

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

$La_{0.80}(A_{1-x}A'_x)_{0.20}MnO_3$ PEROVSKİTE
BİLEŞİKLERİNİN SICAKLIK BAĞIMLI
ÖZDİRENÇLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAVUZ SELİM AK

ARALIK 2021

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

Yavuz Selim AK tarafından hazırlanan $La_{0.80}(A_{1-x}A'_x)_{0.20}MnO_3$ PEROVSKİTE BİLEŞİKLERİNİN SICAKLIK BAĞIMLI ÖZDİRENÇLERİNİN İNCELENMESİ başlıklı tezinin, 13/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof.Dr. Şadan ÖZCAN (**Jüri Başkanı**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Hacettepe Üniversitesi, Ankara

Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN (**Üye**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Atilla COŞKUN

İmza:

Fizik Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK (**Danışman**)

İmza:

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 13/12/2021

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

Yavuz Selim AK

13/12/2021



ÖZET

$La_{0.80}(A_{1-x}A'_x)_{0.20}MnO_3$ PEROVSKİTE BİLEŞİKLERİNİN SICAKLIK BAĞIMLI ÖZDİRENÇLERİNİN İNCELENMESİ

Yavuz Selim AK

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK

Aralık 2021, 78 sayfa

Bu çalışmada, katyon büyüklük uyumsuzluğu parametreleri ve Mn^{+4}/Mn^{+3} oranları eşit olan +2 değerlikli iyon katkılı manganit bileşikler sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bileşiklerin X-Işınları Kırınım desenleri kullanılarak örgü parametreleri, birim hücre hacimleri, Mn–O bağ uzunlukları ve Mn–O–Mn bağ açıları hesaplanmıştır. Bileşiklerin yüzey yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiş ve ortalama tane boyutu hesaplanmıştır. Büyük iyonik yarıçaplı iyon katkısının bileşiklerdeki ortalama tane boyutunu arttırdığı gösterilmiştir. Bileşiklerin sıcaklık bağımlı elektriksel özdirenci 320K-10K aralığında incelenmiştir. Özdirenç–sıcaklık ilişkisini açıklayan bilinen modeller dikkate alınarak bileşiklerin özdirencine katkısı olan etkileşmeler ortaya konmuştur. Üretilen bileşiklerin yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarına Mn–O bağ uzunluğu ve Mn–O–Mn bağ açısını içeren bant genişliği parametresinin etkisi ele alınmıştır. Bant genişliği parametresi artarken yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarının azaldığı gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskite Manganit Bileşikler, Katyon Büyüklük Uyumsuzluğu, Özdirenç, Bant Genişliği

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENT RESISTIVITY OF $La_{0.80}(A_{1-x}A'_x)_{0.20}MnO_3$ PEROVSKITE COMPOUNDS

Yavuz Selim AK

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali Ekber IRMAK

December 2021, 78 pages

In this study, manganite compounds doped with ions of +2 valence state and having equal cation size mismatch parameters and equal Mn^{+4}/Mn^{+3} ratios were produced using the sol-gel method. X-Ray Diffraction patterns of the compounds were used to calculate lattice parameters, unit cell volumes, Mn–O bond lengths and Mn–O–Mn bond angles. The surface morphology of the compounds were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM) and the average grain size was calculated. Doping compounds with ions having larger ionic radii increased the average grain size. Temperature dependent electrical resistivity of the compounds were investigated in the from 320K to 10K. Considering the known models which explain the resistivity-temperature relationship, the interactions that contribute to the resistivity of the compounds were revealed. The effect of the bandwidth parameter, which includes the Mn–O bond length and Mn–O–Mn bond angle, on the insulator-metal transition temperatures of the compounds were discussed. It has been shown that as the bandwidth parameter increased, the insulator-metal phase transition temperatures decreased.

Keywords: Perovskite, Manganite Compounds, Cation Mismatch, Resistivity, Bandwidth

ÖNSÖZ

Bilim yolculuğuna adım attığım andan itibaren bilgisine, tecrübesine ve başarılarına saygı duyduğum, çalışmamın tüm aşamasında desteğini sürekli yanımda hissettiğim, sabırlı ve yardımsever tavrı ile de bana ve birçok öğrencisine rol model olan tez danışmanım saygıdeğer Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada incelenen tüm bileşiklerin, XRD ve SEM analizlerinin yapılmasına olanak sağlayan Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğüne teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışması süresince deneyimlerini benden esirgemeyen, sürekli desteğini hissettiğim Sayın Doç. Dr. Uğur ERKASLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her anında beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili; annem Ayfer AK, babam Hasan AK ve sevgili kardeşim Zekeriya AK'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SEMBOLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	1
1.2. Kaynak Özetleri.....	2
2. PEROVSKİT YAPILI MANGANİT BİLEŞİKLER	7
2.1. Perovskite Manganit Bileşikler	7
2.2. Perovskite Manganit Bileşiklerin Kristal Yapısı.....	8
2.2.1. Oksijen octahedrasının (MnO ₆) bükülmesi.....	8
2.2.2. Goldschmidt tolerans faktörü ve A-Bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu	10
2.2.3. Manganit bileşiklerde kristal alan yarılması ve Jahn-Teller bozunumu ...	13
2.2.4. Manyetik etkileşimler.....	17
2.2.4.1. Çiftli Değiş-Tokuş Mekanizması.....	18
2.3. Perovskite Yapılı Manganit Bileşiklerin Elektriksel Özellikleri.....	20
2.3.1. Yalıtkan Bölge.....	21
2.3.1.1. Değişken aralıklı sıçrama modeli (VRH).....	21
2.3.1.2 Küçük polaron sıçrama modeli (SPH)	22
2.3.2. İletken Bölge	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Bileşiklerin Üretilmesi	25
3.1.1. Sol-Jel yönteminde oluşan yapılar	25
3.1.2. Sol-Jel yöntemi ile bileşiklerin hazırlanması.....	26
3.1.3. Sol-Jel yönteminin avantajları ve dezavantajları	28
3.2. Yapısal ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi	29
3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu.....	29
3.2.2. X-ışınları Kırınımı	32
3.2.3. Düşük Sıcaklık Kapalı Devre Croyostat Ölçüm Sistemi	36

3.2.3.1. Elektriksel özelliklerin incelenmesi.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Giriş.....	42
4.2. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	42
4.2.1 X-Işını kırınım deseni analizleri	43
4.2.2. Yüzey İncelemesi.....	56
4.3. Özdirençin Sıcaklıkla Değişimi.....	61
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ.....	78



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Düşük Sıcaklık Bölgesindeki İletim Mekanizmasını Açıklayan Özdirenç Modelleri	23
Çizelge 4.1. Arıtım Uyum Sonuçları.....	43
Çizelge 4.2. Bileşiklerin Örgü Parametreleri	46
Çizelge 4.3. Bileşiklerin atomik koordinatları	48
Çizelge 4.4. Bileşiklerin Yapısal Parametreleri	53
Çizelge 4.5. Bileşiklerin Ortalama Tane Boyutu	57
Çizelge 4.6. Bileşiklerin Yalıtkan-Metal Faz Geçiş Sıcaklıkları ve Maksimum Özdirençleri	67
Çizelge 4.7. Bileşiklerin İletkenlik Modeli Parametreleri	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İdeal Perovskite kübik yapı.....	8
Şekil 2.2. MnO ₆ octahedral yapısı; a) İdeal $\theta=180^\circ$ b) Bozulmaya uğramış $\theta <180^\circ$..	9
Şekil 2.3. İdeal kübik yapıya ait Goldschmidt tolerans faktörünü belirlemede yararlanılan geometrik yüzeyler; a) A-bölgesi ve Oksijen iyonları arası b) Oksijen ve Mn iyonları arası.....	10
Şekil 2.4. Tolerans faktörüne göre kristal yapılar (Atta vd., 2016)	12
Şekil 2.5. Mn atomunun e _g enerji seviyesinde oluşan Coulomb etkileşmelerin şematik gösterimi (KILIÇ, 2015)	14
Şekil 2.6. Mn ⁺⁴ iyonunun d-orbitalinin enerji seviyelerine yarılması.....	15
Şekil 2.7. Mn ⁺³ iyonun kristal alan yarılması ve spin durumlarının şematik gösterimi	16
Şekil 2.8. MnO ₆ octahedral kristal yapısında oluşan Jahn-Teller bozunumun şematik gösterimi (KILIÇ, 2015)	17
Şekil 2.9. a) Çiftli değiş-tokuş mekanizmasının şematik gösterim b) Komşu iyonların ferromanyetik ve antiferromanyetik dizilim durumları sırasında çiftli değiş-tokuş mekanizmasının şematik gösterimi	19
Şekil 3.1. La _{0.80} Sr _{0.20} MnO ₃ , La _{0.80} Sr _{0.17} Ba _{0.03} MnO ₃ , La _{0.80} Pb _{0.20} MnO ₃ ve La _{0.80} Pb _{0.18} Ca _{0.02} MnO ₃ bileşiklerinin sol-jel üretim süreci.....	27
Şekil 3.2. Sol-jel üretim yönteminin akış şeması.....	28
Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskopunun analiz sürecinin gösterimi https://www.mse.iastate.edu/research/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/ Erişim Tarihi:15.10.2021.....	30
Şekil 3.4. JEOL JSM-7600 F model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	32
Şekil 3.5. Bragg kırınımının gösterimi.....	34
Şekil 3.6. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD).....	35
Şekil 3.7. 320K-10K aralığında çalışabilen direnç ölçüm sistemi	36
Şekil 3.8. Croyostat sisteminin soğuk-uç kısmı.....	37
Şekil 3.9. Lakeshore 335 sıcaklık kontrolcüsü (yukarıda) ve Keithley 2400 multimetre (aşağıda)	38
Şekil 3.10. a) Helyum kompresörü b) Mini tip sıvı soğutucu ünitesi c) Vakum pompası	39

Şekil 3.11. a) Malzemenin eklem alınmış durumu b) Dört nokta eklem ölçüm yöntemi	39
Şekil 4.1. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni	44
Şekil 4.2. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni.....	44
Şekil 4.3. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni	45
Şekil 4.4. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni.....	45
Şekil 4.5. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü	49
Şekil 4.6. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü	50
Şekil 4.7. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının; a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü.....	51
Şekil 4.8. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü.....	52
Şekil 4.9. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğin Mn-O-Mn bağ açısının ve Mn-O bağ uzunluğu	53
Şekil 4.10. a) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ b) $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ c) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ d) $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin SEM görüntüleri	58
Şekil 4.11. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait tane boyutu dağılım grafiği.....	59
Şekil 4.12. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait tane boyutu dağılım grafiği	60
Şekil 4.13. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortalama tane boyutu dağılım grafiği	60
Şekil 4.14. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortalama tane boyutu dağılım grafiği	61
Şekil 4.15. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin özdirenç-sıcaklık grafiği	63
Şekil 4.16. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin özdirenç-sıcaklık grafiği.....	64
Şekil 4.17. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin Özdirenç-Sıcaklık Grafiği.....	65
Şekil 4.18. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin Özdirenç-Sıcaklık Grafiği.....	66

SEMBOLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ρ	Özdirenç
W	Bant Genişliği Parametresi
t	Goldschmidt Tolerans Faktörü
σ^2	A-Bölgesi Katyon Büyüklük Uyumsuzluğu
x	Katkı Miktarı
χ^2	Uyumun Tutarlılık Faktörü
θ	Açı
λ	Dalga Boyu
G	Düzeltilme Faktörü
T_c	Curie sıcaklığı
T_{YM}	Yalıtkan-Metal Faz Geçiş Sıcaklığı
T_{YM1}	Birinci Yalıtkan-metal Faz Geçiş Sıcaklığı
T_{YM2}	İkinci Yalıtkan-metal Faz Geçiş Sıcaklığı
kb	Keyfi Birim
I_g	XRD Analizinde Gözlenen Deneysel Eğri
I_h	Hesaplanan Teorik Uyum Eğrisi
R_p	Residual (artık) Direnç
R_{wp}	Ağırlıklı Residual Faktörü
R_{exp}	Beklenen Residual Faktörü
Uİ	Uyumun Tutarlılık İndeksi
E_g	İki Kez Dejenere Olmuş Enerji Seviyesi
t_{2g}	Üç Kez Dejenere Olmuş Enerji Seviyesi
r_A	A İyonunun İyonik Yarıçapı
r_B	B İyonunun İyonik Yarıçapı
$N(E_F)$	Fermi Enerji Seviyesindeki Durum Yoğunluğu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Kırınımı Deseni
İEY	İkincil Elektronların Yansıması
JT	Jahn-Teller Bozunumu
VRH	Değişken-Aralıklı Sıçrama Modeli
R-T	Direnç Ölçüm Sistemi

1.GİRİŞ

Son zamanlarda teknolojik gelişme ile birlikte yeni tür malzemelere duyulan ihtiyaç artmıştır. Bunlardan, perovskite oksit bileşiklerin fiziksel, elektriksel, manyetik ve optik özelliklerinin zenginliği, bu bileşiklerin hem teorik hem de uygulamalı olarak bilimsel çalışmaların konusu olmasını sağlamıştır. Perovskite yapıli manganit bileşiklerin özellikle devasa manyetodirenç davranışına sahip olmaları bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Yapılan manyetokalorik etki (MKE) araştırmaları bu malzemelerin manyetik soğutma teknolojisine katkı sağladığını göstermiştir (Rao vd., 1998). Perovskite manganit bileşiklerin teknolojik uygulama alanlarından bazıları; manyetik soğutucular, manyetik sensörler, sabit diskler için okuma - yazma kafaları, kızılötesi dedektör, gaz sensörleri olmaktadır (Roul vd., 2001).

1.1. Amaç ve Kapsam

Katkısız LaMnO_3 perovskite manganit bileşigi yalıtkan ve antiferromanyetik özellik gösterir. Ancak, La-bölgesine +1 ya da +2 değerlikli element katkısı ile, bileşik iletken ve ferromanyetik özellik kazanır. Bu durum, bileşikteki Mn^{+3} iyonları, katkı yapılan elementin değerliğine ve miktarına bağıli olarak, Mn^{+4} iyonlarına yükseltgenir. Ayrıca LaMnO_3 bileşigine yapılan katkı ile bileşikte iyonik yarıçap farklılığı ve A-bölgesi kation büyüklük uyumsuzluğunun (σ^2) yanında parçacık ve tane boyutlarında değişiklikler ortaya çıkarmaktadır (Venkataiah vd. 2008; Panwar vd.2008).

Bu çalışma, A-bölgesine yapılan katkı ile $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ oranı ve A-bölgesi kation büyüklük uyumsuzluğu eşit olan bileşiklerde ortaya çıkan fiziksel değişimlerin bileşigin elektriksel özellikleri üzerine etkisini ayrıntılı olarak incelenmesini kapsamaktadır. Bu çalışmada üretilen bileşiklerin; yüzey analizleri için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yapısal analizler için de X-Işını Kırınım Cihazı (XRD) kullanılmıştır. Üretilen bileşiklerin; elektriksel özellikleri 320K-10K aralığında çalışan düşük sıcaklık direnç ölçüm sistemi (R-T) ile incelenmiştir.

Ölçümlerden elde edilen sonuçlar kullanılarak bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiş ve yapısal parametrelerin değişimlerinin elektriksel özellikler üzerine olan etkisi tartışılmıştır.

Bu çalışmanın;

- 1. Bölümünde, tezin amacı ve kapsamı açıklanmış, perovskite yapılı manganit bileşikler ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar özet olarak sunulmuştur.
- 2. Bölümünde, çalışmanın konusu olan perovskite yapılı manganit bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri açıklanmıştır.
- 3. Bölümünde, bileşiklerin üretiminde kullanılan sol-jel yöntemi, bileşiklerin yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemek için kullanılan; X-Işını Kırınım Cihazı, Düşük Sıcaklık Direnç Ölçüm Sistemi ve Taramalı Elektron Mikroskobu açıklanmıştır.
- 4. Bölümde, üretilen perovskite manganit bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiş ve sonuçları tartışılmıştır.
- 5. Bölümde, yapılan çalışmalar özetlenmiş ve öneriler sunulmuştur.

1.2. Kaynak Özetleri

ABO_3 formundaki perovskite manganit bileşikler zengin fiziksel, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı yoğun ilgi görmektedir. Bir perovskite bileşikte, “A” ve “B” metalik katyonları “O” ise anyonu ifade etmektedir. Nadir toprak elementlerinden La^{+3} ve geçiş elementlerinden Mn^{+3} ’ün metalik katyonu olarak kullanılması ile edilen, $LaMnO_3$ perovskite manganit bileşiği yalıtkan ve antiferromanyetikdir (Nagabhushana, vd., 2007). Nadir toprak elementli perovskite bileşikler arasında yapılan araştırmalar, La ve Mn kullanılarak üretilen perovskite bileşiklerin, diğer katkılı perovskite bileşiklere göre yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı yakınlarında) paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi göstermeleri nedeniyle çalışmalarda yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Venkataiah vd., 2007; Irmak vd., 2011). $LaMnO_3$ bileşiğinde bir miktar La eksiltiyle, eksiltile miktar kadar +1 veya +2 değerlikli başka bir katkı yapıldığında, Mn iyonunun karma değerliliği (Mn^{+3} ve Mn^{+4}) nedeniyle katkılı perovskite bileşiklerin $[(La_{1-x}A_x)Mn^{+3}Mn^{+4}O_3]$ sıcaklık ile birlikte elektriksel ve manyetik özelliklerinde değişimler gözlenir (Venkataiah vd.

2005). Son dönemlerde, katkılı perovskite yapıları manganit bileşikler üzerinde yapılan bilimsel araştırmalar, yakıt pili uygulamalarında, manyetik algılayıcılarda ve manyetik soğutucu teknolojisinde bu tür bileşiklerden yüksek oranda faydalandığını göstermektedir (Urishibara vd., 1995; Mitchell vd., 2000).

Jonker ve Van Santen katkılı perovskite manganit bileşikler üzerindeki çalışmalarında, düşük sıcaklıklarda ferromanyetizma özelliği gösterdiğini ilk kez 1950 yılında ortaya koymuşlardır. Jonker ve Van Santen (1950) $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}$) perovskite manganit bileşiğine $x = 0.0$ ve $x = 1.0$ kadar katkı yapıldığında, bileşiğin $x=0.0$ ve $x=1.0$ için antiferromanyetik davranış gösterdiğini fakat bu iki değer arasında (0.0 ve 1.0) özellikle de 0.3 katkısı yapıldığında ferromanyetik özellik gösterdiğini fark etmişlerdir (Jonker vd.,1950). Perovskite yapıları manganit bileşiklerdeki ferromanyetizma ile metalik davranış arasındaki ilişki, Zener tarafından Çiftli Değiş-Tokuş teorisi ile açıklanmıştır (Zener, 1951). Bu teori de, sadece elektron spinleri birbirine paralel olan iki Mn iyonu arasında (Mn^{+3} ile Mn^{+4}) elektron değiş tokuşu Oksijen'in 2p orbitali vasıtasıyla mümkün olmaktadır.

$LaMnO_3$ katkısız perovskite bileşiği antiferromanyetik davranış gösterirken, bileşiğe katkı yapıldığında sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte katkı miktarına da bağlı olacak şekilde elektronların $Mn^{+3} - Mn^{+4}$ arasında oksijen iyonu yardımıyla değiş-tokuşu ile bileşik ferromanyetik özellik kazanmaktadır. Fakat bazı çalışmalarda, Mn^{+3} ve Mn^{+4} çiftleri arasındaki çiftli değiş-tokuş teorisinin perovskite manganitlerin elektriksel ve manyetik davranışlarını tek başına açıklama da yeterli olmadığı ifade edilmiştir (Jaime vd., 1996; Venkataiah vd., 2007). Ayrıca, Mn^{+4} miktarının Mn^{+3} miktarına oranındaki (Mn^{+4}/Mn^{+3}) değişikliğin de çiftli değiş-tokuş mekanizmasını etkilediği öne sürülmüştür (Venkataiah vd., 2007). Bu nedenle, +2 değerlikli A' elementi katkısı ile elde edilen $La_{1-x}A'_xMnO_3$ perovskite bileşiğin çiftli değiş-tokuş mekanizması için en ideal katkının $x = 0.33$ olduğu ifade edilmiştir (Kar vd., 2004). Perovskite manganit bileşiğine katkı yapıldığında, lantanitler, geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerinin iyonik yarıçaplarının birbirlerinden farklı olması nedeniyle örgüde örgü bozunumu meydana gelmektedir. Bu örgü bozunumu Goldschmidt tolerans faktörü ile ifade edilmektedir (Goldschmidt, 1926). Goldschmidt tolerans faktörü, katkılanmış perovskite yapının korunup korunmayacağı ile ilgili bilgi verir. Jonker vd. (1950) çalışmasında, katkısız ideal bir perovskite yapının tolerans

faktörünün 1.00, katkılı perovskite bileşiklerde ise tolerans faktörünün $0.89 < t < 1.00$ aralığında değiştiği durumlarda perovskite yapının korunduğunu ifade etmiştir. Farklı iyonik yarıçaplı bir element katkısı ile birlikte tolerans faktörünün (t) küçülmesi örgü yapısında bir değişikliğe neden olur. Yani, $0.96 < t < 1$ aralığında bileşik rombohedral, $t < 0.96$ olduğunda ise bileşik ortorombik olmaktadır (Jonker vd.,1950). Ayrıca, perovskite bileşiğin La-bölgesine yapılan A' iyonu katkısı, katılanan iyonun iyonik yarıçapının La^{+3} ile uyumsuzluğu nedeniyle örgüde bir katyon büyüklük uyumsuzluğu oluşturur (Venkataiah vd., 2007). Buna A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu (σ^2) denir. σ^2 'nin, katkılı $LaMnO_3$ perovskite bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Rodriguez-Martinez vd., 1996).

Yüksek sıcaklıklarda yalıtkan olan katkılı perovskite bileşiklerde sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte, belirli bir sıcaklıkta, yalıtkan-metal faz geçişi (T_{YM}) gözlenir. Lakshmi vd. (2010) $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ bileşiğinde, La eksiltiyle aynı oranda (0.0, 0.1, 0.2, 0.3) Ag^{+1} katkısı yaptıklarında, bileşiklerin yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarının Ag^{+1} iyonunun katkı miktarının artması ile birlikte arttığını fakat 0.3 katkısında 0.2'ye göre yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığında artışın olmadığını ifade etmişlerdir. Rao vd. (2003) Cd^{+2} iyonu katkısı ile ürettikleri $LaCdMnO_3$ bileşiğinin T_{YM} sıcaklığı ile paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığını (Curie sıcaklığı, T_C) birbirlerine çok yakın olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada, artan Cd^{+2} katkısı ile birlikte T_{YM} sıcaklığının düştüğünü, Cd^{+2} katkılı bileşiklerde karma faz meydana geldiğini (birinci yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığı, T_{YM1} ve ikinci yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığı, T_{YM2}) ve bu karma fazın oluşma nedenini, bileşikte fazla miktarda Mn^{+4} iyonunun bulunması ile açıklamışlardır. Lakshmi vd. (2008) $LaMnO_3$ bileşiğine Li^{+1} , Na^{+1} , K^{+1} ve Rb^{+1} iyonu katkısı yaptıklarında, A-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapının artmasıyla birlikte Li^{+1} ve Na^{+1} iyonu katkılı bileşiklerin T_{YM} sıcaklıklarının K^{+1} iyonu ve Rb^{+1} iyonu katkılı bileşiklere göre daha yüksek olduğunu göstermişler ve bu durumu oksijen eksikliği ile açıklamışlardır. Aynı çalışmada, Na^{+1} , Rb^{+1} ve K^{+1} iyonu katkılı bileşiklerde gözlemledikleri karma faz oluşumunun, elektronik faz ayrılmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. B. M. Nagabhushana vd. (2007) tane boyutunun, $\langle r_A \rangle$ ve Mn^{+4}/Mn^{+3} oranının perovskite bileşiklerin T_{YM} sıcaklığı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. S. Das vd. (2004) Ce^{+3}

katkılı LaMnO_3 bileşiğın elektrıksel özelliklerini incelediklerinde, bileşiklerde tane sınırı etkisinden kaynaklı karma faz ortaya çıktığını belirtmişlerdir.

Lakshmi vd. (2010) $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ bileşiğinde Ca^{+2} iyonu yerine Ag^{+1} iyonu katkısı yaparak, Ag^{+1} iyonlarının 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 katkıları için bileşiğın elektrıksel ve manyetik özelliklerini incelediklerinde, düşük Ag^{+1} katkılarında bileşiğın kristal yapısının ortorombik yüksek Ag^{+1} katkılarında ise bileşikte ortorombik fazdan rhombohedral faza bir yapısal faz geçişi gözlemlemişlerdir. Narsinga vd. (2003) LaMnO_3 bileşiğine Cd^{+2} katkısı yaptıklarında ($0 \leq x \leq 0.5$), tüm katkılı bileşiklerin rhombohedral kristal yapısında olduğunu bulmuşlardır. S. Das vd. (2004) LaMnO_3 bileşiğine Ce^{+3} katkısı yaptıklarında, bileşiklerin orthorombik kristal yapısını koruduğunu gözlemlemişlerdir. A. Khalid vd. (2013) çalışmalarında, bileşiklerin elektrıksel ve manyetik özellikleri yapısal özelliklere bağılı olmakla birlikte, yapısal özelliklerinde $\langle r_A \rangle$ ve σ^2 'ye güçlü bir şekilde bağılı olduğunu ifade etmişlerdir. Varshney vd. (2011) araştırmalarında, artan $\langle r_A \rangle$ ile T_{YM} sıcaklığı artarken, öz direncin azaldığını göstermişlerdir. S.O. Manjunatha vd. (2015) $\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.2$) bileşiklerinin elektrıksel özelliklerini incelediklerinde, Ba^{+2} katkısının artması ile T_{YM} sıcaklığında gözlemledikleri artışı, Ca^{+2} iyonuna göre Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının daha büyük olmasından dolayı artan $\langle r_A \rangle$ 'nın MnO_6 yapısında meydana gelen bozulmayı azaltması sonucu yüklerin hareket alanının artması ile ilişkilendirmişlerdir. G. Venkataiah vd. (2007) $\text{La}_{0.67}\text{D}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{D} = \text{Ca}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Pb}^{+2}$ ve Ba^{+2}) bileşikleri için; Ca^{+2} iyonu katkılı bileşiğın ortorombik yapıda, $\text{Sr}^{+2}, \text{Pb}^{+2}$ ve Ba^{+2} iyonları katkılı bileşikler için ise rhombohedral yapıda olduklarını belirlemişler ve La^{+3} iyonunun iyonik yarıçapından daha küçük olan bir nadir toprak elementi katkısı ile t 'nin azalması sonucunda yapısal bozulmanın da artacağını ifade etmişlerdir. Aynı çalışmada, $\langle r_A \rangle$ ve σ^2 'nin T_{YM} sıcaklığı ve T_C sıcaklığı üzerinde önemli etkisi olduğunu ifade etmişlerdir. Lakshmi vd. (2008) $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Li}^{+1}, \text{Na}^{+1}, \text{K}^{+1}$ ve Rb^{+1}) bileşiklerinin yapısal ve elektrıksel özelliklerini incelediklerinde, $\langle r_A \rangle$ 'nın büyümesi ile birlikte örgü parametrelerinin de büyüdüğünü ifade etmişlerdir. Buna ek olarak, Arulraj vd. (1998) σ^2 'nin Curie sıcaklığı üzerinde önemli etkisi olduğunu ifade etmişlerdir.

