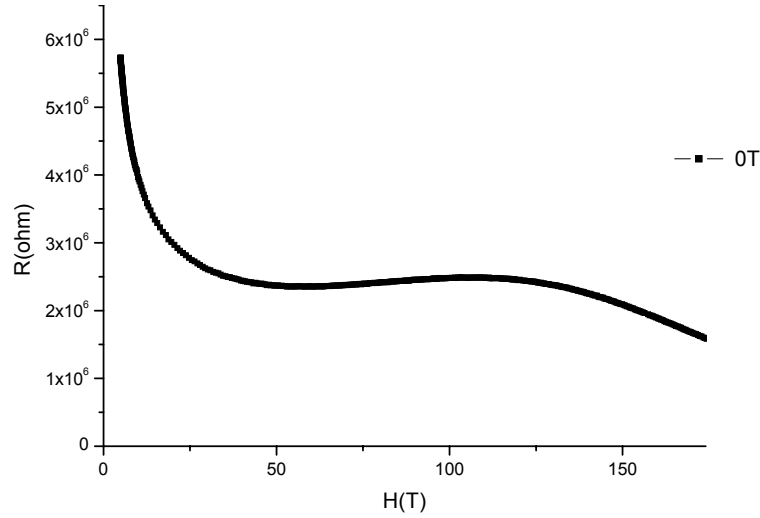
Şekil 4.40. Quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 filmin direncinin sıcaklık değişimi

Şekil 4.40'ta yine C1 ve C2 ile aynı kompozisyona sahip olan fakat quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 numunesinin sonuçlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi  $T_{MI}$  sıcaklık değeri 2mT bir manyetik alan altında 74 K olarak ölçülmüş ve hemen hemen C1 ve C2 numuneleri ile aynı değere sahiptir.



4.41. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  (B1) direnç-sıcaklık değişimi

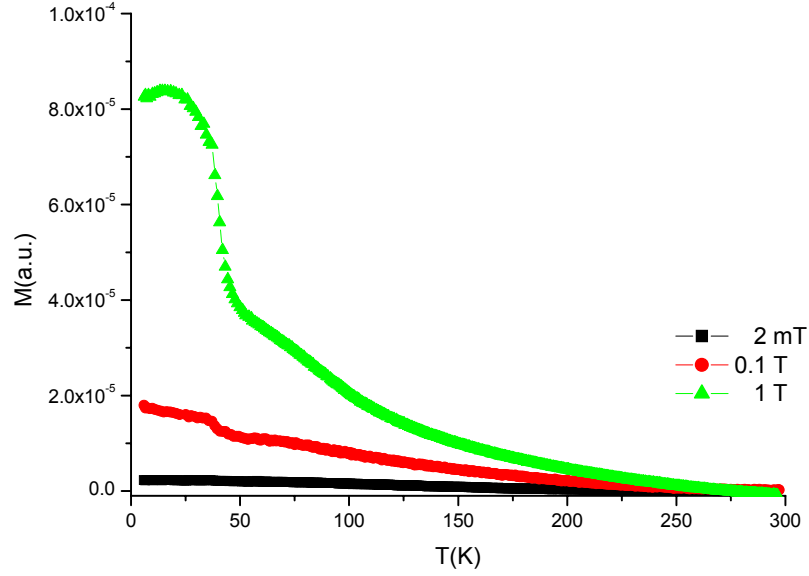
Şekil 4.41’de 2mT alanda B1 film numunesinin direncinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Direnç değişimi metal-yalıtkan geçiş sıcaklığına ( $T_{MI}$ ) karşılık gelen sıcaklık değerinde bir pik göstermektedir. Bu sıcaklık değeri ( $T_{MI}$ ) 2mT bir manyetik alan altında 137 K olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.42. Quartz taban üzerinde hazırlanmış  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (S1) direnç-sıcaklık eğrisi

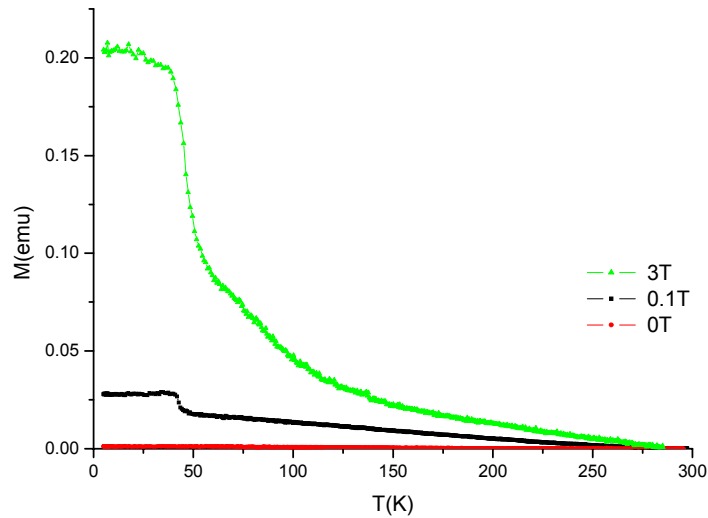
Şekil 4.42’de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (S1) numunesinin 2mT alanda film numunesinin direncinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Yine direnç değişimi metal-yalıtkan geçiş sıcaklığına ( $T_{MI}$ ) karşılık gelen sıcaklık değerinde bir pik göstermektedir. Bu sıcaklık değeri ( $T_{MI}$ ) 2mT bir manyetik alan altında 112 K olarak ölçülmüştür.

## 4.3.3. Manyetik ölçümler



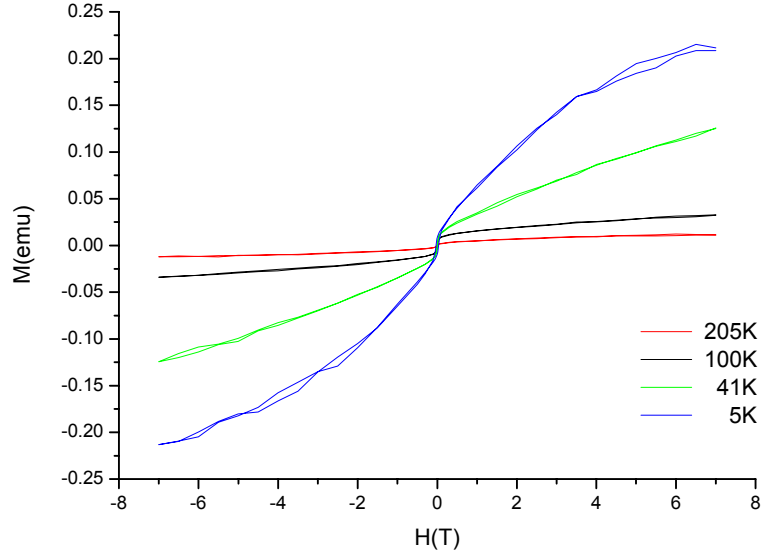
Şekil 4.43. C1 filminin magnetizasyonunun değişik alanlarda sıcaklıkla değişim eğrisi

Şekil 4.43'te C1 film numunesinin magnetizasyonunun sıcaklıkla değişimi görülmektedir (manyetik ölçümler değişik manyetik alanlar altında ve 0–300 K gibi geniş bir sıcaklık aralığında yapılmıştır). Numunenin,  $dM/dT$ -T eğrisi kullanılarak belirlenen Curie sıcaklığı bulk numunenin Curie sıcaklığından oldukça küçüktür ( film numune için  $T_C = 80$  K, bulk numune için  $T_C = 265$  K).



