

**NANOYAPIDAKİ $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x= 1.3, 1.5$) HEUSLER
ALAŞIMLARININ MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF
NANOSTRUCTURED $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x= 1.3, 1.5$)
HEUSLER ALLOYS**

SEVDA YILDIRIM

Prof. Dr. M. RECAİ ELLİALTIOĞLU
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

SEVDA YILDIRIM'ın hazırladığı '**Nanoyapıdaki $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x= 1.3, 1.5$) Heusler Alaşımlarının Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi**' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Başkan

.....

Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU

Danışman

.....

Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Üye

.....

Doç. Dr. Eylem GÜVEN

Üye

.....

Doç. Dr. İlker DİNÇER

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

27/ 06/ 2014

SEVDA YILDIRIM

ÖZET

NANOYAPIDAKİ $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x= 1.3, 1.5$) HEUSLER ALAŞIMLARININ MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEVDA YILDIRIM

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. RECAİ ELLİALTIOĞLU

Haziran 2014, 90 sayfa

Yapılan tez çalışmasında, hem hacimsel hem de şerit formunda elde edilen $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x = 1.3$ ve 1.5) Heusler alaşımlarının yapısal ve manyetik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi ve manyetik özelliklerinin sonuçlarına göre manyetokalorik özelliklerin incelenmesi amaçlanmaktadır. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına, Mn atomu yerine Cu atomu katılması ile alaşımın mıknatıslanma değerinin artması ve yapısal geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığı civarına yükselmesi beklenmektedir. Hacimsel alaşımlar, alaşımları oluşturan saf elementlerin argon içeren atmosferde ark eritme fırınında, su soğutmalı bakır pota kullanılarak elde edilmiştir. 'Melt spinning' yöntemi ile elde edilen şerit alaşımların kompozisyon analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı x-ışını Spektrometresi (EDX) ile yapılmıştır. Hacimsel alaşımların kristal yapılarını tespit etmek için X-ışını toz kırınım deneyleri oda sıcaklığında, Cu kaynaklı Rigaku Smartlab x-ışını kırınım metresi ve Mo $K\alpha$ kaynaklı Rigaku D-Max 2200 x-ışını kırınım metresi ile yapılmıştır. Örneklerin manyetik özelliklerin belirlenmesi için Quantum Design Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS) kullanılmıştır. Ayrıca şerit örneklerin yapısal ve manyetik karakterizasyonu Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Manyetik Kuvvet Mikroskobu (MFM) ile yapılmıştır.

X-ışını kırınım deneylerine göre, hacimsel örneklerin oda sıcaklığında kübik yapıda (uzay grubu: $Fm\bar{3}m$) kristallendiği tespit edilmiştir ve artan Cu katkısı ile örgü sabitinde küçük bir artış olduğu gözlenmiştir.

Atomik kuvvet mikroskobu ölçümlerinde, $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneği için parçacık büyüklüğünün, ortalama 74 nm olduğu gözlenmiştir ve $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ile $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneklerinin pürüzlülük durumları artan Cu miktarı ile doğru orantılı olarak, ortalama pürüzlülük değerinin azaldığı belirlenmiştir.

Hacimsel ve şerit örneklerin mıknatıslanma ölçümlerine göre, alaşımlarda hem yapısal hem de manyetik faz geçişi gözlenmiştir. Hacimsel örneklerde artan Cu miktarı ile yapısal geçiş sıcaklıkları artarken, doyum mıknatıslanması değerinde azalma gözlenmiştir. Hacimsel örneklerin mıknatıslanma ölçümlerinden yola çıkılarak hesaplanan en büyük manyetik entropi değişimi, $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımında 7 T manyetik alan altında 260 K civarında yaklaşık $47 J.kg^{-1}.K^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Şerit örneklerin mıknatıslanma ölçümlerinde ise, $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin doyum mıknatıslanması diğer hacimsel örneklerle ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğine göre çok daha küçük değerlerde elde edilmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğinde, hacimsel örneğe kıyasla yapısal geçiş sıcaklıklarının daha düşük sıcaklıklara kaydığı ve manyetik entropi değerinin azaldığı gözlenmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğinin manyetik kuvvet mikroskobu ölçümlerinden manyetik bölgecik genişliği yaklaşık 184 nm olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Heusler Alaşımları, Nanomalzemeler, Manyetik Özellikler, Manyetik Entropi Değişimi, Şekil Hafıza Alaşımı, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Manyetik Kuvvet Mikroskobu

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Cu}_x\text{In}_{16}$ (x= 1.3, 1.5) HEUSLER ALLOYS

SEVDA YILDIRIM

**Master of Science, Department of Nanotechnology and
Nanomedicine**

Supervisor: Prof. Dr. M. RECAİ ELLİALTIOĞLU

June 2014, 90 pages

The aim of this study is to examine structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34-x}\text{Cu}_x\text{In}_{16}$ (x = 1.3 and 1.5) Heusler alloys obtained for both bulk and ribbon and the magnetocaloric properties based on the results of the magnetic characteristics. It is expected that the magnetization and the martensitic transition temperatures increases if $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ Heusler alloy is doped with Cu atom replacing Mn atom. Bulk samples are produced from pure elements under argon atmosphere with water cooled copper crucible. Ribbon samples are produced in melt spinner system. The compositions of the bulk alloys are determined by using Scanning Electron Microscopy (SEM), EDX unit. The crystal structures of compounds are analyzed by using Rigaku Smartlab diffractometer with Cu radiation and Rigaku D-max 2200 diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation at room temperature. To find out the magnetic characteristics, Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) has been used. The structural and magnetic properties of the ribbon

samples are performed by using Atomic Force Microscopy (AFM) and Magnetic Force Microscopy (MFM).

According to x-ray diffraction experiments, bulk compounds have cubic structure (space group: $Fm\bar{3}m$) at room temperature and it has been observed that the Cu contribution has led to an increase in the unit cell parameter.

By using atomic force microscopy, the approximate particle size is found to be 74 nm for $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ sample. According to the results of the rigidity analysis of the ribbon samples such as $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ and $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$, the increasing of Cu has led to a decrease in the average porosity values.

According to the results of the magnetic measurements for the bulk and ribbon samples, it has been observed that the alloys show both structural and magnetic phase transitions. For the bulk samples, the structural transition temperature increases with the increasing Cu concentration while it has been observed that the saturated magnetic values decreased. Based on the results of the magnetic measurements of the samples, the largest magnetic entropy change has been found for the $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alloy. The magnetic entropy change for this alloy found to be about $47 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ in a magnetic field of 7 T at 260 K.

As for the magnetic measurements done on the ribbon samples, it has been observed that the saturated magnetization of the ribbon sample of $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ have been smaller than that of the bulk samples and the ribbon sample of $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$. The structural transition temperature and magnetic entropy change for $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ ribbon sample were found to be lower than that of $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ bulk sample. According to the results of the magnetic force microscope measurements, the approximate magnetic domain size of the ribbon sample of $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ was obtained as 184 nm.

Keywords: Heusler Alloys, Nanomaterials, Magnetic Properties, Magnetic Entropy Change, Shape Memory Alloy, Atomic Force Microscopy, Magnetic Force Microscopy

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasını gerçekleştirmemi sağlayan ve tez çalışmalarım sırasında gösterdiği büyük ilgi ve yardımlarından dolayı danışmanım SAYIN Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU' na,

Tez çalışmalarım boyunca misafir olduğum Ankara Üniversitesi'nde, çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gelişmeme katkıda bulunan hocam SAYIN Prof. Dr. Yalçın ELERMAN' a,

Tez çalışmalarım süresince her konuda yardımcı olan ve çalışmalarımına destek olan hocam SAYIN Doç. Dr. İlker DİNÇER' e,

Birlikte çalışırken çok şey öğrendiğim, çalıştığımız dönem içerisinde vermiş oldukları desteklerden ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarım Melike KAYA, Yrd. Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK, Merve TOPRAK, Dr. Umut ADEM ve Mert ÇİÇEK' e,

Bu tez çalışması kapsamında yapılan x-ışını toz kırımını ölçümlerindeki yardımlarından dolayı SAYIN Doç. Dr. Selçuk Aktürk' e,

Çalışmalarım süresince bana destek olan ve katlanan dostlarıma, bana karşı göstermiş oldukları sabır, iyi niyet ve dostluktan dolayı,

Son olarak tüm hayatım boyunca beni karşılıksız destekleyen güvenen, eğitimime devam etmem için beni cesaretlendiren ve bugünkü bulunduğum noktaya gelmemi sağlayan annem Dudu YILDIRIM, babam Fahrettin YILDIRIM ve ablam Derya YILDIRIM' a

Çok teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Nanoteknoloji.....	4
2.1.1 Nanoteknolojinin Tarihçesi.....	6
2.1.1 Nanoteknolojinin Önemi ve Uygulama Alanları.....	8
2.2. Manyetik Özellikler.....	9
2.2.1. Makroskobik Boyutta Mıknatıslanma	10
2.2.2. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	11
2.2.2.1. Diyamanyetizma	11
2.2.2.2. Paramanyetizma.....	12
2.2.2.3. Ferromanyetizma.....	13
2.2.2.4. Antiferromanyetizma.....	14
2.2.2.5. Ferrimanyetizma	14
2.3. Heusler Alaşımları	15
2.3.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri	15

2.3.1.1. Heusler Alaşımlarının Önemi.....	17
2.3.2. Martensite Faz Geçişi	17
2.3.2.1. Martensite Faz Geçişinin Termodinamiği.....	20
2.3.3. Şekil Hafıza Özelliği.....	21
2.3.3.1. Şekil Hafıza Alaşımlarının Endüstriyel Uygulamaları	24
2.3.4. Heusler Alaşımlarının Manyetik Özellikleri.....	24
2.3.4.1. Manyetik Şekil Hafıza Özelliği	24
2.3.5. Ni-Mn Tabanlı Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri.....	26
2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	27
2.5. X-Işını Toz Kırınımı.....	28
2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	29
2.6.1. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Temel Bileşenleri	30
2.6.2. Uç-Örnek Etkileşimi	33
2.6.3. Çubuk Dinamiği	35
2.6.4. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Kipleri	38
2.7. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS)	42
2.7.1. Manyetokalorik Etki (MCE) ve Hesaplanması.....	43
2.8. Manyetik Kuvvet Mikroskobu (MFM).....	44
2.8.1. Manyetik Uç ile Örnek Arasındaki Etkileşimler	46
2.8.2. Manyetik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Kipleri	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM	51
3.1. Örneklerin Hazırlanması	51
3.2. Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu.....	52

3.3. Örneklerin Manyetik Karakterizasyonu	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	55
4.1. Hacimsel ve Şeritsel Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu	55
4.1.1. Hacimsel Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu.....	55
4.1.2. Şerit Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu	60
4.2. Hacimsel ve Şeritsel Örneklerinin Manyetik Karakterizasyonu	66
4.2.1. Hacimsel Örneklerin Manyetik Karakterizasyonu	66
4.2.2. Şerit Örneklerin Manyetik Karakterizasyonu	72
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
6. KAYNAKLAR	84
5. ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	56
Çizelge 4.2. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	58
Çizelge 4.3. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	59
Çizelge 4.4. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	61
Çizelge 4.5. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	62
Çizelge 4.6. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	66
Çizelge 4.7. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	68
Çizelge 4.8. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	73
Çizelge 4.9. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları	78
Çizelge 5.1. Alaşımın yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları ve e/a değerleri	80
Çizelge 5.2. Alaşımın Manyetik Entropi Değişimi Değerleri	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi	4
Şekil 2.2. İnsanlığın refah düzeyini arttıran bilim ve teknolojiadaki gelişmeler [15].....	8
Şekil 2.3. r yarıçaplı bir çember etrafında hareket eden bir elektron	9
Şekil 2.4. Diamanyetik malzemedede, manyetik momentlerin uygulanılan manyetik alana bağlı değişim	12
Şekil 2.5. Diamanyetik bir malzemenin (M-H) ve (χ - T) grafiği.....	12
Şekil 2.6. Paramanyetik malzemedede bulunan manyetik momentlerin uygulanılan manyetik alana bağlı değişim	13
Şekil 2.7. Paramanyetik bir malzemenin (M-H) grafiği	13
Şekil 2.8. Ferromanyetik malzemedede bulunan manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana bağlı değişimi	13
Şekil 2.9. Ferromanyetik bir malzemenin (M-H) grafiği	14
Şekil 2.10. Antiferromanyetik malzemedede bulunan manyetik momentlerin düzenlenimi	14
Şekil 2.11. Ferrimanyetik malzemedede bulunan manyetik momentlerin düzenlenimi ..	15
Şekil 2.12. Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları [19]..	16
Şekil 2.13. L2 ₁ birim hücresi	16
Şekil 2.14. C1 _b birim hücresi	17
Şekil 2.15. Bain modeline göre yüzey merkezli kübik yapının (ymk) cisim merkezli tetragonal (cmt) yapıya dönüşümü, a) ymk birim hücresi b) cmt birim hücresi	18
Şekil 2.16. Kristalografik yapının sıcaklığa bağlı olarak değişimi [24].....	19
Şekil 2.17. Soğutma ve ısıtma yönünde, Martensite faz geçişinde fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlılığı	20

Şekil 2.18. Austenite ve Martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve Martensite faz geçişi ile ilişkisi [27]	21
Şekil 2.19. Şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.20. Martensite geçişlerde ikizlenmenin gösterimi.....	22
Şekil 2.21. Martensite yapılarının gösterimi [32].....	23
Şekil 2.22. Manyetik şekil hafıza etkisi	25
Şekil 2.23. Ni-Mn-Z Heusler alaşımlarına ait faz diyagramı, (a) Z=Ga, (b) Z=Ln, (c) Z=Sn [35]	27
Şekil 2.24. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi [36].....	28
Şekil 2.25. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması	29
Şekil 2.26. AFM'nin şematik gösterimi	29
Şekil 2.27. Atomik kuvvet mikroskobu tarama başlığı.....	30
Şekil 2.28. Silindir şeklindeki piezoelektrik malzemenin gerilime bağlı boyut değişimi	31
Şekil 2.29. Boru tipi piezoelektrik tarayıcı	32
Şekil 2.30. (a) Üçgen, (b) dikdörtgen şekilli çubuk.....	32
Şekil 2.31. Uç ile örnek arasındaki mesafeye göre etkileşme kuvvetleri.....	33
Şekil 2.32. Lennard-Jones potansiyeli	34
Şekil 2.33. Uç ve örnek atomları arasındaki etkileşim kuvvetlerini hesaplamak için şematik gösterim	34
Şekil 2.34. Ucunda bir kütle bulunan elastik çubuk modeli	35
Şekil 2.35. (a) Salınım genliğinin frekansla değişim grafiği, (b) salınım fazının frekansla değişim grafiği	38
Şekil 2.36. Kuvvetin, uç-örnek arasındaki mesafeye göre değişimi	39

Şekil 2.37. Temaslı sabit kuvvet kipinde görüntü elde edilmesi [37].....	39
Şekil 2.38. Temaslı sabit yükseklik kipinde görüntü elde edilmesi [37].....	40
Şekil 2.39. Yarı-temaslı kipte örnek yüzeyin taranması	41
Şekil 2.40. Uç ile örnek arasındaki etkileşimlerden dolayı çubuğun salınım genliğinde meydana gelen değişim grafiği	42
Şekil 2.41. Temassız kipte örnek yüzeyin taranması.....	42
Şekil 2.42. MFM'de ikili geçiş tekniği	45
Şekil 2.43. MFM'nin çalışma şeması [38]	46
Şekil 2.44. Statik (DC) kip birinci geçişte örneğin taranması	49
Şekil 2.45. Statik (DC) kip ikinci geçişte örneğin taranması.....	49
Şekil 2.46. Dinamik (AC) kip birinci geçişte örneğin taranması.....	49
Şekil 2.47. Dinamik (AC) kip ikinci geçişte örneğin taranması	50
Şekil 3.1. Örnek üretiminde kullanılan a) MAM1 Ark Fırını, b) örneklerin ısıtılmasında kullanılan Kutu Tipli Fırın ve c) Bakır Pota.....	52
Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ZEISS EVO40 model)	53
Şekil 3.3. Fiziksel özellikler ölçüm sistemi (PPMS).....	54
Şekil 4.1. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının ısıtılmasından sonra (a) ikincil elektron görüntüsü, (b) geri saçılımlı elektron görüntüsü	55
Şekil 4.2. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının ısıtılmasından sonra SEM görüntüsü	56
Şekil 4.3. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının (a) 1. Bölge için, (b) 2. Bölge için EDX spektrumu	56
Şekil 4.4. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının ısıtılmasından sonra (a) ikincil elektron görüntüsü, (b) geri saçılımlı elektron görüntüsü	57
Şekil 4.5. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının ısıtılmasından sonra SEM görüntüsü	57

Şekil 4.6. Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ alaşımının ısı işlem sonrası (a) ikincil elektron görüntüsü, (b) geri saçılımlı elektron görüntüsü	57
Şekil 4.7. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ hacimsel örneğinin x-ışını toz kırınımı deseni ve Rietveld arıtım grafiği.....	58
Şekil 4.8. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ hacimsel örneğinin x-ışını toz kırınımı deseni ve Rietveld arıtım grafiği	59
Şekil 4.9. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin SEM görüntüsü	60
Şekil 4.10. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) bölge analizi, (b) nokta analizi SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.11. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin a) bölge analizi için, (b) nokta analizi için EDX spektrumu	61
Şekil 4.12. Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin SEM görüntüsü	61
Şekil 4.13. Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) bölge analizi (b) nokta analizi SEM görüntüsü	62
Şekil 4.14. Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) bölge analizi için, (b) nokta analizi için EDX spektrumu	62
Şekil 4.15. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (20 µm x 20 µm)	63
Şekil 4.16. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (10 µm x 10 µm)	63
Şekil 4.17. Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (5 µm x 5 µm)	64
Şekil 4.18. Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.3} In ₁₆ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (20 µm x 20 µm)	64

Şekil 4.19. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$)	65
Şekil 4.20. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)	65
Şekil 4.21. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin iki boyutlu (a) 10 mT, (b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği	67
Şekil 4.22. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin iki boyutlu (a) 10 mT, (b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği	68
Şekil 4.23. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımına ait M(H) eğrileri. (a) ve (c) ısıtma yönünde, (b) ve (d) soğutma yönünde	69
Şekil 4.24. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımına ait M(H) eğrileri. (a) ve (c) ısıtma yönünde, (b) ve (d) soğutma yönünde	70
Şekil 4.25. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ Heusler alaşımına ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon ve (b) ısıtma yönünde demanyetizasyon, (c) soğutma yönünde manyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon.....	71
Şekil 4.26. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ Heusler alaşımına ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon ve (b) ısıtma yönünde demanyetizasyon, (c) soğutma yönünde manyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon.....	71
Şekil 4.27. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin iki boyutlu (a) 10 mT, (b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği	72
Şekil 4.28. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin iki boyutlu (a) 10 mT, (b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği	73
Şekil 4.29. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımına ait M(H) eğrileri. (a) ve (c) ısıtma yönünde, (b) ve (d) soğutma yönünde	74

Şekil 4.30. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ Heusler alaşımına ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon ve (b) ısıtma yönünde demanyetizasyon, (c) soğutma yönünde manyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon	75
Şekil 4.31. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu MFM görüntüsü (8 $\mu m \times 8 \mu m$)	76
Şekil 4.32. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (10 $\mu m \times 10 \mu m$)	76
Şekil 4.33. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu) topografi görüntüsü (5 $\mu m \times 5 \mu m$)	77
Şekil 4.34. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (3 $\mu m \times 3 \mu m$)	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a, b, c	Birim Hücre Parametreleri
μ	Manyetik Moment
μ_B	Bohr Magnetonu
χ	Manyetik Alınganlık
H	Manyetik Alan
T_C	Curie Sıcaklığı
T_N	Neel Sıcaklığı
T_0	Denge Sıcaklığı
T_C^A	Austenite Fazın Curie Sıcaklığı
T_C^M	Martensite Fazın Curie Sıcaklığı
S_M	Manyetik Entropi
A_S	Austenite Fazın Başlama Sıcaklığı
A_F	Austenite Fazın Bitiş Sıcaklığı
M_S	Martensite Fazın Başlama Sıcaklığı
M_F	Martensite Fazın Bitiş Sıcaklığı

Kısaltmalar

ymk	Yüzey Merkezli Kübik
hmk	Hacim Merkezli Kübik
cmt	Cisim Merkezli Tetragonal
cmk	Cisim Merkezli Kübik
AF	Antiferromanyetik
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
MFM	Manyetik Kuvvet Mikroskobu
PPMS	Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi
MCE	Manyetokalorik Etki
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi
BSD	Geri Saçılımlı Elektron Görüntüsü

1.GİRİŞ

Heusler alaşımları, kimyacı Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımlarına 3. grup elementleri eklenerek elde edilen alaşımlardır. X_2YZ (X: Co, Cu, Ni ..., Y: Mn, Zr, Ti ..., Z: Ge, Ga, Al, Sn ...) tipindeki bu alaşımlar üçlü intermetalik alaşımlardır ve $L2_1$ kübik yapıdadırlar. XYZ tipindeki Heusler alaşımları yarı-Heusler alaşımları olarak adlandırılır ve $C1_b$ kristal yapısındadırlar. Birçok Heusler tipi alaşımın ferromanyetik olması ve alaşımı oluşturan elementlerin bir araya gelerek alaşımı oluşturduklarında ferromanyetik özelliklerinin değiştirilebilmesi, Heusler tipi alaşımlar üzerine yapılan araştırmaların son yıllarda artmasına neden olmuştur.

Heusler alaşımların diğer önemli özelliklerinden biri de manyetik Şekil hafıza etkisine sahip olabilmeleridir. Manyetik Şekil hafıza etkisi sayesinde Heusler alaşımları teknolojiye birçok alanda kullanılmaktadır. Manyetik Şekil hafıza etkisinin Ni_2MnGa alaşımında keşfedilmesiyle Ni-Mn tabanlı alaşımlar önemli hale gelmiştir [1]. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımları, yüksek sıcaklıktaki kübik austenite fazdan düşük kristal simetriye sahip düşük sıcaklıktaki martensite faza geçiş göstermektedirler. Yapısal faz geçişinin yanı sıra bu alaşımlarda büyük manyetik entropi değişimi, devasa manyetokalorik etki [2, 3] , büyük manyetik direnç [4] ve manyetik süper esneklik [2] gözlenir. Ni-Mn-Ga alaşımında manyetik alanla indüklenen zorlanma değeri yaklaşık %10'a kadar ulaşmaktadır [5]. Bu nedenle Ni-Mn-Ga alaşımı, protitip manyetik aktüatör malzemesi olarak en çok incelenen alaşımdır. Ancak bu alaşımın kırılğan yapıda olması, üretimin zor ve maliyetli olması teknolojik uygulamalarında zorluklara neden olmuş ve araştırmacıları diğer Ni-Mn tabanlı alaşımlara yönlendirmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında Ni-Mn-In Heusler alaşımları ele alınmıştır. $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ Heusler alaşımlarında $5 \leq x \leq 16$ kompozisyonlarında yapısal faz geçişi gözlenir ve geçiş sıcaklığı azalan In konsantrasyonu ile artmaktadır. Ayrıca bu alaşımın $15 \leq x \leq 16$ kompozisyonlarında austenite ve martensite faz ferromanyetiktir [6]. Alaşımların manyetik özellikleri ve kristal yapısı üzerinde değerlik elektron sayısı önemli rol oynamaktadır. Bu değer, alaşımda atom numarası başına düşen değerlik elektron sayısını göstermektedir. e/a olarak

tanımlanan bu oran; Ni ve Mn için 3d ve 4s elektronlarının toplamının, In için ise 4s ve 4p elektronlarının toplamının, bu elementlerin kompozisyondaki ağırlıkça yüzdeleri ile çarpımlarının toplanması ile hesaplanmaktadır. Bu kritik kompozisyonların ($15 \leq x \leq 16$) e/a oranı ise, $7.87 \leq e/a \leq 7.92$ değerleri arasındadır. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($x=16$ kompozisyonu) Heusler alaşımı manyetik alan kaynaklı geçiş gösteren bir kompozisyondur [6]. Bu nedenlerden dolayı $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ Heusler alaşımlarında en çok $x=16$ kompozisyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımı, $T_c=304$ K civarında yüksek sıcaklıktaki kübik yapıdan (austenite) düşük sıcaklıktaki monoklinik yapıya (martensite) geçiş göstermektedir. Yapısal geçiş sıcaklıkları martensite başlangıç sıcaklığı (M_s) 210 K, martensite bitiş sıcaklığı (M_f) 175 K, austenite başlangıç sıcaklığı (A_s) 200 K, austenite bitiş sıcaklığı (A_f) 230 K değerlerindedir [2]. Bu alaşımın en büyük manyetik entropi değişimi (5 T manyetik alan altında ve 240 K yakınlarında) $19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur [3].

Birçok araştırmacı, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına farklı katkılar yaparak alaşımın gösterdiği manyetik ve manyetokalorik özellikleri artırmayı hedeflemiştir. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına Ni yerine (2%) Cu katkısı yapılarak elde edilen $Ni_{49}Cu_1Mn_{34}In_{16}$ alaşımında, martensite geçiş sıcaklığının 240 K'den 295 K'e yükseldiği ayrıca 4.5 T'lık manyetik alan altında 292 K civarında $25.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerinde manyetik entropi değişimi gözlenmiştir [7]. Diğer bir çalışmada ise; $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$ ve 4) alaşımında $x=2$ değeri için martensite geçiş gözlenirken, $x=4$ değeri için martensite geçiş gözlenmemiştir. $x=2$ alaşımında en büyük manyetik entropi değişimi 'continuous heating mode' ile alınan ölçümlerde 5 T'lık manyetik alan altında ve 167 K civarında $7.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada beklenenin tersine, artan e/a oranıyla M_s sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir [8].

Deneysel çalışmaların yanı sıra $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımı üzerine teorik çalışmalar da yapılmıştır. V.Sokolovsky ve arkadaşları, Ni-Mn-In Heusler alaşımlarındaki manyetik atomlar arasında meydana gelen değiş-tokuş etkileşimlerin manyetik olmayan atom katkısı ile nasıl değişeceğini ve bu değişimin manyetokalorik etkiyi nasıl etkileyeceğini incelemiştir. Ab-initio ve Monte Carlo hesaplamaları sonucunda Mn atomu yerine Cu katkısının, Ni atomları ile normal

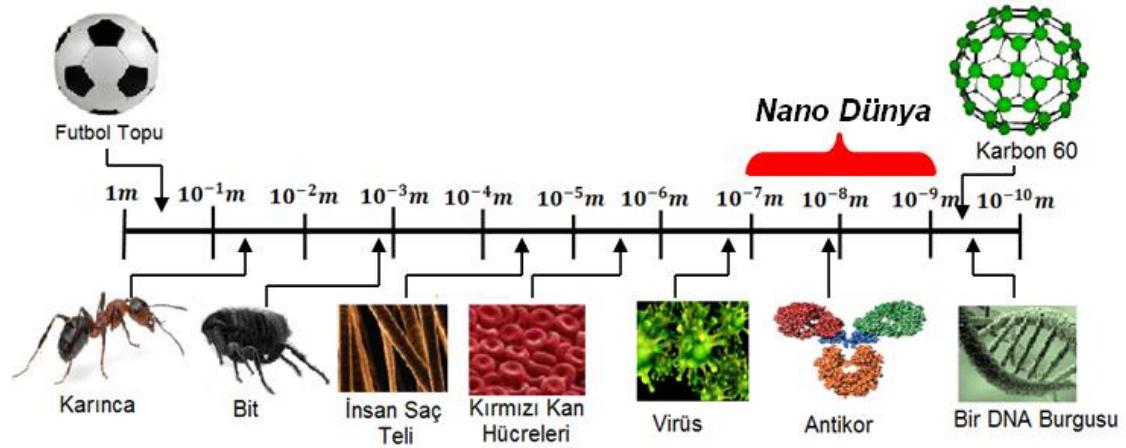
konumundaki Mn (Mn1) atomları ve In yerine konumlanan Mn (Mn2) atomları arasındaki ferrromanyetik etkileşimleri azaltacağı, Mn1-Mn2 atomları arasındaki antiferromanyetik etkileşimlerde ise önemli bir değişikliğe sebep olmadığı bulunmuştur. Bunun da ters manyetokalorik etkide önemli artışlara neden olacağı, normal manyetokalorik etkide ise çok az değişime neden olacağı vurgulanmıştır [9].

Bu tez çalışması kapsamında hem $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına, Mn yerine manyetik olmayan Cu atomu katkısının hem de hacimsel halden nanoboyuta inilmesinin, alaşımın gösterdiği yapısal özellikleri, manyetik özellikleri ve manyetokalorik etkiyi nasıl değiştireceği incelenmiştir. Katkılanan Cu miktarı $e/a \leq 7.92$ olacak şekilde seçilmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Nanoteknoloji

Nano, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji, nanometre boyutunda (10^{-9} m) yapılan bilimsel çalışmalar ve geliştirilen teknolojiler olarak tanımlanabilir [10]. Daha detaylı olarak tanımlamak gerekirse; nanoteknoloji, maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen ölçüm, işleme, tasarım, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalarla maddeye atom ve molekül seviyesinde gelişmiş veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazandırmayı hedefleyen, yeni ve hızla gelişen bir bilim ve teknoloji alanıdır [11].



Şekil 2.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi

Nanoteknolojinin en fazla başvurulan ve nanoboyut paradigmasını da dâhil eden tanımı, ABD “Ulusal Nanoteknoloji Adımı” (NNI) tarafından yapılmıştır. NNI, nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır:

Nanoteknoloji, aşağı yukarı en az bir boyutu 1 – 100 nanometre aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yepyeni uygulamalara olanak sağlamaktadır.

Nanoboyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir.

Nanoboyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütleli haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak ve yararlı bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında yapılan AR-GE çalışmaları, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yaratılmasına yönelmiştir [12-13].

Nanometre boyutlarındaki malzemelerin özellikleri makroskobik boyuttan farklı olup nanoboyuta yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Malzeme yığın halden nanoboyutta yapılar haline geldiğinde meydana gelen değişimler üç ana grupta belirtilebilir [14].

1. Malzeme ne kadar küçük olursa, etkileşme yüzeyi o kadar artmakta ve parçacık yüzeyleri arasındaki molekül sayısı, kuantum elektromanyetik etkileşim, yüzey gerilimi artmaktadır. Şekil ve hacim değişimi, yapı içerisinde dalga özelliği gösteren elektronları etkilemektedir. Bunun sonucu olarak, 50 nm altına inildikçe yapı içerisinde kuantumlanmış özellikler etkin hale gelmekte ve eğer yapı 10 nm altında ise oda sıcaklığında bile bu özellikler fark edilebilmektedir.
2. Yapı belirli bir büyüklüğe ulaştığında, alışıla gelmemiş optoelektronik, manyetik özellikleri, parçacık büyüklüğüne bağlı renk, hücre içerisine yapay bileşen koyulabilmesi gibi pek çok işlem ve özellik gerçekleştirilebilmektedir.
3. Özel sistemlerde meydana getirilen işlemlerin kompleksliği ve hızında, gözle görülür bir artış elde edilmektedir. Bunun sebebi, yapının küçüldükçe mesafeler azalacağı için, yapılan işlemin gerçekleşmesindeki zaman değişecek ve kısa zaman skalaları nedeni ile etkilerin spektrumunda bir artış meydana gelecektir (elektrostatik, manyetik, ışımaya, basınç... vb.).

