



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

(1-x).Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/x.Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0) Kompozit Malzemelerinin Yapısal, Morfolojik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Atilla COŞKUN^{a,*}, Benay PERK^b, Okan AVCI^b, Barış ALTAN^a

^a Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: acoskun@mu.edu.tr

doi: 10.29130/dubited.1001376

Öz

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan (1-x).Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/x.Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0) kompozit malzemelerinin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Ana ve kompozit malzemelerin x-ışınları kırınım (XRD) desenlerinden, kristal yapı simetrisinde herhangi bir değişiklik meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Kompozit malzemelerin ana pikinin, Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ ve Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ bileşiklerinin ana pikleri arasında optimize olduğu bulunmuştur. Atomik kuvvet mikroskopu çalışmalarından, bileşiklerin yüzeyindeki tane oluşumlarının aynı doğrultuda olduğu ve çok fazla farklılıkların olmadığı bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ ve Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ bileşiklerinin yüzey morfolojilerinin birbirlerinden farklı olduğunu göstermiştir. Elektriksel öz direnç ölçümlerinden, Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ bileşiğinin yarıiletken ve Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ bileşiğinin 199,1 K'in altında iletkenlik özelliği gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Yarıiletken özellik gösteren Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ bileşiğine %25 oranında Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ bileşiği katıldığında elde edilen kompozit malzemenin, 88,4 K'in altında iletkenlik özelliği kazandığı ve Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ fazının hacimsel oranının artması sonucunda T_{İM} geçiş sıcaklığının yüksek sıcaklıklara doğru (184,8 K) kaydığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Manyetokalorik etki, X-ışınları kırınım, Sol-jel yöntemi

Investigation of Structural, Morphological and Electrical Properties of (1-x).Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/x.Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0) Composite Materials

ABSTRACT

In this study, (1-x).Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/x.Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (x=0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1.0) composite materials were prepared using the sol-gel method and the structural, morphological, and electrical properties were investigated. From the x-ray diffraction (XRD) analysis, was observed that there was no change in the crystal structure symmetries of the pure and composite materials. It was found that the main peak of the composite materials changing between the main peaks of Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ and Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ compounds. From atomic force microscopy studies, it has been found that the grain formations on the surface of the compounds are in the same direction and there is not much difference between them. Scanning electron microscopy (SEM) studies have shown that the surface morphologies of Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ and Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ compounds differ from each other. From the electrical resistivity measurements, it was revealed that the Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ compound was a semiconductor and the Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ compound showed a conductivity behavior below 199.1 K. When 25% of the Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ compound is added to the Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ compound, which has semiconductor properties, the obtained composite material was gained conductivity below 88.4 K. As a result of the increase in the volumetric

ratio of the Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ phase, the T_M transition temperature has shifted towards higher temperatures (184.8 K).

Keywords: Magnetocaloric effect, X-ray diffraction, Sol-gel method

I. GİRİŞ

Gündelik hayatta yaygın olarak kullanılan klima ve buzdolabı gibi soğutucuların ticari olarak üretilmesi ve kullanıma sunulması ekonomik anlamda önemlidir. Bu tür cihazların kullanıldığı soğutma teknolojilerinin temeli klasik gaz-sıkıştırma yöntemine dayanmaktadır. Gazlı soğutma teknolojisi ile soğutma yapan sistemlerin çalışma süreçlerinde karşılaşılan sorunlar ve bakım aşamalarında ortaya çıkan atıkların çevreye oldukça zararlı etkileri olmaktadır. Bu nedenle bilim insanları uzun yıllardan beri, klasik soğutma teknolojisine alternatif olabilecek farklı soğutma sistemleri üzerinde çalışmaktadırlar. Bunlar içerisinde, alışlagelen gaz-sıkıştırma prensibine dayalı soğutucu elemanlarına alternatif olarak ortaya çıkan ve manyetokalorik etkiye (MKE) dayanan manyetik soğutma (MS) sistemleri, üzerinde en fazla ve yoğun olarak çalışılan bir uygulama alanıdır [1-3]. Çevre dostu, verimli ve oldukça dayanıklı olarak da adlandırılabilen olan MS sistemleri gaz soğutma teknolojisine alternatif olabilme potansiyeline sahiptir. MS sistemlerinde aktif soğutucu eleman olarak kullanılan manyetik malzeme aileleri üzerinde yapılan çalışmaların temelinde oda sıcaklığı civarında kullanılabilirlikleri yatmaktadır. Bu beklenti, manyetik tabanlı soğutuculara, teknolojik ve bilimsel önemlerinin yanı sıra yüksek ticari önem kazandırır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, peroksit yapıdaki manganit bileşiklerin düşük manyetik alanlarda yüksek MKE değerine sahip olmalarından dolayı soğutma teknolojilerinde kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu ortaya konulmuştur [4,5].

(R_{1-x}A_x)MnO₃ (R=La, Pr gibi nadir toprak elementi, A ise Ca, Sr, Ba ve Pb gibi +2 değerlikli veya Na, Li, Ag, K gibi +1 değerlikli elementler) kimyasal formundaki manganit bileşiklerini üzerine yapılan çalışmalarda, oldukça yüksek MKE değerleri elde edilmiş ve oda sıcaklığı civarında manyetik soğutucu sistemlerin geliştirilmesinde, bu bileşiklerin teknolojik bir potansiyele sahip olduğu ortaya konmuştur [6,7]. Belli bir sıcaklıkta paramanyetik-ferromanyetik faz geçişi (Curie sıcaklığı, T_C) gösteren bu malzemelerde T_C değeri, R_{1-x}A_xMnO₃ bileşiğinde “A” yerine katılan elementin değerliğine ve miktarına bağlı olarak geniş bir sıcaklık aralığında değişmektedir. R_{1-x}A_xMnO₃ bileşiğindeki nadir toprak elementinin eksiltilip yerine +1 veya +2 değerlikli bir elementin katılması sonucunda, yeni bileşik Mn iyonlarının karışık değerlikli olduğu (Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ bir arada) bir hale dönüşür. +2 değerlikli element katkısı bileşik içerisindeki bir Mn⁺³ iyonunu Mn⁺⁴ iyonuna yükseltirken, her bir +1 değerlikli element katkısı ise iki Mn iyonunu Mn⁺³’den Mn⁺⁴’e yükseltmektedir. Katkılamaya bağlı olarak bileşik içerisinde bulunan Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ iyonlarının sayıları arasındaki değişikliklere bağlı olarak farklılık gösterecek olan Mn⁺³/Mn⁺⁴ oranı bileşiğin yapısal, manyetik ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Litaratürde +1 ve +2 değerliğe sahip elementlerin farklı oranlarda “R” bölgesine ayrı ayrı [8,9] veya “R” bölgesine ve Mn yanına eş zamanlı [10,11] katkılamalarının yapıldığı çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde, Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ (PSMO) ve Pr_{0.5}Sr_{0.41}Ca_{0.09}MnO₃’ün (PSCMO) bileşiklerinin R-bölgesine yapılan katkı elementlerine bağlı olarak bileşiklerin yapısal, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin değiştiği ortaya konulmuştur [9]. Ayrıca, lantan tabanlı manganit bileşiğinin R-bölgesine yapılan Pr ve Sr katkısına ek olarak Mn yanına yapılan Ti katkılaması sonucunda elde edilen La_{0.55}Pr_{0.1}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Ti_xO₃ bileşiklerinin manyetik ve manyetokalorik özelliklerinde olumsuz yönde bir durumun meydana geldiği araştırmacılar tarafından açıklanmıştır [10]. Bu çalışmalardan başka, farklı özellik gösteren iki manganit bileşiğini farklı oranlarda karıştırarak kompozit olarak üretmek veya bir manganit bileşiği içerisinde safsızlık oluşturacak şekilde, oksitli bir bileşiğin farklı oranlarda manganit bileşiğinin içerisine karıştırılması gibi çalışmalara da son zamanlarda rastlanmaktadır [12-14]. Bu çalışmaların birinde, sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ ve La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, bileşiklerinin belli oranda karıştırılması sonucunda elde edilen kompozit malzemelerin, manyetik ve manyetokalorik özelliklerinin ana malzemelere göre daha zayıf olduğu ancak teknolojik uygulamalar için oldukça önemli bir parametre olan “bağlı soğutma gücünün” üç kat arttığı bulunmuştur [12]. Yukarıda sözü edilen çalışmalardaki en