Ayrıca, katkısız LaMnO_3 perovskite bileşiğine +1 ya da +2 değerlikli bir element katkısı yapıldığında, oksijen octahedrasının (MnO_6) mangan ve oksijen iyonları

arasındaki bağ açısı ve bağ uzunluğu da etkilenmektedir. A. Arulraj vd. (1998) $\text{Ln}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$ bileşiğine $\text{Ln} = \text{Nd}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Gd}^{+3}$ ve Dy^{+3} iyonu katkısı ile azalan $\langle r_A \rangle$ 'nin örgü bozunmasını da azaltması sonucunda $\langle r_A \rangle$ 'nin hem Mn–O bağ uzunluğunu hem de Mn–O–Mn bağ açısını etkilediğini göstermişlerdir. Khan vd. farklı miktarlarda Pb^{+2} iyonu katkısı yapılan LaMnO_3 perovskite bileşiğin Mn–O–Mn bağ açısında ve Mn–O bağ uzunluğunda değişim meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Değişen bağ açısı ve bağ uzunluğu ile oksijen octahedrasının (MnO_6) geometrik yapısı arasındaki ilişki yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığını da etkileyeceğinden dolayı bu ilişki bant genişliği (W) ile tarif edilmektedir. Cui vd. (2004) Mn–O–Mn bağ açısının ve Mn–O bağ uzunluğunun değişmesi ile bant genişliğinin de değişeceği, buna bağlı olarak da T_{YM} sıcaklığının etkileneceğini belirtmişlerdir. Sundaresan vd. (1998) perovskite bileşiklerin elektriksel ve manyetik faz geçişleri üzerinde bant genişliğinin önemli rolü olduğunu ifade etmişlerdir. Das vd. (2004) artan W'nun öz direnci azaltarak T_C sıcaklığında yada T_{YM} sıcaklığında bir artış meydana getirdiğini göstermişlerdir.

Katkılı perovskite bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerinde $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ oranının yanında, bileşiklerin katyon büyüklük uyumsuzluğu parametresinin (σ^2) de büyük etkisi bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmada LaMnO_3 bileşiğine +2 değerlikli alkali yer elementi katkısı yapılırken, bileşiklerin $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ oranları ve katyon büyüklük uyumsuzluğu parametreleri eşit olan bileşikler üretilerek bu bileşiklerin yapısal ve elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. PEROVSKİT YAPILI MANGANİT BİLEŞİKLER

2.1. Perovskite Manganit Bileşikler

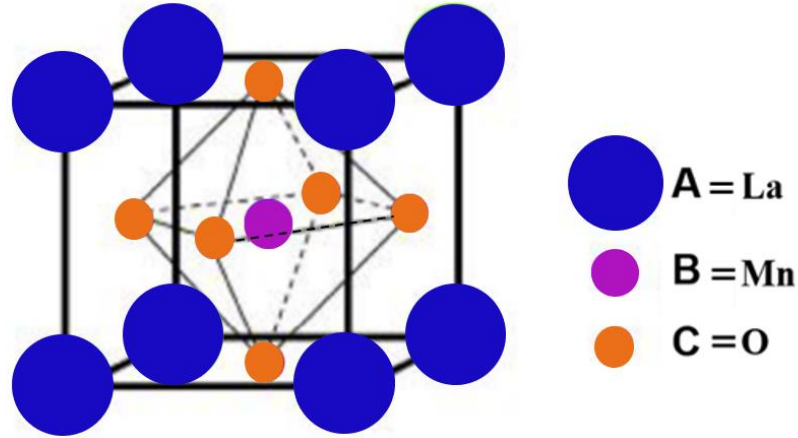
Seramik sınıfında yer alan Perovskiteler, kalsiyum titanyum oksit olarak bilinen CaTiO_3 mineralinin kristal yapısındadır. CaTiO_3 mineralinin kristal yapısı ilk olarak 1830 yılında Ural dağlarında Alman minerolog Gustav Rose tarafından tanımlanmış olmakla beraber ünlü Rus minerolog Kont Lev Alekseyevich von Perovskite'nin keşfetmesinden dolayı adına ita fen Perovskite olarak isimlendirilmiştir (Tanaka vd., 2001). Ayrıca perovskite manganitler, malzeme biliminde yaygın bir şekilde yararlanılan önemli bir kısımdır. Çeşitli kristal formlara sahip olan perovskite yapıli bileşiklerin oldukça ilginç yapısal, optik, elektriksel ve manyetik özelliklere sahip olması nedeniyle araştırmacıların bu kristal yapıya olan ilgisi artmıştır.

$A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$ şeklinde gösterilen formda, "A" katyonu çeşitli nadir toprak elementlerinden (lantanidler) herhangi bir tanesini, "B" katyonu geçiş elementlerinden herhangi bir tanesini ve "O" anyonu ise oksijeni (O) temsil etmektedir. Burada A-Bölgesine çoğunlukla La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Gd^{+3} , Sm^{+3} gibi çeşitli nadir toprak elementleri, B-Bölgesine ise Mn^{+3} , Co^{+3} gibi, A-bölgesine seçilen nadir toprak elementinin iyonik yarı çapından daha küçük yarıçapa sahip geçiş metalleri seçilerek perovskite oksit bileşik oluşturulur. Lantan tabanlı perovskite oksit bileşiklere +2 değerlikli bir başka toprak alkali element katkısı yapıldığında yeni oluşan yapı $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ şeklinde olur. Oluşan bu yeni yapı, A-Bölgesine genellikle Na^{+1} , K^{+1} , Ag^{+1} gibi +1 değerlikli elementler veya Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} , Ca^{+2} gibi +2 değerlikli elementler seçilerek oluşturulmaktadır. LaMnO_3 lantan tabanlı perovskite bileşiğinde La iyonunun değeriği +3, Mn iyonunun değeriği +3 ve oksijen iyonunun da değeriği -2 olduğundan dolayı yük dengesi korunur. Fakat, A-bölgesine katkı yapıldığında katılanan iyonun değeriği ve katkının miktarına bağlı olarak bileşiğin içerisindeki yük dengesi bozulmaktadır. Bileşiğin yük dengesi, Mn^{+3} iyonlarının Mn^{+4} iyonlarına yükseltgenmesiyle korunur. Şöyle ki; LaMnO_3 perovskit yapısına La^{+3} 'ün x kadar eksiltip yerine x kadar +1 değerlikli Na^{+1} iyonu katkısı yapıldığında, yük dengesinin sağlanması için yapılan katkı miktarının iki katı (2x) kadar Mn^{+3} iyonu Mn^{+4} iyonuna yükseltgenir. Böylece, bileşiğin yük dengesi $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x^{+1}\text{Mn}_{1-2x}^{+3}\text{Mn}_{2x}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ şeklinde

olur. Ancak, La'nın x kadar eksiltilip yerine x kadar +2 değerlikli Ba⁺² iyonu katkısı yapıldığında, bileşiğin yük dengesinin sağlanması için yapılan katkı miktarı kadar Mn⁺³ iyonu Mn⁺⁴ iyonuna yükseltgenir. Böylece, bileşiğin valans dengesi $La_{1-x}^{+3}Ba_x^{+2}Mn_{1-x}^{+3}Mn_x^{+4}O_3^{-2}$ şeklide olur. Bileşiğe yapılan katkı miktarı ve katkı iyonunun değeri Mn⁺⁴ / Mn⁺³ oranını belirler. Bu oran bileşiğin zengin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini ortaya çıkartmasında önemli rol oynamaktadır (Zener,1951).

2.2. Perovskite Manganit Bileşiklerin Kristal Yapısı

Perovskite kübik yapının köşelerinde A katyonu yerine La⁺³, merkezinde B katyonu yerine Mn⁺³ ve yüzey merkezlerinde ise C anyonu yerine oksijenin (O⁻²) iyonunun olduğu ideal kübik perovskite yapı şekil 2.1'de gösterilmektedir. Ayrıca, perovskite yapılar çoğunlukla yüksek sıcaklarda da kararlı durumlarını korumaktadırlar.



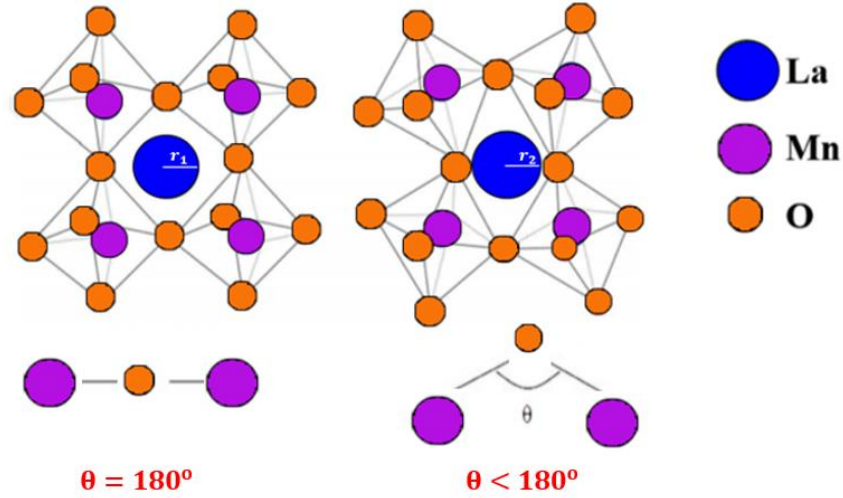
Şekil 2.1. İdeal Perovskite kübik yapı

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, küpün yüzey merkezinde bulunan oksijen iyonlarının küpün merkezinde bulunan Mn⁺³ iyonu çevresinde kübik örgü oluşturur. Bu örgü oksijen octahedrası (MnO₆) olarak adlandırılmaktadır.

2.2.1. Oksijen octahedrasının (MnO₆) bükülmesi

LaMnO₃ perovskite bileşiklere yapılan katkılar ile kübik yapının köşelerinde bulunan MnO₆ oksijen octahedralarının bükülmeleri neticesinde yapıda örgü bozunumu

meydana gelecektir. Bu örgü bozunumu, LaMnO_3 bileşimini ideal kübik yapıdan daha farklı yapılara dönüştürmesine neden olacaktır. $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ perovskite manganit bileşiminin A-bölgesine +1 veya +2 değerlikli bir iyon katkısı yapıldığında, katkı iyonu ile La^{+3} iyonu arasındaki iyonik yarıçap farklılığından kaynaklanan iyonik yarıçap uyumsuzluğu oksijen octahedrasının bükülmesinin nedenlerinden birisi olmaktadır. İkinci olarak, $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ manganit bileşiğe +1 veya +2 değerlikli bir iyon katkısı sonucunda Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının bileşikte birlikte bulunması, bu iki iyonun iyonik yarıçaplarının farklı olmasından dolayı (Mn^{+3} : 0.645 Å, Mn^{+4} : 0.53 Å) gerçekleşmektedir. Kristal yapıdaki bu bozunmalar, Mn–O–Mn bağ açısının ve Mn–O bağ uzunluğunun değişime neden olmaktadır. İdeal kübik yapıdaki perovskite bileşimin Mn–O–Mn bağ açısı 180° iken, oksijen octahedrasının bükülmesi ile birlikte bileşimin ideal yapısı değişerek Mn–O–Mn bağ açısı 180° 'den daha küçük değerlere sahip olduğu Şekil 2.2'den açıkça görülmektedir.



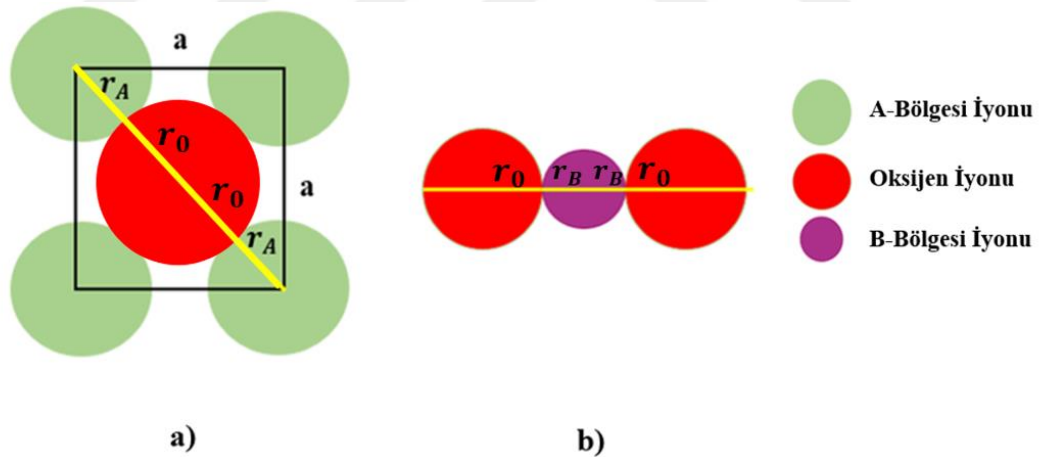
Şekil 2.2. MnO_6 octahedral yapısı; a) İdeal $\theta=180^\circ$ b) Bozulmaya uğramış $\theta < 180^\circ$

Örgü bozunumu nedeniyle bileşimin kristal yapısı değişime uğrayarak ortorombik, tetragonal, hegzagonal gibi çeşitli kristal simetrilere dönüşmektedir. Kristal yapıda meydana gelen bu değişimlerin de malzemenin elektriksel ve manyetik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir (Petrov vd., 1995).

2.2.2. Goldschmidt tolerans faktörü ve A-Bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu

ABO₃ formuna sahip perovskite bileşiğin A ve B bölgelerine yapılan katkılar sonucunda ideal kristal simetrisinin korunup korunmadığını ve kristal simetrisinin bozulması ile iyonların yarıçap değerleri arasındaki ilişki ilk olarak 1926 yılında Goldschmidt tarafından ortaya çıkarılmıştır (Goldschmidt, 1926). Perovskite manganit bileşiğin ideal kübik simetriden sapma ölçütü olarak Goldschmidt tolerans faktörü kullanılmaktadır. İdeal kübik simetrisinin kararlılığı, bileşiğin A ve B bölgesinde bulunan iyonların iyonik yarıçaplarına önemli ölçüde bağlıdır. Tolerans faktörü, kübik simetriye sahip olan ideal bir perovskite bileşiğin birim hücrelerinde bulunan iyonların geometrisi yardımı ile belirlenmektedir. Bu sayede üretilen bileşiğin kristal yapısının önceden tahmin edilmesi sağlanmaktadır.

Şekil 2.3-a)'da kübik perovskite yapının yan yüzeyinden kenar uzunluğu "a" olan kare yüzeylerden biri gösterilmektedir. Bu kare yüzeyin köşelerinde A-bölgesine ait iyonlar bulunurken yüzey merkezinde oksijen iyonu bulunmaktadır. Şekil 2.3.a'daki ve Şekil 2.3.b'deki yapı oksijen iyonları arasındaki Mn iyonunu gösterilmektedir.



Şekil 2.3. İdeal kübik yapıya ait Goldschmidt tolerans faktörünü belirlemede kullanılan geometrik yüzeyler; a) A-bölgesi ve Oksijen iyonları arası b) Oksijen ve Mn iyonları arası

Öncelikle, kare yüzeyin köşegeni için;

$$a^2 + a^2 = (r_A + 2r_O + r_A)^2 \quad (2.1)$$

eşitlik (2.1)'deki gibi yazılarak, kare yüzeyin köşelerinde karşılıklı olarak bulunan A-bölgesi iyonlarının yarı çaplarını da içerisine alacak şekilde çizilen köşegenin uzunluğu $\sqrt{2}a$ olarak hesaplanır. Daha sonra, örgü parametresi a için;

$$\sqrt{2}a = 2r_A + 2r_O \quad (2.2)$$

eşitlik (2.2) düzenlendiğinde,

$$a = \frac{2(r_A + r_O)}{\sqrt{2}} \quad (2.3)$$

eşitlik (2.3) elde edilir.

Şekil 2.3.b'den

$$a = 2(r_B + r_O) \quad (2.4)$$

eşitlik (2.4)'deki gibi yazılır. Daha sonra, eşitlik (2.3) ve eşitlik (2.4) birbirine oranlandığında;

$$\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_O+r_B)} = 1 \quad (2.5)$$

eşitlik (2.5) elde edilir.

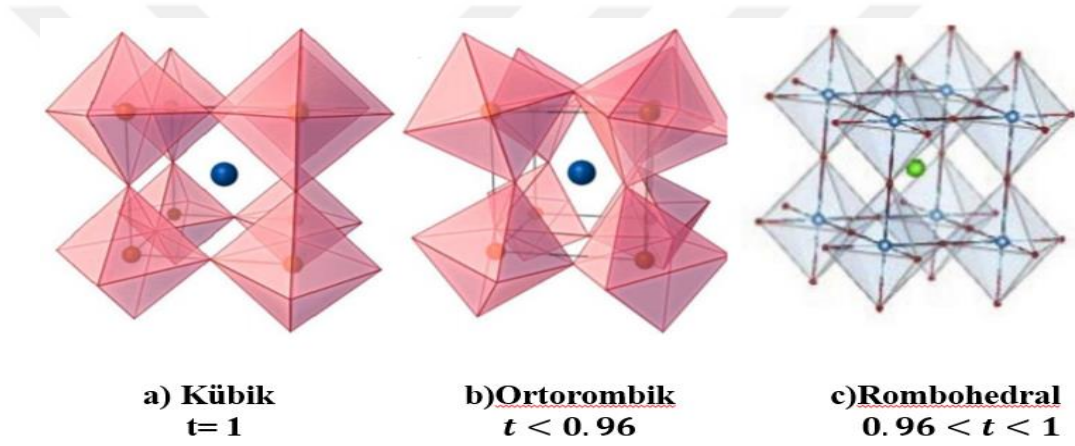
Perovskite bileşiğe yapılan katkı sonucunda, bileşiğin A ve B bölgesinde ortaya çıkan iyonik yarıçap uyumsuzluğundan dolayı $\langle r_A \rangle$ ve $\langle r_B \rangle$ tolerans faktörü hesaplamasında kullanılır. Ancak ideal perovskite için $\frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_O+r_B)}$ oranı 1 iken bu oran perovskitelerin tanımlanmasında eşitlik (2.6)'da gösterildiği gibi kullanılır.

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (2.6)$$

Bu oran, Goldschmidt tolerans faktörü (t) olarak tanımlanır (Goldschmidt, 1926). Tolerans faktörü eşitliğinde gösterilen, $\langle r_A \rangle$ A-bölgesi iyonu ortalama iyonik yarıçapını, $\langle r_B \rangle$ B-bölgesi iyonu ortalama iyonik yarıçapını ve r_O ise oksijen iyonunun iyonik yarıçapını temsil etmektedir.

Kübik kristal yapının eksen uzunlukları $a = b = c$ ve eksenler arası açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ortorombik kristal yapının eksen uzunlukları $a \neq b \neq c$ ve eksenler arası açıları $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve rombohedral kristal yapının eksen uzunlukları $a = b \neq c$ ve eksen açıları $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ dir.

Şekil 2.4'de tolerans faktörünün değişimine göre elde edilen kristal simetritler gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Tolerans faktörüne göre kristal yapılar (Atta vd., 2016)

ABO_3 perovskite bileşiğin A-bölgesine +1 veya +2 değerlikli bir \dot{A} katkısı yapıldığında elde edilen bileşiğin başlangıç bileşiğine (ABO_3) göre sadece tolerans faktörü değişmemektedir. Bunun yanında, \dot{A} iyonunun iyonik yarıçapının farklı olması nedeni ile A-bölgesindeki iyonların iyonik yarıçapları arasında bir uyumsuzluk ortaya çıkmaktadır. Bu uyumsuzluğa, A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu adı verilir. Eşitlik (2.9)'da gösterilen bu uyumsuzluk ölçüm parametresi, katyon büyüklük uyumsuzluğu (σ^2) olarak bilinmektedir.

$$\sigma^2 = \sum x_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2 \quad (2.7)$$

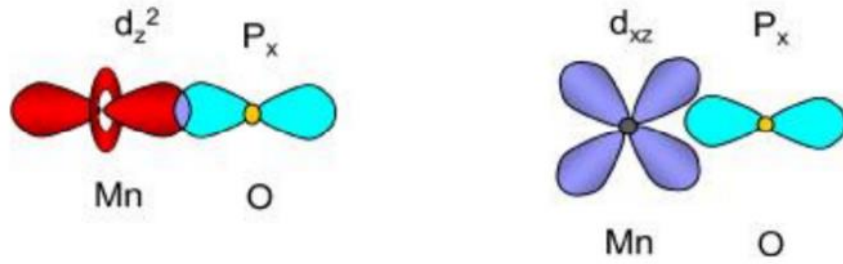
Burada, i ; A-bölgesinde bulunan iyonu, x_i ($\sum x_i = 1$); i iyonunun katkı yüzdesini ve r_i ; i iyonunun iyonik yarıçapını göstermektedir (Rodriguez-Martinez ve Attfield, 1996).

2.2.3. Manganit bileşiklerde kristal alan yarılması ve Jahn-Teller bozunumu

Katkılı perovskite manganit bileşiklerin fiziksel özellikleri, B-bölgesinde bulunan geçiş elementlerinin yükü, spin durumu ve d-orbitallerinin doluluk oranına bağlı serbestlik dereceleri ile yakından ilişkilidir. MnO_6 octahedralleri, perovskite manganitleri oluşturan ana yapılardır. MnO_6 yapısı; altı oksijen (O^{2-}) iyonunun Mn iyonlarını çevrelemesiyle oluşmaktadır. Bu yapıda bulunan Mn iyonunun etrafıyla olan etkileşimi önemli bir nokta olmaktadır. Katkısız $LaMnO_3$ perovskite bileşiğinde +3 değerliğinde olan Mn iyonları bileşiğe katkı yapılması durumunda, katkılanan iyonun değerliğine bağlı olarak yapıda bulunan Mn^{+3} iyonu Mn^{+4} iyonuna yükseltgenmektedir. Katkılanan iyonun değerliliği +1 ise katkı miktarının iki katı kadar eğer katkılanan iyonun değerlikli +2 ise de yapılan katkı miktarı kadar Mn^{+3} iyonunun Mn^{+4} iyonuna yükseltgenmektedir. Bunun sonucunda da Mn^{+3} iyonları ve Mn^{+4} iyonları, manganit bileşiğin yapısında karma olarak bulunmaktadır. Etrafından yalıtılmış olan bir Mn iyonunu (elektronik konfigürasyonu: $3d^5 4s^2$) düşündüğümüzde, belirtilen bu Mn iyonunun 5-katlı dejenereliği vardır ve 3d enerji seviyeleri aynı enerji seviyesinde olduğundan dolayı Hund kuralına göre elektronların birbiriyle olan Coulomb etkileşimlerini minimum seviyeye indirmek için her bir orbitale paralel şekilde ve birer elektron olacak şekilde yerleştirilirler. Fakat MnO_6 octahedralleri yapısında bulunan Mn iyonlarının etrafından yalıtımlı olmaması sebebiyle bu durum biraz farklı olacaktır. Böyle bir durumdaki Mn iyonunun sahip olduğu 3d enerji seviyeleri, etrafını çevreleyen altı komşu oksijenin p orbitalleri tarafından etkilenecek iki enerji seviyesine yarılması meydana gelecektir. Böylelikle kısmen de olsa dejenerelik yok edilmiş olacaktır. Yapının içerisinde ortaya çıkan kristal alan yarılmasından dolayı, d orbitallerinden birisi üçlü dejeneriliğe sahip olan t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) düşük enerji seviyesini oluştururken, diğer d orbitalleri ise iki dejeneriliğe sahip olan e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) yüksek enerji seviyelerini oluşturacak şekilde ikiye ayrılmaktadır Şekil (2.6). İki seviye arasında ki fark yarılma enerjisi olarak bilinir ve Δ_{CF} şeklinde gösterilmekle birlikte mangan oksitli yapılarda bu değer genellikle 1-2eV civarında

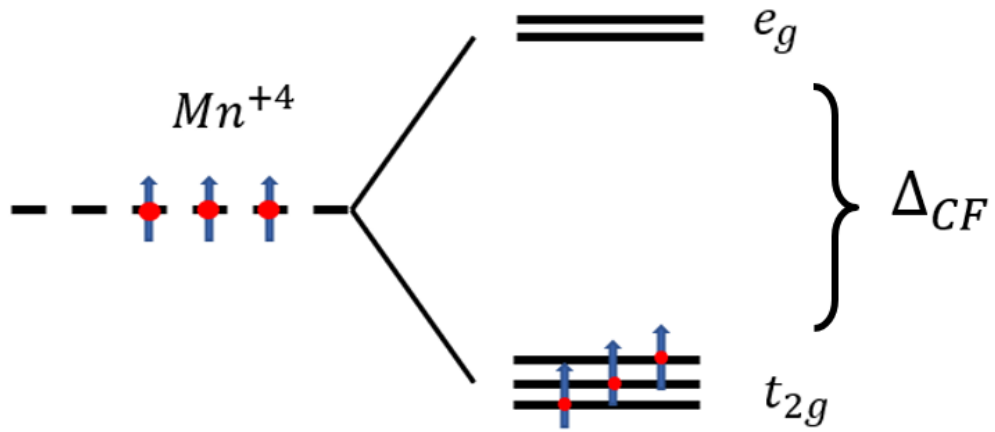
olmaktadır. Enerji seviyelerinde ortaya çıkan bu yarıлма, orbitaller arasındaki farklı Coulomb etkileşmelerinin sonucudur.

Overlap olarak isimlendirilen olay, e_g enerji seviyesinde bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin lobları oksijen iyonunun p-orbital lobları ile çakışması demektir. Bu çakışma sonucunda orbitaller arasında güçlü şekilde meydana gelen Coulomb etkileşimleri etkisinden dolayı bir üst enerji seviyesine çıkarlar. Benzer şekilde t_{2g} enerji seviyesinde bulunan d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerinin lobları ise oksijen iyonunun p-orbital lobları arasında kalan alana yönelmesi sonucunda diğer etkileşime göre daha az Coulomb etkileşmesi meydana gelecek ve alt enerji seviyesine düşecektirler (Dinesen, 2004). Şekil 2.5’de orbital lobları arasında meydana gelen bu etkileşmeler gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Mn atomunun e_g enerji seviyesinde oluşan Coulomb etkileşmelerin şematik gösterimi (KILIÇ, 2015)

Mn atomunun, Mn^{+4} iyonu durumundaki elektron konfigürasyonu $3d^3$ olduğundan son yörüngesinde üç elektron bulunur. Şekil 2.6’da gösterildiği gibi, düşük enerji seviyesi olan t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) orbitallerine bu elektronlar hund yasasına göre spinleri paralel olacak şekilde yerleşeceğinden yüksek enerji seviyesine sahip olan e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) orbitalleri de bu yüzden boş kalacaktır.

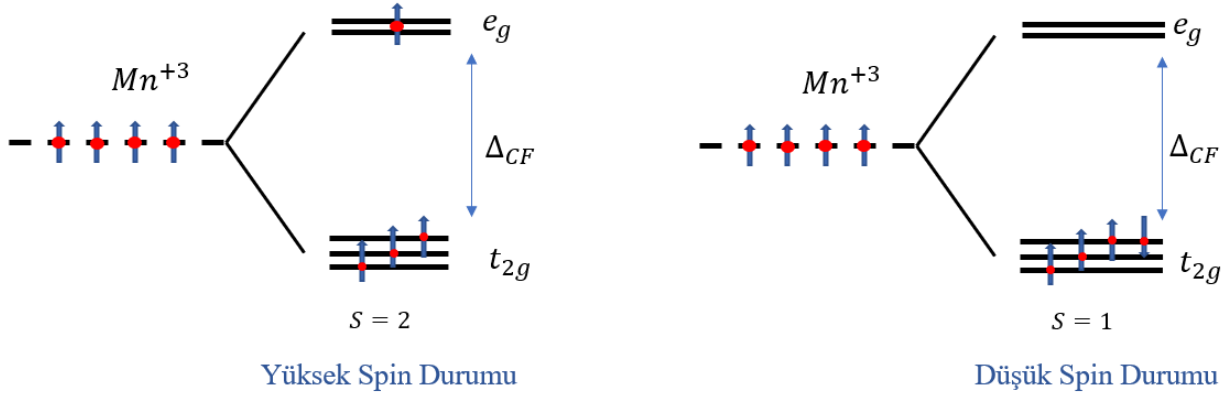


Şekil 2.6. Mn^{+4} iyonunun d-orbitalinin enerji seviyelerine yarılmaması

Mn atomunun Mn^{+3} iyonu durumundaki elektron konfigürasyonu $3d^4 4s^0$ olduğundan son yörüngesinde dört elektron bulunmaktadır. Bu dört elektrondan, üç tanesi t_{2g} olan düşük enerji seviyesine yerleşecektir. Düşük enerji seviyesi olan t_{2g} orbitallerine yerleşen bu üç elektron $S=3/2$ toplam spinli bir çekirdek spin (core spin) oluşturacaklar ve bu da yarı dolu bant oluşturacağı için iletme bir katkı sunmamasına sebep olacaktır. Son olarak, kalan dördüncü elektronun enerji seviyelerine yerleşmesinde iki farklı ihtimal ortaya çıkmaktadır. Bu iki ihtimalden birincisi, geriye kalan dördüncü elektronun t_{2g} ve e_g enerji seviyeleri arasındaki kristal alan enerjisini vererek yüksek enerji seviyesi olan e_g seviyesine yerleşmesidir. İkinci ihtimal olarak ise, dördüncü elektron yüksek enerji seviyesi olan e_g seviyesine yerleşmeyip Pauli dışarlama ilkesine göre ters spin durumuna getirerek t_{2g} seviyesine yerleşmesidir.

Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, son elektronun e_g enerji seviyesine yerleştiği duruma Mn^{+3} yüksek-spin durumunda iken, son elektronu t_{2g} enerji seviyesine yerleştiğinde ise alçak-spin durumundadır. Geçiş metallerinden olan Mn^{+3} iyonu genellikle yüksek-spin durumu göstermektedir. Yüksek-spin durumunda ve e_g enerji seviyesinde bulunan elektron ($t_{2g}^3 e_g^1$) t_{2g} spinlerinin tersine daha hareketli olmaktadır. Güçlü ferromanyetik biçimde çiftlenmiş olan bu elektronlar farklı farklı Mn iyonları arasında geçiş yaparak iletme önemli oranda katkı sağlamaktadır.

Şimdiye kadar anlatılan kısımda, Mn iyonunun orbitallerinde meydana gelen kristal alan yarılması sonucu dejenerelik ortadan kalkarak elektronların uygun enerji seviyelerine yerleşmesi açıklanmıştır.

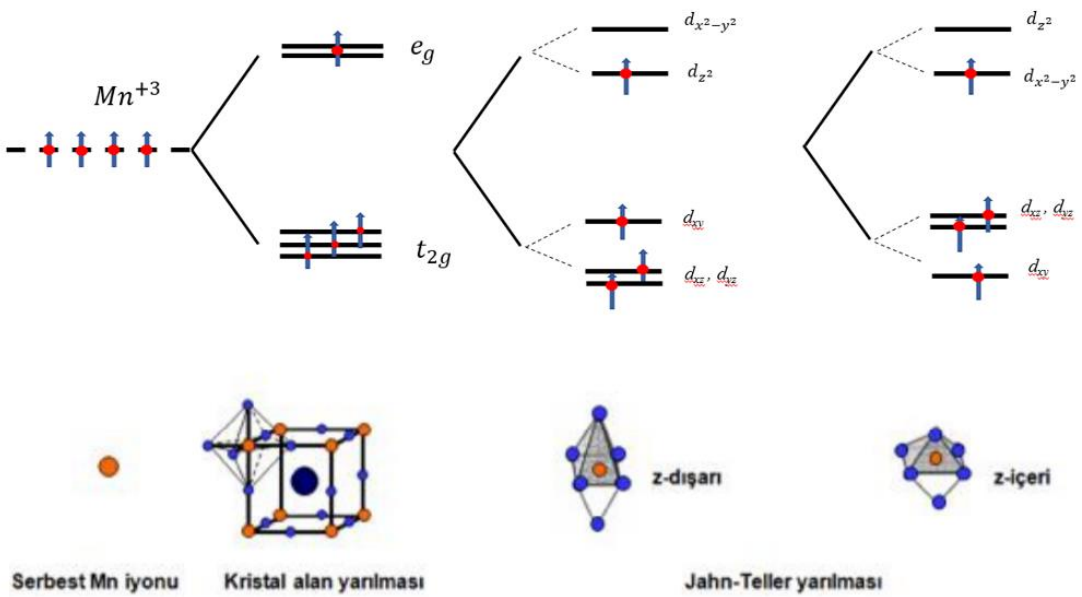


Şekil 2.7. Mn³⁺ iyonun kristal alan yarılması ve spin durumlarının şematik gösterimi

Fakat yüksek-spin durumunda bulunan ve e_g enerji seviyesine yerleşecek olan bir elektronun e_g enerji seviyesine ait olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinden hangisinde bulunacak olması bir başka farklı dejenereliği meydana getirmektedir. Jahn-Teller'in ortaya koymuş olduğu teoriye göre, e_g enerji seviyesinde ortaya çıkan bu dejenerelik Mn³⁺ iyonlarının etrafında bulunan octahedral kristal yapının kendi simetrisini değiştirmesi sonucu ortadan kaldırılmaktadır. Gerçekleşen bu kristal simetri yapı bozulumuna "Jahn-Teller Bozunumu" ismi verilmektedir (Jahn ve Teller, 1937). Manganit perovskite bileşiklerinde ortaya çıkan yapısal bozunma, BO₆ octahedral yapısının genişmesi veya sıkışması şeklinde olmaktadır. Bu bozunma Mn³⁺ iyonuna ait elektronik kararsızlığın octahedral kristal alanında ortaya çıkmasıyla oluşur. Octahedral yapıda meydana gelen kristal simetri bozulumu iki türlü şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu bozulma türleri, MnO₆ octahedrallerinin genişmesi (z-dışarı) veya sıkışması (z-içeri) biçiminde meydana gelen tetragonal bozulmalar olmaktadır (Lampis, 2008). MnO₆ octahedrallerinin uzaması (z-dışarı) durumu, z-ekseni doğrultusunda bulunan oksijenler merkezden dışarı doğru uzaklaşır, x-y doğrultusundaki oksijenler ise merkeze doğru yaklaşması sonucu octahedrallerin z-ekseni doğrultusunda uzama meydana gelmektedir. Diğer durum olan sıkışma (z-içeri) durumu ise, z-ekseni doğrultusunda bulunan oksijenler merkeze doğru uzaklaşır, x-y

doğrultusundaki oksijenler ise merkezden dışarı doğru uzaklaşması sonucu octahedrallerin z-ekseni doğrultusunda kısılma meydana gelerek yapının sıkışmasına neden olmaktadır. Octahedrallerin uzaması (z-dışarı) durumundaki yapı bozulması e_g enerji seviyesindeki d_{z^2} orbitalinin enerjisini düşürmesine sebep olurken, $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerji seviyesini arttırmaktadır. Octahedrallerin sıkışması (z-içeri) durumundaki yapı bozulmasında da tam tersi durum meydana gelip $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisi azalırken d_{z^2} orbitalinin enerjisi artmaktadır.

Şekil 2.8'den de anlaşılacağı gibi Mn^{+3} iyonunun dördüncü elektronu, octahedral yapının uzaması durumunda e_g enerji seviyesinde bulunan d_{z^2} (z-dışarı bozulması) orbitaline ya da octahedral yapının sıkışması durumunda ise $d_{x^2-y^2}$ (z-içeri bozulması) orbitaline yerleşerek dejenereliği ortadan kaldırmış olacaktır.



Şekil 2.8. MnO_6 octahedral kristal yapısında oluşan Jahn-Teller bozunumunun şematik gösterimi (KILIÇ, 2015)

2.2.4. Manyetik etkileşmeler

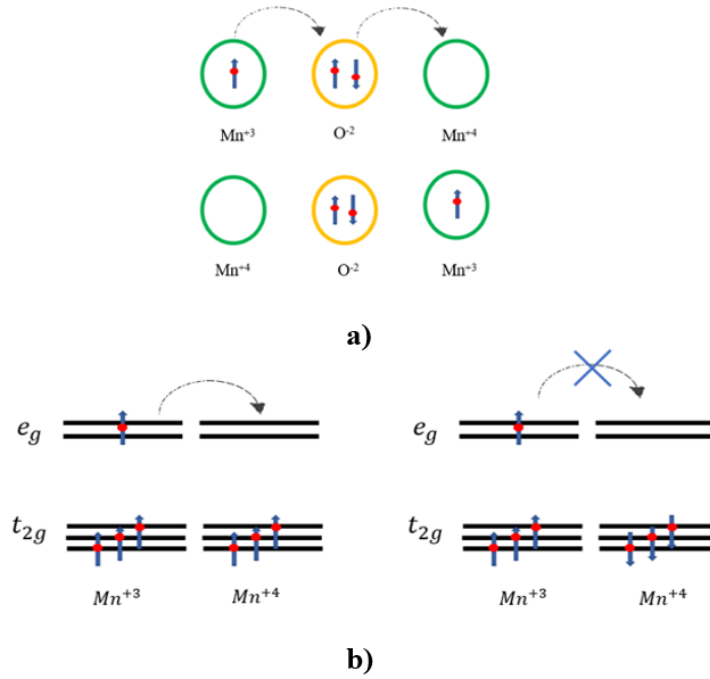
Mangan ve oksijen iyonlarının orbitalleri arasında ortaya çıkan elektron hareketi, perovskite yapılı manganit bileşiklerin manyetik özelliklerini etkilemektedir. Perovskite bileşiklerde meydana gelen manyetik etkileşmeler mangan iyonları ve oksijen iyonlarının 2p orbitalleri vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Manyetik

etkileşmelerden; Çiftli değiş-tokuş mekanizması perovskite manganit bileşiklerin iletkenlik ve ferromanyetizma özelliklerini anlayabilmek için önemlidir.

2.2.4.1. Çiftli Değiş-Tokuş Mekanizması

LaMnO₃ bileşiğine, +2 değerlikli bir element katkısı yapıldığında bileşiğin yük durumu $(La_{1-x}^{+3}A_x)(Mn_{1-x}^{+3}Mn_x^{+4})O_3^{-2}$ formunda, +1 değerlikli bir element katkısı için yük durumu $(La_{1-x}^{+3}A_x)(Mn_{1-2x}^{+3}Mn_{2x}^{+4})O_3^{-2}$ formunda olacak ve Mn atomlarının arasında ortaya çıkan elektron alış verişi sonucunda da bileşik elektriksel olarak iletkenlik, manyetik olarak da ferromanyetik özellik kazanmaktadır (Hotta,2006). AMnO₃ formundaki bileşiğin A-bölgesinde bulunan iyonun tamamının katkılanan element ile yer değiştirdiği durumda ise yapıdaki tüm Mn iyonları +4 değerliğinde olacak ve bileşik tekrar yalıtkan ve antiferromanyetik özellik göstermeye başlayacaktır. Mn⁺³ iyonun 3d⁴ şeklinde olup d orbitalinde 4 tane elektron bulundururken, Mn⁺⁴ iyonu ise 3d³ şeklinde olup d orbitalinde 3 tane elektron bulundurmaktadır. Mn iyonlarında bulunan bu d orbitalleri beşli dejenereliğe sahiptir. Sistem bu beşli dejenereliği ortadan kaldırmak ve simetrisini değiştirmek istemesinden dolayı orbital seviyelerinin yarılması olayı gerçekleşir. Bu olayın sonucunda ise, üçlü dejenerereye sahip olan t_{2g} ve ikili dejenerereye sahip olan e_g seviyeleri oluşmaktadır.

Jonker ve Van Santen'in perovskite yapılı bileşiklerin elektriksel ve manyetik özelliklerinde ortaya çıkan ve birbirleri ile de bağlantılı olan bu eş zamanlı değişimin keşfedilmesinden sonra, yapısında karışık değerlikte bulunan manganit bileşiklerdeki ferromanyetizma ve iletkenlik arasındaki bu güçlü bağlantı 1951 yılında Zener tarafından değiş-tokuş mekanizması olarak bilinen teorisini ortaya koymasıyla açıklanmıştır (Zener, 1951). Zener'in ortaya koymuş olduğu çiftli değiş-tokuş teorisine göre, iki tane iyonun kendi aralarındaki elektron geçişi, elektronlarının spinleri birbirleri ile paralel olduğu zaman mümkün olmaktadır. LaMnO₃ manganit bileşiğine, +2 değerliğine sahip bir iyon katkısı yapıldığında yapılan katkı miktarı kadar Mn⁺³ iyonu Mn⁺⁴ iyonuna dönüşmektedir.



Şekil 2.9. a) Çiftli değiş-tokuş mekanizmasının şematik gösterimi b) Komşu iyonların ferromanyetik ve antiferromanyetik dizilim durumları sırasında çiftli değiş-tokuş mekanizmasının şematik gösterimi

Böylece şekil 2.9’da gösterildiği gibi, Mn^{+3} iyonunun $3d^4$ orbitalinde bulunan e_g enerji seviyesindeki bir elektron ($t_{2g}^3 e_g^1$) oksijen atomuna ait olan p orbitali vasıtasıyla Mn^{+4} iyonunun $3d^3$ orbitalinde bulunan ($t_{2g}^3 e_g^0$) enerji seviyesine geçiş yapmaktadır. Sonuç olarak, çiftli değiş-tokuş mekanizması yardımıyla Mn^{+3} iyonu ile Mn^{+4} iyonu oksijen atomu vasıtası ile yer değiştirmiş olmaktadır. Elektronun Mn^{+3} ’den O^{2-} ’ye geçmesi ile eş zamanlı olarak meydana gelen O^{2-} ’den Mn^{+4} ’e olan elektron transferi, $Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+4} - O^{2-} - Mn^{+3}$ şeklinde şematize edilerek tüm örgü boyunca devam etmektedir. Bir Mn^{+3} iyonunda bulunan e_g elektronu etrafındaki komşu iyonlardan aynı spin bölgesinde bir boşluk bulunuyorsa geçiş yapabilmektedir. Etrafında bulunan komşu iyonlardan e_g enerji seviyesinde elektronu bulunmayan bir Mn^{+4} iyonu ise sorunsuz geçiş yapabilmektedir. Fakat e_g enerji seviyesinde bulunan elektron ile t_{2g} enerji seviyesinde bulunan ve dizilişlerini korumak isteyen üç elektron arasında Hund yasasından dolayı değiş-tokuş etkileşmesi meydana gelmektedir.

Bir e_g enerji seviyesinde bulunan elektronun, t_{2g} enerji seviyesinde bulunan elektronlarının e_g enerji seviyesine paralel olmayan komşu bir iyonu geçebilmesi mümkün değildir. Buna bağlı olarak, komşu iyonların ferromanyetik dizilimi hem

elektron transferi açısından hemde yüksek spin durumunu muhafaza edebilmeleri açısından gerekli olmaktadır. Ferromanyetik dizilim e_g enerji seviyesinde bulunan elektronunun tüm kristal örgü boyunca dolaşmasına olanak tanımaktadır ve bu sayede malzeme de iletkenlik özellik kazanmaktadır. Sonuç olarak, iletkenlik özelliğın ferromanyetizma ile yakından ilgili olmaktadır.

MnO_6 octahedrasının geometrik yapısı, yani Mn–O–Mn bağ açısı ile Mn–O bağ uzunluğunun bant genişliğı (W) ile yakından ilişkili olması sebebiyle çiftli değış-tokuş teorisinde bu ilişki;

$$W = \frac{\cos^{\frac{1}{2}}(180-\langle Mn-O-Mn \rangle)}{(d_{Mn-O})^{3.5}} \quad (2.10)$$

eşitlik (2.10)'da verilen transfer integrali ile tanımlanmaktadır (Cui ve Tyson (2004)). Burada $\langle Mn - O - Mn \rangle$ Mn–O–Mn bağ açısı ortalamasını, d_{Mn-O} ise Mn–O bağ uzunluğunu ifade etmektedir.

2.3. Perovskite Yapılı Manganit Bileşiklerin Elektriksel Özellikleri

Perovskite yapılı manganit bileşiklerin sıcaklık bağımlı özdirençlerinin incelenmesi iletkenlik mekanizmasını anlamada önemli olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) yalıtkan olan bileşiklerde sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte kritik bir sıcaklıkta yalıtkan-metal faz geçişi (T_{YM}) gözlenir. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda bileşik iletkenlik özelliğı gösterir. Sıcaklığın çok düşük sıcaklıklara (30K) kadar düşürülmesi ile birlikte özdirenç geri dönüşü olarak adlandırılan, özdirenç yükselmesi meydana gelir. Direncin en düşük olduğı bu sıcaklığa düşük sıcaklık minimumu (T_{DSM}) adı verilir.

Perovskite malzemenin üretilme şartları, tanecik büyüklüğü ve tanecik sınır yoğunluğu (mikroyapısı) T_{YM} sıcaklığını etkilemektedir. Perovskite bileşiklerde, katkı yapılan bileşiğın valans durumunun yanında iyonik yarıçapı ve oksijen eksilikliğı gibi faktörlerin de bileşiğın elektriksel özelliklerine önemli oranda etkilediğı bilinmektedir (Abdelmoula vd., 2000). Küçük tanecikli yapıdaki bileşiklerde tane sınırı artması nedeniyle tane sınırı direnci artmaktadır. Bu durum bileşiğın yüksek dirençli olmasını

sağlamaktadır. Egilmez vd. (2008) tane boyutunun artması ile yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığının düştüğünü göstermişlerdir. Yapıda bulunan tanelerin boyutunun azalması tanelerin arasındaki iletim mekanizmasının bozulmasına sebep olan potansiyel engellerin oluşmasına sebep olacağından dolayı bileşiğin direncini arttırmaktadır. Tane boyutunun artması ile tane sınırlarının azalmasına bağlı olarak tane sınırı direnci de azalacaktır. Bu da toplam direncin azalmasına neden olarak malzemenin iletkenliğine pozitif yönde katkı sağlayacaktır.

Perovskite bileşiklerin özdirençlerinin sıcaklık bağımlılığı, yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığına bağlı olmak üzere yalıtkan bölge ($T > T_{YM}$) ve iletken bölge ($T < T_{YM}$) olarak iki farklı bölgede incelenmektedir.

2.3.1. Yalıtkan Bölge

Yalıtkan karakter gösteren bileşiğin, elektriksel iletimi fononlar vasıtası ile sağlanmaktadır. Bu bölgedeki, sıcaklık bağımlı direnç değişimi için çeşitli modeller önerilmiştir.

Bu modellerden;

- ✓ Değişken aralıklı sıçrama modeli (VRH) ($T_{YM} < T < \theta_D/2$) (Mott,1968)
- ✓ Küçük Polaron Sıçrama Modeli ($T > \theta_D/2$) (SPH) (Mott ve Davis,1971)

daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yalıtkan bölgedeki elektron-fonon etkisinin incelenmesi ve polaronların sıçrama mekanizmasının anlaşılması için bu iki yöntem kullanılmaktadır. Her iki yöntemde kullanılan θ_D , Debye sıcaklığını ifade etmektedir. Yalıtkan bölgedeki, VRH veya SPH modellerinden hangi sıcaklık aralığında hangisinin geçerli olacağı Debye sıcaklığı sayesinde belirlenmektedir. Bu nedenle, Debye sıcaklığının belirlenmesi iki modelin uygulanması açısından önemlidir.

2.3.1.1. Değişken aralıklı sıçrama modeli (VRH)

VRH yöntemi, yalıtkan bölgesinin düşük sıcaklıklarında ($T_{IM} < T < \theta_D/2$) geçerli olmaktadır. Bu yöntem sayesinde, kristal yapı içerisinde bulunan yüksek düzensizlik

durumu, yapının kusurları ve tane sınırlarının iletkenliğe etkisi incelenmektedir. Bu yöntemdeki iletim mekanizması, enerji seviyeleri arasında ortaya çıkmaktadır. Enerji seviyesi itibari ile fermi enerji seviyesinden düşük enerjiye sahip olan elektronun, fermi enerji seviyesi üzerinde bulunan bir enerji seviyesine çıkması ile malzeme iletkenlik kazanmış olmaktadır. Eşitlik (2.11) ve (2.12)'de gösterildiği gibi, değişken aralıklı sıçrama modeli (VRH) fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğunun ($N(E_F)$), Mott yasası yardımı ile elde edildiğini ifade etmektedir. Bu bağlamda $\ln(\sigma)$ & $(T)^{-1/4}$ grafiğinin eğiminden Mott sıcaklığının (T_0) değeri belirlenmektedir (Varshney vd., 2010). Buradan analizle fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu bulunabilmektedir. VRH modelinde elektriksel direncin 3 boyutlu sıçrama ifadesi;

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11)'deki σ_0 parametresi, $T_{YM} < T < \theta_D/2$ sıcaklığı aralığında iletkenlik verilerini açıklamak için kullanılan bir ön faktördür (Venkataiah ve Reddy, 2005).

$$T_0 = \left(\frac{16\alpha^3}{k_\beta N(E_F)}\right) \quad (2.12)$$

biçiminde açıklanmaktadır. Eşitlik (2.12)'deki terimler; k_β , $N(E_F)$, σ_0 ve T_0 sırasıyla Boltzmann sabiti, Fermi enerjisinde oluşan durum yoğunluğu, Mott artık direnci ve Mott karakteristik sıcaklığı anlamına gelmektedir.

2.3.1.2 Küçük polaron sıçrama modeli (SPH)

Mott ve Davis (1971) tarafından önerilen küçük polaron sıçrama modeli (SPH), yalıtkan bölgenin yüksek sıcaklıklarında ($T > \theta_D/2$) geçerli olmaktadır. Bu model, yapının içerisindeki yerleşmiş elektronlar ile yüksek sıcaklıkta bulunan çok sayıdaki fononların etkileşmesine bağlıdır. Elektron-fonon etkileşmelerinin sonucu olarak yerleşmenin meydana geldiği bölgenin enerjisi değişmektedir. Bunun neticesinde de polaronların kritik bir sıcaklığın üzerinde uyarılması, polaronların örgü noktalarından sıçramasına sebep olacak ve böylece iletim sağlanacaktır. Bu model kapsamında iletim

mekanizması, eşitlik (2.13) ve eşitlik (2.14)'de gösterilen farklı iki türlü eşitlik ile açıklanmaktadır.

$$\rho = \rho_{\alpha} T \exp\left(\frac{E_P}{k_{\beta} T}\right) \text{ (adyabatik eşitlik)} \quad (2.13)$$

$$\rho = \rho_{\alpha} T^{3/2} \exp\left(\frac{E_P}{k_{\beta} T}\right) \text{ (adyabatik olmayan eşitlik)} \quad (2.14)$$

Yukarıda gösterilen her iki eşitlik de ifade edilen E_P , elektronun bir örgü noktasının diğer örgü noktasına geçmesinde gerekli olacak enerjiyi yani aktivasyon enerjisini, ρ_{α} ise artık direnci temsil etmektedir. Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğunun ($N(E_F)$) büyük değerlerinin, adyabatik küçük polaron sıçraması etkisi sonucu olduğu ifade edilmektedir (Jung, 1998). Bu bağlamda, adyabatik olmayan küçük polaron sıçrama modeli yerine daha çok adyabatik küçük polaron sıçrama modeli tercih edilip kullanılmaktadır.

2.3.2. İletken Bölge

Sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte perovskite manganit bileşiklerin metalik davranış gösterdiği bölgeye iletken bölge ismi verilmektedir. Bu bölgede bileşiğin özdirenci, elektron-elektron (e-e), elektron-fonon (e-f), elektron-magnon (e-m), magnon-magnon (m-m) ve spin bağımlı saçılma gibi modellerle açıklanmaktadır. Literatürde bu modeller kullanılarak bileşiklerin özdirençlerinin sıcaklıkla olan ilişkisini ortaya koymak için özdirenç sıcaklık bağıntıları kullanılmıştır. Bu bağlantılardan bir kısmı Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Düşük Sıcaklık Bölgesindeki İletim Mekanizmasını Açıklayan Özdirenç Modelleri

Yazar	Özdirenç Eşitliği	Bileşiğin Kimyasal Formülü
G.Venkataiah, P.V.Reddy	$\rho = \rho_0 + \rho_{2.5} T^{2.5}$	$\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (A=Ca,Sr,Pb,Ba)
A.E. Irmak, E. Taşarkuyu, A. Coşkun, S.Aktürk	$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} - \rho_s \ln T$	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.30}\text{Pb}_{0.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$
S.O. Manjunatha, A. Rao, G.S. Okram	$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5}$	$\text{La}_{0.80}\text{Ba}_x\text{Ca}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$)
Simitha Joseph, K.V. Saban	$\rho = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_5 T^5$	$\text{La}_{0.833}\text{R}_{0.167}\text{MnO}_3$ (R=Li,Na,Ag,K)

Özdirenç sıcaklık arasındaki ilişkiyi açıklamak için kullanılan bağıntılardan, ρ_0 sıcaklık bağımlı olmayan özdirenci ifade etmekte olup, tane sınırı ve noktasal kusurlardan ortaya çıkan artık özdirençtir (Urushibara vd., 1995; Worledge vd., 1996). Birden çok tane sınırına sahip olan poliskristal malzemelerde tane sınırlarının özdirenç üzerinde önemli katkısı bulunmaktadır (Synder vd., 1996; Teresa vd., 1996). Bu bağlamda, artık özdirencin (ρ_0) iletkenlik mekanizmasında önemli bir rolü olmaktadır. $\rho_{1/2}$ terimi, elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan özdirençtir (Lakshmi vd., 2014). $\rho_{3/2}$ terimi, genellikle düşük sıcaklıklarda ortaya çıkarak elektron-magnon etkileşmesinin koherent olmayan kısmından oluşan özdirenci temsil etmektedir. (Biswas vd., 2015). ρ_2 terimi, genellikle 100K'e kadar etkili olan ve elektron-elektron saçılmasından kaynaklanan özdirenci ifade etmektedir (Viret vd., 1997). $\rho_{5/2}$ terimi, ferromanyetik fazda meydana gelen elektron-magnon saçılmasının sebep olduğu özdirençtir (Banerjee vd., 2001). ρ_5 ise, elektron-fonon etkileşmesinin sonucu ortaya çıkan özdirençtir (Xu vd., 2006). ρ_s terimi, kondo benzeri spin bağımlı saçılmadan saçılmalarının sebep olduğu özdirençtir (Kumar vd., 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Bileşiklerin Üretilmesi

Bu çalışmada bileşikler sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Düşük sıcaklıkta üretilebilmesi, yüksek saflık derecesine sahip olması, düzgün dağılımlı nanoyapıların elde edilebilmesi, ucuz maliyete sahip olması ve üretim sürecinin kolay olması nedeniyle bu çalışma bileşiklerinin üretilmesinde sol-jel yöntemi kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemi, Ebelmen tarafından 1846 yılında bir rastlantı sonucu keşfedilmiştir. Fakat Ebelmen'nin keşfi, o dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli düzeydeki ilgiyi görmemiştir. Sol-jel yönteminin ismindeki sol terimi, birkaç yüz nanometre boyutundaki katı parçacıkların sıvı faz içerisinde asılı kalarak homojen dağılması anlamına gelen coloidal çözelti yerine kullanılmaktadır. Jel terimi ise katı makro moleküllerin çözültide yer alması olarak düşünülmektedir. Sol-jel yöntemi, stokiyometrik oran dikkate alınarak hazırlanan kimyasal bileşiklerin sıvı bir çözücüde moleküler olarak çözünmesi esasına dayanır. Bu çözeltinin hazırlanabilmesi için; metal tuzları veya metal alkoksitler ön başlatıcı olarak kullanılır. Bu iki metal bileşiğin çözelti kimyası farklı olduğundan, ön başlatıcının türüne göre su veya organik bir çözücü kullanılır. Çözeltiyi oluşturmak için, metal-oksit çözeltileri veya nitratlar, oksitler ve metal tuzları gibi inorganik bileşikleri su ve asitlerle belirli oranda karıştırılarak hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti ısıtıcı özellikli bir manyetik karıştırıcı üzerine koyularak farklı sıcaklıklarda homojen bir dağılım için sürekli olarak durmaksızın karışmaya bırakılır. Çözeltideki bu parçacıklar 1µm'den çok daha küçük boyuttadır. Işığın dalga boyuna eşit olduklarından dolayı bu tanecikleri normal optik mikroskopta görmek imkansızdır. Çözücü ve çözünen parçacıkların birbirleri arasında bağ kurabilmesi jelleşmeyi sağlayan en önemli etkidir. Belirli bir zaman sonra çözelti içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve elektrokimyasal etkileşimler sonucu jelleşme oluşmaktadır.