Sonuç olarak; nanometre boyutlarına inen malzeme daha işlevsel, daha dayanıklı olabilmekte, kimyasal ve fiziksel özellikleri, yapının büyüklüğüne ve atom yapısının ayrıntılarına, dışarıdan sisteme bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve yerine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemekte, malzemeler daha kuvvetli, alabildiğine esnek, çok daha hafif veya daha farklı şekillerde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahip olabilmekte, magnetik ve optik özelliklerinde önemli ölçüde artma veya azalma olabilmekte ve hatta renkleri bile değişebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı nanoteknoloji, birçok gelişmiş ülke tarafından, en kritik araştırma alanı olarak desteklenmektedir.

2.1.1.Nanoteknolojinin Tarihçesi

Bilimsel topluluk genellikle, nanoboyutun öneminin ilk kabul edilmesini, Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959'da, Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında verdiği, malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılacakları üzerine yapmış olduğu konuşmaya (There's Plenty of Room at the Bottom) dayandırmaktadır. Fakat nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler hemen başlamamıştır. Bunun en önemli nedeni ise, maddeyi nanoboyutlarda görebilecek, inceleyebilecek mikroskopların olmamasıydı. 1981 yılında taramalı tünel mikroskopunun (STM) icadı ve bundan birkaç yıl sonra atomik kuvvet mikroskopunun (AFM) geliştirilmesiyle nanoboyutta ölçüm yapmak mümkün olduğundan nanoteknoloji alanındaki çalışmalarda artışı ve ilerlemeler bu tarihlerden sonra başlamaktadır.

Daha sonraları, K. Eric Drexler, 1981'de atomik büyüklükte nasıl nanomakinalar üretilbileceği hakkında bir makale çıkarmıştır. Nanoteknolojiye giriş ve bu teknolojinin sonuçları hakkında 3 kitap yayınlanmıştır. 1988 tarihinde Eric Drexler tarafından Stanford Üniversitesinde ilk defa nanoteknoloji hakkında ders verilmiştir.

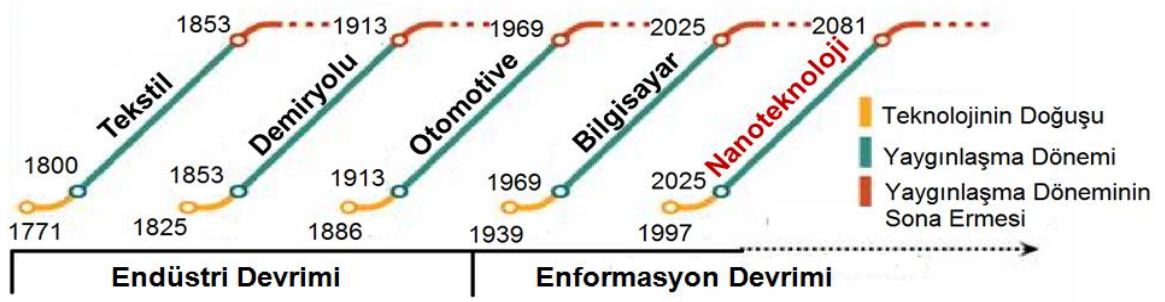
IBM Zurich'de, Xe atomundan IBM yazısını yazmıştır. IBM 1993 yılında 14 nanometre uzunluğunda bir bakır temel üzerine demir atomlarını eliptik bir biçimde

dizmiştir. Bu düzenek 1 ve 0'ları temsil eden atomlar sayesinde bilgi saklayabilme özelliğine sahiptir. IBM'in 'kuantum havuz' olarak adlandırılan bu buluşu, bilinen en eski bilgi taşıyıcı nanoyapılardan biri olan nezle virüsünden çok daha küçüktür.

1990 yılında ise, Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar tarafından, 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki "fullerene" molekülleri geliştirilmiştir. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde olup, çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgenliğine sahip bir yapıdır. Yaptıkları bu çalışmayla 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü almışlardır. Bu yapılan araştırma nanobilim üzerine ilk Nobel Ödülü'dür.

1990'larda, gelişmiş ülkeler, nanoelektronik, nanomalzemeler vs. gibi nanoteknolojinin çeşitli dallarınla ilgilenmeye başlamışlardır. 1990'ların sonlarına doğru bu alanın, çeşitli küçük çaplı bilim alanının dağıtılmasıyla değil nanoteknolojinin farklı yönleriyle ele alınarak işleneceği anlayışı kabul edilmiştir. Nanoboyutta; kimya, biyoloji, elektronik, fizik, malzeme bilimleri ve mühendislik alanları yakınsamaya başlar ve belirli bir disiplinin incelediği bir özellik gibi ayrımlar geçerliliğini yitirir. Tüm bu disiplinler, nanoteknoloji tarafından sağlanabilecek olan olasılıkları anlamaya ve bunlardan faydalanmaya katkıda bulunur.

Nanoteknolojiye karşı artan önemin başlıca sebebi, nanoteknolojinin 18. yüzyılın sonlarından itibaren her yüzyılda bilim ve teknolojiye yaşanan temel ilerlemelerin insan hayatını derinden etkileyen ve refah düzeyinin artmasına sebep olan gelişmelerden biri olarak kabul edilmesidir. Nanoteknoloji; kullandığımız ilaçlardan, giydiğimiz kıyafetlere, yediğimiz gıda ürünlerinden, yaşadığımız evlere, sürdüğümüz otomobillerden, bilgisayarlarımızın gücüne kadar hayatımızın her noktasını etkileyecek olan 21. yüzyılın endüstriyel devrimi olarak hızlı bir şekilde biçimlenmektedir.



Şekil 2.2. İnsanlığın refah düzeyini arttıran bilim ve teknolojideki gelişmeler [15]

2.1.2. Nanoteknolojinin Önemi ve Uygulama Alanları

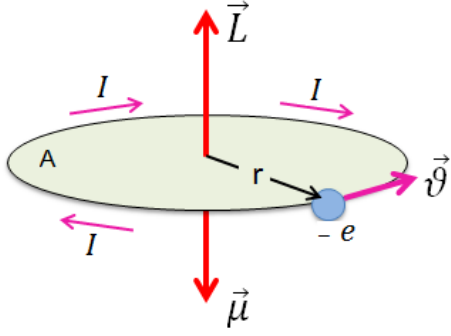
Nanoteknoloji sayesinde, moleküler düzeyde modern malzemelerin geliştirilmesi ve atomik düzeyde yapılabilen incelemeler sayesinde yeni malzemelerin sentezlenebilmesi mümkün olmaktadır. Nanoteknolojinin sağladığı en büyük avantajlar, olağanüstü hafiflik, sertlik, uzun sürelilik, dayanıklılık, kıyafetlerde dayanıklılık ve yüksek kimyasal aktivite olarak sıralayabiliriz. Bunun yanında nanoparçacıklar araştırılması gereken pek çok kullanışlı özelliklere sahip olabilmektedir.

Nanoyapı ve nanoteknolojinin potansiyel başlıca uygulama alanları; malzeme ve imalat sektörü, elektronik ve bilgisayar teknolojileri, tıp ve sağlık sektörü, havacılık ve uzay araştırmaları, çevre ve enerji, biyoteknoloji ve tarım, savunma sektörüdür. Nanoteknoloji sayesinde üretilmiş olan ve olağanüstü özelliklere sahip ürünlerden bazıları ise aşağıda verilmektedir.

- Su ve leke tutmayan, buruşmayan akıllı kumaşlar
- Nanotüpler ile güçlendirilmiş tenis raketi
- Kendi kendini temizleyen ve ışığı ayarlayabilen gözlükler
- Kırışıklık önleyici kremler
- Koku gideren çoraplar
- Nanosensörler

2.2. Manyetik Özellikler

Manyetizmanın temel kaynağı yüklü parçacıkların hareketidir. Dolayısıyla bütün malzemeler atomik yapıları ne olursa olsun bir manyetik özellik gösterirler. Atomik düzeyde manyetizasyonun temel kaynağı elektronların spinleri ve yörüngesel hareketleridir. Yüklü bir parçacığın r yarıçaplı dairesel bir yörüngede hareket etmesiyle bir manyetik moment oluşur.



Şekil 2.3. r yarıçaplı bir çember etrafında hareket eden bir elektron

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi dairesel bir yörüngede hareket eden elektron, bir I akımına sahiptir. Akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\mu = I \cdot A \quad (2.1)$$

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{e\vartheta}{2\pi r} \quad (2.2)$$

Yörünge içindeki alanı $A = \pi r^2$ 'dir. Yörünge açısal momentumu $L = m\vartheta r$ olmak üzere yörünge manyetik momentini için şu ifadeye ulaşılmaktadır:

$$\mu = \left(\frac{e}{2m_e} \right) L \quad (2.3)$$

Yörünge açısal momentumu kesikli ve $\hbar \left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 'ın tam katı olmalıdır. 'h' burada Plank sabitidir. Yörünge açısal kuantum sayısı ($l= 0, 1, 2 \dots$) olmak üzere yörüngesel açısal momentumu:

$$L = l \cdot \hbar \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Buna göre manyetik momentin en küçük ($l=1$) değeri:

$$\mu_B = \frac{e}{2 m_e} \hbar \quad (2.5)$$

olur. Burada μ_B Bohr magnetonu olarak tanımlanır ve değeri $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ 'dir.

2.2.1. Makroskobik boyutta mıknatıslanma

Mıknatıslanma, malzemenin birim hacmindeki net manyetik momentin büyüklüğü olarak tanımlanmaktadır. V hacimli bir malzeme için manyetik moment ifadesi,

$$M = n \cdot \mu \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede, n birim hacimdeki atom sayısını, μ ise her bir atomun manyetik momentini ifade eder.

Malzemenin B_0 gibi bir dış manyetik alan altına konulduğu durumda ise mıknatıslanma şu şekilde:

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (2.7)$$

ifade edilmektedir. Bu eşitlikte ' μ_0 ' boşluğun manyetik geçirgenlik katkısıdır. Malzemelerin uygulanan dış manyetik alana verdikleri tepkiler birbirlerinden farklılık göstermektedir. Dışarıdan uygulanan zayıf bir manyetik alan altında bazı malzemelerde çok güçlü bir düzenlenme gözlenirken, bazılarında ise çok zayıf bir

düzenlenme gözlenmektedir. Bu farklılık malzemelerin sahip olduğu manyetik alınganlıktan (χ) kaynaklanmaktadır.

$$\chi = \frac{M}{B_0} \quad (2.8)$$

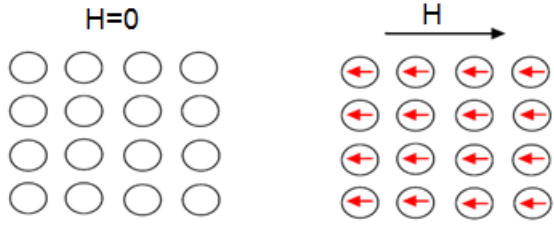
Manyetik alınganlık, uygulanan manyetik alana tepki olarak malzemedeki oluşan mıknatıslanma derecesini belirten birimi olmayan bir orantı sabitidir. Manyetik alınganlık malzemenin hangi türde olduğunu belirlemede kullanılan önemli bir niceliktir. Manyetik alınganlığı negatif olan malzemeler diamanyetik malzemeler olarak nitelendirilirken, pozitif olan malzemeler ise paramanyetik veya ferromanyetik malzemeler olarak nitelendirilmektedirler.

2.2.2. Malzemelerin Manyetik Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Doğada bulunan tüm malzemeler, sahip oldukları atomik yapılarına ve sıcaklıklarına bağlı olarak manyetik özellik gösterirler. Malzemenin manyetik davranışı, elektronların yörüngesel ve spin hareketlerinin durumuna ve elektronların birbirleriyle olan etkileşimine bağlıdır. Malzemelerin manyetik davranışları diamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma olmak üzere beş ana grupta toplanabilir.

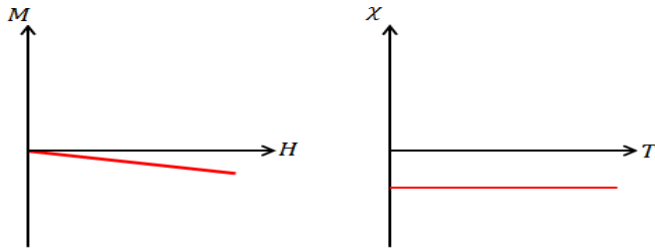
2.2.2.1. Diamanyetizma

Diamanyetik malzemelerdeki atomlar net bir manyetik momente sahip değildir. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında, Lenz kanununa göre diamanyetik malzeme içerisinde uygulanan alana zıt yönde indüklenme akımı oluşur. Diamanyetik malzemedeki bulunan manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana bağlı değişimi Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Diamanyetik malzemede, manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana bağlı değişimi

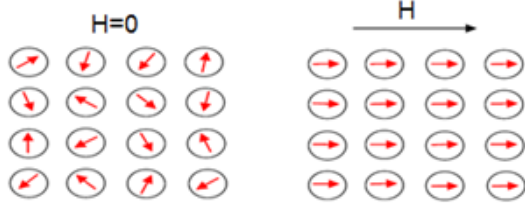
Diamanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları (χ) negatiftir. Diamanyetik bir malzemenin dışarıdan uygulanan manyetik alanla mıknatıslanmasının nasıl değiştiği ve malzemenin alınganlığının sıcaklıkla olan ilişkisi Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Diamanyetik bir malzemenin (M-H) ve ($\chi - T$) grafiği

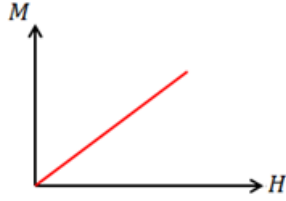
2.2.2.2. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler net bir manyetik momente sahip olup, örgü içerisinde belirli sıcaklıklarda rastgele yönelmişlerdir ve paramanyetik malzemenin mıknatıslanması oldukça küçük değerdedir. Manyetik alan uygulandığı zaman, rastgele yönelmiş olan manyetik momentler, uygulanan manyetik alan doğrultusunda yönelirler (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Paramanyetik malzemede bulunan manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana bağlı değişimi

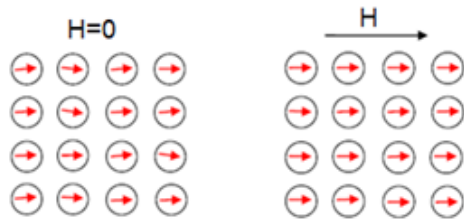
Uygulanan dış manyetik alan daha fazla atomik manyetik momenti düzenleyeceğinden manyetik alanın şiddeti arttıkça malzemenin mıknatıslanma değeri de artar.



Şekil 2.7. Paramanyetik bir malzemenin (M-H) grafiği

2.2.2.3. Ferromanyetizma

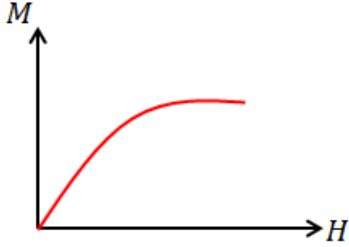
Ferromanyetik bir malzemede her bir atom net bir manyetik momente sahiptir. Ferromanyetik malzemede bulunan manyetik momentlerin manyetik alan altında yönelimi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Ferromanyetik malzemede bulunan manyetik momentlerin uygulanan manyetik alana bağlı değişimi

Ferromanyetik malzemeler Curie sıcaklığının (T_c) altında kalıcı mıknatıslık özelliği gösterirken, Curie sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda paramanyetik özellik

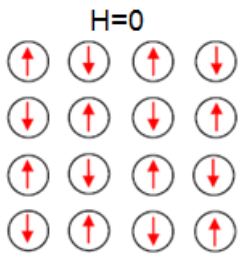
gösterirler. Ferromanyetik malzemelerin, manyetik alınganlıkları büyük ve pozitifdir. Ferromanyetik bir malzemenin mıknatıslanmasının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Ferromanyetik bir malzemenin (M-H) grafiği

2.2.2.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetizma kuramı ilk defa Néel tarafından ortaya atılmıştır. Antiferromanyetik malzemeler birbirlerine yok edecek şekilde paralel manyetik momente sahiptirler (Şekil 2.10) ve bu yüzden bu malzemelerde kendiliğinden net bir mıknatıslanmaya gözlenmez. Antiferromanyetik malzemeler, tüm sıcaklıklarda düşük alınganlık değerlerine sahiptirler ve sıcaklıkla alınganlığın değişimi bir kritik sıcaklıkta, T_N Néel sıcaklığında, maksimum değerine ulaşır. Néel sıcaklığı altında malzeme antiferromanyetik davranış gösterirken, Néel sıcaklığının üstünde paramanyetik davranış gösterir.

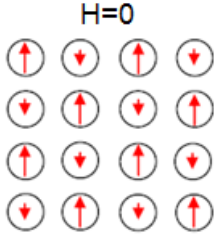


Şekil 2.10. Antiferromanyetik malzemedeki bulunan manyetik momentlerin düzenlenimi

2.2.2.5. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler zıt yönde, farklı büyüklükte ve paralel manyetik momente sahiptirler. Bileşke manyetik moment ise, zıt yöndeki manyetik

momentlerin farkına eşittir. Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik olmaktadır.



Şekil 2.11. Ferrimanyetik malzemede bulunan manyetik momentlerin düzenlenimi

2.3. Heusler Alaşımları

Heusler tipi alaşımlar ilk defa 1903 yılında Friedrich Heusler [16] tarafından bulunmuştur. Friedrich Heusler CuMn alaşımına 3. grup elementlerden olan alüminyum ilave ederek ilk Heusler tipi alaşımı Cu_2MnAl intermetalik bileşiminde üretmiştir. Heusler tipi alaşımların en önemli özelliği alaşımı oluşturan elementlerin, alaşımda bir araya geldiklerinde ferromanyetik özelliklerinin değişebilmesidir. Heusler alaşımların kristal yapılarını anlamak için ilk çalışma 1929 yılında Potter tarafından [17] Cu_2MnAl Heusler alaşımı üzerine yapılmıştır. Potter, X-ışını ölçümü çalışması ile bu alaşımların yüzey-merkezli kübik (ymk) süper örgüsünde düzenlendiğini ortaya koymuştur. Daha sonrasında ise Bradley ve Rodgers [18], Cu_2MnAl Heusler alaşımını ayrıntılı biçimde incelemişler ve bu alaşımın, kimyasal düzenlenme ve manyetik özelliklerinin birbirine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bir Heusler alaşımı olan Ni_2MnGa [19] alaşımında, şekil hafıza etkisinin gözlenmesi ve $NiMnSb$ [20] alaşımında yarı-metalik ferromanyetizma özelliğinin keşfinden sonra, Heusler alaşımları ilgi çeken alaşımlar haline gelmiştir.

2.3.1. Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

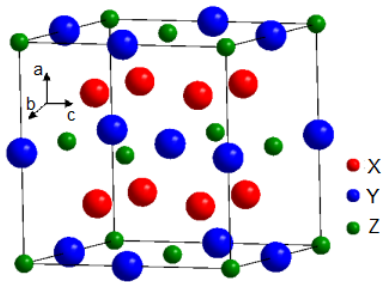
Heusler alaşımları kristal yapı olarak ikiye ayrılırlar. Bunlar; X_2YZ kompozisyonunda ve $L2_1$ hacim-merkezli kübik (hmk) yapıda düzenlenen tam-Heusler alaşımları ile XYZ kompozisyonunda ve $C1_b$ hacim-merkezli kübik yapıda düzenlenen yarı-Heusler alaşımlarıdır.

Burada X atomu geçiş metallere Ni, Co, Fe veya Mn olabilirken, ikinci geçiş metali olan Y atomu Mn, Cr, Ti ve Z atomu da yarı-metal ya da manyetik olmayan metallere (Z = Al, In, Sn, Sb). Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları Şekil 2.12’de gösterilmektedir.

H																		Z	He
Li	Be																		
Na	Mg																		
K	Ca	Sc	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr																		
Cs	Ba																		
Fr	Ra																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

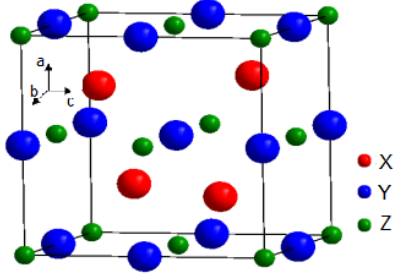
Şekil 2.12. Heusler alaşımlarını oluşturan elementlerin temel kompozisyonları [19]

L2₁ birim hücresi: 4 tane yüzey-merkezli kübik alt örgünün iç içe geçmesiyle oluşur. X alt örgüsü (0, 0, 0) veya (1/2, 1/2, 1/2)’de, Y alt örgüsü (1/4, 1/4, 1/4)’te, Z alt örgüsü ise (3/4, 3/4, 3/4)’te yer almaktadır.



Şekil 2.13. L2₁ birim hücresi

C1_b birim hücresi: 3 tane yüzey-merkezli kübik alt örgünün iç içe geçmesiyle oluşur. Başka bir deyişle yarı-Heusler tipi alaşımlar; dört tane ymk alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerden üçü X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü boş kalır.



Şekil 2.14. C1_b birim hücresi

2.3.1.1. Heusler Alaşımlarının Önemi

Bir Heusler alaşımı olan Ni₂MnGa [19] alaşımında, şekil hafıza etkisinin gözlenmesi ve NiMnSb [20] alaşımında yarı-metalik ferromanyetizma özelliğinin keşfinden sonra, Heusler alaşımları ilgi çeken alaşımlar haline gelmiştir.

Yarı-Heusler alaşımlarında bir spin yönünde bant aralığı diğer spin yönünde ise metalik özellik gözlenir. Bu özelliklerinden dolayı spin-kutuplu taşıma için bu alaşımlar önemli hale gelmişlerdir. Heusler alaşımlarının başlıca uygulama alanları; manyetik sensörler, manyetik hafızalar, spintronik ve spin-elektronik sistemleridir. Bunun yanı sıra, tünelleme manyetik direnç, spin enjeksiyon cihazlarının ve polarize ışık yayan LED üretiminde de kullanılmaktadır.

Heusler Alaşımlarının sergiledikleri ilginç yapısal ve manyetik özelliklerden bazıları şu şekilde özetlenebilir;

- 1) Şekil Hafıza Özelliği,
- 2) Manyetik Şekil Hafıza Özelliği
- 3) Manyetokalorik (Manyetik Soğutma) Özelliği
- 4) Spintronik Özelliği

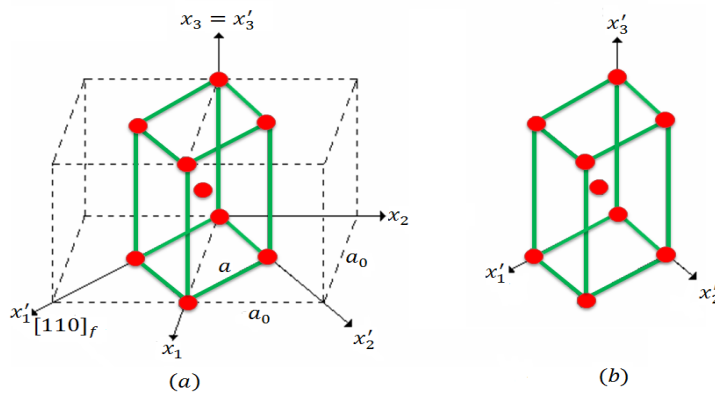
2.3.2. Martensite Faz Geçişi

Madde içerisinde denge halindeki bir fazın, termal etki ya da dışarıdan uygulanan mekaniksel zorlamalar ile başka bir faza geçiş olayına faz dönüşümü denir. Alaşımın yapısındaki atomlar, faz dönüşümü sırasında yer değiştirirler. Bu yer

değiştirme sırasında atomların komşulukları değişirse difüzyonlu, atomların komşulukları değişmez ise difüzyonsuz faz dönüşümü oluşur. Metal ve metal alaşımları, atomlarının yer değiştiremeyecek kadar hızlı bir şekilde ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında difüzyonsuz faz dönüşümü gösterirler. Bu tür bir oluşum martensite faz geçişi olarak tanımlanır. Martensite faz geçişi, Alman bilim adamı A. Martens tarafından çeliklerin mikro yapısında keşfedilmiştir [21].

Martensite faz geçişi, birinci dereceden yapısal faz dönüşümü olup austenite (ana) faza dışarıdan uygulanan sıcaklık ve zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensite (ürün) fazın elde edilmesi olayıdır. Faz geçişi sırasında atomlar, kendi atomları arasındaki mesafeden daha kısa mesafelerde hareket ederler.

Austenite-martensite faz geçişinin ilk kristalografik modellemesi Bain tarafından 1924 yılında yapılmıştır. Bu modellemede, martensite faz geçişinde kristal örgünün belli bir deformasyona uğradığı ifade edilir. Yüzey merkezli kübik (ymk) yapıya sahip olan atomlar, difüzyonsuz olarak cisim merkezli kübik (cmk) veya cisim merkezli tetragonal (cmt) yapıya geçmektedir.

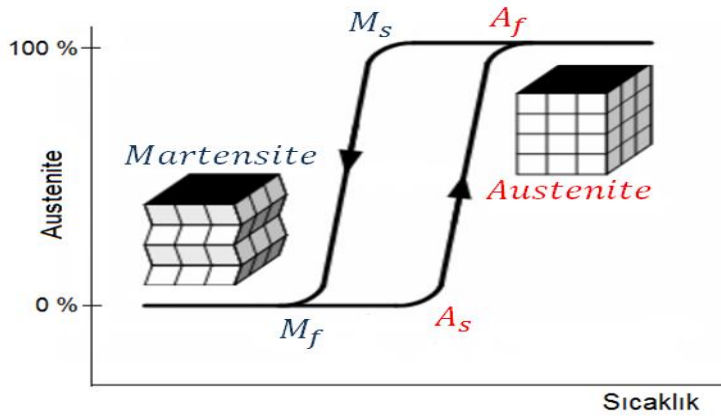


Şekil 2.15. Bain modeline göre yüzey merkezli kübik yapının (ymk), cisim merkezli tetragonal (cmt) yapıya dönüşümü, a) ymk birim hücresi, b) cmt birim hücresi

Bain modeline göre Şekil 2.15'te görülen yüzey merkezli kristal yapıya sahip atomlar arasındaki uzaklıklar x'_1 , x'_2 eksenleri üzerinde belirli bir oranda artarken x'_3 ekseninde aynı oranda azalarak hacim merkezli tetragonal yapıya geçebilir. Bain modeli ymk→cmk dönüşümleri için genel bir model olarak kabul edilmektedir [22]. Bain modeline göre; kristal hücre eksen uzunlukları birbirine eşit

($a=b=c$) ise cmk, $a=b$ ve $c=\sqrt{2}a$ ise ymk birim hücreleri tanımlanmaktadır. Böylece ymk→cmk dönüşümü sadece ymk hücrenin c/a oranındaki değişimle gösterilebilir. Kristal hücrenin hacminin sabit olduğu düşünülerek, $c/a=\sqrt{2}$ durumu ymk yapıyı, $c/a=1$ durumu ise cmk yapıyı karakterize etmektedir [23].

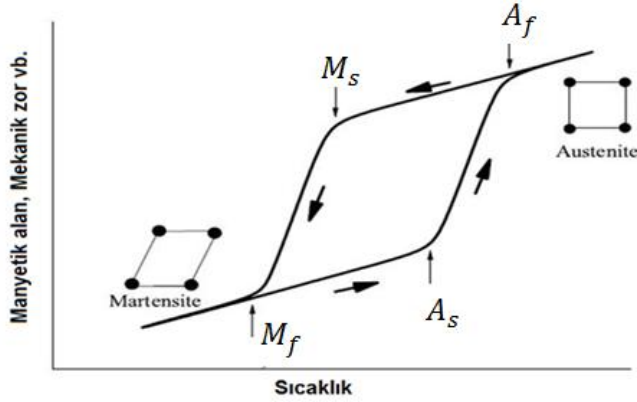
Austenite yapı termodinamik denge sıcaklığından itibaren hızla soğutulursa kritik bir sıcaklıktan sonra, austenite yapı içerisinde martensite yapı oluşmaya başlar. Bu sıcaklığa “martensite başlama sıcaklığı (M_s)” denir. M_s 'de başlayan dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve sonlanır. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa “martensite bitiş sıcaklığı (M_f)” denir. Martensite fazdaki örneğin ısıtılması durumunda ise kritik bir sıcaklık değerinden itibaren austenite yapı tekrar oluşmaya başlar. Bu sıcaklık değeri “austenite başlama sıcaklığı (A_s)” olarak adlandırılır. Örneğin tamamen austenite yapıya dönüştüğü sıcaklığa ise “austenite bitiş sıcaklığı (A_f)” denir. Sıcaklığa bağlı olarak, kristal yapıdaki değişim ve dönüşüm sıcaklıkları Şekil 2.16' da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Kristalografik yapının sıcaklığa bağlı olarak değişimi [24]

Martensite faz geçişinin karakteristik bir özelliği, dönüşüm sırasında histeresis gözlenmesidir. Bu histeresinin nedeni ise, her alaşımın katılma sıcaklığının birbirinden farklı olması ve martensite faz geçişinin belirli bir sıcaklık aralığında tamamlanmasıdır. Çeşitli fiziksel parametrelerin (zor, mıknatıslanma, elektriksel iletkenlik gb.) sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.17' deki gibi şematik olarak ifade edilebilir. Isıtma yönünde, austenite başlangıç (A_s) ve bitiş (A_f) sıcaklığı, soğutma yönünde

de martensite başlangıç (M_s) ve bitiş (M_f) sıcaklığı, grafikte gösterildiği gibi tespit edilebilir.



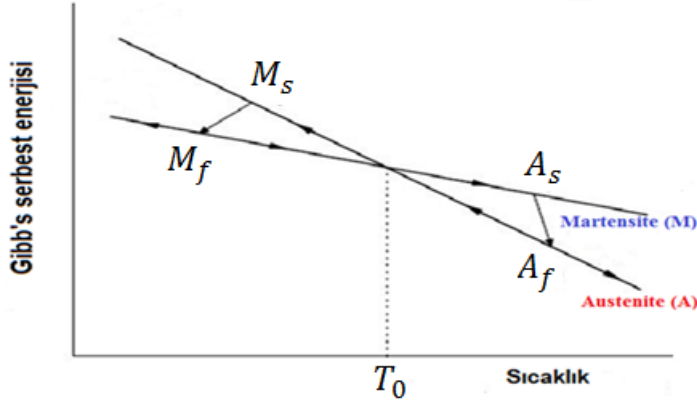
Şekil 2.17. Isıtma ve soğutma yönünde, Martensite faz geçişinde fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlılığı (Martensite faz dönüşümünün karakteristik sıcaklıkları oklar ile gösterilmiştir.)