genel hedefler, oda sıcaklığı civarında oldukça geniş bir sıcaklık aralığında, düşük manyetik alana uygulayarak oldukça yüksek MKE değerlerinin elde edilmesine yöneliktir.

Bu motivasyonla yapılan çalışmada, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganit bileşikleri sol-jel yöntemi ile nano boyutta üretilmiş ve belirli oranlarda $((1-x).\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/x.\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ ve 1.0) ultrasonik banyo yardımıyla karıştırılarak kompozit malzemeler elde edilmiştir. Saf bileşikler ve kompozit malzemeler $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat hava ortamında sinterlenmiş ve yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler açıklanmaya çalışılmıştır.

II. DENEYSEL YÖNTEMLER

$\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganit bileşikleri sol-jel yöntemi kullanılarak nano boyutta üretilmişlerdir. Bu bileşikler üretmek için, yüksek saflıkta $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ tuzları kullanılmıştır. Bileşikler uygun stokiometrik oranlarda elde etmek için, hassas terazi kullanılarak tartma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin çözündürülmesinde saf su kullanılmıştır. Sıvı hale gelmesi sağlanan başlangıç tuzları birleştirilerek, 600 ml 'lik bir beher içerisine alınarak ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmişlerdir. Manyetik karıştırıcı üzerinde kademeli olarak, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olacak şekilde ısıtma işlemi kontrollü olarak yapılmıştır. Bu aşama içerisinde bileşiklerin polimer yapı oluşturup jel haline gelmesi için sitrik asit ve etilen glikol kullanılmıştır (1 mol metal için 10 mol sitrik asit ve etilen glikol). Jelleşme sonucunda elde edilen çökelti, porselen krozelere konularak, yüksek sıcaklık fırınında $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtma işlemi tabii tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda oldukça homojen ve nano boyutta toz şeklinde başlangıç bileşikler elde edilmiştir. Kompozit malzemeleri üretmek için, toz haldeki ($600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yakıldıktan sonra elde edilen) $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiklerinden, $(1-x).\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/x.\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ ve 1.0) olacak şekilde 1 'er gram lık üç farklı kompozit toz malzeme tartılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan üç kompozit toz bileşik alkol içerisinde çözündürülmüş ve daha homojen hale gelmelerini sağlamak için ultrasonik banyo yardımıyla bir saat karıştırılıp, etüv fırını içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemlerin sonucunda, iki ana toz bileşik (1 'er gram) ve üç farklı kompozit toz malzeme (1 'er gram) şekil verilmeleri amacıyla, presleme aparatı yardımıyla $3\text{-}4\text{ ton}$ basınç uygulanarak $1,3\text{ cm}$ çapında tablet olarak preslenmişlerdir. Daha sonra elde edilen beş tablet yüksek sıcaklık fırınında $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat, hava ortamında kristalleşmelerinin sağlanması için sinterlenmişlerdir.

Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi, bileşiklerin kristal yapı özelliklerinin ortaya çıkarılması için kullanılmıştır. Ölçümler, 0.01° adımlarla $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir. Saf ve kompozit malzemelerin yüzeyindeki tane oluşumlarının ve büyüklüklerinin belirlenmesi için, JEOL, JSM 5800 marka, enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisine (EDS) sahip, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve NT-MTD marka atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. $10\text{-}320\text{ K}$ sıcaklık aralığında çalışan Janis marka düşük sıcaklık kapalı devre kriyostat sistemi, bileşiklerin metal-yalıtkan faz geçiş sıcaklıklarının (T_{IM}) bulunması için kullanılmıştır.

