

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo)
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

BARIŞ ALTAN

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2024
MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

BARIŞ ALTAN tarafından hazırlanan **$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 26/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JÜRİSİ

Prof. Dr. Ahmet EKİCİBİL (Jüri Başkanı)

Fizik Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana

İmza:

Prof. Dr. Atilla COŞKUN (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK (Üye)

Fizik Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Ramazan GÜP (Üye)

Kimya Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Doç. Dr. Doğan KAYA (Üye)

Fizik Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi, Adana

İmza:

ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Rüştü EKE

Fizik Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

Prof. Dr. Atilla COŞKUN

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

İmza:

Savunma Tarihi: 26/07/2024

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

Bariş ALTAN

26/07/2024

ÖZET

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bariş ALTAN

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Atilla COŞKUN

Temmuz 2024, 131 sayfa

Doktora tezi kapsamında, yakın zamanda oldukça popüler olan manyetik soğutma sistemlerinde kullanılma potansiyelleri olan $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo) manganit bileşiklerinin yapısal, elektriksel, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan bütün örnekler, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim elemanlarından oluşan, "Manyetik Malzeme Grubu" tarafından sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bütün bileşiklerin kristal örgü parametreleri, elektriksel ve manyetik özelliklerin açıklanmasında oldukça önemli yeri olan Mn-O bağ uzunlukları ve Mn-O-Mn bağ açıları, oldukça detaylı X-ışınları kırınım desenleri (XRD) arıtmaları yapılarak bulunmuştur. Tüm bileşiklerin yüzey morfolojileri incelemesi taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları ile yapılmış ve B-bölgesine yapılan farklı element katkılarının yüzey morfolojileri üzerine etkileri açıklanmıştır. Bileşiklerin metal-yalıtkan faz geçiş sıcaklıkları (T_M) sıfır alanda ve 0-3 T dış manyetik alan altında yapılarak, manyeto-direnç özellikleri açıklanmıştır. Bileşiklerin Curie geçiş sıcaklıklarının (T_C) belirlenmesi için yapılan sıcaklığa karşı manyetizasyon (M-T) ölçümleri alansız ve alanlı (100 Oe) olarak tamamlanmıştır. Bileşiklerin T_C sıcaklıklarının belirlenmesinden sonra 0-5 T alan altında, T_C sıcaklığının 30 K yukarısında ve 30 K aşağısında, alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde elde edilen manyetik izoterm eğrileri kullanılarak bileşiklerin, manyetokalorik etki (MKE) değerleri hesaplanmıştır. Özellikle, bileşiklerin B-bölgesine yerleşen/yerleşmeyen ve safsızlık oluşturan katkı elementlerinin varlığının tespitinden sonra, elde edilen bilgiler ışığında elektriksel ve manyetik özellikler yorumlanmış ve oldukça kapsamlı, detaylı ve yeni bilgiler açığa çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik Etki, Manyetik Soğutma, Curie Sıcaklığı, XRD

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo) COMPOUNDS

Bariş ALTAN

Philosophy of Doctorate (Ph.D.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Atilla COŞKUN

July 2024, 131 pages

In the scope of this doctoral thesis, the structural, electrical, magnetic, and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{O}_3$ (A: Mn, Cu, Co, Ni, Mo) manganite compounds, which have recently become quite popular for their potential use in magnetic cooling systems, were investigated. All the samples used in the study were successfully produced by the "Magnetic Material Group," consisting of faculty members from the Faculty of Science at Muğla Sıtkı Koçman University, using the sol-gel method. The crystal lattice parameters of all compounds and the Mn-O bond lengths and Mn-O-Mn bond angles, which are crucial in explaining electrical and magnetic properties, were found through detailed refinements of X-ray diffraction (XRD) patterns. The surface morphologies of all compounds were examined using scanning electron microscopy (SEM) studies, and the effects of different elemental doping into the B-site on surface morphologies were explained. The compound's metal-insulator phase transition temperatures (T_{IM}) were determined under zero field and external magnetic fields ranging from 0-3 T, and the magnetoresistance properties were explained. Magnetization (M-T) measurements versus temperature, without and with a field (100 Oe), were performed to determine the Curie transition temperatures (T_{C}) of the compounds. After determining the T_{C} temperatures of the compounds, magnetization (M-H) measurements were carried out in the presence of a field ranging from 0-5 T, 30 K above and 30 K below the T_{C} temperature. Using the magnetic isotherm curves obtained from these measurements, the compounds' magnetocaloric effect (MKE) values were calculated. Especially after detecting the presence of dopant elements that settle in/do not settle in the B-site and form impurities, electrical and magnetic properties were interpreted in light of the obtained results and highly comprehensive, detailed, and novel information was revealed.

Keywords: Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration, Curie Temperature, XRD

ÖNSÖZ

Tez konumun belirlenmesinde, üretilmiş örneklerin seçilmesinde, sonuçlarının değerlendirilmesinde, bilgisini ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Atilla Coşkun'a saygılarımı sunar, teşekkür ederim. Örneklerin üretimindeki katkılarından dolayı Prof. Dr. Cengiz Sarıkürkçü'ye, Prof. Dr. Atilla Yücel'e, Prof. Dr. Selçuk Aktürk'e, Prof. Dr. Atilla Coşkun'a, Doç. Dr. Ergün Taşarkuyu'ya, Doç. Dr. Ali Ekber Irmak'a, Doç. Dr. Cumhuriyet Gökhan Ünlü'ye, Dr. Öğr. Üyesi Yusuf Samancıoğlu'na ve Öğr. Gör. Dr. Çiğdem Elif Demirci'ye teşekkür ederim. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesinden değerli ekip arkadaşım Yavuz Selim Ak'a XRD arıtmaları, hesaplamalar ve grafiklerin çizilmesi konusundaki destekleri için teşekkür ederim. X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS) ölçümlerinin yapılmasında tez danışmanıma olanak ve destek sağlayan (bu çalışma için elde edilen veriler tezde kullanılmamış olup, XAS ölçümlerinin önemi ile ilgili genel bilgiler verilmiş, ölçümlerin potansiyel ortak yayınlar için destek alınarak kullanılması planlanmıştır) Prof. Dr. Carlo U. Segre'ye ve ölçümlerin alınmasındaki desteklerinden dolayı Dr. Kamil Küçük ve Dr. Shankar Aryal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, MSKU BAP-19/077/01/1/1 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle destekleyen Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine (BAP) şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Perovskite Yapı	2
1.2. Perovskite Manganit Bileşiklerin Yapısal Özellikleri	3
1.3. Manganit Bileşiklerdeki Karışık Durumdaki Elektron Yük Dengesi.....	5
1.4. Perovskite Manganitlerin Elektriksel ve Manyetik Özellikleri	5
1.5. Oktahedral (MnO_6) Büzülmesi.....	6
1.6. Goldschmidt Tolerans Faktörü	7
1.7. Çiftli Değiş-Tokuş (Double-Exchange, DE) Etkileşmesi	9
1.8. Süper Değiş-Tokuş (Super-Exchange) Etkileşmesi	10
1.9. Manyeto Direnç Özellikleri (Magnetoresistance, MR)	12
1.10. Manyetokalorik Etkinin Tanımı	14
1.11. Dolaylı Ölçüm ile Manyetokalorik Etkinin Hesaplanması	15
2. KAYNAK ÖZETLERİ	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Bileşiklerin Üretilmesi	19
3.2. Bileşiklerin Yapısal Analizinde Kullanılan Yöntemler.....	21
3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	21
3.2.2. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS).....	23
3.2.3. X-ışınları kırınımı (XRD)	23
3.2.4. X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS)	24
3.3. Bileşiklerin Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin Analizinde Kullanılan Yöntemler	28
3.3.1. Fiziksel özellikleri ölçüm sistemi (PPMS)	28

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	31
4.1. Yapısal Analizler	31
4.1.1. X-ışınları kırınımı desenleri (XRD) analizleri.....	31
4.1.2. X-ışınları soğurma spektroskopisi (XAS)	44
4.1.2.1. <i>Neden XAS ölçümleri?</i>	44
4.1.2.2. <i>Manganit bileşiklerdeki Mn-K kenarı XAS ölçümleri</i>	45
4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	52
4.1.4. Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDS) Analizleri.....	61
4.1.5. Manyetodirenç ölçümleri (MR-T)	71
4.2. Manyetik Ölçümler.....	83
4.2.1. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri (M-T).....	84
4.2.2. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri (M-H)	97
4.2.3. Manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) dolaylı yoldan hesaplanması	104
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	113
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. XRD analizleri sonucunda elde edilen kristal örgü parametreleri ve safsızlık oranları	43
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Perovskite yapının klasik gösterimi	3
Şekil 1.2. İdeal kübik LaMnO_3 perovskite yapısı ve oktahedral bağlanma (MnO_6) ...	4
Şekil 1.3. Bozulmuş $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)\text{MnO}_3$ perovskite yapısı ve oktahedral bağlanma (MnO_6)	4
Şekil 1.4. MnO_6 Oktahedral Büzülme, a) ($\theta=180^\circ$) ideal durum, b) ($\theta<180^\circ$) bozulmuş durum	7
Şekil 1.5. Goldschmidt tolerans faktörünü hesaplamasında kullanılan geometrik yüzeyler	9
Şekil 1.6. Mn^{3+} iyonların O iyonları aracılığı ile Mn^{4+} iyonu ile bağ yapması ve çiftli değiş tokuş mekanizması, (Alvarez Mino, 2010).....	10
Şekil 1.7. Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının d- orbital düzlemleri (Lampis, 2008).....	11
Şekil 1.8. GMR'nin genel şematik gösterimi	13
Şekil 1.9. Manyetik alan uygulanan bir manyetik maddede meydana gelen sıcaklık değişimleri	14
Şekil 1.10. Manyetik bir malzemeye, manyetik alanın uygulanmasını (izotermal) ve kaldırılmasını (adiyabatik) gösteren süreçler	15
Şekil 1.11. Manyetik alana karşı (H) mıknatıslanma (M) eğrileri kullanılarak yapılan entropi hesabının şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1. Sol-jel üretim aşamalarının görselleri	20
Şekil 3.2. Protherm marka, 1400 °C'ye kadar çıkabilen kül fırın	20
Şekil 3.3. Protherm marka, 1700 °C'ye kadar çıkabilen silindirik fırın.....	21
Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışmasının şematik gösterimi	22
Şekil 3.5. Soğurucu atomun K ve L kabuklarının enerji seviyeleri temsili	25
Şekil 3.6. Floresans ışınımı ve Auger elektronu oluşumu adımları	26
Şekil 3.7. İncelenen örneğe gönderilen, geçen, saçılan ışınlar, fotoelektronlar ve floresans ışınımı (Özkendir, 2011).....	27
Şekil 3.8. XANES ve EXAFS spektrumu bölgelerinin sembolik gösterimi.....	28
Şekil 3.9. Fiziksel Özellikleri Ölçüm Sistemi (PPMS)	30
Şekil 4.1. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin XRD deseni	34
Şekil 4.2. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni.....	36
Şekil 4.3. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni.....	37
Şekil 4.4. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni	39
Şekil 4.5. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni	41
Şekil 4.6. Herhangi bir manganit bileşik için sembolik olarak gösterilen Mn-K kenarı	

XAS spektrumu	47
Şekil 4.7. Ön-kenar bölgesi enerji durumlarını gösteren sembolik eğri	49
Şekil 4.8. Herhangi bir manganit bileşiğine ait Mn-K kenarı EXAFS spektrumunun sembolik gösterimi	50
Şekil 4.9. $R = 0-4 \text{ \AA}$ aralığındaki EXAFS spektrumlarından elde edilen herhangi bir manganit bileşiğine ait FT spektrumunun sembolik gösterimi	52
Şekil 4.10. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram	53
Şekil 4.11. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram	54
Şekil 4.12. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram	55
Şekil 4.13. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisindeki CuMn_2O_4 safsızlık fazını gösteren SEM görüntüsü	56
Şekil 4.14. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram	57
Şekil 4.15. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram	59
Şekil 4.16. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki perovskite yapıyı oluşturan tanelere ait SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.17. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin üzerinde, farklı yönlere bakan ve üst üste binen katmanlardan oluşan teras benzeri çokgenlerden oluşan metalik Ag topunun büyük ölçekte alınan SEM görüntüsü	60
Şekil 4.18. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyindeki metalik Ag topları üzerindeki ana bileşiğin morfolojisine benzer taneciklerin olduğu gösteren SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.19. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları ..	62
Şekil 4.20. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları	64
Şekil 4.21. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları	66
Şekil 4.22. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içinde oluşan safsızlık fazının EDS analizi sonuçları	67
Şekil 4.23. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları	68
Şekil 4.24. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları	70

Şekil 4.25. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü üzerindeki tek bir dikdörtgenimsi tanenin, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları.....	70
Şekil 4.26. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü üzerindeki tek bir top oluşumunun, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları	71
Şekil 4.27. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı	73
Şekil 4.28. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı	75
Şekil 4.29. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı	76
Şekil 4.30. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı	78
Şekil 4.31. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin sıfır manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı	80
Şekil 4.32. Bileşiklerin sıcaklıkla değişen MR eğrileri a) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, b) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, d) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$	82
Şekil 4.33. Uygulanan manyetik alanlara göre bileşiklerin MR'ındaki yüzde değişim	83
Şekil 4.34. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri	87
Şekil 4.35. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri	90
Şekil 4.36. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri	93
Şekil 4.37. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri	95
Şekil 4.38. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri	97
Şekil 4.39. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri	100
Şekil 4.40. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri	100
Şekil 4.41. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri	102
Şekil 4.42. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri	103
Şekil 4.43. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri	104
Şekil 4.44. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için	

hesaplanan manyetik entropi değişimi	108
şekil 4.45. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi	109
şekil 4.46. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi	110
şekil 4.47. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi	112
şekil 4.48. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi	112
şekil 4.49. Bileşiklerin ana perovskite piklerinin st üste çizilmiş hali	116



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔS_M	Manyetik entropi değişimi
ΔT_{ad}	Adyabatik sıcaklık değişimi
U	İç enerji
F	Serbest enerji
G	Gibbs serbest enerjisi
S	Entropi
V	Hacim
H	Manyetik alan
M	Manyetik moment
S_L	Örgü entropisi
S_e	Elektronik entropi
S_M	Manyetik entropi
R	Elektriksel direnç
ρ	Elektriksel özdirenç
T	Mutlak sıcaklık
T_C	Curie sıcaklığı
a_e	Elektronik ısı sığası katsayısı
e_g	İki kez dejenere olmuş enerji seviyesi
t_{2g}	Üç kez dejenere olmuş enerji seviyesi
r_A	A-bölgesi iyonunun iyonik yarıçapı
r_B	B-bölgesi iyonunun iyonik yarıçapı
t	Goldschmidt tolerans faktörü
DE	Double Exchange (Çiftli değiş-tokuş etkileşimi)
GMR	Giant magnetoresistance (dev manyetodirenç)
CMR	Colossal magnetoresistance (devasa manyetodirenç)
MKE	Manyetokalorik etki
MS	Manyetik soğutma
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılımlı spektroskopisi
XAS	X-ışınları soğurma spektroskopisi
XRD	X-ışınları kırınımı

PPMS	Fiziksel özellikleri ölçüm sistemi
M-T	Sıcaklığa karşı mıknatıslanma
M-H	Manyetik alana karşı mıknatıslanma
MR	Manyeto direnç
EDX	Enerji dispersif x-ışını spektrometresi



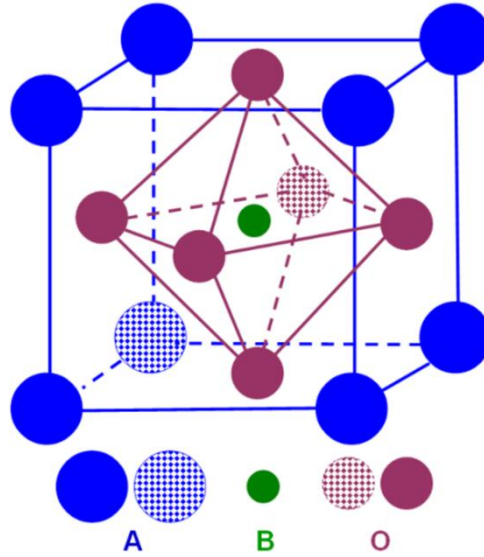
1. GİRİŞ

Manyetokalorik etki üzerine yapılan çalışmalar çok eskiye dayanmasına rağmen, bu etkinin buzdolaplarında kullanılan klasik soğutma teknolojisinin yerini alabileceğinin ortaya çıkması sonucunda, çalışmalar günümüzde de yoğun şekilde devam etmektedir. Bu teknolojinin güncel hayatta kullanılabilmesi için iki önemli kriterin gerçekleşmesi gerekmektedir. Birincisi, paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığının (T_C) oda sıcaklığı civarında meydana gelmesi, ikincisi ise bu sıcaklık civarında bileşiklerin oldukça yüksek MKE değerini oldukça düşük manyetik alanlarda sergilemesidir. Bu nedenle yapılan çalışmalar bu iki ana hedefe ulaşmak üzerine yoğunlaşmaktadır. Yüksek performans gösteren Gd bazlı alaşımların, üretim aşamalarının zor ve maliyetlerinin oldukça yüksek olması, çalışmaların daha kolay üretilen ve ucuz olan peroksit manganit bileşiklere dönmesine neden olmuştur. Çalışmalar, LaMnO_3 perovskite bileşiğinin La bölgesine (A-bölgesi) ve Mn bölgesine (B-bölgesi) yapılan katkılar ile bir doyum noktasına ulaşmıştır. Daha sonraki aşamalarda yapılan çalışmalar ise farklı özellik gösteren, farklı ailelere ait manganit bileşiklerin bir araya getirilmesi ile elde edilen kompozit bileşikler üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmalarda üretilen bileşiklerin manyetik özellikleri ve MKE etkileri, bileşikler içerisindeki Mn iyonlarının değerlik durumlarına ve Mn-O bağ uzunlukları ile Mn-O-Mn bağ açılarına bakılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Buradaki en kritik durum, bileşikler içerisindeki Mn iyonlarının değerliliklerinin kesin olarak belirlenmesidir. Benzer şekilde, A veya B-bölgesine katkı yapılan elementlerin hangi değerlikte yapı içerisinde var olduklarının kesin olarak bilinmemesidir. Bu iki çelişkili durum direkt olarak Mn iyonlarının değerliliklerine etki etmektedir. Örneğin, La yerine yapılan +1 değerliğe sahip element katkısı, yapı içerisindeki Mn^{+3} iyonlarından yapılan katkının iki katı kadarını Mn^{+4} iyonuna yükseltirken, La yerine yapılan +2 değerliğe sahip element katkısı, yapı içerisindeki Mn^{+3} iyonlarından yapılan katkı kadarını Mn^{+4} iyonuna yükseltmektedir. Katkı oranı ve katkıların yapı içerisindeki gerçek değerlilikleri Mn iyonlarının değerliği üzerine oldukça etkilidir. Bu çalışmada, farklı değerliğe sahip oldukları bilinen Cu, Co, Ni, Mo geçiş elementleri B-bölgesinde yer alan Mn iyonlarının %10'un yerine ayrı ayrı yapılmıştır. Katkı yapılan elementlerin potansiyel

olarak alabilecekleri değerklik durumuna göre, Mn iyonlarının değerklilikleri üzerine etki yapacakları beklenen bir durumdur. Bu nedenle katkı elementlerinin yapı içerisinde hangi değerklikte girdiklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Elde edilen tüm ölçüm sonuçları her bir bileşik için ayrı ayrı bir arada değerklendirilerek, katkı elementlerinin bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerine olası etkileri ortaya çıkarılmış ve perovskite yapıya giren veya girmeyen elementlerin bileşikler içerisinde meydana getirdiği tüm değerişiklikler detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

1.1. Perovskite Yapı

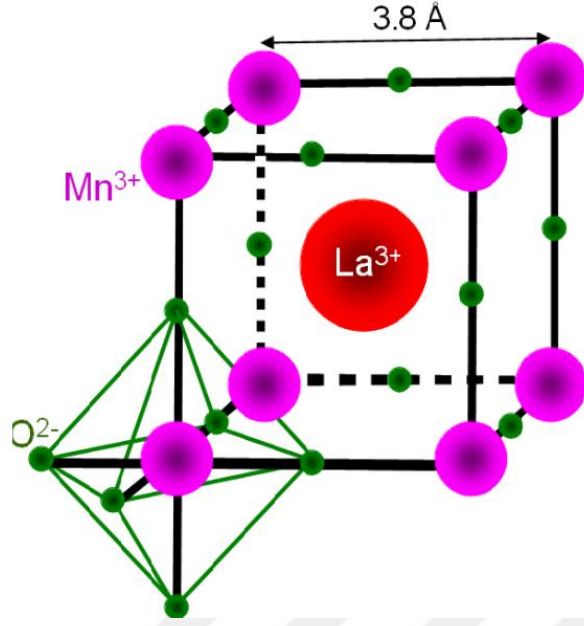
Düzgün bir perovskite yapısına sahip herhangi bir bileşik ABY_3 şeklinde formülize edilir ve kristal yapısı kübik simetri olarak tanımlanır (Şekil 1.1.). Formüldeki A ve B herhangi iki metalik katyonu, y ise oksijen gibi negatif değerkliğe sahip bir anyonu belirtir. Perovskite yapıya gösterilebilecek bilinen bir örnek, $CaTiO_3$ bileşiğidir. $CaTiO_3$ mineral perovskite yapısı 1830 yılında Gustav Rose tarafından tanımlanmış ve Kont Lev Aleksevich von Perovski ye yüceltmek için bu yapı “Perovskite” olarak isimlendirilmiştir (Roger,2002). Perovskite yapılı manganit bileşikler ($La_{1-x}A_xMnO_3$), oldukça farklı sahip oldukları yapısal, manyetik ve elektronik özellikleri nedeniyle günümüzde çok sıklıkla çalışılmaktadır (Pohl, 2004). Katkılı perovskite yapılı bileşiklerde manyetik sensörlerde kullanılma potansiyellerinin bir göstergesi olan manyeto direncin keşfedilmesi, bu malzemelere olan ilginin artmasında önemli bir etken olmuştur.



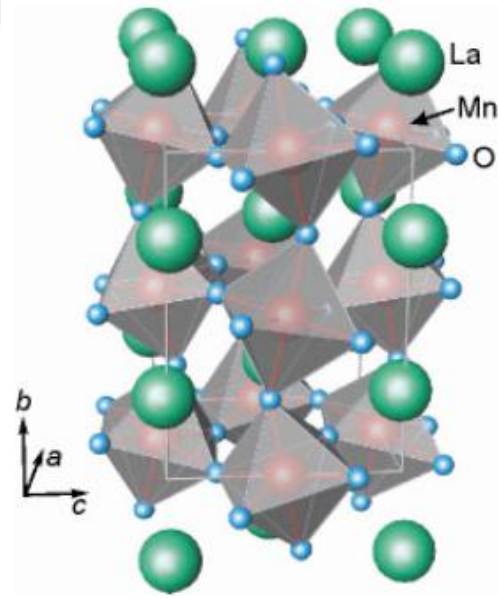
Şekil 1.1. Perovskite yapının klasik gösterimi

1.2. Perovskite Manganit Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

Perovskite bileşikler genellikle $(A_{1-x}B_x)MnO_3$ kimyasal formülüne sahiptirler ve A, +3 değerlikli nadir toprak elementini (La, Pr, Nd, Gd, Sm, Eu, Y, Ho gibi), B ise +2 veya +1 değerlikli toprak alkali iyonlarını temsil eder (Sr^{+2} , Pb^{+2} , Ca^{+2} ve Ba^{+2} , Ag^+ , K^+ , Li^+ ve Na^+ gibi). Perovskite manganit bileşiklerin A ve B- bölgesine yapılacak farklı elementlerin katkılanması sonucunda elde edilen bileşiklerin fiziksel özelliklerinde kayda değer değişikliklerin meydana geleceği bilinmektedir çünkü ideal bir peroksit yapısına sahip olan $LaMnO_3$ manganit bileşiğinde Mn iyonları ile altı adet bağ yapan oksijen atomları (oktahedral yapı) arasındaki Mn-O-Mn bağ açısı 180 derecedir. Ayrıca, bu bileşik içerisindeki tüm Mn iyonları yük dengesinden dolayı +3 değerliğe sahiptir (Şekil 1.2). Katkılama sonucu elde edilen $(A_{1-x}B_x)MnO_3$ bileşiğinde ise, yük dengesindeki bozulmadan dolayı Mn iyonları hem +3 hem de +4 değerlik alabilirler (Şekil 1.3). Bu durum, 180 derece olan ideal Mn-O-Mn bağ açısının küçülmesine neden olarak yalıtkan özellik gösteren $LaMnO_3$ bileşiğinin, katkılama sonucunda Mn iyonlarının yeni bileşik içerisindeki karışık değerliğe sahip olmasından dolayı iletkenlik özellik kazanmasına neden olur.



Şekil 1.2. İdeal kübik LaMnO_3 perovskite yapısı ve oktahedral bağlanma (MnO_6)



Şekil 1.3. Bozulmuş $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)\text{MnO}_3$ perovskite yapısı ve oktahedral bağlanma (MnO_6)

1.3. Manganit Bileşiklerdeki Karışık Durumdaki Elektron Yük Dengesi

$A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$ formunda tanımlanan peroksit bileşiklerinde, B katyonu olarak Mn iyonu ve A katyonu olarak ise bir nadir toprak elementi yer almaktadır. A-bölgesine yapılan farklı değerliğe sahip element katkılanması sonucu oluşan bileşiğin formülü, $(A_{1-x}B_x)MnO_3$ şeklinde yazılabilmektedir. Elde edilen bu bileşik oldukça farklı kristal simetrilere (ortorombik, tetragonal v.b.) sahip olabilmektedir. Perovskite yapıdaki +3 değerlikli La iyonu ile, +2 değerlikli alkalin grubu elementlerinden herhangi biri (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ve Sr^{2+}) ile kısmen yer değiştirildiği zaman, yapıdaki Mn^{3+} iyonlarının bir kısmı yük dengesini sağlamak için, +2 değerlikli element katkısı kadar Mn^{+3} iyonunu Mn^{+4} iyonuna dönüşür. Benzer durum +1 değerlikli element katkılanması için de geçerlidir. Bu durumda da +1 değerlikli element katkısının iki katı kadar Mn^{+3} iyonu Mn^{+4} iyonuna dönüşür. Yük dengesini sağlamak için meydana gelen bu olaylar, Mn iyonlarının artı üç (Mn^{3+}) ve artı dört (Mn^{4+}) değerliklerini birlikte içerdiği karışık değerlikli durum olarak adlandırılır. Sonuç olarak, bileşik içinde mangan iyonlarının Mn^{+3} ve Mn^{+4} olarak farklı değerlikte var olmaları, bileşiklerin fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynadığı bilinmektedir (Zener, 1951).

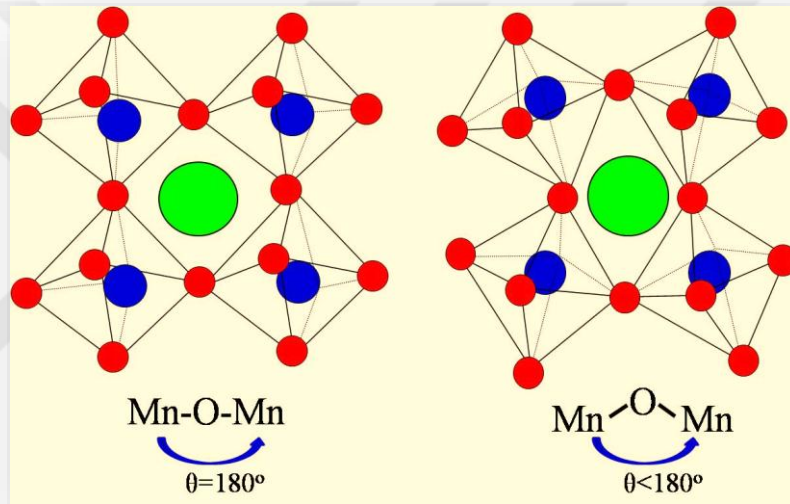
1.4. Perovskite Manganitlerin Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

$LaMnO_3$ formundaki manganit bileşiklerindeki yük dengesinden dolayı oktahedraller içerisindeki Mn-O-Mn bağlanması elektron transferini engellemektedir çünkü bu bağdaki tüm Mn iyonları +3 değerliğe sahiptir. Bu nedenle bu bileşikler genellikle yalıtkan ve antiferromanyetik özellikler sergilemektedirler. Ancak katkılı $(A_{1-x}B_x)MnO_3$ manganit bileşiklerde ise, Mn iyonlarının karışık durumda olmaları nedeniyle, Mn-O-Mn bağlanmasını oluşturan Mn iyonları farklı değerlik alabilmektedirler. Bunun sonucunda da farklı değerliğe sahip Mn iyonları arasında oksijen aracılığı ile elektron transferi gerçekleşmekte ve bu durumda bileşik ferromanyetik ve iletkenlik özellik kazanmaktadır. Perovskite manganit bileşiklerin manyetik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar 1955'li yıllara dayanmaktadır. $La_{1-x}A_xMnO_3$ bileşiğinin manyetik özellikleri, yüksek derecede, yapısında bulunan Mn

iyonlarının değerkiliklerine ve bunların oranlarına (Mn^{+3}/Mn^{+4}) bağılıdır. Bu oran, A-bölgesinde yer alan La iyonlarının +1 veya +2 değerklikli başka bir iyonla belirli oranlarda değıştirilmesi sonucunda değimektedir. Karışık değerklikli durum olarak adlandırılan bu durumda, kristal yapı içerisinde $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+3}$, $Mn^{+4}-O^{2-}-Mn^{+4}$, $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$ ve $Mn^{+4}-O^{2-}-Mn^{+3}$ gibi farklı manyetik özelliklere sahip etkileşmeler meydana gelebilmektedir. Bu etkileşmenin oranı ve birbirlerine göre baskınlığı, bileşiklerin manyetik özelliklerini belirlemede oldukça önemli rol oynar. Bileşiklerin manyetik özelliklerinde iyileştirmeler sağlamak ve manyetik özelliklerinde meydana gelecek değışimleri ortaya koymak için, farklı oranlarda değışik özelliklere sahip element katkılarını yapılarak çalışmalara devam edilmektedir. Özellikle $La_{1-x}A_xMnO_3$ bileşğinde +2 değerklikli element katkılarında, $x=0.33$ katkılama miktarında, bileşiğin en iyi manyetik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu değerin, +1 değerklikli element katkılarında ise $x=0.165$ olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Ancak, aynı katkı miktarına sahip farklı element katkılarının, bileşiklerin manyetik özellikleri üzerinde farklı etkiler yarattığı da yapılan çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Bunun nedeni olarak, katkı yapılan elementin sahip olduğu iyonik yarıçap nedeniyle (koordinasyon sayısına göre bu değerk değışmektedir), kristal yapı içerisinde meydana getirdiği yapısal değışiklikler öne çıkmaktadır. Kısaca bileşiklerin manyetik özelliklerini açıklarken sadece Mn^{+3}/Mn^{+4} değerkinin önemli olmadığını, bunun dışındaki diğerk faktörleri de hesaba katmak gerektiğini söylemek mümkündür.

ABO₃ yapısına katkılanan elementin değerliğine ve katkı miktarına bağlı olarak, elde edilen bileşikler içerisinde kristal yapıyı bozacak değişiklikler meydana gelmektedir. Özellikle A-bölgesinde bulunan La yerine yapılan +1 veya +2 değerlikli element katkılanmasına bağlı olarak, bileşik içerisindeki perovskite yapının A-bölgesinde bulunan elementlerin yarıçaplarının birbirlerinden farklı olmasından kaynaklanan bir uyumsuzluk meydana gelir. Bu katkı, benzer şekilde, katkılanan elementin değerliğine ve miktarına bağlı olarak da bileşik içerisindeki Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ iyonlarının sayısını da değiştirmektedir. Bu durum, ideal olarak 180 derece olan Mn-O-Mn bağ açısının azalarak değişmesine neden olmaktadır (Şekil 1.4.) Çünkü, bileşik içerisindeki

Mn^{+3} 'ün ($Mn^{+3}=0.645 \text{ \AA}$) iyonik yarıçapının Mn^{+4} 'ten ($Mn^{+4}=0.530 \text{ \AA}$) daha büyük olması, Mn-O-Mn bağ açısının ideal durumundan saparak MnO_6 oktahedralinde ciddi bozulmalara yol açmaktadır. MnO_6 oktahedral bozulması, manganit bileşiklerin perovskite yapılarında meydana gelen küçük çaptaki değişiklikler olarak bilinmektedir. Bu bozulmaya bağlı olarak oktahedral yapıdaki Mn-O bağ uzunlukları ile Mn-O-Mn bağ açısında meydana gelen değişiklikler bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri kayda değer bir şekilde değiştirmektedir. Kristal örgü simetrisi ve örgü parametrelerinde meydana gelen değişikliklerin bir kısmı yapıdaki MnO_6 oktahedral yapısının bozulması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 1.4. MnO_6 Oktahedral Büzülme, a) ($\theta=180^\circ$) ideal durum, b) ($\theta<180^\circ$) bozulmuş durum

1.6. Goldschmidt Tolerans Faktörü

ABO_3 perovskite yapıdaki A ve B-bölgelerine yapılan farklı element katkılarının sonucunda bileşiklerin kristal yapılarının kararlı olup olmadığı, perovskite yapının korunup korunmadığı ve kristal yapıda meydana gelen değişikliklerin iyonik yarıçap değerlerine nasıl bağlı olduğu 1926 yılında "Goldschmidt tolerans faktörü" hesaplamasıyla açıklanmıştır (Goldschmidt, 1926). Bu hesaplamayı Goldschmidt, kübik yapıdaki ideal perovskite bileşiğinin birim hücresindeki atomların bulundukları simetri geometrisini hesaba katarak yapmıştır.

Şekil 1.5.'te kübik yapının tabanını gösteren her bir kenar uzunluğu “a” olan kare yüzey, bu yüzeydeki köşelerde A-bölgesi atomları ve merkezde oksijen atomu görülmektedir. İki köşedeki A-bölgesi atomu arasına çizilen köşegen $\sqrt{2}$ a, iki A-bölgesi atomunun yarıçapları ile oksijen atomunun çapının toplamı alınarak,

$$\sqrt{2}a=2r_A+2r_O \quad (1.1)$$

denklemleri ile yazılır.

Şekil 1.5.'de görülen, kenar uzunluğu “a” olan kare yüzeyde, perovskite içerisinde küpün merkezinde bulunan bir B-bölgesi atomundan, komşu perovskitein merkezinde bulunan diğer B-bölgesi atomuna uzunluğu a olan bir doğru çizilirse, bu doğru iki B-bölgesi atomunun yarıçapı ile bir A-bölgesi atomunun çapının toplamı cinsinden,

$$a = 2r_A + 2r_B \quad (1.2)$$

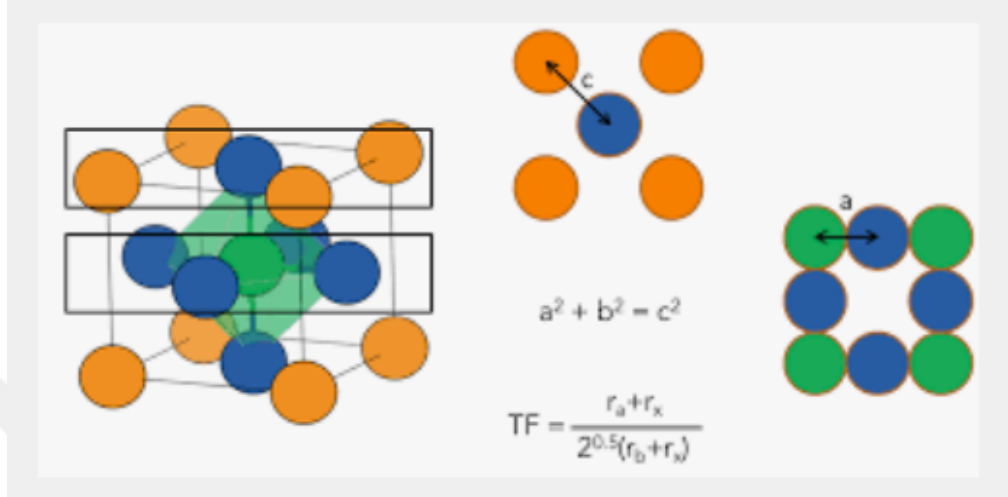
şeklinde ifade edilir. A ve B-bölgesinde yapılan katkılamaya göre, farklı iyonik yarıçapa sahip olan atomların olacağı göz önüne alınacağından, bu atomların ortalama iyonik yarıçapları sahip olacakları koordinasyon sayısı göz önünde bulundurularak hesaba katılır. Denklem (1.1) ve denklem (1.2) birbirine bölünürse, denklem (1.3) ile verilen ve “t” ile gösterilen Goldschmidt tolerans faktörü formülü elde edilir.

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (1.3)$$

Bu denklemde $\langle r_A \rangle$, A-bölgesinde yer alan atomların iyonik yarıçap ortalamasını, $\langle r_B \rangle$ ise, B-bölgesinde yer alan atomlarının ortalama iyonik yarıçapını ve $\langle r_O \rangle$ da oksijen iyonunun iyonik yarıçapını göstermektedir.

Jonker ve Santen (Jonken, 1950) çalışmalarında, LaMnO_3 perovskite yapısına ait tolerans faktörünün, $t=1$ olması gerektiğini bulmuşlardır. Bu bileşiğe yapılan farklı iyonik yarıçapa ve değerliğe sahip elementlerin katkılanması sonucunda elde edilen tolerans faktörü değerinin, $0.89 < t < 1$ aralığında bulunması durumunda perovskite yapının bozulmadığını bulmuşlardır. Kararlı bir perovskite yapı için tolerans faktörü değeri $t=1$ (kristal yapı kübik) ve Mn-O-Mn bağ açısı 180° olmalıdır. Tolerans faktörünün değeri 0.96 ile 1 arasında elde edilir ise ($0.96 < t < 1$), kübik yapı değişikliğe

uğrayarak rhombohedral yapıya dönüşmektedir. Ayrıca t 'nin 0.96'dan daha küçük bir değerinde ise ($t < 0.96$) kristal yapı, ortorombik kristal yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Tokura, 2006).

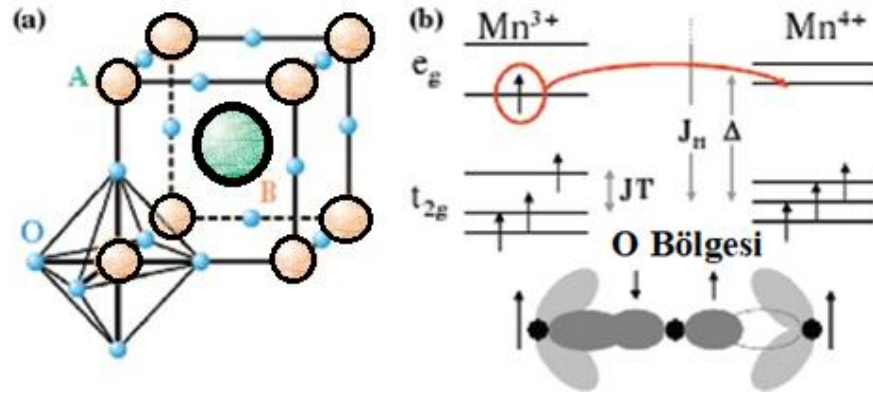


Şekil 1.5. Goldschmidt tolerans faktörünü hesaplamasında kullanılan geometrik yüzeyler

1.7. Çiftli Değiş-Tokuş (Double-Exchange, DE) Etkileşmesi

Bu manyetik etkileşme türü ilk defa 1951 yılında Zener (Zener,1951) tarafından üç-boyutlu atomlar arasındaki manyetik etkileşimlerle ilgili ileri sürdüğü teoriyle ortaya atılmıştır. Zener bu teoride, Mn-O bağına sahip iki iyonun elektron spinlerinin paralel olduğu durumda, yük taşıyıcı elektronların bu iki iyon arasında geçiş yapabileceğini açıklamıştır. LaMnO_3 genel formuna sahip bileşikler, A-bölgesine katkı yapılmadığı durumlarda, elektriksel özellik olarak yalıtkan, manyetik özellik olarak da antiferromanyetik davranışı göstermektedirler. Bu durum, kristal yapıda yer alan tüm mangan atomlarının +3 değerlikte olması ($\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$) ve perovskite yapıdaki manyetik etkileşmelerin tamamının $\text{Mn}^{+3}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{+3}$ şeklinde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak, üretim aşamasından kaynaklı oksijen stokiyometrelerindeki sapmalara bağlı olarak, bazı durumlarda Mn^{4+} atomları kristal yapıda bulunabilmekte ve bileşik oldukça düşük sıcaklıklarda da olsa, ferromanyetik özellik sergileyebilmektedir.

LaMnO₃ genel formundaki perovskite bileşiklerindeki La yerine, +1 veya +2 değerliğe sahip bir element katkılanması yapılması sonucunda elde edilen bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri Mn iyonlarının karışık durumda bulunmalarından dolayı değişmektedir. A-bölgesine yapılan katkı elementi +1 değerliğe sahip ise, katkı miktarının iki katı kadar Mn³⁺ atomu Mn⁴⁺ atomuna dönüşür ($\text{La}_{1-x}^{+3}\text{A}_x^{+1}\text{Mn}_{1-2x}^{+3}\text{Mn}_{2x}^{+4}\text{O}_3^{-2}$). Biraz farklı olarak, +2 değerlikli element katkılanmasında ise, katkı miktarı kadar Mn³⁺ atomu Mn⁴⁺ atomuna dönüşür ($\text{La}_{1-x}^{+3}\text{A}_x^{+2}\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3^{-2}$). Bu durumlarda katkılanan elementin değerliğine ve miktarına bağlı olarak manganit bileşikler içerisinde farklı miktarlarda Mn⁴⁺ atomları meydana gelir (Şekil 1.6.). Bu durumda, Mn³⁺-O⁻²-Mn³⁺, Mn⁴⁺-O⁻²-Mn⁴⁺, Mn³⁺-O⁻²-Mn⁴⁺ ve Mn⁴⁺-O⁻²-Mn³⁺ gibi farklı manyetik özelliklere sahip manyetik etkileşmelerin, bileşikler içerisinde meydana gelme ihtimalleri ortaya çıkar. Bu etkileşmeler içerisindeki Mn³⁺-O⁻²-Mn⁴⁺ ve Mn⁴⁺-O⁻²-Mn³⁺ değiş-tokuş etkileşmeleri, kristal yapı içerisindeki elektronların serbestçe hareket etmelerine olanak sağlar ve bileşiklerin belli bir kritik sıcaklık değerinin aşağısındaki sıcaklıklarda ferromanyetik ve iletkenlik özellik kazanmalarına neden olurlar.

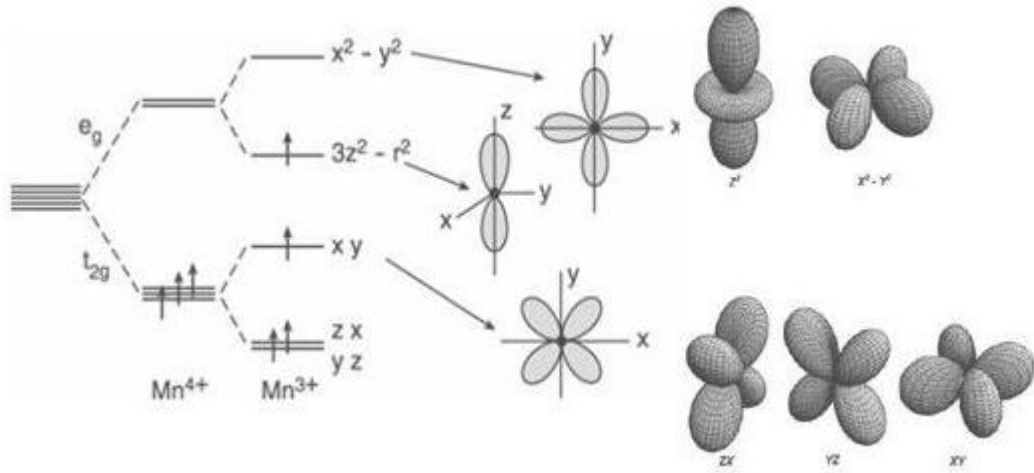


Şekil 1.6. Mn³⁺ iyonların O iyonları aracılığıyla Mn⁴⁺ iyonuyla bağ yapması ve çiftli değiş tokuş mekanizması, (Alvarez Mino, 2010)

1.8. Süper Değiş-Tokuş (Super-Exchange) Etkileşmesi

Süper değiş-tokuş etkileşim mekanizması, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ genel formuna sahip olan manganit bileşiklerinde, A-bölgesindeki minimum ve maksimum katkılanmalarda

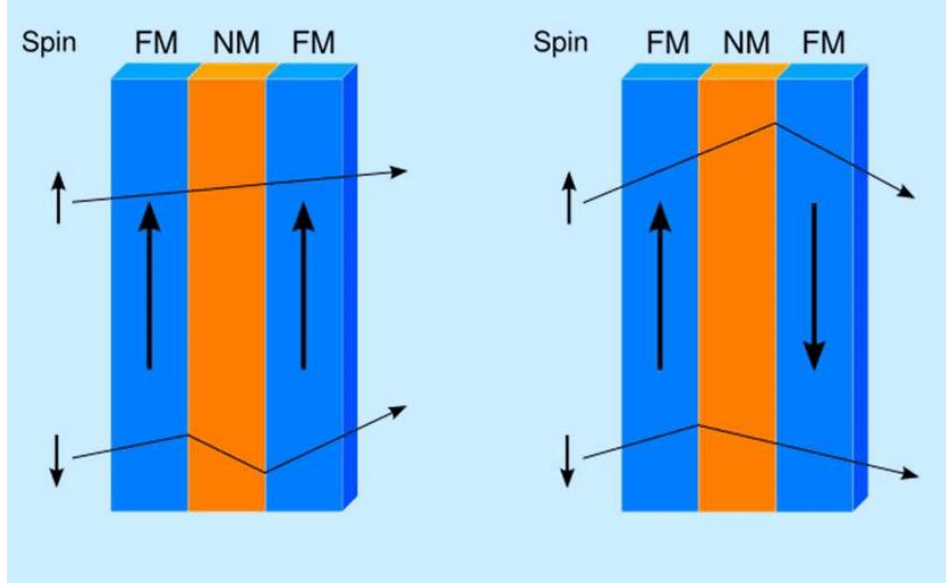
($x=0$ ve $x=1$) ortaya çıkan bir manyetik etkileşme türüdür. Bu etkileşmeler, perovskite manganit bileşiklerin oktahedral yapısının merkezinde yer alan Mn iyonlarının, Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} ve/veya Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+} olarak bir araya gelmesi ile gerçekleşir. Bu etkileşme, A-bölgesine herhangi bir katkılama yapılmazsa ($x=0$) Mn^{3+} 'lerin, maksimum katkılama yapıldığında ($x=1$) ise Mn^{4+} 'lerin birbirleriyle yapmış oldukları manyetik etkileşmeler sonucu oluşur. Maksimum ve minimum katkılama değerleri arasında katkılama yapıldığında ise ($0 < x < 1$), hem ferromanyetik (Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} ve Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{3+}) hem de antiferromanyetik (Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{3+} , Mn^{4+} - O^{2-} - Mn^{4+}) etkileşmelerin bir arada olma ihtimali oldukça yüksektir. Antiferromanyetik özelliğe sahip bu etkileşmeyi, ferromanyetik özellik gösteren çiftli değiş-tokuş etkileşmesinden ayıran en önemli fark, elektronların geçişleri sırasında enerji seviyelerinde herhangi bir değişme olmamasından kaynaklanmaktadır. Antiferromanyetik süper değiş-tokuş etkileşmesinin meydana gelişi Şekil 1.7.'de verilmiştir. Burada açıkça görüldüğü üzere, Mn^{3+} iyonlarının 3d orbitalinde yer alan bir elektronun O^{2-} p orbitali yardımıyla başka bir Mn^{3+} iyonunun 3d enerji seviyesine geçiş yapması sonucunda meydana gelen etkileşme sadece antiferromanyetik olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 1.6. Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonlarının d- orbital düzlemleri (Lampis, 2008)

1.9. Manyeto Direnç Özellikler (Magnetoresistance, MR)

Bir malzemeye manyetik alan uygulanması sonucunda malzemenin direncinde meydana gelen değişim, manyeto direnç olarak adlandırılır. Bu özellik bütün metalik malzemelerde gözlenmesine karşın, direnç değişimleri malzemelerin manyetik özelliklerinden bağımsız bir şekilde oldukça farklı olarak meydana gelmektedir. Anizotropi, tane büyüklüğü, tane sınırları, kristal simetri, bileşiklerin sitokiyometrilere, kristal yapıdaki atomik dizilimler de bu etki üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır (Gunnarsson, 2002). Elementlerde ve bileşiklerde farklı özellik sergileyen klasik MR özellikler (devasa manyetodirenç, CMR), malzemenin iç doğasının sonucu olarak ortaya çıkarken; daha yüksek değerler gösteren devasa değerlerdeki manyeto direnç (giant magneto resistance, GMR) ise, malzeme üzerindeki dış etkilerin baskısı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir örneğin sahip olduğu doğal iç manyetizasyonuna paralel ya da dik olarak manyetik alan uygulanırsa, anizotropik manyeto direnç etkisi ortaya çıkar. Özellikle ferromanyetik bileşiklerde gözlenen bu durum, malzemelerin spinleri çok küçük bir alanla kolayca alan yönünde yönlendirilebilir olmalarından kaynaklanmaktadır. Özellikle bu etki, taneleri bakımından homojen olmayan ve yapısal olarak da amorf özellik gösteren bileşiklerde yaygın olarak gözlenir. Bu tür malzemelerin sahip oldukları spin düzenlenmeleri oldukça karışık ve rastgeledir. Bu bileşiklere dışarıdan bir manyetik alan uygulandığı zaman, rastgele yönelmiş spinler artan alana bağlı olarak aynı yönelime sahip olmaya zorlanırlar. Bu işlemin sonucunda zorlama ile de olsa iletkenlik özellik artar ve GMR etkisi gözlenir (Şekil 1.8.). Bu olayın fiziksel mekanizmasını şu şekilde açıklamak mümkündür; Herhangi bir alan uygulanmadığı zaman, birbirlerine yakın ferromanyetik özellik gösteren katmanlar arasında zayıf antiferromanyetik etkileşmelere bağlı olarak, spinleri katmanlarda birbirlerine ters olan iletim elektronlarının oluşturduğu akımlar ters yönlü olacaktır. İletkenlik mekanizmasını olumsuz olarak etkileyen bu durum yüksek direnç değerlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumdaki malzemeye bir dış alan uygulandığı zaman ise, ferromanyetik özellik gösteren tabakalardaki spinler yönelimi birbirlerine paralel olacak şekilde oluşur. Bu durumda serbest elektronlar hareketleri sırasında tabakalar arasında herhangi bir saçılmaya uğramadan hareket ederler, bu durumda malzemenin iletkenlik özellikleri artar.