Şekil 4.44.  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$  (B1) filmin manyetizasyon eğrileri



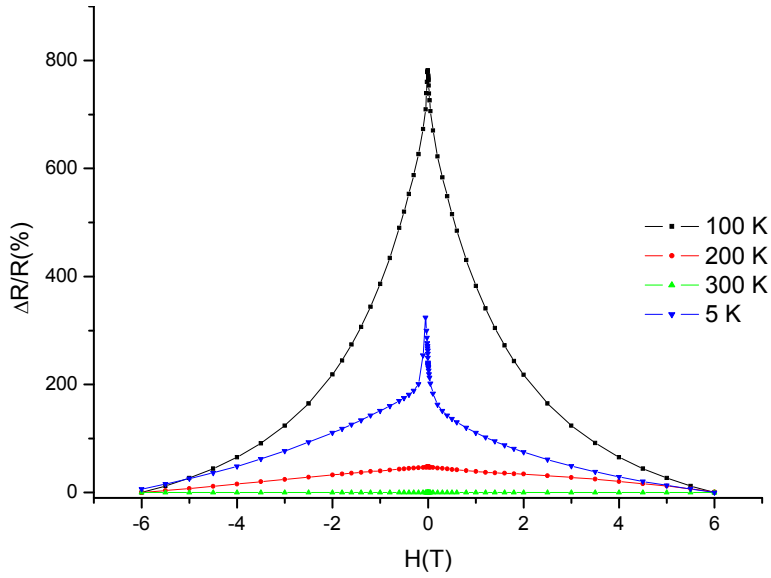


Şekil 4.45.  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  (B1) filminin değişik sıcaklıklarda ölçülmüş manyetizasyon eğrileri

Şekil 4.44 ve 4.45'te  $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$  - B1 numunesinin Manyetizasyon sıcaklık ve değişik sıcaklıklarda manyetizasyon-manyetik alan eğrileri görülmektedir. Numunenin Curie sıcaklığı  $T_C \sim 130$  K olarak ölçülmüştür.

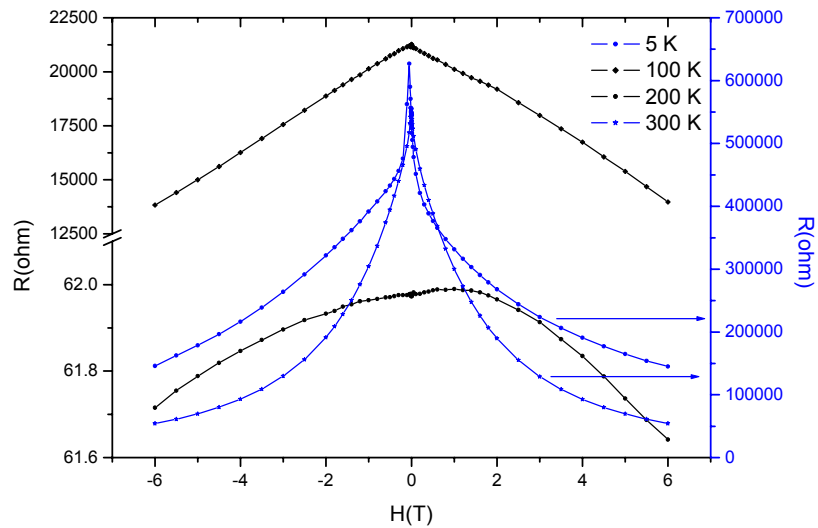
#### 4.3.3.1. Manyetodirenç ölçümleri

C1,C2,C3, B1 ve S1 filmlerinin magnetorezistans (MR) değeri ( $\text{MR}(\%) = 100 \times [R(0) - R(H)] / R(H)$  şeklinde tanımlanır. Burada  $R(0)$  ve  $R(H)$  sırası ile sıfır ve H manyetik alanlarındaki direnç değerleridir) 5 K den 300 K e kadar olan değişik sıcaklıklarda 6 T ya kadar olan manyetik alanlarda hesaplanmıştır.

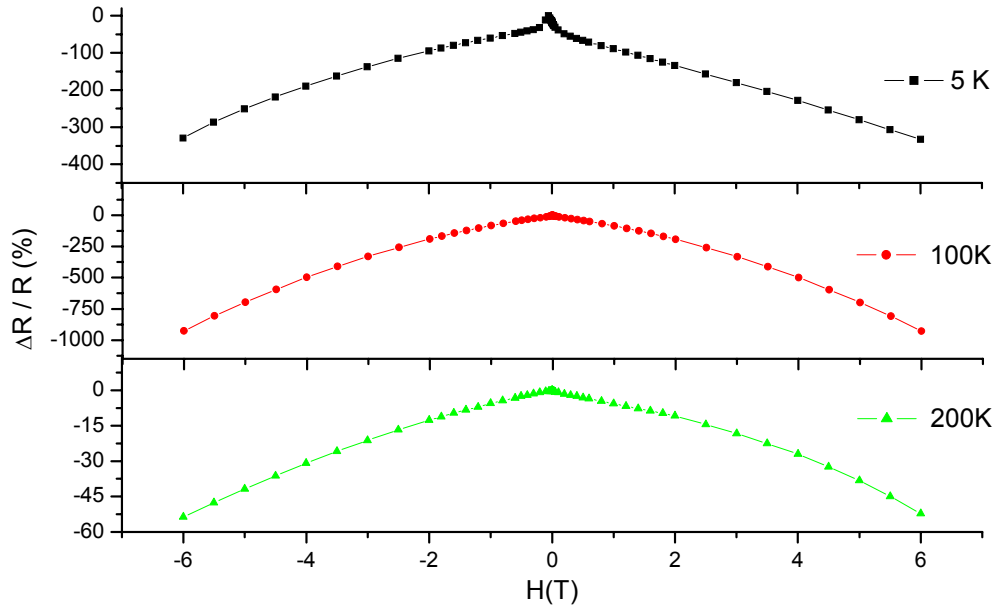


Şekil 4.46. Pyrex tabanında hazırlanmış C1 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi

Şekil 4.46'da pyrex tabanında hazırlanmış C1 filmin 6 T lık manyetik alan altında ve 100 K sıcaklığında MR oranı yaklaşık %780 olan bir colossal magnetorezistans etki göstermiştir.