Martensite faz geçişleri, ısı esnek ve ısı esnek olmayan geçişleri olmak üzere ikiye ayrılır. Isıl esnek martensite faz geçişi sırasında, austenite fazda iken sıcaklık düşürüldükçe, martensite plakaları oluşmaya ve büyümeye başlar. Tamamen martensite faza dönüşüm gerçekleştikten sonra sıcaklığın yükseltilmesiyle plakalar kaybolmaya başlar ve austenite faz elde edilir. Burada dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulanması gerekmektedir. Isıl esnek olmayan faz geçişi, soğutma işlemi sırasında ani bir patlama reaksiyonuyla atermal olarak austenite faz içinde yayılarak gerçekleşmektedir [25]. Burada oluşan martensite yapı sıcaklığın azalmasıyla büyümmez, fakat yeni martensite bölgeleri oluşur [26].

2.3.2.1. Martensite Faz Geçişinin Termodinamiği

Termodinamikte minimum enerji kuralına göre; sistem en düşük serbest enerjiye sahip olduğu durumu tercih eder. Şekil 2.18'de austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensite faz geçişi ile ilişkisi görülmektedir. T_0 denge sıcaklığında iki fazın serbest enerjileri birbirine eşittir. T_0 denge sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda, austenite fazın serbest enerjisi

daha küçük olduğundan minimum enerji kuralına göre austenite faz daha karardır. T_0 denge sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ise, martensite fazın serbest enerjisi daha küçük olduğundan, martensite faz daha karardır. $(T_0 - M_s)$ sıcaklık farkı, fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi, bu enerji de dönüşüm için gerekli sürücü kuvveti doğurur.



Şekil 2.18. Austenite ve martensite fazın kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklık ve martensite faz geçişi ile ilişkisi [27]

2.3.3. Şekil Hafıza Özelliği

Malzeme biliminde uygun bir prosedür ile gerçek şekline veya boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahip malzemeler, şekil hafıza alaşımları olarak adlandırılırlar. Şekil hafıza olayı, martensite fazdayken sıcaklık, basınç ve manyetik alan gibi dış bir uyarının etkisi ile deforme edilen alaşımların, sahip oldukları ilk şekillerini hafızasında koruyarak, uyarılar ortadan kaldırıldıktan sonra gerçek şekillerine veya boyutlarına geri dönebilmesi olarak tanımlanmaktadır. Şekil hafıza alaşımlarının temel karakteristikleri, kritik geçiş sıcaklığının altında ve üzerinde iki farklı şekil veya kristal yapıya sahip olmalarıdır.

Şekil hafıza olayı, ilk kez 1932 yılında Chang ve Read [28] tarafından AuCd alaşımlarında gözlenmiş, daha sonra 1938 yılında pirinç malzemede de bu etkinin olduğu görülmüştür. AuCd alaşımlı bir çubukta şekil hafıza etkisinin 1951 yılında tespit edilmesinden sonra 1962' de Buehler [29] ve arkadaşları tarafından eş-atomlu nikel-titanyum alaşımlarda şekil hafıza etkisi belirlenmiştir. Bunun sonunda

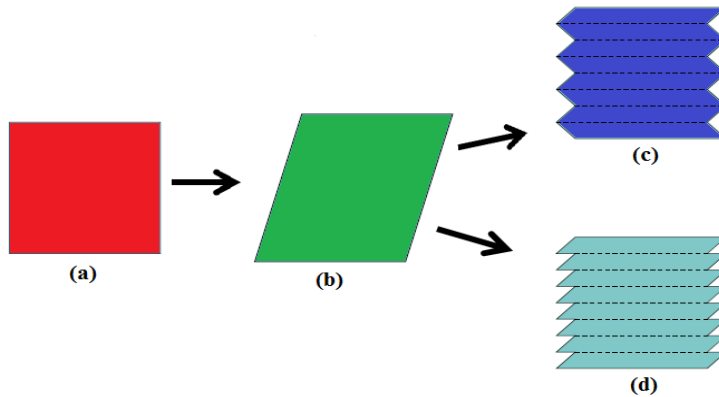
şekil hafıza özelliği gösteren alaşımların ticari kullanımlarına ve metalurjik araştırmalarına hız verilmiştir.

Şekil hafıza etkisi tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere iki şekilde olmaktadır. Malzemenin sadece ısıtma ile austenite faza geçmesi tek yönlü, ısıtma ile austenite faza geçtikten sonra soğutma ile tekrar martensite faza geçiş yapması ve bu işlemin birçok kez tekrar edilebilmesi ise çift yönlü şekil hafıza etkisi olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.19). Çift yönlü etki, malzemenin işlenmesi sırasında mekanik, ısıl işlemler ve bu işlemlerin kontrolü ile mümkün olmaktadır [30].



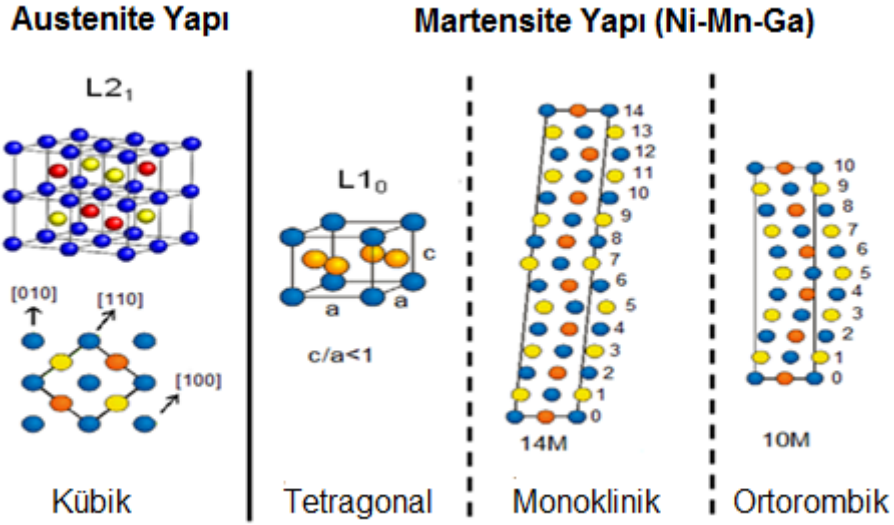
Şekil 2.19. Şekil hafıza etkisinin şematik gösterimi

Şekil hafıza alaşımlardaki dönüşümün kristalografik açıdan tersinirliği, ısıl esnek dönüşümün veya martensite faz dönüşümünün belirgin bir özelliğidir. Bundan dolayı şekil hafıza olayı, ısıl esnek martensite faz dönüşümü gösteren alaşımlarda ortaya çıkar [31].



Şekil 2.20. Martensite geçişlerde ikizlenmenin gösterimi

Şekil hafıza alaşımları, dönüşüm sıcaklığının altında ikizlenme ya da kayma mekanizmalarıyla deforme edilebilirler. Şekil 2.20(a)'da dönüşüm sıcaklığının altındaki şekil hafıza alaşımı, deforme edilirse Şekil 2.20(b)'de yer alan yapıya dönüşür. Bu deformasyon, Şekil 2.20(c)'deki gibi ikizlenme ya da Şekil 2.20(d)'deki gibi kayma şeklinde gerçekleşebilir. Deforme edilmiş malzeme ısıtıldığında, eski haline döner ve deformasyon ortadan kalkar.



Şekil 2.21. Martensite yapılarının gösterimi [32]

Malzeme austenite fazda iken sıcaklığın azalmasıyla yapı deformasyona uğrar ve martensite faza geçiş başlar. Austenite durumda L₂₁ kübik yapısında olan malzeme, martensite durumda tetragonal, ortorombik veya monoklinik yapılarda olabilir. Martensite durumda hangi yapıya geçiş olacağı Z atomu konsantrasyonuna bağlıdır. Z atomu konsantrasyonunun az olduğu durumlarda geçiş genellikle L₂₁-L₁₀ yapıları arasında olur. Z atomu konsantrasyonunun fazla olduğu durumlarda ise, tetragonal yapı ile bağlantılı olarak “değişen (modulated) yapılar” oluşur. Bu yapılardan en yaygın olanı 5M ve 7M yapılarıdır. 5M ve 7M yapıları bazen 10M ve 14M yapıları olarak da adlandırılır (Şekil 2.21).

2.3.3.1. Şekil Hafıza Alaşımlarının Endüstriyel Uygulamaları

Endüstride ticari değere sahip, NiTi ve bakır esaslı alaşımlar olmak üzere iki tür alaşım bulunmaktadır. Bu alaşımlar ile yapılan ürünler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu alanlardan ve ürünlerden bazıları şu şekildedir; medikal alanında; diş telleri, mikro cerrahi aletlerinde, kemik plakalarda, havacılık endüstrisinde; konnektörlerde, hidrolik sistemlerde, aksesuarlarda ve manevra sistemlerinde, otomotiv endüstrisinde; fanlarda, termostatta, hidrolik sistemlerde, yüksek basınçta sızdırmazlık elemanlarında, bunların yanı sıra gözlük çerçevelerinde, antenlerde, sensörlerde şekil hafıza alaşımları kullanılmaktadır.

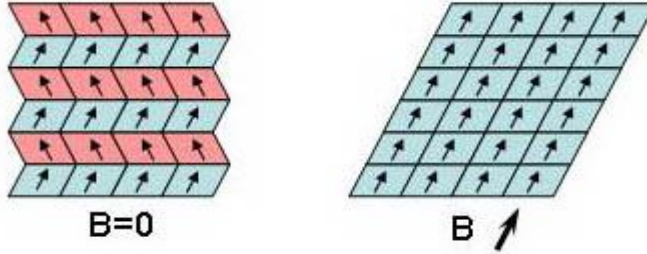
2.3.4. Heusler Alaşımlarının Manyetik Özellikleri

Heusler alaşımları, ilginç manyetik özelliklere sahiptirler. X_2YZ ya da XYZ kompozisyonundaki Heusler alaşımlarında, manyetik özellikleri Y konumunda bulunan element belirler. Y konumunda manyetik elemente sahip olan Heusler alaşımların büyük çoğunluğu zayıf bir manyetik alanda ferromanyetik olarak düzenlenir. Ferromanyetizmanın kararlı olmasını sağlayan, en yakın komşu olan X ve Y atom konumlarındaki spinler arasındaki güçlü ferromanyetik değiş-tokuş etkileşimleridir [33]. X konumunda manyetik olmayan bir atom bulunursa bu durumda, Y atomlarının spinleri arasında, manyetik olmayan Z atomlarının yardımıyla gerçekleşen hibritleşmeden dolayı zayıf süper değiş-tokuş etkileşmesi gerçekleşecektir. Bu da Z atomlarının hem mıknatıslanma değerinde hem de manyetik düzenlenimde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

2.3.4.1. Manyetik Şekil Hafıza Özelliği

Şekil hafıza özelliğini, manyetik alan uygulandığında gösteren alaşımlara manyetik şekil hafıza alaşımları denir. Bu alaşımlarda deformasyona sebep olan uygulanan dış manyetik alandır. Martensite fazda ikizlenmiş yapıda bulunan malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, yapıdaki manyetik momentler uygulanan manyetik alan doğrultusunda yönelirler. Sonuç olarak ikizlenmiş yapılar ortadan kalkarak tek bir varyant elde edilir (Şekil 2.22). Eğer manyetik alan tersine

çevrilirse, malzeme ilk şekline geri döner. Bu özelliği gösteren alaşımlar, manyetik şekil hafıza alaşımları olarak adlandırılır. Deformasyona uğramış alaşım austenite duruma kadar ısıtılırsa, şekil hafıza özelliğinden dolayı martensite faza geçer ve sahip olduğu ilk şekline geri döner.



Şekil 2.22. Manyetik şekil hafıza etkisi

Manyetik şekil hafıza özelliği ilk olarak 1997 yılında Ullakko ve grubu tarafından Ni_2MnGa tek kristalinde gözlenmiştir. Daha sonrasında yapılan çalışmalarda, Ni_2MnGa tek kristalinde, oda sıcaklığı yakınlarında manyetik alanla indüklenen zorlanma değerinin %10 olduğu bulunmuştur [5].

Manyetik alanla elde edilen şekil hafıza etkisi, sıcaklıkla elde edilen şekil hafıza etkisine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlardan en önemlileri; manyetik alanla elde edilen şekil deformasyonu, sıcaklıkla elde edilen deformasyona göre daha fazladır ve daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Böylece kısa sürede, daha büyük etki gözlenmiş olur.

2.3.5. Ni-Mn Tabanlı Heusler Alaşımlarının Yapısal Özellikleri

Manyetik şekil hafıza etkisinin Ni_2MnGa alaşımında keşfedilmesiyle Ni-Mn tabanlı alaşımlar önemli hale gelmiştir [34]. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımları, austenite durumda $L2_1$ kübik yapısındadır. Stokiyometrik kompozisyonlarda, Ni atomu 8c, Mn atomu 4a, Z atomu ise 4b pozisyonlarına yerleşir. Martensite faz geçişinden sonra simetride meydana gelen azalmalardan dolayı martensite durumunda, tetragonal ya da modulated yapılara geçiş gözlenir. $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ (Z: Ga, In, Sn, Sb) Heusler alaşımlarında kristal yapı kompozisyona bağlıdır. X değerinin düşük

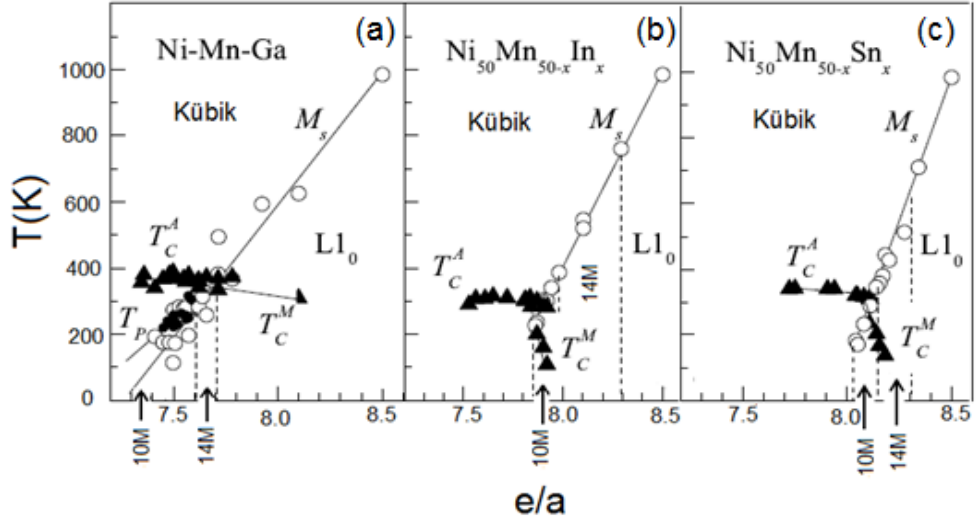
olduğu kompozisyonlarda genellikle martensite faz geçişi $L2_1$ kübik yapısından $L1_0$ tetragonal yapıyadır. x değerinin büyük olduğu kompozisyonlarda ise martensite durumda farklı kristal yapılar ile karşılaşılabılır. $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ (Z: Ga, In, Sn) Heusler alaşımları martensite faz geçişi sonrası 10M veya 14M monoklinik yapıya dönüşürken, $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ (Z: Sb) Heusler alaşımlarında 10M monoklinik yapı yerine 4O ortorombik yapıya geçiş gözlenir [27] .

Heusler alaşımların yapısı ve özellikleri üzerine değerlik elektron sayısı önemli rol oynar. Bu değer alaşımda atom numarası başına düşen değerlik elektron sayısını gösterir. e/a oranı; $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ (Z: Ga, In, Sn, Sb) Heusler alaşımları için Ni ve Mn için son yörüngesindeki d ve s orbitallerinde bulunan elektronların, Z elementi için ise s ve p orbitallerinde bulunan elektronlarının toplamının, bu elementlerin kompozisyondaki ağırlıkça yüzdeleri ile çarpımlarının toplanması ile hesaplanır. Örneğin Z elementi için In atomu seçilirse, $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ Heusler alaşımı için e/a oranı şu şekilde hesaplanır;

$$e/a = \frac{10 \times (\text{Ni at. \%}) + 7 \times (\text{Mn at. \%}) + 3 \times (\text{In at. \%})}{100} \quad (2.9)$$

Şekil 2.23'te Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarında, e/a oranına göre kübik yapının hangi yapıya dönüşeceği gösterilmiştir. Bunun yanı sıra austenite fazın Curie sıcaklığı (T_c^A), martensite fazın Curie sıcaklığı (T_c^M), ve martensite başlangıç sıcaklığı (M_S) ile e/a oranı arasındaki ilişki grafikten görülmektedir. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarında, M_S sıcaklığı e/a oranı ile doğrusal olarak değişmektedir.

Artan e/a oranı ile kübik yapı \rightarrow 10 M \rightarrow 14 M \rightarrow L10 yapılarına dönüşmektedir. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımları, yüksek sıcaklıktaki kübik austenite fazdan düşük kristal simetriye sahip düşük sıcaklıktaki martensite faza geçiş göstermektedirler.

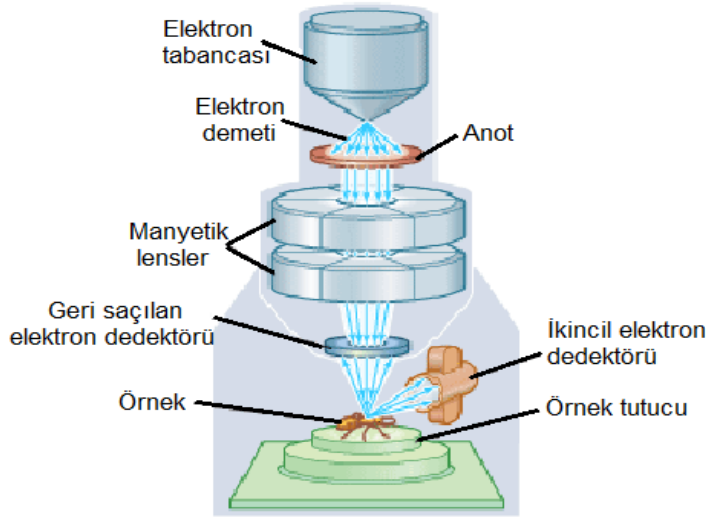


Şekil 2.23. Ni-Mn-Z Heusler alaşımlarına ait faz diyagramı, (a) Z=Ga, (b) Z=In, (c) Z=Sn (Üçgen ve daireler manyetik ve martensite faz dönüşüm sıcaklıklarını ifade etmektedir.) [35]

2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemenin üzerine yüksek enerjili elektron demeti göndererek, malzemenin yüzey morfolojisi, türdeşliği ve kompozisyonu hakkında bilgi veren ve örneğe ait görüntülerin elde edildiği bir sistemdir. Bu bilgiler üç farklı dedektör ile elde edilir. Geri saçılan elektron detektörü (BSD) malzemenin türdeşliğini göstermekte, ikincil elektron detektörü (SE) malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermekte ve enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) ise malzemeyi oluşturan atomların alaşımdaki % atomik ağırlıklarını ve oranlarını vermektedir.

SE ve BSD detektörleri sadece görüntü ile analiz olanağı verirken, EDX birimi sayısal analiz yapmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu şematik olarak Şekil 2.24'de gösterilmiştir.

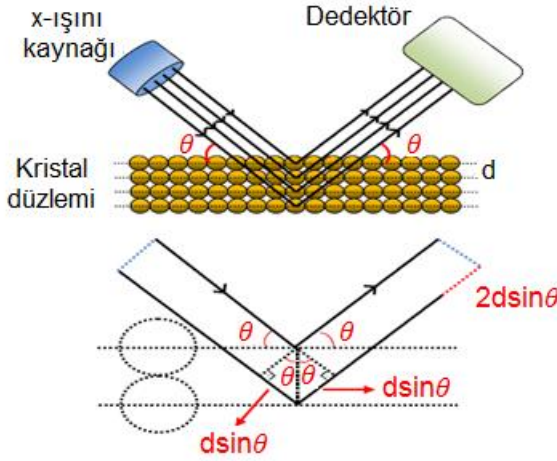


Şekil 2.24. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi [36]

2.5. X-ışını Toz Kırınımı (XRD)

X-ışını toz kırınımı, kristal yapı analizlerinde kullanılan bir yöntemdir. Alman fizikçi Von Laue yaptığı deneylerle, x-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına uğradığını ortaya koymuştur. İngiliz fizikçi W. L. Bragg tarafından da kristalde meydana gelen kırınım olayı açıklanmıştır. Malzemeye gönderilen x-ışının dalga boyu malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu zaman, x-ışını malzemenin düzlemlerinde yer alan atomlar tarafından kırınımına uğramaktadır. Buna göre, paralel örgü düzlemlerinin arasındaki uzaklık 'd', gelen ve yansıyan ışının düzlemlerle yaptığı açı 'θ' ise, komşu iki düzlemden saçılan ışınlar arasında yol farkı oluşur. Yapıcı bir girişimin olabilmesi için, bu ardışık iki düzlemden saçılan ışınların arasındaki yol farkının, dalga boyunun (λ) tam katı olması gerekmektedir. Buradan Bragg Yasası,

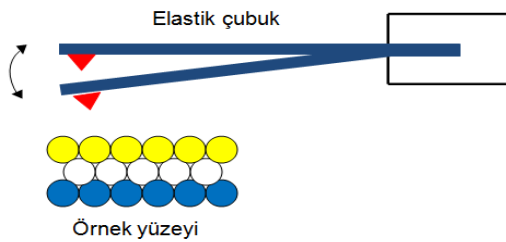
$2d \sin\theta = n\lambda$ şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.25. Kristal düzlemlerinden x-ışınlarının saçılması

2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

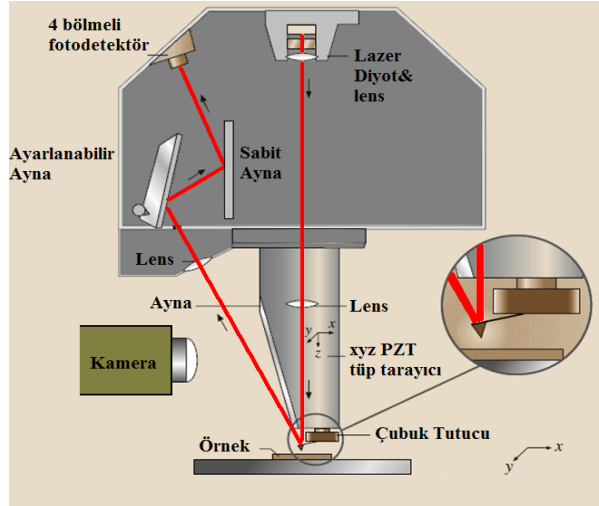
1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber tarafından icat edilen atomik kuvvet mikroskobu taramalı uç mikroskopları ailesindedir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey topografisi angstrom seviyesinden 100 mikrona kadar görülebilir. AFM’de kullanılan uçların, boyu 5 μm ’den daha kısa, yarıçapı ise 10 nm’den daha küçük olmalı ve sivri uçlu olmalıdır. Uçun sabitlendiği çubuğun boyu ise genellikle 100-500 μm uzunluğundadır. Uç ile örnek arasındaki etkileşme kuvvetleri, çubuğun bükülmesine veya sapmasına neden olur.



Şekil 2.26. AFM’nin şematik gösterimi

Atomik kuvvet mikroskobunda, (Şekil 2.27) lazer diyottan çıkan ışın, prizma ve lenslerden geçerek piezoelektrik tüp tarayıcıya gelir. Piezoelektrik tüp tarayıcı içinde bulunan lensler ile ışın odaklanarak çubuğun arka yüzeyine gelir. Daha sonra ışın, lenslerden ve aynalardan geçerek 4-bölmeli konuma duyarlı fotodedektöre gelir. Fotodedektöre gelen ışın, örnek yüzeyi üzerinde tarama

yapılmaya başlanmadan önce referans konumuna ayarlanır. Tarama sırasında, örnek yüzeyi ile uç arasındaki etkileşimlerden dolayı çubuk ve buna bağlı olarak da ışın sapar. Fotodedektöre gelen ışının, referans noktasına göre konumu değişir ve fotodedektör daha fazla akım üretir. Akımdaki bu değişim ile çubuktaki sapma değeri belirlenerek topografi görüntüsü elde edilir [37].



Şekil 2.27. Atomik kuvvet mikroskobu tarama başlığı

4 bölmeli konuma duyarlı fotodedektör üzerine düşen lazer ışınının yaptığı sapma miktarı,

A	B
C	D

$$Sapma\ miktarı = \frac{(A + B) - (C + D)}{(A + B) + (C + D)} \quad (2.10)$$

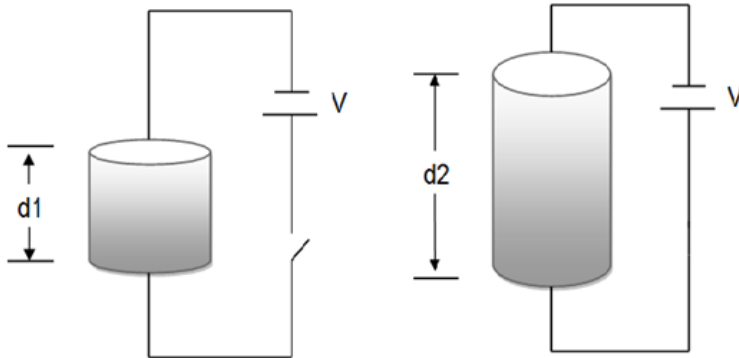
şeklinde hesaplanır.

2.6.1. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Temel Bileşenleri

Atomik kuvvet mikroskobunda 3 temel bileşen bulunur. Bunlar; bilgisayar, kontrol elektroniği ve mikroskop bölümüdür.

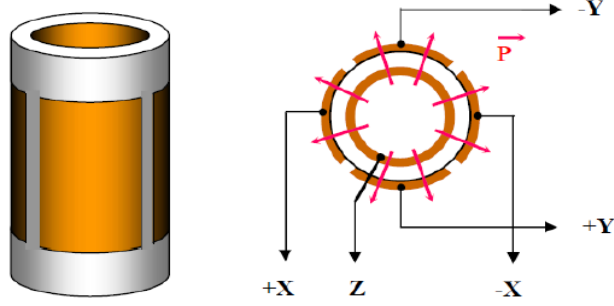
- a) Bilgisayar: Bilgisayarda bulunan mikroskop yazılımı ile görüntü elde edilir ve analizi yapılır.
- b) Kontrol Elektroniği: x-y-z tarayıcısı ve z motoru gibi bileşenleri hareket ettirmek için gerekli olan elektronik sinyallerini üreten ve görüntüleri sayısallaştırarak bilgisayara aktaran kısımdır.
- c) Mikroskop Bölümü: Örneğin konulduğu, x-y-z tarayıcısının ve z motorunun bulunduğu kısımdır.

AFM'de tarayıcı olarak, elektromekanik güç çeviricisi (elektrik potansiyelini mekanik harekete dönüştüren) olan piezoelektrik malzeme kullanılır. Piezoelektrik bir malzemeye gerilim uygulandığında, malzemenin geometrisinde değişiklik elde edilir (Şekil 2.28). Bu değişim, malzemenin geometrisine ve uygulanan gerilime bağlıdır.



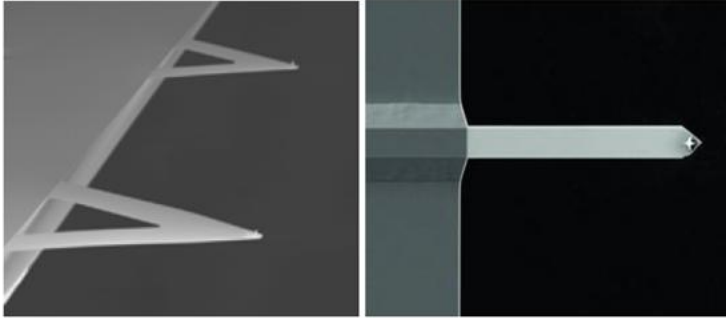
Şekil 2.28. Silindir şeklindeki piezoelektrik malzemenin gerilime bağlı boyut değişimi

Piezoelektrik tarayıcı malzemesi olarak genellikle amorf PdBaTiO_3 kullanılmaktadır. Bu tarayıcılar; disk, çubuk ve boru tipinde bulunmaktadır. Genellikle küçük bir gerilim ile büyük hareketler sağlayan boru tipi piezoelektrik tarayıcılar tercih edilmektedir. Boru tipi piezoelektrik tarayıcılar, iç çeperlerinde sürekli, dış çeperlerinde ise dört bölmeli ince tabakalı elektrotlar bulunan içi boş silindirler. İç ve dış elektrotları arasına gerilim uygulandığında tüpün boyu x, y ve z yönünde değişmektedir [38].



Şekil 2.29. Boru tipi piezoelektrik tarayıcı

AFM'de çubuk ve uç olarak genellikle Si, SiO₂ veya Si₃N₄ kullanılır. Çubuk, silisyum destek üzerindedir. Uçların üretimi için fotolitografi, iyon implantasyonu ve kimyasal aşındırma gibi yöntemler kullanılır. Çubukların arka yüzeylerinden lazerin tam yansıma yapabilmesi için genellikle çubuk, Al veya Au gibi elementler ile kaplanılmaktadır. Kaplama işlemi alınmak istenilen ölçüm kipine göre değişiklik gösterir. Elektriksel ölçüm almak için, TiN, Pt, Mo, Cr gibi malzemelerle kaplama yapılır. Manyetik ölçüm almak için ise CoCr, FeNi, Co gibi malzemeler kaplama için kullanılır. Temel olarak dikdörtgen ve üçgen şekilli olmak üzere iki çeşit çubuk vardır (Şekil 2.30).



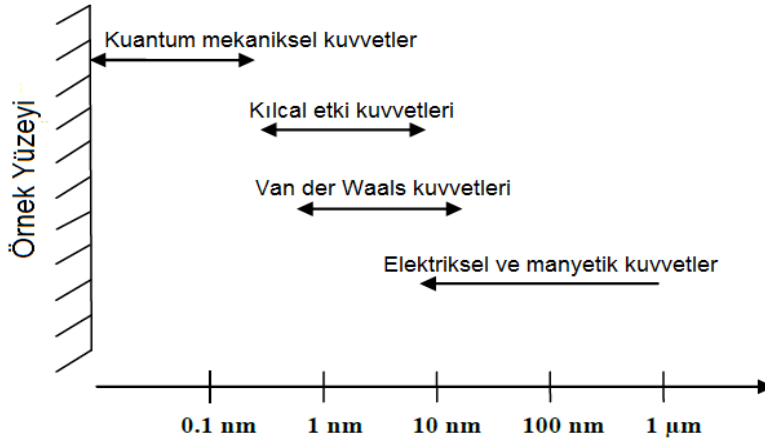
Şekil 2.30. (a) Üçgen, (b) dikdörtgen şekilli çubuk

Daha duyarlı bir ölçüm için kullanılan çubuğun yay sabiti mümkün olduğu kadar küçük olmalıdır. Katı bir plaka için yay sabiti, 3.2 denklemindeki gibi ifade edilir. Burada w çubuğun genişliği, t kalınlığı ve l uzunluğudur. E ise çubuk yapımında kullanılan malzemenin Young modülüdür.

$$k = \frac{E}{4} \frac{\omega t^3}{l^3} \quad (2.11)$$

2.6.2. Uç-Örnek Etkileşmesi

Uç yüzeyi taramak için örneğe yaklaştırıldığında, uçta bulunan atomlar ile örnek yüzeyindeki atomlar arasında etkileşmeler meydana gelirler. Bu etkileşmeler, ucun ve örneğin yapıldığı malzemeye, geometrilerine ve uç ile örnek arasındaki mesafeye göre değişmektedir. Uç ile örnek arasındaki mesafeye bağlı olarak kısa erimli ya da uzun erimli olabilir. Mesafeye bağlı olarak meydana gelen etkileşmeler Şekil 2.31’de verilmiştir.