Şekil 1.7. GMR'nin genel şematik gösterimi

Yapılan çalışmalarda, polikristal yapıdaki perovskite manganit bileşiklerinin de ($L_{1-x}A_x \text{MnO}_3$) yüksek manyeto direnç özellikleri gösterdiği bulunmuştur. Perovskite manganit bileşiklerin, A-bölgesine çok küçük katkılama yapıldığında, manyetik özelliklerinin oldukça değiştiği bilinmektedir. Manyetik özelliklerine ek olarak da bu bileşikler oldukça yüksek değerlerde manyeto direnç özellik göstermektedirler. Bu değerler oldukça yüksek olduğu için, bu bileşiklerin gösterdiği manyeto direnç özelliği, devasa manyeto direnç (GMR) olarak adlandırılmaktadır. Manganit bileşiklerin gösterdiği GMR etkisi, paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığına yakın değerlerde ortaya çıkar ve uygulanan dış manyetik alanın değerine göre farklılık gösterir. Eğer bileşik ferromanyetik olarak doyuma ulaşmış ise GMR etkisindeki artış, azalma eğilimine girer.

Manyeto direnç değerinin değişimi yüzde olarak;

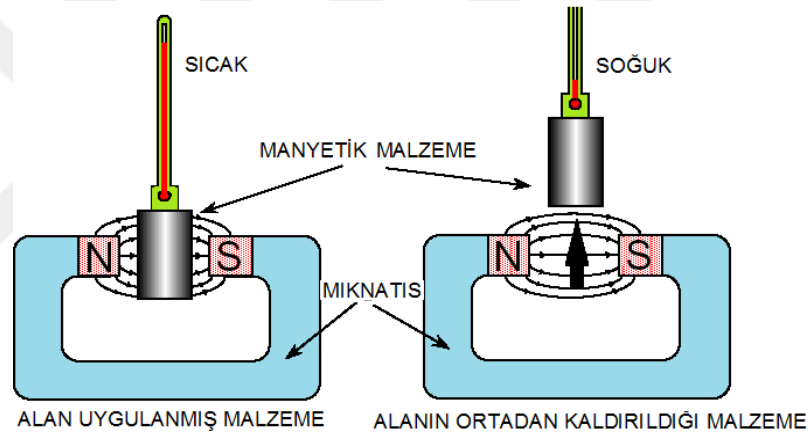
$$\% MR = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \times 100 = \frac{[\rho_H - \rho_0]}{\rho_0} \times 100 \quad (1.4)$$

formülü ile hesaplanır. Formüldeki ρ_H belli bir dış alan uygulandığında elde edilen öz direnç değerini ve ρ_0 ise sıfır manyetik alan altındaki öz direnç değerini temsil etmektedir. Direnç değerindeki artışın aşağı ve yukarı olma durumuna bağlı olarak, manyeto direnç değeri pozitif ya da negatif değerler alabilir. Bu değişim bileşiklerin

sahip oldukları tane yapısına, yapısal özelliklere, kristal simetrilere bağlı olacağı için, manganit bileşiklerin manyeto direnç özellikleri birbirlerinden oldukça farklı eğilim göstermektedir.

1.10. Manyetokalorik Etkinin Tanımı

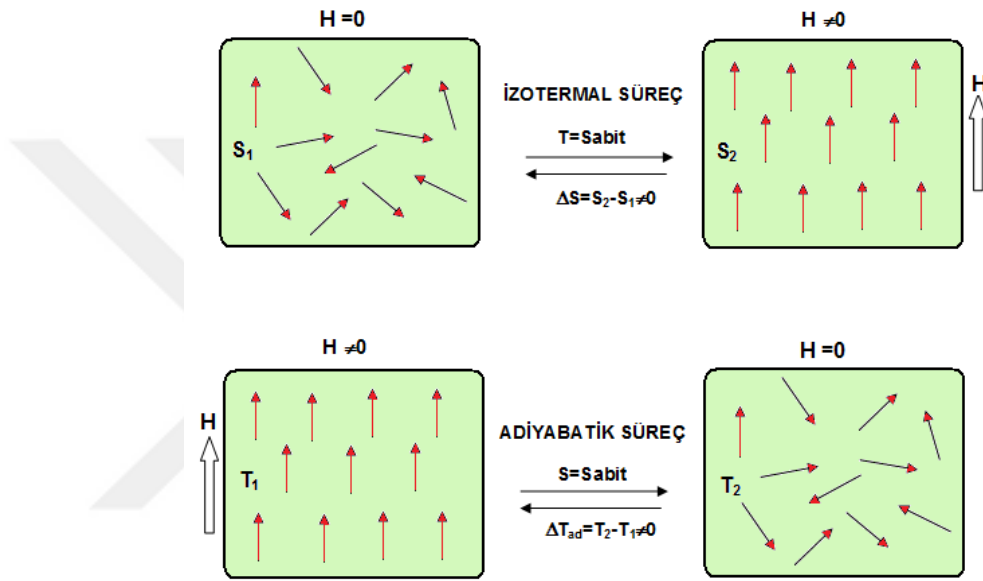
Adiyabatik koşullar içinde, uygulanan dış manyetik alan içine giren manyetik malzemenin, entropisindeki değişimden kaynaklı meydana gelen adiyabatik sıcaklık değişimine manyetokalorik etki (MKE) denir.



Şekil 1.8. Manyetik alan uygulanan bir manyetik maddede meydana gelen sıcaklık değişimleri

Çevresi ile ısı alışverişi olmayacak şekilde izole edilmiş manyetik malzemeye manyetik alan uygulanırsa, malzeme çevresinden ısı alır veya çevresine ısı verir (Şekil 1.9.). Alan uygulanmadan önce rastgele yönelmiş olan, malzemenin manyetik momentleri, uygulanan dış alan ile aynı doğrultuda yönelmeye zorlanırlar ve bu durum rastgele halde bulunan durumdan daha düzenli olur. Buna bağlı olarak, termodinamik düzensizliğinin bir ölçüsü olan malzemenin entropisi, sistemin daha düzenli bir yapı oluşturmasından dolayı azalır. Sistem, azalan entropisini eski durumuna döndürebilmek için, sıcaklığını yükseltmek zorunda kalır ve malzeme etrafından ısı alarak, çevresinin soğumasına neden olur. Bu prensip manyetik soğutma teknolojinin temelini oluşturur.

Manyetokalorik etki, malzemeye manyetik alanın uygulanması ve kaldırılmasını içeren iki farklı durumda meydana gelir. Birinci durum izotermal, ikinci durum ise adiabatik süreçtir. İzotermal süreçte sabit sıcaklıkta malzemeye manyetik alan uygulanarak manyetik momentlerin alan yönünde yönelmeleri sağlanır ve böylece sistemin manyetik entropisi azalır. İkinci durum olan adiabatik süreçte ise, manyetik alan kaldırılır ve buna bağlı olarak manyetik momentler rastgele dağılım sergilerler ve böylece malzemenin sıcaklığı azalır (Şekil 1.10.).



Şekil 1.9. Manyetik bir malzemeye, manyetik alanın uygulanmasını (izotermal) ve kaldırılmasını (adiyabatik) gösteren süreçler

1.11. Dolaylı Ölçüm ile Manyetokalorik Etkinin Hesaplanması

Dolaylı ölçüm tekniği ile deneysel olarak manyetik entropi değişimleri (ΔS_M), malzemeye uygulanan manyetik alan ile elde edilen mıknatıslanma ($M-H$) değerleri kullanılarak hesaplanabilmektedir. ΔS_M 'in nümerik olarak hesaplanabilmesi için,

$$\Delta S_M(T)_{H,P} = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad 1.5$$

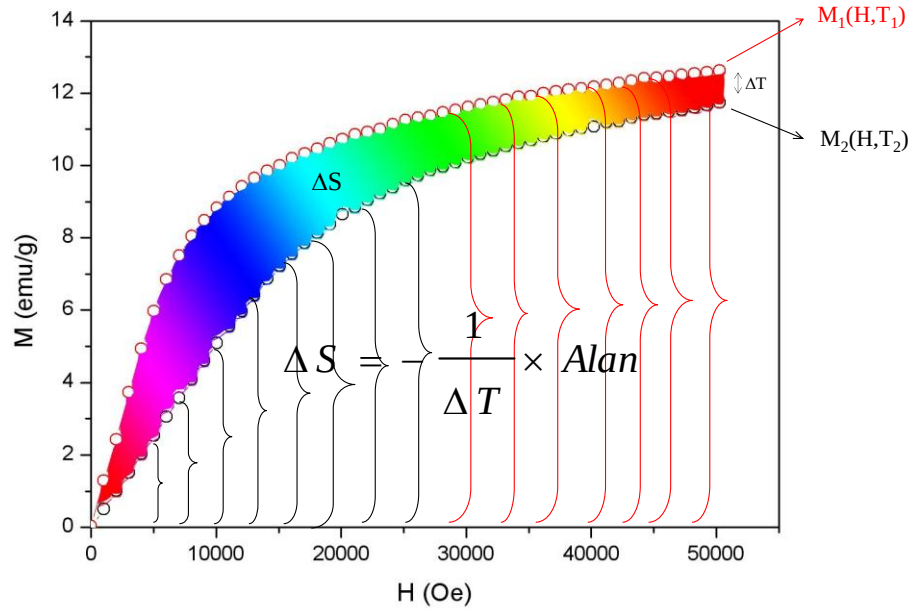
Eşitliğini temel alarak aşağıdaki formül geliştirilmiştir;

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad 1.6$$

Bu eşitlikten faydalanarak ΔS_M değerini hesaplamak için, öncelikle malzemelerin paramanyetik-ferromanyetik manyetik faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi gerekir. Daha sonra, Curie geçiş sıcaklığının altında ve üstündeki belirlenen sıcaklıklarda (sıcaklık artışı sabit tutularak) malzemeye manyetik alan (H) uygulanır ve mıknatıslanma (M) değerleri elde edilerek, her bir sıcaklık değeri için M-H grafikleri çizilir (Şekil 1.11). 1.6 formülü, tüm toplam integral hesabına çevirip, M-H grafikleri üzerinde uygulanırsa, ΔS_M i hesaplamak mümkün olur. Bu hesaplama yapılırken, T ve T+ ΔT gibi iki farklı sıcaklık aralığındaki, M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak, T+ $\Delta T/2$ sıcaklık aralığına karşılık gelen ΔS_M değişimi;

$$\Delta S_M(T + \frac{\Delta T}{2}, H) \cong \frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad 1.7$$

formülüyle bulunur.



Şekil 1.10. Manyetik alana karşı (H) mıknatıslanma (M) eğrileri kullanılarak yapılan entropi hesabının şematik gösterimi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Geleneksel soğutma teknolojilerine alternatif olma potansiyelleri olarak ortaya çıkan manyetik soğutma teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar, artan bir ivme ile devam etmektedir. Geleneksel soğutma sistemlerinde soğutma ve ısıtma aşamaları, sıvı-gaz arasındaki hal değişiminden yararlanılarak gerçekleştirilmektedir. Oysaki manyetik soğutma, geleneksel sıkıştırılmaya dayalı soğutma sistemlerinden farklı olarak, soğutucu olarak kullanılan malzemenin hal değiştirmesine dayanmaktadır. Burada meydana gelen hal değişimi, katı-sıvı-gaz arasında meydana gelen değişimden farklı olarak, soğutucu elemanı olarak kullanılan manyetik malzemenin, farklı manyetik fazlara dönüşmesinden dolayı sıcaklığını değiştirmesi prensibine dayanmaktadır (manyetokalorik etki; MKE). MKE ilk defa saf demir üzerinde yaptığı çalışmalar sonrasında Warburg (1881) tarafından bulunmuştur. Benzer etkiyi paramanyetik tuzlar ile çalışan, Debye (1926) ve Giauque (1927) gözlemlemişlerdir. Bu araştırmalardan sonra bu konu üzerine yapılan çalışmalar azalmıştır. Ancak Karl Gschneidner Jr. ve Vitaly Pecharsky'nin (1997), Gd tabanlı $Gd_5Si_2Ge_2$ alaşımının oda sıcaklığı civarında manyetik soğutucu (MS) elemanı olarak kullanılabilme potansiyelini keşfetmesini takiben Gd_5Si_4 (Phan ve Yu, 2007) ve Gd_5Ge_4 (Hien ve Thuy, 2002) alaşımları üzerine yapılan araştırmalar Gd tabanlı alaşımlar üzerine yapılan çalışmaların tekrar yoğunlaşmasına neden olmuşlardır (Morelli vd., 1996; Guo vd., 1997). Gd tabanlı olarak üretilen alaşımların, üretim aşamalarında karşılaşılan zorluklar, saf nadir toprak elementlerinin kullanılmasından dolayı kilogram başına üretim maliyetlerinin oldukça yüksek olması (yaklaşık 3000 Avro/kg), Gd ve Gd alaşımlarının soğutucu elemanı olarak kullanılabilme potansiyelleri engelleyen önemli sebeplerden bazılarıdır. Bu tür zorluklardan dolayı, bilim insanları daha kolay üretilen, üretim aşamaları ve kullanılan başlangıç malzemeleri pahalı olmayan yeni bileşikler bulmak için yoğun çalışmalar yapmışlardır. Son yıllarda sözü edilen bileşik olarak oksit bileşikler olarak, manganit bileşikleri oldukça ilgi çekmiş ve bu bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığı civarında

manyetik faz geçişine sahip ve teknolojik açıdan uygun $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ve Pb gibi +2 değerlikli veya $\text{Na}, \text{Li}, \text{Ag}, \text{K}$ gibi +1 değerlikli elementler) formundaki manganit bileşiklerinin yeterince yüksek MKE gösterdiği bulunmuştur (Phan vd., 2005; Ulyanov vd., 2006; Kouba vd., 2008). Bu bileşikler, Gd ve Gd tabanlı diğer alaşımlarda meydana çıkan bazı olumsuzlukların görülmemesi nedeniyle, bu bileşiklerin kullanılacağı soğutma sistemlerinin ticari yönden geliştirilmesinin mümkün olacağı kanısı oluşmuştur. Bu bileşiklerin oda sıcaklığı civarında sergilediği manyetik entropi değişimleri (ΔS_M), paramanyetik ferromanyetik faz geçiş sıcaklıkları ($\text{Curie sıcaklığı} = T_C$) ve teknolojik uygulamalarda önemli bir parametre olan bağlı soğutma güçleri ($\text{Relative Cooling Power} = \text{RCP}$), Gd veya Gd tabanlı saf bileşiklerinki ile kıyaslanabilir büyüklüktedir. Genellikle $\text{R}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3$ formunda bulunan manganit bileşikler perovskite yapıdadırlar ve antiferromanyetik, yalıtkan özellikler gösterirler. Fakat bileşiklerin R bölgesine yapılan katkılamalara bağlı olarak $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = +1$ veya +2 değerlikli alkali ve alkali toprak elementi) formunda üretildiklerinde, katkı yapılan elementin özelliklerine (değerlik, katkı miktarı, iyonik yarıçap gibi) bağlı olarak ferromanyetik ve iletken özellikler kazanırlar. Katkı yapılan elementlerin farklı özelliklere sahip olmaları, üretilen bileşiklerin de birbirlerinden farklı manyetik, elektriksel ve yapısal özellikler kazanmaları bu bileşikler üzerinde yapılan çalışmaları önemli ve ilginç kılmaktadır. Lantan ve parasedyum tabanlı manganit bileşiklerle yapılan çalışmalarda, MKE'nin ve çalışma sıcaklığının optimize edilebileceği ortaya çıkarılmıştır. Ancak, hala MKE ve çalışma sıcaklık aralığının oda sıcaklığındaki uygulamalar için optimize edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, RMnO_3 bileşiğine katkı yapılan aynı değerlikli farklı elementlerin (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} gibi) manyetik özelliklerinin (T_C , MKE) birbirlerinden farklı olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle çeşitli parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen bileşiklerle, oda sıcaklığında manyetik soğutmada kullanılma potansiyeli olan bileşiklerin üretilmesi için çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Ayrıca literatürde A-bölgesi dışında (La yanına), B-bölgesine (Mn yanına) yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Bu çalışmalarda bileşiklerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklıklarında ve MKE değerlerinde olumlu/olumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle B-bölgesine katkılama yapılan elementlerin (Ni, Cu, Fe, Mo, Cr gibi), bileşikler içerisindeki değerlik durumu hala dikkate değer çalışma konusu olarak ortaya çıkmıştır. Çünkü bu elementlerin Mn gibi farklı değerlik almaları çalışılmalarda ilginç sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Bileşiklerin Üretilmesi

Bu doktora tezinde yer alan bileşiklerin tamamı, istenilen kompozisyonuna uygun olarak tartılan (stokiyometrik oranda) tozların, suda kolay çözülen nitrat tuzları kullanılarak, standart sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntemde, oksitli olan kimyasallar asitle, nitratlı olanlar ise saf su ile çözündürülür. Çözülen tozlar ve nitratlar bir beherde toplanarak yaklaşık 300 °C ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ısıtılmıştır. Belirli oranlarda sitrik asit ve etilen glikol eklenerek (1 mol metal için 10 mol etilen glikol, 10 mol sitrik asit) elde edilen karışım 300-370 °C sıcaklık aralığında su ve asitleri ortamdan uzaklaştırmak için jel kıvamı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Sol-jel ile malzeme üretim süreci, Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Elde edilen jelimsi çökeltinin kurumasına kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Kuruyan çökelti, 600 °C sıcaklıkta 12 saat kül fırında (Şekil 3.2.) yakılmıştır. Böylece, malzeme içindeki organik bileşikler çökeltiden uzaklaştırılarak homojen toz bileşikler elde edilmiştir. Daha sonra, bu toz bileşikler yaklaşık bir saat agat havanlı otomatik öğütme makinesinde öğütülmüştür. Son olarak toz malzemeye şekil vermek için hidrolik baskı kullanılarak, 6-7 ton basınç altında 13 mm çapında 2 mm kalınlığında tabletler hazırlanmıştır. Elde edilen tabletlere, programlanabilir fırın yardımıyla 1000 °C'de ısıl işlem (sinterleme) uygulanmıştır. Sinterleme işlemi, bileşiklerin kristalleşmelerini sağlamak, atomlar arası bağları kuvvetlendirmek, polikristalleri meydana getirmek ve kristal kusurlarını ortadan kaldırmak için yapılmaktadır. Alaşımların sinterleme işlemleri, 1700 °C'ye kadar çıkabilen, programlanabilir PROTHERM marka silindirik fırın kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.3.). Bu işlemler, oda sıcaklığından 1000 °C'ye dakikada 5 derecelik artışla ve dakikada 5 derecelik azalışla da oda sıcaklığına inilerek yapılmıştır. Tez kapsamında çalışılan tüm bileşikler, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim elemanlarından oluşan, "Manyetik Malzeme Grubu" tarafından sol-jel yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel üretim aşamalarının görselleri



Şekil 3.2. Protherm marka, 1400 °C'ye kadar çıkabilen kül fırın



Şekil 3.3. Protherm marka, 1700 °C'ye kadar çıkabilen silindir fırın

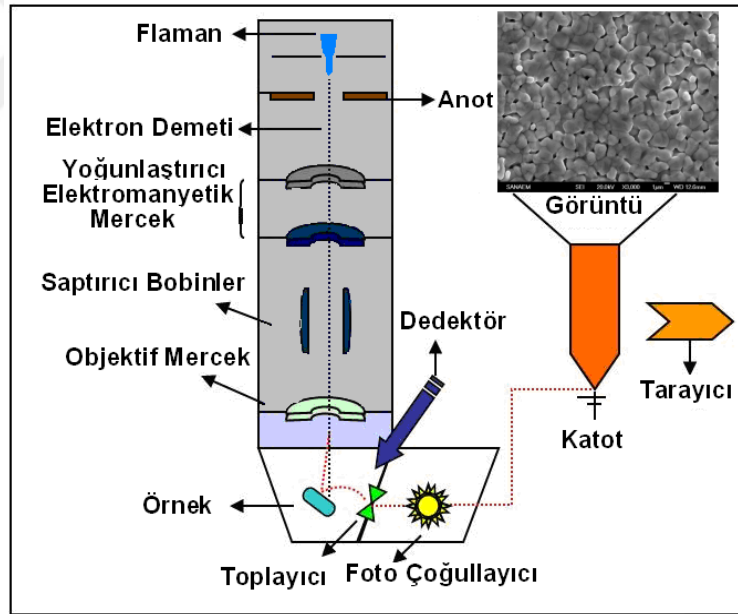
Kimyasal bir süreç olan sol-jel yönteminde, üretim aşamasının kontrollü bir şekilde yapılması, üretilmesi hedeflenen bileşiğin elde edilmesinde önem taşımaktadır. Ayrıca, bileşiklerin daha iyi fiziksel özellik göstermelerini sağlamak için kristalleştirme aşamasında seçilen sinterleme süreçlerinin de doğru seçilmesi gerekmektedir. Bileşiklere uygulanan yüksek ısı işlem sıcaklık ve süreçlerinin, bileşikler üzerinde olumsuz etki yaptığı, daha önce yapmış olduğumuz çalışmalardan bilinmektedir. Bu nedenle, hedeflenen bileşik ile üretilen bileşiğin kimyasal kompozisyonlarının aynı (veya çok yakın) olduğunun bulunması gerekmektedir.

3.2. Bileşiklerin Yapısal Analizinde Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen bileşiklerin tamamında yüzeydeki tane yapılaşmasını (morfoloji) ortaya çıkarmak, taneler arası bağlanmayı görüntülemek ve tane büyüklüklerini bulmak için taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanarak, incelenen yüzeyin ortalama tanecik büyüklüğü, yüzey morfolojisi, yüzey üzerinde oluşan kusurlar ve tanecik sınırları hakkında bilgi elde etmek mümkündür (Altan, 2015). SEM'in çalışması prensibi, tungsten flaman, lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu flamandan (FEG) çıkan elektronların, incelenen malzeme yüzeyine hızlandırılarak gönderilmesi sonucu oluşan

etkileşmelerden (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) ortaya çıkan sinyallerin (saçılan ışınımın) toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır (Şekil 3.4.). Yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu, geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır. Bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar ve örnek yüzeyinin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjiye sahiplerdir. Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle yardımıyla tespit edilebilirler. İkincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.



Şekil 3.4. Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) çalışmasının şematik gösterimi

3.2.2. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

Üretilen bileşikler ile hedeflenen bileşik arasındaki kompozisyonel ilişkiyi ortaya koymak için SEM görüntüleme aşamasında X-ışınları dağılım spektroskopisi (EDS) çalışmaları da yapılmıştır. EDS analizleri, her bir bileşiğin küçük büyütmede alınan SEM görüntüleri üzerinden, farklı bölgelerden alınarak yapılmıştır. EDS analizleri, SEM’de elde edilen görüntüler üzerinden yapıldığı için, EDS ünitesi, SEM cihazı ile bütünleşik kullanılan bir alettir. Özellikle, hedeflenen bileşik ile üretilen bileşiğin kompozisyonlarının ne kadar yakın olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca, bileşiklerin SEM görüntülerinden yola çıkılarak, bileşik yüzeyinde oluşan veya oluştuğu düşünülen ikincil fazların belirlenmesi içinde kullanılan önemli bir analiz yöntemidir. EDS analizleri, elektron demetinin, incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu etkileşme sonucunda karakteristik x-ışınlarının çıktığı göz önüne alınarak yapılmaktadır (enerjileri keV mertebesinde). Örnek yüzeyine çarpan elektron, örnekteki atomların iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama karakteristik x-ışını yayar. Bu x-ışını, bir detektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik x-ışını (x-ışını enerjisi her atoma özeldir), SEM’de incelenen malzemenin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

3.2.3. X-ışınları kırınımı (XRD)

Bileşiklerin kristal örgü parametreleri, kristal uzay ve simetri grupları, birim hücre hacimleri ve perovskite faz oranlarının belirlenmesi için oda sıcaklığında x-ışınları kırınım desenleri (XRD) çalışmaları yapılmıştır. X-ışınları kırınım desenleri analizleri (XRD) sonucunda, üretilen bileşiklerin kristal yapıları, kristalleşmeleri, tanecik (kristalit) büyüklükleri, simetri ve uzay grupları, örgü parametreleri, birim hücre hacmi ve bileşikler içerisindeki safsızlıklar ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Laue, döner kristal ve toz kristal metodu olmak üzere üç farklı x-ışını kırınım metodu vardır. Bu çalışmada üretilen bileşiklerin XRD analizleri toz kristal metodu kullanılarak yapılmıştır. Toz kırınım metodunda, monokromatik x-ışını demeti ince toz haline getirilmiş örnek üzerine gönderilir. Yapıdaki kristaller demet doğrultusuna göre

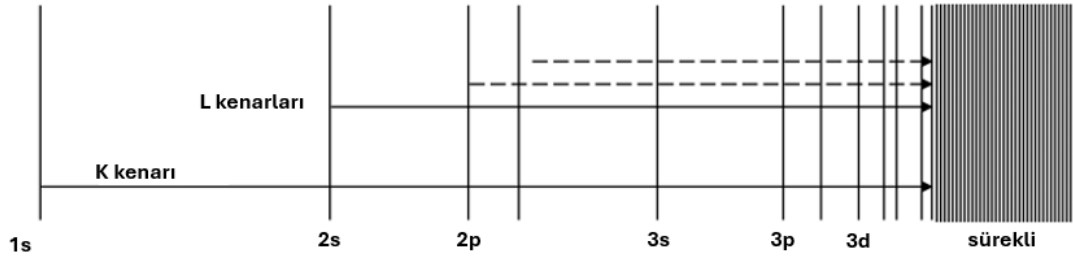
rasgele doğrultularda bulunurlar. Malzeme üzerine gönderilen tek dalga boylu x-ışınları, malzeme üzerinde kırınımına uğrar ve malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılır. Bu saçılan ve yansıyan ışınlar bir dedektör tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır ve yazılım yardımıyla ışın şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur. Gönderilen x-ışınının dalga boyu (λ) sabit olduğu için kristal düzlemi ile uygun 2θ açısı denk geldiğinde maksimum yansıma meydana gelir ve o açıya uygun pik değeri elde edilir. Bu metot özellikle rastgele yönelmiş polikristal örneklerde en iyi sonuçları vermektedir. Çalışmadaki polikristal bileşiklerin, XRD ölçümlerini yapabilmek için, tablet halindeki örnekler agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir.

3.2.4. X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS)

XAS çalışmaları ile, inceleme için seçilen atomun yerleşik yapısı, bağlanma, değerlik durumu, elektronik özellikleri ve seçilen atomunun komşu atomlarının özellikleri hakkında bilgiler elde edilir. XAS spektrumu incelenirken, spektrum iki kısma ayrılır. Bunlardan biri, X-Işını Yakın Kenar Spektroskopisi (X-Ray Absorbption Near-Edge Spectroscopy, XANES), bir diğeri ise Genişletilmiş X-Işını İnce Yapısı Spektroskopisidir (EXAFS). XANES spektrumu, seçilen atomun koordinasyon durumuna oldukça duyarlıyken, EXAFS spektrumu ise, seçilen atomun komşu uzaklıklarına, çevresindeki atom türlerine ve koordinasyon sayılarına duyarlıdır. Bunlara ek olarak, EXAFS ölçümleri ile de atomların koordinasyon sayıları, komşu atomlar arası mesafenin belirlenmesi ve atomik yapı hakkında bilgiler elde edilebilir. Böylece, analizleri yapılan bileşikler içerisindeki, örneğin manganit bileşikler, farklı katkı elementlerin yapısal özellikleri nasıl değiştirdiği açıklanarak (gerçekte yapı içerisinde var olan Mn^{+3}/Mn^{+4} oranı belirlenerek), değişikliklerin manyetik özelliklerle ilişkilendirilmesi yapılabilmektedir.

XAS, belirli bir atomun çevresindeki elektronik ve atomik yapıyı incelemek için kullanılır. X-ışınları bir maddeye gönderildiğinde, bu ışınlar madde tarafından soğurulur ve bu soğurma olayının spektrumu, maddenin özelliklerini yansıtır. XANES, iletkenlik bandının en alt kısmı hakkında bilgi sunar ve soğurma kenarı olarak bilinen bölgede elektronların en düşük boş bağ yapmayan seviyelere geçişini gösterir. EXAFS ise soğurucu atomdan yayılan elektronların komşu atomlardan

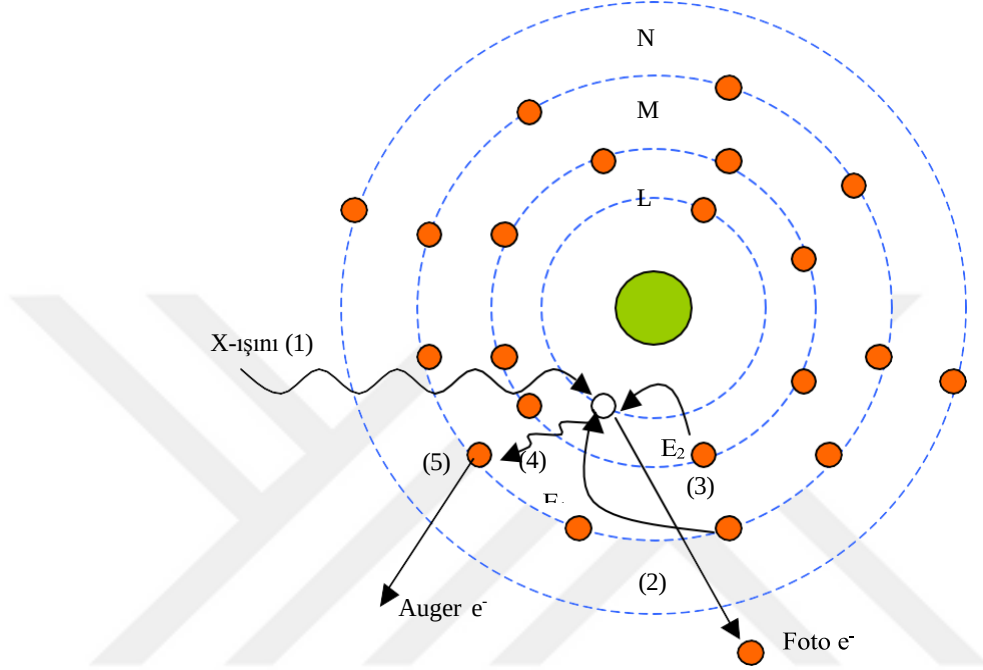
saçılması sonucu oluşur ve komşu atomların yapısı hakkında bilgi sağlar. Argonne Ulusal Laboratuvarı (Chicago, A.B.D.), XAS çalışmalarının gerçekleştirildiği önemli merkezlerden biridir. Işınım kaynağı bir sinkrotrondur. Sinkrotron ışınımı, yüksek enerjili elektronların büyük dairesel yörüngelerde dolanması ile elde edilir. Sinkrotron ışınım merkezleri, geniş bir enerji yelpazesi sunar ve bu merkezlerde yüksek enerjili elektronların dairesel yörüngede dolanması ile yüksek foton akısına ve parlaklığa sahip elektromanyetik ışınım sağlanır. Elektronlar, sinkrotron halkasında dairesel hareket yapmaları için güçlü manyetik alanlar ile yörüngede tutulur ve mikrodalgalarından X-ışınlarına kadar geniş bir spektrumda elektromanyetik ışınım üretilir. X-ışını enerjilerinin (~ 0.5 keV'dan 500 keV'a kadar) uygulandığı bütün maddeler ışığı fotoelektrik etki ile soğurur. Bu süreçte, bir X-ışını bir atomun çekirdeğe yakın 1s veya 2p seviyesindeki elektron tarafından soğurulur. Bu soğurma süreci, Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Soğurucu atomun K ve L kabuklarının enerji seviyeleri temsili

Bir XAS ölçümünde, soğurma kenarındaki veya yakınındaki soğurma katsayısının enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülen şiddetine bakılır. Bu ölçümler, belirli bir atom türünün belirli bir çekirdek seviyesinin bağ enerjisi civarındaki soğurma katsayısının enerjiye bağlılığını ortaya koyar. Bütün atomların çekirdek seviyesinin bağ enerjileri bilindiği için x-ışını enerjisi bu seviyeyi ölçmek için gerekli enerji özelliklerine bağlı olarak ayarlanır. Bir soğurma olayında atom uyarılmış seviyededir. Çekirdeğe yakın bir seviyedeki elektron, atomdan ayrılmış ve fotoelektron adını almıştır. Bu seviyedeki bir boşluk, üst tabakadaki yüksek enerjili bir elektronun daha alt seviyeye geçişi ile doldurulur ve bu esnada bir x-ışını salınır. Bu olaya x-ışını floresans oluşumu denir. Ayrıca, bu süreçte Auger etkisi de gerçekleşebilir. Elektron yüksek bir seviyeden daha

alt bir enerji seviyesine düşer ve bu enerji farkını bir x-ışını olarak yayar. Salınan X-ışını, üst seviyelerdeki bir elektronu uyararak atomdan dışarı atılmasına neden olur ve bu elektron Auger elektronu adını alır (Şekil 3.6.).

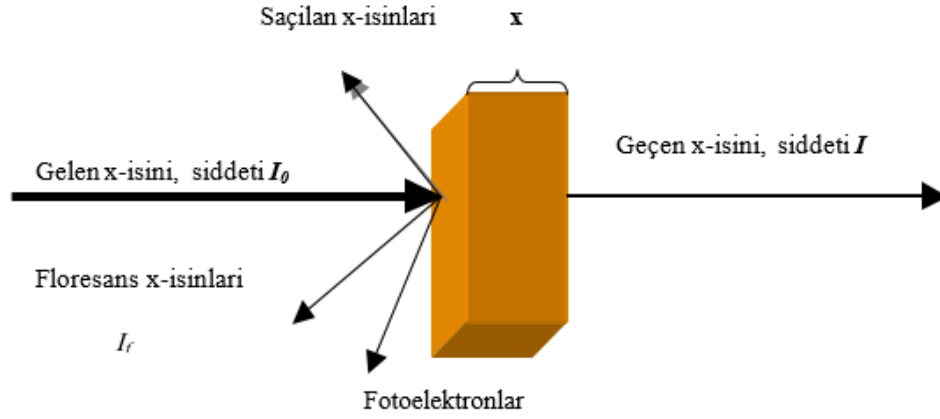


Şekil 3.6. Floresans ışınımı ve Auger elektronu oluşumu adımları

X-ışını soğurma sürecinde en önemli parametre soğurma katsayısıdır. Bu katsayı, x-ışınlarının soğurulma olasılığını verir ve madde içerisinde geçen ışının yoğunluğunu üstel olarak azaltır. Bu süreç, Lambert-Beer yasası ile açıklanır:

$$\mu(E).x = \ln \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

Burada, I_0 numuneye gelen ışık şiddeti, I ise örnekten geçtikten sonraki ışık şiddetidir (Özkendir, 2011). Kullanılan örnek, homojen bir madde olmalıdır. Şekil 3.7.'de, bu süreç gösterilmektedir.



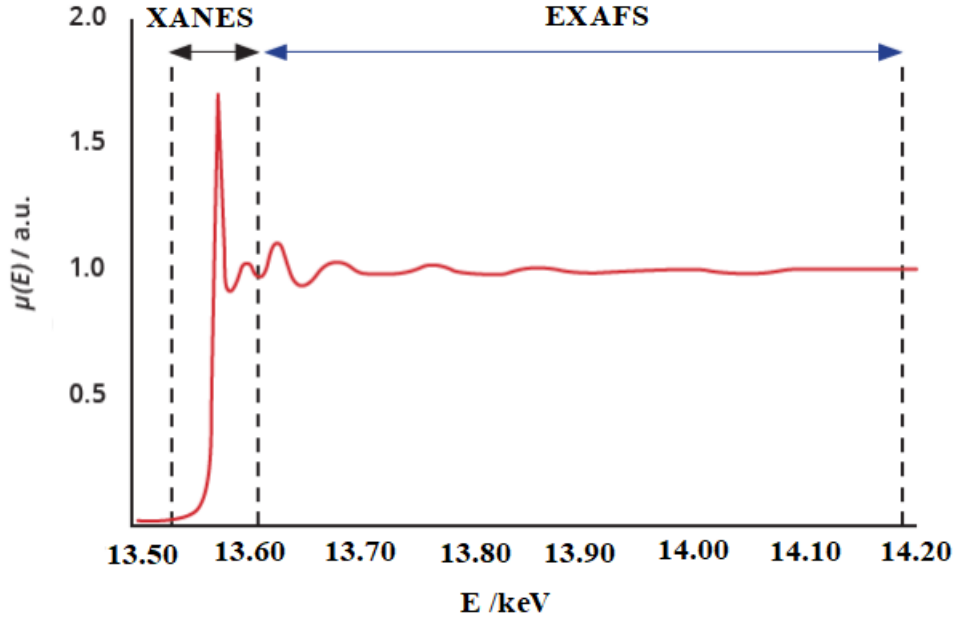
Şekil 3.75. İncelenen örneğe gönderilen, geçen, saçılan ışınlar, fotoelektronlar ve floresans ışınımı (Özkendir, 2011)

EXAFS, X-ışını soğurma spektrumunun ana pikten sonraki genişletilmiş ince yapısına odaklanır ve soğurucu atomun çevresindeki atomların düzeni hakkında bilgi sağlar (Şekil 3.8.). EXAFS analizleri sonucunda;

Soğurucu atomun çevresindeki komşu atomların sayısı (koordinasyon sayısı) saptanabilir. Soğurucu atom ile komşu atomlar arasındaki ortalama mesafeler (bağ uzunlukları) belirlenebilir. Komşu atomların türlerini ve bunların uzamsal düzenlemelerini ortaya çıkarılabilir. Atomlar arası mesafelerdeki değişimlerin sıcaklıkla ve yapı kusurlarıyla nasıl etkilendiğini incelemeye yardımcı olur.

XANES, soğurma kenarına yakın enerjilerdeki yapı özelliklerini inceler ve soğurucu atomun yerel kimyasal ve elektronik yapısı hakkında bilgi verir (Şekil 3.8.). XANES analizleri yardımıyla;

Soğurucu atomun hangi oksidasyon durumunda olduğu belirlenir. Soğurucu atomun yerel çevresindeki simetri ve koordinasyon geometrisi hakkında bilgi elde edilir. Valans ve iletkenlik bandındaki durum yoğunluğunu ortaya çıkarılabilir.



Şekil 3.8. XANES ve EXAFS spektrumu bölgelerinin sembolik gösterimi

Mangan (Mn) atomları, çeşitli oksidasyon durumlarına ve koordinasyon ortamlarına sahip olabilen çok yönlü elementlerdir. EXAFS ve XANES, Mn gibi geçiş metallerinin karmaşık yapısal ve elektronik özelliklerini anlamada kritik araçlardır. Mn atomlarının EXAFS ve XANES incelemeleri aşağıdaki konular hakkında bilgi sağlar:

Manganit bileşiklerdeki Mn atomlarının +2, +3, +4 ve diğer oksidasyon durumlarının belirlenmesi, Mn atomlarının oksitler, oksihidroksitler ve diğer bileşiklerdeki ligand çevresinin belirlenmesi, Mn atomlarının d-orbital doluluğu ve bu orbitallerin hibritizasyon durumu hakkında bilgi elde edilmesi, Mn atomlarının çevresindeki koordinasyon geometrisindeki bozulmaların tespiti ve analizi.

3.3. Bileşiklerin Elektriksel ve Manyetik Özelliklerinin Analizinde Kullanılan Yöntemler

3.3.1. Fiziksel özellikleri ölçüm sistemi (PPMS)

Bileşiklerin manyetik karakterizasyonları, fiziksel özellikler ölçüm sistemi (PPMS) kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.9). İlk olarak, sıcaklığa karşı mıknatıslanma (M-T) eğrileri alınmış ve bu eğrilerden her örneğe ait T_C değerleri bulunmuştur. Ölçüm aşamasında, bileşikler önce oda sıcaklığından itibaren sıfır alan altında 10 K sıcaklığa

kadar soğutularak ölçüm alınmıştır (sıfır alanlı soğutma, ZFC). Daha sonra bileşiklere 100 Oe alan uygulanarak oda sıcaklığına kadar ısıtılmıştır (alanlı ısıtma, FH). Son olarak ise aynı alan altında tekrar 10 K sıcaklığa soğutularak (alanlı soğutma, FC) ölçümler tamamlanmıştır. Bileşiklerin bulunan T_C değerlerinin 30 K altında ve 30 K üzerinde olacak biçimde seçilen sıcaklık aralığında manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) eş sıcaklık eğrileri, ΔS_M hesabını kolaylaştırmak için eşit ΔT (4 K) ve ΔH (200 Oe) aralıklarında, maksimum 5 T manyetik alan değerine kadar alınmıştır. Bu ölçümler sonucunda, bileşikler içerisindeki farklı manyetik etkileşmelerin varlığı ile ilgili temel bilgilerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu eğriler kullanılarak bilgisayar programı yardımıyla ve Maxwell termodinamik denklemleri aracılığıyla bileşiklerin manyetik entropi değişimleri hesaplanmıştır. Elde edilen perovskite manganit bileşiklerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimlerinin ortaya çıkarılması ve metal-yalıtkan (T_{IM}) faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için düşük sıcaklık direnç ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler bileşikler oda sıcaklığından önce 10 K'e kadar soğutulurken ve daha sonra da oda sıcaklığına ısıtılırken yapılmıştır. Her iki ölçüm aşamasında da direncin sıcaklıkla değişim eğrileri elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerden Bileşiklerin metal-yalıtkan geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Ayrıca tüm bileşiklerim manyetodirenç özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, alan altında (0-3 T) direnç ölçümleri de yapılmıştır. Bileşiklerin manyetik alan altında düşük sıcaklık direnç ölçümleri PPMS sisteminde 1 K sıcaklık aralığı adımlarıyla gerçekleştirilmiştir. Dört nokta kontak yöntemi ile gümüş pasta kullanılarak kontak alınmış örneklerle, sistemde sabit akım uygulanarak voltaj değerleri ölçülmüştür. Dört nokta kontak yönteminde dış kontaklara akım uygulanırken içteki kontaklarda potansiyel fark ölçülmektedir. Böylece direnç değeri "Ohm" yasasına göre bulunmaktadır. Manyetodirenç değerleri, farklı manyetik alanlar altında elde edilen direnç verileri baz alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Fiziksel Özellikleri Ölçüm Sistemi (PPMS)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yapısal Analizler

4.1.1. X-ışınları kırınımı desenleri (XRD) analizleri

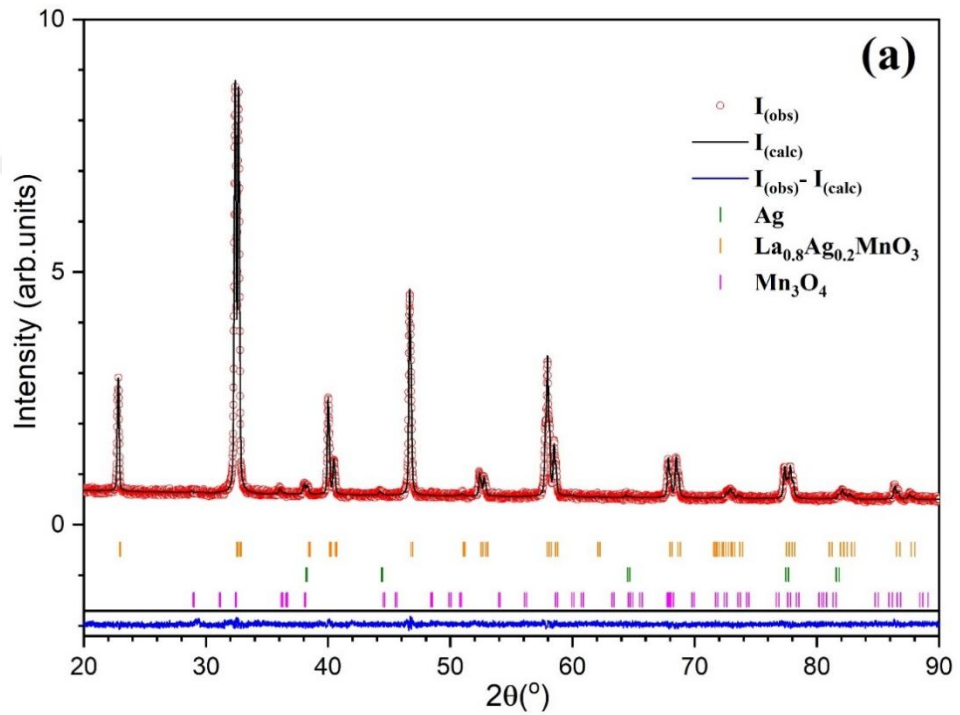
Bileşiklerin örgü parametrelerinin, birim hücre hacimlerinin, bileşiklerde oluşan muhtemel faz/safsızlık fazlarının hacimsel oranlarının, perovskite yapı içindeki oktahedrallerdeki Mn-O-Mn bağ açılarının ve Mn-O bağ uzunluklarının belirlenmesi için oda sıcaklığında XRD ölçümleri yapılmıştır. XRD analizleri, Rietvelt arıtım yöntemi Fullprof programı kullanılarak yapılmıştır. Bu arıtların yapılması aşamasında atom pozisyonları, termal titreşimler ve diğer yapısal parametreler hassas bir şekilde dikkate alınır. Bu programın temelinde, daha önce arıtımı yapılmış (literatürde var olan) benzer bir bileşiğin XRD arıtım sonucu referans olarak kullanılarak, bu çalışmada elde edilen deneysel XRD desenleri ile karşılaştırmak yatmaktadır. Karşılaştırma için kullanılan bileşiğin XRD arıtım dosyası (pcr file), Match programı yardımıyla oluşturulmuştur. Bu aşamada bileşiklere ait ana perovskite faz haricinde, yapı içerisinde oluşması muhtemel olan safsızlık ve ikincil fazların da eklemesi yapılmıştır (Irmak vd., 2010). Özellikle Ag-katılı manganit bileşiklerin, perovskite yapıları haricinde, metalik gümüş safsızlık fazını içerdikleri bilindiğinden Match programı yardımıyla “pcr” dosyaları oluşturulurken metalik Ag safsızlığı da ikinci yapı olarak “pcr” dosyalarına eklenmiştir. Bu çalışmadaki bileşiklerden, B-bölgesine Co ve Ni katkılanması yapılan bileşiklerin XRD desenlerinin ana bileşik ile neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Ancak, Mo ve Cu katılı bileşiklerde ana bileşikte var olmayan ekstra piklerin oluştuğu dikkati çekmiştir. Bu nedenle, bu bileşiklerin ana perovskite yapı ve metalik Ag haricinde daha farklı ikincil fazlara sahip olduğu yorumu yapılmıştır. Bu aşamada, B-bölgesine katkı yapılan Cu ve Mo elementlerinin oluşturması muhtemel fazlar göz önüne alınarak (bileşik içerisindeki diğer elementler ile), bu fazların karakteristik piklerinin XRD desenlerinde görülen ekstra pikler ile olan uyumu dikkate alınmış ve elde edilen ikincil fazlar da bu bileşiklerin “pcr” dosyalarına eklenmiştir. Böylece Match programı yardımıyla bileşiklere ait deneysel XRD desenleri kullanılarak, Rietvelt arıtımı yapılan her bir bileşik için referans alınacak “pcr” dosyaları oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında üretilen beş farklı bileşiğe ait

hem deneysel ve hem de teorik XRD karşılaştırmalarını içeren grafikler verilmiştir. Grafiklerdeki siyah yatay çizgiler deneysel verileri, kırmızı olarak gösterilen sürekli çizgiler hesaplanan verileri, grafiklerin en altında görülen mavi çizgi, deneysel ve hesaplanan XRD desenleri arasındaki farkı, grafiklerin altındaki farklı renklerde görülen dikey çizgiler ise, farklı fazlara ait beklenen Bragg yansıma konumlarını göstermektedir. Bileşiklerin Rietvelt arıtmaları Fullprof programı yardımıyla yapılmış ve bileşiklerin XRD verileri üzerinde yapılan analizler sonucunda, deneysel veriler ile teorik ve literatüre dayanan veriler karşılaştırılabilmiş, bileşikler içerisindeki muhtelif safsızlıklar ayrıntılarıyla tespit edilmiş ve bileşiklere ait tüm kristal yapı parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca manyetik özellikler üzerine oldukça etkisi bilinen Mn–O bağ uzunluğu ve Mn–O–Mn bağ açıları da bulunmuştur. Bileşiklere ait bütün yapısal parametreleri içeren değerler Çizelge 1’de verilmiştir. Bileşiklerin XRD grafiklerinde ilk göze batan detay, tüm bileşiklerin kristal yapılarında karakteristik perovskite yapıya ait fazların meydana geldiğinin açıkça görülmesidir. Bileşiklerin içerisinde perovskite fazın baskın olması yanı sıra, tüm bileşiklerde metalik Ag ve bazı bileşiklerde ise farklı safsızlık fazlarının da oluştuğunu söylemek mümkündür. Bu durum, $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin B–bölgesine yapılan farklı element katkılmaları sonucunda kristal yapıda meydana gelen değişikliklerle ilişkilidir. Bileşiklerin üretim aşamasında kristalleşmelerini sağlamak için 1000 °C’de ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu ısıtım işlemi değeri, Ag içeren manganit bileşiklerinde, bazı durumlarda yapı içerisindeki Ag atomlarının perovskite yapıdan ayrılarak, bileşik içerisinde metalik Ag kümeleri oluşturmaya başladıkları kritik sıcaklık olarak bilinmektedir (Irmak vd., 2010). XRD desenlerinden tüm bileşiklerin, $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ perovskite yapısından ayrı olarak, farklı hacimsel oranlarda metalik Ag safsızlık fazını içerdiği bulunmuştur. Bu sonuçtan yola çıkarak, bileşikler üretim sürecinden kaynaklandığı düşünülen, perovskite yapının A–bölgesine yerleşmesi gereken Ag atomlarının tamamının perovskite yapıya girmemiş olması, teorik olarak bazı Mn^{+3} iyonlarının yerine oluşması gereken Mn^{+4} iyonlarının yeteri miktarda oluşmamasına neden olacaktır. Bu durumda, ferromanyetik özellikler üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip $\text{Mn}^{+3}\text{–O–Mn}^{+4}$ çiftli değiş-tokuş etkileşmesinin meydana gelme ihtimalinde bir azalmanın olacağı aşıkardır. Ayrıca, bileşiklerin A–bölgesinde olması gereken Ag atomlarının yeterince olmaması, elektronik yük dengesinin sağlanması beklentisinden dolayı, perovskite yapıda, Mn yerine B–bölgesine yapılan diğer elementleri içeren

safsızlık fazlarının oluşmasına neden olması beklenir. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ana bileşiği ve bu bileşiğin B-bölgesinde bulunan Mn iyonlarının %10 kadarının Cu, Co, Ni ve Mo elementleri ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen tüm bileşiklerin rhombohedral kristal yapıda ve $R\bar{3}c$ uzay simetrisine sahip oldukları XRD arıtları sonucunda bulunmuştur. B-bölgesine yapılan farklı element katkılanması sonucunda elde edilen bileşiklere ait perovskite fazlarının kristal örgü parametrelerinin, birim hücre hacimlerinin, Mn-O bağ uzunluklarının ve Mn-O-Mn bağ açılarının birbirlerine oldukça yakın olduğu bulunmuştur (Çizelge 1). Bu durumu açıklayabilmek için bazı olasılıklardan bahsetmek mümkündür. Birincisi, bileşikler içerisinde oluşan perovskite faza ait, kristal örgü parametre ve yapısal özelliklerin tüm bileşikler için birbirine oldukça yakın olması, B-bölgesine yapılan element katkılanmalarının aslında bileşiğin perovskite yapısına girmeden safsızlık fazları oluşturacak şekilde bileşikler içerisinde yer alması ihtimalini göz önüne almaktır. Bu aşamada Çizelge 1’de verilen ve bileşikler içerisinde olduğu bulunan farklı fazlara ait verilerden, tüm bileşiklerin farklı hacimsel oranlarda metalik Ag ve bazılarının oksit bazlı safsızlık içerdiklerinin bulunmuş olması yukarıdaki öngörüyü kısmen destekler niteliktedir. İkinci bir ihtimal olarak ise, B-bölgesine bulunan Mn iyonlarının %10’un yerine katkılanan elementlerin ve Mn iyonlarının iyonik yarıçaplarının birbirlerine oldukça yakın olması, katkı elementlerin kristal yapıya girmesi durumunda da çok fazla bir değişiklik yaratmayacağı beklentisidir. Ancak, bu durumda B-bölgesine giren/girecek elementlerin değerliliklerinin ne olacağı durumunu da hesaba katmak gerekir. XRD arıtımı sonucuna göre, B-bölgesine Ni ve Co katkısı yapılan bileşiklerde, bu elementler tabanlı herhangi bir safsızlık fazına rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, bu elementlerin bileşiklerin perovskite yapısına girdiği sonucunu çıkarmak mümkündür. Fakat, yapıya giren bu elementlerin hangi değeri alacak şekilde perovskite yapıda bulunduğunun bilinmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle, meydana gelen çelişkili durumları açıklayabilmek ve irdellemek için her bir bileşiğin XRD arıtım sonuçlarını ayrı ayrı ele alarak açıklamak önemli ve gereklidir.