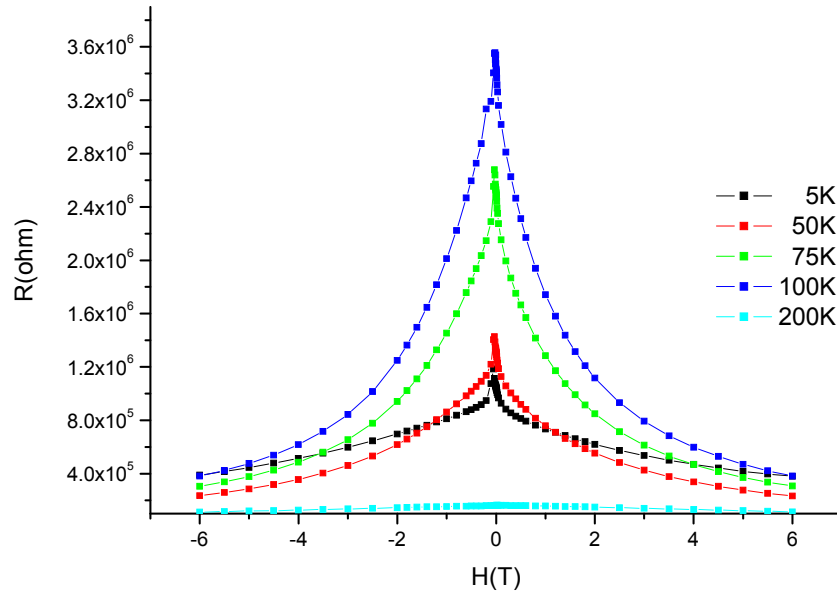


Şekil 4.47. Pyrex tabanda hazırlanmış C1 filmin uygulanan alanla direnç değişimi

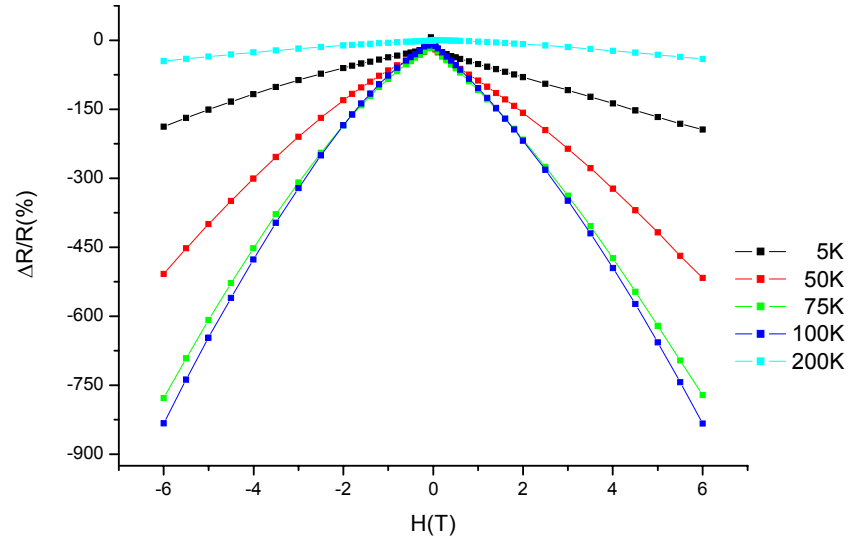


Şekil 4.48. Pyrex tabanında hazırlanmış olan C2 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi

Şekil 4.48’de yine farklı çözelti kullanılarak pyrex taban üzerine hazırlanmış olan C2 filminin manyetodirenç eğrileri verilmiştir. C2 numunesi, C1 filmine benzer şekilde 6 T lık manyetik alan altında ve 100 K sıcaklığında MR oranı yaklaşık %780 olan bir colossal magnetorezistans etki göstermiştir. Benzer biçimde 5 K ve 200 K’ de sırasıyla MR oranı yaklaşık olarak %350 ve %50 ölçülmüştür.

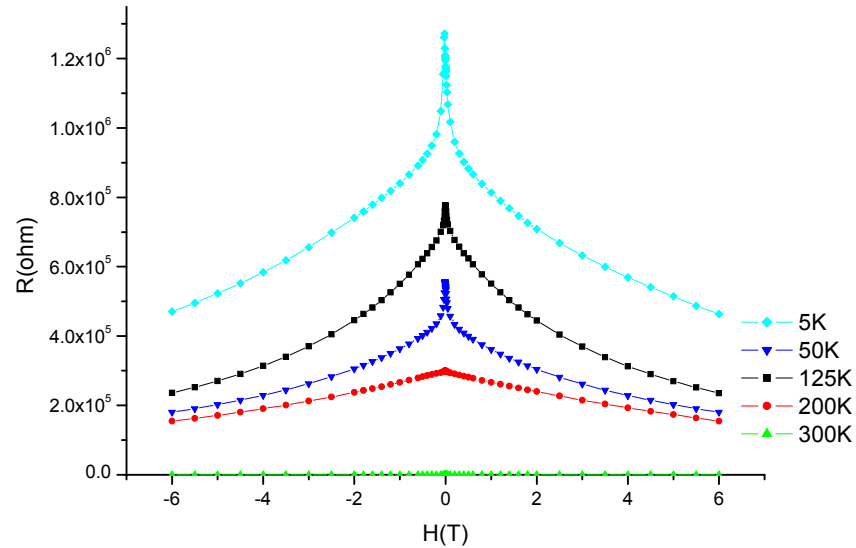


Şekil 4.49. Quartz tabanında hazırlanmış C3 filmin uygulanan alanla direnç değişimi

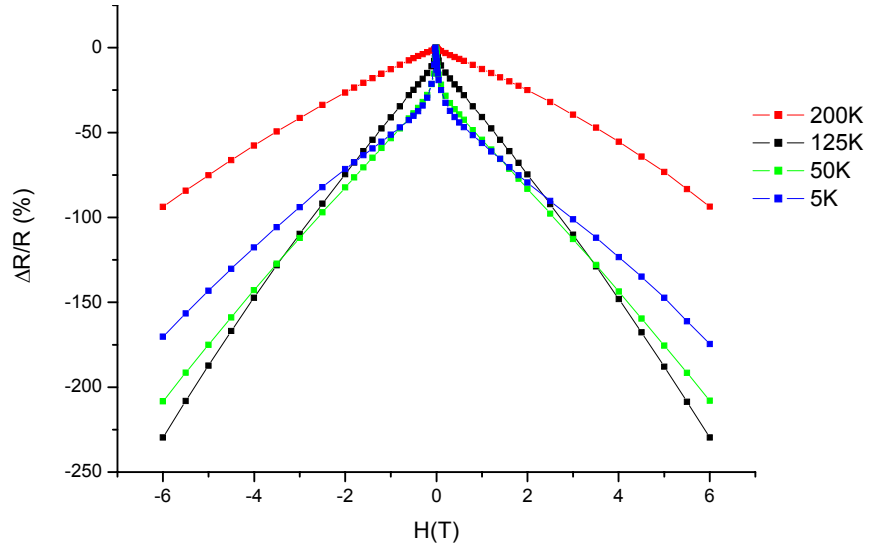


Şekil 4.50. Quartz tabanında hazırlanmış C3 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi

Şekil 4.50’de yine farklı çözelti kullanılarak quartz taban üzerine hazırlanmış olan C3 filminin manyetodirenç eğrileri verilmiştir. C3 numunesi, C1 ve C2 filmine benzer şekilde 6 T’lık manyetik alan altında ve 100 K sıcaklığında MR oranı yaklaşık %780 olan bir colossal magnetorezistans etki göstermiştir.

