

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

**$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) ALAŞIMLARININ MANYETODİRENÇ VE
MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

MELİKE PEKTAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

HAZİRAN 2019

Tezin Başlığı: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) Alaşımlarının Manyetodirenç Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Melike PEKTAŞ

Sınav Tarihi: 17.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin GENCER
İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Ali ŞAHİN
İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Funda ATALAY
İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Sinan AKPINAR
Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Fethi DAĞDELEN
Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduđum “*Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ (x= 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32) Alařımlarının Manyetodirenç Ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi*” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđını ve yararlandıđım bűtűn kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden olduđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Melike PEKTAŞ

ÖZET

Doktora Tezi

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (x= 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32) ALAŞIMLARININ MANYETODİRENÇ VE MANYETOKALORİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melike PEKTAŞ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

129 + xi Sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin GENCER

Bu tezde polikristal $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ (x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32) bileşiklerde Bi katkılamanın yapısal, manyetik, manyetokalorik ve manyetodirenç özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. X-ışını analizi, bütün örneklerin ortorombik simetriye sahip olduğunu göstermiştir. Charge-order faz geçişi sadece x=0 numunesi için $T_{co} = 200$ K sıcaklığında gözlenmiştir. Artan Bi oranı ile daha sonraki örneklerde charge-order geçişinin yok olduğu gözlenmiştir. Artan Bi oranı ile Curie sıcaklığı, doyum manyetizasyonu ve manyetokalorik etkinin azaldığı gözlenmiştir. Curie sıcaklığı ve doyum manyetizasyonundaki azalma Bi katkılanmış örneklerdeki homojen olmayan manyetik taban durumlarına ve double-exchange etkileşmesinin zayıflamasına bağlanmıştır. Manyetik entropi değişimindeki düşüş doyum manyetizasyonunun azalmasına ve örneklerde Bi konsantrasyonuna bağlı olarak faz geçişinin doğasının birinci dereceden ikinci dereceye değişmesine bağlanmıştır. R-T eğrilerinden malzemenin iletken-yalıtkan faz geçişi açıkça gözlenmiştir. %MR değerinin artan Bi oranıyla azaldığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Metamanyetik Geçiş, Manyetizma, Manyetokalorik Etki, Manyetodirenç

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

Magnetoresistance And Magnetocaloric Properties of $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.18, 0.26$ and 0.32) Compounds

Melike PEKTAŞ

İnönü University
Natural and Applied Science
Department Of Physics

129 + xi Pages

2019

Supervisor: Prof.Dr. Hüseyin GENCER

The structural, magnetic and magnetocaloric properties of the polycrystalline $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26$ and 0.32) samples were studied. X-ray analyses indicated that all samples have a single phase of orthorhombic symmetry. The charge-order transition was observed for the $x = 0$ sample at $T_{CO} = 200$ K, and it disappears with further Bi doping of the sample. The Curie temperature, saturation magnetisation and magnetocaloric effect decrease with increasing Bi content. The decrease in Curie temperature and saturation magnetisation was attributed to magnetic inhomogeneity and weakening of double-exchange interaction in the Bi-doped samples. The decrease in magnetic entropy change with increasing Bi content was attributed to decrease in saturation magnetisation and the nature of phase transition transformed from first order to second order with increasing Bi content. The metal-insulating phase transition of the material clearly seen from R-T curves. % MR was observed to decrease with increasing Bi content.

KEYWORDS: Metamagnetic Transition, Magnetism, Magnetocaloric Effect, Magnetoresistance

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgemedi beni yönlendiren tez yöneticisi hocam Prof. Dr. Hüseyin GENCER'e;

Yine çalışmalarım süresince gösterdikleri yoğun ilgi ve desteklerinden dolayı Hocamız Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a,

Sorularım karşısında gösterdiği sabır ve içten desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Veli Serkan KOLAT'a, Prof. Dr. Tekin İZGİ'ye ve Dr. Öğr. Üyesi Harun KAYA'ya,

Tezime yön verirken, gücünü hep yanımda hissettiğim İnönü Üniversitesi Devlet Konservatuvarından Dr.Öğr.Üyesi Mahir MAK'a ve desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. Ünal İMİK'e,

Çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Ünal EŞTÜRK'e, Erdinç ÖZ'e, N.Erhan CENGİZ'e ve tüm arkadaşlarıma,

Tez çalışmam sırasında gösterdikleri içtenlik ve samimiyetten dolayı TED Malatya Koleji ve Türk Eğitim Derneği Ailelerine,

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmam boyunca da tüm zorlukları benimle göğüsleyen, destek olan, yanımda varlıklarını hissederek güç aldığım Annem Selma PEKTAŞ'a, Babam Muharrem PEKTAŞ'a, Kardeşim Erdal PEKTAŞ'a, Kuzenim Ezgi ÜNSEVER'e;

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

TEŞEKKÜR

Bu Tez kapsamında 2013/52 no'lu projemizi destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri merkezine teşekkür ederim.

Prof. Dr. Hüseyin GENÇER

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. MANYETOKALORİK ETKİ.....	4
2.1. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi.....	14
2.1.1. Doğrudan Ölçümler.....	15
2.1.2. Dolaylı Ölçümler.....	16
3. MANYETODİRENÇ.....	20
3.1. Teorik modeller.....	23
3.1.1. Düşük sıcaklık bölgesi.....	23
3.1.2. Yüksek sıcaklık bölgesi.....	23
4. MANGANİTLERİN KRİSTAL YAPISI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ.....	26
4.1 Tolerans Faktörü.....	27
4.2. Zener Double Exchange Mekanizması.....	28
4.2.1. Taşıyıcı Yoğunluğu.....	29
4.3. Süper exchange Mekanizması.....	30
4.4. Kristal alan şiddeti ve John Teller Etkisi.....	33
4.5. İletim Mekanizması.....	36
4.6. Yük ve Orbital Düzenlenişi (Charge and Orbital Ordering).....	38
4.6.1 Charge Order Özellik Gösteren Bazı Alaşımlar.....	43
4.6.1.1 $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$	44
4.6.1.2 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.55 < x < 0.67$).....	49
4.6.1.3 $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$	51
4.6.1.4 $Nd_{0.25}Pr_{0.25}Sr_{0.5}MnO_3$ / $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	52
4.6.1.5 $Bi_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ ve katkılamaları.....	53
4.7 Spin order.....	53
4.8 Elektronik Faz Ayrımı (Electronic Phase Separation).....	54
4.9 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ numunesi için faz diyagramları.....	56
4.9.1 $0 < x < 0.1$ Antiferromagnetik Yalıtkan.....	56
4.9.2 $0.1 < x < 0.2$ Ferromagnetik Yalıtkan – Charge Ordered Yalıtkan:.....	56
4.9.3 $0.2 < x < 0.5$ Ferromagnetik Metal.....	56
4.9.4 $0.5 < x < 0.9$ Charge-ordered yalıtkan.....	57
4.9.5 $0.9 < x < 1$ Antiferromagnetik yalıtkan.....	57
4.10 Pr içeren numunelerde Metamagnetik geçişler ve bunların MR ile MCE üzerine etkisi.....	57
4.10.1 Metamagnetik geçişlerin MCE üzerine etkisi.....	58
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	70
5.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemiyle Numune Hazırlama ve Isıl İşlem.....	70
5.2. X-Işınları Kırınım ve SEM-EDAX Ölçümleri.....	76
5.3. Manyetik Ölçümler.....	78

5.4.	Direnç Ölçümleri	80
6.	SONUÇLAR VE BULGULAR.....	83
6.1	SONUÇLAR.....	83
6.1.1	Yapısal Sonuçlar	83
6.1.2	Manyetik ve Direnç Ölçümlerinin Sonuçları.....	88
6.1.1.1	$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ Numunesi	88
6.1.1.2	$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ Numunesi	94
6.1.1.3	$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ Numunesi	100
6.1.1.4	$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ Numunesi	104
6.1.1.5	$\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ Numunesi:	108
6.2	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	113
	REFERANSLAR.....	124



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Manyetokalorik etki	6
Şekil 2.2. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi	10
Şekil 2.3. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (T_{ad} ve S_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı	13
Şekil 2.4. Manyetik entropi değişiminin(S_M) M-H eğrileri arasında alan alandan hesabı	17
Şekil 3.1. En genel bazı manyetodirenç (MR) türlerinin şematik gösterimi	21
Şekil 3.2. Anizotropik manyetodirenç(AMR)'in orijininin şematik gösterimi	23
Şekil 4.1: Perovskite yapı	27
Şekil 4.2: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ için bir baskı sonucu ideal kübik yapıdan bozulmaya uğramış Pnma birim hücresi	29
Şekil 4.3: Double exchange mekanizması	30
Şekil 4.4: DE etkileşmesi ve Mn atomlarının spinlerinin birbirlerine paralel olarak yönelmesi	31
Şekil 4.5: Süper exchange etkileşimin farklı fazlarda gösterimi	34
Şekil 4.6: John Teller	36
Şekil 4.7: Perovskite yapıda John Teller bozunması	37
Şekil 4.8: (a) 220 K civarında $Pr_{0.75}Na_{0.25}MnO_3$ alaşımında gözlenen Charge ordered durumu	40
Şekil 4.9: $Pr_{0.65}Ca_{0.25}Sr_{0.1}MnO_3$ numunesi için ölçülen M-T ve $\log p$ -T eğrileri	41
Şekil 4.10: Geçiş metalllerinde d orbitalinin beş türlü yönelimi	43
Şekil 4.11: $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ numunesi için CE tipi AFM düzenleniş	43
Şekil 4.12: (A) (a) İki ayrı Mn^{3+} iyonu için CE türü Orbital order.	44
Şekil 4.13: Üç boyutta C, F ve A tipi Charge ve Orbital ordering	45
Şekil 4.14: $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ numunesi için 0.1 T alan altında x e bağlı M-T eğrileri	47
Şekil 4.15: $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ alaşımlarında farklı sıcaklıklar altında ölçülen izotermal magnetizasyon eğrileri	48
Şekil 4.16: $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ numunesi için farklı alanlarda x=0 konsantrasyonundaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi	50
Şekil 4.17: $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ numunesi için farklı alanlarda x=0.1 konsantrasyonundaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi	51
Şekil 4.18: T_{co} sıcaklığının y konsantrasyonuna bağlılığı	52
Şekil 4.19: $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}MyO_3$ (M: Fe,Ga,Cr,Ni,Cu,Ru,Mg ve $0 \leq y \leq 0.07$) alaşımları için manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı	52
Şekil 4.20: $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$ numunesi için farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri	53
Şekil 4.21: (a) $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (b) $Nd_{0.25}Pr_{0.25}Sr_{0.5}MnO_3$	54
Şekil 4.22: Farklı malzemeler için charge order sıcaklığının kritik termodinamik alana bağlılığı	55
Şekil 4.23: $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ alaşımı için oda sıcaklığında: ferromagnetik (FM) ($0.3 < x < 0.5$), A-type antiferromagnetik (A-AFM) ($0.5 < x < 0.7$) ve C-type antiferromagnetik (CAFM) ($x > 0.7$), G-type antiferromagnetik (G-AFM) CE-type antiferromagnetik (CE-AFM) düzenleniş	56
Şekil 4.25: Düşük sıcaklıklarda $La_{1/4}Pr_{3/8}Ca_{3/8}MnO_3$ alaşımı için faz birlikteliğini	

göstermektedir	57
Şekil 4.26: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait XRD kırınım eğrileri	60
Şekil 4.27: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için 0.1 T alan altında x e bağlı M-T eğrileri	61
Şekil 4.28: Farklı sıcaklıklar altında ölçülen izotermal magnetizasyon eğrileri (a) $x=0$, (b) $x=0.1$ ve (c) $x=0.26$ değeri için	62
Şekil 4.29: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı alanlarda $x = 0.18, 0.26$ ve 0.32 konsantrasyonlarındaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi	63
Şekil 4.30: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı konsantrasyon değerleri için direncin sıcaklıkla değişimi	65
Şekil 4.31: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) için değişen manyetik alan altında çizilen direnç-sıcaklık eğrileri	66
Şekil 4.32: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesinde $X=0$ değeri için 5,60 ve 200 K'deki $\Delta R/R-T$ eğrileri	68
Şekil 4.33: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesinde $X=0$ değeri için $\Delta R/R-T$ eğrileri	69
Şekil 4.34: 5 K de $\text{Nd}_{0.50}\text{Ca}_{0.47}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ alaşımının magnetizasyon ve direnç eğrileri	70
Şekil 4.35: $\text{Nd}_{0.50}\text{Ca}_{0.47}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ numunesi için H-T ve M-T eğrileri	71
Şekil 4.36: $(\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.2})(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ numunesi için 0, 5 ve 7T alan altında direncin sıcaklığa bağlılığı	72
Şekil 5.1. Numune öğütmede kullanılan Agad havan	74
Şekil 5.2. Hazırlanan Numunelerin Peletlenmiş formu	75
Şekil 5.3. Numune hazırlama ve ısıl işlemler için kullanılan kül fırını	76
Şekil 5.4. (a), peletleme sistemi (b) maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi ..	77
Şekil 5.5. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlamanın şematik gösterimi ..	78
Şekil 5.6 X- ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı (Bragg yansıması)	79
Şekil 5.7. x-ışını toz kırınım metresinin geometrisi	80
Şekil 5.8 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı	81
Şekil 5.9 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi ..	82
Şekil 5.10 Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi	84
Şekil 5.11 Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu(a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b), ve numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi	86
Şekil 6.1 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) numunelerinin X-ışını kırınım desenleri	87
Şekil 6.2 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ numunesi için tüm konsantrasyonlarda 5000 kat büyütmede SEM görüntüleri	89
Şekil 6.3 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ numunesi için tüm konsantrasyonlarda 10000 kat büyütmede SEM görüntüleri	90
Şekil 6.4 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesi için 5K sıcaklığında her iki yönde alınan M-H grafiği	92
Şekil 6.5 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesi için M-H grafiği	93
Şekil 6.6 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T grafikleri	93
Şekil 6.7 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait hesaplanıp çizilen Entropi değişiminin sıcaklığa grafiği	94
Şekil 6.8 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen $M^2-(H/M)$ eğrileri	95
Şekil 6.9 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait %MR-H grafikleri	96
Şekil 6.10 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ Numunesi için her iki yönlü çizilen M-H eğrileri ..	97

Şekil 6.11 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ Numunesi için M-H eğrileri	98
Şekil 6.12 0.1 T lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri.....	98
Şekil 6.13 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait hesaplanıp çizilen Entropi değişiminin sıcaklığa grafiği.....	99
Şekil 6.14: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait Arrot-Plot Eğrileri	100
Şekil 6.15 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait (a) 100 K sıcaklığında, (b) 126 K sıcaklığında, (c) 300 K sıcaklığında ve (d) Farklı sıcaklıklarda ölçülen %MR-H Eğrileri	102
Şekil 6.16 $x=0,18$ konsantrasyonuna ait her iki yönlü çizilen M-H Eğrileri	103
Şekil 6.17 $x=0,18$ konsantrasyonuna ait tek yönlü çizilen M-H Eğrileri	103
Şekil 6.18 0.1 T lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri..	104
Şekil 6.19 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı.....	105
Şekil 6.20: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ alaşımına ait Arrot-Plot Eğrileri.....	105
Şekil 6.21 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ Numunesine ait farklı sıcaklıklarda ölçülen %MR-H Eğrileri	106
Şekil 6.22 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ Numunesine ait M-H Eğrileri.....	107
Şekil 6.23 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ Numunesine ait M-T Eğrileri	108
Şekil 6.24 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesine ait farklı alanlar altında ölçülen Entropi- Sıcaklık Değişimi	108
Şekil 6.25: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ alaşımına ait Arrot-Plot Eğrileri.....	109
Şekil 6.26 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesine ait 300 K altında ölçülen %MR-H Değişim grafiği	110
Şekil 6.27 5 K sıcaklık altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesinin her iki yönlü M-H eğrisi	111
Şekil 6.28 5 K sıcaklık altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesinin tek yönlü ölçülen M-H eğrisi.....	111
Şekil 6.29 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T Eğrileri	112
Şekil 6.30 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait değişen manyetik alan değerlerine karşılık ölçülen Entropi-Sıcaklık eğrisi	113
Şekil 6.31: $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait Arrot-Plot Eğrileri	114
Şekil 6.32 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait 300 K de ölçülen %MR-H eğrisi.....	114
Şekil 6.33 3T (a), 1T (b) ve 0T (c) manyetik alanlar altında ölçülen R-T eğrileri ...	116
Şekil 6.34 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.26$ ve 0.32) bileşikleri için 0,1 T uygulanan bir manyetik alan altında mıknatıslanma eğrileri.....	118
Şekil 6.35 Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.26$) bileşikleri için uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon ölçümleri	119
Şekil 6.36 (a) Düşük sıcaklıklarda tüm konsantrasyon değerleri için çizilmiş $[M(0) - M(T)] / M(0) - T^{3/2}$ eğrileri, (b) $x=0,26$ için H-M eğrisi.....	120
Şekil 6.37 Curie sıcaklıklarında $x = 0, 0.1, 0.18, 0.26$ ve 0.32 numuneleri için Arrot Plot grafikleri	121
Şekil 6.38 1 T manyetik alanda $x = 0.1$ ve 0.26 numuneler için hesaplanmış ve deneysel manyetik entropi değişimi	122
Şekil 6.39 1 T manyetik alanda $x = 0.1$ ve 0.26 numuneleri için hesaplanmış ve deneysel manyetik entropi değişimi	123
Şekil 6.40 $x = 0.1$ ve 0.26 numuneleri için C_1 ($T \cdot g / \text{emu}$), C_3 ($T \cdot g^3 / \text{emu}^3$) ve C_5 ($T \cdot g^5 / \text{emu}^5$) sıcaklık bağımlılığı	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Oda sıcaklığı yakınlarında MKE gösteren bazı malzemelerin karşılaştırılması.....	7
Çizelge 4.1: Charge order özellik gösteren bazı alaşımların T_{co} sıcaklıkları	45
Çizelge 5.1. Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.	74
Çizelge 6.1 $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26$ ve 0.32) bileşikleri için örgü parametreleri ve seçilen diğer parametreler.....	113

SİMGELER VE KISALTMALAR

S_M	Manyetik entropi değişimi
T_{ad}	Adiyabatik sıcaklık değişimi
T	Sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
T_{MI}	Metal-yarı iletken geçiş sıcaklığı
$/ Q$	Isı miktarındaki değişim
$.$	Eşleşme parametresi
t	Goldschmidt tolerans faktörü
k_B	Boltzmann sabiti
B	Bohr manyetonu
D	Debye sıcaklığı
H	Uygulanan dış manyetik alan
M	Manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
C	Isı sığası
C_D	Örgü ısı sığası (Debye ısı sığası)
C_M	Manyetik ısı sığası
N	Birim kütle başına atom sayısı
L	Yörünge açısal momentumu
S	Spin açısal momentumu
J	Toplam açısal momentum Manyetik moment
E_a	Aktivasyon enerjisi
x	Katkılama konsantrasyonu
R	Elektriksel direnç
R_0	Sıfır manyetik alandaki elektriksel direnç
R_H	H manyetik alanındaki elektriksel direnç
%MR	Yüzde manyetodirenç değişimi
CMR	Colossal manyetodirenç
GMR	Giant manyetodirenç
AFM	Antiferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
DE	Double exchange
SE	Super exchange
J-T	Jahn-Teller
MCE	Manyetokalorik etki
RCP	Görelî soğutma gücü
VSM	Titreşen numune manyetometresi

1. GİRİŞ:

Mixed-valance perovskite manganit yapılar sergiledikleri üstün yapısal, manyetik, elektriksel ve manyetokalorik özelliklerinden dolayı 20. Yüzyılın ikinci yarısından bu yana sentezlenmekte ve bu özellikleri incelenmektedir. Özellikle bu tür yapıların Colossal Magnetoresistance (CMR) özellikler gösteriyor olmaları, onları teknolojik uygulamalar açısından önemli hale getirmektedir.

İlk olarak 1950 yılında G.H. Jonker ve J.H. Van Santen tarafından üretilen polikristal mixed-valance manganitlerin ($A_{1-x}B_xMnO_3$) manyetik ve yapısal özellikleri incelenerek bu özelliklerin katkılama konsantrasyonuna (x) açık bağıllığı belirlenmiştir. Bu alaşımlarda gözlenen, konsantrasyon miktarına bağlı olarak değişiklik gösteren, manyetik özelliklerin temeli 1951 yılında C. Zener tarafından double exchange mekanizmasıyla açıklanmıştır. Böylece bu alaşımlarla yürütülen çalışmalar (özellikle manyetodirenç özellikleri ile ilgili) hız kazanarak ilerlemiş ve günümüze gelmiştir [1-3].

Ayrıca perovskite manganitler; yapı, direnç ve magnetik özellikleri bakımından birbirinden oldukça farklı zengin bir faz yapısına sahiptirler. Manganitlerin faz diyagramları, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ve $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ gibi farklı örneklerin bulk, tek kristal ve film formlarının direnç (ρ), alınganlık (χ) ve magnetizasyon (M) gibi fiziksel özelliklerinin detaylı incelenmeleri sonucu elde edilmiştir [4]. Manganitlerin faz diyagramlarının genel özellikleri aynı olmakla beraber örneğin yapısına bağlı olarak elde edilen faz diyagramları farklı özellikler göstermektedir. Genel olarak bakıldığında, kristal yapıları birbirine çok benzeyen perovskitelerin farklı örneklerinin bu kadar farklı elektriksel ve magnetik özellikler göstermesi oldukça ilginçtir [5].

Manyetodirenç (MR), uygulanan dış manyetik alan altında manyetik bir materyalin direncindeki değişim şeklinde tanımlanır. Manyetodirenç etki ilk olarak 1857 yılında William Thomson [1] tarafından keşfedilmiştir. Thomson, yapmış olduğu çalışmada bir demir parçasına manyetik alan uygulayarak dirençte yaklaşık %2 lik bir değişim gözlemiştir. Yapılan çalışmalar, normal metallerde MR etkinin herhangi bir teknolojik uygulamada kullanılamayacak kadar küçük seviyelerde kaldığını göstermektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, oldukça yüksek

manyetodirenç özellik gösteren malzemelerin sentezlenmesi yapılmıştır. 1988 yılında A. Fert [3] ve P.Grünberg [5] birbirinden bağımsız olarak yapmış oldukları çalışmalarda manyetik tabakalı yapılarda yaklaşık %5 gibi oldukça yüksek bir direnç değişimi gözlemişlerdir. Dirençteki bu büyük değişimi ifade etmek için bu etki Giant Manyetodirenç (GMR) olarak adlandırılmaktadır [6]. 1950 yılında Jonker ve Van Santen manganez tabanlı perovskite yapılarda GMR materyallerden oldukça büyük (%5-%150) manyetodirenç özellik keşfetmişlerdir. 1994 yılında S. Jin [7] yapmış olduğu çalışmada perovskite filmlerde %1000 değerinde direnç değişimi gözlemiştir. Perovskite yapılarda gözlenen bu çok büyük MR etki Colossal manyetodirenç (CMR) olarak adlandırılmaktadır [8].

MR etki gösteren malzemelerin bilgisayarların hard disklerinde okuma ve yazma başlıkları olarak kullanılması ve ayrıca manyetik sensor teknolojisinde etkin bir biçimde kullanılması bu malzemelere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmaktadır. Perovskite manganitlerde CMR etkinin keşfi ve bunların GMR özellik gösteren numunelere göre çok daha büyük MR özellik sergilemeleri bu malzemelere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır [9-11].

CMR etki, hareketliliği manyetik çevreye sıkı bir şekilde bağlı yük taşıyıcılarından kaynaklanan bir özelliktir. CMR özellik sergileyen bir materyal, ferromanyetik düzenlenişe sahipken yük taşıyıcıları çok kolay bir şekilde hareket etmektedir [12]. Buna karşılık paramanyetik düzenlenişte yük taşıyıcılarının hareketi daha zordur. Uygulanan dış manyetik alan ile materyal çok daha manyetize hale gelmekte yani ferromanyetik düzenlemiş artmaktadır. Bunun sonucu olarak yük taşıyıcıları daha kolay bir şekilde hareket edeceğinden direnç değerinde önemli ölçüde düşüş gözlenecektir [13].

Jonker ve Van Santen, $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba, \dots$) yapısındaki farklı polikristal kompozisyonların kristal yapılarını, manyetik özelliklerini ve iletim mekanizmalarını ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir. Bu alaşımlarda gözlenen elektriksel ve manyetik özelliklerin teorisi, 1951 yılında C. Zener [7] tarafından double exchange mekanizmasıyla açıklanmıştır. Manyetodirenç ve diğer iletim mekanizmaları 1954 yılında Volger [8] tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmada $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ alaşımının Curie sıcaklığı civarında yaklaşık %8 lik negatif bir MR etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. 1969 ve 1970 yıllarında $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ ($0.2 < x <$

0.44) tek kristal alaşımının 1 T manyetik alanda %20 lik MR etkiye sahip olduğu gösterilmiştir [14].

1990 lı yıllarda Helmholtz [15] ve Chahara [16] tarafından oldukça büyük MR özellik gösteren yüksek kalitede ince film manganitlerin üretilmesi mixed-valence perovskitelere olan ilgiyi daha çok artırmıştır. 1994 yılında S. Jin [7] yapmış olduğu çalışmada perovskite filmlerde %1000 değerinde direnç değişimi gözlemiştir. Yüksek derecede MR etki gösteren ince filmlerin üretilmesi bu materyallerin sensor teknolojisinde daha aktif bir şekilde kullanılmasına olanak sağlamıştır.

Perovskite manganitlerin MR özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde CMR özelliğin ancak birkaç Teslalık manyetik alan altında gözlenebildiği görölmektedir [17]. Ayrıca MR etkinin gözlendiği geçiş sıcaklığı (Curie sıcaklığı) çoğu perovskite yapılarda oda sıcaklığının oldukça altında gözlenmektedir. MR özellik gösteren bir malzemenin teknolojik olarak uygulanabilir olması için uygulanması gereken manyetik alanın oldukça küçük (Militesla) değerlerde olması gerekir. Ayrıca MR özelliğin gözlendiği sıcaklığın oda sıcaklığı civarında olması gerekir. Bu nedenlerden dolayı, son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu daha düşük manyetik alanlarda ve oda sıcaklığı civarında oldukça yüksek MR özellik gösteren malzemelerin üretilmesi ile ilgilidir. Bu nedenden dolayı, bu tezde $Pr_{0.68}Ca_{0.32}MnO_3$ alaşımında Bi katkılamanın ($Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$)) alaşımının iletkenlik, manyetik ve MR özellikleri üzerine etkisinin detaylı bir incelenmiştir [18-20].

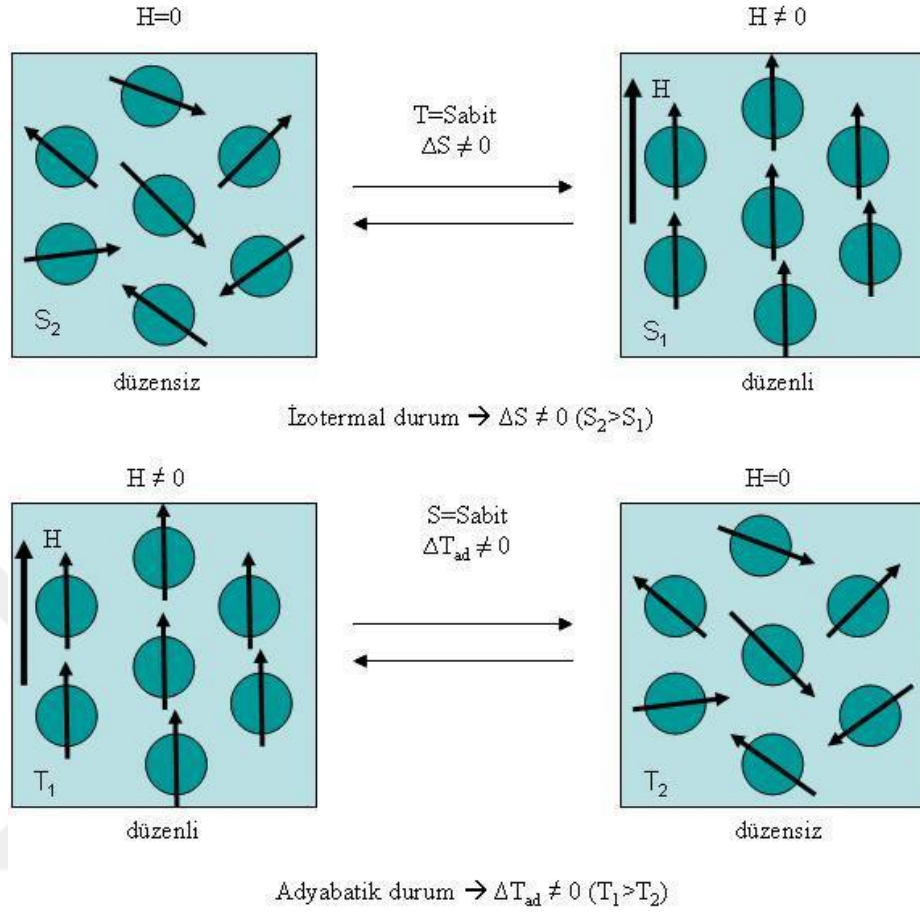
2. MANYETOKALORİK ETKİ

Manyetokalorik etki; uygulanan manyetik alana bağılı olarak, manyetik malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimdir. Adiyabatik durumdaki ferromanyetik bir malzemenin sıcaklığı, manyetik alan uygulandığında artar, manyetik alan kaldırıldığı zaman ise azalır. Bu etki, ilk olarak Warburg tarafından 1881 yılında demirde gözlenmiştir. Ancak manyetokalorik etki, onun altında yatan temel fiziksel gerçeklerin ne olduğu ve uygulamalarına yönelik çalışmalar keşfinden yaklaşık 45 yıl sonra başlayabilmiştir. Manyetokalorik etkinin orijinine yönelik ilk çalışmalar birbirlerinden bağımsız olarak 1926 ve 1927 yıllarında P. Debye [5] ve W.F. Giaque [6] tarafından başlatılmıştır. Bu ilk çalışmalar özellikle adiyabatik demanyetizasyon çalışmaları olup malzeme olarak paramanyetik tuzlar kullanılmış ve ultra düşük sıcaklıklara ulaşmak hedeflenmiştir. 1933 yılında W.F. Giaque ve D.P. MacDougall tarafından yapılan ilk deneysel çalışmalarda [12], 61 kg gadolinyum sülfat ($Gd_2(SO_4)_{3.8}H_2O$) paramanyetik tuzu kullanılarak 8 kOe lik manyetik alan altında 1.5 K lik başlangıç sıcaklığı 0.25 K e kadar düşürülmüştür. Bu çalışmayla beraber düşük sıcaklıkların (mK) ultra düşük sıcaklıklara (μK) indirilmesine yönelik deneysel çalışmalar hız kazanmıştır ve günümüzde de aşırı düşük sıcaklıklara inmek için bu teknolojiye dayanarak yararlanılmaktadır [21].

Geçmiş yıllar içerisinde ve günümüzde de sürdürülmekte olan manyetokalorik etki ve onun teknolojik uygulamalarına yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [22,23]. Özellikle oda sıcaklığında çalışabilecek ve günümüz soğutucularına alternatif olabilecek bir manyetokalorik soğutucunun geliştirilmesi fikrine cesaret verecek çalışmalar gadolinyum ve Gd bazlı alaşımlarla yapılan çalışmalarla sağlanmıştır. İlk olarak 1976 yılında G.V. Brown tarafından [24] manyetik soğutucu sistemlerde kullanılmaya başlanan Gd ve Gd-bazlı alaşımların manyetokalorik özellikleriyle ilgili çalışmalar oda sıcaklığı civarında çalışabilecek günümüz manyetik soğutucularının gelişimine hız vermiştir. LaMnO tabanlı katkılanmış perovskite tipi film alaşımlarda ilk manyetokalorik etki çalışmaları 1996 yılında D.T. Morelli tarafından [25] yürütülmüştür. LaAMnO (A=Ca,Ba,Sr) film alaşımlarla yapılan çalışmalarda manyetokalorik etki ile ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak yine 1996 yılında X.X. Zhang tarafından [26] LaCaMnO seramik bulk malzemelerde daha büyük manyetokalorik etki gözlenmiş

ve böylece LaMnO tabanlı katkılanmış perovskite tipi alaşımlarla yürütülen çalışmalar hız kazanmıştır. GMCE (Giant Magnetocaloric Effect) olarak adlandırılan ve saf Gd dan birkaç kat daha büyük yüksek manyetik entropi değişimi ilk olarak 1997 yılında V.K. Pecharsky ve K.A.Jr. Gschneidner tarafından [10] Gd-bazlı $Gd_5(Si,Ge)_4$ alaşımında gözlenmiştir [27]. Ayrıca günümüzde de hala çalışılmakta olan Gd-bazlı ve GMCE sergileyen bazı farklı alaşımları kısaca özetleyecek olursak GdDy, GdTy, Gd(Si-Ge), La(Fe-Si)H, MnFe(PAs) gibi metalik alaşımlar ve özellikle son birkaç yılda önem kazanan FeSiB bazlı amorf ve katkılanmış amorf alaşımlar olmak üzere şeklinde sıralayabiliriz. Manyetik düzenleniş sıcaklığı civarında bir ferromanyetik malzemede (bu sıcaklık Curie sıcaklığı, TC, olarak adlandırılır). manyetik alan adiyabatik olarak uygulanırsa çiftlenmemiş spinler (Lantanitlerde 4f ve demir grubu metallerde 3d) alan yönünde yönelirler. Bunun sonucu olarak, katının manyetik entropisi azalır ve numunenin örgü entropisi artar. Örgü entropisinin artmasından dolayı, numune azalan manyetik entropinin yeniden artmasını sağlamak için ısıyı artırır [28].

Bir malzemenin sabit basınç altındaki toplam entropi değeri (S); sıcaklığa (T) ve manyetik alana (H) bağlıdır. Toplam entropiye katkı; örgü (S_L), elektronik (S_E) ve manyetik (S_M) entropilerden gelmektedir. Manyetik entropi, manyetik alana bağlı iken, örgü ve elektronik entropi değerleri, belli durumlar dışında manyetik alandan bağımsızdır. Atomların elektron yoğunluğu dağılımlarının en büyük olduğu noktaların oluşturduğu örgüye kristal örgü ve manyetik moment dağılımlarının en büyük olduğu noktaların oluşturduğu örgüye ise, manyetik örgü denir. Eğer manyetik ve kristal örgüler örtüşüyorsa, yani elektronlar ve manyetik momentler aynı dağılıma sahip ise, hem örgü entropisi hem de elektronik entropi, manyetik alanın bir fonksiyonu olur. Ancak büyük elektronik öz ısıya sahip bazı malzemelerin, düşük sıcaklıktaki elektronik entropileri manyetik alana bağlıdır [29,30].



Şekil 2.1: Manyetokalorik etki [1]

Şekilde 2.1’de Manyetik sisteme, manyetik alanın uygulanması ve kaldırılması ile birlikte manyetokalorik etkinin iki temel parametresi olan, eşsıl durumdaki entropi değişimi ve adyabatik durumdaki sıcaklık değişimi görülmektedir [1].

Bir gaz sisteminin termodinamiği düşünülecek olursa; eşsıl olarak gazın sıkıştırılması, manyetik alan uygulanmasına ve adyabatik olarak, gaz üzerindeki basıncın kaldırılması, manyetik alanın kaldırılmasına benzetilebilir. Soğutmanın sağlanabilmesi için sistemin entropisinin sıcaklığa ve bazı dış parametrelere bağlı olması gerekmektedir. Kompresörlü sistemlerde bu parametre basınç, manyetik malzemeli sistemlerde ise manyetik alandır. Manyetik malzeme gaz yerine, manyetik alan ise gazın sıkıştırılıp gevşetilmesi yerine kullanılmaktadır. Bu yaklaşım altında, manyetik soğutucular tasarlanmaktadır [31].

Çizelge 2.1 Oda sıcaklığı yakınlarında MKE gösteren bazı malzemelerin karşılaştırılması (T_c , geçiş sıcaklığını göstermektedir.) [1]

Malzeme	T_c (K)	H (T)	$-\Delta S_{Mmax}$ (J/kg.K)	RCP (J/kg)
(La-Na)MnO₃				
La _{0.925} Na _{0.075} MnO ₃	195	1	1.32	93
La _{0.9} Na _{0.1} MnO ₃	218	1	1.53	91
La _{0.898} Na _{0.072} Mn _{0.971} O ₃	193	1	1.30	89
La _{0.835} Na _{0.165} MnO ₃	324	1	2.11	63
La _{0.8} Na _{0.2} MnO ₃	334	1	1.96	86
La _{0.799} Na _{0.199} MnO _{2.97}	334	1	2.00	90
(La-K)MnO₃				
La _{0.893} K _{0.078} Mn _{0.965} O ₃	230	1.5	1.25	195
La _{0.877} K _{0.096} Mn _{0.974} O ₃	283	1.5	1.50	180
La _{0.813} K _{0.160} Mn _{0.987} O ₃	338	1.5	2.10	128
La _{0.796} K _{0.196} Mn _{0.993} O ₃	334	1.5	2.20	119
(La-Ag)MnO₃				
La _{0.95} Ag _{0.05} MnO ₃	214	1	1.10	44
La _{0.8} Ag _{0.2} MnO ₃	278	1	3.40	41
La _{0.78} Ag _{0.22} MnO ₃	306	1	2.90	38
La _{0.75} Ag _{0.25} MnO ₃	306	1	1.52	45
La _{0.7} Ag _{0.3} MnO ₃	306	1	1.35	33
(La-Ca)MnO₃				
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	230	1.5	5.50	72
La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	176	1.5	3.67	110
La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃	224	1.5	4.70	99

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	256	1	1.38	41
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	227	1	1.95	49
$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$	260	1.5	4.30	47
$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	267	3	6.40	134

$\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$	238	1.5	1.90	68
<i>(La-Sr)MnO₃</i>				
$\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$	197	5	5.80	232
$\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{MnO}_3$	234	7	6.60	396
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	244	5	5.85	240
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	152	7	6.00	372
$\text{La}_{0.865}\text{Sr}_{0.135}\text{MnO}_3$	200	7	4.40	330
$\text{La}_{0.815}\text{Sr}_{0.185}\text{MnO}_3$	280	7	7.10	533
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	305	1	7.90	395
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	340	1.5	1.50	65
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$	305	1	2.12	106
$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$	348	5	1.69	211
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	370	1	1.5	41
<i>(La-Ba)MnO₃</i>				
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$	336	1	1.60	36
$\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$	292	5	1.48	161
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$	337	1	2.70	68
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.98}$	312	1	2.60	65
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.95}$	300	1	2.55	69
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.92}$	275	1	1.80	90
$\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{2.9}$	268	1	1.70	94

(La-Cd)MnO₃				
La _{0.8} Cd _{0.2} MnO ₃	155	1.35	1.01	32
La _{0.7} Cd _{0.3} MnO ₃	150	1.35	2.88	86
(La-Pb)MnO₃				
La _{0.9} Pb _{0.1} MnO ₃	235	1.35	0.65	---
La _{0.8} Pb _{0.2} MnO ₃	310	1.35	1.30	---
La _{0.7} Pb _{0.3} MnO ₃	358	1.35	1.53	53
La _{0.6} Pb _{0.4} MnO ₃	360	1.35	0.87	---
(La-Ca-Sr)MnO₃				
La _{0.75} Ca _{0.125} Sr _{0.125} MnO ₃	282	1.5	1.50	108
La _{0.75} Ca _{0.1} Sr _{0.15} MnO ₃	325	1.5	2.85	72
La _{0.75} Ca _{0.075} Sr _{0.175} MnO ₃	330	1.5	2.80	70
La _{2/3} (Ca _{0.95} Sr _{0.05}) _{1/3} MnO ₃	275	1	3.26	71
La _{2/3} (Ca _{0.85} Sr _{0.15}) _{1/3} MnO ₃	287	1	2.15	52
La _{2/3} (Ca _{0.75} Sr _{0.25}) _{1/3} MnO ₃	300	1	1.80	54
La _{2/3} (Ca _{0.5} Sr _{0.5}) _{1/3} MnO ₃	337	1	1.70	38
La _{2/3} (Ca _{0.25} Sr _{0.75}) _{1/3} MnO ₃	366	1	1.65	37
La _{0.7} Ca _{0.25} Sr _{0.05} MnO ₃	275	5	10.5	462
La _{0.7} Ca _{0.2} Sr _{0.1} MnO ₃	308	5	7.45	374
La _{0.7} Ca _{0.1} Sr _{0.2} MnO ₃	340	5	6.97	369
La _{0.7} Ca _{0.05} Sr _{0.25} MnO ₃	341	5	6.86	364
La _{0.6} Ca _{0.2} Sr _{0.2} MnO ₃	337	1	1.96	117
(La-Ca-Ba)MnO₃				
La _{0.7} Ca _{0.18} Ba _{0.12} MnO ₃	298	1	1.85	45
La _{0.7} Ca _{0.06} Ba _{0.24} MnO ₃	320	1	1.72	44

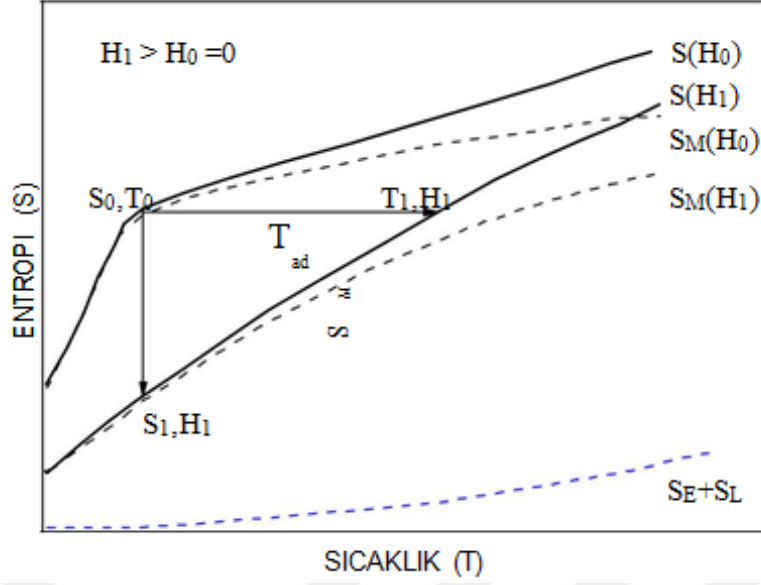
(La-Ca-Pb)MnO₃				
La _{0.6} Ca _{0.3} Pb _{0.1} MnO ₃	289	1.35	2.55	56
La _{0.7} Ca _{0.2} Pb _{0.1} MnO ₃	295	1.35	2.53	45
La _{0.7} Ca _{0.1} Pb _{0.2} MnO ₃	337	1.35	3.72	71
(La-Y-Ca)MnO₃				
La _{0.6} Y _{0.07} Ca _{0.33} MnO ₃	230	3	1.46	140
(La-Nd-Ca)MnO₃				
La _{0.65} Nd _{0.05} Ca _{0.3} MnO ₃	247	1	1.68	47
La _{0.6} Nd _{0.1} Ca _{0.3} MnO ₃	233	1	1.95	37
La _{0.55} Nd _{0.15} Ca _{0.3} MnO ₃	224	1	2.15	56
La _{0.5} Nd _{0.2} Ca _{0.3} MnO ₃	213	1	2.31	60

Çizelge 2.1'den görüleceği üzere manganitlerde katkılama oranı malzemenin manyetik özelliklerini oldukça değiştirmektedir.

Bir malzemenin üzerine manyetik alan uygulandığında entropisinde düşüş meydana gelir ve alan ortadan kaldırıldığında spinler yeniden gelişigüzel yönelir, manyetik entropi artar ve örgü (lattice) entropisiyle numunenin sıcaklığı azalır. Sabit basınç altında manyetik bir katının entropisi, $S(T,H)$, üç farklı entropi toplamı cinsinden yazılabilir.

$$S(T,H) = S_M(T,H) + S_L(T) + S_E(T) \quad (2.1)$$

Burada, S_M manyetik, S_L örgü ve S_E elektronik entropiyi göstermektedir. Bu durumu açıklayabilmek ve manyetokalorik etkinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmak amacıyla, ısısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropisini sıcaklıkla değişiminin manyetik alana bağlılığını veren eğri Şekil 2.2'de verilmiştir [10].



Şekil 2.2. Isısal olarak yalıtılmış bir sistemin entropi - sıcaklık değişiminin manyetik alana bağlılığını gösteren S-T eğrisi [3]

Şekil 2.2’de $S_{\text{topl}}\text{am}$, S_{m} ve $S_{\text{L+E}}$ entropilerin bir manyetik alanın varlığında (H1) ve yokluğunda (H0) değişimi açıkça görülmektedir. Manyetik alanın yokluğunda sıcaklık; T_0 ’dan T_1 ’e yükselir ve adyabatik sıcaklık değişimi $T_{\text{ad}} = T_1 - T_0$ olur.

Manyetokalorik etkiyi ifade etmenin bir başka yolu da izotermal manyetik entropi değişimidir. ($S_{\text{M}} = S_1 - S_0$). Şekil 2.4 açıkça göstermektedir ki, manyetik alan arttığında manyetik düzen de artmaktadır. T_{ad} (T, H) pozitifdir ve manyetik katının ısınmasına neden olur. S_{M} (T,H) ise negatiftir. T_{ad} ve S_{M} nin işaretleri manyetik alanın varlığı ve yokluğuyla değişir. Sonuç olarak Şekil 2.2’e göre manyetik bir malzemenin manyetik entropisi;

$$S_{\text{M}}(T)_H = [S(T)_{H1} - S(T)_{H0}]_T \quad (2.2)$$

Şeklinde değişir. Ayrıca yine Şekil 2.4’den görüleceği üzere manyetik bir malzemenin adyabatik sıcaklığı ise;

$$\Delta T_{\text{ad}}(T)_{\Delta H} = [T(S)_{H1} - T(S)_{H0}]_S \quad (2.3)$$

şeklinde değişir.

Adiyabatik sıcaklık değişimi (T_{ad}) ve izotermal manyetik entropi değişimi (S_M) terimleri sabit basınç ve sabit sıcaklık altında manyetizasyon, manyetik alan şiddeti ve ısı kapasitesi terimleriyle ilişkilidir. Temel Maxwell eşitliğine göre [10];

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \quad (2.4)$$

şeklinde bir ilişki kurulabilir. Bu eşitliğin integrasyonu ile;

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dS_M(T,H)_T = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH \quad (2.5)$$

elde edilir.

Genel olarak sabit bir x parametresi altında ısı kapasitesi (C);

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_X \quad (2.6)$$

ile tanımlanır. Burada δQ , sistemin sıcaklığında bir dT kadarlık artış olduğunda ısı miktarındaki değişimi gösterir. Ayrıca termodinamiğin ikinci yasasına göre;

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.7)$$

ile verilir. Sonuç olarak eşitlik 2.6 ve eşitlik 2.7 nin birleşiminden sabit alan altında ısı kapasitesi;

$$\left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{C(T,H)}{T}\right)_H \quad (2.8)$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial T}\right)_H dT + T \left(\frac{\partial S(T,H)}{\partial H}\right)_T dH \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 2.4, eşitlik 2.8 ve eşitlik 2.9 kullanılmasıyla adiyabatik şartlar altında ($TdS=0$) çok küçük bir adiyabatik sıcaklık artışı;

$$dT = - \left(\frac{T}{C(T,H)} \right) \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.10)$$

şeklinde elde edilir. Burada dT , dH manyetik alanından dolayı malzemenin sıcaklığındaki artışı temsil etmektedir. Ayrıca eşitlik 2.10'a göre adiyabatik sıcaklık artışı, doğrudan doğruya T mutlak sıcaklığı ve sabit alan altında manyetizasyonun sıcaklıkla değişimiyle doğru orantılıdır. Fakat ısı kapasitesiyle ters orantılılık gösterir. Eşitlik 2.10'un integrasyonu alınarak manyetokalorik etkinin büyüklüğü;

$$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H} = \int_{H_0}^{H_1} dT (T,H) = - \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T,H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.11)$$

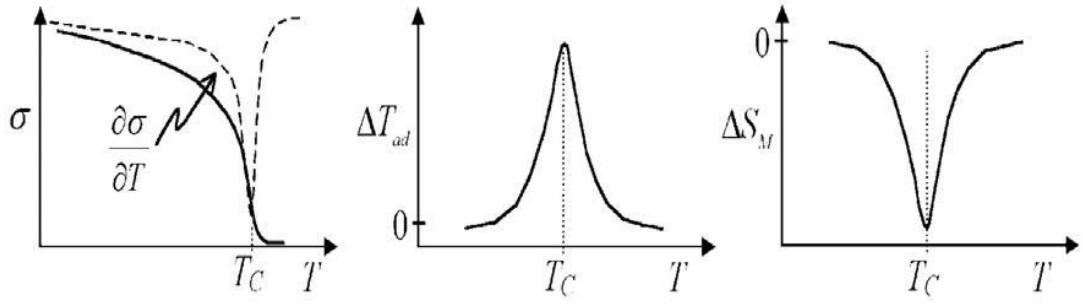
olarak bulunur [1].