Şekil 4.1.’de verilen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ana bileşiğinin XRD desenleri analizi sonucunda, %94,6 perovskite faz, %1,5 metalik Ag ve %3,9 Mn_3O_4 safsızlık fazlarını içerdiği ortaya çıkarılmıştır. XRD arıtımı sonucunda $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin %94,6 olarak olduğu bulunan perovskite yapıyı referans alarak; $\%94,6(\text{La}_{0.8}^{+3}\text{Ag}_{0.2}^{+1}\text{Mn}_{0.6}^{+3}\text{Mn}_{0.4}^{+4}\text{O}_3^{-2}) = \text{La}_{0.76}^{+3}\text{Ag}_{0.19}^{+1}\text{Mn}_{0.57}^{+3}\text{Mn}_{0.38}^{+4}\text{O}_{2.9}^{-2}$ şeklinde

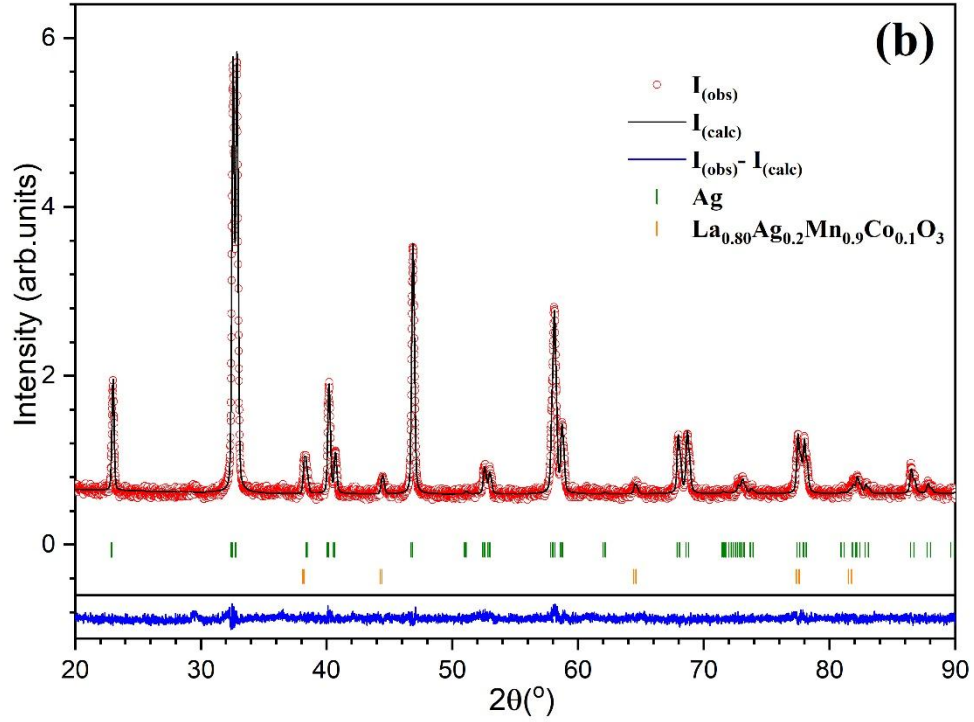
elektronik yük dengesini koruyan yaklaşık bir kimyasal denklem olarak yazmak mümkündür. Bileşiğin XRD analizinde herhangi bir La-tabanlı safsızlık fazına ait bir bulgu elde edilememiştir. Dolayısıyla, bütün La iyonlarının A-bölgesine yerleştiği gerçeğinden yola çıkarak, $La_{0.76}^{+3}Ag_{0.19}^{+1}Mn_{0.57}^{+3}Mn_{0.38}^{+4}O_{2.9}^{-2}$ denklemini, tüm La iyonları perovskite yapıda kalacak ve Ag ile Mn safsızlık fazlarının XRD analizinden elde edilen miktarları perovskite yapının dışında olacak şekilde, $La_{0.8}^{+3}Ag_{0.18}^{+1}Mn_{0.62}^{+3}Mn_{0.34}^{+4}O_{2.9}^{-2}$ (elektronik yük dengesi korunacak şekilde) olarak yeniden düzenlenerek yazılabilir. Bu durumda, aslında bileşik içerisinde olması gereken yaklaşık %6 oranında Ag^{+} ve Mn^{+3} iyonları, perovskite yapının dışında kalacaktır. Bu yaklaşım, XRD analizi sonucunda elde edilen bulgularla oldukça uyumludur. Çünkü, bu bileşiğin XRD analizinde, bileşik içerisinde perovskite yapıdan ayrı olarak yaklaşık %6 olacak şekilde oluştukları bulunan metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarının var olması, yukarıda yapılan yaklaşımın doğruluğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.1. $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinin XRD deseni

Şekil 4.2.'de gösterilen $La_{0.80}Ag_{0.20}Mn_{0.90}Co_{0.10}O_3$ bileşiğine ait XRD deseni aratımları sonucunda, %95 perovskite faz ve %5 oranında metalik Ag safsızlığı içerdiği ve

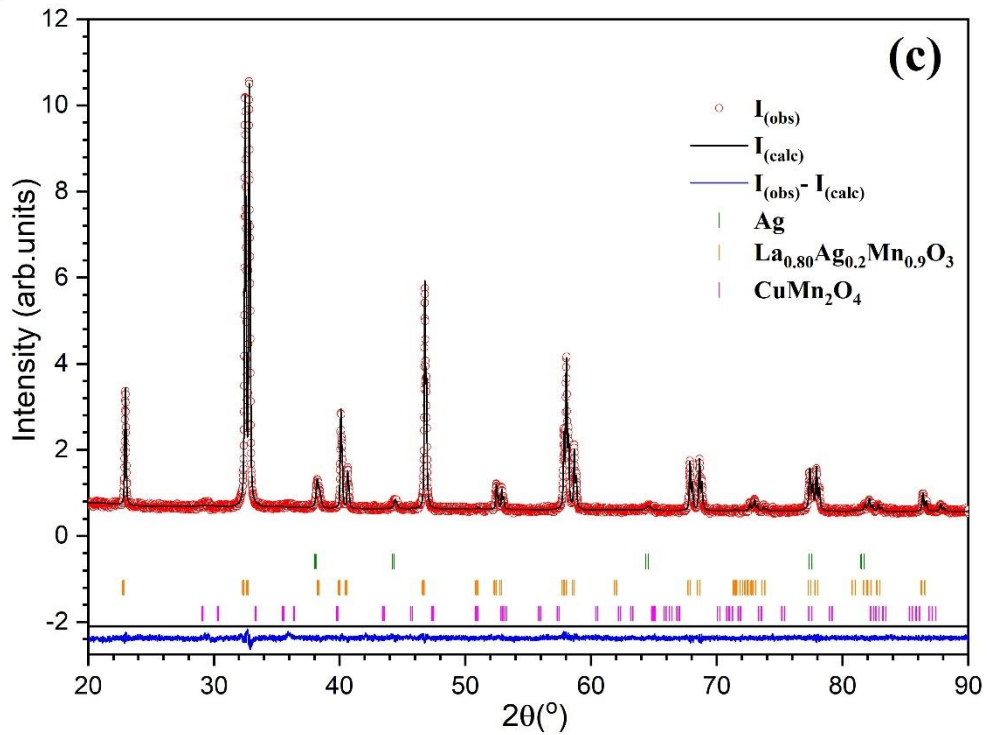
bileşik içeriinde herhangi bir Co-bazlı safsızlık fazının oluşmadığı bulunmuştur. Dolayısıyla B-bölgesine yapılan Co element katkılaması sonucunda, bütün Co iyonlarının perovskite yapı içerisine yerleştiği söylenebilir. Bu bileşiğin olası kimyasal formunu XRD analizinden elde edilen bulgulara dayanarak ve bileşiğin içerdiği %95 oranındaki perovskite fazın elektronik yük dengesini hesaba katarak; $\%95(La_{0.8}^{+3}Ag_{0.2}^{+1}Mn_{0.5}^{+3}Mn_{0.4}^{+4}Co_{0.1}^{+3}O_3^{-2}) = La_{0.76}^{+3}Ag_{0.19}^{+1}Mn_{0.475}^{+3}Mn_{0.38}^{+4}Co_{0.095}^{+3}O_{2.85}^{-2}$ olacak şekilde yazılırsa, burada yük dengenin sağlanması için perovskite yapı içerisindeki Co iyonlarının +3 değerlik alması gerektiği sonucuna ulaşılır. Ancak Co iyonlarının perovskite yapı içerisindeki değerliğinin ne olduğu ile ilgili kesin bir bilgiyi sadece XRD analizlerine dayanarak vermek mümkün değildir. Ek olarak, bütün La iyonlarının A-bölgesinde olması gerektiği gerçeğini kullanarak bu bileşiğin elektronik yük dengesini; $La_{0.80}^{+3}Ag_{0.15}^{+1}Mn_{0.55}^{+3}Mn_{0.30}^{+4}Co_{0.10}^{+3}O_{2.85}^{-2}$ olarak da yazmak mümkündür. Yukarıdaki eşitlikten, eksik Ag iyonlarının da bileşik içerisinde ayrı bir faz olarak bulunması gerektiği gerçeğine ulaşılmış olunur. $La_{0.80}Ag_{0.20}Mn_{0.90}Co_{0.10}O_3$ bileşiğinin kristal örgü parametreleri ana $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$ bileşiğinkine ile karşılaştırıldığında, **a** ve **b** örgü parametreleri ile Mn–O bağ uzunluğunun arttığı, Mn–O–Mn bağ açıları **c** örgü parametresinin ise azaldığı görülmektedir. Ancak, kristal örgü parametrelerinde meydana gelen değişimlere rağmen birim hücre hacimlerinde çok ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu durumu hem iki bileşiğin farklı oranlarda, farklı safsızlık fazları içermesine ve hem de Mn ($r_{Mn^{+3}} = 0.643 \text{ Å}$) iyonları yerine katkı yapılan Co ($r_{Co^{+3}} = 0.610 \text{ Å}$) iyonlarının, iyonik yarıçapları arasındaki farkın çok büyük olmamasına bağlamak mümkündür.



Şekil 4.2. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni

$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$ bileşiğinin Şekil 4.3.'te verilen XRD deseninin arıtımı sonucunda, en az perovskite yapı faz yüzdesinin bu bileşikte var olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu bileşik içerisinde perovskite faz haricinde, %1.63 oranında metalik Ag ve %8.36 oranında, oldukça yüksek miktarda, CuMn_2O_4 safsızlık fazlarının da bileşik içerisinde yer aldığı da ortaya çıkartılmıştır (yaklaşık olarak toplam %10). CuMn_2O_4 safsızlık fazının, bileşik içerisinde oldukça yüksek bir oranda bulunması, B-bölgesine katkılanan Cu iyonlarının bu bileşiğin perovskite yapısına girmek yerine, bileşik içerisinde ikincil bir faz oluşturarak yer aldığını göstermektedir. Perovskite faz yüzdesini kullanarak bu bileşiğin elektronik yük dengesini, Cu iyonlarını içermeyecek şekilde, $\%90(\text{La}_{0.8}^{+3}\text{Ag}_{0.2}^{+1}\text{Mn}_{0.5}^{+3}\text{Mn}_{0.4}^{+4}\text{O}_3^{-2}) = \text{La}_{0.72}^{+3}\text{Ag}_{0.18}^{+1}\text{Mn}_{0.54}^{+3}\text{Mn}_{0.36}^{+4}\text{O}_{2.7}^{-2}$ olarak yazılabilir. Bu bileşiğin kristal yapı parametrelerinin, ana ve diğer bileşiklere göre en fazla değişen olduğu bulunmuştur. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_3$ bileşiğinin kristal yapı parametrelerinin diğer bileşiklere kıyasla daha fazla değişmiş olmasının sebebi, bileşik içinde bulunan yüksek miktardaki CuMn_2O_4 ikincil fazının ve metalik Ag safsızlığının olası etkisidir. Bu bileşikte, CuMn_2O_4 ikincil fazının varlığı ve metalik Ag safsızlık fazının kristal yapı içerisindeki yüksek oranı (%10), bileşiğin kristal yapısını belirgin

şekilde etkileyerek örgü parametrelerinde büyük değişikliklere neden olmuştur. Çünkü ikincil fazlar perovskite yapının uzun erimli düzenliliğini bozar ve kristal yapının homojen dağılımını etkiler. Bu etkiler, ikincil fazın hacimsel oranı, simetrisi ve bileşiğin kristal yapısındaki dağılımıyla doğrudan ilişkilidir. Metalik Ag ve CuMn_2O_4 gibi ikincil fazların bileşik içerisindeki varlığı, perovskite yapı içindeki atomların düzenli yerleşimini etkiler ve bu etkiye bağlı olarak kristal örgü parametrelerinde değişikliklere yol açar. Özellikle, ikincil fazın simetrisi, boyutu ve yoğunluğu, perovskite yapının özelliklerini ve dolayısıyla kristal örgü parametrelerini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle, bu çalışmada incelenen tüm bileşikler içerisinde en fazla ikincil fazlara sahip (dolayısıyla en az perovskite faza sahip) bu bileşik içerisindeki ikincil fazların varlığı, bileşiğin yapısal özelliklerinde belirgin değişikliklere neden olarak kristal örgü parametrelerinin farklılaşmasına yol açmıştır. Ayrıca, bileşiğin perovskite yapısından %10 oranında Mn iyonu eksilterek yapılan Cu katkısının perovskite yapıya girmemesi, perovskite yapıdaki Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının sayısında değişikliğe neden olmuş dolayısıyla B-bölgesi ortalama iyonik yarıçapının değişmesinde de rol oynamıştır.

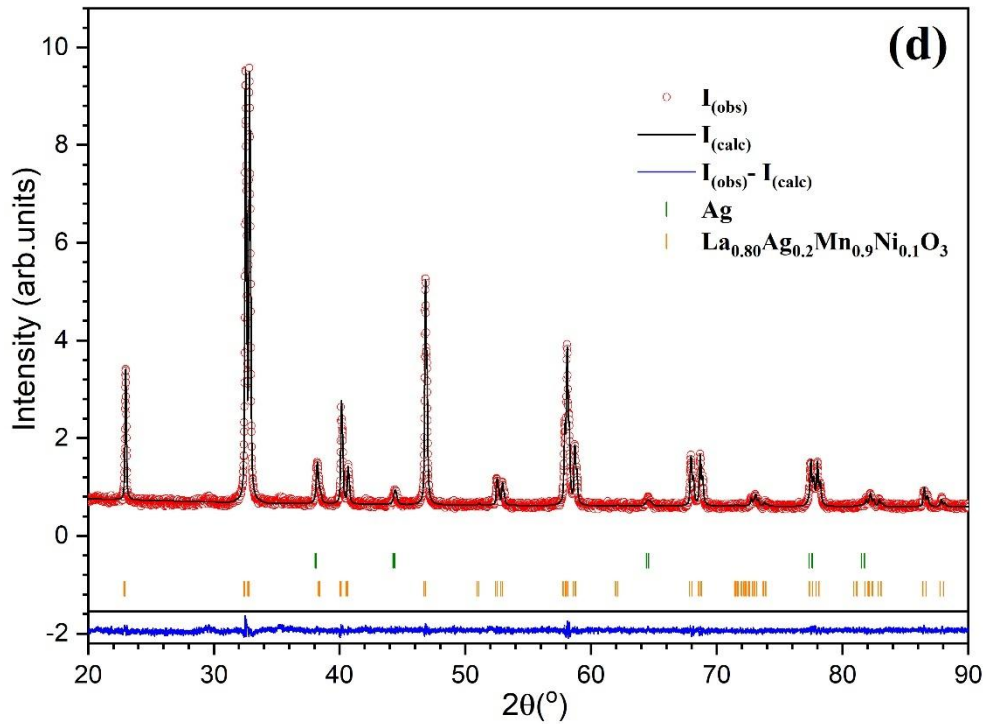


Şekil 4.3. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni

Şekil 4.4.'de gösterilen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseninin arıtımı sonucunda, %95 perovskite faz ve %5 oranında metalik Ag içerdiği bulunmuştur. Bileşik içerisinde Ni-temelli herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı da arıtım sonucunda tespit edilmiştir. Bu sonuç, bu bileşiğin B-bölgesinde bulunan Mn iyonlarının %10'u ile yer değiştirilen Ni iyonlarının tamamının perovskite yapı içerisinde yer aldığını göstermektedir. Bu bulgu ve elektronik yük dengesinin sağlanması gerekliliğinden yola çıkarak bu bileşiğe ait kimyasal denklemi, $\%95(\text{La}_{0.8}^{+3}\text{Ag}_{0.2}^{+1}\text{Mn}_{0.5}^{+3}\text{Mn}_{0.4}^{+4}\text{Ni}_{0.1}^{+3}\text{O}_3^{-2}) = \text{La}_{0.76}^{+3}\text{Ag}_{0.19}^{+1}\text{Mn}_{0.475}^{+3}\text{Mn}_{0.38}^{+4}\text{Ni}_{0.095}^{+3}\text{O}_{2.85}^{-2}$ olacak şekilde yazmak mümkündür. Perovskite yapının A-bölgesinde La iyonlarının tamamının bulunduğu bilindiği için denklem, $\text{La}_{0.80}^{+3}\text{Ag}_{0.15}^{+1}\text{Mn}_{0.55}^{+3}\text{Mn}_{0.30}^{+4}\text{Ni}_{0.10}^{+3}\text{O}_{2.85}^{-2}$ olacak şekilde yeniden yazılabilir. Denklemden eksik olan Ag iyonlarının da bileşik içerisinde safsızlık fazı oluşturması gerçeğine ulaşılmış ve bileşik içerisinde %5 oranında olduğu bilinen metalik Ag safsızlığının da bulunma gerekçesi ortaya çıkarılmış olur.

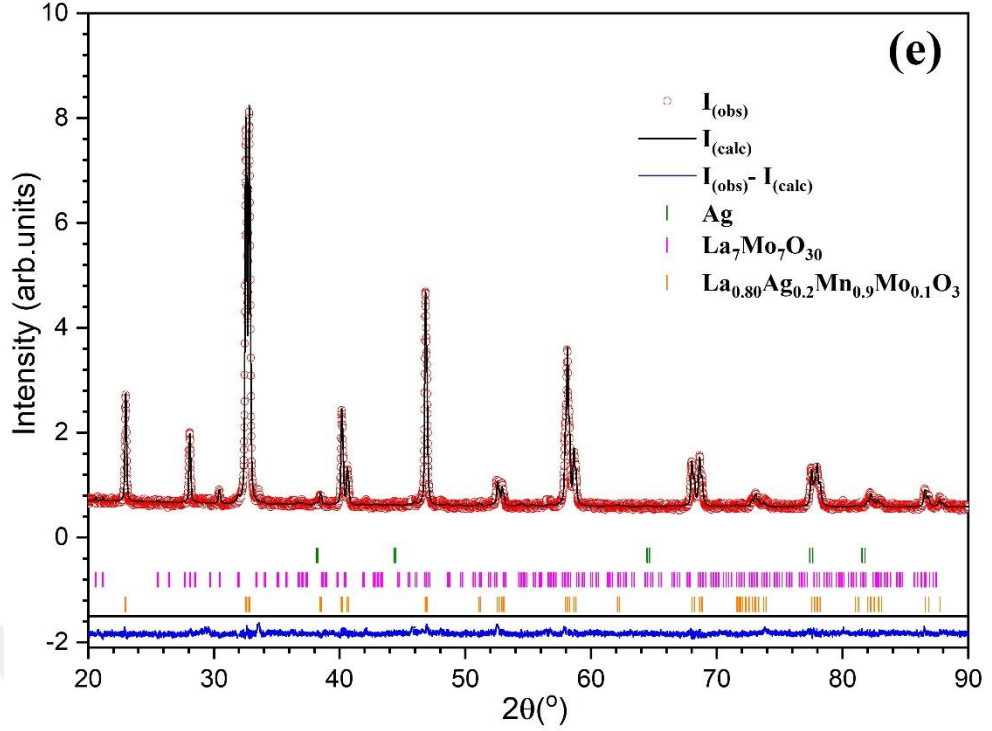
$\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğinin B-bölgesindeki Mn iyonlarının bir kısmının yerine Ni iyonlarının girmesi sonucunda, $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ bileşiğinin oktahedrelerindeki bağ uzunluklarında ve dolayısıyla perovskite yapının kristal örgü parametrelerinde bazı değişikliklerin meydana gelmesi kaçınılmazdır. Ni^{+2} iyonlarının iyonik yarıçapı ($r_{\text{Ni}^{+2}} = 0.69 \text{ \AA}$) Mn iyonlarının yarıçapından ($r_{\text{Mn}^{+3}} = 0.643 \text{ \AA}$ ve $r_{\text{Mn}^{+4}} = 0.53 \text{ \AA}$) biraz daha büyüktür ve bu da Ni iyonlarının perovskite yapı içerisinde yer alması sonucunda, daha uzun bir bağ oluşturacağı ve kristal yapı içerisinde daha büyük boşlukları doldurma eğiliminde olacağı anlamına gelir. Bu durum, bileşiğin perovskite yapısında kısmi bir genişlemeye neden olabilir. Daha büyük yarıçap, bağ uzunluklarını artırabilir ve bileşiğin hacmini de büyütebilir. Aynı zamanda bu durum, bileşik içerisinde metalik Ag safsızlıklarının varlığını ve bileşik içerisindeki yayılma eğilimini de artabilir. Ayrıca, Ni iyonlarının +3 değerliğe sahip olacak şekilde perovskite yapıya girme durumu göz önüne alındığında, Ni^{+3} iyonları Mn iyonlarına göre daha küçük bir yarıçapa sahiptir ($r_{\text{Ni}^{+3}} = 0.6 \text{ \AA}$) ve daha sıkı bir kristal yapı oluşturma eğilimindedir. Bu durum, bileşiğin perovskite yapısında kısmi sıkışmanın meydana gelmesine neden olabilir. Ni iyonlarının Mn iyonlarına kıyasla sahip olduğu daha küçük iyonik yarıçapa bağlı olarak, perovskite yapının oktahedrelerindeki bağ uzunlukları azalabilir ve bileşiğin birim hücre hacmi

küçülebilir. Bu durum, metalik Ag safsızlıklarının kristal yapı içerisinde daha az miktarda oluşmasına, metalik Ag iyonlarının kristal yapı içerisinde daha yerel ve sınırlı bir şekilde yerleşmesine neden olacaktır. Bu bileşiğin XRD arıtımından elde edilen sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 1), $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$ bileşiğinin $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ bileşiğine oranla daha fazla hacimsel oranda metalik Ag fazı içerdiği de göz önüne alınırsa, Ni iyonlarının perovskite yapıya +2 değerlik alacak şekilde girdiği sonucuna varılabilir. Ancak, birim hücre hacminde, bağ açısında ve bağ uzunluklarında bir azalmanın meydana geldiği gerçeği göz önüne alındığında ise, Ni iyonlarının perovskite yapıya +3 değerlik alacak şekilde yerleşmesi gerektiği sonucuna da çıkarmak mümkündür. Dolayısıyla kristal örgü parametrelerinde meydana gelen değişiklikler hep birlikte ele alındığında, Ni iyonlarının perovskite yapı içerisindeki kesin değerlik durumu ile ilgili bir kanaata varmak mümkün değildir. Ancak, Ni iyonlarının perovskite yapı içerisinde alacağı farklı değerlik durumları, bileşiğin yapısal özelliklerini ve dolayısıyla elektriksel ve manyetik özelliklerini önemli ölçüde etkileyecektir. Bu etkiler, perovskite yapının kararlılığı, bağ uzunlukları ve bileşiğin birim hücre hacmi gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterecektir.



Şekil 4.4. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni

Şekil 4.5.'te verilen $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseninden, diğer bileşiklere kıyasla çok farklı kırınım piklerine sahip olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin XRD arıtımı sonucunda, bu çalışmada üretilen tüm bileşikler içerisinde en az hacimsel oranda metalik Ag fazı içerdiği bulunmuştur (%0,53). Ayrıca, katkı yapılan Mo iyonlarının perovskite yapı dışında, $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ (LaMoO_{3+x})₇ kimyasal formuna sahip bir perovskite safsızlık fazı olarak bileşik içerisinde oluştuğu da XRD arıtmaları sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Mo elementinin bir kısmının perovskite yapısına girmesine bağlı olarak (bu bulgu EDS analizleri kısmında açıklanmıştır), bileşik içerisindeki metalik Ag safsızlık fazının hacimsel oranı azalmış ve daha fazla Ag iyonu perovskite yapı içerisinde kalmıştır sonucuna ulaşılabilir. Mo elementi, bileşiğin kristal yapısını ve kimyasal bileşenlerin dağılımını etkileyerek, ki bu durum perovskite yapının kararlılığını etkilemiştir, bileşik içerisinde (LaMoO_{3+x})₇ perovskite yapıdaki ikincil bir fazın oluşumuna katkıda bulunmuştur (özellikle SEM-EDS analizlerinde bu durumun oluşumu kapsamlı olarak açıklanmıştır). (LaMoO_{3+x})₇ ikincil fazının bileşim içerisinde ayrı bir safsızlık fazı olarak oluşması, bileşikteki ısıtım işlem aşamasında meydana gelen termodinamik denge durumlarından kaynaklanmış olabilir. Belirli koşullar altında, ikincil fazlar termodinamik olarak daha istikrarlı hale gelebilir ve bu durum, bileşiğin sentez koşullarına, ısıtım sıcaklığına ve basınca bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Mo iyonları ısıtım aşamasında, perovskite yapının iç yapısına farklı şekilde entegre olabilir veya ara katmanlar oluşturarak, perovskite yapının kristal yapısını ve simetrisini etkilemiş, meydana gelen değişikliklere bağlı olarak da ikincil fazların oluşumu tetiklenmiş olabilir.



Şekil 4.5. $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin XRD deseni

Bileşiklerin XRD arıtmaları sonucunda elde edilen bulgular, $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ ana bileşiğine katılan Co, Cu, Ni ve Mo elementlerinin, ana bileşğin perovskite yapısındaki Mn iyonlarıyla nasıl etkileşimde bulunduğunu ve bu etkileşimin bileşik içinde farklı kristal yapılaşmalara nasıl yol açtığını göstermektedir. Bileşiklerin perovskite yapısına girmesi için B-bölgesine katılan elementlerin, neden oldukları farklı kristalografik etkileri açıklayabilmek, birden fazla faktörün etkileşiminin hesaba katılmasını gerektirmektedir. Bu faktörler arasında, katkı elementlerinin iyonik yarıçapları, değerlik durumları, ısıtılma işlemiyle bağlı kimyasal reaksiyonlar, kristal yapının uyumu, elementlerin kristal yapı içerisindeki mobiliteleri ve termodinamik istikrar oldukça önemlidir. Katkılanan elementlerin kristal yapıya uyum sağlaması, bu elementlerin iyonik yarıçapları ve kimyasal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Daha küçük iyonik yarıçapa sahip elementler, perovskite örgü yapısına daha kolay sığar ve yerleşebilirler. Bu durum, atomların daha sıkı bir şekilde paketlenmesine ve daha kararlı bir kristal yapının oluşmasına yol açabilir. Fakat, yerine katkı yapılan elementin iyonik yarıçapına göre daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan katkı elementleri ise kristal örgü boşluklarına sığmakta daha fazla zorlanabilirler ve bu nedenle kristal yapının kararlılığını ve düzenini etkileme potansiyelleri ortaya çıkar. XRD arıtmaları sonucunda, B-bölgesine katkı yapılan Co, Cu, Ni ve Mo elementlerinden sadece Mn

iyonuna göre daha küçük iyonik yarıçapa sahip olan Co ve Ni elementlerinin bileşiğın perovskite yapısına yerleştığı, Mn iyonuna göre daha büyük iyonik yarıçapa sahip Cu ve Mo elementlerinin bileşiğın perovskite yapısı haricinde, bileşik içerisinde ekstra ikincil fazlar meydana getirdiği ortaya çıkartılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar yukarıda açıklanan kristal yapı özellikleri ile ilgili bilgileri destekler niteliktedir. Ek olarak, Co ve Ni iyonları, Mn iyonu ile benzer atom yapısına sahiplerdir. Bu benzerlik, perovskite yapısında bu elementlerin Mn iyonlarının yerine yerleşmelerini kolaylaştırabilir ve bu türlü başarılı bir yer değiştirme perovskite kristal yapısının bozulmasını en aza indirgeyebilir. Co ve Ni gibi elementler, perovskite yapısında Mn ile benzer kristal alan uyumluluğına sahiptir ve bu da onların perovskite yapısında daha istikrarlı bir şekilde yer almasını sağlayabilir. Ayrıca, Co ve Ni, genellikle +2 değerlik durumunda bu bulunurlar ve $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{MnO}_3$ yapısıyla uyum sağlayacak bir şekilde bileşiğın B-bölgesine kolayca yerleşebilirler. Ayrıca, katkılanan elementlerin kristal yapı içerisindeki mobilitesi, bileşiklere uygulanan ısııl işlemlere ve çevresel koşullara olan tepkisine bağlı olarak değişebilir. Bu çalışmadaki bileşikler içerisinde ikincil fazların oluşumuna neden olan Mo ve Cu gibi geçiş metallerinin mobilitesi, bileşiğın yapısına, kristal kimyasına, ısııl işlem koşulları gibi bir dizi faktöre bağlı olarak da değişmiş olabilir. Dolayısıyla, bileşik içerisinde yüksek hareketliliğe sahip elementler, farklı fazların oluşumuna ve bileşiğın yapısal özelliklerinde değişikliklere yol açabilir. Mo ve Cu elemnetlerinin Mn elementine göre daha büyük iyonik yarıçaplara sahip olmaları, onların kristal yapıya girmelerini ve yerleşmelerinde önemli rol oynayan kristal yapı içerisindeki hareketliliklerini etkileyerek, bu elementlerin bileşik içerisinde ikincil bir faz oluşturacak şelilde olarak yer almalarını kolaylaştırmış olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. XRD analizleri sonucunda elde edilen kristal örgü parametreleri ve safsızlık oranları

	LAMO	LAMO-Co	LAMO-Cu	LAMO-Mo	LAMO-Ni
Kristal Yapı	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Uzay Grubu	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
$a(\text{\AA})$	5.5166	5.5188	5.5222	5.5134	5.5192
$b(\text{\AA})$	5.5166	5.5188	5.5222	5.5134	5.5192
$c(\text{\AA})$	13.3459	13.3335	13.3318	13.3441	13.3302
$V(\text{\AA})^3$	351.7453	351.691	352.0851	351.288	351.659
Mn-O-Mn ($^\circ$)	162.4567(0)	162.074(3)	161.9745(0)	160.900(3)	162.421(0)
Mn-O1 ($\text{\AA}$)	1.9654(0)	1.9663(4)	1.96736(0)	1.9690(8)	1.9653(7)
GoF	1.1	1.1	1.2	1.3	1.2
Rp	18.4	20.4	19.9	19.4	16.1
Rwp	12.5	13.6	14.3	13.5	11.9
Re	11.5	12.3	11.6	11.1	10.0
χ^2	1.18	1.22	1.52	1.98	1.38
Hacimsel Faz (%)	94.63	96.82	90.01	96.36	95.06
Safsızlık	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
Kristal Yapı	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m	Fm3m
Uzay Grubu	Cubic	Kübik	Kübik	Kübik	Kübik
$a(\text{\AA})$	4.0865	4.0845	4.0841	4.0889	4.0879
$b(\text{\AA})$	4.0865	4.0845	4.0841	4.0889	4.0879
$c(\text{\AA})$	4.0865	4.0845	4.0841	4.0889	4.0879
$V(\text{\AA})^3$	68.2436	68.1418	68.1243	68.3629	68.3105
Hacimsel Faz (%)	1.49	3.18	1.63	0.53	4.94
İkincil Faz	Mn₃O₄	CuMn₂O₄		(LaMoO_{3+x})₇	
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal		Trigonal	
Uzay Grubu	I41/Amd	I41		$R\bar{3}c$	
$a(\text{\AA})$	5.7596	5.8751		16.8389	
$b(\text{\AA})$	5.7596	5.8751		16.8389	
$c(\text{\AA})$	9.4639	9.0378		6.9551	
$V(\text{\AA})^3$	313.9475	311.9578		1707.8998	
Hacimsel Faz (%)	3.89	8.36		3.11	

4.1.2. X-Işınları soğurma spektroskopisi (XAS)

4.1.2.1. Neden XAS ölçümleri?

XRD ölçümleri, bileşiklerin kristal simetrilerini ve kristalin faz saflığını ortaya çıkarmada, ortalama kristal boyutunu ve iç gerilimleri belirlemede, kristal örgü parametrelerinin hesaplanması ve birim hücre hacmi hakkında bilgi edinilmede yaygın olarak kullanılan bir ölçümdür. Bu ölçüm tekniği, belli bir kristal yapısı olan malzemeler için oldukça uygun iken amorf malzemeler veya düzenli kristal yapıları olmayan malzemeler için oldukça sınırlı bilgi edinilmesini sağlar. XRD, ağır elementlerin pozisyonlarını belirlemede başarılı olsa da x-ışınlarının kesitinin oksijen atomları için çok düşük olması nedeniyle, manganit bileşiklerdeki perovskite yapı içerisindeki oktahedral bozulmaya bağlı olarak oksijen anyonlarının değişen pozisyonlarını belirlemede uygun değildir. Bilindiği üzere, oktahedral bozulma sonucunda birim hücre içerisindeki oksijen atomlarının konumları değişirken, katyonların pozisyonlarında kayda değer büyük değişiklikler meydana gelmez. Oksijen atomlarının değişen konumları, bileşiklerin manyetik özelliklerinde değişikliklere yol açabilecek daha zayıf veya daha güçlü bir ferromanyetik etkileşmelerle sonuçlanan Mn–O bağ uzunluğunun ve Mn–O–Mn bağ açısının değişmesini tetikler. Dolayısıyla, bileşiklerin kristal yapılarında meydana gelen bu tür değişiklikleri XRD analizleri ile doğru bir şekilde ortaya çıkarabilmek çok da mümkün olmamaktadır. İyi bilindiği üzere, LaMnO_3 manganit bileşiğinin A-ve/veya B-bölgesine katkı yapılan element, LaMnO_3 'ün kristal yapısını, katkı elementlerin iyonik yarıçapına ve değerlik durumuna bağlı olarak genişleterek veya daraltarak (veya muhtemelen kristal simetrisini değiştirerek) etkiler. Katkı elementlerinin iyonik yarıçapları A-bölgesinde bulunan La^{+3} iyonunun iyonik yarıçapına yakın veya ondan daha büyük/küçük olduğundan, LaMnO_3 'ün kristal yapısına tek değerliğe veya iki değerliğe sahip olan elementlerin katkılanması, ayrı ayrı veya eş zamanlı olarak yapılabilir. LaMnO_3 bileşiğinin A-bölgesine yapılan bir element katkısı, ortalama A-bölgesi iyonik yarıçapının azalmasına veya artmasına neden olur. Katkı elementinin sahip olduğu değerlik ve katkı miktarı, bileşik içerisindeki Mn^{+3} ve Mn^{+4} oranlarını değiştireceği için, bu durum perovskite yapı içerisindeki oktahedraillerin Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları etrafındaki bağ açıları ve bağ uzunluklarında yerel değişikliklerin meydana gelmesine neden olur. Bu nedenle XAS ölçümleri, bozulmuş perovskite

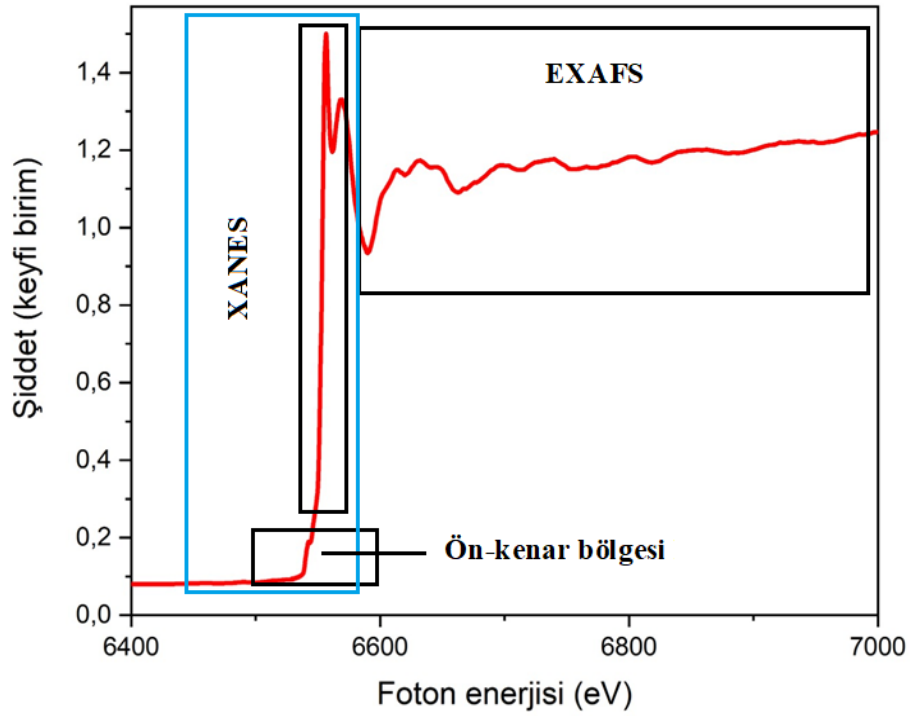
yapının incelenmesi için kullanılabilen çok güçlü bir ölçüm tekniğidir. Genişletilmiş X-ışını absorpsiyon ince yapısı (EXAFS) analizleri ile, özellikle manganit bileşiklerin manyetik özellikleri üzerinde oldukça etkisi olduğu bilinen Mn iyonlarının, incelenen atom olarak seçilmesi durumunda, Mn iyonlarının bileşik içerisindeki değerlik durumlarının kesin değeri, koordinasyon sayıları ve Mn atomu ile çevresindeki diğer komşu atomlar arasındaki mesafeler belirlenebilir. Bu, Mn–O (mangan–oksijen) ve Mn–Mn (mangan–mangan) gibi bağların uzunluklarını ve bunların düzenlerinin anlaşılmasını sağlayarak perovskite manganit bileşiklerin yapısal düzenliliği ve bozulma derecesi hakkında bilgi verir. Perovskite manganit bileşiklerin yapısındaki Mn atomlarının belirli bir koordinasyon geometrisi vardır ve bu geometrinin incelenmesi bileşiklerin yapısal ve manyetik özelliklerini açıklamada kritik öneme sahiptir. EXAFS analizleri yardımıyla, Mn atomunun çevresindeki oksijen atomlarının veya diğer komşu atomlarının sayısı başka bir değişle koordinasyon sayısı bulunabilir. Bu ölçüm sonuçlarının detaylı analizleri, manganit bileşiklerde yer alan Mn atomlarının perovskite yapısındaki konumları ve çevresel bozulmaların analizi için oldukça önemli olan, Mn atomlarının çevresindeki yerel geometrik yapı ve simetri hakkında bilgi elde edilebilir.

X-ışını absorpsiyon kenar yapısı (XANES) ölçümlerinin analizleri sonucunda perovskite yapıdaki manganit bileşikler içerisindeki Mn atomlarının değerlik durumlarının oranları ve yerel elektronik yapısını analiz edilerek, Mn atomlarının kimyasal bağlanma özellikleri de kolayca bulunabilir. Bu yöntem, Mn atomlarının civarındaki koordinasyon çevresi ve geometrisi hakkında oldukça açıklayıcı, detaylı bilgiler elde edilmesini sağlar ve bileşiklerin yerel simetri ve kristal yapı deformasyonlarını açıklamada oldukça önemli bilgiler sağlar.

4.1.2.2. Manganit bileşiklerdeki Mn-K kenarı XAS ölçümleri

Manganit bileşikler üzerine yapılan Mn-K kenarı XAS ölçümleri kullanılarak bileşikler içerisindeki Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının kesine yakın oranları bulunabilir ve Mn iyonlarının yakın çevresinin yapısal ve elektronik özellikleri incelenebilir. XAS ölçümleri esnasında incelenen bileşik içerisinde düşük miktarda var olan elementlerin belirlenmesi için, düşük sinyal gürültü oranı ile yüksek kaliteli veri elde edilmesine olanak sağlayan floresans modun kullanılması ile daha hassas sonuçların elde edildiği bilinmektedir. Mn-K kenarı absorpsiyon çalışmalarında ölçümlerin doğruluğunu ve

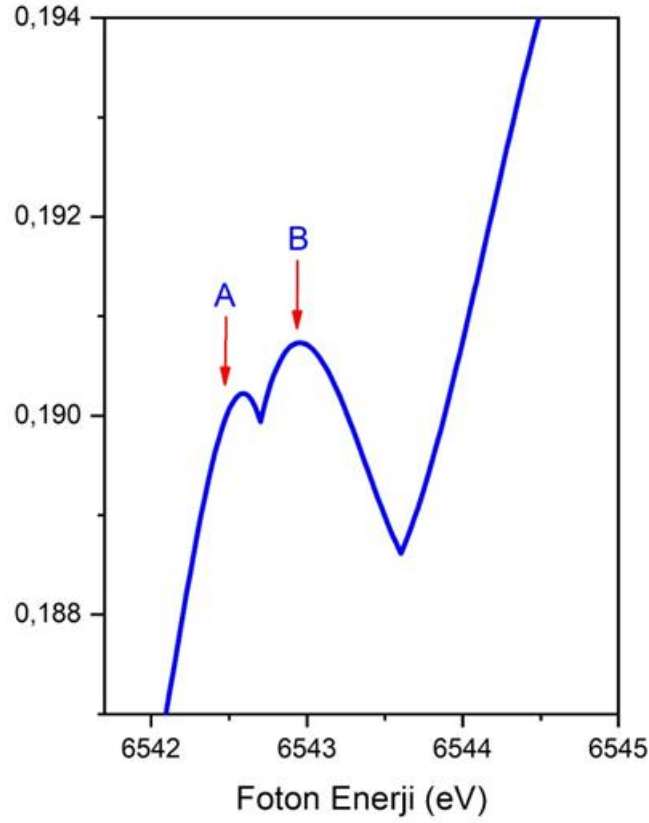
güvenilirliğini artırmak amacıyla, her bir bileşiğin ölçümü birden fazla kez tekrarlanarak yapılması önerilmektedir. Bu şekilde yapılan tekrarlı ölçümlerin sonucunda elde edilen verilerin ortalaması, bu ölçümlerin değerlendirilmesinde ve incelenmesinde paket yazılımın bir programı olan “*Athena*” programı kullanılarak alınır ve böylece tekli ölçümlerden kaynaklanabilecek rastgele hatalar ve gürültülerin en aza indirgenmesi sağlanılarak, bileşiklere ait çok daha temiz ve güvenilir XAS verileri elde edilir. Ölçümlerin yapılması aşamasında ölçüm yapılacak bileşik toz hale getirilir ve yarı saydam hale gelmelerinin sağlanması amacıyla belirli oranlarda poliviniliden florür (pvdf) ve bor nitrür eklenerek öğütülür. Ölçümlerde, soğurucu atom olarak hangi atom seçilirse ışın hattı monokromatörü o atoma ait folyo kullanılarak kalibre edilir (soğurucu atom Mn ise Mn folyo gibi). Şekil 4.6’da herhangi bir manganit bileşik için sembolik olarak Mn-K kenarı XAS spektrumu verilmiştir. Şekildeki XAS spektrumunun XANES spektrum bölgesi kullanılarak Athena programındaki lineer kombinasyon fit yardımıyla (linear combination fitting, LCF) yapılan analizler sonucunda manganit bileşikler içerisindeki Mn iyonlarının farklı değerlik durumlarının hassas bir şekilde belirlenmesi mümkün olmaktadır. Bu aşamada, içerisindeki Mn iyonunun değeri hesaplanacak manganit bileşiğinki ile Mn iyonlarının standart değeri spektrumları (Mn⁺² için MnO, Mn⁺³ için YMnO₃, Mn⁺⁴ için MnO₂, gibi) karşılaştırılır ve ortalama Mn iyonlarının değeri bulunur. Bu yöntem, malzemenin yapısal ve elektronik özelliklerinin anlaşılmasına ve optimize edilmesine yardımcı olur. Özellikle perovskit manganitler gibi Mn iyonlarının karışık değeri olarak bir arada bulunduğu karmaşık oksit sistemlerinde, Mn iyonlarının değeri oranlarının kesin olarak belirlenmesi, bu malzemelerin teknolojik uygulamadaki performansını ve uygulama potansiyelini artırmak için kritik bir adımdır. Bu yöntemle elde edilen bilgiler, soğutma sistemlerinde kullanıma potansiyelleri yüksek olan bu malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi süreçlerinde önemli bir rol oynar.