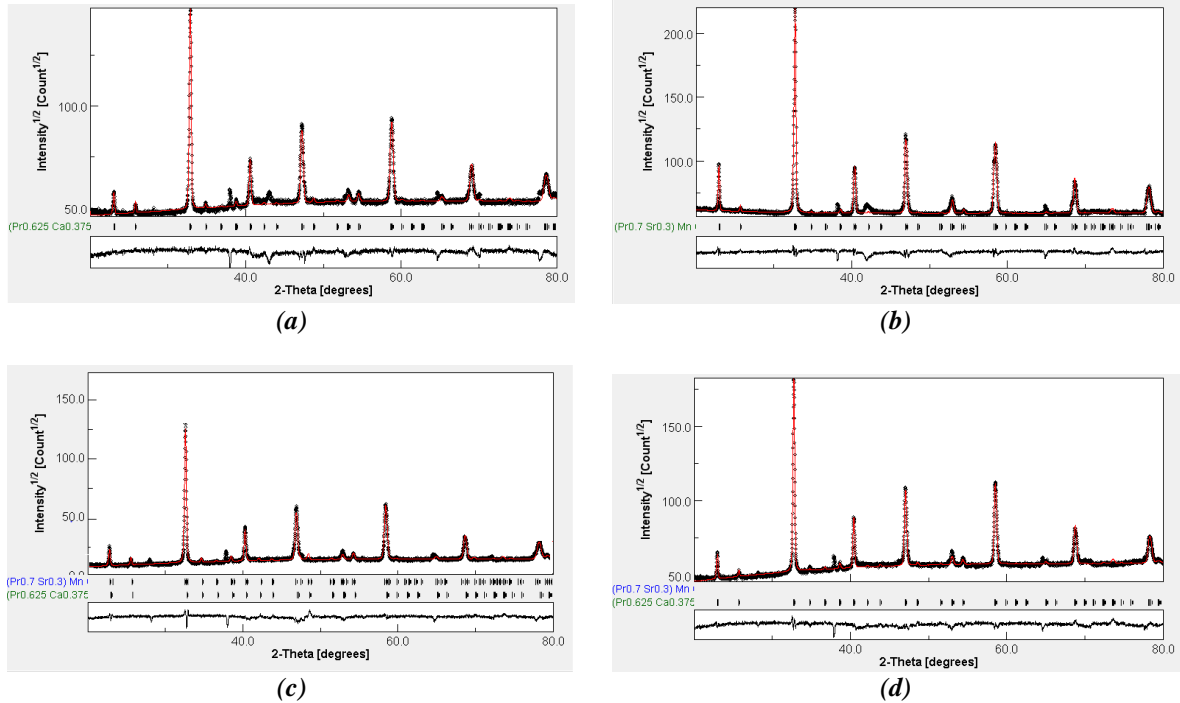
III. SONUÇLAR ve BULGULAR

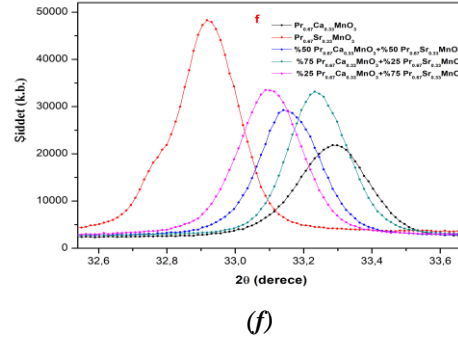
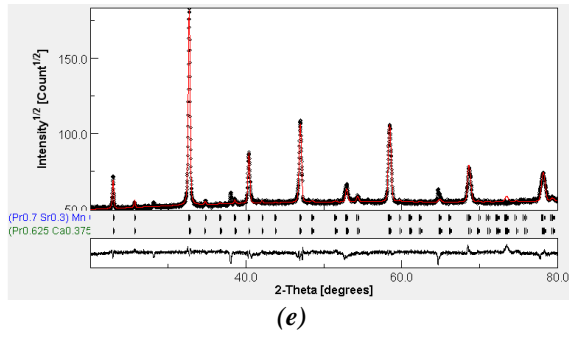
A. X-IŞINIMI KIRINIM DESENLERİ (XRD) ÇALIŞMALARI

$\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve üç farklı kompozit malzemenin uzay simetrisi ve kristal örgü parametrelerini bulmak için malzeme analizi (arıtım) yapan program (Material Analysis Using Diffraction, MAUD) programı kullanılmıştır. Literatürde bu iki bileşik ailesi üzerine yapılan çalışmalardan, kristal simetrisinin ortorombik yapıda oldukları bilinmektedir [15, 16]. Bu bilgiden yola çıkarak arıtım esnasında, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiği için 1531240 [17] kodlu cif dosyası, $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiği için 4002468 [18] kodlu cif dosyası "Crystallography Open Database, (COD)" açık erim sitesinden alınarak kullanılmıştır. Kompozit malzemelerin analizi yapılırken ise yukarıda

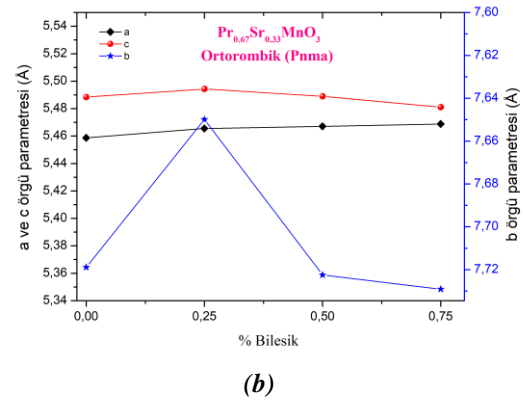
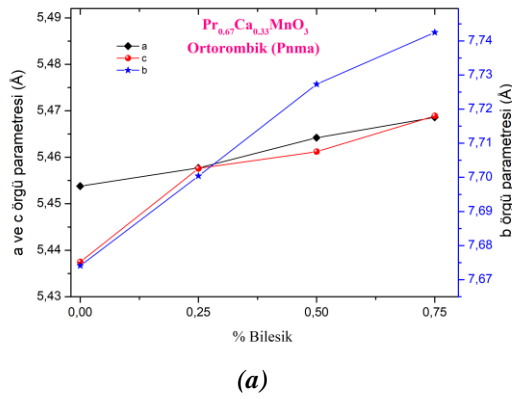
kodları verilen cif dosyaları eş zamanlı olarak arıtıma dahil edilmişlerdir. Bileşiklere ait arıtım sonrası elde edilen XRD desenleri Şekil 1’de, arıtımlar sonucunda elde edilen kristal simetri grupları ve kristal örgü parametreleri ise Tablo 1’de verilmiştir. XRD desenlerinden, tüm bileşiklerin peroskit fazın karakteristik piklerine sahip oldukları görülmektedir. $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin *Pnma* olarak indekslenen ortorombik uzay grubuna sahip oldukları bulunmuştur. Bu iki bileşiğin farklı oranlarda karıştırılması ile üretilen kompozit malzemelerin de aynı uzay grubu ve simetrilere sahip oldukları ortaya çıkarılmıştır. Dolayısıyla kompozit malzemeler içerisinde herhangi bir yapısal faz dönüşümünün gerçekleşmediği söylenebilir. Kompozit malzemeleri oluştururken karıştırma işlemi olan kullanılan ultrasonik banyo aşamasına bağlı olarak, bu tekniğin yeni bir faz oluşumuna neden olmadığı söylemek mümkündür. Ayrıca $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin kompozit malzeme içerisindeki hacimsel oranı azaldıkça, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ fazına ait **a**, **b** ve **c** örgü parametrelerinin arttığı görülmüştür. Kompozit malzemeler içerisindeki $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ fazının, kompozit malzeme içerisinde hacimsel oranın artmasına bağlı olarak **a** örgü parametresinin sistematik olarak arttığı ancak **b** ve **c** örgü parametrelerinde benzer davranışın meydana gelmediği bulunmuştur. Bunlardan başka, kompozit malzemeler içerisindeki $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ fazlarının arıtım sonucunda elde edilen deneysel yüzelerinin, teorik olanlara yakın olduğu ortaya çıkarılmıştır. Şekil 2’de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin ve kompozit malzemelerin, değişen yüzdelere bağlı olarak, örgü parametrelerindeki değişimleri gösteren grafikler de gösterilmiştir. Yukarıda sözü edilen örgü parametrelerindeki değişimlerin davranış eğilimleri, grafiklerde daha açık bir şekilde görülmektedir.

Şekil 1e’de saf bileşiklerin ve kompozit malzemelerin XRD desenlerindeki ana pikinin (şiddeti en yüksek pik) $32,5^\circ < 2\theta < 33,7^\circ$ arasındaki kırınım deseni gösterilmektedir. Kompozit malzemelerin ana pikinin, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ve $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiklerinin ana pikleri arasında kaldığı görülmektedir. Özellikle kompozit malzemelerin ana piki, içerisinde fazla olarak bulunan ana bileşiğin ($\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ veya $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$) pikine doğru yaklaştıkları gözlenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada, ana bileşikler kullanılarak elde edilmesi planlanan kompozit malzemelerin hedefe uygun olarak başarılı bir şekilde üretildikleri görülmektedir.





