

Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn₂O₇ (x: 0; 0,4; 0,7; 1,0) Çift Perovskit Manganit Bileşiklerin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Atilla COŞKUN^{1*}, Büşra ZOR¹

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü 48000 Muğla Türkiye
(ORCID: [0000-0002-6695-0696](https://orcid.org/0000-0002-6695-0696)) (ORCID: [0000-0002-8838-0102](https://orcid.org/0000-0002-8838-0102))



Anahtar Kelimeler: Sol-jel, XRD, AFM, Metakl-yalıtkan, **Öz:**

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan ve 1000 °C'de hava ortamında 24 saat sinterlenen Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn₂O₇ (x:0; 0.4; 0.7; 1.0) bileşiklerinin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. X-ışınları kırınım desenleri (XRD) analizleri sonucunda, bileşiklerin farklı oranlarda I4/mmm uzay grubuna sahip (tetragonal) çift perovskit ve R $\bar{3}c$ uzay gurubuna sahip (trigonal) tek perovskit bileşiklerinden meydana geldiğini ortaya koymuştur. Tüm bileşikler içerisinde baskın olan perovskit fazın, tek perovskit faz olduğu ve artan La katkılmasına bağlı olarak bu fazın ağırlık yüzdesinin arttığı yapılan XRD arıtmaları sonucunda bulunmuştur. Bileşiklerin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ataçmanına sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinden, La iyonlarının Pr iyonları ile yer değiştirmesine bağlı olarak, yüzeydeki tanelerin büyüdüğü ve boşlukların azaldığı bulunmuştur. EDS analizleri sonucunda hedeflenen bileşiklerin stokiyometrilere uygun bir şekilde başarılı olarak üretildiklerini ortaya koymuştur. Sıcaklığa bağlı olarak değişen elektriksel direnç ölçümlerinden (R-T), yarıiletken davranış gösteren ve La iyonu içermeyen Pr_{1.4}Sr_{1.6}Mn₂O₇ bileşiğinin direnç davranışının La iyonlarının yapıya girmesi ile değiştiği ve en çok La içeren bileşiğin yaklaşık 165,4 K'de metal-yalıtkan (T_{IM}) faz geçişi gösterdiği bulunmuştur.

Investigation of Structural and Electrical Properties of Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn₂O₇ (x: 0; 0.4; 0.7; 1.0) Double Perovskite Manganite Compounds

Anahtar Kelimeler: Sol-gel, XRD, AFM, Metakl-insulator,

Abstract:

In this study, the structural, morphological and electrical properties of Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn₂O₇ (x:0; 0.4; 0.7; 1.0) compounds prepared using the sol-gel method and sintered for 24 hours in air at 1000 °C were investigated. As a result of X-ray diffraction patterns (XRD) analysis, it was revealed that the compounds were composed of double perovskites with I4/mmm space group (tetragonal) and single perovskite compounds with R $\bar{3}c$ space group (trigonal) in different ratios. It was found as a result of XRD refinements that the dominant perovskite phase among all compounds was the only perovskite phase and the weight percentage of this phase increased due to the increasing La doping. From the scanning electron microscopy (SEM) analyzes of the compounds with atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) attachment, it was found that the grains on the surface grew and the voids decreased due to the displacement of La ions with Pr ions. As a result of EDS analysis, it was revealed that the targeted compounds were successfully produced in accordance with their stoichiometry. From the electrical resistance measurements (R-T) that change depending on the temperature, it is seen that the resistive behavior of the Pr_{1.4}Sr_{1.6}Mn₂O₇ compound, which shows

*Sorumlu yazar: acoskun@mu.edu.tr

Geliş Tarihi: 20.09.2021, Kabul Tarihi: 02.07.2022

semiconductor behavior and does not contain La ions, changes with the introduction of La ions into the structure, and that the compound containing the most La is a metal-insulator (TIM) at approximately 165.4 K.) was found to show a phase transition.

1. Giriş

Manyetokalorik etkiye (MKE) dayanan manyetik soğutma (MS) sistemlerinin, günümüzde kullanılan gazlı soğutma teknolojilerine alternatif olabileceğinin ortaya çıkması, bu sistemler üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmasına neden olmuştur [1-3]. Özellikle bu konudaki çalışmalara öncülük eden Gd ve Gd bazlı alaşımların oda sıcaklığı civarında yüksek MKE değerlerine sahip olduklarının keşfinden sonra [4-6], farklı alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar da ivme kazanmıştır. Ancak bu alaşımların nadir toprak elementi içeriyor olmalarından dolayı, herhangi bir soğutma sisteminde kullanılmaları söz konusu olduğunda, oldukça yüksek maliyetlerin ortaya çıkacağı anlaşılmıştır. Dolayısıyla çalışmalar, daha ucuza mal edilebilecek ve nadir toprak elementleri içermeyen oksitli bileşiklerin bulunması üzerine yoğunlaşmıştır. Araştırmaların sonucunda, genel formülü ABO_3 olan bazı perovskit bileşiklerin oda sıcaklığı civarında yüksek MKE sergiledikleri bulunmuştur [7-9]. Bu bileşiklerden biri olan $LaMnO_3$ antiferromanyetik ve yalıtkan özellik göstermektedir. Ancak, bir miktar lantanın +1 veya +2 değerlikli elementlerle değiştirilmesi sonucunda, bu bileşiğin manyetik ve elektriksel özelliklerinde büyük değişiklikler meydana gelmektedir. A bölgesini genellikle lantan ve lantan yerine belirli oranlarda katılan +2 değerlikli Ca, Sr, Ba, Pb gibi veya +1 değerlikli Ag, Na, K gibi iyonların, B bölgesini ise mangan iyonlarının temsil ettiği ve literatürde manganitler ($(La_{1-x}A_x)MnO_3$) olarak adlandırılan bileşikler oldukça popüler olarak günümüzde de çalışılmaktadır [10-13]. Bu bileşiklerin üretim aşamalarının kolay ve hızlı olması, ilk üretimden sonra elde edilen tanelerin nano boyuttan başlayarak sinterleme sıcaklığındaki ayarlamalara bağlı olarak istenilen büyüklüklere ayarlanabilmesi, üretim aşamasında genellikle nitrathı tuzların seçilmesinden dolayı oldukça ucuza mal edilmeleri ve yapılan çok küçük katkılmalarda bile paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığında (Curie sıcaklığı, T_C) oldukça büyük oynamaların olması bu bileşiklerin Gd ve Gd bazlı alaşımlara karşı üstünlüklerinden bazıları olarak sayılabilir.