3.1.1. Sol-Jel yönteminde oluşan yapılar

Sol-jel yönteminin ilk aşamasında sol oluşmaktadır. Sol, katı parçacıkların sıvı içerisinde koloidal şekilde asılı kalmaları anlamına gelmektedir (Toygun vd., 2013).

Jel yapının oluşmaya başlaması Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına bağlıdır. Çünkü bu iki reaksiyon Sol'un viskozitesini düşürerek jelleşmeyi başlatır ve sonrasında sol üzerinde reaksiyonları oluşturur. Jelleşme işlemi parçalı kümeler şeklinde polimer veya partiküllerin topaklaşmasıyla birlikte başlar, daha sonra ise bu kümeler birbirlerinin içerisine doğru hareket ederek ağdamsı yapıyı oluşturmak için birbirleriyle bağ kurarlar. Jeller, mikron boyutunda olmakla birlikte birbirlerine bağlı şekilde gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Jelin sıvı olan tabakası, aslında katı gibi görünür fakat ıslak bir çözeltilidir. Islak jeldeki çözeltinin içerisinde alkol ve su gibi maddeler de bulunmaktadır. Jel, ısıtılarak su ve organik maddelerden ayrıştırılabilmektedir. Bu yöntemin en önemli adımı, bu süreçte jelin çatlak oluşmasına imkân verilmeden kurutulmasıdır. Kurutma işlemi sırasında çözücü fazlalığı (alkol, su) bulunmaktadır. Bu fazlalıkların atılmasına bağlı olarak jel büzülmeğe başlar ve çok sayıda gözenekli bir yapı içeren ve xerogel olarak adlandırılan katı bir yapı oluşur. Tüm bu ısıl işlemlerin ardında istenilen malzemeye ulaşılmış olur. Bunun yanında, istenilen malzemeye ulaşıldığında jel miktarında dikkate değer oranda bir eksilme meydana gelir.

3.1.2. Sol-Jel yöntemi ile bileşiklerin hazırlanması

Bu çalışmada, bileşikleri üretmek için gerekli kimyasallar stokiyometrik oran korunarak oluşturulmuştur. Sol-Jel yönteminde, üretim aşamasının kontrollü olarak yapılması, hedeflenen bileşiğin elde edilmesi için önemlidir. Ayrıca, istenilen kristalleştirme aşamasında tavlama sıcaklığının ve tavlama zamanlarının da doğru seçilmesi gerekmektedir. Çünkü, bileşiklere uygulanan yüksek sıcaklık ve süre ile bileşiklerin stokiyometrisinden sapması ve bileşik yüzeyinde kırık ve çatlaklar oluşturması nedeniyle uygun sıcaklık ve süre seçilmelidir.

Bu çalışmada $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşikleri sol-jel üretim yöntemi ile üretilmiştir. Bu bileşiklerden üretmek için yüksek saflıkta suda çözülebilen $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nitratl bileşikler kullanılmıştır. Üretilecek her bir bileşik için gereken nitratl bileşik miktarı stokiyometrik oran korunarak hassas terazide tartılmıştır. Beher içerisine koyulan nitratl karışımlara saf su ilavesi de yapıp sulu çözeltileri elde edilmiştir. Bileşiklerde

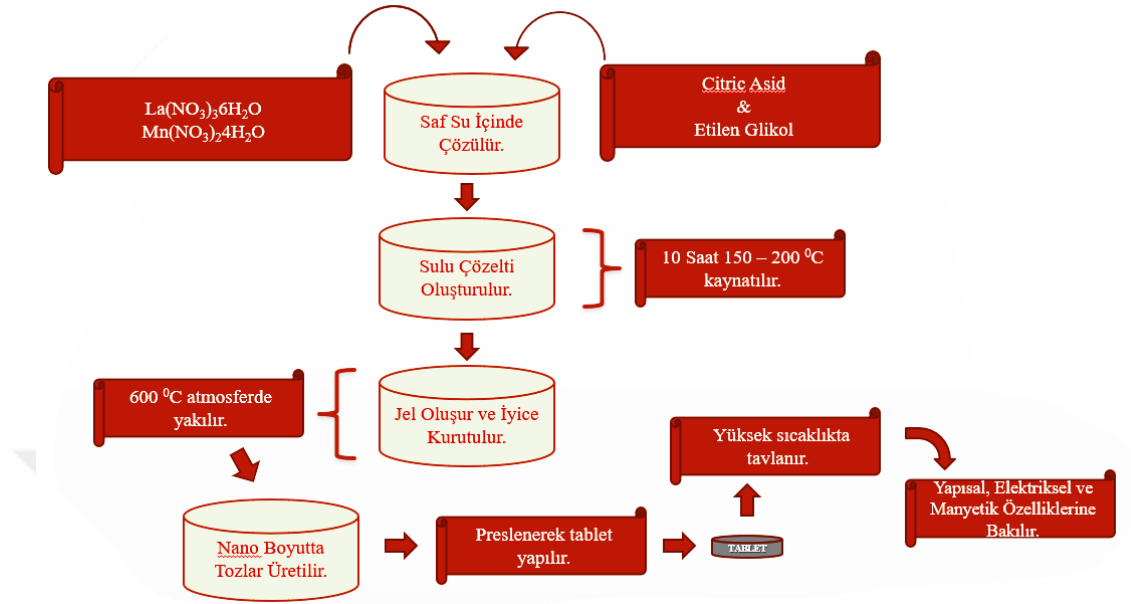
bulunan metallerin toplam mol sayıları ayrı ayrı hesaplanarak, sulu çözeltilerin jelleşmesine katkı sunması amacıyla mol sayısının 10 katı kadar etilen glikol ve sitrik asit ilavesi yapılmıştır. Bu aşamalar sonunda elde edilen sulu çözeltiden sitrik asit ve saf suyu ayırmak için ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak yaklaşık 250 °C’de sulu çözelti jel kıvamına gelinceye kadar karıştırılmıştır. Karıştırma süreci devam ederken çözeltinin belirli zamanlarda renk değiştiği gözlemlenmiştir. Çözeltilerin jel kıvamına gelmesinden sonra, elde edilen çökeltilerin içerisindeki organik kalıntıların da bileşikten atılması amacıyla 12 saat boyunca 600 °C sıcaklıktaki kül fırında yakılarak çözeltiler toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen bileşikler agat havan da yaklaşık 1 saat süre ile öğütüldükten sonra yüksek basınçta 13mm çapında 2mm kalınlığında sıkıştırılıp silindirik tabletler haline getirilmiştir. Son olarak, bu tabletler silindirik fırında 1000 °C’de 48 saat boyunca atmosfer ortamında tavlansak hedeflenen bileşikler üretilmiş olup ölçümler için hazır hale gelmiştir.

Şekil 3.1’de üretilmesi hedeflenen bileşiklerin 250 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerindeki sol-jel üretim süreci gösterilmektedir.



Şekil 3.1. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin sol-jel üretim süreci

Hedeflenen bileşiklerin; sol-jel üretim yöntemi kullanılarak izlenen adımların akış şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sol-jel üretim yönteminin akış şeması

3.1.3. Sol-Jel yönteminin avantajları ve dezavantajları

Sol-jel ile malzeme üretim yöntemi, alternatif yöntemlere kıyasla daha sık kullanılan bir yığın (bulk) malzeme üretme yöntemidir. Bunun nedenini olarak bu yöntemin avantajları,

- ✓ Metal-oksit tuzlarının kullanılmasından dolayı çok düşük maliyetle malzeme üretmeyi mümkün kılması,
- ✓ Düşük sıcaklıkta; homojen dağılımlı nano boyutta yapılar elde edilmesine olanak sağlaması ve yüksek saflık derecesine sahip olması,
- ✓ Düşük sıcaklıklarda üretilebilme olanağına sahip olması,
- ✓ Üretilmiş olan bileşiğin yüzey alanı ve gözenek yarı çapı gibi özelliklerinin istenilen şekilde değiştirilebilir olması ve bunun yanında mikro boyutunda veya çok daha küçük boyutlarda da toz elde etme olanağı sağlaması,
- ✓ Ayrıca bu yöntem sadece nanometre boyutunda tozlar üretmek için değil, ince film kaplaması içinde tercih edilip uygulanmaktadır.

Her yöntemin avantajlarının yanında bir dezavantajı olduğu gibi sol-jel yönteminin de önemli avantajlarının yanı sıra birkaç dezavantajı bulunmaktadır.

Sol-jel yönteminin dezavantajları,

- ✓ Üretim sürecinin uzun ve aşamalı olması,
- ✓ Çözeltinin sağlık açısından riskli olması,
- ✓ İnce gözeneklerin yapıda ortaya çıkması,
- ✓ Isıl işlem sürecinde yapıda büzülme ve çatlakların oluşması,

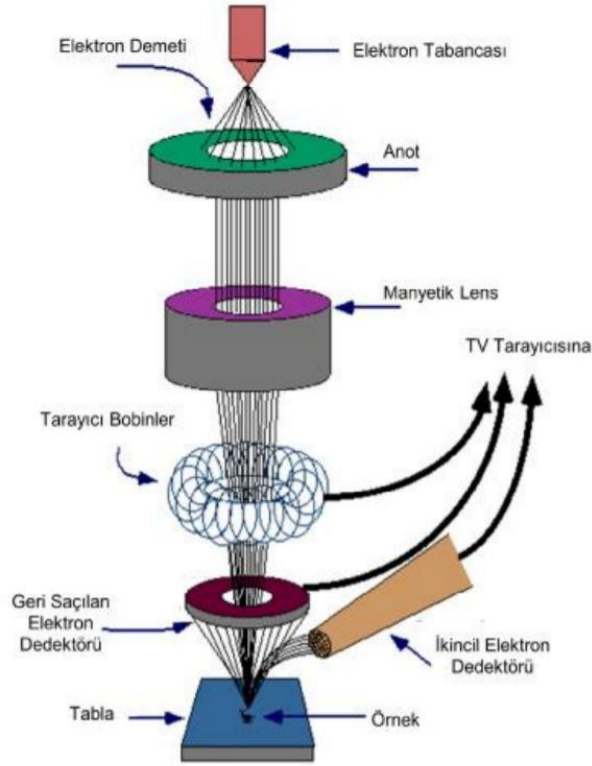
Bu yüzden sol-jel yönteminde dezavantajlara dikkat edilerek yaşlandırma ve kurutma işlemleri yapılmalıdır.

3.2. Yapısal ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu

Bu çalışmada taramalı elektron mikroskobu (SEM), bileşiklerin tane boyutunu analizi için kullanılmıştır. SEM, incelenecek malzemenin mikrometre veya nanometre boyutundaki iç yapısının analizlerini yapmak ve malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir yöntemdir. SEM ile incelenen malzemenin yüzeyinden, ortalama tane büyüklüğü, tane sınırları ve yüzey üzerinde meydana gelen kusurlar hakkında bilgi sahibi olmak mümkün olmaktadır.

Genel olarak SEM, bir elektron tabancasından hızlandırılmış yüksek potansiyele sahip olan elektronların analizi yapılacak olan malzemenin yüzeyine çarptırılması sonucunda malzemenin yüzeyinden saçılan elektronların bir dedektör tarafından toplanarak belirli bilgisayar yazılımlarında veri haline getirilip değerlendirilmesi esasına göre çalışmaktadır. Elde edilen bu verilerden malzemenin topoğrafik yapısı belirlenebilmektedir.



Şekil 3.3. Taramalı Elektron Mikroskopunun analiz sürecinin gösterimi

<https://www.mse.iastate.edu/research/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/> Erişim Tarihi:15.10.2021

Şekil 3.3’de gösterildiği gibi, SEM’in üst tarafına konumlandırılan bir elektron tabancası yardımıyla elektron demeti üretilmektedir. Elektronlar tabancanın içerisinde bulunan genellikle de tungsten gibi metalik filamentlerin tercih edilmesiyle üretilmektedir. Hızlandırılmış olarak gönderilen elektron demeti, önceden malzemenin üzerine demetin düşeceği şekilde odaklanmış olan elektromanyetik lenslerden geçmektedir. Malzemenin üzerine gönderilen elektron demeti malzemenin atomları ile etkileşime girmesi (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda malzeme üzerinden saçılan ışınımın SEM’de var olan özel bir dedektör yardımıyla toplanıp görüntü oluşturulmaktadır. Tüm toplanan sinyallerin bir araya getirilmesi sonucu malzemenin görüntüsü elde edilmektedir. SEM’de bulunan hızlandırıcıların elektronların enerjisi genellikle 1 eV ile 30 KeV’a aralığında değişmektedir. Elektron demeti, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekte toplanır ve objektif mercekle odaklandıktan sonra elektromanyetik sapıtıcı bobinlerin kullanılması ile malzemenin yüzeyi üzerinde tarama süreci başlatılmaktadır. SEM’de analiz yapılabilmesi için en ihtiyaç duyulan elektron sinyal tipleri; geri saçılma elektronları (backscattered electrons) ve ikincil elektronlardır (secondary electrons).

Elektron demeti incelenecek malzemenin yüzeyi üzerine düştüğü esnada demet ile malzeme arasındaki etkileşime bağlı olarak backscattered electrons olarak adlandırılan geri saçılma elektronları ortaya çıkmaktadır. Backscattered electrons'ları malzemenin yüzeyine düşen elektron demeti ile malzemedeki atomlarla elastik çarpışma yapmaları sonucu yaklaşık 180° açı yapacak şekilde saçılırlar. Bu elektronlar, malzeme yüzeyinin en iç bölgelerinden (yaklaşık olarak 50-300 nm) saçılan yüksek enerjiye sahip olan elektronlardır. Yüksek enerjiye sahip olan bu elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp kullanılarak tespit edilemeyeceğinden, genellikle katihal dedektörler yardımıyla tespit edilmektedir. Genel olarak katihal dedektörler olarak isimlendirilen bu tür dedektörler, üzerine düşen elektronlar tarafından indüklenen elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali vermektedir. Ayrıca, bu elektronlar malzemenin kompozisyonu hakkında bize bilgi verirler.

İkincil elektronlar ise, malzemenin üzerine düşen elektronlar ile malzemedeki atomlar arasında elastik olmayan çarpışmalar sonucunda meydana gelmektedir. Elektron demetindeki elektronlara göre daha az enerjiye sahip olan ikincil elektronlar, malzemenin 5-50 nm derinliğinden saçıldıkları için malzemenin topografik görüntüsünün oluşturulmasına yardımcı olurlar. Analizi yapılacak olan malzemenin yüzeyi ile elektron demeti arasında yaklaşık 1000 nm derinlikte meydana gelen bir başka etkileşme durumu da söz konusudur. Bu etkileşme sonucunda karakteristik X-ışınları ortaya çıkmaktadır. Demetten gelen elektron, malzemenin yüzeyine çarparak malzemedeki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına sebep olur. Malzemenin yapısındaki enerji dengesi korunması gerektiğinden bir üst yörüngede bulunan elektron bir alt yörüngeye geçecektir. Alt yörüngeye geçen bu elektron ortama bir karakteristik X-ışınımı yayacaktır. Yayılan bu X-ışını dedektörler yardımıyla yakalanır, elde edilen sinyal yükselticide yükseltildikten sonra SEM sisteminde bulunan bilgisayara gönderilmektedir.

Sonuçta, enerjisi her atoma özgü olan karakteristik X-ışınları (enerjileri keV mertebesinde) yardımıyla SEM’de incelenen her malzemenin kimyasal analizinin ayrıntılı şekilde belirlenmesine olanak sağlayacaktır.



Şekil 3.4. JEOL JSM-7600 F model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

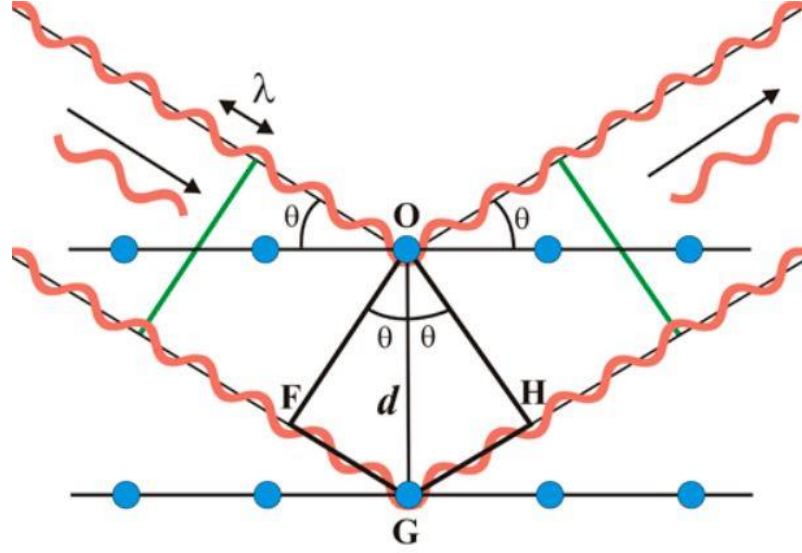
Bu çalışmada üretilen malzemelerin SEM görüntüleri, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı Merkezinde bulunan “JEOL” marka, “JSM-7600F” model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır (Şekil 3.4).

3.2.2. X-ışınları Kırınımı

Bileşiklerin örgü yapıları ve örgü parametrelerinin hesaplanabilmesi için X-ışınları kırınım desenleri kullanılmıştır.

Röntgen’in X-ışınları (1895) keşfinden yıllar sonra, William Henry Bragg ve William Lawrence Bragg kardeşlere de X-ışınları kırınım yöntemi ile kristal yapıların analizini

tain ettikleri çalışmalarından dolayı 1915 yılında Nobel Fizik Ödülü verilmiştir (W. H. Bragg, vd. 1913). Bu yöntemin en temel dayanağı, her bir kristal fazın kendisine mahsus atomik dizilimlere sahip olması ve bu çeşitli dizilimlere bağlı olarak da X-ışınlarının her bir kristalden yansması sonucu karakteristik bir kırınım deseni oluşturmasıdır. Bu kırınım desenleri her bir kristal faz için sanki bir parmak izi olacak şekilde o kristali tanımlamaktadır ki bu yüzden de kristal yapı incelemelerinde en yaygın şekilde kullanılmakta olan güvenilir bir teknik haline gelmiştir. X-ışını kırınımı ölçüm yöntemi, ölçüm sırasında malzemede tahribat oluşturmadığı gibi malzemenin miktarına bağlı olmaksızın çok az miktarda da (sıvı, kristal, toz ve ince film halindeki) ölçüm yapma olanağı sunmaktadır. Üretilen malzemelerin kristal yapıları, kristalleşmeleri, tane büyüklükleri, uzay grupları, örgü parametreleri, birim hücre hacmi ve malzeme içerisindeki safsızlıklar ile ilgili tüm bilgilere X-ışını kırınım desenleri (XRD) kullanılarak ulaşmak mümkün olmaktadır. X-ışını kırınım ölçüm cihazında, ölçülecek olan malzemenin üzerine düşen X-ışınlarını üreten bir tüp ve ölçülen malzemenin üzerinden yansıyan ışınları ayarlayan bir dedektör bulunmaktadır. X-ışını üreten tüpün ve dedektörün açı konumlarının değiştirilebilir olması sayesinde farklı düzlemlerden yansımalar elde etmemize olanak sağlamaktadır. X-ışınları analizi yapılacak olan malzemenin üzerine gönderildiğinde elektronlar tarafından kırınıma uğrayabildiği gibi elektronlar tarafından soğrulması da ihtimal dahilindedir. X-ışını soğuran elektronlar salınım olayına başlayarak foton yayma durumu gerçekleşir. Saçılmaya başlayan bu fotonlar X-ışını dedektörün de toplanarak şiddeti ölçülür. Dedektörde toplanan X-ışınları Bragg koşulu gerçekleştiğinde yapıcı girişim oluşturacaklarından birbirlerini güçlendirdiğinden, elektronlara çarparak kırınıma uğrayan X-ışınları ise belirli bir doğrultuda yoğunlaşırlar. Bu doğrultular örgü düzlemlerinden yansıyan X-ışını dalgalar arasındaki yapıcı girişime karşılık gelmektedir.



Şekil 3.5. Bragg kırınımının gösterimi

X-ışını kırınım desenlerini elde etmemiz için sadece Bragg kırınım koşulunun sağlanması gerekmektedir. Bragg kırınımı, örgülerin paralel düzlemlerden oluştuğunu dikkate alarak ve gelen X-ışınlarının her bir düzlemden ayrı ayrı yansıma gerçekleştiğini ifade etmektedir (Şekil 3.5). Malzemenin içinde çok fazla sayıda örgü düzlemleri olduğundan dolayı bu düzlemlerden yansıyan X-ışınları bir girişim deseni oluşturmaktadır. Komşu iki düzlem üzerinden yansıyan X-ışınları arasında bir faz farkı ortaya çıkmaktadır. Yapıcı bir girişimin meydana gelebilmesi için, ardışık düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yol farkının ve dalga boylarının (λ) tam katları olmalıdır. Bragg kırınım yasasının geçerli olabilmesi için $\lambda \leq 2d$ koşulunun sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle, n. mertebeden λ dalga boylu bir X-ışınının Bragg kırınımı eşitlik (3.1)'de gösterildiği şekilde olmaktadır.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Burada, λ dalga boyu, d paralel düzlemler arasındaki mesafeye, n kırınım mertebesi ve θ ise gelen ve yansıyan x-ışınının düzlem ile arasındaki açı olarak ifade edilmektedir.

Bu çalışma da analizi yapılacak olan malzemelerin tümü tablet şeklinde hazırlanıp ısıtma işlem uygulandıktan sonra X-ışınları kırınım desenlerinin oluşturulabilmesi için agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir.

Toz kırınım yönteminde, malzemelerin öğütülmesi sonucu çok küçük toz parçacıkları oluşmaktadır. Bu çok küçük toz parçacıkları şeklindeki bileşiğin tümü tek dalga boylu olan X-ışını demeti içinde kalacak şekilde örnek tutucuya yerleştirilir. X-ışını kaynağından gönderilen, tek dalga boylu olan X-ışını demetini malzemeye odaklamak için paraleleştirci ve yönlendirici kullanılmaktadır. X-ışını demeti, ilk olarak paraleleştirci daha sonra da yönlendirici koridorlarından geçmesi sonucu malzeme üzerine gelmektedir. Ölçülen toz halindeki malzemedeki Bragg yansıma koşulunu sağlayan düzlemlerden saçılan X-ışınları, yeniden yönlendirici koridoruna girerek monokromatöre ve daha sonra tek dalga boylu X-ışını demeti şeklinde dedektöre düşmektedir. Tek dalga boylu olarak dedektöre düşen X-ışını demetinden 2θ 'ya bağlı olarak veriler kaydedilmektedir. Kaydedilen bu verilerden bir desen elde edilmektedir. Elde edilen bu desene X-ışını kırınım deseni ismi verilmektedir. Toz veya ince film halindeki malzemelerin X-ışını kırınım deseni belirlendikten sonra, belirlenen desenlerle literatürde mevcut olan fazların karşılaştırılması yapılarak bileşiklerin uzay grupları ve kristal simetrisi hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir.



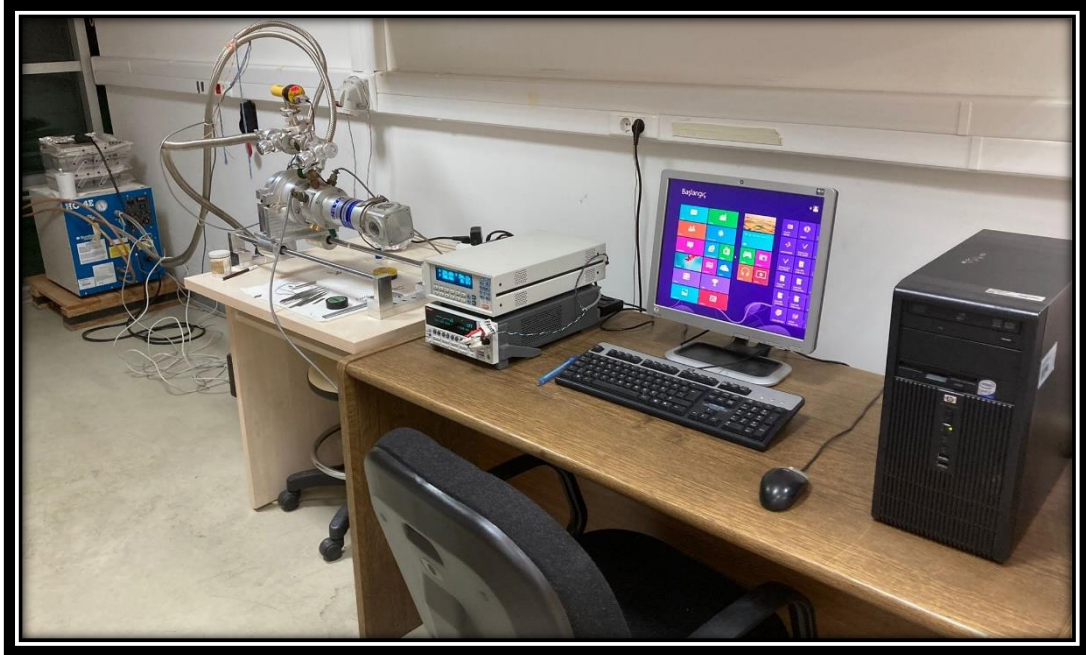
Şekil 3.6. X-ışını Kırınım Cihazı (XRD)

Bu çalışmada kullanılan bileşiklerin X-ışını kırınım desenleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Cu-K α (1.5405 Å) X-ışını kaynağına sahip Rigaku Smartlab ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında 0.2°/dakika tarama hızında alınmıştır (Şekil 3.6).

Elde edilen XRD desenlerine, FullProf programı yardımı ile Rietveld arıtım tekniği uygulanarak yapısal arıtmalar yapılır. FullProf programı, elde edilen XRD deseni ile teorik desenleri karşılaştırıp malzeme için en uygun yapısal parametreleri belirlemektedir. Bileşiklere uygulanan Rietveld arıtım tekniğinin ayrıntılı anlatımı Bölüm 4.2.'de yapılmıştır. Literatürde, yapılan arıtımın ne kadar başarılı olduğunu gösteren birkaç uyum iyiliği parametresi bulunmaktadır. Bu uyum iyiliği parametrelerinden, residual (artık) faktörü R_p , ağırlıklı residual faktörü R_{wp} , beklenen residual faktörü R_{exp} , uyumun tutarlılık faktörünü χ^2 ve yapılan uyumun tutarlılık indeksini uyum iyiliği (UI) parametresi ifade etmektedir (Shaikh vd., 2012). Uyumun iyiliği parametresi R_{exp}/R_{wp} parametrelerinin oranından hesaplanmaktadır (Irmak, 2020).