Şekil 1. Saf ve kompozit malzemelerin XRD desenleri (a) $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (b) $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (c) %75 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %25 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (d) %50 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %50 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (e) %25 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %75 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (f) bileşiklerin $32,5^\circ < 2\theta < 33,7^\circ$ arasında, üst üste çizilen XRD pikleri



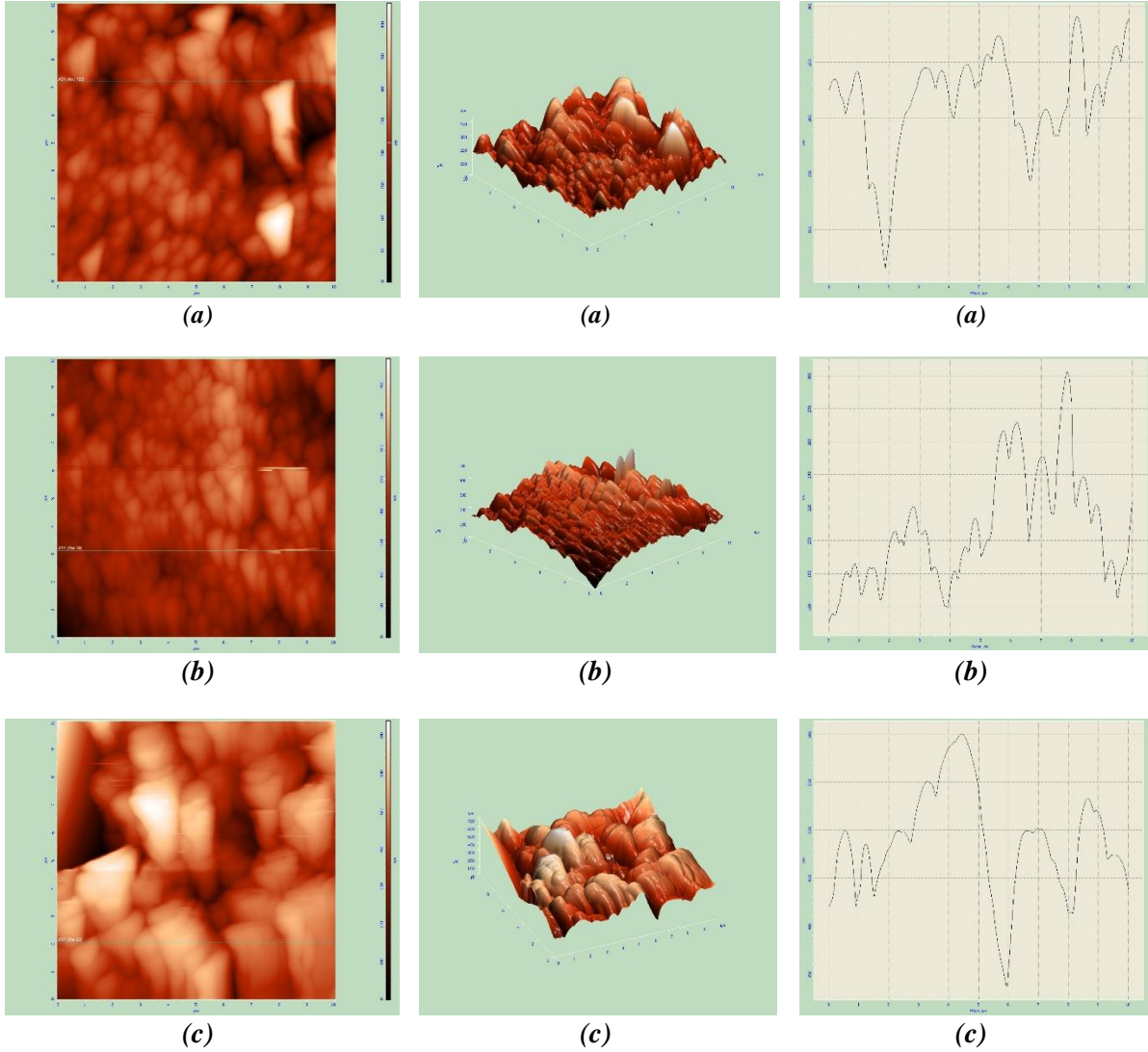
Şekil 2. (a) $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ve (b) $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ fazlarının, kompozit malzemeler içerisindeki değişen yüzdelere bağlı olarak örgü parametrelerindeki değişimlerinin grafiksel gösterimi

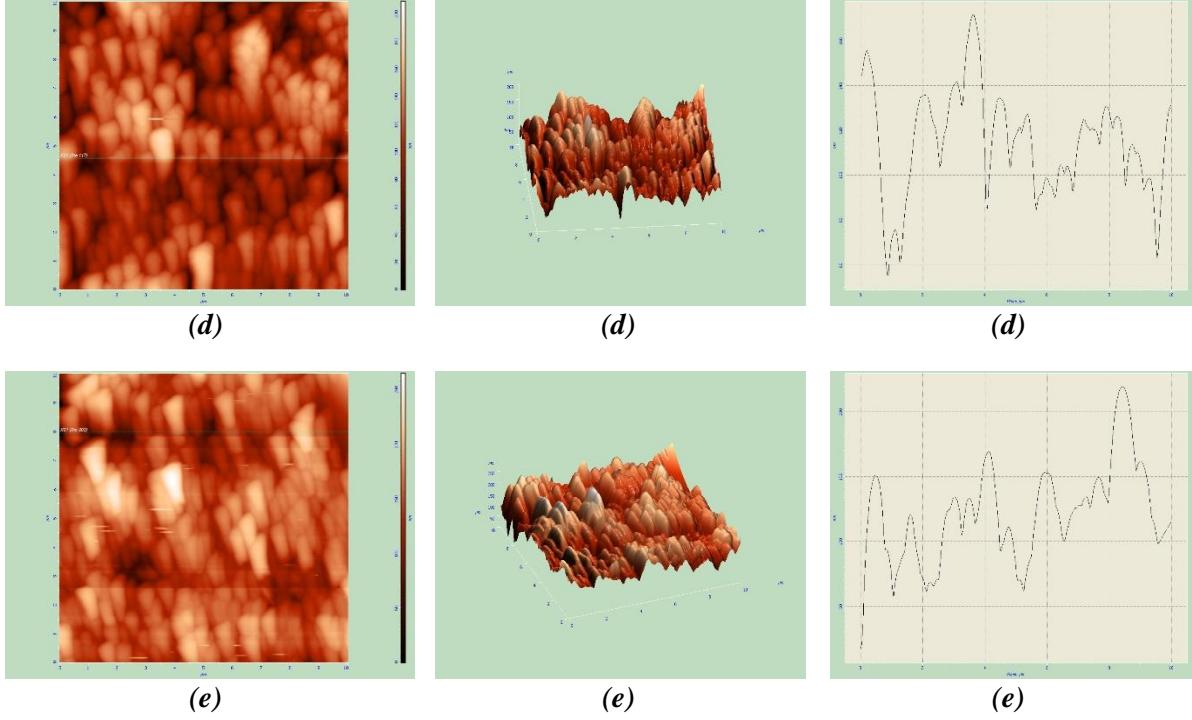
Tablo 1. $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ve $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiklerinin ve kompozit malzemelerin kristal örgü parametreleri ve peroskit fazların hacimsel oranları

