

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

**NiMnSb Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemine Mo ve Cr Katkılarının Elektrik ve  
Manyetik Özelliklere Etkileri**

**DOKTORA TEZİ**

**Murat AYYILDIZ**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN**

**ŞUBAT 2023**

T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NiMnSb Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemine Mo ve Cr Katkılarının Elektrik ve  
Manyetik Özelliklere Etkileri

DOKTORA TEZİ

Murat AYYILDIZ  
(36183612061)

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

Eş Danışman: Öğr.Gör. Dr. Gökhan KIRAT

ŞUBAT 2023

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalıőmasının her aőamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN**'na,

Çalıőmalarım süresince maddi manevi her türlü desteğini esirgemeyen **Öğr.Gör.Dr. Gökhan KIRAT**'a,

Bu tezin İnönü Üniversitesi BAP birimi tarafından FDK-2022-2892 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Tezin uygulama aőamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine

teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduđum “**NiMnSb Őekil Hatırlamalı Alařım Sistemine Mo ve Cr Katkılarının Elektrik ve Manyetik Özelliklere Etkileri**” başlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

**Murat AYYILDIZ**



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1.Şekil Hatırlamalı Alaşımlar.....	3
2.1.1.Şekil hatırlama etkisi.....	4
2.1.2.Süper elastiklik (supereleasticity).....	6
2.2.Martensitik dönüşüm ve ikizleme.....	8
2.2.1.Premartensitik faz geçişi.....	11
2.2.2.Ara martensitik dönüşüm.....	12
2.3.Heusler Alaşımları.....	13
2.3.1.Heusler alaşımlarının yapısal özellikleri.....	14
2.3.2.Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri.....	15
2.4.Manyetodirenç.....	17
2.4.1.Ferromanyetik metallerde manyetodirenç.....	18
2.4.1.1.Anizotropik manyetodirenç.....	18
2.4.1.2.İç manyetizasyondan kaynaklanan manyetodirenç.....	19
2.4.1.3.Dev (Giant) manyetodirenç.....	20
2.5.Manyetokalorik Etki.....	22
2.5.1.Manyetokalorik etkinin termodinamiği.....	27
2.5.2.Manyetokalorik etkinin ölçüm yöntemleri.....	28
2.5.2.1.Doğrudan ölçümler.....	28
2.5.2.2.Dolaylı ölçümler.....	30
2.5.2.3.Dinamik manyetokalorik etki.....	31
2.5.3.Ferromanyetik Heusler alaşımlarında manyetokalorik etki.....	32
2.6.Exchange Bias Etkisi.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1.Numunelerin Hazırlanması.....	36
3.2.X Işını Kırınımı Analizleri (XRD).....	37
3.3.Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Analizleri.....	38
3.4.Elektriksel (AC Transport) Ölçümler (R-T).....	39
3.5.Manyetizasyon Ölçümleri (M-T ve M-H).....	39
4.DENEYSEL SONUÇLAR.....	42
4.1.Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) Numunelerinin Deneysel Sonuçları ...	42
4.1.1.X-Işını analizleri.....	42
4.1.2.EDX sonuçları.....	42
4.1.3.Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) ölçümleri.....	44
4.1.4.Sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümleri.....	47
4.1.5.Manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) ölçümleri.....	50
4.1.6.Exchange Bias (EB) özelliklerinin belirlenmesi.....	52
4.1.7.Arrott-Plot eğrileri.....	54
4.1.8.Manyetokalorik etki özellikleri.....	56

4.2.Ni <sub>50-y</sub> Cr <sub>y</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) Numunelerinin Deneysel Sonuçları .....	59
4.2.1.X-Işını analizleri.....	59
4.2.2.EDX sonuçları.....	60
4.2.3.Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) ölçümleri.....	59
4.2.4.Sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ölçümleri.....	61
4.2.5.Manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) ölçümleri.....	66
4.2.6.Exchange Bias (EB) özelliklerinin belirlenmesi .....	68
4.2.7.Arrott-Plot eğrileri.....	70
4.2.8.Manyetokalorik etki özellikleri.....	71
<b>5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>73</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>76</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>84</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1:</b>	Tez çalışmasında üretilen numunelerin kompozisyonları.....	38
<b>Çizelge 4.1:</b>	$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$ ( $x=0, 1, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin EDX analiz sonuçları.....	43
<b>Çizelge 4.2:</b>	Bloklama (engelleme) sıcaklığı ( $T_B$ ) ve premartensitik faz sıcaklıkları, $T_1$ ve $T_2$ .....	46
<b>Çizelge 4.3:</b>	$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$ ( $x=0, 1, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alanda MT sıcaklıkları ( $A_s$ , $A_f$ , $M_s$ ve $M_f$ ) ve $e/a$ değerleri.....	50
<b>Çizelge 4.4:</b>	5T manyetik alanda hesaplanan $\Delta S_M$ , $RC$ , $AHL$ ve $RC_{eff}$ değerleri.....	59
<b>Çizelge 4.5:</b>	$Ni_{50-y}Cr_xMn_{37}Sb_{13}$ ( $x=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin EDX analiz sonuçları.....	60
<b>Çizelge 4.6:</b>	Bloklama (engelleme) sıcaklığı ( $T_B$ ) ve premartensitik faz sıcaklıkları, $T_1$ ve $T_2$ .....	61
<b>Çizelge 4.7:</b>	$Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$ ( $y=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alandaki MT sıcaklıkları ( $A_s$ , $A_f$ , $M_s$ ve $M_f$ ) ve $e/a$ değerleri.....	66
<b>Çizelge 4.8:</b>	5T manyetik alanda hesaplanan $\Delta S_M$ , $RC$ , $AHL$ ve $RC_{eff}$ değerleri.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 2.1:</b>	Sıcaklık değişimi nedeniyle faz dönüşümü.....	3
<b>Şekil 2.2:</b>	(a) Şekil hatırlama etkisi sırasında stres-gerinme (strain) eğrisi (b) ŞHE'nin şematik gösterimi.....	5
<b>Şekil 2.3:</b>	(a) Normal metal ve (b) ŞHA'nın stres-gerinim (strain) eğrilerinin karşılaştırılması.....	5
<b>Şekil 2.4:</b>	(a) NiTi SMA'larda şekil hatırlaması etkisi ve (b) süper esneklik davranışı.....	6
<b>Şekil 2.5:</b>	Süper esneklik veya sözde esneklik davranışının şematik gösterimi...	7
<b>Şekil 2.6:</b>	Kübik-tetragonal Martensitik dönüşümün iki boyutlu şemaları. (a) İki farklı tetragonal ikiz varyant (Martensit-M) kübik Austenite (A), (b) bir ikiz sınırla birbirine bağlanan iki ikiz varyanttan oluşan ikiz mikro yapıdan ve (c) iki Martensitik ikiz varyantı içeren üç boyutlu numuneden kaynaklanır.....	8
<b>Şekil 2.7:</b>	İkizleme şemaları. (a) İkiz kaymanın büyüklüğü s olarak gösterilir ve ikiz kesmenin yönü ikiz düzleme (101) paraleldir. Burada görünürlük açısından $c / a = 0.8$ kullanılır. (b) Bitişik ikiz varyantlarda manyetik momentlerin yönü. Kolay manyetizasyon eksenine, kısa kristalografik eksenine karşılık gelir. Gerçekte, manyetik momentlerin dönüşü ikiz sınır boyunca kademeli olarak 90°'lik bir manyetik alan duvarı oluşturur.....	9
<b>Şekil 2.8:</b>	Üç tip termoelastik Martensitik dönüşümün şematik gösterimi: (a) AB düz çizgisi, sürtünmesiz ve elastik enerjili bir dönüşümü temsil eder ve kesikli CD çizgisi sürtünmesiz ancak elastik enerjili bir faz dönüşümü temsil eder; (b) EFGH, hem sürtünme hem de elastik enerji içeren bir dönüşüm döngüsünü temsil eder.....	10
<b>Şekil 2.9:</b>	Bir Ni-Mn-Ga bileşiğinin dönüşüm davranışı. (a) Manyetik duyarlılık (alınanlık) ve DSC, tek bir kristaldeki dönüşümleri gösterir . ( $T_M$ : Austenitetten Martensite; $T_A$ : Martensitten Austenite; $T_c$ : Curie sıcaklığı). (b) Polikristalin şeritler için manyetik duyarlılık (alınanlık) (noktalı) ve öz direnç (katı).....	11
<b>Şekil 2.10:</b>	Heusler alaşımlarının periyodik tabloda gösterimi.....	13
<b>Şekil 2.11:</b>	Ni-Mn-Z durumu için gösterilen Heusler alaşımlarının Austenite ve Martensit yapıları (a) $L2_1$ Heusler yapısı (b) tetragonal birim hücreyle olan ilişki (c) Üstten bakıldığında dörtgen birim hücre ve (d) 10M e) Dörtgen hücrenin kesilmesiyle elde edilen 14M modüle edilmiş yapıları gösterir.....	15
<b>Şekil 2.12:</b>	Ni-Mn-Z Heusler alaşımlarının Z ile (a) Ga, (b) In, (c) Sn ve (d) Sb olarak manyetik ve yapısal faz diyagramı. Dolu ve açık daireler sırasıyla manyetik ve Martensitik dönüşüm sıcaklıklarına karşılık gelir. Farklı yapılara karşılık gelen bölgeler kesikli çizgilerle ayrılmıştır.....	17
<b>Şekil 2.13:</b>	(a) Dış manyetik alanın olmadığı durumda elektronların saçılma noktaları arasındaki hareket doğrultusu (b) manyetik alan altında elektronların hareketleri.....	18
<b>Şekil 2.14:</b>	(a) Ferromanyetik metallerde AMR, (b) AMR' nin kaynağı.....	19
<b>Şekil 2.15:</b>	Ni (manyetik) ile Pd (manyetik değil) sıcaklık-direnç eğrisi.....	19

<b>Şekil 2.16:</b>	Fe/Cr süper örgüsünden elde edilen GMR sonuçları. (a) 5 katmanlı Fe/Cr yapısı (3 katman Fe ile arada 2 katman Cr) için oda sıcaklığındaki manyetodirenç sonuçları (b) 3 farklı süper örgü için 4.2 K'deki manyetodirenç.....	20
<b>Şekil 2.17:</b>	Çok tabakalı sistemlerin (a) yüksek ve (b) düşük dirençli durumlardaki şematik gösterimi. Beyaz bölümler ferromanyetik tabakaları, gri bölümler manyetik olmayan tabakaları gösterir.....	21
<b>Şekil 2.18:</b>	Manyetik olmayan metal (solda) ve ferromanyetik olan metal (sağda) için Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu.....	21
<b>Şekil 2.19:</b>	Manyetokalorik bir malzemede manyetik ve örgü alt sistemleri.....	23
<b>Şekil 2.20:</b>	Bir manyetik soğutma çevriminin dört aşaması: (a) adyabatik manyetizasyon, (b) ısıyı uzaklaştırma, (c) adyabatik demanyetizasyon ve (d) soğutucu içeriğini soğutma.....	24
<b>Şekil 2.21:</b>	Co/CoO sistemi için 77 K' de ölçülen M-H döngüleri. (a) eğrisi, 10 kOe alan altında soğutma (FC) yapıldıktan sonra ölçülen histerezis döngüsünü ve (b) eğrisi, sistem sıfır alanda (ZFC) soğutma yapıldığında elde edilen M-H döngüsünü göstermektedir, burada elde edilen döngü alan eksenini boyunca simetriktir.....	33
<b>Şekil 2.22:</b>	Manyetik alan altında soğutmadan sonra güçlü FM-AFM çiftlenimi ve uygulanan bir manyetik alan altında bir FM/AFM çift katmanında EB mekanizmasının şematik gösterimi.....	35
<b>Şekil 3.1:</b>	Ark eriticisinin (arc-melter) çalışma şeklinin şematik gösterimi.....	37
<b>Şekil 3.2:</b>	AC iletim (transport) diski üzerinde 4 kontak yönteminin gösterimi...	39
<b>Şekil 3.3:</b>	Quantum design PPMS cihazının VSM donanımı.....	40
<b>Şekil 4.1:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin oda sıcaklığı XRD desenleri.....	42
<b>Şekil 4.2:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin 100 Oe manyetik alan altındaki ZFC ve FC M-T eğrileri.....	45
<b>Şekil 4.3:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin 1 T manyetik alan altındaki M-T eğrileri.....	47
<b>Şekil 4.4:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alan altındaki ρ-T eğrisi.....	48
<b>Şekil 4.5:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin 175-275 K arasında 5 K aralıklarla farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.....	51
<b>Şekil 4.6:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin ZFC ve FC modlarında M-H eğrileri.....	53
<b>Şekil 4.7:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki M <sup>2</sup> -(H/M) (Arrott-Plot) grafikleri.....	55
<b>Şekil 4.8:</b>	Ni <sub>50-x</sub> Mo <sub>x</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki (1-5 T) entropi değişimi (ΔS <sub>M</sub> ) eğrileri.....	57
<b>Şekil 4.9:</b>	Histerezis kaybının (HL) sıcaklığa bağlılığı.....	58
<b>Şekil 4.10:</b>	Ni <sub>50-y</sub> Cr <sub>y</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) numunelerinin oda sıcaklığı XRD desenleri.....	60
<b>Şekil 4.11:</b>	Ni <sub>50-y</sub> Cr <sub>y</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) numunelerinin 100 Oe manyetik alan altındaki ZFC ve FC M-T eğrileri.....	62
<b>Şekil 4.12:</b>	Ni <sub>50-y</sub> Cr <sub>y</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) numunelerinin 1 T manyetik alan altındaki M-T eğrileri.....	63
<b>Şekil 4.13:</b>	Ni <sub>50-y</sub> Cr <sub>y</sub> Mn <sub>37</sub> Sb <sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alan altındaki ρ-T eğrisi.....	65

<b>Şekil 4.14:</b>	$\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ ( $y=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin $220\text{-}340\text{K}$ arasında $5\text{K}$ aralıklarla farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.....	68
<b>Şekil 4.15:</b>	$\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ ( $y=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin ZFC ve FC modlarında M-H eğrileri.....	69
<b>Şekil 4.16:</b>	$\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ ( $y=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki $M^2\text{-(}H/M\text{)}$ (Arrott-Plot) grafikleri.....	70
<b>Şekil 4.17:</b>	$\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$ ( $y=0, 3, 5$ ve $7$ ) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki ( $1\text{-}5\text{ T}$ ) entropi değişimi ( $\Delta S_M$ ) eğrileri.....	71
<b>Şekil 4.18:</b>	Histerezis kaybının ( $HL$ ) sıcaklığa bağlılığı.....	71



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ŞHA</b>	:Şekil Hatırlamalı Alaşım
<b>FŞHA</b>	:Ferromanyetik Şekil Hatırlamalı Alaşım
<b>ŞHE</b>	:Şekil Hatırlama Etkisi
<b>FŞHE</b>	:Ferromanyetik Şekil Hatırlama Etkisi
<b>M<sub>s</sub></b>	:Martensit başlangıç (Martensite start) sıcaklığı
<b>M<sub>f</sub></b>	:Martensit Bitiş (Martensite Finish) Sıcaklığı
<b>A<sub>s</sub></b>	:Austenite Başlangıç (Austenite Start) Sıcaklığı
<b>A<sub>f</sub></b>	:Austenite Bitiş (Austenite Finish) Sıcaklığı
<b>MT</b>	:Martensit Dönüşüm
<b>DSC</b>	:Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
<b>T<sub>M</sub></b>	:Austenitenden Martensite Geçiş Sıcaklık Aralığı
<b>T<sub>A</sub></b>	:Martensitten Austenite Geçiş Sıcaklık Aralığı
<b>T<sub>C</sub></b>	:Curie Sıcaklığı
<b>T<sub>N</sub></b>	:Neel Sıcaklığı
<b>B</b>	:Manyetik İndüksiyon
<b>H</b>	:Harici Manyetik Alan
<b>M</b>	:Manyetik Moment
<b>T</b>	:Sıcaklık
<b>R</b>	:Elektriksel Direnç
<b>ρ</b>	:Özdirenç
<b>χ</b>	:Manyetik Duyarlılık
<b>MAE</b>	:Magnetokristal Anizotropi Enerjisi
<b>K<sub>u</sub></b>	:Anizotropi Sabiti
<b>MR</b>	:Manyetodirenç
<b>AMR</b>	:Anizotropik Manyetodirenç
<b>GMR</b>	:Giant Manyetodirenç
<b>N<sub>EF</sub></b>	:Fermi Enerji Seviyesindeki Durum Yoğunluğu
<b>ΔM</b>	:Martensitik Dönüşüm Boyunca Austenite Faz İle Martensit Faz Arasındaki Manyetizasyon Farkı
<b>MCE</b>	:Manyetokalorik Etki
<b>MCM</b>	:Manyetokalorik Materyal
<b>ΔT<sub>ad</sub></b>	:Adyabatik Sıcaklık Değişimi
<b>ΔS</b>	:Entropi Değişimi
<b>ΔS<sub>M</sub></b>	:Manyetik Entropi Değişimi
<b>C<sub>p</sub></b>	:Özgül Isı
<b>EB</b>	:Exchange Bias
<b>FOPT</b>	:Birinci Dereceden Manyetik Faz Geçişleri
<b>SOPT</b>	:İkinci Dereceden Manyetik Faz Geçişleri
<b>RC</b>	:Soğutucu Kapasitesi
<b>CRP</b>	:Soğutucu Akışkan Performans Katsayısı
<b>SPM</b>	:Süperparamanyetik
<b>FM</b>	:Ferromanyetik
<b>AFM</b>	:Antiferromanyetik
<b>T<sub>B</sub></b>	:Blokaj (Engelleme) Sıcaklığı
<b>FC</b>	:Alan Altında Soğutma
<b>ZFC</b>	:Sıfır Alan Altında Soğutma
<b>VSM</b>	:Titreşimli Örnek Magnetometresi
<b>H<sub>c</sub></b>	:Coercivity Alanı

**HL** :Histerezis Kaybı  
**RC<sub>eff</sub>** :Etkin Soğutucu Kapasitesi  
**AHL** :Ortalama Histerezis Kaybı



# ÖZET

Doktora Tezi

NiMnSb Şekil Hatırlamalı Alaşım Sistemine Mo ve Cr Katkılarının Elektrik ve Manyetik Özelliklere Etkileri

Murat Ayyıldız

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

83 + xiv sayfa

2023

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

Bu çalışmada, Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarında Ni yerine Mo ve Cr katkılanmış ve üretilen numunelerin yapısal, elektriksel ve manyetik özellikleri incelenmiştir. İlk olarak  $Ni_{150-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0,1,3,5$  ve  $7$ ) ve  $Ni_{150-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0,3,5$  ve  $7$ ) ferromanyetik (FM) şekil hatırlamalı alaşımları ark-eritme yöntemi ile külçe formda üretildi. İstenilen kristal yapıyı elde edebilmek için numuneler  $870\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat ısıl işleme tabi tutuldu ve ardından buzlu suda soğutuldu.

Kristal yapıyı incelemek için XRD analizleri yapıldı. Ölçümlerin yapıldığı oda sıcaklığında  $x=0$ ,  $x=1$  ve  $y=3$  numunelerinin Martensit fazda olduğu belirlendi. Buna karşılık diğer numunelerin Austenite fazın varlığını gösteren kübik  $L2_1$  fazında olduğu belirlenmiştir. EDX analizleri B katkılama miktarının Mn buharlaşmasını engelleme noktasında başarılı olduğunu göstermektedir. Düşük alanda gerçekleştirilen M-T analizleri, numunelerin pre-martensitik faz dönüşümü sergilediğini açığa çıkarmıştır. 1 T manyetik alanda ölçülen M-T eğrileri ise malzemelerin Martensitik yapısal faz dönüşümü sergilediğini açığa çıkarmıştır. Faz geçiş sıcaklıkları e/a kuralı ile uyumlu olarak hem Mo hem de Cr miktarının artırılmasıyla azalmıştır. Ayrıca artan katkılama miktarı numunelerin manyetizasyonunu artırdı. Manyetik alansız ve 1 T manyetik alan altında gerçekleştirilen  $\rho$ -T eğrileri numunelerin Martensitik dönüşüm sergilediğini teyit etmiştir. Manyetik alanın uygulanmasıyla faz geçiş sıcaklıkları azalmıştır. Mo ve Cr katkılması ile numunelerin öz dirençleri kademeli olarak azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik (AFM) etkileşimlerin varlığını araştırmak için alanlı ve alansız soğutulan numunelerin 5 K' de M-

H analizleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıklarda AFM ve FM özelliklerin birlikte var olduğunu göstermektedir. Burada, M-H eğrilerinin orijinlerinin kayması Exchange Bias etkisiyle ilişkilendirilmiştir. Arrott-Plot eğrileri yardımıyla faz geçişinin türü belirlendi.  $A_s$ - $A_f$  aralığına denk gelen sıcaklıklarda özellikle düşük manyetik alan değerlerinde birinci dereceden yapısal geçişten kaynaklanan negatif eğimli eğriler elde edildi. Farklı sıcaklıklarda ölçülen M-H analizlerinden elde edilen veriler ve Maxwell denklemleri kullanılarak manyetik entropi ( $\Delta S_M$ ) değerleri hesaplandı. Manyetik soğutmanın etkinliğini belirlemek için  $\Delta S_M$ ' nin yanı sıra soğutma kapasitesi (RC), histerezis kaybı (HL) ve etkin soğutma kapasitesi ( $RC_{eff}$ ) değerleri hesaplandı. Mo katkılı numunelerde en yüksek  $\Delta S_M$  ve  $RC_{eff}$  değerleri  $x=3$  numunesinde sırasıyla 2.70 J/kgK ve 19.95 J/kg değerleriyle elde edilmiştir. Cr katkılı numunelerde ise en yüksek  $\Delta S_M$  (4.46 J/kgK) ve  $RC_{eff}$  (13.53 J/kg) değerleri  $y=5$  örneğinde elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Martensit Dönüşüm, Ferromanyetik Şekil Hatırlama, Exchange Bias, Arrott-Plot, Manyetodirenç, Manyetokalorik Etki

## ABSTRACT

Phd. Thesis

Effect of Mo and Cr Substitution on Electrical and Magnetic Properties of NiMnSb Shape Memory Alloys System

Murat AYYILDIZ

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Physics

83 + xiv pages

2023

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

In this study, Mo and Cr replaced Ni in Ni-Mn based Heusler alloys and the structural, electrical and magnetic properties of the produced samples were investigated. Firstly,  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0,1,3,5$  ve  $7$ ) and  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0,3,5$  ve  $7$ ) ferromagnetic (FM) shape memory alloys were produced in ingot form by arc-melting method order to obtain the desired crystal structure, the samples were heat treated at  $870$  °C for 24 hours and then cooled in ice water.

XRD analysis was performed to examine the crystal structure. It was determined that  $x=0$ ,  $x=1$  and  $y=3$  samples were in Martensite phase at room temperature. On the other hand, it was determined that the other samples were in the cubic  $L2_1$  phase, which indicates the presence of austenite phase. EDX analysis shows that B doping is successful in preventing Mn evaporation. Low-field M-T analysis revealed that the samples exhibited premartensitic phase transformation. M-T curves measured at 1 T magnetic field demonstrated that the materials exhibited Martensitic structural phase transformation The phase transition temperatures decreased with increasing the amount of both Mo and Cr in accordance with the  $e/a$  rule. In addition, increasing the doping amount increased the magnetization of the samples. The  $\rho$ -T curves performed without magnetic field and under 1 T magnetic field confirmed that the samples exhibited Martensitic transformation. The phase transition temperatures decreased with the application of magnetic field. The resistivity of the samples gradually decreased with Mo and Cr doping. In order to investigate the presence of antiferromagnetic (AFM) interactions at low temperatures, M-H

analyses at 5 K of the cooled samples with and without field were performed. The results obtained show that AFM and FM coexist at low temperatures. Here, the shift of the origin of the M-H curves was attributed to the Exchange Bias effect. Arrott-Plot curves were used to determine the type of phase transition. At temperatures in the  $A_s$ - $A_f$  range, especially at low magnetic field values, negatively sloped curves were obtained due to the first-order structural transition. Magnetic entropy ( $\Delta S_M$ ) values were calculated using Maxwell's equations and data from M-H analyses measured at different temperatures. In order to determine the effectiveness of magnetic cooling, cooling capacity (RC), hysteresis loss (HL) and effective cooling capacity ( $RC_{eff}$ ) values were calculated as well as  $\Delta S_M$ . For Mo doped samples, the highest  $\Delta S_M$  and  $RC_{eff}$  values were obtained in the x=3 sample with 2.70 J/kgK and 19.95 J/kg, respectively. For Cr doped samples, the highest  $\Delta S_M$  (4.46 J/kgK) and  $RC_{eff}$  (13.53 J/kg) values were obtained in the y=5 sample.

**Keywords:** Martensitic Transformation, Ferromagnetic Shape Memory, Exchange Bias, Arrott-Plot, Magnetoresistivity, Magnetocaloric Effect

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojiye yaşanan hızlı gelişme, akıllı malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır. Akıllı malzemeler ailesinin en önemli üyelerinden biri, pek çok pratik uygulamada kullanılmakta olan şekil hatırlamalı alaşımlardır. Şekil hatırlamalı alaşımlar, deforme edildikten sonra ısı veya manyetik alan gibi bir dış uyarıcı yardımıyla orijinal şeklini geri kazanabilmektedirler. Şekil hatırlamalı alaşımlar, stentler ve ortodontik diş telleri gibi biyomedikal uygulamalar ile sensör ve aktüatör gibi mühendislik temelli uygulamalarda kendilerine uygulama alanları bulmuşlardır [1].

Şekil hatırlamalı alaşımların (ŞHA) tarihi, 1932 yılında altın-kadmiyum (AuCd) üzerine yapılan çalışmalara dayanmaktadır. ABD'nin Deniz Kuvvetleri Mühimmat Araştırma Enstitüsü Buehler' in 1963 yılında nikel-titanyum (NiTi) alaşımlarının şekil hatırlama etkisi (ŞHE) sergilediklerini keşfetmesi ve ŞHA' ların pratik uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlamıştır [1].

ŞHA' ın orijinal şekillerini geri kazanımı, Martensitik dönüşüm (MT) olarak adlandırılan bir yapısal faz geçişi sonucunda oluşur. MT, katı formda herhangi bir difüzyon olmaksızın gerçekleşen birinci dereceden yapısal bir faz dönüşümüdür. Öyle ki dönüşüm boyunca atomlar en yakın komşuluklarını korurlar. MT sırasında, Austenite olarak adlandırılan yüksek sıcaklık fazı, Martensit olarak adlandırılan düşük sıcaklık fazına dönüşür. Şekil geri kazanımı ise Martensit fazda deforme edilen bir materyalin Austenite faza dönüşümü sonucunda orijinal şekline geri dönmesi ile elde edilir [2,3].

Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar (FŞHA) ise eş zamanlı olarak şekil hatırlama etkisi ve güçlü manyetizasyon sergilemelerinden dolayı dikkat çekmektedirler. FŞHA' ı Nitinol (NiTi) gibi geleneksel şekil hatırlamalı alaşımları alaşımlardan ayıran en belirgin özellik ise şekil geri kazanımının ısının yanı sıra manyetik alan ile de kontrol edilebiliyor olmasıdır. Piezoelektrik ve manyetostriktif malzemeler gibi geleneksel aktüatör malzemelerine kıyasla uygulanan manyetik alana bağlı olarak daha yüksek gerinim elde edilmesi FŞHA' lara olan ilgiyi artırmaktadır [4].

Ni-Mn-Z (Z= Ga, Sn, In, Sb) ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar, manyetizma ve kristal yapı arasındaki ilişkiden kaynaklanan benzersiz özelliklerinden dolayı çok ilgi görmektedirler. MT civarındaki ani manyetizasyon değişikliği ( $\Delta M$ ), doğrudan ve ters manyetokalorik etki (MCE) ve değiş tokuş (exchange bias-EB) gibi bir dizi fonksiyonel etkiye yol açar [5]. Bu da aktüatörler, sensörler, enerji hasat (energy harvesting) ve çevre dostu manyetik soğutma uygulamaları için Ni-Mn bazlı alaşımların tercih edilmesine

neden olur. Heusler alaşımları olarak da bilinen Ni-Mn-Z (Z= Ga, Sn, In, Sb) ferromanyetik Şekil hatırlamalı alaşımlar, Austenite fazda genellikle kübik L2<sub>1</sub> kristal yapısına sahipken, Martensit fazda sitokiyometriye ve sıcaklığa bağlı olarak monoklinik 10M ve 14M, ortorombik 4O veya modüle edilmemiş ĉift tetragonal L1<sub>0</sub> kristal yapılarına sahip olabilirler [5]. Ni-Mn bazlı FŞHA' lar da faz geĉiř sıcaklığı, genellikle birim atom başına düşen valans elektronu (*e/a*) ile orantılı olarak değişir. Ayrıca antiparalel hizalanmalarından dolayı Ni atomlarının toplam manyetizasyona katkıları oldukĉa zayıftır ve toplam manyetizasyon genellikle Mn atomlarının birbirleriyle ve komşu atomlarla olan manyetik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [6,7]. Bu nedenle Heusler alaşımlarının pratik uygulamalar iĉin oldukĉa önemli olan faz geĉiř sıcaklığını istenilen sıcaklık aralığına ĉekebilmek ve manyetik özellikleri iyileştirmek amacıyla sisteme farklı geĉiř metalleri katkılanmaktadır.

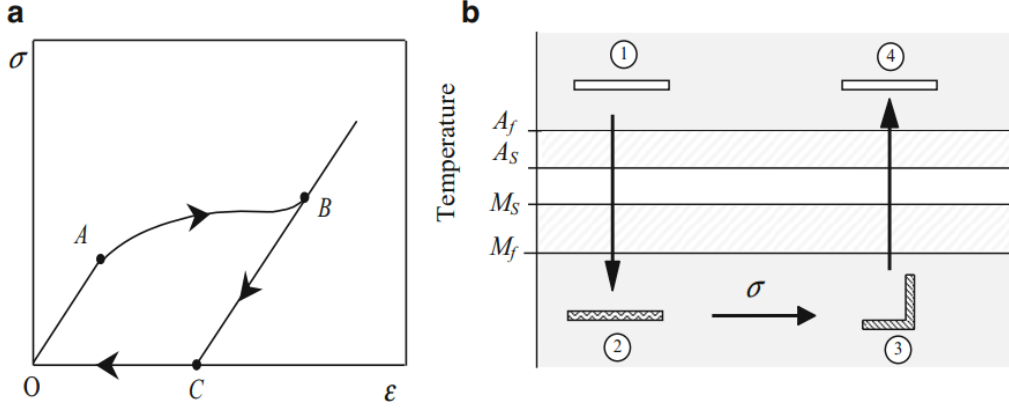
Tez kapsamında ark-eritme yöntemi ile üretilmiş Mo ve Cr katkılanmış Ni-Mn-Sb Şekil hatırlamalı alaşımlarının yapısal, elektriksel ve manyetiksel özellikleri incelenmiştir. Ni yerine yapılan Mo ve Cr katkılanmalarıyla numunelerde Mn atomları arasındaki mesafeyi modifiye ederek manyetik özelliklerinin geliştirilmesi amaĉlanmıřtır.



Martensitik dönüşüm için sıcaklığa bağlı gerinme (strain) ( $\epsilon$ -T) eğrisini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda,  $M_f$ ' nin altında, numune Martensitik durumdadır. Sıcaklığın artırılmasıyla,  $A_s$  sıcaklığında (eğrideki A noktası) Martensitten Austenite'e bir faz dönüşümü gerçekleşmeye başlar ve  $A_f$  sıcaklığında (eğrideki B noktasında) sonlanır. Sıcaklığın azaltılmasıyla da,  $M_s$  sıcaklığında (eğrideki C noktası) Austenite'ten Martensite bir faz dönüşümü gerçekleşmeye başlar ve  $M_f$  (eğrideki D noktasında) noktasında ise dönüşüm sonlanır. Her faz için faz dönüşüm sıcaklıkları farklı değerlere sahip olduğundan, MT sırasında histeretik davranış meydana gelir [10].

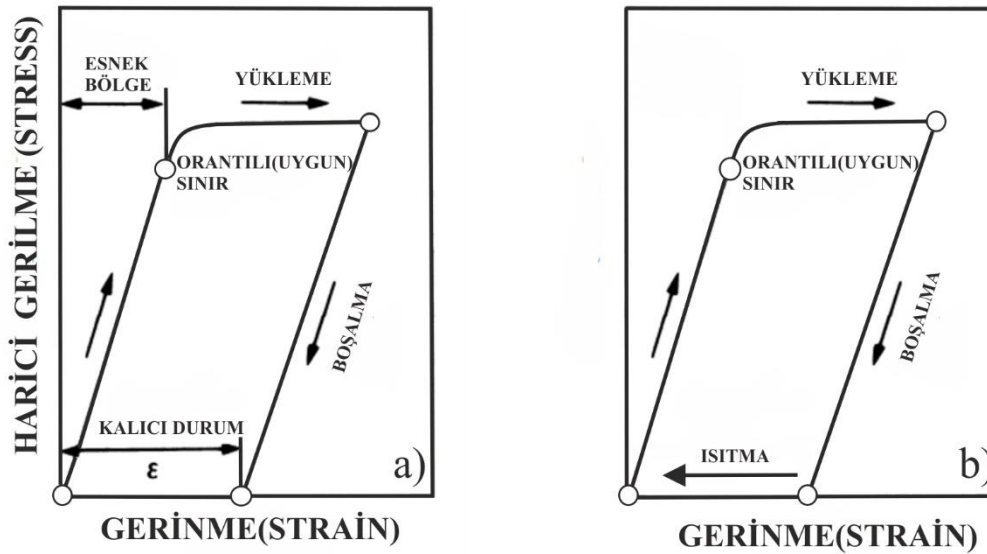
### 2.1.1. Şekil hatırlama etkisi

ŞHA' in en önemli mekanik özelliği, şekil hatırlama etkisi (ŞHE) olarak bilinen ve deforme edildikten sonra ısı veya stres gibi bir uyarıcı ile orjinal şekillerini geri kazanmalarıdır. ŞHE sırasında ŞHA' ların  $T < M_f$  için tipik gerilim-gerinim (stress-strain) eğrisi ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) şekil 2.2.a' da gösterilmiştir. Numuneye mekanik bir yükleme (loading) yapıldığında, gerilimin (stress) kritik bir değere ulaştığı A noktasında Martensit fazda yeniden yönlendirme (reorientation) süreci başlar ve B noktasında ise sonlanır. Mekanik yükleme-boşaltma işlemi bittiğinde, ŞHA' da kalıcı bir gerinim oluşur (C noktası). Bu kalıcı gerinim, numunenin ısıtılmasıyla ters faz dönüşümü indüklenerek geri kazanılabilir (ikizlenmiş Martensit  $\rightarrow$  Austenite). Bu olay ŞHE olarak isimlendirilir. Bu fenomen şekil 2.2.a' daki gerilim-gerinim (stress-strain) eğrisinde gösterilen histerezis döngüsünün hareketinden anlaşılabilir. Şekil 2.2.b ise ŞHE etkisini açıklamak için alternatif bir yol sunmaktadır. Başlangıç durumunda, ŞHA,  $A_f$ ' nin üzerinde bir sıcaklıktadır (1) ile gösterilen sıcaklıkta numune Austenite fazdadır. Numune soğutulmaya başlandığında  $M_s$  noktasına kadar kristal yapıda herhangi değişim gözlenmez.  $M_s$ ' ye ulaştığında ise faz dönüşümü gerçekleşmeye başlar ve Austenite faz ikizlenmiş Martensit faza dönüşür. Bu yapısal dönüşüm, numunenin sıcaklığı  $M_f$ ' ye ulaştığında tamamlanır (2)' nin altında).  $M_f$  sıcaklığının altında numune tamamen Martensit fazdadır ve bu sıcaklık bölgesinde numuneye bir deformasyon uygulandığında numunenin orijinal şekli kaybolur (2) $\rightarrow$ (3). Deformasyona neden olan gerilim ortadan kaldırıldıktan sonra numune  $A_f$  sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılırsa numune tekrar Austenite faza döner ve bu sırada orijinal şeklini geri kazanır (3)  $\rightarrow$  (4) [10].