3.2.3. Düşük Sıcaklık Kapalı Devre Cryostat Ölçüm Sistemi

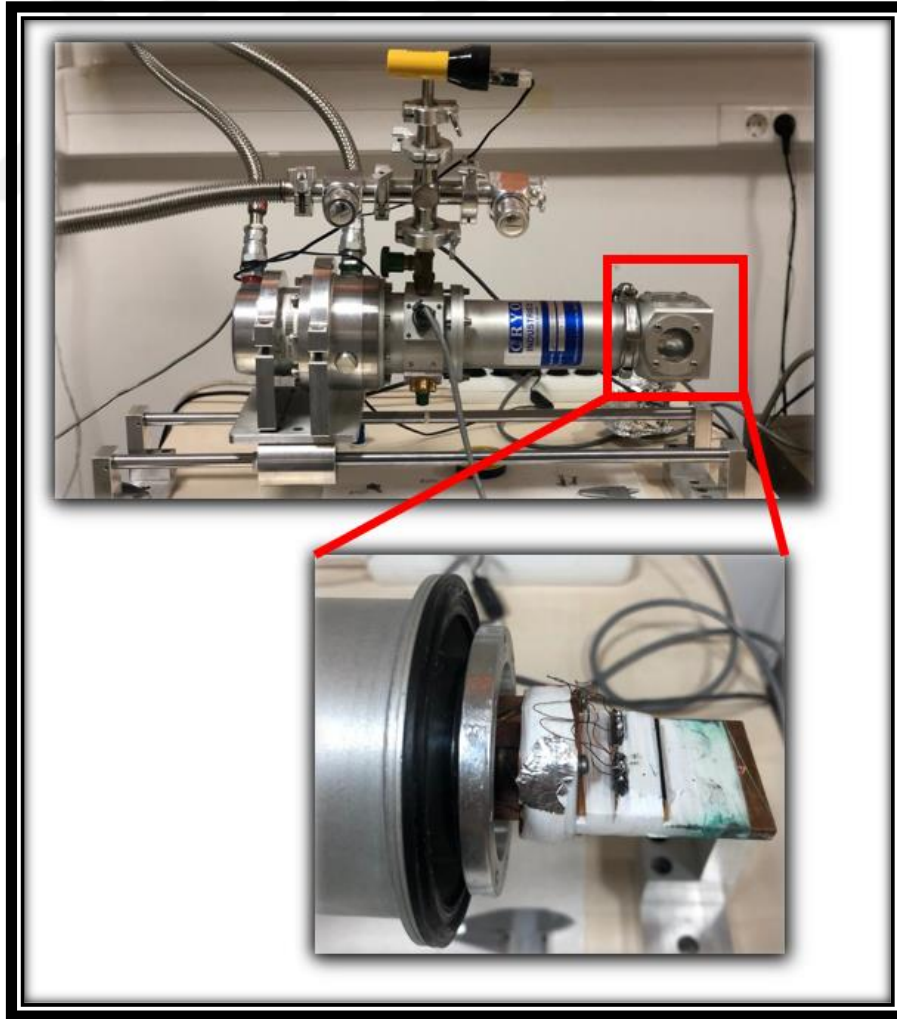
Şekil 3.7'de gösterilen, 320K-10K sıcaklık aralığında ölçüm yapmaya olanak sağlayan direnç ölçüm sistemi; Lakeshore335 sıcaklık kontrol sistemi, Keithley 2400 multimetre, helyum kompresörü, mini tip sıvı soğutucu ünitesi, cryostat, vakum pompası ve bu sistemin kontrollü bir şekilde veri almasını sağlayan bir bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 3.7. 320K-10K aralığında çalışabilen direnç ölçüm sistemi

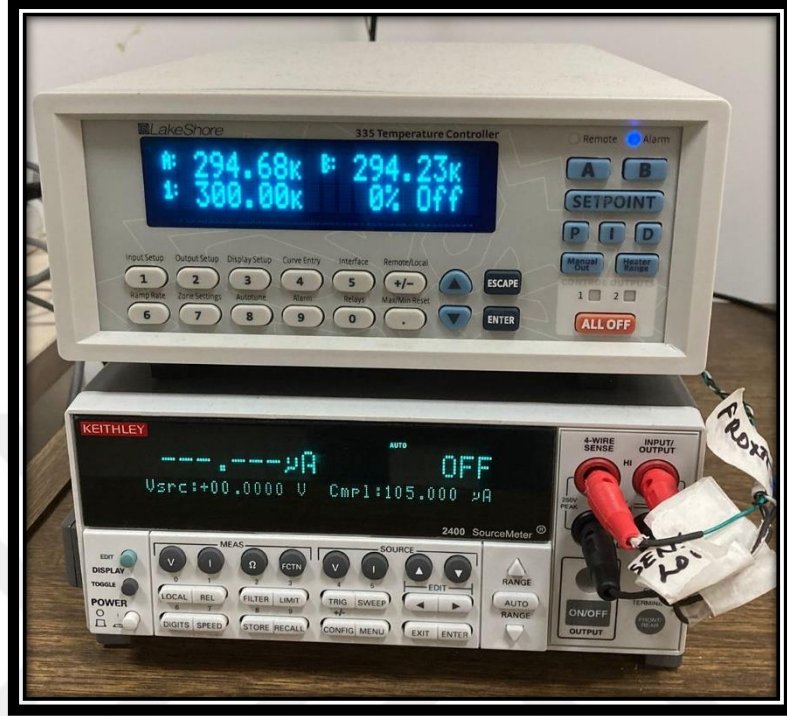
Ölçüm sistemindeki cihazların tümü, ölçüm süreci ve özdirenç hesaplamaları bir bilgisayar yazılımından faydalanılarak kontrol edilmiştir. Elektriksel ölçümler vakum ortamında, helyum kompresörü kullanılarak, croyostat'ın içerisinde bulunan soğuk-uç kısmı soğutulmaktadır. Soğuk-uç kısmının soğutulması ile bu bölümle bağlantılı olan bakır blok vasıtasıyla malzemenin bulunduğu bölüm de soğutulur. Croyostat'ın içerisindeki soğuk-uç kısmının sıcaklığı; bu kısımdaki ısıtıcı direnç üzerinden geçen akımın sıcaklık kontrolcüsü ile belirlenmesi sonucu kontrol edilmektedir. Bu sayede, sıcaklık belirli bir değerde sabit olarak tutulabilmektedir. Benzer şekilde, eğer sistemin başka bir sıcaklıkta bulunması istenirse sistem kontrollü bir şekilde bu sıcaklığa ulaştırılması sağlanır.

Şekil 3.8'de croyostat ve malzeme tutucusunun bulunduğu soğuk-uç kısmı gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Croyostat sisteminin soğuk-uç kısmı

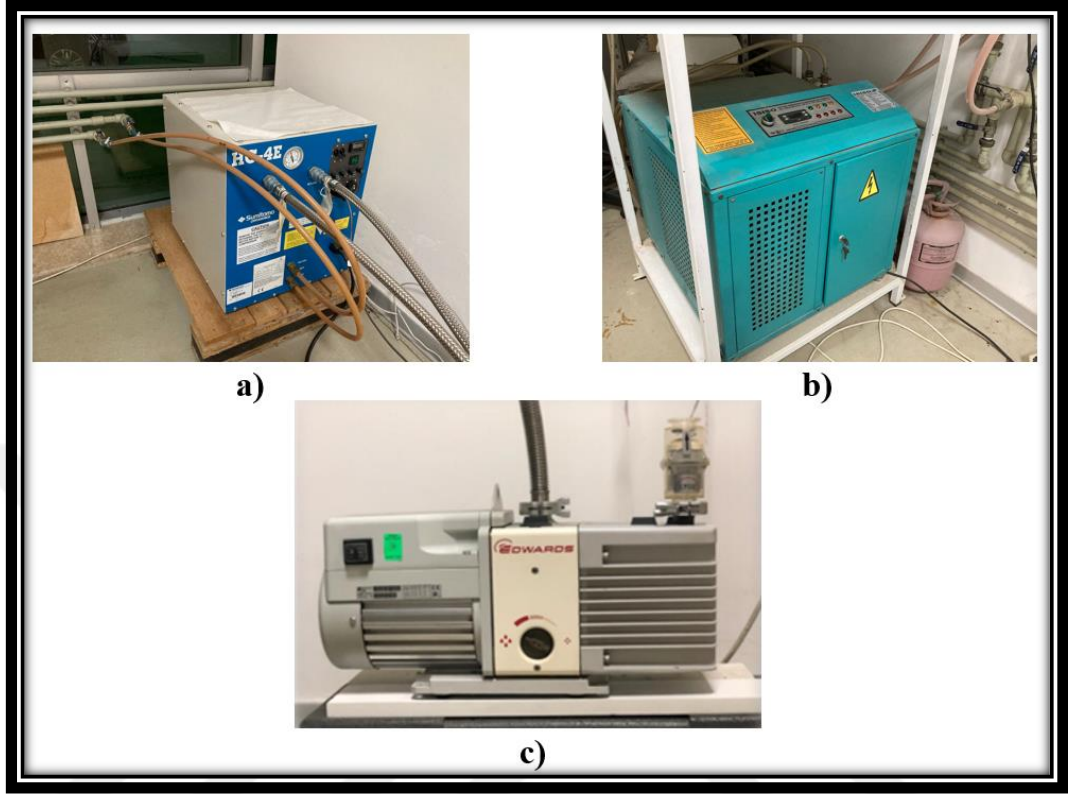
Bu çalışma da, Şekil 3.9’da (yukarıda) gösterilen LakeShore335 sıcaklık kontrolcüsü kullanılarak, malzemenin de içerisinde bulunduğu örnek tutucunun olduğu kısım kontrollü bir şekilde ısıtılabilmekte ve soğutulabilmektedir.



Şekil 3.9. Lakeshore 335 sıcaklık kontrolcüsü (yukarıda) ve Keithley 2400 multimetre (aşağıda)

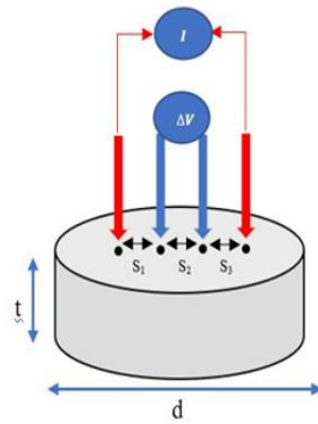
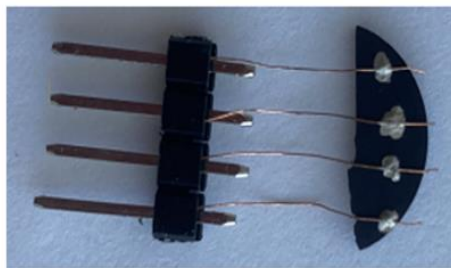
İstenilen ölçüm sıcaklığına ulaşan malzemenin direnci, dört nokta eklem ölçüm yöntemi ile Şekil 3.9’da (aşağıda) gösterilen Keitley 2400 güç kaynağı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmektedir. Keitley 2400 güç kaynağı cihazı ile malzemeye istenilen şekilde sabit bir akım uygulanır. Bu uygulanan akıma karşı olarak da voltmetre yardımıyla malzemenin üzerindeki potansiyel farkı ölçülmektedir. Sistemin kontrolü bilgisayar üzerinden sağlanmaktadır. Lakeshore 335 ve Keitley 2400 cihazlarının aralarındaki koordinasyonu bu iki cihazın IEEE-488 çıkışından GBIP bağlantısı ile sağlanırken, bilgisayarla olan bağlantıları ise usb portu vasıtasıyla gerçeklemektedir.

Şekil 3.10’de düşük sıcaklık direnç ölçüm sisteminde bulunan helyum kompresörü, mini tip sıvı soğutucu ünitesi ve vakum pompası gösterilmiştir.



Şekil 3.10. a) Helyum kompresörü b) Mini tip sıvı soğutucu ünitesi c) Vakum pompası

3.2.3.1. Elektriksel özelliklerin incelenmesi



Şekil 3.11. a) Malzemenin eklem alınmış durumu b) Dört nokta eklem ölçüm yöntemi

Dairesel şekilde tablet olarak hazırlanan tüm malzemelere iletkenliği yüksek bakır ince teller ve gümüş pasta yardımıyla dört nokta eklemi oluşturuldu (Şekil 3.11.a). Dört nokta eklem yönteminde, malzeme üzerindeki bakır tel ile bağlantı noktalarının direnci hesaba katılmaz ve elde edilen direnç değeri sadece o malzemeye özgü olmaktadır. Malzemenin elde edilen öz direnç değeri ile geometrik şekli arasında bir ilişki bulunmaktadır. Bu ilişkinin genel formu;

$$\rho = \frac{V}{I} G \quad (3.2)$$

şeklindedir (Topsoe, 1968).

Eşitlik (3.2)'de gösterilen G, malzemenin boyutlarını ve eklemlerle ilgili geometrik öz direnç düzeltme katsayısı olarak ifade edilmektedir. Bu düzeltme katsayısı malzemenin geometrisine yani; yüzey alanı parametrelerine bağlıdır (Yamashita, 1987). Dairesel tablet şeklindeki malzemelerin yüzey alanı parametrelerinden kalınlığı t, çapını ise d ifade etmektedir (Şekil 3.11.b). Bu dairesel tabletlerin bağlantı noktaları arası mesafesi s olarak ifade edildiğinde geometrik düzeltme katsayısı;

$$G = \frac{\pi d}{\ln \left(\frac{\sinh \left(\frac{d}{s} \right)}{\sinh \left(\frac{d}{2s} \right)} \right)} \quad (3.3)$$

şeklindedir.

Yapılan eklemlerin, bir süre kuruması beklendikten sonra sistemin içerisindeki numune tutucu bölümüne yerleştirilir. Numune tutucu bölümünü kapatmak için kullanılan radyasyon kalkanı ve onunda koruyucusu olan vakum kalkanını üzerine kapattıktan sonra sistemin vakum pompası yardımı ile numune tutucu bölümündeki hava boşaltılır. Sonra, sistem 320 K oluncaya kadar Lakeshore335 sıcaklık kontrol sistemi ile ısıtılır. Vakum seviyesi istenildiği seviyeye ulaşıncaya helyum kompresörü çalıştırılır. Ölçüm sistemi bir bilgisayar programı kullanılarak; malzemenin geometrik parametrelerini, malzemeye uygulanacak akım değerleri ve malzemenin ölçüm sırasında hangi sıcaklık aralığında soğutulması ve ısıtılması için belirlenen sıcaklık

aralıklarında ölçüme başlanır. Bu çalışmadaki direnç ölçümü; Şekil 3.11.b’de görüldüğü gibi, dıştaki eklemlerden sabit akım verilerek içteki eklemlerden potansiyel fark okunur. Sıcaklığın değişmesiyle birlikte malzeme üzerine uygulanan sabit akıma karşılık gelen gerilim farkı ölçülerek elde edilen değerler bir dosyaya anlık olarak yazılır. Böylece malzemelere ait direnç değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmiş olur.

Çalışmadaki tüm bileşiklerin, sıcaklığa bağlı yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıkları, kapalı döngü helyum cryostat sistemi kullanılarak 320-12 K sıcaklık aralığında ve 1 mA büyüklüğünde akım uygulanarak incelenmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu çalışmada $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin yapısal özellikleri ile yapısal özelliklerin elektriksel özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu iki bileşiğin, A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapı, tolerans faktörü ve A-bölgesi katyon büyüklüğü uyumsuzluğunun hesaplamaları ile bileşiklerin XRD desenlerinden kristal yapıları, örgü parametreleri, birim hücre hacimleri, Mn–O bağ uzunlukları ve Mn–O–Mn bağ açıları hesaplanarak yapısal özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır.

Çalışmada, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine %3 Ba^{+2} katkısı yapılarak $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiği, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine %2 Ca^{+2} katkısı ile de $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiği üretilmiştir. Bu şekilde üretilen, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiği ile $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin katyon büyüklük uyumsuzluğu parametreleri eşit olduğu gibi (Çizelge 4.2’de), A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapları da eşittir. Bunun yanında, bileşiklere yapılan +2 değerlikli katkının 0.20 olarak sabit tutulması bileşiklerde $\text{Mn}^{+4} / \text{Mn}^{+3}$ oranları da değişmemiştir.

Bu çalışmada, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin yapısal özellikleri, yüzey morfolojisi ve sıcaklık bağımlı öz dirençleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Öncelikle, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin $\langle r_A \rangle$, σ^2 ve t parametrelerinin eşit olduğu göz önüne alınarak bileşiklerde gözlenen yapısal benzerlik ve farklılıkların ortaya çıkarılmasından sonra bu özelliklerin yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığı üzerine olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.2. Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Bu bölümde, üretilen bileşiklerin yapısal özellikleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak belirlenirken yüzey morfolojisi ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

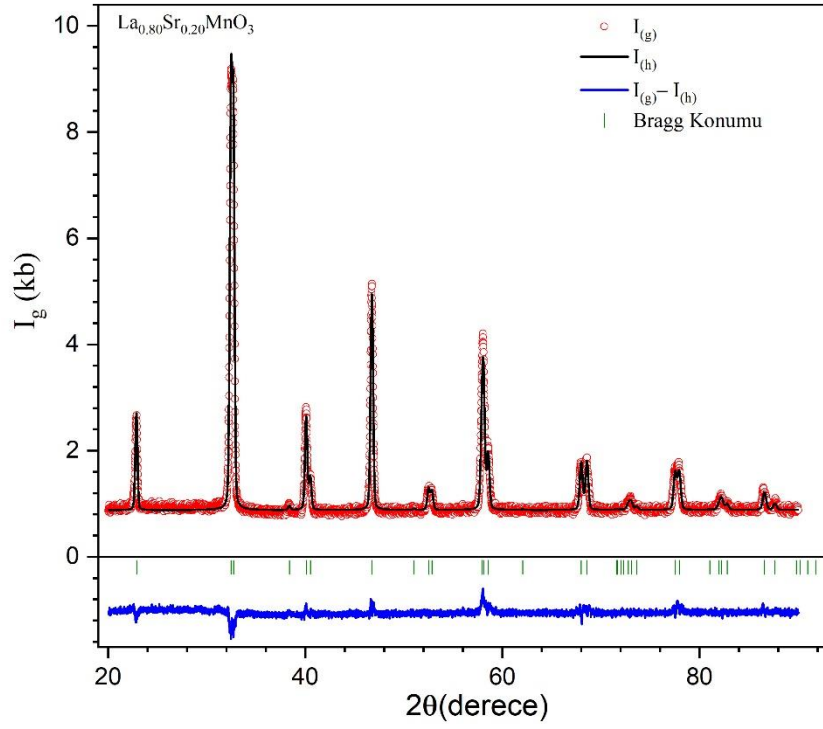
4.2.1 X-Işını kırınım deseni analizleri

Rietveld arıtımı sonucunda her bir bileşik için elde edilen arıtım parametreleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu parametreler, kabul edilebilir bir arıtım yapıldığını göstermektedir (Irmak, 2020).

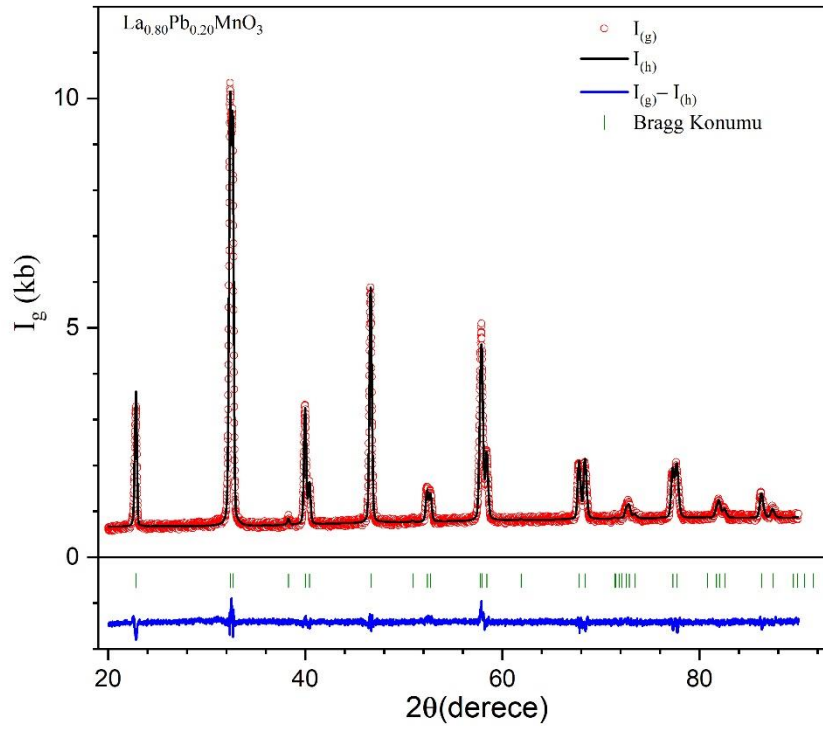
Çizelge 4.1. Arıtım Uyum Sonuçları

	<i>R_p</i>	<i>R_{wp}</i>	<i>R_{exp}</i>	<i>UI</i>	χ^2
<i>La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃</i>	23.1	14.4	9.67	1.5	2.22
<i>La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃</i>	18.8	12.0	9.90	1.2	1.47
<i>La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃</i>	14.4	10.5	8.34	1.3	1.59
<i>La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃</i>	17.9	12.0	9.31	1.3	1.70

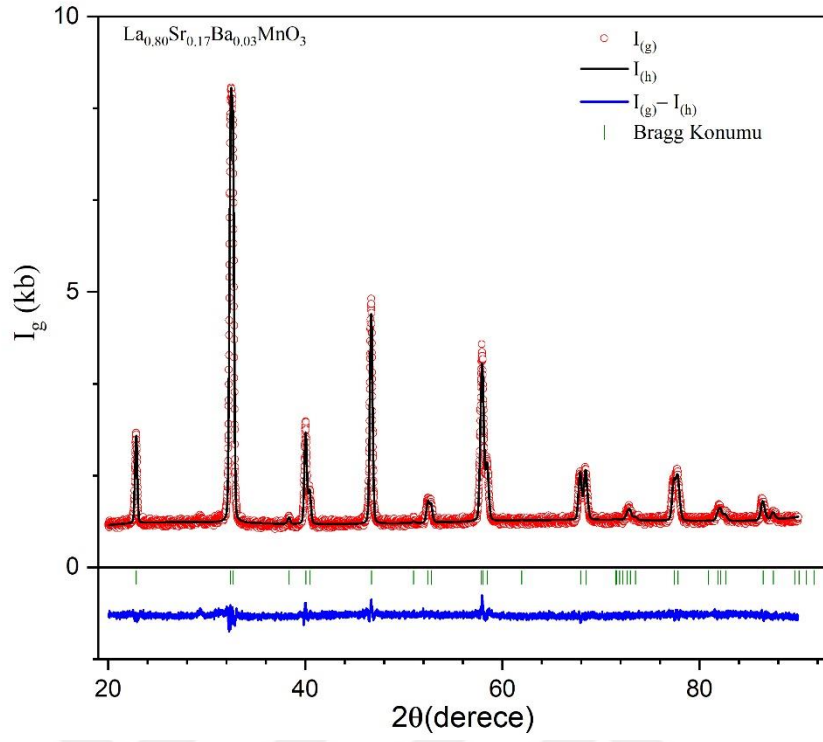
Gözlenen kırınım deseni, hesaplanan kırınım deseni, gözlenen kırınım deseni ile hesaplanan kırınım deseni arasındaki fark ve Bragg konumları $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$ bileşiği için Şekil 4.1’de, $La_{0.80}Pb_{0.20}MnO_3$ bileşiği için Şekil 4.2’de, $La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO_3$ bileşiği için Şekil 4.3’de ve $La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO_3$ bileşiği için Şekil 4.4’de verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde, XRD analizinde gözlenen deneysel eğriyi I_g , Rietveld arıtım tekniği ile hesaplanan teorik uyum eğrisini I_h , deneysel ve teorik uyum eğrisi arasındaki farkı $I_g - I_h$ ve Bragg konumları gösterilmiştir. Bileşikler için alınan XRD desenleri ile hesaplanan desenlerin piklerinin tamamı uygun bir Bragg konumunda bir düzleme karşılık gelmesi nedeniyle bileşiklerin tamamında kir veya artık bir bileşiğin izinin görülmemesi hedeflenen bileşiklerin büyük bir doğrulukla elde edildiğini göstermektedir.



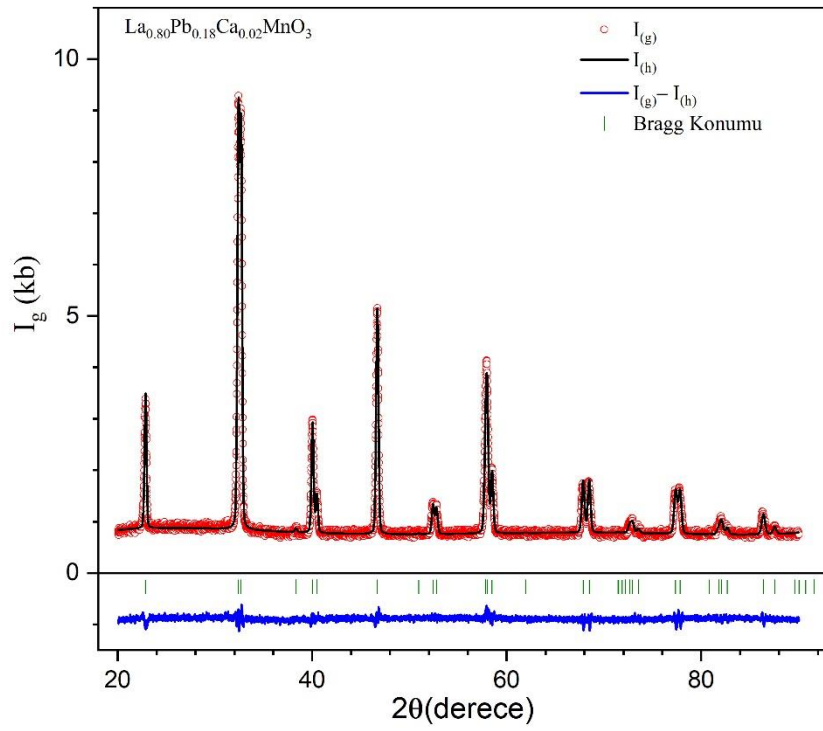
Şekil 4.1. La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni



Şekil 4.2. La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni



Şekil 4.3. La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni



Şekil 4.4. La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinin X-Işını kırınım deseni

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerine yapılan Rietveld arıtımından; bileşiklerin tamamının trigonal yapıda ve $R\bar{3}2c$ uzay grubuna uyduğu gösterilmiştir. Bileşiklerin arıtım sonucundan elde edilen örgü parametreleri, birim hücre hacimleri, A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapları, tolerans faktörleri ve A-bölgesi katyon büyüklüğü uyumsuzlukları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin Örgü Parametreleri

	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$
Kristal Yapı	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Uzay Grubu	$R\bar{3}2c$	$R\bar{3}2c$	$R\bar{3}2c$	$R\bar{3}2c$
$a(\text{Å})$	5.5096±0.0001	5.5161±0.0001	5.5234±0.0001	5.5218±0.0001
$c(\text{Å})$	13.3469±0.0002	13.3656±0.0002	13.3720±0.0001	13.3646±0.0002
$V(\text{Å})^3$	350.873±0.008	352.190±0.007	353.297±0.005	352.908±0.007
$\langle r_A \rangle (\text{Å})$	1.3760	1.3811	1.3860	1.3830
$\sigma^2 (\text{Å}^2)$	0.0010	0.0025	0.0027	0.0025
t	0.9708	0.9726	0.9743	0.9732

Ca^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının 12li-koordinasyondaki iyonik yarıçapları sırasıyla 1.34 Å, 1.44 Å, 1.49 Å ve 1.61 Å dur. LaMnO_3 katkısız bileşiğine La^{+3} iyonuna göre (1.36 Å), iyonik yarıçapları sırasıyla daha büyük olan %20 Sr^{+2} ve %20 Pb^{+2} katkısı yapılmıştır. Pb^{+2} iyonunun iyonik yarıçapı Sr^{+2} iyonuna göre daha büyük olduğundan dolayı %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğin örgü parametrelerinin %20 Sr^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğin örgü parametrelerinden daha büyük olması beklenmektedir. Çizelge 4.2’den %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü parametrelerinin %20 Sr^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü parametrelerine göre daha büyük elde edilmesi bu beklentiyi doğrulamıştır.

Benzer şekilde, Ca^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının Pb^{+2} iyonuna göre daha küçük olmasından dolayı $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Pb^{+2} iyonundan %2 eksiltip yerine %2 Ca^{+2} iyonu katkısı ile elde edilen $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerinin $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerine göre daha küçük

olacaktır. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü parametrelerinin $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerinden daha küçük olduğu Çizelge 4.1'den de görülmektedir. Böylece, beklenen sonucun deneysel sonuç ile de doğrulandığı gösterilmiştir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin %3 Sr^{+2} iyonundan eksiltiilerek yerine %3 Ba^{+2} iyonu katkısı ile $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiği elde edilmiştir. Sr^{+2} iyonunun iyonik çapından daha büyük iyonik yarıçapı olan Ba^{+2} iyonu katkısı yapıldığında, elde edilen $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerinin $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerinden daha büyük olması beklenmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin hesaplanan örgü parametrelerinin %20 Sr^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin örgü parametrelerine göre büyüdüğü Çizelge 4.2'den görülmektedir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin farklı A-bölgesi katyon büyüklüğü uyumsuzluklarına sahip oldukları Çizelge 4.2'de görülmektedir. Bu iki bileşiğe yapılan katkılar ile elde edilen $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin a ve c örgü parametrelerinin birbirlerine çok yakın olduğu, bunun yanında birim hücre hacimlerinde ortaya çıkan büyük değişiklik Çizelge 4.2'de açıkça görülmektedir.