Manganit bileşiklerinde A-bölgesinin yanı sıra Mn iyonlarının yer aldığı B-bölgesine de farklı element katkılarının yapıldığı çalışmalara rastlanılmaktadır [14-16]. Bunlardan başka, A ve B-bölgelerine eş zamanlı yapılan katkılarının olduğu

çalışmalara da literatürde rastlanılmaktadır [17,18]. Hem A-bölgesi hem de B-bölgesine yapılan element katkılarının amacı, oda sıcaklığı civarında, düşük manyetik alan uygulamalarında yüksek MKE değerine sahip bileşiklerin elde edilmesidir. Özellikle yapılan farklı miktarlardaki katkılar sonucunda elde edilen bileşikler, yapısal olarak da faz dönüşümü sergilediklerinde oldukça ilginç fiziksel özelliklere sahip oldukları bulunmuştur.

Yukarıda sözü edilen manganit ailelerinden başka, çift perovskit manganit bileşikleri olarak da adlandırılan ve kimyasal formları $A_{2-2x}B_{1+2x}Mn_2O_7$ (A, La, Nd veya Pr gibi üç değerlikli bir nadir toprak elementi ve B, iki değerlikli Sr, Ca veya Ba gibi bir element) olan bileşikler üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır [19-21]. Bu çift perovskit manganit aileleri, tabakalı kristal yapıları ve anizotropik değişim etkileşimleri ile yaygın $La_{1-x}A_xMnO_3$ tipi perovskit manganit bileşiklerinden farklılıklar gösterir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alana karşı göstermiş oldukları devasa manyeto direnç özelliği ile de manyetik sensor elemanı olarak kullanılma potansiyelleri oldukça yüksektir. Bu bileşiklerin T_C civarında gösterdikleri manyetik entropi değişimlerinin oldukça geniş olması, teknolojik olarak bu bileşiklerin önemini arttırmaktadır [22].

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılarak, A bölgesinde farklı miktarlarda, iki farklı nadir toprak elementi içeren $Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn_2O_7$ ($x:0; 0.4; 0.7; 1.0$) çift perovskit manganit bileşikleri nano boyutta üretilmiş, yapısal ve elektriksel özelliklerinin değişimleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

$Pr_{1.4-x}La_xSr_{1.6}Mn_2O_7$ ($x:0; 0.4; 0.7; 1.0$) çift perovskit manganit bileşikleri sol-jel yöntemi kullanılarak nano boyutta üretilmişlerdir. Bu bileşikleri üretmek için, yüksek saflıkta $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ tuzları kullanılmıştır. Bileşikler uygun stokiometrik oranlarda elde etmek için, hassas terazi kullanılarak tartma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Saf su nitrat tuzlarını çözdürmek için kullanılmıştır. Sıvı hale getirilen başlangıç tuzlarının tamamı 600 ml'lik beher içerisine alınarak ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Bu işlem her bir bileşik için ayrı ayrı yapılmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde kademeli olarak, 100 °C'den 350 °C'ye kadar olacak şekilde ısıtma işlemi kontrollü olarak yapılmıştır. Bileşiklerin polimer yapı

oluşturup jel haline gelmesi için sitrik asit ve etilen glikol karıştırma işleminin hemen başında sıvı karışıma eklenmiştir. Karışım içerisindeki etilen glikol ve sitrik asit için, 1 mol metal bileşik için 10 mol sitrik asit ve 10 mol etilen glikol katsayısı baz alınmıştır. Jelleşme sonucunda elde edilen çökelti kendi beheri içerisinde, yüksek sıcaklık fırınında 600 °C’de 10 saat yakılmıştır. Böylece toz çökelti içerisindeki organik kirlilik ve kalıntıların yanarak bileşik içerisinden uzaklaşması sağlanmıştır. Bu işlemin sonunda, homojen, nano boyutta, dört farklı kimyasal forma sahip başlangıç toz bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra toz bileşiklere şekil vermek amacıyla, her birinden 1 gram alınarak presleme aparatı yardımıyla yaklaşık 4 ton basınç uygulanarak (30-40 sn arası) 1,3 cm çapında dairesel tabletler elde edilmiştir. Tabletler, yüksek sıcaklıklara dayanıklı alimüna kayıklar üzerine yerleştirilmiş ve aynı anda 1000 °C’de hava ortamında 24 saat sinterlenmişlerdir.

Bileşiklerin kristal yapı özelliklerinin (örgü parametreleri, simetri grupları) belirlenmesi için Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Ölçümler, 0.01° adımlarla 20°<2θ<90° arasında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin yüzey morfolojileri ve tane büyüklükleri değişimleri, 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) kullanılarak incelenmiştir. Metal-yalıtkan faz geçiş sıcaklıklarının (T_{IM}) bulunması için 10-320 K sıcaklık aralığında çalışan Janis marka düşük sıcaklık kapalı devre kriyostat sistemi kullanılmıştır.

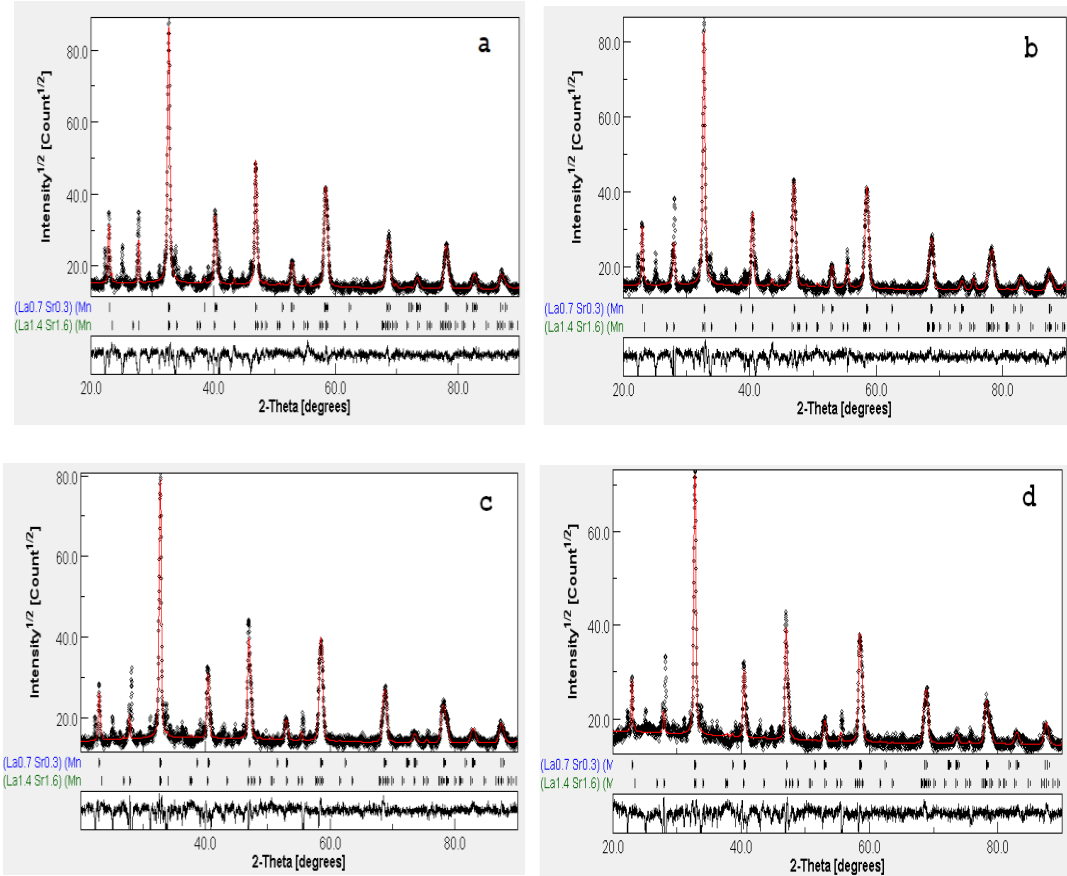
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 XRD Analizleri