**Şekil 2.2:** (a) Şekil hatırlama etkisi sırasında gerilim-gerinim (stress-strain) eğrisi, (b) SHE' nin şematik gösterimi [10].

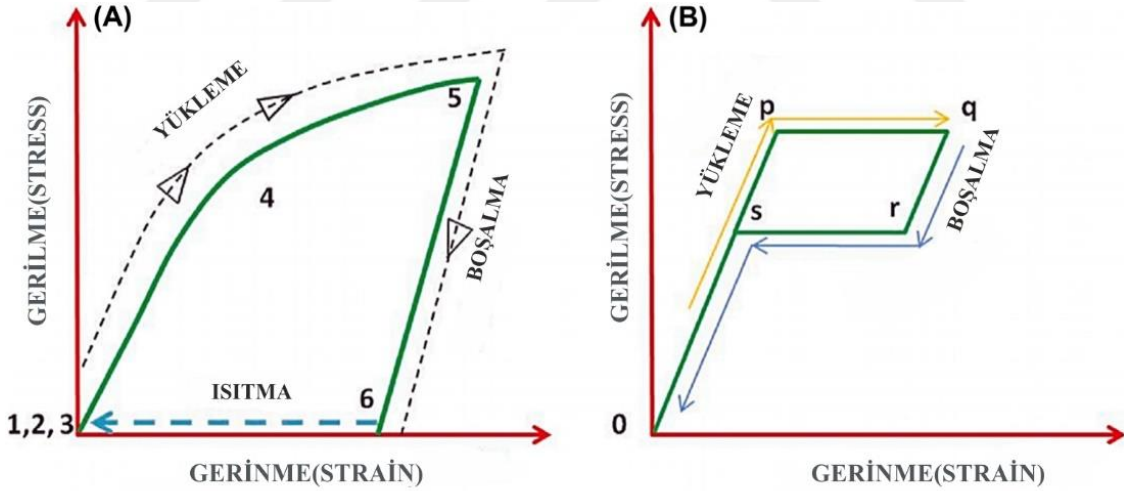
Sıradan bir metal harici bir kuvvet uygulayarak uzatıldığında, Şekil 2.3' de gösterilene benzer bir gerilim-gerinme eğrisi elde edilir. Metale, elastik sınırının üzerinde bir yük uygulandığında, elastik olmayan deformasyon meydana gelir. Uygulanan yük ortadan kaldırılrsa da oluşan deformasyon giderilemez. Bu, metalin kalıcı bir etkiye maruz kaldığı anlamına gelir. Şekil hatırlamalı alaşımlarla ise numunenin şekli benzer yöntemle ezberlenebilir ve Şekil 2.3.a' da gösterilen yüksek sıcaklık, ultra-elastik, temel faz performansı gözlenebilir. ŞHA' lar düşük sıcaklıklarda Martensit durumuna deforme olsalar bile, yeniden ısıtıldıklarında temel faza ve ezberlenen orijinal şekillerine geri dönerler [12].



**Şekil 2.3:** (a) Normal metal ve (b) ŞHA' rın gerilim-gerinim (stress-strain) eğrileri [12].

## 2.1.2. Süper elastiklik (Superelasticity)

Süper-esneklik ("pseudoelasticity" olarak ta adlandırılır), bir kristalin Austenite ve Martensitik fazları arasındaki faz dönüşümünün neden olduğu uygulanan bir gerinime karşı elastik (tersinir) tepkidir. ŞHA' da süper-esneklik, materyal yüksek sıcaklık fazı olan Austenite fazda bulunduğu meydana gelir ( $A_f'$  nin üzerinde bir sıcaklıkta veya  $A_s-A_f$  arasında). Bu durumda ŞHA'nın ana yapısı Austenite fazındadır. Gerilim (stress) uygulanmasıyla, kristal yapıda gerilim (stress) kaynaklı Martensitik (SIM) faz dönüşümü gerçekleşecektir. Bu durumda Martensit fazı sadece gerilimin varlığında kararlıdır ve gerilimin ortadan kaldırılmasıyla Martensit termodinamik olarak kararsız hale gelir. Böylece ŞHA Austenite durumuna geri döner ve orijinal şekli geri kazanır. ŞHE' nin aksine süper-esneklik durumunda, dönüşüm için herhangi bir termal döngüye ihtiyaç yoktur ve ŞHA' a yükleme yoluyla uygulanan büyük gerinimler (strain), boşaltma yoluyla geri kazanılabilir (Şekil 2.4) [13]. Süper-esnekliğin oluşması için düşük sıcaklıklarda düşük gerilim (stress) uygulanması yeterli iken daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek bir gerilim (stress) seviyesi gereklidir [14].

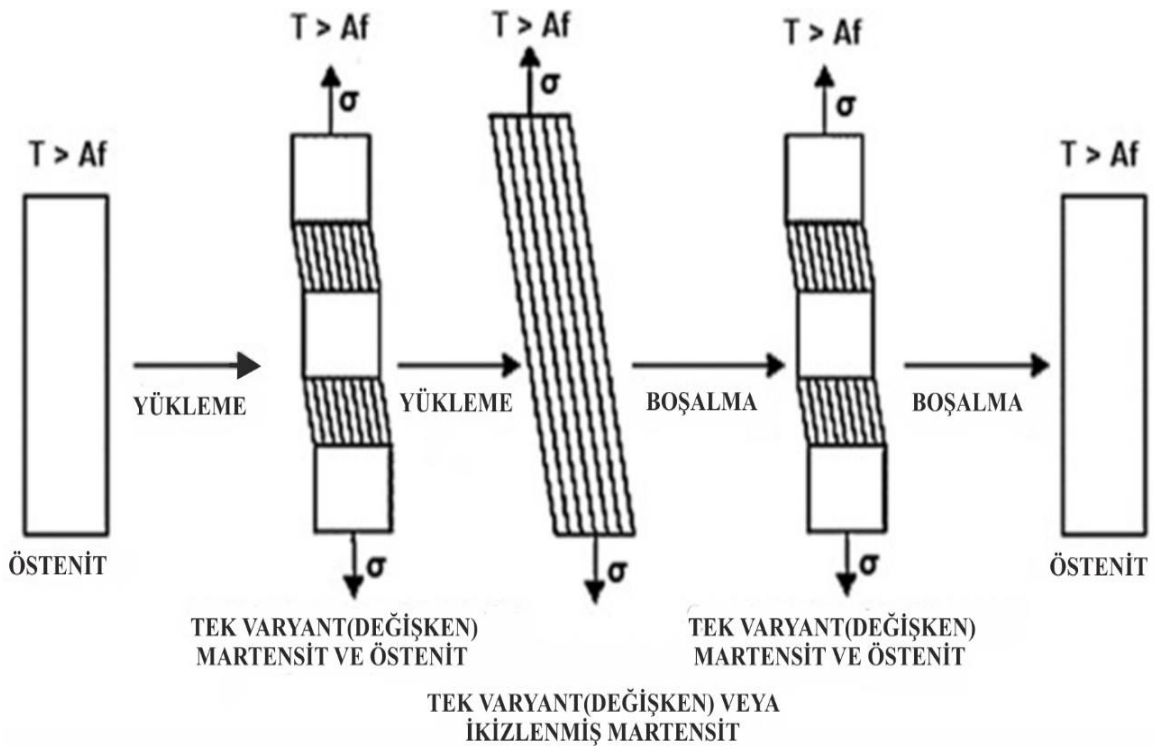


Şekil 2.4: (a) NiTi SMA' larda şekil hatırlaması etkisi ve (b) süper-esneklik davranışı [15].

Denklem 2.1, ŞHA' da  $A_f'$  nin üzerindeki bir sıcaklıkta Austenitein Martensite dönüşümünün oluşması için gerekli sıcaklık ve gerilim (stress) arasındaki ilişkiyi vermektedir:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H_m^a}{\varepsilon T_0} \quad (2.1)$$

Burada  $\sigma$ , Austenit'ten Martensite dönüşüme neden olmak için gereken gerilim (stress),  $\Delta H$ , dönüşüm entalpisi ve  $T_0$ , denge sıcaklığını göstermektedir. Daha önce bahsedildiği gibi, süper-esnekliğin oluşması için gerekli gerilim (stress) seviyesi artan sıcaklıkla birlikte artar [15]. ŞHA'nın süper-esneklik mekanizmasının şematik bir gösterimi, şekil 2.5' de verilmektedir [15]. ŞHA' da hem ŞHE hem de süper-elasticite (SE), çökeltiler, morfoloji, doku vb. gibi mikroyapısal özelliklerden büyük ölçüde etkilenmektedirler. Ti açısından zengin olması durumunda Nitinol alaşımlarında ŞHE daha belirgin iken Ni açısından zengin olması durumunda ise SE davranışının daha belirgin olduğu bildirilmiştir [16].

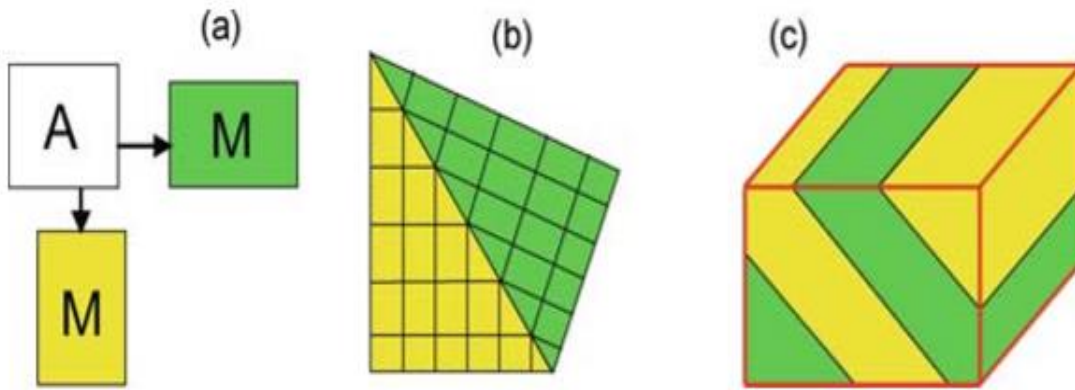


**Şekil 2.5:** Süper-esneklik veya sözde esneklik (pseudoelasticity) davranışının şematik gösterimi [15].

Sonuç olarak, ŞHE' nin sıcaklık kaynaklı bir faz dönüşümü sonucu oluştuğu buna karşılık süper elastikiyetin ise gerilim (stress) kaynaklı bir dönüşüm sonucu gerçekleştiği söylenebilir. İnsan kemiklerinin gerilim-gerinim (stress-strain) davranışına oldukça benzer süper-elastiklik davranışına sahip olan NiTi şekil hatırlamalı alaşımları, implantlar, stentler vb. gibi biyomedikal uygulamalar için her zaman ilgi odağı olmuşlardır [16].

## 2.2. Martensitik Dönüşüm ve İkizleme

ŞHA' da şekil hatırlama etkisi ve süper-elastiklik davranışları termoelastik bir Martensitik dönüşümün sonucunda meydana gelir. Martensitik dönüşüm, atomların yeniden düzenlenmesinin atomlar arası mesafelere kıyasla nispeten küçük yer değiştirmeler ile gerçekleştiği, difüzyonsuz yapısal bir faz dönüşümüdür. Ana faz ve dönüşüm sonucunda elde edilen fazın kristal örgüleri arasında sıkı bir kristalografik ilişki vardır. Martensitik dönüşüm, termal olarak tersinir olduğunda Termoelastik olarak adlandırılır. Martensitik dönüşüm sırasında, yüksek sıcaklık fazı olan Austenite (genellikle yüksek simetriye sahip, örneğin kübik), düşük sıcaklık fazı olan Martensite (genellikle daha düşük simetriye, örneğin tetragonal) dönüşür. Birinci dereceden yapısal faz dönüşümü olduğu için, yüksek sıcaklık Austenite fazı ve düşük sıcaklık Martensitik fazı belirli bir sıcaklık aralığında bir arada bulunur. Bu Martensitik veya Austenitetik fazın çekirdeklenmesi ve büyümesine eşlik eden elastik gerinmeden (strain) kaynaklanmaktadır. Austenite-Martensit faz sınırları tamamen veya kısmen uyum içerisindedir. Martensitik dönüşümden kaynaklanan elastik gerinim (strain), artan Martensit fazın miktarıyla artar. Dönüşüm gerinimlerini (strain) telafi etmek için Martensit içinde farklı kristalografik domainler (ikiz varyantlar) oluşur. Bu domainler makroskopik olarak genellikle numune yüzeyinde paralel bantlar olarak görünürler [17–19].

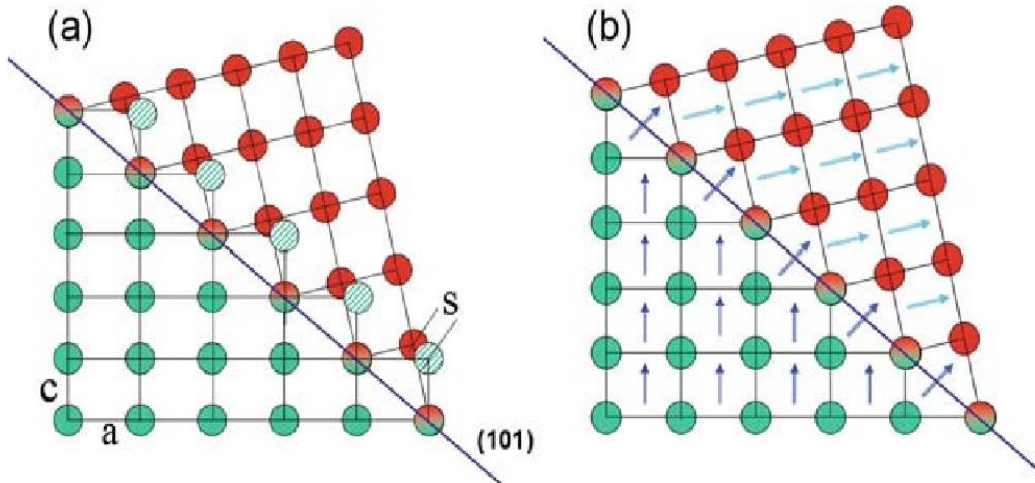


**Şekil 2.6:** Kübik-tetragonal Martensitik dönüşümün iki boyutlu şemaları. (a) İki farklı tetragonal ikiz varyant (Martensit-M) kübik Austenit (A), (b) bir ikiz sınırla birbirine bağlanan iki ikiz varyanttan oluşan ikiz mikro yapıdan ve (c) iki Martensitik ikiz varyantı içeren üç boyutlu numunedeki görünüm [2].

En temel Martensitik dönüşüm, kübik Austenite fazın tetragonal Martensitik faza dönüşümü ile elde edilir. Bu faz dönüşümü sırasında Bravais hücrenin hacmi (hemen hemen) korunur. Dönüşüm gerinmesi (strain), örgü sabitlerine bağlı olarak dönüşüm matrisleri ile tanımlanır. Matrisler sadece  $a/a_0$  ve  $c/a_0$  ile orantılı diyagonal bileşenlere sahiptirler. Burada  $a$  ve  $c$ , sırasıyla tetragonal Martensitin örgü sabitleridir ve  $a_0$  ise kübik Austenitein örgü sabitidir [17–19].

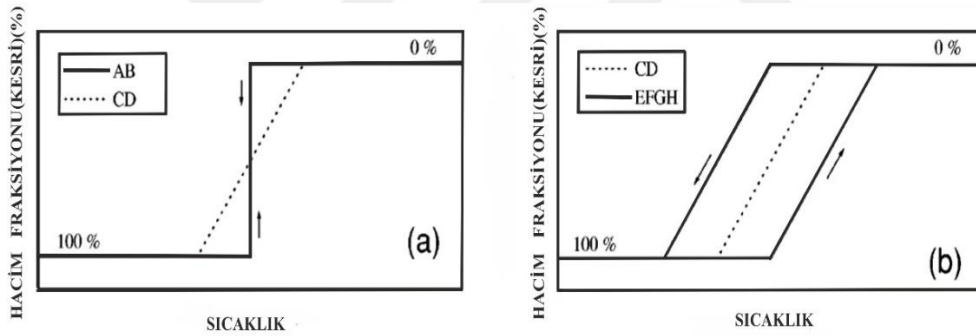
Şekil 2.6’ da iki boyutlu bir Martensitik dönüşüm şematik olarak gösterilmiştir. Eğer hiçbir ek kısıtlama yoksa, kübik örgünün tetragonal bozuklukları (distortions) tek bir oryantasyonu destekleyen kristalografik eşdeğer eksenlerin  $\langle 100 \rangle$  her biri boyunca aynı olasılıkla meydana gelir. Bu nedenle, bu farklı yönelimli ikiz varyantın eşit bölgeleri örnekteki gibi görünür ve ikiz sınırlarla birbirine bağlanır. En önemli kübik-tetragonal Martensitik dönüşüm, çelikte (Fe-C) meydana gelir, ancak bu dönüşüm termoelastik değildir [2].

Atomik düzeyde birbirlerine ikiz sınırı ile bağlantılı olan iki ikiz varyant şekil 2.7’ de gösterilmektedir. İkiz yapı kesme düzlemi boyunca kristalin bir parçasının basit bir kesilmesi ile oluşturulur. Bitişik bir ikiz sınır için ikiz sınır düzlemi, bitişik varyantlar arasındaki bir ayna düzlemdir.



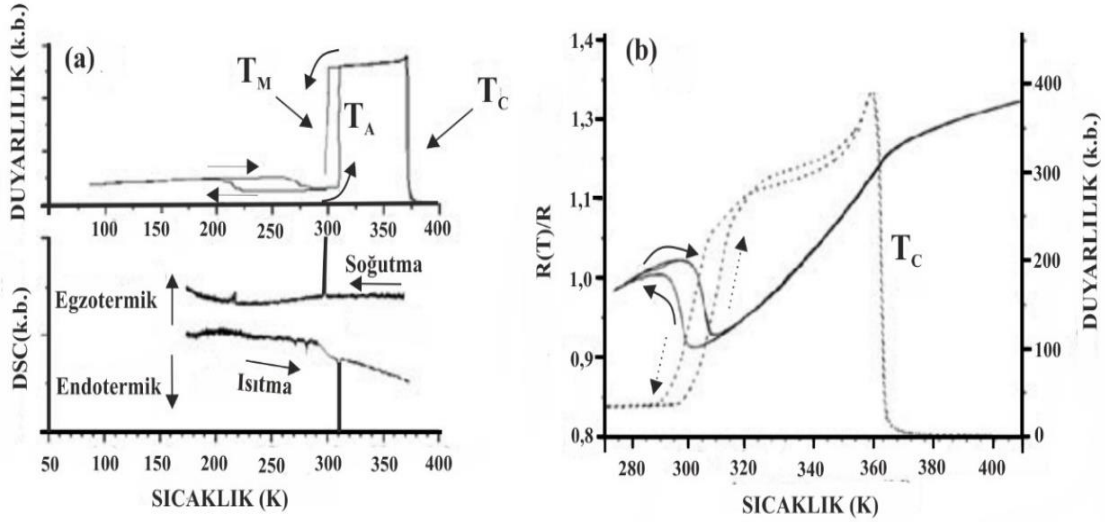
**Şekil 2.7:** İkizleme şemaları. (a) İkiz kaymanın büyüklüğü  $s$  olarak gösterilmiştir ve ikiz kesmenin yönü  $(101)$  ikiz düzleme paraleldir. Burada görünürlük açısından  $c/a = 0.8$  kullanılır. (b) Bitişik ikiz varyantlarda manyetik momentlerin yönü. Kolay manyetizasyon eksenini, kısa kristalografik eksene karşılık gelir. Gerçekten, manyetik momentlerin dönüşü ikiz sınır boyunca kademeli olarak  $90^\circ$ 'lik bir manyetik alan duvarı oluşturur [2].

Termoelastik Martensitik dönüşüm için dönüşüm döngüsünün eğimi esas olarak elastik gerinim (strain) enerjisinden kaynaklanmakta ve buna ek olarak, ısıtma-soğutma eğrileri arasında kalan dönüşüm bölümleri arasındaki boşluk, yani termal histerezis, faz sınırı hareketinin sürtünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu teoriye dayanarak, şekil 2.8’ de gösterildiği gibi üç tip termoelastik Martensitik dönüşümden söz edilebilir. Örneğin, şekil 2.8.a’ da, AB düz çizgisi mutlak bir ideal durumu göstermektedir, yani dönüşüm sırasında sınır sürtünmesi yoktur ve dolayısıyla termal histerezis de oluşmaz. Ayrıca, dönüşüme direnecek elastik şekil değiştirme enerjisi ve arayüzey enerjisi yoktur, bu nedenle ileri dönüşüm ve ters dönüşüm aynı sıcaklıkta gerçekleşir. Bununla birlikte, eğer elastik gerinim (strain) enerjisi varsa, o zaman dönüşüm yolu CD çizgisi üzerinde olacaktır. Şekil 2.8.b’ deki EFGH döngüsü ise hem elastik gerinim (strain) enerjisi hem de sınır sürtünmesinin mevcut olduğu durum için yapısal dönüşümü temsil etmektedir. Diğer bir ifadeyle, sınır sürtünmesinin varlığı nedeniyle dönüşüm eğrisi EFGH döngüsündeki gibi bir termal histerezis bölgesini de içerecektir [20].



**Şekil 2.8:** Üç tip termoelastik Martensitik dönüşümün şematik gösterimi: (a) AB düz çizgisi, sürtünmesiz ve elastik enerjili bir dönüşümü temsil eder ve kesikli CD çizgisi sürtünmesiz ise elastik enerjili bir faz dönüşümü temsil eder; (b) EFGH, hem sürtünme hem de elastik enerji içeren bir dönüşüm döngüsünü temsil eder [16].

Martensitik dönüşümler birçok farklı yöntemle, örneğin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), direncin sıcaklığa bağlılığı veya malzemeler manyetik olduğu durumda manyetik özelliklerin analiz edilmesiyle belirlenebilir (şekil 2.9). Austenite fazdan Martensite faza dönüşüm sırasında elektriksel dirençte meydana gelen ani artış, Martensit fazın düşük düzen parametresine, ikiz sınırların varlığına ve/veya Jahn-Teller etkisine atfedilir [21]. Martensit ve Austenitein farklı manyetokristal anizotropilere sahip olmalarından dolayı Martensitik dönüşüm sıcaklıklarını saptamak için manyetik alınganlık ölçümleri de kullanılabilir [17–19].



**Şekil 2.9:** Bir Ni-Mn-Ga alaşımının Austenite-Martensit dönüşüm davranışı: **(a)** Manyetik alınganlık ve DSC, tek kristaldeki dönüşümleri göstermektedir ( $T_M$  : Austenitete Martensite dönüşüm sıcaklığı,  $T_A$  : Martensitten Austenitee dönüşüm sıcaklığı,  $T_C$ : Curie sıcaklığıdır) [22]. **(b)** Polikristal şeritler için manyetik alınganlık (noktalı çizgi) ve özdirenç (düz çizgi) eğrisi [23].

### 2.2.1. Premartensitik faz geçişi

Premartensitik faz geçişi genellikle düşük dönüşüm sıcaklığında meydana gelir [24]. Premartensit faz olarak adlandırılan bu ara faz enine fononların donması ile ilişkilidir. Öncü fenomen olarak da bilinen bu premartensitik faz, şekil hatırlamalı alaşımlarda faz dönüşümüne yakın sıcaklıklarda gözlenir ve elektron-fonon eşleşmesinden kaynaklanır [25,26]. Soğutmada yumuşak enine fonon modunun frekansının, premartensit başlangıç sıcaklığından Martensitik geçiş sıcaklığına yükseldiği rapor edilmiştir, bu da enine fonon modlarının yumuşamasının premartensitik faz ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir [27]. Premartensitik faz, zayıf bir şekilde, birinci dereceden bir faz geçişi ile gelişir. Ara faz geçişi Landau modellemesi, Monte-Carlo simülasyonları ve ab-initio hesaplamaları gibi çeşitli teorik yaklaşımlar aracılığıyla güçlü manyetoelastik eşleşmenin (çiftlenim) varlığı ile desteklenmiştir. Premartensitik faz, sadece düşük Martensitik geçiş sıcaklıklarına sahip, Curie sıcaklığının çok altında gözlenir [26].

## 2.2.2. Ara Martensitik dönüşüm

Şekil hatırlamalı alaşımlarda, Austenite fazı genellikle kübik L2<sub>1</sub> kristal yapısına sahiptir. Martensit fazda ise stokiometri ve sıcaklık gibi şartlara bağlı olarak farklı kristal yapıları oluşabilir. Bazı durumlarda faz dönüşümü sırasında ara fazlar oluşabilir. Ni-Mn-Z alaşımında en fazla görülen kristal formlarından üç tanesi 5M, 7M ve NM fazlarıdır ve bu yapıların karlılıkları farklıdır. Kararsız Martensit belirli koşullar altında, yani ara MT altında kararlı Martensite dönüştürülebilir. Ara MT' in elde edildiği birçok durum vardır. Chernenko ve arkadaşları, Ni-Mn-Ga alaşımında, 5M veya 7M Martensit yapılarının önce MT sırasında ortaya çıktığını ve ardından daha da düşük sıcaklıklarda NM Martensitine dönüştüğünü buldular. Bu durumun ise bir ara MT olduğunu gösterdiler. Bununla birlikte, ısıtma sırasında NM' den Austenite'e yalnızca tek aşamalı bir dönüşüm olmaktadır [28]. Segui ve arkadaşları, gerilimin (stress) ara Martensitin dönüşümü üzerindeki etkisini incelemiş ve NM yapısının Martensit'in temel durumu olduğuna, 5M veya 7M Martensit'lerinin NM Martensit'e dönüştürülebileceğine dikkat çekmişlerdir [29]. Uygulanan yükün artmasıyla Austenite fazı önce 5M → 7M → NM şeklinde değişir veya 7M → NM' ye; veya doğrudan NM' ye dönüşür [1]. 5M, 7M ve NM yapıları ile ilgili önemli noktalara aşağıda verildiği gibidir:

- (i) **5M Martensit**, ana faz (110) periyodik dislokasyonu veya ana faz (110) A yüzeyi boyunca uzun periyotlu istiflemeyi (stacking) takip eder. 5 (110)A düzlemi de bir döngü ile istiflenir. Diğer bir ifadeyle her 5 tabakada yapı kendini tekrarlamaktadır. 5M Martensit, ana kübik koordinat sistemi içinde yaklaşık tetragonal (dörtgen) bir yapıdır. *c*-ekseni kolay manyetizasyon eksenidir ve teorik MFIS, % 6.0 civarındadır [1].
- (ii) **2-7M Martensit**, modülasyon periyodu 7 (110)A düzlemidir. Monoklinik kristal yapı mevcuttur. 7M yapısında ise her 7 tabakada yapı kendini tekrarlamaktadır. *c*-ekseni aynı zamanda kolay manyetizasyon eksenidir. Teorik MFIS, % 9.4'tür [1]. 5M ve 7M yapıları belirli bir sıcaklık aralığında bir arada bulunabilirler, ancak genelde 5M' in daha geniş bir *e/a* aralığında görüldüğü tespit edilmiştir [1].
- (iii) **NM Martensit**, modüle edilmemiş tetragonal (dörtgen) yapıdır. Kolay manyetizasyon eksenidir. Teorik MFIS, % 20 dir ve 5M ve 7M' e göre oldukça yüksektir. Ayrıca ikizlenme gerilimi (stress) çok yüksektir ve bu

yüzden sadece yüksek harici manyetik alan altında ulaşılabilir. Bu nedenle, kalıcı mıknatıslanma için uygun olan 1 T'lık bir manyetik alan altında yalnızca sınırlı MFIS elde edilebilir [1].

Ayrıca, modülasyon yapısının esas olarak alaşımın bileşimine bağlı olduğu belirtilmelidir. MT sırasında, 5M, 7M ve NM' in kararlılıkları sırayla azalır, bu da sıcaklık düşüşü sırasında 5M, 7M ve NM Martensitinin art arda ortaya çıkmasına neden olur. Buna göre, 5M Martensiti doğrudan ana fazdan dönüştürülürken, NM Martensiti 5M → NM veya 7M → NM' den iki aşamalı bir dönüşümle oluşabilir [1].

### 2.3. Heusler Alaşımları

Heusler alaşımları, genel olarak yapılarına göre Yarı Heusler ve Tam Heusler alaşımları olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Birincisi, XYZ (1:1:1) tipi kimyasal stokiometriye sahiptir ve C<sub>1b</sub> (prototip) yapısını sergiler. Tam Heusler alaşımları X<sub>2</sub>YZ (2:1:1) tipi kimyasal stokiometriye sahiptir ve L2<sub>1</sub> yapısını sergiler (şekil 2.10). Genel olarak, X ve Y geçiş metallere, Z ise ya bir yarıiletken ya da manyetik olmayan bir metal olabilir ve bazı durumlarda ise Y, nadir toprak elementi ya da bir alkalin toprak metaline ile değiştirilebilir [26]. Bu alaşımların manyetik özellikleri, manyetoyapısal geçiş sırasında önemli ölçüde değişebilir ve bu da onlara çeşitli özellikler kazandırır.

**X<sub>2</sub>YZ HEUSLER ALAŞIMLARI**

H																	He	
2.20																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.80	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.79	0.89		1.30	1.50	1.70	1.90	2.20	2.20	2.20	2.40	1.90	1.80	1.80	1.90	2.00	2.20		
Fr	Ra																	
0.70	0.90																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.28	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30		

Şekil 2.10: Heusler alaşımlarının periyodik tabloda gösterimi [30].

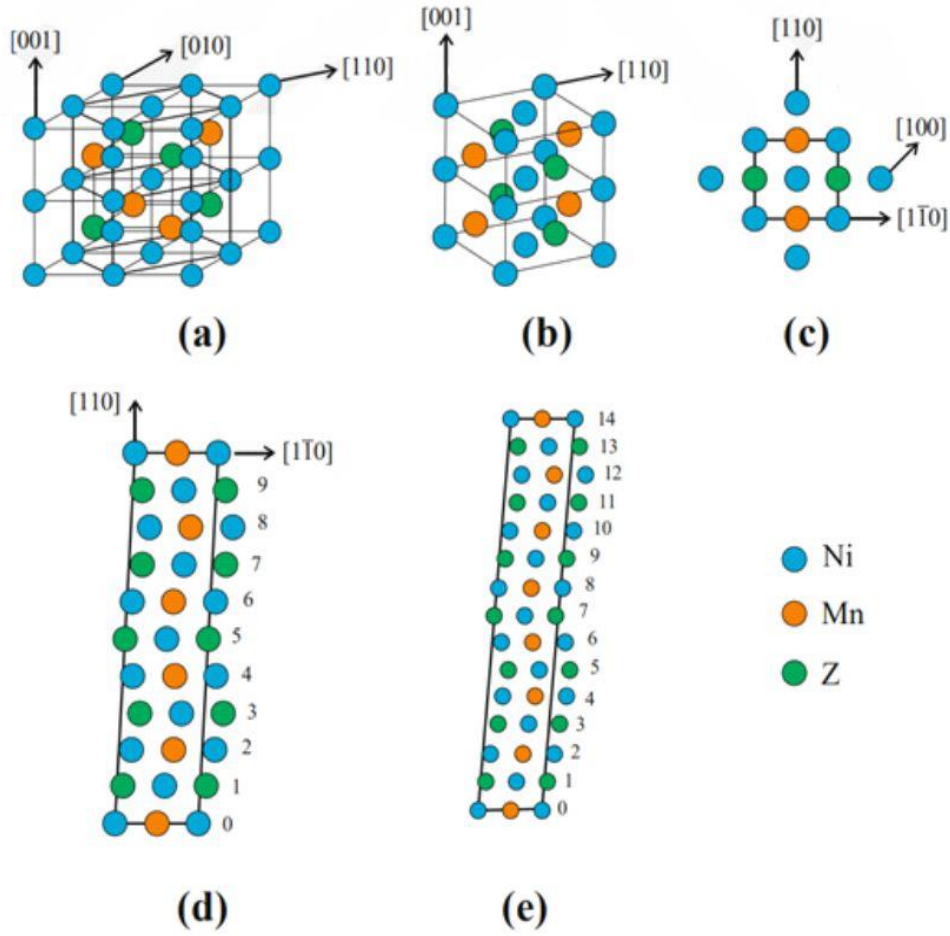
Tam Heusler alaşımlarının bazı rnekleri şunlardır:

- (i)  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnIn}$  ve  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$
- (ii)  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  ve  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$
- (iii)  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ ,  $\text{Mn}_2\text{NiSn}$ ,  $\text{Mn}_2\text{NiIn}$ ,  $\text{Mn}_2\text{NiSb}$  ve  $\text{Mn}_2\text{PtGa}$
- (iv)  $\text{Pd}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Pd}_2\text{MnIn}$  ve  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$
- (v)  $\text{Fe}_2\text{MnGa}$

### 2.3.1. Heusler alaşımlarının yapısal zellikleri

Heusler alaşımları,  $\text{Ni}_2\text{MnZ}$  için şekil 2.11.a' da gösterildiği gibi, bcc yapısına sahip ve dört tane i içe geçmiş fcc alt örgüsünden oluşan Austenite durumunda bir  $L2_1$  yapısına sahiptir [31]. Sıcaklık azaldığında,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ve stokiyometrik olmayan Ni-Mn-Z Heusler alaşımları ( $Z=\text{Ga, In, Sn, Sb}$ ) Martensitik dönüşümlere uğrayabilirler ve yeterince düşük  $Z$  konsantrasyonlarında  $L1_0$  tetragonal yapısına dönüşebilirler. Modüle edilmiş sistemler tetragonal yapı ile ilgili olarak Martensit durumunda da özellikle daha yüksek  $Z$  konsantrasyonlarında bulunabilir. En yaygın olanı  $5M$  ve  $7M$  modülasyonlu yapılardır ( $10M$  ve  $14M$  olarak da belirtilmektedirler).  $L2_1$  (kübik) ve  $L1_0$  (tetragonal) yapıları şekil 2.11.a ve şekil 2.11.b' de gösterilmiştir. şekil 2.11.c,  $L1_0$  yapısının üstten bakıldığında görülen dörtgen yapısını göstermektedir. Bu perspektiften üretilen modülasyonlar, şekil 2.11.d ve 2.11.e' de  $5M$  ve  $7M$  durumları için görülebilir. 'M', modülasyonla ilişkili bozulmalardan (distortions) kaynaklanan monoklinikliği ifade etmektedir [26].