Bu çalışmada, üretilen $\text{La}_{80}\text{Pb}_{20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{80}\text{Sr}_{20}\text{MnO}_3$ manganit bileşiklerin yapısal parametrelerinin, diğer araştırmacılar tarafından üretilmiş Pb^{+2} ve Sr^{+2} iyonu içeren LaMnO_3 manganit bileşiklerinin yapısal parametreleri ile benzer olduğu bulunmuştur. Yadav vd. (2017) %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{80}\text{Pb}_{20}\text{MnO}_3$ manganit bileşiğinin yapısal ve elektriksel özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında bileşiğin trigonal kristal yapıda ve $R\bar{3}c$ uzay grubunda olduğunu, bileşiğin birim hücre parametrelerini ve hacmini $a = 5.5150 \text{ \AA}$, $c = 13.3778 \text{ \AA}$ ve $V = 352.3765 \text{ \AA}^3$ olarak hesapladığı görülmüştür. Khan vd. (2021) $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) bileşiğin yapısal ve manyetik özelliklerini incelediklerinde, $\text{La}_{80}\text{Pb}_{20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin kristal yapısını rhombohedral ve uzay grubunu ise $R\bar{3}c$ olarak belirlemelerinin yanında %20 Pb^{+2} iyonu içeren manganit bileşiğin birim hücre boyutunu ve birim hücre hacmini $a = 5.5299 \text{ \AA}$, $c = 13.3906 \text{ \AA}$ ve $V = 354.586 \text{ \AA}^3$ olarak ifade etmişlerdir. Sundaresan vd. (1998) çalışmalarında, $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) manganit bileşiğine Ca^{+2} iyonuna göre daha büyük iyonik yarıçapa sahip Sr^{+2} iyonu katkısı yapılması sonucunda birim hücre hacminin arttığını ifade etmişlerdir. Urushibara vd. (1995) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq$

$x \leq 0.6$) bileşiğinin kristal yapısını katkı miktarı $x = 0.00$ ve $x = 0.15$ arasında için orthorhombic, $x = 0.175$ ve $x = 0.60$ arasında için ise rhombohedral olarak belirlemişlerdir. Gan vd. (2011) $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($A = \text{Ba}^{+2}$ ve Sr^{+2}) bileşiğinin yapısal özelliklerini incelediklerinde, Ba^{+2} iyonuna göre iyonik yarıçapı daha küçük olan Sr^{+2} iyonu katkısı yapıldığında örgünün küçüldüğünü ifade etmişlerdir. Mahendiran vd. (1996) %20 Sr^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{80}\text{Sr}_{20}\text{MnO}_3$ manganit bileşiğinin rhombohedral kristal yapıda olduğunu göstermişlerdir. Jin vd. (2018) birim hücre hacmindeki değişimin, ortalama iyonik yarıçap büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermişlerdir.

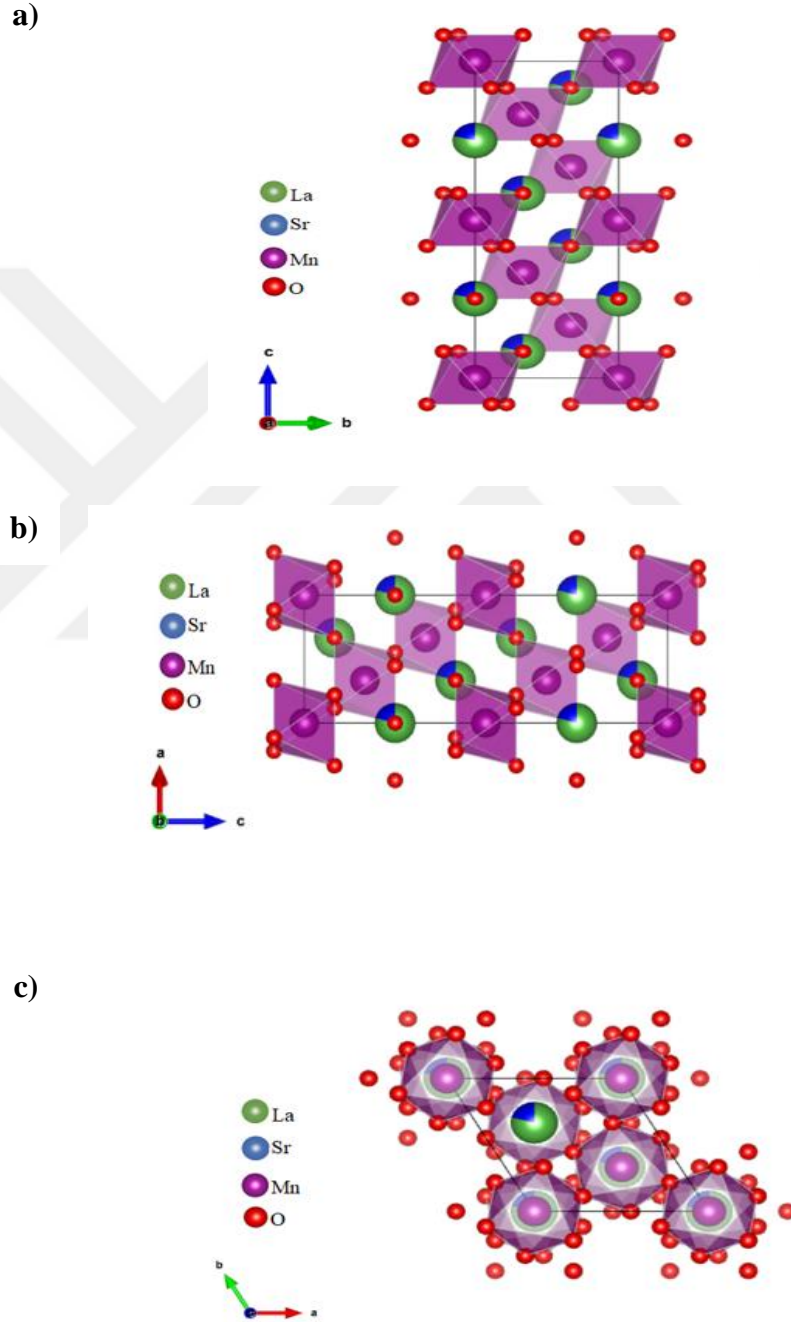
Bu çalışmada, üretilen bileşiklerin yapısal özelliklerindeki değişimin literatürde yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin Rietvelt arıtımı sonrasında elde edilen atomik koordinatları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

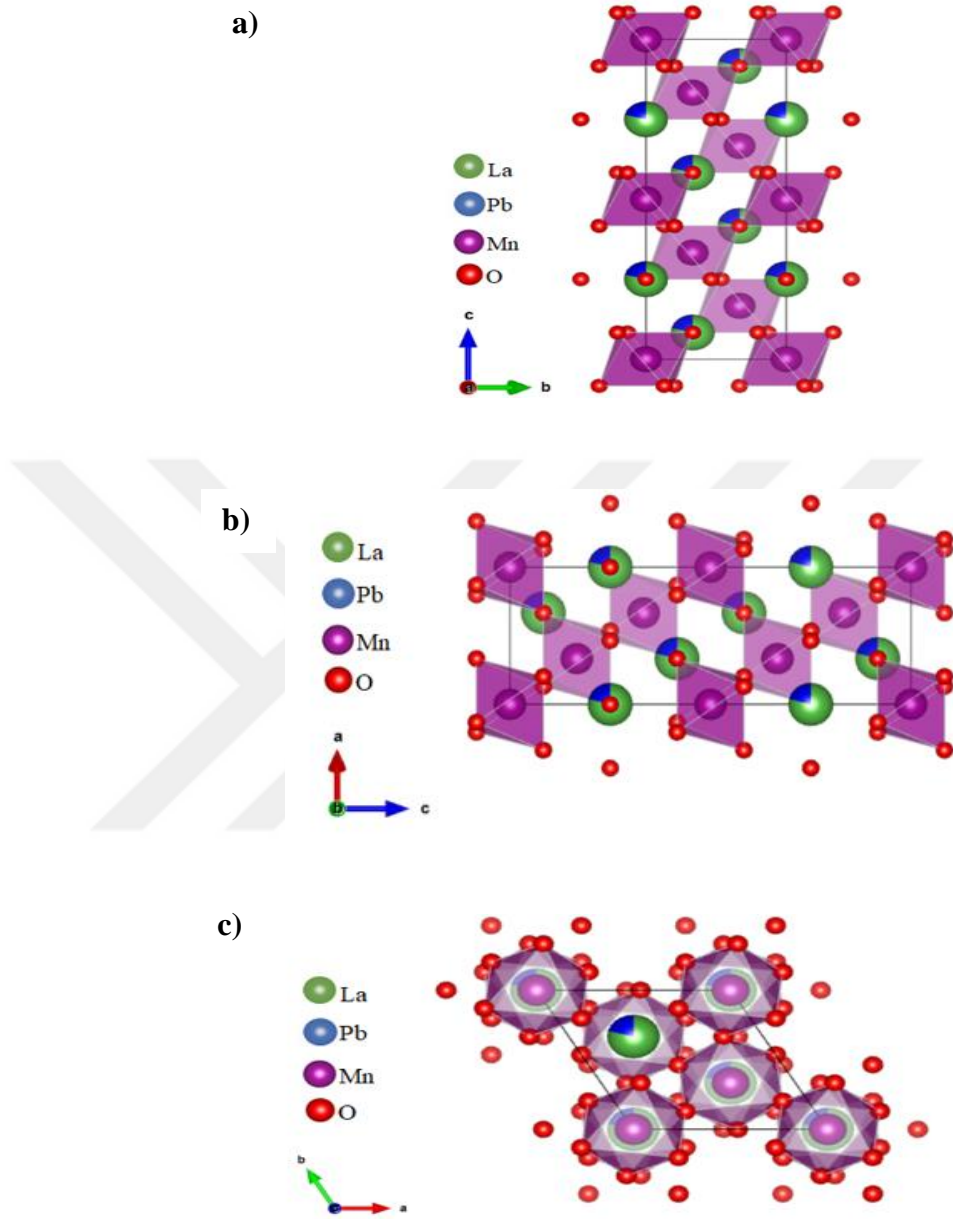
Çizelge 4.3. Bileşiklerin atomik koordinatları

	x	y	z	Doluluk Oranı
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$				
<i>La</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.80
<i>Sr</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.20
<i>Mn</i>	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
<i>O</i>	0.4480	0.0000	0.2500	$3.00 \pm \delta$
$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$				
<i>La</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.80
<i>Pb</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.20
<i>Mn</i>	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
<i>O</i>	0.4638	0.0000	0.2500	$3.00 \pm \delta$
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$				
<i>La</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.80
<i>Sr</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.17
<i>Ba</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.03
<i>Mn</i>	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
<i>O</i>	0.4488	0.0000	0.2500	$3.00 \pm \delta$
$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$				
<i>La</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.80
<i>Pb</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.18
<i>Ca</i>	0.0000	0.0000	0.2500	0.02
<i>Mn</i>	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
<i>O</i>	0.4607	0.0000	0.2500	$3.00 \pm \delta$

Bileşiklerin Rietveld arıtımından elde edilen atomik koordinatları elektronik ve yapısal analizi için görüntüleme (Visualization for Electronic and STructural Analysis; VESTA Momma vd., 2011) programı kullanılarak, bileşiklere ait oktahedral yapılar ve birim hücrelerindeki atomlar Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

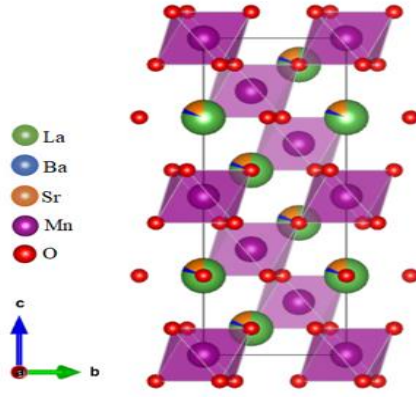


Şekil 4.5. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü

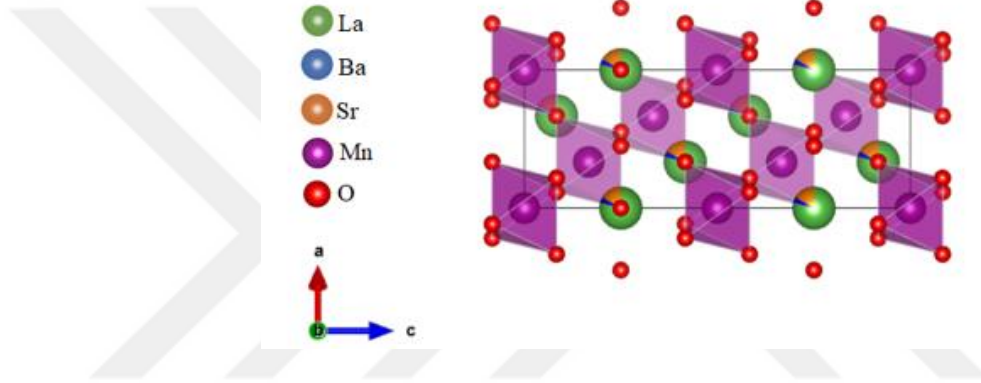


Şekil 4.6. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü

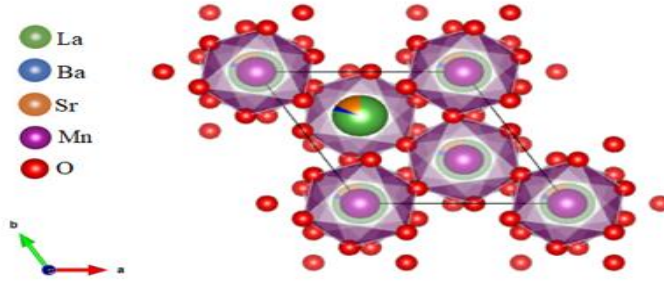
a)



b)

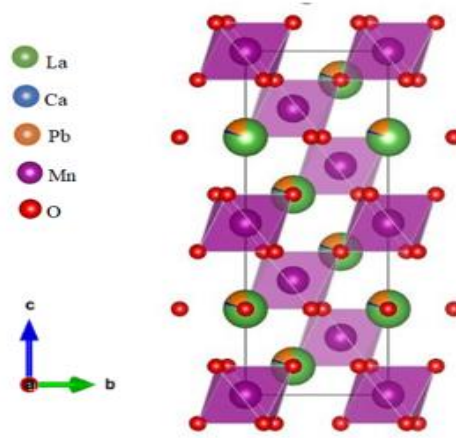


c)

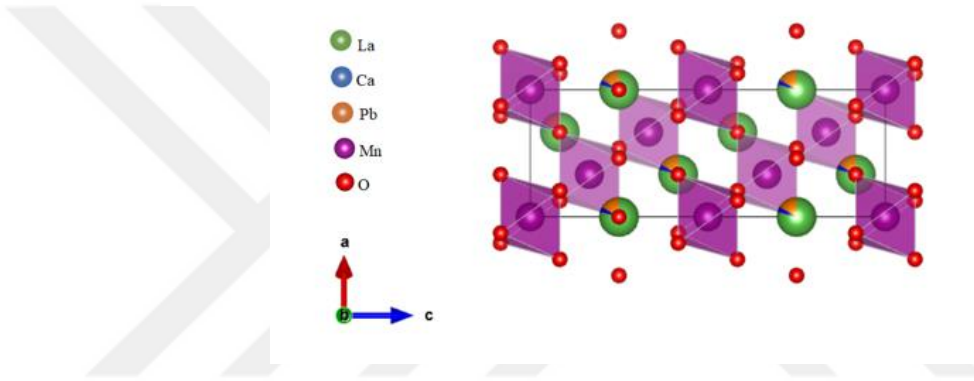


Şekil 4.7. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının; a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü

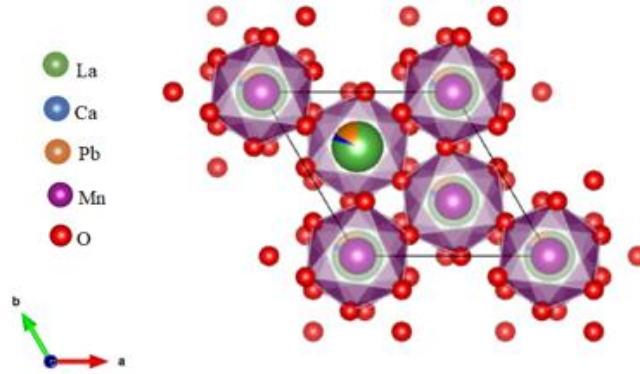
a)



b)

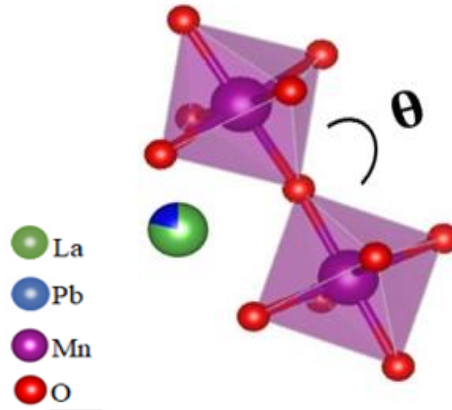


c)



Şekil 4.8. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin octahedral yapısının a) a- ekseninden b) b- ekseninden c) c- ekseninden görünümü

$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin XRD desenine Rietveld arıtımın tekniği uygulanarak, bileşiğin atomik koordinatları elde edilmiştir. Bu atomik koordinatlar VESTA programında kullanılarak, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısı ve Mn–O bağ uzunluğu Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn-O-Mn bağ açısının ve Mn-O bağ uzunluğu

Çizelge 4.4’de $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin hesaplanan Mn–O–Mn bağ açıları, Mn–O bağ uzunlukları ve bant genişliği verilmiştir.

Çizelge 4.4. Bileşiklerin Yapısal Parametreleri

	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$
$\text{Mn}^{+4} / \text{Mn}^{+3}$	0.25	0.25	0.25	0.25
(Mn)-(O) (Å)	1.9535	1.9602	1.9608	1.9568
(Mn)-(O)-(Mn) (°)	166.910	164.894	165.585	167.184
W	0.0953	0.0940	0.0940	0.0948

Jahn-Teller bozunumu nedeniyle, kristal yapıda Mn–O bağ uzunlarında ve Mn–O–Mn bağ açılarında farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu farklılık, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki elektron transferinin etkilenmesine neden olmaktadır. İyonlar arasındaki bu etkilenme sonucunda malzemenin yapısal ve elektriksel özelliklerinde

önemli farklılıklar gözlemlenmektedir (Charpman, 2005). Perovskite bir bileşiğe farklı iyonik yarıçapta bir katkı yapıldığında bileşiğin $\langle r_A \rangle$, t ve σ^2 parametreleri değişmektedir. Bu değişim, bileşiğin MnO_6 octahedrasında, Mn–O–Mn bağ açısı ile Mn–O bağ uzunluğunun da değişmesine neden olmaktadır. Pb^{+2} 1.49 Å iyonik yarıçapı ile Sr^{+2} 'nin 1.44 Å iyonik yarıçapından daha büyük olduğu için, Pb^{+2} kullanılarak elde edilen bileşiğin Mn–O bağ uzunluğunun daha büyük olması beklenmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğu 1.9608 Å olarak hesaplanmış olup diğer bileşikler arasındaki en uzun bağ uzunluğudur. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğu ise 1.9535 Å olarak hesaplanmış en kısa bağ uzunluğudur. Bu bağ uzunluklarının Pb^{+2} ve Sr^{+2} 'nin iyonik yarıçapları ile ilgili olmaktadır. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin diğer üç bileşiğe göre en küçük Mn–O–Mn bağ açısına (164.89°), $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ise diğer üç bileşik arasında en büyük Mn–O–Mn bağ açısına (167.18°) sahiptir. Çizelge 4.4'den, %20 Sr^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısının, %3 Ba^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğin Mn–O–Mn bağ açısına göre arttığı fakat, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğunun $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğuna göre ise azaldığı görülmektedir. Ancak, %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğunun %2 Ca^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğuna göre küçüldüğü, fakat $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısının $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısına göre büyüdüğü Çizelge 4.4'den görülmektedir.

Mn–O–Mn bağ açısı ile Mn–O bağ uzunluğu, çiftli değiş-tokuş mekanizmasında elektron zıplama oranı veya transfer integrali olarak tanımlanan bant genişliğini (W) büyük ölçüde etkilediği bilinmektedir (Cui vd. 2004). Bant genişliği, Mn'nın 3d orbitali ile oksijenin 2p orbitali arasındaki örtüşme ile karakterize edilir. Mn iyonunun 3d orbitalleri oktahedral kristal alan tarafından t_{2g} ve e_g orbitallerine ayrılır. İletim bandı elektronları e_g orbitalinin simetresine sahiptir. Çünkü, Jahn-Teller bozunumu iletim bandı elektronlarını tuzaklamak için iki kat dejenere olan e_g orbitalini daha da bölecektir. İletimin e_g orbitallerinden olması nedeniyle bant genişliğinin MnO_6 octahedrasının atomik yapısını etkileyen Mn–O bağ uzunluğu ve Mn–O bağ açısı ile önemli ölçüde ilişkili olmaktadır.

Bu çalışma da $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerin W parametreleri eşitlik (2.10) kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmiştir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine %3 Ba katkısı ile üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğunun Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının Sr^{+2} ve La^{+3} 'dan daha büyük olması nedeniyle Mn–O bağ uzunluğu artmıştır. Bu artış eşitlik (2.10)'dan da anlaşılacağı gibi W 'nun azalmasına neden olmuştur.

Bunun yanında $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine iyonik yarıçapı La^{+3} ve Pb^{+2} 'den daha küçük Ca^{+2} iyonu katkısı yapılarak üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğu azalmıştır (Çizelge 4.4). Eşitlik (2.10)'da tanımlanan W ise bu bileşik için artmıştır. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiği için $W=0.0953$ iken, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ 'de $W=0.0940$ dır. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresine göre $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresinin daha büyük olması, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğunun $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğundan daha büyük olması ile açıklanmıştır.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinde Sr^{+2} iyonu yerine daha büyük iyonik yarıçapa sahip %3 Ba^{+2} iyonu katkısı ile $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiği üretilmiştir. Bu üretilen bileşiğin hesaplanan transfer integrali $W=0.0940$ dır. Bu bileşiğin W parametresi $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresine göre azalmıştır. Bunun nedeni, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğunun $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğundan daha büyük olmasıdır.

Bunun yanında, %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine Pb^{+2} iyonunun iyonik yarıçapından daha küçük %2 Ca^{+2} iyonu katkısı ile üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresi 0.0948 olarak hesaplanmıştır. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresi, %20 Pb^{+2} iyonu içeren $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresi ile karşılaştırıldığında büyüdüğü belirlenmiştir. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğu 1.9568 Å, katkı yapılmamış $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğu 1.9608 Å dır. Görüldüğü gibi, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine göre daha küçük Mn–O bağ uzunluğuna sahip olması $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin W parametresinin büyümesinin nedenidir.

Ba⁺² katkılı La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiği ile Ca⁺² katkılı La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinin transfer integrali parametresi büyüklükleri karşılaştırıldığında, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin, La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃'den daha küçük W parametresine sahip olduğu görülmektedir. Bu, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin, La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinden daha büyük Mn–O bağ uzunluğuna sahip olmasından ileri gelmektedir.

Liu vd. (2011) La_{0.7}Sr_{0.3-x}MnO₃ (0.00 ≤ x ≤ 0.20) bileşiğinde Sr⁺² katkı miktarını arttırarak ürettikleri bileşiklerin elektriksel ve manyetik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, La⁺³'dan daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan Sr⁺² katkısının bileşiklerin Mn–O–Mn bağ açılarını arttırırken Mn–O bağ uzunluklarını azalttığını göstermişlerdir. Yadav vd. (2017) çalışmalarında, La_{1-x}Pb_xMnO₃ (0.00 ≤ x ≤ 0.30) bileşiğinde %20 Pb⁺² iyonu içeren La₈₀Pb₂₀MnO₃ manganit bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısını 172.2405°, Mn–O bağ uzunluğunu 1.94802 Å ve W parametresini 0.09670 olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada, artan Pb⁺² iyonu katkı miktarının Mn–O–Mn bağ açısı ile birlikte W parametresini de arttırdığını göstermişlerdir. Khan vd. (2021) La₈₀Pb₂₀MnO₃ bileşiğinin Mn–O–Mn bağ açısını 161.13° ve Mn–O bağ uzunluğunu 1.9670 Å olarak hesaplayarak Pb⁺² iyonunun katkı miktarının arttırılması ile birlikte Mn–O–Mn bağ açısında artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Bu çalışmada, La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ ve La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiklerinin W parametresi üzerine, Mn–O–Mn bağ açısına göre Mn–O bağ uzunluğunun daha büyük etkisi olduğu belirlenmiştir. Eşitlik (2.10)'daki, (d_{Mn-O})^{3.5} ifadesi de bunu açıkça doğrulamaktadır. Bileşiklerin W parametrelerinin, artan Mn–O bağ uzunlukları ile arttığı, azalan Mn–O bağ uzunlukları ile de W parametrelerinin azaldığı gösterilmiştir.

4.2.2. Yüzey İncelemesi

La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ ve La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ perovskite bileşiklerin yüzey morfolojisini incelemek ve tane boyutunu hesaplamak için SEM kullanılmıştır. Elde edilen yüzey görüntülerinden, yüzey morfolojisi incelenmiş ve ortalama tane büyüklüğü analizi yapılmıştır. Bu çalışmada incelenen bileşiklerin SEM görüntüleri 10.000 büyütme de alınmıştır.