Hem $\Delta S_M(T)_{\Delta H}$ hem de $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H}$ sıcaklığa ve ΔH 'ye bağlıdır.

Her iki manyetokalorik etkinin karakteristik davranışı malzemenin özelliklerine bağlıdır. Bundan dolayı deneysel ölçümler olmaksızın bu davranışlara ilişkin bilgilerin kestirilmesi çok zordur [32].

Bir katının sahip olduğu entropi çeşidi o katının özelliklerine bağlıdır. Toplam entropi değişimi, S , hesaplanırken S_M , S_L ve S_E entropilerin katkıları düşünülmelidir. Ancak, S_L ve S_E entropilerin alana bağlılığın olmadığı düşünülürse veya ihmal edilecek kadar küçük olduğu kabul edildiğinde eşitlik 2.5'te verilen $S_M(T)_H$ entropi değişimi, katının toplam entropi değişimine (S) eşit kabul edilebilir [11,12,33].

Eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.11'in mutlak değerleri ile ifade edilen manyetokalorik etki Curie sıcaklığı (T_c) olarak bilinen manyetik geçiş sıcaklığında en büyük değerini alır. Bu durum manyetik geçiş sıcaklığında $\partial M (T,H)$ değişiminin maksimum olmasından kaynaklanmaktadır. Ferromanyetik malzemeler için bu durum Şekil 2.5'de gösterilmektedir [12].



Şekil 2.3. Ferromanyetik bir malzemenin manyetokalorik etkisinin (T_{ad} ve S_M) ve manyetizasyonunun sıcaklığa bağlılığı [13].

Şekil 2.3'den de görüleceği üzere manyetizasyon, T_c sıcaklığında hızlı bir değişim göstermektedir. Ayrıca T_c sıcaklığında manyetokalorik etki eşitlik 2.5 ve eşitlik 2.11'de tanımlandığı gibi izotermal manyetik entropi değişimi olarak negatif bir pik verirken adiyabatik sıcaklık değişimi olarak pozitif bir pik vermektedir.

2.1. Manyetokalorik Etkinin Ölçülmesi

Manyetokalorik etkinin ve manyetik entropi değişiminin ölçüm metotlarını iki ana grupta toplayabiliriz. Birinci olarak, manyetokalorik etki doğrudan teknikler kullanılarak ölçülebilir [34]. İkinci olarak ise, manyetizasyon veya ısı kapasitesi ölçümleri kullanılarak dolaylı tekniklerle hesaplanabilir [3,4,34]. İster doğrudan isterse dolaylı teknikler kullanılsın ölçümler veya hesaplamalar, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu şeklindedir. Karşılaştırmalı olarak ele alındığında her iki tekniğinde birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Doğrudan ölçme teknikleri yalnızca manyetokalorik etkinin bir tek ölçümünü (adiyabatik sıcaklık değişimini) verir. Sıcaklık değerleri, verilere herhangi bir işlem uygulanmadan bulunur ve manyetokalorik etki iki sıcaklık değeri arasındaki fark alınarak kolayca elde edilir. Ancak doğrudan ölçme, genellikle zaman gecikmelerine sahiptir ve sıcaklığın küçük değişen adımları için bunu ölçmek oldukça güçtür. Doğrudan ölçme işleminde ölçüm cihazları iyi kalibre edilmemişse veya malzeme iyi bir şekilde izole edilmemişse, büyük deneysel hatalar kaçınılmaz hale gelir. Doğrudan MCE ölçümü ile yalnızca adiyabatik sıcaklık değişimi belirlenirken, dolaylı MCE ölçümleri, deneysel dolaylı ısı kapasitesi verileri kullanılarak, hem $T_{ad}(T)_H$ hem de $S_M(T)_H$ nın hesaplanmasına izin verir yada sadece deneysel

manyetizasyon ölçümleri kullanılarak $S_M(T)_H$ 'nın tek başına hesaplanmasına olanak verir. Dolaylı ölçme herhangi bir sıcaklık aralığında pratik sonuçlar vermektedir. Ancak, MCE'nin hesaplanması için deneysel verilerin işlenmesi gerekir [35].

2.1.1. Doğrudan Ölçümler

a) Değişen Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Doğrudan ölçüm tekniğinde numunenin termal olarak izole edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu teknikte termal olarak yalıtılmış bir numunenin başlangıçtaki sıcaklığı, başlangıçtaki bir alanda ölçülür ($T_i(H_i)$). Daha sonra alan, başlangıç değerinden (H_i) son değerine (H_f) çıkarılarak numunenin son sıcaklığı ($T_f(H_f)$) ölçülür. Bu iki alan değeri kullanılarak elde edilen sıcaklık değerlerinin farkı alınır ve adiyabatik sıcaklık değişimi bulunur.

$$\Delta T_{ad}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad (2.12)$$

Burada adiyabatik sıcaklık değişimi, verilen bir ΔH alan değişimi için başlangıç sıcaklığının (T_i) bir fonksiyonudur. Numuneye uygulanan manyetik alanın formu, alan uygulanırken yada alan ortadan kaldırılırken, puls şeklinde veya $\sim 10\text{kOe/s}$ lik manyetik alan değişim oranına sahip basamaklar şeklindedir [14].

Bir elektromagnet kullanılarak alanın switch-on tekniğiyle oluşturulması ve ortadan kaldırılması ile doğrudan ölçüm metodu, ilk olarak 1926 yılında Weiss ve Forrer tarafından önerilmiştir. Daha sonra 1969 yılında Clark ve Callen bu tekniği çok güçlü manyetik alan altında (110 kOe'in üzerinde) yitrium demir çekirdek kullanarak ilk ölçümleri yapmışlardır [35]. Her iki çalışmada da sıcaklığı ölçmek için birer termoçift kullanılmıştır. 1988 yılında Green aynı metodu kullanmış fakat daha yüksek alanlara çıkabilmek için elektromagnet yerine süperiletken bir selenoid kullanmıştır [15,36].

b) Statik Manyetik Alan Altındaki Ölçümler

Bir elektromıknatıs tarafından üretilen alan yaklaşık 20 kOe kadardır. Fakat bir süperiletken selenoid kullanılması halinde bu alan değeri 100 kOe' in üzerine çıkarılabilir [11,37,38]. Doğrudan ölçmede switch-on tekniği kullanılacak olursa elektromıknatısların istenilen alan değerine ulaşabilmesi için birkaç saniye geçmesi gerekir. Oysa ki, süperiletken selenoid kullanıldığında bu zaman birkaç dakikaya ulaşır. Alanın artması ve istenen değere ulaşması için geçen sürede numunenin manyetokalorik davranışı nedeniyle bir ısı dağılımı meydana gelir. Bu istenmeyen durumun ortadan kaldırılması amacıyla 1988 yılında Tishin tarafından [16] yapılan gözlemler, 30 K'in üzerindeki sıcaklıklar için alanın istenilen değere ulaşma süresinin 10 s. den daha büyük olmaması gerektiğini ortaya koymuştur. 10-20 K arasındaki sıcaklık bölgesinde bu süre termocouplarda meydana gelen ısı kayıplarından dolayı birkaç kat daha küçük olmak zorundadır. Bütün bu sınırlamalardan dolayı, MCE'in switch-on tekniğiyle ölçülmesi zordur ve süperiletken selenoidin kullanılması durumunda ise imkânsız hale gelmektedir [39]. Uygulanan alanın istenilen değere ulaşması için geçen süreyle ilişkili olan bu zorlukların aşılabilmesi amacıyla, bir süper iletken selenoidin statik manyetik alanının içine numunenin hızlı bir şekilde yerleştirilmesi mantığına dayanan statik manyetik alan tekniği, ilk olarak 1985 yılında Nikitin [17,18], 1987 yılında Gopal [19] ve 1988 yılında Tishin [16] tarafından geliştirilmiştir. Bu tekniğe göre numune başlangıçta selenoidin dışındadır ve selenoid istenilen alan değerine ulaştığında numune hızlı bir şekilde ($\sim 1s.$) selenoidin merkezine yerleştirilir ve sıcaklığı ölçülür.

2.1.2. Dolaylı Ölçümler

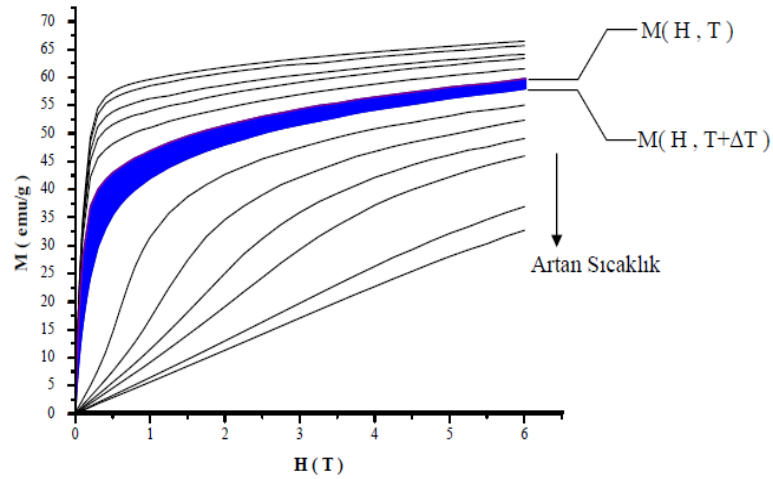
Teknolojik uygulamalarda kullanılacak malzemelerin üretiminde ve özelliklerinin geliştirilmesinde, manyetik alan altında, entropi değişiminin hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Doğrudan ölçüm yöntemi ile yalnızca T_{ad} ölçülebilirken, dolaylı ölçüm yöntemleri, hem T_{ad} hem de S_M 'in hesaplanmasını sağlamaktadır. Mıknatıslanma ölçümlerinden sadece S_M hesaplanabilirken, manyetik alanın varlığında ya da $H=0$ iken, ısı kapasitesi ölçümleri S_M 'nin ve T_{ad} 'nin birlikte

hesaplanmasına olanak vermektedir. Her iki yöntemin artıları ve eksileri bulunmaktadır [21,40].

- Miknatıslanma ölçümleri, ısısal ölçümlere göre daha hızlı ve daha ekonomiktir. Bu yöntemle, çok sayıda örnek kolaylıkla ölçülmektedir. Örnek yüzeyi ve geometrisinden bağımsız olarak ölçüm yapılabilmektedir.
- Sıcaklığa ve alana bağlı ısı kapasitesi ölçümleri, teknolojik uygulamalar için adyabatik sıcaklık değişiminin bulunmasına izin vermektedir. Isısal ölçümler daha uzun sürmekte ve pahalı olmaktadır. Bu ölçümlerde, örnek yüzeyinin, ısı iletkenliğinin sağlanabilmesi için düz olması ve örnek geometrisinin belirli olması gerekmektedir [41].

a) Manyetizasyon Ölçümleri

Deneysel izotermal manyetizasyon ($M(H)$) verileri ile manyetik entropi değişimi (S_M) eşitlik 2.5 kullanılarak hesaplanabilmektedir. Eşitlik 2.5'in istenilen sıcaklık ve manyetik alan aralığında nümerik olarak integrasyonu ve $(\partial M/\partial T)$ türevi hesaplanabilir. 1993 yılında McMichael [23] S_M nin nümerik olarak hesaplanabilmesi için denklem 2.14 önermiştir.



Şekil 2.4. Manyetik entropi değişiminin (S_M) M-H eğrileri arasında alan alandan hesabı [1]

Eşitlik 2.5 yalnızca ikinci düzenleniş faz geçişine sahip sistemler için kullanılır. Bunun nedeni birinci faz geçiş bölgesinde $\partial M/\partial T$ türevi sonsuza gitmektedir. Şekil 2.4'de LaCaMnO yapısı için tipik bir paramanyetik-ferromanyetik sıcaklık bölgesine

düşen M-H verileri verilmiştir ve bu eğriler kullanılarak manyetik entropi değişiminin (S_M) hesabı gösterilmiştir. Buna göre iki farklı sıcaklık aralığında bulunan (T ve $T + \Delta T$) M-H eğrileri arasında kalan alan hesaplanarak ($T + \Delta T/2$) sıcaklık aralığına karşılık gelen

S_M değişimi aşağıdaki verilen Eşitlik 2.14'e göre bulunabilir. Bu hesaplama yöntemi Eşitlik 2.13 te verilen nümerik hesabın eşitidir.

$$\Delta S_M \left(T + \frac{\Delta T}{2}, H \right) \approx -\frac{1}{\Delta T} \times \text{Alan} \quad (2.13)$$

$$|\Delta S_M| = \sum_i \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_i} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_i \quad (2.14)$$

Manyetik entropinin nümerik olarak hesaplanabilmesinin bir diğer yolu ise, farklı manyetik alanlar altında alınan deneysel M-T eğrilerini kullanmaktır. Bunun için aşağıda verilen Eşitlik 2.15 kullanılmaktadır. Deneysel manyetizasyon ve ısı kapasitesi verileri kullanılarak MCE'nin adiyabatik sıcaklık değişimi (ΔT) yoluyla hesaplanması ilk olarak 1997 yılında Tishin tarafından [16] eşitlik 2.11 kullanılarak verilmiştir. Eşitlik 2.11'in çözümünden manyetokalorik etki (MCE);

$$\Delta T(T, H) = -\frac{T}{C(T, H)_H} \Delta S_M(T, H) \quad (2.15)$$

Olarak belirlenir.

b) Isı kapasitesi ölçümleri

Sabit manyetik alan ve basınç altında yapılan, sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi ölçümleri, malzemenin manyetokalorik özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi vermektedir. Isı kapasitesi verileri kullanılarak, toplam entropi, şu şekilde hesaplanmaktadır [42]:

$$S(T,H) = \int_0^T \frac{C(T,H)}{T} dT + S_0 \quad (2.16)$$

$C(T_1,H)$, T_1 sıcaklığı altındaki ısı kapasitesi verilerinden entropiye gelen katkı, T_1 ile T arasında ölçülen ısı kapasitesi veri noktalarının sayısıdır. $\sigma C(T,H)$ ısı kapasitesi değerindeki belirsizlik olmak üzere, toplam entropi hesabındaki hata oranı yapılan çalışmalarda kullanılan kalorimetreye göre değişmekte ve ~0.5% hata bulunmaktadır. Ancak 10K altında ve 300K'nin üstünde yapılan çalışmalarda, hata yüzdesinde artış görülmektedir.

c) Isı kapasitesi ve mıknatıslanma ölçümlerinin birlikte kullanılması

MAXWELL'in denklemleri ve denklem (2.15)'in birlikte kullanımı sonucunda adiabatik sıcaklık değişimi, denklem (2.16) ile verilmektedir. Ancak integralin değeri, $C(T,H)$ ile $M(T,H)$ aynı koşullarda ölçülmediği için sayısal yöntemlerle hesaplanamamaktadır. Isı kapasitesi ölçümleri, mıknatıslanma ölçümlerine göre daha yavaştır. Sabit alandaki ısı kapasitesi ölçülerek, $T/C(T)$ 'nin değişimi sabitlenirse, Denklem (2.16)'deki gibi yazılabilir. Bu denklem yalnızca ısı kapasitesinin geçiş sıcaklığı yakınlarında manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olmadığı öngörüsü altında geçerlidir ($C_p(0,T) = C_p(H,T)$). T 'nin $C_L(T)^1$ ile çok hızlı değiştiği durumlarda ve manyetik faz geçiş sıcaklığı yakınlarında $C_M(T)$ 'in hızlı değiştiği durumlarda bu bağıntı kullanılamamaktadır. Aynı zamanda herhangi bir alandaki ve sıfır alandaki ısı kapasitesi verileri ile hesaplanabilmektedir [20,43].

3. MANYETODİRENÇ:

Manyetodirenç (MR), dış bir manyetik alanın etkisi altında malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen görece değişiklik olarak tanımlanır. Genellikle aşığıdaki eşıitlikle verilir [44].

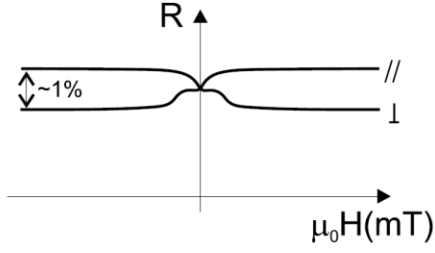
$$\%MR = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\%MR = \left[\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

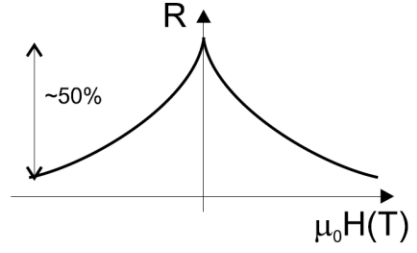
Burada ρ_H belli bir manyetik alan altındaki direnç değerini ve ρ_0 ise sıfır manyetik alan altındaki direnç değerini göstermektedir. MR, direnç değerindeki artma ve azalmaya bağlı olarak pozitif ve negatif değerler alabilmektedir.

Bütün metaller manyetodirenç özelliği sergilemektedir ancak bu değişim oldukça küçük düzeyde (yüzde birkaç) kalmaktadır. Manyetik bir doğaya sahip olmayan Au gibi elementler küçük MR etki göstermektedir fakat bu değer, Fe ve Co gibi ferromanyetik elementlere göre, biraz daha fazladır (%15). MR etki sınıflandırılırken malzemelerin farklı manyetik sınıflara ait olması belirleyici bir durum oluşturmaktadır. Malzemelerin anizotropi sabitleri, kristal yapıları, kompozisyonları, saflıkları ve yapıdaki atomik düzenlerin uzunlukları gibi fiziksel özellikler MR etki üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Dolayısıyla malzemelerde farklı özellikler sergileyen MR davranışları görülmektedir. Şekil 3.1’de bu farklı MR davranışları şematik olarak gösterilmektedir [17,18,45]. Şekil 3.1’de görülen anizotropik, ordinary ve colossal manyetodirenç malzemenin iç doğasının sonucu olarak ortaya çıkarken; giant ve tunnelling manyetodirenç özellikleri malzeme üzerindeki dış etkilerin baskısıyla ortaya çıkmaktadır [46].

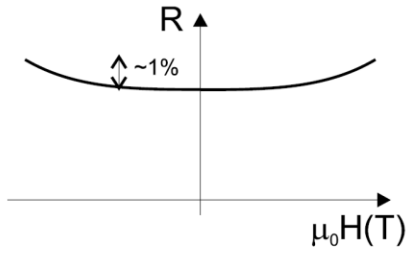
a) Anisotropic MR



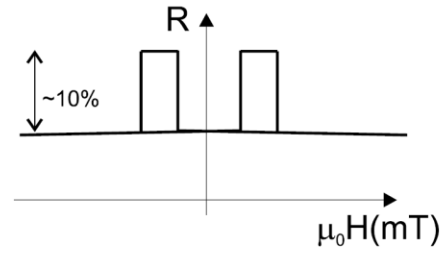
d) Colossal MR



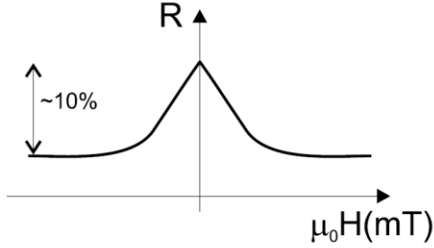
b) Ordinary MR



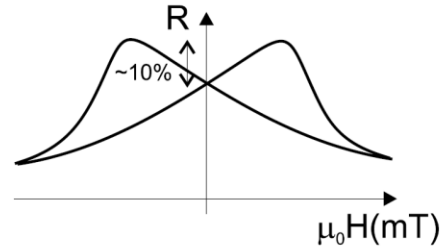
e) Tunnelling MR



c) Giant MR

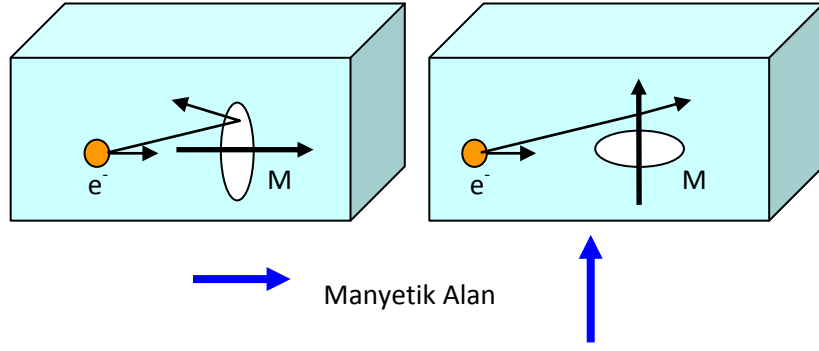


f) Tunnelling MR (bulk)



Şekil 3.1. En genel bazı manyetodirenç (MR) türlerinin şematik gösterimi[46].

Şekil 3.1 a'dan da görüldüğü üzere anizotropik manyetodirenç oldukça düşük düzeyde kalan bir % değişimi vermektedir. Anizotropik manyetodirenç (AMR), uygulanan elektrik akımının numunenin iç manyetizasyonuna paralel veya dik olduğunda ortaya çıkan bir manyetodirenç türüdür. Bu manyetodirenç türü, iç manyetizasyonun uygulanan alan yönünde kolayca yöneldiği ferromanyetik (FM) malzemelerde ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.2'de bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Anizotropik manyetodirenç (AMR)'in orijininin şematik gösterimi [47].

Anizotropik manyetodirençin % değişimi aşağıda verilen Eşitlik 3.3 ile ifade edilir.

$$AMR(\%) = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}} \quad (3.3)$$

“Giant Magnetoresistance” (GMR) ilk olarak “Moleküler Beam Epitaxy” yöntemiyle üretilen Fe/Cr/Fe sandviç yapılarında ve Fe/Cr tabakalarında gözlenmiştir. Bunun yanında GMR etki homojen dağılıma sahip olmayan amorf ve cluster yapılarında da gözlenen bir manyetodirenç türüdür (şekil 3.1c). Amorf ya da granül yapıya sahip manyetik sistemlerde spinleri birbirlerine antiparalel yönelim gösteren grainler mevcuttur. Bunun sonucu olarak minimum iletkenliğe sahip yapılar oluşur. Manyetik alan etkisiyle bu antiparalel grainler paralel bir düzenlenişe zorlanır. Böylelikle iletkenlik artarak büyük MR etki gösterirler [32,47,48].

Diğer bir MR malzeme polikristal mixed-valance manganitlerin ($A_{1-x}A'_xMnO_3$) yapılarıdır. Bu tür yapılarda gözlenen MR etkinin orijini, GMR etkiyi yaratan sebeplerden oldukça farklı olduğundan ve meydana gelen %MR değişimi de büyük farklılıklar taşıdığından, gözlenen manyetodirenç etki “Colossal Magnetoresistance” (CMR) olarak adlandırılmıştır.

Colossal magnetodirenç (CMR) genellikle aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\%CMR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} \times 100 \quad (3.4)$$

Son olarak GMR ile CMR arasındaki farkı şöyle özetleyebiliriz:

GMR etki malzemenin üzerinde etkili olan dış parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve T_c sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kendini gösterir. Diğer taraftan, CMR etki malzemenin iç parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır ve yalnızca T_c sıcaklığına yakın bölgede, metal-yalıtkan geçiş sıcaklığında kendini gösterir. Bunun sonucu olarak CMR etki, ferromanyetik olarak doyuma ulaşmış malzemede ani ve hızlı bir düşüş göstermektedir [49-52].

Manyetodirenç ölçümlerinin teorik olarak hesaplanabilmesi için bazı teorik modeller geliştirilmiştir. Bu modeller şunlardır:

3.1. Teorik modeller

3.1.1. Düşük sıcaklık bölgesi

Metal – Yarı iletken geçiş sıcaklığının (T_{MI}) altındaki metalik bölgede direnç ,

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \quad (3.5)$$

eşitliğiyle uyumlu şekilde değişmektedir. Burada ρ_0 terimi, domain/grain yapısına bağlı direnç, $\rho_2 \cdot T^2$ terimi, elektron-elektron saçılmasına bağlı elektriksel terim, $\rho_{4.5} \cdot T^{4.5}$ terimi ise; elektron-elektron, elektron-magnon ve elektron-phonon saçılmasına bağlı terimdir [50].

3.1.2. Yüksek sıcaklık bölgesi

LaCaMnO numunesinde gözlenen direnç ve colossal manyetodirenç (CMR) davranışının anlaşılabilmesi için geliştirilmiş modeller bulunmaktadır. Bu modeller;

Termal Aktivasyon (TA) Modeli, Small Polaron Hopping (SPH) Modeli ve Variable-Range Hopping (VRH) modeli şeklinde sıralanabilir [18].

a) Termal Aktivasyon Modeli :

Bu model genel olarak; bant aralığı (E_g) ve mobilitenin etkisini açıklamak için kullanılır. Bu Model Arrhenius Yasası ile açıklanır:

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \exp [E_g/2kT] \quad (3.6)$$

Arrhenius Yasası genel bir yaklaşım için oluşturulmuştur. Gerçekte; direnç, sıcaklığa bağlı olarak değişen hareketlilik ile de yakından ilişkilidir [19].

b) Düşük Polaron Sıçrama Modeli (Small Polaron Hopping - SPH)

Küçük polaron hareketleri termal hareketliliğin en yakın yol göstericilerindedir. Şöyle ki eğer bir polaron E_a enerjisi yakın local bir enerjiye sahipse, bu enerjiyi düşürmek için bir başka bölgeye hareket eder [20,21]. TMI sıcaklığının üstündeki bölgede numunenin direnci, sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. Bu durum, yapıda yük taşıyıcıların sahip olduğu termal uyarılma enerjisinin düşmesiyle açıklanabilir. TMI sıcaklığının üstünde yapıda mevcut olan iletkenlik polaron hareketleriyle açıklanmaktadır [51]. Polaronlar yapı içinde birbirlerinden bağımsız polarize olmuş küçük bölgelerdir. Polaron sıçramaları termal enerji azaldıkça azalmakta ve direnç TMI sıcaklığına kadar artmaktadır. Sıcaklık düşmeye devam ettikçe numunenin kor spinlerinin manyetik momentleri arasındaki manyetik etkileşimler artarak daha düzenli bir yapı oluşmaya başlar. Bu noktada direnç değerinde bir maksimum gözlenmektedir. Bu model hem adyabatik hem de adyabatik olmayan şartlarda kullanılabilir [52].

TMI sıcaklığının üstünde numunedeki iletkenlik, polaron hareketiyle açıklanabildiğinden ve deneysel RT eğrilerimiz SPH modeli ile uyumlu sonuçlar verdiğinden, direncin sıcaklığa bağlılığı küçük-polaron sıçraması modeli kullanılarak incelenir. Bu modele göre direnç değeri [19,21],

$$\rho(T) = A.T. \exp [E_a/k_B T] \quad (\text{adyabatik şartlarda}) \quad (3.7)$$

$$\rho(T) = A.T^{3/2}. \exp [E_a/k_B T] \quad (\text{non-adyabatik şartlarda}) \quad (3.8)$$

Geçerlidir [52].

c) Variable Range Hopping Modeli :

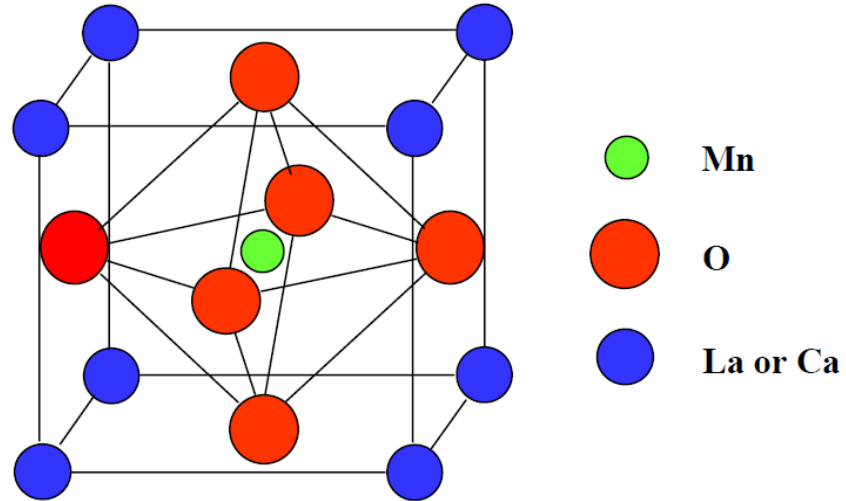
Eğer bir elektronun termal enerjisi en yakın komşusunun enerjine ulaşmak için yeterli değil ise, elektron küçük bir potansiyel farkı ile uzak bir bölgeye geçer. Bu fiziksel değişimi Mott denklemi ile şöyle açıklayabiliriz:

$$\rho = \rho_{\infty} . \exp [T_0/T]^{1/4} \quad (3.9)$$

VRH modeli aslında bir elektronun farklı bir local bölgeye sıçraması ile daha temel şekilde anlatılabilir [52].

4. MANGANİTLERİN KRİSTAL YAPISI VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ:

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ alaşımı genel formülü ABO_3 olarak bilinen perovskite ailesinin bir üyesidir. Burada A ve B metalik katyonları temsil etmektedir. Perovskite manganitlerde A yerine La, Pr, Nd gibi üç değerlikli nadir toprak elementleri (örneğin LaMnO_3) veya Ca, Sr, Ba gibi iki değerlikli alkalin grubu elementler (örneğin CaMnO_3) yer almaktadır [1,16,27,53]. Katkılanmış manganitlerde ise A ile gösterilen yerde hem üç değerlikli nadir toprak elementleri hem de iki değerlikli alkalin grubu elementler aynı anda belirli oranlarda bulunmaktadır (örneğin $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$). Bu nedenle katkılanmış manganitlerde A ile gösterilen yere iki ve üç değerlikli katyonlar yerleştiği için bunlar genel olarak A-site iyonlar olarak adlandırılır. B yerine yerleşen Mn gibi geçiş metalleri ise B-site iyonlar olarak adlandırılır. Yapıda oksijenler O^{2-} durumundadır. Mn ler ise Mn^{3+} ve Mn^{4+} olmak üzere iki farklı oksidasyon durumuna sahip olabilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi küpün merkezinde A metalik iyonu köşelerdeki oktahedronlar tarafından sarılmış durumdadır. Bu oktahedronların merkezinde ise daha küçük olan B metalik iyonları bulunmaktadır. Oktahedronların köşelerinde ise oksijen iyonları yer almaktadır [1,54,55].



Şekil 4.1: Perovskite yapı [22]

4.1 Tolerans Faktörü:

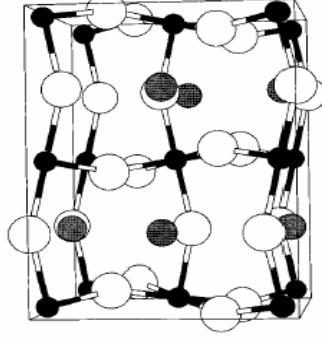
Bazen iyonlar denge halinde birbirine değmekte olan küreler gibi davranırlar. Yapının iki değerlikli bir iyon ile katkılanması durumunda, iyonlar arasında iyonik yarıçapların uyuşmazlığına bağlı olarak yapının simetrisinde birtakım bozulmalar meydana gelir [9,15,36]. Yapıda meydana gelen bu bozulmaların iyonik yarıçaplara nasıl bağlı olduğu ve bozulmanın derecesinin ne olduğu ilk olarak Goldschmidt tarafından araştırılmıştır ve yapılan incelemeler sonucunda ideal kübik yapıda a ile verilen birim hücre parametresi yapıdaki iyonik yarıçaplara $a = \sqrt{2}(r_A + r_O)$ ve $a = 2(r_B + r_O)$ şeklinde bağlı olduğu bulunmuştur [8]. Bu iki ifadenin birbirine oranı Goldschmidt tolerans faktörü olarak adlandırılan büyüklüğü vermektedir.

$$t = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)}$$
$$\langle r_A \rangle = \sum x_i r_i \quad \langle r_B \rangle = \sum x_j r_j \quad (4.1)$$

Burada $\langle r_A \rangle$ ve $\langle r_B \rangle$ sırası ile A-site ve B-site iyonlarının ortalama iyonik yarıçaplarını göstermektedir. Yapı B-O-B arasındaki açı 180 derece iken ideal yapıdadır [20]. Tolerans faktörü kristal yapının geometrisi ile alakalı bir büyüklük olup yapıdaki bozulmaların derecesini vermektedir. İdeal kübik perovskitelerde $t = 1$ değerine eşit olup Mn-O-Mn bağ açısı 180 dereceye eşittir. Bazı durumlarda katkılanan iyonun yarıçapı küpün merkezini dolduramayacak kadar küçük olabilir. Bu durumda oksijen iyonları merkeze doğru kayma eğilimi gösterir ve d_{A-O} bağ uzunluğu azalır, bu aynı zamanda d_{Mn-O} bağ uzunluğunun da değişmesine neden olur. Böylece tolerans faktörü birden daha küçük bir değer alır ($t < 1$). A-site iyonlarının ortalama yarıçaplarının küçülmesi Mn-O-Mn bağ açısının 180 dereceden daha küçük bir değer almasına neden olur. Bağ açısındaki bu düşme yük taşıyıcılarının Mn den Mn ye olan hopping genliğinin (hareketliliğinin) düşmesine neden olur. Eğer tolerans faktörü birden çok az küçük ise yapı rombohedral bozulmaya uğrar. t nin daha düşük değerlerinde yapı ortorombik kristal simetrisine sahip olur [1].

La^{3+} ve Ca^{2+} iyon yarıçapları sırasıyla 1.216 Å ve 1.18 Å değerindedir. Bunlara bağlı olarak tolerans faktörleri ise $LaMnO_3$ için 0.958 ve $CaMnO_3$ için ise 0.971 şeklinde

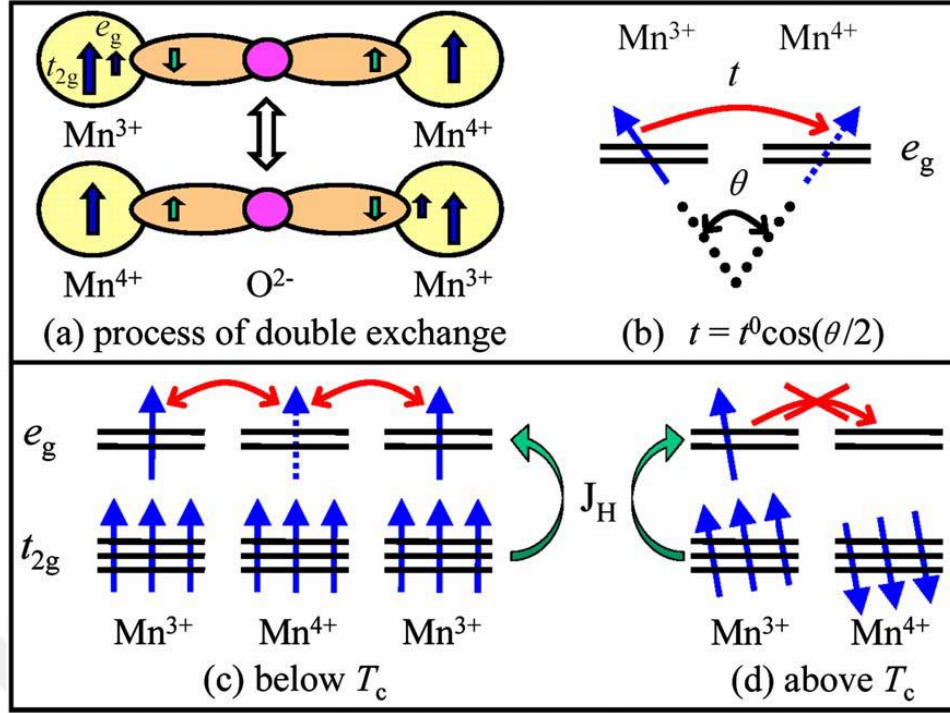
hesaplanmıştır. $x=0.5$ değerinde, $\langle r_A \rangle = 1.198 \text{ \AA}$ ve tolerans faktörü is 0.965 dir. Ortorombik kübik yapının en doğru seçilen birim hücresi Pnma olarak adlandırılır. Pnma örgü yapısı şekil 4.2’de görüldüğü gibi ideal kübik yapıdan elde edilir.



Şekil 4.2: $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ için bir baskı sonucu ideal kübik yapıdan bozulmaya uğramış Pnma birim hücresi (Siyah iyonlar Mangan atomlarını, gri olanlar La ve ya Ca atomlarını, beyazlar ise oksijenleri temsil etmektedir) [23].

4.2. Zener Double Exchange Mekanizması

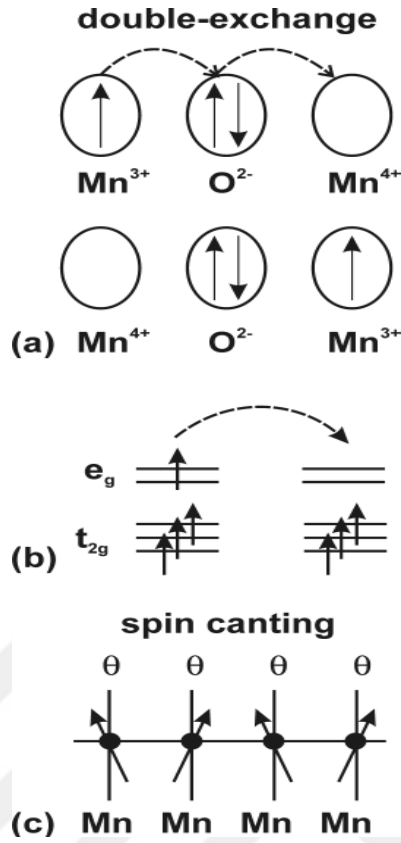
Double exchange mekanizması ilk olarak 1951 yılında Zener tarafından ortaya atılmıştır. $La_{1-x}A_xMnO_3$ sistemi için $x = 0$ durumunda (katkılanmamış) bütün Mn iyonları $Mn^{3+}(t_{2g}^3 e_g^1)$ durumundadır [12,13]. Yapıda La^{3+} iyonları A^{2+} iyonları ile yer değiştiğinde (katkılındığında) Mn iyonlarının bir kısmı (%x kadar) $Mn^{4+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ haline dönüşür. Bu e_g orbitallerinde belirli sayıda (%x kadar) hol yaratılması anlamına gelmektedir [22,24,56]. Double exchange moledine göre Mn^{3+} ün e_g bandında bulunan elektronu O^{2-} nin p-orbitaline oradan da Mn^{4+} nın e_g bandına geçer. Genel olarak bu elektronlar, eğer safsızlıkların yarattığı potansiyelleri ihmal edip bütün pozisyonların aynı potansiyelde olduğunu kabul edersek, bütün kristal boyunca hareket edebilirler. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi serbest e_g elektronlarının spinleri ile lokalize spinler(t_{2g}) arasında güçlü hund kuralı etkileşmesi olduğundan, lokalize spinlerin mevcut magnetik düzenlenişleri e_g elektronlarının hareketlerini etkileyebilir veya tamamen yasaklayabilir [57].



Şekil 4.3: Double exchange mekanizması [4].

4.2.1. Taşıyıcı Yoğunluğu:

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ mixed Valent Manganitlerde katkılama yoğunluğu taşıyıcı konsantrasyonunu ve yük taşıyıcılarını etkiler. Taşıyıcı yoğunluğu, ferromanyetik metal iyonlarındaki $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ dalgalanmasından etkilenir ve Zener'in Double Exchange mekanizmasıyla bağlantılıdır. DE etkileşmesi FM bir düzenlenişi gerektirir [10,58]. Bu durumun altında yatan temel sebep Mn atomlarının kor spiniyle eg bandındaki elektronun spinleri arasındaki güçlü Hund etkileşmesidir. Mn^{3+} ile Mn^{4+} arasında hoping yapacak olan eg elektronun spininin yönelimi, kor spinlerin yönelimine güçlü bir bağlılık gösterir. Hopping yapan eg elektronu spin yönelimini değiştiremeyeceğinden, elektron iletiminin olabilmesi ancak Mn atomlarının kor spinleri arasında ferromanyetik bir düzenlenişle mümkün olabilmektedir. Böylece DE etkileşmesi şekil 4.4'de de görüldüğü gibi, Mn atomlarının spinlerinin birbirlerine paralel olarak yöneldiği bir kristal yapısı verir [59].



Şekil 4.4: DE etkileşmesi ve Mn atomlarının spinlerinin birbirlerine paralel olarak yönelmesi [15,25].

4.3. Süper exchange Mekanizması:

Superexchange etkileşmesi iki üç değerlikli (Mn^{3+} - Mn^{3+}) Mn iyonu veya iki dört değerlikli (Mn^{4+} - Mn^{4+}) Mn iyonu arasında mevcut olan bir exchange etkileşmesidir. Bu nedenle superexchange etkileşmesi tek değerlikli Mn iyonları içeren temel yapılarda ($x = 0$ ve $x = 1$) etkin durumdadır [60]. Bu tür sistemlerde en önemli noktalardan biride magnetik etkileşmeler ve elektronların bir noktadan diğerine transferidir. Bu tür özellikler tanımlanırken elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi kadar elektronların bir noktadan diğerine atlama (hopping) olasılıklarında hesaba katılmalıdır.

Elektronların komşular arasındaki hoppingi lokalize spinlerin antiferromagnetik exchange etkileşmesine neden olur. Bu tür exchange etkileşmesi superexchange etkileşmesi veya kinetik exchange olarak adlandırılır [61].

Gerçek yapılarda her zaman Mn ler arasında ligandlar yani oksijenler vardır. Bu durumda Mn ler arasındaki elektron geçişleri direkt olarak değil oksijenlerin p-orbitalleri aracılığı ile olur. Hemen hemen bütün magnetik yalıtkanlar iki gruba ayrılabilir. Biri Mott-Hubbard yalıtkanlar, diğeri de oksijen p-orbitallerinin de işin içine katıldığı yük transfer yalıtkanlardır [62].

Şekil 4.4’de de görüldüğü gibi oksijendeki p-elektronlarının iki komşu Mn iyonlarına geçişi yük-transfer yalıtkanlarda antiferromagnetik bir etkileşmeye neden olur.

Gerçekte d-elektronları daha zengin orbital yapılarına, farklı orbital yönelimlerine ve kendi aralarındaki farklı overlaplara sahiptir. Bütün bunlar geçiş metallerinin exchange etkileşmelerinde büyük rol oynar ve oldukça farklı magnetik özellikler göstermesine neden olur.

Gerçek yapılarda d-d overlap’ı her zaman p ligand orbitali aracılığı ile olur. Bu durumda bağın geometrisi exchange etkileşmesinde büyük önem taşımaktadır.

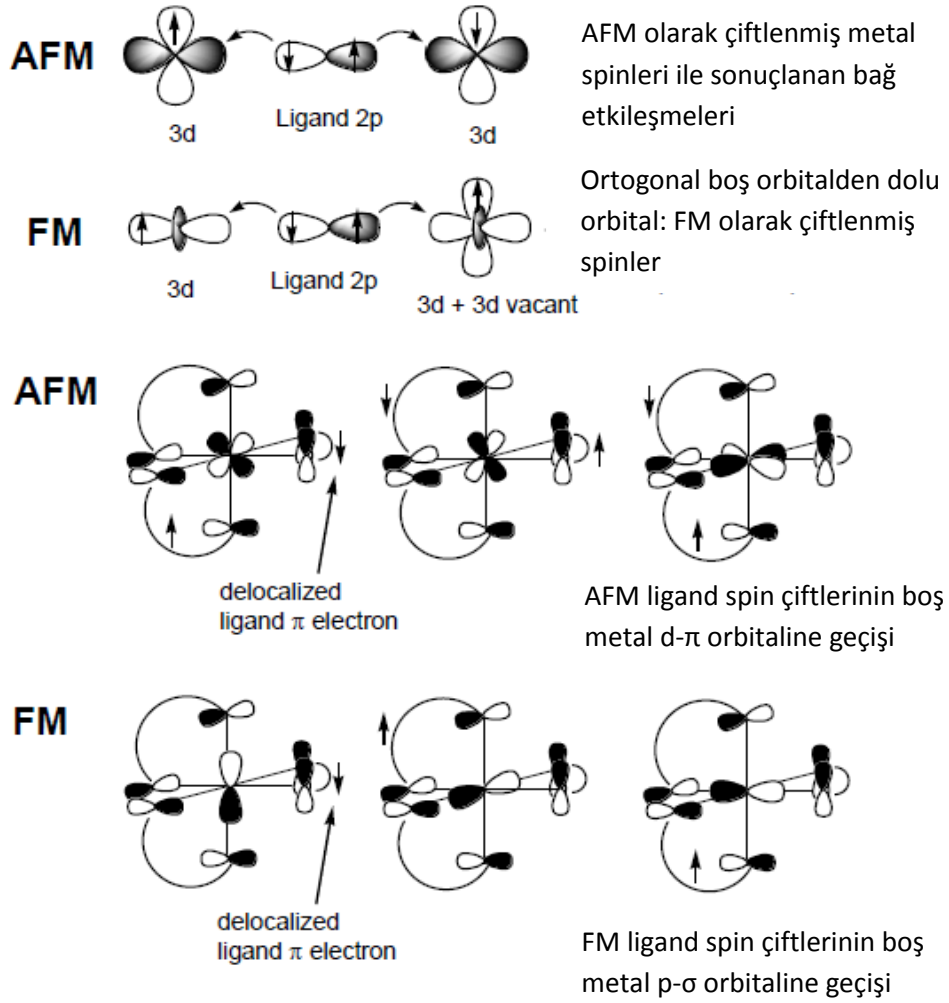
Mn-O-Mn bağ açısı 180^0 olan exchange etkileşmesi vardır. Birinci GKA kuralına göre orbitaller arasındaki 180^0 lik exchange etkileşmesi oldukça güçlü ve antiferromagnetiktir. Bu tür exchange etkileşmesi manganitlerde $x = 0$ durumunda $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ ün z-ekseni boyunca sahip olduğu antiferromagnetik düzenlenişi kolayca açıklayabilmektedir. $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ ün orbital yönelimine bakıldığında z-ekseni boyunca orbitaller d_{z^2} karakterli olup birbirlerine doğru yönelmiş durumdadır.

Superexchange etkileşmesi metal iyonları arasında meydana gelen dolaylı bir exchange etkileşme türüdür. Yani birbirine yakın komşu durumundaki metal elektronları ikisi arasındaki oksijenin p-orbitalleri aracılığı ile etkileşmektedir [63].

Şimdi aynı durumu 90^0 ’lik bağ açısı yapan orbitaller için tartışalım. Bu sefer Mn orbitalleri oksijenin p-orbitallerini kullanarak 90^0 lik bir yol boyunca etkileşmektedirler.

Mn nin d-orbitalleri ile oksijenin p-orbitalleri arasında yük transferi mümkündür. Birbirine dik iki P_x ve P_y orbitalleri 1 ve 2 noktalarında bulunan Mn

lerin d-orbitalleri ile overlap yapabilirler. P_x orbitalindeki bir elektron 1 noktasındaki d-orbitaline, P_y orbitalindeki diğer elektron da 2 noktasındaki d-orbitaline transfer olur. Bu durumda aracılık yapan oksijen iki elektronunu kaybedecektir (veya iki hol kazanacaktır). Mn_1 ve Mn_2 nin spin yönelimlerine bağlı olarak p-orbitallerinde geriye kalan elektronlar paralel veya antiparalel olabilecektir. Hund kuralına göre geriye kalan p elektronlarının (veya hollerin) paralel olmaları tercih edilir. Aynı şekilde Mn_1 ve Mn_2 spinleri de paralel olacaktır. Bu tür bir exchange şekli Mn_1 ve Mn_2 spinleri arasında ferromagnetik bir etkileşmeyi verir. Bu tür etkileşmelerde exchange sabiti, J exchange sabiti ile verilir. İkinci GKA kuralına göre orbitaller arasındaki 90° lik exchange etkileşmesi ferromagnetiktir ve oldukça zayıftır [38,64]. Bu durum yine $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ ün xy-düzlemi boyunca sahip olduğu ferromagnetik düzenlenişi kolayca açıklayabilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi xy-düzleminde bu orbitaller d_{x^2} ve d_{y^2} karakterinde olup birbirine dik olarak yönelmiş durumdadır (şekil 4.5).