Şekil 1’de XRD desenlerini kullanarak malzeme analizi (arıtım) yapan programı MAUD kullanılarak elde edilen XRD grafikleri (teorik ve deneysel) verilmiştir. Arıtım aşamasında bileşiklerin hem tek hem de çift perovskit yapıyı aynı anda içerdiği bulunmuştur. Bu nedenle dört bileşiğin arıtımı yapılırken hem I4/mmm tetragonal simetriye sahip çift perovskit, hem de R $\bar{3}c$ trigonal simetriye sahip tek perovskit faz, eş zamanlı olarak arıtıma eklenmiştir. Arıtmalar sonucunda elde edilen, kristal yapı içerisindeki tek ve çift perovskit fazların hacimsel yüzdeleri ve kristal örgü parametreleri Tablo 1’de verilmiştir. Tablo 1’deki verilerden de görüleceği üzere dört bileşik içerisindeki baskın olan perovskit fazın, tek perovskit faz olduğu görülmektedir. Bu çalışmada sistematik olarak A bölgesindeki Pr yerine üç farklı miktarda La katkılanması yapılmıştır. La içermeyen Pr_{1.4}Sr_{1.6}Mn₂O₇ bileşiği, en fazla çift perovskit fazın içermektedir. Bileşikler içerisindeki La katkı miktarı arttıkça tek perovskit fazın hacimsel yüzdesinin arttığı, çift perovskit fazın hacimsel yüzdesinin ise azaldığı bulunmuştur. Tek perovskit fazın **a** örgü parametresi La katkı miktarı arttıkça artarken, aksine, çift perovskit fazın **a** örgü parametresi La katkı miktarı arttıkça azalmıştır. Çift perovskit fazın **c** örgü parametresi La katkı miktarı arttıkça artarken, tek perovskit fazın **c** örgü parametresinde sistematik bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 1. Bileşiklerin kristal örgü parametreleri ve fazların hacimsel yüzdeleri

	Pr _{1.4} Sr _{1.6} Mn ₂ O ₇		Pr _{1.0} La _{0.4} Sr _{1.6} Mn ₂ O ₇		Pr _{0.7} La _{0.7} Sr _{1.6} Mn ₂ O ₇		Pr _{0.4} La _{1.0} Sr _{1.6} Mn ₂ O ₇	
	I4/mmm	R $\bar{3}c$	I4/mmm	R $\bar{3}c$	I4/mmm	R $\bar{3}c$	I4/mmm	R $\bar{3}c$
a=b (Å)	3,8848	5,4592	3,8791	5,4667	3,8734	5,4752	3,8693	5,4845
c (Å)	19,2476	13,3385	19,1818	13,3535	19,1788	13,3553	19,1261	13,3557
Faz								
yüzdeleri	31,98	68,02	27,39	72,61	25,61	74,39	21,88	78,12

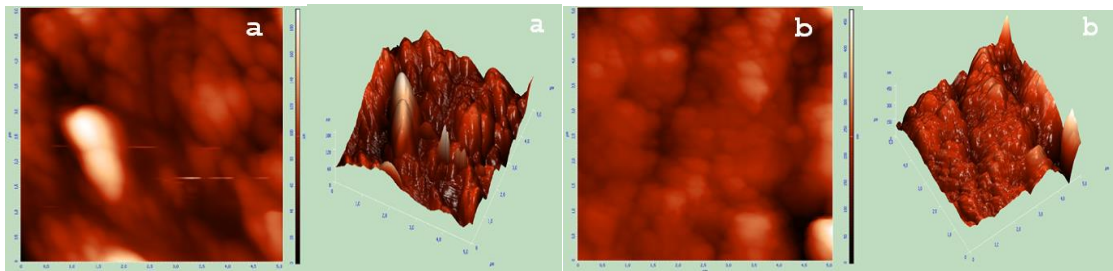


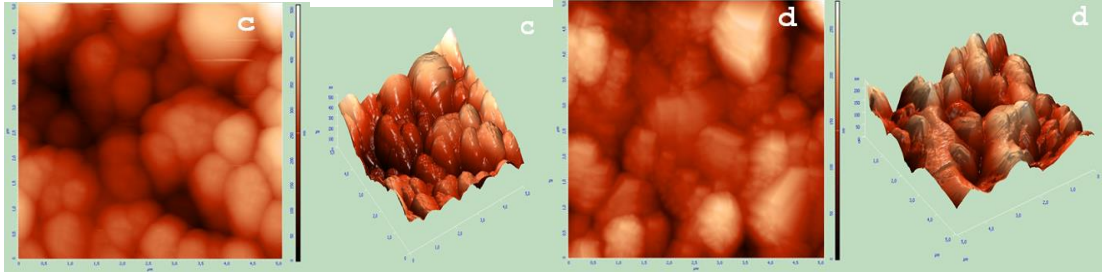
Şekil 1. Bileşiklerin arıtmaları yapılmış XRD desenleri, sırasıyla a) $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ b) $\text{Pr}_{1.0}\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ c) $\text{Pr}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d) $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