Şekil 4.6. Herhangi bir manganit bileşik için sembolik olarak gösterilen Mn-K kenarı XAS spektrumu

Bilindiği üzere, XANES spektrumlarının ön-kenar (pre-edge) bölgesi, soğurucu atomun (manganitler için genellikle Mn atomu) değerlik durumu ve çevresindeki bağlanma yapısı gibi yerel koordinasyon hakkında çok önemli bilgiler sağlar. Mn atomları üzerinde yapılan çalışmalarda, kenar öncesi bölgesindeki bu özelliklerin ortaya çıkarılması, Mn atomlarının çevresindeki oksijen atomları ile olan kovalent bağlarının yapısını ve bu bağların elektron dağılımına etkisini anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Bu tür hassas ve önemli bilgilerin doğru bir şekilde ortaya çıkartılması, özellikle manganit bileşiklerin manyetik ve elektronik özelliklerinin anlaşılması ve yorumlanması açısından oldukça kritik bir öneme sahiptir. XANES analizleri yardımıyla, Mn atomlarının yerel çevresini (yakın komşu atomlar v.b.) ve yaptıkları kimyasal bağlanma durumlarını ayrıntılı bir şekilde incelenmesi, bu bileşiklerin yapısal (bağ uzunluğu ve açısı değişimleri) ve fonksiyonel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasına olanak tanır. Bu türlü bilgilerin elde edilmesi, malzeme bilimde yeni ve gelişmiş manganit bileşiklerinin tasarlanması ve bu bileşiklerin teknolojik uygulamalardaki optimizasyonu için temel teşkil eder. Şekil 4.7’de sembolik olarak ön-kenar bölgesi enerji durumlarını gösteren eğri gösterilmiştir. Bu bölge, Mn atomlarının farklı değerlik durumlarını işaret eden (A ile işaretli Mn^{+3} ve B ile işaretli Mn^{+4}) ve özellikle iki ana geçişi temsil eden farklı enerji değerlerine sahip

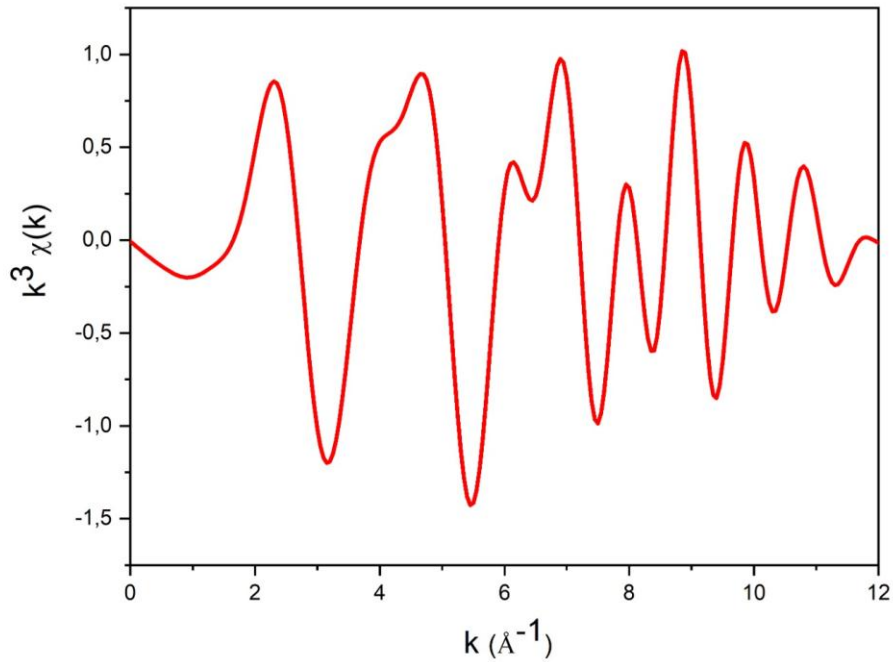
olan karakteristik pikleri içerir (A ve B ile gösterilen). Ön-kenar bölgesinde düşük yoğunluklu ve dar olan A ile işaretlenen pikler, Mn^{3+} iyonlarının 1s orbitallerinden boş 3d orbitallerine yapılan quadrupol geçişleri ile alakalıdır. Kenar öncesi bölgesinde A ile işaretlenen piklere göre daha yüksek enerjide yer alan Mn^{+4} iyonlarına ait B olarak işaretlenen pikler ise, Mn^{+4} iyonlarının hem quadrupol 1s'den 3d'ye izin veren durumlar hem de 1s'den 4p'ye izin veren dipol geçişleri ile ilişkilidir. Bu piklerin farklı enerji değerlerinde gerçekleşmelerinin yanı sıra farklı pik şiddetlerine ve şekline sahip oldukları da iyi bilinmektedir. Bu pikler içerisinde daha düşük enerjide pozisyonunda gerçekleşen ve diğerine göre daha düşük pik şiddetine ve daha dar genişliğe sahip olanı, Mn^{+3} iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu pikin yüksekliği, Mn^{+3} iyonlarının miktarı ile orantılı iken genişliği ise bu iyon çevresindeki yapısal değişiklikler ve bağlayıcı atomların etkilerini işaret eder. Mn^{+3} iyonların pozisyonları ile karşılaştırıldığında, Mn^{+4} iyonlarına ait pikler genellikle daha yüksek (yüksek değeri temsil eden) enerji pozisyonunda ve daha belirgin bir yükseklikte bulunur. Mn^{+4} piklerine ait yükseklik, Mn^{+4} iyonlarının konsantrasyonu hakkında bilgi elde edilmesini sağlarken, pikin genişliği ise Mn^{+4} iyonların yerel çevresindeki yapısal (simetrik) düzenlemeleri ve kristal alan etkilerinin durumunu belirtir. Spektrumların ön-kenar bölgesi davranışının eğilimi aynı zamanda hem Mn-O bağ uzunluğundaki hem de Mn-O-Mn bağ açısındaki değişim hakkında da bilgi vermektedir. Bu nedenle bileşiklerin kristal yapısında meydana gelen küçük değişiklikler yük taşıyıcılarının lokalizasyonuna neden olur ve Mn iyonlarının değişen değerlik durumları MnO_6 oktahedrasında küçük bir eğrilik ve kafeste bir bozukluk yaratır. Ayrıca, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının sayısında meydana gelecek olan değişikliklere bağlı olarak (Mn^{+3} (0,643 Å) ve Mn^{+4} (0,543 Å) iyonik yarıçaplarının birbirinden farklı olması) manganit bileşiklerdeki B-bölgesinin ortalama iyonik yarıçapını doğrudan değiştirecektir. Bu değişimlere bağlı olarak Mn-O bağ uzunluğu ve Mn-O-Mn bağ açısı değişecek ve komşu Mn iyonları arasındaki metalik-ferromanyetik ve yalıtkan-antiferromanyetik etkileşimlerin baskınlığı da değişecektir.



Şekil 4.7. Ön-kenar bölgesi enerji durumlarını gösteren sembolik eğri

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), çalışılan soğurucu atomun (manganitler için genellikle Mn atomu) yerel yapısını ve kimyasal çevresini belirleyebilmek için kullanılan ve önemli sonuçlar veren bir tekniktir. Şekil 4.8’de herhangi bir manganit bileşiğine ait Mn-K kenarı EXAFS spektrumunun gösterimi sembolik olarak verilmiştir. EXAFS analizleri ile soğurucu Mn atomunun yakın çevresinde bulunan komşu atomların türü ve bu atomlarının koordinatlarının kesin olarak belirlenmesi mümkün olmaktadır. Bu analizler sonucunda, çalışılan bileşiğin yapısal özelliklerini anlamada kritik öneme sahip olan, Mn atomlarının yakın komşu atom sayıları bulunabilir (koordinasyon sayısı) ve bu atomların hangi elementlere ait olduğu ortaya çıkartılabilir. Ayrıca, farklı katkı elementlerinin Mn iyonlarının çevresinde yaratacağı yapısal değişikliklere bağlı olarak, manganit bileşiklerin oktahedrelerinde bulunan Mn-O bağ uzunlukları ve Mn-O-Mn bağ açıları da hesaplanabilir. Bu veriler ile, çalışılan bileşiklerin detaylı kristal yapıları doğruya en yakın olarak belirlenebilir. A-bölgesine katkı yapıldığı zaman manganit bileşiklerinin karışık değerlikli olarak Mn iyonlarını içerdiği bilinmektedir. Dolayısıyla, Mn^{+3} ve Mn^{+4} gibi farklı değeriğe sahip olan Mn atomlarının iyonik yarıçapları ve elektronik

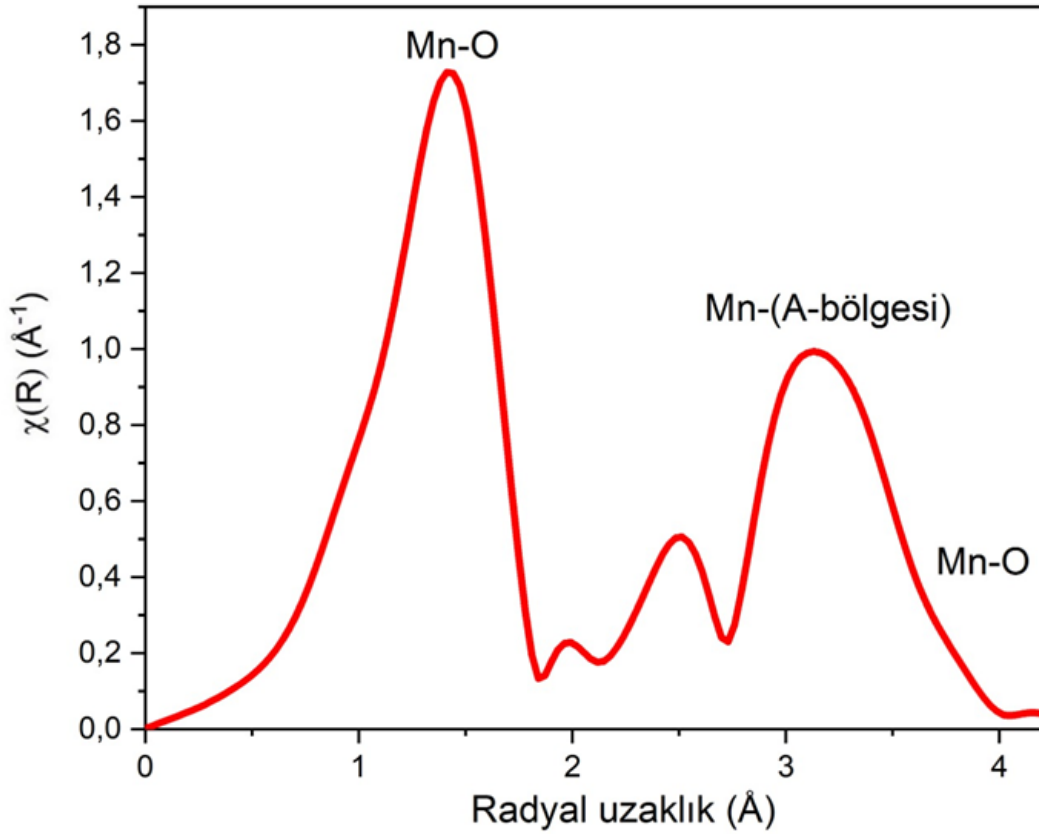
özellikleri birbirinden farklı olduğundan, bu atomların yakın çevresindeki atomik özelliklerin de farklılık göstereceği bilinir. EXAFS tekniği, özellikle bu farklılıkları tespit etmek için önemli bir araçtır. EXAFS spektrumundaki farklı k değerlerinde gözlemlenen pikler, incelenen bileşiğin soğurucu atomu etrafındaki yapısal özellik değişimlerini yansıtır. Özellikle yüksek dalga sayılarında ($6-12 \text{ \AA}^{-1}$) meydana gelen pikler, soğurucu atomun komşu atomları arasındaki uzaklık ve yakın komşu sayısını ifade eden koordinasyon sayısı hakkında bilgi verir. Soğurucu atomun çevresinde bulunan ağır elementlerin bulunduğu kristal yapıların saçılma şiddetleri, hafif elementlerin bulunduğu kristal yapılara göre daha yüksek olduğundan, ağır elementlerden saçılmalardan EXAFS spektrumuna en büyük katkı gelir.



Şekil 4.8. Herhangi bir manganit bileşiğine ait Mn-K kenarı EXAFS spektrumunun sembolik gösterimi

EXAFS analizlerinde, araştırılan soğurucu atomun etrafındaki yerel yapıyı incelemek için, soğurucu atomun komşu atomlarından saçılan fotoelektronlardan elde edilen saçılma şiddetleri enerjiye bağlı olarak ölçülür. Bu ölçümler, $\chi(k)$ fonksiyonu şeklinde ifade edilir ve dalga sayısı (k) cinsinden grafiğe aktarılır. Ancak, soğurucu atomun civarındaki atomik uzaysal koordinatların kesin bir şekilde belirlenebilmesi için, enerji

uzayında elde edilen veriler yeterli değildir. Bu nedenle, Fourier dönüşümü uygulanarak $\chi(k)$ fonksiyonundan $\chi(R)$ fonksiyonuna geçilir. Yapılan Fourier dönüşümü, soğurucu atomun koordinasyon sayısını ve bu komşu atomların soğurucu atoma olan uzaklıkları gibi yapısal bilgilerin elde edilmesine olanak sağlayan, enerji uzayında elde edilen verilerin gerçek uzaya (R) dönüştürülmesini sağlar. Şekil 4.9’da herhangi bir manganit bileşiğin Mn-K kenarı EXAFS spektrumlarının Fourier dönüşümü (FT) ile elde edilen $\chi(R)$ fonksiyonunun sembolik gösterimi verilmiştir. EXAFS spektrumunda Mn atomlarının etrafındaki atom gruplarını temsil eden birkaç tepe noktası vardır. FT eğrilerinde, yaklaşık 1–2 Å aralığında olduğu görülen en yüksek pik, bileşiklerin Mn koordinasyon kabuğu hakkında oldukça kapsamlı ve önemli bilgiler verir. Aynı zamanda, bu pikin konumu, soğurucu atomu Mn olan bileşiklerin perovskite yapısında bulunan oktahedrallerdeki ortalama Mn-O bağ uzunluğuna karşılık gelir. FT’deki yaklaşık 3–4 Å civarındaki iki tepe, sırasıyla bileşiklerin Mn-A-bölgesi ve Mn-O-Mn bağ uzaklıklarına karşılık gelir. EXAFS spektrumlarında gözlenen ilk tepenin genliği, doğrudan Mn atomlarının koordinasyon kabuğundaki bozulma ile bağlantılıdır. EXAFS spektrumlarının şiddetinin azalması, Jahn-Teller bozunumu nedeniyle uzun ve kısa Mn-O bağ uzunlukları arasındaki değişimlere karşılık gelen perovskite yapının birim hücresindeki oktahedrallerin merkezinde bulunan Mn iyonlarının pozisyonları ile ilişkilidir (Ramos vd., 2011).



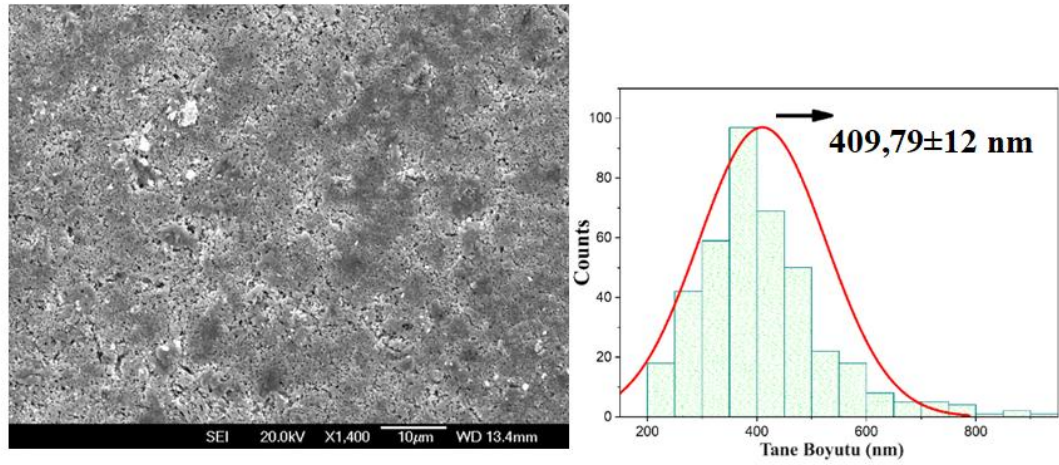
Şekil 4.9. R= 0-4 Å aralığındaki EXAFS spektrumlarından elde edilen herhangi bir manganit bileşiğine ait FT spektrumunun sembolik gösterimi

4.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

SEM analizleri yaparak, bileşiklerin yüzey morfolojilerini detaylı bir şekilde incelemek ve karakterize etmek mümkündür. Bu analizler yardımıyla, bileşiklerin yüzey oluşumları ve yapılaşmaları hakkında önemli bilgiler elde edilir. İncelenen örneklerin ortalama tane büyüklükleri belirlenebilir ve farklı yapılaşmaların varlığı, özellikle ikincil fazlar gibi, görsel olarak tespit edilebilir ve bunlar üzerinde detaylı incelemeler yapılabilir. Bu şekilde, bileşiklerin yapısal özellikleri ve bileşimleri hakkında daha kapsamlı bir bilgi sağlanabilir. Bileşiklerin SEM görüntüleri farklı büyütmelerde alınmış ve özellikle ikincil faz içerdiği görsel olarak anlaşılan bileşikler üzerinde daha kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Tüm bileşiklerin ortalama tane büyüklüğü Image-J programı (ücretsiz) kullanılarak hesaplanmıştır (Vanderbemden vd., 2009). İncelenen örneğin SEM görüntüsü bu programa yüklenilir ve SEM görüntüsünün altındaki ölçek skalası programa tanıtılır. Daha sonra alan, çevre, daire, dikdörtgen gibi özellikler göz önüne alınarak SEM görüntüsü üzerindeki tanelerin

ölçeklendirilmesi yapılır. Bu aşamada ne kadar çok tane seçilirse o kadar doğruya yakın bir sonuç elde edilir. Tanelerin yaklaşık ölçümleri sonucunda elde edilen verilerde, her bir tanenin alanı ve çevresi gibi ölçümler listelenir. Ortalama tane büyüklüğünü hesaplamak için bu liste kullanılarak tane alanlarının ortalaması hesaplanır.

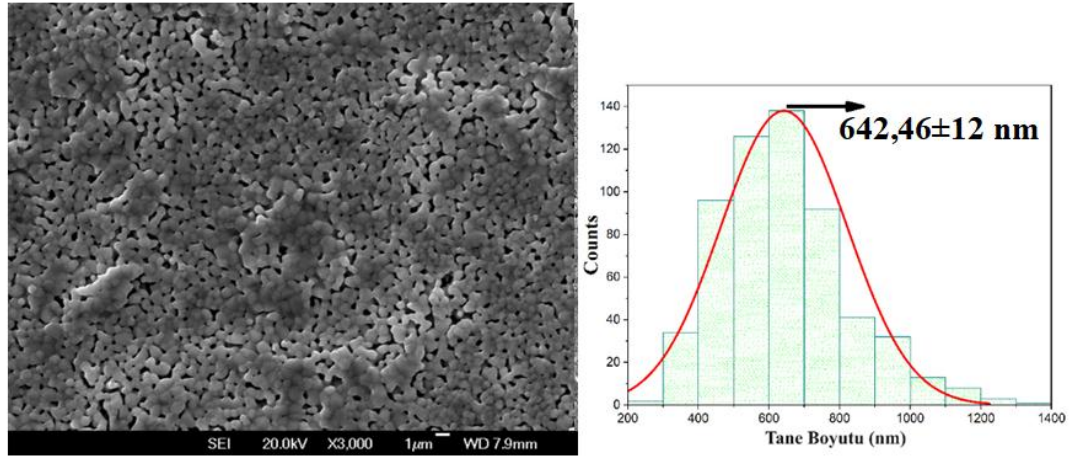
Şekil 4.10.'te, ana $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu bileşiğin yüzeyinin, yer yer homojen dağılım sergileyen, hem boşluk içeren hem de sıkı paketli yapı oluşturan tane kümelerinden meydana geldiği görülmektedir. Bileşiğin belirli bölgelerinde yüzey ile temas eden ancak yüzey yapısına dahil olmayan beyaz renkli taneler göze batmaktadır. Bu tanelerin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğin perovskite fazına dahil olmayıp bileşik içerisinde oluşan safsızlık fazlarından birine, bu safsızlık fazları XRD analizinde de bulunmuştu, ait olduğu düşünülmektedir. Bu bileşiğin yüzeyindeki tanelerin ortalama büyüklüğü yaklaşık 409.8 ± 12 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü Şekil 4.11.'te verilmiştir. Bu bileşiğin yüzeyindeki tanelerin oldukça homojen oluşumlar sergiledikleri ve tanelerin büyüklüklerinin neredeyse birbirlerinin aynı olduğu ilk dikkati çeken detaydır. Bu bileşiğin yüzeyindeki taneler arasında oldukça yoğun boşlukların olduğu da görülmektedir. Bileşiğin yüzeyinde ikincil faz olma ihtimali olabilecek herhangi bir farklı tane oluşumuna rastlanılmamıştır. Bu bileşiğin ortalama tane büyüklüğü

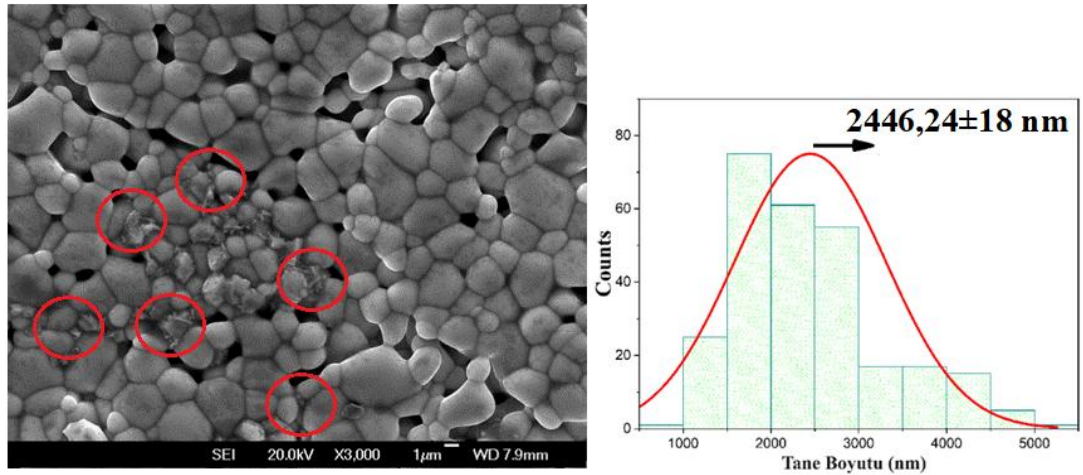
642.46±11 nm olarak bulunmuştur. Bu değer neredeyse ana bileşik $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ' den 1.5 kat daha fazladır. Co katkısının çok az olmasına rağmen bileşiğin tane büyüklüğünün artmasını bazı varsayımlarla açıklamak mümkündür. Öncelikle, bileşik içerisine giren Co iyonlarının varlığı, sinterleme aşamasında taneler oluşurken meydana gelen difüzyon mekanizmasını ve büyüme kinetiğini etkilemiş olduğu düşünülebilir. Co ve Mn iyonlarının sahip oldukları birbirlerine benzer kimyasal özelliklerine bağlı olarak, bu aşamada perovskite yapıya yerleşen Co iyonları, tanecik sınırlarının hareketini, bileşiğin kristalleşmesini ve tanelerin büyümesini hızlandırmış ve tanelerin büyüme sürecini kolaylaştırmış olabilir. Bu durum ısıtma işlemi sonucunda daha büyük tanelerin oluşmasına neden olabilir. Ayrıca, bileşiklerin sinterleme sıcaklıklarında ve süreçlerinde herhangi bir değişiklik olmamasına rağmen, Co iyonlarının perovskite yapıya yerleşmesine bağlı olarak, tanelerin yüzey enerjilerini değiştirerek tanelerin daha hızlı büyümelerine dolayısıyla daha büyük tanelerin daha kararlı bir hale gelmesine neden olmuş olabilir.



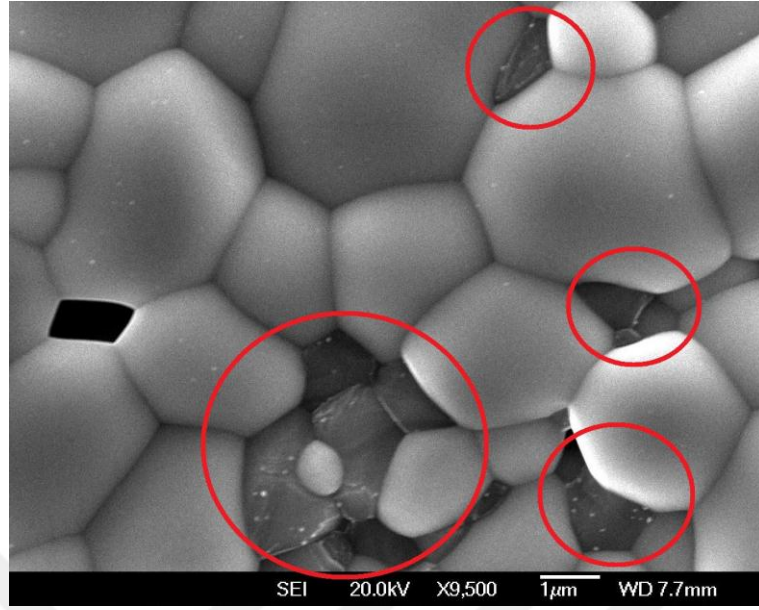
Şekil 4.61. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram

Şekil 4.12.'de $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu bileşiğin yüzeyindeki taneler arasında oldukça sıkı paketli, pürüzsüz yapılaşmanın gözlemlendiği, taneler arasındaki tane sınırlarının çok belirgin olduğu ve çok büyük tane oluşumlarının yanı sıra, taneler arasında yer yer boşlukların da meydana geldiği görülmektedir. Bazı boşluklar daha koyu renkte görülen farklı tanelerle dolmuştur (kırmızı dairelerle gösterilen taneler). Bu oluşumun daha rahat görülebilmesi için büyük ölçekte alınan SEM görüntüsü Şekil 4.13.'te gösterilmiştir (kırmızı daireler ile

gösterilenler). Bu görüntüde, bileşiğin ana yapısından farklı olarak meydana gelen tane oluşumları çok net olarak gözlemlenmektedir. Bu tanelerin, bileşik içerisinde olduğu XRD analizlerinden bulunan CuMn_2O_4 safsızlık fazına ait olduğu düşünülmektedir (bu varsayımın doğru olduğu yapılan EDS analizleri ile doğrulanmıştır). Bu bileşiğin yüzeyindeki tanelerin ortalama büyüklükleri Şekil 4.12.'de verilen histogramdan da görüleceği üzere $2.44 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin B-bölgesine yapılan Cu katkılmasına bağlı olarak, Cu iyonlarının perovskite yapıya dahil olmamasına rağmen, bileşiğin perovskite yapısında gözlemlenebilen tane büyüklüğünü artırması, yüzey morfolojisini daha düzenli ve pürüzsüz hale getirmesi gibi önemli değişikliklere neden olmuştur. Bu gözlemlenen değişiklikler, Cu katkısının perovskite yapıya dahil olmadan yapı içerisindeki bazı Mn iyonlarını perovskite yapıdan çekerek ikincil faz oluşturarak ve ısıtma işlemi sırasında tane büyümesine katkı sağlayarak daha düzenli bir kristal yapının meydana gelmesinde etkili olduğunun bir kanıtıdır. Cu iyonlarının Mn iyonları ile birleşerek ikincil fazı oluşturmasına bağlı olarak perovskite yapıda olması gerekenden daha az sayıda bulunan Mn iyonları sonucunda, ısıtma işlemi sırasında bileşiğin içerisinde farklı kristalleşme ve tane büyümesi dinamiklerine yol açmış olması muhtemeldir. Özellikle, ısıtma işlemi sırasında CuMn_2O_4 safsızlık fazının oluşumu tane sınırlarının hareketliliği artırarak, tane büyümesini teşvik eden tane sınırlarındaki enerji engellerini azaltarak ve tanelerin daha hızlı büyümelerinde kolaylık yaratan bileşik içerisinde bir katalizör görevi görmüş olabilir.

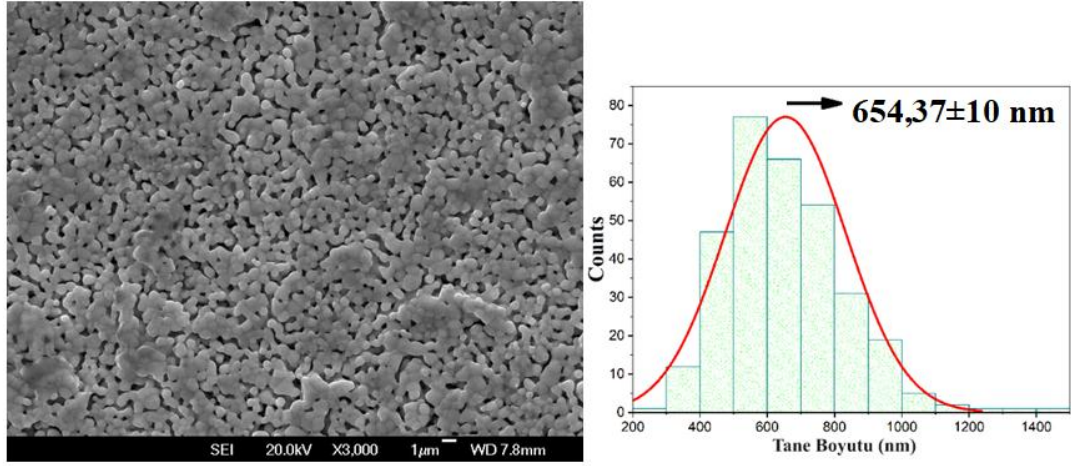


Şekil 4.72. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram



Şekil 4.13. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisindeki CuMn_2O_4 safsızlık fazını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 4.14.'te verilen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin SEM görüntüsünün, hem yüzey morfolojisi hem de ortalama tane büyüklüğü açısından değerlendirildiğinde, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği ile neredeyse benzer olduğu görülmektedir. Co^{+3} ve Ni^{+3} iyonlarının yarıçapı birbirlerine çok yakındır. Bu benzerlik, bu iyonların ısıtılma işlem aşamasında tane sınırı hareketliliğini benzer şekilde etkileyebilir ve perovskite yapı içerisinde benzer konumlara yerleşmelerine neden olabilir. Bileşikler içerisinde kristallerin oluşumu ve büyümesi aşamalarında, benzer tane büyüklükleri ve yüzey morfolojileri ile sonuçlanan kristal yapıya benzer şekilde entegre olmalarına, bileşiklerin ısıtılma işlem sırasındaki kristalleşme aşamasında benzer süreçlerin meydana gelmesine neden olabilirler. Bu durum perovskite yapı içerisine giren iki iyonun, ısıtılma işlem aşamasında benzer tane ve kristalleşme mekanizmalarına sahip olduklarının bir sonucu olarak, bileşikler içerisinde kayda değer bir kimyasal ve yapısal bir değişiklik yaratmadıklarının bir göstergesi olarak düşünülmektedir. Ayrıca, bu bileşiklerin XRD analizlerinde içerisinde perovskite faz haricinde, Cu ve Ni bazlı herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığının bulunması ve benzer yüzey morfolojileri ile neredeyse aynı ortalama tane büyüklüklerine sahip olmaları, iki iyonun kristal yapıya çok iyi uyum sağlayarak, kararlı ve tutarlı tane büyümelerine neden olan, homojen dağılımlar sergilemelerinin bir sonucudur.

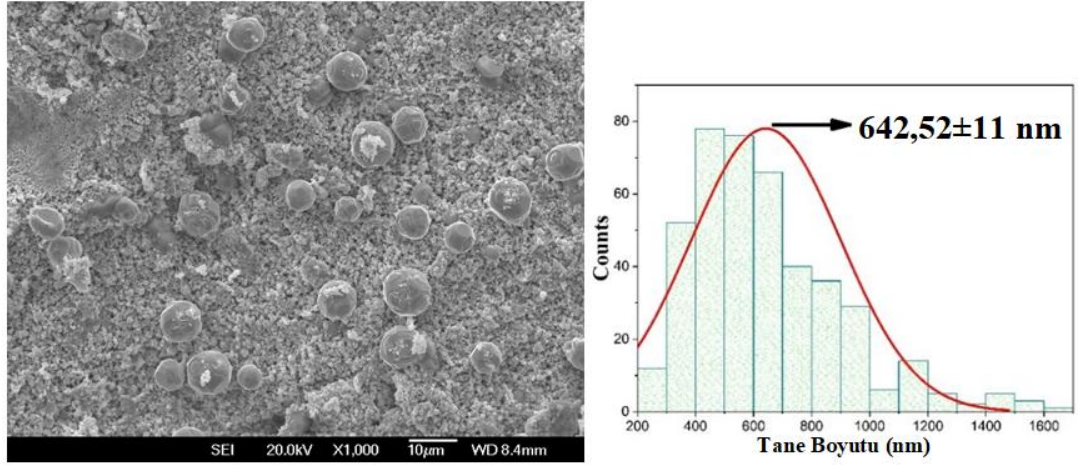


Şekil 4.84. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram

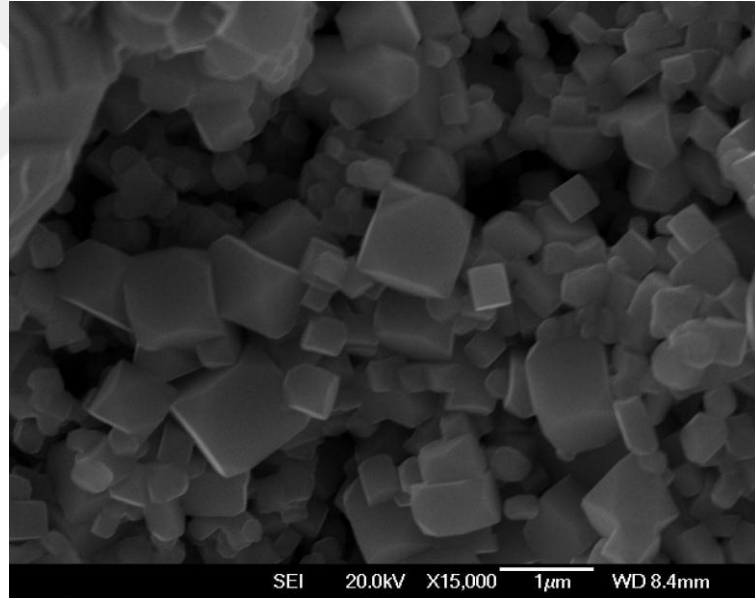
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği, yüzey morfolojisi ve tane geometrisi açısından bu çalışmadaki bileşikler arasında en ilginç, farklı ve benzersiz olan bileşik olarak öne çıkmaktadır. Bu bileşiğin yüzeyinde iki farklı tane oluşumu meydana geldiği gözlenmektedir (Şekil 4.15.). Aşağıda detayları verilen EDS analizleri sonucunda bileşiğin yüzeyindeki ana yapının perovskit fazına ait olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.16.). İlginç olan bu yapıyı oluşturan tanelerin şekillerinin farklı yönlerde büyüyen ve değişen dikdörtgenler şeklinde olmasıdır. Diğer bileşiklerde gözleneen tane oluşumları daha oval ve küreseldi. Bu sonuç, katkı elementlerinin bileşiklerin yüzey morfolojisini nasıl etkileyebileceğinin önemli bir göstergesidir. Ayrıca, Şekil 4.17.'de gösterilen SEM fotoğrafında, farklı yönlere bakan üst üste binen katmanlardan oluşan teraslar benzeri yapılaşma sergileyen çokgenlerden oluşan ve bir küre oluşturan oldukça büyük taneler oluşumları görülmektedir (Aktürk vd., 2010). EDS analizleri ile bu tanelerin metalik Ag olduğu ortaya çıkarılmıştır. Isıl işlem aşamasında, bileşiğin iç yapısındaki atomlar arasındaki bağlar yeniden düzenlenebilir ve katkılama elemanlarının yerleşim konumları, iyonik yarıçapları ve kimyasal özellikleri, bileşiğin kristal yapısında farklı hizalanmalara neden olabilir. Bu bileşiğin küçük ölçekli SEM görüntülerinde yüzeyde daha fazla metalik Ag topunun homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.15.). Ayrıca, bazı gümüş topların üzerinde ana bileşiğin morfolojisine benzer tanelerin de olduğu görülmektedir (Şekil 4.18.). Bu gözlemden yola çıkarak, ısıtma işlemi sonucunda perovskit yapısındaki gümüşün zaman içerisinde bileşikten ayrılarak topaklaştığı ve numune yüzeyine doğru göç ederek yeni bir yapı oluşturduğunu söylemek mümkündür. Bu nedenle, ısıtma işlemi sırasında bileşiğin yüzeyinde nispeten büyük

metalik Ag safsızlıklarının ortaya çıktığı göz önüne alındığında, Mo katkısına atfedilen, bileşiğin taneciklerinin farklı boyutlarda dikdörtgen taneler halinde oluşmasının nedenleri daha da karmaşık hale gelir. Bu durum Ag iyonlarının perovskit yapısından ayrılmasından kaynaklanan yapısal bozulmalarla da ilişkilendirilebilir. Isıl işlem sırasında Ag iyonlarının perovskit yapısından ayrılması ve yüzeye çıkması (yüzeyden aşağı inmesi de olasıdır), bileşiğin kristal yapısında belirli bir bozulmaya neden olduğu düşünülmektedir. Bu bozulmalar, Mo katkısının bileşiğin kristal yapısına yerleşmesini ve yapısal kararlılığını etkileyen faktör olarak öne çıkabilir ve bileşiğin kristal yapısındaki Mo katkısının rolünü değiştirerek dikdörtgen tanelerin oluşumuna yol açmış olabilir. Ek olarak, Ag safsızlıklarının boyutu ve simetrisi ile bileşiğin yüzey morfolojisini etkileyen diğer faktörler, ısıl işlem sırasında bileşiğin kristal yapısındaki değişiklikleri belirleyebilir. Mo katkılanması bu yeniden düzenlemelerde ayırt edici bir rol oynayabilir ve bileşiğin kristal yapısal özelliklerini etkileyebilir.

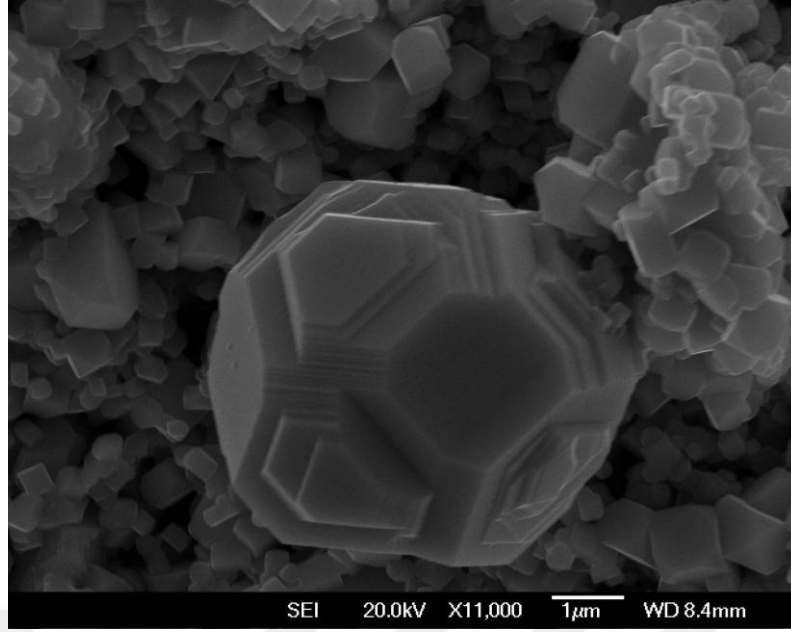
XRD analizlerinde tüm bileşiklerin metalik Ag safsızlıkları içerdiğinin bulunmasına rağmen, metalik Ag'nin yalnızca $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyindeki görünür varlığını bazı varsayımlarla açıklamak mümkündür. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin iç yapısındaki Mo elementi, gümüşün yüzeye çıkmasını teşvik eden veya kolaylaştıran bir yardımcı rol oynayabilir; bu, diğer bileşiklerde mevcut olmayabilecek bir roldür. Mo elementinin ısıl işlem aşamasında, bileşiğin içindeki atomik difüzyon hızı diğer katkılı bileşiklerinkinden farklı olabilir. Bu, gümüşün iç yapıdan yüzeye (veya aşağıya) hareket hızını etkileyerek $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde gümüş toparların oluşmasına olanak tanıyabilir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğini oluşturan tanelerin şekillerinin (dikdörtgenlerinin) diğerlerinden farklı olması bu varsayımları destekler niteliktedir. Mo bileşiğinin yüzey özellikleri ve kimyasal etkileşimleri yüzeye gümüş toparlarının oluşumunu desteklemiş olabilir. Diğer bileşiklerde bu tür etkileşimlerin olmaması veya farklılıkları gümüş toparların oluşumunu etkilemiş olabilir.



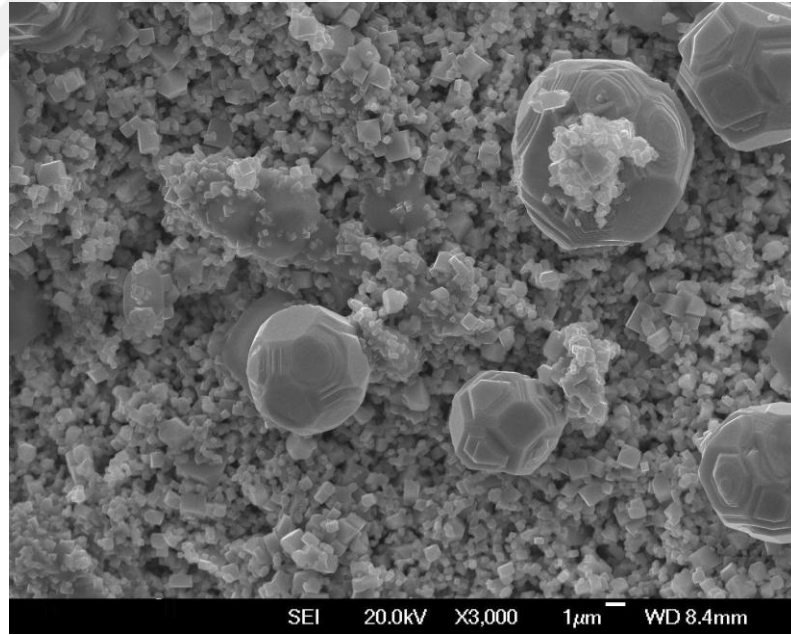
Şekil 4.115. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve ortalama tane büyüklüğünü gösteren histogram



Şekil 4.16. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki perovskite yapıyı oluşturan tanelere ait SEM görüntüsü



Şekil 4.9. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin üzerinde, farklı yönlerde bakan ve üst üste binen katmanlardan oluşan teras benzeri çokgenlerden oluşan metalik Ag topunun büyük ölçekte alınan SEM görüntüsü



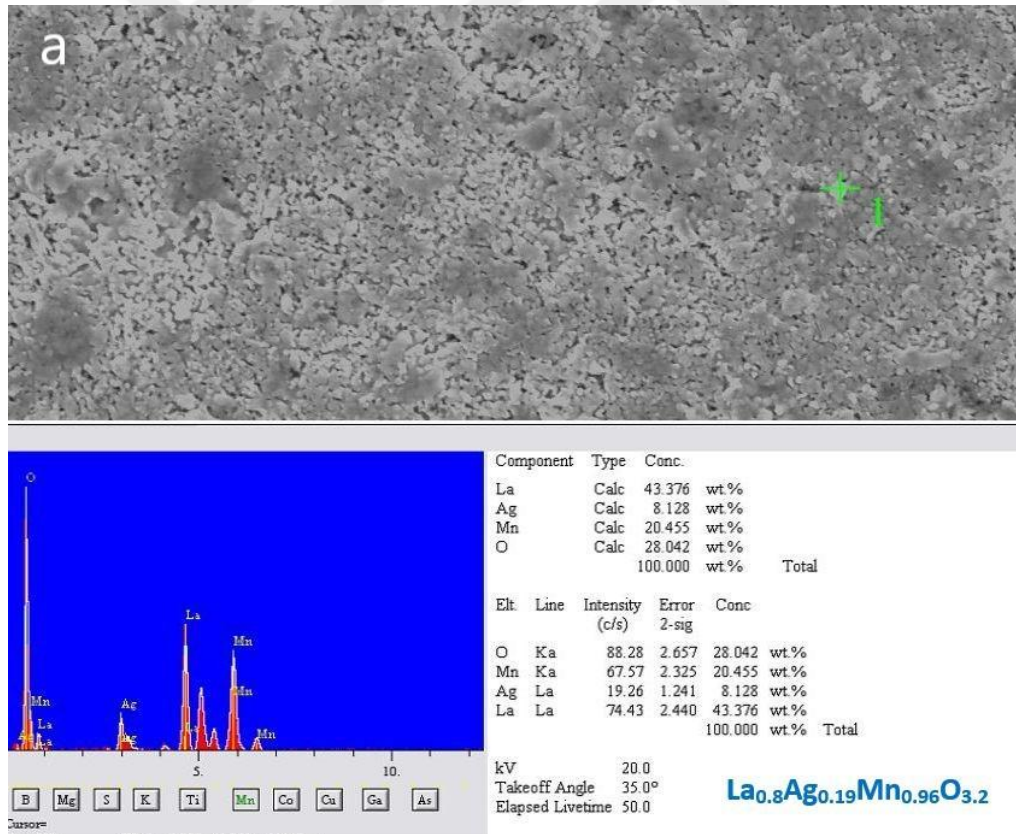
Şekil 4.18. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyindeki metalik Ag topları üzerindeki ana bileşiğin morfolojisine benzer taneciklerin olduğu gösteren SEM görüntüsü

4.1.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) Analizleri

Çalışma kapsamında, istenilen sitokiyometriye uygun olarak üretilmiş olan bileşiklerin, hedeflenen kimyasal forma ne kadar uyumlu olduklarının belirlenmesi amacıyla EDS çalışmaları yapılmıştır. Bu amaca ek olarak, üretilen bileşikler içerisinde ısıtılma işlemi sonucunda oluşan safsızlık ve ikincil fazların belirlenmesine de çalışılmıştır. Bu aşamada, ilk olarak bileşiklerin küçük ölçekte alınan yüzeylerinden genel analizlerin yapılması şeklinde bir yöntem ve yaklaşım belirlenmiştir. Bu adım, bileşiklerin genel kimyasal bileşimlerini ortaya çıkarmak ve bileşiklerin olası homojenliklerini açıklamak için yapılmıştır. Ayrıca XRD ve SEM analizleri sonucunda ikincil fazlar içerdiği belirlenen bileşiklerin yüzeyindeki belirli tanelerden daha detaylı ve hassas EDS analizleri yapılarak, bu tanelerin kimyasal bileşimleri ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır. Bu analizler, çalışma kapsamında üretilen bileşiklerdeki element dağılımını ve var olma potansiyeli olan ikincil fazların kimyasal özelliklerini yaklaşık olarak ortaya koymak için kritik öneme sahiptir. Bileşiklere ait EDS grafikleri kullanılarak, yüzeylerindeki belirli noktalardan elde edilen veriler yardımıyla, bileşiklerde oluşan fazların yaklaşık kimyasal formülleri hesaplanmıştır. Ancak, bu hesaplamalar kesin bir şekilde doğru olduğunu söylemek doğru değildir. Bu kısımda gösterilen şekillerde, EDS analizleri yapılan SEM görüntüleri, bu görüntüler yardımıyla elde edilen histogramlar ve görüntünün sağ alt köşesinde, elementlerin ağırlık yüzdeleri kullanılarak hesaplanan formüller yer almaktadır.

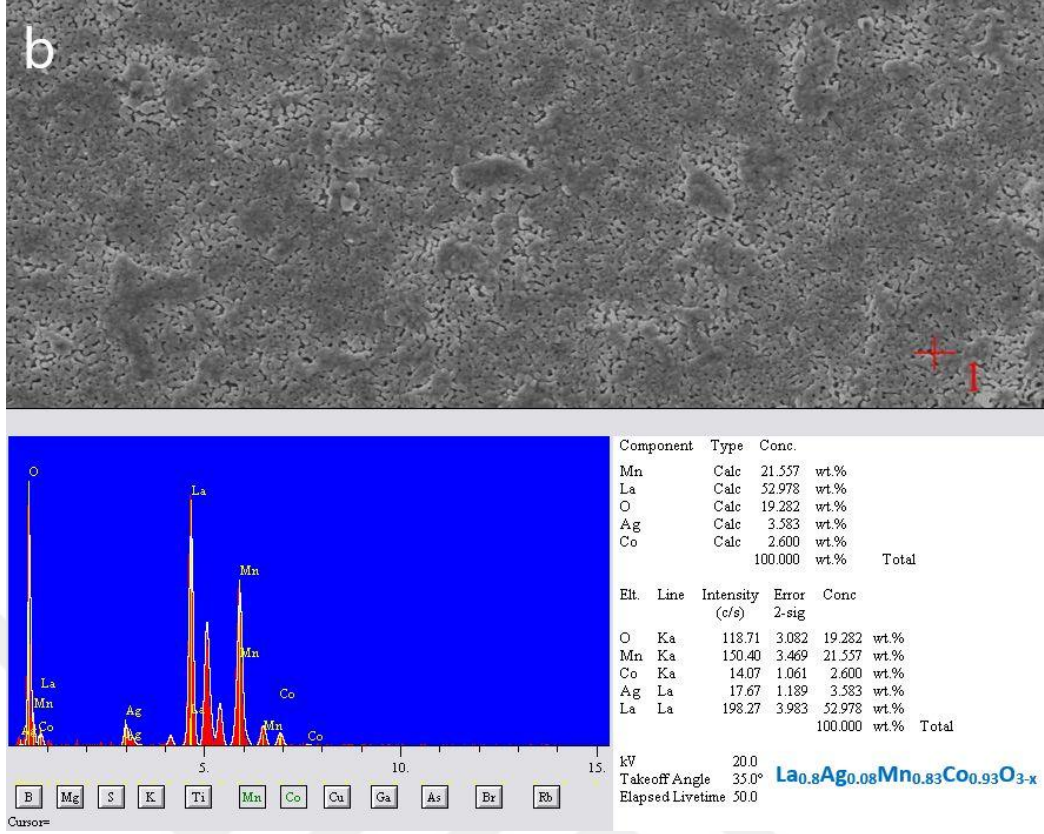
Şekil 4.19.'da $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait EDS analizi grafikleri (SEM görüntüsü, histogram ve yüzde element tablosu) gösterilmektedir. Belirli bir lokasyondan alınan EDS spektrumundan elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan bileşiğe ait kimyasal formülün, üretilmesi planlanan bileşiğe çok yakın olduğu bulunmuştur. Kimyasal formülün hesaplanması sırasında, bileşik içerisindeki La iyonlarının oldukça kararlı bir şekilde perovskite yapıda yer aldığı gerçeğinden yola çıkılarak, La iyonları 0.8 olacak şekilde bir çarpan belirlenmiş ve elementlerin ağırlık yüzdeleri kullanılarak kimyasal formüller elde edilmesi şeklinde bir yöntem izlenmiştir. Analiz sonucunda, bileşiğin hedeflenenden çok az miktarda Ag ve Mn elementlerini içerdiği bulunmuştur. Bu bileşiğin XRD analizi sonucunda, az miktarlarda da olsa metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. EDS analizinden elde edilen sonuçlar, bu bileşiğin XRD analizinden elde edilen sonuçları desteklemektedir. Bileşiğin yüzeyinde

XRD analizlerinde varlığı ortaya çıkarılan Mn_3O_4 ve metalik Ag safsızlık fazlarına ait herhangi bir tane oluşumuna rastlanmamıştır. Bu durumu açıklamak için bazı olası yaklaşımlardan söz etmek mümkündür. Bileşiğin içerisinde var olduğu bilinen ama tespit edilemeyen metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazları, geniş bir alana dağılarak bileşiğin genel yüzeyinde homojen olmayan bir dağılım sergilemiş olabilir. Ayrıca, bu fazlar yüzeyin hemen altında, EDS analizlerinin sonuç vermediği bir derinlikte yer alıyor olabilirler. Böyle bir durumda, safsızlık fazların varlığını belirlemek için EDS analizleri yetersiz kalabilir. Ayrıca, bileşiğin yüzeyinde EDS analizinin yapılması için seçilen alanın büyüklüğü ve analiz yapılan yüzeyler veya taneler de sonuçlar üzerinde önemli rol oynar. Bu durumda incelenen bölge, safsızlık fazlarının bulunduğu yüzeyleri içermezse, bu fazların tespit edilmesi mümkün olmaz. Bu nedenlerden dolayı, XRD analizleri ile varlıkları doğrulanan metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarının yüzeyde EDS analizi ile belirlenememesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.109. $La_{0.8}Ag_{0.19}Mn_{0.96}O_{3.2}$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait EDS analizi sonuçları Şekil 4.20.'de verilmiştir. Oldukça homojen tane oluşumu ve dağılımı sergileyen bu bileşiğin belli bir noktasından yapılan EDS analizleri sonucunda, üretilen bileşiğin kimyasal formülünün hedeflenen bileşiğe, Ag eksikliği dışında, yakın olduğu bulunmuştur. Bu sonuç aynı zamanda B-bölgesine katkı yapılan Co iyonlarının perovskite yapıya başarılı bir şekilde yerleşmiş olduğunun bir başka kanıtıdır. Bu bileşik, neredeyse içermesi gereken Ag iyonlarının yarısını içeriyor gibi gözükmektedir. Bileşiğin XRD analizinden de, EDS analizinden elde edilen sonuçlar ile tutarlı olan, oldukça fazla metalik Ag safsızlığı içerdiği bulunmuştur. XRD, EDS analizine göre daha hassas bir tespit yöntemi olduğu için, bileşiğin kristal yapısının oldukça detaylı bir analizi sağladığından dolayı, metalik Ag gibi bileşik içerisinde var olan safsızlık fazlarını ortaya çıkarabilir. EDS analizi ise, daha çok bileşiğin yüzeyindeki istenilen herhangi bir bölgenin kimyasal bileşimini genel hatlarıyla ortaya çıkarmak için kullanıldığından dolayı her zaman kesin sonuç elde edilemeyebilir. Bu nedenle bu bileşik içerisinde var olduğu bilinen metalik Ag safsızlığının tespit edilmesi EDS analizi ile sağlanamamıştır.