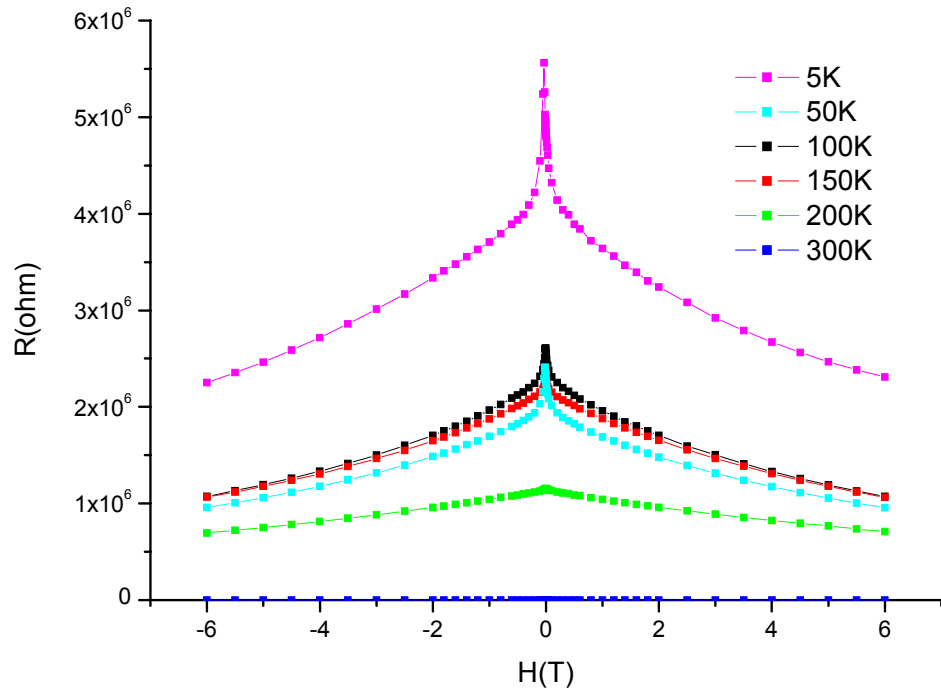


Şekil 4.51. Quartz tabanında hazırlanmış B1 filmin uygulanan alanla direnç değişimi

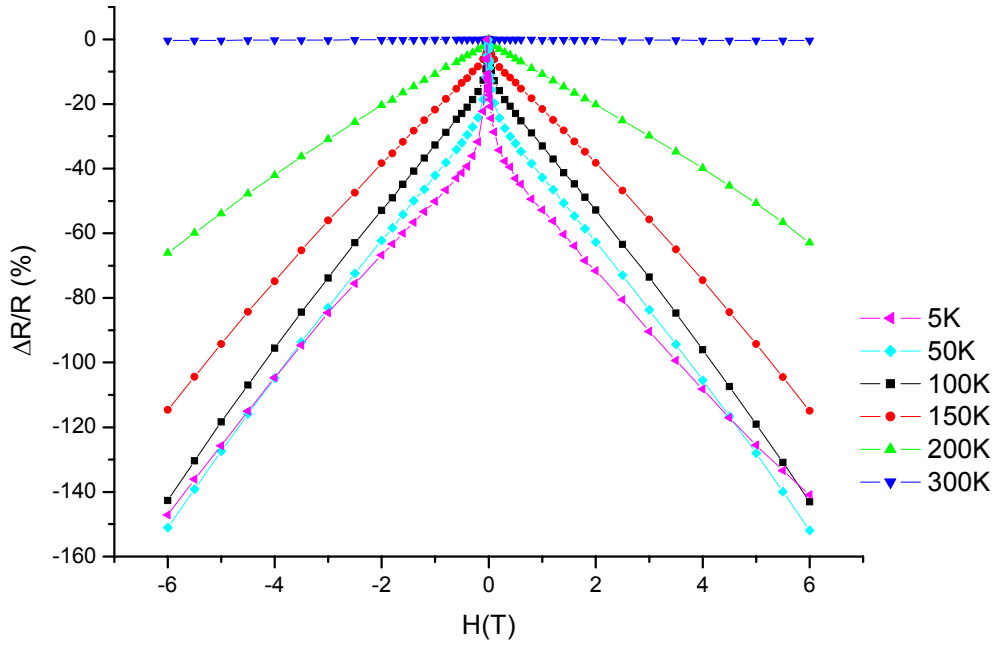


Şekil 4.52. Quartz tabanında hazırlanmış B1 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi

Şekil 4.52. Quartz tabanında A15 çözeltisi ile hazırlanmış olan B1 filmin uygulanan farklı alanlarla % MR değişimini göstermektedir. 125 K, 6 T'lık manyetik alanda yaklaşık olarak %260 etki ölçülmüştür.



Şekil 4.53. Quartz tabanında hazırlanmış S1 filmin uygulanan alanla direnç değişimi



Şekil 4.54. Quartz tabanında hazırlanmış S1 filmin uygulanan alanla % direnç değişimi

Şekil 4.53 ve 4.54'te Quartz tabanında A21 çözeltisi ile hazırlanmış olan S1 filmin uygulanan farklı alanlarla direnç değişimini ve % MR değişimini göstermektedir. Şekil 4.54'ten anlaşılacağı üzere 100 K, 6 T'lık manyetik alanda yaklaşık olarak %120'lik MR etki ölçülmüştür.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Giriş

Bu bölümde, sol –jel daldırma yöntemi ile ilk kez cam ve quartz taban üzerine farklı çözeltiler ve farklı sıcaklıklarda hazırlanan  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO),  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LBMO) ve  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) filmlerin sonuçları diğer yöntemler ile yapılan filmlerden farkı ve mevcut teorik modeller yardımı ile analizi yapılarak karşılaştırılacaktır.

### 5.2. Sonuçlar

Bu çalışmada ilk kez cam ve quartz üzerine yapılan LCMO, LBMO ve LSMO film numunelerin, x-ray analizleri, yapılan tüm numunelerin literatür ile uyduğunu göstermektedir. Şekil 4.1’de katı hal yöntemi ile hazırlanmış bulk numunenin pikleri ile sol –jel daldırma metodu ile hazırlanan numunelerin piklerinin aynı olması bize bu numunelerin elde edildiğinin kanıtını gösterir. Şekil 4.2’den 4.27’ye kadar hazırlanan numunelerin oluşması için tavlama gereklidir. Çünkü şekil 4.28’de  $600^\circ\text{C}$  ‘de ön ısıl işleme hazırlanan filme, tavlama işlemi uygulanmadığı için yapı oluşmamıştır. Yaptığımız tüm filmler için en az  $500^\circ\text{C}$ ’de tavlamanın gerekli olduğu anlaşılmıştır. X-ray analiz sonuçlarına baktığımızda bazılarında piklerin çok şiddetli bazılarında ise daha az şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bunun bir çok sebebi vardır. Bunlar; tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, film kalınlığı, kullanılan malzemelerin saflık yüzdesi, numune yapıldığı zaman ortamdaki oksijen miktarı ve fırın sıcaklığının tamamen homojen olmaması gibi nedenlerden dolayı yapı tam oluşmamış olabilir.

Film numunelerin  $T_{MI}$  sıcaklık değerindeki direnç değeri bulk numunenin direnç değerinden oldukça büyüktür ( film numune için  $R = 1.29 \times 10^6 \Omega$ , bulk numune için  $R = 1.82 \Omega$ ). cam veya quartz üzerinde daldırma metodu ile elde edilen bütün numunelerde (C1, C2, C3, B1, S1 ve burada sonuçları verilmeyen fakat benzer özellik gösteren diğer LCMO, LSMO, LBMO numunelerinde) düşük sıcaklıklara

doğru gidildiğinde 36 K nin altında direnç değerinde tekrar bir artış gözlenmektedir. Bu durum 36 K nin altında tekrar ikinci bir yalıtkan fazın başladığını gösterir.