3.2. AFM Analizleri

Bileşiklerin AFM görüntüleri kontak mod kullanılarak, cihazın maksimum alan tarama sınırı olan $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ ebatlarında alınmıştır. Daha sonra ise isteğe bağlı alan sınırları seçilerek farklı bölgelerin yüzey taraması iki boyutlu olarak yapılmıştır. İki boyutlu görüntü üzerinden, program yardımıyla aynı yüzeylerin üç boyutlu görüntüsü eş zamanlı olarak taranmıştır. Şekil 2'de bileşiklerin $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ebatlarında alınan iki ve üç boyutlu görüntüleri verilmektedir. La iyonlarının Pr iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda elde edilen bileşiklerde, La iyon katkısının artmasına bağlı olarak

bileşiklerin yüzey morfolojilerinin değiştiği, tanelerin birleşerek daha büyük tane oluşumlarını meydana getirdiği görülmektedir. Sistematik olarak, La katkı miktarının artması taneler arasındaki boşlukların da azalmasına neden olmuş ve yüzeyde daha sıkı paketli ve katmanlı bir şekilde tane oluşumu, özellikle, bileşiklerin üç boyutlu görüntülerinden açıkça gözlenmiştir.



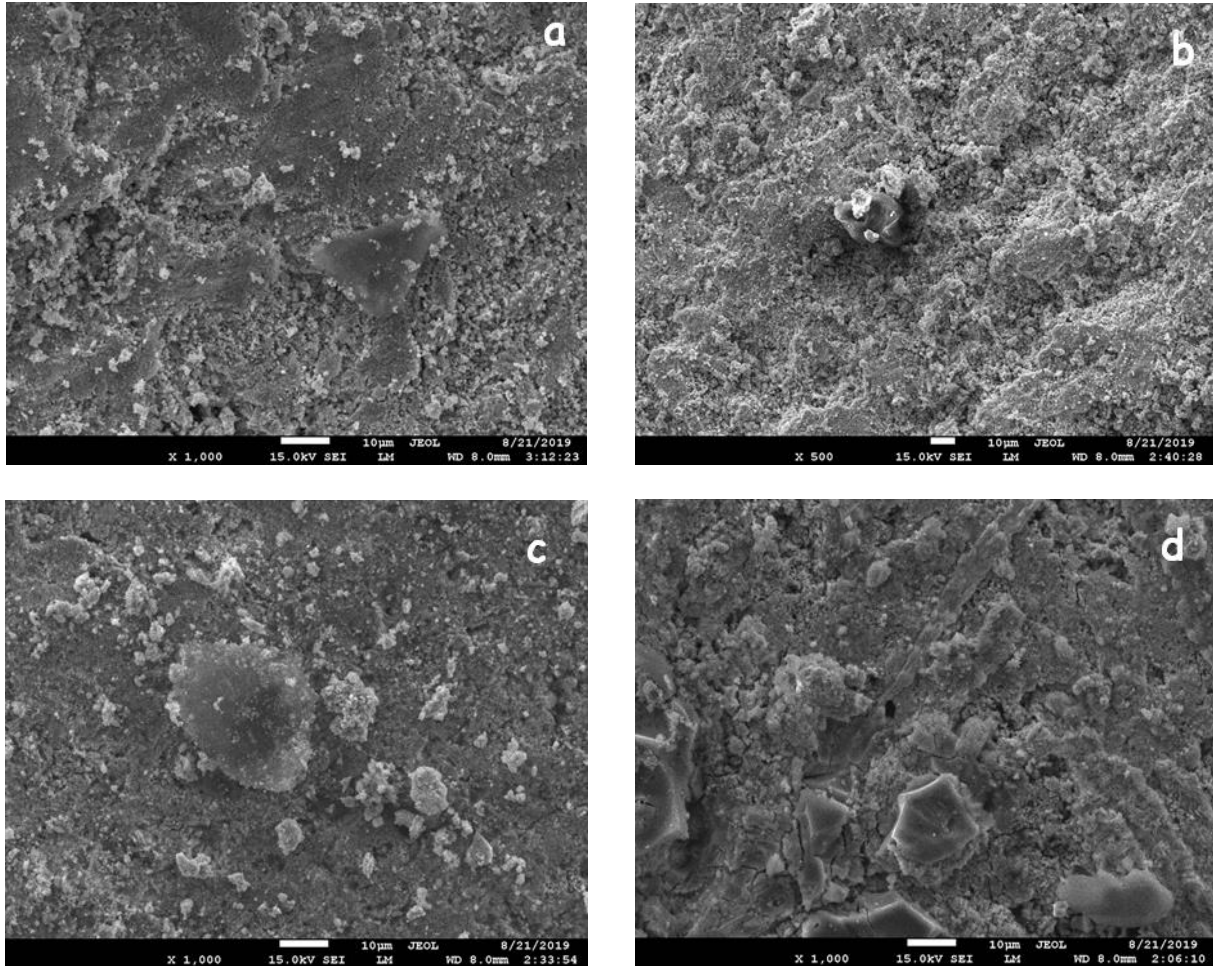


Şekil 2. Bileşiklerin (2-D, üstte) ve (3-D, altta) AFM görüntüleri, sırasıyla a) $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ b) $\text{Pr}_{1.0}\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ c) $\text{Pr}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d) $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

3.3 SEM Analizleri

Bileşiklerin büyütülen yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu büyütmede alınan görüntülerin yüzeyindeki tanelerin büyüklüğü hakkında çok net bir bilgi vermek mümkün değildir. Çünkü yüzeydeki tane oluşumlarının sınırları belirgin değildir. Ancak görüntülerdeki ilk göze batan özellik,