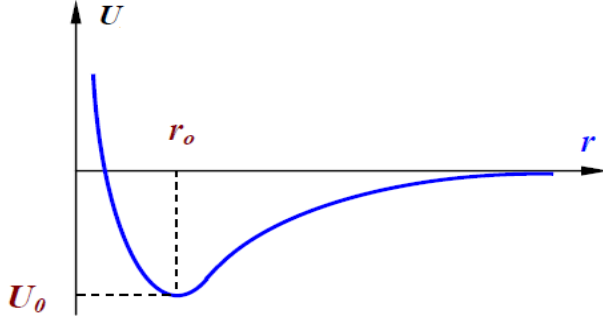


Şekil 2.31. Uç ile örnek arasındaki mesafeye göre etkileşme kuvvetleri

Lennard-Jones potansiyeli (Şekil 2.32) ile atomik kuvvet mikroskopunda uç ile örnek arasındaki etkileşme kuvveti açıklanabilir. Birbirlerinden r kadar uzakta olan iki atomun potansiyel enerjisi 2.12 denklemi ile hesaplanabilir.

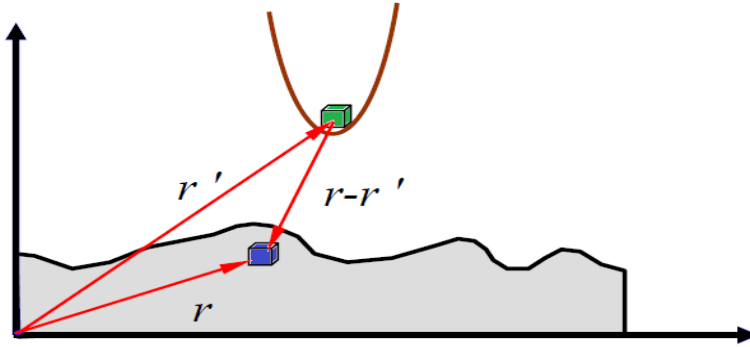
$$U(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (2.12)$$

Denklem 2.12’de verilen ilk terim temelinde dipol-dipol etkileşmelerinin olduğu uzun mesafeli çekici etkileşmelerden, ikinci terim ise Pauli dışarlama ilkesinin sebep olduğu kısa mesafeli etkileşmelerden meydana gelir. r_0 değeri, uç ile örnek yüzeyinde bulunan atomlar arasındaki denge mesafesidir ve bu durumda enerji en düşük değerindedir [38].



Şekil 2.32. Lennard-Jones potansiyeli

Lennard-Jones potansiyeli, örnek ve uç arasındaki etkileşim kuvvetini tahmin etmeyi sağlar. Uç ve örnek arasındaki etkileşim kuvveti, uç ve örnekteki tüm atomların temel etkileşim kuvvetleri eklenerek elde edilebilir.



Şekil 2.33. Uç ve örnek atomları arasındaki etkileşim kuvvetlerini hesaplamak için şematik gösterim

Uç ile örnek arasındaki etkileşim enerjisi şu şekilde ifade edilir:

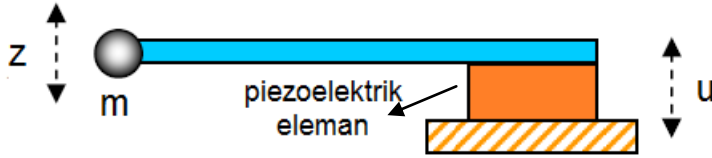
$$W_{u\ddot{o}} = \iint_{V_u V_{\ddot{o}}} U(r-r') n_u(r') n_{\ddot{o}}(r) dV dV' \quad (2.13)$$

Bu ifadede, n_u ve $n_{\ddot{o}}$ uç ve örneğin atom yoğunluğunu ifade eder. 2.13 denkleminin bağı olarak, örnek tarafından uca etki eden kuvvet şu şekilde hesaplanır:

$$\vec{F} = -grad(W) \quad (2.14)$$

2.6.3. Çubuk Dinamiği

Salınım hareketi yapan çubuğun yüzeyle etkileştiği durum ‘Sınırlandırılmış Kütle Modeli’ ile ifade edilir. Şekil 2.34’de ucunda bir kütle bulunan elastik çubuk görülmektedir [38-40].



Şekil 2.34. Ucunda bir kütle bulunan elastik çubuk modeli

Piezoelektrik eleman, çubuğun ω açısal frekansı ile salınım hareketi yapmasına neden olur. Salınım hareketi yapan çubuğun hareket denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$u = u_0 + ae^{i\omega t} \quad (2.15)$$

Bu ifadede u_0 çubuğun ilk konumudur. Ucun salınım hareketi denklemi ise şu şekildedir:

$$z = z_0 + z(t) \quad (2.16)$$

Bu ifadede z_0 çubuğun ilk konumudur. Çubuğun salınımlı hareketinden dolayı uca etki eden kuvvet 2.17 ile ifade edilir. Bu ifadede F_0 çubuğun ilk konumunda etki eden kuvvet değeridir ve yer çekimi kuvveti ve diğer sabit kuvvetleri ifade eder.

$$F = F_0 + F'.z(t) \quad (2.17)$$

F kuvveti etkisindeki hareket denklemi ise şu şekilde ifade edilir:

$$F_0 + F'z(t) = m z''(t) + \gamma z'(t) + k(z - u) \quad (2.18)$$

2.18 denklemindeki $\gamma z'(t)$ ifadesi sönüm kuvvetidir. Sistemin doğal salınım frekansı:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.19)$$

çubuğun kalite faktörü:

$$Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma} \quad (2.20)$$

denge durumunda etki eden kuvvet:

$$F_0 = k (z_0 - u_0) \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. 2.18 denkleminde, 2.15, 2.16, 2.19, 2.20 ve 2.21 ifadeleri yerine yazılırsa:

$$m z''(t) + \frac{\omega_0 m}{Q} z'(t) + k [(z_0 + z(t)) - (u_0 + ae^{i\omega t})] = k(z_0 - u_0) + F'.z(t) \quad (2.22)$$

$$m z''(t) + \frac{\omega_0 m}{Q} z'(t) + z(t) [k - F'] = k.ae^{i\omega t} \quad (2.23)$$

elde edilir. 2.23 denkleminde $(k - F')$ ifadesi yerine k_1 yazılırsa ve bu yay sabitine sahip sistemin frekansı şu şekilde ifade edilir:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{k_1}{m}} \quad (2.24)$$

2.24 ifadesi 2.23 denkleminde yerine yazılırsa;

$$z''(t) + \frac{\omega_0}{Q} z'(t) + z(t) \omega_1^2 = \omega_0^2 ae^{i\omega t} \quad (2.25)$$

ifadesi elde edilir. $z(t)$ ifadesi 2.26 denklemindeki gibi alınarak, 2.25 denkleminin çözümü yapılır.

$$z(t) = \eta e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

2.26 denkleminde, η ifadesi karmaşık genlik değeridir. 2.26 denkleminin birinci dereceden ve ikinci dereceden türevleri alınarak 2.25 ifadesinde yerine yazılırsa η ifadesi:

$$\eta = \frac{akQ\omega_0^2}{-kQ\omega^2 + ik\omega\omega_0 - F'Q\omega_0^2 + kQ\omega_0^2} \quad (2.27)$$

2.27'deki gibi elde edilir. Bu ifadeden $A(\omega)$ titreşim genliği ise:

$$A(\omega) = \frac{aQ}{\sqrt{Q^2 \left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{k_1}{k} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}} \quad (2.28)$$

şeklinde elde edilir.

Sistemin salınımı ile piezoelektrik elemanın salınımı arasındaki faz, 2.26 denkleminde faz farkı eklenerek 2.25 ifadesinde yerine yazılması ile şu şekilde elde edilir:

$$\varphi = \arctan \left(\frac{k\omega\omega_0}{QF'\omega_0^2 + kQ(\omega^2 - \omega_0^2)} \right) \quad (2.29)$$

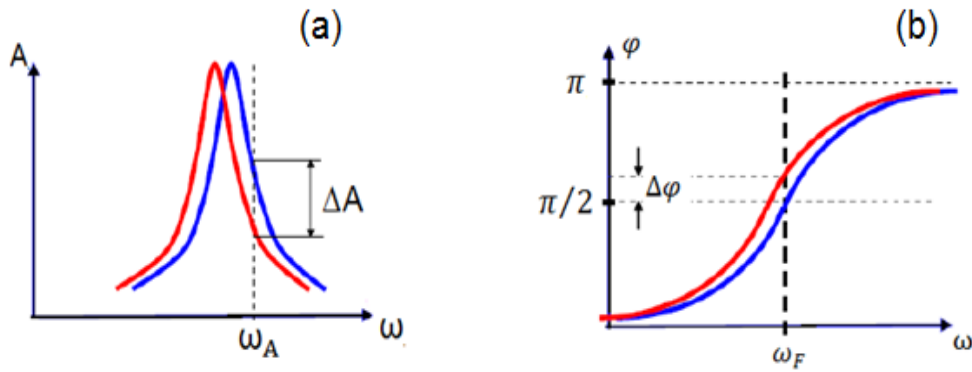
Rezonans durumunda ($\omega_0 = \omega$), $F' < k$ yaklaşımı ile 2.29'deki ifadenin şu şekilde açılımı yapılır:

$$\varphi = \arctan \left(\frac{k}{QF'} \right) \cong \frac{\pi}{2} - \frac{QF'}{k} \quad (2.30)$$

Rezonans durumunda faz farkı $\pi/2$ 'dir. Bu değer tarama öncesi faz farkıdır. Bu durumda:

$$\Delta\varphi = \varphi - \frac{\pi}{2} \cong \frac{QF'}{k} \quad (2.21)$$

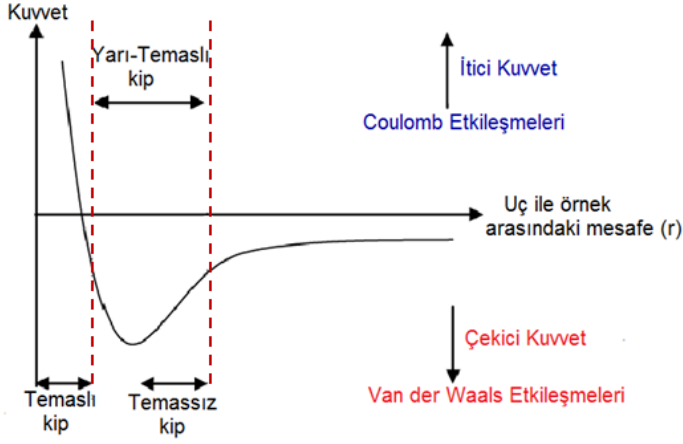
Şekil 2.35'de çubuğun salınım genliğindeki değişim ve salınım fazındaki değişim şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.35. (a) Salınım genliğinin frekansla değişim grafiği, (b) salınım fazının frekansla değişim grafiği

2.6.4. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Kipleri

Atomik Kuvvet Mikroskobu; temaslı (DC), yarı temaslı ve temassız (AC) olmak üzere üç kipte ölçüm almaktadır. Temaslı ve temassız kipte Van der Waals etkileşmelerine bağlı itici kuvvetler etkin iken, yarı temaslı kipte Coulomb etkileşmelerine bağlı çekici kuvvetler etkin olmaktadır (Şekil 2.36).



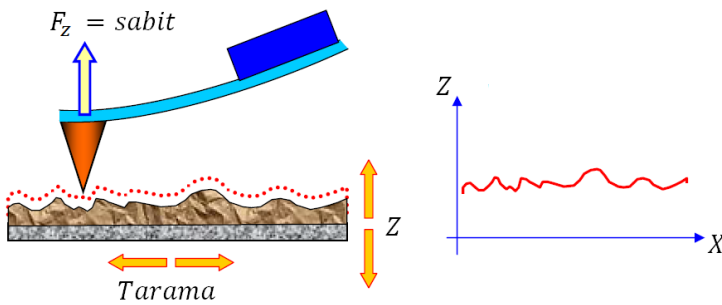
Şekil 2.36. Kuvvetin, uç-örnek arasındaki mesafeye göre değişimi

a) Temaslı Kip

AFM temaslı kipte, kuvvet veya yükseklik sabit tutularak iki farklı şekilde temaslı ölçüm alınmaktadır.

I.Sabit kuvvet kipi

Temaslı sabit kuvvet kipinde, etkileşme kuvvetinin yani çubuğun bükülme miktarı sabit tutulur. Sabit tutma işlemi geri besleme mekanizması sayesinde yapılmaktadır. Çubuğun sapma yapmaması için, tarayıcıda bulunan z-elektrotları hareket eder ve elektrotlarının yardımı ile örneğin topografisi elde edilir. Temaslı sabit kuvvet kipinde görüntü elde edilmesi Şekil 2.37'de gösterilmektedir.



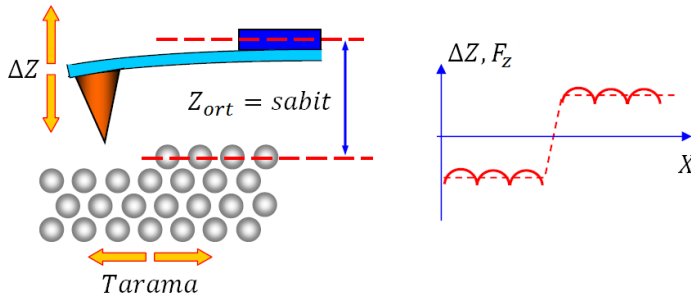
Şekil 2.37. Temaslı sabit kuvvet kipinde görüntü elde edilmesi [38]

II.Sabit yükseklik kipi

Temaslı sabit yükseklik kipinde ise çubuk, örnek yüzeyi üzerinde sabit yükseklikte ($\sim 10\text{\AA}$) tarama yapar. Tarama sırasında çubuk ile örnek arasındaki itici etkileşmelerden dolayı, çubuk x değeri kadar sapar. Tarama sırasında çubuğun sapması, örneğin topografi görüntüsünü verir. Çubuk ile örnek yüzeyi arasındaki etkileşme kuvveti Hooke yasası ile verilir (2.22).

$$F = -kx \quad (2.22)$$

Bu ifadede k çubuğun yay sabitidir. Fotodedektör tarafından çubuğun sapma değeri (DFL) ölçülür ve elektriksel sinyale dönüştürülür. Temaslı kipte, bu sapma değerinden elde edilen sinyal, örnek ile uç arasındaki etkileşme kuvvetinin karakterizasyon parametresi olarak kullanılır. Temaslı sabit yükseklik kipinde görüntü elde edilmesi şematik olarak Şekil 2.38'de gösterilmektedir.



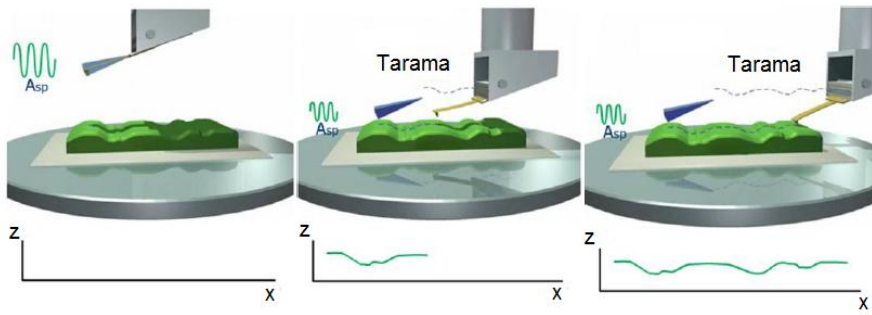
Şekil 2.38. Temaslı sabit yükseklik kipinde görüntü elde edilmesi [38]

Sabit yükseklik kipinde tarama hızı çubuğun salınım frekansına bağlıdır ve bu kipi en büyük avantajı tarama hızının yüksek olmasıdır. Bu kipte incelenecek olan örneklerin yüzeylerinin pürüzsüz olması gerekir. Tarama sırasında temastan dolayı, yumuşak örnekler (biyolojik örnekler, polimerler gibi) zarar görebilir.

b) Yarı-Temaslı Kip

Yarı temaslı kipte, çubuğun titreşim genliğinde meydana gelen değişim ölçülmektedir. Yüzeyi hasar görebilecek olan örnekleri incelemek için, temaslı kip

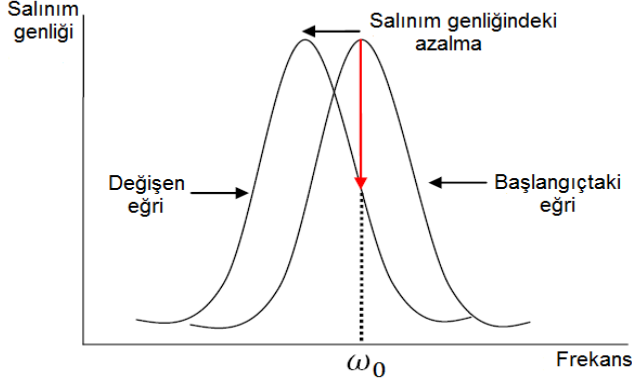
yerine yarı temaslı kip tercih edilir. Görüntünün elde edilmesi, piezoelektrik kristalin hareket ettirdiği çubuğun titreşim frekansı veya titreşim frekansı yakınlarındaki hareketiyle sağlanır. Bu kipte, ilk olarak uç örnek yüzeyine indirilir. Uç, yüzeye temas ettikten sonra belirli bir yüksekliğe çıkartılır ve bu sayede istenmeyen fiziksel niceliklerin (sürtünme, elektrostatik kuvvetler gibi) etkisinin az olduğu bir görüntüleme işlemi yapılmış olur. Çubukta, örnek yüzeyi ile olan etkileşimlerden dolayı meydana gelen sapma miktarı, titreşim frekansını dolayısıyla salınım genliğini de değiştirecektir. Titreşim genliğinde meydana gelecek bu değişimlerin olmaması için, uç ile örnek arasındaki mesafe geri besleme elemanı tarafından değiştirilir ve böylece görüntü elde edilmesi sağlanır. Yarı-Temaslı kipte örneğin taranması Şekil 2.39'da gösterilmektedir.



Şekil 2.39. Yarı-Temaslı kipte örnek yüzeyinin taranması

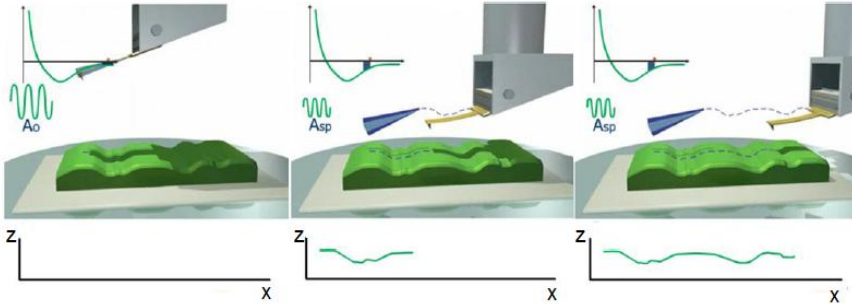
c) Temassız Kip

Temassız kipte, örnek ile uç arasındaki çekici Van der Waals kuvvetine bağlı olarak görüntü elde edilir. Çubuk kendi salınım frekansında veya bu frekans yakınlarında salınım hareketi yapar. Çubuğun örnek yüzeyine yaklaşması, çubuğa etki eden kuvvet değişmesine neden olur ve buna bağlı olarak da çubuğun salınım genliği değişir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. Uç ile örnek arasındaki etkileşmelerden dolayı çubuğun salınım genliğinde meydana değişimin grafiği

Örnek yüzeyi taranırken, geri besleme tarafından çubuğun salınım genliği sabit tutulur. Böylece tarama sırasında piezoelektrik tarayıcı örnek yüzeyine yaklaşıp uzaklaşarak örneğin topografisini görüntüler. Temassız kipte örneğin taranması Şekil 2.41’de gösterilmektedir.



Şekil 2.41. Temassız kipte örnek yüzeyinin taranması

2.7. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS)

PPMS, çalışma prensibi Faraday yasasına dayanmaktadır. Örnek öncelikle, sıvı helyum ile doldurulmuş PPMS tankında bulunan süper iletken kangal içerisinde bulunan örnek tutucuya yerleştirilir. Daha iyi bir ölçüm elde edilmesi için manyetik alanın homojen olduğu bölge içerisinde örneğin merkezlemesi yapılır. Örnek tutucuya yerleştirilen örnek, kangalın içine ve dışına doğru sabit hızla hareket etmeye başlar. Faraday yasasına göre örneğin bu hareketi, manyetik alan şiddetinin değişmesine ve kangalda elektrik akımı indüklenmesine neden olur.

İndüklenen bu akım, PPMS çıkış geriliminin değişmesi sağlar. Bu gerilim değişimleri kalibrasyon katsayısı ile çarpılarak örneğin mıknatıslanması ölçülür.

2.7.1. Manyetokalorik Etki (MCE) ve Hesaplanması

Manyetokalorik etki en genel haliyle, manyetik alan altındaki bir malzemenin entropisindeki değişime bağlı olarak ısınması ya da soğumasıdır. Manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler alan doğrultusunda düzenleneceğinden, manyetik düzensizlik yani manyetik entropi azalacaktır. Sistemin toplam entropisi sabit kalacağından, manyetik entropideki bu azalma, örgü entropisindeki artışla dengelenecektir. Örgü entropisi artınca malzeme ısınacaktır. Manyetik alan kaldırıldığında ise, manyetik entropi artacak, bu artış örgü entropisinin azalmasıyla dengelenecek ve malzeme soğuyacaktır. Uygulanan manyetik alanla birlikte manyetik malzemede bir ısınma meydana geliyorsa bu etki artan manyetokalorik etki, soğuma meydana geliyorsa azalan manyetokalorik etki olarak adlandırılmaktadır.

Sabit basınç altındaki manyetik malzemelerin toplam entropisi elektronik, örgü ve manyetik entropilerin toplamına eşittir. Elektronik entropi, örgü entropisi ve manyetik entropinin her birisi sıcaklığın bir fonksiyonudur ve dışarıdan uygulanan manyetik alana bağlıdır. Manyetik entropi değişimi bütünüyle manyetik alana bağlı olsa bile, elektronik ve örgü katkıları genellikle manyetik alandan bağımsızdır. Sabit sıcaklıkta genel olarak bir manyetik malzemenin toplam entropisi şu şekilde [41-42];

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_O(H, T) + S_E(H, T) \quad (2.23)$$

ifade edilmektedir. Burada S_M manyetik entropiyi, S_O örgü entropisini ve S_E ise toplam entropiye elektron katkısını ifade etmektedir.

Manyetokalorik etki ölçümleri, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yolla yapılabilmektedir. Doğrudan ölçümlerde malzeme değişen manyetik alana maruz bırakılır ve malzemenin sıcaklık değişimi direkt olarak ölçülürken, dolaylı

ölçümlerde malzemenin manyetokalorik etkisi mıknatıslanma verileri kullanılarak belirlenmektedir. Bu tez çalışmasında manyetokalorik etki dolaylı ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir. Dolaylı ölçüm yönteminde; eşsıl manyetik entropi değişimini (ΔS_M) hesaplamak için, geçiş sıcaklığı civarında eşsıl mıknatıslanma ölçümü yapılmaktadır. Manyetik entropi değişimi mıknatıslanma verilerinden Maxwell eşitliğinin trapez kuralı kullanılarak integre edilmesiyle hesaplanır ve şu aşağıdaki şekilde ifade edilir [43].

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (2.24)$$

Bu ifadede;

$$\delta T = T_{başlangıç} - T_{bitiş}$$

n = ölçüm noktaları sayısı

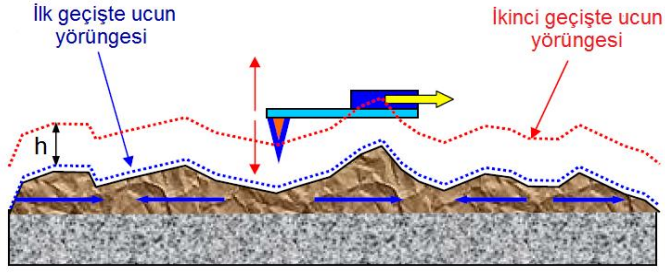
$$\delta H = \Delta H / (n - 1)$$

$$\delta M_k = [M(T_{bit})_k - M(T_{baş})_k] \text{ 'dir.}$$

2.8. Manyetik Kuvvet Mikroskobu (MFM)

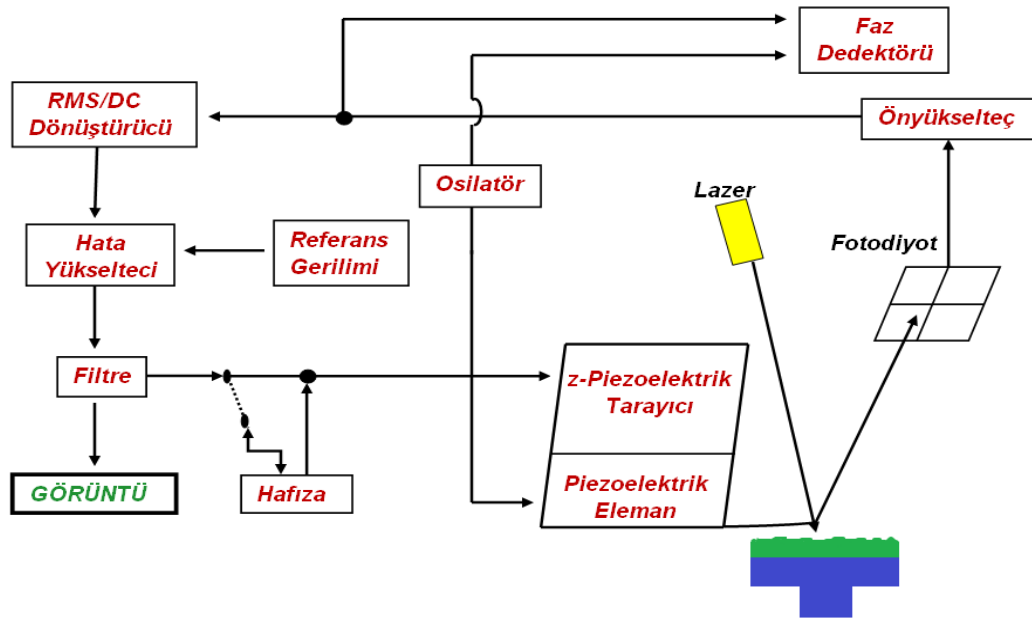
Manyetik kuvvet mikroskobu (MFM), Y.Martin ve H.K. Wickramasinghe tarafından manyetik malzemelerin özelliklerini incelemek amacıyla 1987'de keşfedilmiştir. Manyetik kuvvet mikroskobunda, ferromanyetik malzeme kaplı uçlar kullanılmaktadır. Bu uçlar; CoCr, FeNi, Co gibi malzemeler ile kaplanmaktadır.

Manyetik kuvvet mikroskobunda, görüntünün elde edilmesi için ikili geçiş tekniği kullanılır (Şekil 2.42). İlk geçişte topografi ölçümü alınır. Daha sonra uç topografi bilgisini izleyerek, yüzeyden yaklaşık 50-100 nm yükseklikten geçer ve bu sayede manyetik görüntü elde edilmiş olur. Ucun yüzeyden yaklaşık olarak 50-100 nm yükseklikte tarama yapmasının sebebi; kısa erimli olan Van der Waals etkileşmelerini azaltmak ve bunun sonucunda daha sağlıklı manyetik ölçüm almaktır. Böylece ikinci geçiş esnasında sadece manyetik etkileşmeler etkin olmaktadır [44].



Şekil 2.42. MFM'de ikili geçiş tekniği

Manyetik kuvvet mikroskobunda görüntü Şekil 2.43'de gösterildiği gibi elde edilmektedir. Piezoelektrik eleman çubuğun salınım yapmasını sağlamaktadır. İlk geçişte, uç ile örnek yüzeyi arasında meydana gelen Van der Waals etkileşmelerinden dolayı çubuk sarmaya uğrar. Çubuğun üzerine düşen lazerdeki sapma fotodiyot tarafından algılanır ve sinyal önyükselteçte gönderilir. Bu sinyal önyükselteçte bir bant geçirim filtresi yardımıyla yükseltilerek RMS/DC dönüştürücüye yollanır ve çubuğun salınım genliği tespit edilir. Daha sonra hata yükselticiye gelen sinyal, bir filtre yardımı ile referans gerilimi ile karşılaştırılır. Filtreden çıkan hata sinyali, z-piezoelektrik tarayıcıya yollanır. Piezoelektrik tarayıcı, çubuğun salınım genliğini sabit tutmak için, çubuğu örneğin üzerinde yukarı-aşağı hareket ettirir. Böylece topografi görüntüsü elde edilir. Daha sonra çubuk, Van der Waals etkileşmeleri en aza indirgenerek, uç ile örnek arasındaki manyetik etkileşmeleri algılayabilmek için örnek yüzeyinden belli bir yüksekliğe (~50 nm) çıkartılır. Uç, birinci geçişte elde edilen topografi bilgisini izler ve bu yörüngede hareket ederken manyetik etkileşmelerden dolayı sarmar. Fotodiyot tarafından bu sapma miktarı algılanır. Önyükselteçte elde edilen sinyal yükseltilerek faz dedektörüne gönderilir. Faz dedektöründe, çubuğun manyetik etkileşme öncesi salınımı ile etkileşme sonrası salınımı karşılaştırır ve böylece manyetik faz görüntülenir [45].