Ortorombik (Pnma)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Faz yüzdesi (%)
$Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	5,4538	7,6741	5,4375	100
$Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	5,4587	7,7189	5,4884	100
%75 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	5,4577	7,7004	5,4576	80
%25 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	5,4655	7,6499	5,4943	20
%50 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	5,4642	7,7273	5,4612	55
%50 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	5,4671	7,7225	5,4889	45
%25 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	5,4686	7,7425	5,4689	30
%75 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$	5,4688	7,7291	5,4811	70

B. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AFM) ÇALIŞMALARI

Bileşiklerin tamamının $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ alan içerisinde kontak mod (temas modu) kullanılarak alınan iki-üç boyutlu AFM görüntüleri ve yüzey üzerinden herhangi bir anda yapılan tarama sırasında (iki boyutlu şekiller üzerinde gösterilmiştir) elde edilen çizgi profilleri, Şekil 3'de verilmiştir. Bileşiklerin tamamında, yüzeydeki tanelerin oluşum şekilleri ve yönelimleri benzerlik göstermektedir. Tanelerin tamamının aynı yönde dikey bir şekilde büyüdükları iki ve üç boyutlu görüntülerden anlaşılmaktadır. %50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ kompozit malzemesi dışındaki diğer tüm bileşiklerin tane büyüklüğü neredeyse aynıdır. Bu bileşiğin tanelerinin diğerlerine oranla daha büyük olduğu hem iki boyutlu AFM görüntüsünden hem de bileşiğe ait çizgi profilinden görülmektedir. Bu kompozit haricindeki diğer bileşikler ve kompozit malzemelerin çizgi profillerinde yaklaşık on adet tepe bulunmaktadır. Bu durum $10\mu\text{m}$ 'lik bir hat boyunca on adet tane bulunması demektir. Ancak, %50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ + %50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ kompozit malzemesinin aynı uzunluktaki çizgi profilinde altı adet tepe varlığı göze batmaktadır. Bu durum bu bileşiğin tanelerinin diğerlerinden büyük olduğu anlamına gelir. Genel olarak tüm bileşiklerin tane oluşumu göz önüne alınırsa, bu durum biraz çelişki yaratmaktadır. Ancak bu sonucun kesin olarak doğru olduğunu söylemek mümkün değildir. Çünkü, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ bir alan örnek yüzeyi içerisinde oldukça küçük bir yere karşılık gelmektedir. Bu bölgede homojen olmayan bir tane oluşumu söz konusu olabilir.

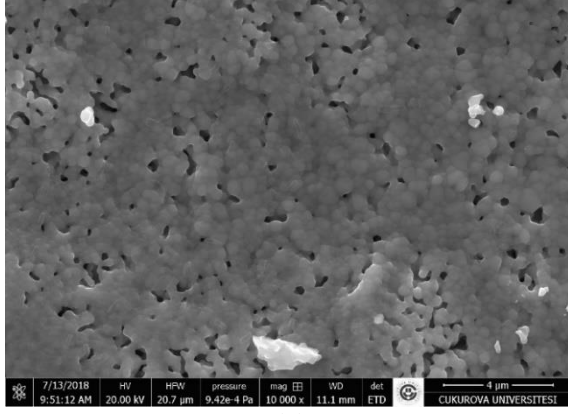




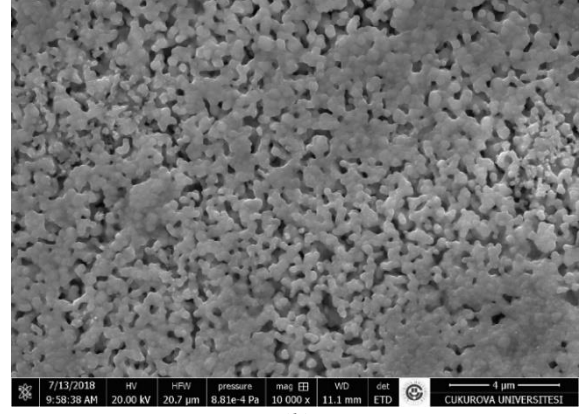
Şekil 3. Saf ve kompozit malzemelerin iki-üç boyutlu AFM görüntüleri ve çizgi profilleri sırasıyla, (a) $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (b) $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (c) %75 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %25 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (d) %50 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %50 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (e) %25 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %75 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$

C. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ÇALIŞMALARI

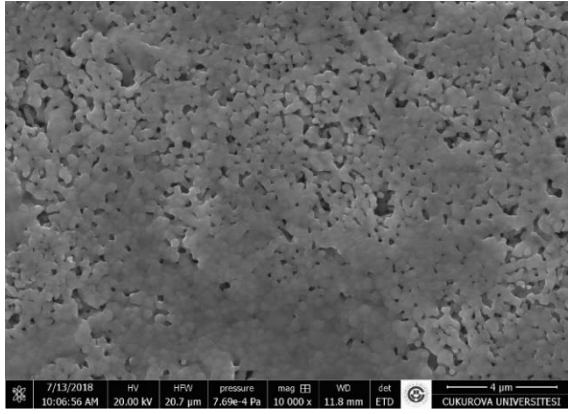
Bileşiklerin 10000 büyütmede çekilen SEM görüntüleri Şekil 4'de gösterilmiştir. Örneklerin tamamında homojen tanelere sahip yüzey oluşumlarının yer aldığı görülmektedir. Ana bileşikler olan $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ve $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 'nin yüzey morfolojileri ve tane büyüklüklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu ilk göze batan özellik olarak ortaya çıkmaktadır. $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyindeki tanelerin az boşluk içeren ve birbirleriyle çoğunlukla sıkı paketli yapı oluşturdukları gözlenirken, $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin yüzeyindeki taneler daha küçük, daha fazla boşluk içeren ve tanelerin birbirleriyle sıkı bir paketlenme içerisinde olmadığı görülmektedir. Bu iki bileşiğin karıştırılması ile elde edilen kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri adeta iki ana bileşiğin ortalaması gibi gözükmemektedir. $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin en az olduğu kompozit malzemenin yüzeyindeki tanelerin daha da küçüldüğü gözükmemektedir (Şekil 4c). Yer yer boşluklu ve sıkı paketlenmiş tane oluşumunun, aynı anda, yüzeyin farklı yerlerinde meydana geldiğini söyleyebiliriz. $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ve $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiğini eşit oranda içeren kompozit malzemenin (Şekil 4e) yüzeyindeki tanelerin oldukça büyüdüğü gözlenmektedir. Benzer tane oluşumu bu kompozit malzemenin AFM görüntülerinden de elde edilmişti. $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin en fazla içeren kompozit malzemenin yüzeyindeki tanelerin küçüldüğü, boşluklu ve diğer kompozit malzemelerde gözlenmemiş olan oldukça gözenekli yapılaşmanın meydana geldiği görülmektedir. Kompozit malzemelerin genelinden anlaşılacağı üzere, malzeme içerisindeki saf bileşik oranının artışı/azalışı, kompozit malzemelerin yüzeyinde sistematik bir değişiklik meydana getirmemiştir. Bu durum, aynı uzay grubu ve simetriye sahip iki ana bileşiğin farklı oranlarda birleştirilmesi sonucunda, kristal yapı içerisinde rekabet halindeki iki farklı iyonik yarıçapa sahip iki farklı elementin, kristal örgü içerisinde yerleşmesindeki (Ca, Sr) farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