Kesim 2.4'te verilen bir çok çalışmada düşük sıcaklıklarda gözlenen bu tipik direnç davranışı manganit filmlerin nanometrik doğasından kaynaklanan Coulomb blockade (CB) etkisine dayandırılmaktadır. Yine kesim 1.2 ve 2.4'te verilen bir çok çalışmada, manganit filmlerde gözlenen  $T_C$  ve  $T_{MI}$  deki dikkate değer düşümlere birçok faktörün neden olabileceği rapor edilmiştir. İnce filmlerde kullanılan tabandan kaynaklanan örgü gerilmesi nedeni film ile tabanın kristal örgülerindeki uyumsuzluktur. Bu örgü uyumsuzluğu  $100 \times [a_{\text{substrate}} - a_{\text{bulk}}] / a_{\text{substrate}}$  bağıntısı ile verilmektedir. Amorf yapıdaki cam taban için açıkça görülebileceği gibi, örgü uyumsuzluğu ve buna bağlı olarak ta örgü gerilmesinin oldukça büyük olması beklenir. Bu yüzden cam taban üzerine hazırlanmış C1,C2,C3, B1 ve S1 filmlerinin  $T_C$  ve  $T_{MI}$  değerlerindeki dikkate değer düşüşler beklenen sonuçlardır. Kullanılan tabandan kaynaklanan gerilmenin  $T_C$  üzerindeki etkisi Milis ve arkadaşları tarafından da teorik olarak incelenmiş ve gerilmenin büyüklüğüne bağlı olarak  $T_C$  değerinde önemli derecede düşüşler gözlenmiştir. Gerilmenin büyüklüğü film kalınlığının artması ile azalmaktadır. Kalın filmlerde örgü gerilmesi gevşek hale gelirken, bu gevşeme aynı zamanda yapıda istiflenme hataları, iyi yerleşme gibi birçok düzensizliklere neden olmaktadır. Kalın filmlerde, gerilme gevşemesi Mn-O-Mn bağ açısını ve Mn-O bağ uzunluğunu değiştirerek, ferromanyetik etkileşmelerin düşmesine neden olur. Sonuç olarak kalın filmlerin Curie sıcaklığı ve metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı bulk numunelerinkine göre oldukça bastırılmış durumdadır.

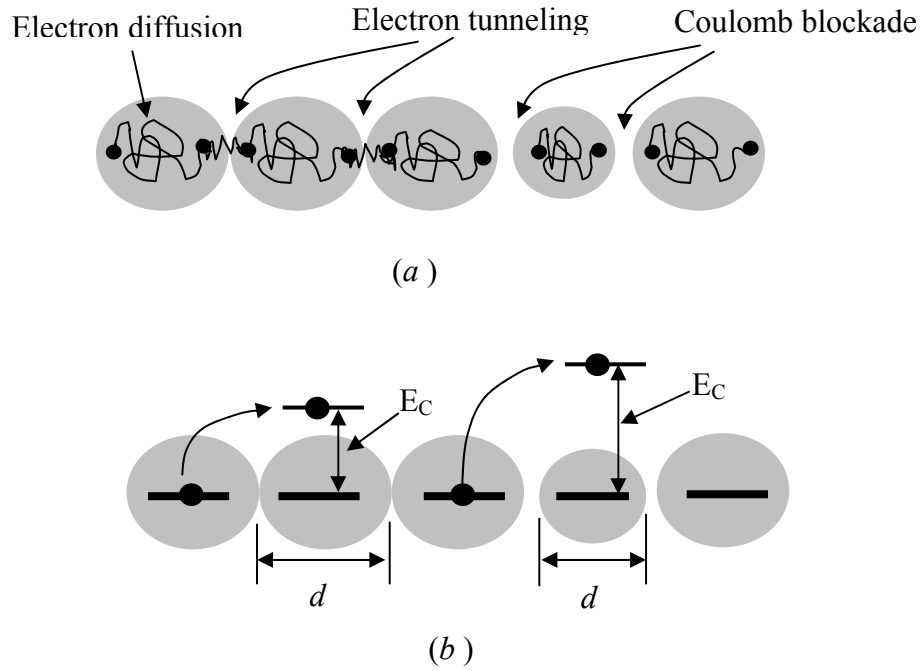
Siwach ve arkadaşları SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> ve MgO tabanlar üzerinde hazırlanan La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> filmlerin  $T_C$  değerlerinin sırası ile 244 K, 218 K ve 175 K olarak rapor etmişlerdir. Benzer şekilde 200 nm kalınlığındaki aynı filmin  $T_{MI}$  değerleri sırası ile 243 K, 217 K ve 186 K değerlerinde rapor edilmiştir. Bulk halindeki La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> ün  $T_C$  değeri ( $T_C = 245$  K) ile SrTiO<sub>3</sub> taban üzerine hazırlanan filmin  $T_C$  değerleri hemen hemen eşit iken MgO taban üzerine hazırlanan filmin  $T_C$  değeri bulk numuneninkinden oldukça küçüktür. Film kalınlığının yeteri kadar büyük olmasından dolayı (200 nm) örgü gerilmesinin tamamen yok olduğu dikkate alınmaktadır. Bu nedenle gerilme etkisinden gelen katkı ihmal edilmektedir. Bazı



çalışmalarda, kalın filmlerde gerilmenin gevşek olduğu ve bu gerilme gevşemesinin büyüklüğüne bağlı olarak yapıda birtakım düzensizliklerin ortaya çıktığı tartışılmaktadır. SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> ve MgO tabanlar üzerine hazırlanan filmler için örgü gevşemesinin büyüklükleri sırası ile yüzde 0.384, 3.057 ve 6.411 değerinde bulunmuştur. Büyük derecedeki örgü gevşemesi daha fazla düzensizliğe neden olacağından buna bağlı olarak ta MgO üzerine hazırlanan filmin T<sub>C</sub> ve T<sub>MI</sub> değerleri SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> üzerine hazırlanan filmlerinkinden oldukça düşüktür. Bizim yaptığımız çalışmada, C1,C2,C3, B1 ve S1 filmleri cam ve quartz tabanlar üzerinde hazırlanmıştır. Film kalınlığı yaklaşık 500 nm veya daha büyüktür. Bu kadar kalın bir film için örgü gerilmesinin tamamen gevşek olması beklenir. Fakat kullanılan tabanın amorf olması tek kristal tabanlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek örgü gerilmesine neden olacaktır. Bu nedenle C1,C2,C3, B1 ve S1 filmlerinde, Siwach ve arkadaşlarının rapor ettiği gibi, örgü-taban uyumsuzluğu ile gerilme gevşemesi etkisinin birlikte etkin olduğu kabul edilmiştir. T<sub>C</sub>= 80 K ve T<sub>MI</sub> = 77.5 gibi düşük değerler alması yukarıda bahsedilen etkilerden dolayı ortaya çıkan yapısal bozulmaların ferromanyetik etkileşmeleri zayıflatmasına bağlanmaktadır.