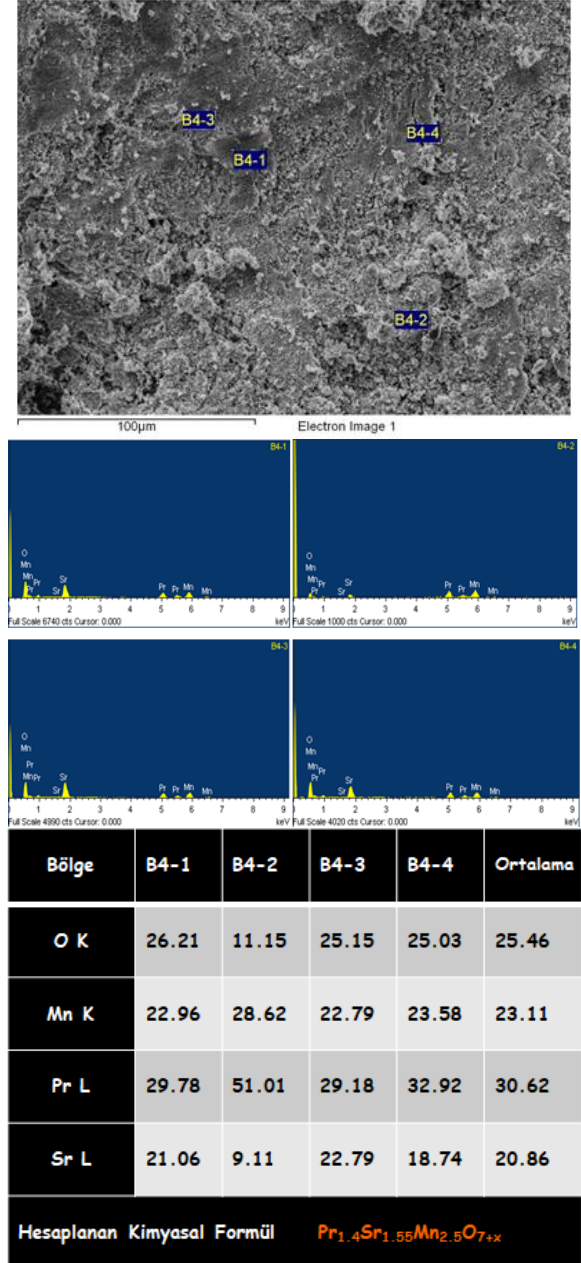
La katkısının artmasına bağlı olarak tanelerin bir araya gelerek kümeli bir yapı oluşumuna neden olmalarıdır. Özellikle bu oluşum, La katkı miktarı bileşik içerisinde arttığında artmış ve bir araya gelen tanelerin yüzeyin üstünde farklı şekil ve yönlere birikmeleri ile kendini göstermiştir. Bileşiklerin yüzeyinde artan La katkısına bağlı olarak boşlukların azaldığı görülmektedir.



Şekil 3. Bileşiklerin SEM görüntüleri, sırasıyla a) $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ b) $\text{Pr}_{1.0}\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ c) $\text{Pr}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d) $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

3.4. EDS Analizleri

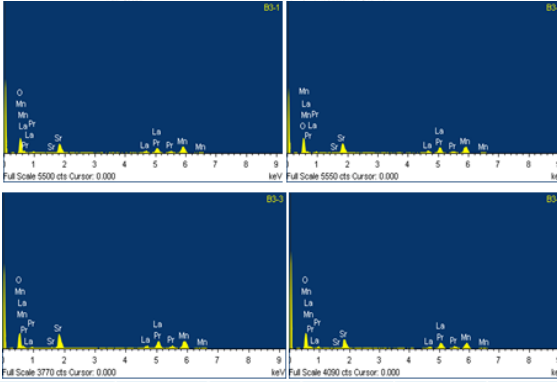
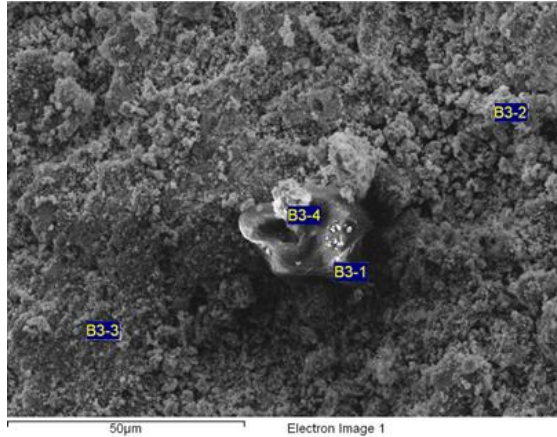
Bileşiklerin EDS analizleri, 250 büyütmede elde edilen SEM görüntülerinin dört farklı bölgesinden alınarak yapılmıştır. Şekil 4’de, La katkısı içermeyen $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bileşiğinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafı, bu bölgelerin EDS spektrumları, ağırlık yüzdeleri tablosu ve bunların kullanılması ile bileşiğin hesaplanan yaklaşık kimyasal formülünü gösteren grafikler verilmiştir. Bu bileşiğe ait elementlerin ağırlık yüzdelerini gösteren Tablo’da, B4-2 olarak işaretlenen bölgedeki elementlere ait ağırlık yüzdelerinin diğer bölgelerden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bileşiğin kimyasal formülü hesaplanırken bu bölge ayrı tutularak ve diğer üç bölgenin ortalaması alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalar yapılırken hem çift hem de tek perovskit olma ihtimali göz önüne alınmış, iki ihtimalde hesaplanmıştır. B4-2 bölgesinin kimyasal formülü $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-x}$ olarak (tek perovskit), diğer üç bölgenin ortalamasının kimyasal formülü ise $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.55}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_{7+x}$ olarak (çift perovskit) bulunmuştur. Bu iki farklı perovskit ailesinin varlığı, bu bileşiğe ait XRD analizlerinde de ortaya çıkarılmıştır. $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bileşiğinin EDS analizi sonucunda elde edilen sonuçlarının, XRD arıtımı sonucunda elde edilen bulguları desteklediği görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bileşiğinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafı, bu bölgelerin EDS spektrumları, ağırlık yüzdeleri tablosu ve bunların kullanılması ile hesaplanan bileşiğin kimyasal formülü

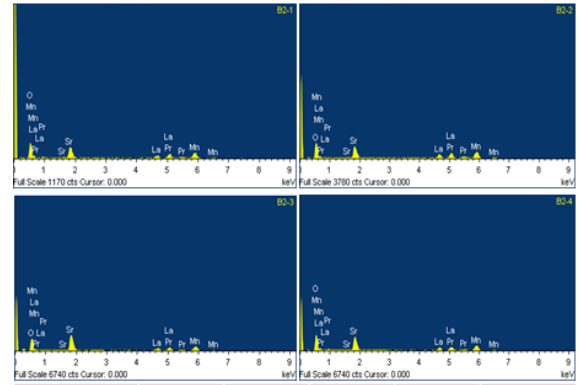
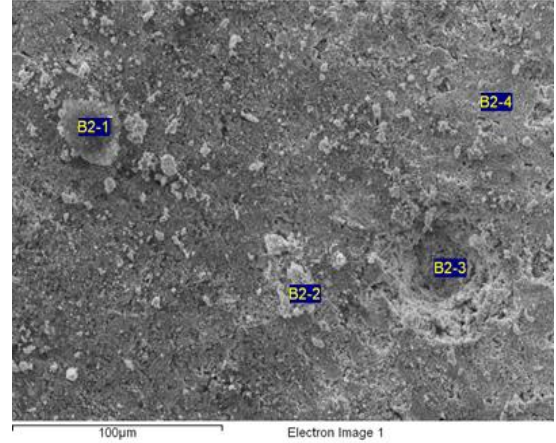
$\text{Pr}_{1.0}\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ve $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bileşiklerinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafları, bu bölgelerin EDS spektrumları, elementlerin ağırlık yüzdeleri tabloları ve hesaplamalar sonucunda elde edilen, bileşiklere ait kimyasal formüller sırasıyla Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. La katkılı bileşiklerin tamamının spektrumlarında La iyonlarının varlığının olması, bu elementin başarılı bir şekilde A-bölgesindeki Pr iyonlarının yerine girdiğinin bir göstergesidir. Bu bileşiklerin dört farklı bölgesinden elde edilen elementlerin ağırlık