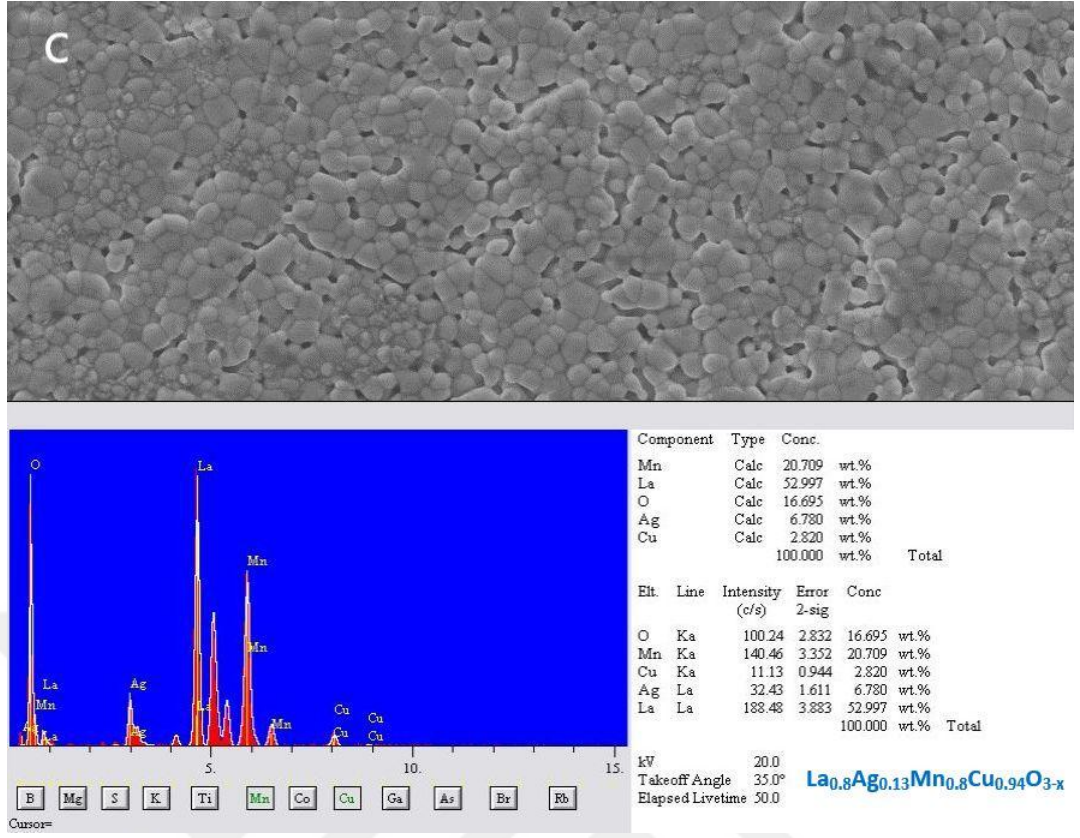


Şekil 4.20. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O₃ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları

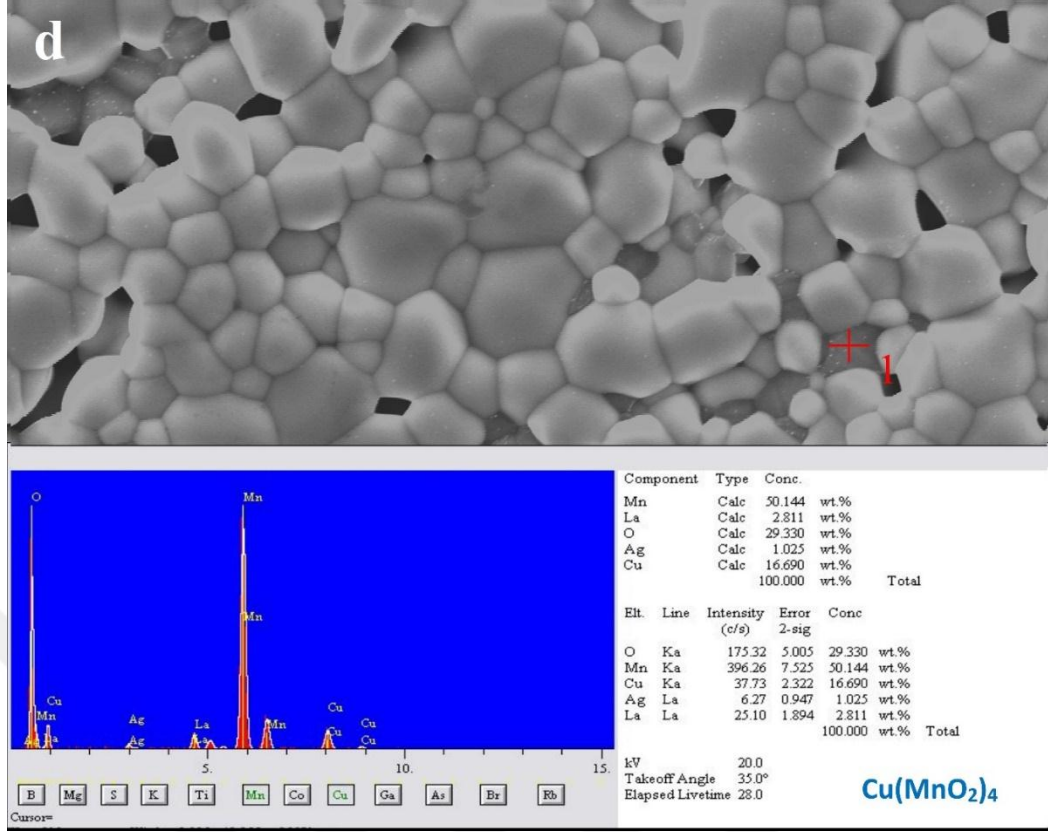
Şekil 4.21.'de La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O₃ bileşiğine ait EDS analizi sonuçları gösterilmektedir. Bileşiğin yüzeyindeki oldukça geniş bölgeden yapılan EDS analizleri sonucunda, bu bileşiğin içerdiği elementlerin ağırlıkça yüzdelerinin kullanılması ile elde edilen kimyasal formülün hedeflenen bileşiğe, Ag ve Mn elementlerinin azlığı haricinde, yakın olduğu bulunmuştur. Ancak, bu bileşiğin XRD analizinde varlığı ortaya çıkartılan CuMn₂O₄ safsızlık fazı ve SEM analizleri ile bileşiğin yüzeyinde varlığı tespit edilen ikincil fazların varlığının biliniyor olması, bu bileşik üzerinde daha detaylı çalışma yapma gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, Şekil 4.22.'de verilen, bileşiğin daha büyük SEM görüntüsü üzerinde bulunan ve ikincil faz olduğu düşünülen tek bir tane üzerinden EDS çalışması da yapılmıştır. Analizler sonucunda, bu tanenin kimyasal bileşiminin Cu(MnO₂)₄ safsızlık fazı olduğunu ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuç bileşiğin XRD analizinde elde edilen sonuçlar ile neredeyse tutarlıdır. Bu sonuçtan yola çıkarak, bu bileşiğin B-bölgesine yapılan Cu katkısının, bileşiğin perovskite yapısına girmeyerek, XRD analizi de bu sonucu vermişti, bir safsızlık fazı oluşturduğunu söyleyebiliriz. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O₃ bileşiğinde, Cu iyonlarının perovskite yapıya girmeyerek CuMn₂O₄ safsızlık fazını

oluşturmasını, B-bölgesi elementlerinin iyonik yarıçapların yol açtığı kristal yapı uyumu/uyumsuzluğu, kimyasal tepkimeler, elektron hareketliliği ve ısıtma işlemi bağlı etkiler gibi bazı varsayımlara dayanarak açıklamak mümkün olabilir.

Bu bileşik içerisinde oluşan CuMn_2O_4 fazındaki Cu iyonları, elektronik denge gereği +2 değerliğe sahip olmak zorundadır. Dolayısıyla, bileşik içerisine giren Cu iyonları +2 değerlik durumunda ise bu iyonların yarıçapı (0.73 Å)'dur. Bu değer, perovskite yapının B-bölgesinde bulunan hem Mn^{+3} (0.645 Å) hem de Mn^{+4} (0.53 Å) iyonlarının iyonik yarıçaplarından daha büyüktür. İyonik yarıçaplar arasındaki bu denli büyük farklar, perovskite yapıdaki Mn iyonlarının yerine yerleşmesi beklenen Cu iyonlarının kristal örgüye yerleşmesini zorlaştırmış olabilir. Bu şekilde yapıya tam olarak uyum sağlayamayan Cu katkı iyonları, ısıtma işlemi bağlı olarak kristal yapının oluşumu aşamasında meydana gelen dengesizlikten kaynaklı olduğu düşünülen, Mn iyonları ile güçlü kimyasal etkileşimlere girerek CuMn_2O_4 gibi kararlı safsızlık fazının oluşmasını tetiklemiş olabilir. Başka bir deyişle, perovskite yapıda yer bulamayan Cu iyonları, ısıtma işlemi aşamasındaki sıcaklık, süre, atmosfer koşulları gibi şartlara da bağlı olarak daha kararlı CuMn_2O_4 safsızlık fazını oluşturma eğiliminde olabilirler. Bu bileşiğin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tane büyüklüğünün, Cu katkısı olmayan ana bileşiğe oranla altı kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla kristalleşme aşamasında perovskite yapıya girmeden, perovskite yapıdan Mn iyonlarını çekerek yeni bir kristal yapı oluşturan Cu iyonları, perovskite yapıya ait tanelerinin oldukça büyümesi ile, bu tanelere difüzyon yapmalarını engelleyecek kadar yüksek enerji engelleri ile karşılaşmış olabilir. Bu da Cu iyonlarının, Mn iyonları ile birleşerek ayrı bir faz oluşturmasını teşvik etmiş olabilir. Yukarıda sözü edilenler gibi varsayımlar göz önüne alındığında, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde Cu iyonlarının perovskite yapının B-bölgesine yerleşmeyerek Mn iyonları ile birleşerek CuMn_2O_4 safsızlık fazını oluşumunu açıklamak mümkün olabilir. Bu durum, ısıtma işlemi aşamasındaki bir bileşiğin kristalleşmesi sırasında, bileşik içerisindeki farklı iyonların kristal yapı uyumları, elektronik ve kimyasal özelliklerinin karmaşık etkileşimlerinin bir sonucudur.



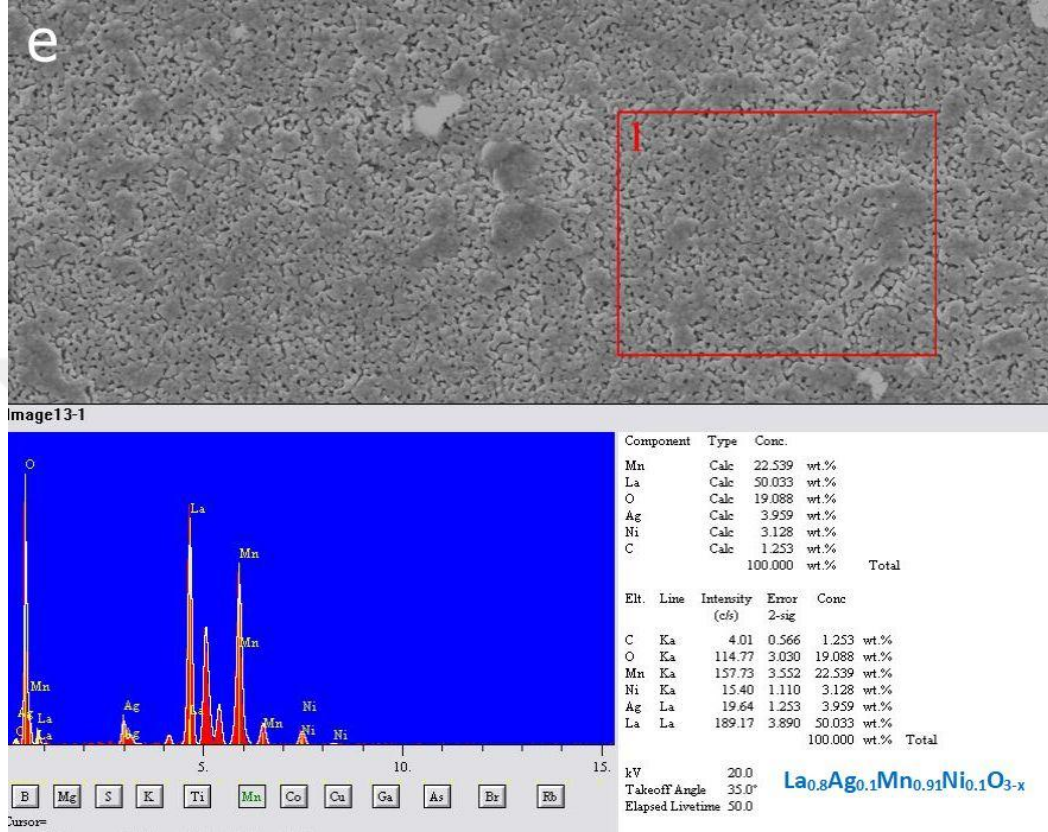
Şekil 4.21. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları



Şekil 4.22. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içinde oluşan safsızlık fazının EDS analizi sonuçları

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait EDS analizleri Şekil 4.23.'te gösterilmektedir. Bu bileşiğin hem XRD hem de SEM analizlerinden safsızlık fazı oluşturmadan perovskite yapıya girdiği, Co-katkılı bileşikte olduğu gibi, bulunmuştur. Bu bileşiğin oldukça homojen, benzer tane oluşumu ve büyüklüğü sergileyen yüzeyinin belirli bir bölgesinden yapılan EDS analizleri sonucunda, kimyasal formülün Ag iyonu eksikliği dışında hedeflenen bileşiğe yakın bir kompozisyonda olduğu bulunmuştur. Bu bileşiğin yüzeyinde, tıpkı Co-katkılı bileşiğin yüzeyinde olduğu gibi, bileşiklerin içerisinde olduğu bilinen metalik Ag safsızlığına ait herhangi bir oluşum gözlenmemiştir. Bileşiğin ısıtılma işlemiyle ilgili olarak kristalleşme aşamasında, Ag atomlarının bir miktarının perovskite yapıya dahil olmadan, ayrı bir faz oluşturduğu bilinmektedir. Metalik Ag'nin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyinde görünmemesinin nedeni, Ag iyonlarının difüzyon hızları nedeniyle (daha hızlı veya yavaş) bileşiğin bazı bölgelerinde (tane sınırları veya boşluklar) birikmesinden kaynaklanmaktadır. Kristalleşme sürecinde metalik Ag atomları, bileşiğin yüzeyinde daha fazla olan yüzey enerjisi ve yüzey geriliminden dolayı daha düşük enerji

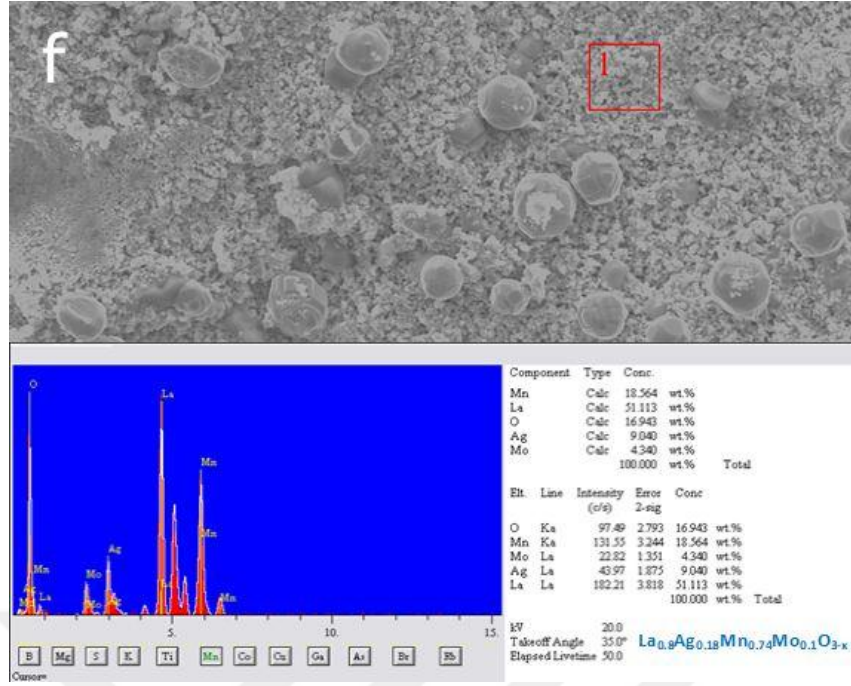
durumunda bulunmak için bileşiğin iç kısımlarındaki belirli bölgelerde toplanmış olabilirler. Bu durum, metalik Ag iyonlarının yüzeyde gözlemlenmemesine neden olabilir.



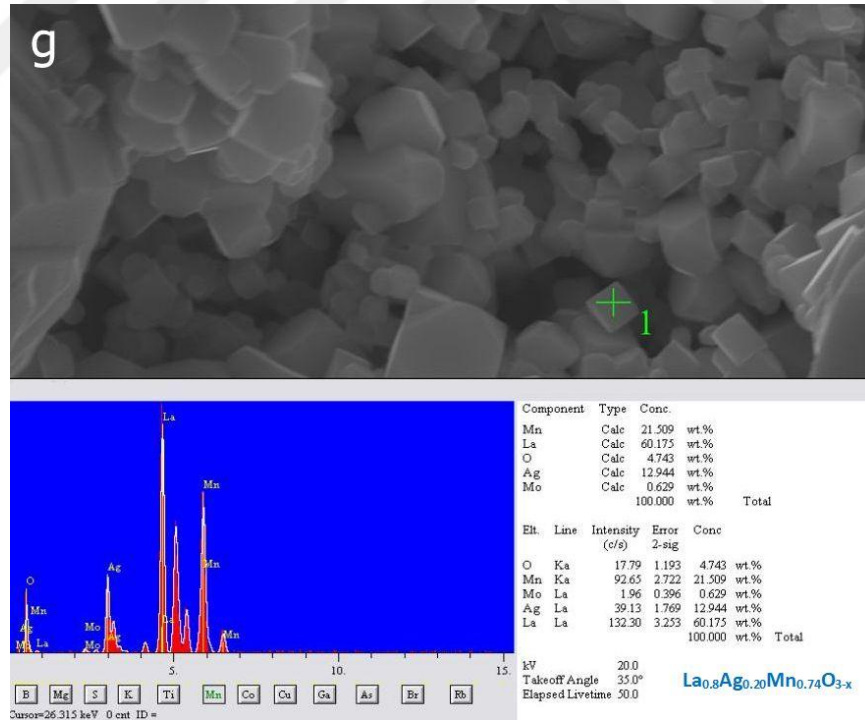
Şekil 4.23. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O₃ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları

Şekil 4.24.'te La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O₃ bileşiğine ait olan EDS analizi sonuçları, bu çalışmadaki en ilginç ve diğer bileşiklere göre en farklı olanı olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.24.'teki verilen SEM fotoğrafının dikdörtgen tanelerini içeren geniş bir bölgesi üzerinden yapılan EDS çalışmasının analizi sonucunda bu bölgenin, hedeflenen sitokiyometrik denkleme diğer bileşiklerde olduğu gibi, Ag elementi azlığı dışında neredeyse uyduğu bulunmuştur. Özellikle Şekil 4.25.'te verilen görüntüdeki tek bir dikdörtgen tane üzerinden yapılan EDS analizi sonucunda, bu tanenin, Mo içermeyen perovskit yapı olduğu bulunmuştur. Bu sonuç oldukça ilginç ve önemlidir. Çünkü, daha fazla dikdörtgenimsi tane içeren bölge üzerinde yapılan EDS analizi (Şekil 4.24.), bu bölgelerde katkı yapılan miktar kadar Mo varlığını ortaya çıkarmıştı.

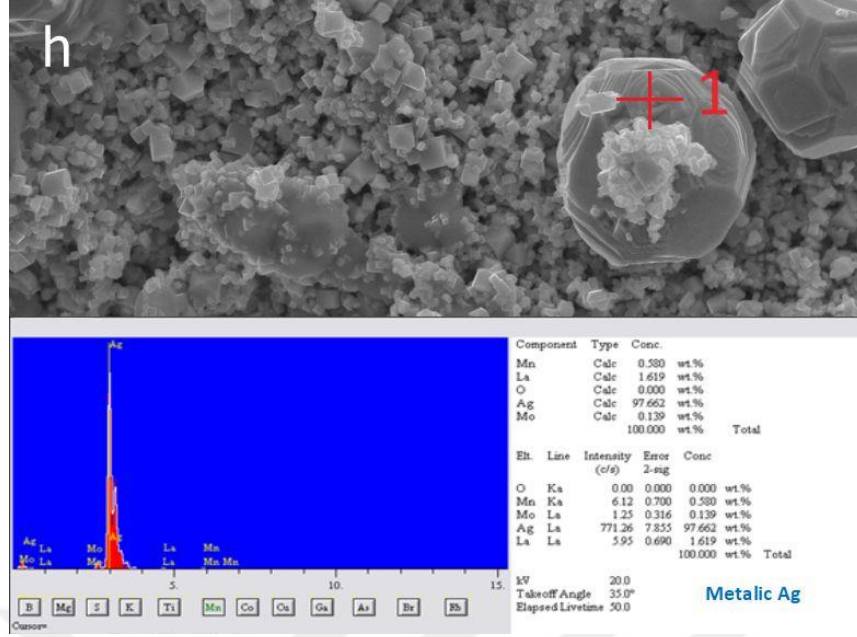
Dolayısıyla bu iki farklı EDS çalışması bir arada değerlendirildiğinde, ortaya XRD analizleri ile uyumlu olabilecek, dikdörtgenimsi tanelerin bazılarının Mo içerdiği bazılarinsa içermediği, şeklinde bir sonuca varmak mümkündür. Bu bileşiğin XRD analizlerinde de bir kısmı Mo içeren bir kısmı Mo içermeyen iki farklı perovskite yapının olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla Hem XRD hem de EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar bir birleri ile tutarlıdır. Ayrıca Şekil 4.26.'da verilen, bileşik yüzeyinde farklı yönlere bakan teras şeklinde oluşan ve hepsinin birleşmesi ile oldukça büyük küresel yapılara dönen oluşumların EDS analizleri sonucunda metalik Ag olduğu kanıtlanmıştır (Aktürk vd., 2010). Burada başka ilginç bir bulgu ise, metalik Ag içerdiği bilinen bu çalışmadaki tüm bileşikler içerisinde, sadece metalik Ag varlığı bu bileşik üzerinde yapılan EDS analizi sonucunda ortaya çıkarılmış olmasıdır. Ayrıca metalik Ag toparlarının üzerindeki perovskite yapıya ait izlerin EDS ile ispatlanması, bu bileşiğin SEM analizinde metalik Ag toparlarının ısıtılma işlem sürecine bağlı olarak kristal yapının içerisinde bileşiğin yüzeyine doğru hareketlendiği öngörüsünü de desteklemektedir. Bu bileşiğin B-bölgesine yapılan Mo katkısının, perovskit yapının tane büyüklüğünü, oluşumunu ve yüzey morfolojisini değiştirdiği açıkça görülmektedir. Bu bileşiğin içerisinde oluşan dikdörtgenimsi taneler Ag atomlarının yapıdan dışarı itilmesine ve yüzeyde birikmesine yol açabilecek farklı difüzyon dinamiklerine yol açmış olabilir.



Şekil 4.24. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O₃ bileşiğine ait SEM görüntüsü, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları



Şekil 4.25. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O₃ bileşiğine ait SEM görüntüsü üzerindeki tek bir dikdörtgenimsi tanenin, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları



Şekil 4.116. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait SEM görüntüsü üzerindeki tek bir top oluşumunun, histogram, yüzde element tablosu ve hesaplanan bileşik formülünü içeren EDS analizi sonuçları

4.1.5. Manyetodirenç ölçümleri (MR-T)

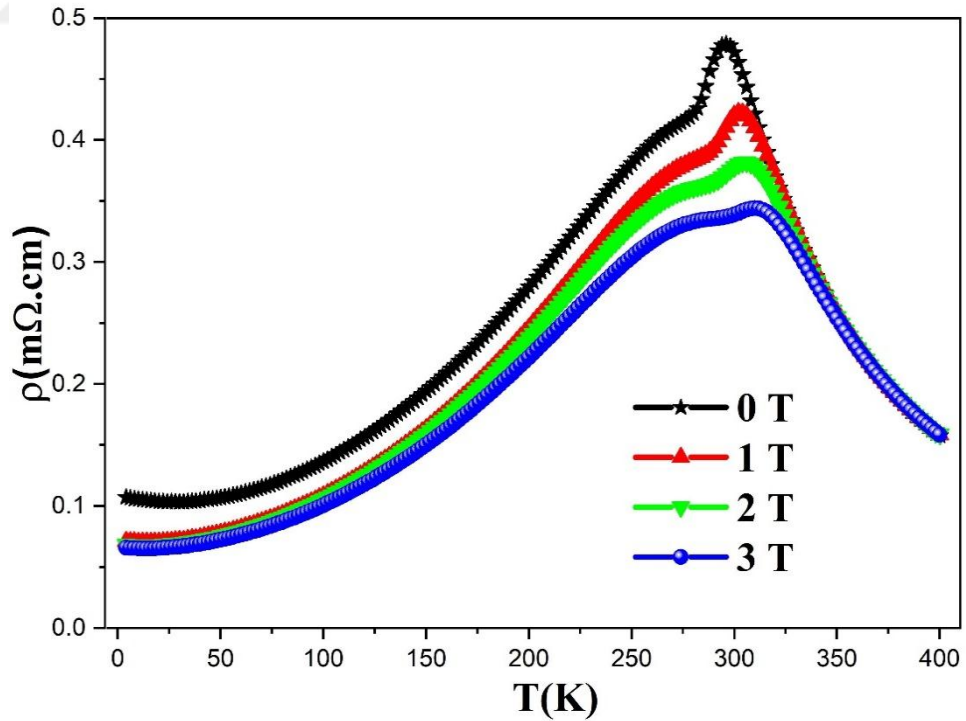
Manyetodirenç (magnetoresistance, MR) analizleri, bileşiklerin uygulanan dış manyetik alana karşı elektriksel direnç davranışlarındaki değişiklikleri inceleyen bir ölçüm tekniğidir. Bu ölçüm tekniği genellikle, bileşiklerin taşıyıcı yük hareketliliğinin ve elektronik yapısının manyetik alanla nasıl değiştiğini açıklamak için kullanılır. Bu ölçümler, bileşiğin manyetik özelliğine etki eden değiş tokuş etkileşmelerinin etkisinden farklı olarak, bileşiklerin manyetik, elektronik ve yapısal özellikleri üzerinde oldukça belirleyici ve etkili olan, kristal yapısı, tane boyutları, tanelerin bağlanmaları, taneler arası boşluklar (poroziteler) gibi bir takım içsel mekanizmaları ile doğrudan ilişkilidir. Aynı zamanda, ölçümler, bileşiklerin yalıtkanlık-iletkenlik faz geçişlerini (T_{IM}), manyetik etkileşimlerin doğasını anlamak için de kullanılır. Bu ölçümlerde elde edilen bulgular, bileşiklerin teknolojik uygulamalarda kullanılmalarının derecesini de ortaya koyar. Veri depolama aygıtlarında ve manyetik sensörler (manyetik alan değişikliklerine duyarlı olarak çalışan sistemler) gibi, çok düşük manyetik alan değişimlerini tespit etmek için teknolojik uygulamalarda kullanıma potansiyeli olan manganit bileşiklerin, manyetodirenç, devasa manyetodirenç (giant magnetoresistance, GMR) ve tünel manyetodirenç gibi özellikleri bu tür sistemlerin performanslarını test ve optimize etmek için kullanılır.

Karışık değerlikli Mn içeren manganit bileşiklerinde özdirenç eğrisi (ρ -T), genellikle, sıcaklığın azalmasına bağlı olarak yukarı yönlü (yalıtkan veya yarıiletken davranışı, $d\rho/dT < 0$) bir artış sergileyerek belirli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşır. ρ -T eğrisindeki direncin maksimum değerini gösteren tepe noktasının meydana geldiği sıcaklık, yalıtkandan metale (veya yarı iletkenlerden metale) geçiş sıcaklığı (T_{IM}) olarak adlandırılır. T_{IM} 'in sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ($d\rho/dT > 0$ olduğunda), bileşikler metalik davranış sergiler.

Bileşiklerin sıcaklıkla değişen özdirenç (ρ -T) ölçümleri, 0, 1, 2 ve 3 T manyetik alan altında yapılmıştır. T_{IM} faz geçişi sergileyen $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinin, tipik olarak artan manyetik alanlarla birlikte direnç değerlerinde bir azalma ve T_{IM} faz geçiş sıcaklıklarında daha yüksek sıcaklıklara doğru kayma meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.27., Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.). Bu bileşiklerin T_{IM} geçiş sıcaklığında artan manyetik alan değerine karşın gözlemlenen bu tür değişim, uygulanan manyetik alan tarafından yönlendirilen yük taşıyıcılarının yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Manyetik alan tarafından yönlendirilen bu yer değiştirme işlemi, yük taşıyıcılarının malzeme boyunca hareketini kolaylaştırır ve bu da bileşiklerin direnç değerlerinde bir azalmaya neden olur. Çünkü, dış bir manyetik alanın varlığı, tane sınırlarındaki elektronların enerji bariyerlerinden kaynaklı saçılımını azaltır ve bu durum bileşik içerisindeki manyetik düzensizliğin azalmasına neden olan manyetik momentlerin uygulanan alana doğru yeni bir yönelimiyle sonuçlanır. Sonuç olarak, elektron hareketlerinin manyetik alanla biraz daha yerel olarak düzenlenmesi, manyetik olarak paramanyetik ve elektriksel olarak da yalıtkan olan davranışın daha baskılanması, ferromanyetik-metalik durumun daha güçlü olmasına ve sonuçta da T_{IM} 'da gözlenen artışa ve çiftli değiş tokuş etkileşim mekanizmasından kaynaklanan ferromanyetik hizalanma, direncin azalmasına neden olur. Böylece, bileşikler içindeki metalik bölgenin yalıtkan bölge üzerindeki hakimiyeti daha baskın ve belirgin hale gelir. Bu türlü bir değişim, malzemenin yalıtkan davranışını etkili bir şekilde bastıran, metalik bölgedeki yük taşıyıcılarının artan hareketliliğinden kaynaklanmaktadır (Solanki vd., 2013).

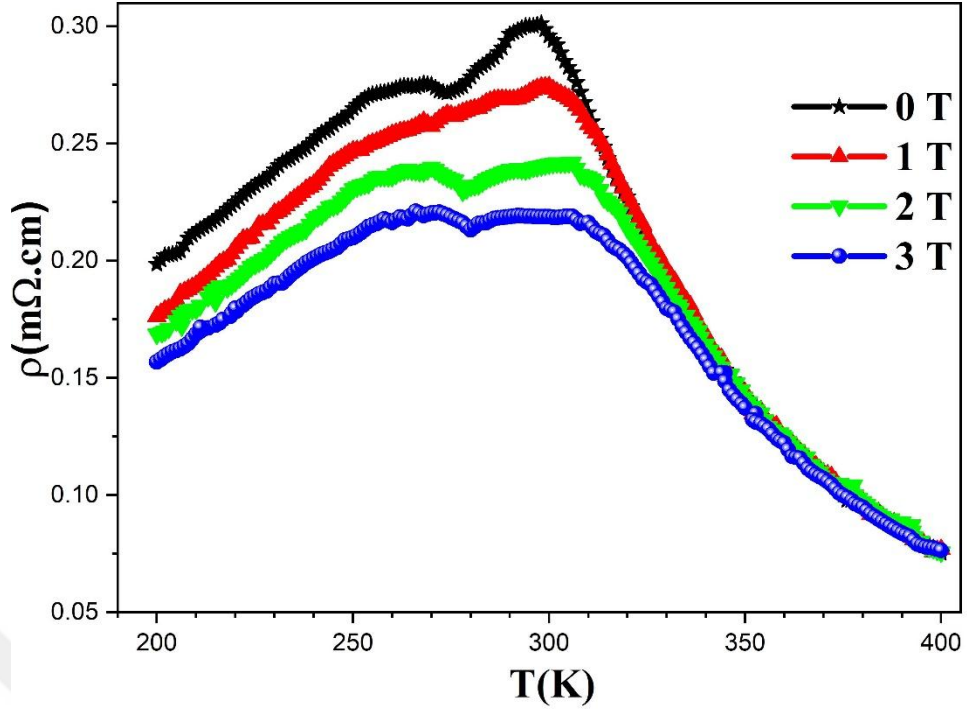
Şekil 4.27.'de ana bileşik $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ 'e ait manyetik alanla değişen ρ -T eğrileri verilmiştir. Bileşiğin azalan sıcaklıkla birlikte yalıtkan özellik gösterdiği ve belli bir kritik sıcaklık değerinden sonra ise metalik davranış sergilediği görülmektedir. Sıfır manyetik alan altında $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiği için T_{IM} faz geçiş sıcaklığı yaklaşık

296,2 K olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta oldukça keskin gerçekleşen T_{IM} faz geçişini takip eden ve bu sıcaklık değerinin hemen altında tümsek benzeri bir büküm gözlenmektedir. Literatürdeki çalışmalarda da gözlemlenen bu tümseğin, metalik Ag safsızlık fazından kaynaklandığı bilinmektedir (Gamzatov vd., 2011; Gamzatov ve Batdalov, 2012; Gamzatov vd., 2013). Ayrıca, artan manyetik alan değerine bağlı olarak, T_{IM} faz geçiş sıcaklığı pikinin daha da genişleyerek neredeyse tekil tepe oluşumuna doğru yöneldiği de görülmektedir. Bu gözlem, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin T_{IM} geçişinin altındaki sıcaklıklarda ortaya çıkan tümsek benzeri davranışın, artan manyetik alana karşı tepkisinin incelenmesinde önemli bir bulgu sağlar. Artan manyetik alanın ve taneler arasındaki değişen mıknatıslanmanın etkisiyle spin bozukluğunun baskılanması bu tümseğin kaybolmasına neden olmuştur (Xiong vd., 2009). Ayrıca, ince enerji bariyer görevi gören taneler arası sınırlar, elektron saçılımını zayıflatır ve bu da taneler arasında spin-polarize tünel oluşumunu kolaylaştırabilir. Böyle bir bariyer altında elektron saçılımının zayıflaması, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğindeki ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşim mekanizmasının baskın hale gelmesini sağlayarak, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin artan manyetik alan değeri ile tekil faz geçiş davranışı sergilemesine neden olmuştur (Xiong vd., 2009).



Şekil 4.27. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağlılığı

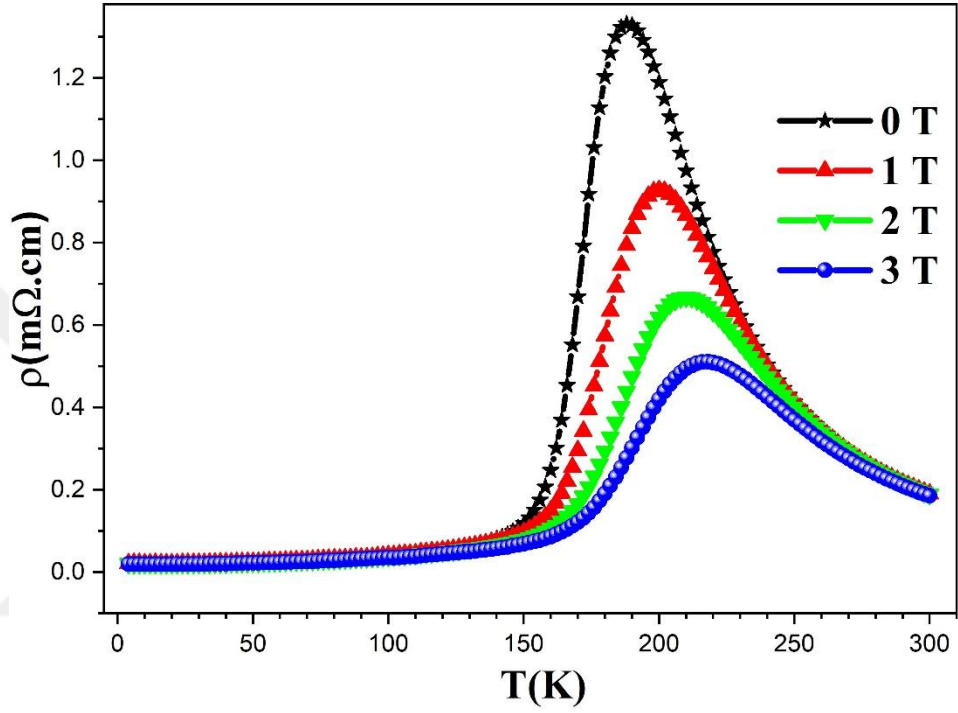
Şekil 4.28.'de gösterilen, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin manyetik alan altında alınan öz direnç eğrilerinde de $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğindeki benzer bir davranış gözlenmiştir. Ancak, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ 'dan farklı olarak bu bileşiğin farklı sıcaklıklarda gerçekleşen, iki farklı T_{IM} faz geçişine sahip olduğu görülmektedir. Hem XRD hem de SEM-EDS analizleri ile bu bileşiğin biri Mo içeren, diğeri ise Mo içermeyen iki farklı perovskite yapıya sahip olduğu ortaya çıkartılmıştı. Bileşik içerisinde oluşan iki farklı perovskite fazın varlığı, bileşiğin elektriksel ve manyetik özelliklerini etkileyerek, bileşiğin iki farklı T_{IM} faz geçişi sergilemesine neden olduğu düşünülmektedir. XRD analizinde ortaya çıkartılan Mo içermeyen faz, Mo içeren faza göre farklı bir elektron düzenine sahip olabilir, bu oluşum da öz direnç eğrilerinde gözlenen çift faz geçişini açıklayabilir. İlk faz geçişi (260-280 K), muhtemelen Mo içeren perovskite faza ait olduğu ikinci faz geçişinin ise (290-300 K) Mo içermeyen perovskite fazla ilişkili olduğu düşünülmektedir. İlginç bir şekilde, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinde gözlemlenen ve artan manyetik alan değerlerine bağlı olarak T_{IM} faz geçiş sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara doğru kayma davranışı, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde gözlemlenmemiştir. Bu bileşik içerisindeki T_{IM} faz geçiş sıcaklıklarının artan manyetik alanla yukarı doğru kaymamasının nedeninin, bileşiğin karmaşık yapısal ve elektronik özelliklerinden kaynaklanmış olduğu olarak düşünülmektedir. Bileşik içerisinde var olduğu bulunan iki farklı perovskite faz, değişken kristal yapı parametreleri, Mn-O bağ uzunluklarında ve Mn-O-Mn bağlarında meydana gelen değişiklikler, elektronik ve yapısal bozukluklar, Jahn-Teller distorsiyonu ve örgü sabitine bağlı olarak taneler içindeki gerilimlerde meydana gelen değişiklikler, manyetik alanın faz geçiş sıcaklığı üzerindeki etkisini azaltarak bu duruma yol açmış olabilir. Tüm bu faktörlerin bir araya gelerek, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğin manyetik alan altında, diğer iki bileşiğinkine göre farklı bir davranış sergilemesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.28. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı

Şekil 4.29.'da $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_{IM} faz geçiş sıcaklığının, sıfır manyetik alan altında yaklaşık 190 K olarak bulunmuştur. Manyetik alan değeri arttıkça da T_{IM} faz geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlemlenmiştir ve T_{IM} faz geçiş sıcaklığı uygulanan 3 T manyetik alan altında 220 K olarak ölçülmüştür. Manyetik alanın artmasıyla T_{IM} faz geçiş sıcaklığının daha yüksek değerlerde gerçekleşmesi, uygulanan manyetik alanın, bileşiğin yalıtkan-metal faz geçişini daha kararlı bir duruma getirmesinin sonucudur. Bu artış, uygulanan manyetik alanın kristal yapıdaki elektronların serbest hareketini daha kolay hale getirerek metalik fazın daha kararlı olmasına yardımcı olması sonucunda bileşiğin daha yüksek sıcaklıklarda metalik fazda kalmasını sağlamasından kaynaklanmaktadır. Bu davranışa benzer şekilde, manyetik alan değeri arttıkça da (0 T'den 3 T'ye), bileşiğin öz direnç değerinde belirgin bir şekilde azalma görülmektedir (0 T'de maksimum öz direnç yaklaşık 1.2 mΩ.cm iken, 3 T'de bu değer yaklaşık 0.6 mΩ.cm). Manyetik alanın varlığında bileşiğin öz direncinin düşmesinin en büyük nedeni, manganit bileşiklerinde yaygın olarak gözlenen manyetodirenç (MR) etkisinin bir sonucudur. Bileşik içerisinde aynı anda bulunan karışık değerlikli Mn iyonları arasındaki (Mn^{+3} ve Mn^{+4}) iletkenlik özellik gösteren değiş-tokuş etkileşimleri, uygulanan dış manyetik alan sonucunda daha da güçlenerek, daha fazla elektronun iletim bandına katılmasına

bağlı olarak, bileşiğin öz direncinin düşmesine neden olur. Sonuç olarak, uygulanan dış manyetik alanın varlığı, farklı değerlerdeki Mn iyonları arasındaki spin düzenlenmelerini etkileyerek, perovskite yapı içerisinde elektronların daha serbestçe hareket alanı buldukları daha kararlı bir yapı oluşumuna neden olmuştur. Elde edilen bu bulgular, manganit bileşiklerinin manyetik ve elektriksel özelliklerini optimize etmek için manyetik alanın oynadığı önemli bir rolü göstermektedir.

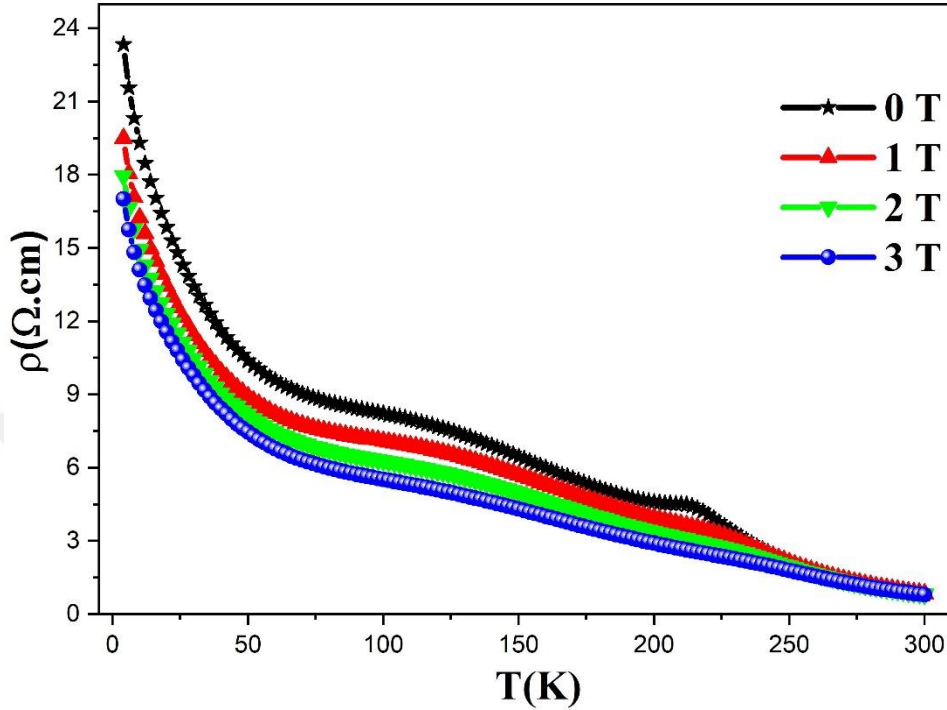


Şekil 4.29. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 4.30. ve Şekil 4.31.'de verilen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerine ait öz direnç eğrilerinin genel davranışlarının diğer bileşiklerinkinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin neredeyse incelenen tüm sıcaklık aralığında hem manyetik alan altında hem de manyetik alan olmadan yapılan ölçümlerde, öz direnç değerinin artış gösterdiği ve bileşiğin genellikle yalıtkan bir davranış sergilediği bulunmuştur. Bu durum, bileşiğin elektriksel olarak yüksek bir öz dirence sahip olduğunu göstermektedir. Bileşiğin 0-3 T manyetik alan uygulanarak elde edilen öz direnç eğrilerinde çok belirgin bir T_{IM} faz geçişi gözlenmemiştir. Bu durum, bileşiğin düşük sıcaklıklarda bile yalıtkan özelliklerini koruduğunu ve manyetik alanın varlığında bile yalıtkan fazdan herhangi bir metalik faza geçiş yapmadığını göstermektedir. Sadece, ρ -T eğrilerinde 200-225 K civarında

gözlemlenen sınırlı sıcaklık aralığı dışında, bileşik için belirgin bir T_{IM} faz geçişi sergilemediğini söylemek mümkündür. Artan manyetik alan değeriyle birlikte (0 T'den 3 T'ye) T_{IM} faz geçişi gözlenmese de bileşiğin öz direnç değerlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum, uygulanan manyetik alanın, bileşiğin elektriksel iletkenliğini artırarak serbest elektronların hareketini, özellikle de tane sınırlarındaki geçişlerde kolaylaştırması ve manyetik düzenlemeyi artırmış olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, bileşiğin genel olarak yalıtkan özellik göstermesi nedeniyle, uygulanan dış manyetik alan, bileşiğin tamamen metalik bir faza geçmesi için yeterli gelmemiştir. Yapılan XRD, SEM-EDS analizleri sonucunda, B-bölgesine katkı yapılan Cu iyonlarının bileşiğin perovskite yapısına girmeyerek $CuMn_2O_4$ ikincil fazını oluşturarak, ayrı bir kristal yapıda bileşik içerisinde yer aldığını ortaya çıkarılmıştır. Bileşik içerisinde oluşan $CuMn_2O_4$ ikincil fazın, bileşik içindeki perovskite fazın homojenliğinin azalmasına, bozulmasına ve mikro yapısal kusurlara neden olması muhtemeldir. XRD ve SEM-EDS sonuçlarının da doğruladığı üzere, ikincil fazların varlığı perovskite yapının düzenini bozarak elektriksel iletkenliği olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Cu katkısının perovskite yapıya girmemesi, Mn-O-Mn bağlarının uzunluğunda ve açısında değişikliklere sebep olarak, bileşik içerisinde yapısal deformasyona neden olmuştur. Bu yapısal bozulmalar, elektriksel iletkenlikte önemli rol oynayan ve bileşiğin iletkenlik özellik kazanmasını sağlayan, çiftli değiş-tokuş etkileşimlerini zayıflatarak bileşiğin yalıtkan özellik göstermesine katkıda bulunur. Bileşik içerisinde ikincil faz olarak yer alan $CuMn_2O_4$ fazı, perovskite yapıdan farklı elektronik özelliklere sahip olduğundan daha yüksek bir öz direnç sergileyebilir. Bu ikincil fazın varlığı, bileşiğin toplam elektriksel iletkenliği değerinde önemli rol oynayan serbest taşıyıcıların yoğunluğunu ve hareketliliğini azaltarak veya kısıtlayarak yalıtkan özellik göstermesine neden olabilir. Antiferromanyetik özelliğe sahip olduğu bilinen $CuMn_2O_4$ ikincil fazı (Fitri vd., 2018), bileşiğin perovskite yapısındaki manyetik özelliklere olumsuz etki yapacak şekilde, kristal yapı içinde yer alan Mn iyonları arasındaki manyetik etkileşimleri bozarak bileşiğin manyetik faz geçiş sıcaklıklarını değiştirebilir. Bu durum, bileşiğin T_{IM} faz geçişinin belirgin olmamasına ve bileşiğin uygulanan dış manyetik alanın varlığına rağmen yalıtkan özellik göstermesine sebep olabilir. Ayrıca, uygulanan dış manyetik alanın artırılmasına rağmen, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ bileşiğinin elektriksel iletkenliğini artırsa da (öz direnç değerini düşürerek), bileşik içerisindeki ikincil fazların varlığı bu etkiyi sınırlamıştır. Manyetik alan altında bile yalıtkan davranışın

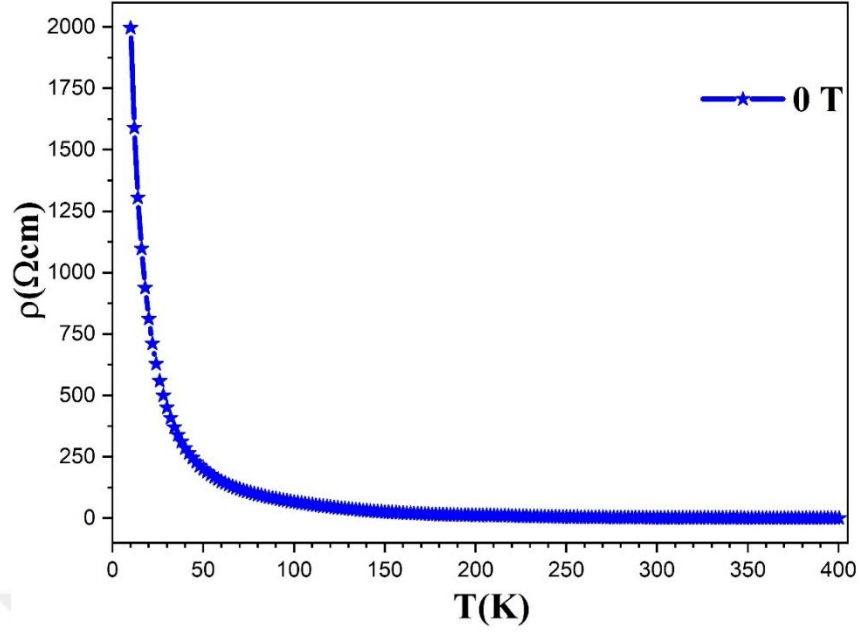
devam etmesi, CuMn_2O_4 ikincil fazının bileşik içinde yapısal bozukluklara ve faz ayrışmasına yol açarak elektriksel iletkenliği olumsuz etkilemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.30. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 0, 1, 2 ve 3 T uygulanan manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı

Şekil 4.31.'de $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait sıfır manyetik alan altında alınan, sıcaklıkla değişen öz direnç eğrisi verilmiştir. Bileşik, manyetik alanın yokluğunda her sıcaklık bölgesinde tamamen yalıtkan davranış sergilediği için, bileşiğe ait manyetik alan altındaki öz direnç ölçümleri yapılmamıştır. Bileşiğin XRD analizleri sonucunda, B-bölgesine katılan Ni iyonlarının tamamının perovskite yapıya yerleştiği ve en fazla metalik Ag safsızlığının da bu bileşik içerisinde olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla, perovskite yapıya daha az Ag iyonunun girmesine bağlı olarak perovskite yapı içerisinde olması gerekenden daha az Mn^{+4} iyonunun oluşması beklenmektedir. Ni iyonlarının perovskite yapıya $+2$ ve/veya $+3$ değerlikli olarak girmesi de Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının durumunu etkileyecektir. Ni iyonları $+2$ veya $+3$ olarak perovskite yapıya yerleştiğinde, Ni iyonlarının kendi aralarında veya Mn iyonları ile yapacakları tüm değiş tokuş etkileşimlerin antiferromanyetik yalıtkan özellikte olduğu bilinmektedir. Bileşiğin perovskite yapısında Mn^{+4} iyonlarının olmasına rağmen bileşiğin yalıtkan özellik sergilemesi oldukça beklenmedik bir durumdur. Ni^{+2} iyonlarının perovskite

yapıya girmesi, Mn-O-Mn bağ açıları ve uzunluklarında değişikliklere yol açtığı bulunmuştur (XRD analizleri). Perovskite yapısında +2 değerlik durumunda olduğu tespit edilen Ni iyonlarının varlığına bağlı olarak, $\text{Ni}^{+2}\text{-O-Ni}^{+2}$ ve $\text{Mn}^{+4}\text{-O-Mn}^{+4}$ ve $\text{Ni}^{+2}\text{-O-Mn}^{+4}$ gibi antiferromanyetik/yalıtkan özellik gösteren süper değişim etkileşimlerinin oluşma olasılığının yüzdesi artacaktır (Pal vd., 2005). Bu durumda, perovskite yapı içerisinde yalıtkan özellik gösteren antiferromanyetik etkileşmelerin oluşma ihtimalleri olasılığın artması, serbest elektronların daha fazla lokalize olmasına neden olarak ve bu ihtimal taşıyıcı elektronların hareketliliğinin kısıtlayacak ve bileşiğin yalıtkan özellik sergilemesine katkıda bulunacak etkenlerden biri olarak ortaya çıkacaktır. Ayrıca, XRD analizi sonucunda ortaya çıkarılan en fazla metalik Ag safsızlığına da sahip olan bu bileşikte, metalik Ag'lerin bileşik içerisindeki varlığı, perovskite yapısında faz ayrışmasına neden olacaktır. Bu durum, bileşiğin mikroyapısını etkileyerek, metalik Ag fazının bileşik içerisinde oluşturduğu enerji bariyerleri taşıyıcı hareketliliğini kısıtlayacak ve bileşiğin yalıtkan davranışına katkı yapan bir başka etken olarak ortaya çıkacaktır. Sonuç olarak, bileşik içerisinde Mn^{+4} iyonlarının var olması, bileşiğin ferromanyetik düzenlenme gösterdiğinin bir göstergesidir. Ancak, bu bileşiğin elektriksel davranışına bakarak da, ferromanyetik düzenlenmelerin her zaman yüksek elektriksel iletkenlikle sonuçlanmayacağını söylemek mümkündür. Bileşik, manyetik olarak ferromanyetik olsa da elektronik yapısı yalıtkan özellik gösterebilir. Bu, manyetik ve elektronik yapıların birbirinden ayrıştığı durumlarda görülen bir farklı özelliktir.