Genel olarak, tam Heusler alaşımları Martensitik bir faz geçişine, yani sıcaklık düştükçe yüksek derecede simetrik kübik Austenite fazından düşük simetrikli tetragonal, ortorombik veya monoklinik Martensitik fazına birinci dereceden bir manyeto-yapısal geçişe uğrarlar [32].  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , stokiyometrik formunda (2:1:1) Martensitik geçişe sergileyen tek Heusler alaşımı iken, Martensitik geçişe gösterirken diğer Heusler alaşımlarının tamamı genellikle stokiyometrik olmayan formda incelenir [20]. Atomik düzen-düzensizlik (order-disorder) faz geçişlerinden farklı olarak, Martensitik geçişe, atomların difüzyonel olmayan işbirliğine dayalı hareketinden kaynaklanır. Manyetik ve yapısal özellikler arasındaki gcl eşleşme (iftlenim), ilginç manyeto-yapısal davranışlara yol açar. Bu da şekil hatırlama etkisi [1], dev manyetokalorik etki [33,34], büyük manyetodirenç (MR) [35], termal iletkenlik [36] ve EB etkisi (exchange bias) [35] gibi çeşitli çok işlevli özelliklerle sonuçlanır.



**Şekil 2.11:** Ni-Mn-Z durumu için Heusler alaşımlarının Austenite ve Martensit yapıları: (a) L<sub>21</sub> Heusler yapısı, (b) tetragonal birim hücre, (c) üstten bakıldığında dörtgen birim hücre, (d) 10M ve (e) dörtgen hücrenin kesilmesiyle elde edilen 14M modüle edilmiş yapılar [26].

### 2.3.2. Ni-Mn-Z (Z=Ga, In, Sn, Sb) Heusler alaşımlarının manyetik özellikleri

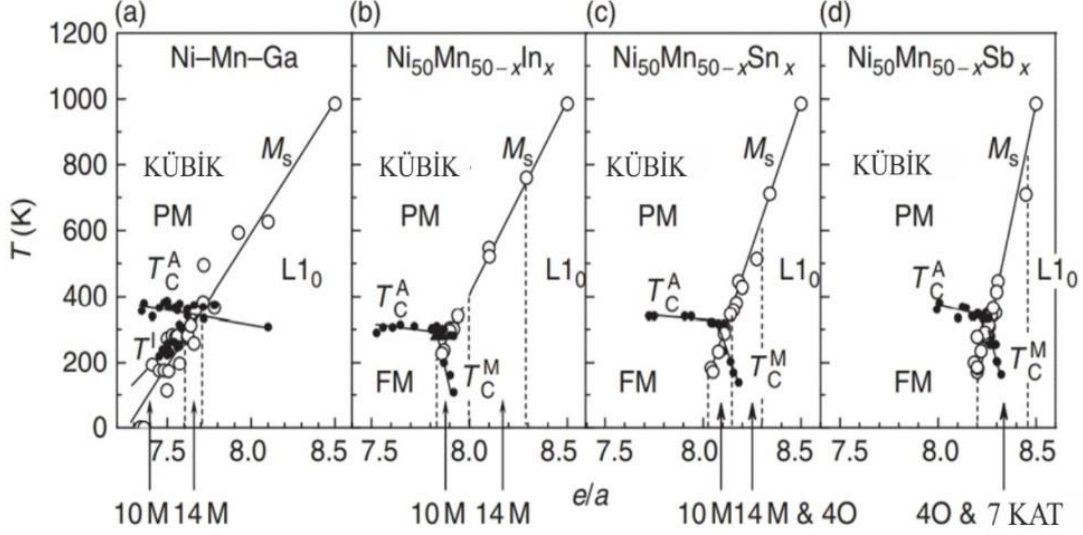
Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarının yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesine 1960' larda başlanmıştır. Sutou ve arkadaşlarının 2004' de Mn açısından zengin Ni-Mn-Z alaşımlarında tam Martensitik dönüşüm meydana geldiğini (MT) açığa çıkarmalarıyla hız kazanmıştır [32]. Yaklaşık 20 yıl önce keşfedilen ferromanyetik Cu<sub>2</sub>MnAl alaşımı ise manyetizma alanında önemli bir etkiye yol açtı. Çünkü hiçbir ferromanyetik element içermemesine rağmen alaşım, 600 K' den büyük bir Curie sıcaklığına sahipti. Bu da elektronik cihazlarla ilgili güncel bir ilgi alanı olmasını sağladı. Heusler bazlı alaşımlara olan ilgi, Ni<sub>2</sub>MnGa alaşımının ferromanyetizmasının yanında Martensitik bir dönüşüm gösterdiğinin bulunmasıyla daha da artmıştır [26].

Genel olarak, Heusler alaşımlarının Austenite fazındaki manyetizmasının anlaşılması daha kolaydır. Martensit fazında artan düzensizlik sonucu manyetik durumu açıklamak oldukça zordur. Öyleki Martensit fazda, gezici ve lokalize (itinerant and localized) manyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma, ferrimanyetizma veya Pauli paramanyetizması gibi çeşitli manyetik fenomenler aynı anda mevcut olabilmektedir [19]. Bu nedenle Ni-Mn bazlı alaşımların manyetik özellikleri bilim insanları tarafından kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır [37].

Mn açısından zengin Ni-Mn-Z (Z=In, Sn, Sb) Heusler alaşımlarının ana fazı (Austenite) genellikle güçlü ferromanyetizmaya sahiptir. Buna karşılık Martensit fazında, antiferromanyetik etkileşimler, paramanyetizma ve süperparamanyetiklik veya spin glass durumları bir arada bulunabilir. Bu nedenle güçlü ferromanyetik etkileşimlerin bulunduğu Austenite fazdan zayıf manyetik etkileşimlerin bulunduğu Martensit faza dönüşüm sonucunda dikkate değer bir manyetizasyon farkı oluşmaktadır [38]

Ni-Mn-Z (Z = In, Sn, Sb) alaşımlarında, Ni atomlarının spinlerinin antiparalel olarak yönelmelerinden dolayı toplam manyetizasyona katkıları ihmal edilebilir düzeydedir ve toplam manyetizasyon genellikle Mn atomlarının birbirleriyle ve komşu atomlarla olan ilişkilerinden kaynaklanmaktadır. Aşırı Mn içeren Heusler alaşımlarında fazla Mn atomları Z atomik konumlarını işgal ederler. Z konumlarında bulunan Mn atomları ile kendi orijinal konumlarında bulunan Mn atomları arasındaki etkileşim antiferromanyetik iken, kendi orijinal konumlarında bulunan Mn atomları arasındaki etkileşim ise ferromanyetiktir [6,7]. Başka bir açıdan ele almak gerekirse, Mn–Mn arasındaki mesafe 2.83 Å' dan az olduğunda manyetik etkileşim antiferromanyetik iken bu mesafe 2.83 Å' a eşit veya daha büyük olduğunda ise ferromanyetik olmaktadır [39,40]. Diffuse polarize nötron saçılması analiz sonuçları, Ni-Mn bazlı Martensitik Heusler alaşımlarında antiferromanyetik değiş-tokuşun (exchange) mevcut olduğunu kesin olarak göstermiştir [26].

Şekil 2.12, Ni-Mn-Z (Z=Ga, In, Sn ve Sb) Heusler alaşımlarında birim atom başına düşen valans elektronu ( $e/a$ ) oranının bir fonksiyonu  $M_s$  ve manyetik faz geçiş sıcaklıklarını göstermektedir [34].  $e/a$ , geçiş elementleri için s ve d değerlik elektronlarının ve IIIA-VA grup elementleri için s ve p değerlik elektronlarının konsantrasyon ağırlıklı ortalaması olarak hesaplanır. Oda sıcaklığında bulunan yapının dönüşüm sıcaklığının, artan  $e/a$  ile artmakta ve yapının kübik→5M→7M →L<sub>10</sub> şeklinde geliştiği görülmektedir. Sn ve Sb içeren alaşımlarda ise 4O ve 7M modülasyonlu yapılara rastlanmaktadır [33].



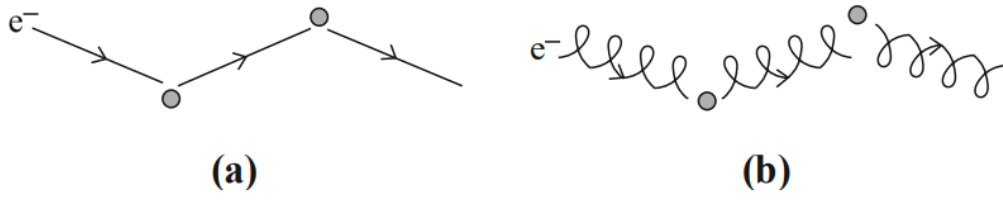
**Şekil 2.12:** Ni-Mn-Z Heusler alaşımlarının Z' ye bağlı olarak manyetik ve yapısal faz diyagramları: (a) Z=Ga, (b) Z=In, (c) Z=Sn ve (d) Z=Sb. İçi dolu ve boş daireler sırasıyla manyetik ve Martensitik dönüşüm sıcaklıklarına karşılık gelmektedir. Farklı yapılar karşılık gelen bölgeler kesikli çizgiler ile ayrılmıştır [34].

#### 2.4. Manyetodirenç

Bir manyetik alan uygulandığında bir malzemenin direncindeki değişimine *manyetodirenç* ( $MR$ ) denir. Manyetodirenç, alan uygulandığında dirençteki ( $R_H$ ) değişimin sıfır alanındaki dirence ( $R_0$ ) oranı olarak tanımlanır:

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (2.2)$$

burada  $R_0$ , manyetik alan sıfır iken elektriksel direnç ve  $R_H$ , alan uygulandığındaki elektriksel dirençtir [41]. Bir malzemeye manyetik alan uygulandığında direnç artıyorsa malzeme pozitif manyetodirenç, uygulanan alanla birlikte direnç azalıyorsa negatif manyetodirenç sahiptir. Manyetodirenç etkisi gösteren malzemeler günümüzde manyetik sensörler, manyetik kayıt başlıklarındaki okuma bileşeni ve manyetik bellekler gibi ticari olarak mevcut bir dizi teknolojiye kullanılmaktadırlar [41].



**Şekil 2.13:** (a) Dış manyetik alanın olmadığı durumda elektronların saçılma noktaları arasındaki hareketi ve (b) manyetik alan altında elektronların hareketleri [40,41].

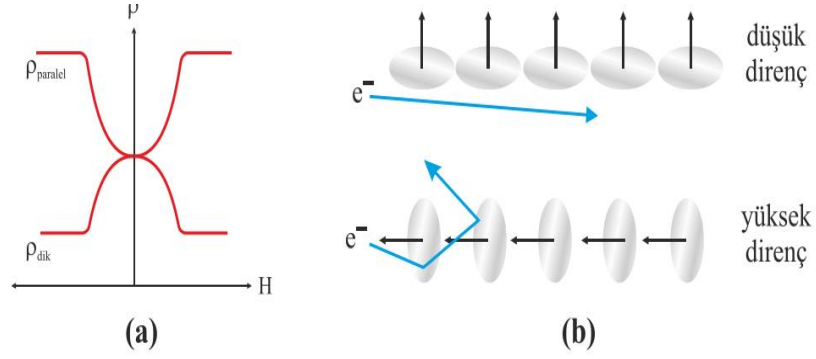
Elektronlar manyetik alan olmadığı ( $H=0$ ) durumda şekil 2.13.a' daki gibi saçılma noktaları arasında bir düz çizgi boyunca hareket ederler [41]. Dış manyetik alan uygulandığında elektronlara Lorentz kuvveti etki eder ve bu kuvvet elektronların hareket doğrultularından sapmalarına neden olur. Hareket doğrultularından sapan elektronların oluşturdukları elektrik alan ile manyetik alandan dolayı elektronların maruz kaldıkları Lorentz kuvveti bir süre sonra dengelenir ve elektronlar  $H=0$ ' da olduğu gibi saçılma noktaları arasında bir düz çizgi boyunca hareket ederler. Bu etki Hall Olayı olarak bilinmektedir. Fakat gerçek metallerde iletim elektronlarının ortalama hızları birbirlerinden farklıdır ve enine Hall elektrik alanı manyetik alanla dengelenmesine rağmen elektronlar şekil 2.13.b' deki gibi saçılma noktaları arasında spiral şeklinde bir yol takip ederler. Elektron yörüngelerinin spiral şeklinde olmasına Lorentz kuvveti sebep olur. Bu nedenle elektronlar daha fazla yol alır ve daha çok saçılırlar. Böylece dış manyetik alanın uygulanması direnç değerinde artışa yol açar ve sonuç olarak normal metallerin manyetodirenc, pozitif değer alır [41].

## 2.4.1. Ferromanyetik metallerde manyetodirenç

### 2.4.1.1. Anizotropik manyetodirenç

Uygulanan dış manyetik alanla materyalde direncin değeri akımın akma yönüne bağlı olarak farklılık gösteriyorsa (açıya bağlılıkta var ise) bu fenomen *anizotropik manyetodirenç (AMR)* olarak adlandırılır (şekil 2.14.) [41].

Şekil 2.14' de gösterildiği gibi, akım ve manyetik alan birbirine paralel olduğunda direnç ( $\rho_{\text{paralel}}$ ) artar. Alan ile akım birbirlerinde dik olduğunda ise direnç ( $\rho_{\text{dik}}$ ) yaklaşık olarak aynı miktarda azalır. Direnç, kritik bir alan değerinde doyuma ulaşır ve alan artırılrsa dahi direnç sabit olur [41].

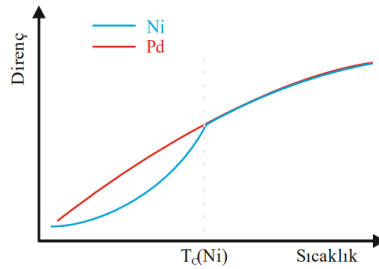


**Şekil 2.14:** (a) Ferromanyetik metallerde AMR, (b) AMR' nin kaynağı [40,41].

Kondo, AMR' nin spin-yörünge etkileşmesinden kaynaklandığını ifade etmiştir [42]. İletimden sorumlu olan s-elektronları, 3d-elektronlarının açısal momentumundan saçılırlar. Dış manyetik alanın uygulanması ile manyetik moment vektörleri uygulanan alana doğru döner ve 3d-elektron bulutu bozular, böylece elektronların saçılma miktarı değişir. Şekil 2.14.b' deki gibi manyetizasyon doğrultusu akıma dik olduğunda saçılma kesiti (cross-section) alansız duruma göre azalır ve paralel olduğunda ise artar [41].

#### 2.4.1.2. İç Manyetizasyondan kaynaklanan manyetodirenç

Net bir manyetizasyona sahip olmayan metallerde sıcaklığın azaltılması ile direnç doğru orantılı olarak azalır. Düzenli bir örgüye sahip olan kristaldeki atomların titreşimlerinin azalması sonucu elektronlar daha az saçılır böylece direnç düzgün bir şekilde azalmış olur. Ferromanyetik fazdaki metalik materyallerde ise Curie sıcaklığının altında dirençte ilave bir azalma meydana gelir. Bu ilave azalma manyetik momentlerin aynı yönde yönelmesi sonucu iletim elektronlarının daha az saçılmasından kaynaklanmaktadır [43]. Şekil 2.15' de Ni (ferromanyetik) ile Pd (manyetik değil) direnç-sıcaklık eğrisi verilmiştir [41].

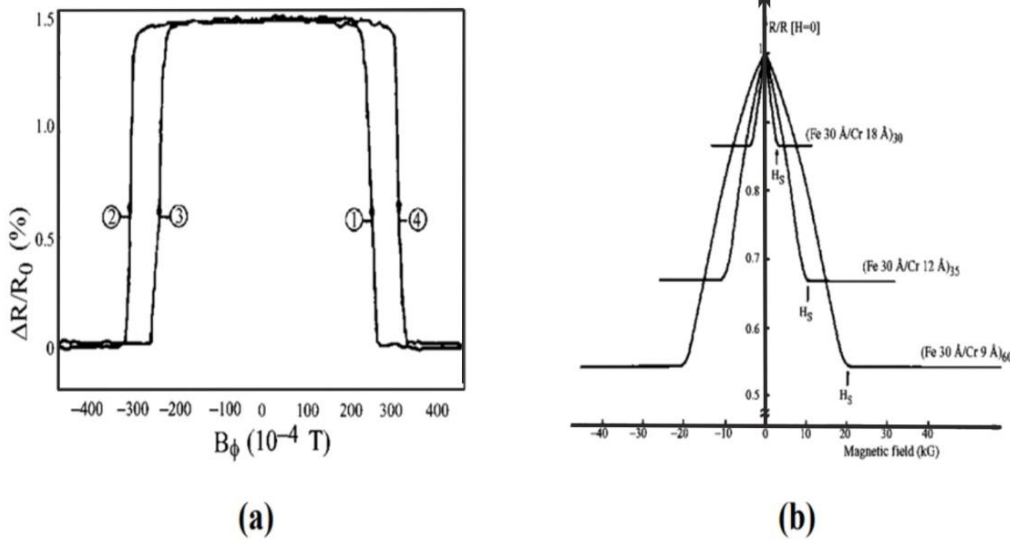


**Şekil 2.15:** Ni (manyetik) ile Pd (manyetik değil) direnç-sıcaklık eğrisi [40,41].

### 2.4.1.3. Dev (Giant) manyetodirenç

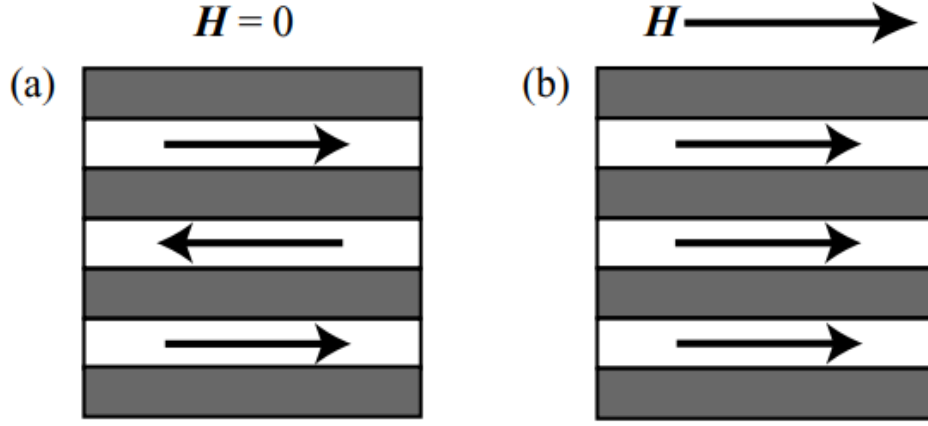
Manyetik alan, dikkatle tasarlanmış manyetik olmayan veya antiferromanyetik metallere ayrılmış, ince çok katmanlı ferromanyetik metallere direncinde önemli değişikliklere neden olabilir. *Dev manyetodirenç (GMR)* olarak bilinen bu fenomen, hem teknolojik açıdan hem de ortaya koyduğu temel fiziksel özellikler açısından büyük önem taşımaktadır. Dijital manyetik kayıt için okuma kafalarında GMR etkisi kullanılmaktadır. Bu etkiyi ilk olarak 1980'lerin sonlarında çok tabakalı Fe/Cr yapıları sergilemiştir (şekil 2.16) [44,45]. GMR etkisi aşağıda verilen farklı iki kavramla daha iyi anlaşılabilir:

- (i) Katmanlar arası değiş-tokuş (exchange) eşleşmesi (çiftlenimi) (interlayer exchange coupling)
- (ii) Spine bağlı iletim (spin-dependent transport) [41].



**Şekil 2.16:** Fe/Cr süper örgüsünde elde edilen GMR sonuçları. (a) 5 katmanlı Fe/Cr yapısı (3 katman Fe ve arada 2 katman Cr) için oda sıcaklığındaki manyetodirenç sonuçları. (b) 3 farklı süper örgü için 4.2 K' deki manyetodirenç [40,41].

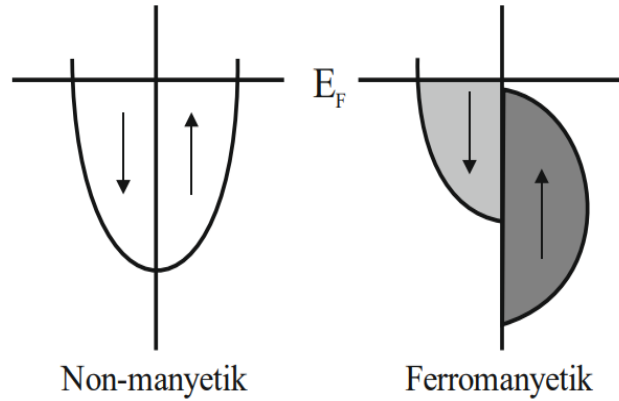
(i) **Katmanlar arası değiş-tokuş (exchange) eşleşmesi (çiftlenimi):** GMR etkisi, ince manyetik tabakaların manyetik olmayan ince metalik tabakalar ile ayrılmış olduğu çok tabakalı yapılarda oluşur. Manyetik olmayan tabakaların kalınlığına bağlı olarak, manyetik tabakalar ya ferromanyetik olarak ya da antiferromanyetik olarak eşleşirler (çiftlenir).



**Şekil 2.17:** Çok tabakalı sistemlerin (a) yüksek ve (b) düşük dirençli durumlardaki şematik gösterimi [41]. Beyaz tabakalar ferromanyetik tabakaları, siyah renkli tabakalar ise manyetik olmayan tabakaları göstermektedir.

Manyetik tabakalar arasındaki mesafe (veya manyetik olmayan tabakaların kalınlığı) küçük olursa tabakalar ferromanyetik olarak bir eşleşme (çiftlenim) meydana getirirler. Eğer manyetik tabakalar arasındaki mesafe büyük olursa tabakalar antiferromanyetik düzenlenimi tercih eder ve daha sonra ferromanyetik düzenlenim oluşur. Manyetik tabakalar arasındaki uzaklık artar ise, aralarındaki manyetik etkileşim azalır ve buna bağlı olarak ta tabakaların ferromanyetik ve antiferromanyetik düzenlenimleri arasındaki enerji farkı küçülür [41].

GMR etkisi, sıfır manyetik alanda ( $H=0$ ) komşu manyetik tabakalar antiferromanyetik düzenlenimde iken oluşur (şekil 2.17.a). Harici bir manyetik alanın varlığında ise ( $H \neq 0$ ), manyetik tabakaların manyetik moment vektörü alan ile aynı yönde yönelirler (şekil 2.17.b) [41].



**Şekil 2.18:** Manyetik olmayan (solda) ve ferromanyetik (sağda) durumlar için Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğu [41].

**(ii)-Spine bağılı iletim:** Harici bir manyetik alan uygulandığında ferromanyetik malzemelerin direncinde değişme olur. Bunun nedeni ise manyetik tabakaların manyetik momentlerinin paralel yada antiparalel olmalarına bağlı olarak direncin farklı olmasıdır. Yukarı spinli elektronlar aşağı spinli elektronların olduğu bölgede çok daha fazla saçıldığı için antiparalel yönelimde daha fazla direnç meydana gelir. Böylece, manyetik tabakalar ferromanyetik olarak düzenlenim sergilediğinde, spinleri uyumlu olan iletim elektronları heteroyapının içinden geçerken daha az saçılmış olurlar ve materyalin direnci düşmüş olur. Bant yapısını göz önüne alarak antiferromanyetik ve manyetik düzenlenimler arasındaki saçılma farkının anlaşılmasını kolaylaştırabiliriz [46]. Şekil 2.18’deki gibi manyetik olmayan metallerde Fermi enerji seviyesinde yukarı spinli elektronlar ile aşağı spinli elektronlar eşit miktardadırlar ve bu yüzden eşit olasılıkla hareket ederler. Ferromanyetik olan metallerde ise Fermi enerji seviyesinde yukarı spinli elektronların ya da aşağı spinli elektronların miktarı daha çoktur (şekil 2.18’de yukarı spinlerin sayısı daha fazla olacak şekilde kurgulanmıştır). Fermi enerji seviyesindeki aynı spin yönelimine sahip elektronlar daha az saçılırken ters spin yönelimine sahip elektronlar daha çok saçılırlar. Bu da direnç büyüklüğünde farklılığa neden olur [41].

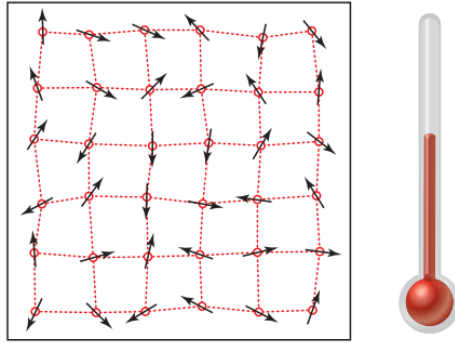
## 2.5. Manyetokalorik Etki

Manyetokalorik etki (MCE), bir manyetik alanın uygulanması nedeniyle bir manyetik malzemenin ısınması veya soğuması (yani sıcaklık değişimi) olarak tanımlanmaktadır. Manyetokalorik etki, 1881’de Warburg’ın demir üzerine yaptığı çalışmaların sonucunda keşfedilmiştir [47]. MCE’ nin doğası birbirlerinden bağımsız olarak Debye [48] ve Giauque [49] tarafından açıklanmıştır. Debye ve Giauque, adyabatik demanyetizasyon olarak isimlendirilen elde edilebilecek en düşük deneysel sıcaklık olan sıvı helyumunkinden daha düşük sıcaklıklara ulaşmak için MCE’ nin kullanılması fikrini ortaya atmışlardır. Bu da MCE’ in ilk pratik uygulaması olarak göz önüne alınabilir [50]. 1970’lerin sonlarında, Curie sıcaklığı civarında bir ferromagnetista (ferromagnet) çok daha büyük bir MCE elde edilebileceği ve MCE’ nin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ısı pompalama için kullanılabileceği kabul edilmiştir [51]. 1997’de ise Ames Laboratory-Astronautics Corporation of America, aktif manyetik soğutucu olarak Gd kürelerini kullanan ve oda sıcaklığına yakın bir manyetik soğutucunun geleneksel gaz sıkıştırma soğutucular ile rekabet edebileceği göstermiştir [52]. Günümüzde, MCE’ nin oda sıcaklığından hidrojen (~20 K) ve helyum sıvılaştırma sıcaklıklarına (4.2 K) soğutma için

alternatif bir teknoloji olarak kullanılması büyük ilgi çekmektedir. Çünkü manyetik soğutma, günümüzde yaygın olarak kullanılan buhar çevrimli soğutma teknolojisine göre enerji açısından daha verimli ve çevre dostu bir alternatif sunmaktadır [50].

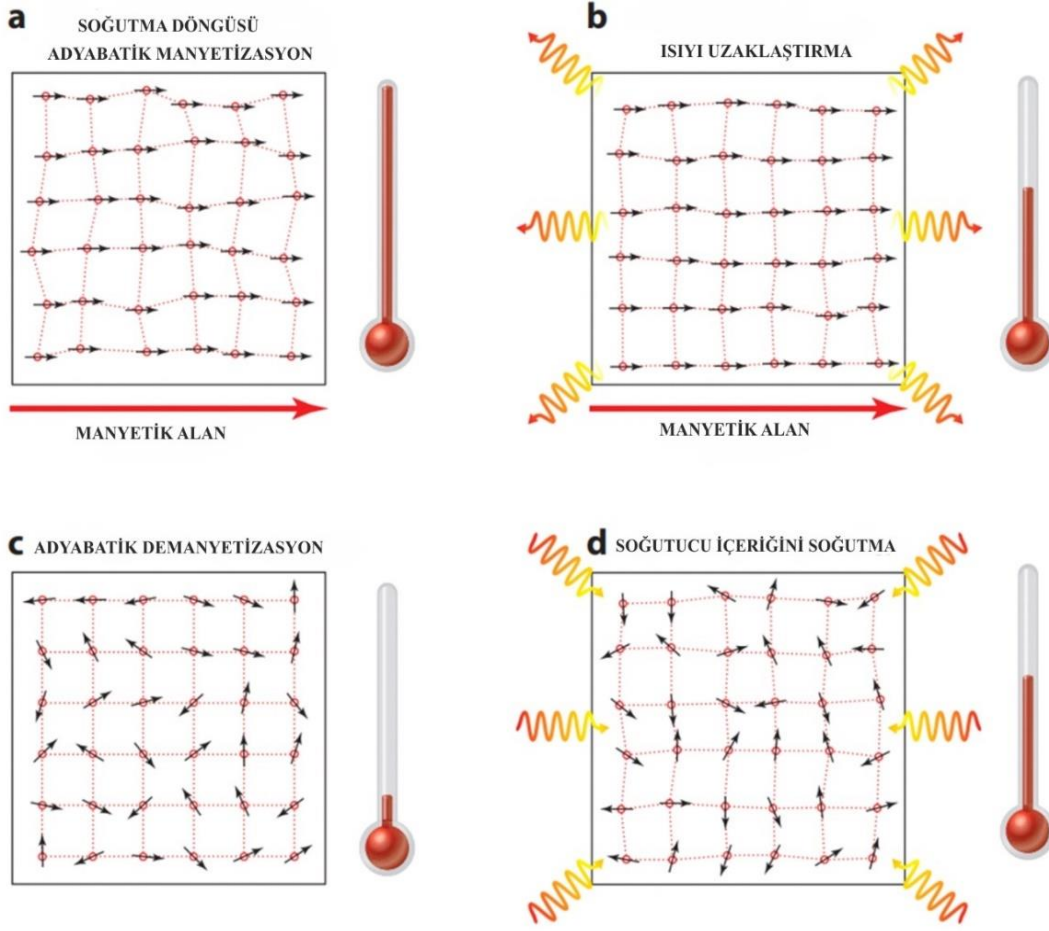
Manyetokalorik etkiler, termal ve manyetik özelliklerin birbirlerine karşılıklı olarak bağlı olmaları nedeniyle herhangi bir manyetik malzemede meydana gelebilir. Genellikle harici bir manyetik alanın uygulanması veya yerdeğiştirmesi ile indüklenirler. Alan adyabatik olarak tarandığında bir sıcaklık değişikliği olarak veya süreç izotermal olduğunda bir entropi değişikliği olarak ölçülür [53].

Tipik bir manyetik soğutma çevrimini basit bir şekilde açıklamak için, bir manyetokalorik malzemeyi (MCM) manyetik momentler ve kristal örgüsü olmak üzere iki alt sisteme ayırabiliriz (Şekil 2.19). Sonlu bir sıcaklıkta ve harici bir manyetik alanın yokluğunda, rastgele olan manyetik momentlerin yönelimi dalgalanır ve kristal örgü MCM'nin sıcaklığına bağlı olarak belirli bir şekilde titreşir.



**Şekil 2.19:** Manyetokalorik bir malzemede manyetik ve örgü alt sistemleri [54].

Harici bir manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler manyetik alana paralel yönlenirler ve entropi azalır. Eğer manyetizasyon süreci adyabatik olarak gerçekleştirilirse, manyetik entropideki azalma örgü entropisindeki bir artışla telafi edilir ve bu da MCM'nin sıcaklığında bir artışa neden olur. Bu aşamada, MCM'yi başlangıç sıcaklığına soğutmak için bir ısı transfer sıvısı (örneğin, oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta su) kullanılabilir. Daha sonra, numunenin manyetik entropisini artıran ve dolayısıyla kristal örgünün entropisini ve sıcaklığını düşüren adyabatik bir demanyetizasyon işlemi gerçekleşir. MCE' nin buzdolabı (soğutucu) gibi pratik uygulamalarında soğutma işlemi için manyetokalorik malzemedен bir ısı transfer sıvısı geçirilerek ısı çıkarılır. Bu dört adımı döngüsel olarak gerçekleştirerek manyetik bir soğutucu yapılabilmesi mümkündür (şekil 2.20) [54].



**Şekil 2.20:** Bir manyetik soğutma çevriminin dört aşaması: (a) Adyabatik manyetizasyon, (b) ısıyı uzaklaştırma, (c) adyabatik demanyetizasyon ve (d) soğutucu içeriğini soğutma [54].

Bir manyetokalorik malzemeyi karakterize etmek için, ölçülebilecek birkaç farklı büyüklük bulunmaktadır. Bunlardan **birincisi** adyabatik şartlarda manyetizasyon-demanyetizasyon sonucu oluşan sıcaklık değişimini ifade eden “Adyabatik Sıcaklık Değişimi ( $\Delta T_{ad}$ )” dir. Fakat bu parametrenin belirlenmesinin zor olması farklı yollar aranmasına neden olmaktadır. Hesaplanması nispeten kolay olan manyetik entropi değişimi ( $\Delta S_M$ ), MCE’ yi hesaplamının etkili yollarından birisidir. Sıcaklık değişiklikleri manyetik momentlerin düzenindeki (order) değişikliklerden kaynaklandığından, büyük  $\Delta S_M$ ’ ye sahip malzemelerin manyetik soğutucular için iyi adaylar olması doğaldır. Hem  $\Delta T_{ad}$  hemde  $\Delta S_M$ , manyetizasyon ( $M$ ) ve özgül ısı ( $C_p$ )’ nin sıcaklıkla değişimi ile ilgilidir:

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{max}} \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.3)$$

ve

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.4)$$

burada  $\mu_0$  boşluğun manyetik geçirgenliğini ve  $H_{max}$  ise uygulanan maksimum alanı göstermektedir. Literatürde genellikle  $C_p$ ' ye alandan bağımsız olarak yaklaşılır ve bu nedenle denklem (2.3), denklem (2.5)' deki gibi yazılabilir:

$$T_{ad} \approx \frac{T \Delta S_M}{C_p} \quad (2.5)$$

Bu ilişkinin geçerliliği, uygulanan farklı manyetik alanlarda  $C_p(T)$  eğrilerinin tipik şekillerine bakılarak çıkarılabilir. Faz geçişinin mertebesi ne olursa olsun, geçiş sıcaklığından uzak sıcaklıklar için  $C_p$ ' nin  $H$ ' a bağlılığı ihmal edilebilir düzeydedir, bu da denklem (2.5)' in bu durumlarda uygulanabilir olmasını sağlar. Bununla birlikte, bu sıcaklık aralıkları için manyetokalorik etkinin büyüklüğü dikkate değer bir düzeyde değildir ve bu nedenle karakterizasyonu çok fazla ilgi çekmemektedir. Geçiş sıcaklığının yakınındaki sıcaklıklarda faz geçişinin türüne bağlı olarak farklı davranışlar söz konusudur.

İkinci dereceden manyetik faz geçişleri (SOPT) için  $C_p$ , geçiş sıcaklığında bir süreksizlik gösterir ve bu süreksizlik uygulanan alan tarafından yayılır[55]. Birinci dereceden manyetik faz geçişleri (FOPT) için  $C_p$ , geçiş sıcaklığında bir sapma gösterir; bu sapma ya  $DyCo_2$ ' de [56] olduğu gibi alan uygulamasıyla güçlü bir şekilde yayılır ya da  $C_p$  piki  $LaFeSi$ ,  $Mn(Fe,Co)As$ ,  $MnCoGe$  veya  $GdSiGe$ ' de olduğu gibi manyetik alan uygulamasıyla farklı sıcaklıklara kayar [57]. Bu nedenle, uygulanan alanın  $C_p$  üzerindeki etkisi FOPT' leri için daha büyüktür. Sonuç olarak, denklem (2.5)' in SOPT gösteren malzemeler için yaklaşık olarak geçerli olduğu kabul edilebilir ancak FOPT malzemeler için uygun değildir.