yüzdelerinin, ortalamaları alınmış ve bu ortalamadaki değerler hem tek hem de çift perovskit olma ihtimaline göre kimyasal formüllerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Hesaplamaların sonucu, La katkılı bileşiklerin tamamının kimyasal formüllerinin çift perovskit fazla uyumlu olduğu ve neredeyse hedeflenen kompozisyonun aynısının elde edildiğini göstermiştir.



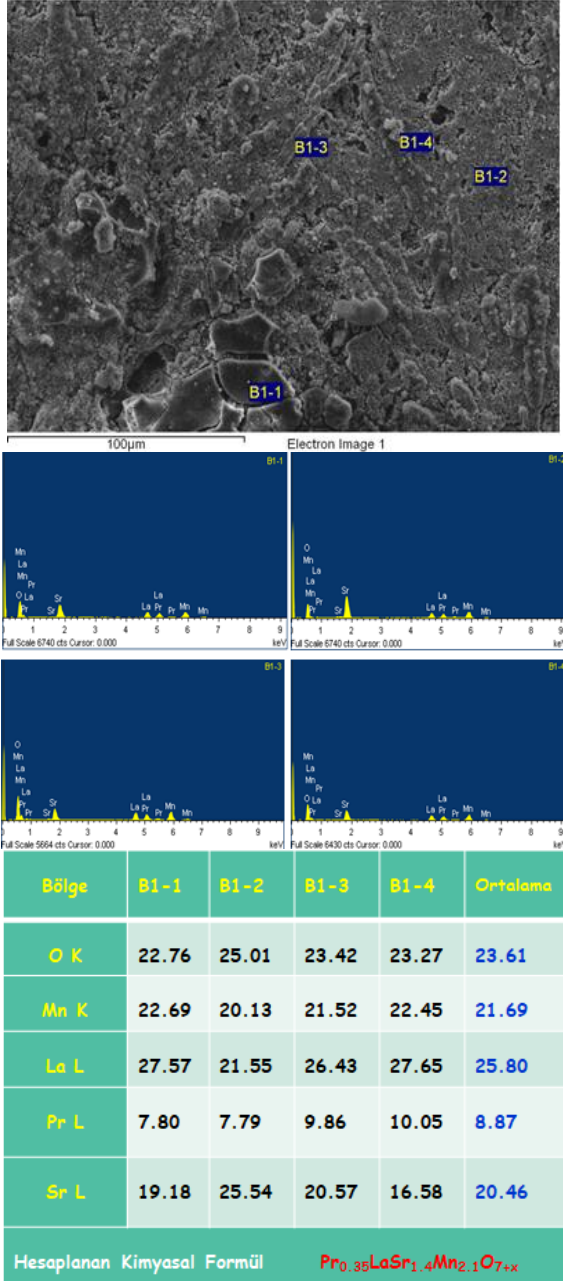
Bölge	B3-1	B3-2	B3-3	B3-4	Ortalama
O K	21.52	21.01	18.64	22.17	20.83
Mn K	25.69	24.81	24.30	19.98	23.70
La L	12.09	11.30	10.59	10.13	11.02
Pr L	25.55	26.29	28.82	31.40	28.01
Sr L	15.15	16.07	17.65	16.33	16.3
Hesaplanan Kimyasal Formül					$PrLa_{0.4}Sr_{1.1}Mn_{2.1}O_{7-x}$

Şekil 5. $Pr_{1.0}La_{0.4}Sr_{1.6}Mn_{2.0}O_7$ bileşiğinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafı, bu bölgelerin EDS spektrumları, ağırlık yüzdeleri tablosu ve bunların kullanılması ile hesaplanan bileşiğin kimyasal formülü



Bölge	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	Ortalama
O K	24.29	20.39	22.53	23.73	22.73
Mn K	22.72	23.40	24.06	23.22	23.35
La L	16.18	19.37	14.75	16.08	16.59
Pr L	17.90	18.53	13.11	15.59	16.28
Sr L	19.35	18.31	25.54	21.37	21.14
Hesaplanan Kimyasal Formül					$Pr_{0.7}La_{0.72}Sr_{1.5}Mn_{2.3}O_{7+x}$