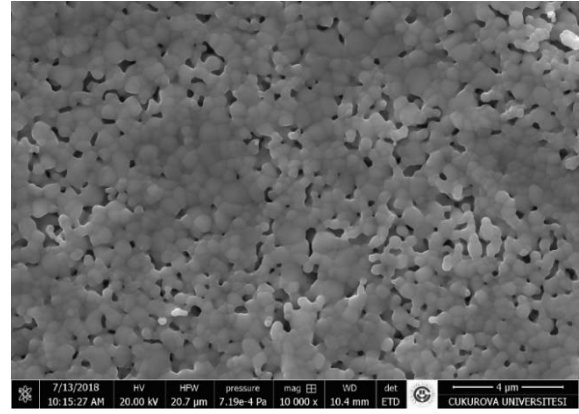
(a)



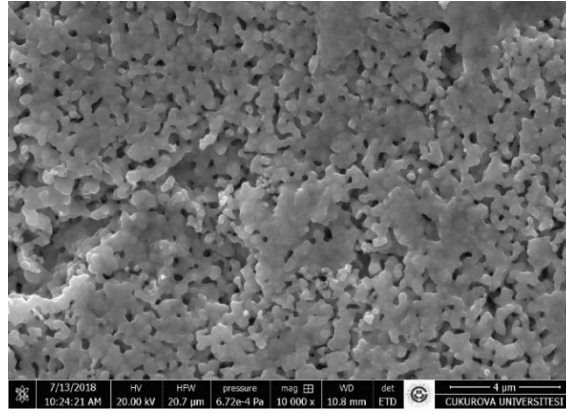
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4. Saf ve kompozit malzemelerin SEM fotoğrafları (a) $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (b) $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (c) %75 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %25 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (d) %50 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %50 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (e) %25 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %75 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$

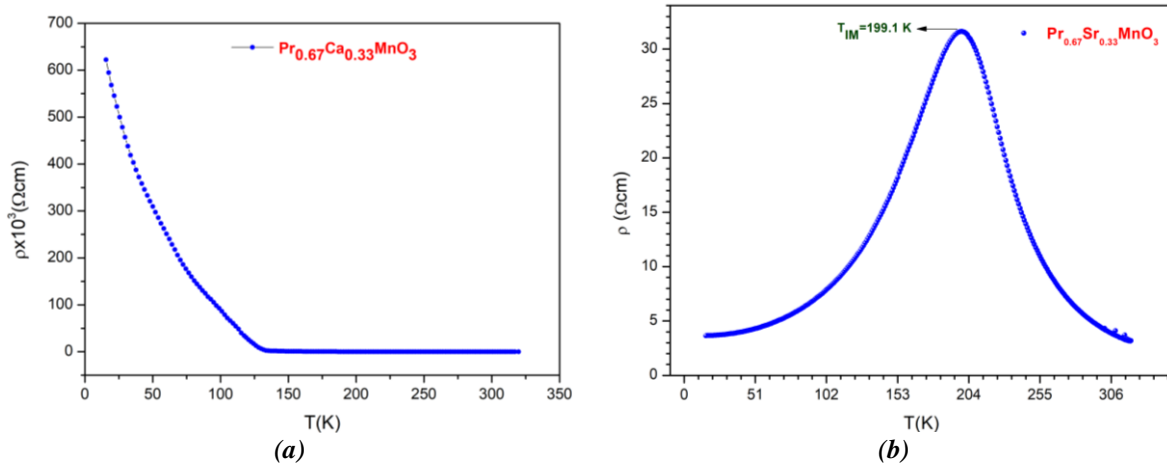
D. ELEKTRİKSEL ÖZDİRENÇ (ρ -T) ÖLÇÜMLERİ

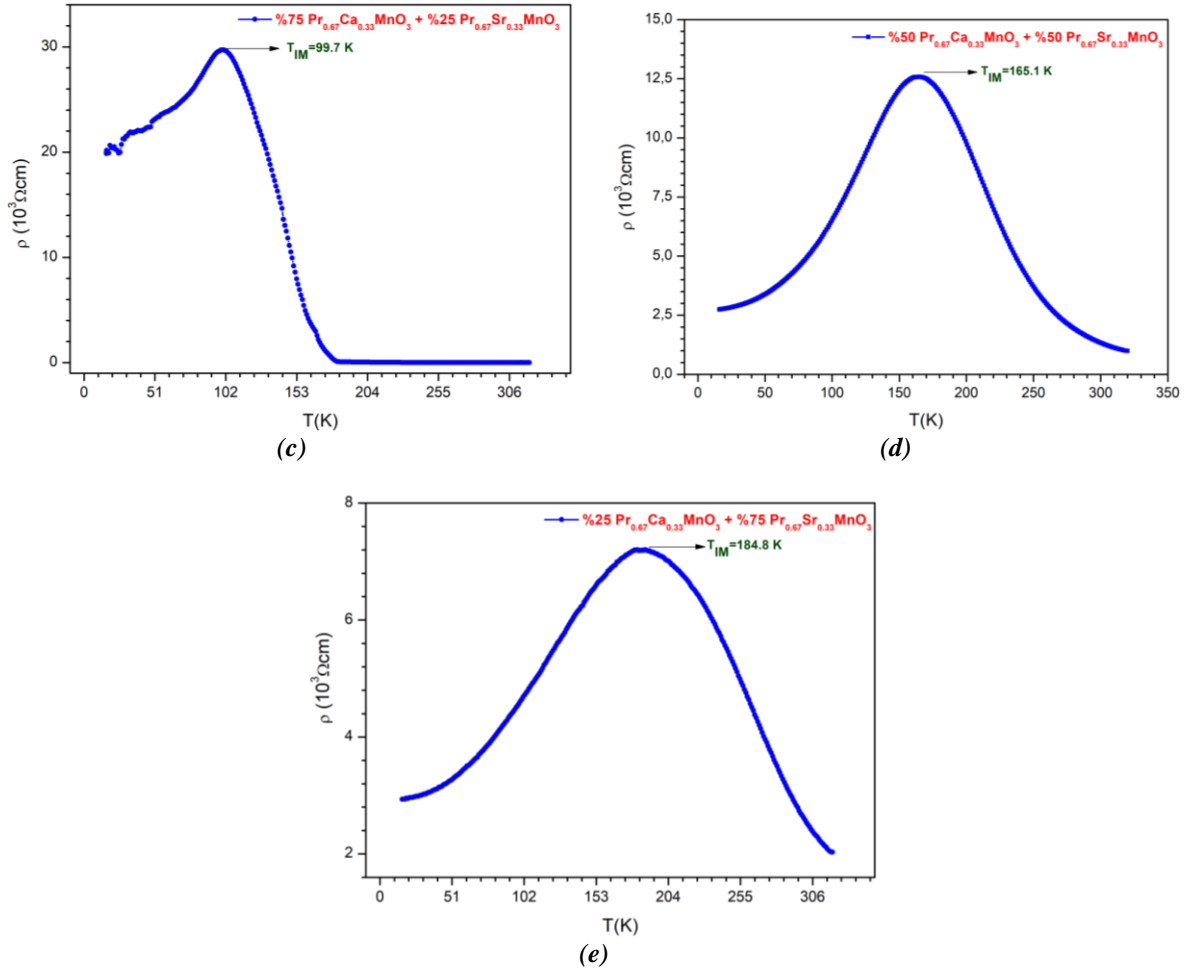
Bileşiklerin ve kompozit malzemelerin sıcaklıkla değişen iletkenlik durumlarının belirlenebilmesi için elektriksel özdirenç ölçümleri gerçekleştirilmiş ve 10-320 K sıcaklık aralığında yapılan ölçümlere ait grafikler Şekil 5’de verilmiştir. Sıcaklık-özdirenç değişim eğrisinde, bir tepe noktasının meydana geldiği sıcaklık ($d\rho/dT = 0$) metal-yalıtkan (yarıiletken) geçiş sıcaklığı (T_{IM}) olarak adlandırılır. Azalan sıcaklıkla, bileşikler yarı iletken veya yalıtkan bir durumdan metalik bir duruma geçiş gösterir. Tüm numunelerin özdirenç, sıcaklık azaldıkça ($d\rho/dT < 0$) artar ve maksimum değere ulaşır. Bu durumdan