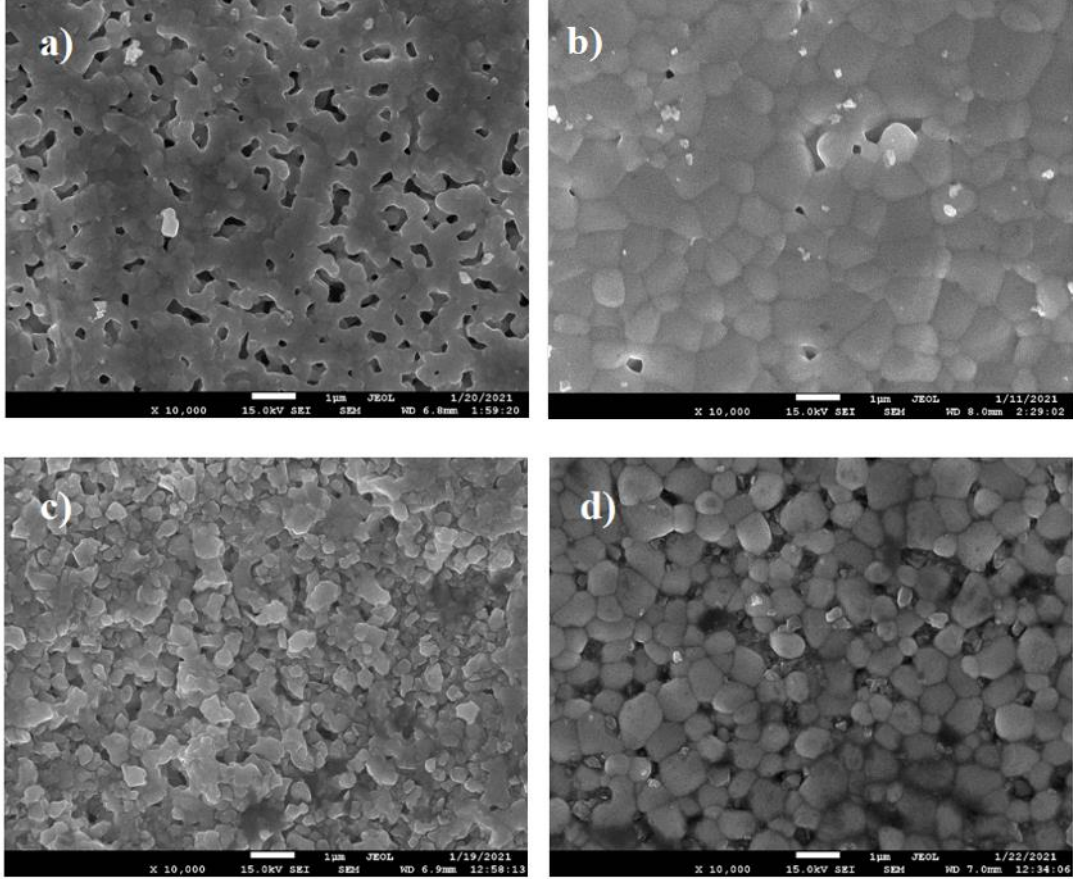
Çizelge 4.5. Bileşiklerin Ortalama Tane Boyutu

	<i>Ortalama Tane Boyutu (nm)</i>
<i>La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃</i>	255.22 ± 12.66
<i>La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃</i>	474.79 ± 63.58
<i>La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃</i>	186.90 ± 17.19
<i>La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃</i>	525.84 ± 41.26

La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ ve La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ perovskite bileşiklerin ortalama tane boyutu, ImageJ görüntü işleme programı yardımıyla bileşiklerin SEM görüntülerindeki taneler rastgele seçilerek tanelerin büyüklükleri ölçülmüş ve bir örnekten alınan görüntü için tane boyutu dağılımı tane sayısına göre elde edilerek tane boyutu dağılım eğrisi elde edilmiştir. Tane boyutu dağılım eğrisindeki siyah eğri tane dağılımının uyum eğrisi olup ortalama tane boyutuna yaklaştığı durumda maksimum bir pik göstermektedir. Tane boyutu dağılım grafiğinden, bileşiklerin ortalama tane boyutu hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir.

La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ ve La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiklerinin ortalama tane boyutu sırasıyla 255.22 ± 12.66 nm, 474.79 ± 63.58 nm, 186.90 ± 17.19 nm ve 525.84 ± 41.26 nm olarak hesaplanmıştır.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerine ait 10.000 büyütmede alınmış olan SEM görüntüleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

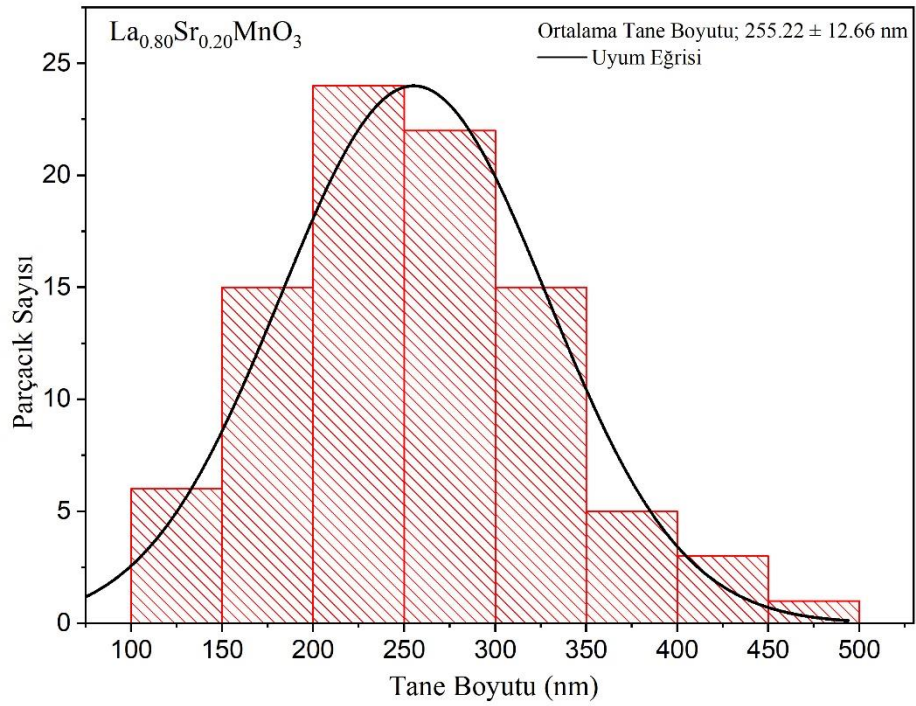


Şekil 4.10. a) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ b) $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ c) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ d) $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin SEM görüntüleri

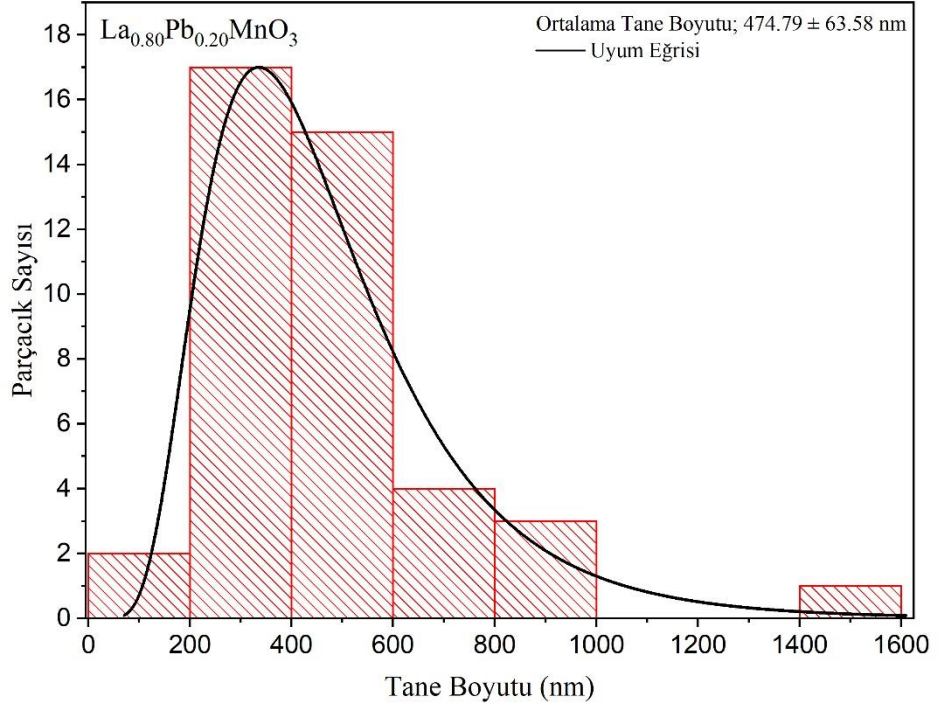
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin SEM görüntüsünde, bileşiğin tanelerinin çokgen hacimli katmanlı süngerimsi yapıda olmasının yanında yapının büyük bölümünde boşlukların olduğu da görülmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin tanelerinin birbirlerinden farklı boyutlarda oldukları ve keskin sınırlar ile ayrıldıkları SEM görüntüsünde belirgin şekilde görülmektedir. Bu bileşikle ilgili olarak, çokgen simetriye sahip olan tanelerin sıkı bir paket şeklinde yerleştiği ve homojen tane dağılımına sahip olduğu da SEM görüntüsünden görülmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin SEM görüntüsüne bakıldığında, bileşiğin farklı büyüklükte tanelere sahip olmasının yanında bileşiğin yüzeyindeki taneler arasında boşluklar olduğu ve tanelerin üst üste konularak

homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsünden, bileşiğin yüzeyi üzerindeki belirli bölgelerde farklı büyüklüklerde tanelerin olduğu görülmektedir. Keskin tane sınırlarından tanelerin net bir şekilde fark edilmesinin yanında bileşiğin yüzeyi üzerinde boşlukların olduğu da göze çarpmaktadır. Ayrıca, taneler de bileşiğin yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde dağılım göstermiştir.

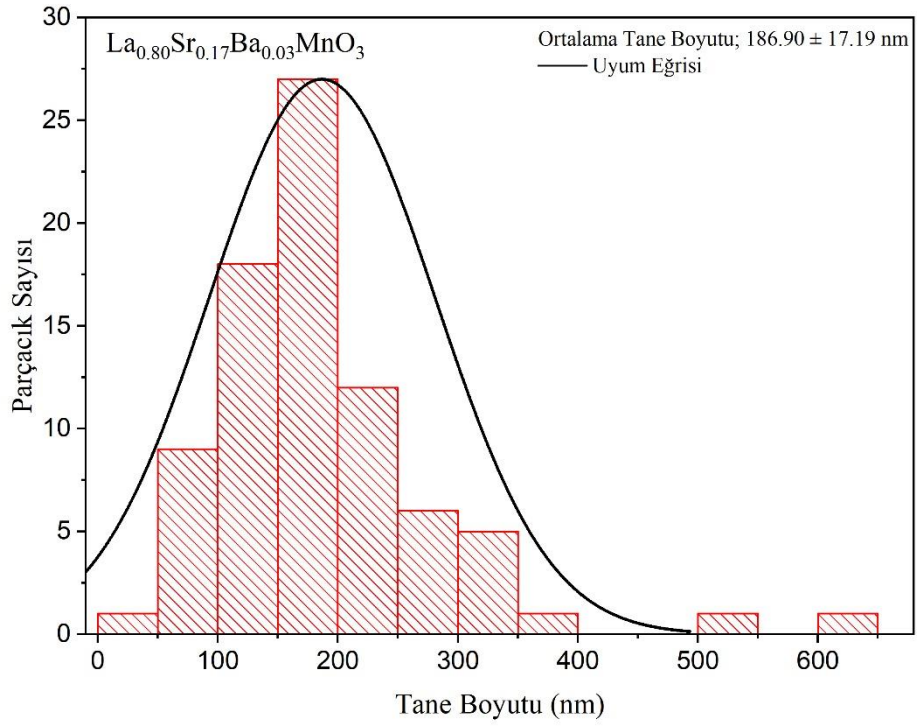
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerine ait tane boyutu dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmektedir.



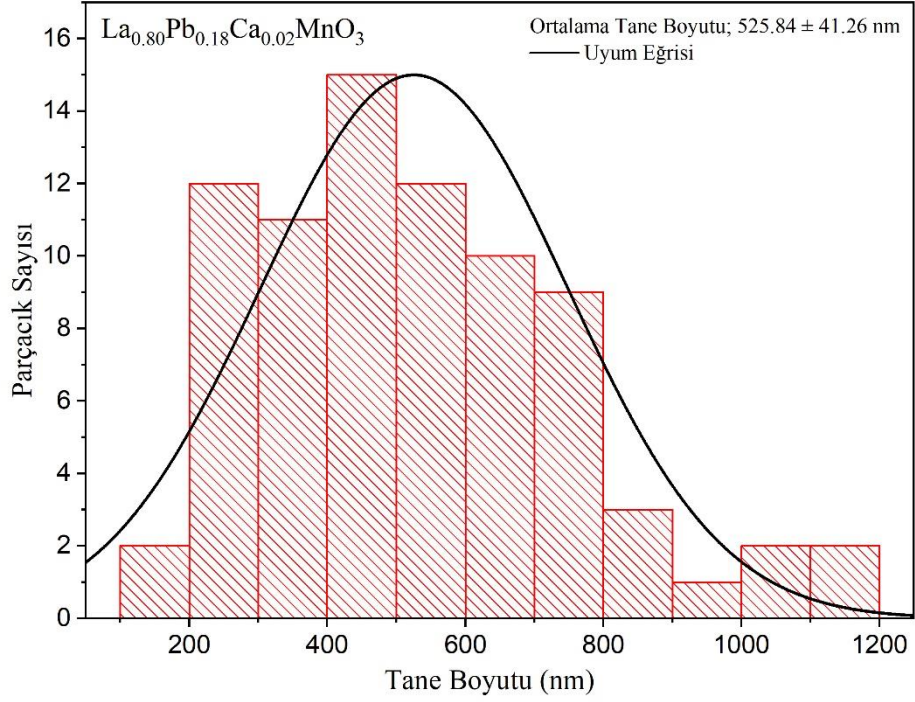
Şekil 4.11. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait tane boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.12. La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃ bileşiğine ait tane boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.13. La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin ortalama tane boyutu dağılım grafiği



Şekil 4.14. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortalama tane boyutu dağılım grafiği

4.3. Öz direncin Sıcaklıkla Değişimi

Bu bölümde, katkısız $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşikleri ile katkılı $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin öz dirençlerinin sıcaklık ile değişimleri 320K'den 10K'e kadar ölçülmüştür. Bu ölçümlerden elde edilen $\rho(T)$ değişimleri bilinen öz direnç-sıcaklık modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bileşiklerin tamamının eşit $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ oranına ve eşit katyon büyüklük uyumsuzluğuna sahip olması nedeniyle Mn–O–Mn bağ açıları ile Mn–O bağ uzunlukları değişimlerinin bileşiklerin T_{YM} sıcaklıklarına etkisi tartışılmıştır.

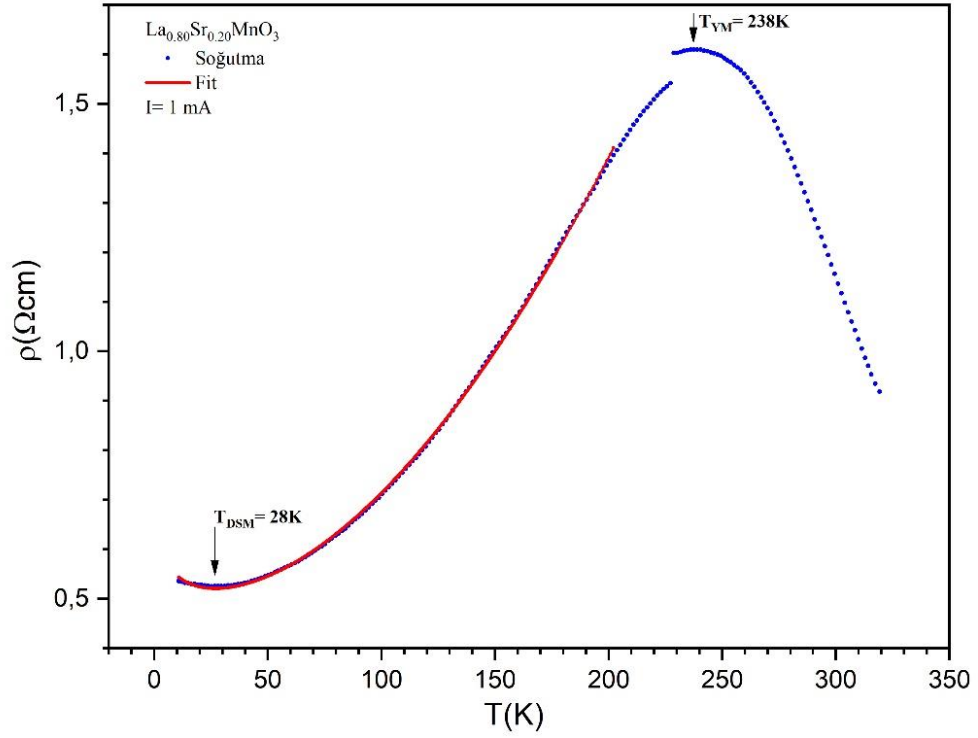
Üretilen bileşiklerin sıcaklık bağımlı öz dirençleri 320K'den 10K'e kadar 1K/dak da hesaplanmıştır. Hesaplanan öz dirençlerin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin iletken bölgedeki öz direnç-sıcaklık değişimleri için Eşitlik 4.1 kullanılmıştır.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{3/2}T^{3/2} + \rho_2T^2 - \rho_s \ln T \quad (4.1)$$

Bu modelde; ρ_0 , sıcaklıktan bağımsız olarak tane sınırları ve kusurlarından meydana gelen artık özdirenci (Urushibara vd., 1995; Worledge vd., 1996) temsil ederken, $\rho_{3/2}$, elektron-magnon etkileşmesinin koherent olmayan kısmından kaynaklanan özdirenci (Mills vd., 1971), ρ_2 , elektron-elektron saçılmasından kaynaklanan özdirenci (Viret vd., 1997), ρ_s , kondo benzeri spin bağımlı saçılmadan kaynaklanan dirence karşılık gelmektedir (Kumar vd., 2002).

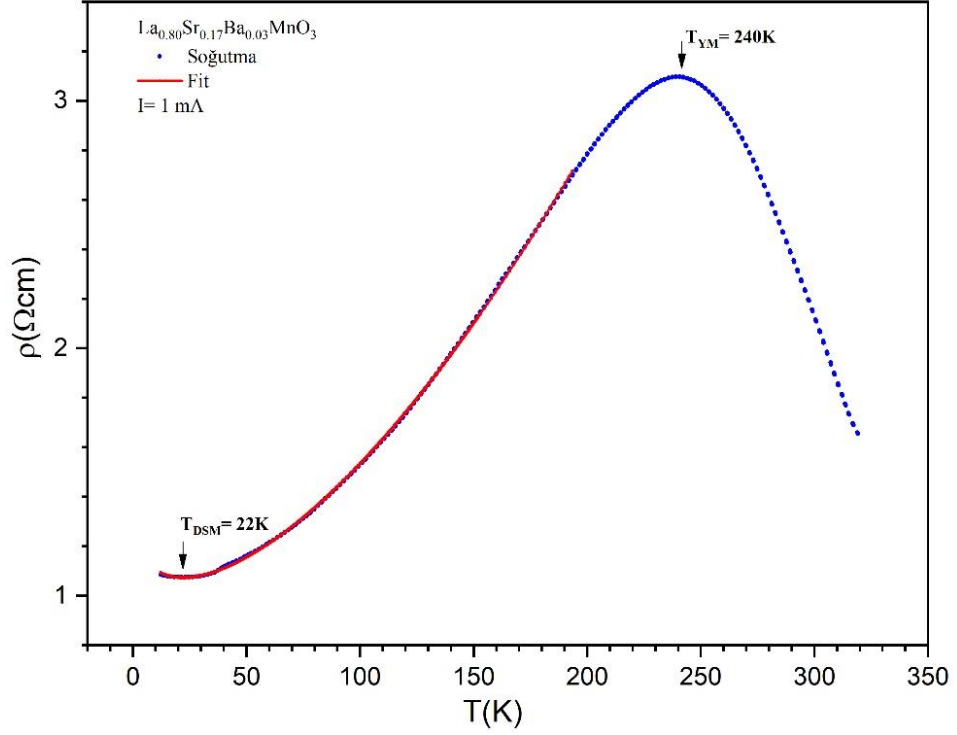
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin sıcaklık özdirenç eğrisi $\rho(T)$ Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda yalıtkan olan bileşiğin ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) özdirenci sıcaklık düşürülürken $1.6 \Omega \text{ cm}$ ’ye kadar yükselmiştir. Bu noktada $\frac{d\rho}{dT} = 0$ dır. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin yalıtkan-metal faz geçişi gösterdiği sıcaklıktaki özdirenci sıcaklık azaldıkça düşmeye başlamıştır. 28 K’e kadar azalan özdirenç için $\frac{d\rho}{dT} > 0$ dır. Yani bileşik bu bölgede iletken özellik göstermektedir. 28 K’den daha düşük sıcaklıklarda özdirenç minimum değere ulaştıktan sonra sıcaklığın düşmesi ile birlikte eğilimindedir. Özdirencin minimum değerini aldığı sıcaklığa düşük sıcaklık minimumu (T_{DSM}) denir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin özdirenç-sıcaklık eğrisinde $T = 240\text{K}$ ’de $\rho(T)$ eğrisinde gerçekleşen süreksizlik birinci derece yapısal faz geçişine karşılık gelmektedir. Rezaei vd., (2014) ve Mukherjee, (2020) yaptıkları çalışmada, keskin şekilde ortaya çıkan özdirençteki süreksizliğin birinci derecede yapısal faz geçişi anlamına geldiğini ifade etmişlerdir. Bu sıcaklıkta bileşiğin hangi yapıya dönüştüğü sıcaklık bağımlı XRD ölçümlerinden belirlenmektedir. Bu bileşiğin yalıtkan-metal faz geçişi sıcaklığı 238 K olarak T_{DSM} ise 28 K olarak hesaplanmıştır. Yalıtkan-metal faz geçişi sıcaklığında bileşiğin hesaplanan maksimum özdirenci (ρ_{max}) $1.60 \Omega \text{ cm}$ dir. Bileşiğin iletken bölgedeki $\rho(T)$ eğrisine 220K-10K sıcaklık aralığında Eşitlik 4.1’de gösterilen model uyarlanmıştır. Bu modelin uyumu $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiği için $\chi^2 = 0.9998$ olarak bulunmuştur. İyi derecede uyum gösteren model ile; $\rho_0 = 0.65664 \pm 0.0065696 \Omega \text{ cm}$, $\rho_2 = 1.5932 \times 10^{-5} \pm 6.0715 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm K}^{-2}$, $\rho_{3/2} = 1.2858 \times 10^{-4} \pm 1.0262 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm K}^{-3/2}$ ve $\rho_s = 0.050123 \pm 0.0022882 \Omega \text{ cm}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.15. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin özdirenç-sıcaklık grafiği

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Sr^{+2} iyonu %3 eksiltilerek yerine %3 Ba^{+2} katkısı ile üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 320K-10K aralığında incelenen özdirencinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.16’da gösterilmiştir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $\rho(T)$ eğrisi karakteristik manganit perovskitelerin eğrisine uymaktadır. Yüksek sıcaklıklarda yalıtkan ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) olan bileşik $T = 240\text{K}$ ’da maksimum özdirence sahiptir. $\rho_{\max} = 3.1 \Omega \text{ cm}$ olarak hesaplanmış olup, bu değere karşılık gelen sıcaklık ise yalıtkan-metal faz geçişi sıcaklığıdır. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinde olduğu gibi bu bileşikte de düşük sıcaklıklarda özdirenç geri dönüşü gözlenmiştir. Özdirencin minimum değerini aldığı sıcaklığı $T_{\text{DSM}} = 22 \text{ K}$ dır. Ayrıca, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin özdirenç-sıcaklık eğrisinde gözlenen birinci dereceden yapısal faz geçişinin %3 Ba^{+2} katkılı $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin özdirenç-sıcaklık eğrisinde gözlenmediği Şekil 4.16’den görülmektedir. Bu duruma, %3 Ba^{+2} katkısı neden olmaktadır. Çünkü, Ba^{+2} iyonunun iyonik yarıçapının Sr^{+2} iyonun iyonik yarıçapından

daha büyük olması nedeniyle yeniden düzenlenen yapıda, Ba⁺² katkısının yapısal faz geçişini ortadan kaldırdığı gözlenmiştir.

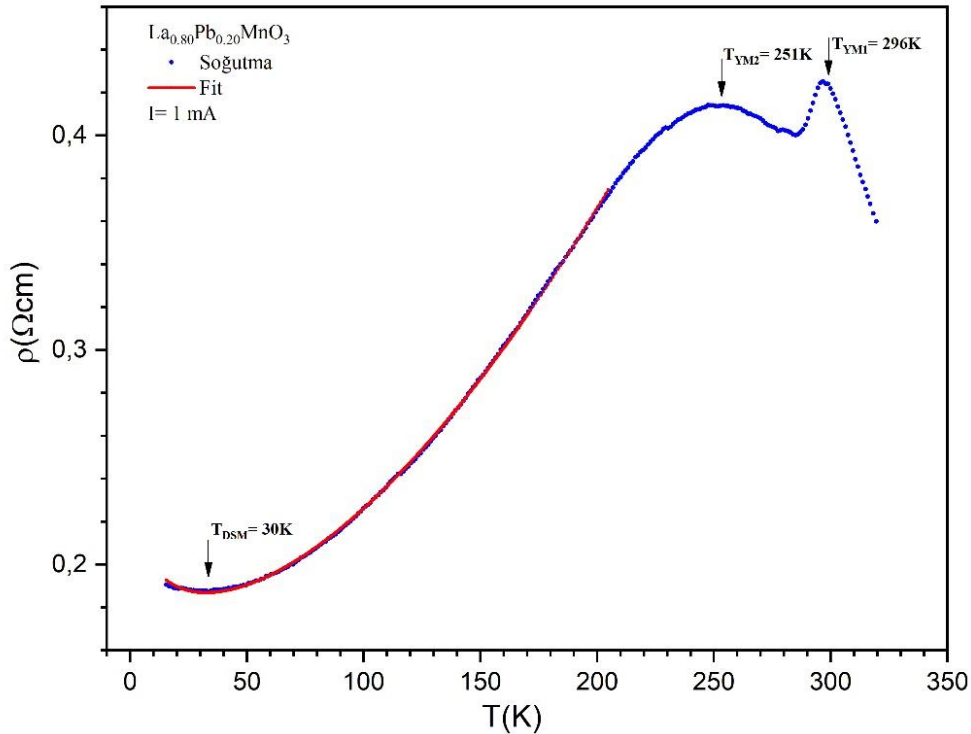


Şekil 4.16. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin özdirenç-sıcaklık grafiği

Bileşiğe %3 kadar Ba⁺² katkısının özdirençteki süreksizliği kaldırması yanında bileşiğin maksimum özdirencini de (ρ_{max}) yaklaşık iki katına çıkarmıştır. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortalama tane boyutunun, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin ortalama tane boyutuna göre daha küçük olması ile yani $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin tane sınırlarının, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin tane sınırlarına göre daha fazla olması ile ilişkilendirilmiştir. Bu durum bileşiklerin ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$) uyum eğrisinden elde edilen ρ_0 parametreleri karşılaştırıldığında görülmektedir. $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ bileşiğinin özdirenç-sıcaklık eğrisinin iletken bölgesine 193K-10K aralığında Eşitlik 4.1'de gösterilen model uyarlanmıştır. Bileşiğin özdirenç-sıcaklık eğrisinde önerilen bu modelden, $\rho_0 = 1.3182 \pm 0.0086469 \Omega \text{ cm}$, $\rho_2 = 1.0208 \times 10^{-5} \pm 7.6074 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm K}^{-2}$, $\rho_{3/2} = 5.7343 \times 10^{-4} \pm 1.2789 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm K}^{-3/2}$ ve $\rho_s = 0.099869 \pm 0.0029526 \Omega \text{ cm}$

olarak hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu bileşiğin özdirenç-sıcaklık eğrisine önerilen modele olan uyumu için $\chi^2 = 0.9999$ olarak bulunmuştur.