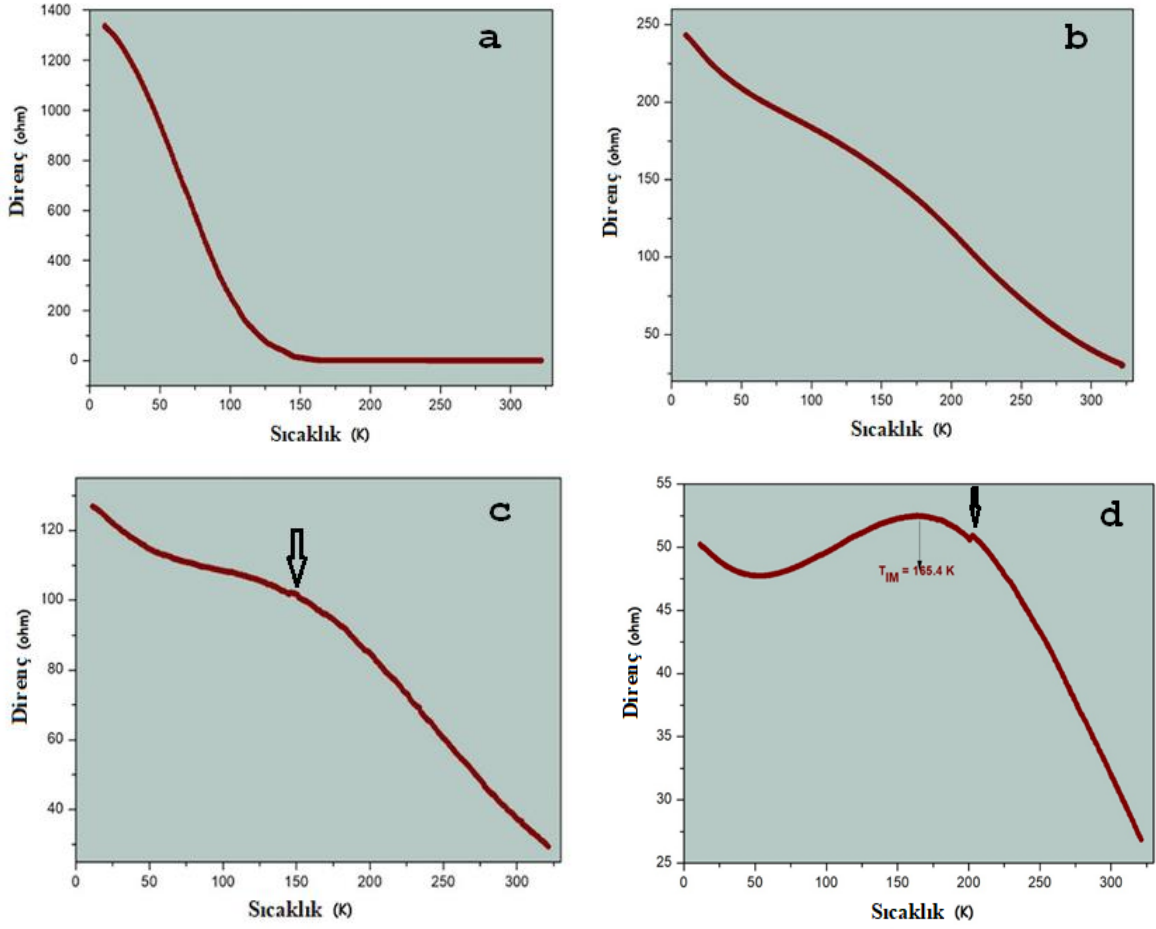
Şekil 6. $Pr_{0.7}La_{0.7}Sr_{1.6}Mn_{2.0}O_7$ bileşiğinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafı, bu bölgelerin EDS spektrumları, ağırlık yüzdeleri tablosu ve bunların kullanılması ile hesaplanan bileşiğin kimyasal formülü



Şekil 7. $Pr_{0.4}La_{1.0}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiğinin EDS yapılan dört farklı bölgesinin işaretlendiği SEM fotoğrafı, bu bölgelerin EDS spektrumları, ağırlık yüzdeleri tablosu ve bunların kullanılması ile hesaplanan bileşiğin kimyasal formülü

3.5 Sıcaklıkla Değişen Direnç Ölçümü (R-T) Analizleri

Şekil 8’de bileşiklere ait sıcaklıkla değişen direnç değerlerini gösteren grafikler bulunmaktadır. $Pr_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiğinin direnç değişiminin, oda sıcaklığından 150 K’e kadar olan kısımda neredeyse aynı kaldığı, ancak 150 K’in altındaki sıcaklıklarda aniden arttığı görülmektedir. Bu tür bir direnç değişimi klasik yarıiletken davranıştan kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, iki farklı perovskit fazı içeren (tüm bileşikler içerisinde en fazla çift perovskit faz içerdiği XRD analizleri sonucunda bulunmuştu) bu bileşiğin yarıiletken özellik gösterdiğini söylemek mümkündür. La iyonlarının yer aldığı bileşiklerin direnç eğrilerinde oldukça dikkat çekici değişiklikler vardır. Öncelikle yapısında daha fazla La iyonu içeren bileşiklerin direnç değerlerinde kayda değer düşüşler olduğu söylenebilir. Bu durumu, La iyonlarının yapıya girmesi sonucunda, bileşiklerin tanelerinin büyümesine ve yüzeydeki boşlukların azalmasına bağlamak mümkündür. Çünkü tanelerin büyümesine bağlı olarak tane sınırları azalmış ve iletim mekanizması için direnç merkezleri olan tane sınırlarının azalmasına bağlı olarak, serbest elektronların hareketi kolaylaşmış; dolayısıyla bileşiklerin direnç değerlerinde azalma meydana gelmiştir. $Pr_{1.0}La_{0.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiği T_{IM} faz geçişi göstermemekle birlikte, sıcaklığın azalması ile direnç değerlerinde dalgalı bir düşüş söz konusudur. Bu dalgalanmaların, azalan sıcaklıkla birlikte birbirlerine üstünlük sağlamaya çalışan, birbirinden farklı elektriksel özellik gösteren tek ve çift perovskit fazlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. $Pr_{0.7}La_{0.7}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiğinin direnç eğrisinde de benzer davranış gözlenmekle birlikte, yaklaşık 150 K sıcaklığı civarında (2-3 K aralığında) bir tepe oluşumu meydana gelmiştir. Bu tepe oluşumunun, bu bileşik içerisinde artan tek perovskit fazın baskınlığından kaynaklandığı ile ilişkilendirebiliriz. La katkısının en fazla olduğu $Pr_{0.4}La_{1.0}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiğinin direnç davranışı, sahip olduğu T_{IM} faz geçişi nedeniyle diğer bileşiklerden ayrılmaktadır. Öncelikle, $Pr_{0.7}La_{0.7}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ bileşiğinde 150 K civarında gözlenen tepenin bu bileşikte daha yüksek sıcaklıklara kayarak, yaklaşık 200 K civarında meydana geldiği bulunmuştur. Ayrıca bu bileşiğin, 165,4 K değerinde T_{IM} faz geçişine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Bileşiklerin sıcaklıkla değişen direnç eğrileri a) $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ b) $\text{Pr}_{1.0}\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ c) $\text{Pr}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ d) $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{1.0}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiş olan $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_x\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x:0; 0.4; 0.7; 1.0$) bileşiklerinin yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. XRD analizlerinden bileşiklerin tek ve çift perovskit fazı aynı anda kristal yapılarında içerdiği bulunmuştur. Kristal yapı içerisinde La iyonlarının Pr iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda, artan La miktarına bağlı olarak bileşiklerdeki çift perovskit fazın hacimsel oranının azaldığı, tek perovskit fazının ise arttığı bulunmuştur. Benzer şekilde, çift perovskit fazın **a** ve **c** örgü parametresi La katkılamaındaki artışa bağlı olarak azalırken, tek perovskit fazın **a** ve **c** örgü parametresi ise artmıştır. Tek perovskit fazın artan kristal örgü parametrelerini, La ve Pr iyonlarının iyonik yarıçapı ile ilişkilendirebiliriz. Dokuz koordinasyona sahip La iyonunun iyonik yarıçapı 1,216 Å iken aynı koordinasyona sahip Pr iyonununki ise 1,179 Å'dur. Dolayısıyla daha büyük atomların kristal yapıya girmesi sonucunda kristal örgü parametrelerinde bir artış meydana gelmiştir. Artım sonucunda elde edilen bulgular ve La ve Pr iyonlarının iyonik yarıçapları göz önüne alındığında, La iyonlarının tek perovskit fazın A-bölgesine, Pr iyonlarının ise çift perovskit fazın A-bölgesine yerleştiğini söylemek mümkündür. Artan La katkısına bağlı olarak, bileşiklerin yüzey morfolojileri değiştiği, yüzeydeki tanelerin büyüdüğü AFM ve SEM analizlerinden bulunmuştur. EDS analizlerinden hedeflenen stokiometrilere uygun bileşiklerin başarılı bir şekilde üretildikleri görülmektedir. Başlangıçta yarıiletken özellik gösteren $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ çift perovskit manganit bileşiğinde, yapı içerisine La iyonları girmesindeki artışa bağlı olarak aşama aşama iletkenlik özellik