MCE' nin performansını değerlendirmek için göz önüne alınabilecek **ikinci** bir başka ilgili büyüklük, soğutucu kapasitesi (RC) olarak adlandırılan, soğuk ve sıcak rezervuarlar arasında aktarılabilen ısı miktarıdır:

$$RC(H) = \int_{T_c}^{T_h} \Delta S_M(T, H) dt \quad (2.6)$$

Burada  $T_c$  ve  $T_h$  rezervuarların düşük ve yüksek olan sıcaklıklarıdır. Bu sıcaklıklar, pik noktasının yarı maksimumdaki (FWHM) tam genişliklerine karşılık olarak görülür. İntegralin hesaplanmasındaki ele alınan farklı yaklaşımlar, çeşitli RC tanımlarına yol açmaktadır [58,59]. Tipik bir yaklaşım, rezervuarlar arasındaki sıcaklık aralığının, ilgili pikin yarı maksimumundaki tam genişliğine (FWHM) karşılık gelmesidir ki bu da çok sayıda soruna yol açabilmektedir. Örneğin, son derece geniş ancak kısa pikler için RC değerleri büyük olacaktır, ancak bu kadar küçük ve sığ bir pik pratik uygulamalar için kullanılamaz. Adyabatik sıcaklık değişiminin veya manyetik entropi değişiminin pik şiddeti çok küçükse, pratik tanımı ne olursa olsun RC'lerinin pratik açıdan hiçbir anlamı olmayacaktır.  $RC_{FWHM}$ , pik entropi değişimi  $\Delta S_M^{pik}$  ile yarı maksimumdaki tam genişlik  $\delta T_{FWHM}$  çarpımının integraline yaklaşır; Bu durumda RC eğrinin altındaki alanın hesaplanmasına karşılık gelir ve  $RC_{WP}$  ise eğrinin altına çizilebilecek en büyük dikdörtgenin alanına karşılık gelir [60]. Histerezis kayıpların söz konusu olduğu ve malzemenin ısınmasına neden olacağı durumlarda, bu kayıpların çıkarılması üzerine net bir RC gereklidir [59].

Buna ek olarak, manyetokalorik malzemeler için önerilen manyetokalorik büyüklüklerin başka etkinlik katsayıları (figure of merit) da vardır [61]. Bunlardan biri çok yeni bir öneri olan ve tersinir bir çevrimdeki net işi soğutucu akışkan üzerindeki pozitif işle karşılaştıran soğutucu akışkan performans katsayısı  $CRP$ 'dir [62].  $CRP$ , tersinir soğutucu akışkan kapasitesinin manyetik soğutucu akışkan üzerinde gerçekleştirilen manyetik işe bölünmesiyle elde edilen bir orandır ve geçiş sıcaklığındaki manyetizasyon eğrisinin bilinmesini gerektirir. Bu metrik histerezis etkisini ortadan kaldırdığı ve tek boyutlu olduğu için oldukça avantajlı olsa da, deneysel manyetizasyon eğrileri hesaplamalara az dahil edildiğinden (veya yeterince büyük çözünürlükte olmadığından) bu katsayının literatür verilerinden hesaplanması genellikle mümkün değildir. Bu nedenle, çoğunlukla literatür değerlerinden hesaplanabilen RC'nin aksine,  $CRP$ 'yi değerlendirmek için ek ölçümler gerekmektedir [59].

### 2.5.1. Manyetokalorik etkinin termodinamiği

Kalori etkileri, bir makroskopik fiziksel sistemde hacim, gerinme (strain) manyetizasyon, polarizasyon, vb. gibi değişkenlerinde meydana gelen değişikliklere termal tepkinin bir sonucu olarak meydana gelir. Bu değişkenlerde değişiklik oluşturmanın doğal yolu, karşılık gelen konjuge genelleştirilmiş kuvvetlerin (veya alanların) uygulanması veya kaldırılması yoluyla. Örneğin hacim, gerinme (strain), manyetizasyon ve polarizasyona eşlik eden alanlar sırasıyla basınç, gerilme (stress), manyetik alan ve elektrik alanıdır. Bu alanların değişimi sırasıyla barokalorik, elastokalorik, manyetokalorik ve elektrokaleorik etkilere yol açaacaktır.

Termodinamik, ilgili sistemin gerçek karmaşıklığından bağımsız olarak makroskopik bir kalori etkisi ölçeğinde birleşik bir çözümlü oluşturmamızı sağlayan çok uygun bir çerçeve sağlar. Bu bakış açasından, genelleştirilmiş yer değiştirme  $\{X_i\}$  ( $i = 1, \dots, n$ ) ile tanımlanan genel bir kapalı sistemi ele alıyoruz. İç enerji  $n+1$  bağımsız değişkenli bir  $U = U(S, \{X_i\})$  fonksiyonudur, burada  $S$  entropidir. Genelleştirilmiş yer değiştirmelere termodinamik olarak eşlik eden genelleştirilmiş kuvvetler  $\{x_i\}$  ( $i=1, \dots, n$ ),  $x_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S, X_{j \neq i}}$  ile verilir.

Sıcaklık  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\{X_i\}}$  olarak tanımlanır ve entropiye eşlik eden değişken rolünü oynar. Aslında, her bir eşlik eden değişken çifti aynı tensörel sıraya sahiptir, böylece tensiyel ürün  $x_i \cdot dX_i$ , karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet tarafından indüklenen genelleştirilmiş yer değiştirmenin diferansiyel değişiklikleri ile ilişkili işi (tersinir) niceleyen bir skalerdir. Farklı serbestlik dereceleri arasındaki karşılıklı etkileşimin varlığı, her bir koordinatının geri kalan  $\{X_{j \neq i}\}$  değişkenlerine açık bağlılığı yoluyla hesaba katılmalıdır. Diğer taraftan, kalorik etkiler,  $\{X_i\}$ ' nin entropiye (ve dolaylı olarak onun eşlik eden koordinatına, sıcaklığa) açık bağlılığından kaynaklanır.

Termal koordinatlara ek olarak manyetik ve mekanik değişkenleri de dikkate almak gerekir. Bu yüzden, ilgili eşlik eden değişken çiftleri manyetik alan-manyetizasyon ve gerilim (stres)-gerinim (strain)' dir.

Manyetik şekil hatırlama etkileri, manyetik ve mekanik değişkenler arasındaki etkileşimle ilgilidir, elastokalorik ve manyetokalorik etkiler ise sırasıyla mekanik ve manyetik değişkenlerin termal değişkene (entropi ve sıcaklık) bağlılığından kaynaklanır.

Entropinin diferansiyel değişimlerini, bağımsız değişkenler olarak alınan alan ve sıcaklığın diferansiyel değişimleri cinsinden ifade etmek uygundur. Böylece kalorik etkiler belirlenebilir:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\{x_j=1,2,\dots,n\}} dx_i \quad (2.7)$$

Burada ısı kapasitesi  $C$ ' nin tanımı, alanlarının sabit değerlerinde,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{x_j=1,2,\dots,n\}} = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

dir. Burada denklem (2.7)' nin sağ tarafındaki birinci terimde dikkate alınmıştır. Genelleştirilmiş Maxwell bağıntıları

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T, x_j \neq 1} = \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{\{x_j=1,2,\dots,n\}} \quad (2.9)$$

ikinci terimi ifade etmek için kullanılmıştır. Denklem (2.8)' den, belirli bir  $x_i$  alanının (0' dan bir  $x_i$  değerine kadar) izotermal değişiminin neden olduğu tersinir entropi değişimi;

$$\Delta S(0 \rightarrow x_i) = - \int_0^{x_i} \xi_i dx_i \quad (2.10)$$

olarak elde edilir, burada  $\xi_i = (\partial X_i / \partial T)_{x_j=1, \dots, n}$  olarak verilir. Karşılık gelen adyabatik sıcaklık değişimi;

$$\Delta T(0 \rightarrow x_i) = - \int_0^{x_i} \frac{T}{C} \xi_i dx_i \quad (2.11)$$

ile verilir.

Bu denklemlerden,  $i$  koordinatıyla ilişkili kalorik etkinin,  $x_i$  alanının (uyuracı alan örneğın manyetik alan) uygulanmasıyla indüklenen tüm serbestlik dereceleriyle bağlantılı düzen/düzensizlik (ordering/disordering) etkilerinden kaynaklanan entropi değişimini niceleyen yanıt fonksiyonu  $\xi_i$  tarafından kontrol edildiği açıktır. Adyabatik olarak, bu düzen/düzensizlik (ordering/disordering) etkisi örgü tarafından absorbe edilir (ısı kapasitesi  $C$  ile hesaba katılır), böylece bir sıcaklık değişikliğine yol açar. Manyetokalorik etkinin özel durumu için ilgili yanıt fonksiyonu  $\xi_M = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) H$ ' dir, burada  $M$ , uygulanan alan  $\mu_0 H$

yönündeki manyetizasyonun bileşenidir ( $\mu_0$ , boş alanın manyetik geçirgenliğidir). Böylece, alan kaynaklı izotermal entropi ve adyabatik sıcaklık değişimleri aşağıdaki ifadeler ile verilir;

$$\Delta S(0 \rightarrow H) = S(T, H) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^H \xi_M dH \quad (2.12)$$

ve

$$\Delta S(0 \rightarrow H) = S(T, H) - S(T, 0) = \mu_0 \int_0^H \frac{T}{C} \xi_M dH \quad (2.13)$$

Bunun meydana geldiği termodinamik değişkenler uzayının bu bölgelerinde manyetik alan izotermal olarak uygulandığında entropi artışı ve adyabatik olarak uygulandığında ise sıcaklıkta bir azalma (soğutma) olacaktır. Böyle bir geleneksel olmayan manyetokalorik etki, ters (inverse) manyetokalorik etki olarak belirtilir. Ters etkiler genellikle manyetizma ve diğer serbestlik dereceleri arasındaki güçlü etkileşimin bir sonucu olarak faz geçişlerinin yakınında meydana gelir [63].

## 2.5.2. Manyetokalorik etkinin ölçüm yöntemleri

### 2.5.2.1. Doğrudan ölçümler

MCE' yi ölçmeye yönelik doğrudan teknikler, harici manyetik alan bir başlangıç değerinden ( $H_0$ ) bir son değere ( $H_F$ ) değiştirildiğinde her zaman numunenin başlangıç ( $T_0$ ) ve son ( $T_F$ ) sıcaklıklarının ölçümünü içermektedir. Daha sonra adyabatik sıcaklık değişiminin ölçümü basitçe

$$\Delta T_{ad}(T_0, H_F - H_0) = T_F - T_0 \quad (2.14)$$

şeklinde verilir.

Doğrudan ölçüm teknikleri, sıcaklık sensörünün numuneye doğrudan temas halinde olup olmamasına bağlı olarak temaslı ve temassız teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir [50]. Kavramsal olarak, bir manyetokalorik malzemeyi karakterize etmenin en basit yolu, bir numuneyi adyabatik olarak izole etmek, üzerine bir sıcaklık sensörü yerleştirmek ve manyetik alan süpürüldüğünde numunenin sıcaklık değişimini kaydetmektir. Bu şekilde  $\Delta T_{ad}(H)$  eğrileri, malzemenin başlangıç sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilecektir [50,64,65]. Bununla birlikte, bir eklem numune ile temas halinde olduğu ve diğer eklem ise banyo sıcaklığında (bath temperature) büyük ve manyetik olmayan blok ile

temas halinde olduğu bir diferansiyel termoçift konfigürasyonu kullanması da yaygın bir uygulamadır. Bu yöntemde manyetik alanda hızlı değişimler meydana gelirse, yanlış sonuçlardan kaçınmak için termoçift tellerinde indüklenen parazitik elektromotor kuvveti dengelenmelidir [54,65]. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, sabitlenmiş numuneler ve darbeli manyetik alanlar kullanılarak, 1 T ile 40 T arasında doğrudan MCE ölçümleri rapor edilmiştir. Alan kaynağı olarak elektromagnetler kullanıldığında, manyetik alan genellikle 2 T' nin altına düşürülür. Numune veya magnet hareket ettirildiğinde ise genellikle 0.1 T-10 T manyetik alan aralığına sahip kalıcı veya süperiletken mıknatıslar (magnetler) kullanılır [50].

### 2.5.2.2. Dolaylı ölçümler

MCE' nin dolaylı ölçümleri, manyetometreler ve kalorimetreler gibi daha kolayca bulunabilen deneysel cihazlar ile rahatlıkla yapılabilmektedir. Belki de en yaygın dolaylı karakterizasyon tekniği, sıcaklık ve alana bağlı manyetizasyonu ölçmek ve ardından denklem (2.4)' ü kullanarak  $\Delta S_M$ ' yi hesaplamaktır. Manyetizasyon ölçümleri, özellikle küçük kütleli numunelerin MCE' sini karakterize etmek için uygundur [54]. MCE tayini için  $M(T,H)$  ölçümlerini gerçekleştirmenin iki yöntemi vardır: (1) uygulanan farklı manyetik alan değerleri için izoalan  $M(T)$  ölçümü, (2) farklı sıcaklıklarda izotermal  $M(H)$  ölçümü.  $\Delta S_M$ ' yi belirlemek için birinci yöntemde deneysel sonuçlardan  $\partial M/\partial T$  sayısal olarak integre edilebilirken, ikinci yöntemde ara sıcaklıkta iki manyetizasyon izotermi arasındaki integre alan kullanılır. Elde edilen  $\Delta S_M$  eğrilerinin düzgünlüğü ve eğrilerin sıcaklık çözünürlüğü (daha küçük bir sıcaklık artışı daha yoğun eğriler üretecektir) arasında bir denge bulunmalıdır [59].

Karakterizasyon için kullanılması muhtemel bir alternatif yöntem ise uygulanan farklı manyetik alan değerleri için özgül ısının ( $C_p$ ) sıcaklığa bağımlılığını ölçmektir. Entropinin tanımı dikkate alındığında,

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{p,H}}{T} dT \quad (2.15)$$

eşitliği  $\Delta S_M$  değerini hesaplamak için kullanılabilir. Manyetik entropi değişimi, iki izoalan eğrisi arasındaki izotermal farktan hesaplanabilir ve adyabatik sıcaklık değişimi ise izantropik fark olarak hesaplanabilir.

Maxwell bağıntılarından birisinin integral versiyonu olan denklem (2.4), basit manyetik ölçümler kullanarak manyetokalorik materyallerin (MCM) manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında son derece yardımcı olsa da, uygulanmadan önce sınırlamaları dikkate alınmalıdır. Aksi takdirde, hesaplanan  $|\Delta S_M|$  gerçek değerlerden bir kat daha büyük değerler verir. Buradaki temel sorun, FOPT ve SOPT arasındaki içsel (intrinsic) farkta yatmaktadır. SOPT durumunda her iki fazın bir arada bulunduğu bir sıcaklık aralığı olmaksızın, düşük sıcaklık fazından yüksek sıcaklık fazına sürekli bir değişim vardır. FOPT ise denklem (2.4) kullanılarak manyetik entropi değişiminin hesaplanmasında önemli bir rol oynayan gizli ısı (soğurulmuş veya sıcaklıkta bir değişiklik olmadan salınmış) ve dönüşüm fazların bir arada bulunduğu durumu içerir. Gd gibi SOPT sergileyen malzemeler için sıcaklık ve manyetik alan değerleri ile manyetizasyon açık bir şekilde belirlenir (burada manyetik buzdolaplarında kullanılan orta derecede büyük alanlar dikkate alındığında, manyetik histerezis göz ardı edilmiştir). Ancak  $Gd_5(SiGe)_4$  [66] veya  $MnAs$  [54] gibi FOPT sergileyen malzemeler için sıcaklığa bağlı kritik alanı olan manyetik alan kaynaklı bir manyetik geçiş vardır. Bu nedenle sıcaklık ve manyetik alan boyunca izlenilen yörünge malzemenin son durumunu etkiler.  $\Delta S_M$ , izotermal manyetik ölçümlerden hesaplandığında bir ani yükselme ortaya çıkar (yapay bir pik noktası elde edilir). Bu durum, izotermal ölçümler artan manyetik alan ile yapıldığında ferromanyetik durumunun aşırı ısınmasından kaynaklandığı ve Maxwell bağıntısı yerine Clausius-Clapeyron denklemi kullanılsa bile devam ettiği şeklinde yorumlanmıştır [67]. Kalorimetrik ölçümler kullanıldığında, yapay pik noktaları görünmez çünkü kalorimetrik eğriler, uygulanan sabit bir manyetik alanda sıcaklığa bağlı olarak ölçülür [54].

### 2.5.2.3. Dinamik manyetokalorik etki

Teorik hesaplamalar [68] bir manyetik soğutma cihazının maksimum çalışma frekansının  $\sim 200$  Hz olduğunu gösterirken, mevcut prototip üniteler saniyede birkaç döngü aralığında çalışmaktadır. Bu nedenle, çalışma frekansındaki bir artışın, yarı statik özellikler açısından manyetik malzemelerin performansı için zararlı olup olmayacağını belirlemek gerekir [54]. Bu durum manyetik soğutma için son derece önemlidir.

Manyetometri ya da kalorimetrik yöntemlerle yapılan dolaylı MCE ölçümlerinin doğaları gereği yarı statik olduğunu vurgulamak gerekmektedir. Küçük çalışma frekansları için (saniyede birkaç döngü), termoçiftler kullanılarak ve  $\Delta T_{ad}$ ' in Halbach silindirleri tarafından uygulanan alan ile doğrudan ölçümüne dayanan sistemler daha uygundur [54]. Bununla birlikte, termoçiftler çalışma frekansında bir artışı engelleyen bir zaman tepkisine sahiptir. Levitin tarafından önerilen yöntemle göre alternatif bir çözüm, bir numunenin izotermal koşullar altında (geleneksel bir manyetometrede) ve adyabatik koşullar altında (darbeli manyetik alanlarda) ölçülen sıcaklığa bağlı manyetizasyon eğrilerinin karşılaştırılmasından  $\Delta T_{ad}$ ' nin çıkarılmasına dayanmaktadır [69]. Bu şekilde, 25 Hz' lik buzdolabı çalışma frekanslarına eşdeğer manyetik alan rampa oranları (ramp rates) elde edilebilir [54].

### 2.5.3. Ferromanyetik Heusler alaşımlarında manyetokalorik etki

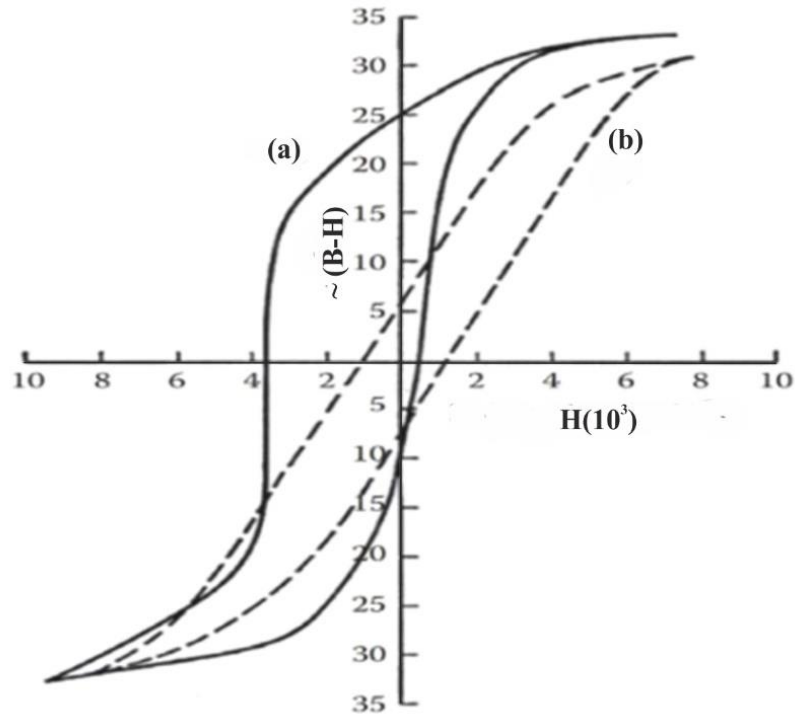
Yeni manyetokalorik malzemeler arasında ilginç bir sınıf Heusler malzemeleridir [63]. Heusler alaşımları,  $X_2YZ$  genel formülündeki üç bileşenin bir  $L2_1$  yapısında kristalografik olarak eşdeğer olmayan konumları işgal ettiği sıralı intermetaliklerdir. X ve Y atomları genellikle geçiş metalleri olurken ve Z, bir IIIA-VA grubu elementi olabilir. Bu alaşımlar, X ve/veya Y elementlerinden kaynaklanan manyetizma gösterirler. Metal olmalarına rağmen, manyetik özellikler genellikle dolaylı değiş-tokuş (exchange) etkileşimleri ile lokalize manyetik momentlere göre tanımlanabilir. Ni-Mn bazlı sistemde, manyetik moment büyük ölçüde Mn atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu malzemelerin Martensitik geçiş civarında manyetokalorik özellikler gösterdiği bilinmektedir [70]. İlk araştırmalar, 200 K' in altında Martensitik geçiş sergileyen ve 1T' nin altında uygulanan bir manyetik alan için pozitif bir entropi değişiminin (inverse effect:ters etki) olduğu Ni-Mn-Ga alaşımı üzerine yapılmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde, 290 K civarında dönüşüm sergileyen biraz farklı stokiometriye sahip bir alaşım için (örneğin  $Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3}$ ) 1T' nin üzerindeki alanlarda negatif bir entropi değişikliği (conventional effect:geleneksel etki) olduğu bildirilmiştir [71].

Farklı manyetokalorik davranışların açıklaması ile düşük manyetik alanlarda meydana gelen bir ters etkinin (inverse effect), Martensitik fazın güçlü tek eksenli manyetokristalin anizotropisi ile ilgili olduğu ortaya çıkmıştır [72,73]. Martensitik geçiş sıcaklığı Curie sıcaklığına yaklaşacak şekilde değiştirildiğinde anizotropi zayıflar ve geleneksel davranış baskın hale gelir. Aslında, hem Martensitik hem de ferromanyetik

geçişler birbirine yakın gerçekleştiğinde optimum manyetokalorik özelliklerin meydana geldiği gösterilmiştir [74]. Yakın zamanlarda farklı Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarının da büyük manyetokalorik etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Bu alaşımlar, incelenen tüm manyetik alanlar için bir ters etki sergilerler. [75].

## 2.6. Exchange Bias Etkisi

Meiklejohn ve Bean, 1956 yılında CoO içine gömülü Co partikülleri incelerlerken manyetokristal anizotropi gibi tek eksenli anizotropi ile karşılaştırıldığında, doğası gereği tek yönlü olan yeni bir manyetik anizotropi türü keşfettiler [76]. En önemli belirtisi manyetizasyon eğrisinin orjininindeki kayma olan (şekil 2.21) bu fenomen, exchange anizotropisi (exchange bias) olarak adlandırıldı. Tespit edilen bu exchange anizotropisi, malzemenin antiferromanyetik (AFM) ve ferromanyetik (FM) bölgeleri arasındaki etkileşmeye atfedilmiştir [77].

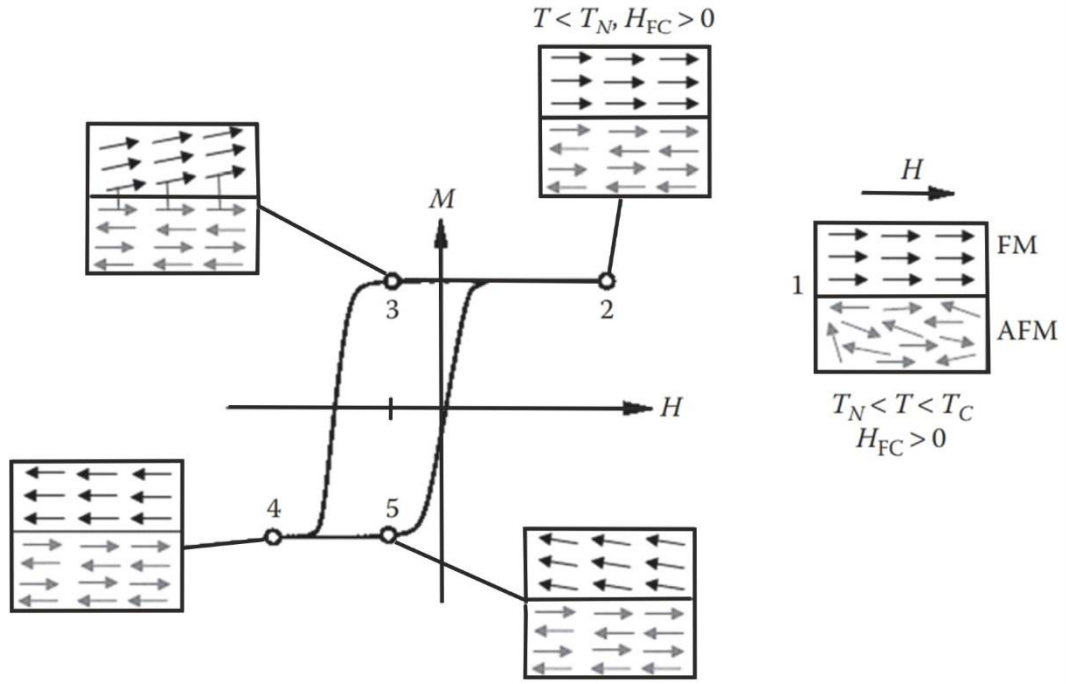


**Şekil 2.21:** Co/CoO sistemi için 77 K' de ölçülen M-H döngüleri. (a) 10 kOe' lik manyetik alan altında soğutma (FC) yapıldıktan sonra elde edilen histerezis döngüsünü ve (b) sistem sıfır manyetik alan altında (ZFC) soğutma yapıldığında elde edilen M-H döngüsünü göstermektedir. Burada elde edilen döngü, alan eksenini boyunca simetriktir [78].

EB etkisi, manyetorezistif rastgele erişimli bellekler ve kayıt ortamının okuma başlıkları gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır [79–81]. Süperparamayetik (SPM) nanoparçacıklarının manyetizasyonunu stabilize etmek veya kalıcı mıknatısların zorlayıcılığını (coercivity) geliştirmek için kullanılmaktadır [82,83]. Örneğin, zorlayıcılık (coercivity) artışı sergileyen oksitlenmiş Fe-Co yüzeyindeki modifiye edilmiş nanoparçacıklar, sert mıknatıslar olarak kullanılmıştır [84]. Son yıllarda, spin tabanlı elektronğin (spintronics) nonvolatility özelliğinden dolayı, genellikle güç tüketimi, okuma hızı, yazma hızı, depolanan bilgi yoğunluğu ve üretim maliyeti gereksinimleri arasından seçim yapılabilmesi nedeniyle büyük ilgi gördü (“nonvolatility”, bir sistemden güç kesildiğinde "buharlaşmayan (yok olmayan)" bilgi depolama anlamına gelir) [85,86]. Spin tabanlı elektronik, bir FM katmanının manyetizasyonunu bir AFM katmanına bağlayarak sabitleyen EB’ nin kullanıldığı spin valflerinden ve manyetik tünel bağlantılarından oluşmaktadır [87].

Manyetik malzemelerde etkileşim halindeki manyetik fazları birbirinden ayıran arayüzler bulunmaktadır. FM fazının Curie sıcaklığının ( $T_C$ ), Neel sıcaklığından ( $T_N$ ) daha büyük olması şartı ile arayüzde AFM fazı  $T_N$  sıcaklığında iken, manyetik alan altında soğutma yapıldığında (FC) manyetik histerezisin (M-H) manyetik alan eksenini boyunca kayması ile EB etkisi ortaya çıkar. EB etkisi sıcaklığa bağlı bir olaydır ve  $T_N$  sıcaklığının üstünde AFM fazı manyetik dönüşüme uğrayarak paramanyetik faza geçeceğinden  $T_N$ ’ nin üstündeki sıcaklıklarda EB’ in olması beklenmez. Ancak,  $T_N$ ’ nin altında bulunan ve engelleme (blokaaj) sıcaklığı ( $T_B$ ) olarak adlandırılan bir sıcaklık değerinin üstündeki sıcaklıklarda gözlenmez. Başka bir ifadeyle EB, düşük sıcaklık bölgesi ile  $T_B$  arasında gözlenir ve  $T_B$ ’ nin üstünde kaybolur [78].

Alan eksenini boyunca manyetik histerezis döngüsünde meydana gelen kaymayı açıklamak için genellikle EB’ nin basit bir fenomenolojik yorumu kullanılmaktadır. Bu yorum, FM/AFM arayüzünde bir exchange etkileşimi olduğu kabul edilerek anlaşılabilir. Şekil 2.22, FM/AFM çift katmanında EB mekanizmasını açıklamak için farklı aşamalara sahip şematik diyagramı göstermektedir. Burada FM ve AFM fazlarının manyetik düzenlenme (ordering) sıcaklıklarının  $T_C > T_N$  koşulunu sağladığı varsayılmaktadır [78].



**Şekil 2.22:** Manyetik alan altında soğutmadan (FC) sonra güçlü FM-AFM eşlenimi ve uygulanan bir manyetik alan altında bir FM/AFM çift katmanında EB mekanizmasının şematik gösterimi [78].

Şekil 2.22’ de FM ve AFM fazların varlığı ve harici manyetik alanın artırılıp azaltılması sonucu malzemenin manyetizasyonundaki değişim süreçleri 1’ den 5’ e kadar numaralandırılmıştır ve bu numaralara karşılık gelen durumlar aşağıda açıklanmıştır.

1. Sistem, manyetik alan altında  $T_N < T < T_C$  olacak şekilde bir  $T$  sıcaklığına soğutulduğunda, FM katmandaki spinler alan yönünde hizalanırken, AFM spinleri rastgele yönelmiş olarak kalmaktadır. Alan altında soğutma, soğutma işlemi sırasında FM katmanının manyetizasyon yönünü sabitler.

2. Sistem manyetik alan altında  $T_N$  sıcaklığının altındaki sıcaklığa soğutulduğunda, FM katmanı ile temas halindeki AFM katmanındaki spinler ferromanyetik olarak hizalanır ve kalan AFM spinleri sıfır net manyetizasyon üretecek şekilde AFM şeklinde düzenlenim oluşturur.

3. Dış alan ters çevrildiğinde ise FM spinleri dönmeye başlarken, güçlü anizotropi nedeniyle AFM spinlerinin yönü değişmez. Böylece, AFM ve FM spinleri arasındaki ara yüzey etkileşimi, FM spinlerini orijinal yönlerinde hizalı tutmaya (yani pozitif manyetizasyon) veya başka bir deyişle, (ters) alan yönü boyunca FM spinlerinin kendiliğinden tersine dönmesini önlemeye çalışır. Bu nedenle AFM katmanının anizotropisi, histerezis döngüsünün kaydırılmasında çok önemli bir rol oynar.

4. FM katmanı manyetizasyonunu tamamen tersine çevirmek için daha büyük bir harici alan gereklidir.

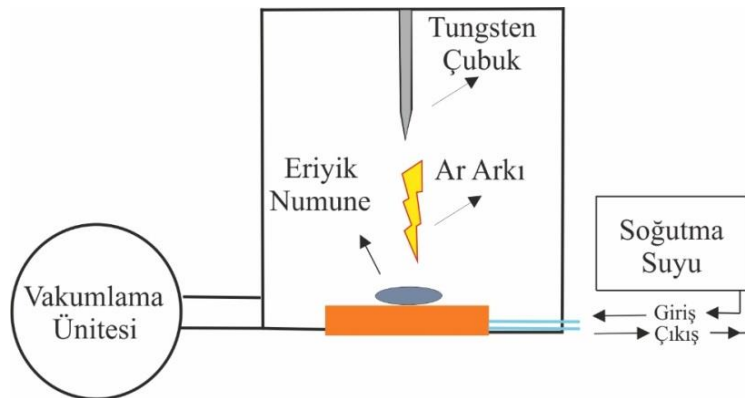
5. Harici manyetik alanının büyüklüğü azaltıldığında, yine AFM katmanının anizotropisi baskın hale gelir ve tork, alan sıfıra yaklaştıkça azaltılmış bir negatif manyetizasyona neden olur. Böylece, malzeme M-H döngüsünde negatif alan eksenine, yani EB boyunca bir kaymaya neden olan ekstra (dahili) bir pozitif bias alanı varmış gibi davranır [78].



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Numunelerin Üretimi

Bu tez çalışmasında  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) ve  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) ferromanyetik şekil hatırlamalı numuneler ark-eritme metodu ile külçe (bulk) şeklinde üretilmişlerdir. Numunelerin eritilip külçe halini getirilebilmesi için “Edmund Buehler” marka standart ark-eritme (arc-melter) cihazı kullanılmıştır. Saf ( $> 99\%$ ) Ni, Mn, Sb, Mo ve Cr tozları çizelge 3. 1’ deki sitokiyometrilere uygun bir şekilde tartılarak, homojen olana kadar karıştırıldı. Numunelerin ark-eriticisine zarar vermemesi ve ark uygulandığında numunelerde saçılma olmaması için ilgili karışımlar 10 tonluk basınçla preslendi. Preslemeden sonra peletler ark eritme cihazının su ile soğutulan bakır potasına yerleştirildi. Ark-eritme cihazının odacık (chamber) denen bölümü (vakum ünitesi)  $10^{-6}$  mbar seviyesine kadar vakuma alındı (şekil 3.1). Vakum ünitesi, oksijenin sistemden tamamen uzaklaşması için yüksek saflıkta argon gazı ile temizlendi. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak tekrar vakuma alındı. Eritme için hazır hale gelen sistem, plazma oluşumu için 700 mbar seviyesine kadar yüksek saflıkta argon gazı ile dolduruldu. Bu şekilde hazırlanan ortamda argon gazı iyonize edilerek plazma oluşumu gerçekleştirildi. Güç kaynağından uygulanan akım, bu plazma sayesinde numunenin üzerinden geçirilerek eritme yapıldı. Eritme için numunelere yaklaşık 80-170 A arasında değişen akım uygulandı. Eritme işlemi numune çevrili olarak birkaç kez tekrarlandı ve homojen bir erime olması sağlandı. Isıl işlem sırasında oksitlenmenin önlenmesi için numuneler kuartz tüplerinin içerisine yerleştirildiler ve tüpler vakuma alınarak uçları kapatıldı. Kuartz tüplerin içerisindeki külçe numunelere 24 saat  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de ısıl işlem yapıldı. Isıl işlem sonunda numuneler buzlu suyun içerisine atılarak ani soğutma yapıldı.



Şekil 3.1: Ark eriticisinin (arc-melter) çalışma şeklinin şematik gösterimi [40].

**Çizelge 3.1:** Tez çalışmasında üretilen numunelerin kompozisyonları.

Külçe (Bulk) Numuneler		Kompozisyon
	$x=y=0$	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
Mo	$x=1$	$\text{Ni}_{49}\text{Mo}_1\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
	$x=3$	$\text{Ni}_{47}\text{Mo}_3\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
	$x=5$	$\text{Ni}_{45}\text{Mo}_5\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
	$x=7$	$\text{Ni}_{43}\text{Mo}_7\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
Cr	$y=3$	$\text{Ni}_{47}\text{Cr}_3\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
	$y=5$	$\text{Ni}_{45}\text{Cr}_5\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$
	$y=7$	$\text{Ni}_{43}\text{Cr}_7\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$

### 3.2. X Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Numunelerin kristal yapıları XRD yöntemiyle tespit edilmiştir. Bu analiz “Bragg yansıması” temeli prensibe dayanmaktadır. Kaynaktan gönderilen X-ışınları numunenin üzerinden kırınımına uğratılır ve dedektör sayesinde algılanan bu ışınlar bilgisayar programına aktarılarak analiz edilir. XRD analizleri  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılarak bilgisayar kontrollü “Rigaku Miniflex 600” cihazıyla yapıldı. Bütün XRD ölçümleri,  $2\theta=30-80^\circ$  aralığında  $3^\circ/\text{dk}$  sabit hızda gerçekleştirildi. Literatürde elde edilmiş sonuçlardan faydalanılarak fazlar analiz edildi ve üretilen numunelerin kristal yapıları tespit edildi.