Şekil 2.43. MFM'nin çalışma şeması [46]

2.8.1. Manyetik uç ile örnek arasındaki etkileşmeler

Uç ile örnek yüzeyi arasında, nokta dipol varsayımı yapılarak manyetik gradyenti nicel olarak bulunabilir [39]. \vec{B} yerel manyetik alana sahip örnek ile \vec{m}_1 manyetik momentine sahip uç arasındaki enerji:

$$W = \vec{m}_1 \cdot \vec{B} \quad (2.25)$$

ifadesi ile bulunur. Uç ile örnek arasındaki etkileşme kuvveti, enerjinin gradyenti alınarak bulunur.

$$\vec{F} = \vec{\nabla} \cdot \vec{m}_1 \cdot \vec{B} \quad (2.26)$$

$$\vec{F} = \hat{i} \frac{\partial m_{1x}B_x + m_{1y}B_y + m_{1z}B_z}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial m_{1x}B_x + m_{1y}B_y + m_{1z}B_z}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial m_{1x}B_x + m_{1y}B_y + m_{1z}B_z}{\partial z} \quad (2.27)$$

Denklem 2.27'de verilen uç ile örnek arasındaki etkileşim kuvvetinde, ucun x ve y eksenlerindeki hareketleri ihmal edilerek sadece z ekseninde hareket ettiği varsayılırsa;

$$\vec{F} = \hat{k} \frac{\partial m_{1x}B_x + m_{1y}B_y + m_{1z}B_z}{\partial z} \quad (2.28)$$

şeklinde yazılır. Ölçüme başlanmadan önce, ucun mıknatıslanması bir yöne yönlendirildiğinden dolayı, x ve y doğrultusundaki manyetik momenti sıfır alınır. Böylece z doğrultusundaki manyetik moment \vec{m}_1 'e eşit alınabilir. Bu durumda manyetik kuvvet:

$$\vec{F} = \frac{\partial m_{1z}B_z}{\partial z} \hat{k} = m_1 \frac{\partial B_z}{\partial z} \hat{k} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir.

Uzun erimli manyetik kuvvetten dolayı salınım frekansı değişir ve doğal salınım frekansı ile etkileşme sonrası salınım frekansı arasında oluşan faz farkı:

$$\Delta\phi = - \frac{Q}{k} \frac{dF}{dz} \quad (2.30)$$

ile gösterilir. Bu ifade, dinamik kipte faz detektörü tarafından algılanan manyetik faz görüntüsünden elde edilir. Faz detektöründe algılanan manyetik faz farkı, uç ile örnek arasındaki z doğrultusundaki manyetik kuvvet gradyentine, çubuğun yay sabitine ve kalite faktörüne bağlıdır. Faz detektörü manyetik kuvvet gradyentine duyarlı olduğundan dolayı, 2.29 denkleminde verilen kuvvet ifadesinin z doğrultusundaki türevi:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = m_1 \frac{\partial^2 B_z}{\partial z^2} \quad (2.31)$$

olarak bulunur. İncelenen örneğin yerel manyetik alanı:

$$B(r) = \frac{3n(nm_2) - m_2}{r^3} \quad (2.32)$$

denklemindeki gibi alınabilir. Burada r , m_1 ucun mıknatıslanması ile m_2 örneğin manyetik momenti arasındaki uzaklık olup, n ise r doğrultusundaki birim vektördür ($\vec{r} = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}$). Örneğin yerel alanı 2.31 denkleminde yerine yazılırsa:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{24 m_1 m_2}{z^5} \quad (2.33)$$

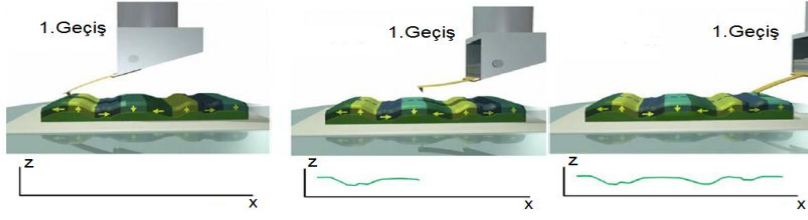
elde edilir. Bu sayede ucun mıknatıslanması bilindiği zaman, dinamik kipte MFM ölçümü ile örneğin mıknatıslanması hakkında bilgi edinilebilmektedir [38].

2.8.2. Manyetik Kuvvet Mikroskopunun Çalışma Kipleri

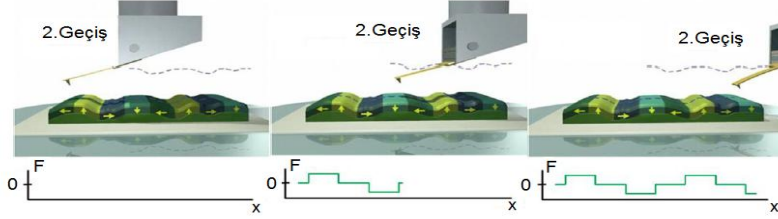
Manyetik kuvvet mikroskopunda statik (AC) ve dinamik (DC) olmak üzere iki farklı ölçüm kipi vardır.

a) Statik (AC) kipi:

İlk geçiş sırasında örneğin topografi bilgisi temaslı veya yarı-temaslı kipte alınır. İkinci geçişte ise çubuk, Van der Waals kuvvetini ortadan kaldıracak kadar büyük olan ölçüm başlangıcında belirlenen yüksekliğe çıkarılır ve topografi bilgisini kullanarak tarama yapar. Bu esnada geri besleme mekanizması devre dışıdır. Böylece ikinci geçiş sırasında kısa erimli Van der Waals kuvveti yok olup, uzun erimli manyetik kuvvet etkin olmaktadır [38]. Uç ile örnek arasındaki manyetik etkileşimler, çubuğun sapmasına (DFL) neden olur. İkinci geçişteki bu sapma miktarı (DFL) algılanır. Çubuk üzerine etki eden kuvvet; çubuğun sapması (DFL) ile çubuğun yay sabitinin çarpımına eşittir. Statik (DC) kipte örneğin taranması Şekil 2.44 ve Şekil 2.45'de gösterilmektedir.



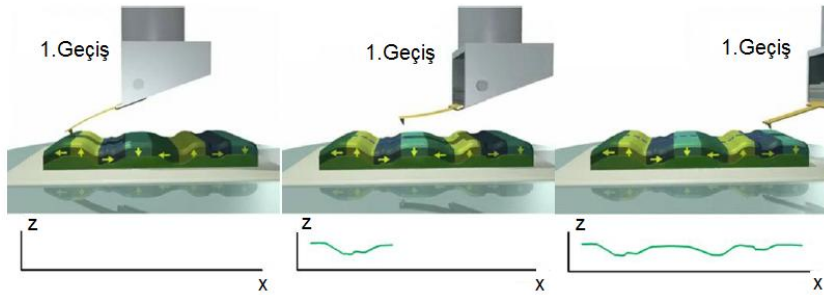
Şekil 2.44. Statik (DC) kip birinci geçişte örneğin taranması



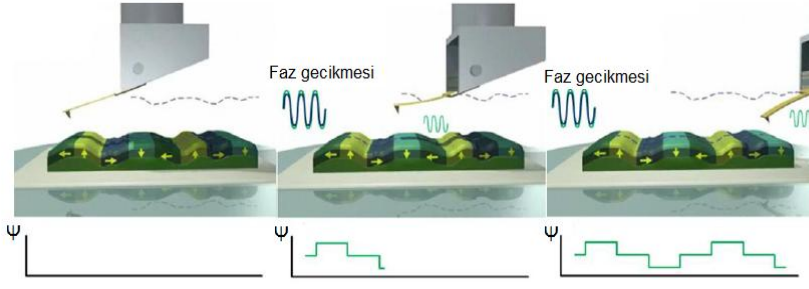
Şekil 2.45. Statik (DC) kip ikinci geçişte örneğin taranması

b) Dinamik (AC) kip:

İlk geçişte, çubuk belli bir frekansta salınım yaparak örneğin topografisi elde edilir. İkinci geçişte ise kısa erimli Van der Waals kuvvetinin uca olan etkisini yok etmek için çubuk örnek yüzeyinden belli bir yüksekliğe çıkarılır. İkinci geçiş sırasında çubuk, ilk geçişte elde edilen topografi bilgisini izleyerek örnek yüzeyi üzerinde kendi salınım frekansında hareket eder. Çubuğun bu hareketi sırasında, uzun erimli manyetik kuvvetten dolayı salınım frekansı değişir ve doğal salınım frekansı ile etkileşme sonrası salınım frekansı arasında faz farkı oluşur. Bu faz farkı, faz detektörü tarafından algılanarak örneğin manyetik yapısı görüntülenir [38]. Dinamik (AC) kipte örneğin taranması Şekil 2.46 ve Şekil 2.47’de gösterilmektedir.



Şekil 2.46. Dinamik (AC) kip birinci geçişte örneğin taranması



Şekil 2.47. Dinamik (AC) kip ikinci geçişte örneğin taranması

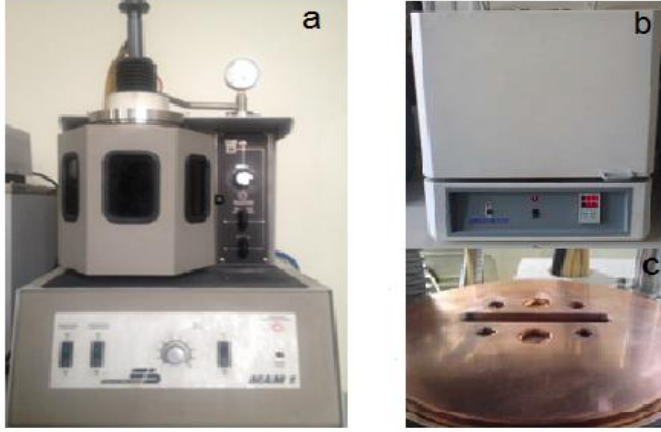
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına Mn atomu yerine Cu atomu katkısı yapılarak, $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımlarının hacimsel ve nanoboyutta, yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Alaşımların hazırlanmasında kullanılan saf elementler, Aldrich (Aldrich Chemical Company; Inc.) ve Alfa Aesar firmalarından temin edilmiştir. Hazırlanan alaşımlarda %99.99 saflıkta Ni, Cu ve In, %99.98 saflıkta Mn elementleri kullanılmıştır. Alaşımı oluşturan elementler istenilen kompozisyonda mol oranlarına göre duyarlı elektronik terazi (± 0.00001 g) ile tartılmıştır.

Hacimsel örnekler, Edmund Bühler marka MAM1 (Mini-Arc Melter) model ark fırınında (Şekil 3.1(a)) üretilmiştir. Eritme işleminin ilk aşamasında her bir element ayrı ayrı eritilmiştir. Daha sonra elde edilen tüm elementler birlikte, alttan su soğutmalı bakır potada (şekil 3.1(c)) bir arada eritilmiştir. Eritme işlemi, her seferinde malzeme ters çevrilerek beş kez tekrarlanmıştır. Bu şekilde elementlerin alaşım içinde türdeş bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Her bir alaşım 9 g olarak üretilmiştir. Eritme süresince meydana gelen %1'den az kütle kaybı, yok sayılmıştır.

Üretilen alaşımların homojenliğinin tam olarak sağlanabilmesi için tüm alaşımlara Şekil 3.1(b)'de gösterilen Protherm marka kutu tipli fırında, 750 °C'de yedi gün süreyle ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi öncesinde atmosfer gazları ile oluşabilecek etkileri en aza indirmek için alaşımlar, kuvars tüp içerisine yerleştirilmişler ve tüpün içi vakumlanmıştır. Vakum işlemi için el yapımı vakum sistemi kullanılmıştır. Isıtma işleminden sonra alaşımlara, ara fazların oluşmasının engellenmesi için hızlı soğutma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Örnek üretiminde kullanılan a) MAM1 Ark Fırını b) örneklerin ısıtılmasında kullanılan Kutu Tipli Fırın ve c) Bakır Pota

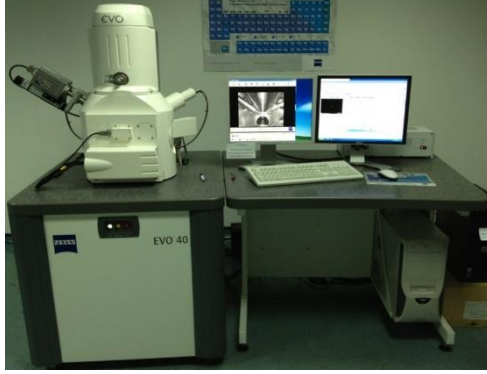
Hacimsel $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ örnekleri üretildikten sonra nanoyapılı şeritler 'Melt Spinner' cihazı ile üretilmiştir. Hacimsel örnekler kırılarak küçük parçalar haline getirilmiş ve hızlı katılaşma işlemini gerçekleştirmek için kullanılan eriyik eğirme sistemindeki bor nitrür potanın içine konulmuştur. Bor nitrür pota ile tekerlek arasında 0.3 mm mesafe olacak şekilde örnek odacığına yerleştirilmiştir. Eriyik halindeki alaşımın potadan püskürmesinde gerekli olan basınç farkı 300 mbar olarak alınmıştır. Bor nitrür pota içerisindeki örnek, vakum altında bir indüksiyon fırını ile eriyik haline getirilerek, 20 m/s hız ile dönmekte olan su soğutmalı tekerleğin üzerine püskürtülmüş ve hızlı katılaşma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Örneklerin Yapısal Karakterizasyonu

Elde edilen hacimsel örneklerinin ve şerit örneklerinin yapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu ve x-ışını toz kırınım metresi yapılmıştır. Ayrıca şerit örnekler atomik kuvvet mikroskobuyla da incelenmiştir.

Bu tez çalışmasındaki hacimsel örnekler, SEM - Zeiss EVO 40 marka (Şekil 3.2), 0.5-30 kV arasında ölçüm imkanı sağlayan taramalı elektron mikroskobuyla, şerit örnekler ise, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları

Merkezindeki SEM - JEOL JSM-7600F marka, 0.1-30 kV arasında ölçüm imkanı sağlayan taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir.



Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (ZEISS EVO40 model)

Bu çalışmada üretilmiş olan $Ni_{50}Mn_{34-x}Cu_xIn_{16}$ ($x=1.3$ ve 1.5) kompozisyonundaki hacimsel örnekler agat havanda toz haline getirildikten sonra, toz örneklerden $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının x-ışını toz kırınımı ölçümleri, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi XRD Laboratuvarında bulunan Smartlab X-Ray Diffractometer Rigaku model x-ışını toz kırınım metresi kullanılarak, $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının x-ışını toz kırınımı ölçümleri ise Ankara Üniversitesi Manyetik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Mo K α kaynaklı Rigaku D-Max 2200 x-ışını kırınım metresi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen kırınım desenine Fullprof programı kullanılarak Rietveld arıtımı uygulanmıştır. Arıtım sonucunda örneğin kristal yapısı ve örgü parametreleri bulunmuştur.

Şerit örneklerin atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri NT-MDT Solver Pro-M marka TUM sistemi ile alınmıştır ve ölçümler sırasında 2.8 N/m yay sabitli ve 75 kHz frekanslı PPP-LM-MFMR marka uç kullanılmıştır.

3.3. Örneklerin Manyetik Karakterizasyonu

Elde edilen hacimsel ve şerit örneklerin manyetik karakterizasyonları, Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ile yapılmıştır. Şerit örneklerin manyetik karakterizasyonları için ayrıca manyetik kuvvet mikroskobu (MFM) kullanılmıştır.

Hacimsel ve şerit örneklerinin manyetik özelliklerini belirlemek için sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için 7 T'lık alana kadar ölçüm yapabilen süper iletken (NbTi) magnete sahip Quantum Design Marka Model 6000 Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS, Physical Properties Measurement System) kullanılmıştır. Fiziksel özellikler ölçüm sistemi cihazının sıcaklık ölçüm aralığı (2 K - 350 K) arasında DC duyarlılığı ise 2.2×10^{-5} emu değerindedir.



Şekil 3.3. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS)

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri, $M(T)$, 10 mT manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH) olarak üç çevrimde, 1 T manyetik alan altında ise FC ve FH olarak iki çevrimde ($10 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$) sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, $M(H)$, 0-7 T manyetik alan aralığında, (240 K - 310 K) sıcaklık aralığında 3 K ve 5 K adımlarla, ısıtma ve soğutma yönünde yapılmıştır.

Örneklerin manyetik faz görüntülemeleri, NT-MDT Solver Pro-M marka TUM sistemi ile alınmıştır. Ölçümler sırasında PPP-LM-MFMR marka 2.8 N/m yay sabitli, 75 kHz frekanslı ve kalite faktörü (Q) 441 olan uç kullanılmıştır ve ikinci geçiş yüksekliği (dz) 50 nm olarak alınmıştır.

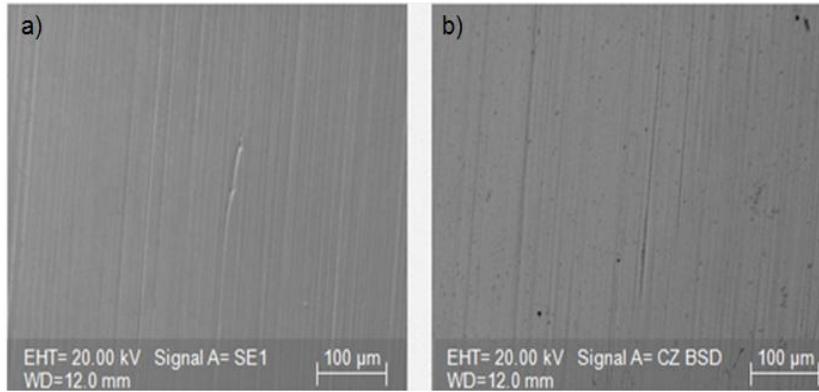
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Hacimsel ve Şerit Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu

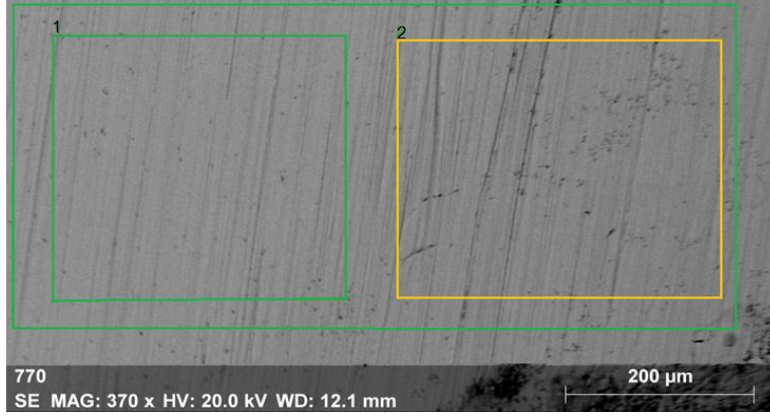
Bu tez çalışması kapsamında, $Ni_{50}Mn_{32.4-x}Cu_xIn_{16}$ ($x=1.3$ ve 1.5) hacimsel örneklerinin yapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu ve x-ışını toz kırınım metresi ile yapılmıştır. Şerit örneklerinin yapısal karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile yapılmıştır.

4.1.1. Hacimsel Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu

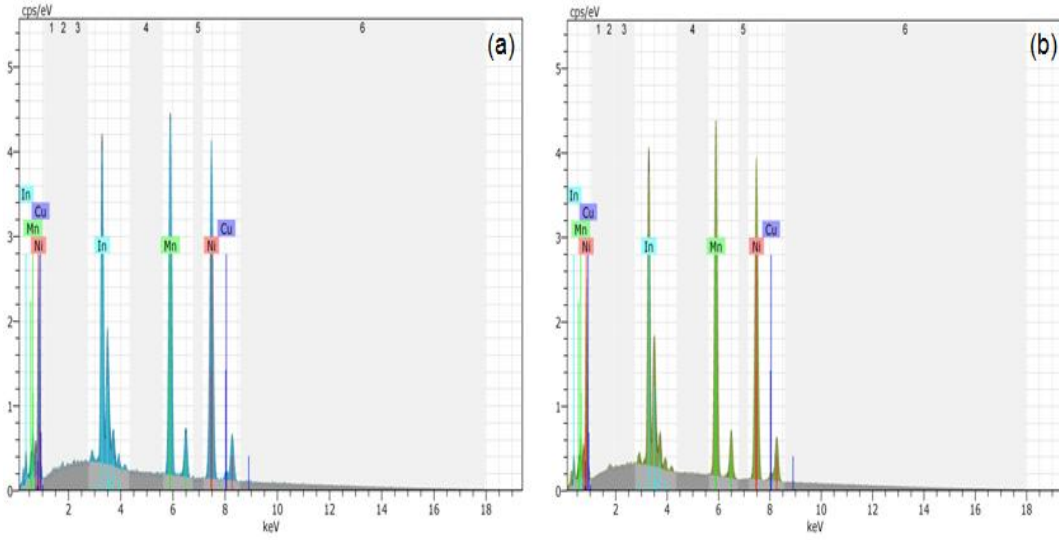
Hacimsel $Ni_{50}Mn_{32.4-x}Cu_xIn_{16}$ ($x=1.3$ ve 1.5) örneklerinin istenilen kompozisyonda olup olmadığının anlaşılabilmesi için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geri saçılma detektörü (BSD) kullanarak, enerji dağılımlı x-ışını (EDX) analizi yapılmıştır. Örneklerin (Şekil 4.1 ve Şekil 4.4) ikincil elektron ve geri saçılımlı elektron görüntülerinden homojen yapıda olduğu görülmüştür. EDX analizlerine göre (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2) istenilen kompozisyonda oldukları bulunmuştur.



Şekil 4.1. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımının ısı işlem sonrası (a) ikincil elektron görüntüsü, (b) geri saçılımlı elektron görüntüsü



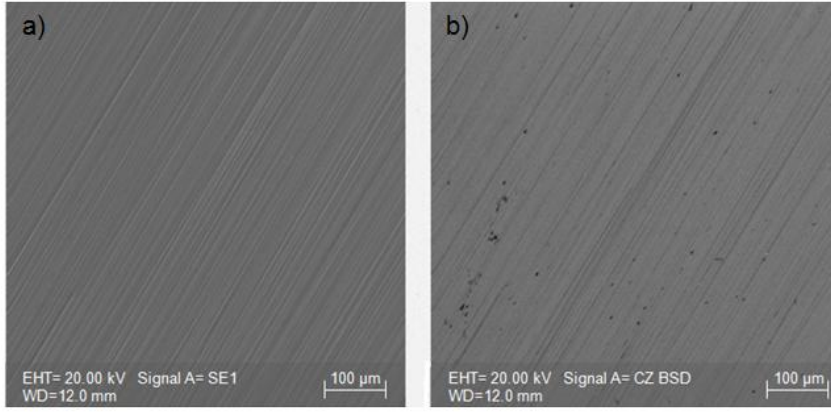
Şekil 4.2. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımının ısı işlem sonrası SEM görüntüsü



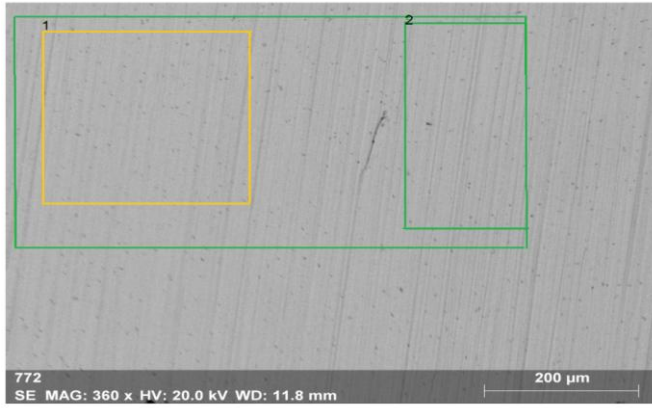
Şekil 4.3. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımının (a) 1. Bölge için, (b) 2. Bölge için EDX spektrumu

Çizelge 4.1. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları

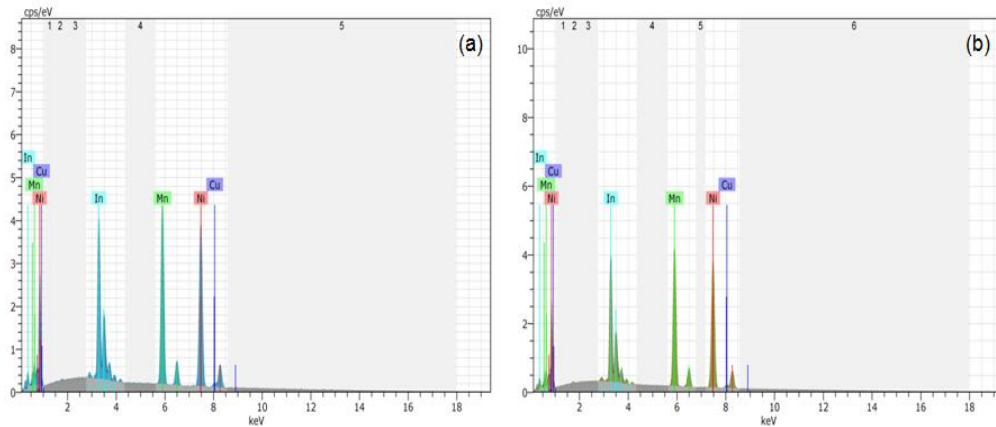
Element	Atomik Yüzde (at.)	Hata (%)
Ni	48,8	1.2
Mn	34,3	0.8
Cu	1,7	0.1
In	15,2	0.8



Şekil 4.4. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının ısıtılma işlemi sonrası (a) ikincil elektron görüntüsü, (b) geri saçılımlı elektron görüntüsü



Şekil 4.5. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının ısıtılma işlemi sonrası SEM görüntüsü

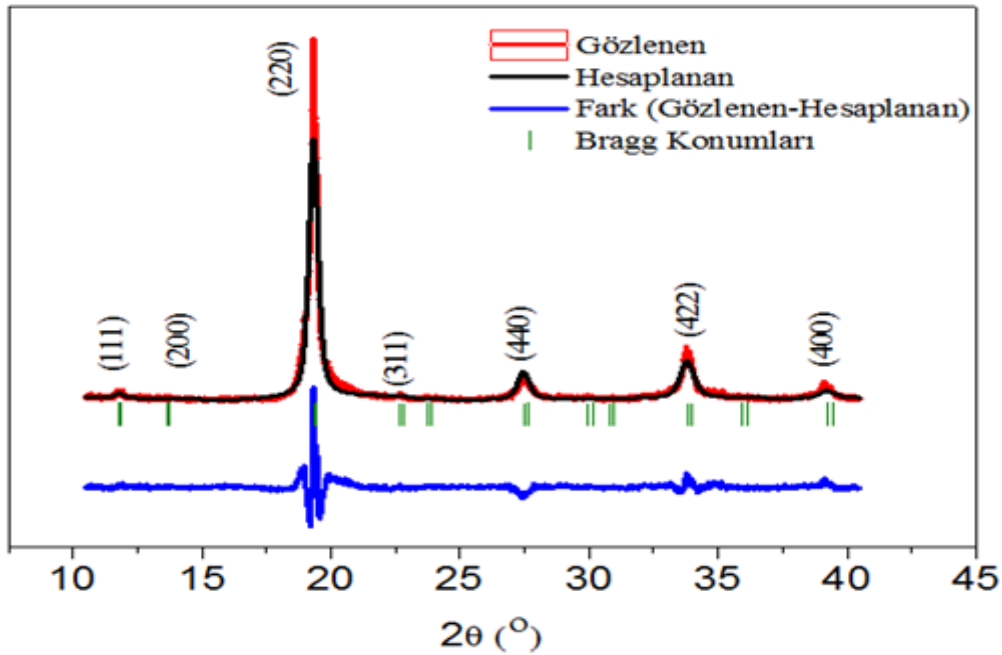


Şekil 4.6. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımının (a) 1. Bölge için, (b) 2. Bölge için EDX spektrumu

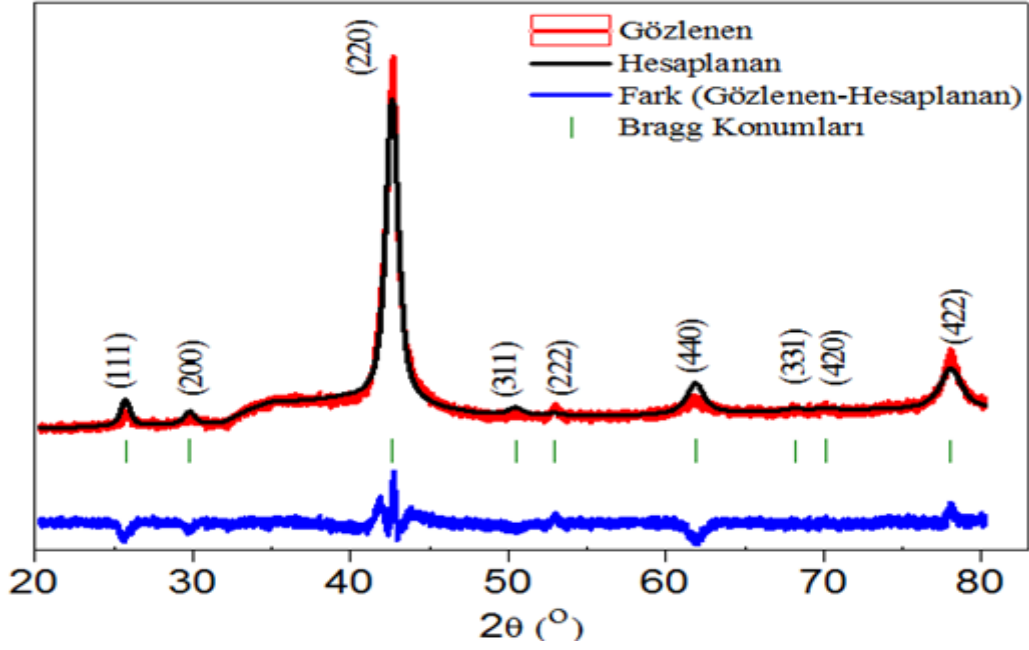
Çizelge 4.2. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımasının seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları

Element	Atomik Yüzde (% at.)	Hata (%)
Ni	48,78	1.17
Mn	33,34	0.74
Cu	1,79	0.1
In	16,07	0.82

Tez çalışması kapsamında elde edilen $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımlarının kristal yapılarını belirleyebilmek için oda sıcaklığında, edilen $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ örneği için $Mo K_{\alpha}$, $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ örneği için ise $Cu K_{\alpha}$ ışınının kullanıldığı x-ışını toz kırınım ölçümleri yapılmıştır. Alaşımların kristal yapıları FullProf programı ve Rietveld analizi kullanılarak belirlenmiştir. Kırmızı renkteki eğri gözlenen şiddet verilerini, siyah renkli eğri hesaplanan şiddet verilerini, mavi renk ile verilen eğri ise gözlenen ve hesaplanan şiddet arasındaki farkı belirtmektedir. Yeşil renkli dikey çizgiler ise Bragg konumlarını belirtmektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8).