Şekil 4.35-4.39 'da görüleceği gibi, düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe yaklaşık 36 K in altında direnç tekrar artmaya başlar. Bu durum 36 K in altında tekrar yalıtkan bir fazın ortaya çıktığını gösterir. Birçok çalışmada bu tür davranışlar manganitlerin nanometrik doğasıyla alakalı Coulomb blockade (coulomb engeli) etkisine dayandırılmaktadır. Granül yapısına sahip metallerde elektriksel iletkenlik elektronların veya hollerin yüklü bir grainden nötr bir graine transferi ile gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durum, bir elektronun nötr bir grainden komşu durumdaki başka bir nötr graine taşınması ile üretilen bir yük taşıyıcısı ile olur. Bu işlem,  $E_C = e^2/4\pi \epsilon_0 \epsilon d$  ile verilen bir elektrostatik yük enerjisini (E<sub>C</sub>) içermektedir. Burada  $e$  elektron yükünü,  $\epsilon_0$  ve  $\epsilon$  sırası ile boşluğun ve ortamın elektriksel geçirgenliğini,  $d$  ise grain boyutunu göstermektedir. Bu eşitlikten de açıkça görülmektedir ki E<sub>C</sub> enerjisi grain boyutu ile ters orantılıdır ve küçük grainler için oldukça büyük değerler almaktadır. Coulomb blockade mekanizması Şekil 5.1'de basit bir şekilde gösterilmektedir. Her grain içindeki elektron hareketi yayılma şeklindedir. Bir elektron komşu graine sızmadan önce bulunduğu grain içinde bir miktar zaman harcar (Şekil 5.1). Birbiri ile kontak halindeki grainler için E<sub>C</sub>

enerjisinin değeri çok küçük iken küçük grainler için bu enerji değeri oldukça büyük değerler almaktadır. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklarda ve küçük grainler için yük taşıma işini başarmak oldukça zordur. Hatta,  $E_C$  nin büyüklüğüne bağlı olarak, yük taşınması tamamen engellenebilir. Bu durumda, düşük sıcaklıklarda yani elektron lokalizasyonunun başladığı yerde dirençte bir artış gözlenir. Bu durum Coulomb blockade etkisi olarak adlandırılır ve Şekil 4.35-4.39'da görüldüğü gibi düşük sıcaklık direnç değerinde tekrar bir artışa neden olur.



Şekil 5.1. Coulomb blockade mekanizmasının şematik gösterimi

C1, C2, C3, B1 ve S1 filmlerinde ortalama grain boyutu 40-200 nm civarındadır. Grain boyutunun büyüklüğünden dolayı Coulomb blockade enerjisinin oldukça küçük olması beklenir. Sonuç olarak bizim numunede, bu kadar küçük bir enerjinin dirençte tekrar bir artışa neden olamayacağı yorumu yapılabilir. Fakat bazı çalışmalarda, düşük sıcaklıklardaki bu direnç artışının sadece nano boyuttaki yapılarla sınırlanamayacağı yorumu yapılmaktadır. Grain boyutu ve film kalınlığı oldukça büyük olmasına rağmen yukarıda bahsedilen davranışın gözlemlendiği birçok

film numune ve hatta bulk seramik örneği mevcuttur. Maignan ve arkadaşları,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bulk seramiğin Y ile katkı edilirse (La ve Y arasındaki iyonik yarıçap farkından dolayı yapısal bozulma oldukça fazladır) düşük sıcaklıklardaki direnç artışının gözlemlendiğini ve bunun Y konsantrasyonu ile de arttığını rapor etmişlerdir. Sonuç olarak  $E_C$  ile gösterilen Coulomb yük enerjisi sadece grain boyutuna bağlı değil aynı zamanda sistemin yapısal özelliklerine de bağlıdır. Güçlü yapısal bozulmalar,  $E_C$  enerjisini artırabilir. Bu nedenle yapısal düzensizlikler düşük sıcaklıklardaki direnç artışının ikinci bir kaynağı olarak dikkate alınabilir. Bizim film numunede, cam taban ile film arasındaki güçlü örgü uyumsuzluğu ve film kalınlığına bağlı gerilme gevşemesi etkisine bağlı olarak oldukça büyük yapısal bozulmaların olduğunu tahmin ediyoruz.  $T_C$  ve  $T_{MI}$  nin oldukça düşük değerleri bu yapısal bozulmaların kanıtıdır. Bizim numunede düşük sıcaklıklardaki direncin tekrar artış nedeni, Coulomb blockade mekanizması ile yapısal bozulmaların ortak etkisine dayandırılmaktadır.

1994 yılında S. Jin La-Ca-Mn-O ince film numunelerde 6 T'lik dış manyetik alan altında ve 77 K de bin katlık bir direnç değişimi ve %1000 den fazla manyetodirenç değişimi elde etmiştir. Aynı yılda R. Von Helmolt tarafından Sr ve Ba katkılanmış lantan-manganit yapılarında CMR etki gözlenmiştir. Bizim yaptığımız LCMO numunesi 100 K ve 6 T magnetik alanda %780 MR değişimi Şekil 4.43'te gözlenmiştir. Şekil 4.45'te yine farklı çözelti kullanılarak pyrex taban üzerine hazırlanmış olan C2 filminin manyetodirenç eğrileri verilmiştir. C2 numunesi, C1 filmine benzer şekilde 6 T lık manyetik alan altında ve 100 K sıcaklığında MR oranı yaklaşık %780 olan bir colossal magnetorezistans etki göstermiştir. Benzer biçimde 5 K ve 200 K' de sırasıyla MR oranı yaklaşık olarak %350 ve %50 ölçülmüştür. Şekil 4.50'de Quartz tabanında A15 çözeltisi ile hazırlanmış olan B1 filmin uygulanan farklı alanlarla % MR değişimini göstermektedir. 125 K, 6 T'lik manyetik alanda yaklaşık olarak %260 etki ölçülmüştür. Şekil 4.53 ve 4.54'te Quartz tabanında A21 çözeltisi ile hazırlanmış olan S1 filmin uygulanan farklı alanlarla direnç değişimini ve % MR değişimini göstermektedir. Şekil 4.52'den anlaşılacağı üzere 100 K, 6 T'lik manyetik alanda yaklaşık olarak %120'lik MR etki ölçülmüştür. Yapılan bir çok çalışmada LCMO yapısında Ca yerine Ba katkı yapılarak üretilen bir başka numuneyle Curie sıcaklığı

civarında maksimum MR değişimi elde edilmiştir. 315 K de alınan MR eğrisinde görülen maksimum değişim değeri %22.7 olarak ölçülmüştür. SrTiO<sub>3</sub> taban üzerinde, pulsed-lazer deposition tekniğiyle üretilen La<sub>2/3</sub>Pb<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>. Bu teknikle üretilen ince filmler, poli kristal filmlerden farklı özellikler göstermiştir. Nano kristal film numunenin metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı 155 K olarak belirlenirken, poli kristal numunenin metal-yalıtkan geçiş sıcaklığı 230 K olarak ölçülmüştür. Nano kristal filmler 155 K de %100 MR değişimi verirken, poli kristal film numuneler yine geçiş sıcaklıkları civarında(230 K) %20 MR değişimi vermektedir. Nano kristal ve poli kristal numuneler arasındaki direnç ve manyeto dirençte gözlenen bu belirgin farkların, grain yapılarının ve grain sınırlarının doğasındaki farklılıklardan ileri geldiği yorumu ile açıklanmıştır. Bu sebepten ve yukarıdaki bahsedilen diğer nedenlerden dolayı bizim film numunelerde düşük değerler ölçülmüştür.

Bu tezin en önemli sonuçları üretilen filmler ilk kez cam ve quartz tabanlar üzerine daldırma metodu ile yapılması ve LCMO ince filminde % 780 MR değişimi ilk kez elde edilmesidir.