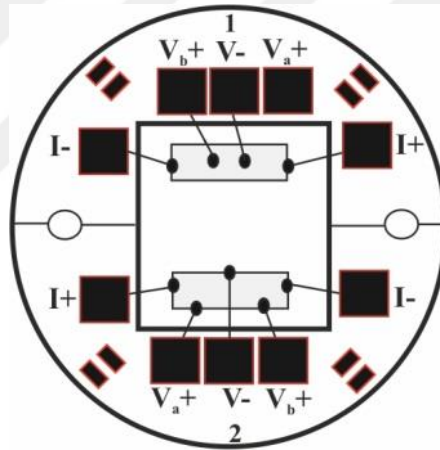
### 3.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Analizleri

EDX analizleri ile numunelerin üretimi ve ısıl işlemden sonra bulunan elementlerin atomik yüzdeleri tespit edilerek başlangıç kompozisyonları ile karşılaştırıldı. Bu şekilde hedeflenen stokiyometride numunelerin üretilip üretilmediğinin saptanması amaçlanmıştır. EDX ölçümleri “Leo Evo-40xVP” elektron mikroskobunda 125 eV hassasiyete sahip Bruker dedektör ve sinyal işleme ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.4. Elektriksel (AC Transport) Ölçümler ( $\rho$ -T)

Üretilen numunelerin elektriksel özellikleri, sıcaklığın ve manyetik alanın bir fonksiyonu olarak özdirençlerin ölçülmesi ile tespit edilebilir. Sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç ölçümleri Martensitik faz dönüşümünü karakterize etmek için kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir. Tez kapsamında elde edilen numunelerin özdirençleri “Quantum Design-9T PPMS” sisteminin “AC Transport” ataçmanı yardımı ile sıcaklığa ve manyetik alana bağlı olarak ölçüldü.

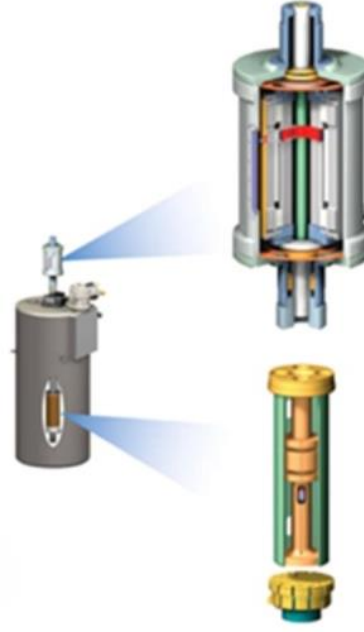
Üretilen numuneler hem ısıtılırken hem de soğutulurken sıcaklığa bağlı olarak özdirenç ölçümleri ( $\rho$ -T) yapıldı. Böylece Martensitik faz geçişi nedeni ile oluşan histerezis bölgesi tespit edildi. Bu histerezis sayesinde  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  ve  $A_f$  dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. Ayrıca aynı ölçümler 1 T’lık harici manyetik alan altında da tekrarlanarak manyetik alanın Martensitik dönüşüm üzerine olan etkileri araştırıldı.



Şekil 3.2: AC iletim (transport) diski üzerinde dört kontak yönteminin gösterimi [40].

### 3.5. Manyetizasyon Ölçümleri (M-T ve M-H)

Numunelerin manyetizasyon ölçümleri için “Quantum Design-9T PPMS” sisteminin titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ataçmanı kullanıldı (şekil 3.3). Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) ölçümleri önce 100 Oe’lik bir manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) süreçler kullanılarak gerçekleştirildi. Daha sonra daha yüksek manyetik alanda (1 T) M-T ölçümleri tekrarlandı. Bu şekilde artan manyetik alanın Martensitik dönüşüm sürecine etkileri araştırıldı.



**Şekil 3.3:** Quantum Design-9T PPMS cihazının VSM ataçmanı [40].

Exchange Bias etkisini saptamanın en yaygın yöntemi manyetik alana bağlı manyetizasyon eğrilerinin orjinlerindeki kaymayı tespit etmektir. Bu nedenle ilk önce üretilen numuneler oda sıcaklığından 5 K' e kadar herhangi bir manyetik alan uygulamadan soğutularak (ZFC) M-H ölçümleri gerçekleştirildi. Daha sonra ise numuneler 340 K' den 5 K' e bir dış manyetik alan altında (5 T) soğutularak (FC) M-H ölçümleri tekrarlandı. Bu iki farklı süreç sonucunda elde edilen eğriler kıyaslanarak Exchange Bias etkisinin varlığı araştırıldı. Ayrıca elde edilen verilerden exchange alanı ( $H_E$ ) ile zorlayıcılık (coercivity) alanı ( $H_C$ ) değerleri hesaplandı.

Arrott-Plot eğrileri ( $M^2$ -H/M) yardımıyla manyetik malzemelerde faz geçişinin mertebesi (birinci dereceden mi yoksa ikinci dereceden mi) belirlenebilmektedir. Bu yönüme göre eğrilerin eğiminin negatif olması birinci dereceden faz geçişine ve eğimin pozitif olması ise ikinci dereceden faz geçişine atfedilmektedir. Bu nedenle her numune için kritik olarak görülen sıcaklık değerlerinde numunelerin  $M^2$ - H/M (Arrott-Plot) eğrileri çizilerek faz geçişinin türü araştırılmıştır.

Manyetokalorik (MCE) etki, genellikle harici bir manyetik alanın uygulanması veya kaldırılması ile indüklenir. Bu süreç izotermal olduğunda bir entropi değişiminden ( $\Delta S$ ) de MCE tahmin edilebilir. İzotermal manyetizasyon eğrilerinden farklı manyetik alanlar (1, 2, 3, 4 ve 5 T) için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunelerin manyetik entropi değişimleri ( $\Delta S_M$ ), Maxwell ilişkisi kullanılarak hesaplandı.

Soğutucunun (refrigerator) soğuk ucundan ( $T_1$ ) sıcak ucuna ( $T_2$ ) ne kadar ısı aktarılabilceğini gösteren soğutucu kapasitesi (RC), malzemenin manyetik bir soğutucu olarak yararlılığını veren önemli bir parametredir. RC, entropi eğrisinin yarı maksimumunda tam genişliğe (FWHM) karşılık gelen sıcaklık aralığı üzerinden  $\Delta S_{M-T}$  eğrisi kullanılarak hesaplandı.

Histerezis kaybı (HL) termodinamik çevrim (cycle) sırasında etkin soğutucu kapasitesi ( $RC_{eff}$ )' in değerlendirilmesi için önemlidir. Histerezis pikinin yarı maksimumunda tam genişliğinin (FWHM) sıcaklık aralığı altındaki integre edilmiş alanın ortalaması alınarak ortalama histerezis kaybı (AHL) hesaplanmış ve değerler kullanılarak etkin soğutucu kapasitesi ( $RC_{eff}$ ) belirlenmiştir.

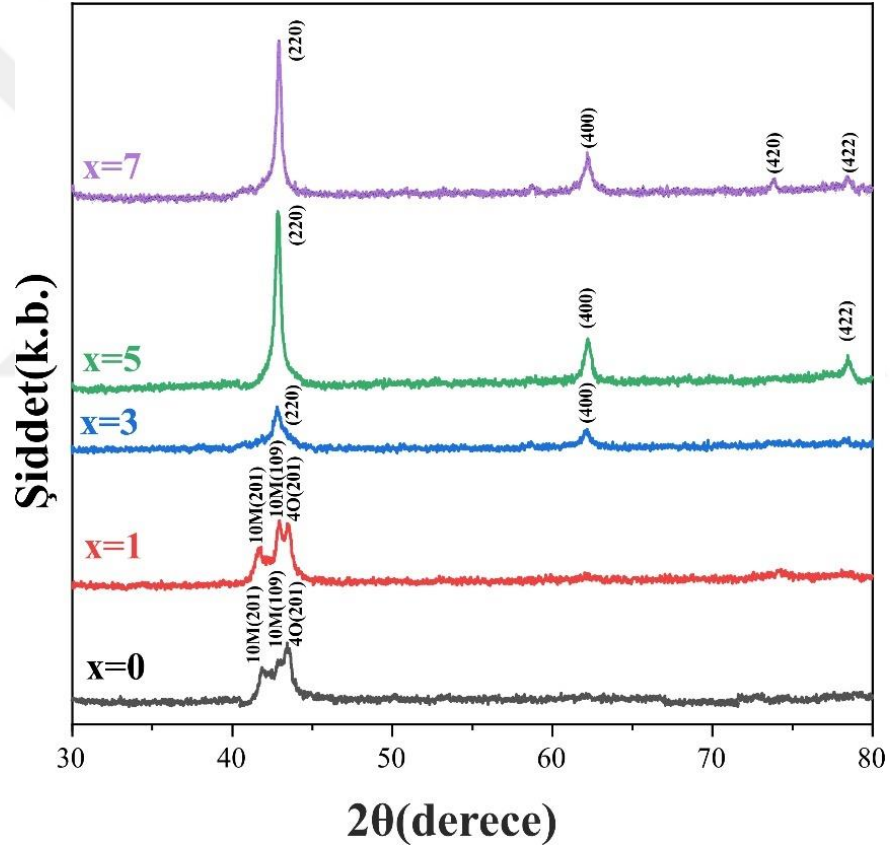


## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$ (x=0, 1, 3, 5 ve 7) Numunelerinin Deneysel Sonuçları

#### 4.1.1 X-Işını analizleri

Kuramsal temeller kısmında tartışıldığı gibi, şekil hatırlamalı alaşımlarda sıcaklığın azalması ile Austenite fazı Martensit fazına dönüşür. Austenite fazı genellikle kübik  $L2_1$  kristal yapısına sahipken, Martensit fazı bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak monoklinik 10M ve 14M, ortorombik 4O veya modüle edilmemiş tetragonal  $L1_0$  kristal yapılarına sahip olabilir [26].



**Şekil 4.1:**  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin oda sıcaklığı XRD desenleri.

$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  (x=0, 1, 3, 5 ve 7) numunelerinin XRD desenleri şekil 4.1’ de gösterilmektedir. x=0 ve 1 numunelerinde,  $2\theta \approx 40-45^\circ$  deki pikler 4O fazının (201) piki, 10M fazının (109) ve (201) pikleridir. x=3 numunesinde 4O fazına ait (201) pikinin ve 10M fazına ait (109) ve (201) piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Buna karşılık,

numunede  $Fm\bar{3}m$  uzay grubuna ait kübik  $L2_1$  fazının (220) ve (400) pikleri oluşmuştur. Sistemde Mo içeriğinin daha da artırılmasıyla, yapısal formasyonun değiştiği gözlenmiştir.  $x=5$  numunesinde ortorombik ve monoklinik fazlarına ait pikler elde edilmemesine rağmen  $L2_1$  fazına ait (220), (400) ve (422) pikleri gözlenmiştir. En yüksek katkılama seviyesi olan  $x=7$ ' de  $x=5$  Mo-katkılı numuneye benzer bir yapıya sahip kübik (420) piki oluşmuştur. X-ışını analizlerinde düşük Mo içeriğine sahip numunelerde Martensit fazının varlığını gösteren 40 ve 10M fazları elde edilirken, yüksek Mo içeren numunelerde Austenite yapısına atfedilen  $L2_1$  fazı oluşmuştur. Bu durum faz geçiş sıcaklığının düşmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Böylece, düşük konsantrasyonda Mo içeren numuneler ( $x=0$  ve  $x=1$ ), oda sıcaklığında Martensit fazında iken,  $x>1$  Mo içeren numuneler ise oda sıcaklığında Austenite fazındadır.

#### 4.1.2. EDX sonuçları

Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarının üretimi sırasında Mn atomlarının hızlı bir şekilde buharlaşması istenilen stokiyometride malzeme üretimini zorlaştırmaktadır. Bu problemin çözümü, sisteme fazladan Mn eklenmesini gerektirmektedir. Bunun için ısıl işlem sırasında ortama Mn külçeleri yerleştirilerek Mn dengesi sağlanabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda üretim sırasında sisteme az miktarda bor (B) eklenmesinin Mn atomlarının buharlaşmasını minimize ettiği rapor edilmiştir [88,89]. Bu nedenle tez kapsamında numunelerin üretimi sırasında atomik olarak % 2 B eklemesi yapılmıştır. EDX analizi bor miktarını tayin ederken hatalı sonuçlar ortaya koyduğundan burada stokiyometri hesaplamalarına dahil edilmemiştir.  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin EDX sonuçları çizelge 4.1' de verilmiştir.

**Çizelge 4.1:**  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin EDX analiz sonuçları.

Başlangıç Kompozisyonu	Ni (%at)	Mo (%at)	Mn (%at)	Sb (%at)
$Ni_{50}Mn_{37}Sb_{13}$	49.55	0	36.86	13.59
$Ni_{49}Mo_1Mn_{37}Sb_{13}$	48.87	1.65	36.03	13.45
$Ni_{47}Mo_3Mn_{37}Sb_{13}$	47.55	2.20	36.76	13.49
$Ni_{45}Mo_5Mn_{37}Sb_{13}$	46.72	4.77	35.92	12.59
$Ni_{43}Mo_7Mn_{37}Sb_{13}$	45.06	6.20	35.41	13.33

EDX analizlerinden elde edilen sonuçlar, ısı işlem sonucu elde edilen numunelerin stokiyometrilerinin, başlangıç kompozisyonlarına oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Bu da bor katkılmasının Mn buharlaşmasını engelleme noktasında oldukça kullanışlı bir yöntem olduğunu açığa çıkarmaktadır.

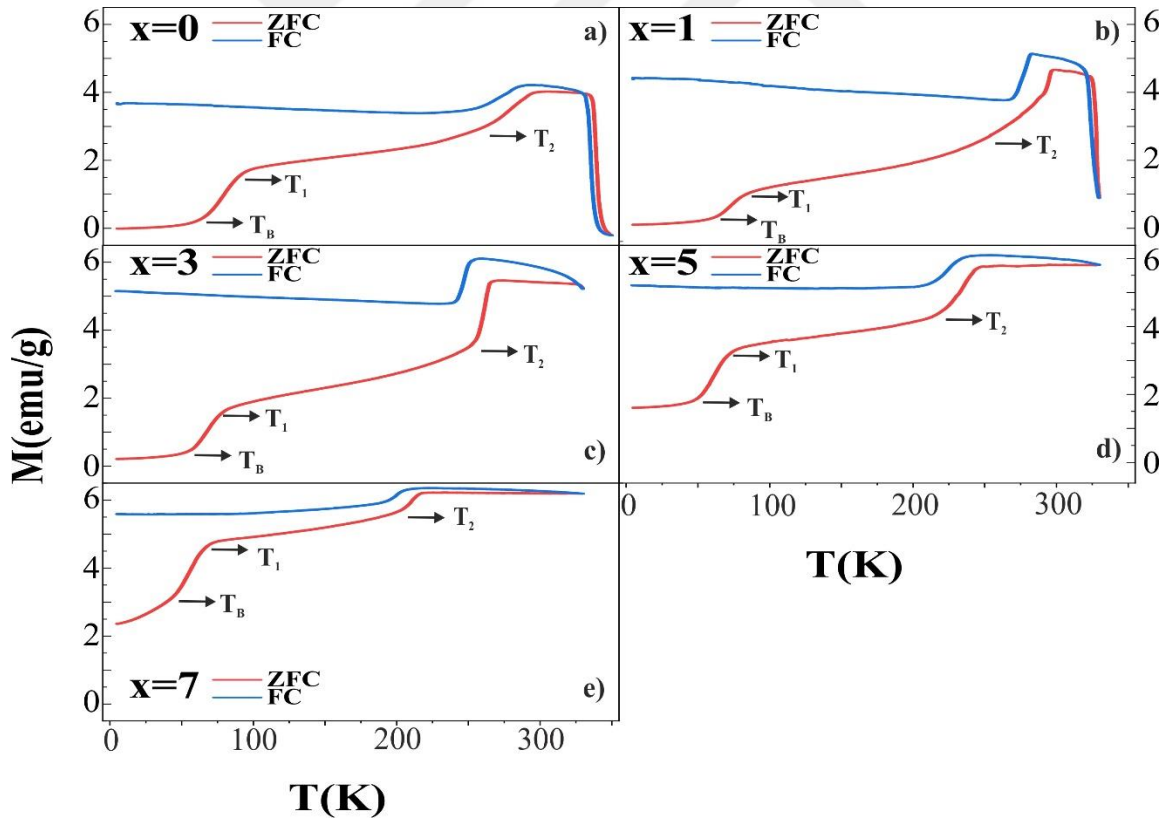
#### 4.1.3. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) sonuçları

Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda Martensitik faz dönüşümü özelliklerini araştırma yöntemlerinden bir diğeri ise sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleridir. Martensitik faz dönüşümü sırasında yüksek sıcaklık fazı olan Austenite fazı genellikle yüksek simetrikli kübik yapıdadır. Buna karşılık Martensit fazın kristal yapısı sıcaklık ve stokiyometriye göre farklılar gösterse de genellikle daha düşük simetriye sahiptir. Hem her iki fazın kristal simetrikleri arasındaki fark hem de Martensit fazda AFM ve spin-cam (spin-glass) gibi manyetik etkileşimlerin mevcut olması, Austenitden Martensite doğru faz geçişi sırasında manyetizasyonun düşmesine neden olur. Süreç tersine işletildiğinde ise manyetizasyon değeri artar. Bu şekilde sıcaklığa bağlı manyetizasyon verilerinden ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda Martensitik faz dönüşümünün karakteristikleri ve faz geçiş sıcaklıkları tespit edilebilir [90].

$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $100$  Oe' lik manyetik alan altında sıcaklığa bağlı sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) manyetizasyon sonuçları şekil 4.2' de gösterilmektedir. Tüm numuneler  $T_1$  ve  $T_2$  arasında premartensitik dönüşüm sergilemiştir. Premartensitik dönüşüm Martensitik dönüşüm sergileyen bazı materyallerde gözlemlenen bir ara faz durumudur. Soğutmada yumuşak enine fonon modunun frekansının, premartensit başlangıç sıcaklığından Martensitik geçiş sıcaklığına yükseldiği rapor edilmiştir, bu da enine fonon modlarının yumuşamasının premartensitik faz ile ilişkili olduğunu düşündürmektedir [27]. Bu ara faz, enine fononun donması ile ilişkilidir ve şekil hatırlamalı alaşımlarda faz dönüşümüne yakın sıcaklıklarda ( $T_1, T_2$ ) ortaya çıkan premartensitik faz olarak tanımlanır [25].  $T_1-T_2$  aralığı sistemdeki Mo içeriğinin artmasıyla azalmıştır, Çizelge 4.2.  $x=0$  ve  $x=1$  numunelerinde  $350$  K civarında manyetizasyon değerinde bir artış gözlenmiştir. Bu manyetizasyon artışının olduğu sıcaklık, Curie sıcaklığına karşılık gelmektedir. Buna karşın diğer numunelerde ölçüm aralığında böyle bir artış elde edilmemiştir.

Mn bakımından zengin Ni-Mn-Z ( $X=Sn, Sb$  ve  $In$ ) Heusler alaşımlarında, Z konumundaki fazla Mn atomları ile kendi orijinal konumlarında bulunan normal Mn

atomları arasında antiferromanyetik (AFM) bir düzenleme varken, kendi normal konumlarında bulunan Mn atomları arasında ferromanyetik (FM) bir düzenleme mevcuttur [6,7]. ZFC eğrilerinde sıcaklık düşük sıcaklıklardan itibaren artırıldığında, manyetizasyonun artması FM matrisindeki AFM içeriklerinin varlığını göstermektedir [91]. Şekil 4.2’deki ZFC grafiklerinde görüleceği gibi, AFM etkileşimi Martensit fazında daha güçlüdür ve bu da Martensit fazında toplam manyetizasyonun düşük olmasının nedenlerinden biridir. Şekil 4.2 ve çizelge 4.2’den, bloklama (engelleme) sıcaklığının ( $T_B$ ) Mo katkılanması ile azaldığı belirlenmiştir. Buna ek olarak, düşük sıcaklıklarda ZFC ve FC eğrileri arasında bir ayrılma (splitting) tespit edilmiştir. MT sıcaklığının altında medana gelen bu tür ayrılma, antiferromanyetik değiş-tokuştan (exchange) kaynaklanan çivileme (pinning) veya ikiz sınırlarda bulunan doğrusal olmayan manyetik yapılardan kaynaklanan çivileme (pinning) ile ilgili olduğuna inanılmaktadır [33,92]. Dolayısıyla bu durum, Martensitik durumda FM ve AFM bölgelerinde manyetik olarak homojen olmayan fazların bir arada var olduğunu göstermektedir.

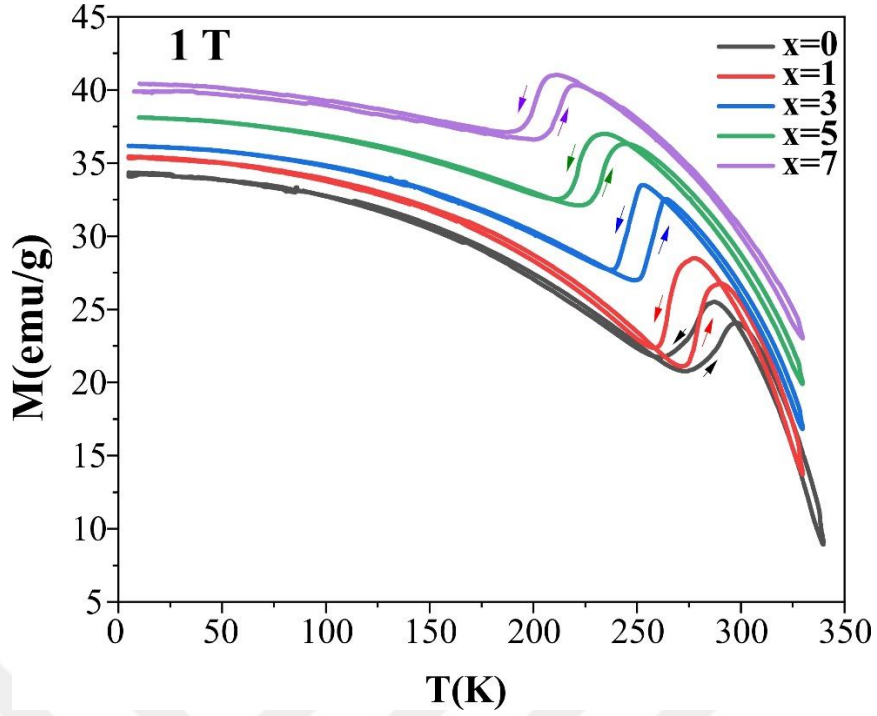


**Şekil 4.2:**  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $100$  Oe manyetik alan altındaki ZFC ve FC  $M-T$  grafikleri.

**Çizelge 4.2:** Bloklama (engelleme) sıcaklığı ( $T_B$ ) ve preMartensitik faz sıcaklıkları,  $T_1$  ve  $T_2$ .

Numune	$T_B$ (K)	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
x=0	64	92	247
x=1	62	82	236
x=3	57	76	247
x=5	52	72	215
x=7	49	66	195

Şekil 4.3,  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin 1 T manyetik alan altındaki M-T eğrilerini göstermektedir. Numuneler Austenite fazında ferromanyetik davranış sergilemiştir. Ferromanyetik Austenite fazından zayıf manyetik Martensit fazına olan manyeto-yapısal dönüşüm nedeniyle numunelerin manyetizasyonu keskin bir şekilde azalmıştır. Bu azalmanın Martensitik fazda antiferromanyetik bölgelerin artmasından kaynaklandığına inanıyoruz. MT sırasında manyetizasyondaki azalmanın bir diğer nedeni ise martensit fazının Austenite fazına göre daha yüksek atomik düzensizliğe sahip olmasından dolayı ferromanyetik Austenitete daha düşük doygunluk manyetizasyonu göstermesidir [93,94]. Soğutma ve ısıtma M-T eğrileri arasındaki termal histerezis, birinci dereceden faz geçişinden kaynaklanmaktadır [95]. Yüksek manyetik alanlarda ( $H=1$  T) premartensitik fazın kaybolması, premartensitik fazın neden olduğu yapısal değişikliğin sistemin manyetik yapısı üzerinde çok küçük bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır [96]. Şekil 4.3' te görüldüğü gibi, Mo içeriğinin artmasıyla MT düşük sıcaklıklara kaymış ve manyetizasyon artmıştır. Mo katkılması ile MT sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara kayması iki nedene bağlı olabilir: 1.) Katkılama ile  $e/a$  değerinin değişmesi, 2.) Katkılama ile yapıda ikincil fazların oluşumu ve bundan dolayı Mn-Mn mesafesinin değişmesi [97,98]. Çizelge 4.3' de görüleceği gibi,  $e/a$  değeri Mo içeriğinin artmasıyla azalmış ve bu da Mo katkılması ile MT sıcaklığında bir düşüşe neden olmuştur. Literatürde termal histerezisin genişliğinin Austenite ve Martensit fazlarının kristal yapıları arasındaki geometrik uyumlulukla ilişkili olduğu bildirilmiştir [99]. Bu nedenle, Mo katkılması ile histereziste görülen daralma, geometrik uyumluluğun kademeli olarak geliştiğini ortaya koymaktadır.

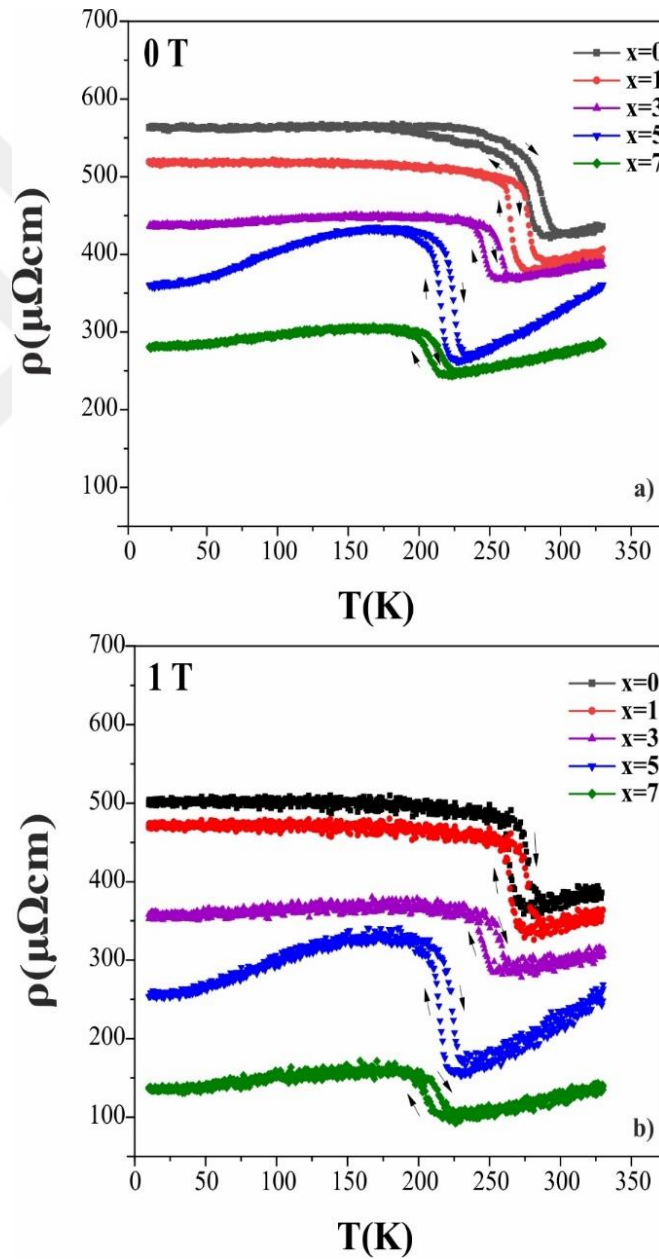


**Şekil 4.3:**  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $1\text{ T}$  manyetik alan altındaki  $M-T$  grafikleri.

#### 4.1.4. Sıcaklığa bağlı elektriksel direnç ( $\rho-T$ ) sonuçları

Martensitik dönüşümü karakterize etmenin bir diğer yöntemi ise sıcaklığa bağlı olarak yapılan elektriksel direnç ölçümleridir.  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $0\text{ T}$  ve  $1\text{ T}$  manyetik alan altındaki sıcaklığa bağlı özdirenç ( $\rho-T$ ) eğrisi şekil 4.4.a ve b' de gösterilmiştir. Soğutma modunda alınan ölçümlerde  $MT$  bölgesinde özdirençte keskin bir artış olduğu görülmüştür. Bu artmanın, Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğundaki değişimden veya atomik olarak daha düzenli Austenite fazından düzensiz Martensit fazına geçiş nedeniyle düzen parametresindeki değişimden kaynaklanabileceği öne sürülmektedir. Bununla birlikte, araştırmacılar  $MT$  geçişi sırasında Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğunda ani bir değişiklik olmadığını bildirmiştir [100,101]. Bu nedenle, geçiş sırasında elektrik direncindeki değişimin esas olarak yapısal düzen parametresindeki değişimden kaynaklandığına inanılmaktadır. Ayrıca, numuneler Martensitik fazdan itibaren soğutulduklarında, özdirençin her numune için farklı olan kritik bir sıcaklığa kadar arttığı görülmüştür ki bu durum, metalik malzemelerin sıcaklığa bağlı direnç davranışlarından farklıdır. Bu kritik sıcaklığın altında, metalik sistemlerde olduğu gibi sıcaklık azaldıkça özdirenç de azalmıştır. Martensite başlangıç sıcaklığı ( $M_s$ ) ile bir kritik sıcaklık arasındaki özdirenç artışı, yük taşıyıcılarının manyetik homojensizlikler

tarafından saçılmasına bağlanmaktadır. Mooij kuralına göre,  $150 \mu\Omega\text{cm}$ 'nin üzerinde özdirence sahip yüksek dirençli alaşımların özdirenci artan sıcaklıkla azalmalıdır [102]. Sıcaklık düştükçe yüksek dirençli alaşımlarda fononlar tarafından yük taşıyıcılarının saçılması azalırken, manyetik dalgalanmalar tarafından saçılmalar artar. Böylece özdirençte bir artış meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda Martensit fazındaki özdirenç, yüksek dirençli metaller için tipik bir davranış olan sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlıdır. Bunun nedeni, fononlar ve manyetik heterojeniteler tarafından saçılmanın ihmal edilebilir olması ve yapısal kusurlardan olan saçılmanın baskın hale gelmesidir [101,103,104].



**Şekil 4.4:**  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $0 \text{ T}$  ve  $1 \text{ T}$  manyetik alan altındaki  $\rho$ - $T$  eğrisi.

Bir dış (harici) manyetik alan altında MT düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Harici bir manyetik alandan dolayı MT sıcaklığının kayması ( $\Delta T$ ) Clausius-Clapeyron denklemi ile verilir [105];

$$\frac{dB}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta M}$$

(4.1)

$$\Delta T \approx \left( \frac{\Delta M}{\Delta S} \right) \Delta B$$

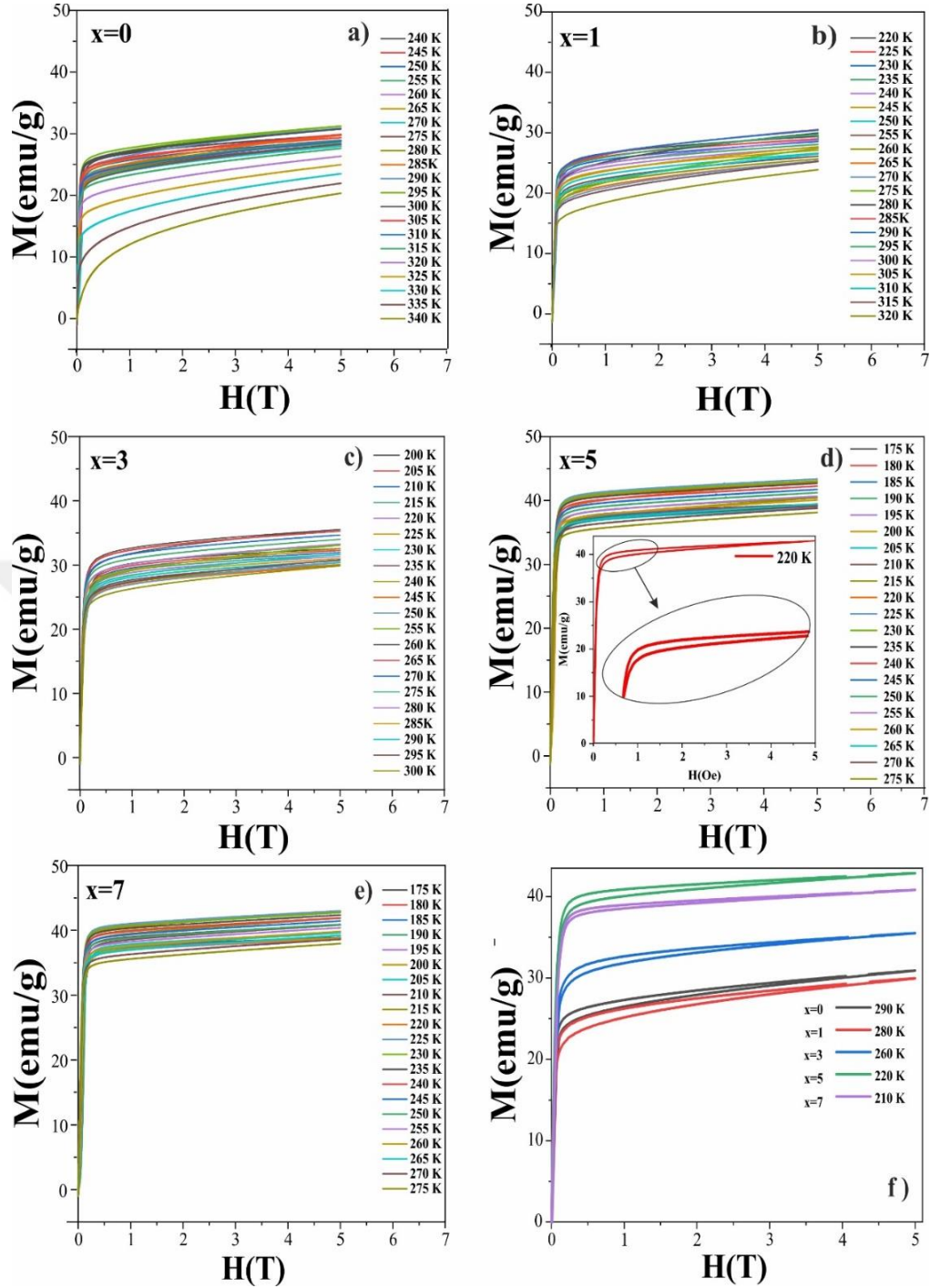
Burada  $T$  sıcaklık,  $B$  uygulanan manyetik alan,  $\Delta M$  ve  $\Delta S$  sırasıyla Austenite ile Martensit fazları arasındaki manyetizasyon ve entropi farkıdır. Denklem (4.1)' e göre,  $\Delta T$ ' yi artırmak için  $\Delta M$ ' nin yüksek olması ve  $\Delta S$ ' 'nin ise düşük olması gerekir.  $\Delta S$ ' nin MCE etkisini ve dolayısıyla soğutucunun akışkan gücünü sınırladığına dikkat edilmelidir. Bu nedenle, MT ile ilgili MCE' nin maksimum değeri ile sıcaklık aralığının genişliği arasında bir uyum olmalıdır. Manyetik alan altında MT sıcaklığında meydana gelecek kaymanın,  $\Delta T$ , büyük olması geniş bir dev MCE aralığı anlamına gelmektedir. Elde edilen sonuçlar, manyetik alan ile faz geçiş sıcaklıklarının yukarıda açıklanan fenomene uygun olarak azaldığını ortaya koymaktadır. Manyetik alanın 1 T' ya artırılması ile numunelerin özdirençinde gözle görülür bir düşüşün meydana geldiğine dikkat edilmelidir, şekil 4.4.b.  $\rho$ -T eğrilerinden 0 T ve 1 T manyetik alanlar altında elde edilen MT sıcaklıkları çizelge 4.3' de verilmiştir. Ferromanyetik malzemelerde uygulanan manyetik alan ile özdirençteki azalma, Kataoka tarafından s-d modeli kullanılarak açıklanmıştır [106]. Bu model, s-iletken elektronların lokalize d-spinler tarafından saçılması prensibine dayanmaktadır.