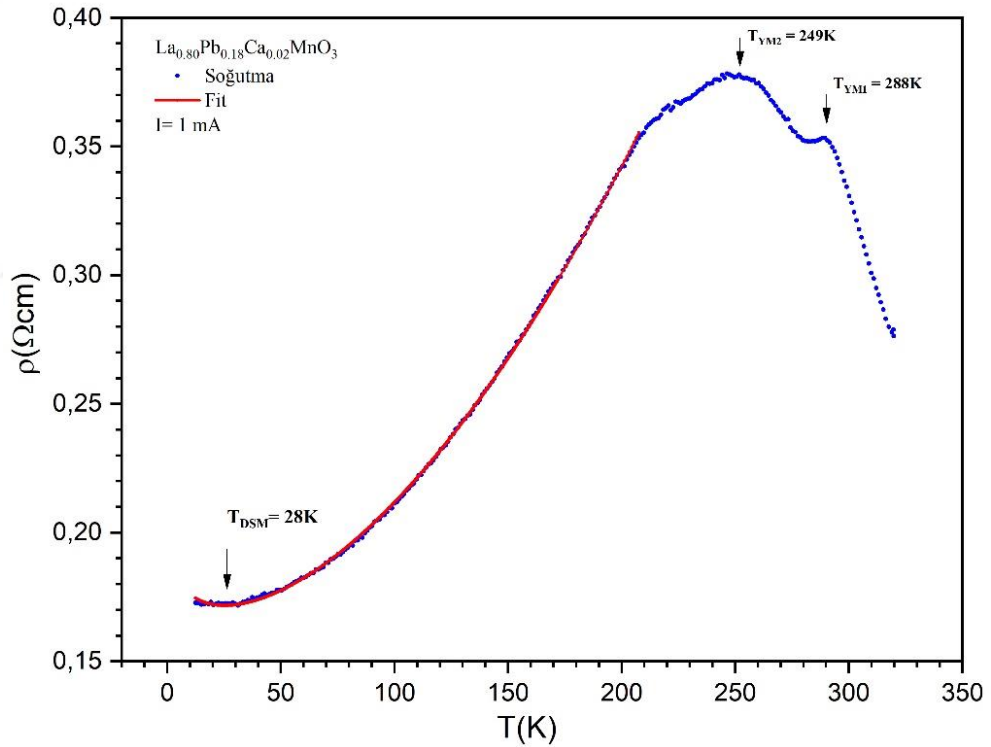
$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $\rho(T)$ eğrisi Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu bileşiğin özdirençinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde bileşiğin iki ayrı yalıtkan-metal faz geçişi gösterdiği görülmektedir. Bileşiğin birinci yalıtkan-metal faz geçişi (T_{YM1}) ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) 296 K’de hesaplanmıştır. Bileşik yaklaşık 11 K sıcaklık aralığında iletken özellik gösterdikten sonra bileşiğin özdirenç 270 K’de minimum ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) değerini aldıktan sonra iletken fazdan yalıtkan faza tekrar geçmektedir. Sıcaklığın düşmesi ile bileşiğin özdirenç ikinci bir maksimuma ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) ulaşmakta ve 251 K’de ikinci yalıtkan-metal faz geçişi (T_{YM2}) gerçekleşmektedir. Birinci faz geçişindeki maksimum özdirenç 0.42 Ω cm iken ikinci faz geçişinin maksimum özdirenç 0.41 Ω cm dir. İkinci faz geçişinden sonra sıcaklığın düşürülmesi ile birlikte bileşik tekrar iletken davranış göstermektedir. Özdirenç $T_{DSM} = 30$ K’de minimum değere ulaşmakta ve özdirenç dönümü gerçekleşmektedir.



Şekil 4.17. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin Özdirenç-Sıcaklık Grafiği

$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $\rho(T)$ eğrisinin iletken bölgesine 204K-10K aralığında Eşitlik 4.1’de gösterilen model uyarlanmıştır. Bileşiğe önerilen modelin uyarlanması sonucunda, $\rho_0 = 0.24106 \pm 0.001666 \Omega \text{ cm}$, $\rho_2 = 1.7569 \times 10^{-6} \pm 1.1483 \times 10^{-7} \Omega \text{ cm K}^{-2}$, $\rho_{3/2} = 5.5055 \times 10^{-5} \pm 2.0145 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm K}^{-3/2}$ ve $\rho_s = 0.019012 \pm 5.4543 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ olarak hesaplanarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu bileşiğin özdirenç-sıcaklık eğrisine önerilen modele olan uyumu için $\chi^2 = 0.9998$ olarak bulunmuştur.

$\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiği, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinden %2 Pb^{+2} eksiltilerek yerine %2 Ca^{+2} katkısıyla oluşturulmuştur. Bu üretilen bileşiğin özdirenç sıcaklık eğrisi Şekil 4.18’de verilmiştir. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiğinin özdirencinin sıcaklık ile değişiminden, birinci ve ikinci faz geçişi olmak üzere iki ayrı yalıtkan-metal faz geçişi gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.18. $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ Bileşiğinin Özdirenç-Sıcaklık Grafiği

Bileşiğin birinci yalıtkan-metal faz geçişi ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) 288K’ de hesaplanmıştır. Bileşik 283 K’e kadar iletken özellik göstermeye devam etmiştir. Daha sonra bileşiğin özdirenci 283 K’de minimum ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) olup tekrar yalıtkan faza geri dönmektedir. Devam eden sıcaklık düşüşü ile birlikte bileşiğin özdirenç sıcaklık eğrisinde ikinci bir maksimum ($\frac{d\rho}{dT} = 0$) gözlenir ve gözlenen bu maksimumdan bileşiğin ikinci yalıtkan-

metal faz geçişi 249 K’de olmaktadır. İkinci yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklığından sonra bileşik tekrar iletken davranış göstermektedir. Bileşiğin T_{YM1} sıcaklığındaki ve T_{YM2} sıcaklığındaki maksimum öz dirençleri sırasıyla 0.35 Ω cm ve 0.37 Ω cm dir. $T_{DSM} = 28$ K’de öz direnç minimum değerine ulaşır. Bileşiğin iletken bölgedeki öz direnç-sıcaklık eğrisine 207K-10K aralığında Eşitlik 4.1’de gösterilen model uygulanmıştır. Bileşiğe önerilen bu model sonucunda; $\rho_0 = 0.19743 \pm 0.0012435 \Omega$ cm, $\rho_2 = 2.4351 \times 10^{-6} \pm 9.4257 \times 10^{-8} \Omega$ cm K^{-2} , $\rho_{3/2} = 3.5203 \times 10^{-5} \pm 1.639 \times 10^{-6} \Omega$ cm $K^{-3/2}$ ve $\rho_s = 0.0098204 \pm 4.1613 \times 10^{-4} \Omega$ cm olarak hesaplanarak Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu bileşiğin öz direnç-sıcaklık eğrisine önerilen modele olan uyumu için $\chi^2 = 0.9999$ olarak bulunmuştur.

$La_{0.80}Pb_{0.20}MnO_3$ ve $La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO_3$ bileşiklerinde çift tepe davranışı gözlemlenmiştir. Her iki bileşikte meydana gelen çift tepe davranışı elektronik/manyetik faz ayrışımından kaynaklanmaktadır. (Rao vd., 2003; Lakshmi vd., 2008).

Çizelge 4.6’da bileşiklerin tamamının yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıkları ve o sıcaklıktaki maksimum öz dirençleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Bileşiklerin Yalıtkan-Metal Faz Geçiş Sıcaklıkları ve Maksimum Öz dirençleri

	T_{YM} (K)	ρ_{max} (Ω cm)
<i>La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃</i>	238	1.60
<i>La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃</i>	240	3.1
<i>La_{0.80}Pb_{0.20}MnO₃</i>	296 ; 251	0.42;041
<i>La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃</i>	288 ; 249	0.35;0.37

Çizelge 4.7’de $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$, $La_{0.80}Pb_{0.20}MnO_3$, $La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO_3$ ve $La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO_3$ bileşiklerinin öz direnç-sıcaklık eğrilerine uydurulmuş iletkenlik modeli sonucunda elde edilen parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.7. Bileşiklerin İletkenlik Modeli Parametreleri

	$La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$	$La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO_3$	$La_{0.80}Pb_{0.20}MnO_3$	$La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO_3$
ρ_0 (Ω cm)	0.6566±0.0066	1.3182±0.0086	0.2411±0.0017	0.1974±0.0012
ρ_2 (Ω cm K ⁻²)	15.9320x10 ⁻⁶ ±0.6071x10 ⁻⁶	10.2080x10 ⁻⁶ ±0.7607x10 ⁻⁶	1.7569x10 ⁻⁶ ±0.1148x10 ⁻⁶	2.4351x10 ⁻⁶ ±0.0943x10 ⁻⁶
$\rho_{3/2}$ (Ω cm K ^{-3/2})	1.2858x10 ⁻⁴ ±0.1026x10 ⁻⁴	5.7343x10 ⁻⁴ ±0.1279x10 ⁻⁴	0.5506x10 ⁻⁴ ±0.0202x10 ⁻⁴	0.3520x10 ⁻⁴ ±0.0164x10 ⁻⁴
ρ_s (Ω cm)	0.0501±0.0023	0.0999±0.0030	0.0190±0.0005	0.0098±0.0004
χ^2	0.9998	0.9999	0.9998	0.9999

Bu çalışmada, A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzlukları, örgü parametreleri ve birim hücre hacimlerinde neredeyse eşit olan %3 Ba⁺² iyonu içeren La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiği ve %2 Ca⁺² iyonu içeren La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinin T_{YM} sıcaklıkları karşılaştırıldığında, %2 Ca⁺² iyonu içeren bileşiğin %3 Ba⁺² iyonu içeren bileşiğe göre 9 K sıcaklık farkı ile daha yüksek T_{YM} sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin bant genişliğinin (W) La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinin bant genişliğinden daha küçük olması ile açıklanmıştır. La_{0.80}Sr_{0.17}Ba_{0.03}MnO₃ bileşiğinin bant genişliğini etkileyen Mn–O bağ uzunluğunun, La_{0.80}Pb_{0.18}Ca_{0.02}MnO₃ bileşiğinin Mn–O bağ uzunluğuna göre daha büyük olduğu hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Sundaresan vd. (1998) artan bant genişliğinin, çiftli değiş-tokuş mekanizmasını etkileyerek T_C sıcaklığını arttırdığını ifade etmişlerdir. Das vd. (2004) bant genişliğinin artması ile birlikte T_C sıcaklığının ve T_{YM} sıcaklığının da arttığını göstermişlerdir. Jin vd. (2018) Ca⁺² iyonunun yerine daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan Sr⁺² iyonu katkısı ile T_C sıcaklıklarında gözlemledikleri artışı, büyük iyon katkısının Mn–O–Mn bağ açısını genişletmesinin yanında çiftli değiş-tokuş mekanizmasını da etkileyen Mn–O–Mn bağ açısının değişimi ile açıklanabileceğini ifade etmişlerdir. Fakat Jin vd. (2018) ifade ettikleri gibi çiftli değiş-tokuş mekanizmasını etkileyen tek parametrenin Mn–O–Mn bağ açısı olmadığı bunun yanında Mn–O bağ uzunluğunun da çiftli değiş-tokuş mekanizması üzerinde etkisinin olduğu ve buna bağlı olarak bu iki parametreyi de içeren bant genişliğinin de bu çalışma için dikkate alınmasının daha önemli olacağı üzerinde durulmuştur. Bunun yanında, A-bölgesindeki bozunumun yani A-bölgesi ortalama iyonik yarıçapının ($\langle r_A \rangle$) ve A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu parametresinin (σ^2) T_C sıcaklığı

üzerinde önemli etkisi olduğu öne sürülmektedir (Motome vd., 2003). Fakat Motome vd. (2003) ifade ettikleri gibi, sadece A-bölgesindeki bozunumun önemli olmadığı, bant genişliğinin de T_C sıcaklıkları üzerinde önemli etkisi olduğu bulunmuştur. Khalid vd. (2013) LaMnO_3 ana bileşiğine Ca^{+2} , Sr^{+2} ve Ba^{+2} katkısı yaparak, A-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapının artırılması ile birlikte T_{YM} sıcaklığının da artacağını ve bu T_{YM} 'deki artışın σ^2 'den bağımsız olduğunu ifade etmişlerdir. Cui vd. (2004) bant genişliğinin T_{YM} sıcaklığı üzerine olan etkisini incelediklerinde, A-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapı ($\langle r_A \rangle$) veya tolerans faktörünün (t) artırılması, Mn–O–Mn bağ açısını ve Mn–O bağ uzunluğunu azaltacak ve sonuçta bant genişliğinin artması ile birlikte T_{YM} sıcaklığının da artacağını ifade etmişlerdir.

Bu çalışmada, öz direnç-sıcaklık eğrilerinden hesaplanan T_{YM} geçiş sıcaklığının bant genişliği parametresine bağlı olduğu, bant genişliği parametresi arttıkça T_{YM} sıcaklığının azaldığı, bunun yanında bant genişliği parametresi azaldıkça da T_{YM} sıcaklığının arttığı gösterilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ perovskite manganit bileşiklerinin X-Işını kırınım desenlerine, Rietveld arıtım yöntemi kullanılarak bileşiklerin trigonal yapıda olduğu bulunmuştur. Bileşiklerin A-bölgesine, büyük iyonik yarıçaplı bir iyon katkısı yapıldığında örgü parametrelerinin büyüdüğü gösterilmiştir. Bileşiklerin tane büyüklüğü arttıkça uyum eğrisinden elde edilen artık direnç ρ_0 'ın da azaldığı gösterilmiştir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu parametrelerinin eşitliği yanında $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ oranlarının da eşit olması nedeniyle yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarının da birbirlerine çok yakın olacağı beklentisinin bu çalışmada gerçekleştiği görülmüştür. Bileşiklerin yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıkları üzerinde, A-bölgesi katyon büyüklük uyumsuzluğu parametresinden daha çok Mn-O-Mn bağ açısını ve Mn-O bağ uzunluğunu içeren bant genişliği parametresinin etkisi olduğu görülmüştür. Bu bağlamda, bileşiklerin hesaplanan bant genişliği parametresi artarken yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarının azaldığı, bant genişliği parametresi azalırken de yalıtkan-metal faz geçiş sıcaklıklarının arttığı gösterilmiştir.

$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.80}\text{Pb}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin düşük alanda sıcaklık bağımlı manyetizasyon ölçümleri yapılarak elde edilen paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi sıcaklıklarına katyon büyüklük uyumsuzluğu parametreleri, Mn-O-Mn bağ açısı, Mn-O bağ uzunluğu ve W parametrelerinin etkisinin araştırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Arulraj, A., Santhosh, P.N., Gopalan, R.S., Guha, A., Raychaudhuri, A.K., Kumar, N., Rao, C. N. R. (1998), Charge ordering in the rare-earth manganates: the origin of the extraordinary sensitivity to the average radius of the A-site cations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10 (38): 8497-8504.
- Abdelmoula, N., Guidara, K., Cheikh-Rouhou, A., Dhahri, E., Joubert, J.C. (2000), Effects of the Oxygen Nonstoichiometry on the Physical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$), *J. Solid State Chem.*, 151 (1): 139-144.
- Atta, N.F., Galal, A., El-Ads, E.H. (2016), Perovskite nanomaterials—synthesis, characterization, and applications. *Perovskite Materials—Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*; Pan, L., Ed, 107-151.
- Bragg, W. H. ve Bragg, W. L. (1913), The Reflection of X-rays by Crystals, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 88s.
- Biswas, A., Lee, Y.W., Kim, S.W., Jeong, Y.H. (2015), Metal insulator transition and magnetotransport anomalies in perovskite $\text{SrIr}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ thin films, *J. Appl. Phys.*, 117 (11): 115304.
- Banerjee, A., Pal, S., Chaudhuri, B.K. (2001), Nature of small-polaron hopping conduction and the effect of Cr doping on the transport properties of rare-earth manganite $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, *J. Chem. Phys.*, 115 (3): 1550-1558.
- Cui, C. ve Tyson, T.A. (2004), Correlations between pressure and bandwidth effects in metal-insulator transitions in manganites, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (6): 942-944.
- Chapman, J.C. (2005), *Phase Coexistence in Manganites*, (Doctora Thesis) Cambridge Univ, England, 160s.
- Das, S., Poddar, A., Roy, B., Giri, S. (2004), Studies of transport and magnetic properties of Ce-doped LaMnO_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 365 (1-2): 94-101.
- De Teresa, J.M. Ibarra, M.R. Blasco, J. Garcia, J. Marquina, C., Algarabel, P.A. (1996), Spontaneous behavior and magnetic field and pressure effects on $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite, *Phys. Rev. B*, 54: 1187-1193.

- Egilmez, M., Chow, K.H., Jung, J., Fan, I., Mansour, A.I., Salman, Z. (2008), Metal-insulator transition, specific heat, and grain-boundary-induced disorder in $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, *Applied Physics Letters*, 92 (13): 132505.
- Goldschmidt, V.M. (1926), The laws of crystal chemistry, *Naturwissenschaften* 21: 477-485.
- Gan, H. A., Lim, K.P., Chen, S.K., Talib, Z.A., Wong, J.K. (2011), Structural, Microstructural and Electrical Properties of $\text{La}_{0.67}(\text{Ba}, \text{Sr})_{0.33}\text{MnO}_3$ System, *In AIP Conference Proceedings*, 1328 (1), 254-256.
- Göktaş, A. (2007), *Sol-Jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun İncelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 123s.
- Hotta, T. (2006), Orbital ordering phenomena in d-and f-electron systems, *Reports on Progress in Physics*, 69 (7): 2061.
- Irmak, A.E., Taşarkuyu, E., Coşkun, A., Aktürk, S., Ünlü, G., Samancıoğlu, Y., Acet, M. (2011), Effect of high temperature sintering on the structural and the magnetic properties of $\text{La}_{1.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, *J.Alloys Compd.*, 509 (9): 3717-3722.
- Irmak, A. E. (2020), Structural and Electrical Properties of Ca^{+2} Doped LaFeO_3 : The Effect of A-site Cation Size Mismatch, *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 10 (2): 5538-5546.
- Jahn, H. A., ve Teller, E., (1937) Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states I–Orbital degeneracy, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 161 (905): 220-235.
- Jaime, M., Salamon, M.B., Rubinstein, M., Treece, R.E., Horwitz, J.S., Chrisey, D.B. (1996), High-temperature thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ films: Evidence for polaronic transport, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 54 (17): 11914.
- Jonker, G.H. ve Van Santen, J.H. (1950), Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* 16: 337-49.
- Jin, F., Zhang, H., Chen, Q. (2018), Improved Curie temperature and temperature coefficient of resistance (TCR) in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3:\text{Ag}_{0.2}$ composites, *J. Alloys Compd.*, 747: 1027-1032.

- Joseph, S., ve Saban, K.V. (2019), Monovalent doping effects on the structural, magnetic and magnetotransport properties of $\text{La}_{0.833}\text{R}_{0.167}\text{MnO}_3$ (R= Li, Na, Ag, K), *Ceramics International*, 45 (5): 6425-6439.
- Jung, W. H. (1998). Evaluation of Mott's parameters for hopping conduction in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ above T_C , *Journal of Materials Science Letters*, 17 (15): 1317-1319.
- Kar, M. ve Ravi, S. (2004), Electrical resistivity and ac susceptibility studies in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$, *Materials Science and Engineering: B*, 110 (1): 46-51.
- Khan, M.W., Husain, S., Majeed Khan, M.A., Gupta, M., Kumar, R., Srivastava, J.P. (2010), Small polaron hopping conduction mechanism in Ni-doped LaFeO_3 , *Philosophical Magazine*, 90 (22): 3069-3079.
- Khan, F. A., Arshad, M., Abushad, M., Naseem, S., Ahmed, H., Ansari, A., Khan, W. (2021), Polaron hopping conduction mechanism and magnetic properties of Pb-doped LaMnO_3 , *Journal of the American Ceramic Society*.
- Khalid, A., Siddiqi, S.A., Aslam, A. (2013), Synthesis and characterization of alkaline-earth metal (Ca, Sr, and Ba) doped nanodimensional LaMnO_3 rare-earth manganites, *Chinese Physics Letters*, 30 (7): 077501.
- Kılıç Çetin, Selda (2015) $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ (RE = Pr, Sm, Er) MANGANİT BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, MANYETİK VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 221s.
- Kumar, D., Sankar, J., Narayan, J., Singh, R.K., Majumdar, A.K. (2002), Low-temperature resistivity minima in colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films, *Phys. Rev. B*, 65 (9): 094407.
- Konak, T. (2009), *Sol-Jel yöntemi ile LaMnO3 kaplanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 96s.
- Liu, S. P., Tang, G.D., Li, Z.Z., Ji, D.H., Li, Y.F., Chen, W., Hou, D.L. (2011), Structural and magnetic properties in the self-doped perovskite manganites with nominal composition $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{MnO}_{3-\delta}$, *Phys. B*, 406 (4): 869-876.
- Lakshmi, Y.K., Manjunathrao, S., Reddy, P.V. (2014), Influence of rare-earth ion doping on magnetotransport behavior of potassium doped manganites, *Mater. Chem. Phys.*, 143 (3): 983-990.

- Lakshmi, Y.K., Venkataiah, G., Vithal, M., Reddy, P.V. (2008), Magnetic and electrical behavior of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A= Li, Na, K and Rb) manganites, *Phys. B*, 403 (18): 3059-3066.
- Lakshmi, Y.K. ve Reddy, P.V. (2010), Influence of silver doping on the electrical and magnetic behavior of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites, *Solid State Sci.*, 12 (10): 1731-1740.
- Lampis, N., (2008), Characterization of epitaxial thin films and multilayers of manganites, PhD Thesis, Università degli Studi "Federico II" di Napoli.
- Mahendiran, R., Tiwary, S.K., Raychaudhuri, A.K., Ramakrishnan, T.V., Mahesh, R., Rangavittal, N., Rao, C. N. R. (1996), Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO_3 systems, *Phys. Rev. B*, 53 (6): 3348.
- Mitchell, J.F. Argyriou, D.N., Jorgensen, J.D. 2000, In: Tokura, Y. Editors, Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon Breach Sci. Publish., New York, 189s.
- Mott N.F. ve Davis, E.A. (1971), Electronics Process in Non-Crystalline Materials, *Clarendon Press*, Oxford.
- Mott N. F. (1968), Metal Insulator Transitions, *Rev. Mod. Phys*, 40: 677–683.
- Manjunatha, S. O., Rao, A., Okram, G.S. (2015), Investigation on structural, magneto-transport, magnetic and thermal properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) manganites, *J. Alloys Compd.*, 640: 154-161.
- Mills, D.L., Fert, A., Campbell, I.A. (1971), Temperature dependence of the electrical resistivity of dilute ferromagnetic alloys, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 4 (1): 196.
- Mukherjee, R. (2020), Electrical, thermal and elastic properties of methylammonium lead bromide single crystal, *Bulletin of Materials Science*, 43 (1): 1-5.
- Momma, K., Izumi, F. (2011), VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (6): 1272-1276.
- Motome, Y. ve Furukawa, N. (2003), Monte Carlo study of doping change and disorder effect on double-exchange ferromagnetism, *Phys. Rev. B*, 68 (14): 144432.

- Nagabhushana, B.M., Chakradhar, R.S., Ramesh, K.P., Shivakumara, C., Chandrappa, G.T. (2007), Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$), *Mater. Chem. Phys.*, 102 (1): 47-52.
- Petrov, A.N., Kononchuk, O.F., Andreev, A.V., Cherepanov, V.A., Kofstad, P. (1995), Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$, *Solid State Ionics*, 80 (3-4): 189-199.
- Panwar, N., Pandya, D.K., Rao, A., Wu, K.K., Kaurav, N., Kuo, Y.K., Agarwal, S.K. (2008), Electrical and thermal properties of $\text{Pr}_{2/3}(\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ manganites, *The European Physical Journal B*, 65 (2): 179-186.
- Rao, C. N. R., ve Bernard, R. (1998) *Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides*, World Scientific, Toh Tuck Link Singapore, 356s.
- Roul, B.K., Sahu, D.R., Mohanty, S., Pradhan, A.K. (2001), Effect of high temperature sintering schedule for enhanced CMR properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ close to room temperature, *Materials chemistry and physics*, 67 (1-3): 267-271.
- Rodriguez-Martinez ve L.M. Attfield, J.P. (1996), Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites, *Phys. Rev. B*, 54R: 15622.
- Rao, G.N., Roy, S., Yang, R.C., Chen, J.W. (2003), Double peak behavior of resistivity curves in Cd doped LaMnO_3 perovskite systems, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 260 (3): 375-379.
- Rezaei, N., Hansmann, P., Bahramy, M.S., Arita, R. (2014), Mechanism of charge transfer/disproportionation in $\text{LnCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (Ln: lanthanides), *Physical Review B*, 89(12): 125125.
- Sundaresan, A., Paulose, P.L., Mallik, R., Sampathkumaran, E.V. (1998), Bandwidth-controlled magnetic and electronic transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ distorted perovskite, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 57 (5): 2690.
- Synder, G. J. Hiskes, R. DiCarolis, S. Beasley, M.R. Geballe, T. H. (1996), Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material, *Phys. Rev. B*, 53:14434-14444.

- Shaikh, M. W. ve Varshney, D. (2012), Structural properties and electrical resistivity behaviour of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.125$ and 0.15) manganites, *Mater. Chem. Phys.*, 134 (2-3): 886-898.
- Tanaka, H., ve Misono, M. (2001) Advances in designing perovskite catalysts, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5 (5): 381-387.
- Topsoe, H. (1968), Geometric factors in four point resistivity measurement, *Bulletin*, 472 (13): 63.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013), GENERAL PRINCIPLES OF SOL-GEL, *Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences*, 31(4): 456-476.
- Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G., Tokura, Y. (1995), Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. B*, 51 (20): 14103.
- Venkataiah, G., Prasad, V., Reddy, P.V. (2007), Influence of A-site cation mismatch on structural, magnetic and electrical properties of lanthanum manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, 429 (1-2): 1-9.
- Venkataiah, G., Krishna, D.C., Vithal, M., Rao, S.S., Bhat, S.V., Prasad, V., Reddy, P.V. (2005), Effect of sintering temperature on electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *Phys. B*, 357 (3-4): 370-379.
- Van Santen, J.H. ve Jonker, G.H. (1950), Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* 16: 599-600.
- Varshney, D., Dodiya, N., Shaikh, M.W. (2011), Structural properties and electrical resistivity of Na-substituted lanthanum manganites: $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{3+y}$ ($x=0.1, 0.125$ and 0.15), *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (27): 7447-7457.
- Venkataiah, G., Reddy, P.V. (2005). Electrical behavior of sol-gel prepared $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite system, *J. Magn. Magn. Mater.*, 285 (3): 343-352.
- Venkataiah, G., Lakshmi, Y.K., Reddy, P.V. (2008), Influence of sintering temperature on resistivity, magnetoresistance and thermopower of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *PMC Physics B*, 1 (1): 1-12.

Viret, M., Ranno, L., Coey, J.D. (1997), Magnetic localization in mixed-valence manganites, *Phys. Rev. B*, 55 (13): 8067.

Varshney, D., Choudhary, D., Shaikh, M.W., Khan, E. (2010), Electrical resistivity behaviour of sodium substituted manganites: electron-phonon, electron-electron and electron-magnon interactions, *Eur. Phys. J. B*, 76 (2): 327-338.

Yamashita, M. (1987), Resistivity correction factor for the four-probe method, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 20 (12): 1454.

Yadav, A., Shah, J., Tripathi, R., Kotnala, R.K. (2017), Room temperature metal-insulator transition observed in Pb substituted lanthanum manganite, *Ceram. Int.*, 43 (13): 10508-10514.

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

Zhang, L., Zhong, W.L., Wang, Y.G., Zhang, P.L. (1997), The cell volume effect in barium strontium titanate, *Solid State Commun.*, 104 (5): 263-266.

Worledge, D.C., Snyder, G.J., Beasley, M.R., Geballe, T.H., Hiskes, R., DiCarolis, S. (1996), Anneal-tunable Curie temperature and transport of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.*, 80 (9): 5158-5161.

Worledge, D.C., Snyder, G.J., Beasley, M.R., Geballe, T.H., Hiskes, R., DiCarolis, S. (1996), Anneal-tunable Curie temperature and transport of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.*, 80 (9): 5158-5161.

Xu, Y., Zhang, J., Cao, G., Jing, C., Cao, S. (2006), Low-temperature resistivity minimum and weak spin disorder of polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ in a magnetic field, *Phys. Rev. B*, 73 (22): 224410.

<https://www.mse.iastate.edu/research/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/>

Erişim Tarihi:15.10.2021

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Y***z S***m A*
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri : T*****n
Doğum Tarihi : 1*/0*/1**2
Medeni Hali : Bekar
E-posta : y*****k@g***l.c*m
Telefon : 05*4 8*2 *9 *1

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Özel Alparslan Anadolu Lisesi	2010
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2018
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2021

Yabancı Dil

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

Bilimsel Faaliyetler

1. Yavuz Selim AK, Ali Ekber Irmak, Atilla Coşkun Structural and the electrical properties of $(1-x)\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/x\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) composite manganites Türk Fizik Derneği (TFD) 2018
2. Yavuz Selim AK, Ali Ekber Irmak, Investigation of Single Phase $\text{La}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{MnO}_3$ Perovskite Manganites. Türk Fizik Derneği 35. Uluslararası Fizik Kongresi 2019
3. 11. Fen Bilimleri Araştırma sempozyumu, Muğla 2020, Poster sunumu (sempozyum-fbe@mu.edu.tr)