### 5.3. Öneriler

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere, bu tezde hazırlanan numunelerin manyeto direnç değerleri çok yüksek çıkmıştır. Bu daha önce yapılan ince filmlerde alınmamış olup ilk kez bu çalışmada elde edilmiştir. T<sub>MI</sub> ve T<sub>C</sub> geçişleri daha önce yapılan bulk, polikristal ve single kristallerden düşük çıkmıştır. Bu durum yukarıda detaylı bir biçimde anlatılmıştır. Düşük sıcaklıklarda tekrar yalıtkan faza geçiş Coulomb blockade modeli kullanılarak açıklanmışsa da halen bu konuda çalışmalar gerekmektedir. Bu nedenle özellikle camsı yapılar üzerinde film çalışmalarının devam ettirilmesi düşünülmektedir. Farklı tabanlar, farklı çözücüler ve farklı katkıları kullanarak T<sub>MI</sub> ve T<sub>C</sub> değerlerinin yükseltilmesine çalışılacaktır. Çünkü bu malzemelerdeki CMR efektini günlük hayatta kullanılacaksa, zayıf manyetik alan altında T<sub>MI</sub> en az 300 K üzerine çıkarmalıyız. Daha ileriki çalışmalarda farklı katkıları kullanarak T<sub>MI</sub> ve T<sub>C</sub> değerlerinin yükseltilmesine çalışılacaktır.

## KAYNAKLAR

- ABRIKOVOS, A., 1988. Fundamentals of The Theory of Metals. Sol-jel Science and Application, Amsterdam, 128p.
- AKSAY, A., SHIH, W.Y., and SARIKAYA, M., 1998. Colloidal Processing of Ceramics with Ultrafine Particles. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics Letters, New-York, 393p.
- ANDERSON, P.W., and HASEGAWA, H., 1955. Considerations on Double Exchange. *Physic Review*, 100:67-82.
- ARCHIBALD, W., ZHOU, J.-S., and GOODNOUGH, J.B., 1995. Magnetorzystivity in Perovskite Structures. *Physic Review B*, 53:14445-14457.
- ASAMITSU, A., MORITOMO, Y., TOMIOKA, Y., ARIMA, T., and TOKURA, Y., 1995. Neutron-Diffraction Study of The Magnetic-Field-Induced Metal-Insulator Transition in  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Nature*, 373:407-417.
- ASAKA, T., YAMADA, S., 2002. Charge-Orbital Ordering Structure of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 3/8$ ) Examined by Low-Temperature Transmission Electron Microscopy. *Physic Review Letters*, 88:097201-097213.
- BALCELLS, L., FONTCUBERTA, J., MARTÍNEZ, B. and OBRADORS, X., 1998. High-Field Magnetoresistance at Interfaces in Manganese Perovskites. *Physic Review B*, 58: 14697-14699.
- BEAN C.P., 1962. Tuning The Properties of Magnetic Nanowires. *Applied Physic Letters*, 89: 5224-5229.
- BEIER, W., 1999. In Thin Films on Glass. *Physical Properties of Sol-Gel Coatings*, Berlin, 67p.
- BRINKER, B.H. and SCHERER, G.W., 1990. *Sol-Gel Science Academic Press Synthesis of Low-density Silica Gel at Ambient Pressure: Effect of Heat Treatment*, San Diego , 78p.
- BUNSHAH R.F., 1982. *Sol-Gel of The Silica*. Coating Noyes Publication, New Jersey, 62s.
- CHAHARA, K., OHNO, T., KASAI, and M., KOZONO, Y., 1993. The Role of Energetic Plasma in Pulsed Laser Deposition of Epitaxial Manganite Films. *Applied Physic Letters*, 63:1990-1995.
- CHEONG, S.-W., HAROLD, Y.H., and TOKURA, Y., 1999. *Colossal Magnetoresistive Oxides*. Monographs in Condensed Matter Science, London, 123p.
- DE GENNES, P.-G., 1960. Effect of Double Exchange in Magnetic Crystals. *Physic Review*, 118:141-147.
- DE SANTICS, 1990. Protective Glass Coatings on Metallic Substrates. *Journal Non-Crystal Solid*, 43(3) : 121-338.
- DISLICH, A., and HUSSMAN, 1981. Amorphous and Crystalline Dip Coatings Obtained From Organo-Metalic Solutions: Procedures, Chemical Process and Products. *Journal of Thin Solid Films*, 77(32):129-131.
- DURULU, T.N., 1992. Katihal Fiziğine Giriş. Manyetizma, Samsun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No:129, Ders Kitabı 399, Samsun, 97s.

- FREISEN, S., and AARTS, J., 1998. Thickness Dependence of The Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  Thin Films. *Applied Physic Letters.*, 72: 2975-2984.
- GARCIA-HERNANDEZ, M., 1999. Collosol Magneto-resistive Oxides. *Journal Magnetic Materials*, 530(23):196-199.
- GENCER H., ATALAY S., ADIGUZEL, H.I., and KOLAT, V.S., 2005. Review of The Magnetocaloric Effect in Manganite Materials. *Physica B*, 67:357-326.
- GOODENOUGH, J.B., and LONGON, J.M., 1970. *Magnetik and Other Properties of Oxides and Related Compunds*. Spenger-Verlag, Berlin, 123p.
- HENCH, L.L., 1998. *Sol-Gel Silica. Physical Properties of Sol-Gel Coatings*, New Jersey, 71p.
- IMADA, M., FUJIMORI, A., and TOKURA, Y., 1998. Differences Due to Changes in Cation Radius  $\langle r_A \rangle$  Causing Bending of Mn-O-Mn Bonds. *Review Modern Physic*, 70:1039-1045.
- JIN, S., TIEFEL, T.H., MCCORMACK, M., FASTNACHT, R.A., RAMESH, R. and CHEN, L.H., 1994. Coupling Between Lattice Distortions and Magnetism in Thin Films. *Science*, 264(32):413-417.
- KANKI, T., TANAKA, H. and KAWAI, T., 2004. Origin of Metal-Insulator Transition Temperature Enhancement in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  Thin Films as Determined by Structural Analysis. *Physic Review B*, 70;125109-125117.
- KOO, T. Y., 1997. Influence of Strain Relaxation on Magnetotransport Properties of Epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Films. *Applied Physic Letters*, 71: 977-983.
- KUBO, K., and OHATA, N., 1972. On The Relation of The Double-Exchange Model to Low-Temperature Magnetic Properties of Doped Manganites. *Journal Physic Society, Japan*, 33(27):19-21.
- KUSTERS, R.M., SINGLETON, D.A., KEEN, D.A., MCGREEVY, R., and HAYES, W., 1989. Colossal Magneto-resistance in  $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.0, 0.1$ ). *Physica B*, 155:362-370.
- LOUCA, D., 2001. Structural Effect on Colossal Magneto-resistivity in Manganites: Bond Versus Band. *Physic Review Letters B*, 64:180400-180403.
- MACLEAN, D.A., HOK-NAM, NG., and GREEDAN, J.E., 1979. Optical-Conductivity Spectra of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ : Filling-Dependent Effect of The Electron Correlation. *Journal Solution Status Chemical*, 30:35-39.
- MADDALENA, A., DALMASCHIO, S., DIRE, S., RACCANELLI, A., 1998. Electrical Conductivity of Thin Oxides Films Prepared by The Sol-Gel Metod. *Journal Non-Crystal Solids*, 121: 365-69.
- MANDELBROT, B.B., 1982. *The Fractal Geometri of Nature*. Freeman Book, San Francisco CA, 123p.
- MAREZIO, M., REMEİKA, J.P., and DERNIER, P.D., 1970. Raman and İnfrared Spectroscopic İnvestigations on The Crystal Structure and Phonon Modes of  $\text{LaYbO}_3$  Ceramics. *Acta Crystal Section B*, 26:2008-2015.
- MEHROTRA, R.C., 1990. Chemistry of Alkoxide Precursors. *Journal Non-Crystal Solids*, 121(3):1-6.