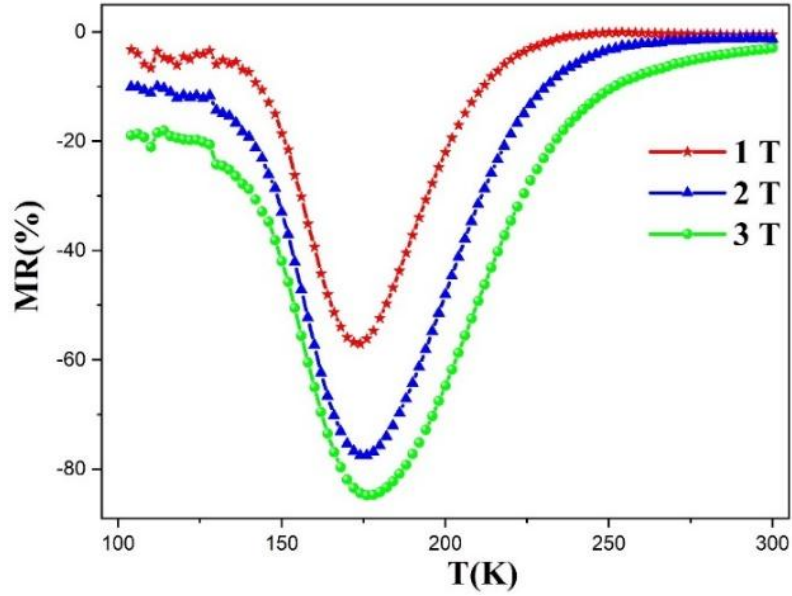
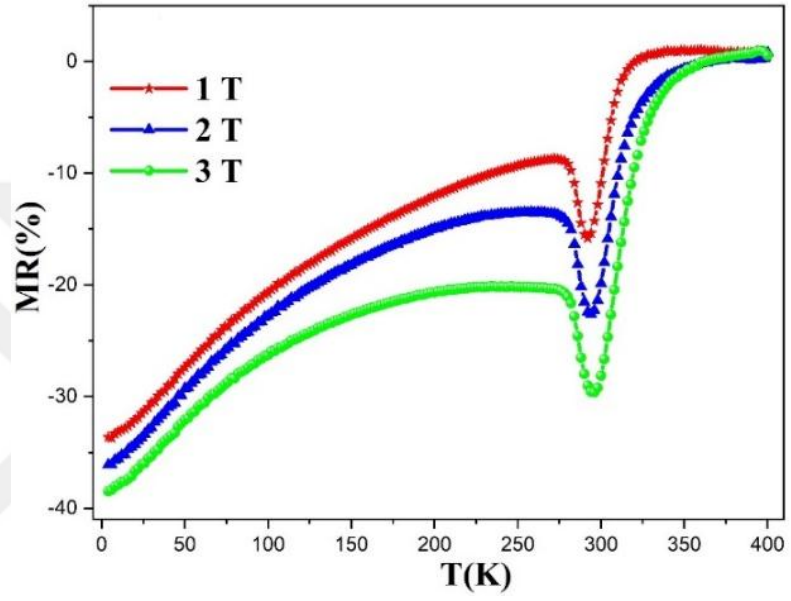
Şekil 4.31. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin sıfır manyetik alan altındaki elektriksel öz direncinin sıcaklığa bağımlılığı

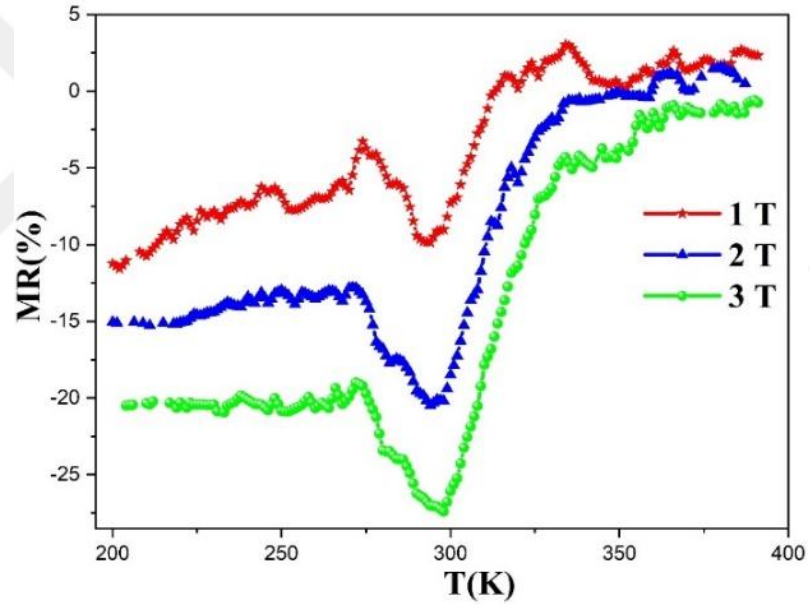
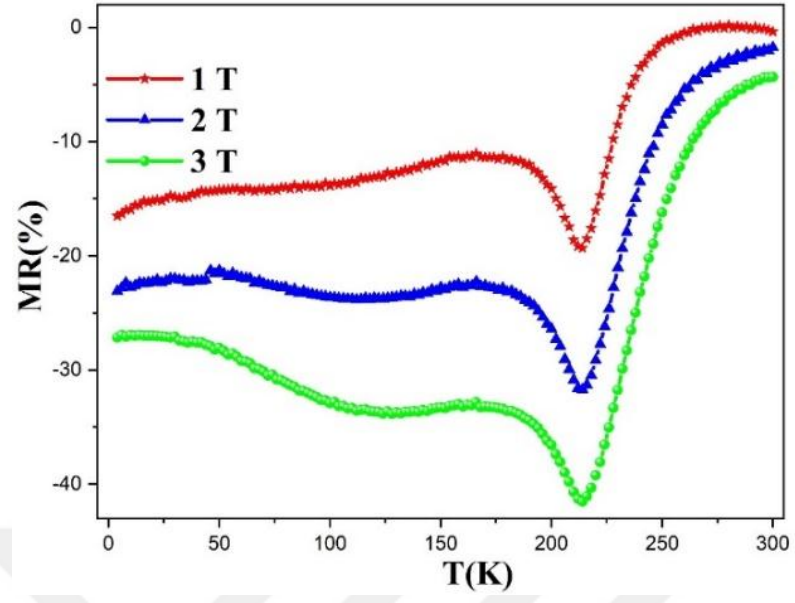
Bileşiklerin, farklı manyetik alan altında alınan sıcaklığa bağlı olarak değişen öz direnç eğrileri ve aşağıda yazılan denklem kullanılarak, manyetodirenç (MR) eğrileri çizilmiş ve manyetik alanla değişen MR değerleri elde edilmiştir:

$$MR = \left[\frac{\rho(H) - \rho(H=0)}{\rho(H=0)} \right] \times 100\% \quad (4.1)$$

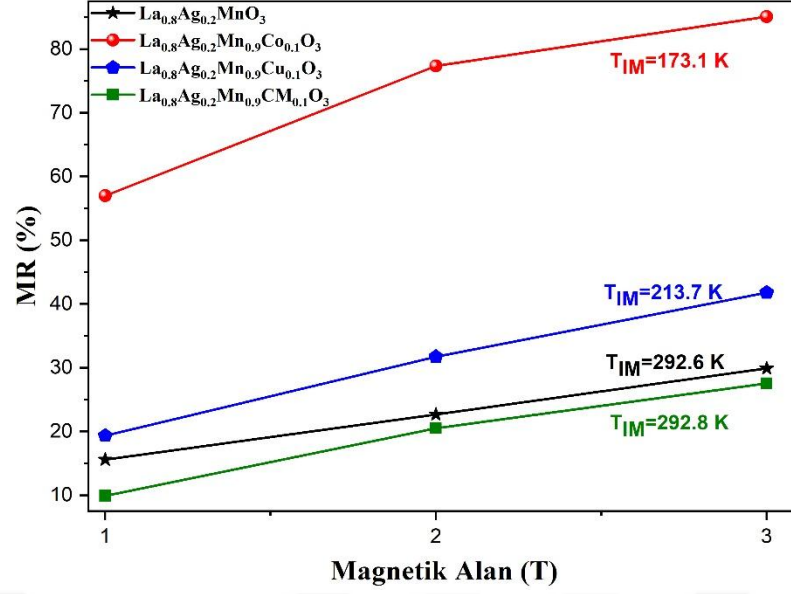
Burada MR, negatif izotropik manyetodirenci temsil etmektedir. $\rho(H)$, 1, 2 ve 3 T manyetik alanlar altında ölçülen öz direnci belirtirken, $\rho(H=0)$ herhangi bir manyetik alanın yokluğundaki öz direnci belirtir. Şekil 4. 35'te bileşiklerin 0, 1, 2 ve 3T manyetik alan değerleri için elde edilmiş sıcaklığa bağlı MR grafikleri verilmiştir. Bileşiklerin, sıcaklığa bağımlı olarak değişen MR grafiklerinden, MR negatif piklerinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği hariç, metal yalıtkan ve ferromanyetik-paramanyetik faz geçiş sıcaklıklarının oldukça yakınında meydana geldiği açıkça görülmektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ için MR oranı 292,6 K ve 1 T'de yaklaşık %16 iken $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ için 292,8 K ve 1 T'de %10'dur. Ayrıca $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ için MR oranı 173 K ve 1 T'de yaklaşık %57'dir. Bu değer, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ için ise 213,7 K ve 1 T'de %20 olarak hesaplanmıştır. Elde

edilen sonuçlardan, daha düşük T_C değerlerine sahip bileşiklerin, Şekil 4.33.'te de gösterildiği gibi, daha yüksek MR değişimleri gösterdiği açıktır. Bu bulgular, Ramirez (1997) tarafından önerilen MR- T_C ilişkisi ile tutarlıdır. Bileşiklerin sahip oldukları daha düşük T_C değerlerine rağmen, değişen elektronik yapı, artan spin polarizasyonu, artan manyetik bozukluk, mikroyapısal etkiler ve manyetik faz geçişlerinin varlığı gibi faktörlerden dolayı sıklıkla daha yüksek manyetodirenç değişimleri gözlenmektedir.





Şekil 4.32. Bileşiklerin sıcaklıkla değişen MR eğrileri a) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, b) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, c) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$, d) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$



Şekil 4.33. Uygulanan manyetik alanlara göre bileşiklerin MR'ındaki yüzde değişim

4.2. Manyetik Ölçümler

Bu çalışmanın ana hedefi, La_{0.8}Ag_{0.2}MnO₃ bileşiklerinin B-bölgesine %10 oranında yapılan Co, Cu, Ni ve Mo element katkılarının, bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri üzerinde meydana getirdikleri etkileri ortaya çıkarmaktır. Özellikle, katkı elementlerinin (Co, Cu, Ni ve Mo) bileşiklerin Curie sıcaklığı (T_C) ve manyetik entropi değişimi (ΔS_M) üzerindeki etkilerinin araştırılması en önemli hedeflerden biridir. Ayrıca XRD, SEM-EDS analizleri yardımıyla bileşiklerin yapısal özellikleri ve bileşikler içerisinde perovskite yapıdan farklı bir şekilde oluşan ikincil fazların varlığı ortaya çıkarılmış ve elde edilen bu bilgiler yardımıyla, La_{0.8}Ag_{0.2}MnO₃ bileşiğinin B-bölgesine katkı yapılan elementlerin, bileşiklerin manyetik özellikleri üzerindeki etkileri ve bu özellikleri değiştiren etkin parametrelerin ne olduğunu anlamak ve açıklamak mümkün olmuştur. B-bölgesine yapılan (Co, Cu, Ni ve Mo) element katkılarının, bileşikler içindeki farklı özellik gösteren manyetik etkileşmelerin baskınlığında ve kristal yapı parametrelerinde değişiklikler meydana getirerek, bileşiklerin manyetik faz geçiş sıcaklıklarını ve teknolojik uygulamalar için oldukça önemli olan manyetik soğutma kapasitelerini doğrudan etkileyeceği beklenmektedir. Bu etkilerin fiziksel mekanizmalarının ve teorilerinin doğru bir

şekilde anlaşılması, manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılma potansiyelleri olan yeni manganit bileşiklerin geliştirilmesine ve bu bileşiklerin performanslarının artırılmasında önemli katkılar sağlayacaktır. Ancak, B-bölgesine katkı yapılan elementlerin bileşik içindeki olası değerlikleri ve bunların kristal yapı, Mn iyonlarının oranı ve manyetik özellikler üzerindeki etkileri, üretim aşamasındaki kimyasal süreçlerin ve ısıtma işlem aşamalarının bağımsız olmasından dolayı, her zaman kesin olarak bilinmemektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin B-bölgesine katkı yapılan farklı elektronik konfigürasyona sahip elementlerin, manyetik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, XRD, SEM-EDS ölçümlerinden elde edilen bilgiler ve bileşiklerin kristal yapılarında meydana gelen değişimler ışığında değerlendirilmiş, manyetik soğutma uygulamaları için ideal malzemelerin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayacak bilgiler sunulmuştur.

4.2.1. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri (M-T)

Sıcaklığa bağlı olarak değişen mıknatıslanma ölçümleri (M-T), farklı manyetik özellik gösteren bileşiklerin sahip oldukları manyetik momentlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu ölçümler, bileşiklerin teknolojik uygulamalarda oldukça önemli bir yer tutan manyetik özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya çıkarmak ve karakterize edebilmek için oldukça önemli ve gereklidir. M-T ölçümleri, genellikle bileşiklerin kritik manyetik faz geçiş sıcaklıklarını belirlemek amacıyla kullanılır. Özellikle alaşım, bileşik gibi farklı manyetik özelliklere sahip malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak nasıl bir manyetik düzen sergilediği ve farklı manyetik fazları arasındaki geçişler bu ölçümler aracılığıyla belirlenir.

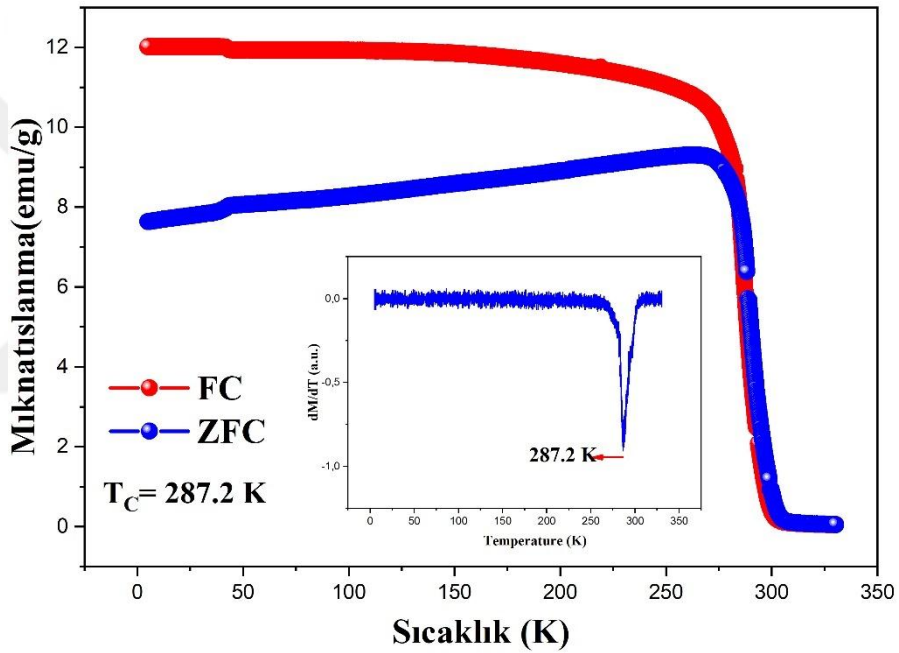
Bileşiklerin sıfır alan altında soğutma (ZFC) ve alan altında soğutma (FC) koşullarında elde edilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.34.-Şekil 4.38.'de gösterilmektedir. Manyetik alan altında yapılan soğutma ölçümlerinde bileşiklere 100 mT manyetik alan uygulanmış ve mıknatıslanma değerleri elde edilmiştir. Tüm bileşiklerin M-T eğrilerinde ilk göze çarpan ortak detay, her birinin kesin bir paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklık (Curie sıcaklığı, T_C) değerine sahip olmalarıdır. Şekil 4.34.'te verilen B-bölgesine katkılama yapılmamış $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$

bileşiğinin M-T grafiğinden hem ZFC hem de FC ölçüm şartlarında, düşük sıcaklık bölgeden başlayarak sıcaklığın artması ile birlikte mıknatıslanmanın kademeli olarak azaldığı ve ferromanyetik (FM) fazdan paramanyetik (PM) faza geçişi işaret eden ani bir düşüşün ardından sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Bileşiklerin T_C değeri hassas bir şekilde M-T eğrisinin türevi alınarak, bu değerlerin (dM/dT) sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen eğrideki dM/dT değerinin minimum olduğu sıcaklık, T_C olarak tanımlanır. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin T_C değeri, dM/dT değerinin minimum olduğu sıcaklık olan, 287.2 K olarak bulunmuştur. Bu değer, oda sıcaklığı civarındaki manyetik soğutma teknoloji uygulamaları için kabul edilebilen sınırlar içerisinde. İlginç bir şekilde $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiği için elde edilen T_C değeri, literatürdeki diğer çalışmalarda rapor edilen aynı bileşiğin T_C değerleri ile tutarlı olmakla birlikte, bazı çalışmalarda bu değer hem altında hem de üstünde var olan değerler de rapor edilmiştir (Abozied vd., 2019; Gamzatov vd., 2006; Tang vd., 2000). $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin T_C değerlerindeki farklılıklara sebep olan etkenlerin başında, bileşikler içindeki perovskite yapıya dahil olan Ag iyonların miktarı önemli bir yer tutmaktadır. Bilindiği gibi perovskite yapıya giren Ag^+ iyonlarının sayısına göre Mn^{+3} iyonundan Mn^{+4} iyonuna yükseltgenme meydana gelecektir ve Mn^{+3}/Mn^{+4} oranının bileşiklerin manyetik özellikleri üzerinde oldukça önemli etki yarattığı bilinmektedir. Ayrıca, Ag iyonları çok kolay bir şekilde, ısı işlem süreçlerine bağlı olarak perovskite yapıdan ayrılıp, metalik Ag olarak bileşik içerisinde yer alarak hedeflenen miktarda Mn^{+4} iyonunun oluşmasını engelleyebilmektedir (Irmak vd., 2010). Ek olarak, bileşiklere uygulanan ısı işlem süreçlerinin birbirlerinden farklı olması, perovskite yapıdaki oktahedralin merkezinde yer alan Mn iyonlarının, Mn-O bağ uzunluklarını ve Mn-O-Mn bağ açılarını etkileyerek bileşiklerin yapısal parametrelerinin değişmesine neden olacaktır. Çünkü bu tür yapısal değişiklikler, Zener'in açıklamış olduğu çiftli değiş-tokuş etkileşim mekanizmalarını daha zayıf veya daha güçlü hale getirerek T_C değerlerinin değişmesine neden olacaktır (Mahjoub vd., 2015; M'nassri vd., 2015). $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin FM-PM faz geçişinin oldukça keskin bir şekilde gerçekleştiği ve bu geçişin çok kısa bir sıcaklık aralığında meydana geldiğini söylemek mümkündür. Faz geçişinin bu kadar keskin ve oldukça net olması, bileşiğin mikroyapısal homojenliğinin ve içindeki perovskite faz bütünlüğünün baskın olmasının bir göstergesidir. Bu türlü bir geçiş, bileşiğin perovskite faz baskınlığının bileşik içerisinde yüksek olduğunu ve perovskite yapısının büyük oranda korunduğunu işaret etmektedir. XRD analizlerinden, bu bileşik içerisinde perovskite yapıdan başka,

toplamda %5,5 oranında olacak şekilde, metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarının da meydana geldiği ortaya çıkarılmıştı. Bu durumda hedeflenen Ag iyonlarının tamamının perovskite yapıya girmemesi ve ek olarak bileşik içerisinde Mn_3O_4 fazının da oluşması, neden $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin perovskite yapısı içerisinde olması gerekenden daha az Ag iyonu olduğunu açıklamaktadır. Metalik Ag manyetik özellik göstermeyen bir faz iken Mn_3O_4 fazının antiferromanyetik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu fazların bileşik içerisinde perovskite fazdan ayrı olarak yer alması, ferromanyetik etkileşimleri azaltan bir faktör olarak değerlendirilebilir. Metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarının perovskite fazın tane sınırlarına yerleşmesi, perovskite faz içerisindeki manyetik etkileşimlerin düzensizleşmesine ve süreksizleşmesine neden olabilir. Metalik Ag'nin manyetik moment taşımaması, perovskite faz içerisindeki manyetik etkileşimleri zayıflatabilir ve manyetizasyonu azaltabilir. Bu durumda, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin T_C değerinin literatürde var olan bazı çalışmalardan daha düşük olmasının nedeni, XRD analizlerinde elde edilen bulgular ışığında değerlendirildiğinde, yukarıda sözü edilen olumsuzluklarla ilişkilendirilebilir. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin XRD analizlerinden Mn_3O_4 safsızlık fazı içerdiği bulunmuştu. Bileşiğin M-T eğrisinin düşük sıcaklık bölgesinde, Mn_3O_4 fazından kaynaklanan ve malzeme içindeki atomların manyetik düzenlenmesinin değiştiğini işaret eden, yaklaşık 42.7 K civarında ikinci bir manyetik faz geçişinin meydana geldiği görülmektedir. XRD analizlerinde $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiği içerisinde safsızlık fazı olarak varlığı tespit edilen Mn_3O_4 fazına ait bir kanıt bileşiğin M-T eğrisinde de gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklık süreçleri, kristalleşme aşamasındaki tane boyutu değişimi ve yapısal kusurlar gibi faktörlere bağlı olarak bileşik içerisinde oluşan Mn_3O_4 fazı, ilginç manyetik özelliklere sahip bir karışık değerlikli bir mangan oksittir (Ichiyanagi vd., 2006). $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinde ikinci faz olarak bulunan Mn_3O_4 fazı, düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik özellik sergilediğinden, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin genel manyetik davranışı üzerinde doğrudan bir etkisi olduğu söylenemez.

FC ve ZFC mıknatıslanma eğrilerinin davranış olarak birbirlerine yakın veya birbirlerinden daha ayırık olması, bileşik içindeki manyetik etkileşimlerin homojenliği, manyetik momentlerin belirli yönlerde hizalanma eğilimini ifade eden manyetik anizotropi, bileşik içerisindeki safsızlık fazlarının miktarı, manyetik domainlerin sıcaklığa ve çok düşük manyetik alana bağlı olarak nasıl tepki verdiği hakkında dolaylı

yoldan bilgi elde edilmesini sağlar. FC ve ZFC eğrisi birbirine ne kadar yakınsa, bileşik içerisindeki manyetik etkileşimlerin uzun erimli olduğu söylenebilir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin FC ve ZFC eğrileri arasında, bileşik içerisindeki homojen olmayan manyetik etkileşimlerin ve safsızlık fazlarının varlığını kanıtlayan belirgin bir fark gözlenmektedir. Özellikle metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazlarının bu bileşik içerisindeki varlığı manyetik momentlerin hizalanmasını zorlaştırarak ZFC ve FC eğrileri arasındaki farkı arttırdığı düşünülmektedir. Daha önce de ifade edildiği üzere metalik Ag manyetik olmayan bir fazdır ve manyetik moment taşımadığı için manyetik etkileşimleri doğrudan zayıflatabilir. Bu durum, bileşiğin homojenliğini bozarak ZFC ve FC eğrileri arasındaki farkı artıran bir etken olarak sayılabilir.



Şekil 4.34. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri

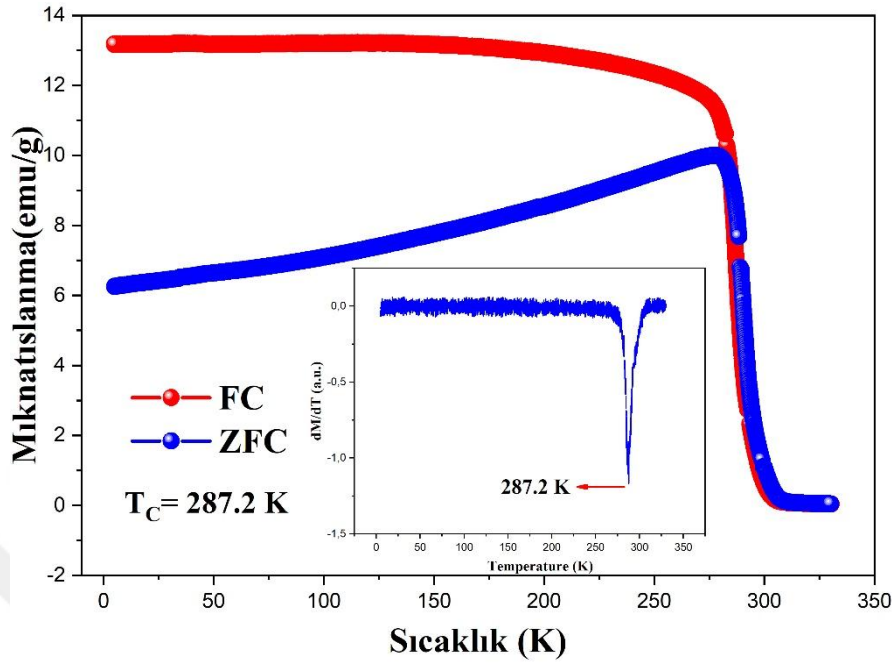
Şekil 4.35.'te, B-bölgesindeki Mn iyonlarının bir kısmının yerine katılanan Mo elementi içeren $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait M-T grafiği verilmektedir. EDS ve XRD analizleriyle (EDS ve XRD bölümüne bakınız) $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin, biri Mo içeren ve diğeri Mo içermeyen (düşük yüzde de olsa) iki farklı perovskite fazdan oluştuğu ortaya çıkarılmıştı. Ayrıca, bu bileşik içerisinde perovskite faz haricinde, metalik Ag safsızlık fazı (tüm çalışılan bileşikler içerisinde en az metalik Ag safsızlık fazı bu bileşik içerisinde bulunmuştu) ve $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ gibi ikincil bir fazın varlığı da tespit edilmişti. Yukarıda sözü edilen bulgular ışığında,

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisindeki meydana gelen farklı ve karışık faz oluşumlarına rağmen, ilginç bir şekilde T_C değerinin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin T_C değeri ile aynı olduğu bulunmuştur. Aslında, her iki bileşiğin farklı miktarda Mn^{+4} iyonuna sahip olmaları (farklı oranlarda metalik Ag içerdikleri için) teorik olarak Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasında farklı oranlarda ferromanyetik çiftli değiş tokuş ve antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimleri yapacaklarından dolayı farklı T_C değerine sahip olmaları gerektiği anlamına gelmez. Bileşikler içerisinde gerçekleşen manyetik etkileşmelerin ve sahip olacakları T_C değerlerinin, bileşiklerin kristal örgü parametrelerindeki değişikliklere bağlı olarak kristal yapılarında meydana gelen kısmi değişimlerden, Mn-O bağ uzunluklarından ve Mn-O-Mn bağ açılarının değişmesi gibi özelliklerden de etkilendikleri iyi bilinmektedir. Bu nedenle, bileşiğin hem içerdiği farklı safsızlık fazları ve hem de kristal yapı parametrelerdeki değişimlerden yola çıkarak, bunların T_C ve diğer manyetik özellikler üzerindeki etkisini açıklamak önemli ve gereklidir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin Mn-O-Mn bağ açısının $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinkinden daha büyük olduğu XRD arıtımında ortaya çıkarılmıştı. Bilindiği üzere, dolaylı olarak olsa, Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonları arasındaki ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimlerinin bileşik içerisindeki baskınlığı, perovskite yapının bağ açlarına ve kristal yapının örgü parametrelerindeki değişimlere de güçlü bir şekilde bağlıdır. Mn-O-Mn bağ açısının büyümesi, Mn-O-Mn zincirindeki çiftli değiş tokuş etkileşimlerini zayıflatma eğilimindedir ve bu özellik ferromanyetik etkileşmelerin kısa erimli olmasına neden olmaktadır. Daha büyük Mn-O-Mn bağ açısı, Mn ve O arasındaki elektronlar serbest hareketini sınırlayarak, elektronların kolay bir şekilde değiş-tokuş yapmasını zorlaştırır ve ferromanyetik etkileşimlerin gücünü zayıflatır. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin Mn-O-Mn bağ açısının artması, farklı manyetik eksenler arasında enerji farklarına yol açarak, bileşiğin manyetik doğasında anizotropik özelliklere neden olabilir. Şekil 4.35.'te gösterilen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin M-T grafiğindeki FC ve ZFC eğrileri arasındaki farkın $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinkine oranla daha da açılması, yukarıda açıklanan bağ uzunluğu ile ilgili yaklaşımı desteklemektedir. Ek olarak, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine kıyasla daha az metalik Ag safsızlığı içerdiği XRD arıtmaları sonucunda bulunmuştu. Metalik Ag safsızlıkları, bileşik içindeki manyetik etkileşimleri olumsuz etkileyerek ferromanyetik ve antiferromanyetik bölgeler arasındaki geçişleri zorlaştırmış olabilir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin metalik Ag safsızlığından başka, $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ ikincil fazına sahip olduğu da XRD

arıtımında ortaya çıkarılmıştı. Bileşik içerisinde oluşan ikincil fazlar, manyetik domainlerin oluşumunu, tane yapılaşmasını ve tanelerin kararlılığını bozarak manyetik etkileşimlerin gücünü azaltabilir ve türünü de değiştirebilir. SEM görüntülerinden, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin yüzeyindeki tanelerin yaklaşık küresel olarak ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyindeki tanelerin ise dikdörtgenimsi şekilde olduğu gözlenmişti. Küresel taneler daha düzenli ve homojen bir ferromanyetik düzen sergilediklerinden, manyetik alanın farklı yönlerinde benzer manyetik özellikler sahip olabilirler. Ancak dikdörtgen taneler, manyetik domain duvarlarının hareketini zorlaştırma yoluyla manyetik etkileşimlerde farklılıklara yol açarlar ve bileşiğin genel manyetik düzenini bozarak, anizotropik davranış özelliği göstermelerine neden olurlar. Bileşiklerin farklı tane yapılaşmasına sahip olmaları, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde manyetik domainlerin yönelimine bağlı olarak $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinkine kıyasla farklı manyetik özellikler gözlemlenmesine neden olabilir. Ek olarak, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinden farklı ikincil fazlar içerdiği bilinmektedir. Bu durum iki bileşik arasındaki manyetik etkileşimlerin, içerdikleri değişik miktarlardaki farklı ikincil fazlardan dolayı, farklı olmasına neden olabilir. Aynı zamanda, bileşiklerin sadece Mn-O bağ uzunlukları ve Mn-O-Mn bağ açıları değil, Mn iyonlarının komşu A-bölgesinde bulunan Mn-(La,Ag) bağ uzunluklarında da değişikliklerin meydana geldiğini, değişen örgü parametrelerinden yola çıkılarak söylenebilir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin kristal yapısındaki farklı bağ uzunlukları ve Mn iyonlarının koordinasyon çevresi, Mn-O-Mn açılarını değiştirerek (değiştirdiği bilinmektedir) çift değişim etkileşimlerinin etkinliğini azaltabilir veya artırabilir. Bu farklılıkların, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki çift değiş tokuş etkileşimlerinin gücünü ve baskınlığını etkileyerek manyetik özellikleri değiştirdiği olarak yorumlanmaktadır.

Özetle, yukarıda sözü edilen, tanelerin şekil ve boyutlarından, kristal yapılarındaki değişimlere, Mn-O-Mn bağ açılarındaki farklılıklara ve farklı safsızlık fazlarının varlığına kadar geniş bir yelpazede malzemelerin manyetik özelliklerini belirgin şekilde etkileyen tüm olumlu/olumsuz etkiler bir arada ele alındığında, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin farklı miktarda Mn^{+4} iyonları içermelerine rağmen aynı T_C değerine sahip olmaları, bileşiklerin T_C değerleri üzerinde sadece Mn iyonlarının etkili olduğu sonucuna varılamayacağını kanıtlamıştır. Özellikle öne sürülen bu hipotezi güçlü bir şekilde destekleyen bir başka kanıt,

manyetik özellikleri aşağıda detaylı bir şekilde açıklanan $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin için de ulaşılmıştır.



Şekil 4.125. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri

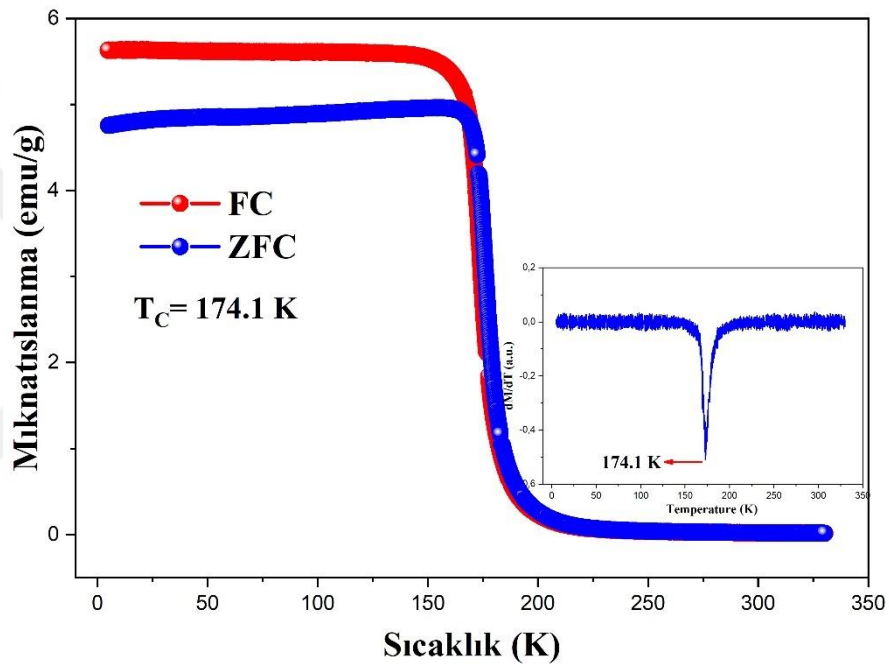
Şekil 4.36.'da $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC ölçüm koşullarında elde edilen M-T eğrileri verilmiştir. Bileşiğin oda sıcaklığının oldukça altında gerçekleşen manyetik faz geçişinden T_C değerinin 174,1 K olduğu bulunmuştur. XRD analizleri sonucunda, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin çalışmadaki en yüksek perovskite faz hacmine sahip olduğu (%96.82), B-bölgesine katkılanan Co iyonlarının tamamının ikincil faz oluşturmada perovskite yapıya girdiği ve bu bileşik içerisinde yaklaşık %3,18 oranında metalik Ag safsızlığı olduğu ortaya çıkarılmıştı. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin içerisinde Mn-bazlı herhangi bir safsızlık olmaması, perovskite yapıda Mn^{+4} iyonlarının olması gibi olumlu özelliklere sahiptir. Ancak, bileşiğin T_C değerinin, ikincil fazlar ve Mn-bazlı safsızlık içeren $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin sahip oldukları T_C değerlerinin oldukça altında olması, yukarıda açıklanmaya çalışılan, perovskite yapı içerisinde bulunan Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının miktarı ve bu iyonların farklı manyetik etkileşmelerinin T_C değeri üzerinde tek başına baskın bir etkisi olmadığı yaklaşımını güçlü bir şekilde destekleyen bir kanıt olarak bulunmuştur.

Bunun kanıtın en önemli gerekçesi, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin aynı veya farklı oranlarda Mn^{+4} iyon içeriğine sahip olmaları, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının kendileri ve birbirleri arasında aynı oranda, benzer ve aynı güçte manyetik etkileşimlerin olması gerekmemesidir. Bu etkileşmelerin gerçekleşme olasılığı aynı zamanda bileşik içerisindeki ikincil fazlara, bu fazların bileşik içerisindeki dağılımına, perovskite yapının kristal örgü parametrelerine ve bunlara benzer diğer yapısal etkilerin de hesaba katılmasını gerektirmektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde Co iyonlarının perovskite yapıya girmesine bağlı olarak meydana gelen kristal yapı parametreleri değişimleri, Mn iyonlarının bileşik içerisindeki koordinasyon çevresinde yaratacağı değişiklikler ve Mn iyonlarının A-bölgesi atomlarına (Mn-La,Ag) olan atomik uzaklıklarında meydana gelen değişikliklerin de hesaba katılması gerekmektedir. Bileşiklerin kristal yapılarındaki meydana gelen değişikliklere bağlı olarak, perovskite yapısındaki Mn iyonlarının koordinasyon çevresindeki iyonlarla yaptıkları bağlarda meydana gelen değişimler Mn^{+4} ve Mn^{+3} iyonları arasındaki manyetik etkileşimler üzerinde önemli rol oynamaktadır. Yukarıda açıklanmaya çalışılan yapısal olasılıkları destekleyici bulgular, bileşiklerin XRD arıtımından da elde edilmiştir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde perovskite fazdan ayrı olarak sadece metalik Ag safsızlığı meydana gelmiş ve bu safsızlık fazının miktarı diğer iki bileşikte var olan metalik Ag miktarlarından oldukça fazladır. Bunun haricinde hem $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ hem de $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinde, metalik Ag safsızlık fazından başka farklı safsızlık fazlarının da perovskite yapı haricinde olduğu bulunmuştu. Üç bileşik içerisinde oluşan bu safsızlıklar, perovskite yapı için olumsuz bir durum teşkil ederek farklı bağ uzunluklarına, Mn^{+4} ve Mn^{+3} iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşimlerin bozulmasına, Mn-O-Mn bağ açılarının ve dolayısıyla çift değişim etkileşimlerinin gücünün değişmesine yol açmak suretiyle, bileşikler içerisindeki manyetik etkileşimlerin homojenliğini bozarak T_C değerlerini etkilemişlerdir. Yukarıda açıklanan etkiler, her üç bileşiğin manyetik özellikleri üzerinde yapısal değişikliklerin yarattığı etkilerin önemli bir sonucudur. Mn^{+4} iyonlarının miktarı ve bileşiklerdeki yapısal değişikliklerin yanı sıra, ek olarak $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki Co iyonlarının perovskite yapıya yerleştiği gerçeğini hesaba katarak, Co iyonların perovskite yapı içindeki değeri ile ilgili yaklaşımları ve bu iyonların manyetik

etkileşmelere olan etkisi/katkısının da T_C üzerindeki etkilerini açıklamak önemlidir. Eğer perovskite yapısına Co iyonları +2 değerlikli olarak girerse, bu iyonlar perovskite yapısındaki Mn^{+4} iyonlarının sayısında, perovskite yapıya giren Ag iyonlarının oluşturduğu Mn^{+4} iyonlarına ek olarak ekstra bir artış meydana getireceklerdir. Perovskite yapısındaki +2 değerlikli Co iyonlarının kendi aralarında ($Co^{+2}-O-Co^{+2}$), Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları ile yapacakları ($Co^{+2}-O-Mn^{+3}$ ve $Co^{+2}-O-Mn^{+4}$) değiş tokuş etkileşmelerinin antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşim olacağı bilinmektedir (Troyanchuk vd., 2000). Benzer şekilde, Co iyonları perovskit yapısına +3 değerlik alacak şekilde yerleşirlerse, hem kendi aralarında ($Co^{+3}-O-Co^{+3}$) hem de Mn^{+4} iyonları ile yapacakları ($Co^{+3}-O-Mn^{+4}$) manyetik etkileşmelerin türü de antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimleri olacaktır (Kundu vd., 2011; Chang vd., 2000). Sonuç olarak, Co iyonlarının perovskite yapısındaki değerliğinin ne olduğuna bakılmaksızın, bu iyonlarının bileşik içerisinde yapacakları her türlü manyetik etkileşmenin türü antiferromanyetik olacaktır. Bileşiğin yapısal parametrelerinde meydana gelen olumsuz değişiklikleri arttıracak şekilde, Co iyonlarının bileşik içerisindeki antiferromanyetik etkileşimleri, bileşiğin ferromanyetik düzenini zayıflatarak T_C değeri üzerinde kayda değer bir etki yarattığı düşünülmektedir. Ek olarak, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ bileşiğinin sahip olduğu mıknatıslanma doyum değerinin, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiklerinin sahip oldukları değerlerden oldukça daha az olduğu M-T eğrilerinden görülmektedir. Bu durumu, Co iyonlarının perovskite yapısına tamamen yerleşmesine ve bunun sonucunda ortaya çıkan antiferromanyetik etkileşimlerin artması ile ilişkilendirmek mümkündür.

Sonuç olarak, perovskite yapıya yerleşen Co iyonlarının yapmış oldukları manyetik etkileşmelere bağlı olarak, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ bileşiğindeki Mn iyonları arasında gerçekleşen ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimleri olumsuz yönde etkilenmiş ve bu durumun antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimlerini arttırdığı ortaya çıkarılmıştır. Perovskite yapıya yerleşen Co iyonları, ister +2 isterse de +3 değerliğe sahip olsunlar, bu iyonların Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları ile girdikleri tüm değiş tokuş etkileşmeleri antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmeleri olacaktır. Bileşik içerisinde artan bu etkileşmelere bağlı olarak, ferromanyetik düzen bozulacak ve bu etkileşimlerin bileşik içerisindeki gücü ve baskınlığı olumsuz etkilenecektir. Co iyonlarının bileşik içerisinde meydana getirdikleri antiferromanyetik değiş tokuş etkileşmelerine ek katkı, Mn iyonlarının koordinasyon çevresinde meydana gelen bağ

uzunlukları ve yapısal değişikliklerin yarattıkları olumsuzluklar yoluyla da olmuştur. Ayrıca, perovskite yapıya yerleşen Co iyonları, bileşiğin manyetik anizotropisini, manyetik domainlerin yeniden düzenlenmesinin zorlaştırmak yoluyla arttırmış ve böylece ferromanyetik düzenin kararlılığını bozmak ve spin hareketliliğini kısıtlamak gibi bir etki yaratarak (bileşiğin manyetizasyon değerinin düşmesi bu durumu kanıtlamaktadır) bileşik içerisindeki ferromanyetik etkileşimlerin azalmasına katkı sağlamıştır. Tüm bu olumsuz faktörler bir arada ele alındığında, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C değerinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerine göre yaklaşık 110 K daha düşük olması beklenecek bir durumdur.