Şekil 4.5: Süper exchange etkileşimin farklı fazlarda gösterimi [26].

4.4. Kristal alan şiddeti ve John Teller Etkisi:

“Doğrusal olmayan moleküllerde, eşenerjili orbitaller kararsızdır. Simetrilerini düşürerek enerjilerini azaltırlar” kuramına dayanır. H.A. Jahn ve E.Teller 1937 yılında, eşenerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eşenerjiliğin kalkacağını bildiren bir teorem ileri sürmüştür [65].

Düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda e_g düzeyinde 1 elektron vardır. Bu tek elektron eşenerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Her orbitalinde enerjileri

aynı olduğundan, iki halde eşenerjilidir. Bu nedenle düşük spinli düzgün sekizyüzlü d^7 iyonunda elektronik bir eşenerjilik vardır.

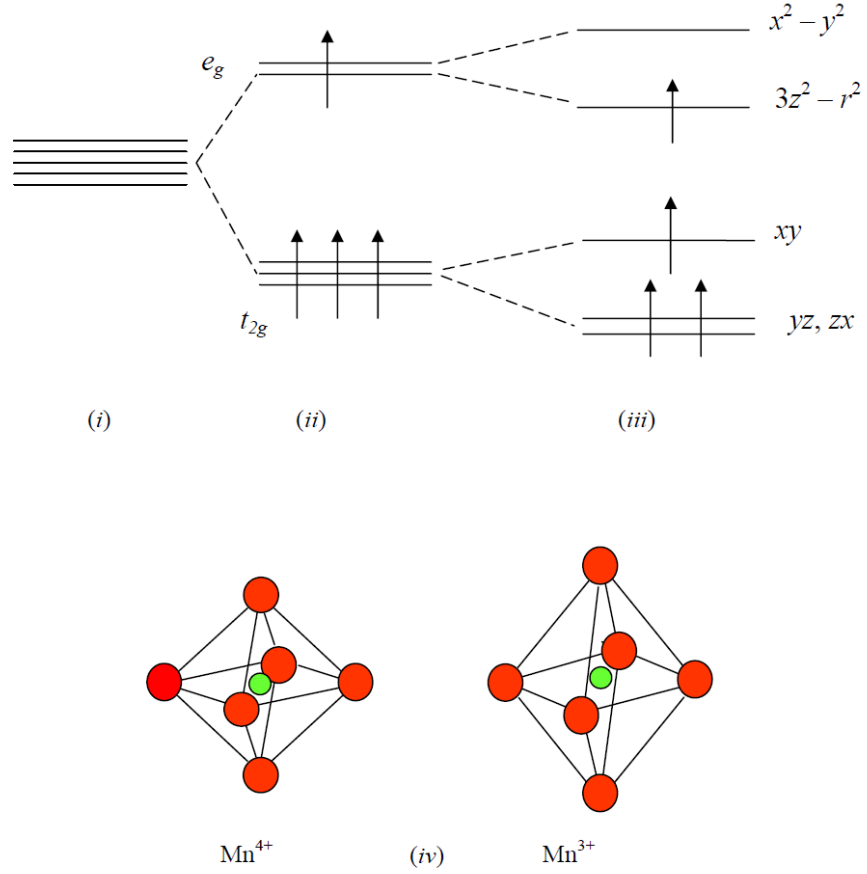
John-Teller enerji yarılması, kristal alan yarılma enerjisi ve elektronların çiftlenme enerjisine oranla çok daha küçüktür. Bu bakımdan bozulma, sistemdeki çiftlenmemiş elektron sayısını değiştirmez [66,67].

Nötr manganın elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ şeklindedir. Elektronlar arası Coulomb itmesini minimize etmek için her bir elektron farklı bir d-orbitalinde ve mümkün olan maksimum spini verecek şekilde yönelirler. Mn kristal içine konulduğu zaman izole edilmiş durumdaki küresel simetri bozulur. Buna bağlı olarak orbital dejenereliği kısmen ortadan kalkmış olur. Bu durum kristal alan içinde seviyelerin yarılması olarak adlandırılır [56,68].

Mn²⁺’ler oksijenlerin oluşturduğu oktahedral simetriye sahip bir kristal alanı içinde bulunmaktadır. Bu alan içinde d-seviyeleri biri üçlü dejenereliğe sahip t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) seviyelerini, diğeri ikili dejenereliğe sahip e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) seviyelerini oluşturacak şekilde ikiye ayrılır. Şimdi bu seviyelere elektron yerleşiminin nasıl olduğuna bakalım. d-orbitalindeki elektron sayısının üç’e kadar olan durumlarda herhangi bir problem yoktur. Elektronlar Hund Kuralına göre spinlerini paralel yaparak her biri t_{2g} seviyesindeki bir orbitale yerleşir. Böylece e_g seviyesi boş kalır. Bu durumda Mn⁴⁺ iyonu toplam $S = 3/2$ kadar spin magnetik momentine sahiptir [68-70].

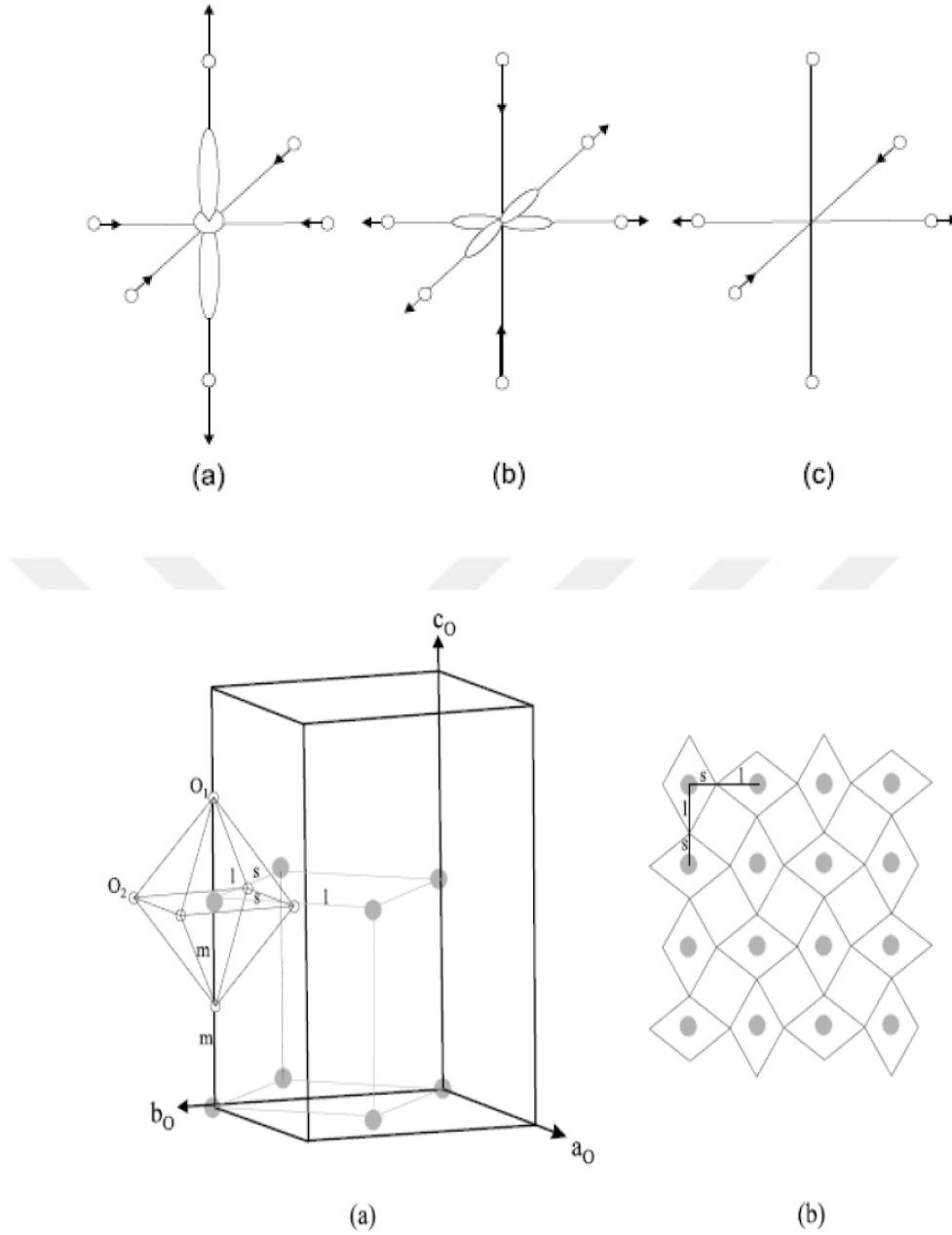
Şekil 4.6’da görüldüğü gibi; elektron sayısı dört olduğu zaman elektronların yerleşiminde bazı problemler ortaya çıkabilir. Hund Kuralına göre dördüncü elektronun spinini diğer üçüne paralel yapmak istersek bunu daha yüksek enerjili e_g seviyesine koymamız gerekir. Bu durumda elektrona Δ_{cf} kadarlık bir enerji vermek gerekir. İkinci bir durum elektronun daha düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmesidir. Bu sefer Pauli prensibine göre elektronun spini ters olmalıdır. Pratik olarak her iki durumda mümkündür. Birinci durum high-spin durumu, ikinci durum ise low-spin durumu olarak adlandırılır [22]. Şimdi burada ikinci bir problem daha karşımıza çıkmaktadır. e_g seviyesine giden elektron hangi orbitale ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) yerleşecektir. Burada da iki seviye arasında bir dejenerelik söz konusudur. Jahn-Teller teoriye göre eğer sistemde bu tür bir dejenerelik söz konusu ise sistem kendi simetrisini düşürerek bu dejenereliği ortadan kaldırmaya çalışır. Şekil 7 de görüldüğü

gibi oksijen oktahedraları tetragonal bozulmaya uğrayarak Mn^{3+} etrafındaki simetriyi bozarlar [71,72].



Şekil 4.6: İki türlü John Teller etkisi [70]

İki türlü John Teller etkisini ele alalım. Bunlarda biri MnO_6 yapısında ki $3z^2-r^2$ orbitallerinde ya da x^2-y^2 orbitallerinde meydana gelen tetragonal ya da oktahedral bozunma ve ikincisi ise $3z^2-r^2$ ve x^2-y^2 orbitallerine bağlı ortorombik bozunma türüdür [70].



Şekil 4.7: Perovskite yapıda John Teller bozunması [70]

4.5. İletim Mekanizması:

Perovskite manganitler yapı, direnç ve magnetik özellikleri bakımından birbirinden oldukça farklı zengin bir faz yapısına sahiptirler [73-75]. Manganitlerin faz diyagramları uzun yıllar boyu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ve $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ gibi farklı örneklerin bulk, tek kristal ve film formlarının direnç (ρ), alınganlık (χ) ve magnetizasyon (M) gibi fiziksel özelliklerinin detaylı incelenmeleri sonucu elde

edilmiştir [24,26,27]. Manganitlerin faz diyagramlarının genel özellikleri aynı olmakla beraber örneğin yapısına bağlı olarak elde edilen faz diyagramları farklı özellikler göstermektedir. Genel olarak bakıldığında, kristal yapıları birbirine çok benzeyen perovskaytların farklı örneklerinin bu kadar farklı elektriksel ve magnetik özellikler göstermesi oldukça ilginçtir. Bu farklılığın temel nedeni yapıda yer alan iyonların iyonik yarıçapları arasındaki büyüklük farkıdır [76-78].

Katkılanmış manganitler genel olarak $La_{1-x}A_xMnO_3$ şeklinde gösterilir. Burada A, Ca, Sr, Ba gibi iki değerlikli alkalin gurubundan iyonları temsil etmektedir. Kübik yapıya sahip ideal perovskaytlar elektriksel olarak yalıtkandır. Bütün atomik seviyeler doludur ve atomları bir arada tutan güçlü iyonik bağlar elektronların kristal boyunca hareket etmesine izin vermez. Yukarıda bahsedilen ilginç magnetik ve elektriksel özellikler yapıda küçük bozulmalar olduğu zaman ortaya çıkmaktadır. Daha öncede anlatıldığı gibi ideal perovskitelerde A-site olarak adlandırılan iyonların ortalama yarıçapları ile B-site olarak adlandırılan iyonların ortalama iyonik yarıçapları arasında oldukça hassas bir denge vardır.

Örneğin $La_{1-x}A_xMnO_3$ yapısında A yerine herhangi bir iki değerlikli alkalin gurubu bir iyon yerleştirildiğine A-site olarak adlandırılan iyonların ($A=La_{1-x}A_x$) ortalama yarıçapı değişeceğinden kristali ideal durumda olduğu gibi kübik yapıda tutmak oldukça zordur. İyonik yarıçapların farklılığından dolayı yapıdaki oktahedronlar dönerek distortion denilen bozulmalara neden olmaktadır. Daha öncede bahsedildiği gibi bu bozulmaların büyüklüğü Goldschmidt tolerans faktörü olarak adlandırılan bir parametre ile tayin edilmektedir. İdeal durumda tolerans faktörü $t = 1$ değerine sahiptir. Bu durumda Mn – O - Mn bağ açısı 180 dereceye karşılık gelir. Tolerans faktörünün birden sapması Mn – O - Mn bağ açısının 180 dereceden sapması demektir. Yapının simetrisindeki bu değişim elektriksel, optik, elastik, magnetik ve diğer fiziksel özelliklerin değişmesine neden olacaktır [52].

Ayrıca değişen sıcaklık değeri de malzemenin özelliklerini değiştiren rol oynayabilir. T_{MI} sıcaklığının üstündeki bölgede numunenin direnci, sıcaklığın azalmasıyla artmaktadır. Bu durum, yapıda yük taşıyıcıların sahip olduğu termal uyarılma enerjisinin düşmesiyle açıklanabilir. T_{MI} sıcaklığının üstünde yapıda mevcut olan iletkenlik polaron hareketleriyle açıklanmaktadır. Polaronlar yapı içinde birbirlerinden bağımsız polarize olmuş küçük bölgelerdir. Polaron sıçramaları termal enerji azaldıkça azalmakta ve direnç T_{MI} sıcaklığına kadar artmaktadır. Bu T_{MI}

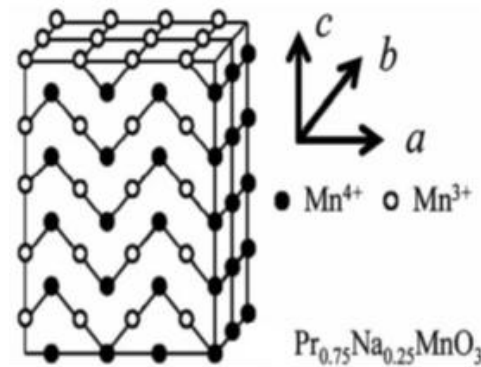
sıcaklığının üstünde numune, yarıiletken ve paramanyetik davranış sergiler. Numunelerdeki gözlenen direnç değişimini hesaplayabilmek için çeşitli teorik modeller geliştirilmiştir. (3. Bölümde anlatılmıştır.)

Malzemelere katılan x konsantrasyonu rastgele spin ve coulomb potansiyelinde dalgalanmalar meydana getirir. Bu nedenle taşıyıcılar, Mn-O uzaklığından daha uzakta bir potansiyele geçmek isteyeceklerdir [54].

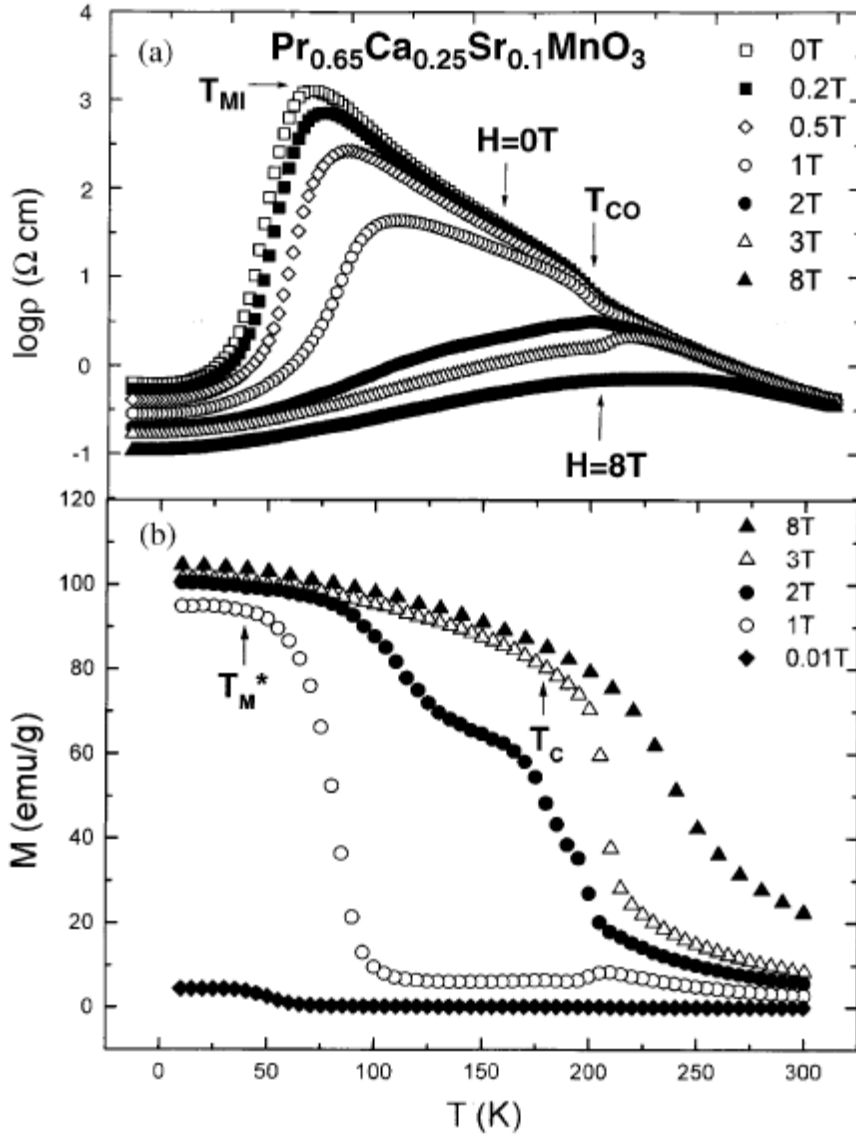
Direnç-sıcaklık eğrilerinden metal- yalıtkan geçiş sıcaklıkları her bir numune için farklı alanlar altında görülmektedir. Manyetik alanın artmasıyla direnç değerinin azaldığı ve elektron-fonon ile double exchange etkileşmesinin bir sonucu olarak T_c civarında direnç değerinde belirgin bir değişim gözlenmiştir. Dış bir magnetik alan yapıyı daha fazla magnetize edeceğinden elektronların hareketi daha kolay hale gelir. İletkenlikteki bu artış direnç değerinde büyük bir düşüşe neden olur. Uygulanan alanla dirençteki bu değişim CMR olarak adlandırılır. Bu da Zener'in Double Exchange Polinomuyla teorik olarak hesaplanır.

4.6 Yük ve Orbital Düzenlenişi (Charge and Orbital Ordering)

Charge ordering ilk olarak Fe_3O_4 alaşımında 120 K civarında meydana geldiği fark edilmiştir. Birçok geçiş metali ile oluşturulmuş mixed-valance alaşımlarda meydana gelen hole – elektron etkileşimiyle açıklanabilir. Örneğin $LaMnO_3$ ve $CaMnO_3$ alaşımlarındaki Mn iyonları +3 ve +4 değerlik alabilirler ve Mn^{3+}/Mn^{4+} oranı katkılama seviyesine bağlı olarak değişir (şekil 4.8). Charge order yalıtkan duruma geçişe önderlik eden tüm iletim bandı yük taşıyıcılarını içerir [28,29].



Şekil 4.8: (a) 220 K civarında $Pr_{0.75}Na_{0.25}MnO_3$ alaşımında gözlenen Charge ordered durumu [28].

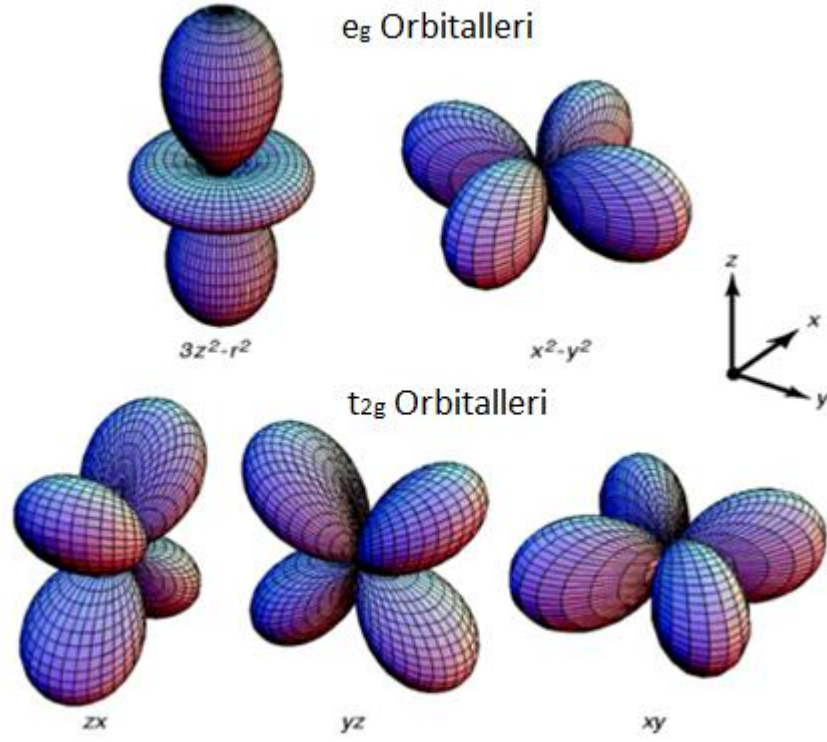


Şekil 4.9: $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesi için ölçülen M-T ve $\log\rho$ -T eğrileri [1,12]

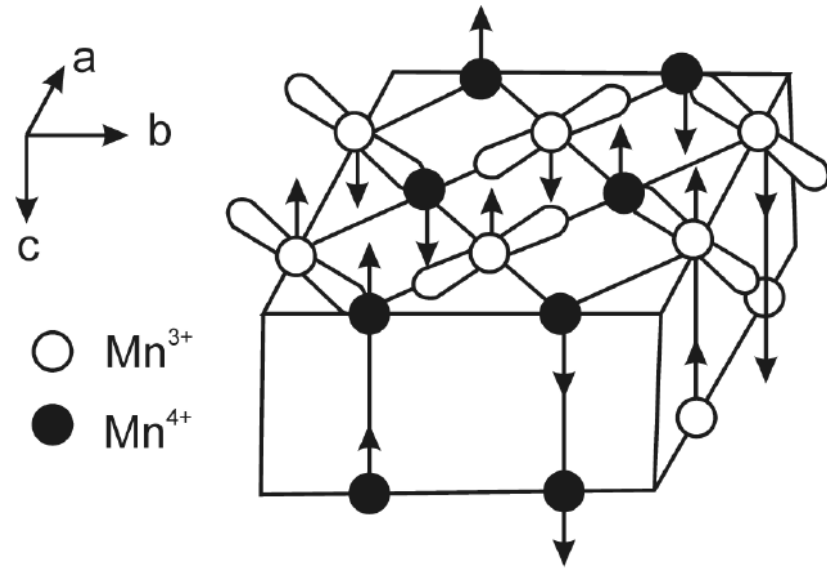
Şekil 4.9’da görülmektedir ki; CMR özellik gösteren manganitlerde bu kadar farklı fazların ortaya çıkmasında en önemli etkilerden biri de sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıklarda bütün katkılama seviyeleri PM ile gösterildiği gibi paramagnetik yalıtkandır. Düşük sıcaklıklarda ise x konsantrasyon değerine bağlı olarak farklı farklı fazlar ortaya çıkmaktadır. $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ numune yapısı için, xy düzleminde d_{x^2} ve d_{y^2} orbitalleri karşılıklı olarak birbirine dik olduklarından kendi aralarında ferromagnetik etkileşmelere neden olurlar. z-yönünde orbitaller birbirlerine doğru yönelmiş olduğundan bu yönde antiferromagnetiksel olarak etkileşirler. Sonuç olarak ferromagnetik düzlemlerin birbirleri ile antiferromagnetiksel olarak etkileştiği A-tipi

antiferromagnetik yapı söz konusudur. $x = 1$ durumunda yapıya tamamen Mn^{4+} ler hakimdir. Sonuç olarak yapı bütün en yakın komşuların antiferromagnetiksel olarak etkileştiği G-tipi AFM dir. $x = 0.175$ ile 0.5 aralığı CMR etkinin gözlemlendiği aralıktır. Bu bölgede yapı yalıtkan-metal faz geçişi gösterir. Bu geçişin gözlemlendiği sıcaklık değeri T_{IM} ile gösterilir ve PM-FM geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığına (T_C) oldukça yakındır. Bu bölgede Mn^{4+} iyonlarının sayısı yeteri kadar artmış durumdadır. Bu durumda elektronlar DE etkileşmesi ile çok kolay olarak hareket edebilmektedir. DE etkileşmelerinin baskın olmasından dolayı bu bölgede yapı FM özellik göstermektedir. $x = 0.5$ için yapıdaki Mn^{3+} ve Mn^{4+} oranları birbirine eşittir. Bu durumda yükler Mn ler üzerinde lokalize olmuş durumdadır. Bu durum charge order (CO) olarak adlandırılır.

Her Mn^{3+} iyonu Mn^{4+} iyonları tarafından ayrılmış durumdadır. Burada Mn^{3+} iyonları birbirine iki kat daha uzak oldukları için A-tipi AFM düzenlenişi mümkün değildir. Sonuç olarak bu faz C ve E tipi AFM düzenlenişlerin karışımı olan karmaşık CE-tipi AFM düzenlenişe sahiptir. Bu fazın sınırları yaklaşık olarak $x = 0.87$ değerine kadar devam eder. Sonuçlardan da görüleceği gibi $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ün faz diyagramı katkılama konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak AFM yalıtkan, FM metalik, CO yalıtkan, PM yalıtkan gibi birçok faza sahip olabilmektedir [79,80].



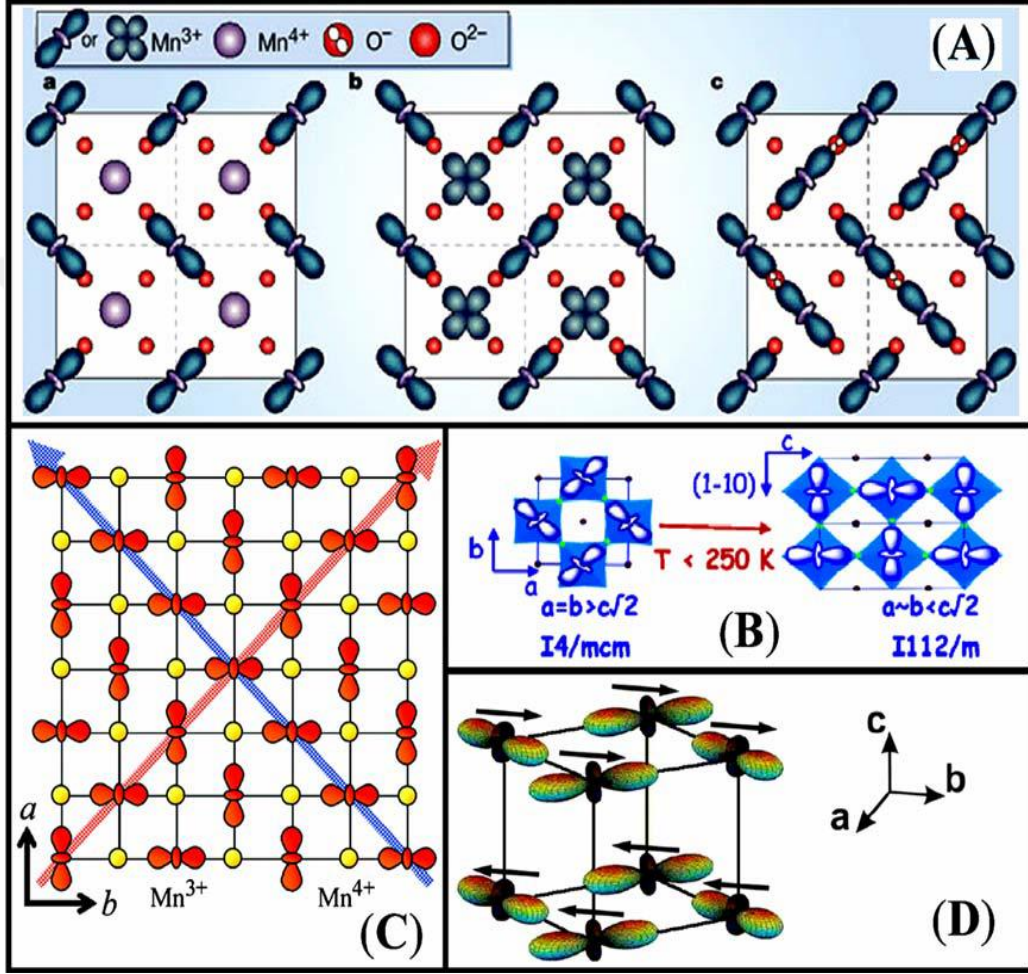
Şekil 4.10: Geçiş metalllerinde d orbitalinin beş türlü yönelimi [4].



Şekil 4.11: $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ numunesi için CE tipi antiferromanyetik düzenleniş [35].

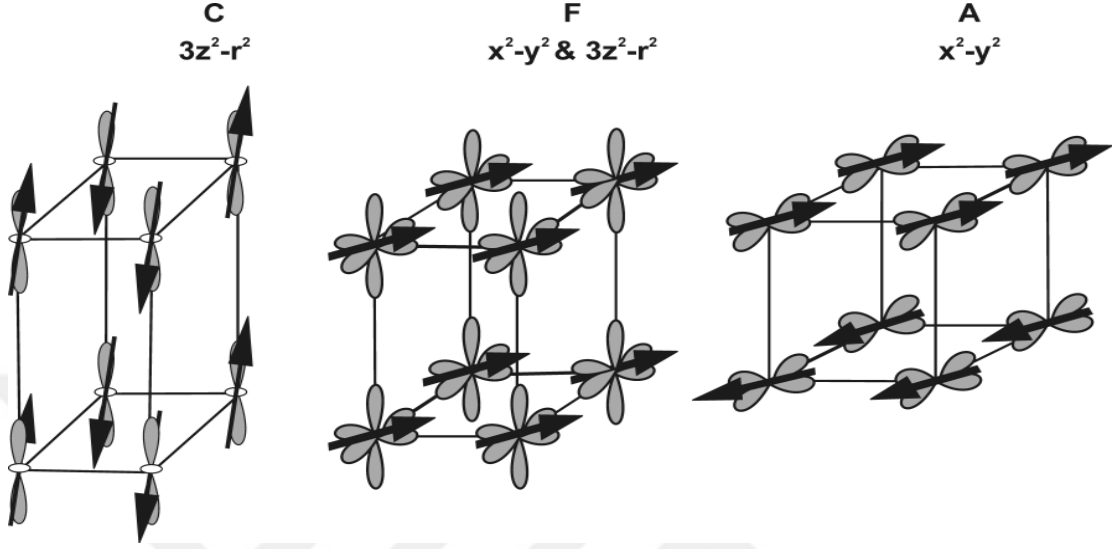
Orbital ordering ise; genellikle John Teller bozunmasının bir sonucu olarak oluşur. Örneğin JT bozunması sonucu katkılanmamış LaMnO_3 alaşımında 750 K civarında Mn^{3+} iyonları, şekil 4.12 (D) deki gibi düzenlenmiş olsun. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ alaşımı oluşturulduğunda ise soğuma sırasında iki faz geçişi gözlenir. Bunlarda ilki

220 K civarında FM metalik fazdır, diğeri ise 160 K civarında gözlenen AFM yalıtkan fazdır. İkinci geçiş, Mn^{+3} e bağlı tek eg elektronu, John teller etkisiyle oluşmuş iki eg yörüngesinin birini işgal edebilir. OO düzenlenişinin bu formu aşağıdaki şekil 4.12 de görülmektedir [22,29].



Şekil 4.12: (A) (a) İki ayrı Mn³⁺ iyonu için CE türü Orbital order. Biri $3d_{3x^2-r^2/3y^2-r^2}$ orbitaline diğeri ise $3d_{x^2-y^2}$ orbitaline uymaktadır. (b) Zener Polaron modeline uygun olarak Mn³⁺ iyonları arasında düzenlenmiş O⁻ iyonları (c) genel Mn³⁺/Mn⁴⁺ düzenlenişin tersine oluşan CO (B) KCrF₃: 3d₂₂ farklı yapılarda için OO düzenlenişi. (C) Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ için CE type orbital order ve charge order düzenlenişleri [30].

Şekil 4.13’de Orbital order ve onun düzenlenişleri, manyetik etkileşmelerden ve spin-orbital süper exchange etkileşmeleri sonucu oluşan magnetik düzenlenişten (spin ordering) keskin şekilde etkilendiği gösterilmektedir [26,30].



Şekil 4.13: Üç boyutta C, F ve A tipi Charge ve Orbital ordering [35].

4.6.1 Charge Order Özellik Gösteren Bazı Alaşımlar

Manganitlerdeki Charge order özelliği ilginç bir durumdur çünkü yüklerin yerleşiminin sonucuna bağlı olarak malzemenin yalıtkan ve antiferromanyetik (bazen paramanyetik) faza geçmesine neden olurlar. Ancak bunun yanısıra double Exchange etkileşmesi de metalik özelliği arttırmaktadır ve burada ferromanyetik ve John teller etkisiyle CO antiferromanyetik fazlar arasında bir yarış başlamaktadır[11,81].

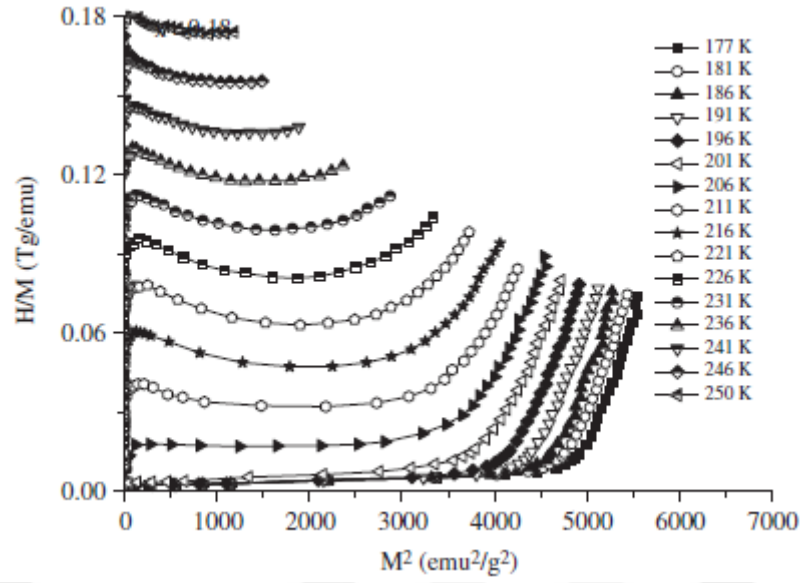
Genel olarak Charge order düzenlenişe sahip olan alaşımlar tablo 4.1 deki gibi sınıflandırılmaktadır:

Çizelge 4.1: Charge order özellik gösteren bazı alaşımların T_{co} sıcaklıkları [1,80]

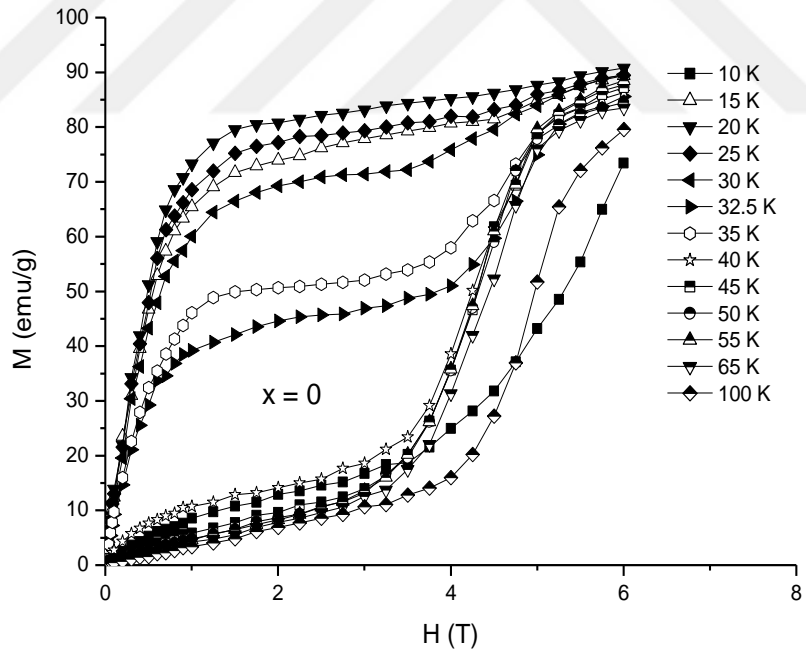
Alaşım	T_{co} (K)
α' - NaV_2O_5	34
$YBaMn_2O_6$	498
$YBaCo_2O_5$	220
$Y_{0.5}NiO_3$	582
$TbBaMnO_3$	473
$TbBaFe_2O_5$	282
$PrCaMnO_3$	230
$Na_{0.25}MnO_3$	176
$Li_{0.5}MnO_2$	290
$LaSrMnO_3$	210
Fe_3O_4	122
$CaFeO_3$	290
$(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$	110
$Nd_{0.25}Pr_{0.25}Sr_{0.5}MnO_3$	150
$Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	183

4.6.1.1 $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$

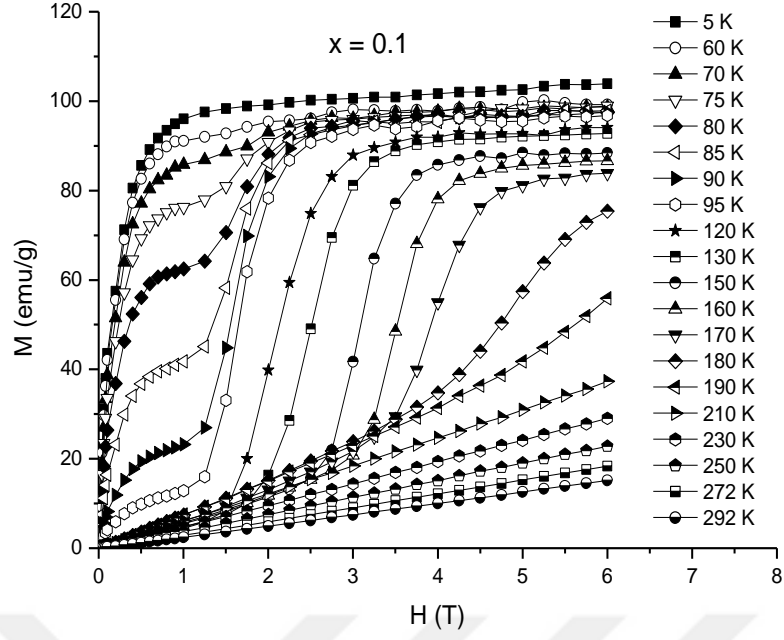
$Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ numunesi için 0.1 T lık alan altında $x=0,18$ konsantrasyonu için alınan ölçüm sonuçlarına bağlı çizilen arrot plot eğrileri şekil 4.14 de görülmektedir. İlerleyen bölümlerde kapsamlı şekilde anlatılacak olan bu eğriler bize numunenin birinci ya da ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini açıklayabilmektedir. Buradaki negatif eğim birinci erce faz geçişini desteklerken pozitif eğim ikinci derece faz geçişini ortaya koymaktadır [27]



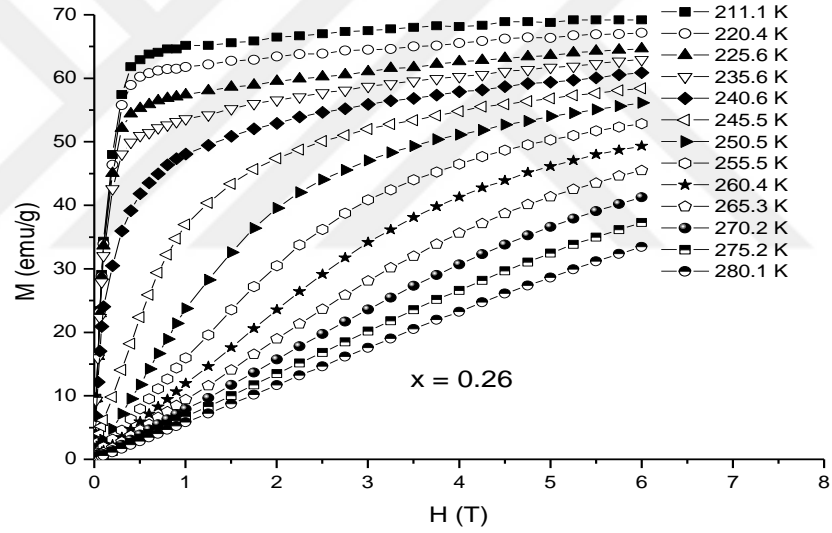
Şekil 4.14: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.16}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_3$ numunesi için 0.1 T alan altında x e bağlı M-T eğrileri[1]



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.15: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ alaşımlarında farklı sıcaklıklar altında ölçülen izotermal magnetizasyon eğrileri (a) $x=0$, (b) $x=0.1$ ve (c) $x=0.26$ değeri için [1].

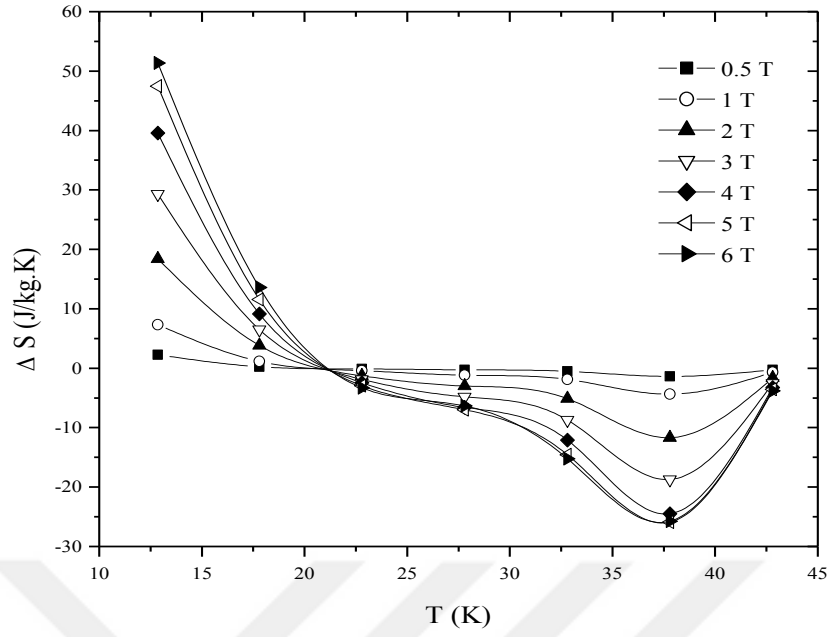
Şekil 4.15 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ alaşımlarında $x=0$, 0.1 ve 0.26 değerleri için farklı sıcaklıklarda ölçülmüş M-H eğrileri gösterilmektedir. Bu üç konsantrasyon değeri için de uygulanan alanla birlikte FM faz düzenlenişi boyunca manyetizasyon artış göstermektedir. $X=0.0$ ve 0.1 konsantrasyon değerleri için eşik alan değerinde ise manyetizasyonda ani ve keskin bir artış gözlenmekte ve bu da metamanyetik geçiş olarak adlandırılmaktadır.

Metamagnetik faz geçişinin gözlenmesi $x=0,0$ ve $0,1$ değerleri için FM ve AFM-CO fazlarının birlikte var olmasının bir işaretidir. Bu geçişin temel nedeni hala bir tartışma konusudur ve farklı yorumlamalar yapılabilir. Ancak en açıklayıcı yorum manganitlerdeki bu geçiş adımının CO antiferromanyetik ve FM faz birlikteliğinin var olması ve FM fazın CO antiferromanyetik matrisi ile artması şeklindedir [4,82]. Burada bu iki faz arasında bir bakıma bir yarış vardır. Düşük sıcaklık bölgelerinde numune bir nevi baskı altındadır ve CO düzenlenişine göre FM faz arka planda kalır ve büyüyemez. Sistem kritik sıcaklık değerine geldiğinde bir düzensizlik oluşur. Bu düzensiz CO bölgesinde kolaylıkla FM duruma geçiş yapabilirler. Bu durumda spinler elastik zorlamanın etkisinin üstesinden gelirler ve local baskı etkisini yitirir. Bunun nedeni manyetizasyonda görülen ani sıçramadır. Ve sonuç olarak tüm CO antiferromanyetik davranışlar manyetik alanın etkisiyle ferromanyetik davranış sergilerler. Metamanyetik geçişe bağlı olarak oluşan eşik alan değeri Sr konsantrasyonuna bağlıdır ve Sr değeri arttıkça bu değerde düşme gözlenir. Metamagnetik geçiş $x=0$ için 4 T civarında, $x=0,1$ için ise düşerek 1 T civarında ortaya çıkmaktadır. $X > 0,1$ için metamanyetik geçiş FM fazın kararlı olmasından gözlenmemektedir. Alaşımda Sr konsantrasyonu yükseldikçe De etkileşmesi artar buna bağlı olarak da FM faz şiddetinde de artma gözlenir [28,83].

Magnetik entropi, MCE ile bağlantılı olarak, manyetik alanın etkisi altında ölçülen izotermal manyetizasyon eğrileri kullanılarak hesaplanabilir. Klasik termodinamik yasasına göre, $0 - H_{\max}$ manyetik alan değişimi altındaki manyetik entropi değişimi ΔS_m ,

$$\Delta S_m(T, H) = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.1)$$

Denklemleri ile verilir [4].

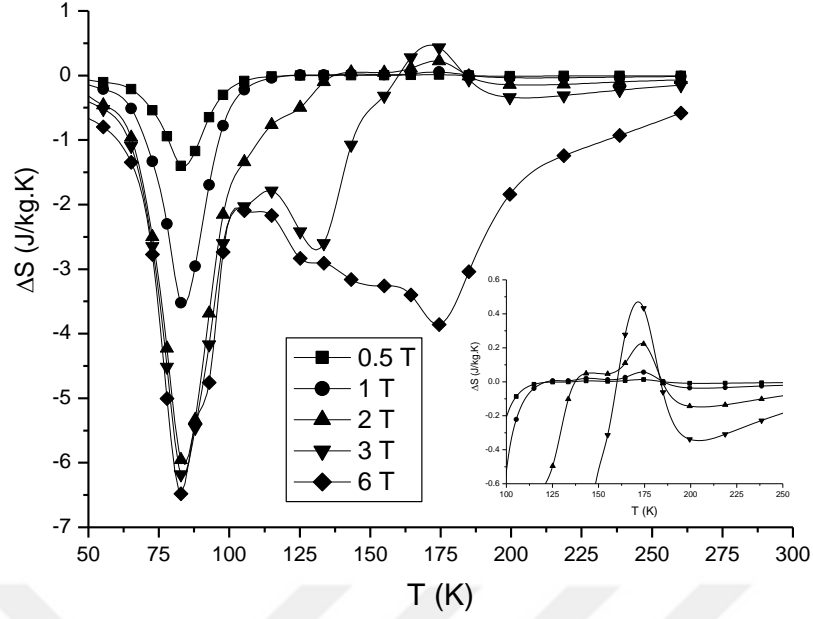


Şekil 4.16: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı alanlarda $x=0$ konsantrasyonundaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi [15]

Şekil 4.16'da $x=0$ değeri için değişen manyetik alana bağlı olarak entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 38 K) ΔS_m değeri maksimum değer aldığı gözlemlenmektedir.