- MILLIS, A.J., LITTLEWOOD, P.D., SHRAIMAN, B.I., 1995. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Physic Review Letters*, 74:5144-5151.
- OKUDA, T., KIMURA, T., KUWHARA, H., TOMIOKA, Y., ASAMITSU, A., OKIMOTO, Y., SAITOH, E. and TOKURA, Y., 1999. Roles of Orbital in Magnetoelectronic Properties of Colossal Magnetoresistive Manganites. *Material Science Engineer B*, 63:163-170.
- PRAUS, R. B., LEIBOLD, B., GROSS, G. M. and HABERMEIER, H.U., 1999. Impact of Deposition Oxygen Pressure on The Thickness Effects in Epitaxial  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Thin Films. *Applied Surface Science*, 138: 40-47.
- RAMIREZ A.P., 1997. Specific Heat and Resistivity of A Double-Exchange Ferromagnet  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Journal of Physic*, 56(2): 67-75.
- SAKKA, S. and YOKO, T., 1992. Structure and Bonding. Preparation and Properties of Sol-Gel Coating Films. 77:78-94.
- SAYER, M. 1990. Coatings and Thin Films. Colossal Magnetoresistivity in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Journal of Ceramic Materials*, 59(3):18- 21.
- SCHAEFER, D.W. and KEEFER, K.D., 1984. *Beter Ceramics Through Chemistry. Sol-Jel Coatings*, Elsevier, pp.1-14, New York,
- SCHIFFER, P., RAMIZER, A. P., BAO, S., Cheong, W., 1995. Evidence for Spin Clusters and Glassy Behaviour in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x \sim 0.875$ ). *Physic Review Letters*, 75:3336-3341.
- SCHMIDT, H., 1988. The Development Prospect of Bulk Material Handling Technology. *Material Residual Society Syimpton*, pp.121, 743, London.
- SEARLE, C.W., and WANG, S.T., 1969. The Linear Temperature Dependence of The Paramagnetic Resonance Linewidth in The Manganate Perovskites  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.62}\text{Bi}_{0.05}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . *Canner Journal Physic*, 47(8):2000-2023.
- SERIVEN, L.E. and ULRICH, D.R., 1988. *Beter Ceramics Through Chemistry III, Metaryal Research Society*, pp .717-729, Pittsburgh .
- SIRENA, M. and STEREN, L., 2000. Correlation Between Structure and Magnetic Properties of Manganite-Based Multilayers. *Thin Solid Films*, 65: 977-984.
- TOKURA, Y., URUSHIBARA, A., MORITOMO, Y., ARIMA, T., ASAMITSU, A., KIDO, G., and FURUKAWA, N., 1994. A Note on The Origins and The Implications of Orbital Ordering in  $\text{LaMnO}_3$ . *Journal Physic Society Japon*, 63(6):3931-3940.
- VANABLES, J.A., 2000. *Introduction to Surface and Thin Film Process*. Cambridge University Press, , Cambridge 1267p.
- VON HELMOLT, R., WOCKER, B., HOLZAPFEL, B., SCHULTZ, M., and SAMWER, K., 1993. Polarised Neutron Scattering Study of Magnetic Correlations and Spin Dynamics in  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_{3+d}$ . *Physic Review Letters.*, 71:2279-2331.
- ZHANG, J., TANAKA, H., KANKI, T., CHOI, J.H. and KAWAI, T., 2001. Tuning the Electrical Properties of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  Thin Films by

Ferroelectric Polarization. Ferroelectric-Field Effect and Converse Piezoelectric Effect Physic Review B, 64:184404-184418.



## **ÖZGEÇMİŞ**

24 Nisan 1981 tarihinde Adıyaman'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adıyaman merkeze bağlı Kömür kasabasında, liseyi Adıyaman merkez Atatürk lisesinde tamamladı. Üniversiteyi 2004 yılının Haziran ayında Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladı. Yüksek lisans çalışmalarına Harran Üniversitesi Fizik Bölümünde devam etmektedir.

## ÖZET

Sol-gel daldırma metodu kullanılarak, manyetik LCMO, LBMO ve LSMO ince filmleri pyrex ve quartz cam üzerine ilk kez üretildi. Tavlama sıcaklığı, ortamın oksijen miktarı ve numune kalınlığından dolayı X-ray sonuçları, farklı şiddette pikler gösterdi. Nitratlı bileşikler kullanılarak yapılan LCMO ve LSMO bileşiklerinin  $T_C$ ,  $T_{MI}$ , %MR (LCMO için  $T_C=80$  K,  $T_{MI}=77.5$ K, %MR=%780 100K'de ve LSMO için  $T_C=86$  K,  $T_{MI}=112$ K, %MR=%143 100K'de) değerleri ve sem resimleri birbirine yakın alınmasına rağmen, Ba isopropoxide kullanılarak yapılan LBMO, için farklı  $T_C$ ,  $T_{MI}$ , %MR( $T_C=130$  K,  $T_{MI}=137$ K, %MR=%260) değerleri ve sem resimleri alındı. Düşük sıcaklıklarda direncin yeniden yükselmesi, strain relaxion ve örgü uyumsuzluğundan kaynaklanan coulomb engeline ve güçlü yapısal düzensizliklere bağlandı. Alınan sonuçlar daha önce yapılmış bulk ve filmlerden farklı çıktı. Fakat ilk defa bu çalışmada yapılan LCMO ince filminde büyük manyetodireç %780 elde edildi. Bunun sebepleri  $E_C$  enerjisine, grain boyutuna, film kalınlığına ve taban gerilmesine bağlandı.

## SUMMARY

LCMO, LBMO and LSMO magnetic thin films have been fabricated for the first time on pyrex and quartz glass by using sol-gel dip coating method. Because of the annealing temperature, the rate of oxygen of the medium and the thickness of the film, the x-ray results have been showed that different intensity of thresholds. Though  $T_C$ ,  $T_{MI}$  and %MR ( $T_C$  80 K, and 86 K for LCMO and LSMO films respectively.  $T_{MI}$  77.5 K and 112 K for, LCMO and LSMO films respectively. %MR, %780 for LCMO at 100 K and %143 for LSMO at 100 K) values and sem pictures of using compounds with nitrate, indicate that are like each others, for LBMO, which has been made from using Ba-isopropoxide, have different  $T_C$ ,  $T_{MI}$  ( $T_C$  130 K,  $T_{MI}$  137 K, %MR, %260 for LBMO at 125K ) and values and sem pictures which are get. The upturn of the resistance that has been observed at low temperatures are attributed to the Coulomb blockade and the strong structural disorder due to the large lattice mismatch and strain relaxation. The results, which have been get by us, are different from previous bulk and thin films that have been made. But it have been get first time large ratio %780 manyetorezistivity for the thin film LCMO. The reasons of these have been attributed to the  $E_C$  energy, grain size, film thickness and substrate tension.