Şekil 4.7. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ hacimsel örneğinin x-ışını toz kırınımı deseni ve Rietveld arıtım grafiği



Şekil 4.8. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ hacimsel örneğinin x-ışını toz kırınımı deseni ve Rietveld arıtım grafiği

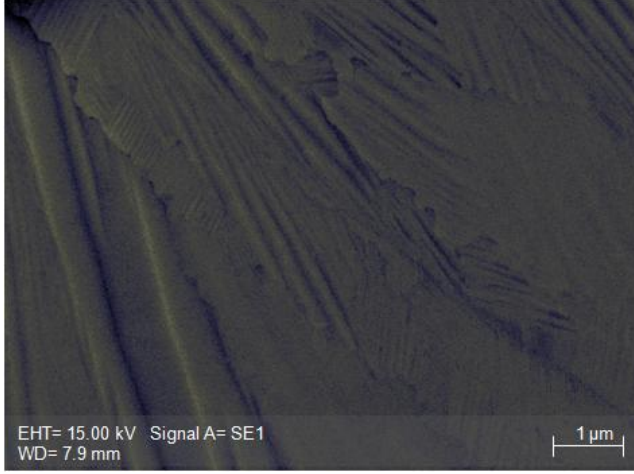
Çizelge 4.3. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ hacimsel örneklerinin birim hücre parametreleri ve uzay grupları

Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Uzay grubu
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$	5.987	5.987	5.987	F m -3 m
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$	5.9921	5.9921	5.9921	F m -3 m

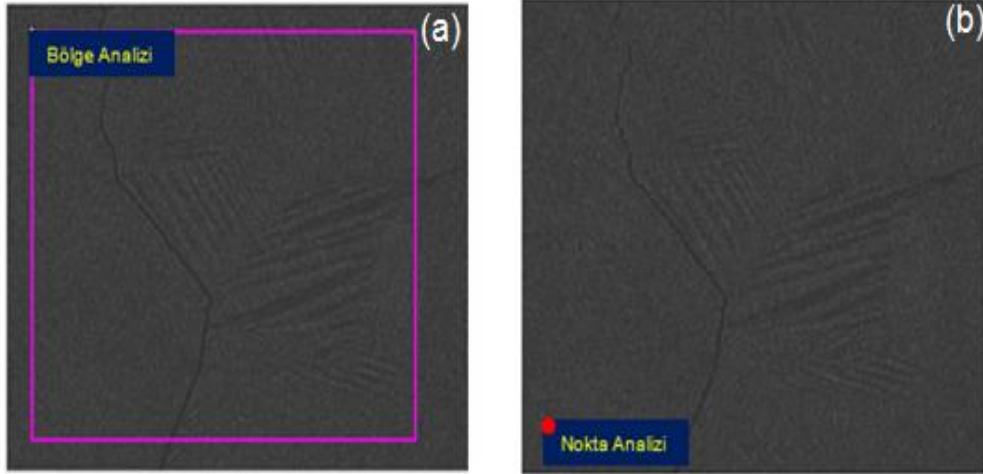
FullProf programı ile gerçekleştirilen Rietveld arıtım sonuçlarına göre, her iki alaşımın austenite fazdaki kristal yapısının $L2_1$ kübik, uzay grubunun ise F m -3 m olduğu belirlenmiştir. Örneklerin kristal yapısı ile ilgili elde ettiğimiz bilgiler literatürde yer alan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımlarının kristal yapısı ile ilgili bilgileri destekler niteliktedir [47-48].

4.1.2. Şerit Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu

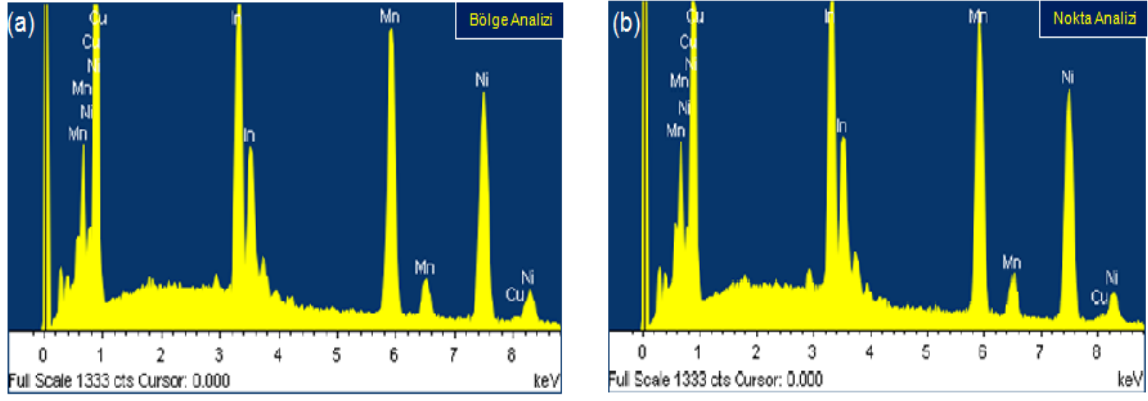
Şerit $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.4-x}\text{Cu}_x\text{In}_{16}$ ($x=1.3, 1.5$) örneklerinin istenilen kompozisyonda olup olmadığının anlaşılabilmesi için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geri saçılma detektörü (BSD) kullanarak, enerji dağılımlı x-ışını (EDX) analizi yapılmıştır.



Şekil 4.9. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin SEM görüntüsü



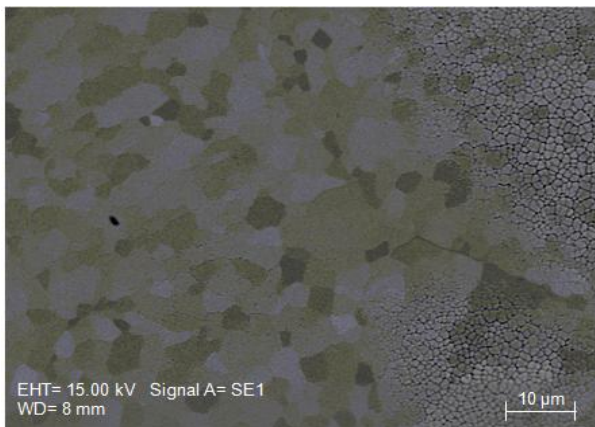
Şekil 4.10. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin a) Bölge analizi b) nokta analizi SEM görüntüsü



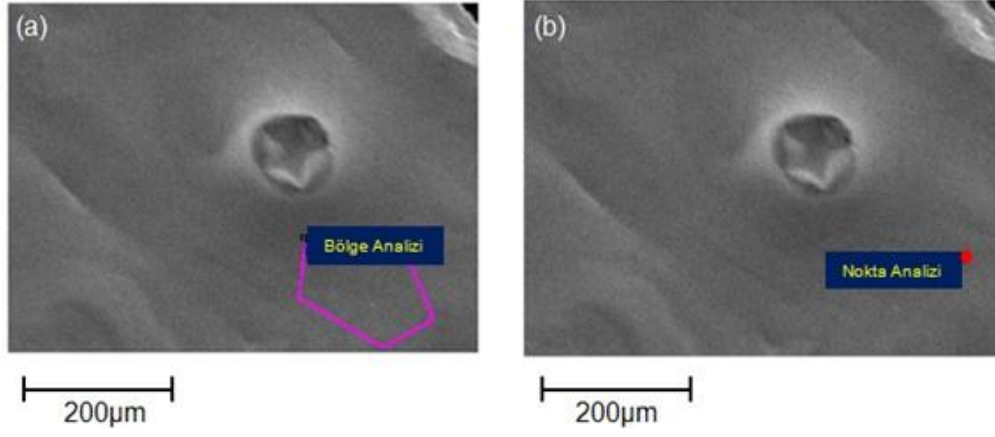
Şekil 4.11. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin a) bölge analizi için, b) nokta analizi için EDX spektrumu

Çizelge 4.4. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları

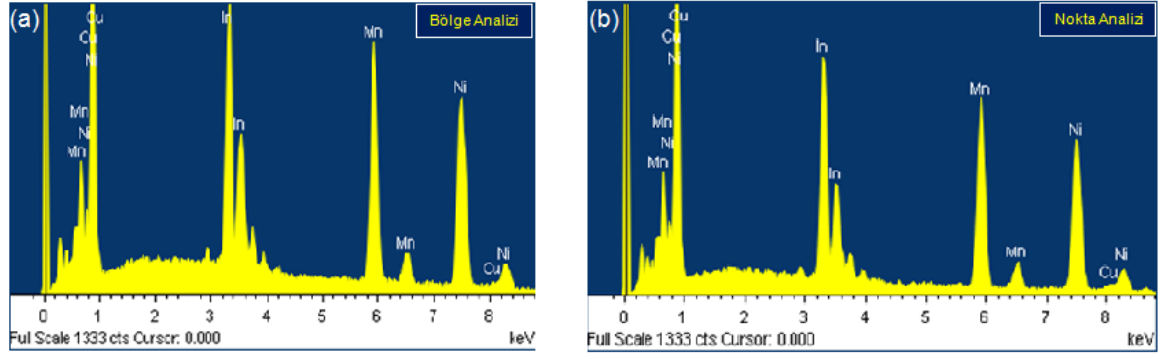
Element	Atomik Yüzde (% at.)	Hata (%)
Ni	49.97	0.52
Mn	32.48	0.38
Cu	1.62	0.7
In	15.91	0.38



Şekil 4.12. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.13. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin a) Bölge analizi b) nokta analizi SEM görüntüsü



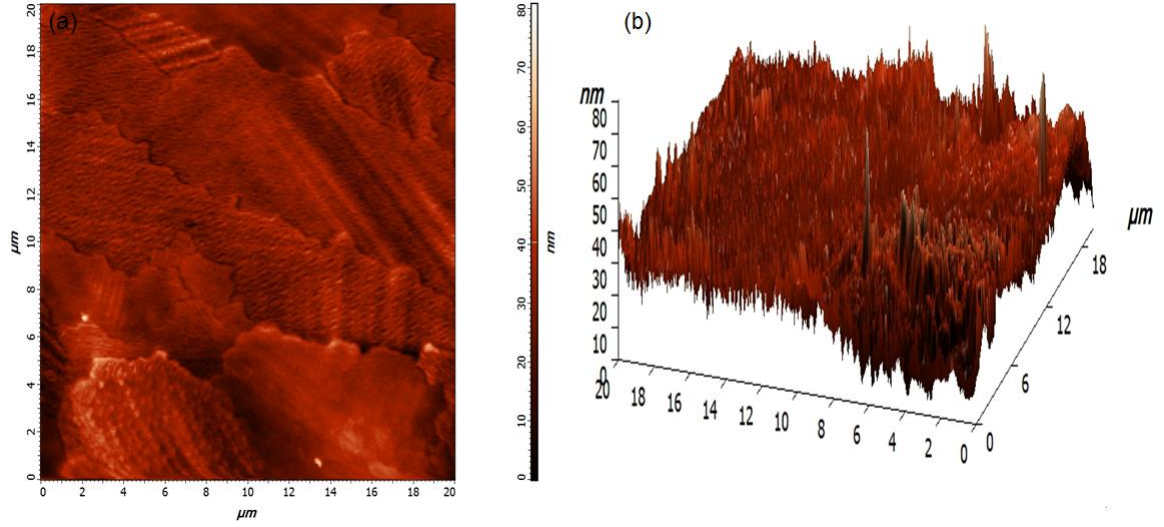
Şekil 4.14. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin a) bölge analizi için, (b) nokta analizi için EDX spektrumu

Çizelge 4.5. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin seçilen nokta ve bölgeler için elde edilen EDX analiz sonuçları

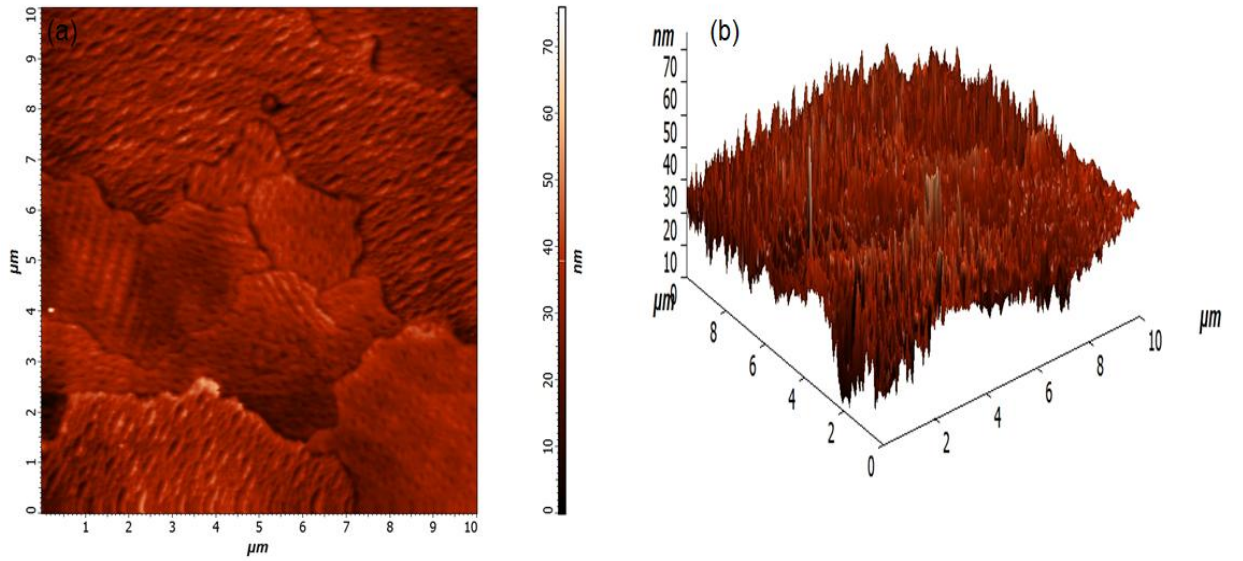
Element	Atomik Yüzde (% at.)	Hata (%)
Ni	49.81	0.71
Mn	31,50	0.50
Cu	2,23	0.94
In	16,44	0.54

Yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçlarına göre şerit örneklerin istenilen kompozisyonlarda ve homojen olduğu görülmüştür.

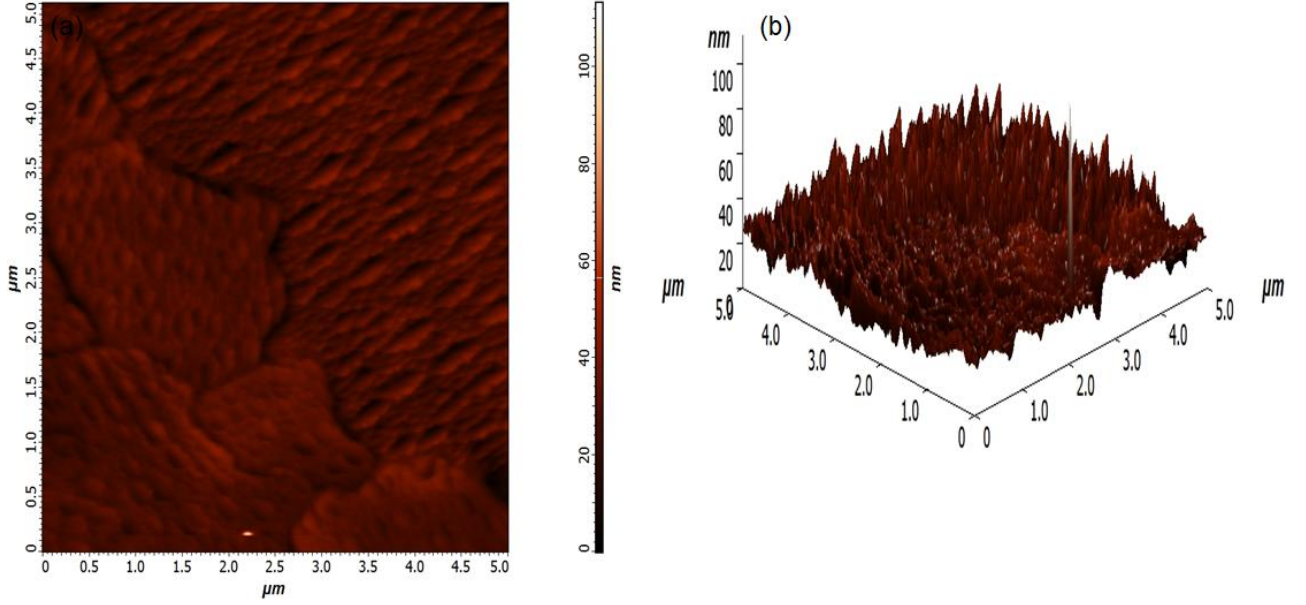
$Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneklerinin yapısal özelliklerinin ve tanecik büyüklüğünün belirlenmesi için ayrıca atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. Ölçümler yarı temaslı kipte alınmıştır.



Şekil 4.15. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (20 μm x 20 μm)

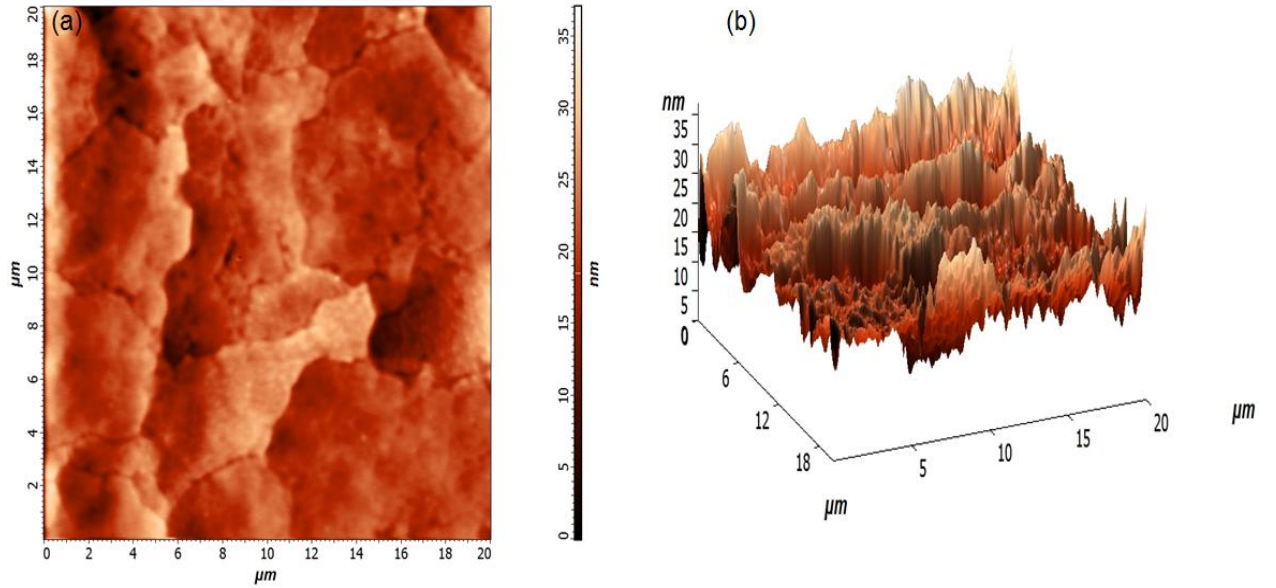


Şekil 4.16. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü (10 μm x 10 μm)

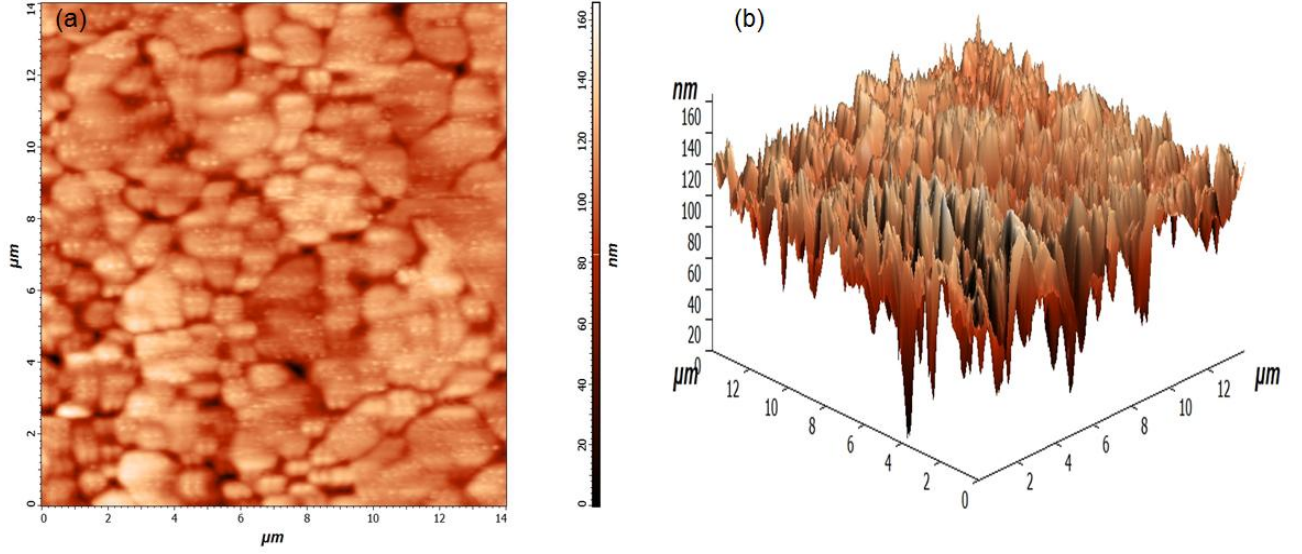


Şekil 4.17. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)

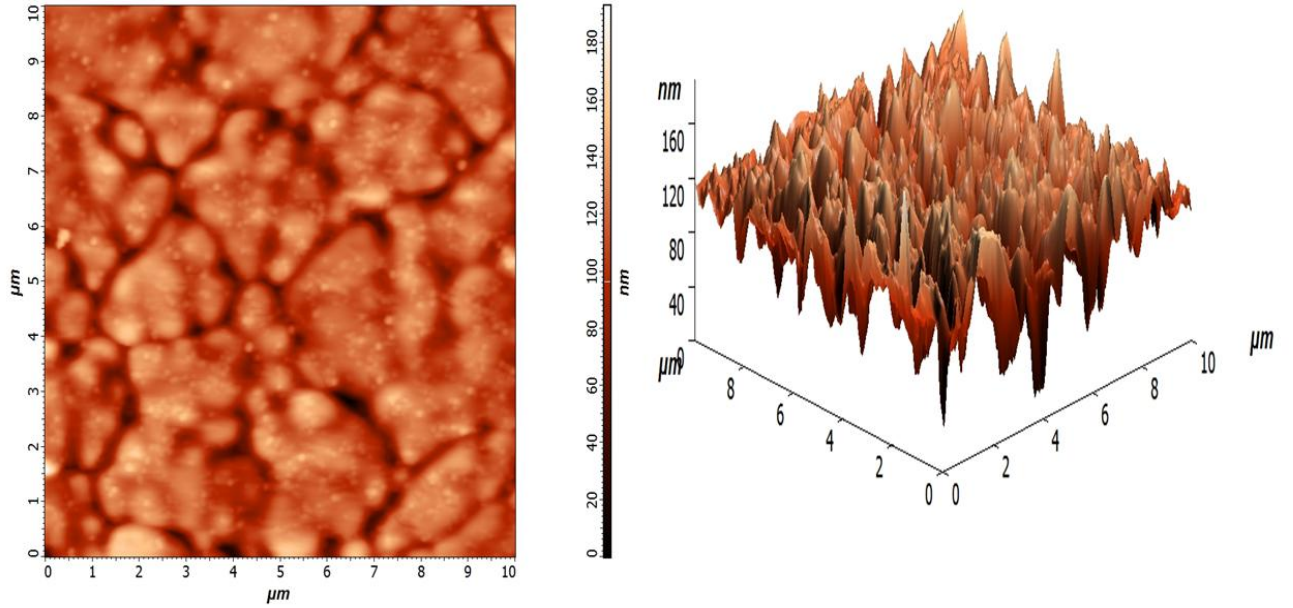
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin oda sıcaklığında elde edilen AFM görüntülerinde martensite varyantlar gözlenmiştir. Bu sonuçta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin oda sıcaklığında martensite yapıda olduğunu göstermektedir. Bölüm 4.2.2’de verilen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğine ait yapısal faz geçişi sıcaklıklarından da örneğinin oda sıcaklığında martensite yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$)



Şekil 4.19. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$)



Şekil 4.20. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu topografi görüntüsü ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneklerinin ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$)'lik AFM görüntülerinden elde edilen pürüzlülük analizi verileri Çizelge 4.6'da verilmektedir. Ortalama pürüzlülük verileri karşılaştırıldığında, katkılanan bakır miktarının artması ile ortalama pürüzlülük değerinin 30.18 nm ' den 20.20 nm ' ye azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneklerinin AFM görüntüsünden elde edilen pürüzlülük analizi verileri

Örnek	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$
Örnekleme sayısı	65536	65536
Maksimum	80.74 nm	37.00 nm
Minimum	0 nm	0 nm
Ortalama	30.18 nm	20.20 nm
Kare ortalama kare(KOK)	6.69 nm	4.26 nm

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinde nanoyapıların ortalama tanecik büyüklüğünün belirlenmesi için AFM ölçümlerine Nova (V.1.26.0.1443) yazılımı içinde bulunan 'Image Analysis' yazılımı ile tanecik analizi gerçekleştirilmiştir. $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 'lik bir bölge için 80 tane grainin, ortalama büyüklükleri 74 nm mertebesindedir.

4.2. Hacimsel ve Şerit Örneklerin Manyetik Karakterizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında üretilen alaşımların manyetik özelliklerini belirlemek için her bir alaşımın sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. Şerit örneklerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi için ayrıca manyetik kuvvet mikroskobu ölçümleri yapılmıştır.

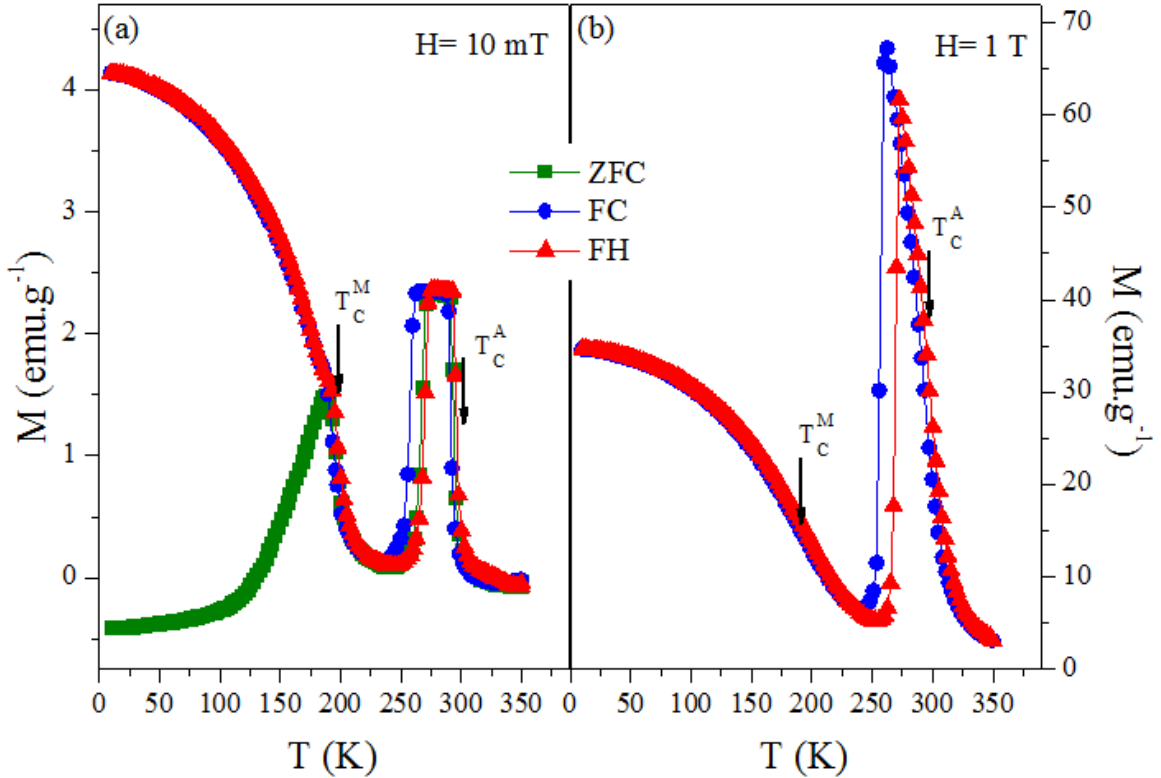
4.2.1. Hacimsel Örneklerinin Manyetik Karakterizasyonu

Alaşımların manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için 10 mT'lık dış manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH), olarak üç çevrimde, 1 T'lık dış manyetik alan altında ise FC ve FH olarak iki çevrimde (10 K–350 K) sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri aralığında yapılmıştır.

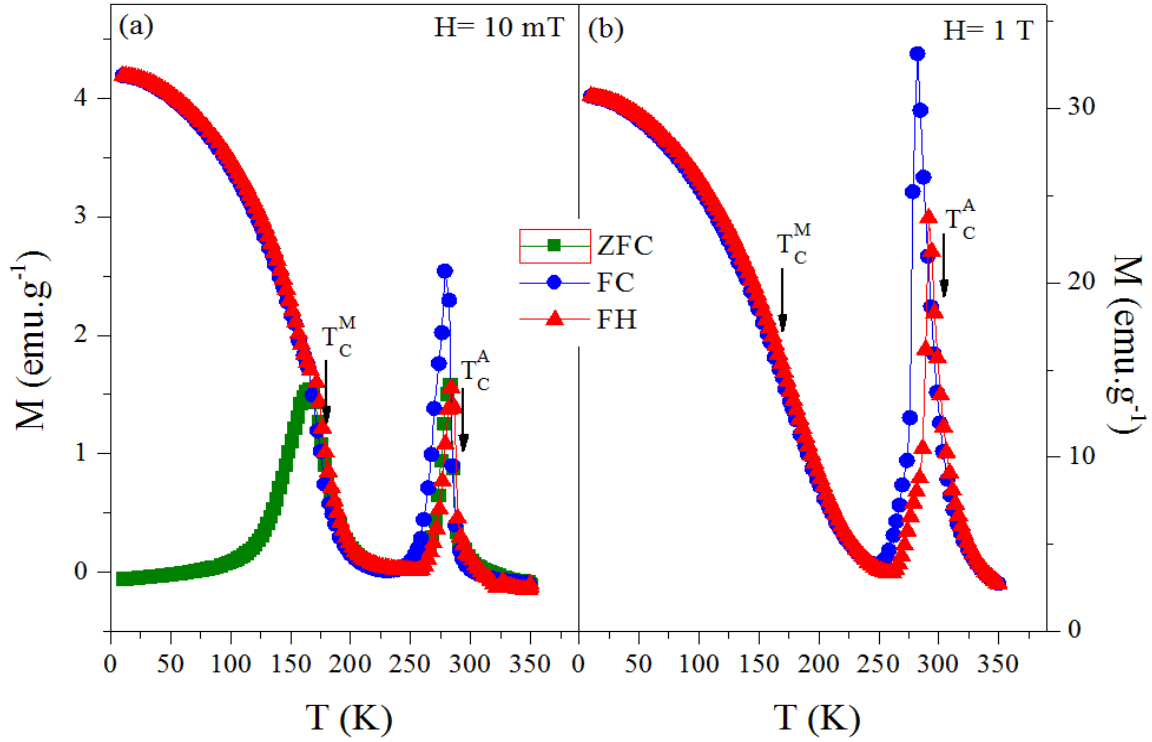
Bu ölçümler sonucunda, malzemelerin her birinin kritik geçiş sıcaklıkları (Curie sıcaklıkları) bulunmuştur. Curie sıcaklıklarının bulunması için mıknatıslanmanın sıcaklığa göre türevi alınarak, geçiş sıcaklığında minimum değeri vereceğinden,

(dM/dT-T) grafiği çizilmiştir. M(T) grafiğindeki FC ve FH eğrileri arasındaki ısı histerisiz, örneğin oda sıcaklığı civarında yapısal faz geçişine sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.21’de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımının 10 mT ve 1T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri görölmektedir. Austenite fazın Curie sıcaklığı (T_c^A) FH mıknatıslanma eğrisi üzerinde ve Martensite fazın Curie sıcaklığı (T_c^M) ise FC mıknatıslanma eğrisi üzerinde gösterilmiştir. Benzer şekilde $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımının 10 mT ve 1T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri Şekil 4.22’de görölmektedir. Manyetik alanın artmasıyla austenite ve martensite Curie sıcaklıklarında çok az değişim görölmektedir. Bu sıcaklıklara ek olarak 1 T manyetik alan altında, austenite fazın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları (A_S ve A_F), martensite fazın başlangıç ve bitiş (M_S ve M_F) sıcaklıkları her iki örnek içinde Çizelge 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.21. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımının manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği M(T) a) 10 mT, b) 1 T.