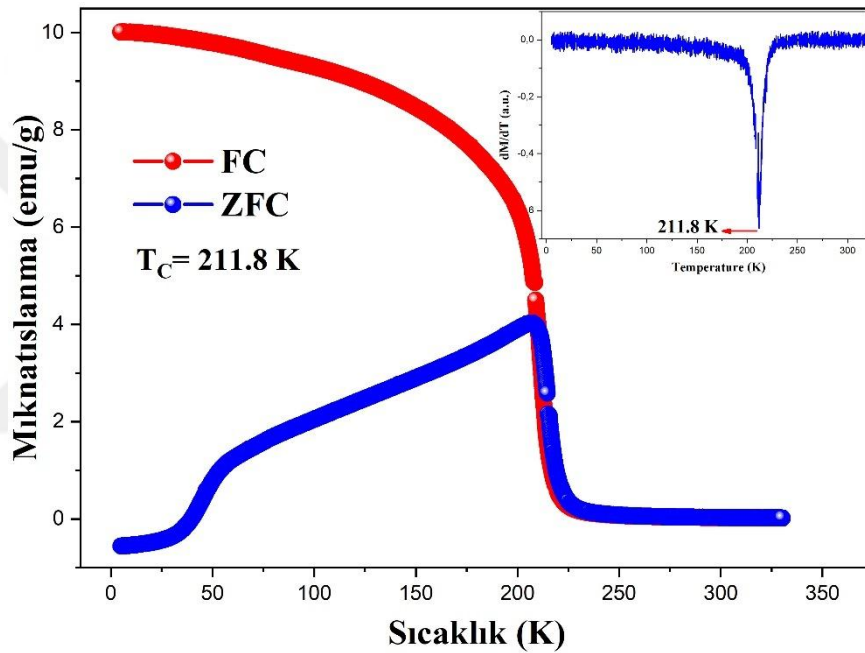


Şekil 4.36. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri

Şekil 4.37.'de, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin ZFC ve FC ölçüm şartlarında elde edilmiş olan M-T eğrileri verilmektedir. Bu bileşiğin 211,8 K olarak bulunan T_C değerinde, ana $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin T_C değeri ile (287,2 K) karşılaştırıldığında, kayda değer bir düşüşün meydana geldiğini söylemek mümkündür. XRD ve SEM-EDS analizlerinden, bileşiğin perovskite yapısının hacimsel faz yüzdesinin, tüm bileşikler arasında en düşük olduğu ve bileşik içerisinde perovskite yapı haricinde metalik Ag safsızlığı ve CuMn_2O_4 gibi bir ikinci bir safsızlık fazının olduğu da belirlenmiştir. Bileşiğin B-bölgesine katkı olarak yapılan Cu iyonlarının perovskite yapıya girmeyerek, yüksek oranda CuMn_2O_4 ikincil fazının oluşumuna neden olması,

bileşiğin perovskite hacim yüzdesindeki azalmanın ana sebebini teşkil etmektedir. Bu bileşiğin T_c değerinin, kendisinden oldukça fazla perovskite faz yüzdesine sahip olan $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinden daha yüksek olması ile ortaya çıkan çelişkili durum, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisindeki Mn^{+4} iyonlarının sayısının T_c değerleri üzerinde yarattığı etkinin açıklanması gerektiğini ortaya koymaktadır. Aslında bu çelişkili sonuç, çalışma kapsamında da sıklıkla ifade edildiği gibi, yalnızca Mn^{+4} iyonlarının sayısının yüksek T_c için yeterli olmadığını ve bileşiklerin sergiledikleri manyetik faz geçişi üzerinde, yapısal faktörler ve ikincil fazların da önemli bir rol oynadığını kanıtlamaktadır. XRD arıtmılarından elde edilen bulgulara dayanarak, perovskite yapıya girmeyen ve bileşik içerisinde metalik Ag olarak bulunan Ag iyonlarının varlığından dolayı, perovskite yapıda teorik olarak olması gerekenden çok daha az Mn^{+4} iyonu olduğu söylemek mümkündür. Ayrıca perovskite yapıda olması gereken bazı Mn iyonlarının, CuMn_2O_4 safsızlık fazı oluşumuna, Mn^{+3} değerliğe sahip olacak şekilde (Miller, 1968), katkı sağlamaları sonucunda, bu durum perovskite yapıda olması gereken Mn iyonları sayısında ekstra bir azalmaya neden olacaktır. Bileşik içerisinde yer alan metalik Ag ve CuMn_2O_4 safsızlık fazları, manyetik düzenin bozulmasına, yani Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşimlerin düzensiz hale gelmesine neden olarak, bileşik içindeki Mn^{+3} -O- Mn^{+4} ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşiminde azalmaya ve zayıflamaya neden olacaklardır (Chen vd., 2000). Antiferromanyetik özellik gösteren CuMn_2O_4 ikincil fazının perovskite yapının tanelerinin arasına yerleşmesi de (SEM görüntülerine bakınız) bu etkiyi daha da arttıran ekstra bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır (Parida vd., 2016). Bu etki, Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonlarının perovskite yapıda doğru hizalanmasını engelleyerek (kısa erimli düzen) ferromanyetik davranışın azalmasına yol açacaktır. İkincil fazlar hem tane aralarına yerleşmelerinden hem de sahip oldukları manyetik özelliklere bağlı olarak, bileşiklerin manyetik momentlerin belirli bir yönde hizalanmasını engelleyerek ferromanyetik etkileşimleri bastırabilir veya zayıflatabilir (Chdil vd., 2022). LAMO-Cu bileşiğinin M-T grafiğinin ZFC eğrisinde 50 K'nin altındaki sıcaklıklarda farklı bir manyetik davranış gözlenmesi bu açıklamayı desteklemektedir. Gözlemlenen bu türlü farklı manyetik geçişler, ferromanyetik ve antiferromanyetik alt kafesler arasındaki fazların birbirlerine göre baskınlıklarına ve manyetizasyon alt kafeslerinin farklı sıcaklık bağımlılıkları ile ilişkilidir (Tadic vd., 2014). Bu tür geçiş özellikleri, CuMn_2O_4 bileşiğinin manyetik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Waskowska vd., 2001;

Shoemaker vd., 2009; Patra vd., 2022). Böyle bir manyetik davranış, ferromanyetik ve antiferromanyetik manyetik alt örgüler arasındaki rekabetle karakterize edilen karmaşık bir manyetik yapıyla ilişkilidir ve bu durum ferrimanyetik benzeri bir duruma yol açar (Lisboa-Filho vd., 2005). Sonuç olarak, CuMn_2O_4 ve metalik Ag safsızlıklarının neden olduğu yapısal ve manyetik bozukluklar, bileşiğin manyetik etkileşimlerini olumsuz etkileyerek T_C değerinin düşmesine yol açmıştır. Bu sonuç, yüksek T_C değerine ulaşmanın yalnızca Mn^{+4} iyonlarının sayısıyla değil, aynı zamanda yapısal bütünlük ve safsızlık fazlarının kontrolü ile de ilgili olduğunu göstermektedir.

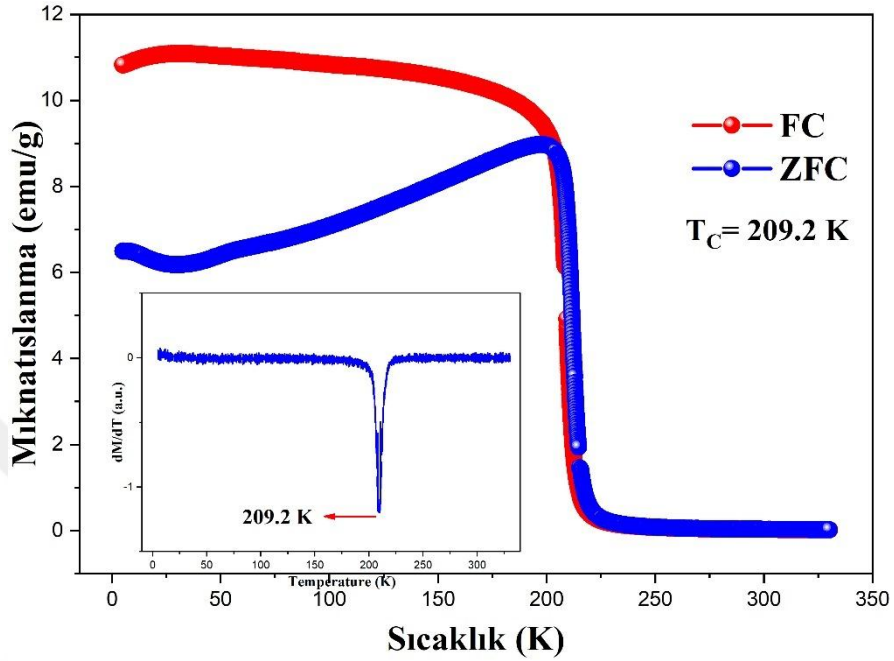


Şekil 4.13. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri

Şekil 4.38.'de, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin ZFC ve FC koşullarında elde edilen M-T eğrileri verilmektedir. Bileşiğin T_C değeri 209,2 K olarak bulunmuştur. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait XRD ve SEM-EDS analizlerinden bu çalışmadaki en yüksek metalik Ag safsızlık fazının bu bileşik içerisinde meydana geldiği bulunmuştur. Bekleneceği üzere, bileşik içerisinde perovskite yapıdan ayrı olarak oluşan yüksek miktarlardaki metalik Ag safsızlık fazı, teorik olarak perovskite yapı içerisinde olması gerekenden çok daha az Mn^{+4} iyonunun girmesine neden olmuştur. Bu durumda, bileşik içinde Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasında gerçekleşen ferromanyetik çiftli değiş tokuş değişim etkileşimlerinin oluşma olasılığında kayda değer bir azalma,

antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmelerinin oluşması ihtimalinde ise bir artış olması kaçınılmazdır. Yüksek ihtimalle gerçekleşen bu durum, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C değerinin, ana $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MO}_3$ bileşiğinkinden önemli ölçüde düşük olmasının nedenlerinden biridir. Ayrıca, B-bölgesine katkı yapılan Ni iyonlarının tamamının, ikincil bir safsızlık fazı oluşturmada, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin perovskite yapısına yerleştiğinde XRD arıtmaları sonucunda ortaya çıkarılmıştı. Dolayısıyla, perovskite yapıya yerleşen Ni iyonlarının değerliklerine bağlı olarak, kendi aralarında ve Mn iyonları ile yapma potansiyelleri olan değiş tokuş etkileşmelerinde olumlu/olumsuz rolleri olması kaçınılmazdır. Bu etkileşmeler, bileşik içerisindeki Mn iyonları arasındaki ferromanyetik çiftli değiş tokuş ve antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmelerinin oranını ve gücünü etkileyecektir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C değerinin $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinkinden daha düşük değerde olması, manganit bileşiklerin T_C değerlerinin optimizasyonları üzerinde sadece Mn^{+4} iyonlarının sayısının yeterli olmadığına bir başka kanıttır. Bu düşüşe bir ek katkı, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde olduğu gibi, perovskite fazdan ayrı olarak bileşik içerisinde oluşan fazla miktardaki metalik Ag safsızlık fazının, perovskite yapı içerisinde daha az Mn^{+4} iyonu yerleşmesine neden olmasından başka, bileşiğin perovskite yapı taneleri arasına yerleşmesi de ferromanyetik etkileşimleri olumsuz etkileyerek T_C değerinin düşmesine neden olmasından gelmektedir. XRD analizleri ile değiştiği ortaya çıkarılan hem perovskite fazın hem de bu faz içerisindeki oktahedrallerin merkezindeki Mn iyonlarının koordinasyon çevresinin değişimi gibi yapısal faktörler ve ikincil fazların varlığı, bileşiğin manyetik özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Farklı analizler sonucunda elde edilen bu bulgular, bileşik içerisindeki Mn^{+4} iyonlarının sayısının fazla olmasının tek başına yüksek T_C değerinin elde edilmesi için yeterli olmadığına kanıtlarından biridir. Ayrıca, perovskite yapı içerisine yerleştiği bilinen Ni iyonlarının değerliğinin ne olduğunun bilinmesinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C değeri üzerindeki etkisinin de hesaba katılması gerekliliğidir. Perovskite yapıdaki Ni iyonlarının değerlik durumları tam olarak bilinmemekle birlikte, bileşiğin T_C değerindeki düşüş göz önüne alınırsa, bazı olası senaryolardan söz etmek mümkündür. Eğer Ni iyonları perovskite yapısında +2 değerlik alacak şekilde yerleşmişse, bileşik içerisinde $\text{Ni}^{+2}-\text{O}-\text{Ni}^{+2}$ ve $\text{Mn}^{+4}-\text{O}-\text{Mn}^{+4}$ antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimlerinin meydana gelme olasılığı artacaktır. Bu etkileşimler, hem T_C hem de manyetizasyon değerinin azalmasına neden olacaktır. Bu hipotez, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C ve manyetizasyon

değerlerindeki düşüşlerle örtüşmektedir. Dolayısıyla, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki Ni iyonlarının kristal yapıya +2 değerlik alacak şekilde yerleştiği öngörülebilir.



Şekil 4.38. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğine ait ZFC ve FC (100 mT) koşullarında elde edilen M-T eğrileri

4.2.2. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri (M-H)

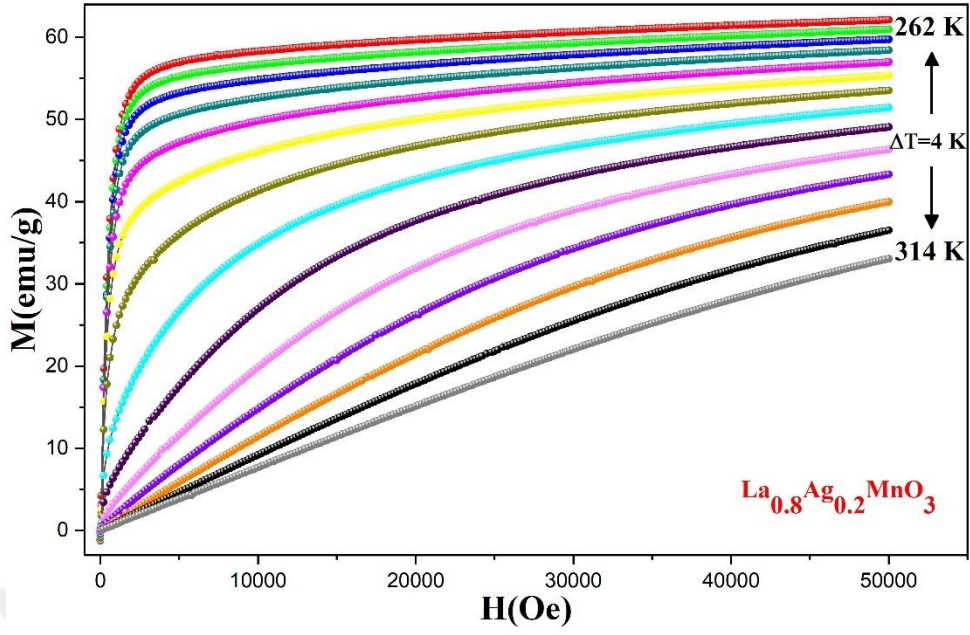
Manganit bileşiklerin manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılma potansiyellerinin ortaya çıkarılması için manyetik entropi değişimlerinin (ΔS_M) manyetik alanla değişiminin bulunması oldukça gereklidir. Genellikle bileşiklerin manyetik alanla değişen mıknatıslanma eğrilerini kullanarak, T_C değerinin hemen altında ve üstünde gerçekleştirilen bu ölçümler yardımıyla hem manyetik entropi değişimlerinin hesaplanması hem de bileşiklerin manyetik faz geçişlerinin doğasını ve manyetik düzenin nasıl değiştiğini anlamak mümkün olmaktadır. Manganit bileşiklerinin manyetik özellikleri, bileşiğin yapısal, elektronik ve manyetik etkileşmelerin özelliklerine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. M-H ölçümleri, bileşik içindeki farklı manyetik etkileşimlerin varlığını ortaya çıkarmada kullanılan yöntemlerden biridir. Özellikle bu ölçümler, manganit bileşiklerindeki ferromanyetik çiftli değiş tokuş ve antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimleri gibi farklı manyetik doğaya

sahip etkileşmelerin doğasını açıklamak için kullanılmaktadır. Bu etkileşimler, malzemenin manyetik özelliklerini belirlemede kritik bir role sahiptir. Ayrıca bu ölçümler sayesinde, bileşiklerin tamamen manyetize olduğu ve tüm manyetik momentlerin hizalandığı durumu ifade eden doyum mıknatıslanmaları hakkında bilgi elde edilmesi de mümkün olmaktadır.

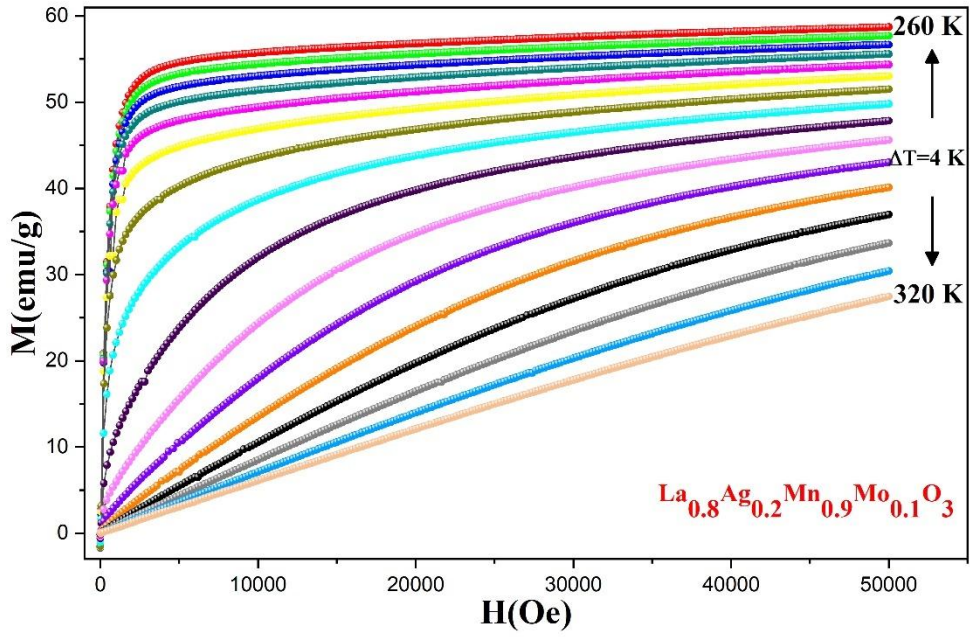
Bileşiklerin T_C değerlerinin altındaki ve üstündeki belirli sabit sıcaklıklarda, 4 K aralıklarla, 0-5 T manyetik alan aralığında, manyetik alan ile değişen mıknatıslanma ölçümleri (M-H) yapılmış ve her bir bileşik için elde edilen mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.39. - Şekil 4.43.'te gösterilmiştir. Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.'te verilen $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinin mıknatıslanma eğrilerinin, hem mıknatıslanmanın değeri hem de mıknatıslanma eğrilerinin genel davranışı bakımından oldukça benzer oldukları görülmektedir. Her iki bileşiğin mıknatıslanma eğrilerinin oldukça küçük manyetik alan değerlerinde (<2000 Oe) ani bir sıçrama gösterdiği ve yüksek manyetik alan değerlerinde, T_C değerinin altındaki ferromanyetik sıcaklık bölgelerinde neredeyse doyuma ulaştıkları gözlemlenmiştir. Bileşikler içerisindeki tanelerde yer alan manyetik domainler, manyetik momentlerin belirli bir yönde hizalandığı bölgeler olarak bilinirler. Bileşiklerin taneleri içerisinde, doğal olarak rastgele yönlerde hizalanmış manyetik momentlerin olduğu birçok küçük domainler bulunabilir. Ancak, bileşiğe bir manyetik alan uygulandığında, uygulanan manyetik alandan dolayı, domainler birleşir ve manyetik momentlerin uygulanan manyetik alan yönünde hızlıca hizalanması gerçekleşir. Bu süreçte domain duvarları hareket eder ve bu hareket sonucunda manyetik momentlerin hızlı hizalanması gerçekleşir (Miller, 1968). Bu nedenle, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinin M-H eğrilerindeki oldukça küçük manyetik alanlarda gerçekleşen ani artışlar, ferromanyetik bölgelerdeki domain duvarlarının hareketiyle ilişkilendirilebilir. Bu durum, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinde ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimlerinin baskın olduğunu ve manyetik momentlerin düşük alan değerlerinde kolayca hizalanabildiğini göstermektedir. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinin mıknatıslanma eğrilerinde gözlenen ani sıçramaya neden olan bir başka etken ise, bileşiklerin perovskite yapılarında gerçekleşen manyetik etkileşmeler içerisinde ferromanyetik özellik gösteren ve bileşikler içerisinde Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki elektron alışverişiyle ilişkili olan, çiftli değiş tokuş etkileşmelerinin oldukça

baskın olmasıdır. Bu tür ferromanyetik etkileşmeler, manyetik momentlerin hızlı bir şekilde çok küçük manyetik alanlarda hizalanmasına ve manyetizasyonun hızlı bir şekilde doyuma ulaşmasına neden olur. Bu iki bileşiğin mıknatıslanma eğrilerinin çok küçük manyetik alanlarda doyuma ulaşması, aynı zamanda bileşiklere ait manyetik momentlerin belirli bir yönde hizalanma eğilimi ile ilişkilendirilen yüksek manyetik anizotropiye sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin manyetizasyon eğrilerinde, T_C değerlerine yakın sıcaklıklarda (aşağısında ve yukarısında) diğer bileşiklere göre daha büyük değişikliklerin meydana geldiği ve bunun büyük bir manyetik entropi değişimine neden olacağı öngörülmektedir (Radaelli vd., 1995).

Bileşiklerin kristal yapılarında, perovskite yapı ve bu yapıdan ayrı olarak oluşan safsızlıklar ve ikinci fazlar, manyetik domain duvarlarının hareketini etkileyebilecek faktörlerdir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin farklı oranlarda metalik Ag safsızlığı içerdikleri XRD analizlerinden bilinmektedir. Aynı zamanda $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin Mn_3O_4 ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ ikincil fazını ekstra olarak içerdiği de bulunmuştu. Ancak, iki bileşiğin M-H eğrilerinin neredeyse aynı davranış ve mıknatıslanma değerlerine sahip olmaları, yukarıdaki açıklamalar ile çelişiyor gibi gözükmemektedir. Fakat, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içindeki $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ ikincil fazının perovskite yapıya ve ferromanyetik özelliğe sahip olmasından dolayı (Fang vd., 2004), $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiği ile kıyaslandığında $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin M-H eğrisinde kayda değer bir fark gözlenmemiş olması olağan bir durumdur.



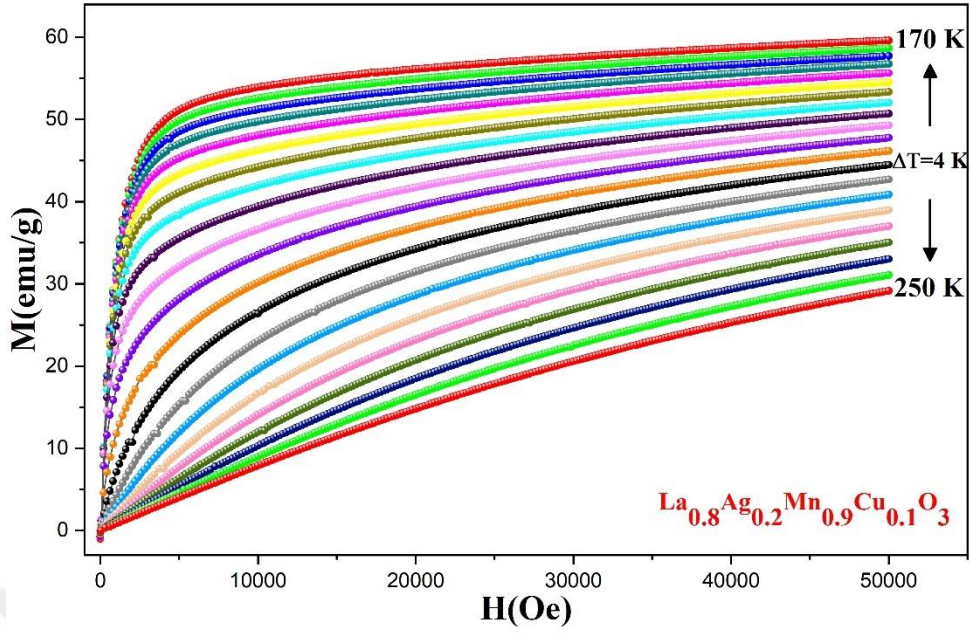
Şekil 4.39. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin T_c faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri



Şekil 4.40. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_c faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri

Şekil 4.41.'de verilen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin mıknatıslanma eğrilerinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinkinden oldukça farklı olduğu ve artan manyetik alana rağmen, mıknatıslanma eğrilerinin hiçbir şekilde doyuma

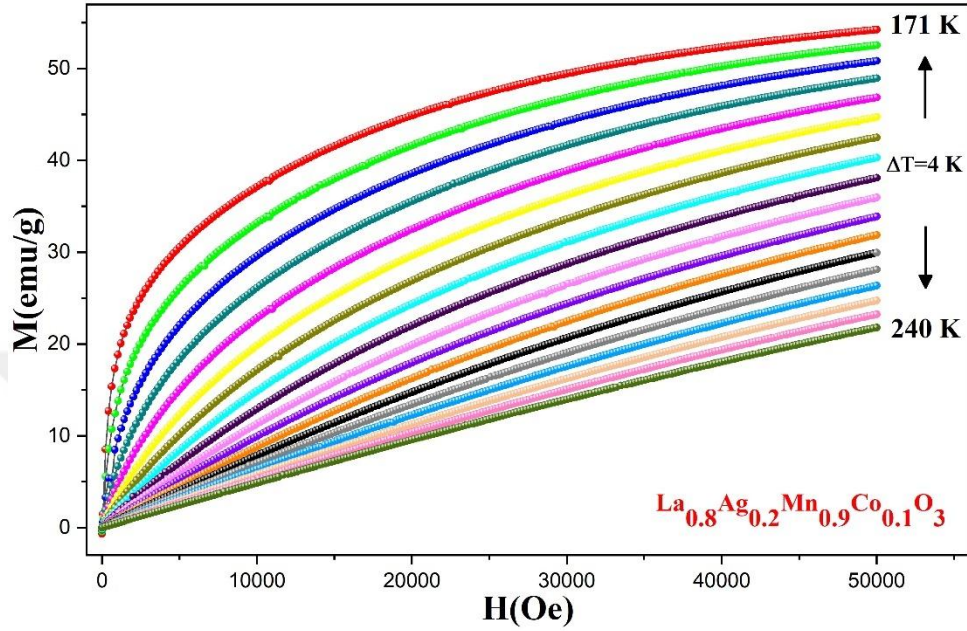
ulaşmadığı görülmektedir. Bu durum, bileşik içerisindeki ferromanyetik etkileşimlerin yeterince güçlü olmadığını ve manyetik momentlerin tamamen uygulanan manyetik alan yönünde hizalanmadığını göstermektedir. XRD ve SEM-EDS analizleri yardımıyla $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde metalik Ag safsızlığı dışında, antiferromanyetik özelliğe sahip olduğu bilinen CuMn_2O_4 ikincil fazın varlığı da tespit edilmiştir. Bu antiferromanyetik özelliğe sahip ikincil fazın, bileşik içerisindeki ferromanyetik etkileşimleri ekstra olarak olumsuz katkı getiren, etkileyen veya engelleyen bir rol oynadığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere, manganit bileşikler içerisinde perovskite fazdan ayrı olarak meydana gelen safsızlık ve ikincil fazların varlığı, bileşik içerisindeki farklı bölgelerde birbirinden farklı manyetik davranışların ortaya çıkmasına neden olarak, bileşik içerisindeki manyetik etkileşimleri zayıflatabilir, homojenliğini bozabilir veya tamamen yok edebilir. Bu nedenle, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisinde oluşan CuMn_2O_4 gibi ikincil fazların varlığı, ana fazdaki ferromanyetik etkileşimleri zayıflatarak veya ferromanyetik etkileşimler karşısında antiferromanyetik etkileşimlerin daha baskın hale gelmesine yol açarak, mıknatıslanmanın doygunluğa ulaşmasını engelleyen bir faktör olarak sayılabilir. Aynı zamanda, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde manyetik alandaki artışa rağmen, bileşik içerisindeki manyetik anizotropinin (yön bağımlılığının) yüksek olmasına bağlı olarak mıknatıslanma eğrilerinin doygunluğa ulaşmadığı da öngörülmektedir. Büyük ihtimalle, bileşik içerisindeki manyetik anizotropinin yüksek olması, manyetik momentlerin uygulanan manyetik alan yönünde hizalanmalarını zorlaştırmış ve mıknatıslanmanın doygunluğa ulaşmasını engellemiştir. Bu davranışı destekleyen bir başka bulgu, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinde gözlenen düşük manyetik alanlarda ani bir mıknatıslanma artışına benzer bir artışın $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde gözlenmemiş olmasıdır. Bu davranış, yüksek manyetik anizotropinin etkisine bağlı olarak $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki domain duvarlarının hareketinin kısıtlandığını ve zorlaştığının bir sonucudur. Çünkü, manyetik anizotropisi yüksek olan bir bileşik içerisindeki domain duvarlarının uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak hareketi daha zor olabilir ve bu da $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde de gözlenen, mıknatıslanmanın düşük alanlarda ani artış göstermemesine yol açar.



Şekil 4.41. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri

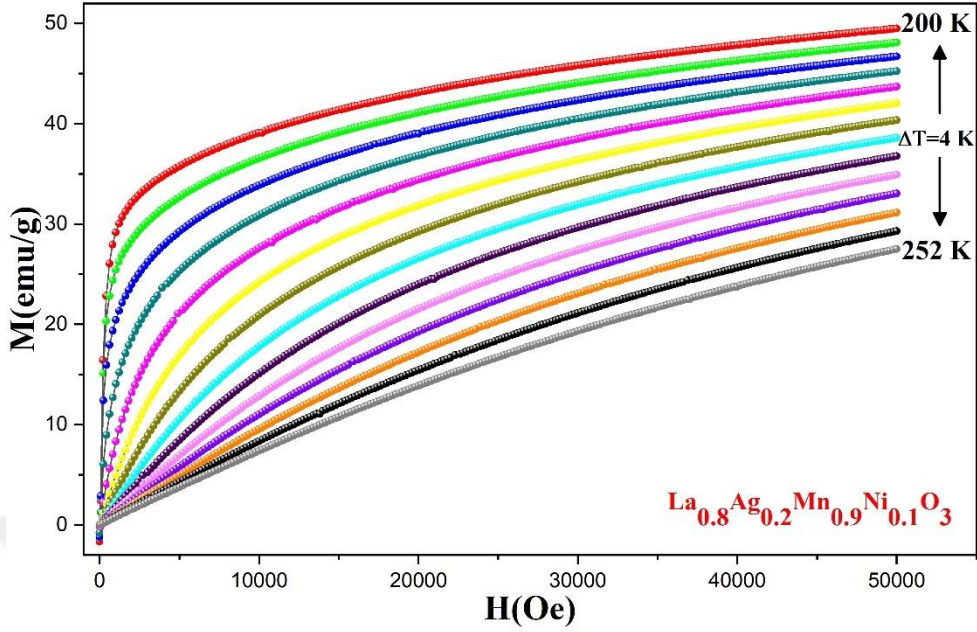
$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin Şekil 4.42. ve Şekil 4.43.'te verilen, uygulanan manyetik alana karşı gösterdikleri mıknatıslanma davranışlarının, çalışılan tüm bileşikler içerisinde en olumsuz özelliklere sahip olanlar olduğunu söylemek mümkündür. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği sahip olduğu manyetik özellikler açısından oldukça karmaşık bir yapı sergilemektedir. Co iyonlarının, potansiyel alabilecekleri değeriğe bağlı olarak yapmış oldukları manyetik etkileşmelerin türü ve bu etkileşmelerin manyetik özellikler üzerindeki olumlu/olumsuz etkileri, tez çalışmasının M-T analizleri kısmında detaylı bir şekilde açıklanmıştı. Co iyonlarının +2 veya +3 değerlik alarak perovskite yapıya girmesine bağlı olarak, bileşikteki manyetik etkileşimlerin olumsuz yönde etkelediği de aynı bölümde açıklanmıştı. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içerisindeki ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimlerinin etkisinin azalması ve antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimleri artmış olması sonucunda, bileşiğin manyetik momentlerin manyetik alan yönünde hizalanması ve mıknatıslanmanın doygunluğa ulaşması zorlaşmıştır. Domain duvarlarının hareketinin kısıtlanmış olmasından kaynaklandığı düşünülen, düşük manyetik alanlarda $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin mıknatıslanmasında ani artışların gözlenmemesi, bileşiğin perovskite yapısında manyetik anizotropinin yüksek

olduğunu ve manyetik momentlerin belirli bir yönde hizalanmasının oldukça zor olduğunu göstergesidir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin perovskite yapısına yerleşen Co iyonlarını, domain duvarlarının hareketini engelleyerek manyetik momentlerin kolayca hizalanmasını zorlaştırmıştır.



Şekil 4.42. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri

Şekil 4.43.'te, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri verilmiştir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde Ni iyonlarının +2 ve/veya +3 değerlik alarak perovskite yapıya girmesi, bileşikteki manyetik etkileşimleri olumsuz yönde etkilemiştir. Ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimlerinin gücüne azaltan, Ni iyonlarının kendi aralarında veya Mn iyonları ile yaptıkları antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşimleri sonucunda, uygulanan manyetik alanın artmasına rağmen, manyetik momentlerin hizalanmasını zorlaştırmış ve bileşiğin mıknatıslanmanın doygunluğa ulaşması mümkün olmamıştır. Bileşik içerisine giren Ni iyonlarına bağlı olarak, bileşik içerisindeki manyetik anizotropinin yükselmesine bağlı olarak domain duvarlarının hareketleri uygulanan manyetik alanın artmasına rağmen kısıtlanmış/engellenmiş ve manyetik momentlerin manyetik alan yönünde hizalanması zorlaştırmıştır. Ayrıca, Mn^{+4} iyonlarının yüksek konsantrasyonu, manyetik etkileşimlerin doğasını değiştirerek bileşiğin manyetik özelliklerini daha da karmaşık hale getirmiştir.



Şekil 4.143. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_c faz geçişinin altında/üstünde elde edilen M-H eğrileri

Tüm bileşiklerin T_c değerlerinin üzerindeki sıcaklıklarda alınan M-H eğrilerinde, artan manyetik alanla birlikte mıknatıslanmanın lineer olarak artması, klasik paramanyetik davranışın karakteristik bir özelliğidir. Burada gözlenen paramanyetik davranış, manyetik momentlerin termal enerji nedeniyle manyetik momentlerin paralel hizalanması bozularak uygulanan dış manyetik alana göre zayıf bir hizalanma göstermesiyle açıklanabilir. Uygulanan manyetik alanın artması, manyetik momentlerin bir kısmının alana doğru hizalanmasına ve bu hizalanmanın artan manyetik alanla orantılı olarak artmasına neden olur.

4.2.3. Manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) dolaylı yoldan hesaplanması

Manyetik entropi değişimi (ΔS_M), manyetik bir bileşiğe manyetik alan uygulandığı veya uygulanan manyetik alan bileşik üzerinden kaldırıldığı zaman, bileşiğin manyetik düzeninin değişmesiyle ortaya çıkan bir fiziksel özelliktir. Bu değişimin hesaplanması ve manyetik doğasının anlaşılması, bileşiklerin termodinamik ve manyetik özelliklerini derinlemesine anlamak için oldukça önemlidir. Manyetik bileşiklerin

manyetik entropi değişimlerinin değeri, bileşiklerin manyetik soğutma teknolojilerinde kullanılma potansiyelleri olup olmadığını ortaya çıkarmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan geleneksel gaz sıkıştırma/soğutma sistemlerine alternatif olma potansiyeli taşıyan manyetik soğutmaya dayalı sistemler, daha verimli ve daha çevre dostu olmalarından dolayı büyük öneme sahiptir. Manyetik soğutma sistemlerinde kullanılma potansiyeli olan manyetik malzemeler, manyetik alanın uygulanıp kaldırılmasına bağlı olarak ısı alışverişini yapmak suretiyle manyetokalorik etki gösterirler. Oldukça küçük manyetik alanlarda, yüksek ΔS_M değerine sahip malzemeler, manyetik soğutucu elemanı olarak daha verimli performans sergilerler. Bu yüzden, manyetik malzemelerin ΔS_M değerlerinin bulunması, bu malzemelerin soğutma sistemlerinde kullanılma performanslarının ortaya çıkarılması açısından kritik öneme sahiptir. Malzemelerin sahip oldukları ΔS_M değerleri, uygulanan dış manyetik alanın şiddeti ile doğru orantılı olarak artar. Malzemelere uygulanan yüksek manyetik alanlar, daha büyük entropi değişimlerinin meydana gelmesine neden olur. Ancak, pratik teknolojik uygulamalar için yüksek ΔS_M değerlerini oldukça küçük manyetik alan değişimlerinde elde edilmesi önemlidir. Manyetik malzemelerin, manyetik faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklık değerinde ΔS_M maksimum değere ulaşır (ΔS_{maks}). Manyetik malzemelerin sahip oldukları kimyasal bileşimleri, kristal yapıları, malzemelerin üretim yöntemleri, uygulanan ısı işlemleri gibi faktörler, malzemeler içerisindeki manyetik değiş tokuş etkileşimlerinin değişmesine dolayısıyla ΔS_M değerlerinin değişmesine neden olurlar.

Bu çalışmada, bileşiklerin manyetik entropi değişimleri, her bir bileşiğin M-H eğrileri kullanılarak aşağıdaki denklemler yardımıyla dolaylı yöntemle hesaplanmıştır.

$$\Delta S_M (T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.2)$$

Daha kolay hesaplama için, yukarıdaki integral bir toplam ile yaklaştırılmış ve integraldeki türev, ayrı sıcaklıklar ve uygulanan alanlardaki ayırık mıknatıslanma ile aşağıdaki sonlu fark formuna dönüştürülmüştür,

$$(\Delta S_M)_i = \sum_j \frac{M(T_{i+1}+H_j)-M(T_i+H_j)}{(T_{i+1}-T_i)} \Delta H_j \quad (4.3)$$

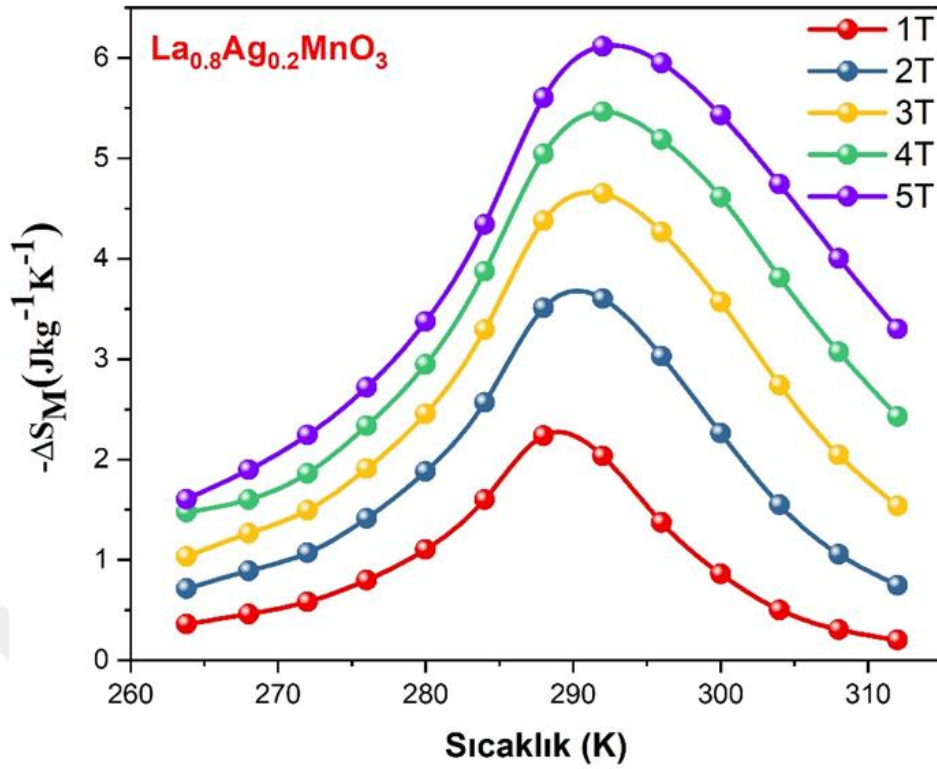
Burada $(\Delta S_M)_i$, T_i sıcaklığındaki manyetik entropi değişimidir. M_i ve M_{i+1} , T_i ve T_{i+1} sıcaklıklarında, ΔH_j manyetik alanı altında elde edilen deneysel mıknatıslanmalardır.

Bu kısmın ilk aşamasında, bileşiklerin sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişim eğrilerinde tüm bileşikler için gözlenen genel davranışlar hakkında genel yorumlamalar yapılmıştır. Bu aşamada, ΔS_M eğrilerinde gözlenen davranışların temelinde yatan fiziksel yaklaşımlar hakkında, kapsayıcı ve açıklayıcı bilgiler belli teorilere dayandırılarak verilmiştir. İkinci aşamada ise her bir bileşiğin ΔS_M grafikleri ayrı ayrı olarak ve her bileşik hakkında daha önceki analizlerde elde edilen bulgular da kullanılarak yorumlamalar yapılmıştır.

Şekil 4.44.-Şekil 4.48.'de, tüm bileşikler için beş farklı manyetik alan aralığında sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan manyetik entropi değişimleri gösterilmektedir. Manyetik entropi değişim eğrilerindeki tepe noktaları ($-\Delta S_{maks}$), bileşiklerin sahip oldukları T_C sıcaklık civarında gözlenen ani mıknatıslanma değişimleriyle çakışmaktadır. Ferromanyetikten fazdan paramanyetik faz durumuna, sıcaklığa bağlı olarak (T_C) geçiş yapan bileşiklerin, manyetik momentlerinin diziliminde önemli bir değişiklik ve düzenlenme meydana gelir. Sıcaklığa bağlı olarak Curie sıcaklığı civarında, sıcaklık ve diğer etkenlerden dolayı bileşikler içerisindeki ısısal uyarılmalar nedeniyle manyetik dipollerin hareketi rastgeledir. Bileşiklere uygulanan manyetik alan, T_C sıcaklığı civarında, manyetik entropi değişim eğrilerindeki tepe noktalarını oluşmasına neden olacak şekilde maksimum olarak manyetik dipollerin hizalanması gerçekleşir veya manyetik dipollerin düzeninin bozulmasına neden olur. Manyetik momentlerin bu şekilde yeniden düzenlenmesi, manyetik entropi değişiminde belirgin bir artışa neden olur. Manyetik entropi değişiminin en yüksek olduğu faz geçiş sıcaklığında (T_C), manyetik dipoller arasındaki etkileşimler maksimum olacak şekildedir. Bu kritik sıcaklıkta bileşiklerin manyetik dipolleri arasında başlamış olan yeniden dizilimden dolayı bozulan düzen en üst seviyededir ve bu yüzden bileşiklerin manyetik entropi değerleri T_C civarında en yüksek değere ulaşmaktadır.

Şekil 4.44.'te $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğine ait farklı manyetik alan değerlerinde, M-H eğrileri kullanılarak elde edilen ($-\Delta S_M$) grafiği verilmiştir. Bileşiğin, 0-1 T manyetik alan aralığında maksimum manyetik entropi değişimi ($-\Delta S_{maks}$) 2,27 J/kg.K olarak hesaplanmıştır. Manyetik soğutma teknoloji uygulamaları için oldukça önemli bir parametre olan bu değer, literatürde bu bileşik ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilenler değerlerin bazılarında daha yüksek (El-Rahman vd., 2019; Coşkun vd., 2016) bazılarında ise daha düşük olduğu görülmektedir (Nguyen ve Nguyen, 2002; Tang vd., 2000). Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere yapılan çalışmalarda elde edilen

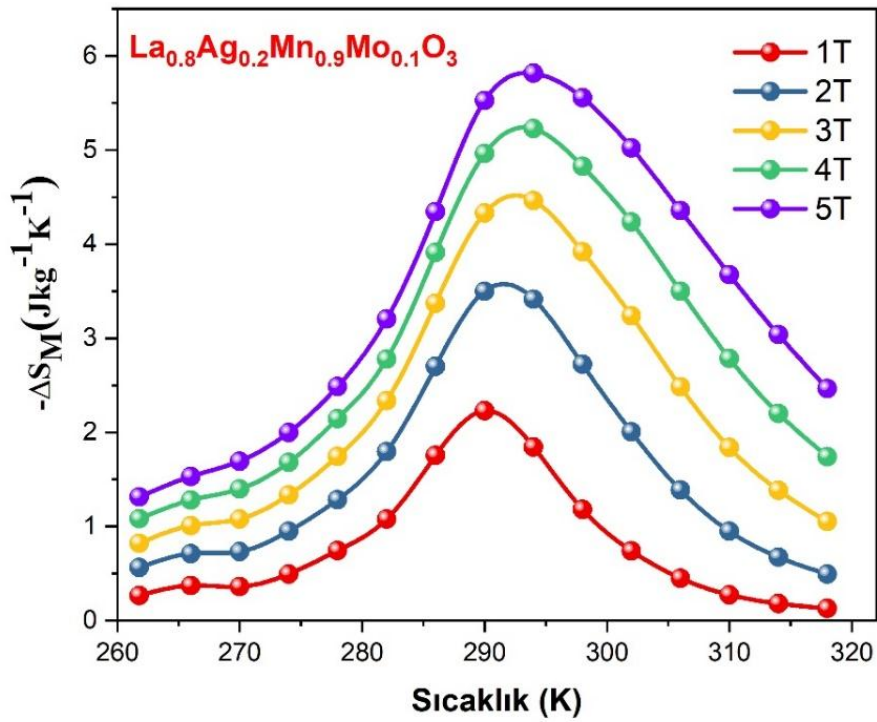
sonuçların birbirleriyle uyumlu olmaması ve çelişiyor gibi gözükmesi, aslında doğrudan bileşiğin üretim aşamasında uygulanan ısısal işlemler, kullanılan başlangıç malzemelerin kalitesi ve bu işlemlere bağlı olarak perovskite yapı içerisine giren Mn^{+4} iyonunu miktarları ile ilişkilidir. Yukarıda da sözü edildiği gibi, bu bileşiğin ($-\Delta S_{maks}$) değeri T_C değerine oldukça yakın bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiği içerisinde metalik Ag ve Mn_3O_4 safsızlık fazının olduğu bulunmuştu. Dolayısıyla manganit bileşikler ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen birbirleriyle çelişen sonuçların olması, bu çalışmada da olduğu gibi kaçınılmazdır. Beklendiği gibi, artan manyetik alan değerlerine bağlı olarak bileşiğin ($-\Delta S_{maks}$) değerinin de arttığı görülmektedir. Manyetik alan arttıkça, uygulanan alan yönüne doğru manyetik dipoller daha fazla hizalanır ve bu hizalanma süreci, manyetik entropi değişiminin artması ile sonuçlanır. Ayrıca uygulanan manyetik alanın, bileşik içerisinde birbirleriyle yarış halinde olan manyetik değiş tokuş etkileşimleri içerisinde, ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşmelerini daha baskın hale getirmesi sonucunda, bileşiğin içinde değişen manyetik etkileşmelere bağlı olarak manyetik entropi değişimini arttığı gözlenmiştir. Ek olarak, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin artan manyetik alan şiddetine bağlı olarak ($-\Delta S_{maks}$) değerinin artmasından başka bu değerlerin gerçekleştiği sıcaklıklarında artan alanla birlikte daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı da görülmektedir. Bu kayma, uygulanan manyetik alanın artışına bağlı olarak Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki çift değişim etkileşiminin artmasına bağlanabilir. Bileşik içerisinde oluşan Mn_3O_4 safsızlık fazı, bileşiğin manyetik düzeni ve faz geçiş sıcaklıkları üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu ikincil faz, manyetik momentlerin hizalanmasını ve Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki manyetik faz geçişlerini etkileyerek entropi değişimlerinin gerçekleştiği sıcaklıkların kaymasına neden olabilir.



Şekil 4.154. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi

Şekil 4.45.'te $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimleri verilmiştir. Bileşiğin, 0-1 T manyetik alan aralığındaki ($-\Delta S_{\text{maks}}$) değeri 2,23 $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ olarak hesaplanmıştır. T_C değeri, Mn^{+4} iyonlarının sayısı ve M-H eğrilerinin davranışı $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinkine ile neredeyse aynı olan bu bileşiğin, ($-\Delta S_{\text{maks}}$) değeri ve manyetik entropi değişim eğrilerinin trendi de oldukça benzerdir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin, farklı oranlarda metalik Ag ve Mn_3O_4 , $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ gibi ikincil fazları içermelerine rağmen ΔS_M özelliklerinin birbirine çok benzer olması, bileşiklerin sahip oldukları bazı ortak özelliklere ve bileşiklerin perovskite yapısındaki benzerliklere bağlanabilir. Her iki bileşiğin farklı miktarlarda da olsa metalik Ag içeriyor olması ve bu iyonun manyetik bir özelliği olmadığından dolayı, bileşiklerin manyetik etkileşmelerine bir etkisi/katkısı olmadığı düşünülmektedir. Metalik Ag' nin perovskite yapıya girmediği için, hedeflenen miktarda Mn^{+4} iyonunun oluşmasını engellemesi, bilinen olumsuz katkısıdır. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ ikincil fazı, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğinde ise Mn_3O_4 ikincil fazları, perovskite yapı haricinde bileşikler içerisinde oluşmuştu. Dolayısıyla ikincil fazların her iki bileşik içerisinde perovskite yapıdan ayrı olarak oluşmaları ve hacimsel

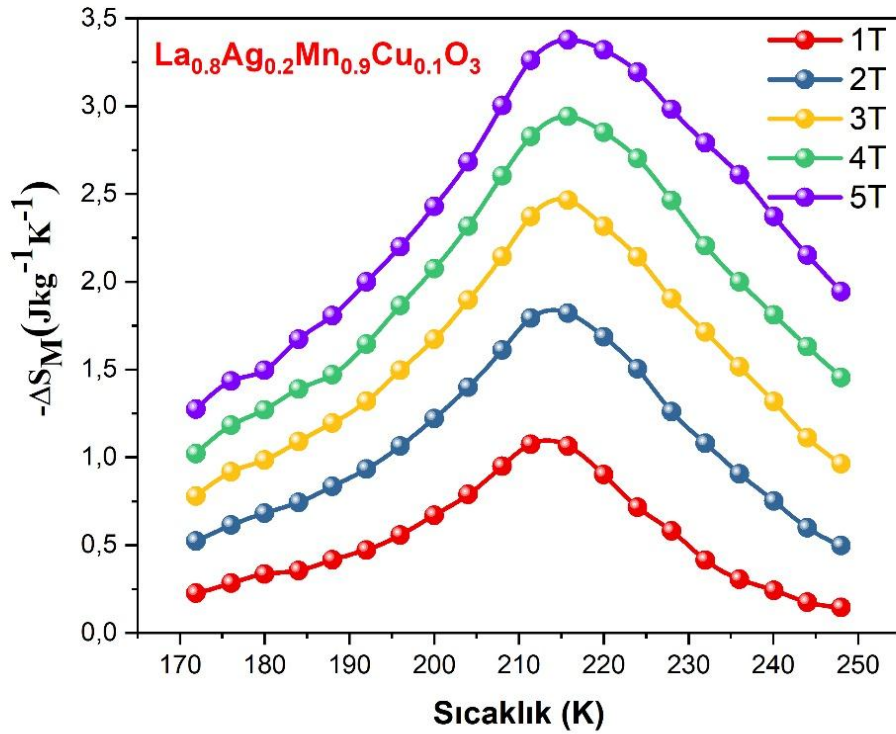
oranlarının düşük olmalarından dolayı, safsızlık fazlarının bileşiklerin perovskite yapılarının kararlılığını etkileyecek şekilde bir etki yaratmadığı söylenebilir. Aslında bileşiklerin farklı oranlarda metalik Ag içermeleri, farklı miktarlarda Mn^{+4} iyonunu içermeleri anlamına gelse, gerçekte bu yaklaşım doğru olmayabilir. Sonuç olarak, iki bileşiğin manyetik entropi değişimlerinin de neredeyse diğer manyetik özelliklerinde olduğu gibi benzer olmasına, bileşiklerin içerdikleri farklı miktarlardaki metalik Ag, $(LaMoO_{3+x})_7$, Mn_3O_4 gibi ekstra ikincil fazlar, manyetik özelliklerin (T_C ve M-H eğrileri) ve mıknatıslanma değerlerinin benzer olması gibi önemli faktörlerin olumlu/olumsuz etkilerinin birbirini sıfırlamasının neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.45. $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi

Farklı manyetik alan değerlerinde elde edilen, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ bileşiğinin sıcaklığa karşı manyetik entropi değişimini gösteren grafik Şekil 4.46.'da verilmiştir. Bu bileşik de yukarıda manyetik entropi değişimleri incelenen diğer iki bileşikler gibi, perovskite yapısından başka metalik Ag ve $CuMn_2O_4$ safsızlık fazlarını içermektedir. Bileşiğin 0-1 T manyetik alan aralığında sahip olduğu maksimum manyetik entropi değeri 1,1 J/kgK olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerinin manyetik entropi değişimlerinin,

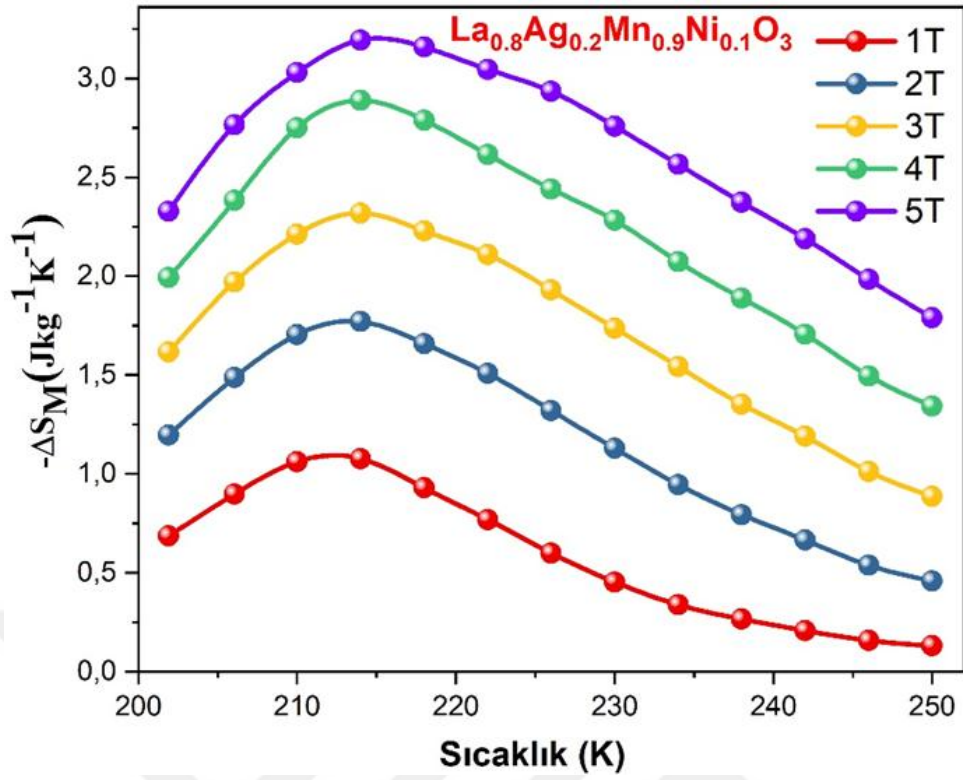
manyetik özelliklerinin yanı sıra yapısal özellikleriyle de doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğindeki perovskite yapı dışında oluşan ve antiferromanyetik özellik gösteren CuMn_2O_4 ikincil fazının bileşiğin içerisindeki dağılımı, perovskite yapısı içindeki manyetik etkileşimleri zayıflatmış ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiği ile kıyaslandığında, ΔS_M değerlerinde azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Bileşiğin çalışılan tüm bileşikler içerisinde, en az perovskite fazı içerdiği bulunmuştur. Bu sonuç, manyetik özellikler üzerinde sadece perovskite yapı içindeki manyetik etkileşmelerin değil, bileşik içerisindeki ikincil fazlar ve bu fazların bileşiklerde yarattığı yapısal etkilerin de kayda değer etkisi olduğu göstermiştir.