**Çizelge 4.3:**  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0,1,3,5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $0$  T ve  $1$  T manyetik alanda MT sıcaklıkları ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  ve  $M_f$ ) ve  $e/a$  değerleri.

Numune	Manyetik Alan	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$e/a$
x=0	0 T	286	268	277	299	8.24
	1 T	284	262	274	297	
x=1	0 T	271	261	274	286	8.20
	1 T	269	260	270	282	
x=3	0 T	253	240	251	263	8.12
	1 T	251	238	249	262	
x=5	0 T	226	212	223	236	8.04
	1 T	224	210	221	234	
x=7	0 T	215	197	206	224	7.96
	1 T	207	195	203	218	

#### 4.1.5. Manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) sonuçları

$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin M-H grafikleri şekil 4.5' te verilmiştir. Her ölçümden önce numuneler Martensit fazına kadar soğutulmuş ve ardından numuneler yeniden ısıtılmıştır. Sıcaklık düşük sıcaklıklardan  $A_s$ ' ye yükseltildiğinde manyetizasyonun büyüklüğünün azaldığı bulundu. Ancak manyetizasyonun  $A_s-A_f$  aralığında arttığı görülmüştür. Bilindiği gibi ferromanyetik malzemelerde sıcaklığın artırılmasıyla manyetizasyon değeri azalmaktadır.  $A_s$ ' nin altındaki sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar bu durumla uyum içerisindedir.  $A_s-A_f$  aralığında ise Martensitten Austenitee doğru faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Detayları ile üst kısımda tartışıldığı gibi bu aralıkta sıcaklığın artırılması ile manyetizasyonun değeri de artmaktadır. Buda elde edilen sonuçların matensitik dönüşümün teorisiyle uyumlu olduğu göstermektedir.



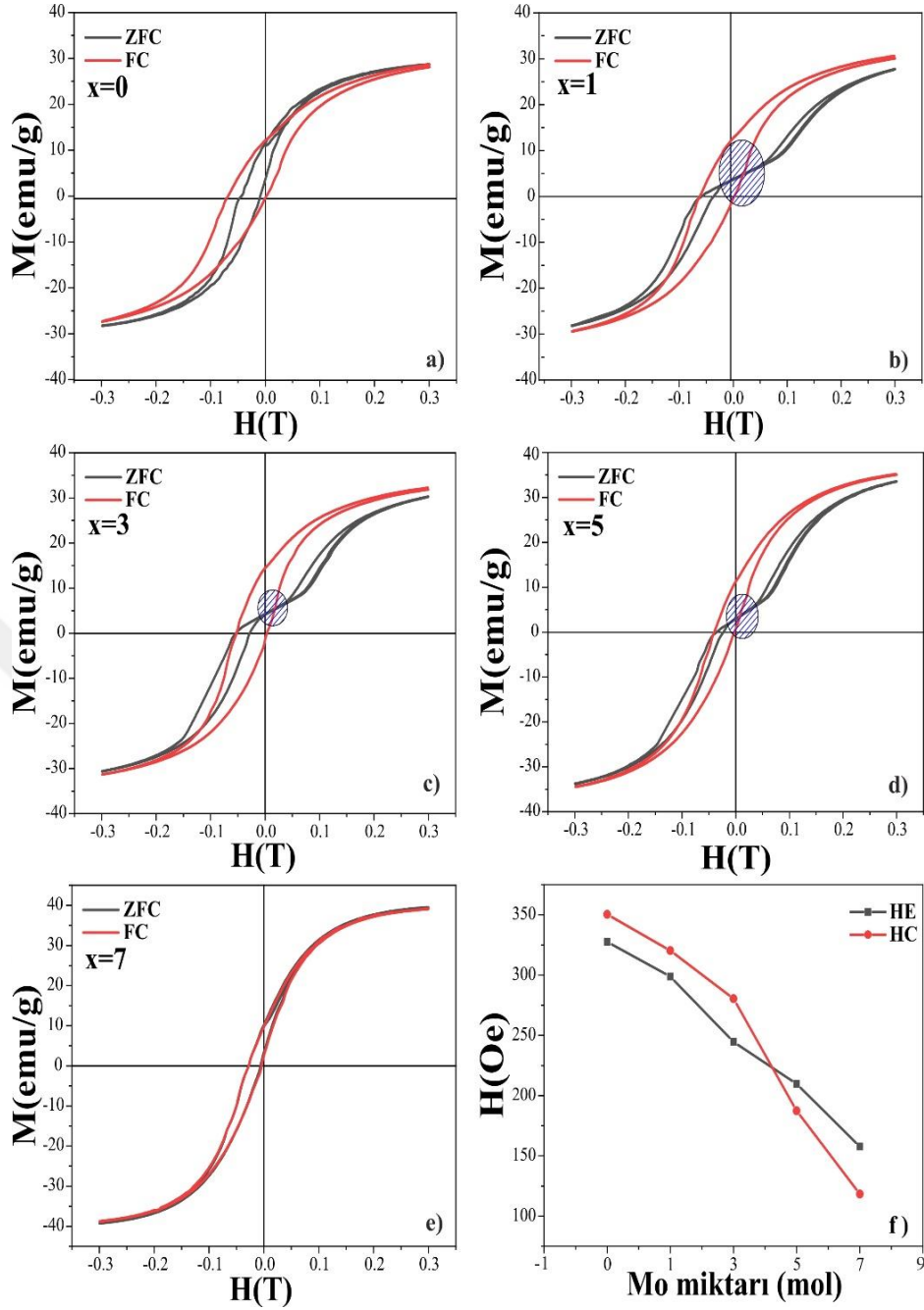
Şekil 4.5:  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $175-275$  K arasında  $5$  K aralıklarla farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri.

Şekil 4.5.f' de görüldüğü gibi,  $A_s-A_f$  bölgesinde yer alan sırasıyla  $290$  K,  $280$  K,  $260$  K,  $220$  K ve  $210$  K sıcaklıklarında her bir numunenin manyetizasyon ve demanyetizasyon dallarına ait eğriler arasında bir histerezis gözlenmiştir. Elde edilen bu histerezis, sistemde manyetik alan kaynaklı bir dönüşümün varlığına işaret etmektedir [107].

#### 4.1.6. Exchange Bias (EB) özelliklerinin belirlenmesi

Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarında Ni atomları genellikle manyetik olarak antiparalel olarak hizalanırlar. Bu nedenle toplam manyetizasyona doğrudan katkıları ihmal edilebilir düzeydedir. Numunelerin sahip olduğu net manyetizasyon ise Mn atomlarının birbirleriyle ve Ni atomları ile olan manyetik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle Mn atomları arasındaki mesafelerin değiştirilmesiyle numunelerin manyetik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Öyleki, Mn-Mn arasındaki mesafe 2.83 Å' dan az olduğunda manyetik etkileşim antiferromanyetik olurken 2.83 Å' a eşit veya daha büyük olduğunda ise ferromanyetik olur. Buna ek olarak Martensitik dönüşümün AFM etkileşimleri artırdığına yukarıda değinilmişti. Ayrıca 100 Oe manyetik alan altında yapılan M-T analizlerinde özellikle düşük sıcaklık bölgesinde numunelerin AFM faza sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştı. Genel olarak FM karakteristiğe sahip olan numunelerde AFM etkileşimlerinin de mevcut olması, olası bir Exchange Bias (EB) etkisinin varlığına işaret etmektedir.

$Ni_{150-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinde EB etkisini belirlemek için gerçekleştirilen, ZFC ve FC modlarındaki M-H eğrileri Şekil 4.6' da gösterilmektedir. ZFC modundaki M-H ölçümleri, herhangi bir manyetik alan uygulanmadan numunelerin oda sıcaklığından 5 K' e soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. FC modunda ise numuneler 5 T' lik bir dış manyetik alan altında 340 K' den 5 K' e soğutulmuş ve M-H ölçümleri gerçekleştirilmiştir. FC modunda histerezis döngüleri negatif alan yönüne doğru kaymıştır. Bu durum Exchange Bias (EB) etkisinden kaynaklanmaktadır. EB, arayüzeyde AFM ve FM arasındaki eşleşme (çiftlenim) ile tek yönlü manyetik anizotropiyi ortaya çıkaran bir fenomendir. Numune bir dış manyetik alanda Neel sıcaklığının altına soğutulursa, FM bileşenleri tercihen alan yönünde hizalanırlar. Arayüze bitişik AFM bileşenleri ise çivileme (pinning) etkisi nedeniyle tercihli yönde hizalanırlar. Bu etki  $T_B$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda kaybolur. EB, Martensit fazda AFM ve FM etkileşimlerinin bir arada var olduğunu göstermektedir [108]. Sistemde Mo içeriğinin artmasıyla FC manyetizasyon eğrilerinde orijinden kayma miktarı kademeli olarak azalmıştır.



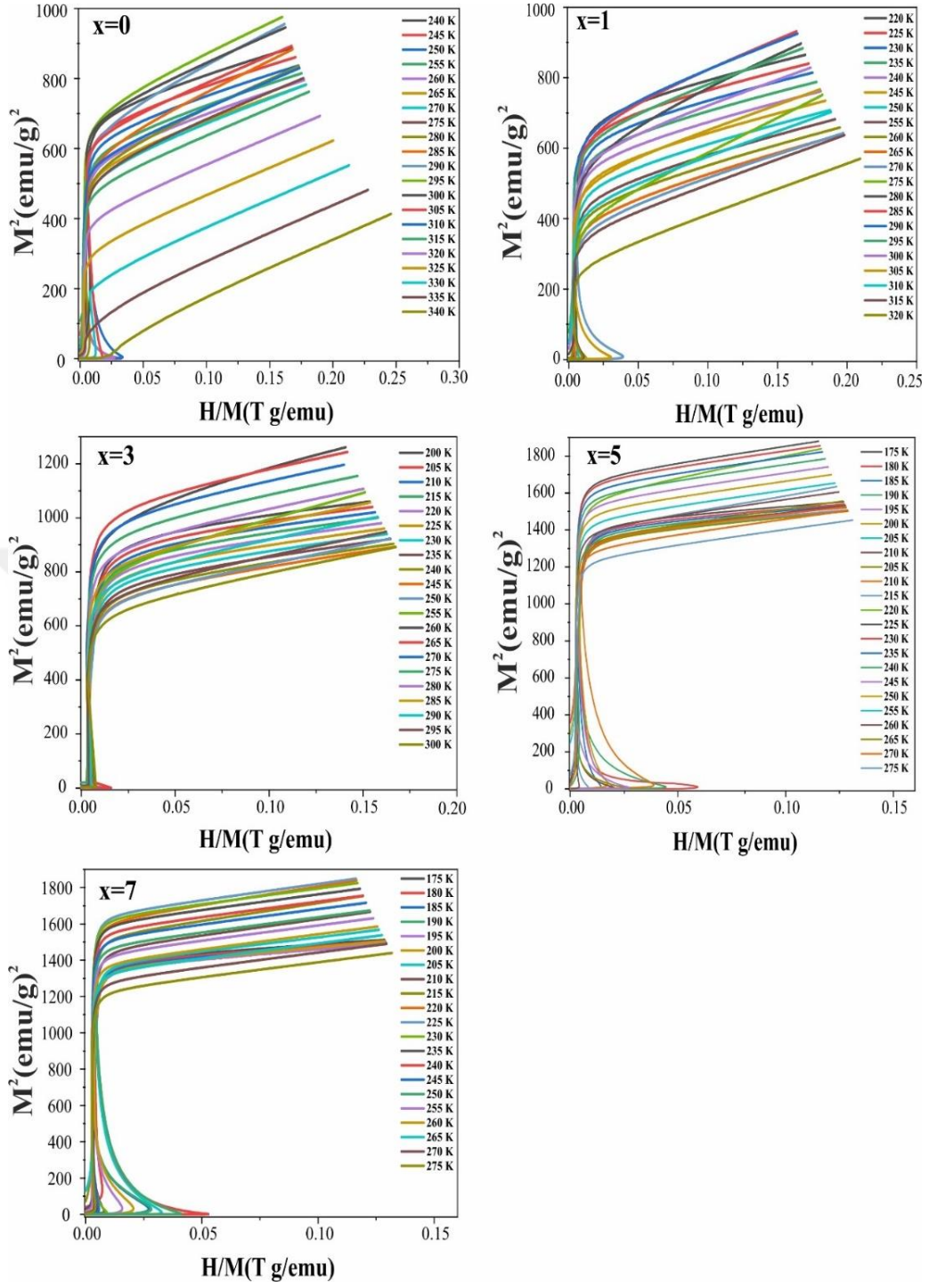
**Şekil 4.6:**  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin ZFC ve FC modlarında M-H eğrileri.

Exchange alanı ( $H_E$ ), ilgili arayüz boyunca bir FM-AFM arayüz exchange eşleşme (çiftlenim) etkileşiminin sonucudur ve genellikle zorlayıcılık (coercivity) alanına ( $H_C$ ) eşlik eder.  $H_E$  ve  $H_C$  değerleri sırasıyla  $H_E = -(H_1 + H_2)/2$  ve  $H_C = -(H_1 - H_2)/2$  denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Denklemlerdeki  $H_1$  ve  $H_2$  sırasıyla manyetizasyonun sıfır olduğu negatif ve pozitif alanları göstermektedir [109].  $H_E$  ve  $H_C$ 'nin Mo içeriğine bağlı değişimleri şekil 4.6.f' de verilmiştir. Mo içeriğinin artmasıyla  $H_E$  ve  $H_C$  değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

$x=1, 3$  ve  $5$  numunelerinde ZFC modundaki M-H ölçümlerinde çift kaymalı histerezis döngüleri olduğu tespit edilmiştir (şekil 4.6' da daire içine alınmış bölgeler). ZFC modunda elde edilen bu tür çift kaymalı döngüler genellikle FM ve AFM' nin bir arada bulunduğu bazı EB malzemelerinde gözlenmektedir. Bu tür döngüleri sergileyen EB malzemelerinin AFM bölgeleri, ZFC işlemi sırasında yerel (local) olarak zıt yönlerde yönlendirilmiş iki bölgeye ayrılır. Bu bölgelerin her biri FM bölgeleri ile ters yönde eşleşerek (coupling) çift kaymalı histerezis döngülerinin oluşmasına neden olur. Ayrıca, çift kaymalı döngülerin oluşması numunelerde EB' nin varlığının bir başka kanıtıdır [104,110].

#### 4.1.7. Arrott-Plot eğrileri

Faz geçişinin türünü belirlemek için kullanılan yöntemlerden birisi Arrott-Plot eğrileridir. Banerjee kriterine göre Arrott-Plot eğrilerinin eğimi negative ise malzeme birinci dereceden faz geçiş davranışı (FOPT), eğim pozitif ise ikinci dereceden faz geçiş (SOPT) sergilemektedir[111]. Şekil 4.7,  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki  $M^2 - (H/M)$  (Arrott-Plot) grafiklerini göstermektedir. Bu çalışmada üretilen numunelerde düşük manyetik alanlarda  $A_s-A_f$  aralığında negatif eğim elde edilmiştir. Bu sonuç, bu aralıkta FOPT olduğunu göstermektedir. Arrott-Plot eğrileri yardımıyla numunelerin Martensitik dönüşüm sergilediği ve faz geçişinin birinci dereceden yapısal bir geçiş olduğu teyit edilmiştir. Manyetik alanın artırılmasıyla eğrilerin eğimi pozitif dönmüştür. Bu ise manyetik alanın artırılması ile numunelerde SOPT olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, numunelerin  $A_s-A_f$  aralığında manyetik alan kaynaklı bir faz geçiş sergilediğini desteklemektedir.



Şekil 4.7:  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki  $M^2$ - $(H/M)$  (Arrott-Plot) grafikleri.

#### 4.1.8. Manyetokalorik etki özellikleri

İzotermal şartlar altında MCE, entropi değişiminden ( $\Delta S$ ) tahmin edilebilir.  $\Delta S_M$  Maxwell ilişkisi kullanılarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left( \frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T dH = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.2)$$

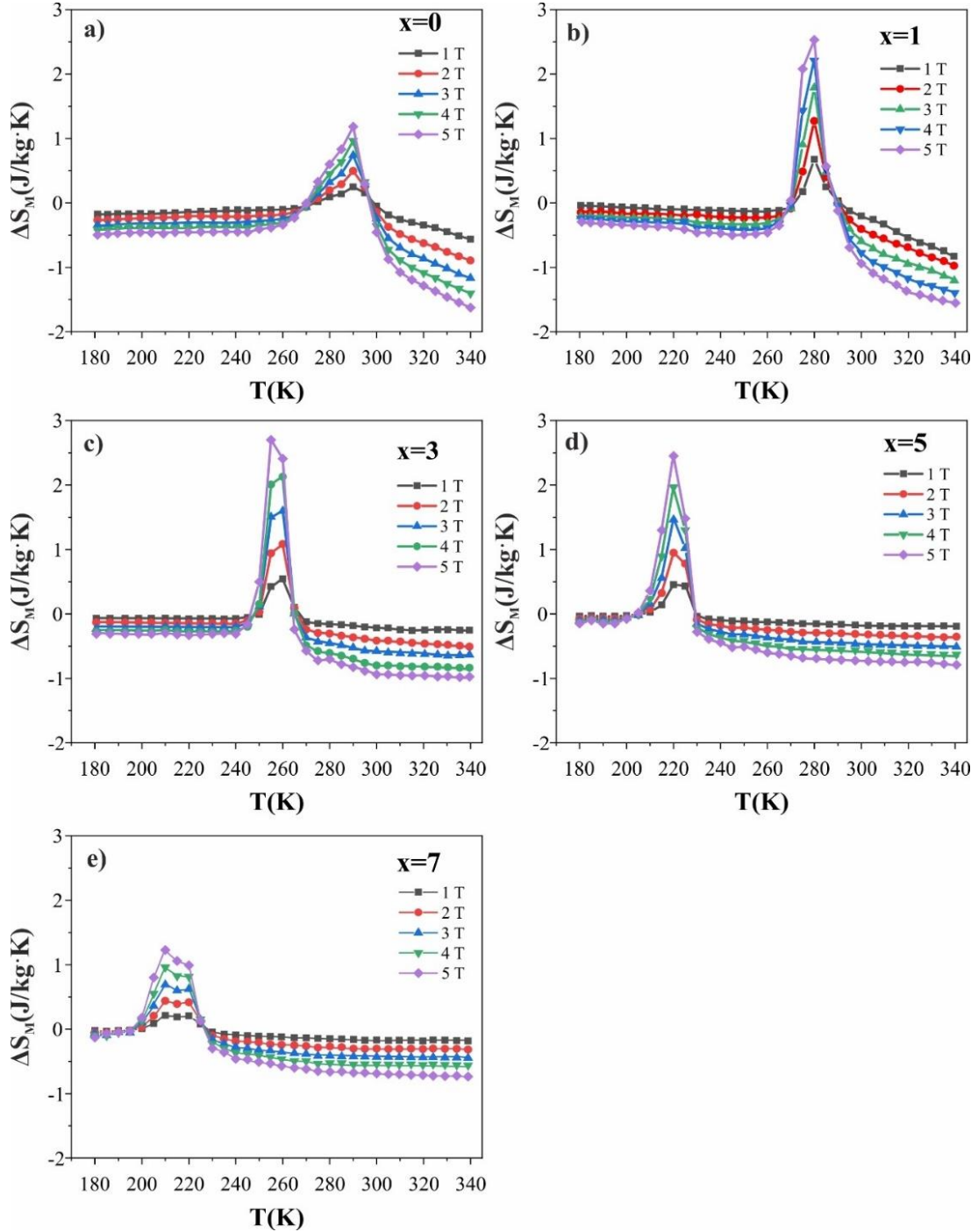
Maxwell denklemine göre yüksek  $\Delta S_M$  ancak manyetizasyonun ani değiştiği bölgelerde elde edilebilir. Paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçişin olduğu Curie sıcaklığı civarında ani manyetizasyon değişimi olmasından dolayı yüksek  $\Delta S_M$  meydana gelmektedir. Martensitik dönüşüm bölgesinde yapısal geçişe eşlik eden ani manyetizasyon değişiminin olması da yüksek  $\Delta S_M$  değerine ulaşmayı mümkün kılar. Buda Heusler alaşımlarının manyetik soğutucular olarak kullanılmasına olanak tanır.

$Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) alaşımlarının manyetik entropi değişimleri ( $\Delta S_M$ ), farklı manyetik alanlarda ( $1, 2, 3, 4$  ve  $5$  T) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izotermal manyetizasyon eğrilerinden (şekil 4.5) hesaplanmıştır. Şekil 4.8,  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki ( $1-5$  T) entropi değişiminin ( $\Delta S_M$ ) sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Tüm numunelerde  $\Delta S_M$  pozitif işarete sahiptir ve MT sıcaklığı civarında maksimum değere ulaşmıştır.  $\Delta S_M$ 'nin pozitif işaretli olması, ferromanyetik Austenite fazı ile zayıf manyetik Martensit fazı arasındaki manyetik alan kaynaklı MT' nin neden olduğu ters manyetokalorik etkiye atfedilmektedir [112]. Manyetik alan arttıkça,  $\Delta S_M$  artmış ve maksimum  $\Delta S_M$   $5$  T manyetik alanda elde edilmiştir (çizelge 4.4). Maksimum  $\Delta S_M$  değeri,  $x=3$  Mo katkılı numunede  $255$  K' de  $5$  T manyetik alan altında  $2.70$  J/kgK olarak hesaplanmıştır.

İdeal bir termodinamik çevrimde kullanılan sıcak ve soğuk rezervuarlar arasında transfer edilen ısı olan soğutma kapasitesi ( $RC$ ), hem  $\Delta S_M$ 'ye hem de sıcaklığa bağlıdır. Optimum bir soğutucu malzemesinde  $\Delta S_M$  ve  $RC$ 'nin büyük olması beklenir.  $RC$ , malzemenin manyetik soğutucu olarak kullanılabilirliğini öngören önemli bir parametredir. Bir termodinamik çevrimde  $RC$ ;

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta S_M(T))_{\Delta H} dT \quad (4.3)$$

denkleminde hesaplanır. Burada  $T_1$  ve  $T_2$ ;  $\Delta S_M - T$  eğrileri üzerinde pik noktasının yarı maksimumundaki tam genişliğe (FWHM) karşılık gelen sıcaklıklardır [38].  $RC$ ,  $\Delta S_M$  eğrisinin altında kalan alandan hesaplanır.

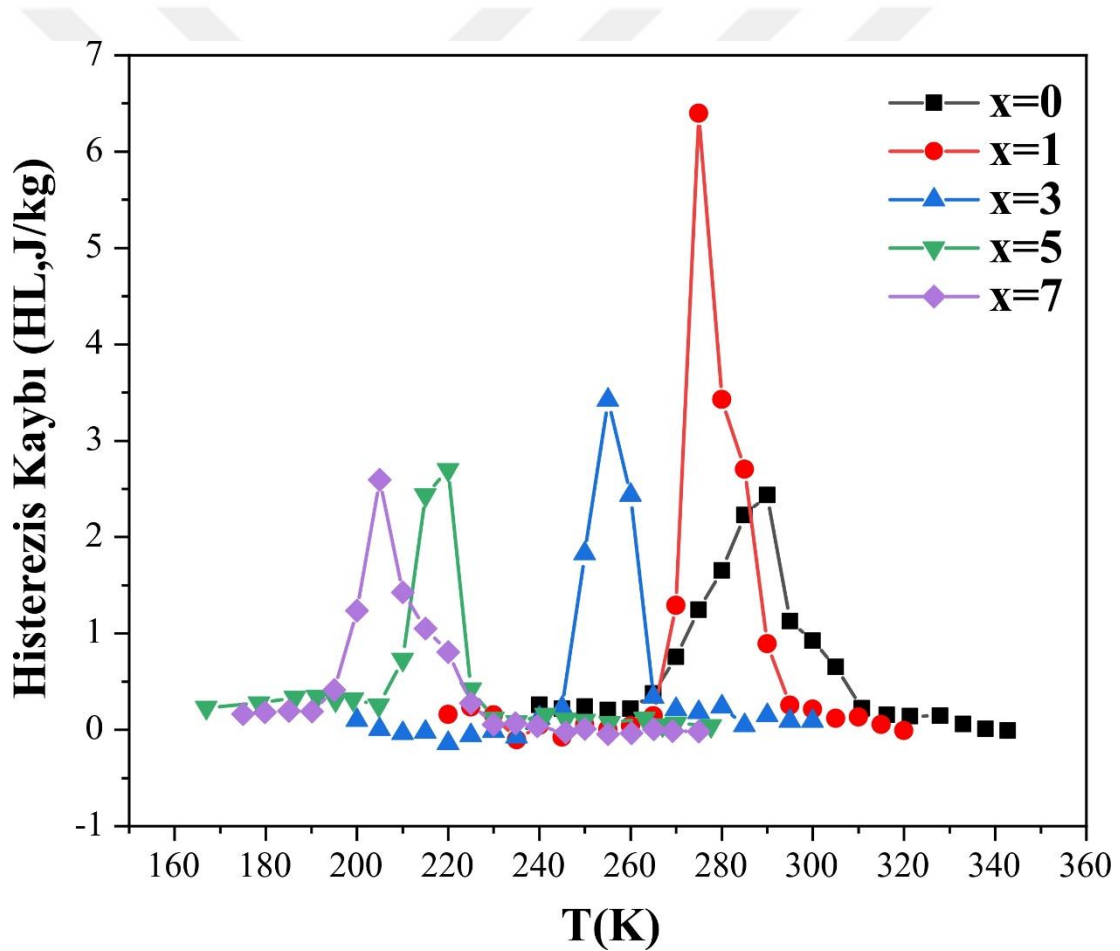


**Şekil 4.8:**  $\text{Ni}_{50-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki (1-5 T) entropi değişimi ( $\Delta S_M$ ) grafikleri.

Histerezis kaybı ( $HL$ ) etkin manyetik soğutucu akışkan kapasitesinin ( $RC_{eff}$ ) belirlenmesinde kullanılan bir parametredir.  $HL$ , manyetizasyon ve demanyetizasyon dalları arasındaki integral alanı ile hesaplanır. Şekil 4.9, sıcaklığa bağlı histerezis kaybını ( $HL$ ) göstermektedir. Ortalama histerezis kaybı ( $AHL$ ), histerezis pikinin yarı maksimumundaki tam genişliğin (FWHM) altındaki integral alanın ortalaması alınarak hesaplanır [38];

$$AHL = \int_{T_1}^{T_2} \frac{f(HL)dT}{T_2 - T_1} \quad (4.4)$$

Burada  $T_1$  ve  $T_2$ ;  $HL-T$  eğrisi üzerinde pikin yarı maksimumundaki tam genişliğe (FWHM) karşılık gelen sıcaklıklardır.



Şekil 4.9: Histerezis kaybının ( $HL$ ) sıcaklığa bağlılığı.

**Çizelge 4.4:** 5 T manyetik alanda hesaplanan  $\Delta S_M$ ,  $RC$ ,  $AHL$  ve  $RC_{eff}$  değerleri.

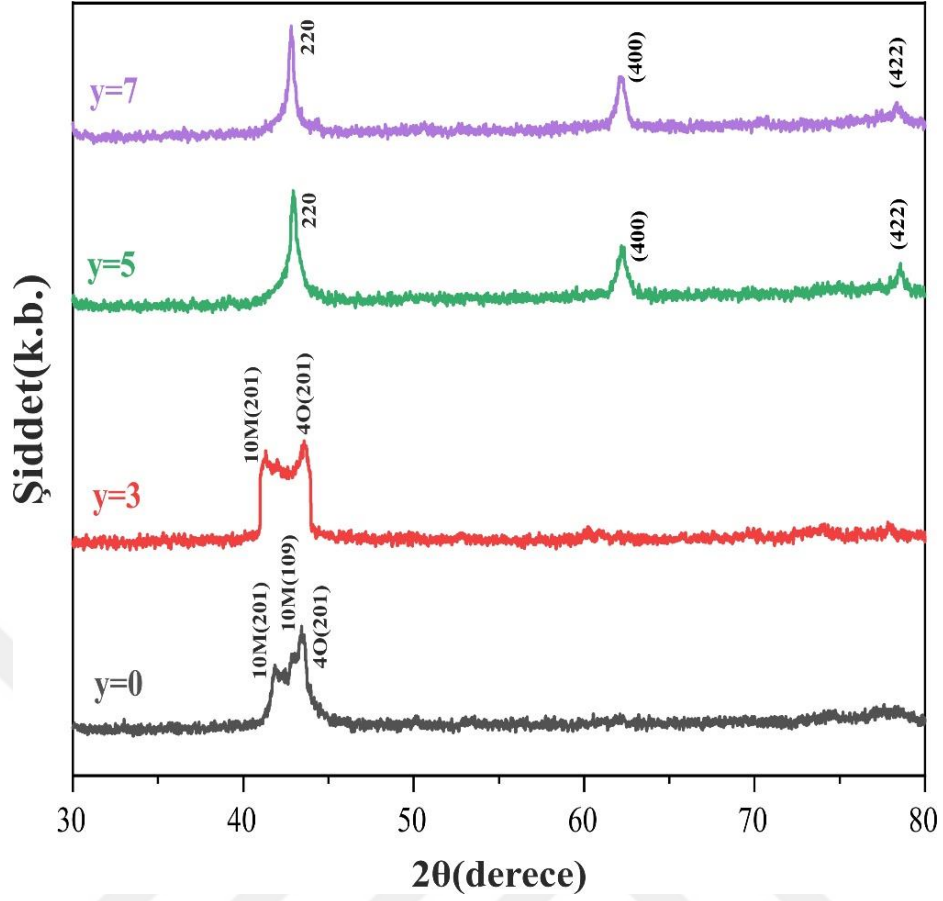
Numune	$\Delta S_M$ (J/kgK)	$RC$ (J/kg)	$AHL$ (J/kg)	$RC_{eff}$ (J/kg)
x =0	1.18	11.69	1.87	9.81
x =1	2.53	20.16	4.62	15.54
x =3	2.70	22.60	2.64	19.95
x =5	2.45	20.89	2.22	18.66
x =7	1.23	17.16	1.88	15.27

Son olarak, etkin manyetik soğutma kapasitesi ( $RC_{eff}$ ),  $RC$ ' den  $AHL$  çıkarılarak hesaplanır:  $RC_{eff} = RC - AHL$  [38]. Çizelge 4.4, hesaplanan  $RC$ ,  $AHL$  ve  $RC_{eff}$  değerlerini göstermektedir. MT civarında elde edilen  $\Delta S_M$  eğrilerinde, eğrinin altında kalan alanı etkileyen en belirgin iki parametre vardır: Austenite ve Martensit arasındaki manyetizasyon farkı ve dönüşüm sıcaklıkları arasındaki fark (soğutma sırasında  $M_s - M_f$  veya ısıtma sırasında  $A_s - A_f$ ). Her iki parametrenin de artırılması  $\Delta S_M$  değerinin artmasına neden olur. Bu çalışmada, en yüksek  $RC$  değeri, x=3 numunesinde 22.60 J/kg olarak elde edilmiştir. Aynı numunede  $AHL$ ; 2.64 J/kg ve  $RC_{eff}$ ; 19.9519 J/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar tüm Mo katkılı numuneler arasında x=3 Mo-katkılı numunenin manyetik soğutma için uygun bir aday olduğunu göstermektedir.

## 4.2. Ni<sub>50-y</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>37</sub>Sb<sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) Numunelerine Ait Deneysel Sonuçlar

### 4.2.1. X-Işını analizleri

Ni<sub>50-y</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>37</sub>Sb<sub>13</sub> (y=0, 3, 5 ve 7) numunelerinin XRD desenleri şekil 4.10' da gösterilmektedir. y=0 numunesinde,  $2\theta \approx 40-45^\circ$  arasındaki pikler 4O fazının (201) piki, 10M fazının (109) ve (201) pikleridir. y=3 numunesinde 10M fazının (109) piki kaybolmuş ve buna karşın 4O fazının (201) ve 10M fazının (201) pikleri oluşmuştur. y=5 numunesinde L<sub>21</sub> fazına ait (220), (400) ve (422) pikleri oluşmuştur. y=7 Cr katkısında y=5 numunesine benzer bir pikler oluştuğu tespit edilmiş, ancak ortorombik ve monoklinik fazların pikleri elde edilememiştir [113]. Ni-Mn-Sb sistemine yapılan Cr katkılamaında düşük katkı seviyelerine sahip numunelerde Martensit fazının varlığını gösteren 4O ve 10M fazları elde edilirken, yüksek katkı seviyelerine sahip numunelerde Austenite yapısına ait L<sub>21</sub> fazı oluşmuştur. Düşük konsantrasyonda Cr içeren numuneler (y=0 ve y=3) oda sıcaklığında Martensit fazında iken y>3 Cr katkılı numunelerin oda sıcaklığında Austenite fazında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.10:  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin oda sıcaklığı XRD desenleri.

#### 4.2.2. EDX sonuçları

Cr katkılı  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin EDX sonuçları çizelge 4.5’ de verilmiştir. Sisteme B eklenmesinin Mn buharlaşmasını önemli ölçüde engellemiş olduğu belirlenmiştir. Bu durum numunelerin üretimlerini kolaylaştırmış ve erime noktası nispeten yüksek olan Mo ve Cr gibi elementlerin sisteme dahil edilmesine imkan sağlamıştır.

Çizelge 4.5:  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin EDX analiz sonuçları.