$X=0$ konsantrasyonu için FM bölgeler dağınık durumdadır ve AFM matris, sıcaklığın 130 K civarına düşmesiyle birlikte manyetizasyonun yükselmesine neden olur. Maximum alan değerinde AFM matris FM domain dizilişine meyleder ve bu da metamanyetik geçişin ilk adımıdır. Kritik manyetik alan değerinde bazı AFM domainler FM domainler haline dönüşür. Metamanyetik geçişin bir sonucu olarak, manyetik entropi değişimi ΔS_m 38 K de ve 5 T lık manyetik alan altında -26,18 J/kgK değerine ulaşır. Hala düşük sıcaklıkta ΔS_m pozitif değer alır.

Şekil 4.17'de $x=0$ değeri için değişen manyetik alana bağlı olarak entropi değişiminin sıcaklığa bağlılığı verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 38 K) ΔS_m değeri maksimum değer aldığı gözlemlenmektedir.

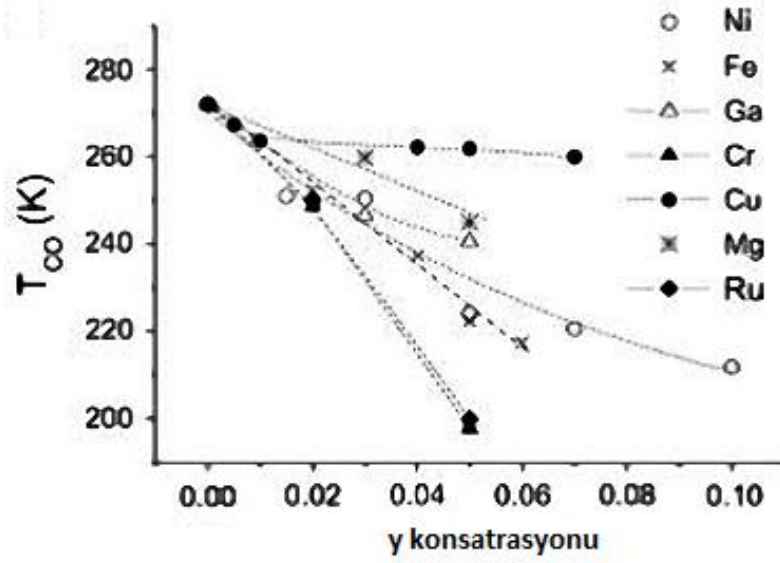


Şekil 4.17: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı alanlarda $x=0.1$ konsantrasyonundaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi [15]

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ numunesinde $x=0.1$ konsantrasyonu için çizilen eğriler şekil 4.17’de gösterilmektedir. Bu numune T_{co} sıcaklığı civarında normal olmayan entropi değişimi göstermiştir. Bir pozitif entropi değişim piki charge ordering sıcaklığına yakın bölgede görülmektedir. Bazı çalışmalarda yaygın olmayan bu etki kaydedilmiştir. Bu etki CO geçişin ve pozitif entropi değişiminin bir özelliğidir[1,28].

4.6.1.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.55 < x < 0.67$)

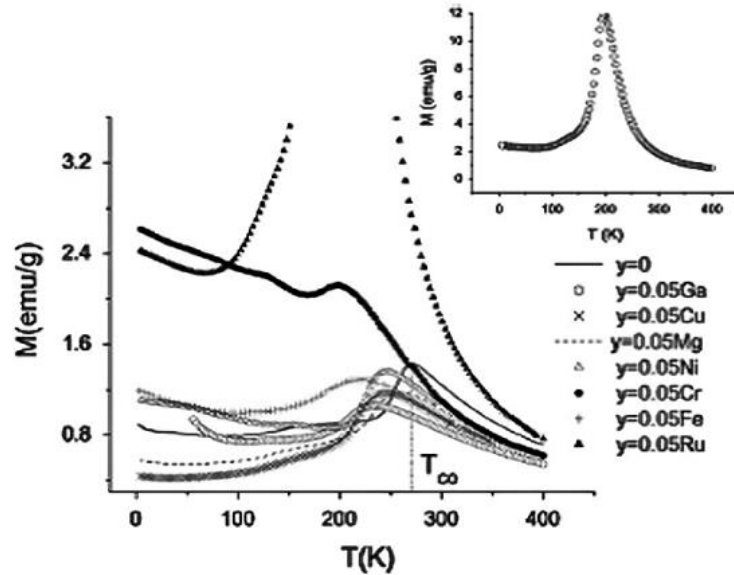
LaCaMnO_3 yapısı katkılanmadan charge order özelliği gösterdiği gibi Mn tarafına yapılan katkılar da charge order sıcaklığını belirgin şekilde etkilemektedir. $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_3$ (M: Fe, Ga, Cr, Ni, Cu, Ru, Mg ve $0 \leq y \leq 0.07$) formatındaki farklı malzemeler için T_{co} sıcaklığının y konsantrasyonuna bağlılığı aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 4.18: Tco sıcaklığının y konsantrasyonuna bağlılığı [29]

Genel olarak şekilden de görüldüğü gibi, y konsantrasyonu arttıkça Tco sıcaklığında düşme olmaktadır. Ve katılan malzemenin karakteristik özellikleri de bu sıcaklığı etkilemektedir.

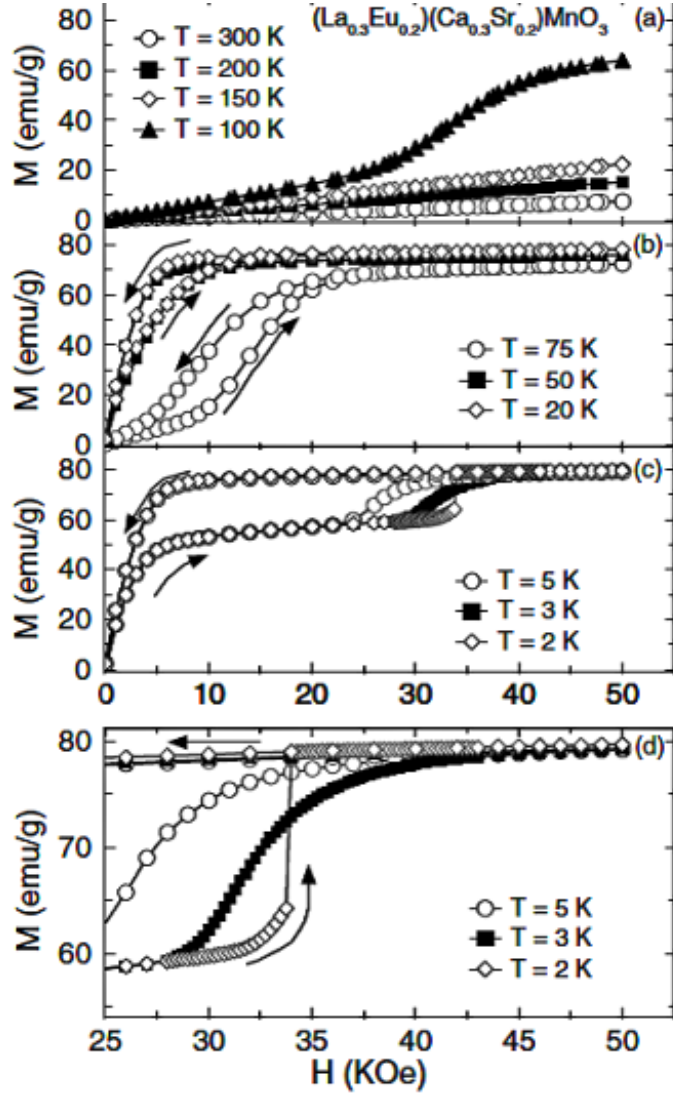
Yine bu kompozisyonlar için manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.19: $La_{1/3}Ca_{2/3}Mn_{1-y}MyO_3$ (M: Fe,Ga,Cr,Ni,Cu,Ru,Mg ve $0 \leq y \leq 0.07$) alaşımları için manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı [29].

4.6.1.3 $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$

Charge Order düzenleniş gösteren bir başka alaşım türü $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$ alaşımlarıdır. Charge order yalıtkan fazın metalik faza geçişinin göstergesi olan $T_{co} = 110$ K civarındadır.



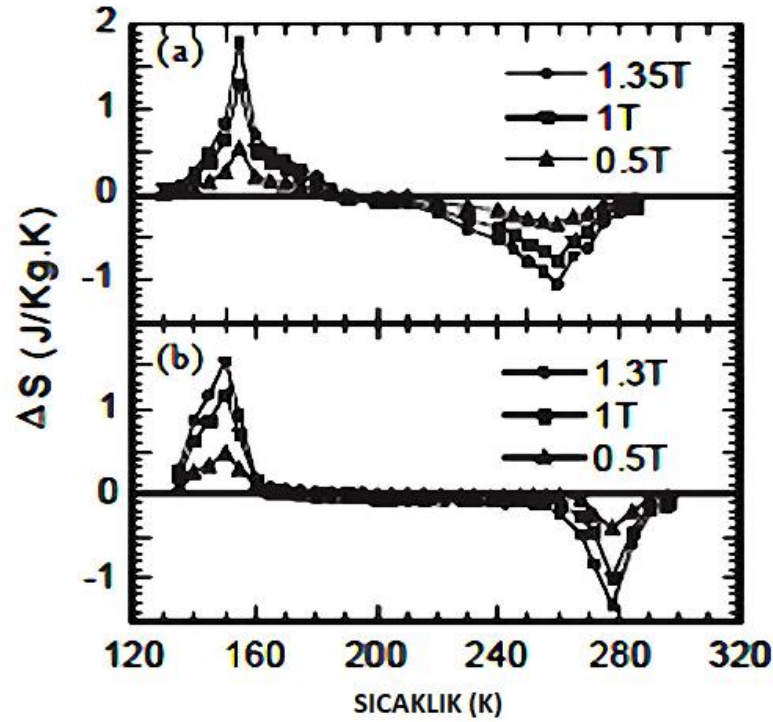
Şekil 4.20: $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$ numunesi için farklı sıcaklıklarda M-H eğrileri [30]

$(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$ alaşımı için çeşitli sıcaklıklar altında çizilen M-H eğrileri şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20 (a) da 300, 200 ve 150 K için saf bir paramanyetik davranış gözlenmektedir. Ancak 100 K de ve şekil 4.20 (b) de yani biraz daha düşük sıcaklıklarda ferromanyetik davranış kendisini göstermektedir.

Şekil 4.20 (c) ve (d)'ye baktığımızda ise 5,3 ve 2 K sıcaklıklarına inildiğinde FM ve AFM fazların birlikteliğinin söz konusu olduğunu söyleyebiliriz [84].

4.6.1.4 $\text{Nd}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ / $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Charge order sıcaklığında manyetik entropi değişimi ΔS pozitifdir ve ferromanyetik paramanyetik faz geçiş sıcaklığı açıkça görülmektedir.

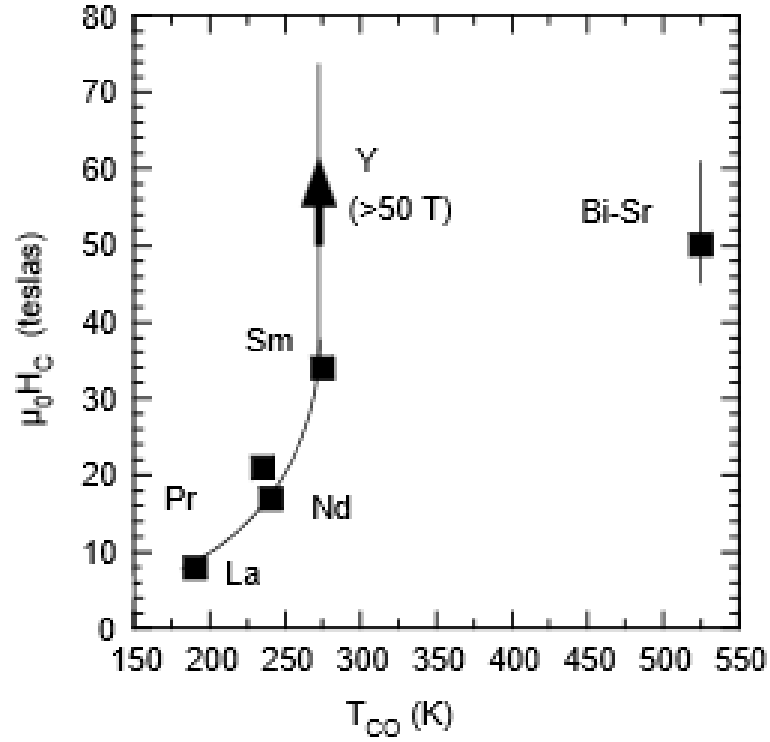


Şekil 4.21: (a) $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (b) $\text{Nd}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Bu eğrilerden T_{CO} sıcaklığı civarında bir pozitif pik ve T_C sıcaklığı civarında bir negatif pik gözlemlenmektedir. Bu da bu alaşım türünün charge order düzenlenişe sahip olduğunu göstermektedir [85].

$\text{Nd}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ alaşımı için $T_C = 225$ K, $T_{CO} = 168$ K ve bu sıcaklıkta ve $\Delta H = 10$ kOe alan altında entropi değişimi $\Delta S_M = +52.5 \text{ mJ/cm}^3 \text{ K}$ olarak ölçülmektedir. $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ alaşımı için ise $T_C = 268$ K, $T_{CO} = 183$ K ve bu sıcaklıkta $\Delta H = 10$ kOe alan altında entropi değişimi $\Delta S_M = +48.5 \text{ mJ/cm}^3 \text{ K}$ olarak ölçülmektedir.

4.6.1.5 Farklı Malzemeler için Charge Order Sıcaklıkları

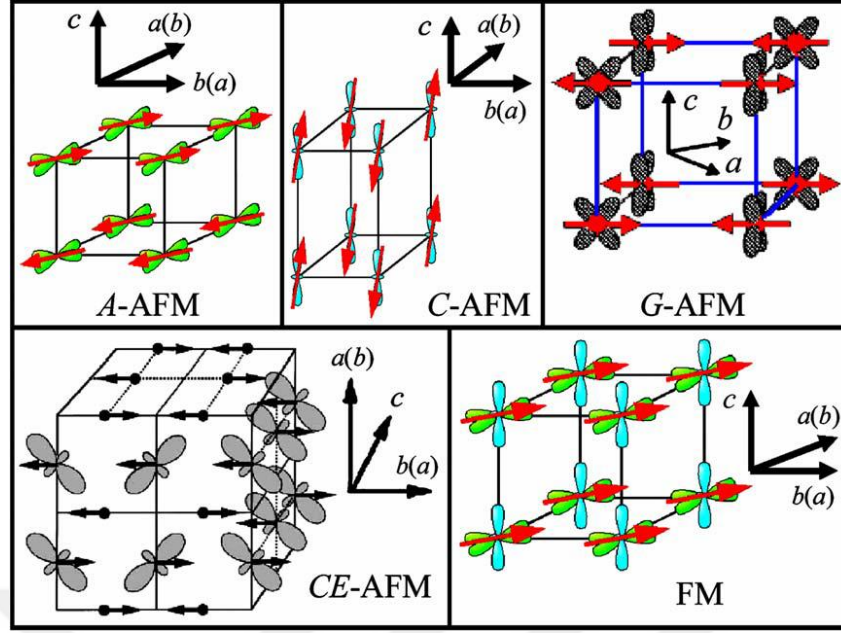


Şekil 4.22: Farklı malzemeler için charge order sıcaklığının kritik termodinamik alana bağlılığı [31].

Şekil 4.22’de Pr, Nd, La, Sm, Bi ve Sr için charge order sıcaklığının kritik termodinamik alana bağlılığı gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde artan alan ile birlikte genel olarak charge order sıcaklığı artmıştır.

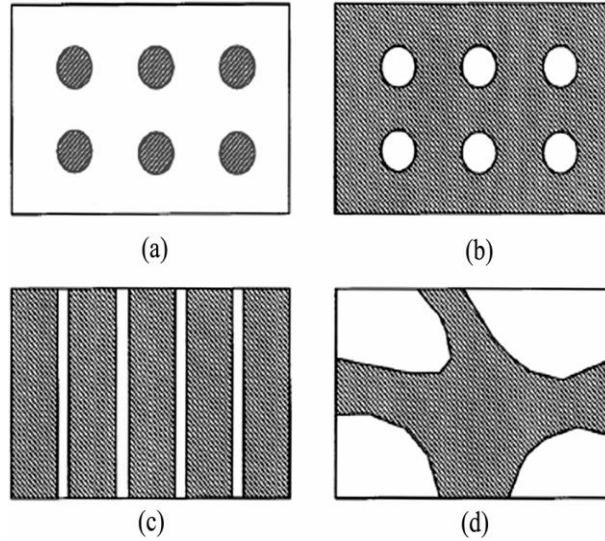
4.7 Spin order

Spin, Charge, orbital ve örgü arasındaki bağlantı long-range manyetik spin düzenlenişinin bir sonucudur. Bunlardan çoğu temel olarak double exchange ve süper exchange etkileşmelerinin sonucu olarak gerçekleşir. Sık görülen spin order türleri aşağıdaki şematik olarak şekil 4.23 de gösterilmektedir [32].



Şekil 4.23: Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ alaşımı için oda sıcaklığında: ferromagnetik (FM) (0.3 < x < 0.5), A-type antiferromagnetik (A-AFM) (0.5 < x < 0.7) ve C-type antiferromagnetik (CAFM) (x > 0.7), G-type antiferromagnetik (G-AFM) CE-type antiferromagnetik (CE-AFM) düzenleniş [4].

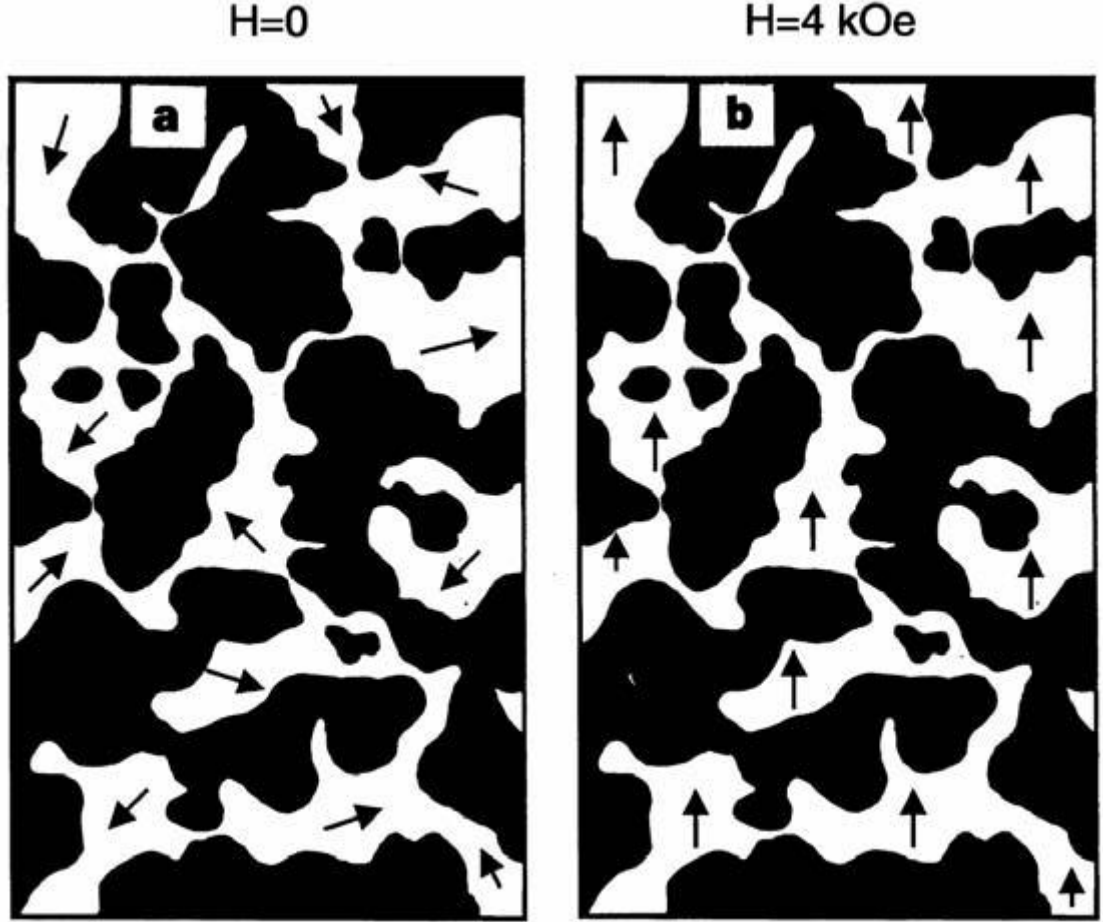
4.8 Elektronik Faz Ayrımı (Electronic Phase Separation)



Şekil 4.24: Elektronik faz ayrımının şematik gösterimi.

Taralı kısımlar FM metalik bölgeleri, taramayan kısımlar ise AFM yalıtkan bölgeleridir. (a) AFM zemin üzerinde FM metalik noktalar (b) metalik bölgede yalıtkan zerreler (c) yüklü çizgiler (d) mesoscopic skalada faz ayrımı [52]

Manganitlerde gözlenen en mükemmel olay ise, elektronik faz ayrımı olarak sayılan, elektronik ve manyetik özelliklere bağlı birden çok faz gözlenimidir. Örneğin; bazen AFM yalıtkan zemin üzerine FM bölgeler gömülmüş olabilir. Bu değişimler x-ray ve geçişli elektron mikroskobu ile araştırılabilir[4].



Şekil 4.25: Düşük sıcaklıklarda $\text{La}_{1/4}\text{Pr}_{3/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ alaşımı için faz birlikteliğini göstermektedir [4,33]

Şekil 4.25’de, Beyaz bölgeler ferromanyetik metalik fazı, koyu renkli bölgeler ise charge-ordered yalıtkanı temsil etmektedir. $H = 4$ kOe lik alan altında manyetik momentler düzenli bir sıraya dizilmişlerdir. 2002 yılına kadar bir numune ya CO ya da FM düzenlenişin olabileceği düşünülmekteydi. TEM mikroskobunun ilk olarak $\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.50}\text{MnO}_3$ numunesi üzerine uygulanmasından sonra mikro bölgeler göstermektedir ki hem ferromanyetik faz hem de charge order düzenlenişi aynı malzemede görülebilir [86].

4.9 La_{1-x}Ca_xMnO₃ numunesi için faz diyagramları

4.9.1 0<x<0.1 Antiferromagnetik Yalıtkan

LaMnO₃ (x=0) numunesinde tüm mangan atomları 3d yörüngesinde 4 elektron içerir. Ve bu elektronlar Hunt Kuralına uyacak şekilde yerleşirler. Eg elektronları birbirleriyle ve komsu atomlarla etkileşip antiparalel olacak şekilde yerleşebilirler. Bu superexchange etkileşmesinin antiferromanyetik düzenlenişe yol açmasını açıklar ve LaMnO₃ bir antiferromanyetik yalıtkan gibi davranır. A-type bu antiferromanyetik örgü Woolan ve Koehler tarafından bulunmuştur [17,87].

X değeri arttıkça manyetik momentlerin etkileşmesi de artar. Ancak bunun spin durumundan ya da faz özelliklerinden kaynaklandığı tam olarak açık değildir.

4.9.2 0.1<x<0.2 Ferromagnetik Yalıtkan – Charge Ordered Yalıtkan:

Bu bölgede, soğuma sırasında iki geçiş gözlenir. Birinci geçiş, 120-170 K civarında ferromanyetik yalıtkan fazdır. Gerçekte bu yalıtkanlık, ferromanyetizmanın double exchange etkileşmesine neden olmadığını açıklar. Manyetik etkileşmeler superexchange etkileşimine neden olabilir. İkinci geçiş, 80 K civarında meydana gelen Charge-ordering'dir. Bununla birlikte, charge ordering tam olarak bir manyetik geçiş ve domain wall etkisi demek değildir [18,19,34].

Tek kristalde x-ray ölçümleri göstermektedir ki; x değeri 0,2 konsantrasyonuna doğru arttıkça John teller etkisi de ona uyum sağlar. Orbital ordering metaliklik ile pek uyumlu olmadığından ferromanyetik yalıtkan faz John teller bozunmasının sınırlarına bağımlılık gösterir [88].

4.9.3 0.2<x<0.5 Ferromagnetik Metal

0.2<x<0.5 değeri için düşük sıcaklık bölgesinde bulk materyaller ferromanyetik metalik özellik gösterirler (FM). Bulk numuneler için x = 0,5 değerinde iki faz gözlenir. 230 K civarında AFM faz gözlenir. Neel sıcaklığı numune

soğurken yaklaşık 135 K, ısınırken ise 185 K civarındadır. Bu termal histerisis birinci tip faz geçişini örnekler. FM ve CO fazı $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ için 90 K civarında gözlenir [34].

4.9.4 $0.5 < x < 0.9$ Charge-ordered yalıtkan

Bulk materyallerde $0.5 < x < 0.9$ değer aralığında iken düşük sıcaklık bölgesinde charge-order yalıtkan durumu verir. Bu bölgede soğuma sırasında gözlenen diğer bir faz ise 100-150 K civarında gözlenen ve spinlerin antiparalel olarak yerleştiği antiferromagnetik fazdır. Ve burada neel sıcaklığı katkılanan Ca miktarına bağlı olarak değişir [35].

4.9.5 $0.9 < x < 1$ Antiferromagnetik yalıtkan

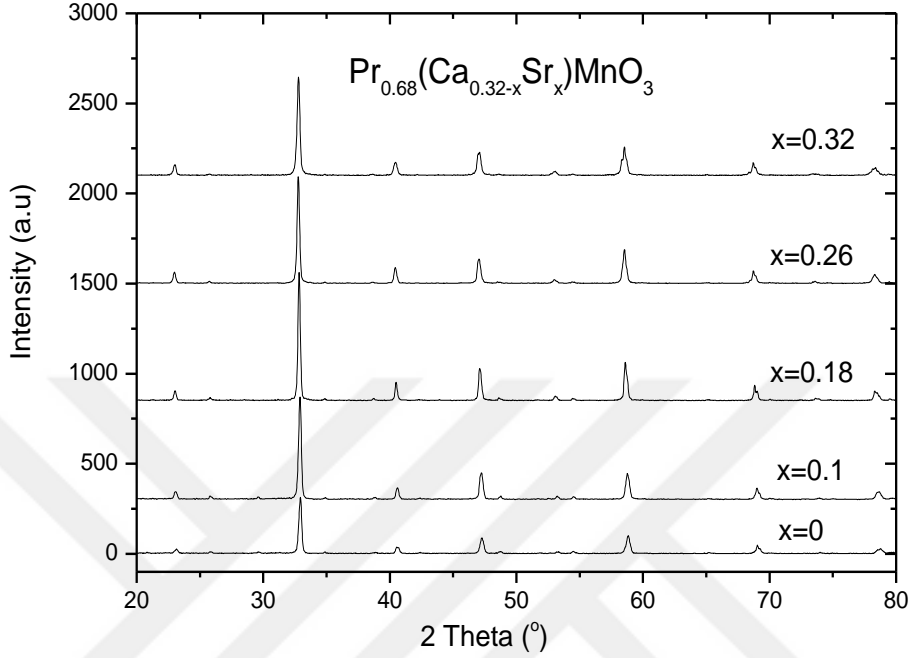
LaMnO₃ ailesinin en son üyesi olan CaMnO₃ numunesi antiferromanyetik bir yalıtmandır. Woolan ve Koehler CaMnO₃ ün tüm komşu spinlerin birbirine anti paralel düzenlendiği bir G tipi bir antiferromagnet olduğunu bulmuşlardır. $X = 1$ degerinde tüm Mn atomları +4 değerliklidir ve John teller bozulması gözlenmeyecektir [36].

4.10 Pr içeren numunelerde Metamagnetik geçişler ve bunların MR ile MCE üzerine etkisi

Metamanyetik geçiş, dış bir manyetik alanın artmasıyla manyetizasyonun, düşük manyetizasyon değerinden yüksek değerlere sıçramasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda birçok çalışma da bu durum ferromanyetik(FM) faz ile charge ordering (CO) antiferromanyetik (AFM) fazın birlikte var olduğu hareketli faz ayrılıkları olarak da açıklanır. Özellikle de Pr içerikli perovskite manganitler metamanyetik geçişleri incelemede çok önemli ve kritik rol oynamaktadır [37].

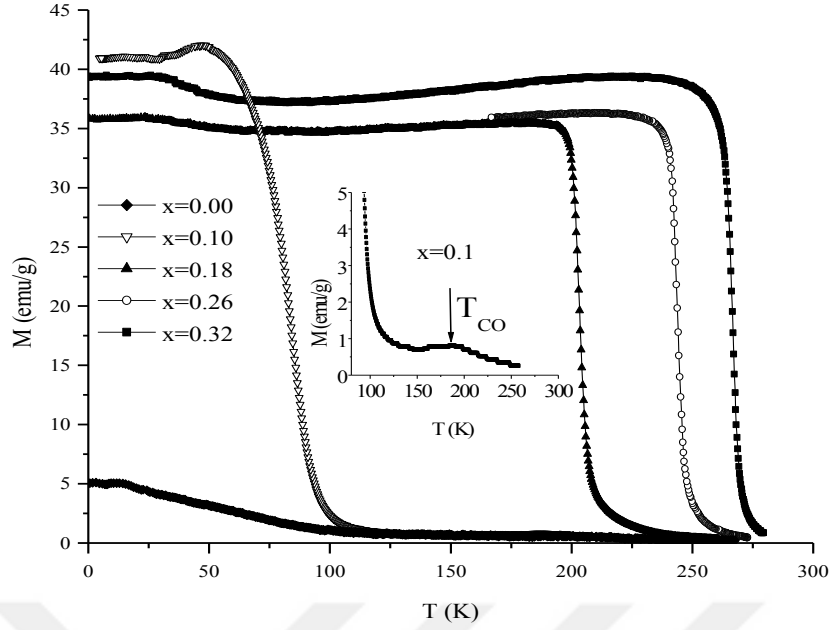
4.10.1 Metamagnetik geçişlerin MCE zerine etkisi

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait XRD kırınım eğrileri aşağıdaki gibidir.



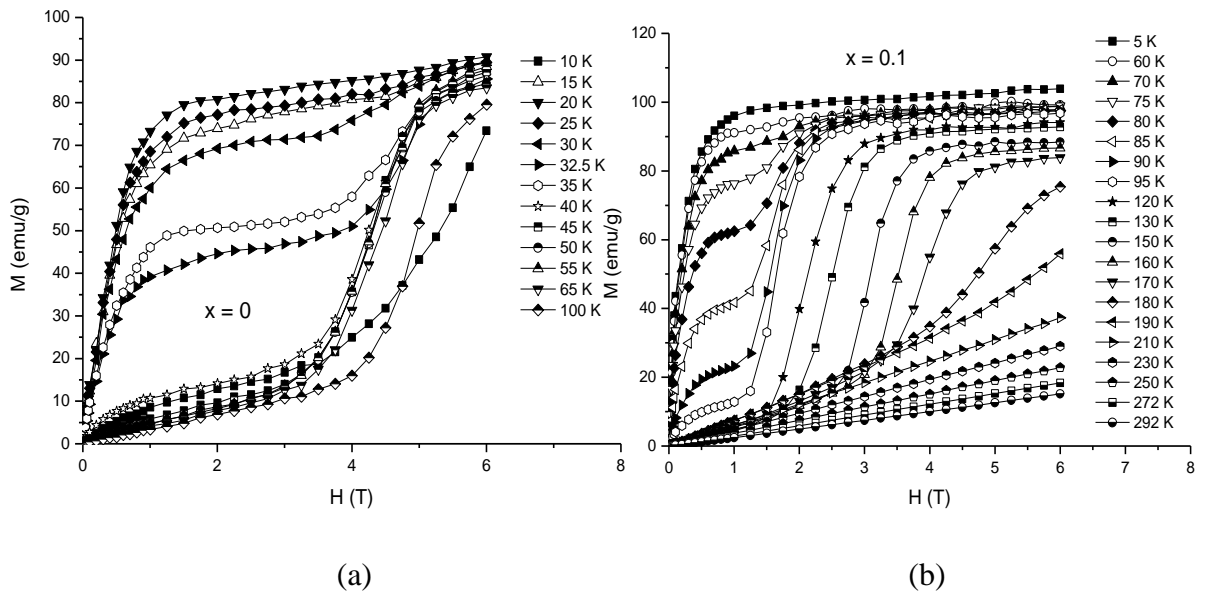
şekil 4.26: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesine ait XRD kırınım eğrileri [22]

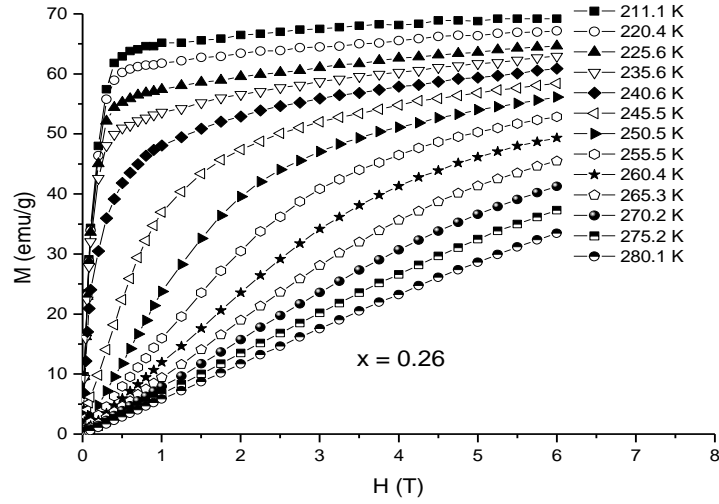
şekil 4.26’de XRD lm sonuçlarına bakıldığında görülmektedir ki numune yalnızca ortorombik simetri fazını göstermektedir. X konsantrasyonu arttıķa A site iyon çapı değişmekte ve buna bağlı olarak da a,b,c örgü parametreleri de değişmektedir [22].



Şekil 4.27: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için 0.1 T alan altında x'e bağlı M-T eğrileri [22]

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için 0.1 T lık alan altında alınan ölçüm sonuçları şekil 4.27 de görülmektedir ki, Sr katkılama değeri değıştikçe grafikte de farklılıklar gözlenmektedir. Manyetizasyon eğrilerinde $x=0$ için 200 K civarında ve $x=0.1$ için 185 K civarında maximum pikler gözlenmiştir. Bu durum antiferromanyetik CO durumuna geçişin etkisidir. Paramanyetik fazdan CO antiferromanyetik faza değışim sıcaklığı T_{CO} numuneye bağlı olarak düşürülebilir.. Sr konsantrasyonu arttıkça T_{CO} sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara doğru kayar.



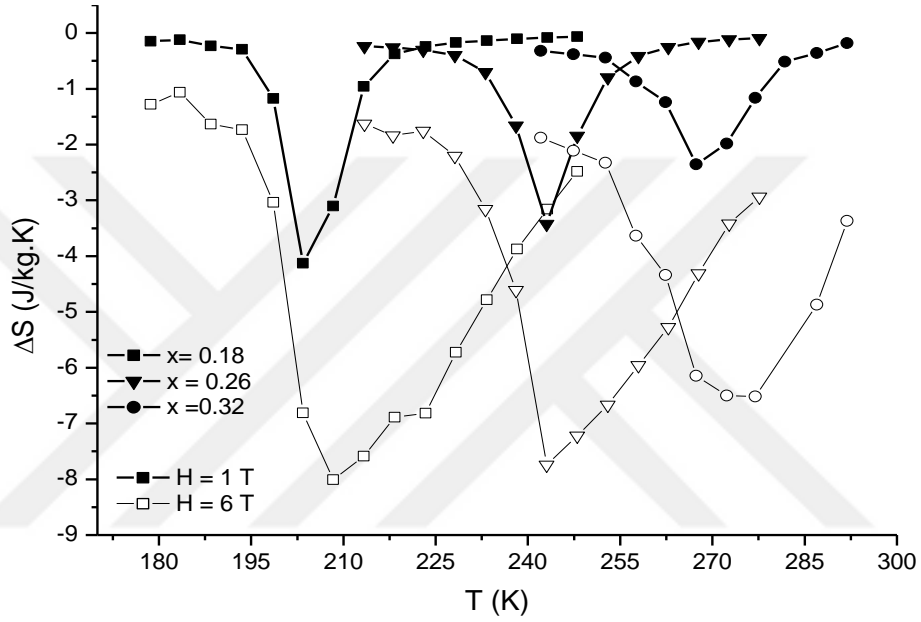


(c)

Şekil 4.28: Farklı sıcaklıklar altında ölçülen izotermal magnetizasyon eğrileri (a) $x=0$, (b) $x=0.1$ ve (c) $x=0.26$ değeri için [22].

Şekil 4.28 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ alaşımlarında $x=0$, 0.1 ve 0.26 değerleri için farklı sıcaklıklarda ölçülmüş M - H eğrileri gösterilmektedir. Bu üç konsantrasyon değeri için de uygulanan alanla birlikte FM faz düzenlenişi boyunca manyetizasyon artış göstermektedir. $x=0.0$ ve 0.1 konsantrasyon değerleri için eşik alan değerinde ise manyetizasyonda ani ve keskin bir artış gözlenmekte ve bu da metamanyetik geçiş olarak adlandırılmaktadır. Metamanyetik faz geçişinin gözlenmesi $x=0.0$ ve 0.1 değerleri için FM ve AFM-CO fazlarının birlikte var olmasının bir işaretidir. Bu geçişin temel nedeni hala bir tartışma konusudur ve farklı yorumlamalar yapılabilir. Ancak en açıklayıcı yorum manganitlerdeki bu geçiş adımının CO antiferromanyetik ve FM faz birlikteliğinin var olması ve FM fazın CO antiferromanyetik matrisi ile artması şeklindedir [4,22,88]. Burada bu iki faz arasında bir bakıma bir yarış vardır. Düşük sıcaklık bölgelerinde numune bir nevi baskı altındadır ve CO düzenlenişine göre FM faz arka planda kalır ve büyüyemez. Sistem kritik sıcaklık değerine geldiğinde bir düzensizlik oluşur. Bu düzensiz CO bölgesinde kolaylıkla FM duruma geçiş yapabilirler. Bu durumda spinler elastik zorlamanın etkisinin üstesinden gelirler ve local baskı etkisini yitirir. Bunun nedeni manyetizasyonda görülen ani sıçramadır. Ve sonuç olarak tüm CO antiferromanyetik davranışlar manyetik alanın etkisiyle ferromanyetik davranış sergilerler.

Metamanyetik geçişe bağlı olarak oluşan eşik alan değeri Sr konsantrasyonuna bağlıdır ve Sr değeri arttıkça bu değerde düşme gözlenir. Metamagnetik geçiş $x=0$ için 4 T civarında, $x=0,1$ için ise düşerek 1 T civarında ortaya çıkmaktadır. $X > 0,1$ için metamanyetik geçiş FM fazın kararlı olmasından gözlenmemektedir. Alaşımda Sr konsantrasyonu yükseldikçe De etkileşmesi artar buna bağlı olarak da FM faz şiddetinde de artma gözlenir.



Şekil 4.29: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı alanlarda $x = 0.18, 0.26$ ve 0.32 konsantrasyonlarındaki sıcaklığa bağlı entropi değişimi [22]

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesinin $x = 0.18, 0.26$ ve 0.32 konsantrasyonlarının 1 ve 6 T manyetik alan altında çizilen sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi şekil 4.30'da gösterilmektedir. Bu aralıkta entropi değişimi full FM materyallerinki ile aynı özelliktedir. Tüm konsantrasyon değerleri için manyetik entropi değişimi Curie sıcaklığı civarında belirgin bir pik vermektedir. Bu pik değeri Sr konsantrasyonuna bağlı olarak $x=0.18$ için 203 K civarında iken, $x=0.32$ için ise 267 K değerine kadar yükselmektedir. Sr konsantrasyonunun artmasıyla entropi piklerinin maksimum değerleri düşmektedir ve konsantrasyonun artmasıyla düşen ve genişleyen manyetokalorik etki, manyetik faz geçişinin doğal bir sonucu olarak yorumlanır.

Genel olarak, ikinci derece faz geçişi gösteren malzemeler, birinci derece faz geçişi gösteren malzemelere göre daha küçük MC etki göstermektedir [89].

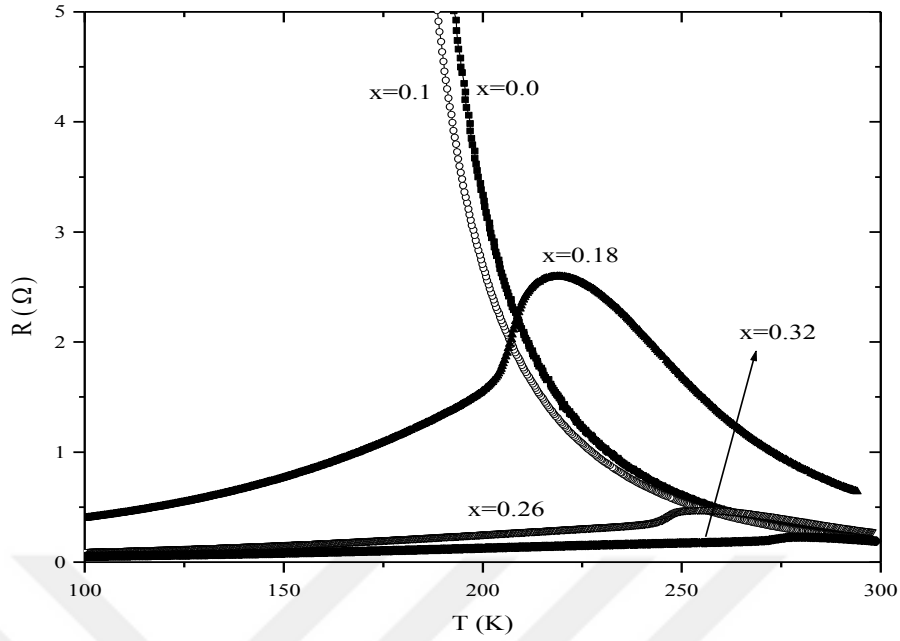
4.6.4.2 Metamagnetik geçişlerin Direnç ve MR üzerine etkisi:

Pr içerikli manganitler AFM-FM faz geçişleri, charge ordering ve Metamagnetik geçişler gibi dikkat çekici özellikler göstermektedir. $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ numunesinde Ca^{2+} konsantrasyonunun Sr^{2+} ye dönüşmesiyle $\langle rA \rangle$ değerinde artma gözlenir ve sistemin özelliklerinde değişimler olur.

Şekil 4.27’de manyetizasyon eğrilerinde $x=0$ değerinde 200 K civarında ve $x=0.1$ değerinde 185 K civarında zayıf bir maximum peak gözlenmektedir. Bu özellik AFM-CO geçişin bir sonucudur. Tco sıcaklığında numune paramanyetik fazdan CO antiferromanyetik faza geçer. Sr konsantrasyonunun artmasıyla Tco sıcaklığı düşük sıcaklıklara doğru kayar[31]. Düşük sıcaklıklarda ise manyetik alanın etkisiyle eğimli AFM fazdan FM metalik duruma geçiş yapar. $X=0.1$ için FM geçişin etkisiyle manyetizasyonda büyük bir artış meydana gelir (0-41 emu/gr).

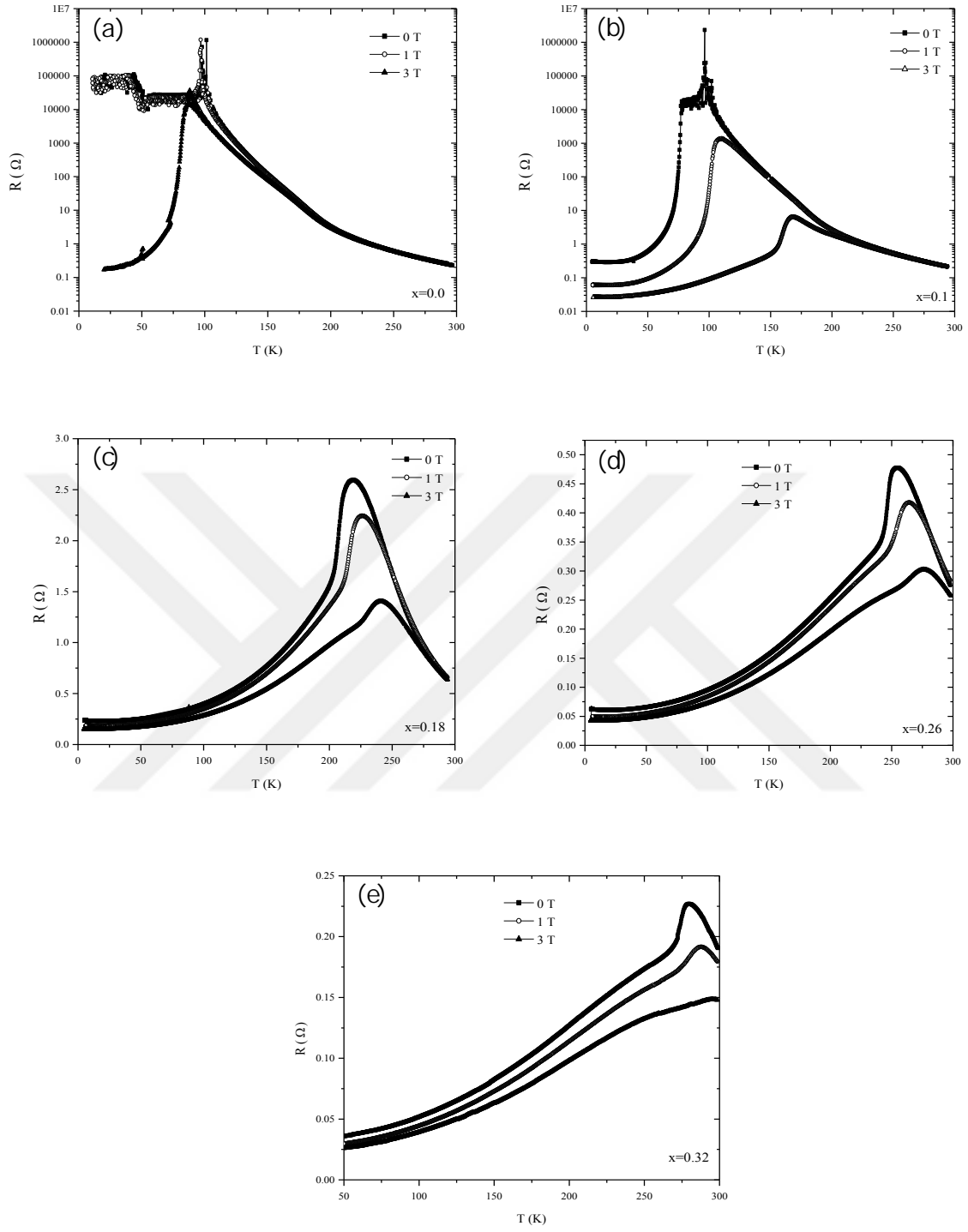
$\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ alaşımında PS (phase seperation) durumunda FM metalik ve AFM-CO yalıtkan bölgeler dikkat çekmektedir. PS bölgesinde, manyetik alanın artırılması FM bölgenin artmasına ve metamagnetik geçişin olmasına neden olur. Bu davranış MR etkisinin büyük oranda artmasını sağlamakta ve Pr içerikli manganitlerin magnetik, magnetotransport ve magnetoresistance özelliklerine olan ilgiyi arttırmaktadır [38,90].

Bu sonuç FM faz ile CO antiferromanyetik fazın örnekte birlikte var olduğunu ve FM fazın CO-AFM matrise bağlı olarak geliştiğini gösterir. 6 T lık alan altında Curie sıcaklığı 83 K’den 173 K’e yükselir.