kazandığı bulunmuştur. La iyonlarının yapıya girmesi sonucunda tanelerin büyümesi, buna bağlı olarak kristal örgü parametrelerindeki artışlar, serbest elektronların kristal yapı içerisinde daha az engelle karşılaşarak, daha rahat hareket etmelerine sebep olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda La katkılı bileşiklerin direnç değerlerinde düşüş meydana gelirken, $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bileşiği yarıiletken davranıştan artan La katkısına bağlı olarak, iletken davranışa doğru bir elektriksel faz geçişi sergilediği ortaya çıkarılmıştır.

Teşekkür

Yazarlar Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğüne, XRD ve SEM-EDS analizlerindeki katkıları için teşekkür etmektedirler.

Yazarların Katkısı

Atilla Coşkun: Makale yazımı, karakterizasyon ölçümleri
Büşra Zor: Örnek üretimi, AFM ölçümleri

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiği kurallarına uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] A. C. Hudgins and A. S. Pavlovic Jr., “Magnetocaloric Effect in Dysprosium,” *J. Appl. Phys*, vol. 36, pp. 3628-3630, 1965.
- [2] G. V. Brown, “Magnetic Heat Pumping Near Room Temperature,” *J. Appl. Phys*, vol. 47, pp. 3673-3680, 1976.
- [3] T. Hashimoto, T. Numasawa, M. Shino and T. Okada, “Magnetic Refrigeration in the Temperature Range from 10 K to Room Temperature: The Ferromagnetic Refrigerants,” *Cryogenics* vol. 21, pp. 647-653, 1981.
- [4] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, “Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, pp. 4494-4497, 1997.
- [5] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, “Phase Relationships and Crystallography in the Pseudobinary System $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$,” *J. Alloys and Compounds*, vol. 260, pp. 98-106, 1997.
- [6] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, “Magnetocaloric Materials,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 387-429, 2000.
- [7] N. T. Hien and N. P. Thuy, “Preparation and Magnetocaloric Effect of $La_{1-x}Ag_xMnO_3$ ($x= 0.10-0.30$) Perovskite Compounds,” *Physica B*, vol. 319, pp. 168-173, 2002.
- [8] D. T. Morelli, A. M. Mance, J. V. Mantese and A. L. Micheli, “Magnetocaloric Properties of Doped Lanthanum Manganite Films,” *J. Appl. Phys*, vol. 79, pp. 373-375, 1996.
- [9] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding and D. Feng, “Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, pp. 1142-1145, 1997.
- [10] A. O. Ayas, M. Akyol and 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.
- [11] E. Taşarkuyu, A. E. Irmak, A. Coşkun and S. Aktürk, “Structural, Magnetic and Transport Properties of $La_{0.70}Sr_{0.21}K_{0.09}MnO_3$,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 588 pp. 422–427, 2014.
- [12] S. Das and T. K. Dey, “Magnetocaloric Effect in Potassium Doped Lanthanum Manganite Perovskites Prepared by a Pyrophoric Method,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 18, pp. 7629-7641, 2006.
- [13] A. Gaur and 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*, vol. 18, pp. 8837-8846, 2006.
- [14] I. Dhiman, A. Das, A. K. Nigam and R. K. Kremer, “Effect of B-Site Doping in $(La_{0.3}Pr_{0.7})_{0.65}Ca_{0.35}Mn_{1-x}B_xO_3$ (B= Fe, Cr, Ru and Al) Manganites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 334, pp. 21-30, 2013.
- [15] A. Maignan, F. Damay, A. Barnabé, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, “The Effect of Mn-site Doping on the Magnetotransport Properties of CMR Manganites,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 356, no. 1742, pp. 1635-1659, 1998.
- [16] A. Coşkun, E. Taşarkuyu, A. E. Irmak, M. Acet, Y. Samancıoğlu and S. Aktürk, “Magnetic Properties of $La_{0.65}Ca_{0.30}Pb_{0.05}Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ (B= Co, Ni, Cu and Zn),” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, pp. 796-804, 2015.
- [17] A. Mishra and S. Bhattacharjee, “Effect of A- or B-site Doping of Perovskite Calcium Manganite on Structure, Resistivity, and Thermoelectric Properties,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 10, pp. 4945-4953, 2017.
- [18] M. H. Ghozza, I. S. Yahia and S. I. El-Dek, “Role of B-site Cation on the Structure, Magnetic and Dielectric Properties of Nanosized $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}M_xO_3$ (M = Mn; Co and x = 0, 0.5),” *Perovskites. Mater. Res. Express*, vol. 7, pp. 056104-056128, 2020.
- [19] R. Dudric, F. Goga, M. Neumann, S. Mican and R. Tetean, “Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in $La_{1.4-x}Ce_xCa_{1.6}Mn_2O_7$ Perovskites Synthesized by Sol–Gel Method,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 3125-3130, 2012.
- [20] G. Yu, B. Xu, J. Xiong, X. Liu, L. Liu and S. Yuan, “Effect of Cr Doping in the Bilayer manganite $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 15, pp. 1925-1928, 2011.
- [21] D. Louca, G. H. Kwei and J. F. Mitchell, “Local Lattice Effects in the Layered Manganite $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 80, pp. 3811-3814, 1998.
- [22] A. H. Wang, G. H. Cao, Y. Liu et al., “Magnetic entropy change of the layered perovskites $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 103906-103909, 2005.