sonra yapılan soğutma işlemi, numunelerin metalik iletkenlik ($d\rho/dT > 0$) özelliğe sahip olmasına yol açar [19].

Şekil 5a'da görülen belli bir sıcaklık değerine kadar neredeyse sabit bir davranış sergileyen $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait öz direnç eğrisi, yaklaşık 130 K'de yukarı yönlü dönüş yaptığı ve azalan sıcaklıkla beraber yukarı doğru gidiş eğiliminin hızlı bir şekilde artmıştır. Bu nedenle bu bileşiğin T_{IM} faz geçişi göstermemiştir. $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine ait öz direnç eğrisinin genel davranışından yola çıkarak bu bileşiğin yarıiletken özellik sergilediği söylemek mümkündür. Bu bileşiğin elektriksel direnç davranışı özelliğinin, literatürde yer alan bazı çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir [20, 21]. Şekil 5b'de görülen $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğinin 199,1 K'de metal yalıtkan faz geçişi (T_{IM}) sergilediği bulunmuştur. Dolayısıyla kompozit malzeme üretmek için kullanılan iki ana bileşiğin, aynı kristal yapıda olmalarına rağmen birbirlerinden farklı elektriksel özellik gösterdiği bulunmuştur. Kompozit malzemelerin tamamının öz direnç eğrilerinde T_{IM} geçiş sıcaklıklarının meydana geldiği gözlenmektedir. Özellikle, $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiğine %25 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ bileşiği eklenmesi, yarıiletken gösteren bu bileşiğin düşük sıcaklıkta da olsa (99,7 K) T_{IM} geçişi göstermesine neden olmuştur. Kompozit malzemeler içerisindeki $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ fazının hacimsel oranındaki artışa bağlı olarak, kompozit malzemelerin T_{IM} geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı ve sırasıyla bu değer (%50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ +%50 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$), (%25 $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ +%75 $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$) kompozit malzemeleri için 165,5 K ve 188,8 K olduğu öz direnç eğrilerinden bulunmuştur. Bu durumda kompozit bileşiklerin elektriksel özelliklerinin, içerisindeki hacimsel oranı daha baskın olan ana fazın özelliklerine yakın davranışlar sergilediğini ifade edebiliriz.

Bilindiği gibi, peroskit manganit bileşiklerindeki mangan iyonlarının Mn^{+3} ve Mn^{+4} karışık durumu, bileşiklerin manyetik, elektriksel ve yapısal özellikleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Bileşikler içerisindeki $\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+4}$, $\text{Mn}^{+4} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+3}$, $\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+3}$ ve $\text{Mn}^{+4} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+4}$ etkileşmelerinin oranı ve baskınlığı, iletim mekanizmasının nasıl olacağından sorumludur. Çünkü bu etkileşmelerden bazıları iletme pozitif katkı sağlarken ($\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+4}$ ve $\text{Mn}^{+4} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+3}$) bazıları da katkı vermemektedir ($\text{Mn}^{+3} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+3}$ ve $\text{Mn}^{+4} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{+4}$). Aynı zamanda iletim mekanizmasına etki eden başka faktörlerin de, bileşiklerin kristal yapı (örgü parametreleri, Mn-O bağ uzunluğu ve Mn-O-Mn bağ açısı gibi) ve morfolojik (tane oluşumu ve büyüklüğü, tane sınırları gibi) özellikleri gibi, dikkate alınması gerekmektedir. Bazı durumlarında elektronların kristal örgü içerisindeki serbest hareketi oldukça kolay olmakta ve bileşik iyi iletkenlik özellikler sergilerken, bazı durumlarda bu durumun aksi oluşumların gerçekleştiği bilinmektedir. Çalışmada elde edilen öz direnç sonuçlarından yola çıkarak, kompozit malzemeler içerisindeki $\text{Pr}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ fazının hacimsel oranındaki artış ve buna bağlı olarak kristal örgü parametrelerindeki değişim iletim mekanizmasında iyileşmelere neden olduğunu söyleyebiliriz. Dolayısıyla, kompozit bileşiklerinin arasında serbest hareket eden elektronların hareket yollarında, kristal örgü parametrelerinden dolayı meydana gelen değişimler, komşu Mn iyonları arasındaki etkileşmelerin (yukarıda sözü edilmişti) gücünün artmasına neden olmuş ve bu durum iletkenliğe pozitif katkı yapmıştır.