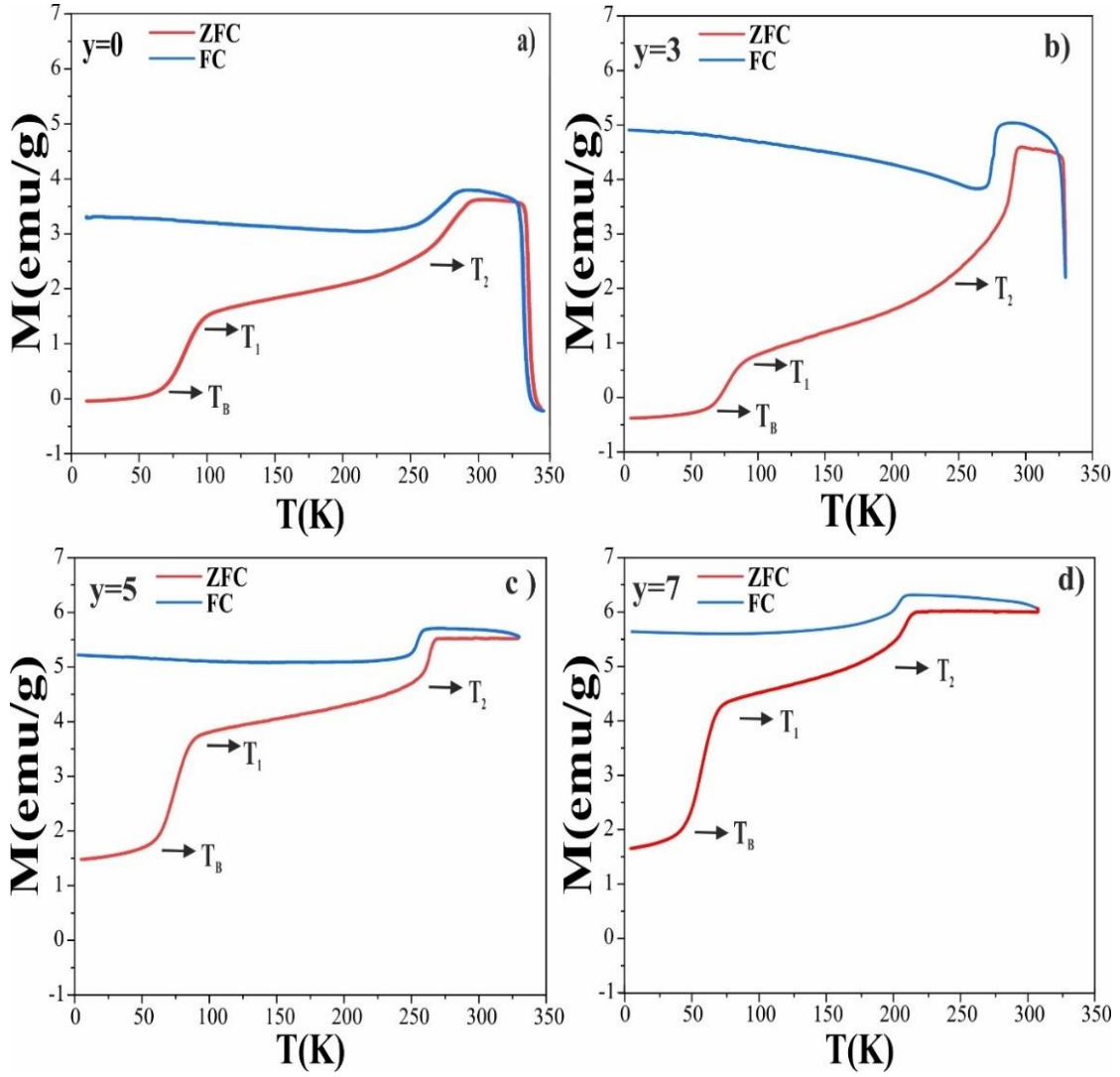
Başlangıç Kompozisyonu	Ni (%at)	Cr (%at)	Mn (%at)	Sb (%at)
$Ni_{50}Mn_{37}Sb_{13}$	49.55	0	36.86	13.59
$Ni_{47}Cr_3Mn_{37}Sb_{13}$	47.62	3.06	35.45	13.87
$Ni_{45}Cr_5Mn_{37}Sb_{13}$	45.14	5.25	36.60	13.01
$Ni_{43}Cr_7Mn_{37}Sb_{13}$	42.47	8.35	35.83	13.35

### 4.2.3. Sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M-T) sonuçları

Şekil 4.11,  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $100$  Oe manyetik alan altında sıcaklığa bağlı sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) manyetizasyon sonuçlarını göstermektedir. Numuneler  $T_1$  ve  $T_2$  aralığında preMartensitik dönüşüm sergilemiştir [25]. Sistemde Cr içeriğinin artmasıyla premartensitik dönüşüm aralığı  $T_1-T_2$  aralığı küçülmüştür, çizelge 4.6.  $y=0$  ve  $y=3$  numunelerinde  $350$  K civarında manyetizasyon değerinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın Curie geçişine bağlı olduğu düşünülmektedir.  $y=5$  ve  $y=7$  numunelerinde ise  $350$  K civarında manyetizasyonda bir artış elde edilmemiştir. ZFC eğrilerinde düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklığın artması ile manyetizasyonda meydana gelen artma, FM matrisindeki AFM bölgelerin varlığına işaret etmektedir [91]. ZFC eğrilerinden görülebileceği gibi, AFM bölgeleri Martensit fazında daha fazladır ve bu da Martensit fazında manyetizasyonun küçük olmasının nedenlerinden biridir [114]. Ayrıca AFM etkileşimlerinin varlığı ZFC eğrilerinde net bir şekilde kendini gösterirken FC eğrilerinde kalıcı manyetizasyondan dolayı doğrudan belirlenememiştir. Çizelge 4.6' dan, Cr katkılanması ile bloklama (engelleme) sıcaklığının ( $T_B$ ) azaldığı bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda ZFC ve FC eğrileri arasında bir yarıma (splitting) olduğu tespit edilmiştir. Bu tip bir yarıma antiferromanyetik exchange veya ikiz sınırlarda bulunan ve doğrusal olmayan manyetik yapılar nedeniyle çivileme (pinning) ile ilgilidir.

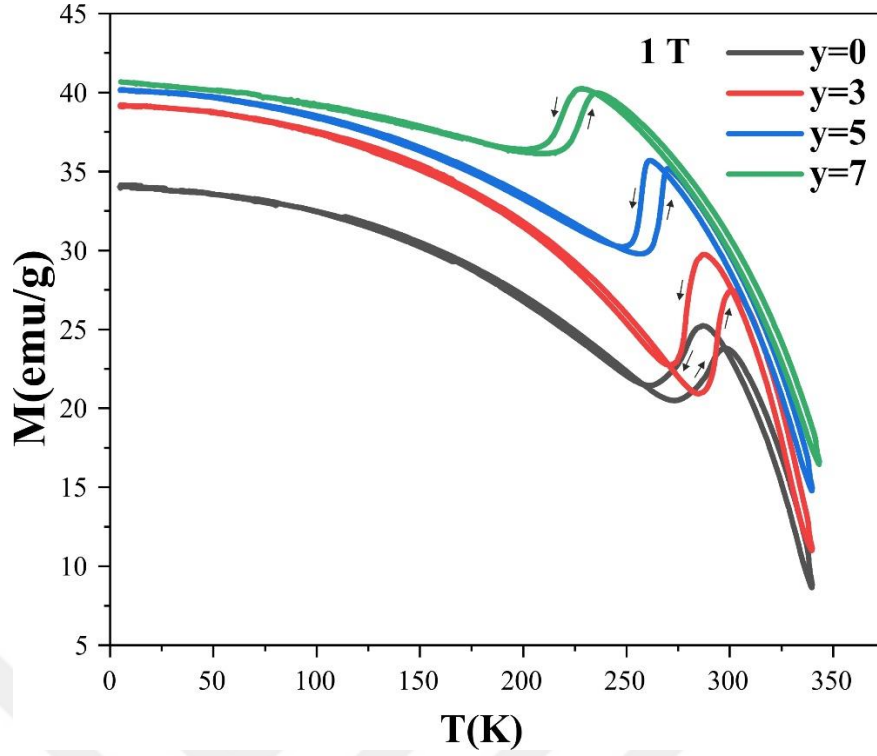
**Çizelge 4.6:** Bloklama (engelleme) sıcaklığı ( $T_B$ ) ve preMartensitik faz sıcaklıkları,  $T_1$  ve  $T_2$ .

Numune	$T_B$ (K)	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
y=0	64	92	247
y=3	62	85	243
y=5	59	72	250
y=7	46	69	198



**Şekil 4.11:**  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $100$  Oe manyetik alan altındaki ZFC ve FC M-T grafikleri.

Şekil 4.12,  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $1$  T manyetik alan altındaki M-T eğrilerini göstermektedir. Numuneler Austenite fazında ferromanyetik davranış sergilemiştir. Ferromanyetik Austenitenden zayıf manyetik Martensite dönüşüm sırasında manyetizasyon aniden azalmıştır. Bu tip bir davranış numunelerde manyeto-yapısal dönüşüm olduğunu göstermektedir. Martensit fazda AFM bölgelerinin (domains) fazla oluşu, Austenitenden Martensite dönüşüm olurken manyetizasyonda meydana gelen ani azalmanın nedenlerinden birisidir. MT sırasında manyetizasyonda meydana gelen azalmasının bir başka nedeni ise Martensit fazdaki atomik düzensizliğinin Austenite fazından daha yüksek olması nedeniyle Martensit fazının Austenite fazından daha düşük bir doygunluk manyetizasyonuna sahip olmasıdır [93,94].



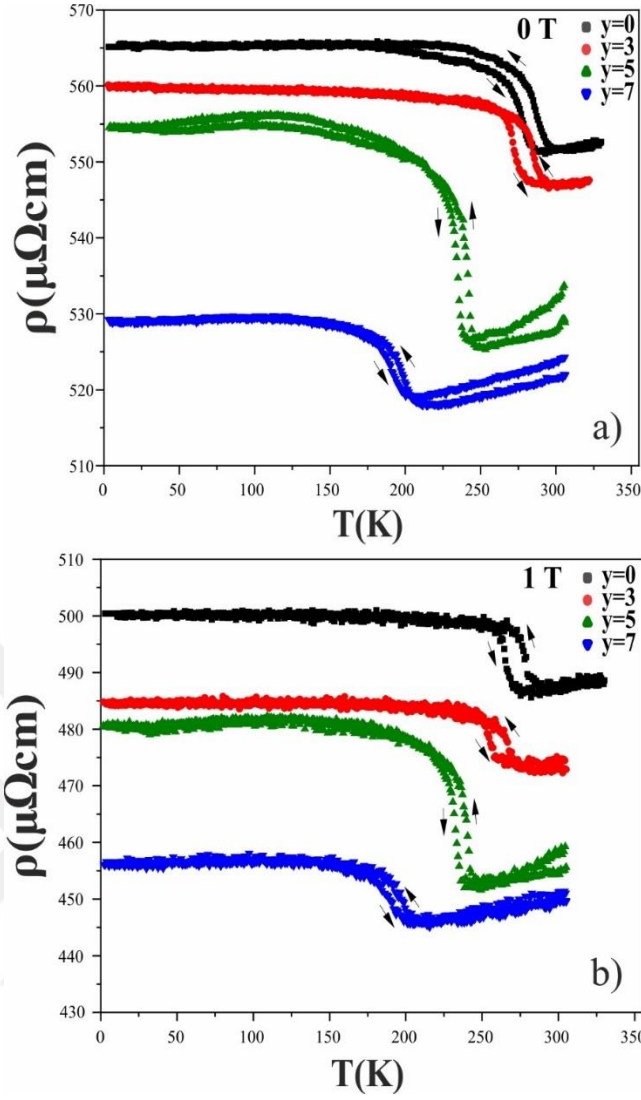
**Şekil 4.12:**  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin 1 T manyetik alan altındaki M-T grafikleri.

Soğutma ve ısıtma M-T eğrileri arasında bir termal histerezis oluşmuştur. Martensit fazda ikiz varyantlar oluşur ve bu varyantlar birbirlerinden ikiz sınırları ile ayrılırlar. Bu varyantlar ve sınırlar, Martensit faza geçişle ortaya çıktığından Austenite fazdan Martensit faza geçiş sürecinde etkili değildir. Ancak Martensit fazdan Austenite faza geçerken ikiz sınırlarının hareketinden kaynaklanan sürtünme, faz dönüşümünün önünde ekstra bir engel olacaktır. Bu nedenle faz dönüşümü için de ekstra enerji ihtiyacı oluşacaktır. Sonuç olarak ta faz geçiş eğrileri arasında bir sıcaklık farkı (termal histerezis) oluşur. Ayrıca, şekil hatırlamalı alaşımlarda bu tip bir histerezisin oluşması, sistemde birinciden faz geçişinin olduğunu ortaya koymaktadır [95]. Sistemde Cr içeriğinin artması ile MT sıcaklığı düşük sıcaklıklara kaymış ve buna karşılık manyetizasyon artmıştır. MT sıcaklıklarının düşük sıcaklıklara kayması yukarıda bahsedildiği gibi iki nedene bağlı olabilir: 1.) Katkılama ile  $e/a$  değerinin değişmesi, 2.) Katkılama ile yapıda ikinci fazların oluşumu ve dolayısı ile Mn-Mn mesafesinin değişmesi [97,98]. Çizelge 4.7' den görülebileceği gibi sistemde Cr içeriğinin artmasıyla  $e/a$  değeri azalmış ve böylece katkılama ile MT sıcaklığında bir azalma olmuştur. Katkılama ile histerezisde meydana gelen daralma, Austenite ve Martensit fazlarının kristal yapıları arasındaki geometrik uyumluluğun Cr katkılaması ile geliştiğini ortaya koymaktadır. Yukarıda değinildiği gibi

termal histerezisin ana kaynağı ikiz sınırlarının hareketinden kaynaklanan sürtünmedir. Martensit faz ile Austenite fazların kristal yapıları birbirlerine ne kadar yakın veya bir başka deyişle uyumlu olursa faz geçişinin o kadar kolaylaşması beklenir. Bunun sonucunda da termal histerezis bölgesi daralır. Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda küçük histresiz genişliği malzemelerin manyeto-tepkisel performanslarını geliştirmektedir [99].

#### 4.2.4. Sıcaklığa bağlı elektriksel özdirenç ( $\rho-T$ ) sonuçları

$Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $0$  T ve  $1$  T manyetik alan altındaki sıcaklığa bağlı özdirenç ( $\rho-T$ ) grafikleri, şekil 4.13.a ve b' de gösterilmektedir. Soğutma modunda MT bölgesinde özdirençte keskin bir artış olduğu görülmüştür. Bu artma, Martensit fazının düşük düzen parametresinden ve ayrıca da Martensit fazda mevcut olan ikiz sınırlardan kaynaklanmaktadır [29]. Numuneler Martensit faz geçiş sıcaklığından itibaren soğutulduğunda, özdirençin her numune için farklı olan kritik bir sıcaklığa kadar arttığı görülmüştür. Bu davranış metalik malzemelerdeki sıcaklığa bağlı direnç davranışından farklıdır. Özdirençin artma gösterdiği kritik sıcaklığın altında metalik sistemlerde olduğu gibi sıcaklık azaldıkça özdirenç de azalmıştır.  $M_s$  sıcaklığı ile bu kritik sıcaklık arasında ortaya çıkan özdirenç artışı, yük taşıyıcılarının manyetik homojensizlikler tarafından saçılmasına atfedilmektedir. Mooij kuralına göre yüksek dirençli alaşımların özdirenç artan sıcaklıkla azalmalıdır ve sıcaklık düştükçe yüksek dirençli alaşımlarda yük taşıyıcılarının fononlar tarafından saçılma miktarı azalırken, manyetik dalgalanmalar tarafından saçılma artar [102]. Böylece özdirençte bir artış meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda Martensit fazındaki özdirenç, yüksek dirençli metallerde olduğu gibi sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlıdır. Bunun nedeni ise fononlar ve manyetik heterojenitler tarafından saçılmanın ihmal edilebilir olması ve yapısal bozukluklar tarafından saçılmanın baskın hale gelmesidir [101,103,104].



**Şekil 4.13:**  $\text{Ni}_{150-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alan altındaki  $\rho$ -T grafikleri.

Geleneksel şekil hatırlamalı alaşımlarda faz dönüşümü genellikle sıcaklık veya özel durumlarda ise gerilme ile tetiklenmektedir. Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda ise faz dönüşümü, ısı ve gerilmeye ek olarak manyetik alanla da sağlanabilmektedir. Manyetik alan kaynaklı faz dönüşümü ancak numunenin  $A_s$ - $A_f$  sıcaklık aralığında ve bazı malzemelerde ise oldukça yüksek alanlarda elde edilebilmektedir. Bu nedenle manyetik alan çoğu zaman yardımcı bir etken olarak hareket etmektedir. Denklem (4.1) ile verilen Clausius-Clapeyron denkleminde de çıkarılabileceği gibi manyetik alanın uygulanması faz geçiş sıcaklıklarını düşük sıcaklıklara kaydırmaktadır. Aslında ısının yanı sıra manyetik alanın uygulanmasının da sisteme fazladan enerji sağlayacağı göz önüne alındığında bu durumun anlaşılması çok da zor değildir.  $\rho$ - $T$  grafiklerinden 0 T ve 1 T manyetik alanlar altında elde edilen MT sıcaklıkları çizelge 4.7’ de verilmiştir. Bu veriler, manyetik alanın

MT' nin düşük sıcaklıklara kaymasına yol açtığını açıkça göstermektedir. Ayrıca, uygulanan manyetik alan ile numunelerin öz dirençlerinde azalma meydana gelmiştir. Kataoka tarafından ortaya atılan s-d modeli ferromanyetik malzemelerde manyetik alanla dirençteki azalmayı açıklamaktadır. Şekil 4.13' den elde edilen bir diğer sonuç ise, katkılama miktarının artması ile öz direncin büyüklüğünün azalmasıdır. Kuramsal temeller kısmında detaylıca açıklandığı gibi ferromanyetik malzemelerde Fermi enerji seviyesinde yukarı veya aşağı spinli durumlardan birisi daha yoğundur. Yoğun olan durumdaki elektronlar kendileriyle aynı spin yönelimine sahip elektronları daha az saçmaları direnç değerinde azalmaya yol açmaktadır. Manyetizasyon sonuçları, Cr katkılamasının özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde ferromanyetik etkileşimleri arttırdığını göstermektedir. Bu nedenle artan manyetik etkileşimlerin öz direnç değerinde azalmaya neden olduğunu düşünmekteyiz.

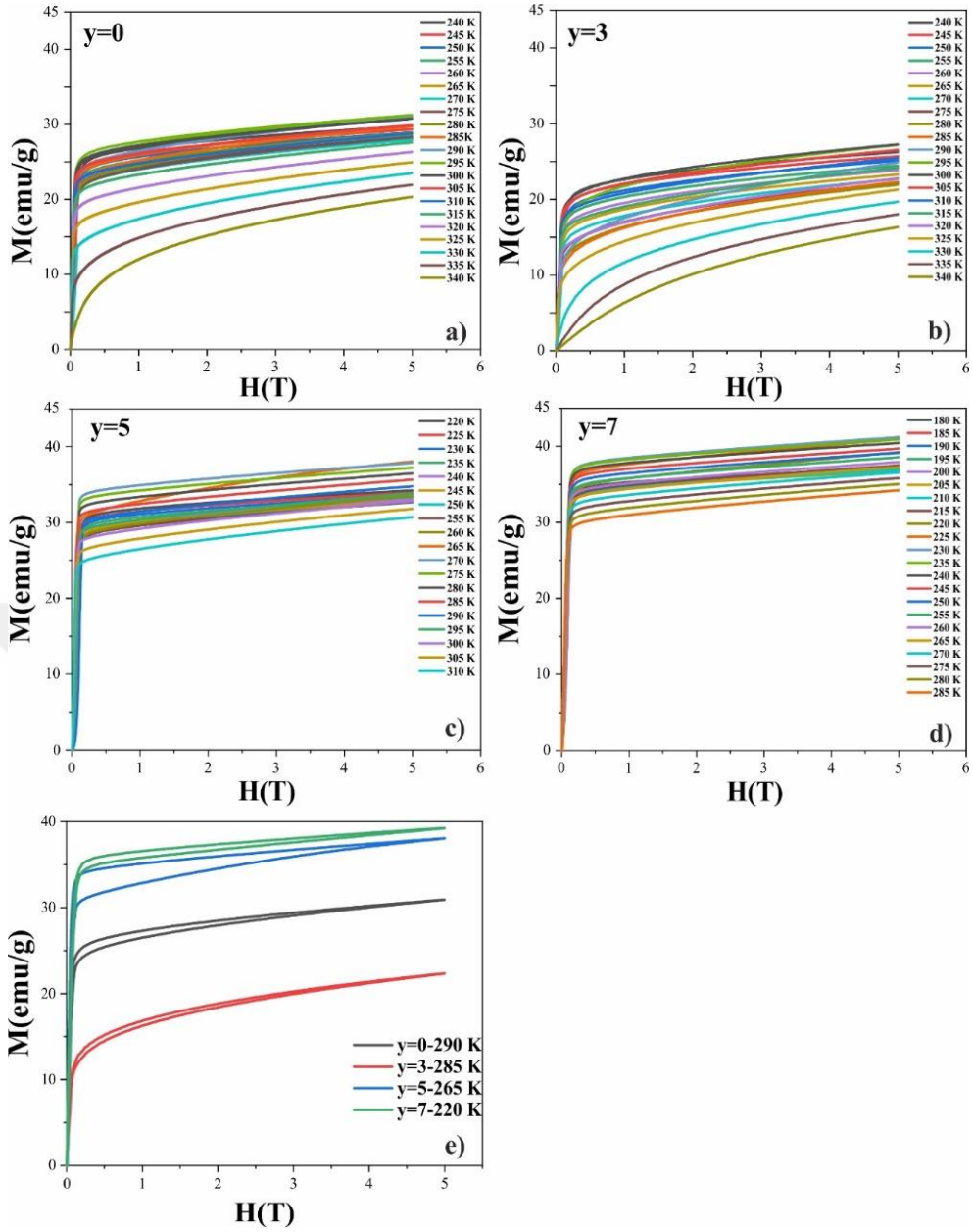
**Çizelge 4.7:**  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin 0 T ve 1 T manyetik alandaki MT sıcaklıkları ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  ve  $M_f$ ) ve  $e/a$  değerleri.

Numune	Manyetik Alan	$M_s$ (K)	$M_f$ (K)	$A_s$ (K)	$A_f$ (K)	$e/a$
y=0	0 T	286	268	277	299	8.24
	1 T	284	262	274	297	
y=3	0 T	266	252	264	276	8.12
	1 T	259	246	260	271	
y=5	0 T	243	224	228	248	8.04
	1 T	235	223	226	243	
y=7	0 T	204	184	190	209	7.96
	1 T	202	181	187	207	

#### 4.2.5. Manyetik alana bağlı manyetizasyon (M-H) sonuçları

$Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin M-H eğrileri şekil 4.14' te verilmiştir. Faz dönüşümünün manyetik özellikler üzerine etkisini daha iyi anlayabilmek için her ölçümden önce numuneler tamamen Martensit faza geçene kadar soğutulmuş ardından da ölçümün yapılacağı sıcaklık değerine set edilmiştir. Manyetizasyonun büyüklüğü, sıcaklık düşük sıcaklıklardan  $A_s$  sıcaklığına kadar artırıldığında azalmıştır. Bu durum ferromanyetik malzemelerin genel karakteristiğidir. Tez kapsamında ürettiğimiz

numuneler özellikle düşük sıcaklıklarda her ne kadar AFM etkileşimler sergileseler de FM matrise sahiptirler. Bu nedenle artan sıcaklıkla manyetizasyonun azalması doğaldır.  $A_s$ – $A_f$  aralığındaki sıcaklıklarda ise sıcaklığın artırılması ile manyetizasyonun arttığı tespit edilmiştir. Söz konusu aralıkta Martensit fazdan Austenite faz dönüşümünün gerçekleşmesi manyetizasyon değerindeki artışın kaynağıdır. Şekil 4.14.e’ de görüldüğü gibi, her bir numunenin kendi  $A_s$ – $A_f$  bölgesinde manyetizasyon ile demanyetizasyon (artan manyetik alan-azalan manyetik alan) dallarına ait eğriler arasında bir histerezis gözlenmiştir. Bu tip bir histerezis, sistemde manyetik alan kaynaklı bir dönüşümün olduğunu göstermektedir. Öyleki, bu aralıkta Martensit ve Austenite fazları birlikte bulunmaktadır. Manyetik alanın artırılmasıyla kuvvetli FM gösteren Austenite fazının manyetizasyonu hızla artar. Buna karşılık daha zayıf manyetik özellik gösteren Martensit fazın manyetizasyonu ise daha yavaş artar. Eş zamanlı olarak ta manyetik alandan dolayı Martensit faza bir dönüşüm olur. Belirli bir kritik manyetik alan değerine ulaşıldığında numune tamamen Austenite faza geçer. Bu andan itibaren manyetik alan azaltılsa dahi numune Austenite fazda kalır. Sonuç olarak manyetizasyon ve demanyetizasyon eğrileri arasında bir histerezis bölgesi elde edilir [107].

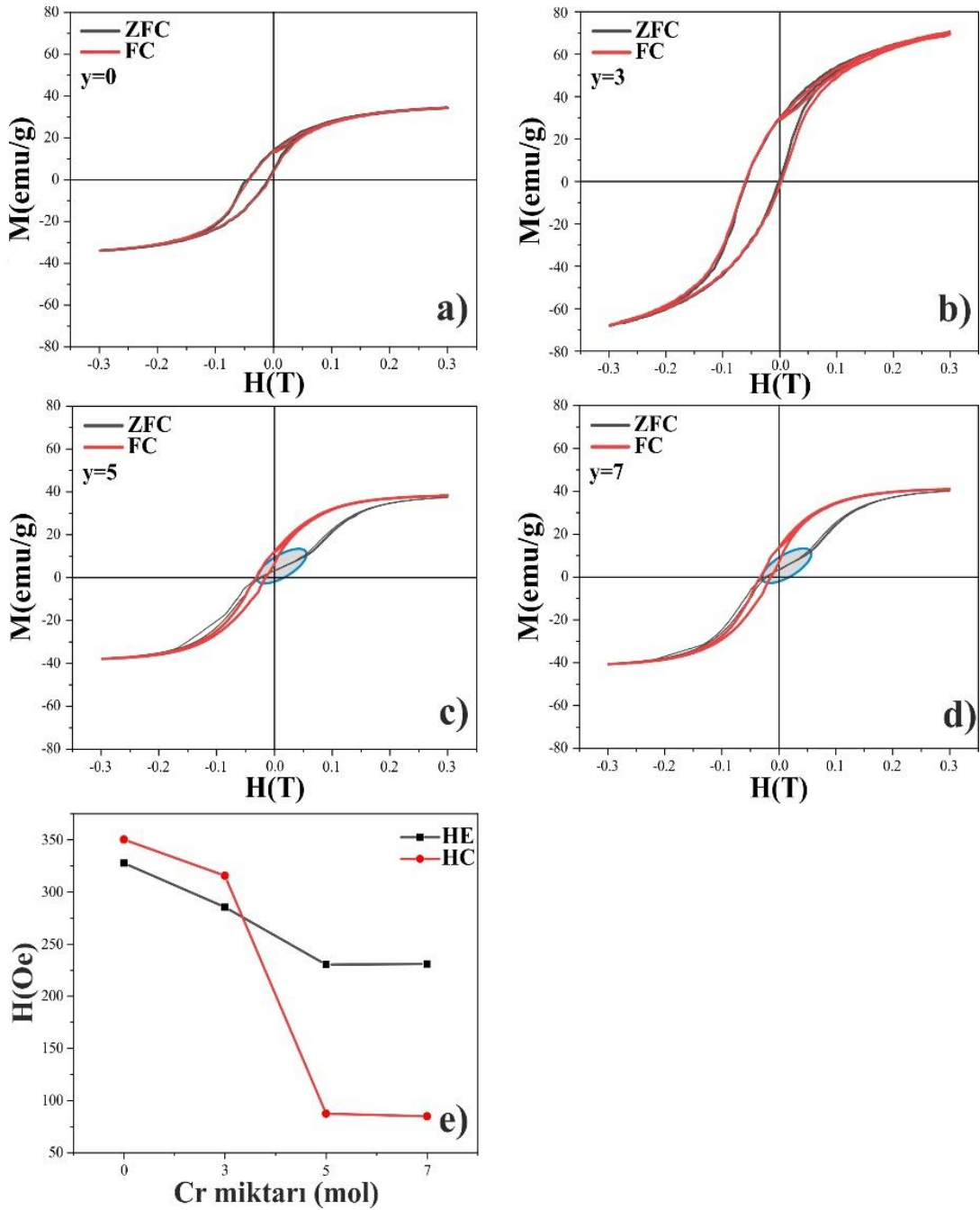


**Şekil 4.14:**  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin  $220-340$  K arasında  $5$  K aralıklarla farklı sıcaklıklardaki M-H grafikleri.

#### 4.2.6. Exchange Bias (EB) özelliklerinin belirlenmesi

$Ni_{50-y}Mo_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin ZFC ve FC modlarındaki M-H eğrileri şekil 4.15’ de gösterilmektedir. FC modundaki M-H eğrilerinde histerezisdöngüleri negatif alan eksenini boyunca kaymıştır. Önceki bölümde tartıştığımız gibi bu kayma numunelerde bir Exchange Bias (EB) etkisinin olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, Cr içeriğinin artmasıyla exchange alanı ( $H_E$ ) ve zorlayıcılık (coercivity) ( $H_C$ ) değerleri azalmıştır.  $y=5$  ve  $7$  numunelerinin ZFC modunda M-H ölçümlerinde çift kaymalı

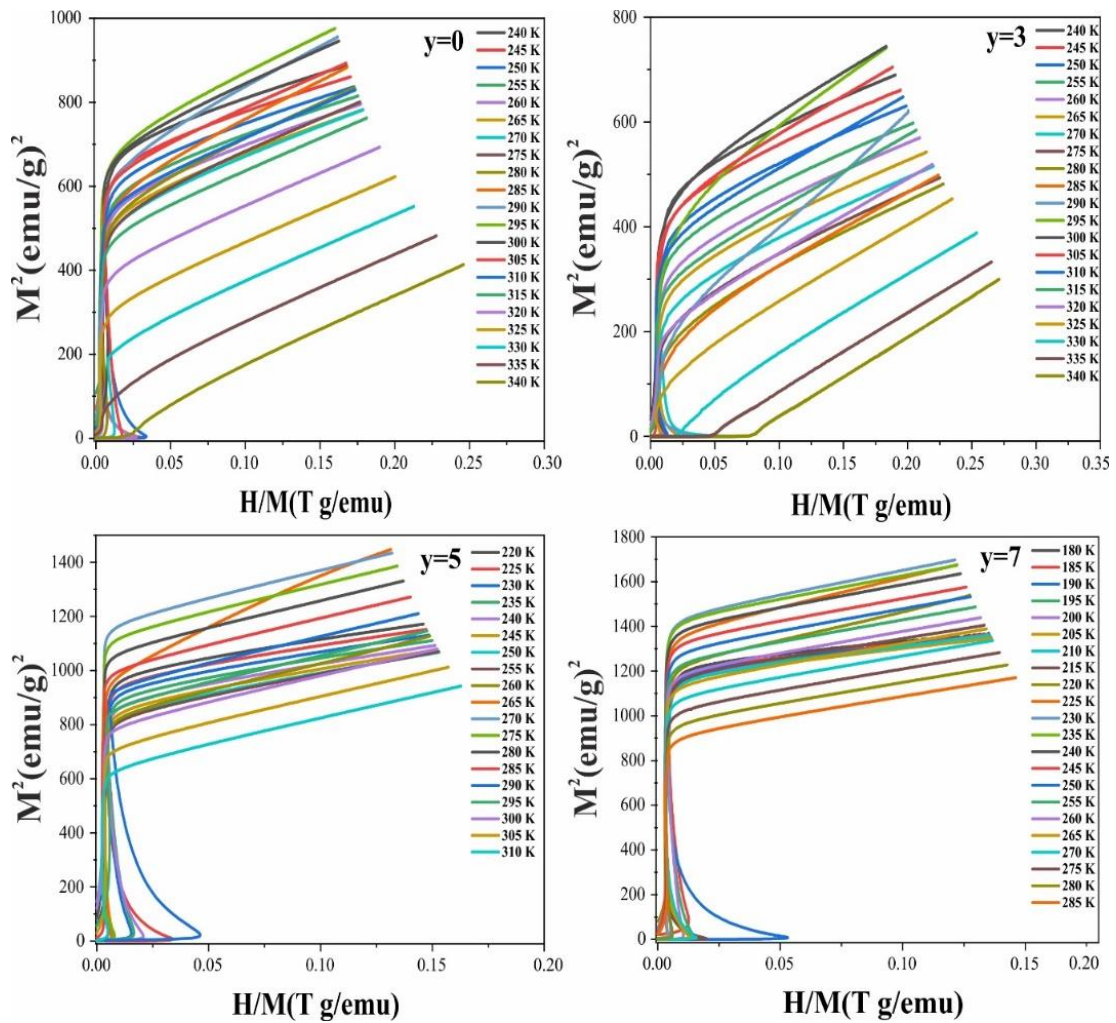
histerezis döngülerine sahip olduğu tespit edilmiştir (şekil 4.15'de daire içine alınmış bölgeler). Bu tür döngüleri sergileyen malzemelerin AFM bölgeleri, ZFC işlemi sırasında yerel (local) olarak zıt yönlere yönlendirilmiş olarak iki bölgeye ayrılır. Bu bölgelerin her biri FM bölgeleri ile ters yönde eşleşerek (çiftlenim) çift kaymalı histerezis döngülerinin oluşmasına neden olur [104,110].



Şekil 4.15:  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin ZFC ve FC modlarında M-H grafikleri.

#### 4.2.7. Arrott-Plot eğrileri

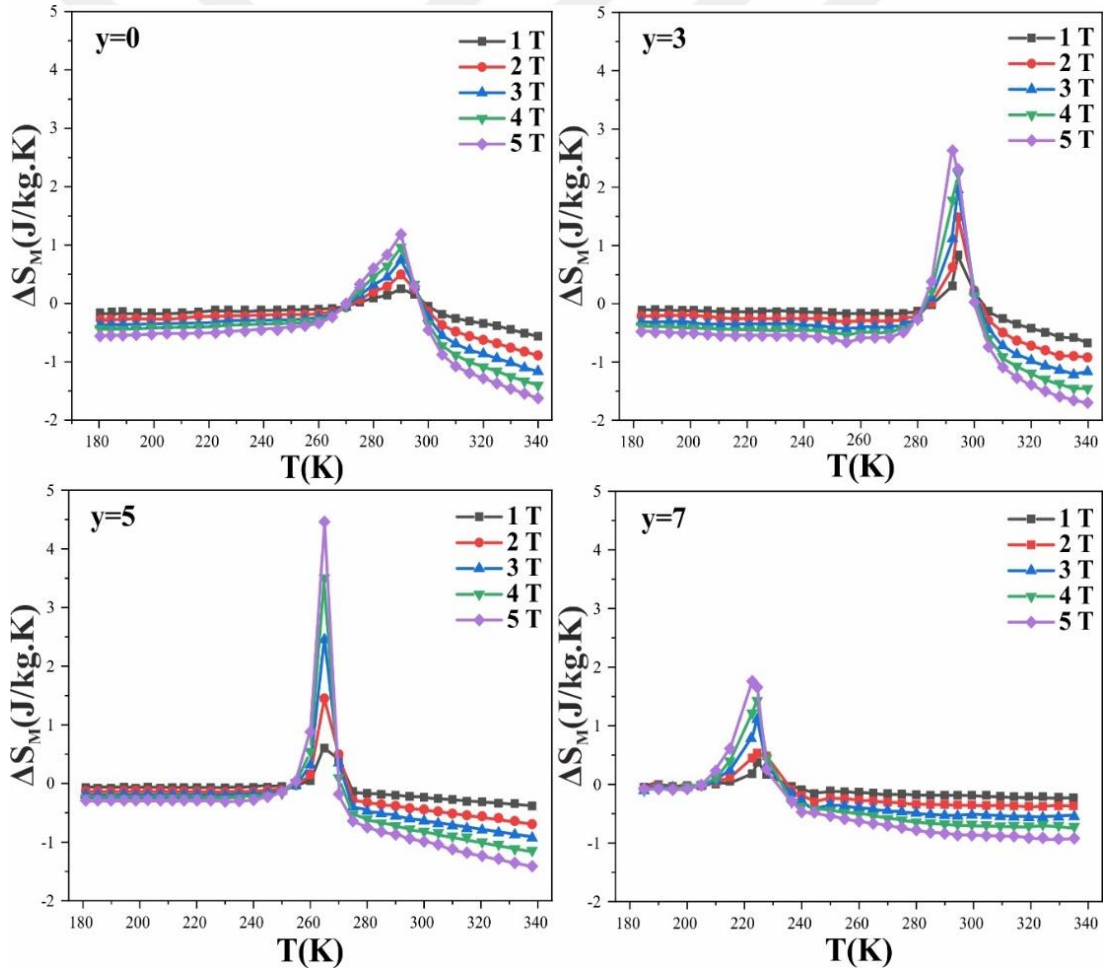
Şekil 4.16,  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki  $M^2$ - ( $H/M$ ) (Arrott-Plot) grafikleri göstermektedir. Cr katkılı numuneler, düşük manyetik alanlarda  $A_s$ - $A_f$  aralığında negatif eğim gösterirken yüksek manyetik alan değerlerinde eğrilerin eğimleri pozitif olmuştur. Bu sonuçlar düşük manyetik alanlarda birinci dereceden faz geçişinin olduğunu ve yüksek manyetik alanlarda ise ikinci dereceden faz geçişi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16:  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı sıcaklıklardaki  $M^2$ - ( $H/M$ ) (Arrott-Plot) grafikleri.