Şekil 4.30: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesi için farklı konsantrasyon değerleri için direncin sıcaklıkla değişimi [22]

Şekil 4.30'daki Direnç-sıcaklık eğrilerinden $x=0$ değerindeki CO-AFM yalıtkan fazdan, $x=0.32$ değerinde gözlenen FM metalik faza geçiş açıkça gözlenmektedir. Numune $x=0$ ve $0,1$ değerlerinde tüm sıcaklıklarda yarıiletken özellik göstermektedir. $x= 0.18-0.32$ değer aralığında ise, azalan sıcaklık değeriyle birlikte, önce yarıiletken özellik, ardından ise metal-insulation (MI) geçişinden metalik karakter gözlenir. T_{MI} sıcaklığı $x= 0.18$ için 218 K iken, $x=0.32$ için 280 K e yükselmektedir.

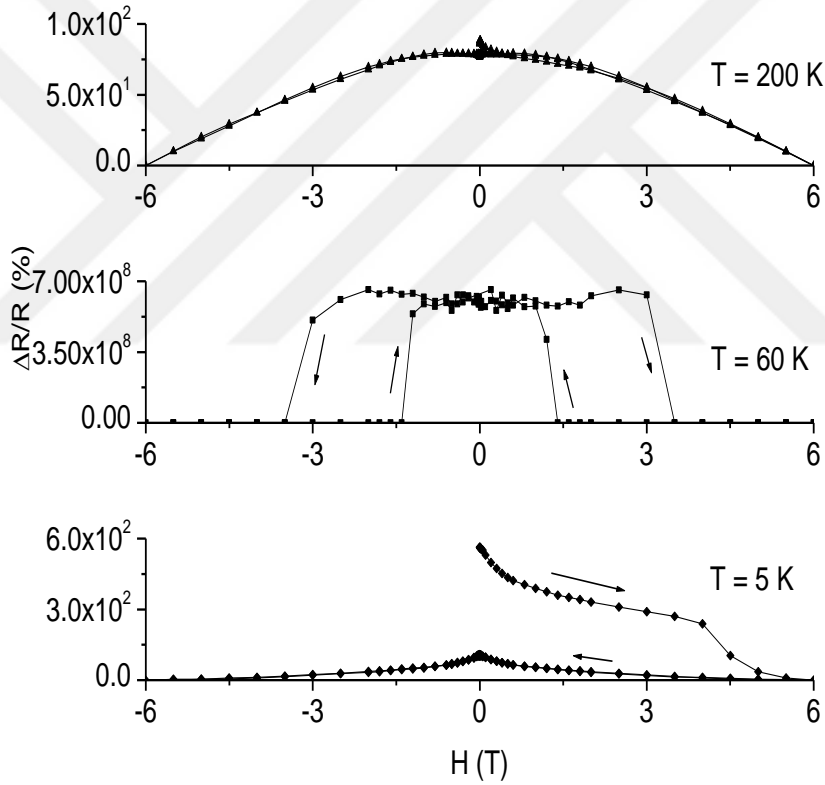


Şekil 4.31: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0.18, 0.26, 0.32$) için değişen manyetik alan altında çizilen direnç-sıcaklık eğrileri [22].

Şekil 4.31'den açıkça görülmektedir ki örnek 300 K'den düşük sıcaklıklara soğutulduğunda, direnç ilk olarak maksimum bir peak değerine yükselmekte ve ardından keskin bir düşüş meydana gelmektedir. Bu durumun nedeni CO fazının

yitirilmesine karşılık FMM fazın hızlıca artış göstermesidir. Numune FM ve CO antiferromanyetik durumlar arasındaki kararsızlığa bağlı olarak yarı kararlı bir haldedir. Sıcaklığın yükselmesiyle sistem, termal olarak dalgalanmaya başlar ve 45 K civarında dirençte gözlenen zayıf bir düşüşe bağlı olarak manyetizasyonda küçük bir artış gözlenir (a).

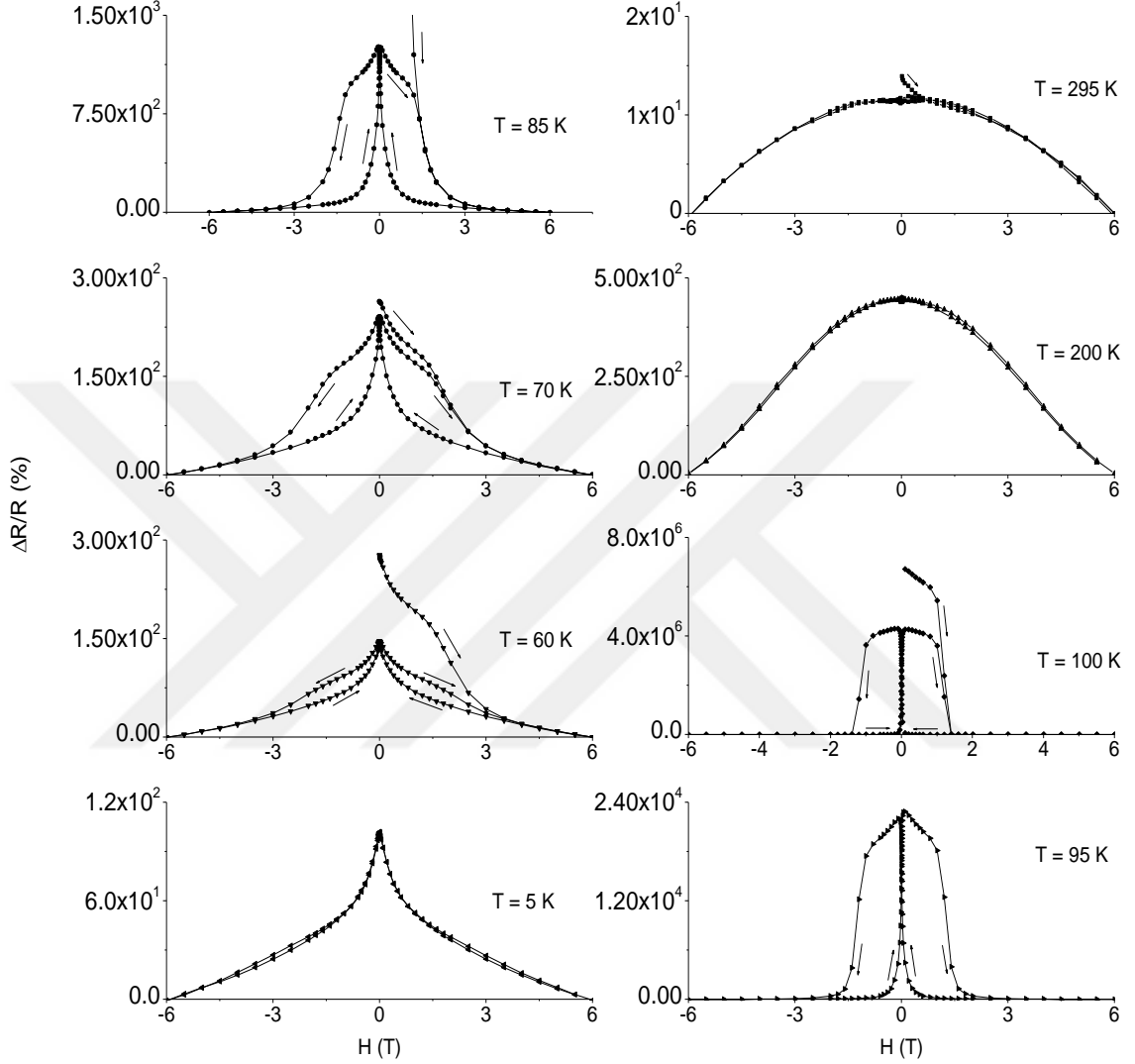
$x = 0.18, 0.26$ ve 0.32 değerlerinde direnç eğrilerinde tamamıyla ferromanyetik malzemeler gözlenmektedir. Bu üç örnekte sıfır manyetik alan altında metal-yalıtkan geçiş sıcaklıkları sırasıyla 218 K, 254 K ve 280 K civarındadır.



Şekil 4.32: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesinde $x=0$ için $T=5, 60$ ve 200 K deki $\Delta R/R-H$ eğrileri[22]

Şekil 4.32’de görülmektedir ki manyetik alanın artmasıyla T_{MI} sıcaklığı da yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. Ayrıca Sr katkılanması arttıkça direnç değerleri de düşmektedir. Örneğin $x=0$ için direnç değeri $6.6 \times 10^5 \Omega$ iken $x=0.32$ için 0.22Ω değerindedir. Bu durum ise FM metalik faz ile CO yalıtkan fazın birlikteliği olarak

açıklanabilir. Diğer bir önemli nokta ise direnç varyasyonu olan manyetodirenç değeri ise Sr katkılanması arttıkça, düşüş göstermektedir.



Şekil 4.33: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ numunesinde $X=0$ değeri için $T=5, 60, 70, 85, 95, 100, 200$ ve 295 K deki $\Delta R/R-H$ eğrileri [22].

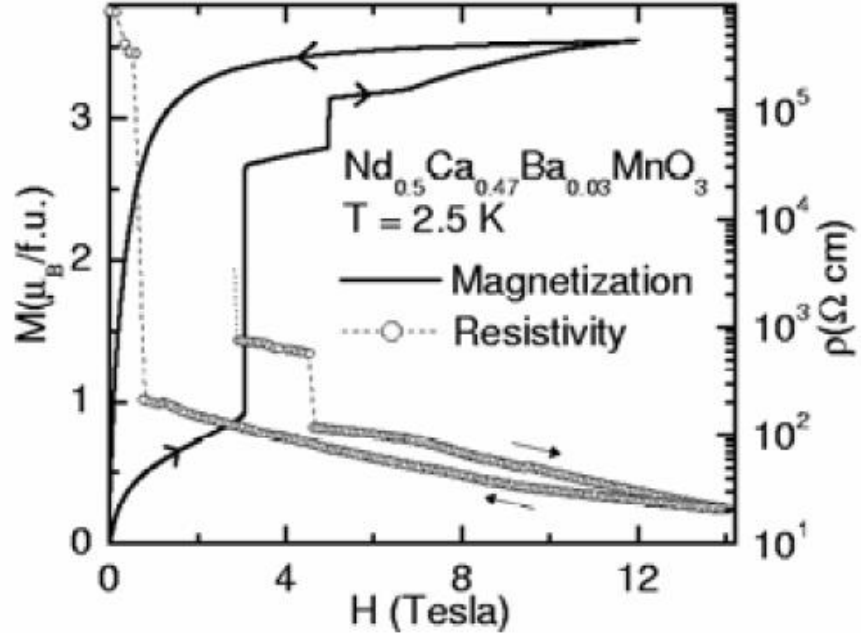
MR oranını şu şekilde açıklanır:

$$\text{MR} (\%) = 100 \times [\text{R}(0) - \text{R}(H)] / \text{R}(H) \quad (4.2)$$

Burada $\text{R}(0)$ ve $\text{R}(H)$ değerleri 0 ve H manyetik alanı altında ölçülen direnç değerleridir. Şekillerde $x=0$ ve $0,1$ değerleri için MR oranları gösterilmiştir. Şekil 4.34'deki eğrilerde gözlenen ayrıklıklara FM metalik ve CO yalıtkan faz birlikteliğinin sebep olduğu düşünülmektedir. 6 T manyetik alan altında $x=0$ için 60

K de ölçülen MR değeri 6.3×10^8 ve $x=0.1$ için 100 K de ölçülen MR değeri 4.3×10^5 dir ve bu değerler $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ polikristal alaşımlarında gözlenen en yüksek MR değerleridir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda CO yalıtkan ve düşük sıcaklıklarda FM metalik fazın dalgalanmasının sonucu oluşmuş bir yarıkararlılık hali olabilir.

Metamagnetik geçişin gözleendiği bir başka numune türü ise $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ numunesinin özellikle $x=0,03$ konsantrasyonudur.



Şekil 4.34: 2.5 K de $\text{Nd}_{0.50}\text{Ca}_{0.47}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ alaşımının magnetizasyon ve direnç eğrileri [38].

Şekil 4.34'den de görüldüğü gibi 2.5 K sıcaklığında NCBMO numunesi 3T ve 5T'lık alanda 2 keskin metamanyetik geçiş sergilemektedir. CE tipi charge order durumunun keskin şekilde azalması, %3'lük Ba katkılamanın bir sonucudur. Katkılanan %3'lük Ba katkısı A-site iyonlarının ortalama yarıçapını 1.17 Å dan 1.18 Å değerine yükseltmiştir.

Kararsız manyetik haldeki NCBMO numunesi ile NCMO numunesi çelişmektedir. İlk olarak antiferromanyetik fazda bulunan numune 250 K civarına ısıtıldığında gösterdiği manyetik özellik değişmektedir. Aynı numune için şekil 4.34'de 2.5 K'de farklı alan altındaki direnç eğrilerine bakacak olursak, yükselen manyetik alanla birlikte direncin keskin adımlarla düştüğü gözlenir. Bu durumda da

charge-order durumu gözden kaybolmaya başlar ve yalıtkan fazdan iletken faza bir elektronik geçiş gözlenir [22,91].

Şekil.

Şekil 4.35: $\text{Nd}_{0.50}\text{Ca}_{0.47}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ numunesi için H-T ve M-T eğrileri [38]

Şekil 4.35’de Manyetik geçmişi yok etmek için 270 K sıcaklığına kadar ısıtılan numunenin sıcaklığı arttıkça H_c değerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Sıcaklık 50 K’e geldiğinde, H_c minimum değer alır ve sonrasında artan sıcaklıkla birlikte artmaya başlar. Ba katkılanmamış NCMO alaşımında ise artan sıcaklıkla H_c monoton bir şekilde azalmaktadır.

Metamagnetik geçiş gösteren bir başka alaşım türü $(\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.2})(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ alaşımlarıdır. Grafikten de görüldüğü gibi sıcaklığın düşmesiyle numunenin direncinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durum charge order durumun baskın olmasından kaynaklıdır [92].

Şekil 4.36: $(La_{0.3}Eu_{0.2})(Ca_{0.3}Sr_{0.2})MnO_3$ numunesi için 0, 5 ve 7T alan altında direncin sıcaklığa bağılılığı [39]

Direnç ölçümleri, 5 T ve 7 T'lık alanlar altında ve charge order yalıtkan fazın metalik faza geçişinin göstergesi olan 110 K sıcaklığından itibaren yapılır. Bu sıcaklık yalıtkan-metal geçiş sıcaklığıdır ve bu sıcaklık değerinde şekil 4.36'deki peak açıkça görülmektedir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm içerisinde, öncelikle tezin kapsamında yer alan numunelerin hazırlanması, hazırlama yöntemlerine ilişkin detaylar verilmektedir. Daha sonra üretilen numunelerin yapısal manyetik ve magnetoresistance özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmış olan ölçüm sistemleri ve metotları hakkında bilgiler verilmiştir.

Numunelerin istenen şartlar altında ve özelliklerde üretiminin sağlanıp sağlanamadığının belirlenmesi, bu numunelerle yapılacak manyetik ve elektriksel ölçümler için büyük önem taşımaktadır [93]. Bu nedenle malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-Işınları kırınımı ve SEM (Scanning Electron Microscope) sistemleri kullanılmıştır. Böylelikle üretilen her numunenin öncelikle yapısal durumu belirlenmeye çalışılmış, daha sonra elektriksel ve manyetik davranışı incelenmiştir. Elektriksel ve manyetik ölçümler 2-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak yapılmıştır.

5.1. Katı-hal Reaksiyon Yöntemiyle Numune Hazırlama ve Isıl İşlem

Manganitler birkaç farklı sentezlenme tekniğiyle üretilebilmektedir. Üretilmek istenen numunenin özelliğine bağlı olarak sentezleme yöntemi de değişiklikler göstermektedir. Manganit numuneler polikristal toz yada pelet, ince film, kalın film, fiber ve tek-kristal olarak üretilebilmektedir. Bu numunelerin her biri için tercih edilen farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır. Toz veya pelet halinde numuneler üretmek için kullanılan iki genel üretim metodu bulunmaktadır. Bunlardan ilki sol-jel yöntemi, diğeri ise Katı-hal Reaksiyon yöntemi dir. Bu çalışmadaki numuneler hazırlanırken katıhal reaksiyon yöntemi kullanılmıştır.

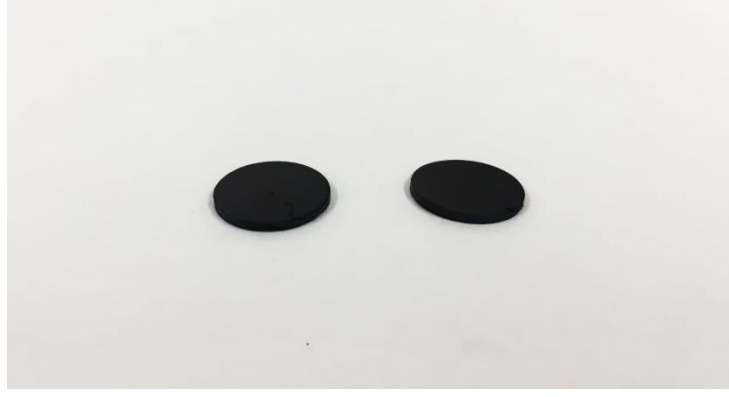
Toz veya pelet polikristal lantanit manganit numuneler üretmek için kullanılan en genel üretim metodu katı-hal-reaksiyon yöntemidir. Katı-hal reaksiyon yöntemi diğer yöntemlere göre üretim maliyetinin ucuzluğu ve üretim işleminin basitliği açısından avantajlar içermektedir. Bu çalışmada da kullanılan tüm numuneler katı-hal reaksiyon yöntemiyle peletler şeklinde üretilmiştir.

Standart katı-hal reaksiyon yönteminde, üretilmek istenen alaşımla ilişkili oksit çıkış bileşikleri kullanılmaktadır. Temel olarak bu yöntem tekrarlayan bir dizi öğütme, peletleme ve ısıl işlen süreçlerinin bir bütünüdür. Öncelikle üretilmek istenen numunenin oksit çıkış bileşikleri belirli stokiometrik oranlarda alınarak agat havanda bir araya getirilmiş ve ön karıştırma-öğütme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.1. Numune öğütmede kullanılan Agad havan

Yaptığımız katkılı malı alaşımlar için öncelikle $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımı oluşturuldu. Bunun için Çizelge 5.1 de verilen bileşikler kullanılarak elde edilen toz karışım ısıya dayanıklı kroze içerisinde (platin kroze) ve hava ortamında, ön-sinterleme işlemi için, Şekil 5.3’de gösterilen kül fırında ilk olarak 12 saat 800°C ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem esnasında yapıda bulunan nem, karbon ve safsızlık oluşturacak maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Tekrar agat havana alınan karışım, homojen dağılım gösteren parçacık boyutu elde etmek amacıyla yeniden öğütülmüştür. Homojen dağıtılmış ve aynı parçacık boyutuna getirilmiş toz numune, Şekil 5.4a ve Şekil 5.4b’de gösterilen kalıp ve basınç sistemi kullanılarak, pelet şekline getirilmiştir. Kalıpta bir araya getirilen toz numuneye, kademeli olarak arttırılan ve maksimum 10 tonluk basınç uygulanarak, 13 mm çapında, 1.5 mm kalınlığında pelet formu verilmiştir.



Şekil 5.2. Hazırlanan Numunelerin Peletlenmiş formu

Elde edilen bu peletler, yüksek ısıya dayanıklı bir kroze içerisinde ve hava ortamında şekilde gösterilen kül fırın içerisinde 1200 C’de 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Yüksek basınç altında peletleme ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlemin amacı, yapıda parçacıkları birbirine yaklaştırarak uzun-sıra erişimine (long-range order) sahip perovskite yapıyı oluşturmak ve mümkün olduğunca homojen bir yapı dağılımı elde etmektir. Bu öğütme peletleme ısıl işlem süreci 2 kez daha tekrarlanarak yapının homojenliği ve kararlılığının artması sağlanmıştır. Son ısıl işlem 1350 C’de 24 saat boyunca uygulanarak uzun-sıra erişimine sahip polikristal perovskite manganit yapılar oluşturulmuştur.

Oluşturulan bu yapı agad havanında tekrar toz hale getirildi ve tekrar yapılan sitokiyometrik ölçümlerle Bi katkılanması yapıldı $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) şeklinde genel formülü verilen alaşımdan 5 farklı katkılanmış alaşım numune elde edildi. Katkılama için izlenen ısıl işlemlerde ise yine öğütme-peletleme yöntemi kullanıldı. Toz haldeki $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO_3$ alaşıma hesaplanan oranda Bi katılıp yukarıda anlatıldığı şekilde peletleme yapıldı ve ilk ısıl işlemde 1200°C’de 24 saat ısıl işleme tabi tutuldu. Aynı öğütme- peletleme işlemi tekrarlanmak üzere bir kez daha 1200°C’de 24 saat ısıl işleme tutulan numune son olarak da 24 saat 1350°C’de ısıl işleme tabi tutularak oluşturuldu.

Çizelge 5.1. Perovskite manganit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.

Çıkış Bileşiği	Formülü	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Pr Oksit	PR_6O_{11}	99.9	1021,43	Aldrich
Kalsiyum Karbonat	$CaCO_3$	99+	100.09	Aldrich
Mangan(II) Oksit	MnO	99	70.94	Aldrich
Bizmut oksit	Bi_2O_3	99.99	208,98	Aldrich

Şekil 5.3. Numune hazırlama ve ısıl işlemler için kullanılan kül fırını.



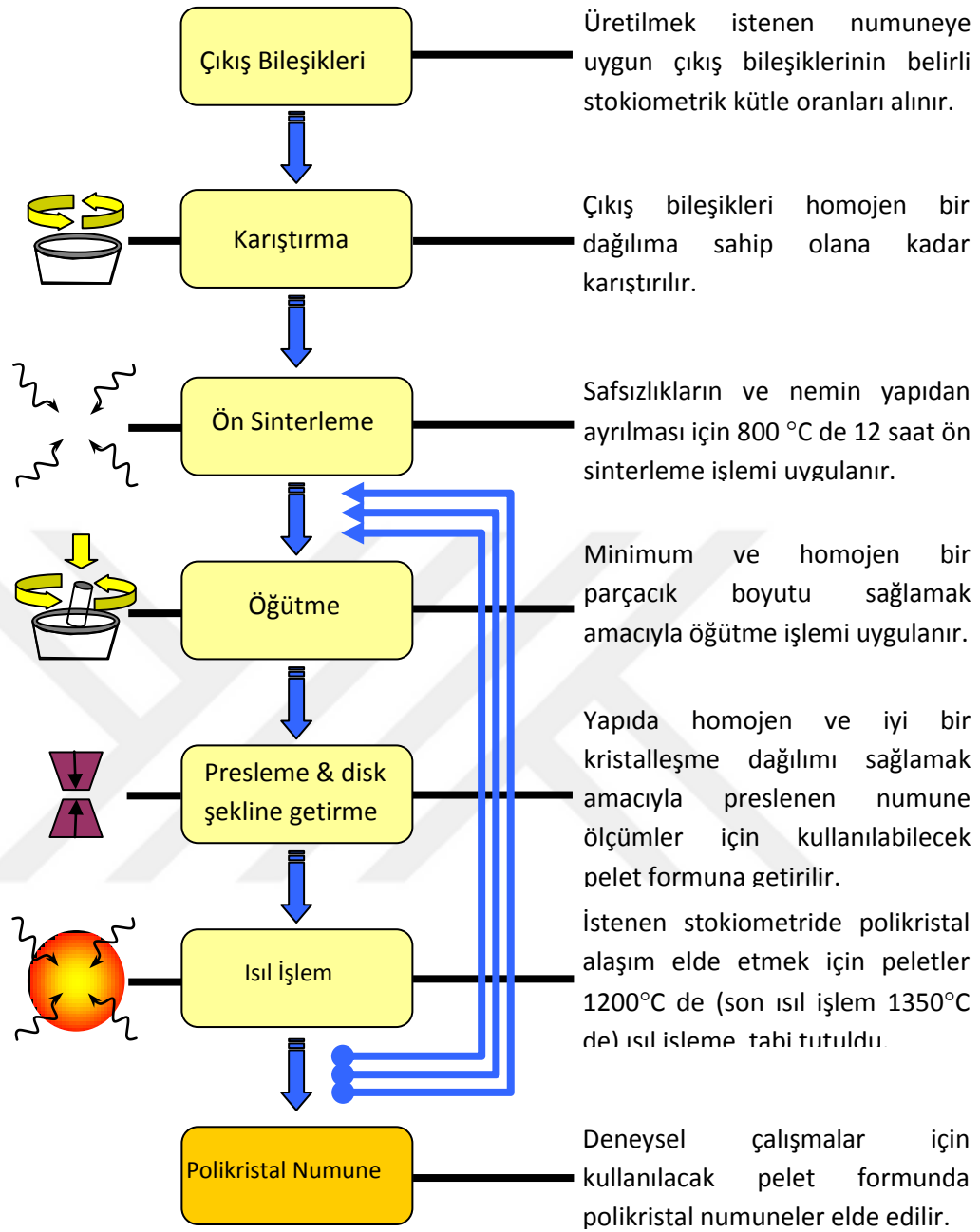
(a)



(b)

Şekil 5.4. (a), peletleme sistemi (b) maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi

Polikristal manganit malzemeler üretmek için kullanılan katı-hal reaksiyon yönteminin, detayları yukarıda da açıklandığı üzere, şematik gösterimi Şekil 5.5'de verilmektedir. İşlem basamaklarında görülen tekrarlar (öğütme-peletleme-ısıl işlem) daha iyi bir kristalleşme elde etmek amacıyla uygulanmıştır.

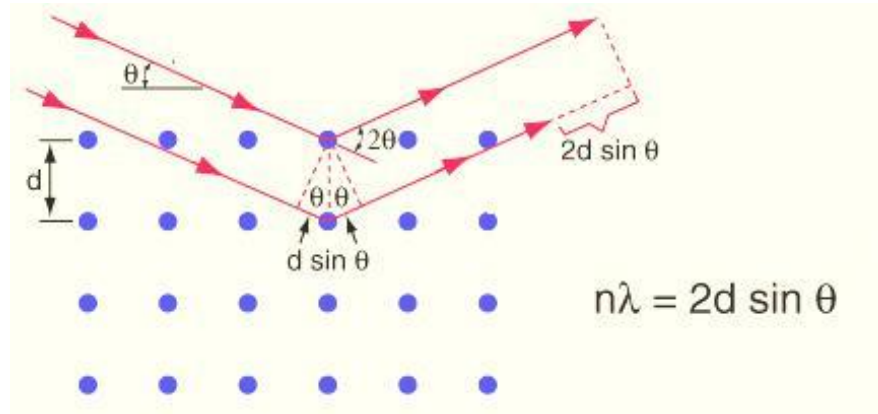


Şekil 5.5. Katı-hal reaksiyon yöntemiyle numune hazırlamanın şematik gösterimi. [1]

Katı-hal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen numuneler LaCaMnO yapısı üzerine farklı miktarlarda Ag elementinin katkılanması ile oluşturulmuştur.

5.2. X-Işınları Kırınım Ölçümleri

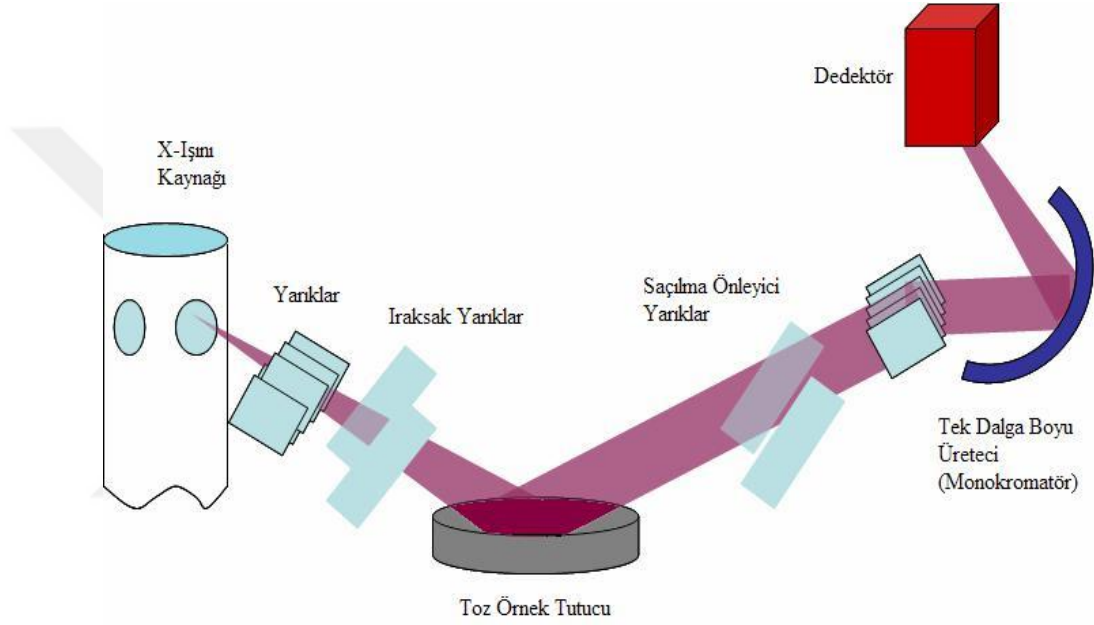
X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Katıhal-reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen perovskite yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında(3 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Malzemeye gönderilen x-ışını, yapıdaki atomlara çarparak kırınımına uğrar. Malzemeye gelen bir dalga, kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından saçılmaktadır. Paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık d , gelen ve yansıyan ışının düzlemle yaptığı açı θ ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olur. Yapıcı bir girişim olabilmesi için, bu ardışık iki düzlem arasından saçılan ışınların aldıkları yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan; Bragg Yasası $2d \sin \theta = n\lambda$ şeklinde yazılabilir (şekil 5.6). Bragg yasasının geçerli olabilmesi için $2d \geq \lambda$ koşulunun olması gerekir. X-ışını kırınımı; kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle, bir malzemenin kristal yapısı incelenebilmektedir.



Şekil 5.6 X- ışınlarının kristal düzlemlerinden kırınımı (Bragg yansıması) [22]

Toz kırınım yönteminde, kristal çok küçük parçalar haline getirilir. Toz kristalin her bir parçası rast gele sıralanmış çok küçük birer tek kristaldir. Bu toz

kristaller örnek tutucuya yerleştirilip, tek dalga boyu x-ışını demeti içinde kalacak biçimde gonyometre başlığına yerleştirilir. x-ışını tüpünden çıkan x-ışını demeti, öncelikle paralelleştirici daha sonra da yönlendirici yarıklardan geçerek örnek üzerine gelir. Örnek üzerinden Bragg yansıma koşuluna uygun düzlemlerden saçılan x-ışınları, tekrar yönlendirici yarıktan geçerek monokromatöre, buradan da tek dalga boyu saçılan x-ışını demeti olarak, dedektöre ulaşır ve 2θ 'ya bağlı sayım değerleri kaydedilmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. x-ışını toz kırınım metresinin geometrisi [22].

Deneyisel çalışmada üretilen numunelerin mikroyapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Ark fırınında elde edilen örnekler tavlandıktan sonra, örneklerin bir parçası agat havanda dövülerek toz haline getirilmiştir.

5.3. Manyetik Ölçümler

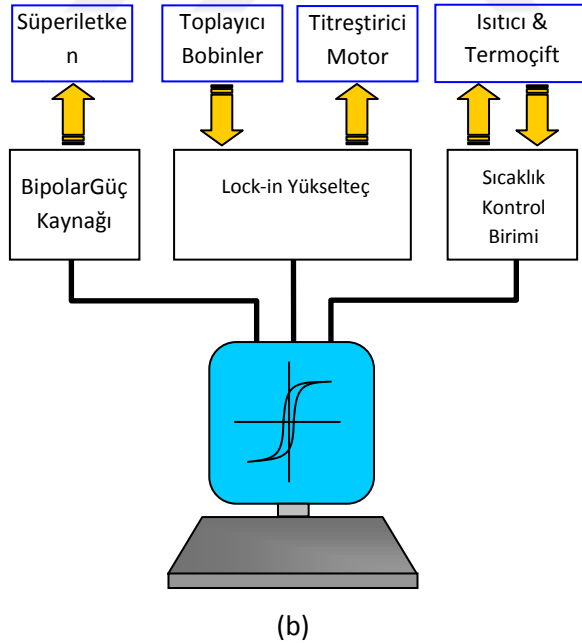
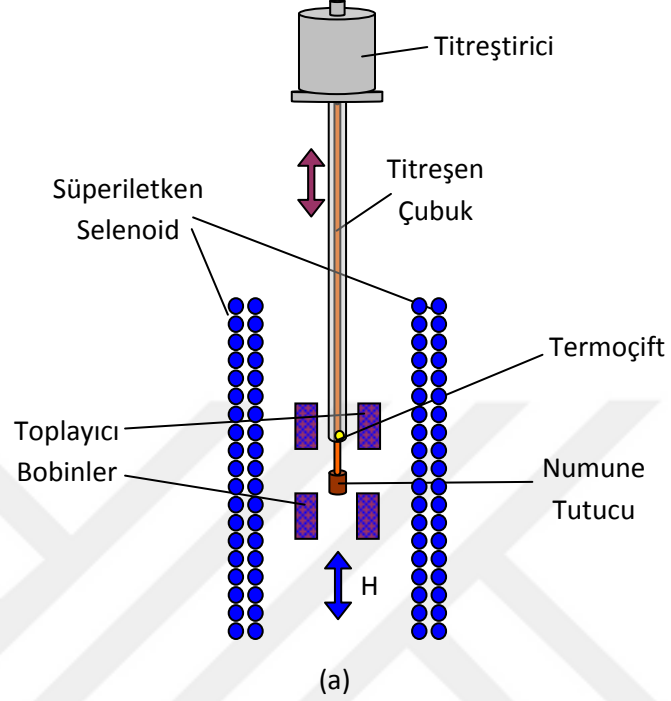
Üretilen numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem 2-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla'lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar(çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süper iletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 5.8'de kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir. Şekil 5.9'de ise VSM sisteminin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı

Bir VSM sistemi temel olarak süper iletken selenoid titreşen numune ve toplayıcı (pick-up) bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan oluşmaktadır. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük bir değerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırmak ve analiz etmek oldukça karmaşık ve kompleks süreçler içerir. Bundan dolayı çok küçük sinyali diğer sinyallerden ayırmak ve analiz edebilmek için, elektronik, fizik ve mekanik bakış açısına sahip multi-disipliner cihazların

kullanılması zorunludur. Sistemde bu karmaşık problem, lock-in yükselteç kullanılarak çözülmektedir.



Şekil 5.9 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi [1].

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

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

$$V(t) = C \times \frac{d\Phi}{dt} \quad (5.1)$$

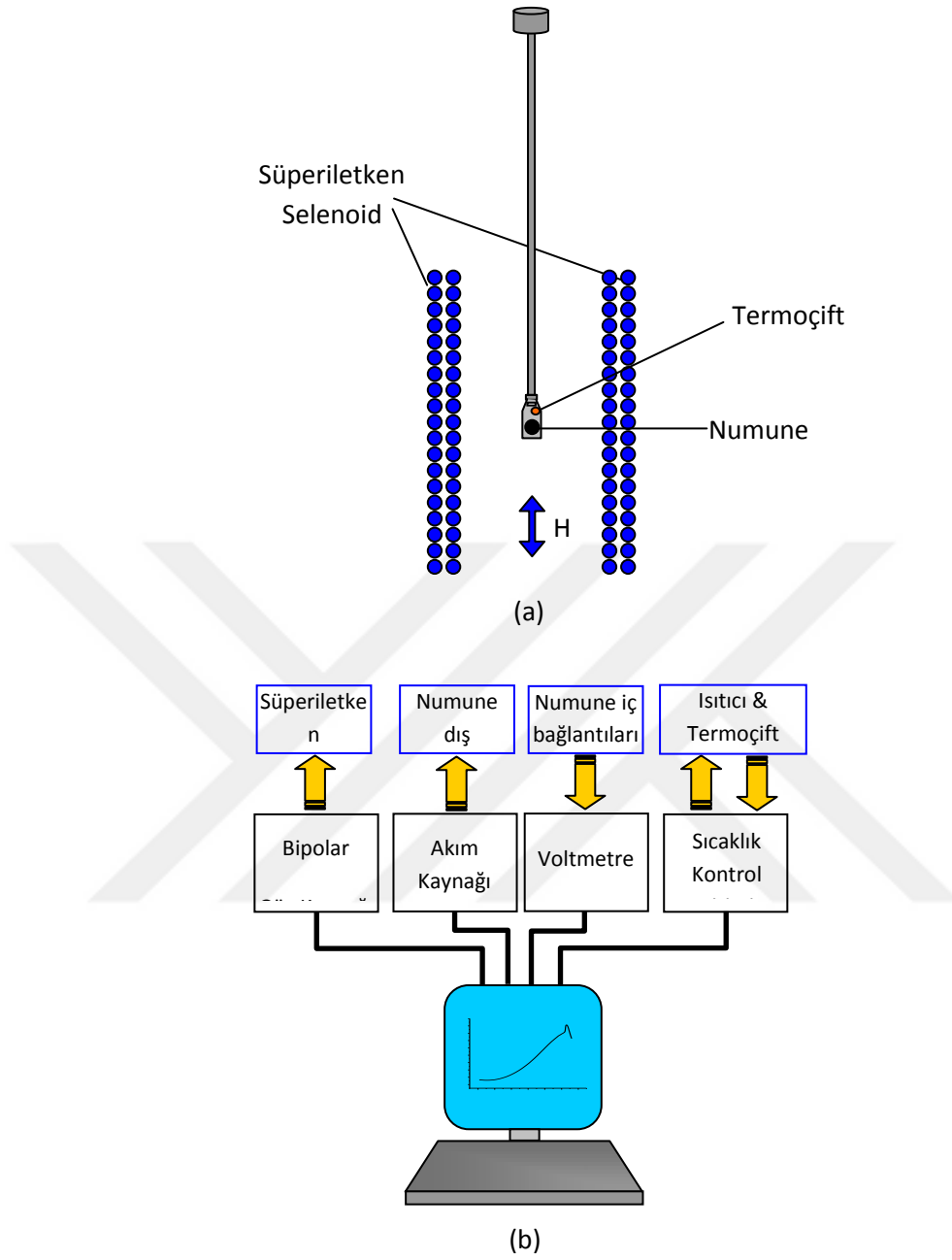
eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur.

5.4. Direnç Ölçümleri

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

$$R = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^T \frac{V_i}{|I|} \quad (5.2)$$

eşitliği ile verilen Ohm yasasına göre bulunur. En doğru direnç değerinin belirlenebilmesi için ölçüm T ile verilen tekrar parametresi kadar yinelenmelidir. Şekil 4.8’de fiziksel özellikler ölçüm sisteminin şematik gösterimi verilmektedir. Vakum ortamında süperiletken selonoid içine yerleştirilen numunenin direnç değeri, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçülebilmektedir.

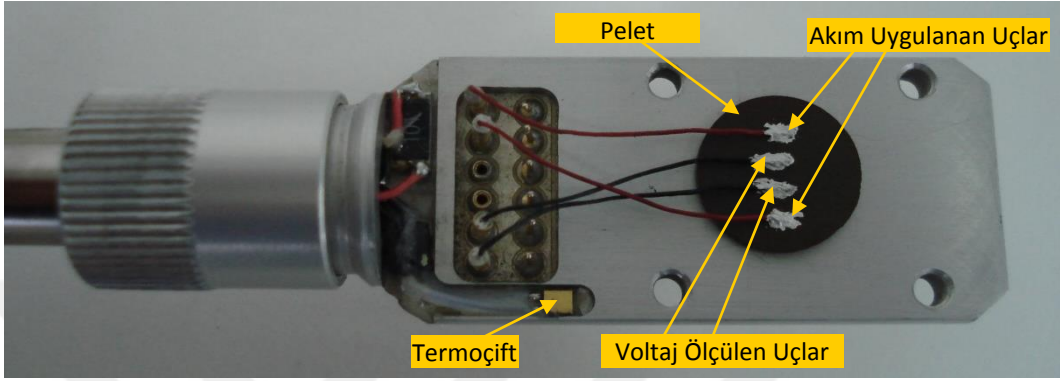


Şekil 5.10 Direnç ölçüm sisteminin şematik gösterimi [1].

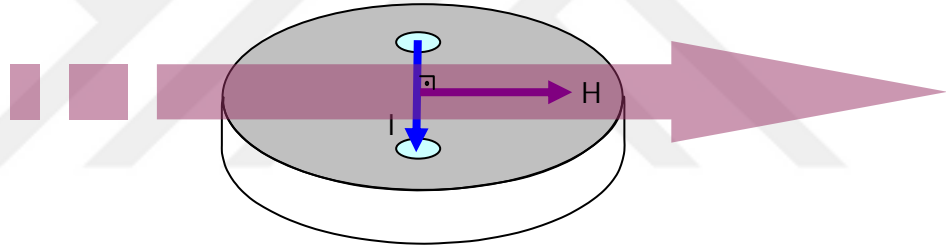
Şekil 5.11’de ise fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu (a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b) ve numune üzerinden geçen akım ile numuneye uygulanan manyetik alanın yönü gösterilmektedir. Numunenin dış uçlarına uygulanan akım (+) ve (-) olmak üzere yön değiştirmektedir. Bunun için kullandığımız sistemde akım, 6 kez (+) yönde ve 6 kez (-) yönde olacak şekilde 12 kez uygulanarak potansiyel fark ölçülmekte ve direnç hesaplanarak ortalaması alınmaktadır.



(a)



(b)



(c)

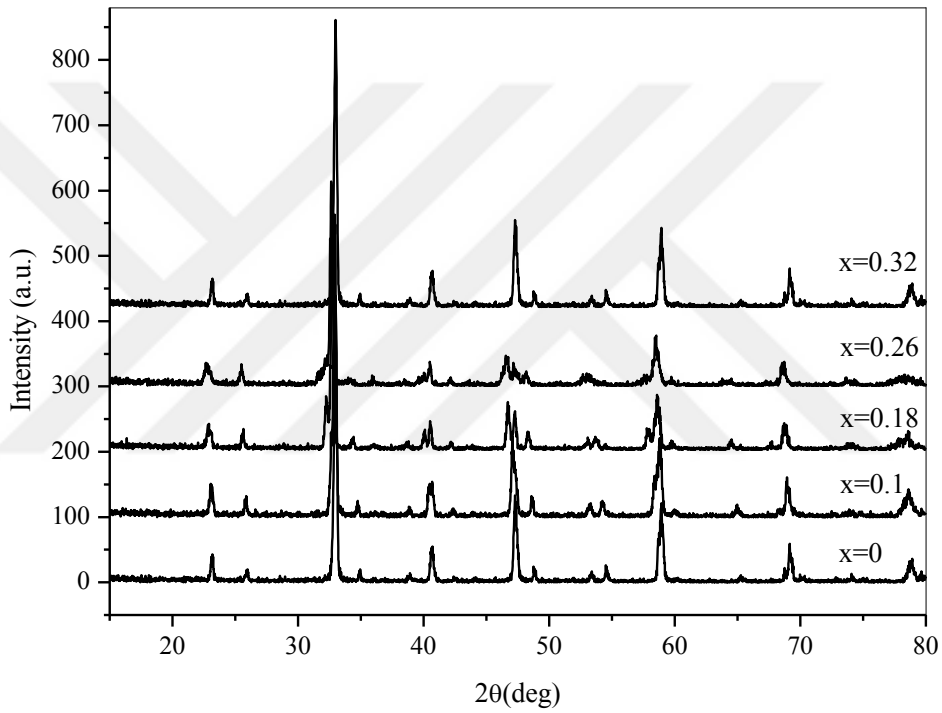
Şekil 5.11 Fiziksel özellikler ölçüm sisteminde kullanılan numune tutucu(a), dört kontak yöntemiyle numunelere yapılan bağlantı (b), ve numune üzerinden geçen akım ile manyetik alanın şematik gösterimi (c) [1].

6. SONUÇLAR VE BULGULAR

6.1 SONUÇLAR

6.1.1 Yapısal Sonuçlar

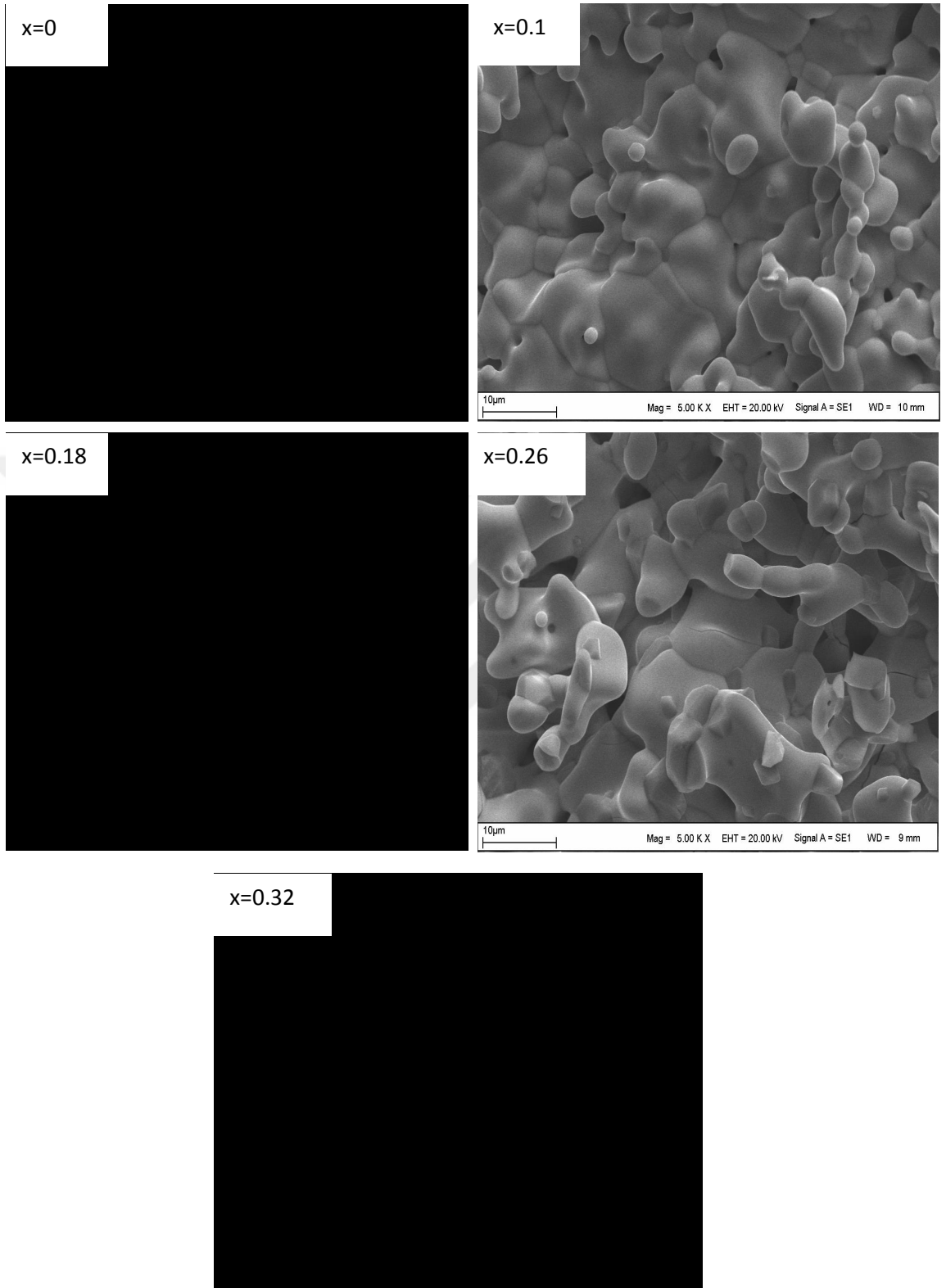
Yapısal analizler, $x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$ için olan örneklerin ortorombik simetriye ait tek bir faza sahip olduğunu göstermiştir. $T_{CO} = 200$ K'de $x = 0$ örneği için gözlemlenen CO geçişi, Bi katkısının artışına göre incelendi.