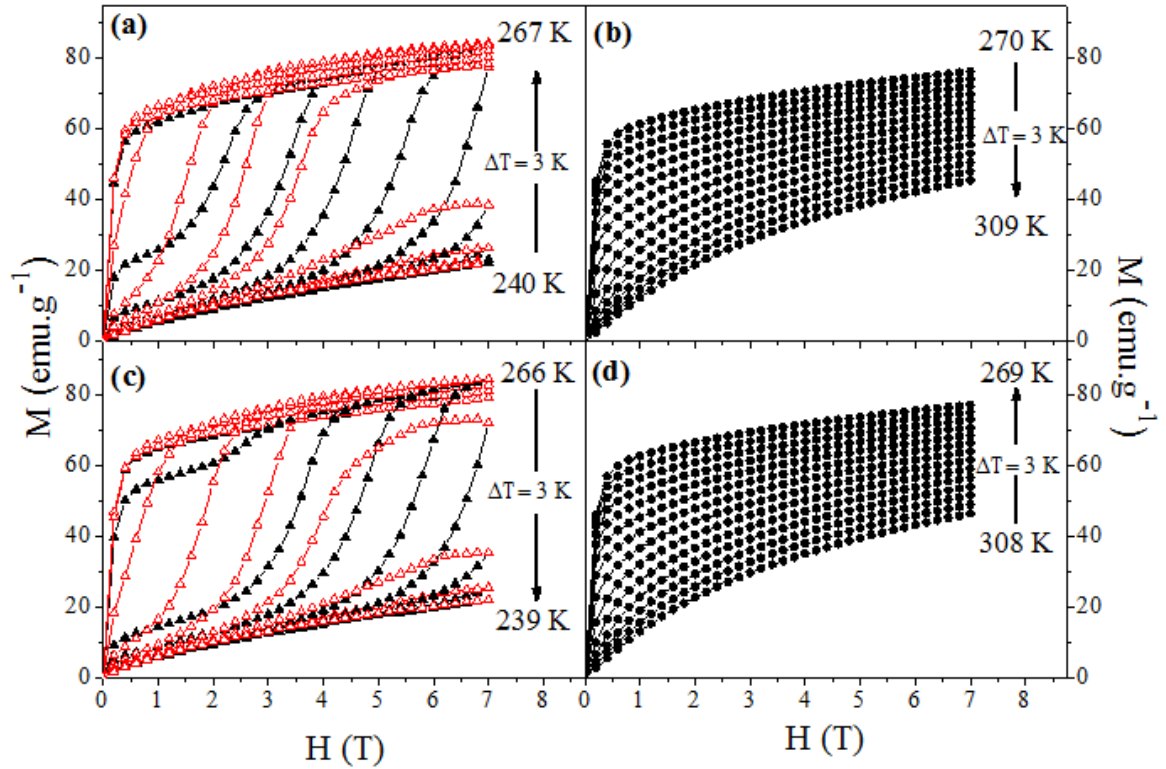
Şekil 4.22. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımasının manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği $M(T)$ a) 10 mT, b) 1 T.

Çizelge 4.7. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımasının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları ve e/a değerleri

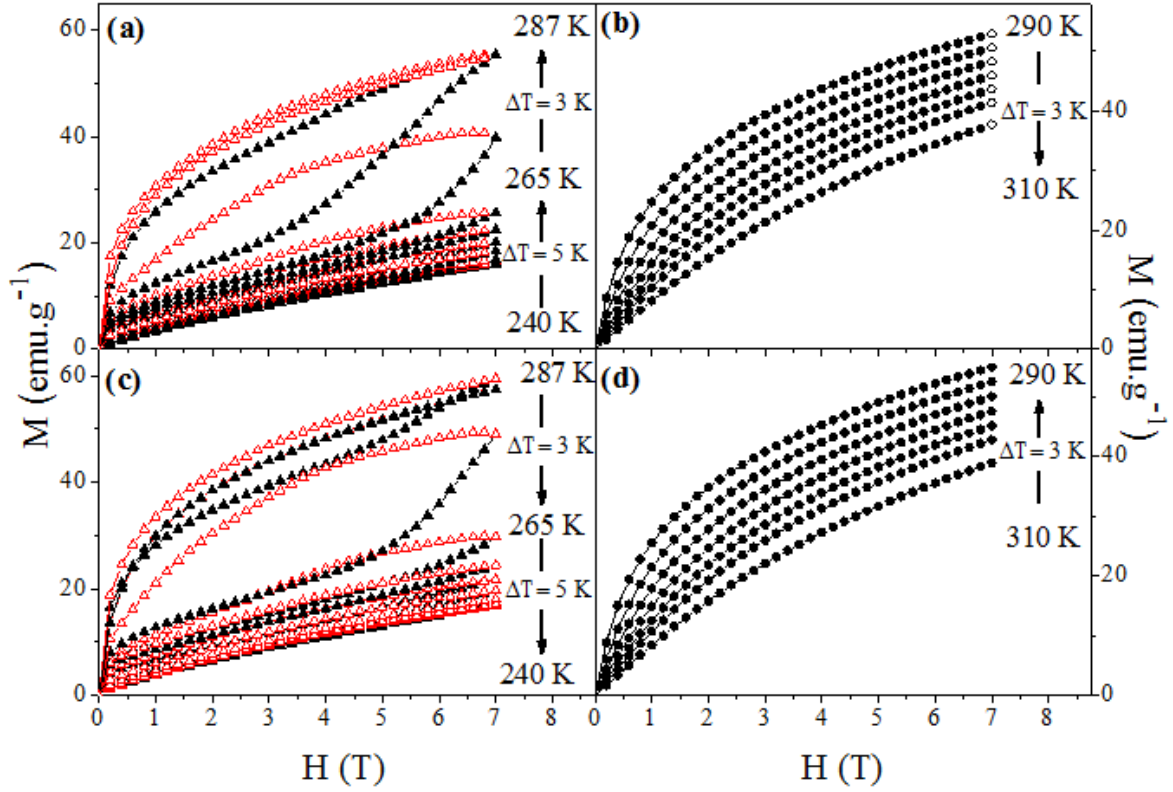
Alaşım	e/a	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	T_c^A (K)	T_c^M (K)
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$	7.912	262	272	261	252	293	190
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$	7.92	282	291	281	272	295	172

Alan altında mıknatıslanma, $M(H)$, ölçümleri, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden belirlenen yapısal geçiş sıcaklıkları yakınında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm, 0-7 T manyetik alan altında, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımı için ısıtma yönünde 240-309 K, soğutma yönünde ise 239-308 K sıcaklık aralığında, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımı için ise ısıtma ve soğutma yönünde 240-310 K sıcaklık aralığında 3 K ve 5 K'lik adımlarla alınmıştır. Alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, mıknatıslanma ve demıknatıslanma olarak gerçekleştirilmiştir. Böylece, malzeme üzerine manyetik alan uygulanırken ve manyetik alan kaldırılırken malzemenin davranışı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.23'de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımına ait ısıtma ve soğutma yönünde manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri görülmektedir. Şekil 4.23(a) ve (c)'ye bakıldığında, sıcaklığın artmasıyla doyum mıknatıslanması değeri artmaya başlıyor ve en büyük değerine ulaştıktan sonra artan sıcaklıkla birlikte doyum mıknatıslanması değeri azalmaya başlıyor. Şekil 4.23(b) ve (d)'de ise, soğutma yönünde elde edilen $M(H)$ eğrileri görülmektedir. Yüksek sıcaklıktan itibaren sıcaklık azalmaya başladığında doyum mıknatıslanması değeri artmaya başlıyor. Doyum mıknatıslanması en büyük değerine ulaştıktan sonra sıcaklığın azalmasıyla birlikte doyum mıknatıslanmasında azalma gözleniyor. Benzer şekilde Şekil 4.24'da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımına ait ısıtma ve soğutma yönünde manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrileri görülmektedir. Bu alaşımda da ısıtma ve soğutma yönünde alaşım en büyük mıknatıslanma değerine ulaştıktan sonra, sıcaklık değişimiyle (sıcaklığın artması veya azalması) mıknatıslanma değerinde azalma gözleniyor.



Şekil 4.23. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımına ait $M(H)$ eğrileri. (a) ve (b) ısıtma yönünde (c) ve (d) soğutma yönünde

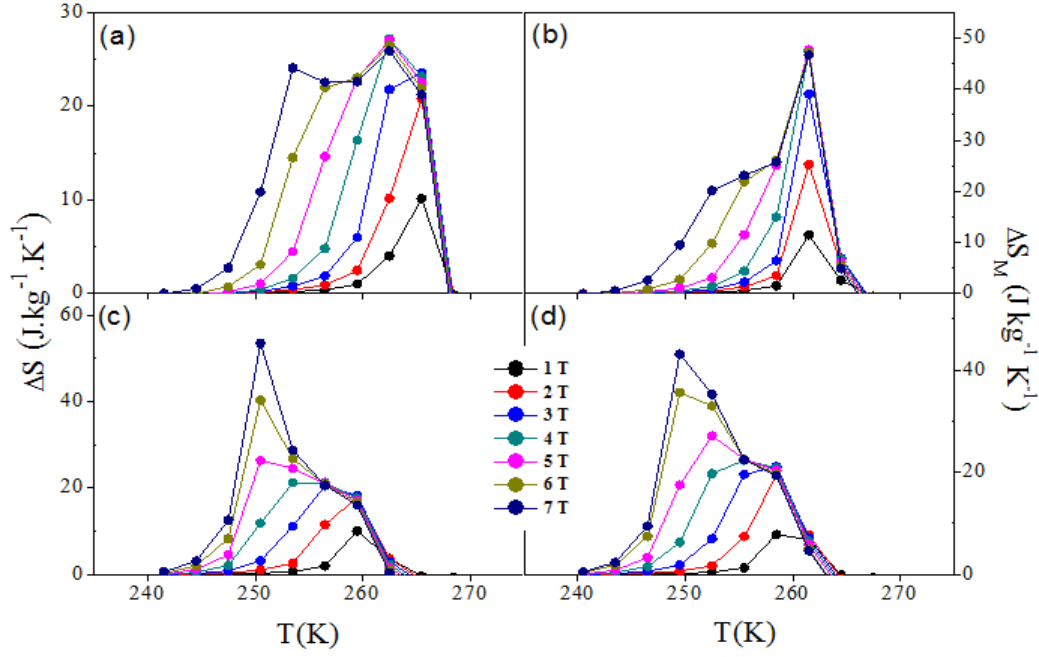


Şekil 4.24. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımına ait $M(H)$ eğrileri. (a) ve (b) ısıtma yönünde (c) ve (d) soğutma yönünde

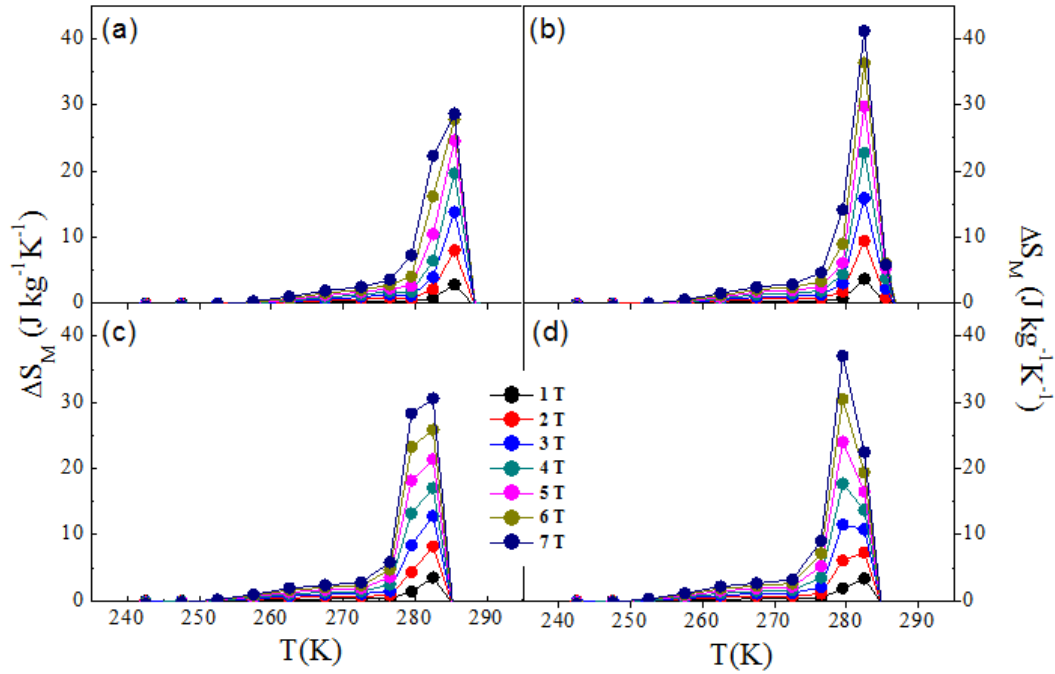
Her iki örnek içinde martensite geçiş sıcaklıkları yakınlarında, hem ısıtma hem soğutma yönünde bir histeresis gözlenmektedir. Martensite geçiş sıcaklığının, altında ve üstünde olan sıcaklık değerlerinde histeresis gözlenmemiştir.

$M(H)$ ölçümlerinden yararlanılarak, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımı için 240-270 K, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımı için 240-290 K sıcaklık aralığında, 0-7 T manyetik alanda Maxwell bağıntısı kullanılarak, manyetik entropi değişimi değerleri hesaplanmıştır. Manyetik entropi değişimleri, hem ısıtma hem de soğutma yönünde elde edilen mıknatıslanma ve demıknatıslanma değerlerinden ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Şekil 4.25'de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ alaşımı için Şekil 4.26'da da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ alaşımı için hesaplanan manyetik entropi değişimi eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.25. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ Heusler alaşımına ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon, (b) soğutma yönünde manyetizasyon, (c) ısıtma yönünde demanyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon



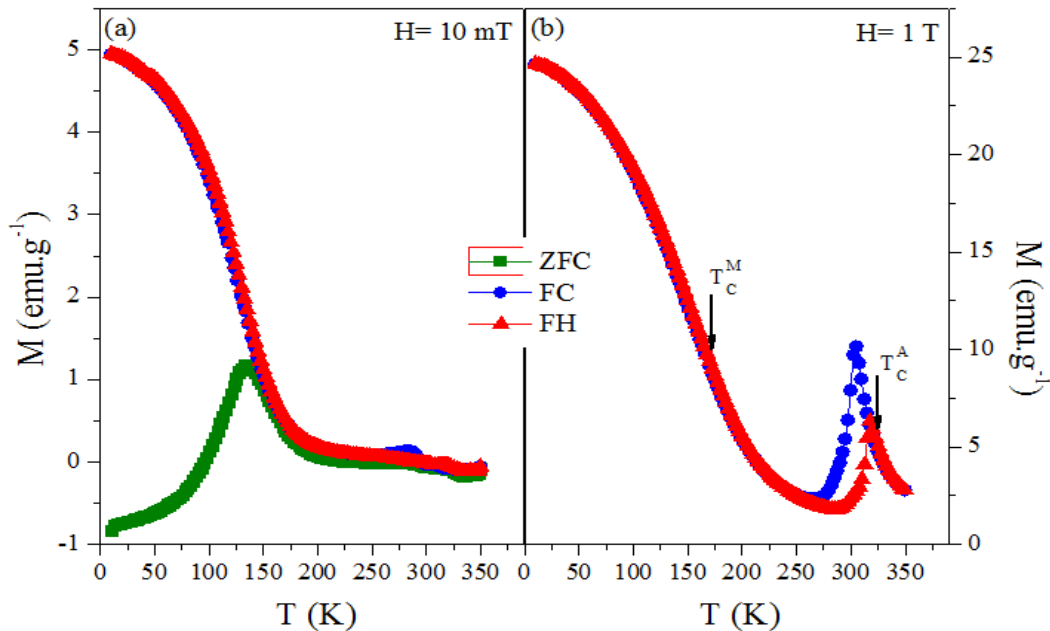
Şekil 4.26. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ Heusler alaşımına ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon, (b) soğutma yönünde manyetizasyon, (c) ısıtma yönünde demanyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon

Her iki örnek için manyetik alan arttıkça, manyetik entropi değişimi artmaktadır. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ örneklerine ait en büyük entropi değerleri (7T'lık manyetik alan altında) sırasıyla 250 K civarında yaklaşık $47 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve 282 K civarında $41 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 'dir. Ayrıca alaşımdaki bakır miktarının artmasıyla birlikte manyetik entropi değişiminde bir azalma gözlenmektedir.

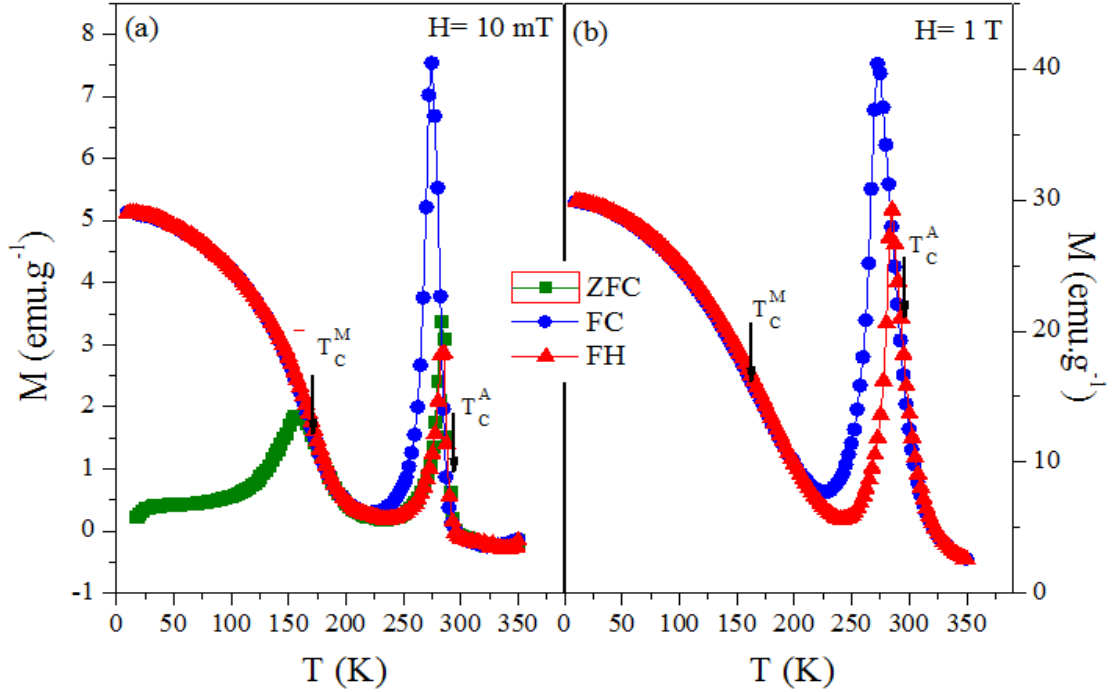
4.2.2. Şerit Örneklerinin Manyetik Karakterizasyonu

Hacimsel örneklerden eriyik eritme (Melt Spinner) cihazı ile elde edilen şerit örneklerin manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için 10 mT'lık dış manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC), alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH), olarak üç çevrimde, 1 T'lık dış manyetik alan altında ise FC ve FH olarak iki çevrimde (10 K-350 K) sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri aralığında yapılmıştır.

Bu ölçümler sonucunda, örneklerin yapısal geçiş sıcaklıkları ile Curie sıcaklıkları belirlenmiştir. M(T) grafiğindeki FC ve FH eğrileri arasındaki ısıl histerisiz, örneğin oda sıcaklığı civarında yapısal faz geçişine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.27. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğine ait a) 10 mT, b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği

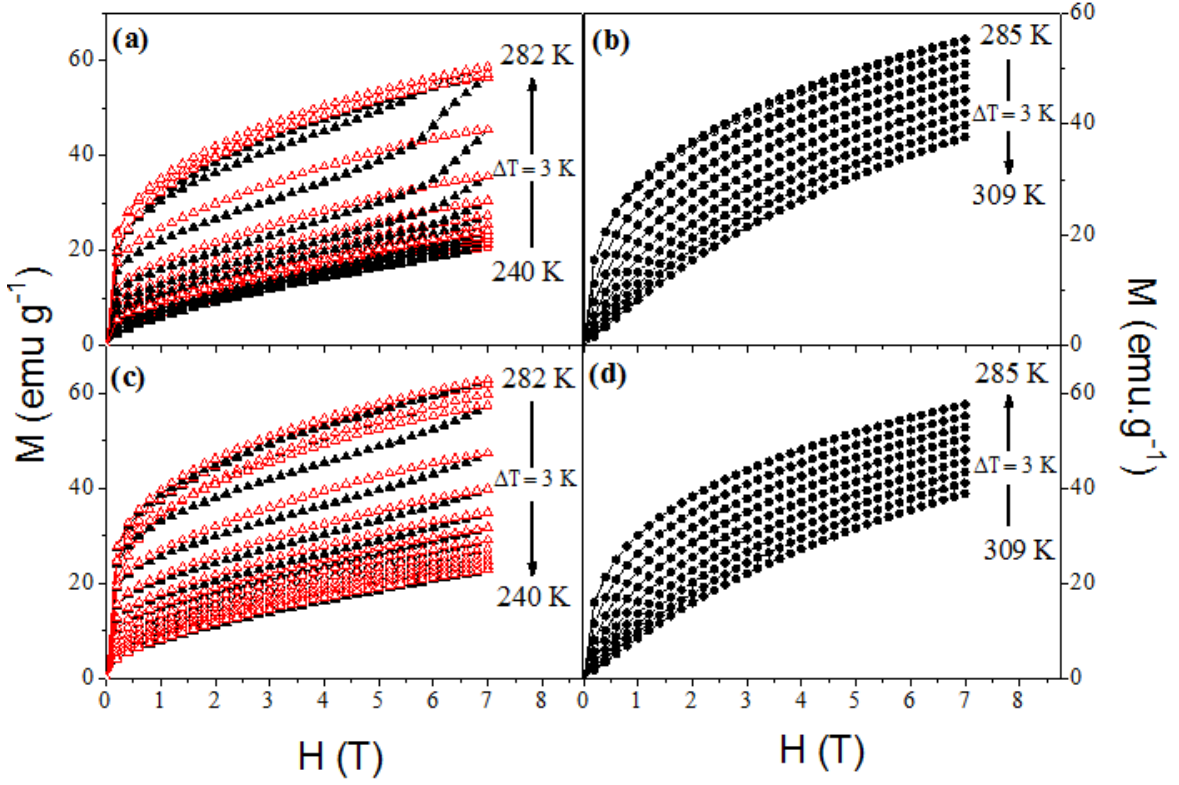


Şekil 4.28. Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ şerit örneğine ait a) 10 mT, b) 1 T manyetik alan altında sıcaklığa bağlı mıknatıslanma grafiği

Çizelge 4.8. Ni₅₀Mn_{32.7}Cu_{1.3}In₁₆ ve Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ alaşımının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları

Alaşım	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	T_c^A (K)	T_c^M (K)
Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ - Şerit	306	317	304	291	320	170
Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ - Şerit	269	284	272	253	290	164

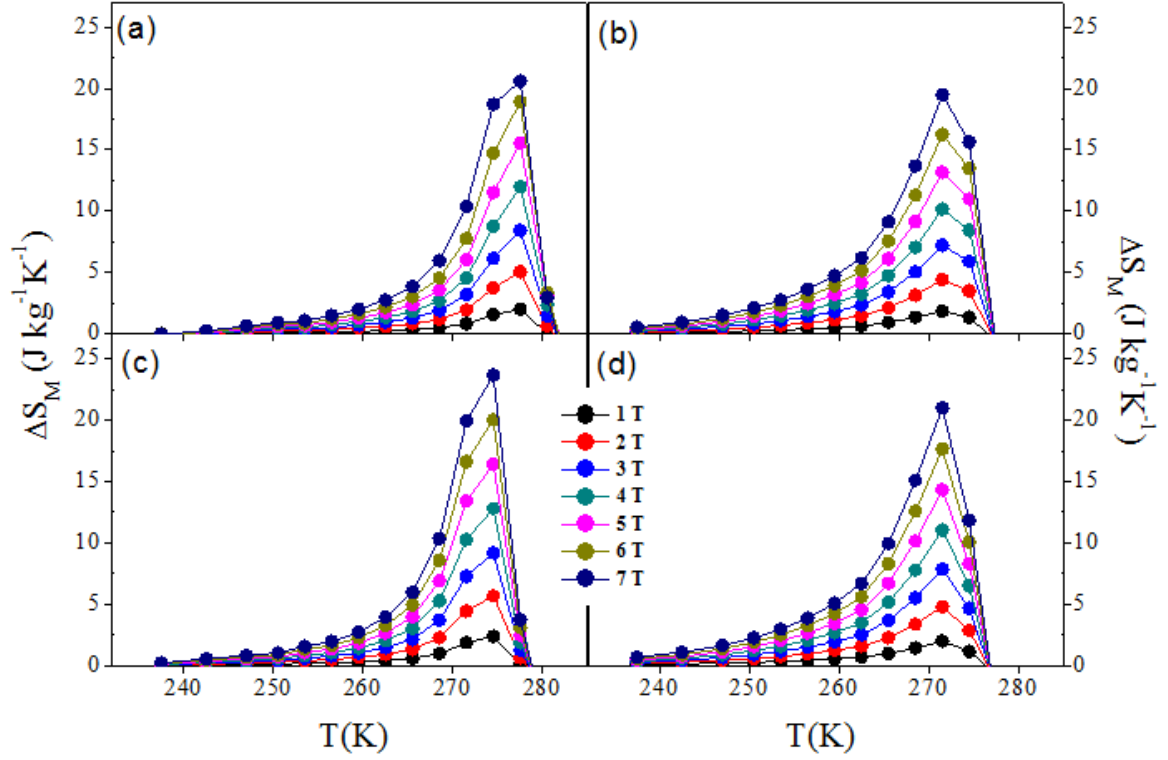
Ni₅₀Mn_{32.7}Cu_{1.3}In₁₆ şerit örneğinin en büyük mıknatıslanma değeri, hacimsel örneklere ve Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ şerit örneğine kıyasla çok küçük değerde elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı Ni₅₀Mn_{32.7}Cu_{1.3}In₁₆ şerit örneği için alana bağlı mıknatıslanma ölçümü yapılmamıştır. Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ şerit örneği için M(H) ölçümleri, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden belirlenen Curie sıcaklığı yakınında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm, 0-7 T manyetik alan altında, ısıtma ve soğutma yönünde 225-315 K sıcaklık aralığında 3 K ve 5 K' lik adımlarla alınmıştır. Alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri, M(H), mıknatıslanma ve demıknatıslanma olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğine ait $M(H)$ eğrileri. (a) ve (b) ısıtma yönünde (c) ve (d) soğutma yönünde

Hacimsel örneklerde gözleendiği gibi şerit örneğinde de yapısal geçiş sıcaklıkları yakınılarında, ısıtma ve soğutma yönünde elde edilen ölçümlerin her ikisinde de bir histeresis gözlenmektedir. Yapısal geçiş sıcaklığının, altında ve üstünde olan sıcaklık değerlerinde histeresis gözlenmemiştir.