Şekil 5. Saf ve kompozit malzemelerin sıcaklıkla değişen öz direnç eğrileri (a) $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ (b) $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (c) %75 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %25 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (d) %50 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %50 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ (e) %25 $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ + %75 $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ve $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşikleri sol-jel yöntemi ile üretilmiş, farklı oranlarda ultrasonik banyo yardımıyla karıştırılıp üç ayrı kompozit malzeme elde edilmiştir. XRD desenlerinden ana bileşiklerin aynı kristal geometriye sahip (farklı örgü parametrelerinde) oldukları bulunmuştur. Bunların birleştirilmesi ile üretilen kompozit malzemelerin uzay gruplarının da ana bileşiklerin uzay grupları ile aynı olduğu yapılan XRD arıtmaları sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Kompozit malzeme içerisinde yer alan iki farklı peroskit fazın örgü parametrelerinin değiştiği bulunmuştur. Bu durum saf bileşiklerdeki Ca ve Sr iyonlarının birbirlerinden farklı olan iyonik yarıçaplarından dolayı ($r_{Sr^{+2}}=1,36 \text{ \AA}$ ve $r_{Ca^{+2}}=1,18 \text{ \AA}$), kompozit içerisinde bu iyonların değişen sayısal oranların, kristal örgüde de değişiklik meydana getirdiği ile açıklanmıştır. Saf bileşiklerin yüzey morfolojilerinin birbirlerinden farklı olduğu ve bunların bir araya getirilmesi ile üretilen kompozit malzemelerin yüzey morfolojilerinin değiştiği SEM ve AFM analizleri ile ortaya konulmuştur. $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiği yarıiletken özellik gösterirken, $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiğinin 199,1 K'in altındaki sıcaklıklarda iletkenlik özellik kazandığı bulunmuştur. $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ bileşiğine en az oranda $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ bileşiği katılarak elde edilen kompozit malzemenin, 99,1 K'in altındaki sıcaklıklarda iletkenlik özellik gösterdiği ve $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ fazının oranının kompozit malzemelerde artmasına bağlı olarak, T_{IM} faz geçişlerinin yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, farklı özellikte yapısal, morfolojik ve elektriksel özellik gösteren peroskit manganit bileşiklerin bir araya getirilmesi ile elde edilecek kompozit malzeme veya bileşiklerin, fiziksel özelliklerinde değişikliklerin meydana geleceği ortaya çıkarılmıştır. Özellikle elektriksel ölçüm sonuçlarından elde edilen bulgular, soğutma sistemlerinde kullanılan bu malzemelerin MKE değerlerinde ve uygulama sıcaklık aralığında da optimizasyonların yapılabileceğini gösteren bir ön çalışma olmuştur.

V. KAYNAKLAR

- [1] T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino, T. Okada, "Magnetic refrigeration in the temperature range from 10 K to room temperature: the ferromagnetic refrigerants," *Cryogenics*, vol. 21, pp. 647-653, 1981.
- [2] G. V. Brown, "Magnetic heat pumping near room temperature," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 3673-3680, 1976.
- [3] A. C. Hudgins, Jr. A.S. Pavlovic, "Magnetocaloric effect in dysprosium," *J. Appl. Phys*, vol. 36, pp. 3628-3630, 1965.
- [4] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, V.P. Dyakonov and H. Szymczak, "Giant magnetocaloric effect in manganites," *Acta Physica Polonica A*, vol. 117, pp. 203-206, 2010.
- [5] M. Quintero, J. Sacanell, L. Ghivelder, A. M. Gomes, A. G. Leyva and F. Parisi, "Magnetocaloric effect in manganites: metamagnetic transitions for magnetic refrigeration," *Appl. Phys. Lett.* vol. 97, pp. 121916-121919, 2010.
- [6] A. O. Ayas, M. Akyol, A. Ekicibil, "Structural and magnetic properties with large reversible magnetocaloric effect in $(La_{1-x}Pr_x)_{0.85}Ag_{0.15}MnO_3$ ($0.0 < x < 0.5$) compounds," *Philosophical Magazine*, vol. 96, no.10, pp. 922-937, 2016.
- [7] Y. Samancıoğlu, A. Coşkun, "Magnetic properties of A- and B-site cation doped $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ manganites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 507, no. 2, pp. 380-385, 2010.
- [8] N. Dhahri, M. Abassi, E. K. Hlil and J. Dhahri, "Magnetocaloric effect in perovskite manganite $La_{0.67-x}Eu_xSr_{0.33}MnO_3$," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp. 2795-2799, 2015.
- [9] M. Hsini, L. Ghivelder and F. Parisi, "Critical behavior investigated through magnetocaloric effect in $PrSrMnO$ and $Pr(Sr,Ca)MnO$ manganites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 535, no. 1, pp. 168059-168067, 2021.
- [10] A. Guedri, S. Mnefgui, S. Hcini, E.K. Hlil, A. Dhahri, "B-site substitution impact on structural and magnetocaloric behavior of $La_{0.55}Pr_{0.1}Sr_{0.35}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ manganites," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 297, pp. 122046-122057, 2021.
- [11] I.Z. Al-Yahmadi, A.M. Gismelseed, F. Al Ma'Mari, A.D. Al-Rawas, S.H. Al-Harhi, A.Y. Yousif, H.M. Widatallah, M.E. Elzain, M.T.Z. Myint, "Structural, magnetic and magnetocaloric effect studies of $Nd_{0.6}Sr_{0.4}A_xMn_{1-x}O_3$ (A=Co, Ni, Zn) perovskite manganites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 875, no.15, pp. 159977-159985, 2021.
- [12] M. Pekała, K. Pekała, V. Drozd, J.-F. Fagnard, P. Vanderbemden, "Effect of nanocrystalline structure on magnetocaloric effect in manganite composites $(1/3)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/(2/3)La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 629, pp. 98-104, 2015.

- [13] A. El Boukili, O. Mounkachi, M. Hamedoun, P. Lachkar, E.K. Hlil, A. Benyoussef, M. Balli, H. Ez-Zahraouy, "A study of structural, magnetic and magnetocaloric properties of $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/x\text{Mn}_2\text{O}_3$ composite materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 859, pp. 158392-158401, 2021.
- [14] P. Bisht, M. Arpit, G. Rabindra and N. Mahato, "Structural and magnetocaloric properties $(0.75)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/(0.25)\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ nanocomposite," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 619, no. 15, pp. 413215-413224, 2021.
- [15] D. K. Baisnab, T. G. Kumary, A.T. Satya, A. Mani, J. Janaki, R. Nithya, L.S. Vaidhyanathan, M.P. Janawadkar, A. Bharathi, "Intricacies of strain and magnetic field induced charge order melting in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2823–2827, 2011.
- [16] A. K. Saw, G. Channagoudra, S. Hunagund, R. L. Hadimani and V. Dayal, "Study of transport, magnetic and magnetocaloric properties in Sr^{2+} substituted praseodymium manganite," *Mater. Res. Express*, vol. 7, pp. 016105-016113, 2020.
- [17] J.A. Collado, C. Frontera, J.L.Garcia-Munoz, C.Ritter, M. Brunelli, M.A.G. Aranda, "Room temperature structural and microstructural study for the magneto-conducting $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($0 < x < 5/8$) series," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 167-174, 2003.
- [18] W. Boujelben, M. Ellouze, A. Cheikhrouhou, C. Dubourdieu, J. Pierre, W.B. Yelon, Q. Cai, K. Shimizu, "Neutron diffraction, NMR and magneto-transport properties in the $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskite manganite," *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, vol. 191, pp. 243-254, 2002.
- [19] A. Coşkun, E. Taşarkuyu, A. E. Irmak, "High magnetic entropy change in $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.21}\text{Ag}_{0.09}\text{MnO}_3$ compound" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 669, pp. 217-223, 2016.
- [20] S. Mukhopadhyay and I. Das, "Colossal enhancement of magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ / $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ multilayers: reproducing the phase-separation scenario," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 83, no. 2, pp. 27003-27008, 2008.
- [21] J. Barratt, M. R. Lees, G. Balakrishnan, and D. Mc K. Paul, "Insulator–metal transitions in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ induced by a magnetic field," *Appl. Phys. Lett.* vol. 68, pp. 424-427, 1996.