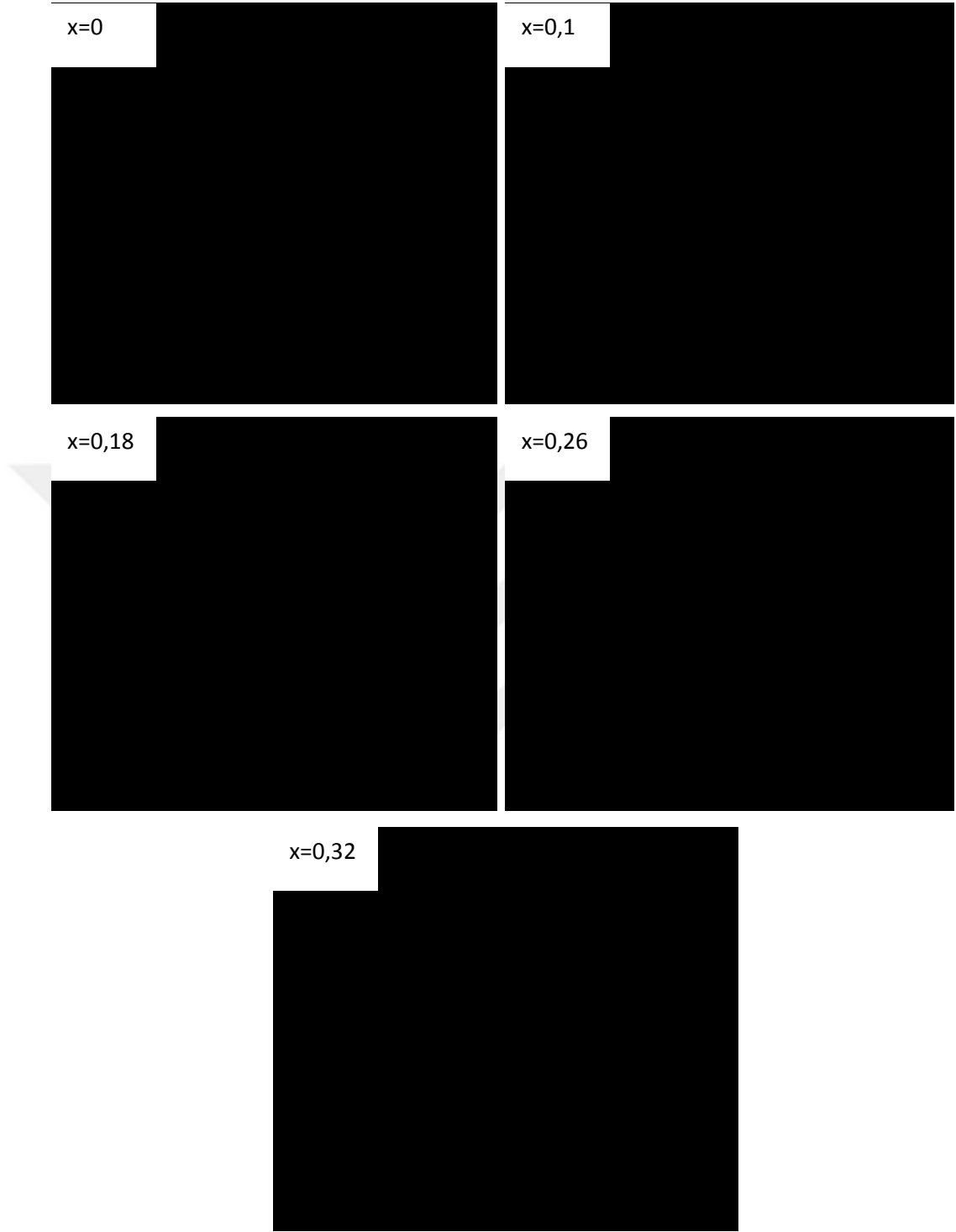
Şekil 6.1'de gösterilen $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) numunelerinin X-ışını kırınım desenleri

Ca'nun Bi tarafından ikamesinin önemli bir yapısal değişiklik oluşturmadığını göstermektedir. Tüm bileşiklerin X-ışını desenleri, ortorombik simetriye ait tek faz sergilemektedir. Örgü parametreleri, $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) numuneleri için X-ışını verilerinden tespit edildi. Tablo 1'de görülebileceği gibi, örgü parametreleri Bi içeriğinin artmasıyla birlikte hafifçe artmaktadır. Sonuç olarak, Bi katkısı, birim hücre hacminin $x = 0$ olduğu için 231.85 \AA^3 'den, $x = 0.32$ için 232.72 \AA^3 'e hafif bir artışa yol açar. Örgü parametrelerindeki ve birim hücre

hacmindeki bu hafif artış, Ca^{2+} (1.12 Å) iyonununki ile karşılaştırıldığında Bi^{3+} 'un daha büyük iyonik yarıçapından (1.17 Å) kaynaklanması düşünülmektedir. Bi içeriği arttıkça X-ışını kırınım tepelerindeki hafif bir kayma, Bi ve Ca iyonlarının iyonik yarıçapındaki uyumsuzluk nedeniyle örgü distorsiyonuna bağlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar göstermektedir ki, tolerans faktörü 1'e yakın ise kübik perovskite yapı, düz Mn-O-Mn bağ açısı ile bağlanmıştır [34,92]. Ca^{2+} (1.12 Å) atomları, Bi^{3+} (1.17 Å) atomları ile değiştirildiğinde tolerans faktörü $x = 0$ için 0.887'den $x = 0.32$ için 0.877'ye düşer. Hesaplanan tolerans faktörü değerleri (Çizelge 6.1) tüm örneklerin ortorombik simetriye sahip olduğunu göstermiştir. Yapısal faz geçişinin net bir kanıtı yoktur. Ancak, artan Bi ile tolerans faktörünün azalması örgü yapısının bozulduğunun bir kanıtıdır. Özellikle Bi katkılı manganitlerde, katkılı manganitlerdeki boyut uyumsuzluğuna ek olarak, Jahn-Teller (J-T) etkisi [26] ve Bi^{3+} [27]'nin polarize $6s^2$ orbitali ek bir yapısal bozulmaya neden olabilir.



Şekil 6.2 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ numunesi için tüm konsantrasyonlarda 5000 kat büyütmede SEM görüntüleri



Şekil 6.3 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ numunesi için tüm konsantrasyonlarda 10000 kat büyütmede SEM görüntüleri

Değişik kombinasyonlarda hazırlanan örneklerin yapısal özelliklerinin araştırılması için yapılan bir diğer analiz SEM analizidir. Büyütme değeri 5000 ve 10000 olan SEM resimleri, (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3) tüm numunelerin ortalama tanecik boyutu 3 μm ve 18 μm arasında olan pürüzsüz ve homojen bir polikristalin yapıyı yansıttığını göstermektedir. Sonuç olarak, deney sonuçları, Ca için Bi'nin katılanmasının tanecik yapısı üzerinde önemli bir etki oluşturmadığını göstermektedir [28,29,30].

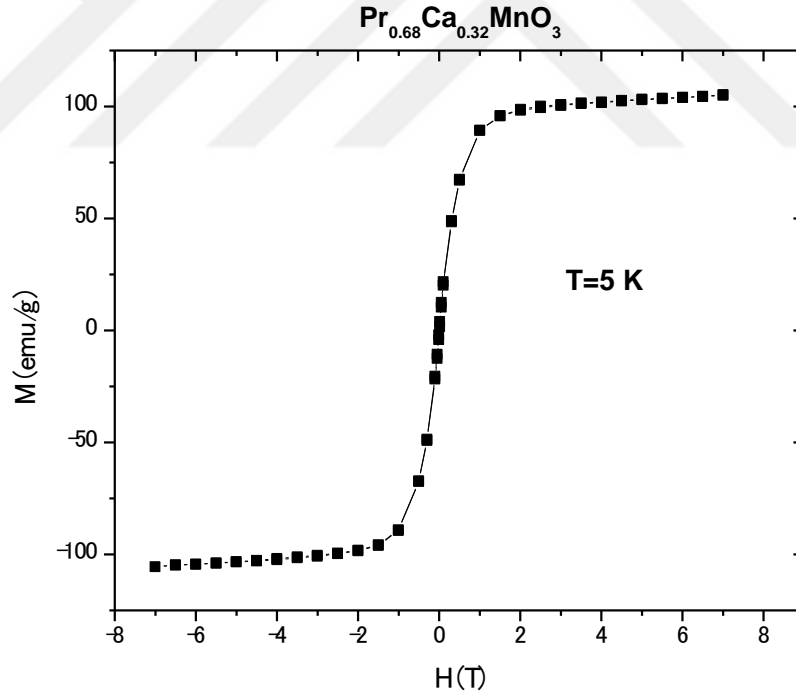


6.1.2 Manyetik ve Direnç Ölçümlerinin Sonuçları

Manyetik özellikleri incelenen numunelerde Curie sıcaklığındaki ve doygunluk manyetizasyonundaki azalma, Bi katkılı numunelerde manyetik inhomojenite ve çift-değişim etkileşiminin zayıflamasına bağlanmıştır. Manyetik entropi değişiminin maksimum değeri, 1 T manyetik alan değişikliği durumunda, $x = 0.1$ için 0.494 J / kg.K , $x = 0.32$ için 0.475 J / kg.K 'a düşmüştür.

6.1.1.1 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ Numunesi

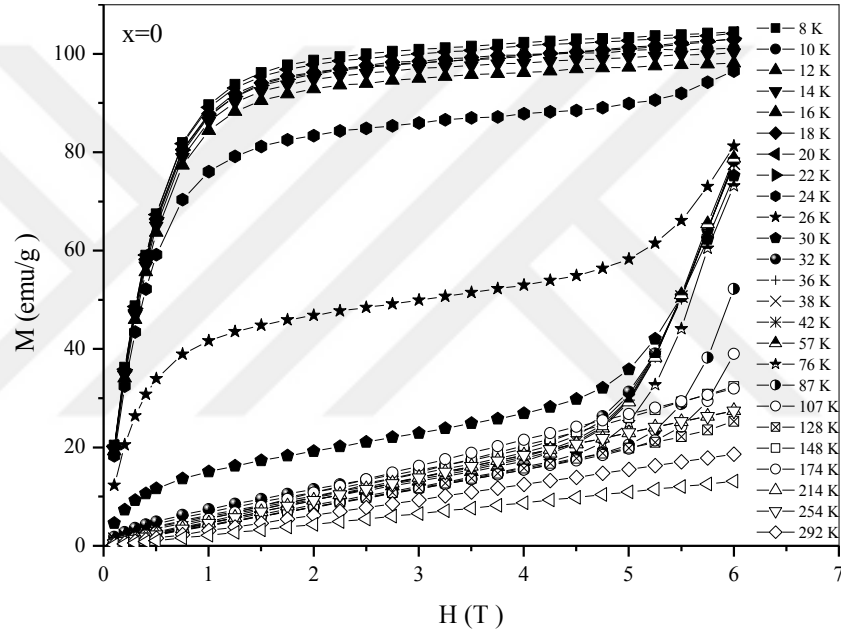
Katı-hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanan uygulanan manyetik alan etkisi altında manyetik davranışlarının incelenmesi amacıyla detayları önceki bölümde verilen “Vibrating Sample Magnetometer” (VSM) sistemi kullanılmıştır.



Şekil 6.4 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesi için 5K sıcaklığında her iki yönde alınan M-H grafiği

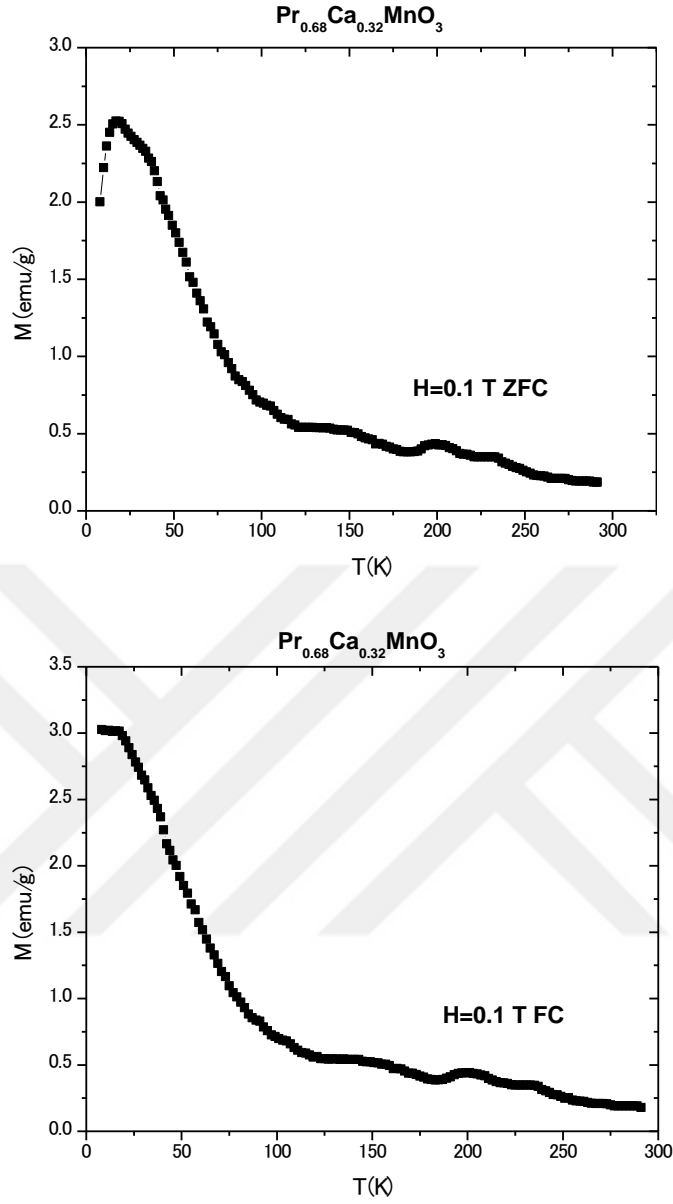
Şekil 6.4'de 5K sıcaklığında (bu sıcaklık değeri Curie sıcaklığının altında kalmaktadır) iki yönlü çizilen MH grafiği göstermektedir ki; Curie sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde eğriler soft ferromanyetik davranış sergilemektedir.

$\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesinin manyetizasyonunun manyetik alana bağlılığının daha iyi bir şekilde anlaşılması amacıyla, Curie sıcaklığının üstündeki ve altındaki sıcaklık değerlerinde alınan tek yönlü M-H eğrileri incelenebilir. Bu amaçla Şekil 6.5'de 0-6 T lık tek yönlü alan değişimleri için elde edilen M-H eğrileri verilmiştir. Numunenin sıcaklığının düşmesiyle paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş bu eğrilerden açıkça izlenebilmektedir [31,32].



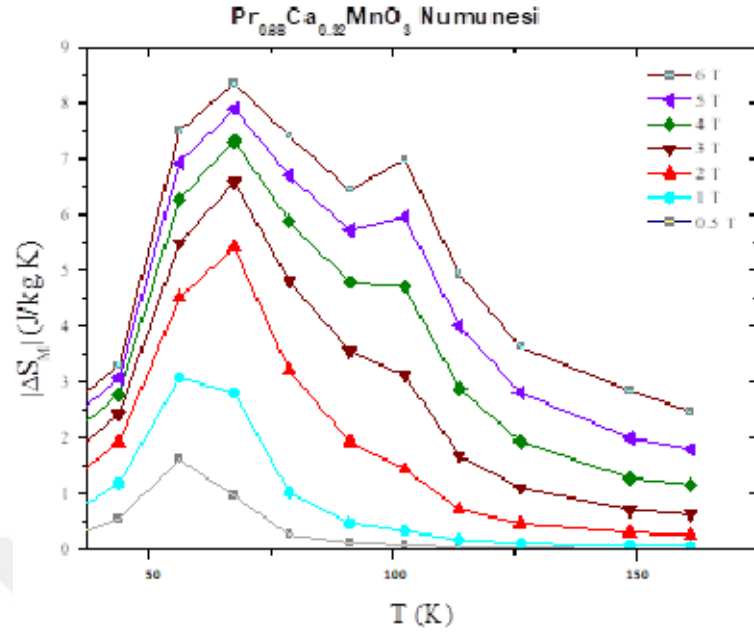
Şekil 6.5 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesi için M-H grafiği

Numunelerin manyetizasyonlarının sıcaklıkla değişimi onların paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklıklarının (T_c) belirlenmesi açısından önemli olduğundan öncelikle tüm numunelerin M-T eğrileri elde edilmiştir. Düşük alanda M-T eğrisi, numunenin manyetik faz dönüşüm sıcaklığı olan Curie sıcaklığının (T_c) belirlenebilmesi açısından önemlidir. Numunelerin manyetik davranışlarının belirlenmesi amacıyla manyetizasyon-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.5'de Curie sıcaklığı civarında gözlenen paramanyetik-ferromanyetik geçişin dışında; yükselen manyetik alan ile birlikte ani bir manyetizasyon artışı vardır. Bu durum metamanyetik geçiş olarak adlandırılır [22,94].



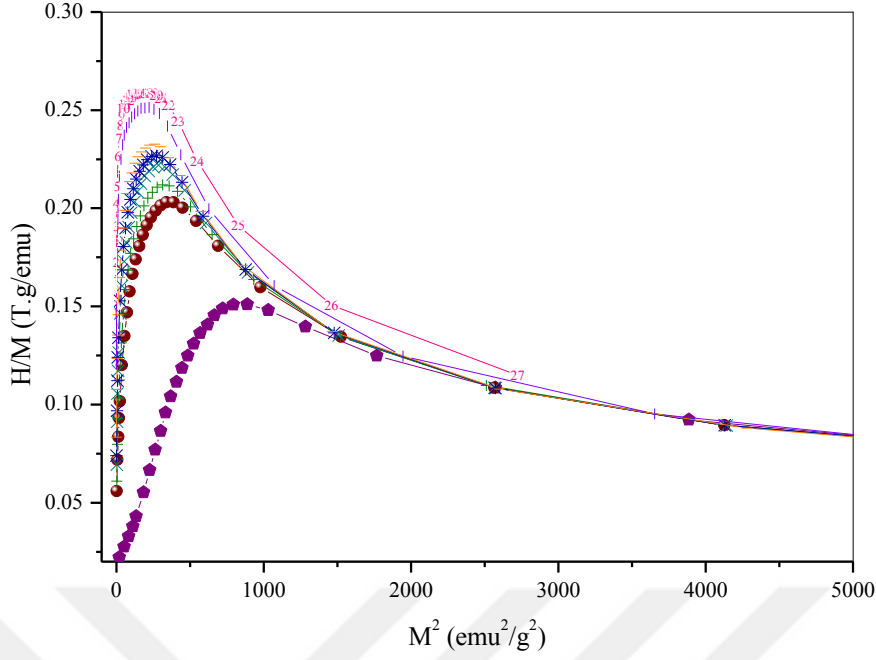
Şekil 6.6 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T grafikleri

Şekil 6.6'da 0.1 T'lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri gözlenmektedir. Eğriler incelendiğinde Curie sıcaklığı 56 K olarak belirlenmektedir. 200 K civarında maximum pikler gözlenmiştir. Bu durum antiferromanyetik CO durumuna geçişin etkisidir. Paramanyetik fazdan CO antiferromanyetik faza değişim sıcaklığı T_{CO} numuneye bağlı olarak düşünülebilir.



Şekil 6.7 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait hesaplanıp çizilen Entropi değişiminin sıcaklığa grafiği

Curie sıcaklığı civarında ΔS_M 'de gözlenen keskin değişimler, manyetizasyonda meydana gelen değişimlerle ilişkilendirilmiştir. Bu numunenin M-T eğrisi incelendiğinde, T_c sıcaklığı civarında sivri bir değişim görülmektedir. Manyetik entropi değişimi manyetizasyonun sıcaklıkla değişim hızıyla orantılıdır. Bir anda değişen manyetizasyonun, manyetik entropi değişimi üzerinde belirleyici bir etki yaptığı görülmüştür. Görüldüğü gibi artan manyetik alanla maximum pikler de yüksek sıcaklıklara kaymaktadır.

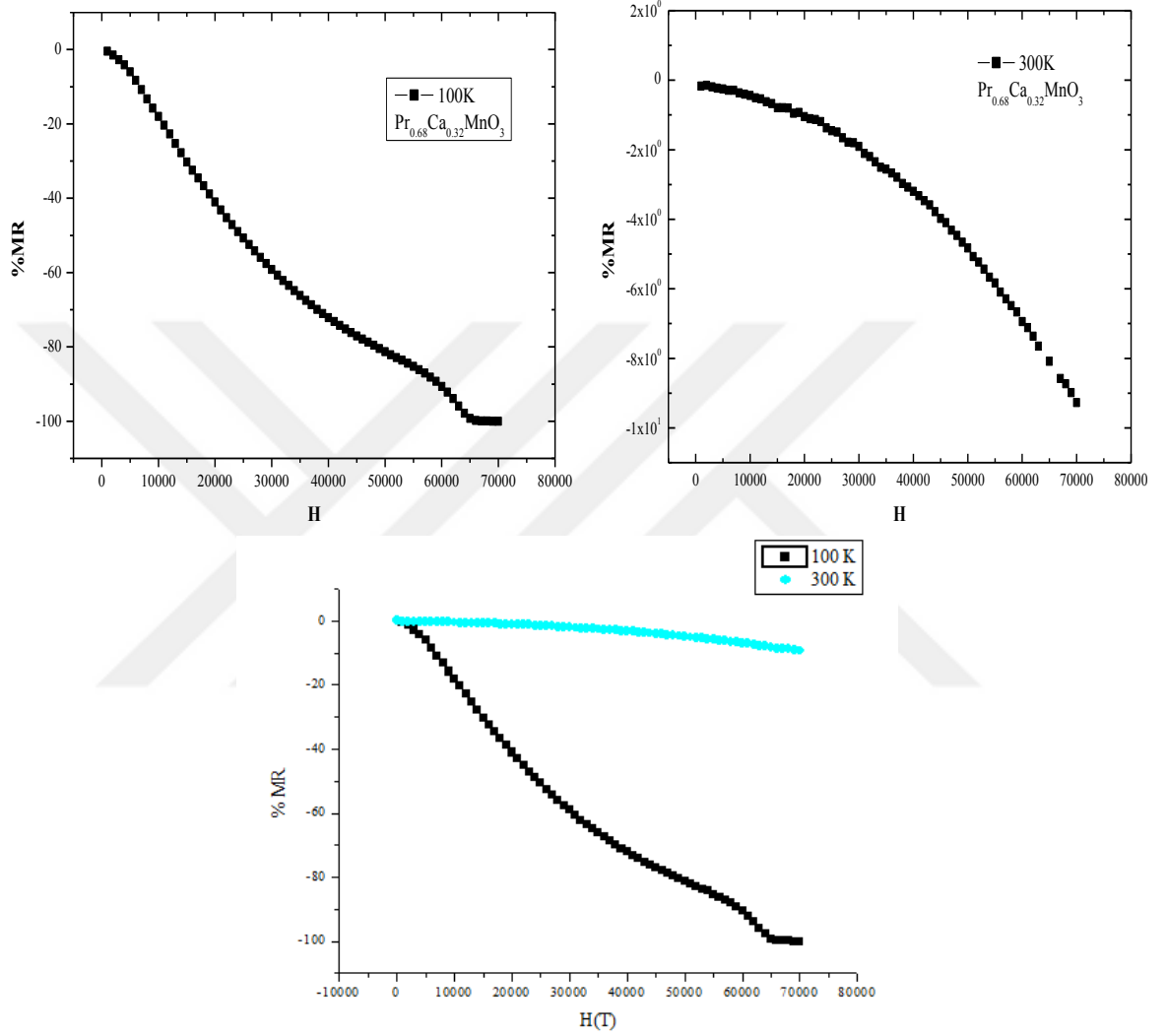


Şekil 6.8 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen (H/M)- M^2 eğrileri.

Banarjee kriterine göre [95], (H/M)- M^2 eğrisi negatif eğime sahipse kritik sıcaklık civarında yapıda meydana gelen geçiş birinci-dereceden faz geçişini gösterir. Pozitif eğim mevcut ise geçiş ikinci-dereceden olarak sınıflandırılmıştır. Farklı sıcaklıklar altında tek yönde alınan M-H eğrilerinden elde edilen bu (H/M)- M^2 eğrileri Arrot Plot eğrileri olarak adlandırılır. $x=0$ konsantrasyonu açıkça birinci dereceden faz geçişini bize göstermektedir.

Numunenin direnç özellikleri incelendiğinde ise; bütün metaller manyetodirenç özelliği sergilemektedir ancak bu değişim oldukça küçük düzeyde (yüzde birkaç) kalmaktadır. Manyetik bir doğaya sahip olmayan Au gibi elementler küçük MR etki göstermektedir, fakat bu değer, Fe ve Co gibi ferromanyetik elementlere göre, biraz daha fazladır (%15). MR etki sınıflandırılırken malzemelerin farklı manyetik sınıflara ait olması belirleyici bir durum oluşturmaktadır. Malzemelerin anizotropi sabitleri, kristal yapıları, kompozisyonları, saflıkları ve yapıdaki atomik düzenlerin uzunlukları gibi fiziksel özellikler MR etki üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Dolayısıyla malzemelerde farklı özellikler sergileyen MR davranışları görülmektedir [95-99]. Uygulanan alanla direnç ve MR değişiminin sıcaklığa güçlü bir bağlılık göstermekte olduğu eğrilerden görülmektedir. Bunun temelinde yatan neden ise,

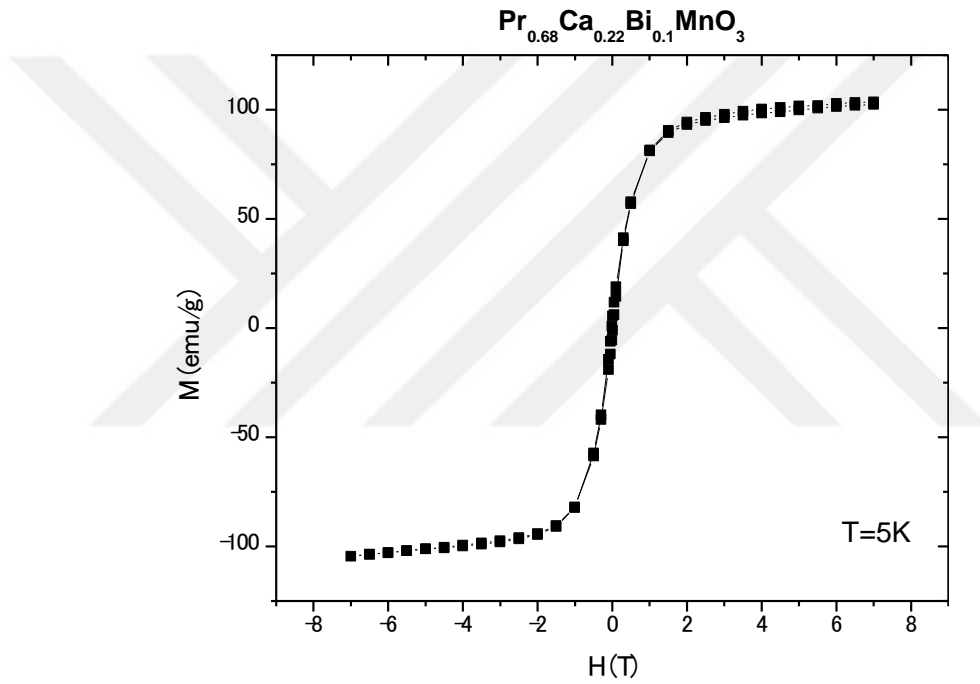
direncin (R) ve manyetodirencin (%MR), Mn atomlarının spin yönelimleri arasındaki açıya bağlı olarak değişmesidir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça Mn atomları gelişigüzel spin yönelimleri kazanarak elektron hoppingi zorlaştırmaktadır [100-102].



Şekil 6.9 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait %MR-H grafikleri

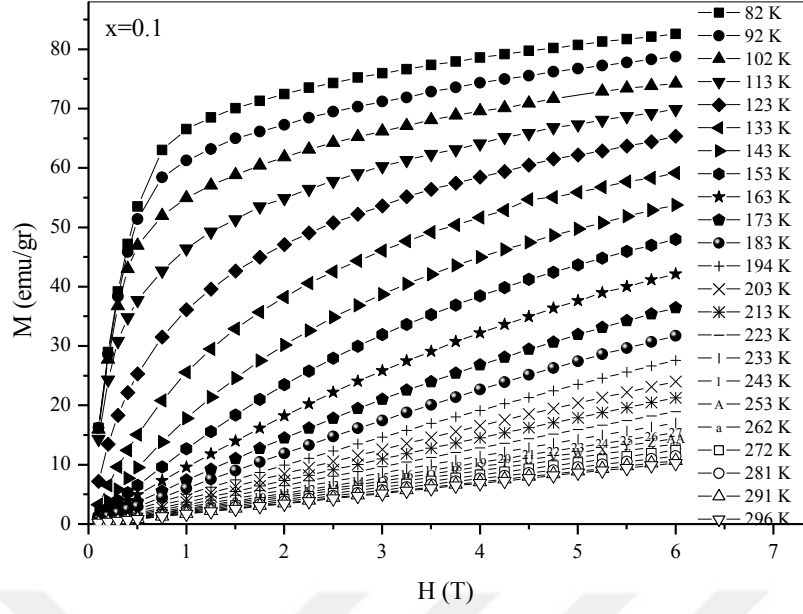
6.1.1.2 Pr_{0.68}Ca_{0.22}Bi_{0.1}MnO₃ Numunesi:

Üzerinde çalışılan Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ alaşımının ikinci konsantrasyon değeri x=0,1 içindir. Bi konsantrasyonun eklenmesi ile numunenin manyetik özelliklerinin nasıl değiştiği ölçümlerle incelenmiştir. Bu konsantrasyon değerinin Curie sıcaklığı 113 K olarak ölçülmüş olup, x=0 konsantrasyonunda tek yönlü MH eğrilerinde gözlenen ani manyetizasyon artışı yani metamanyetik geçiş; Bi katkılanınca ortadan kaybolmuştur.



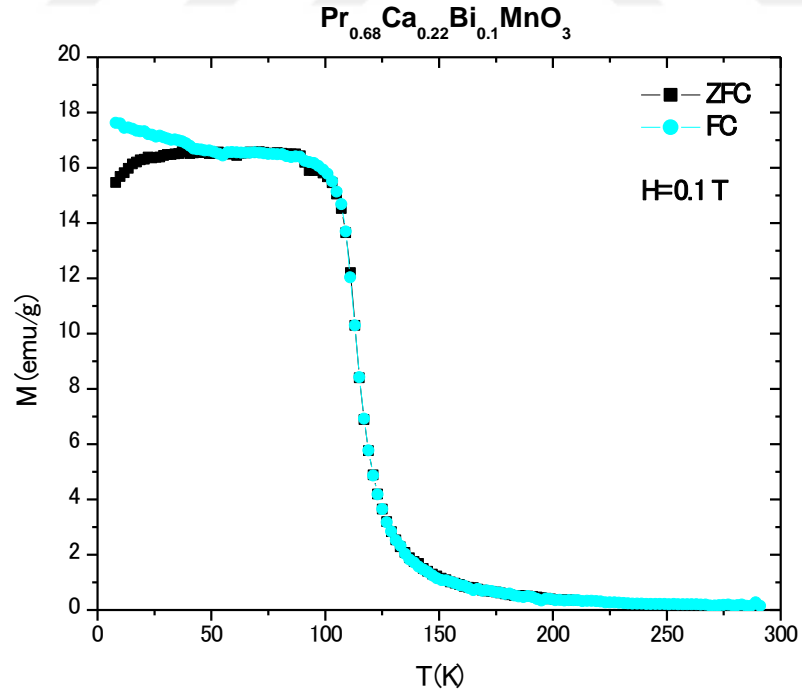
Şekil 6.10 Pr_{0.68}Ca_{0.22}Bi_{0.1}MnO₃ Numunesi için her iki yönlü çizilen M-H eğrileri

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi x = 0 konsantrasyonundan pek fark olmaksızın uygulanan alanla birlikte FM faz düzenlenişi boyunca manyetizasyon artmaktadır.



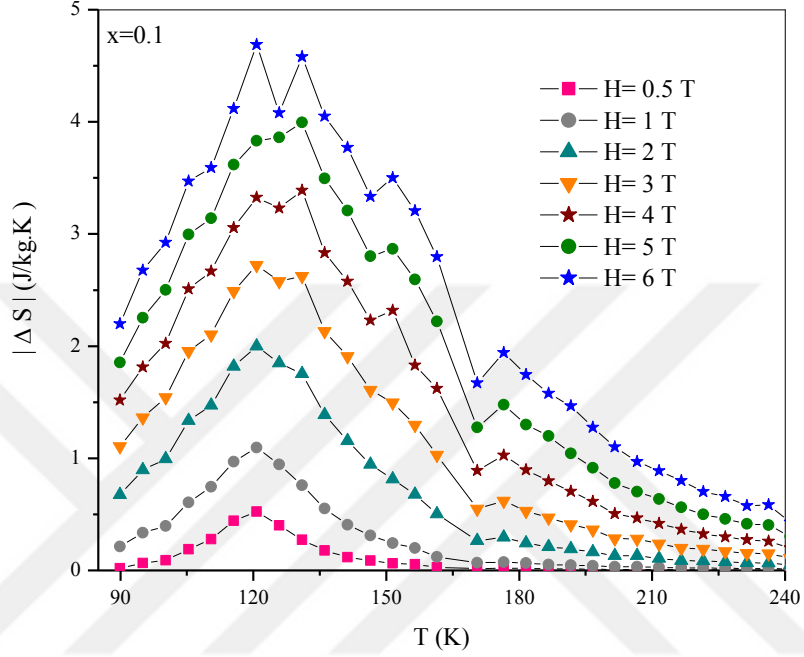
Şekil 6.11 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ Numunesi için M-H eğrileri

Şekil 6.11 de açıkça 113 K civarında (Curie Sıcaklığı) Ferromanyetik-Paramanyetik faz geçişi gözlenmektedir.



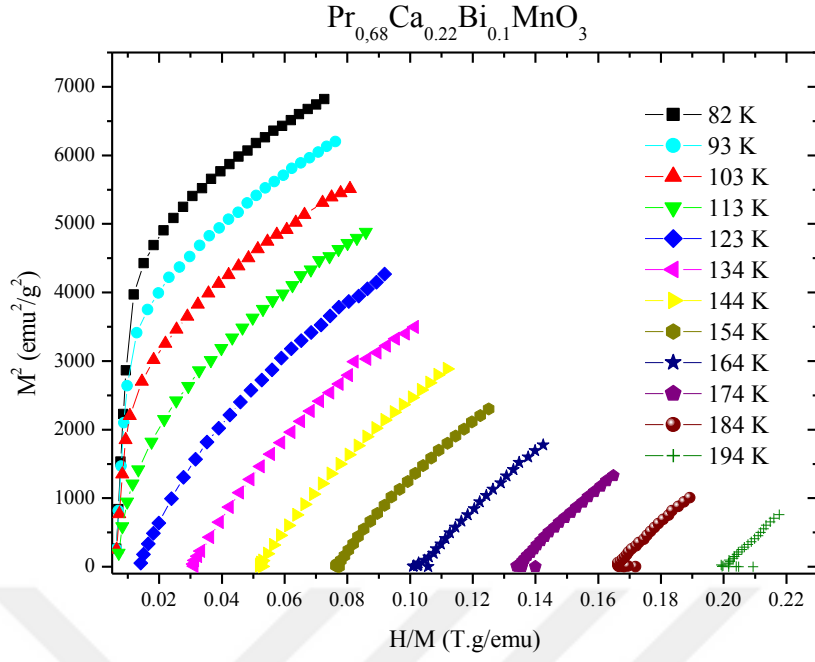
Şekil 6.12 0.1 T'lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri

Şekil 6.12’de 0.1 T’lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri gözlenmektedir. Burada Curie sıcaklığının 113K civarında olduğu gözlenmekte olup, 185 K civarında küçük de olsa maximum pikler gözlenmektedir. Bu da charge order geçiş sıcaklığını verir ve dolayısıyla charge order düzenlenişin varlığını gösterir [103-105].



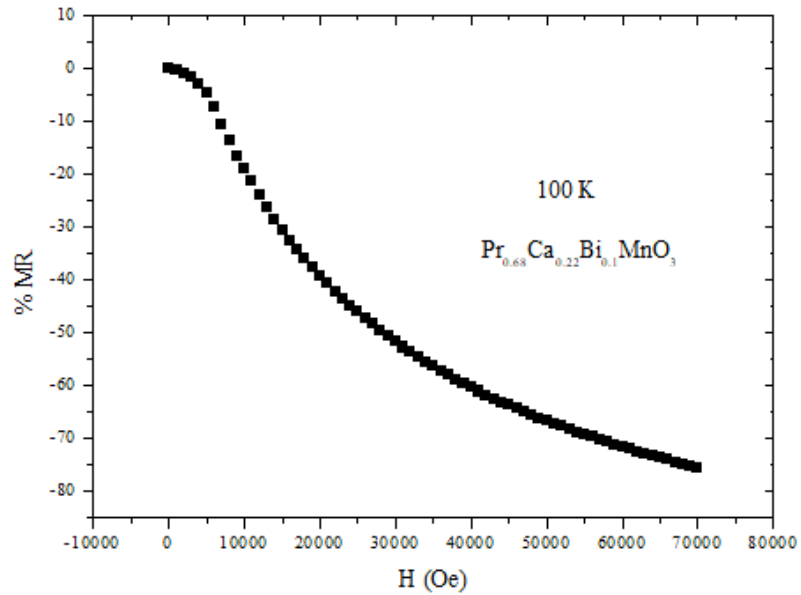
Şekil 6.13 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait hesaplanıp çizilen entropi değişiminin sıcaklığa grafiği

Şekil 6.13’de $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait hesaplanıp çizilen entropi değişiminin sıcaklığa grafiği şekilde verilmiştir. Görüldüğü gibi artan manyetik alanla maximum pikler yüksek sıcaklıklara kaymaktadır. 1 T’lık alan altında maximum entropi değişimi yaklaşık 1,20 J/kg.K olarak belirlenmektedir. Ayrıca bu numune T_{CO} sıcaklığı civarında normal olmayan entropi değişimi göstermiştir. Bu etki CO geçişin ve pozitif entropi değişiminin bir özelliğidir [106-111].

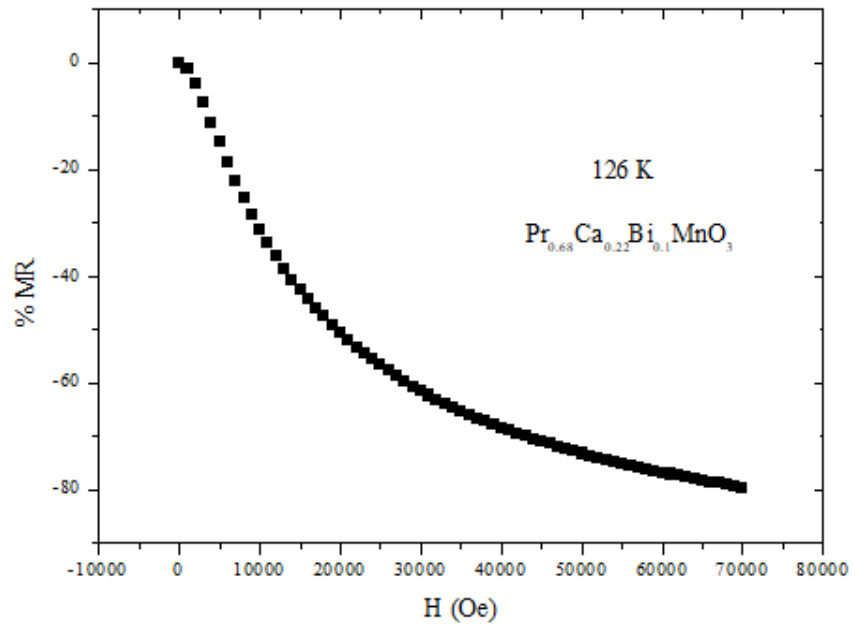


Şekil 6.14: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait $M^2/(H/M)$ Eğrileri

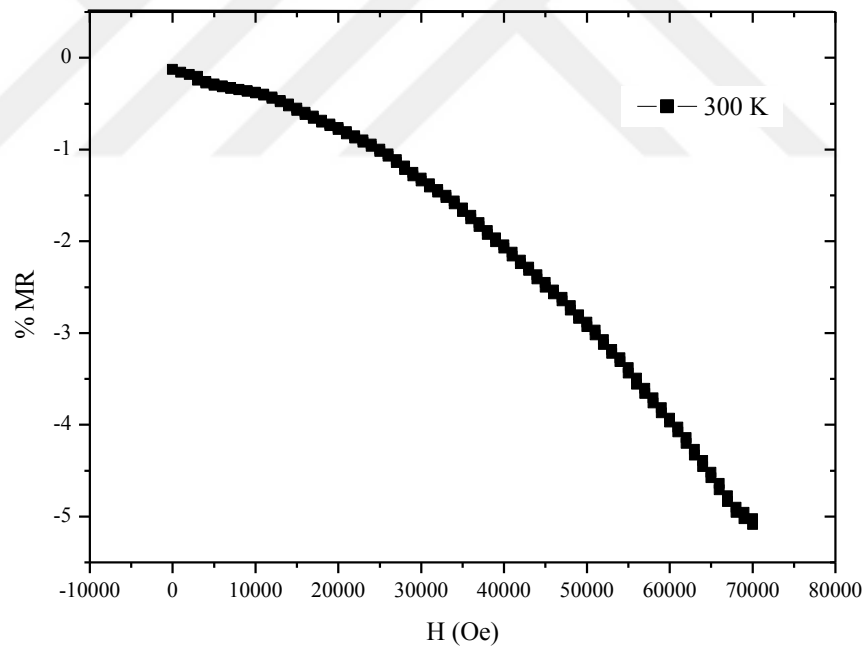
Bi katkılanmış numunelerde sıcaklığın değişimiyle meydana gelen manyetik faz geçişinin türü, numunelerin manyetokalorik özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu sebeple, deneysel M-H verileri kullanılarak, $M^2-(H/M)$ eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.14'te eğrilerden ikinci-dereceden faz geçişi gözlenmektedir.



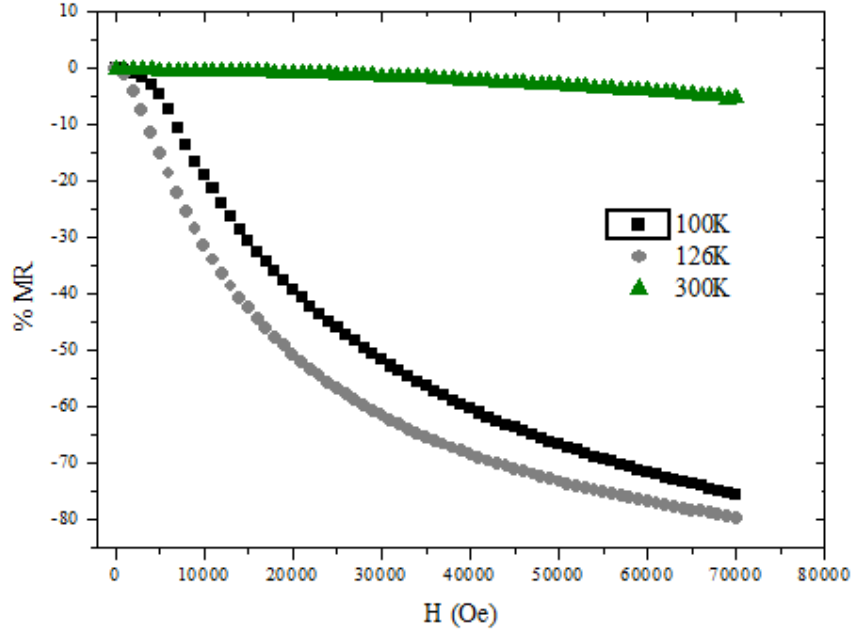
(a)



(b)



(c)



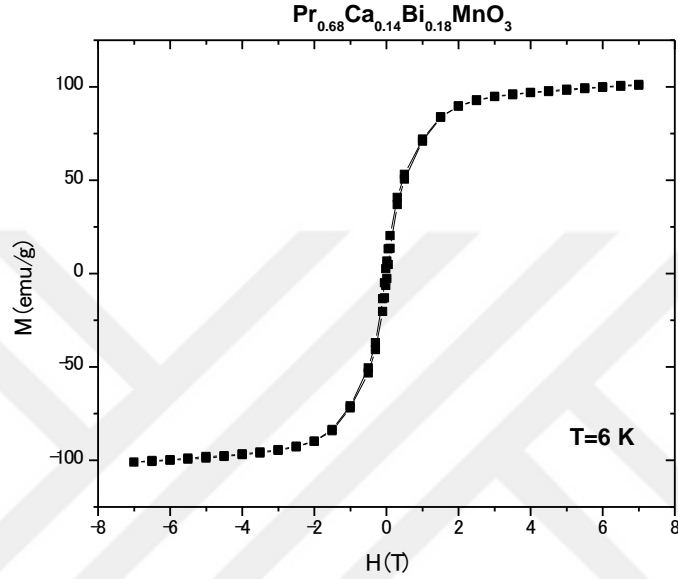
(d)

Şekil 6.15 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_3$ alaşımına ait (a) 100 K sıcaklığında, (b) 126 K sıcaklığında, (c) 300 K sıcaklığında ve (d) farklı sıcaklıklarda ölçülen %MR-H Eğrileri

Şekil 6.15'te görüldüğü gibi %MR değişiminin en büyük olduğu bölge T_c civarındır. Paramanyetik bölgede ise değerin iyice azaldığı açıkça görülmektedir.

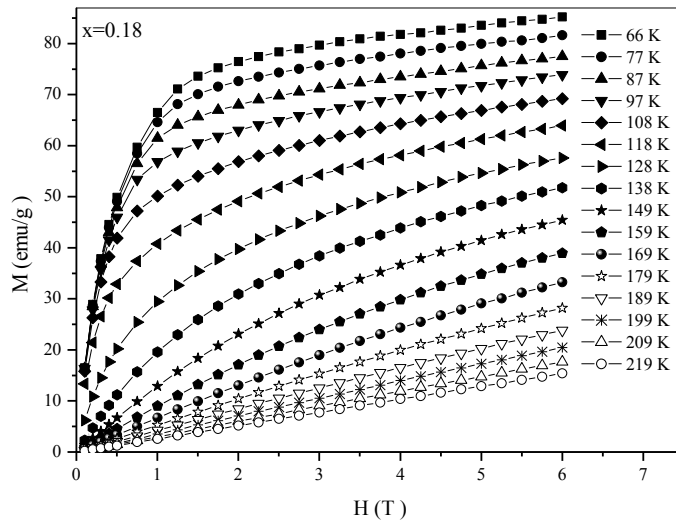
6.1.1.3 Pr_{0.68}Ca_{0.14}Bi_{0.18}MnO₃ Numunesi:

Üzerinde çalışılan Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ alaşımının üçüncü konsantrasyon değeri x=0,18 oranı içindir. Bi konsantrasyonunun artması ile numunenin manyetik özelliklerinin nasıl değiştiği ölçümlerle incelenmiştir. Bu konsantrasyon değeri için alaşımın Curie sıcaklığı 117 K olarak ölçülmüştür.



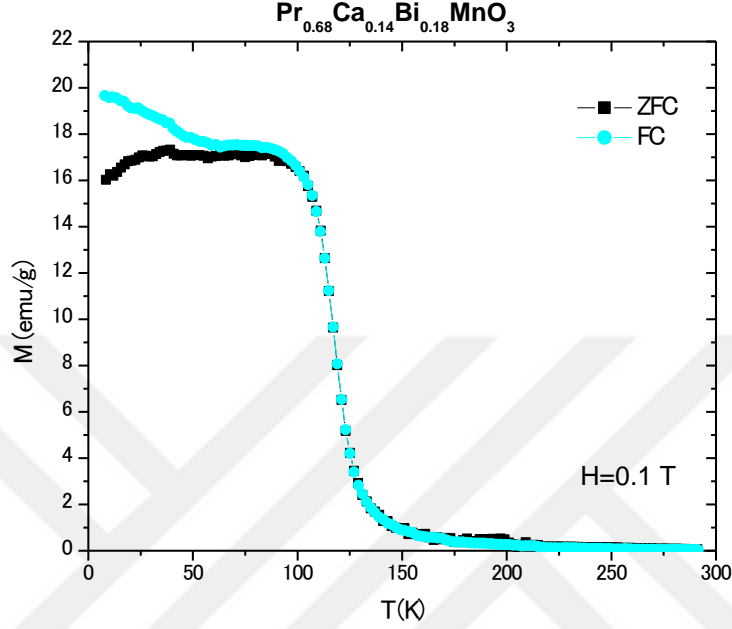
Şekil 6.16 x=0,18 konsantrasyonuna ait her iki yönlü çizilen M-H eğrileri

x=0,18 konsantrasyonuna baktığımızda 6 K sıcaklığında saf bir ferromanyetik düzenlenişin olduğu görülmektedir.