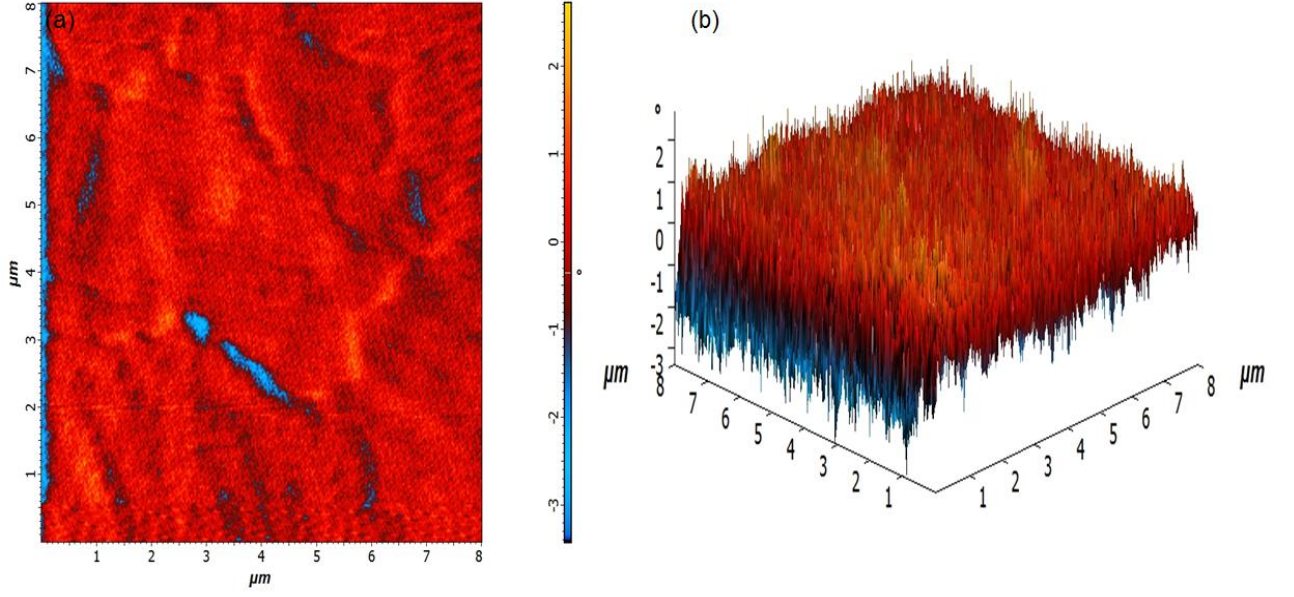
$M(H)$ ölçümlerinden yararlanarak, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneği için 235-285 K sıcaklık aralığında, 0-7 T manyetik alanda, manyetik entropi değişim değerleri hesaplanmıştır. Isıtma ve soğutma yönünde elde edilen mıknatıslanma ve demıknatıslanma değerlerinden ayrı ayrı hesaplanan manyetik entropi değişimleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğine ait entropi eğrileri. (a) ısıtma yönünde manyetizasyon, (b) soğutma yönünde manyetizasyon, (c) ısıtma yönünde demanyetizasyon ve (d) soğutma yönünde demanyetizasyon

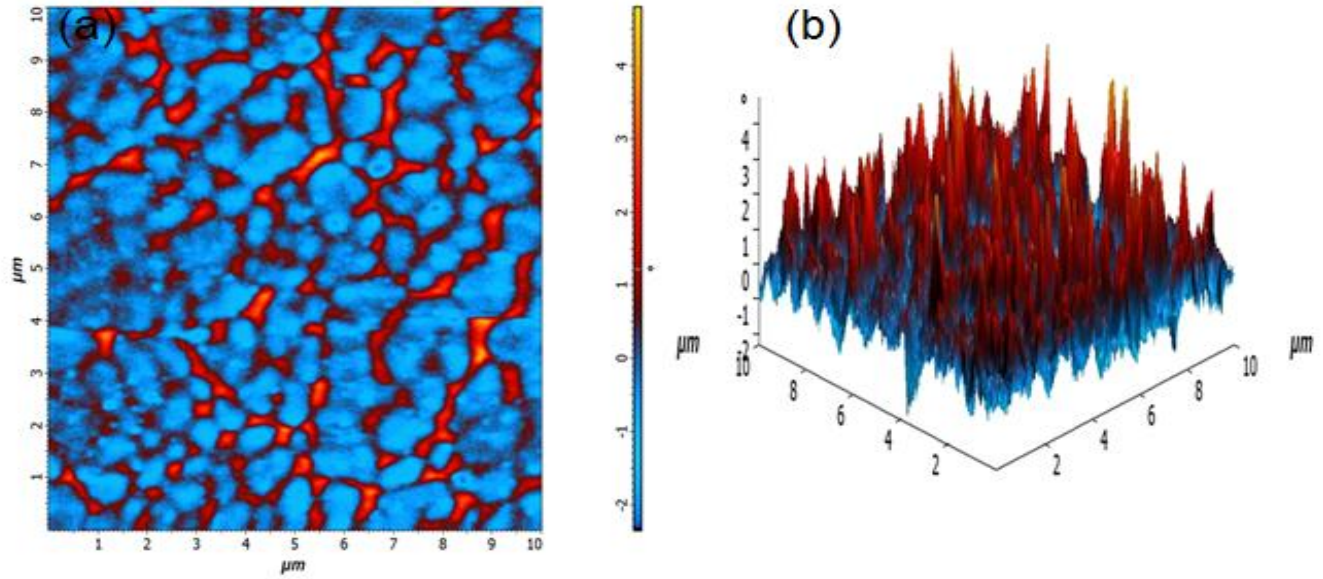
Hacimsel örneklerde de olduğu gibi $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinde de manyetik alan arttıkça, manyetik entropi değişimi artmaktadır. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğine ait en büyük entropi değerleri (7T'lık manyetik alan altında) 274 K civarında $19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 'dir.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneklerinin manyetik yapıları oda sıcaklığında manyetik kuvvet mikroskopunda incelenmiştir. Ölçümler dinamik kipte alınmıştır.

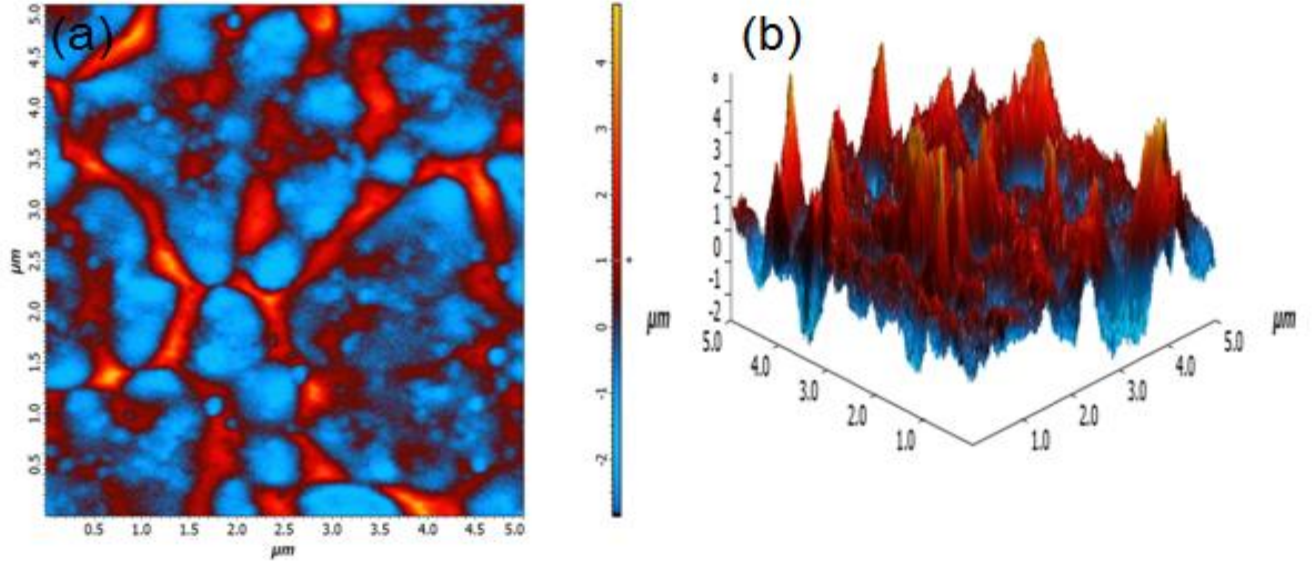


Şekil 4.31. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu MFM görüntüsü ($8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$)

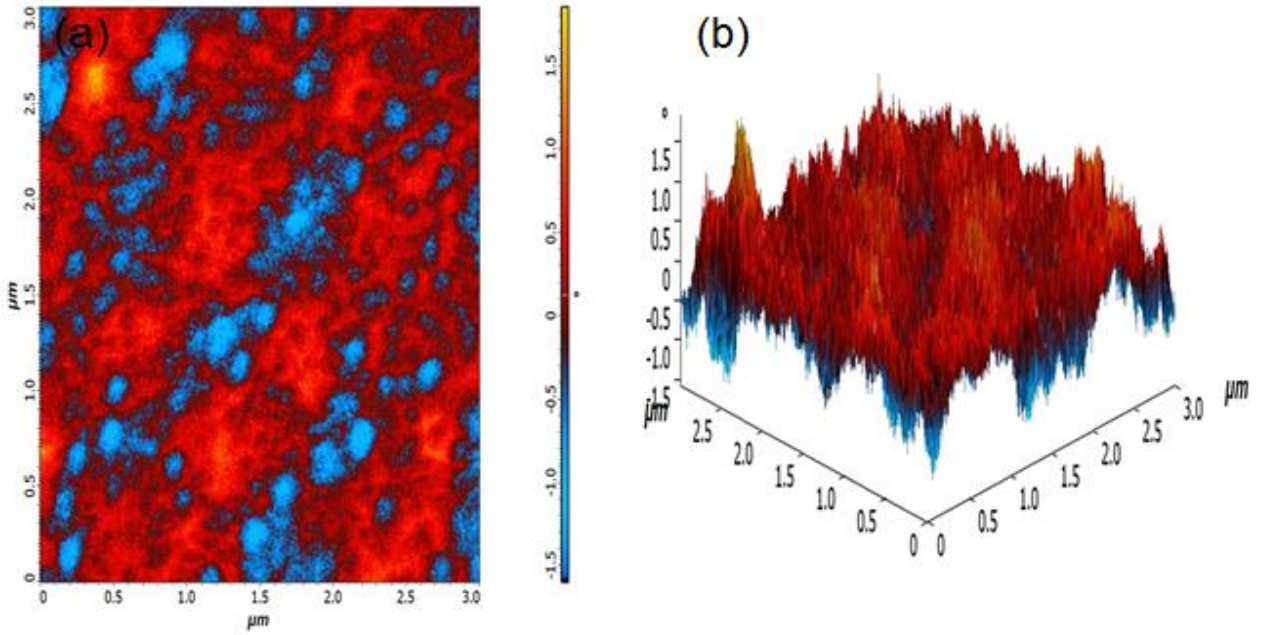
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.7}\text{Cu}_{1.3}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin mıknatıslanma değerinin diğer şerit örneğine ve hacimsel örneklerle kıyasla küçük değerde olduğu, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrilerinden (Şekil 4.27) gözlenmişti. Örneğe ait MFM görüntüsünden de (Şekil 4.31) örneğin mıknatıslanma değerinin diğer şerit örneğine göre küçük olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.32. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu MFM görüntüsü ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)



Şekil 4.33. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu MFM görüntüsü ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$)



Şekil 4.34. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Cu}_{1.5}\text{In}_{16}$ şerit örneğinin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu MFM görüntüsü ($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$)

Şekil 4.34'de gösterilen MFM faz görüntüsünden görüldüğü gibi manyetik bölme uzunluğu yaklaşık 184 nm'dir. Ayrıca bu görüntünün Nova yazılımı içinde bulunan 'Image Analysis' yazılımı kullanılarak yapılan analiz sonucunda ortalama faz değeri 1.59° ve KOK değeri 0.37° olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12). KOK faz değeri kullanılarak 3.22'de verilen faz değişimi denkleminde dF/dz değeri 2.34×10^{-3} N/m olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğinin MFM görüntülerinin analiz verileri

Örnekleme sayısı	65536
Maksimum	3.43°
Minimum	0°
Ortalama	1.59°
Kare ortalama kare(KOK)	0.37°

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, son yıllarda birçok araştırmaya konu olan $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına, Mn atomu yerine Cu katkısının yapısal, manyetik ve manyetokalorik sonuçları hem hacimsel formda hem de nano yapıdaki şerit formunda, iki farklı Cu katkılama miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler ve elde edilen veriler ışığında, tartışma ve sonuç kısmı yapısal özellikler ve manyetik özellikler olarak iki başlık altında toplanmıştır.

- **Yapısal özelliklerin araştırma bulguları**

Bu çalışmada ilk olarak, $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ hacimsel örnekleri üretilmiş ve örneklerin taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen ölçümlerinde alaşımların homojen yapıda olduğu ve EDX analiz sonuçlarına göre de örneklerin istenilen kompozisyonlarda olduğu belirlenmiştir. Örneklerin oda sıcaklığında elde edilen x-ışını toz kırınımı desenlerine, FullProf yazılımı kullanılarak, Rietveld arıtımı yapıldıktan sonra örneklerin austenite fazda kristal yapılarının $L2_1$ kübik, uzay gruplarının ise $Fm\bar{3}m$ olduğu belirlenmiştir. Birim hücre parametleri $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ örnekleri için sırasıyla 5.987 Å ve 5.992 Å olarak bulunmuştur. Artan Cu katkılama miktarı birim hücre parametresinin artmasına neden olmuştur. Sharma ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ alaşımının austenite fazda $L2_1$ kübik yapısında ve birim hücre parametresinin 6,011 Å olduğu bulunmuştur [48].

Üretilen hacimsel örneklerden 'melt spinning' cihazı kullanılarak nano yapıli şerit örnekler elde edilmiştir. Şerit örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Örneklerin SEM görüntülerinden homojen yapıda olduğu ve EDX analizi sonuçlarına göre istenilen kompozisyonda olduğu görülmüştür. AFM ile elde edilen görüntülerden $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımında martensite varyantlar gözlenmiştir. Bu sonuç alaşımın sıcaklığa bağlı yapılan miknatıslanma ölçümlerinden de desteklenmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneği AFM ile incelendiğinde, grainlerin büyüklüğü ortalama olarak 74 nm olarak bulunmuştur.

- **Manyetik özelliklerin araştırma bulguları**

Hacimsel örneklerin manyetik özelliklerini incelemek için, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri alınmıştır. Ölçümler sonucunda alaşımların manyetokalorik etkilerinin belirlenebilmesi için Maxwell bağıntısı kullanılarak, manyetik entropi değişimi değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden gözlemlenen ısıtma ve soğutma eğrileri arasındaki ısıl histerisis, örneklerin sahip olduğu yapısal faz geçişinden kaynaklanmaktadır. Isıtma yönünde histerisisin başladığı ve bittiği noktalardan Austenite başlangıç, bitiş sıcaklıkları ve soğutma yönünde histerisisin başladığı ve bittiği noktalardan ise Martensite başlangıç ve bitiş sıcaklıkları bulunmuştur. Alaşımların yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları Çizelge 5.1’de verilmektedir. Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ alaşımının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları literatürden alınmıştır [2]. Artan Cu katkılanması ile yapısal geçiş sıcaklıklarında artış ve Curie sıcaklığında ise bir azalış meydana geldiği gözlenmiştir. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarında, M_S sıcaklığı e/a oranı ile doğrusal olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlar bu bilgiyle paralel niteliktedir.

Çizelge 5.1. Alaşımların yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları ve e/a değerleri

Üretilen Alaşımlar	e/a	A_s (K)	A_f (K)	M_s (K)	M_f (K)	T_c^A (K)
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ - [2]	7.869	200	230	210	175	304
Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ -Hacimsel	7.912	262	272	261	252	293
Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ -Hacimsel	7.92	282	291	281	272	295
Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ - Şerit	7.912	306	317	304	291	320
Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ - Şerit	7.92	269	284	272	253	290

Alan altında mıknatıslanma, M(H), ölçümleri, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden belirlenen Curie sıcaklığı yakınında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin, üzerine manyetik alan uygulanırken ve manyetik alan kaldırılırken davranışlarını gözlemleyebilmek için, ölçümler mıknatıslanma ve demıknatıslanma yönünde alınmıştır. Şekil 4.23 ve 4.24 ‘de alaşımlara ait M(H) eğrileri verilmiştir. Yapısal geçiş sıcaklıklarının altında ve üstünde her iki alaşım için de histeresis gözlenmemiştir. Artan Cu miktarı ile alaşımın en büyük mıknatıslanma değerinde azalma olduğu görülmüştür. Maxwell bağıntısı kullanılarak alaşımların manyetik

entropi değişimi değerleri hesaplanmıştır. En büyük manyetik entropi değişim değerleri soğutma yönünde manyetizasyon eğrilerinden elde edilmiştir. Hacimsel örneklerde artan Cu katkılması ile manyetik entropi değişim değerlerinde azalma gözlenmiştir (Çizelge 5.2.).

Çizelge 5.2. Alaşımının Manyetik Entropi Değişimi Değerleri

Alaşım	Manyetik Entropi Değişimi Değerleri (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)						
	1 T	2 T	3 T	4 T	5 T	6 T	7 T
Ni ₅₀ Mn _{32.7} Cu _{1.3} In ₁₆ - Hacimsel	11,46	25,28	39,04	47,32	47,71	47,24	46,66
Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ - Hacimsel	3,68	9,41	15,88	22,75	29,76	36,36	41,20
Ni ₅₀ Mn _{32.5} Cu _{1.5} In ₁₆ - şerit	1,85	4,43	7,23	10,16	13,18	16,25	19,49

şerit örneklerin manyetik özelliklerini incelemek için, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri ve manyetik kuvvet mikroskobu ölçümleri alınmıştır. şeritlerin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden belirlenen yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıklarının, artan Cu oranıyla azaldığı görülmüştür. Ni₅₀Mn_{32.7}Cu_{1.3}In₁₆ şerit örneğinin yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıklarına bakıldığında (Çizelge 5.1.) alaşımın, geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının üstüne kaydığı ve oda sıcaklığında martensite yapıda olduğu grlmektedir. Alaşımın AFM ölçümlerinden de oda sıcaklığında martensite yapıda olduğu görülmüştür. şekil 5.1.'e bakıldığında, Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ şerit örneğinin yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları hacimsel örneğe göre daha düşük sıcaklıklara kaydığı grlmektedir. Ni₅₀Mn_{32.7}Cu_{1.3}In₁₆ şerit örneğinde en büyük mıknatıslanma değeri, hacimsel örneklerle ve diğer şerit örneğe kıyasla çok küçük değerde elde edilmiştir ve bu yüzden bu örnek için alana bağlı mıknatıslanma lm M(H) alınmamıştır. Ni₅₀Mn_{32.5}Cu_{1.5}In₁₆ şerit rneği için M(H) lmleri, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden belirlenen Curie sıcaklığı yakınında gerçekleştirilmiştir. M(H) (şekil 4.24 ve şekil 4.29.) eğrilerine bakıldığında hacimsel ve şerit örneğin en büyük mıknatıslanma değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu grlmektedir. şerit rneğin, Maxwell bağıntısı kullanılarak hesaplanan manyetik entropi değişimi değerleri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir. Hacimsel örneğe kıyasla şerit örneklerde elde edilen manyetik entropi değişim değerlerinde azalma gözlenirken, şerit örneğinde daha dar bir histeresis gözlenmiştir.

$Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneklerinin manyetik yapıları oda sıcaklığında manyetik kuvvet mikroskobunda dinamik kipte alınan ölçümler ile incelenmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ şerit örneğinde elde edilen MFM ölçümlerinden de mıknatıslanmanın çok küçük olduğu gözlenmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneği için elde edilen MFM ölçümlerinden, manyetik bölgecik genişliği yaklaşık 184 nm, KOK değeri 0.37° ve dF/dz değeri 2.34×10^{-3} N/m olarak hesaplanmıştır. Şerit örneklerin manyetik kuvvet mikroskobu ölçüm sonuçları, fiziksel özellikler ölçüm sisteminde gerçekleştirilen mıknatıslanma ölçümleri ile oldukça uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışması sonucunda üretilen $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımların hacimsel ve şerit formdaki alaşımlarının yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Tez çalışmasının motivasyon kaynağı V.Sokolovsky ve arkadaşlarının, $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Heusler alaşımına Mn yerine Cu katkısının alaşımının manyetik ve manyetokalorik özelliklerini nasıl etkileyeceği üzerine yapmış oldukları teorik çalışmalarıdır [9]. Bu teorik çalışmanın öngördükleri deneysel olarak bu tez çalışmasında gösterilmiştir. Yapılan teorik çalışmada Mn yerine Cu katkısının alaşımının göstermiş olduğu manyetokalorik etkide önemli artışlara neden olacağı öngörülmüştür. $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ alaşımı üzerine yaptıkları çalışmada Sharma ve arkadaşlarının alaşımın en büyük manyetik entropi değişimini 5 T manyetik alan altında ve 240 K yakınlarında $19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [3]. Bu tez çalışmasında ise $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ ve $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ alaşımları için manyetik entropi değişimleri 5 T manyetik alan altında sırasıyla 260 K yakınlarında yaklaşık $48 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve 280 K yakınlarında $30 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yapılan Cu katkısı hem manyetik entropi değişimini artmıştır, hem de sıcaklığı arttırarak oda sıcaklığına yakınlaşmasını sağlamıştır. Bu sonuç yapılan teorik çalışma ile uyum göstermektedir. Bunun yanı sıra nanoboyuta inilmesinin bu özellikleri nasıl etkileyeceği de incelenmiştir. $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğinde 5 T manyetik alan altında 270 K civarında $13 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ manyetik entropi değişimi elde edilmiştir. Bu değer aynı kompozisyona sahip hacimsel alaşımın gösterdiği manyetik entropi değişiminden küçük olmasına rağmen her iki alaşımın sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.24 ve Şekil 4.28) şerit örneğinde hacimsel örneğe kıyasla

daha dar bir histeresis olduğu görülmektedir. Buda histeresisten kaynaklanacak kayıpların daha az olacağını göstermektedir.

Son yıllarda, geleneksel gaz sıkıştırırmalı soğutuculara göre düşük maliyetli, yüksek verimli ve çevre dostu gibi avantajlara sahip olan manyetik soğutucular üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Manyetik soğutucuların temelini oluşturan özellik manyetokalorik etkidir. Manyetokalorik etki en genel haliyle, manyetik alan altındaki bir malzemenin entropisindeki değişime bağlı olarak ısınması ya da soğumasıdır. Manyetokalorik malzemelerin uygulamada kullanılabilmesi için ucuz maliyetli ve kalıcı mıknatısların yaratabileceği en büyük değer olan 2 T'lık manyetik alan altında devasa MCE göstermesi gerekir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ alaşımında 260 K yakınlarında 2 T manyetik alan altında yaklaşık $25 J.kg^{-1}.K^{-1}$ değerinde manyetik entropi değişimi bulunmuştur. Bu ise $Ni_{50}Mn_{32.7}Cu_{1.3}In_{16}$ Heusler alaşımlarının soğutma sistemlerinde kullanımının tercih edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca ısının difüzyonla yayılmasından dolayı uygulamada kullanılan alaşımların mümkün olduğunda ince olması gerekmektedir. Hacimsel alaşımlar kırılğan oldukları için onları istenilen incelikte elde etmek zorlaşmaktadır. Tez çalışması kapsamında üretilen $Ni_{50}Mn_{32.5}Cu_{1.5}In_{16}$ şerit örneğinde 2 T manyetik alan altında $4.43 J.kg^{-1}.K^{-1}$ değerinde manyetik entropi değişimi bulunmuştur. Bu değer aynı kompozisyondaki hacimsel örneğe kıyasla daha küçük olmasına rağmen, şerit örneğinde histeresinin dar olmasından dolayı uygulama için tercih edilebileceği göstermektedir. Şerit örneğin gösterdiği yapısal ve manyetik özellikler, üretim ve ısı işlem parametrelerinin değişmesi ile daha iyi noktalara getirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ullakko, K., Huang, J.K., Kantner, C., O'Handley, R.C., Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni₂MnGa Single Crystals, *Applied Physics Letters*, 69, 1966, **1996**.
- [2] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In, *Physical Review B*, 75, 104414, **2007**.
- [3] Sharma, V.K., Chattopadhyay, M.K. and Roy, S.B., Large inverse magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆, *Journal of Physics D. Applied Physics*, 40,1869–1873, **2007**.
- [4] Sharma, V.K., Chattopadhyay, M. K., Shaeb, K. H. B., Chouhan, A., Roy, S. B., Large magnetoresistance in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ Alloy, *Applied Physics Letters*, 89, 222509, **2006**.
- [5] Sozinov, A., Likhachev, A. A., Lanska, N., Ullakko K., Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase, *Applied Physics Letters*, 80, 1746, **2002**.
- [6] Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys, *Physical Review B*, 73, 174413, **2006**.
- [7] Sharma, V.K., Chattopadhyay, M.K., Khandelwal, A. and Roy, S.B., Martensitic transition near room temperature and the temperature and magnetic-field-induced multifunctional properties of Ni₄₉CuMn₃₄In₁₆ alloy, *Physical Review B*, 82, 172411, **2010**.
- [8] Dincer, I., Yüzüak, E., Elerman, Y., The effect of the substitution of Cu for Ni on magnetoresistance and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₄In₁₆, *Journal of Alloys and Compound*, 509, 794–799, **2011**.
- [9] Sokolovskiy, V.V., Buchelnikov, V.D., Taskaev, S.V., V.V. Khovaylo, V.V., Ogura, M., Entel, P., *Journal of Physics D.*, 46, 305003, **2013**.
- [10] Committee for the Review of the National Nanotechnology Initiative (Author) “Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative”, *National Academy Press, Washington*, **2006**.

- [11] Tarhan, Ö., Gökmen, V., Harsa, Ş., Nanoteknolojinin gıda bilim ve teknolojisi alanındaki uygulamaları, *Gıda*, 35 (3) 219-225, **2010**.
- [12] U.S. National Nanotechnology Initiative, *The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan*, **2004**.
- [13] Sharifzadeh, M., Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter, **2006**.
- [14] Roco, M.C., Nanoparticles and nanotechnology research, *Journal of Nanoparticle Research* 1, 1- 6, **1999**.
- [15] Çıracı, S., 21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji, *Bilim ve Ütopya*,152, 4-10, **2007**.
- [16] Heusler, F., *Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219, **1903**.
- [17] Potter, H.H., *Proceedings of the Physical Society*, 41,135, **1929**.
- [18] Bradley, A., Rodgers, J. W., ., *Proceedings of the Physical Society of London A*,144, 340, **1943**.
- [19] Webster, P. J., Ziebeck, K.R.A.,*In Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*, 75-184, **1988**.
- [20] Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G., Buschow, K.H.J., New class of material: Half-metalic ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50, 2024–2027, **1983**.
- [21] Smith, C. S., Olson, G. B. and Owen, W. S., *Materials Information Society*, p.21. **1999**.
- [22] Bhadeshia, H. K. D. H., “Martensite”, Worked examples in the Geometry of Crystal, Institute of Materials, London, 2nd ed., 25-57, **2001**.
- [23] Schwarz, K., Mohn P., Sliwko V.L., Blaha P. Calculations for martensitic phase transformations by quantum mechanics and thermodynamics, *Journal de Physique IV*, 5, C2, 47 – 52, **1995**.
- [24] Gorbet, R. “A Study of the Stability and Design of Shape Memory Alloy Actuators”, Doktora Tezi, University of Waterloo, Canada, **1996**.
- [25] Durlu, T.N., *Proceedings of International Conferences on Martensitic Transformations*, MIT, Boston, 343–347, **1979**.

- [26] Kurdjumow, G.V., The Nature of Martensitic Transformations. *Journal of Metals*, 11, 449–453, **1959**.
- [27] Aksoy, S., *Magnetic Interactions in Martensitic Ni-Mn Based Heusler Systems*, Doktors der Naturwissenschaften, Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [28] Chang, L.C., Read, T.A., Plastic deformation and diffusionless phase change in metals-the gold-cadmium beta phase, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 191,47, **1951**.
- [29] Buehler, W.J., Wang, F.E., A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, *Ocean Engineering*1, 105-120, **1968**.
- [30] Gi Cho, C., Shape memory material, in: Smart Clothing Technology and Applications, Ed.: Gilsoo Cho, CRC Press, Taylor&Francis Group, USA. **2010**.
- [31] Perkins, J., Sponholz, R.O., Stress-Induced Martensitic Transformation Cycling and Two- Way Shape Memory Training in Cu-Zn-Al Alloys., *Metall. Trans. A*, 15 A, 313-321, **1984**.
- [32] Acet, M., Magnetic Field Induced Structural Transitions in Magnetic Shape Memory Alloys, 2nd Turkish Crystallographic Meeting, 17-19 Mayıs Kayseri, Türkiye, **2006**.
- [33] Johnson, G.B., Hall, E.O., *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, 29, 193, **1968**.
- [34] Dubenko, I., Khan, M., Pathak, A. K., Gautam, B.R., Stadler, S., Ali, N., Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X =Ga, Sb,In, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 754-757, **2009**.
- [35] A. Planes, L. Mañosa and M. Acet, Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, *Journal of Physics.: Condensed. Matter* 21, 233201, **2009**.
- [36] Yüce, S., *Nikel ve Kobalt Tabanlı Heusler Alaşımlarının Manyetik, Isısal, Elektriksel ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2010**.

- [37] Bhushan, B., *Handbook of Nanotechnology*, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2004**.
- [38] Mironov, V.L., *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod. **2004**.
- [39] Sarid, D., *Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [40] Sarid, D., *Exploring Scanning Probe Microscopy with Mathematica*, Wiley, Weinheim., **2007**.
- [41] Tishin, A.M., Spichkin, Y.I., The Magnetocaloric Effect and its Applications, *Institute of Physics Publishing*, Bristol and Philadelphia, 475, **2003**.
- [42] Tishin, A.M., Buschow, K.H.J., *Handbook of Magnetic Materials*, 12, 395– 524, **1999**.
- [43] Pecharsky, V.K., Gschneidner, K.A., Pecharsky, A.O., Tishin, A.M., Thermodynamic of Magnetocaloric effect, *Physical Review B*, 64, 144406, **2001**.
- [44] Hopster, H. and Oepen, H.P., *Magnetic Microscopy of Nanostructures*, Springer, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [45] Kitamura, S., US 6504365 B2, **2003**.
- [46] Yavuz, M., *Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2010**.
- [47] Kanomata, T., Yasuda, T., Sasaki, S., Nishihara, H., Kainuma, R., Ito, W., Oikawa, K., Ishida, K., Neumann, K.-U., Ziebeck, K.R.A., Magnetic properties on shape memor alloys $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 773-776, **2009**.
- [48] Sharma, V.K., Chattopadhyay, M.K., Kumar, R., Ganguli, T., Tiwari P. and Roy, S.B., Magnetocaloric effect in Heusler alloys $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ and $Ni_{50}Mn_{34}Sn_{16}$, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 496207, **2007**.

- [49] Çakır, Ö., *HfFe₆Ge₆ Tipi İntermetalik Bileşiklerin Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- [50] Kaynar, M. B., *Metal Ferrit Nanoparçacıkların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**.
- [51] Okur, S., *Structural, Compositional and Mechanical Characterization of Plasma Nitrided CoCrMo Alloy*, The Degree of Master of Science, The Graduate School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology University, **2009**.
- [52] Soğuksu, A.K., *Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al Alaşımların Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- [53] Topbaşı, C., *Theoretical and Experimental Investigations On Atomic and Magnetic Ordering In Full Heusler Alloys*, The Degree of Master of Science, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, **2008**.
- [54] Vural, H., *Fe- %25 Ni- %3 V Alaşımında Termal Etkili Martensitik Dönüşümün İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2008**.
- [55] Arıkan, T., *Spine Eşlik Eden Martensite Faz Dönüşümünün Kristalografik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2006**.
- [56] Ebin, B., *Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrajen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2007**.
- [57] Hernando, B., Sańchez Llamazares, J.L., Santos, J.D., Sańchez, Escoda, Ll., Sunõol, J.J., Varga, R., Garcı´a, C., Gonza´lez, J., Grain oriented NiMnSn and NiMnIn Heusler alloys ribbons produced by melt spinning: Martensitic transformation and magnetic properties , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 763-768, **2009**.
- [58] Howland, R., Benatar, L., *A practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, **2007**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Sevda YILDIRIM
Doğum Yeri : Denizli
Medeni Hali : Bekar
E-posta : sevdayildirim88@hotmail.com
Adresi : Fatih Mah. 1917/2 Sok. No:6 Kat:3 Yıldırım Apt. DENİZLİ

Eğitim

Lise Denizli Lütfi Ege Anadolu Öğretmen Lisesi, 2006
Lisans Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü,
Lisans-Tezsiz Yüksek Lisans Tümlleşik Programı, 2011
Y. Lisans Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji
ve Nanotıp Anabilim Dalı, 2014

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce- İleri Düzey

İş Deneyimi

- Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Manyetik Malzemeler Araştırma Grubu, (9/2012-8/2013)
- Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), YLSY Bursiyeri (2014)

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

- M. Arslan, **S. Yıldırım**, E. Yüzüak, İ. Dinçer, R. Ellialtıoğlu, Y. Elerman
'The effect of the substitution of Cu for Mn on magnetic and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₄In₁₆', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 368, Pages 191–197, (2014)

Tezden Üretilmiş Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

- M. Arslan, **S. Yıldırım**, E. Yüzüak, İ. Dinçer, R. Ellialtıoğlu, Y. Elerman
'Magnetic Properties of Nanostructured Melt Spun Ni-Mn-Cu-In Ribbons'
9. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (2013)