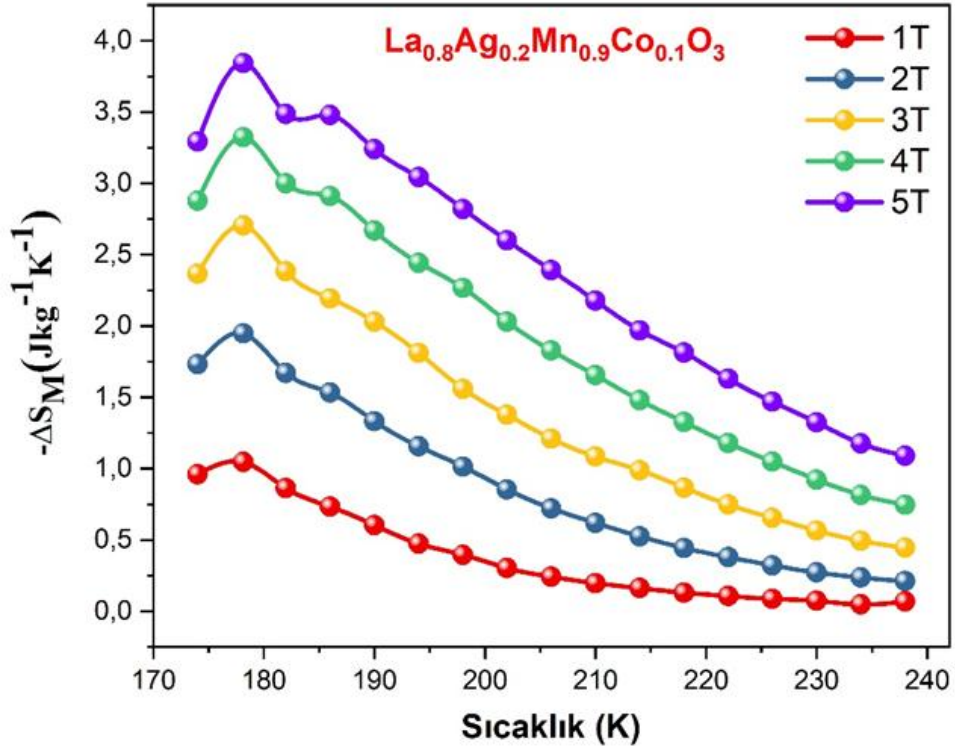
Şekil 4.16. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi

Bu çalışmada, B-bölgesine yapılan farklı element katkılarlarından sadece Co ve Ni elementlerinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin perovskite yapısına dahil oldukları yapılan farklı analizlerle doğrulanmıştır. Aynı zamanda bu bileşiklerin sadece metalik Ag safsızlığı içerdiği ve katkı elementlerinden

kaynaklı herhangi bir ikincil fazın bileşik içerisinde oluşmadığı da bulunmuştur. Bu açıdan değerlendirildiğinde, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin ekstra ikincil fazlar içermediği için yapısal olarak bu açıdan diğer bileşiklerden ayrıldığını söylemek önemlidir. Bileşiklerin perovskite yapısına dahil olan Co ve Ni elementlerin kendi aralarında ve Mn iyonları ile yaptıkları etkileşmelerin çoğunlukla antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmeleri olduğu da yapılan diğer analizlerle detaylandırılarak açıklanmıştır. Bu iki bileşiğin farklı manyetik alan değerlerinde elde edilen ΔS_M eğrileri Şekil 4.47. ve Şekil 4.48.'de gösterilmiştir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin 0-1 T manyetik alan aralıklarında hesaplanan ($-\Delta S_{\text{maks}}$) değerleri sırasıyla 1,05 J/kgK ve 1,1 J/kgK olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin, ana bileşik $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiğine kıyasla, aynı manyetik alan değeri için neredeyse yarısından daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin artan manyetik alana bağlı olarak ΔS_M değerlerinin arttığı, ancak ΔS_{Maks} tepe değerlerinin sıcaklık değerlerinin değişmediği görülmektedir. Bileşiklerde gözlenen bu davranış, metalik Ag safsızlığına ek olarak ikincil fazlar içeren diğer üç bileşikten farklı olarak gerçekleşmiştir. Bu davranışı açıklamak için perovskite yapısındaki Co ve Ni iyonlarının sahip oldukları antiferromanyetik etkileşimleri üzerinde durmak gerekmektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin perovskite yapısına giren Co ve Ni iyonları antiferromanyetik değiş tokuş etkileşmelere sebep olurlar. Dolayısıyla bu bileşiklerin manyetik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olan, perovskite yapı içerisindeki Mn iyonları arasında gerçekleşen antiferromanyetik etkileşmelere ek katkı, Co ve Ni iyonlarının yapmış oldukları antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmelerinden gelmektedir. Artan manyetik alana bağlı olarak ΔS_M değerlerinin artmasına rağmen, maksimum entropi değişiminin gerçekleştiği sıcaklık değerinin değişmemesi, perovskite yapıya yerleşen Co ve Ni iyonlarının antiferromanyetik süper değiş tokuş etkileşmelerinin manyetik alanın etkisi ile bozulmaması ve bileşiklerin kararlı yapıda kalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4717. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O₃ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi



Şekil 4.18. La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O₃ bileşiğinin 1, 2, 3, 4 ve 5 T manyetik alan değerleri için hesaplanan manyetik entropi değişimi

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

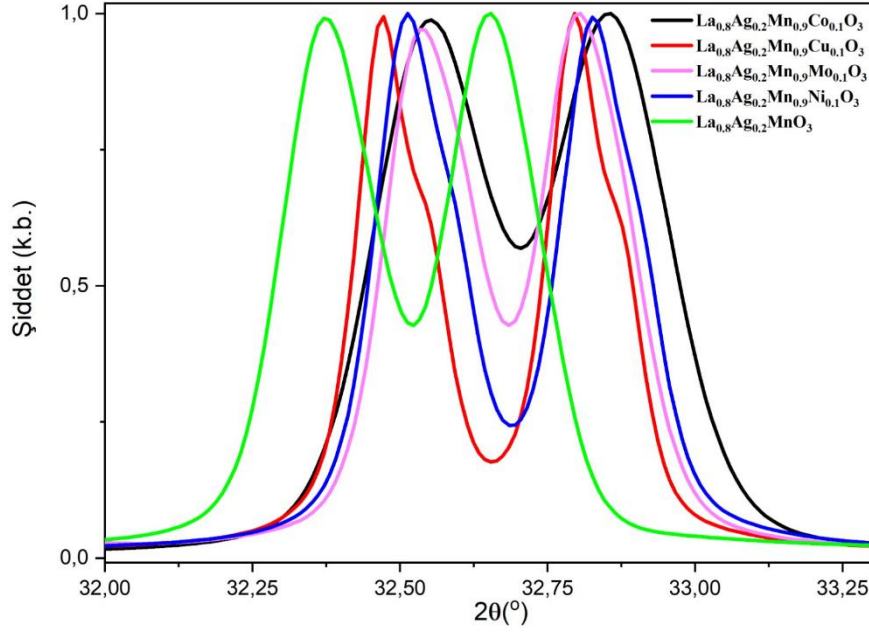
Literatürde, farklı araştırma grupları tarafından hazırlanan ve manyetik özellikleri incelenen aynı kimyasal formüle sahip manganit bileşiklerin hem T_C hem de ΔS_M değerlerinin birbirlerinden farklı olduğunu gösteren çelişkili sonuçlara sıklıkla rastlanılmaktadır. Üretilen bileşiklerin detaylı kimyasal çözümlemeleri yapılmadan bileşikler üzerinde yapılan analizlerin birbirinden farklı sonuçlar vermesi, aslında çelişkili bir durum olarak ortaya çıkmaktadır. Bu duruma çoğu zaman üretim aşamasındaki müdahale edilemeyen kimyasal reaksiyonlar ve ısı işlem sürecindeki farklılıklardan dolayı üretilen bileşik ile hedeflenen bileşiğin stokiometrilere birbirlerinden farklı olması neden olmaktadır. Bu nedenle aynı kimyasal forma sahip bir manganit bileşiğinin farklı gruplar tarafından çalışıldığı zaman, birçok özelliklerinin çok farklı rapor edilmesi kaçınılmazdır. Elde edilen sonuçlar birbirlerinden farklı olması genellikle, Mn^{+3}/Mn^{+4} iyonlarının oranı, yapısal parametrelerin, Mn-O bağ uzunlukları ve Mn-O-Mn bağ açılarının değişimleri ve spin-spin etkileşimleri gibi özelliklerde olduğu varsayılan değişimlerin bu sonuçlar üzerinde etkili olduğuna bağlanmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmayı özgün kılan taraf, aynı kimyasal formüle sahip ancak farklı çalışmalarda yapısal ve manyetik özellikleri birbirlerinden farklı bir şekilde rapor edilen manganit bileşiklerin, manyetik özelliklerini belirleyen faktörlerin detaylı ve kapsamlı bir şekilde analiz edilerek çelişkili sonuçların altında yatan bilimsel nedenlerin ortaya çıkarılmasıydı. Bu çalışmada $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ (LAMO) bileşiğinin B-bölgesindeki Mn iyonlarının %10'un yerine, farklı elementlerin (Mo, Cu, Co ve Ni) katkılanması sonucu elde edilen bileşiklerin yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini detaylı bir şekilde incelemesine odaklanılmıştır. Bu çalışmada ana bileşik olarak $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin seçilmesi, bu bileşiğin oda sıcaklığı civarında soğutma teknolojilerinde kullanıma potansiyeli olan T_C değerlerine sahip olmasıdır. Hedeflerden biri bileşiğin B-bölgesine yapılan farklı element katkılarını ile bileşiğin manyetik özelliklerinde

bir iyileştirme olup olmayacağının ortaya çıkarılmasıydı. Bir başka hedef ise katkı elementlerin perovskite yapıya girip girmediklerinin belirlenmesidir.

Çalışmadaki tüm bileşikler, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi öğretim elemanlarından oluşan, “Manyetik Malzeme Grubu” tarafından eş zamanlı olarak sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bileşiklerin kristalleşmelerini sağlamak için 1000 °C’de 24 saat ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bileşiklerin perovskite yapıya sahip olup olmadıkları, bileşiklerin oda sıcaklığında elde edilen XRD desenlerinin Rietvelt arıtım yöntemi kullanılarak analizlerinin yapılması sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Tüm bileşiklerin trigonal simetriye sahip olduğu ve $R\bar{3}c$ uzay grubunda kristalleştiği tespit edilmiştir. Tüm bileşiklerin ana pikinin üst üste çizildiği Şekil 4.49.’da, B-bölgesine yapılan farklı element katkılarının, bileşiğin kristal simetrisini değiştirmediğini ancak katkılı bileşiklerin ana pikinin daha yüksek açılara kaymalarına neden oldukları görülmektedir. Bu durum, her bileşiğin kristal örgü parametreleri benzer gibi gözükse de kristal yapılarında bazı küçük farklılıkların meydana geldiğinin bir göstergesidir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin diğer bileşiklere kıyasla daha büyük bir birim hücre hacmine sahip olduğunun bulunması (352.0851 Å), B-bölgesine eklenen elementlerin kristal yapıyı nasıl etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, B-bölgesinde kısmen Mn iyonları yerine yapılan farklı elementlerin katkılanması sonucunda elde edilen bileşiklerin perovskite yapıların ve safsızlık fazlarının oluşumunda kayda değer farklılıklar gözlenmiştir. Rietvelt arıtım sonuçları, tüm bileşiklerin farklı hacimsel oranlarda olsa da metalik Ag safsızlık fazı içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Bu sonuç, tüm bileşiklerin A-bölgelerinde içerdiği %20 Ag katkısı sonucunda, teorik olarak perovskite yapıda oluşması gereken %40 Mn^{+4} iyonunun çok daha azının oluşmuş olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tüm bileşikler metalik Ag içerirken, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşikleri sırasıyla $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ ve CuMn_2O_4 ikincil fazlarını da içerdikleri bulunmuştur. Bu bulgular, bileşiklerin perovskite yapısına Mo ve Cu elementlerinin tam olarak yerleşmeyerek, ikincil faz oluşturacak şekilde bileşikler içerisinde yer aldığını göstermektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin metalik Ag dışında ikincil faz içermediklerinin tespit edilmesi B-bölgesine katkılanan bu elementlerin başarılı bir şekilde bileşiklerin perovskite yapılarına dahil olduğunun işaretidir. Bu sonuçlara, bileşiklerin XRD desenlerinde Co ve Ni bazlı herhangi bir ikincil fazın tespit edilmemesiyle ulaşılmıştır.

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinde Mn-O-Mn açılarının, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerindeki Mn-O-Mn açlarına göre daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu durum, Co ve Ni elementlerinin perovskite yapıya dahil olmalarına bağlı olarak Mn-O-Mn bağ açılarının genişlemesi ile ilişkilendirilmektedir. Çalışılan tüm bileşiklerin Mn-O bağ uzunlukları arasında çok kayda değer değişiklikler gözlenmemekle birlikte, perovskite yapısına dahil olduğu bulunan Co ve Ni elementlerini içeren bileşiklerin, Mn-O bağ uzunluklarının diğer bileşiklere kıyasla biraz daha kısa olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, Co ve Ni elementlerin perovskite yapının daha kararlı bir şekilde oluşmasına katkı sağlayarak, Mn-O-Mn açılarını genişlettiğini ve Mn-O bağ uzunluklarını kısalttığını göstermektedir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinde bulunan CuMn_2O_4 fazı, Cu iyonlarının perovskite yapıya tam olarak dahil olmaması ve bileşik içerisinde ayrı bir ikincil faz oluşturmaya bağlı olarak, bağ açıları ve uzunluklarını etkilediği bulunmuştur.

Sonuç olarak, Rietvelt arıtmaları sonucunda, bileşiklerin B-bölgesine giren elementler (Co ve Ni) ile B-bölgesine girmeyen elementler (Mo ve Cu) arasında kayda değer yapısal farklılıkların olduğu görülmüştür. Perovskite yapıya dahil olan Co ve Ni elementleri, oktahedrelerin Mn-O-Mn bağ açıları genişletirken, Mn-O bağ uzunluklarını kısaltmıştır. Ancak, perovskite yapıya dahil olmayıp, bileşikler içerisinde ikincil faz oluşturan Mo ve Cu elementleri, perovskite yapı içerisinde doğrudan yer almadıkları için bağ açıları ve uzunluklarını farklı şekillerde etkiledikleri düşünülmektedir.



Şekil 4.49. Bileşiklerin ana perovskite piklerinin üst üste çizilmiş hali

Bu çalışmada, bileşiklerinin yüzey morfolojileri, yüzeylerinde meydana gelen tane yapılaşmaları ve tanelerin kimyasal bileşim analizleri SEM ve EDS analizleri yardımıyla ortaya çıkarılmıştır. Bu analizler, çalışmanın mikroyapısal ve kimyasal bileşimlerini detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlamış ve B-bölgesine yapılan farklı element katkılarının bileşiklerin yapısal özellikleri üzerine olan etkisini, XRD arıtımında elde edilen sonuçlarla uyumlu bir şekilde ortaya çıkarmıştır. Tüm bileşiklerin yüzeylerinin genel olarak homojen ve yoğun bir tane yapılaşmasına sahip olduğu görülmüştür. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği hariç, diğer bileşiklerin yüzeyinde oluşan tanelerin nispeten düzgün ve küresel şekilli oldukları bulunmuştur. Aynı zamanda, bu bileşiklerin yüzeylerinde XRD arıtımlarında tespit edilen, metalik Ag safsızlığının varlığını işaret edecek herhangi farklı ikinci bir yapı oluşumu gözlenmemiştir. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin yüzey morfolojilerinin tamamen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ana bileşiği ile benzer olduğu gözlenmiş ve bu sonuç XRD analizlerinde de ortaya çıkarılan Co ve Ni elementlerinin perovskite yapıya dahil olduğu sonucunu desteklemiştir. Ancak, diğer bileşiklerin yüzey morfolojilerinden farklı olarak, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğini oluşturan tanelerin çoklu kenarlı dikdörtgen şeklide olduğu ve bileşiğin yüzeyinde büyük top şeklinde metalik Ag safsızlıklarının meydana geldiği bulunmuştur. Özellikle bazı gümüş toplarının üzerinde ana bileşiğin morfolojisine benzer taneciklerin varlığına

bağlı olarak, perovskite yapısındaki gümüş iyonlarının zaman içerisinde ısı işlem etkisinden dolayı bileşikten ayrışarak topaklaştığı ve numune yüzeyine doğru hareket ederek farklı bir yapılaşma meydana getirdiğini söylemek mümkündür. Bu nedenle, ısı işlem sırasında bileşiğin yüzeyinde ana yapının tanelerine kıyasla oldukça büyük metalik Ag safsızlıklarının ortaya çıktığı göz önüne alındığında, Mo katkısına atfedilen bileşiğin taneciklerinin farklı boyutlarda dikdörtgen taneler halinde oluşmasının nedeni, Ag iyonlarının perovskit yapısından ayrılmasına bağlı olarak kristalleşme kinetiğinde meydana getirdiği etkinin, Mo katkısının bileşiğin kristal yapısına entegrasyonunu ve yapısal kararlılığını engellemesine neden olması ile ilişkilendirilmiştir.

EDS analizleri sonucunda bileşiklerin üretiminde kullanılan tüm elementlerin bileşikler içerisindeki varlığı (La, Ag, Mn, O ve katkı elementleri) tespit edilmiştir. Özellikle XRD arıtımı sonucunda metalik Ag safsızlığı dışında, $(\text{LaMoO}_{3+x})_7$ ve CuMn_2O_4 safsızlık fazlarını da içerdiği bulunan bileşiklerin yüzeyinde, bu safsızlıkların varlığına dair kanıtlara, SEM görüntüleri üzerinden yapılan EDS analizlerinde de rastlanılmıştır. Sadece, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin yüzeyinde olduğu bulunan büyük top benzeri tanelerin metalik Ag olduğu EDS analizleri ile ispatlanmıştır. $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin SEM görüntülerinde, taneler arasında daha koyu renkte oluşan ve ana yapının tanelerinden oldukça farklı gözükten tanelerin, XRD arıtımında da varlığı ortaya çıkartılan CuMn_2O_4 ikincil fazına ait olduğu bulunmuştur. Perovskite yapıya tamamen yerleştiği bulunan Co ve Ni iyonların herhangi bir ikincil faz oluşturmadıkları EDS analizlerinden de ispatlanmıştır.

Bileşiklerin 0, 1, 2 ve 3 T manyetik alan değerlerinde elde edilen sıcaklığa bağlı öz direnç eğrilerinden sadece $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin T_{IM} faz geçişi sergilediği bulunmuştur. Özellikle bu bileşiklerin öz direnç davranışlarında B-bölgesine katkı yapılan elementlerin etkisi açıkça gözlenmiştir. Uygulanan manyetik alanın artmasına bağlı olarak öz direnç değerlerinde azalma ve T_{IM} faz geçiş sıcaklıklarında yüksek sıcaklıklara doğru kaymanın gerçekleştiği bulunmuştur. Bu durum uygulanan manyetik alanın, bileşikler içerisindeki ferromanyetik değiş tokuş etkileşmelerini güçlendirilmesi ile ilişkilendirilmiştir. B-bölgesine katkı yapılan bileşiklerin manyetodirenç özelliklerinin ana $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ bileşiği ile kıyaslandığında, %MR-T değerlerinde iyileşmelerin

meydana geldiği bulunmuştur. Ayrıca, farklı manyetik alanlarda MR-T eğrilerinde belirgin değişikliklerin meydana geldiği de gözlenmiştir.

XRD, SEM-EDS ve MR-T analizleri sonucunda elde edilen bulguların yansımaları bileşiklerin M-T davranışlarındaki sistematik olmayan farklı mıknatıslanma davranışları ile kendini göstermiştir. Bileşiklere aynı üretim ve ısıtma işlem süreçleri uygulanmasına rağmen, bileşiklerin perovskite yapılarından ayrı olarak, farklı hacimsel oranlarda metalik Ag safsızlık fazı içerdikleri bulunmuştur. Bileşikler içerisinde oluşan metalik Ag iyonları perovskite yapıya girmediği için, tüm bileşikler içerisinde teorik olarak beklenenden daha az Mn^{+4} iyonu oluştuğu aşıkardır. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ bileşiğinin B-bölgesine yapılan farklı element katkılarlarından sadece Co ve Ni iyonlarının perovskite yapıya girdiği, ayrıca Mo ve Cu iyonlarının perovskite yapıya girmeyerek sırasıyla $(LaMoO_{3+x})_7$ ve $CuMn_2O_4$ ikincil fazları oluşturdukları da tespit edilmiştir. Bu iki farklı durumun, bileşiklerin manyetik özellikleri üzerindeki etkisinin farklı olduğu bulunmuştur. Bütün yapısal değişiklikler, bileşiklerin içerdikleri Mn^{+4} ve metalik Ag iyonlarının miktarı ve bileşikler içerisinde oluşan ikincil fazların etkileri bir arada değerlendirildiğinde ilginç ve kayda değer bulgular elde edilmiştir. Farklı miktarlarda metalik Ag ve farklı ikincil fazlar içeren bileşikler içerisinde, $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşiklerinin T_C değerlerinin aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşikler içerisindeki metalik Ag safsızlığının hacimsel oranlarının $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ bileşikleri için sırasıyla, %1,49 ve %0,53 olduğu XRD arıtları sonucunda bulunmuştu. Bu sonuçlar, her iki bileşiğin farklı oranlarda Mn^{+4} iyonu içermesi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ancak, yapısal etkiler de göz önüne alındığında, bileşiklerin T_C değerlerinin aynı olması, her iki bileşikteki farklı olumsuzluk yapan özelliklerin birbirlerini nötrlemesinden kaynaklandığına yorumlanmaktadır. Ayrıca, ısıtma işlem aşamasında alttaş olarak kullanılan Al_2O_3 kayıklar üzerinde, örneklerle ait tabletlerin konulduğu yerlerde, ısıtma işlem sonrasında bazı kirliliklerin meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, özellikle Ag katkılı bileşiklerde gözlenen, bazı metalik Ag iyonlarının bileşik içerisinde perovskite yapı dışında ayrı bir faz oluşturması esnasında, ısıtma işlem sırasındaki kristalleşme aşamasında, alttaşa bir miktar Ag iyonunun kontamine ettiğini de gösterebilir. Bu da beklenenden daha az Mn^{+4} iyonunun oluşmasını tetikleyen bir faktördür. Sonuçta, bileşikler içerisindeki Mn^{+4} oranları, perovskite faz haricinde yapıda oluşan safsızlık

ve ikincil fazlar, üretim aşamasındaki ısıtma işlem süreçleri gibi etkenlerin bileşiklerin manyetik özellikleri üzerinde oldukça önemli etkileri olduğunu söylemek mümkündür.

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin, metalik Ag dışında herhangi bir başka ikincil faz içermediği bulunmuştur. Dolayısı ile bileşik içerisinde oluşan Mn^{+4} iyonların tamamı, perovskite yapıya yerleşen Ag iyonlarından ve eğer Co iyonları perovskite yapıda +2 değerlik alacak şekilde yer alırsa, bu iyonlardan gelecek ek katkının birleşmesi ile oluşacaktır. Ancak, bu bileşiğin T_C değeri, çalışılan tüm bileşikler içerisinde en düşük olanı olarak bulunmuştur. Bu olumsuz etkiye en önemli katkının, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin sahip olduklarından daha az oluşan Mn^{+4} iyonlarının yanısıra (daha fazla metalik Ag içerdiği için) perovskite yapıya giren Co iyonlarından kaynaklanan, Mn iyonlarının koordinasyon çevresindeki kristal yapı parametrelerinin değişmesinden geldiği düşünülmektedir.

Bu önemli bulguyu destekleyen bir başka sonuca ise, çalışmadaki bileşikler içerisindeki en fazla metalik Ag safsızlığına dolayısıyla en az Mn^{+4} iyonuna sahip olan $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ve en düşük perovskite faz oranına sahip $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin T_C değerlerinin kıyaslanması ile de ulaşılmıştır. Bu iki bileşiğin T_C değerlerinin, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerine kıyasla çok düşük olduğu bulunmuştur. Teorik olarak bu bileşik içerisindeki Mn^{+4} iyonlarının Mn^{+3} iyonları ile yapacakları ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşmelerinin diğer bileşiklerinkinden daha zayıf olması gerekir. Ek olarak, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği perovskite yapının taneleri arasına yerleşmiş olan ve antiferromanyetik özellik gösteren CuMn_2O_4 ikincil fazını da içermektedir. Bu ikincil fazın antiferromanyetik özelliği ve değişen Mn-O, Mn-(La,Ag) bağ uzunlukları ile Mn-O-Mn bağ açıları, serbest elektronların hareket yolunu olumsuz yönde etkilemiş ve perovskite yapıdaki çiftli değiş tokuş etkileşmeleri baskılayarak kısa erimli olmalarına neden olmuştur. Bu durumlara bağlı olarak bileşiğin T_C değerinde ciddi düşüş meydana gelmiştir.

Benzer şekilde, Ni iyonlarının perovskite yapısına yerleştiği bilinen $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiği içindeki antiferromanyetik etkileşmeler artmıştır. Bu bileşik içinde düşük oranda Mn^{+4} iyonları bulunsada da (%4.94 metalik Ag içerdiğinden) perovskite yapıya giren tüm Ni iyonları hangi değerlikte olursa olsunlar, yapacakları tüm manyetik etkileşmeler antiferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşmeleri olacaktır. Dolayısıyla perovskite yapı içerisindeki Ni iyonlarının varlığı antiferromanyetik

etkileşmeleri arttırmış, bunların perovskite yapı içerisindeki dağılımları ferromanyetik etkileşmeleri zayıflatmış ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin T_C değerinin düşmesine neden olmuştur. Sonuç olarak, bileşikler üzerinde yapılan tüm analiz ve ölçümler, perovskite yapı içindeki Mn^{+4} iyonlarının miktarlarının tek başına yüksek/düşük T_C değeri için yeterli olmadığını, yapısal faktörlerin ve bileşikler içinde oluşan ikincil fazların manyetik özelliklerinin ve kristal yapıda meydana getirdikleri deformasyonların da de manyetik düzen üzerinde belirleyici olduğunu göstermiştir. İkincil fazların ve safsızlıkların manyetik yapıya olan etkileri, bu tür bileşiklerin manyetik özelliklerini optimize etmek için dikkate alınması gereken kritik faktörler olarak bulunmuştur.

Perovskite yapıya giren elementlerin M-H eğrileri ile perovskite yapıya girmeyen elementlerin M-H eğrileri arasında kayda değer farklılıklar gözlenmiştir. Metalik Ag safsızlığından başka, farklı ikincil fazlar içeren $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin tamamen, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiğinin ise kısmen artan alanla birlikte doyuma ulaştığı bulunmuştur. Bu sonuçlar, ikincil fazların varlığının, ana perovskite yapının manyetik özelliklerini doğrudan etkilemediğini göstermektedir. Bunu doğrulayan bir kanıt, farklı ikincil fazları içeren $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşiklerinin M-H eğrilerinin birbirine çok yakın olmasıdır. İkincil fazlar, perovskite yapının manyetik etkileşimlerini doğrudan etkilememiş ve Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki ferromanyetik çiftli değiş tokuş etkileşimleri korunmuş ve artan manyetik alanla doyuma ulaşacak şekilde de güçlenmiştir. Bu durum, bileşikler içindeki ikincil fazların kendi içlerinde izole edilmiş manyetik özelliklere sahip olduklarını, bileşikler içerisinde perovskite yapının manyetik özelliklerini doğrudan etkilemeyerek veya en az etkileyecek şekilde manyetik olarak etkisiz kaldıklarını göstermektedir.

Co ve Ni iyonları perovskite yapıya entegre olmuşlar ve perovskite yapıdaki Mn^{+3} ve Mn^{+4} iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşmeleri bozarak bileşiklerin manyetik özelliklerini doğrudan olumsuz etkilemişlerdir. Bu bileşiklerinin M-H eğrilerinden, mıknatıslanmalarının uygulanan manyetik alanla artmaya devam ettiğini ve doyuma ulaşmadığı görülmüştür. Bu durum, zayıf manyetik etkileşimlerin bir sonucudur ve manyetik alanın manyetik momentleri hizalamakta yetersiz kaldığını gösterir. Çünkü, Co ve Ni iyonlarının kendi aralarında yaptıkları tüm etkileşmeler antiferromanyetik olduğu için bu elementleri içeren bileşiklerin manyetik alandaki artışa rağmen doyuma

ulaşmamaları, antiferromanyetik etkileşmelerin bu iyonların perovskite yapıya girmesi sonucunda daha da güçlenmeleri, ferromanyetik düzenin ise zayıflamasının bir sonucudur. Perovskite yapıya giren bu elementler antiferromanyetik etkileşmeler yaparak, perovskite yapıdaki manyetik momentlerin dağılmasına ve manyetik düzenin bozulmasına neden olarak, perovskite yapının içindeki Mn iyonları arasındaki ferromanyetik etkileşmeler ile rekabet ederek manyetik etkileşimlerin zayıflamasına yol açmışlardır.

Bu sonuçlar, ikincil faz oluşturan katkı elementlerinin manyetik özellikler üzerindeki etkilerinin, perovskite yapıya giren elementlere göre daha az yıkıcı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada ortaya çıkarılan bu tespit, manyetik malzemelerin tasarımında ve geliştirilmesinde önemli bir rehber olabilir.

Çalışmada her bir bileşik için beş farklı manyetik alan aralık değişimini içeren ΔS_M grafikleri elde edilmiştir. $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$, $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Cu_{0.1}O_3$ bileşiklerin manyetik entropi değişimlerinin incelenmesinde, ortak yapısal ve manyetik özelliklere sahip olan bileşiklerin farklı davranışlar sergiledikleri ortaya çıkarılmıştır. Artan manyetik alan değerleri bileşiklerin ΔS_{Max} piklerinin şiddetini arttırmıştır. Bunun nedeni, manyetik alan değerindeki artışa bağlı olarak bileşik içerisindeki ferromanyetik değiş tokuş etkileşmelerinin daha baskın hale gelmesidir. Üç bileşiğin ΔS_M eğrilerinin artan manyetik alanla birlikte daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ΔS_{Max} piklerinden gözlenmiştir. ΔS_{Max} piklerinin artan manyetik alana bağlı olarak T_C sıcaklığının daha yukarısına kaymaları, üç bileşiğin metalik Ag safsızlığı dışında sahip oldukları ikincil fazların etkilerinden kaynaklanmaktadır. Artan manyetik alan, ikincil fazların sahip oldukları olumsuz (antiferromanyetik, paramanyetik) manyetik etkileşimleri zayıflatarak bileşiğin genel manyetik düzenini değiştirmiştir. Bu aşamada, artan manyetik alan bileşik içindeki yapısal düzenlemeleri etkileyerek manyetik etkileşimlerin daha etkin hale gelmesini sağlamıştır. Bu yeniden meydana gelen etkileşimlere bağlı olarak, manyetik alanın etkisiyle manyetik momentlerin hizalanmasına ekstra bir katkı geldiği düşünölmektedir. Ortaya çıkan bu yeni oluşum, ΔS_{Max} piklerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına neden olmuştur. $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ve $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ bileşiklerindeki katkı elementlerinin perovskite yapıya girmesi ile antiferromanyetik etkileşmelerin artması ve bu bileşiklerin ikincil fazlar içermemesi artan manyetik alanla birlikte ΔS_{Max} pik değerinin kaymaması ile sonuçlanmıştır.

$\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ bileşikleri için 1 T manyetik alan değerinde elde edilen ΔS_{Max} değerleri, manyetik soğutma teknolojilerinde bu bileşiklerin aday malzeme olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu ortaya çıkarmıştır.



KAYNAKLAR

- Alvarez-Mino, L. (2010). Magnetoresistencia tunel en juntas con manganitas tunneling. *Momento*, (40): 12-29.
- A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.R. Kaul, ve O.V. Mel'nikov, (2011). Correlation of electrical, magnetic, and thermal properties of the $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ manganite near the phase transition temperature, *Phys. Solid State.*, 53(1): 182–188.
- Abozied, A. E. T., Ghani A.A., Ali A. I., Salaheldin T. A., (2019). Structure, magnetic and magnetocaloric properties of nano crystalline perovskite $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 479: 260-267.
- Aktürk, S., Coşkun, A., Irmak, A.E., Taşarkuyu, E., Ünlü, C.G., Samancıoğlu, Y., Demirci, E.Ç., Şenhan, G., ve Yücel, A., (2010). Perovskit Manganit Bileşiklerinde Yapısal Karakterizasyon Uygulamaları, *Adım Fizik Günleri*, 20-21 Mayıs, Afyon Kocatepe Üniversitesi
- Altan B. (2015) *Manyetokalorik etki gösteren gadolinyum tabanlı alaşımların üretilmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 78s.
- Chang, C.L., Tai, M.F., Chung, T.W., Lee, F.Y., Su, Y.W., Liu, S.Y., Hwang, C.S., Tseng, P.K., ve Shi, J.B., (2000). X-ray absorption spectroscopy study of the $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209(1–3): 240-242.
- Chen, G.J, Chang, Y.H, Hsu, H.W., (2000). The effect of microstructure and secondary phase on magnetic and electrical properties of La-deficient $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 219(3): 317-324.
- Chdil, O., Balli, M., Brahiti, N., Essehli, R., de Rango, P., Fournier P., Naamane S., El Maalam K., ve Mounkachi, O. (2022). Depicting the roles of CuO secondary phase and heat treatment in driving the magnetic and magnetocaloric features of $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite, *Journal of Alloys and Compounds*, 925:166639.

- Coşkun, A., Taşarkuyu, E., Irmak, A.E., Aktürk, S., Ekicibil, A., (2016). The Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29: 2075-2084.
- Debye, P. (1926) Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 81: 1154-1160.
- Fang, Q.F., Wang, X.P., Li, Z.S., Zhang, G.G., ve Yi, Z.G. (2004). Relaxation peaks associated with the oxygen-ion diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conductors, *Materials Science and Engineering: A*, 370(1-2): 365-369.
- Gamzatov A.G., Aliev A.M., Batdalov A.B., Abdulvagidov Sh.B., Mel'nikov O.V., Gorbenko O.Yu., (2006). Magnetocaloric effect in silver-doped lanthanum manganites, *Technical Physics Letters* 32(6): 471-473.
- Gamzatov, A.G., Batdalov, A.B., Aliev, A.M., Kamilov, I.K., Kaul, A.R., Babushkina, N.A., (2013). Influence of the isotopic substitution ^{16}O - ^{18}O on the magnetic, electrical, and thermal properties of manganite $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Phys. Solid State.*, 55(3): 476-480.
- Gamzatov A.G., Batdalov A.B., (2012). Relationship between the magnetoresistance and the magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ manganites, *Phys. Solid State* 54(1): 70-73
- Goldschmidt, V.M., (1926). Die Gesetze der Krystallochemie, *Die Naturwissenschaften*, 14(21): 477-485
- Guo, Z. B., Du, Y. W., Zhu, J. S., Huang, H., Ding, W. P., ve Feng, D. (1997). Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. *Physical review letters*, 78(6): 1142.
- Gunnarsson, R. (2002) *Some Aspects on Interfaces in Perovskite Manganites*, Göteborg University, Göteborg, Sweden.
- Giauque, W. F. (1927) A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (8): 1864-1870.
- Hien, N. T., ve Thuy, N. P., (2002). Preparation and magneto-caloric effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 319 (1-4): 168-173.

- Irmak A.E., Coşkun, A., Tasarkuyu E., Akturk S., Unlu G., Samancioglu Y., Sarikurkcu C., Kaynar B.M., Yucel A., (2010). The influence of the sintering temperature on the structural and the magnetic properties of doped manganites: $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_3$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(8): 945-951.
- Ichiyanagi, Y., Yamada T., Kanazawa, Y., ve Uehashi, T., (2006). *Magnetic properties of Mn_3O_4 nanoparticles*. AIP Conf. Proc. 850: 1155–1156.
- Jonker, G.H. and Van Santen, J.H. (1950) Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica* 16: 337-49.
- Koubaa W. Cheikh-Rouhou, Koubaa M., Cheikhrouhou A., (2008). Structural, magnetotransport, and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ perovskite manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, 453:42–48
- Kundu, A.K., Pralong, V., Raveau, B. V. (2011). Caignaert, Magnetic and electrical properties of ordered 112-type perovskite $\text{LnBaCoMnO}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Eu), *J Mater Sci*. 46:681–687.
- Lampis, N. (2008). *Characterization of epitaxial thin films and multilayers of manganites*, PhD Thesis, Università degli Studi “Federico II” di Napoli, 107 p.
- Lisboa-Filho, P.N., Bahout, M., Barahona, P., Moure, C., Peña, O., (2005). Oxygen stoichiometry effects in spinel- type $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ samples, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(7):1206-1212.
- Morelli, D. T., ve Mance, A. M. (1996). Mantese JV and Micheli AL. *J. Appl. Phys.*, 1996: 79.
- Mahjoub, S., Baazaoui, M., Hlil, E.K., Oumezzine, M., (2015). Effect of synthesis techniques on structural, magnetocaloric and critical behavior of $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{O}_3$ manganites, *Ceramics International*, 41(9) 12407-12416.
- M’nassri, R., Boudjada, N. C., ve Cheikhrouhou, A., (2015). Impact of sintering temperature on the magnetic and magnetocaloric properties in $\text{Pr}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, 626: 20-28.

- Miller A., (1968) Determination of the valence state of copper in cubic CuMn_2O_4 spinel by X-ray absorption edge measurements, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(4): 633-639.
- Nguyen H., Thuy N., P., (2002). Preparation and magneto-caloric effect of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10-0.30$) perovskite compounds, *Physica B: Condensed Matter*, 319(1-4): 168-173.
- Özkendir, O. M. (2011) *MnS, ZnO ve SnO₂ ince filmlerin elektronik yapısının x-ışını soğurma spektroskopisi ile incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 133s.
- Phan, M.H., Yu S.C., Hu N.H., (2005). Excellent magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $0.05 < x < 0.25$ single crystals *Appl. Phys. Lett.*, 86: 072504-072506.
- Phan, M.H. ve Yu, S.C., (2007). Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308 (2): 325-340.
- Pohl, A. (2004). *Sol-Gel Synthesis of CMR Manganites*. Upsala University, Sweden, 78.
- Patra, P., Naik I., Kaushik S.D., Mohanta S., (2022). Crossover from meta-magnetic state to spin-glass behaviour upon Ti-substitution for Mn in CuMn_2O_4 , *J. Mater Sci: Mater Electron* 33(1): 554–564.
- Parida, S.K., Mohapatra, J., Mishra, D.K., (2016). Structural and magnetic behavior of spinel CuMn_2O_4 synthesized by co-melting technique, *Materials Letters*, 181:116-118.
- Radaelli, P.G., Cox, D.E., Marezio, Cheong, M.S., W, Schiffer, P.E. ve Ramirez, A.P., (1995). Simultaneous structural, magnetic, and electronic transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x=0.25$ and 0.50 , *Phys. Rev. Lett.* 75:4488–4491.
- Roger, M.H. (2002). *Perovskite: Modern and Ancient*, Almaz Pres Inc., Canada.
- Ramirez, A.P., (1997). Colossal magnetoresistance, *Journal of Physics Condensed Matter* 9(39): 8171-8199.
- Ramos, A. Y., Souza-Neto, N. M., Tolentino, H. C., Bunau, O., Joly, Y., Grenier, S., ve Caneiro, A. (2011). Bandwidth-driven nature of the pressure-induced metal state of LaMnO_3 . *Europhysics Letters*, 96(3): 36002.

- S. Pal, E. Bose, B.K. Chaudhuri, H.D. Yang, S. Neeleshwar, Y.Y. Chen, (2005). Effect of Ni doping in rare-earth manganite $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.0-0.5$), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(3):872-879.
- Shaheen, R., Bashir, J., ve Khan, M. N. (2012). EXAFS studies of ruthenium based double perovskite ALaMnRuO_6 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$).
- S. Solanki, D. Dhruv, H. Boricha, A. Zankat, K.N. Rathod, B. Rajyaguru, R.K. Trivedi, A.D. Joshi, S. Mukherjee, P.S. Solanki, N.A. Shah, (2020). Charge transport mechanisms and magnetoresistance behavior of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite, *Journal of Solid State Chemistry*, 288:121446.
- Shoemaker, P. D., Jun L., Ram, S., (2009). Unraveling atomic positions in an oxide spinel with two Jahn–Teller ions: local structure investigation of CuMn_2O_4 , *Journal of the American Chemical Society* 131(32):11450-11457.
- Troyanchuk, I.O., Lobanovsky, L.S, Khalyavin, D.D, Pastushonok, S.N, Szymczak, H., (2000). Magnetic and magnetotransport properties of Co-doped manganites with perovskite structure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 210(1–3): 63-72.
- Tokura, Y. (2006). Critical Features of Colossal Magnetoresistive Manganites. *Rep Prog Phys*, 69: 797-851.
- Tang T, Gu K.M, Cao Q.Q, Wang D.H, Zhang S.Y, Du Y.W, (2000). Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 222(1–2): 110-114.
- Tang, T., Gu, K.M., Cao, Q.Q., Wang, D.H., Zhang, S.Y., ve Du, Y.W., (2000). Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 222(1–2): 110-114.
- Tadic M., Savic S.M., Jaglicic Z., Vojisavljevic K., Radojkovic A., Prsic S., Nikolic D., (2014). Magnetic properties of $\text{NiMn}_2\text{O}_4-\delta$ (nickel manganite): Multiple magnetic phase transitions and exchange bias effect, *Journal of Alloys and Compounds*, 588:465-469.
- Ulyanov, A. N., Kim, J S, Shin, G. M., Kang, Y. M. ve Yoo, S. I., (2006) Giant magnetic entropy change in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ in low magnetic field, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:123.

- Vanderbemden P., Vertruyen, B., Ausloos, M., Rivas-Murias, B., Lovchinov, V., (2009). Grain boundary effects in bulk colossal magnetoresistive (CMR) manganites and manganite/insulator composites: electrical and magnetic properties *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 11(9): 1115-1121.
- Warburg, E. (1881), Magnetische Untersuchungen. *Ann. Phys.*, 249 (5): 141-164.
- Waskowska, A., Gerward, L., Olsen, J. S., Steenstrup S., Talik E., (2001). CuMn₂O₄: properties and the high-pressure induced Jahn-Teller phase transition, *J. Phys.: Condens. Matter.* 13:2549.
- Wang, J., Xie, L. S., Wang, C. S., Zhang, H. Z., Shu, L. Bai, J., Chai, Y. S., Zhao, X., Nie, J.C., Cao, C. B., Gu, C. Z., Xiong, C. M. Sun, Y., Shi, J. Salahuddin, S., Xia, K., Nan, C. W. ve Zhang, J. X., (2014). Magnetic domain-wall motion twisted by nanoscale probe-induced spin transfer, *Physical Review B* 90(22):224407.
- Xiong C.S., Wei F.F., Xiong Y.H., Li L.J., Ren Z.M., Bao X.C., Zheng Y., Pi Y.B., Zhou Y.P., Wu X., ve Zheng C.F., (2009). Electrical properties and magnetoelectric effect measurement in La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_{3/x}CoFe₂O₃ composites, *Journal of Alloys and Compounds* 474: 316–320.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : B**** A****
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: İ***** **/**/19**
Medeni Hali : *****
Telefon : 0 5** ** ** **
E-posta : b*****.**@****.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Ö**** Y**** Ç***** **** Lisesi	19**
Lisans	M***** Üniversitesi	20**
Lisans	A***** Üniversitesi	20**
Tezli Yüksek Lisans	M***** Üniversitesi	20**

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
20**-20**	F***** Üniversitesi	Ö***** G*****

Yabancı Dil(Ler)

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

Yayınlar

Makaleler

1. Barış Altan, Yavuz Selim Ak, Atilla Coşkun, Exploring The Influence of B-Site Dopants on Structural and Magnetic Properties in $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (x: 0 and 0.1) Compounds, Usak University Journal of Engineering Sciences, 2024, Volume: 7 Issue: 1, 54-62

Uluslararası ve ulusal kongrelerdeki sözlü ve poster bildirileri:

-Goksal E., Altan B., Coskun A. (2019) “*Structural and electrical properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0; 0.1; 0.2; 0.3; \dots; 1.0$) manganite compounds*” Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS-35), Heredot Cultural Center Bodrum / Turkey September 04-08, 2019.

-Ozgun E. N., Bakay E. N., Altan B., Coskun A. (2019) “*Investigation the impact of MnO_2 , NiO , SnO_2 and Cu_2O phases on the structural, morphological and electrical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite compounds*” Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS-35), Heredot Cultural Center Bodrum / Turkey September 04-08, 2019.

-Yilmaz G., Altan B., Coskun A. (2019) “*Impact of substitution of La, Gd, Dy, Ho, Yb and Pr in A-site of Electrical properties of $\text{A}_{0.835}\text{K}_{0.165}\text{MnO}_3$ on its structural and electrical properties*” Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS-35), Heredot Cultural Center Bodrum / Turkey September 04-08, 2019.

-Atak D., Altan B., Coskun A. (2019) “*Electrical properties of $(1-x)\text{Pr}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3 + x\text{A}$ (A:Gd, Nd ; x: 0; 0.05, 0.10, 0.15) perovskite composites*” Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS-35), Heredot Cultural Center Bodrum / Turkey September 04-08, 2019.

-Zor B., Altan B., Coskun A. (2019) “*The structural and electrical properties of $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (x:0; 0.4; 0.7; 1.0) double perovskite*” Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS-35), Heredot Cultural Center Bodrum / Turkey September 04-08, 2019.

-Altan B., Coskun A. (2018) “*Effects of the B-site cation doping on the electrical properties and the crystal structure of $\text{La}_{0.80}\text{Ag}_{0.20}\text{Mn}_{0.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_3$ (B = Mn, Cu and Mo) Compounds*” 5th International Conference On Materials Science And Advanced Nanotechnologies For Next Generation (MSNG 2018), 4-6 October 2018.

-Altan B., Coskun A. (2018) “*The explanation of the structural, electric and magnetic behavior of off-stoichiometric LaMnO_3* ” Turkish Physical Society 34th International Physics Congress (TPS-34), 5-9 September 2018.

-Perk B., Avcı O., Altan B., Coskun A. (2018) “*Structural and electrical properties of $(1-x)\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/x\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0) manganite composites*” Turkish Physical Society 34th International Physics Congress (TPS-34), 5-9 September 2018.

-Altan B., Tokkaya A., Coskun A., Taşarkuyu E. (2017) “*The influence of the different sintering time on the structural, electrical and the magnetic properties of $La_{0.80}Ag_{0.20}MnO_3$* ” Tenth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nano Materials (JAPMED’10), July 4-8 2017.

-Altan B., Coskun A., (2015) “*Manyetokalorik etki Gösteren Gadolinyum Tabanlı Alaşımların Üretilmesi ve Karakterizasyonu*” Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi 1. Fen Bilimleri Araştırma Sempozyumu, 26 Mayıs 2015.

-Tokkaya A., Altan B., Coskun A., Taşarkuyu E., (2015) “*Effeccts of heat treatment time on the structral properties of $La_{0.80}Ag_{0.20}Mn_{0.90}Mo_{0.10}O_3$* ” 9th International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM 15), 30 April – 3 May 2015.