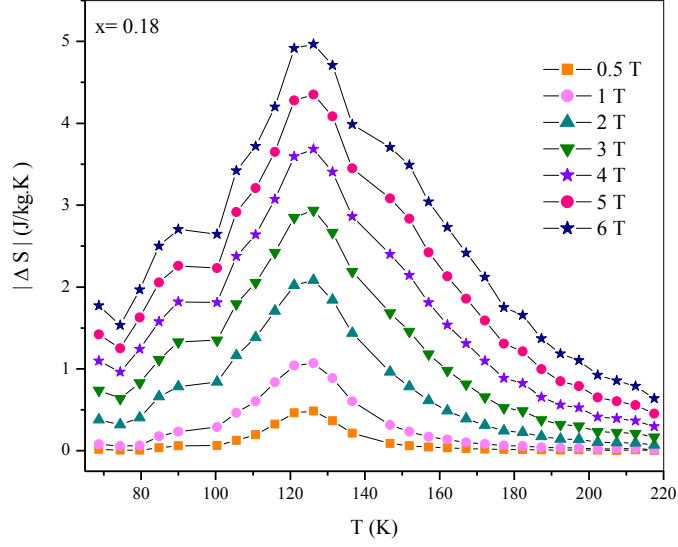
Şekil 6.17 x=0,18 konsantrasyonuna ait tek yönlü çizilen M-H eğrileri

Şekil 6. 17'ye bakıldığında paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi Curie sıcaklığına bağlı olarak açıkça ortadadır. Gözlenen yumuşak geçiş neticesinde numunenin ikinci dereceden faz geçişi gösterdiğini söyleyebiliriz [112,113].



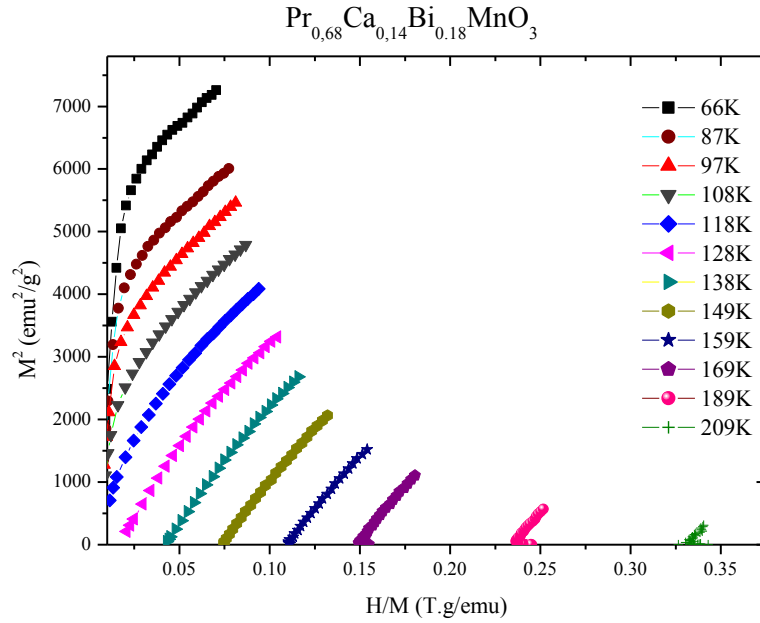
Şekil 6.18 0.1 T'lık alan altında Pr_{0.68}Ca_{0.14}Bi_{0.18}MnO₃ alaşımına ait M-T eğrileri

Şekil 6.18'de 0.1 T'lık alan altında Pr_{0.68}Ca_{0.14}Bi_{0.18}MnO₃ alaşımına ait M-T eğrileri gözlenmektedir. CO düzenleniş etkisini bu konsantrasyon miktarında artık kaybetmektedir. Ayrıca MT eğrisi bizlere malzemenin Curie sıcaklığının 117 K olduğunu belirtmektedir.



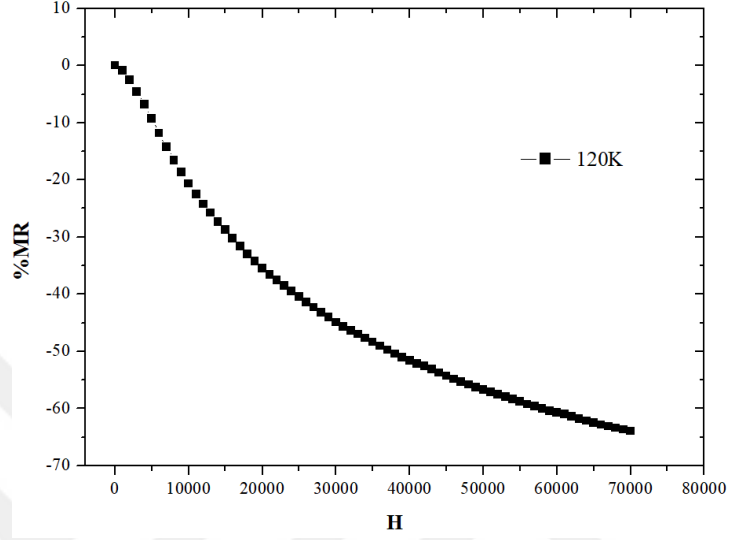
Şekil 6.19 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ numunesinin farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı

Şekil 6.19'da $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ numunesinin T_c sıcaklığı civarında farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı, maksimum manyetik entropi değişimi ve manyetik alanın pik sıcaklığına bağlılığı verilmiştir. 1 T lık alan altında maximum entropi değişimi yaklaşık 1,10J/kg.K olarak belirlenmektedir.

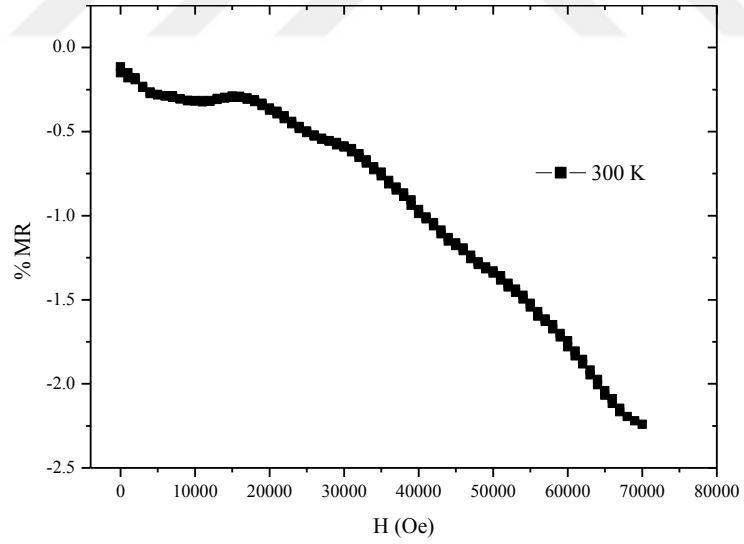


Şekil 6.20: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ alaşımına ait $M^2/(H/M)$ Eğrileri

Şekil 6.20 incelendiğinde çizilen arrot plot eğrilerinin pozitif eğimi bize numunenin ikinci dereceden faz geçişine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum önceki eğriler ile karşılaştırıldığında artan Bi konsantrasyonu ile manyetik entropi değişiminin azalacağını bir yandan ispatlamaktadır.



(a)

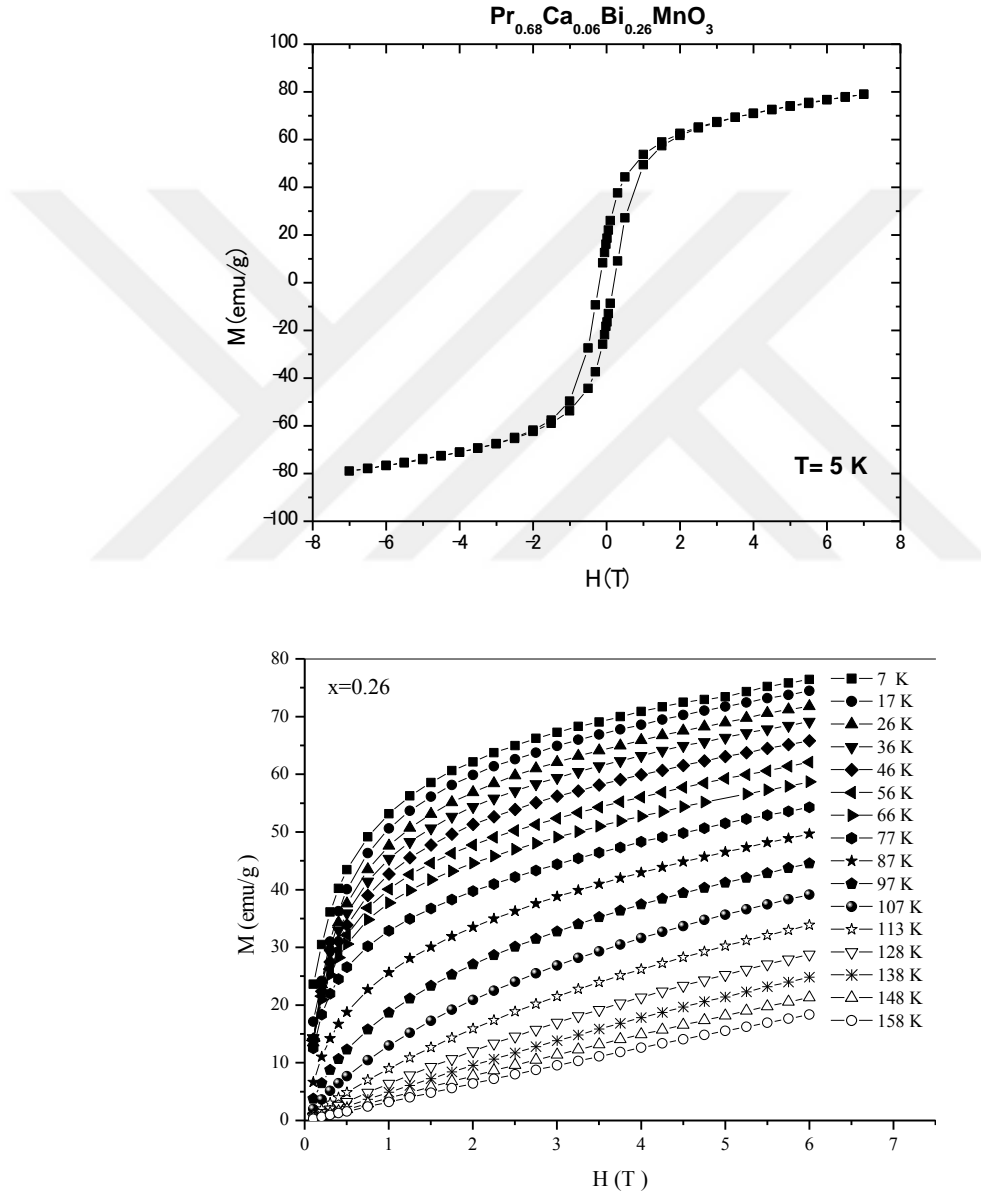


(b)

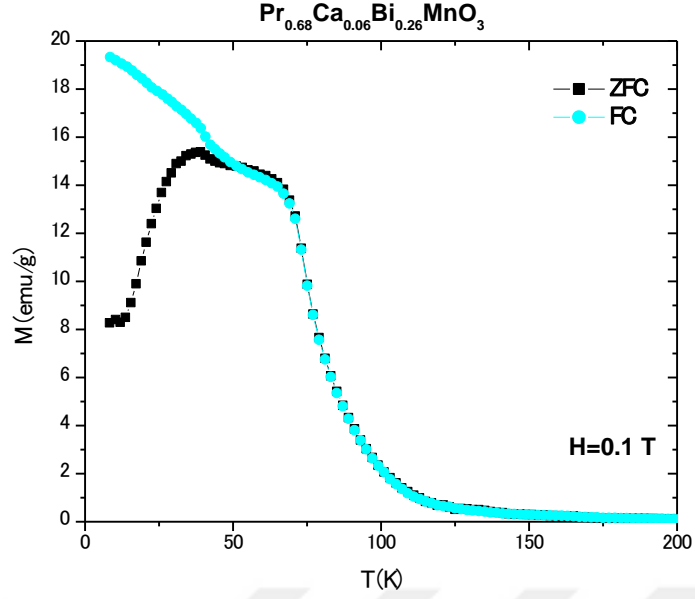
Şekil 6.21 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.14}\text{Bi}_{0.18}\text{MnO}_3$ numunesine ait farklı sıcaklıklarda ölçülen %MR-H Eğrileri

6.1.1.4 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ Numunesi

Üzerinde çalışılan $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ alaşımının dördüncü konsantrasyon değeri $x=0,26$ oranı içindir. Bi konsantrasyonu arttıkça ve Ca atomları ile yer değiştirdikçe oluşan değişimler ölçümlerle incelenmiştir. Bu konsantrasyon değeri için alaşımın Curie sıcaklığı 74 K olarak ölçülmüştür.

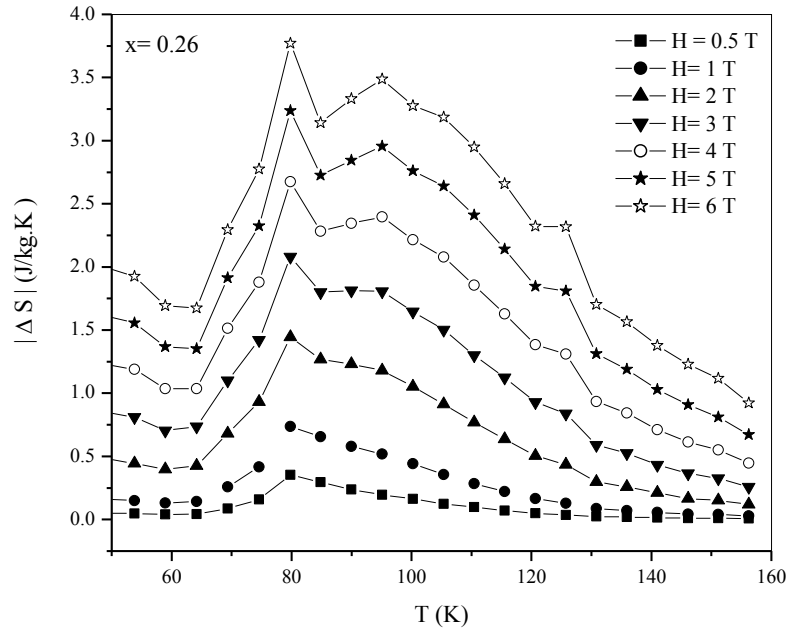


Şekil 6.22 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ Numunesine ait M-H eğrileri ve her iki yönlü ölçülen M-H eğrileri



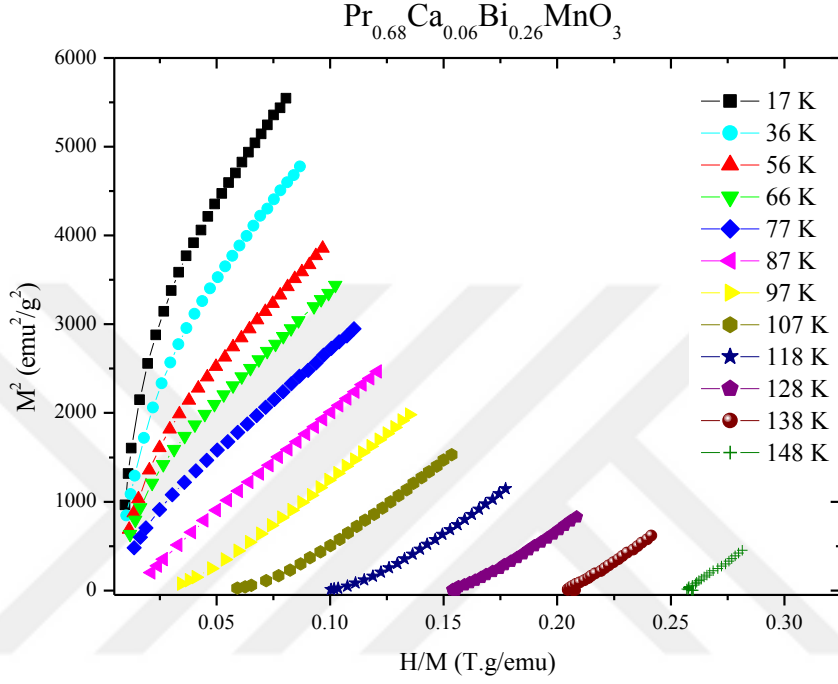
Şekil 6.23 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T eğrileri

Şekil 6.23’de ise 0.1 T’lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri gözlenmektedir. Yine $x = 0,18$ konsantrasyonunda olduğu gibi, düşük konsantrasyon değerlerinde gözlediğimiz charge order sıcaklığında beliren pik bu konsantrasyon değerinde gözlenmemektedir.



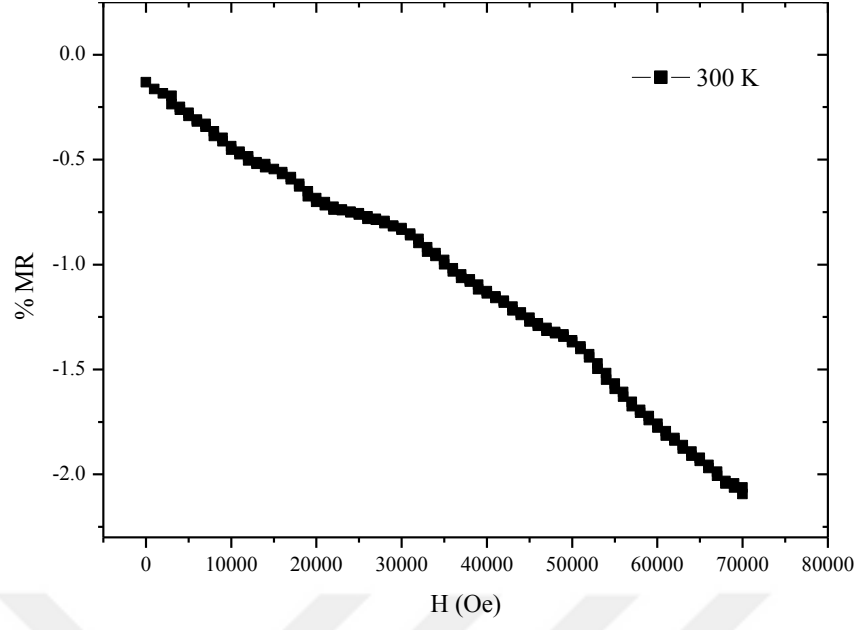
Şekil 6.24 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesine ait farklı alanlar altında ölçülen Entropi-Sıcaklık Değişimi

Şekil 6.24’de $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesinin T_c sıcaklığı civarında farklı manyetik alan değerlerinde hesaplanan manyetik entropinin sıcaklığa bağlılığı, maksimum manyetik entropi değişimi ve manyetik alanın pik sıcaklığına bağlılığı verilmiştir. 1 T’lık alan altında maximum manyetik entropi değişimi 0,75 J/kg.K olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.25: $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ alaşımına ait $M^2/(H/M)$ Eğrileri

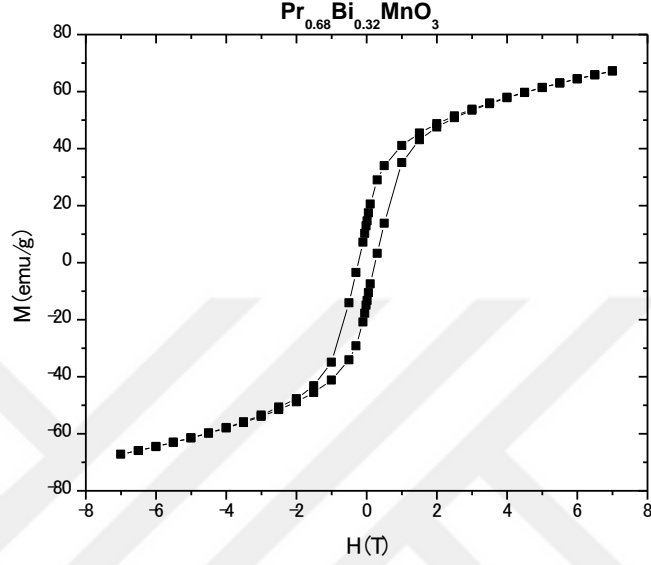
Şekil 6.25’e bakıldığında yine pozitif eğimlerle ikinci dereceden faz geçişi açıkça görülebilmektedir. Bu faz geçişi manyetizasyon eğrilerindeki kademeli (yumuşak) geçişi de açıklamamıza ışık tutmaktadır [114-120].



Şekil 6.26 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.06}\text{Bi}_{0.26}\text{MnO}_3$ numunesine ait 300 K altında ölçülen %MR-H değişim grafiği

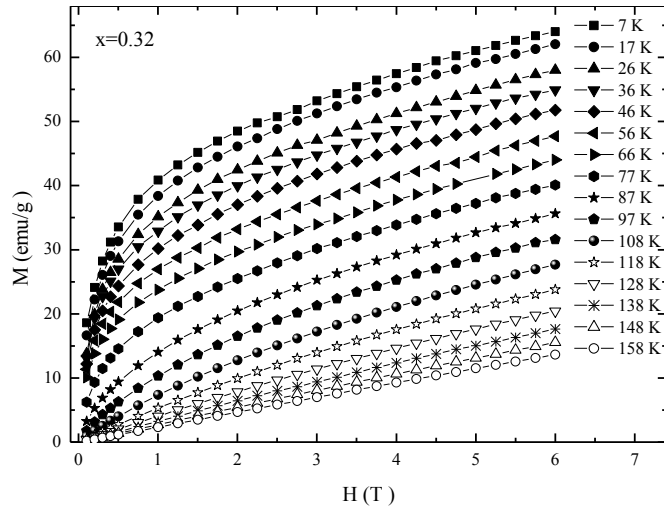
6.1.1.5 Pr_{0.68}Bi_{0.32}MnO₃ Numunesi

Üzerinde çalışılan Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ alaşımının beşinci yani son konsantrasyon değeri x=0,32 oranı içindir. Bu durumda Ca atomları yerini tamamen Bi atomlarına bırakmıştır. Bu konsantrasyon değeri için alaşımın Curie sıcaklığı 70 K olarak ölçülmüştür.

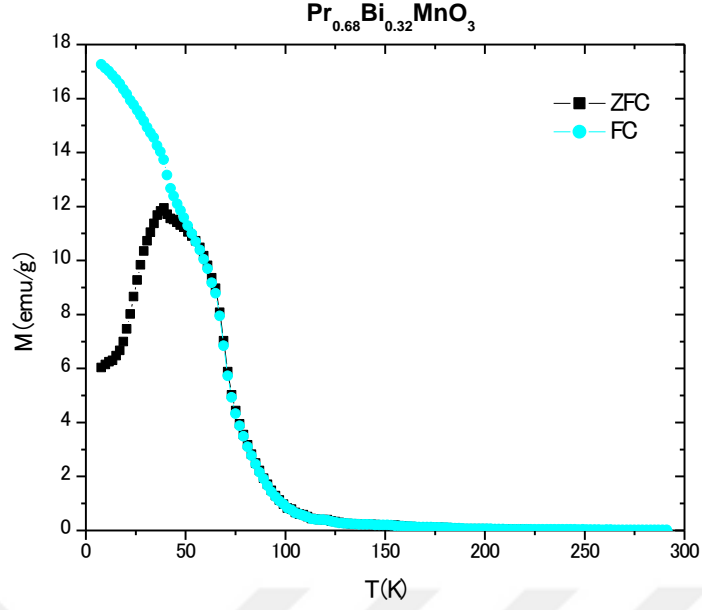


Şekil 6.27 5 K sıcaklık altında Pr_{0.68}Bi_{0.32}MnO₃ numunesinin her iki yönlü M-H eğrisi

Şekil 6.27'dan da görüleceği gibi malzemenin artan ve azalan manyetik alanlar altında farklı manyetizasyon değerleri vermektedir.

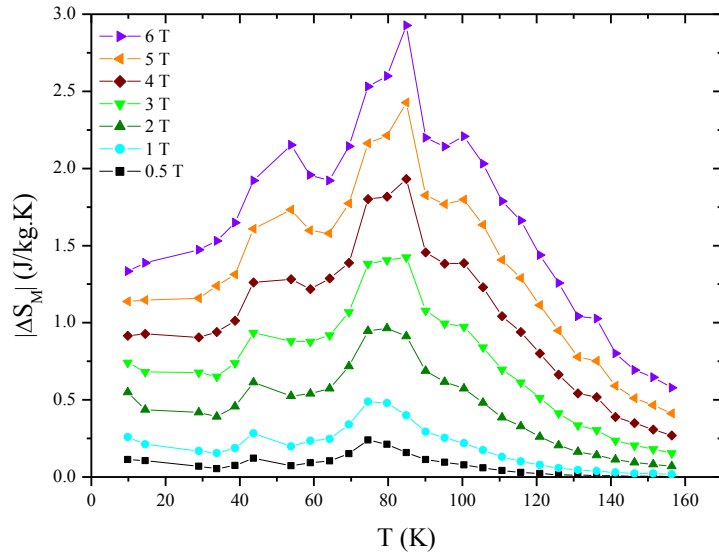


Şekil 6.28 5 K sıcaklık altında Pr_{0.68}Bi_{0.32}MnO₃ numunesinin tek yönlü ölçülen M-H eğrisi

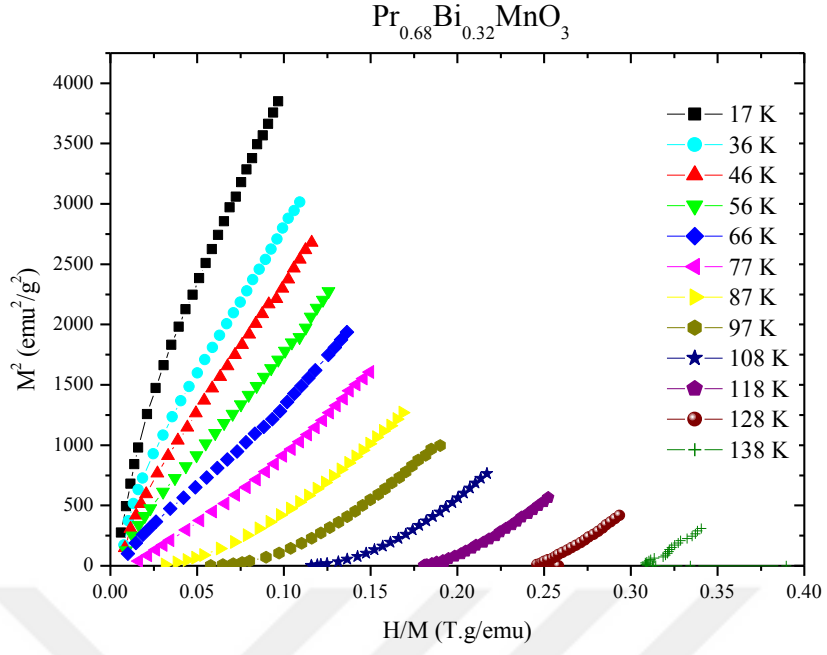


Şekil 6.29 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait M-T eğrileri

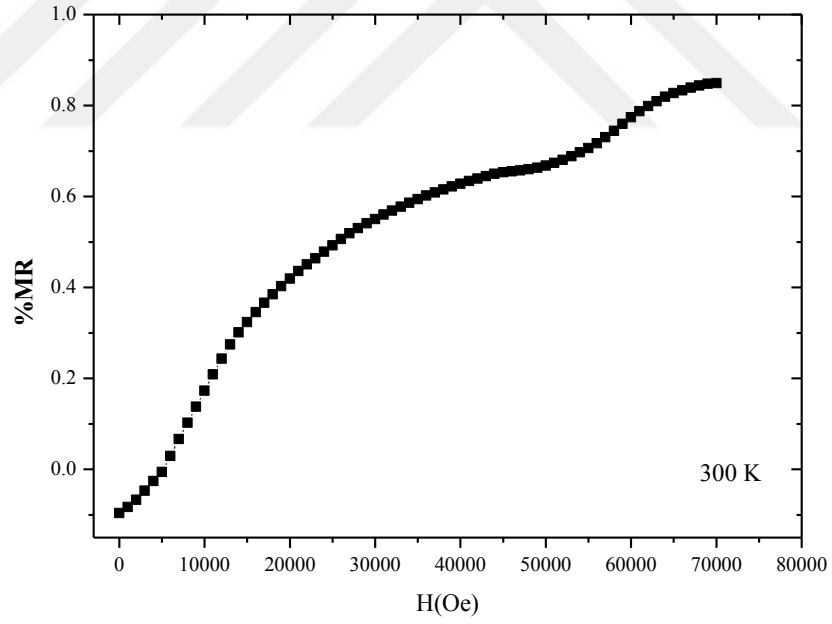
Şekil 6.29' de ise 0.1 T'lık alan altında $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait M-T eğrileri gözlenmektedir. Yine $x = 0,18$ ve $0,26$ konsantrasyonlarında olduğu gibi, düşük konsantrasyon değerlerinde gözlediğimiz charge order sıcaklığında beliren pik bu konsantrasyon değerinde gözlenmemektedir. Ayrıca Bütün M-T eğrilerinin geneline baktığımızda katkılanan Bi miktarının numunenin manyetik özelliklerinin değişiminde rolü oldukça fazladır.



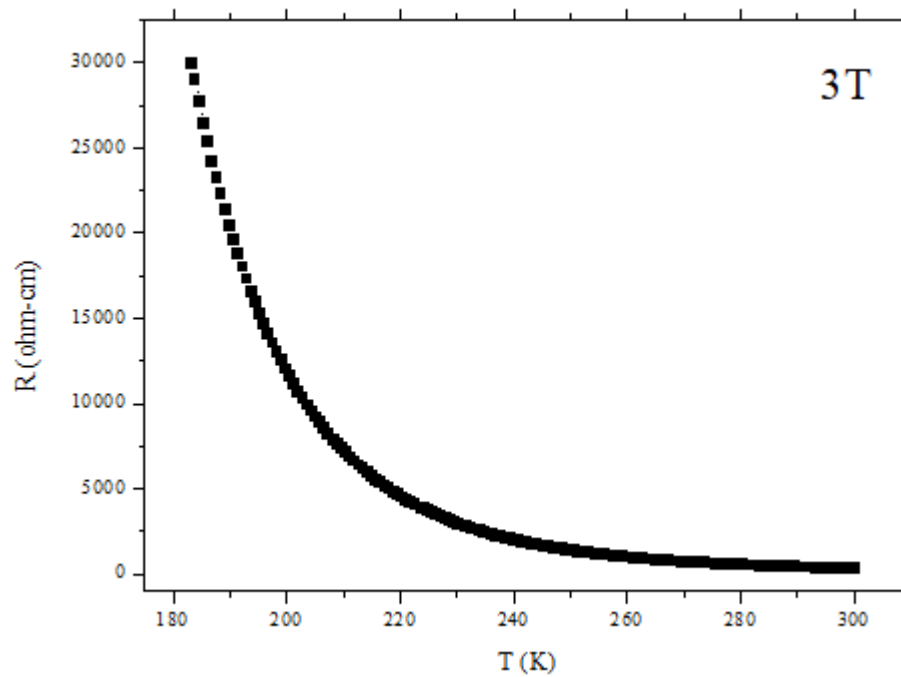
Şekil 6.30 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait değişen manyetik alan değerlerine karşılık ölçülen Entropi-Sıcaklık eğrisi



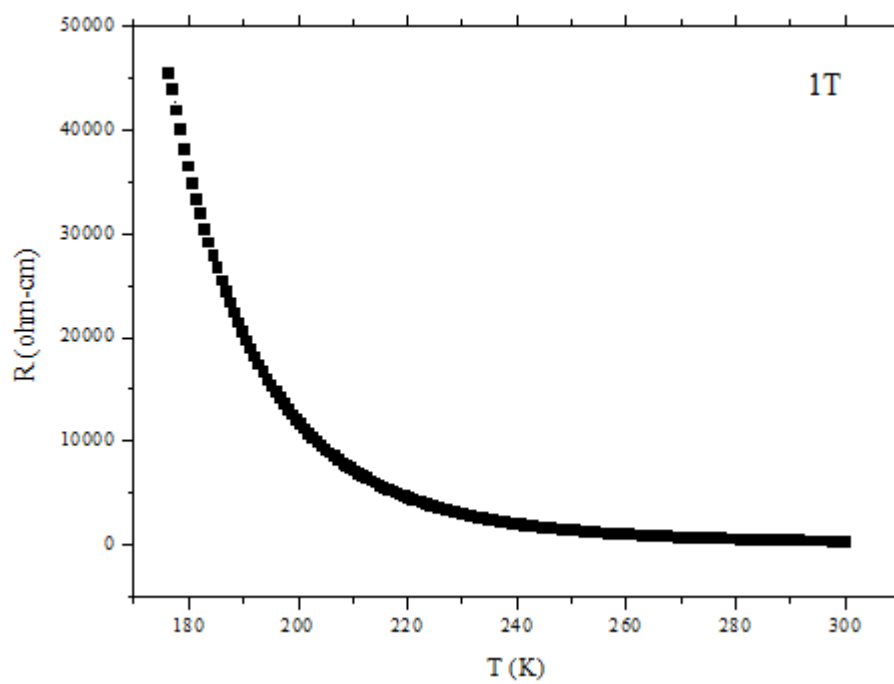
Şekil 6.31: $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ alaşımına ait $M^2/(H/M)$ Eğrileri



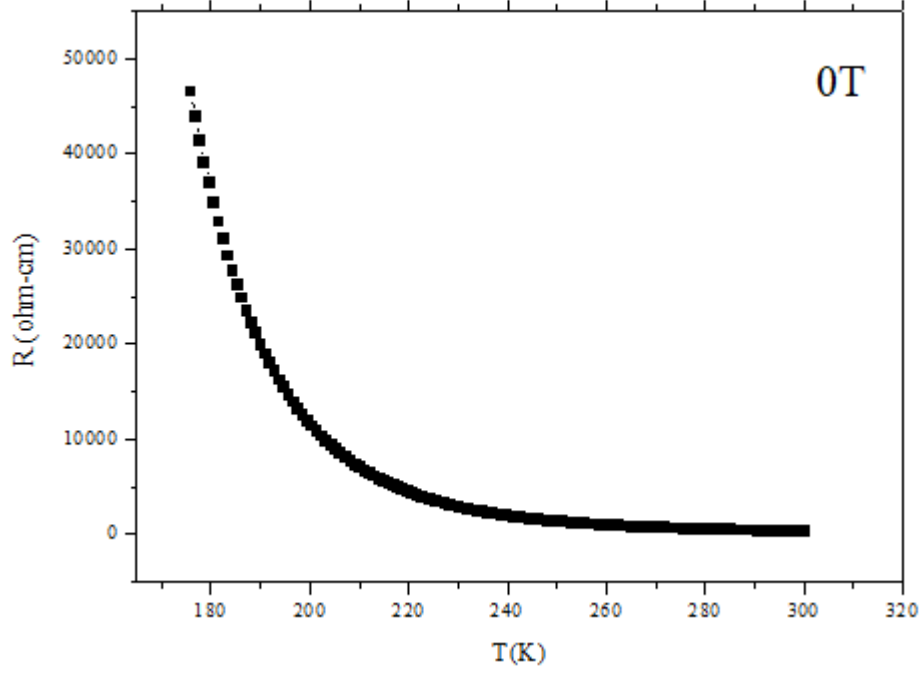
Şekil 6.32 $\text{Pr}_{0.68}\text{Bi}_{0.32}\text{MnO}_3$ numunesine ait 300 K de ölçülen %MR-H eğrisi



(a)



(b)



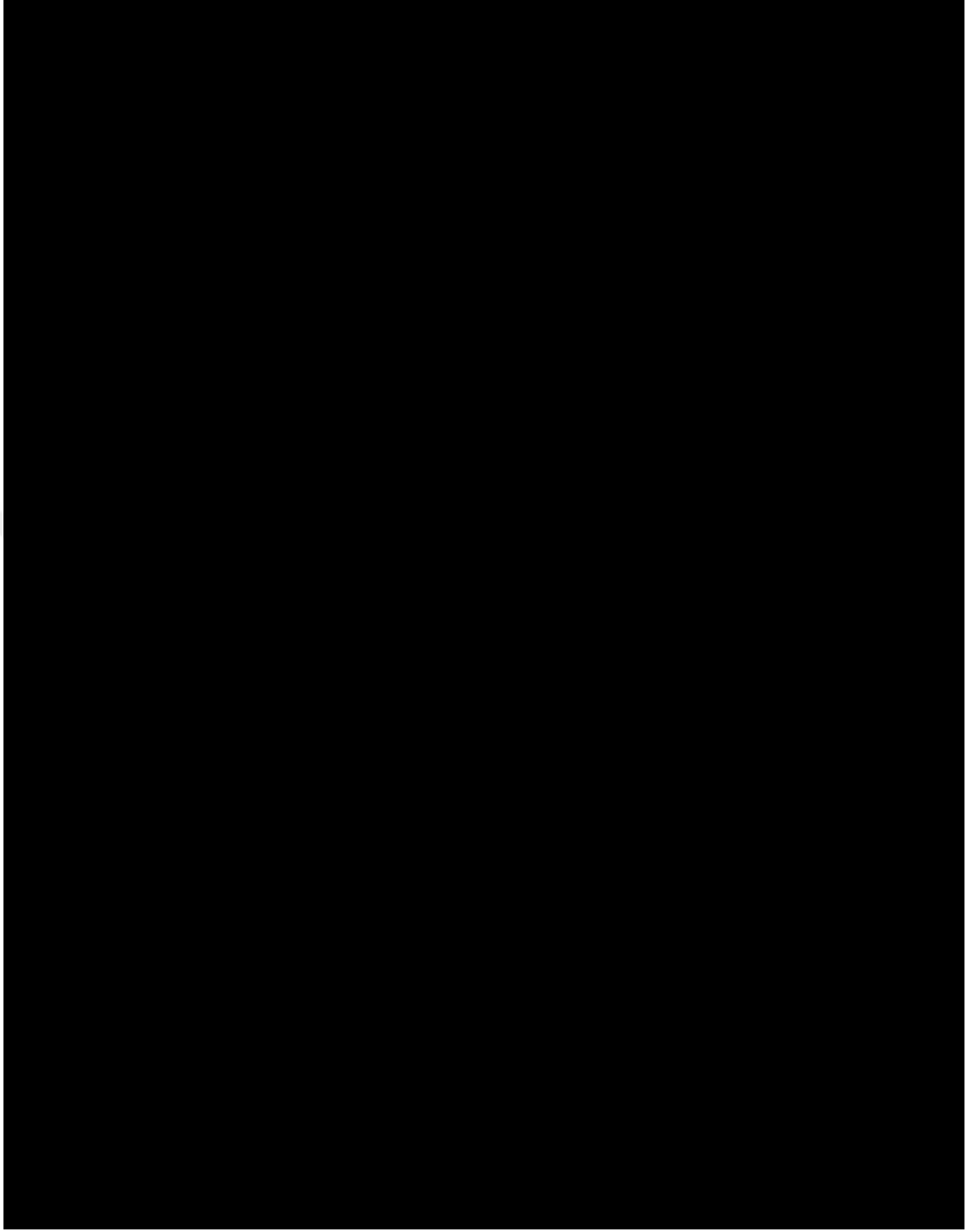
(c)

Şekil 6.33 3T (a), 1T (b) ve 0T (c) manyetik alanlar altında ölçülen R-T eğrileri
Direnç eğrileri malzemenin Curie sıcaklığının üstünde yalıtkan fazda olduğunu doğrulamıştır.

6.2 BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneyler sonucu elde ettiğimiz verileri incelediğimizde; görüldüğü gibi, Bi konsantrasyonu arttıkça örgü parametreleri de artmaktadır (Çizelge 6.1). Sonuç olarak, Bi katkılanmasının birim hücre hacmini arttırdığı açıkça görülmektedir. $x = 0$ için birim hücre hacmi 231.85 \AA^3 iken, $x = 0.32$ için 232.72 \AA^3 değerine yükselmiştir. Örgü parametrelerindeki ve birim hücre hacmindeki bu artış Bi^{3+} iyon yarıçapının (1.17 \AA), Ca^{2+} iyonunun yarıçapından (1.12 \AA) daha büyük olması ile açıklanmaktadır.

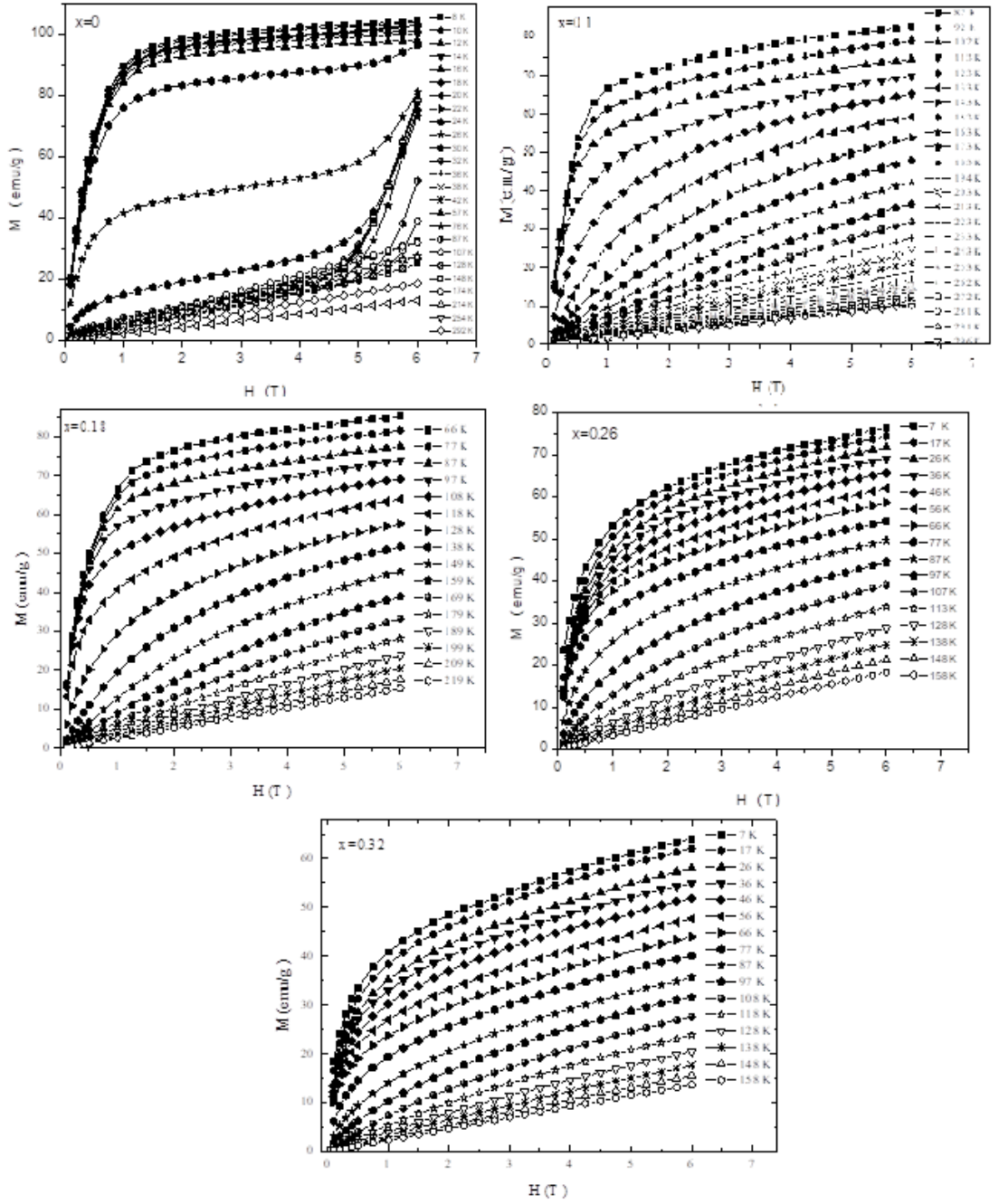
Yapısal analizler, $x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$ için numunelerin tek bir ortorombik simetri fazına sahip olduğunu göstermiştir. $T_{co} = 200 \text{ K}$ 'da $x = 0$ konsantrasyonunda gözlenen charge order geçişi, Bi katkılanması ile ortadan kaybolmuştur.



Şekil 6.34 $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,18; 0.26$ ve 0.32) bileşikleri için $0,1$ T uygulanan bir manyetik alan altında mıknatıslanma eğrileri

Tüm numuneler sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) olarak ölçülmüştür. $x = 0$ için, hem ZFC hem de FC eğrileri 200 K civarında bir anormal bir davranış sergilemektedir. 200 K civarında gözlenen pikler CO durumu olarak yorumlanmıştır. Yaklaşık 140 K'de, AFM düzenlenişin başlangıcını gösteren zayıf ama gözle görülür bir maksimum da gözlemlenir. Bi katkılı numuneler için tüm

manyetizasyon eğrileri sıcaklıkla hemen hemen aynı eğilimi gösterir ve manyetizasyon eğrilerinde herhangi bir CO izi yoktur. Ca atomunun yerine geçen Bi atomları CO durumunun yok olmasına neden olur [56,121,122]. FC ve ZFC manyetizasyon eğrileri arasındaki farkın, manyetik homojenlik artışının bir kanıtı olan Bi ikamesinin artmasıyla daha belirgin olduğu görülmektedir. Yine numuneler için belirlenen Curie sıcaklıkları çizelge 1'de verilmiştir. Curie sıcaklığı, $x = 0.1$ için 113 K'den $x = 0.32$ için 70 K'ye kadar Bi katkılanmasının artmasıyla azalır. Şekil 6.35 ayrıca -7 ila 7 T uygulanan manyetik alan aralığında 5 K'de $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) bileşiklerinin manyetizasyonunun, uygulanan alan ile ilişkisini göstermektedir. Doygunluk mıknatıslanmasının $x = 0$ için 106.86 emu / g'den, $x = 0.32$ için 67.42 emu / g'ye düştüğü açıkça görülmektedir. Curie sıcaklığı ve doyumluk manyetizasyonundaki azalma, Bi katkılı numunelerde manyetik homojenlik ve çift-değişim etkileşiminin zayıflamasına bağlı olabilir [123].



Şekil 6.35 Çeşitli sıcaklıklarda $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ alaşımının tüm konsantrasyonları için uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak manyetizasyon ölçümleri.

Tüm örnekler için, uygulanan alan ile numunelerde FM fazın gözükmesiyle birlikte manyetizasyon artar. Şekil 6.35’de metamanyetik geçiş olarak adlandırılan ani manyetizasyon artışı ancak $x = 0$ örneği için açıkça görülmektedir. Bi katkılanması metamanyetik geçişi ortadan kaldırmıştır. Daha önce yapılmış birçok çalışmada, bu manyetik geçiş, numunede AFM ve FM fazlarının bir arada bulunduğu

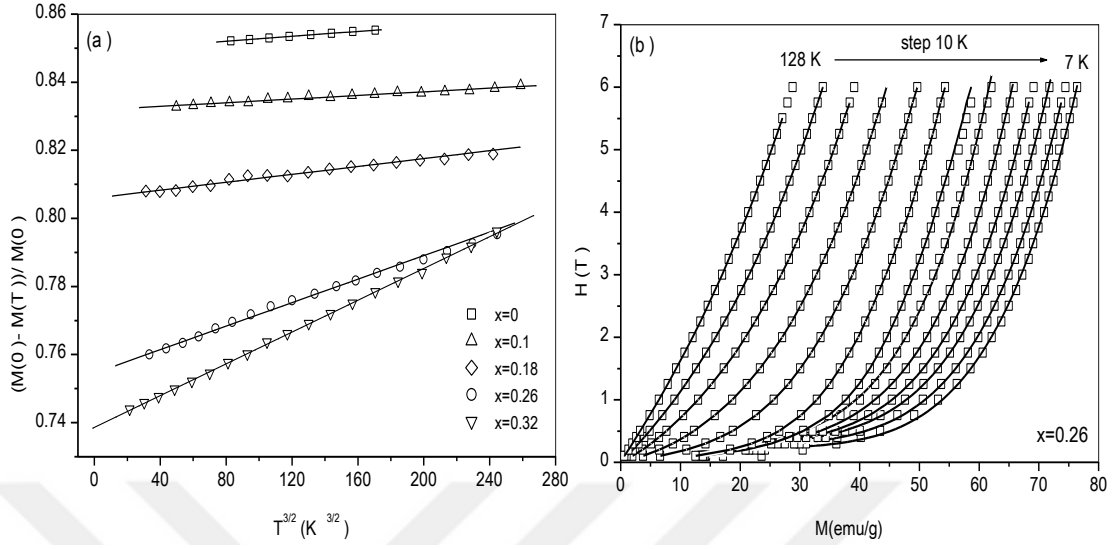
faz ayırımına dayanarak yorumlanmıştır [124-126]. DE etkileşiminin kuvveti, yapısal parametrelerin çeşitliliği (Mn-O bağ uzunluğu ve Mn-O-Mn bağ açısı) ve Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ iyonlarının konsantrasyonuna çok duyarlıdır [22,40,127]. Sonuç olarak, Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ bileşiklerinde Ca²⁺ için Bi³⁺ 'un ikame edilmesi durumunda yapısal deformasyona ek olarak Mn³⁺ / Mn⁴⁺ oranı da değişmiştir. Yapısal deformasyon ve Mn³⁺ / Mn⁴⁺ oranının değişimi ferromanyetik DE etkileşiminin azalmasına neden olur. Curie sıcaklığı ve doyumluk manyetizasyonunun azalması, DE içeriğinin artan Bi içeriğiyle zayıflamasının bir göstergesidir [128].

Ayrıca yapılan ölçümlerde x = 0.32 örneği için ilginç manyetik davranış gözlemlendi. Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Bi_xMnO₃ bileşiklerinde, Mn⁴⁺ değeri, Bi³⁺ içeriği arttıkça azalır ve sonuç olarak x = 0.32 için sıfıra ulaşır. Bu durumda DE etkileşimi ve dolayısıyla ferromanyetizmanın tamamen ortadan kalkması beklenir. İlginçtir ki, manyetizasyon ölçümü, x = 0.32 numunesinin, Mn⁴⁺ iyonlarının olmaması durumunda dahi halen FM karakteri sergilediğini göstermiştir. Daha önceki çalışmalarda [23,25,93], bu tür sistemlerde ferromanyetizmanın varlığı, Mn³⁺ iyonları arasındaki FM etkileşimi ile ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca, J-T distorsiyonu ve oldukça polarize olabilen Bi³⁺ 6s² yalnız çift karakterinin, Bi katkılı manganitlerde ferromanyetizmanın sergilenmesi için önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır [129,130].

Şekil 6.36 da düşük sıcaklarda alınan manyetizasyon eğrilerinden exchange sabiti (J_{exc}) denklem 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklem;

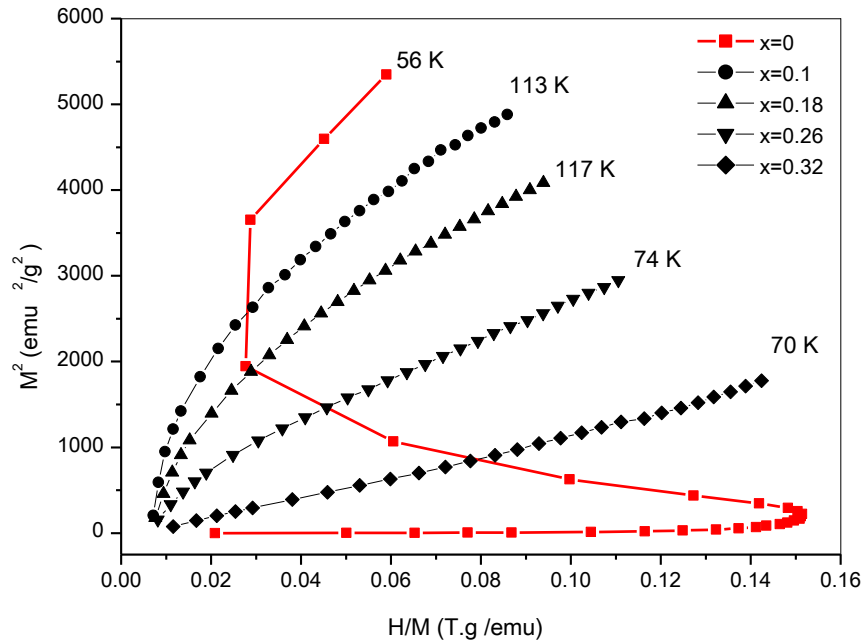
$$M(T) = M(0) [1 - BT^{3/2}] \quad (6.1)$$

şeklinde verilmektedir.



Şekil 6.36 (a) Düşük sıcaklıklarda tüm konsantrasyon değerleri için çizilmiş $[M(0) - M(T)] / M(0) - T^{3/2}$ eğrileri, (b) $x=0,26$ için H-M eğrisi

Şekil 6.36'da fit edilmiş düşük sıcaklıklardaki manyetizasyon eğrilerinden exchange sabiti (J_{exc}) denklem 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır (Belirlenen sabitler çizelge 6.1'de paylaşılmıştır.) Sabitler göz önünde bulundurulduğunda görülmektedir ki; x konsantrasyonunun artmasıyla azalan ferromanyetik etkileşim sonucu exchange sabiti de azalmaktadır.



Şekil 6.37 Curie sıcaklıklarında $x = 0, 0.1, 0.18, 0.26$ ve 0.32 numuneleri için $M^2/(H/M)$ eğrileri

Faz geçişinin yapısını belirleyen bir başka yöntem, kritik bir sıcaklık bölgesinde Arrot plot eğrileri çizmektir. Eğrilerin eğimi, manyetik geçişin birinci mi yoksa ikinci derece mi olduğunu gösterir. Bütün eğrilerin pozitif bir eğimi varsa, manyetik geçişin ikinci derece olduğu sonucuna varılabilir. Öte yandan, eğrilerin bazıları aynı noktada negatif bir eğim gösteriyorsa, manyetik geçiş birinci derecedendir.

Şekil 6.37, Curie sıcaklıklarında $x = 0, 0.1, 0.18, 0.26$ ve 0.32 numuneler için Arrot grafiklerini gösterir. Arrot plot eğimleri Landau teorisi ile uyumaktadır. $x = 0$ örneği için negatif eğim, birinci dereceden faz geçişini açıkça gösterir. Bi katkılı örnekler için ($x = 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$), neredeyse düz çizgiler manyetik faz geçişinin ikinci dereceye değiştiğini ortaya koymaktadır. Faz geçişi yapısının köken düzeninden ikinci dereceye dönüştürülmesi, artan Bi içeriği ile birlikte manyetik entropi değişiminin azaldığının bir başka kanıtıdır [131-134].

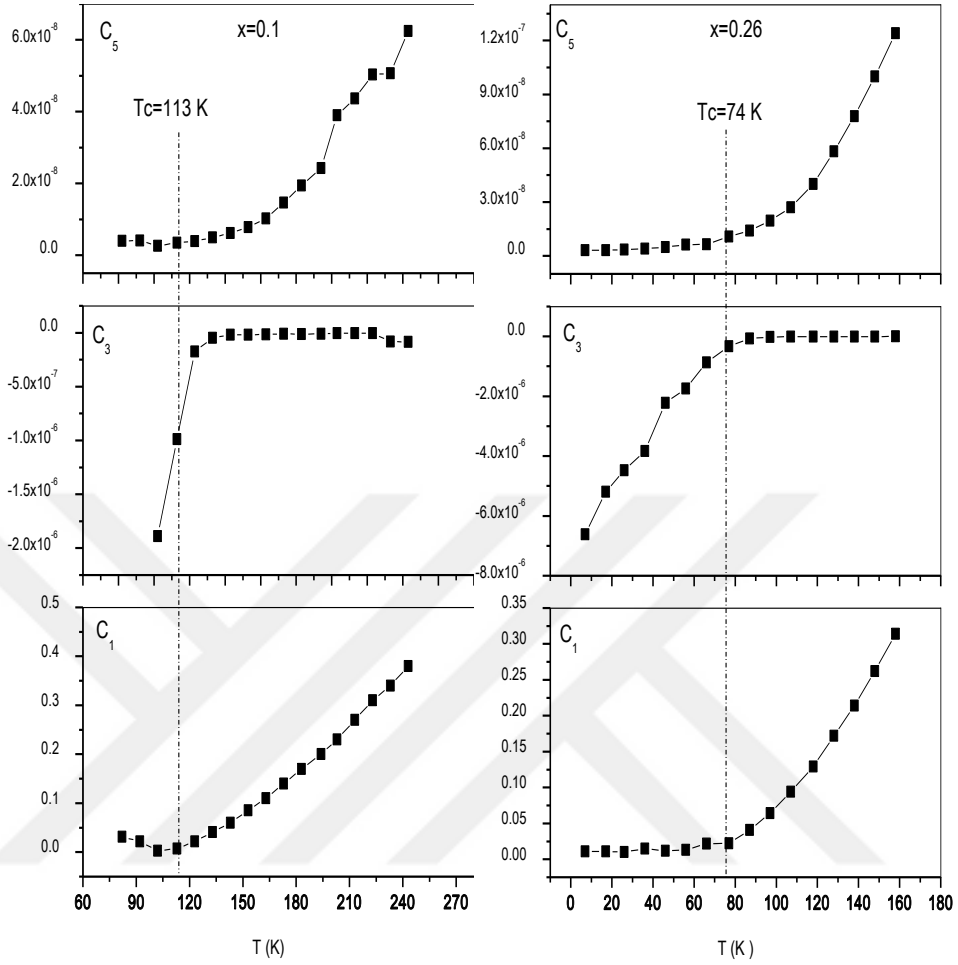
Doğal faz geçişinin belirlenmesinde başka bir yöntem ise denklem 6.2 kullanılarak hesaplanan manyetik serbest enerji - $F(M, T)$ faktörüdür. Şekil 6.38 eğrilerinin fit edilerek elde edilen verilerin kullanıldığı bu yöntem bize Bi katkılanması ile değişen faz değişimi hakkında bilgi verebilmektedir.

$$F(M, T) = \frac{C_1(T)}{2} M^2 + \frac{C_3(T)}{4} M^4 + \frac{C_5(T)}{6} M^6 - MH \quad (6.2)$$

Burada $C_1(T)$, $C_3(T)$ ve $C_5(T)$ terimleri sıcaklığa bağlı Landau katsayılarıdır. Denklem 6.2'nin türevi alınarak $\partial F(M, T)/\partial M = 0$ eşitliği sağlandığında denklem;

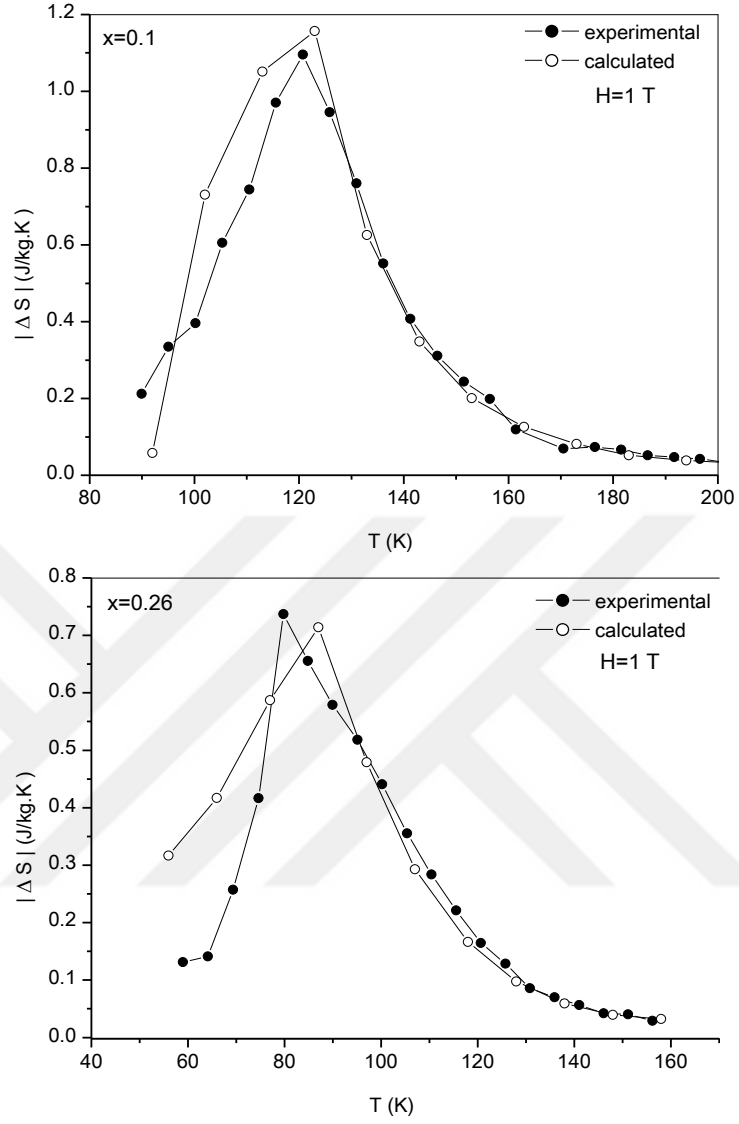
$$H = C_1(T)M + C_3(T)M^3 + C_5(T)M^5 \quad (6.3)$$

şekline dönüşmektedir. Bu terimlerin grafik üzerinde fit edilerek nasıl hesaplandığı şekil 6.38'de gösterilmektedir.



Şekil 6.38 $x = 0.1$ ve 0.26 numuneleri için C_1 ($T \cdot g / \text{emu}$), C_3 ($T \cdot g^3 / \text{emu}^3$) ve C_5 ($T \cdot g^5 / \text{emu}^5$) sıcaklık bağımlılığı

Şekil 6.38'de görülebileceği gibi, T_c 'deki C_3 (T) değeri, $x = 0.1$ için negatiftir. Bu da manyetik faz geçişinin birinci dereceden olduğunu gösterir. $x = 0.26$ için ise, T_c 'deki C_3 (T) sıfırdır, bu da faz geçişinin ikinci derece olduğunu gösterir. Bu sonuç, faz geçişi niteliğinin, artan Bi içeriği ile birinci dereceden ikinci dereceye geçtiğini göstermiştir [135-138].



Şekil 6.39 1 T manyetik alanda $x = 0.1$ ve 0.26 numuneler için hesaplanmış ve deneysel manyetik entropi değişimi

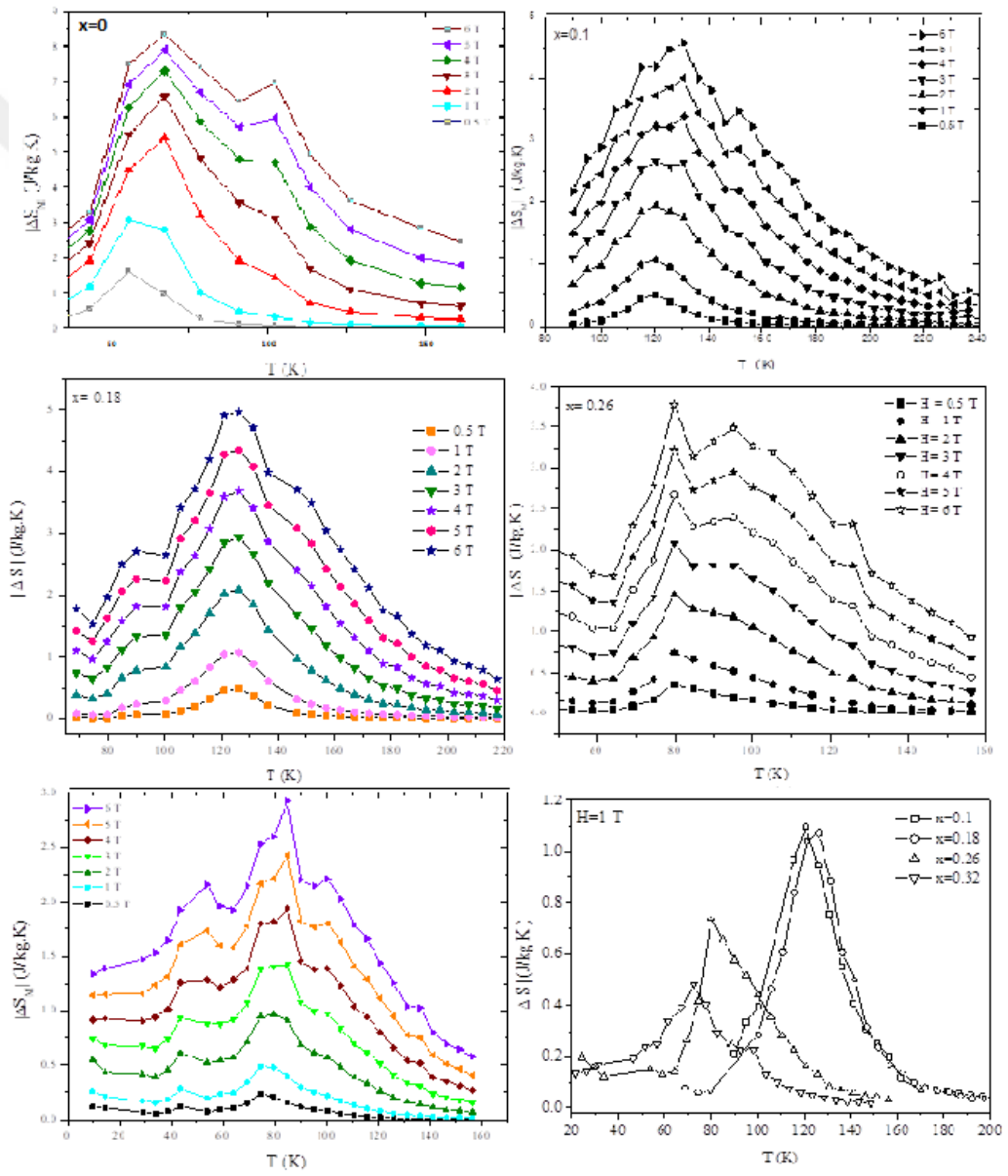
Şekil 6.39'da görülebileceği gibi, $x = 0.1$ ve $x = 0.26$ numuneleri için deneysel ve hesaplanmış veriler arasındaki uyum Curie sıcaklığının üstünde tatmin edici olsa da, düşük sıcaklıklarda deneysel ve teorik veriler arasında küçük bir sapma vardır.

(6.4)

Manyetik entropi değişimini hesaplamamanın başka bir yolu ise sıcaklığa bağlı olarak serbest enerjiyi göz önüne almaktır. Bu durumda, teorik olarak manyetik

entropi değişimi, denklem 6.3'de elde edilen $C_1(T)$, $C_3(T)$ ve $C_5(T)$ parametreleri kullanılarak denklem 6.4 üzerinden hesaplanmıştır.

Teorik ve deneysel sonuçların birbirini desteklemesi durumunda, manyetizasyon ile manyetik malzemenin türü arasındaki etkileşim ve elektron etkileşiminin, mevcut malzemelerin manyetokalorik etkisinin belirlenmesinde güçlü bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır [37,139.140]. Aksi halde, elektron etkileşiminin mevcut örneklerde doğrudan manyetik entropiye katkıda bulunmadığı sonucuna varılmıştır.



şekil 6.40 1 T manyetik alanda $x = 0.1$ ve 0.26 numuneleri için hesaplanmış ve deneysel manyetik entropi değişimi

Manyetik entropi değişiminin maksimum değeri, 1T manyetik alan altında $x = 0,32$ için $1,094 \text{ J / kg.K}$ 'dan, $x = 0,1$ için $0,475 \text{ J / kg.K}$ 'ye düşmüştür. Manyetik entropi değişiminin azalması, doygunluk mıknatıslanmasındaki azalmaya ve artan Bi içeriği ile birinci dereceden ikinci dereceye dönüştürülen faz geçişinin yapısına bağlandı. Manyetik entropi değişikliği, izotermal mıknatıslanma ölçümlerine dayalıdır [42,141,142]. Düşük sıcaklıklarda (40 K'ın hemen altında) örnek ΔS_m 'nin aşırı büyük bir değerini göstermektedir. Bu büyük ΔS_m metamanyetik geçişle ilişkilendirildi. Metamanyetik geçiş nedeniyle, manyetik entropi değişimi 38 K ve 5 T manyetik alanda yaklaşık -26 J / kg K 'ye ulaşmıştır.. Daha düşük sıcaklıkta ($T < 22 \text{ K}$) ΔS_m pozitif hale gelmektedir [143].

%MR ölçüm sonuçlarına bakıldığında ise Bi konsantrasyonu ile %MR değerinde düşüş olduğu açıkça izlenmektedir. Çizelge 6.1'de ki veriler incelendiğinde bu durum ferromanyetik fazın ortadan kalkması ile yalıtkan faza geçişin olduğunu desteklemektedir. Çizelgede 100 K'de $x=0, 0,1, 0,18$ konsantrasyonları için ölçülen %MR değerleri görülmektedir. 0,26 ve 0,32 oranları için ise 100 K de veriler alınamamış olduğundan tabloya işlenmemiştir.

Hesaplanan tüm veriler çizelge 6.1 de aşağıdaki gibi düzenlenerek toplanmıştır.

Çizelge 6.1 $\text{Pr}_{0,68}\text{Ca}_{0,32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,1, 0,18, 0,26$ ve $0,32$) bileşikleri için Örgü parametreleri ve seçilen diğer parametreler

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	v (Å ³)	t	T _c (K)	M _s (emu/g)	J _{exc} (meV/Å)	ΔS (J / kgK)	%MR
0	5,473	5,454	7,766	231,86	0,887	40	106,86	2,225	1,2	100
0,1	5,477	5,457	7,768	232,19	0,884	113	104,34	2,494	0,475	75
0,18	5,475	5,455	7,767	232,03	0,881	117	101,99	1,567	1,1	67
0,26	5,48	5,461	7,769	232,52	0,879	74	80,01	0,716	0,75	---
0,32	5,481	5,462	7,773	232,72	0,877	70	67,42	0,47	1,094	---

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında perovskite manganitlerde gözlenen farklı davranışlar incelenmiş olup, elde edilen sonuçlarda gözlenen ilginç davranışlar bir sonraki çalışmalara yön göstermiştir. Metamanyetik geçiş özelliği gösteren farklı alaşımlar üzerine çalışmalar yapılacak ve teknolojik uygulamalarda kullanılacak hale getirilecektir.

REFERANSLAR:

- [1] V.S. Kolat, *LaCaMnO ve FeCrCuNbSiB Numunelerinin Manyetik ve ODQHNNDORULNgJHOO,DOHHA* Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007
- [2] H.Roder, J.Zhang, A.R., Bishop, *Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites*, **Appl. Phys. Lett.**, 75 (1996), 1356.
- [3] V.K Pecharsky, K.A., Gschneider, *Phys. Rev. Lett. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂)*, **Appl. Phys. Lett.**, 78 (1997),4494.
- [4] S.Atalay, V.S.Kolat, H.Gencer, H.I.Adiguzel, *Magnetic entropy-change in La_{0.67-x}Bi_xCa_{0.33}MnO₃ compound*, **J. Magn. Magn. Mater.** 305 (2006) (2) 452-456.
- [5] V.S.Kolat, H.Gencer, S.Atalay, *Magnetic and electrical properties of La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O₃ two-phase composite*, **Physica B-Condensed Matter**, 371 (2) (2006) 199-204.
- [6] R. V.Helmolt, J.Wecker, B.Holzapfer, L.Schultz, K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films*, **Phys. Rev. Lett.**, 233 (1993)712331-.
- [7] S.Jin, , T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H. Chen, *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*, **Science** 415 (1994) 264413.
- [8] M.Johnsson, P.Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites*, *Hand Book of Magnetism and Advanced Magnetic Media*, Ed. H. Kronmuller, John Wiley & Sons, New York, Cond-mat/ 36 (2006) 0506606
- [9] J.J.Neumeier, M.F.Hundley, J.D.Thompson, , R.H. Heffner *Substantial pressure effects on the electrical resistivity and ferromagnetic transition temperature of La_{1-x}Ca_xMnO₃*, **Phys. Rev. B**, 52 (1995) 7006
- [10] H.Y.Hwang, S.Cheong, N. P.Ong, B.Batlogg, *Spin polarized intergrain tunneling in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃*, **Physical Review Letters**, 77 (1996) 102041–2044.
- [11] W.E.Pickett, D.J. Singh, *Electronic Structure and half-metallic transport in the La_{1-x}Ca_xMnO₃ system*, **Phys. Rev. B**, 53 (1996) 1146-60
- [12] C.Zener, *Interaction between the d-shells in the Transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite Structure*, **Physical Review** 81 (1951) 403–406.
- [13] C. Zimm, A. Jastrab, A. Sternberg, V.K. Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr, M. Osborne, I. Anderson, *Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator*, **Adv. Cryog. Eng.**, 43 (1998) 1759–1766.
- [14] C. Zener, *Interaction between the d-shells in the transition metals*, **Physical Review** 81(4) (1951) 440–444..
- [15] P. de Gennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, **Phys. Rev.**, 118 (1960) 141-154.
- [16] H.Y. Hwang, S. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, *Spin polarized intergrain tunneling in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃*, **Physical Review Letters**, 77(10) (1996) 2041–2044.
- [17] Wollan E.O., Koehler W.C., *Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1-x)La, xCa]MnO₃*, **Phys. Rev.** 100, (1955)545-63.

- [18] M.Castro, R.Burriel S.-W. Cheong, *Magnetic and heat-capacity anomalies of $La_{7/8}Ca_{1/8}MnO_3$* , **J. Magn. Magn. Mater.**, 196-197, (1999)512-4.
- [19] P.A.Joy, S.K.Date, *On the low-temperature anomaly in the AC susceptibility of $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$* , **J. Magn. Magn. Mater.** 220 (2000)106-14.
- [20] B.B. Van Aken, O.D.Jurchescu, A.Meetsma, Y.Tomioka, Y.Tokura T.T.M.Palstra., *Orbital-Order-Induced Metal-Insulator Transition in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , **Phys. Rev. Lett.**, 90 (2003) 066403.
- [21] C.H.Chen, S.-W.Cheong, H.Y. Hwang, *Charge-ordered stripes in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x>0.5$* , **J. App. Phys.** 81, (1999) 4326-30.
- [22] T.Izgi, V. S.Kolat, N.Bayri, A.O.Kaya, H.Gencer, S.Atalay, *Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in charge ordered $Pr_{0.68}Ca_{0.32-x}Sr_xMnO_3$ $x=0,0.1, 0.18, 0.26$ and 0.32 compounds*, **J. Magn. And Magn. Mater.**, Vol. 13 (2011) p. 648 – 655
- [23] K.I.Kugel. D.I. Khomskii, *The John-Teller effect and magnetism: transition metal compounds*, **Usp. Fiz. Nauk** 136 (1982), 621
- [24] A.Gaur, G.D. Varma, *Sintering temperature effect on electrical transport and magnetoresistance of nanophasic $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , **J. Phys. Condens. Matter** 18 (2006)8837
- [25] M.A. Lopez, L.E.Quintela, J.Rivas, F.Rivadulla, *Intergranular magnetoresistance in nanomanganites*, **Nanotechnology** 14, (2003) 212
- [26] P.K.Siwach, U.K.Goutam, P.Srivastava, H.K.Singh, R.S.Tiwari Srivastava O.N., *Colossal magnetoresistance study in nanophasic $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ manganite*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39 (2006) 14
- [27] A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Amira, A.Asamitsu, G.Kido, Y.Tokura. , *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , **Phys. Rev. B**, 51 (1995)14103
- [28] W. Zhong, W. Chen, W.P. Ding, N. Zhang, A. Hu, Y.W. Du, Q.J. Yan, *Synthesis, structure and magnetic entropy change of polycrystalline $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , **J. Magn. Magn. Mater.**, 195(1999)112-118.
- [29] N.Furukawa, *Unconventional one-magnon scattering resistivity in half-metals*,**J. Phys. Soc. Jpn.** 69 (2000) 1954
- [30] J.Li, C.K.Ong Q.Zhan, D.X. Li, *Microstructure and inter-grain magnetoresistance in Ag-doped polycrystalline $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ thin films* **J. Phys.Condens. Matter** 14 (2002) 6341
- [31] M.B.Salamon, M.Jaime, *The physics of manganites: Structure and Transport*, **Rev. Mod. Phys.** 73 (2001) 583
- [32] Q.Huang, Z.W.Li, J.Li, C.K.Ong, , *Low-frequency noise in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ thin films* **Condens. J.Phys Matter** 13 (2001) 4033
- [33] J.B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[La, M(II)]MnO_3$* , **Phys. Rev.**, (1955) 100564-573.
- [34] M.Samiulla, *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , **Phys. Rev.** ,B51 (1995) 10352
- [35] H.Kuwahara, Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides* ed C.N.R. Rao and B. Raveau (Singapore: World Scientific) ,1998
- [36] M.Uehara, S.Mori, C.H.Chen, S.-W. Cheong, *Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites*. **Nature** 399 (1999) 560-3

- [37] T.Gao, S.Cao, S.Y.Jing, B.Kang, J.Zhang, *Martensitic transition and inverse magnetocaloric effect in Co doping $Ni_{\pm}Mn_{\pm}Sn$ Heulser alloy*, **Eur.Phys.J.B.**, 67 (2009)193-196
- [38] K.R.Mavani, P.L. Paulose, *Magnetic-field cycling induced anomalous irreversibility in resistivity of charge-ordered manganites*, **EPL**, 78 (2007)37004
- [39] M.Pekala, J.Mucha, B.Vertruyen, R.Cloots, M.Ausloos, *Effect of Ga doping on magneto-transport properties in colossal magnetoresistive $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{1-x}Ga_xO_3$ ($0 < x < 0.1$)*, **J. Magn. Magn. Mater.**, (2006) 306181-190.
- [40] J.Mira, J.Rivas, *Drop of magnetocaloric effect related to the change From first- to second-order magnetic phase transition in $La_{2/3}(Ca_{1\pm x}Sr_x)_{1/3}MnO_3$* , **J.Appl. Phys.**, 91 (2002) 8903-8905.
- [41] Z.B.Guo, W.Yang, Y.T. Shen, Y.W.Du, *Magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$ perovskites*, **Solid Stat. Com.**, 105 (1998) 89-92.
- [42] H.Huang, Z.B. Guo, D.H Wang, Y.W.Du, , *Large magnetic entropy change in $La_{0.67-x}Gd_xCa_{0.33}MnO_3$* , **J. Magn. Magn. Mater** 173 (1997) 302-304.
- [43] Z.B.Guo, J.R Zhang, *Large magnetic entropy change in $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$* , **Appl. Phys. Lett.**, 70 (1997) 904-905.
- [44] X.X.Zhang, J.Tejada, *Magnetocaloric effect in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$ bulk materials*, **Appl. Phys. Lett.**,69(23)(1996) 3596-3598.
- [45] A.M.Tishin, Y.I.Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, Iop, Bristol and Philadelphia. (2003)
- [46] L.Liu, Z.C.Xia, S.L.Yuan, *Effect of Mn doping on the transport properties and magnetoresistance of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ prepared in low temperature*, **Mater.Sci. Eng. B**, (2006)12850-52.
- [47] J.M.D.Coe, M.Viret, S.VonMolnar, *Mixed-valence manganites*, **Advances in Physics**, 48(2) (1999)167-193.
- [48] Gao,F., *Study on the synthesis, Characterization and properties of colossal magnetoresistive(CMR) Materials*, PhD Thesis, University of Wollongong, Australia, 2004
- [49] T. Okuda, T. Kimura, H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Okimoto, E. Saitoh, Y. Tokura, *Roles of orbital in magnetoelectronic properties of colossal magnetoresistive manganites*, **Mater. Sci. Eng. B** 63(1999)163-170.
- [50] R. Machesh, R. Mahendiran, A.K. Raychaudhuri, N.R. Rao, *Effect of particle size on the giant magnetoresistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* , **Appl. Phys. Lett.**, 68(1996)2291-2293.
- [51] J. Volger, *Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure*, **Physica**, 20(1950)49-66.
- [52] R. Von Helmolt, J. Wecker, L. Haupt, K. Barner, *Intrinsic giant magnetoresistance of mixed valance La-A-Mn oxide (A=Ca,Sr,Ba)*, **J. Appl. Phys.**, 76(10) (1994) 6925-6928.
- [53] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, and J. Z. Sun, *Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films*, **Physical Review B**, 54(22) (1996) R15629–R15632.
- [54] R. Gunnarsson, *Some aspects on interfaces in perovskite manganites*, ISSN: 0280-2872, Göteborg University, Göteborg, Sweden 2002.
- [55] A. P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, **J. Phys.: Condens. Matter.**, 9(1997)8171–8199.

- [56] P. Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong, *Low Temperature Magnetoresistance and Magnetic Phase Diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , **Phys. Rev.Lett.**, 75 (1995) 3336..
- [57] C. Krishnamoorthy, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, R. Nirmala, S.K. Malik, *Magnetic and magnetoresistivity properties of nanocrystalline $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* , **J. Magn. Magn. Mater.**, 308 (2007) 28–34.
- [58] R. V. Demin, L. I. Koroleva, A. Z. Muminov, and Ya. M. Mukovski, *Giant Volume Magnetostriction and Colossal Magnetoresistance in $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ at Room Temperature*, **Physics of the Solid State**, 48(2) (2006) 322–325.
- [59] M.Jain, *Thin Solid Films* doi:10.1016/j.tsf.2006, 11.14, 2007.
- [60] Z.G.Sheng, Y.P.Sun, X.B.Zhu, B.C. Zhao, R.Ang, W.H.Song, *In situ growth of c-axis-oriented $LaSrMnO$ thin films on $Si(001)$* , **J.M. Dai,Solid State Communications**, 141 (2007) 239-242.
- [61] P.K. Siwach, H.K. Singh, O.N. Srivastava, *Low field magnetotransport in manganites*, **J.Phys. Cond.Matter.**, 18 (2006) 9783
- [62] R.Fors, *Thin Solid Films*, et al,467 (2004)112
- [63] V.M. Goldschmidt, *Geochemische verteilungsgestzte der elemente*, VII, VIII, **Oxford University Pres** (1928) 1927.
- [64] L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 1987, 76, 241.
- [65] R.Englman, , *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals*, Wiley Interscience , Lnd.,N.Y., 1972.
- [66] J.Hubbard, *Electron correlations in narrow energy bands*, Proc. Roy. Soc.,London, 1963, 276,236
- [67] N.F. Mott, H.Jones, *Metal and Alloys*, Oxford, 1936.
- [68] A.Georges, G.Kotliar, W.Krauth, M.J.Rozenberg, *Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions*, **Rev. Mod. Phys.** 68 (1996)13
- [69] E.W.Anderson, *Theory of magnetic exchange interactions: exchange in insulators and semiconductors*, **Solid State Phys.**, 14 (1963) 99.
- [70] J.B.Goodenough, *Magnetism and chemical bond*, Interscience Publ., N.Y.- Lnd. (1963)
- [71] P.N.Lisboa, J.Lopez, *Structure, structural phase transitions, mechanical properties, defects, etc*, **Phys.Rev.B**, 66 (2002) 1201
- [72] A.Yakubovskii, A.Trokiner, S.Vershovski, A.Gerashenko, D.Khonskii, *Spin injection and detection in magnetic nanostructures*, **Phys.Rev.B**,67, (2003) 064414
- [73] S.Yarlagadda, *Comment on Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial Films in Fields up to 50 T*, **Phys. Rev. Lett.**, 84 (2000)4017
- [74] J.M.De Teresa, M.R. Ibarra, P.A.Algarabel, C. Ritter, C.Marquina, J.Blasco, C.Garcia, A.D. Moral, Z.Arnold, *Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite $PbTaO_3$* , **Nature** (1992) 386, 256
- [75] T.T.M. Palstra, H.G.C. Werij, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, F.R. de Boer and K.H. J. Buschow, *Metamagnetic transitions in cubic $La(Fe,Al_{\pm x})_3$ intermetallic compounds*, **J. Phys. F: Met. Phys.**, 14(1984)1961-1966.
- [76] Ghosh,B., Brar,L.K., Jain,H., Mitra,J., Raychaudhuri,A.K., *Electronic transport in nanostructured films of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$* , **J. Phys.D,Appl. Phys.**, 37 (2004)1548
- [77] F.E. Luborsky, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London 1983.

- [78] T. Egami, *Journal of American Ceramic Society*, 60 (1977) 128.
- [79] W. Dong, X. Zhu, R. Tao, X. Fang, *Properties of (h 0 0)-RULHQWG/Dí xNaxMnO3 films (x= 0.1, 0.15 and 0.3) prepared by chemical solution deposition method*, **J. Cryst. Growth**, 290 (2006) 180
- [80] S. Mathur, H. Shen, *Structural and physical properties of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ prepared via a modified sol-jel method*, **J.Sol-jel Sci. Tech.**, 25 (2002) 147-157.
- [81] T. Kanki, H. Tanaka and T. Kawai, *Anomalous strain effect in La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ epitaxial thin film: Role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism*, **Phys. Rev. B**, 70, 125109 (2004).
- [82] R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross and H.U. Habermeier, *Appl. Surf. Sci.* Lisbon, 138, 40, 1999.
- [83] A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori, *Quantifying strain dependence in colossal magnetoresistance manganites*, **J. Appl. Phys.** 83 (1998)1588.
- [84] L.Balcells, J.Fontcuberta, B.Martinez, X.Obradors, *High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites*, **Phys.Rev.B**, 58 (1998) R14697.
- [85] A.Maignan, C.Simon, V. Caignaert, B. Raveau, *Colossal magnetoresistance properties of the manganese perovskites La_{1-x}Y_xCa_{0.3}MnO₃*, **J.Appl. Phys.**, 79 (1996)7891
- [86] N. V. Tristan, K. Nenkov, T. Palewski, K. P. Skokov, S. A. Nikitin, *Specific heat of the R₃Co (R = heavy rare earth or Y) compounds*, **J. Appl. Phys** 196(1) (2003) 325-328.
- [87] A.N.Ulyanov, Y.M. Kang, S.I. Yoo, *Metamagnetic transition and extremely large low field magnetocaloric effect in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ manganite*, **J. Appl. Phys.** 103 (2008) 07B328
- [88] M.-H. Phan, S.C. Yu, N.H. Hur, *Magnetic and magnetocaloric properties of (La_{1-x})_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ (x=0.05, 0.20) single crystals*, **J. Magn. Mater.**, 262 (2003) 407-411.
- [89] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, F.R. de Boer, *Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects*, **Physica B**, 319 (2002) 174-192.
- [90] F.Sugawara, S.Iiida, Y.Syono, S.W.Akimoto, *Magnetic Properties and Crystal Distortions of BiMnO₃ and BiCrO₃*, **J. Phys. Soc. Jpn.** 25 (1968) 1553
- [91] D.E.Cox, P.G.Radaelli, M.Marezio, S.W.Chwong, *Structural changes, clustering, and photoinduced phase segregation in Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃*, **Phys. Rev. B** 57 (1998) 3305
- [92] A.R. Dinesen, S. Linderoth, S. Morup, *Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a La_{0.67}Ca_{0.33}[6U₀Q₂]), J. Phys.:Condens. Mater.*, 17(2005)6257-6269.
- [93] H.Yoshizawa, H.Kawano, Y.Tomika, Y.Yokura, *Neutron-diffraction study of the magnetic-field-induced metal-insulator transition in Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃*, **Phys. Rev. B** 52, R13145 (1995)
- [94] A.M.Gomes, F.Garcia, A.P.Guimaraes, M.S.Reis, V.S.Amaral, Tavares, P.B., *Reversibility in the adiabatic temperature-change of Pr_{0.73}Pb_{0.27}MnO₃*, **J. Magn. Mater.** 694, 290–291 (2005)
- [95] X. Zhang, Y. Chen, L. Lü, Z. Li, *A potential oxide for magnetic refrigeration application: CrO₂ particles*, **J. Phys.: Condens. Mater**, 18 (2006) L559-L566.
- [96] K.Chahara, T.Ohno, M.Kasai and Y.Kozono, *Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure*,

- Appl. Phys. Lett.*, (1990) 63,
- [97] W. Prellier, M. Rajeswari, T. Venkatesan and R.L. Greene, *Effects of annealing and strain on $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ thin films: A phase diagram in the ferromagnetic region*, **Appl. Phys. Lett.** 75, 1446-8 (1999).
- [98] J. Wu, J.W. Lynn, C.J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J.F. Mitchell and C. Leighton, *Intergranular Giant Magnetoresistance in a Spontaneously Phase Separated Perovskite Oxide*, **Phys. Rev. Lett.** 94, 037201 (2005).
- [99] E. J. W. Verwey, , The crystal structure of γ -Fe₂O₃ and γ -Al₂O₃, **Z. Phys.**, 91 (1935) 65.
- [100] P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, **Phys. Rev.** 100 (1955) 675-681.
- [101] P.-G. de Gennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, **Phys. Rev.** 118, (1960) 141-54
- [102] J.R. Cullen and E. Callan, *Multiple Ordering in Magnetite*, **Phys. Rev.**, 7 (1973) 397.
- [103] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, **J. Phys. Chem. Solids**, 10 (1959) 87.
- [104] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press). 1960.
- [105] M. Ziese and C. Srinitarawong, *Polaronic effects on the resistivity of manganite thin films*, **Phys. Rev. B** 58 (1998) 11519-25.
- [106] H. Röder, J. Zang and A. R. Bishop, *Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites*, **Phys. Rev. Lett.** 76 (1996) 1356-9.
- [107] A.S. Moskvina and I.L. Avvakumov, *Doped manganites beyond conventional double-exchange model*, **Physica B.**, 322 (2002) 371-89.
- [108] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R.S. Freitas and L. Ghivelder, *Controlled phase separation in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* , **Phys. Rev.**, B 62, (2000) 6437-41.
- [109] J.C. Loudon, N.D. Mathur and P.A. Midgley, *Charge-ordered ferromagnetic phase in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$* , **Nature** 420 (2002) 797-800.
- [110] Ch. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Y.-A. Soh and S.-W. Cheong, *Atomic-scale images of charge ordering in a mixed-valence manganite*. **Nature**, 416, (2002) 518-21.
- [111] M. Tokunaga, N. Miura, Y. Tomioka and Y. Tokura, *High-magnetic-field study of the phase transition of $R_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($R=Pr, Nd$)*. **Phys. Rev. B** 57, (1998) 5259-64.
- [112] A. Anane, J.-P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard and A. Revcolevschi, *Colossal resistive relaxation effects in a $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ single crystal*. **Phys. Rev. B** 59 (1999) 77-80.
- [113] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes, *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$* , **Physica B** 155 (1989) 362-5.
- [114] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto, *Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials*, **Science** 283 (1999) 2034-40.
- [115] G.C. Milward, M.J. Calderon and P.B. Littlewood, *Electronically soft phases in manganites*, **Nature**, 433 (2005) 607-10.
- [116] M. Fäth, S. Freisem, A.A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts and J.A. Mydosh, *Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites*, **Science**, 285 (1999) 1540-2.

- [117] T.Kasuya, A.Yanase and T.Takeda, *Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor*, **Solid St. Commun**, 8 (1970) 1543.
- [118] Kasuya, T., *Proceedings of the Tenth International Conference on the Physics of Semiconductors*, **Solid St. Commun** (1970) 243
- [119] E.L.Nagaev, *Spin polaron theory for magnetic semiconductors with narrow bands*, **Phys. Stat. sol**, 65 (1974) 11.
- [120] E.L.Nagaev, *Self-trapped states of charge carriers in magnetic semiconductors*, **J. of Magn. magn. Mater.**, 110 (1992) 39.
- [121] M. Roy, J.F. Mitchell, S.J. Potashnik and P. Schiffer, *Field dependent specific heat of rare-earth manganites*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 218 (2000)191-7.
- [122] Cz. Kapusta, P.C. Riedi, W. Kocemba, M.R. Ibarra and J.M.D. Coey, *Nuclear magnetic resonance study of magnetic phase separation in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , **J. Appl. Phys.**, 87 (2000)7121-3.
- [132] N.A. Babushkina, L.M. Belova, D.I. Khomskii, K.I. Kugel, O.Yu. Gorbenko and A.R. Kaul, *Low-temperature transition to a metallic state in $(La_{0.5}Pr_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films*, **Phys. Rev. B**, 59 (1999)6994-7000.
- [134] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J.L. García-Muñoz and X. Obradors, *Colossal Magnetoresistance of Ferromagnetic Manganites: Structural Tuning and Mechanisms*, **Phys. Rev. Lett.** 76 (1996) 1122-5.
- [135] T.Kasuya, , *Solid St. Commun.*, 8, 1635, 1970
- [136] J.Y.T. Wei, N.-C. Yeh and R.P. Vasquez, *Tunnelling Evidence of Half-Metallic Ferromagnetism in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* , **Phys. Rev. Lett.** 79 (1997) 5150-3.
- [137] Mott, N. F., and Davies, E., *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, **Oxford University Press**, 1971
- [138] M.-H. Jo, N.D. Mathur, N.K. Todd and M.G. Blamire, *Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions*, **Phys. Rev. B**, 61, R14905-8 (2000).
- [139] K.H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P.A. Sharma and S.-W. Cheong, *Thermal and Electronic Transport Properties and Two-Phase Mixtures in $La_{5/8-x}Pr_xCa_{3/8}MnO_3$* , **Phys. Rev. Lett.** 84, (2000) 2961-4
- [140] E.B. Nyeanchi, I.P. Krylov, X.-M. Zhu and N. Jacobs, *Ferromagnetic ground state in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ thin films*, **Europhys Lett.** 48 (1999) 228-32.
- [141] S. Das, T.K. Dey, *Magnetocaloric effect in potassium doped lanthanum manganite perovskites prepared by a pyrophoric method*, **J. Phys.:Condens. Mater.**, 18 (2006)7629-7641.
- [142] S. Mollah, H.L. Huang, H.D. Yang, S. Pal, S.Taran, B. K. Chaudhuri, *Nonadiabatic small-polaron hopping conduction in $Pr_{0.65}Ca_{0.35-x}Sr_xMnO_3$ perovskites above the metal-insulator transition temperature*, **J. Magn. Magn. Mater**, 84(2004)383-394..
- [143] E. Brück, *Developments in magnetocaloric refrigeration*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 38 (2005) R381-R391.

ÖZGEÇMİŞ

Ad SoyadMelike PEKTAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Eminönü / 05.03.1987

Adres:Fahri Kayahan Bulvarı Çilesiz mah. Celal Ünsever Apt. No 76 Kat3/8
Yeşilyurt / Malatya

E-Postadr.melikepektas@gmail.com

Lisansinönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans (Varsa): İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- 2015- 46. TÜBİTAK Araştırma Projeleri Yarışmaları Fizik Dalında Doğu Anadolu Bölge 1. liği ve Türkiye 4. lüğü,
- 2016- 47. TÜBİTAK Araştırma Projeleri Yarışması Fizik Dalında Doğu Anadolu Bölge 2. liği,
- 2016- 47. TÜBİTAK Araştırma Projeleri Yarışması Teknoloji Tasarım Dalında Doğu Anadolu Bölge 3.lüğü,
- 2016 - A.B.D - Teksas/ İntel İSEF Mühendislik Yarışması - UNITED TECHNOLOGIES Juri özel ödülü
- 2017- 48. TÜBİTAK Araştırma Projeleri Yarışması Fizik Dalında Doğu Anadolu Bölge 2.liği,

Yayın Listesi: -

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Field Induced Unusual Magnetic Behavior at Low Temperature in $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_3$, M.Pektas*, H.Gencer, T. Izgi, V.S.Kolat, S.Atalay Inonu University, Science and Arts Faculty, Physics Department 44069 Malatya, Turkey
- Electrical Transport and Magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Ag_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) Composites H. Gencer*, M. Pektas, Y. Babur1, V. S. Kolat, T. Izgi, and S. Atalay, Journal of Magnetism 17(3), 176-184 (2012)
- Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.68}\text{Ca}_{0.32-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.18, 0.26, 0.32$) compounds Full author list: Huseyin Gencer, Ph.D.; Tekin Izgi, Ph.D.; Nevzat Bayri, Ph.D.; Melike Pektas, M.D.; Veli Serkan Kolat, Ph.D.; Selcuk Atalay, Ph.D.
- Yüksek Lisans Tezi / $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Ag_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) alanında Ag katkılamanın iletkenlik ve manyetik özellikleri üzerine etkisi