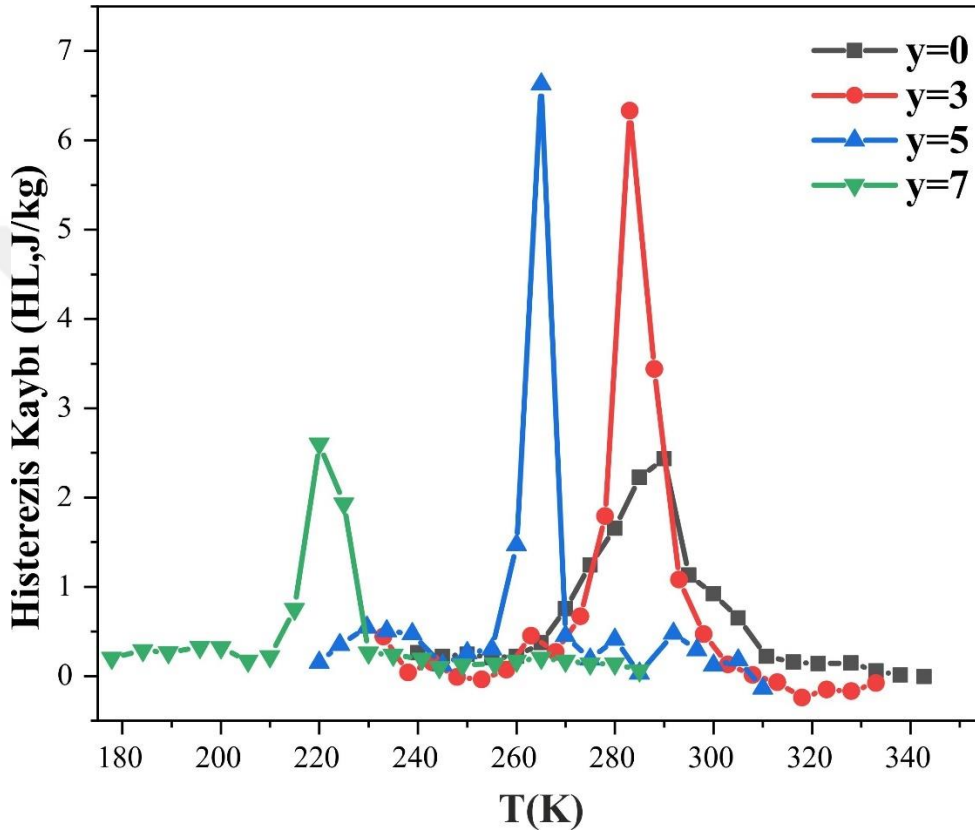
#### 4.2.8. Manyetokalorik etki özellikleri

Şekil 4.17,  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin 1-5 T'lık manyetik alanlardaki manyetik entropi değişiminin ( $\Delta S_M$ ) sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Numunelerin tamamında  $\Delta S_M$  pozitif işaretlidir ve MT sıcaklığı civarında maksimum değere ulaşır.  $\Delta S_M$ 'nin pozitif işaretli olması, manyetik alan kaynaklı olan ferromanyetik Austenite fazı ile zayıf manyetik Martensit fazı arasındaki Martensit dönüşümün neden olduğu ters manyetokalorik etkiye atfedilmektedir [112]. Manyetik alan arttıkça,  $\Delta S_M$  artmış ve 5 T manyetik alanda maksimum  $\Delta S_M$  elde edilmiştir (çizelge 4.8). Maksimum  $\Delta S_M$  değeri,  $y=5$  Cr katkılı numunede 265 K sıcaklıkta ve 5 T manyetik alan altında 4.46 J/kgK olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.17:  $\text{Ni}_{50-y}\text{Cr}_y\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) numunelerinin farklı manyetik alanlardaki (1-5 T) manyetik entropi değişimi ( $\Delta S_M$ ) eğrileri.

Şekil 4.18, sıcaklığa bağlı histerezis kaybını ( $HL$ ) göstermektedir. Çizelge 4.8 ise  $RC$ ,  $AHL$  ve  $RC_{eff}$  ( $RC_{eff} = RC - AHL$  [38]) hesaplanan değerlerini göstermektedir. Cr katılan numuneler arasında en yüksek  $RC$  değeri  $y=5$  numunesinde  $18.50$  J/kg olarak elde edilmiştir. Aynı numunede  $AHL$   $4.97$  J/kg ve  $RC_{eff}$   $13.53$  J/kg olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar  $y=5$  Cr-katkılı numunenin manyetik soğutma için uygun bir materyal olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18: Histerezis kaybının ( $HL$ ) sıcaklığa bağlılığı.

Çizelge 4.8: 5 T manyetik alanda hesaplanan  $\Delta S_M$ ,  $RC$ ,  $AHL$  ve  $RC_{eff}$  değerleri.

Numune	$\Delta S_M$ (J/kgK)	$RC$ (J/kg)	$AHL$ (J/kg)	$RC_{eff}$ (J/kg)
$y=0$	1.18	11.69	1.87	9.81
$y=3$	2.62	17.52	4.70	12.82
$y=5$	4.46	18.50	4.97	13.53
$y=7$	1.75	12.86	2.04	10.82

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarında Ni atomları antiparalel spin konfigürasyonuna sahip olduğundan dolayı manyetizasyon genellikle Mn atomlarının birbirleriyle ve diğer atomlarla olan manyetik etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle Mn atomlarının arasındaki mesafe manyetik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Bu tezde Ni-Mn-Sb bazlı ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarının manyetik özelliklerini geliştirebilmek için Ni konumlarına Mo ve Cr katkılanması yapılmıştır. Bu şekilde hem Ni atomlarının antiparalel hizalanmasının kısmen de olsa değiştirilmesi hem de Mn atomlarının arasındaki mesafeyi modifiye ederek malzemelerin manyetik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında  $Ni_{50-x}Mo_xMn_{37}Sb_{13}$  ( $x=0, 1, 3, 5$  ve  $7$ ) ve  $Ni_{50-y}Cr_yMn_{37}Sb_{13}$  ( $y=0, 3, 5$  ve  $7$ ) ferromanyetik (FM) şekil hatırlamalı alaşımları ark-eritme yöntemi ile külçe formda üretildi. Mn içeren Heusler alaşımlarının üretimi sırasında Mn atomlarının buharlaşması üretim sürecini olumsuz etkilemektedir. Sisteme eklediğimiz yaklaşık % 2 oranındaki bor üretim sırasında Mn buharlaşmasını ciddi biçimde azaltmıştır. Bunun sonucu olarakta literatürde az görülen, Mo gibi yüksek erime noktasına sahip olan bir element sisteme dahil edilebilmiştir. Üretilen numunelerde istenilen kristal yapıyı elde edebilmek için numuneler  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve ardından buzlu suda soğutulmuştur. Isıl işlem sırasında oksitlemeyi engelleyebilmek için numuneler vakumlanmış quartz tüpün içerisine yerleştirilmiştir. Böylece numunelerin üretim süreci tamamlanmıştır.

Üretilen numunelerin yapısal özelliklerini belirleyebilmek için XRD analizleri yapılmıştır.  $x=0$  numunesi,  $x=1$  Mo katkılı numune ve  $y=0$ ,  $y=3$  Cr katkılı numune, ölçümlerin yapıldığı oda sıcaklığında Martensit fazdadır. Bunun dışında kalan numuneler ise oda sıcaklığında Austenite fazdadır.

Heusler alaşımları stokiometrik olarak  $X_2YZ$  (NiMn bazlı alaşımlar için atomik olarak %50 Ni, %25 Mn ve %25 Z atomu içerir) bileşimine sahiptir. Genellikle Mn oranı daha yüksek iken ve Z oranı daha düşük olduğunda ferromanyetik şekil hatırlama olayı ve Martensitik dönüşüm elde edilmektedir. Aşırı Mn içeren Heusler alaşımlarında fazladan bulunan Mn atomları kendi orjinal konumlarındaki Mn atomlarıyla zıt spin yönelimine sahip bir şekilde Z konumlarını işgal ederler. Bu nedenle kendi normal konumlarında bulunan Mn atomları arasındaki etkileşim FM iken Z konumlarında bulunan Mn atomları ile kendi orjinal konumlarındaki Mn atomları arasındaki etkileşim AFM' dir. Düşük manyetik alan ( $100\text{ Oe}$ ) uygulanarak gerçekleştirilen M-T ölçümleri özellikle düşük

sıcaklıklarda AFM etkileşimlerinin olduğunu gösterilmiştir. Ayrıca numunelerin premartensitik dönüşüm sergilediği belirlenmiştir. Yüksek alanda (1 T) yapılan M-T ölçümlerinde ise düşük manyetik alanlarda ortaya çıkan ve ara faz olan premartensitik faz geçişinin manyetik alanın artırılmasıyla yerini Martensitik dönüşüme bıraktığı görülmüştür. Mo ve Cr katkılama seviyesinin artırılması, Martensitik geçiş sıcaklıklarının azalmasına ve manyetizasyonun artmasına neden olmuştur. Isıtma ve soğutma eğrileri arasındaki termal histerezis ise Martensit fazda ortaya çıkan ikiz sınırların sürtünmesinden kaynaklanmaktadır.

Martensit faza dönüşüm sırasında artan atomik düzensizlikten dolayı elektriksel direnç artmaktadır.  $\rho$ -T eğrileri bütün numunelerin Martensitik dönüşüm sergilediğini teyit etmiştir. Artan Mo ve Cr içeriğiyle öz direnç değerleri azalmıştır. 1 T'lık harici manyetik alan altında gerçekleştirilen  $\rho$ -T ölçümlerinden manyetik alanın artırılmasının faz geçiş sıcaklıklarını düşük sıcaklıklara kaymasına neden olduğu görülmüştür.

$A_s$ - $A_f$  aralığı içindeki, altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda M-H ölçümleri yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artırılmasıyla ferromanyetik malzemelerin genel karakteristiği ile uyumlu olarak manyetizasyon azalmıştır.  $A_s$ - $A_f$  aralığında ise Martensitik dönüşümden kaynaklanan ve sıcaklık arttıkça artan Austenite oranından dolayı manyetizasyon artmıştır.

FM ve AFM etkileşimlerin birlikte bulunduğunu göstermek için Exchange Bias (EB) özellikleri araştırılmıştır. 5 K' de manyetik alan altında yapılan soğutma sonucunda elde edilen M-H eğrilerinin orijinlerindeki kayma Exchange Bias (EB) etkisinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bazı numunelerde çift kaydırılmış histerezis döngüleri de elde edilmiştir. Arrott-Plot eğrilerinden elde edilen sonuçlardan Banerjee kriteri kullanılarak faz geçişinin türü belirlenmiştir.  $A_s$ - $A_f$  aralığı dışında pozitif eğimli eğriler elde edilmiştir.  $A_s$ - $A_f$  aralığında ise düşük alanlarda negatif eğimli eğriler gözlemlenirken yüksek alanlarda eğrilerin eğimi pozitif dönmüştür. Bu sonuçlar yapısal Martensitik dönüşüme eşlik eden manyetik geçişin olduğunu göstermektedir.

Manyetokalorik özellikleri belirlemek için sıcaklığa bağlı manyetik entropi özellikleri incelenmiştir. Pozitif değere sahip manyetik entropi eğrisi ters manyetokalorik etkiye atfedilmiştir. En yüksek  $\Delta S_M$  değeri Mo katkılı numunelerde  $x=3$  numunesinde (2.70 J/kgK) Cr katkılı numunelerde ise  $y=5$  numunesinde (4.46 J/kgK) elde edilmiştir. Soğutma kapasitesi hakkında fikir veren diğer parametreler olan soğutma kapasitesi ( $RC$ ), histerezis kaybı ( $HL$ ) ve etkin soğutma kapasitesi ( $RC_{eff}$ ) değerleri de hesaplanmıştır. En

yüksek  $RC_{eff}$  değeri Mo katkılı numunelerde  $x=3$  numunesinde (19.95 J/kg) Cr katkılı numunelerde ise  $y=5$  numunesinde (13.53 J/kg) elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Mo katkılı numunelerde  $x=3$  numunesinin ve Cr katkılı numunelerde ise  $x=5$  numunesin manyetik soğutma için ideal adaylar olduğunu göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] **X. Zhang, M. Qian**, 2022. *Magnetic Shape Memory Alloys Preparation, Martensitic Transformation and Properties* <https://doi.org/10.1007/978-981-16-6336-9>.
- [2] **J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmyer**, 2009. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85600-1>.
- [3] **C. Velmurugan, V. Senthilkumar, S. Dinesh, D. Arulkirubakaran**, 2018. *Machining of NiTi-shape memory alloys-A review, Machining Science and Technology*. 22 (2018) 355–401. <https://doi.org/10.1080/10910344.2017.1365894>.
- [4] **M. Kohl, S. Reddy Y, F. Khelifaoui, B. Krevet, A. Backen, S. Fähler, T. Eichhorn, G. Jakob, A. Mecklenburg**, 2010. *Recent progress in FSMA microactuator developments, in Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd, 2010* pp.145–154. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.635.145>.
- [5] **P. Czaja, J. Przewoźnik, M. Fitta, M. Balanda, A. Chrobak, B. Kania, P. Zackiewicz, A. Wójcik, M. Szlezynger, W. Maziarz**, 2016. *Effect of ball milling and thermal treatment on exchange bias and magnetocaloric properties of Ni<sub>48</sub>Mn<sub>39.5</sub>Sn<sub>10.5</sub>Al<sub>2</sub> ribbons*, *J. Magn Mater.* 401 (2016) 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.043>.
- [6] **M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali**, 2007. *Exchange bias behavior in Ni-Mn-Sb Heusler alloys*, *Appl Phys Lett.* 91 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2772233>.
- [7] **Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao, J. Zhang**, 2007. *Observation of exchange bias in the martensitic state of Ni<sub>50</sub> Mn<sub>36</sub> Sn<sub>14</sub> Heusler alloy*, *Appl Phys Lett.* 91 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2784958>.
- [8] **D.C. Lagoudas**, 2008. *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*, Springer, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-47685-8>.
- [9] **M.A. Savi, A.S. de Paula, D.C. Lagoudas**, 2011. *Numerical investigation of an adaptive vibration absorber using shape memory alloys*, *J Intell Mater Syst Struct.* 22 (2011) 67–80. <https://doi.org/10.1177/1045389X10392612>.
- [10] **M.A. Savi, A. Paiva, C.J. de Araujo, A.S. de Paula**, 2016. *Shape memory alloys, in: Dynamics of Smart Systems and Structures: Concepts and Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 155–188. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-29982-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-29982-2_8).
- [11] **J.Ortin', A. Planes'**, 1989. *Thermodynamics Of Thermoelastic Martensitic Transformations*, 1989. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90175-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90175-2).
- [12] **DSC Measurements of Shape Memory Alloys**, 1987.
- [13] **A. Wadood**, 2016 *Brief overview on nitinol as biomaterial*, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/4173138>.
- [14] **Sabu Thomas (editor), Ajit Behera (editor), Tuan Anh Nguyen (editor)** 2022. *Nickel-Titanium Smart Hybrid Materials\_ From Micro- to Nano-structured Alloys for Emerging Applications (Micro and Nano Technolog)*.
- [15] **N. Gangil, A.N. Siddiquee, S. Maheshwari**, 2020. *Towards applications, processing and advancements in shape memory alloy and its composites*, *J Manuf Process.* 59 (2020) 205–222. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.048>.

- [16] **X. Chen, K. Liu, W. Guo, N. Gangil, A.N. Siddiquee, S. Kononov**, 2019. *The fabrication of NiTi shape memory alloy by selective laser melting: a review*, *Rapid Prototyp J.* 25 (2019) 1421–1432. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2018-0292>.
- [17] **K.F. Hane, T.W. Shield**, 1998. *Symmetry and microstructure in martensites*, *Philosophical Magazine A Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties.* 78 (1998) 1215–1252. <https://doi.org/10.1080/01418619808239984>.
- [18] **T. Yokozuka, K. Ido, R. Clark, K. Takeda, Y. Tokura**, 2014. *Reconsideration of relativistic corrections for an electron confined in a two-dimensional quantum I. Spin-orbit coupling and Rashba effect*, *JAppl Phys.* 53 (2014). <https://doi.org/10.7567/JJAP.53.031801>.
- [19] **A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V. v Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani**, 1999. *Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni<sub>2x</sub>Mn<sub>1x</sub>Ga* <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1113>.
- [20] **W.H. Wang, J.L. Chen, Z. hong Liu, G.H. Wu, W.S. Zhan**, 2002. *Thermal hysteresis and friction of phase boundary motion in ferromagnetic (formula presented) single crystals*, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.012416>.
- [21] **P.J. Brown, A.Y. Bargawi, J. Crangle, K.-U. Neumann, K.R.A. Ziebeck**, 1999. *Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa*, 1999. <http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/24/312>.
- [22] **O. Heczko, N. Lanska, O. Soderberg, K. Ullakko**, 2002. *Temperature variation of structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01087-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01087-3).
- [23] **O. Heczko, P. Švec, D. Janičkovič, K. Ullakko**, 2002. *Magnetic properties of Ni-Mn-Ga ribbon prepared by rapid solidification*, *IEEE Trans Magn.* 38 (2002) 2841–2843. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.802471>.
- [24] **C. Seguí, E. Cesari, J. Pons, V. Chernenko**, 2004. *Internal friction behaviour of Ni-MnGa*, *Materials Science and Engineering A.* 370 (2004) 481–484. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.07.008>.
- [25] **D. Soto, F.A. Hernández, H. Flores-Zúñiga, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, T. Krenke**, 2008. *Phase diagram of Fe-doped Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys*, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 77 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184103>.
- [26] **M. Acet, L. Mañosa, A. Planes**, 2011. *4 - Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys*, *Handbook of Magnetic Materials.* 19 (2011) 231–289. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(11\)19004-6](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(11)19004-6).
- [27] **A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L.E. Tanner**, 1995. *Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni&MnGa*, 1995. doi:10.1103/physrevb.51.11310.
- [28] **V.A. Chernenko, V. L'vov, J. Pons, E. Cesari**, 2003. *Superelasticity in high-temperature Ni-Mn-Ga alloys*, *J Appl Phys.* 93 (2003) 2394–2399. <https://doi.org/10.1063/1.1539532>.
- [29] **S.R. Yeduru, A. Backen, S. Fahler, L. Schultz, M. Kohl**, 2010. *Large superplastic strain in non-modulated epitaxial Ni-Mn-Ga films*, in: *Phys Procedia, Elsevier B.V.*, 2010: pp. 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.11.093>.
- [30] **T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin**, 2011.

- Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in Solid State Chemistry.* 39 (2011) 1–50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [31] **P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak**, 1984. *Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa*, *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties.* 49 (1984) 295–310. <https://doi.org/10.1080/13642817408246515>.
- [32] **Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa**, 2004. *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys*, in: *Appl Phys Lett*, 2004: pp. 4358–4360. <https://doi.org/10.1063/1.1808879>.
- [33] **T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel, E.F. Wassermann**, 2007. *Electronic aspects of the martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys*, *J Magn Magn Mater.* 310 (2007) 2788–2789. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.1139>.
- [34] **X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann**, 2006. *Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys*, *Materials Science and Engineering A.* 438–440 (2006) 911–915. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.053>.
- [35] **A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A.A. Coelho, S. Gama**, 2009. *Pressure induced magnetic and magnetocaloric properties in NiCoMnSb Heusler alloy*, *J Appl Phys.* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3208064>.
- [36] **Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, H.C. Chen, J.H. Su, C.S. Lue**, 2005. Anomalous thermal properties of the Heusler alloy Ni<sub>2+x</sub> Mn<sub>1-x</sub> Ga near the martensitic transition, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 72 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054116>.
- [37] **S. Giri, M. Patra, S. Majumdar**, 2011. *Exchange bias effect in alloys and compounds*, *Journal of Physics Condensed Matter.* 23 (2011). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/7/073201>.
- [38] **X. Zhang, H. Zhang, M. Qian, L. Geng**, 2018. *Enhanced magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn-Co alloys with two successive magnetostructural transformations*, *Sci Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26564-5>.
- [39] **V.S. Bai, T. Rajasekharan**, 1984. *Evidence Of A Critical Mn-Mn Distance For The Onset Of Ferromagnetism In Nias Type Compounds*, 1984. doi:10.1016/0304-8853(84)90311-1.
- [40] **G.Kirat**, 2019. Tezin Başlığı: Şekil Hatırlamalı Ni-X-Mn-Sn-B (X=Fe, Co Ve Cu) Şeritlerde Manyetik Alan Kaynaklı Martensit Faz Dönüşümünün İncelenmesi Ocak 2019.
- [41] **Nicola A.Spaldin**, 2010. *Magnetic Materials Fundamentals and Applicatons.*
- [42] **J. Kondo**, 1962. *Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance of Ferromagnetic Metals* 1962. <http://ptp.oxfordjournals.org/>. <https://doi.org/10.1143/PTP.27.772>.
- [43] **T. Kasuya**, 1956. *Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals* Downloaded from, 1956. <http://ptp.oxfordjournals.org/>.
- [44] **A. Barthélémy, A. Fert, M.N. Baibich, S. Hadjoudj, F. Petroff, P. Etienne, R. Cabanel, S. Lequien, F. Nguyen Van Dau, G. Creuzet**, 1990. Magnetic and transport properties of Fe/Cr superlattices (invited), *J Appl Phys.* 67 (1990) 5908–5913. <https://doi.org/10.1063/1.346013>.
- [45] **G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn**, 1988. D.-5170 Julichw, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange* DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>.

- [46] **G.A.Prinz**,1999. *Magnetoelectronics* [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00335-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00335-2).
- [47] **E.warburg** *Magnetic Materials and Applicatons* ) DOI: 10.1140/epjh/e2013-40001-9.
- [48] **P.Debye**,*Magnetoresistanceof Temperatures* DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.693>.
- [49] **W.F. Giauqub**, *A Thermodynamic Treatment Of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method Of Producing Temperatures Considerably Below Io Absolute*, <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. <https://doi.org/10.1021/ja01407a003>.
- [50] **F. Casanova I Fernández**, 2004. *Magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> alloys*.
- [51] **I. Dubenko, T. Samanta, A. Kumar Pathak, A. Kazakov, V. Prudnikov, S. Stadler, A. Granovsky, A. Zhukov, N. Ali**, 2012. *Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni-Mn-based Heusler alloys*, in: *J Magn Magn Mater*, 2012: pp. 3530–3534. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.082>.
- [52] **Y. v. Kudryavtsev, Y.P. Lee, J.Y. Rhee**, 2004. *Dependence of the optical and magneto-optical properties and electronic structures on the atomic order in Ni<sub>2</sub>MnIn Heusler alloys*, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 69 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195104>.
- [53] **A.M. Tishin**,1999. *Magnetocaloric Effect In The Vicinity Of Phase Transitions*, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(99\)12008-0](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(99)12008-0).
- [54] **V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde**, 2012. *The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: Materials and models*, *Annu Rev Mater Res.* 42 (2012) 305–342. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.
- [55] **V.K.Pecharsky,K.A.Gschneidner**,1999. *Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity*, *J Appl Phys.* 86 (1999) 565–575. <https://doi.org/10.1063/1.370767>.
- [56] **V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Y. Mudryk, D. Paudyal**, 2009. *Making the most of the magnetic and lattice entropy changes*, *J Magn Magn Mater.* 321 (2009) 3541–3547. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.013>.
- [57] **G. Wang**, 2012. *Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First-order Magnetostructural Transitions*,. <http://zagan.unizar.es>.
- [58] **K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm**, 1999. *Recent developments in magnetic refrigeration*, *Materials Science Forum.* 315–317 (1999) 69–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.315-317.69>.
- [59] **V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde**, 2018. *Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices*, *Prog Mater Sci.* 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [60] **M.E. Wood, W.H. Potter**,1985. *General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity*, 1985. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(85\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90187-0).
- [61] **H. Ucar, J.J. Ipus, V. Franco, M.E. McHenry, D.E. Laughlin**, 2012. *Overview of amorphous and nanocrystalline magnetocaloric materials operating near room temperature*, *JOM.* 64 (2012) 782–788. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0349-6>.
- [62] **E. Brück, H. Yibole, L. Zhang**, 2016. *A universal metric for ferroic energy materials*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 374 (2016). <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0303>.

- [63] **A. Planes, L. Māosa, M. Acet**, 2009. *Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys*, *Journal of Physics Condensed Matter*. 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>.
- [64] **T. Hashimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi, K. Inomata, A. Tomokiyo, H. Yayama**, 1987. *New application of complex magnetic materials to the magnetic refrigerant in an Ericsson magnetic refrigerator*, *J Appl Phys*. 62 (1987) 3873–3878. <https://doi.org/10.1063/1.339232>.
- [65] **V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner**, 1999. *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00397-2).
- [66] **V. Basso, M. Küpferling, C.P. Sasso, L. Giudici**, 2008. *A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials*, *Review of Scientific Instruments*. 79 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2940218>.
- [67] **H. Wada, Y. Tanabe**, 2001. *Giant magnetocaloric effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>*, *Appl Phys Lett*. 79 (2001) 3302–3304. <https://doi.org/10.1063/1.1419048>.
- [68] **M.D. Kuz'min**, 2007. *Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators*, *Appl Phys Lett*. 90 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2750540>.
- [69] **R.Z. Levitin, V. v Snegirev, A. v Kopylov, A.S. Lagutin B', A. Gerber**, 1997. *Magnetic method of magnetocaloric effect determination in high pulsed magnetic fields*, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00688-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00688-9).
- [70] **F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun**, 2000. *Magnetic entropy change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> alloy*, *Appl Phys Lett*. 76 (2000) 3460–3462. <https://doi.org/10.1063/1.126677>.
- [71] **F. xia Hu, B. gen Shen, J. rong Sun, G. heng Wu**, 2001. *Large magnetic entropy change in a Heusler alloy (formula presented) single crystal*, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 64 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.132412>.
- [72] **J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Martínez**, 2004. *Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys*, *in: J Magn Mater, Elsevier*, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1002>.
- [73] **J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Martínez**, 2002. *Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys*, *Phys RevB Condens Matter Phys*. 66 (2002) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.224413>.
- [74] **L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, A. Paoluzi**, 2003. *Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the Ni<sub>2.19</sub>Mn<sub>0.81</sub>Ga Heusler alloy*, *European Physical Journal B*. 32 (2003) 303–307. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00102-y>.
- [75] **M.P. Annaorazov, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, A.K. Dovletov**, 1996. *Anomalously high entropy change in FeRh alloy*, *J Appl Phys*. 79 (1996) 1689–1695. <https://doi.org/10.1063/1.360955>.
- [76] **A.E. Berkowitz, K. Takano**, 1999. *Exchange anisotropy a review* [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00453-9).
- [77] **J.N. Nogue's, I.K. Schuller**, 1999. *Exchange bias*, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2).
- [78] **C. Tsang, M. Pinarbasi, H. Santini, E. Marinero, P. Arnett, R. Olson, R. Hsiao, M. Williams, R. Payne, R. Wang, J. Moore, B. Gurney, T. Lin, R. Fontana**, 1999. 12

*Gb/in<sup>2</sup> recording demonstration with SV read heads & conventional narrow pole-tip write heads*, *IEEE Trans Magn.* 35 (1999) 689–694. <https://doi.org/10.1109/20.750629>.

- [79] **I.L. Prejbeanu, M. Kerekes, R.C. Sousa, H. Sibuet, O. Redon, B. Dieny, J.P. Nozières**, 2007. *Thermally assisted MRAM*, *Journal of Physics Condensed Matter*. 19 (2007). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/16/165218>.
- [80] **Y.T. Chen, S.U. Jen, Y.D. Yao, J.M. Wu, J.H. Liao, T.B. Wu**, 2008. *Exchange biasing observed in the Co/Ir<sub>20</sub>Mn<sub>80</sub> system*, *J Alloys Compd.* 448 (2008) 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.099>.
- [81] **J. Sort, J. Nogués, X. Amils, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró**, 1999. *Room-temperature coercivity enhancement in mechanically alloyed antiferromagnetic-ferromagnetic powders*, *Appl Phys Lett*. 75 3177–3179. <https://doi.org/10.1063/1.125269>.
- [82] **D. Weller, A. Moser**, 1999. *Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording*, *IEEE Trans Magn.* 35 (1999) 4423–4439. <https://doi.org/10.1109/20.809134>.
- [83] **M.P. Sharrock**, 2000. *Recent advances in metal particulate recording media: Toward the ultimate particle*, *IEEE Trans Magn.* 36 (2000) 2420–2425. <https://doi.org/10.1109/20.908453>.
- [84] **J.F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis**, 2002. *Spin electronics-a review*, 2002. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/35/18/201>.
- [85] **G.A. Prinz**, 1979. *Magneto-electronics*, *Science*. 282 (1998) 1660–1663. <https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1660>.
- [86] **B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri**, 1991. *Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1297>.
- [87] **S.K. Sharma**, 2018. *Exchange Bias: From Thin Film to Nanogranular and Bulk Systems*
- [88] **G. Kirat, M.A. Aksan, Y. Aydogdu**, 2019. *Magnetic field induced martensitic transition in Fe doped Ni-Mn-Sn-B shape memory ribbons*, *Intermetallics (Barking)*. 111 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106493>.
- [89] **G. Kirat, M. Ali Aksan**, 2021. *Investigation of martensitic transformation and magnetoresistance properties of Cu-substituted Ni-Mn-Sn-B melt spun ribbons*, *J Magn Mater*. 529 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167858>.
- [90] **C. Felser, A. Hirohata**, 2015. *Springer Series in Materials Science 222 Heusler Alloys Properties, Growth, Applications*, <http://www.springer.com/series/856>.
- [91] **M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali**, 2007. *Exchange bias in bulk Mn rich Ni-Mn-Sn Heusler alloys*, *J Appl Phys.* 102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2818016>.
- [92] **T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes**, 2006. *Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys*, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 73 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.174413>.
- [93] **Y. Shen, W. Sun, Z. Wei, J. Li, J. Guo, K. Wang, Y. Zhang, J. Liu**, 2020. *Influence of microstructure on elastocaloric and shape memory effects in Mn<sub>50</sub>Ni<sub>32</sub>Sn<sub>7</sub>Co<sub>11</sub> alloys*, *J Alloys Compd.* 832 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154830>.
- [94] **B. Hernando, J.L. Sánchez Llamazares, J.D. Santos, V.M. Prida, D. Baldomir, D. Serantes, R. Varga, J. González**, 2008. *Magnetocaloric effect in melt spun Ni<sub>50.3</sub>Mn<sub>35.5</sub>Sn<sub>14.4</sub> ribbons*, *Appl Phys Lett.* 92 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2904625>.

- [95] **M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, J. Jung, S.S. Stoyko, A. Mar, A. Quetz, T. Samanta, N. Ali, K.H. Chow**, 2013. *Enhancement of ferromagnetism by Cr doping in Ni-Mn-Cr-Sb Heusler alloys*, *Appl Phys Lett*. 102 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4795627>.
- [96] **J.L. Sánchez Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, C.F. Sánchez-Valdes, T. García-Fernández, C.A. Ross, C. García**, 2013. *Structural and magnetic characterization of the intermartensitic phase transition in NiMnSn Heusler alloy ribbons*, in: *J Appl Phys*, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4800836>.
- [97] **H. Zhang, M. Qian, X. Zhang, L. Wei, F. Cao, D. Xing, X. Cui, J. Sun, L. Geng**, 2016. *Martensite transformation and magnetic properties of Fe-doped Ni-Mn-Sn alloys with dual phases*, *J Alloys Compd*. 689 481–488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.282>.
- [98] **F. Chen, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, F. Chen, Z. Li, Y.X. Tong, L. Li**, 2020. *Large magnetic entropy change and refrigeration capacity around room temperature in quinary Ni<sub>41</sub>Co<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub> alloys (x= 2.0 and 2.5)*, *J Alloys Compd*. 825 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154053>.
- [99] **R. Sahoo, A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam**, 2012. *Structural, magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties in Ge doped NiMnSb Heusler alloys*, *J Magn Magn Mater*. 324 (2012) 1267–1271. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.025>.
- [100] **S.Y. Yu, L. Ma, G.D. Liu, Z.H. Liu, J.L. Chen, Z.X. Cao, G.H. Wu, B. Zhang, X.X. Zhang**, 2007. *Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys*, *Appl Phys Lett*. 90 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2748095>.
- [101] **A.B. Granovskii, V.N. Prudnikov, A.P. Kazakov, A.P. Zhukov, I.S. Dubenko**, 2012. *Determination of the normal and anomalous hall effect coefficients in ferromagnetic Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>XSix Heusler alloys at the martensitic transformation*, *Journal of experimental and Theoretical Physics* 2012. <https://doi.org/10.1134/S1063776112090051>.
- [102] **M. Blinov, A. Aryal, S. Pandey, I. Dubenko, S. Talapatra, V. Prudnikov, E. Lähderanta, S. Stadler, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, A. Granovsky, N. Ali**, 2020. *Effects of magnetic and structural phase transitions on the normal and anomalous Hall effects in Ni-Mn-In-B Heusler alloys*, *Phys Rev B*. 101(2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094423>.
- [103] **R. Sahoo, A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam**, 2012. *Structural, magnetic, magnetocaloric and magnetotransport properties in Ge doped NiMnSb Heusler alloys*, *J Magn Magn Mater*. 324 (2012) 1267–1271. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.025>.
- [104] **O. Gunnarsson, M. Calandra, J.E. Han**, 2003. *Colloquium: Saturation of electrical resistivity*, DOI:<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.1085>.
- [105] **R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida**, 2006. *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, *Nature*. 439 (2006) 957–960. <https://doi.org/10.1038/nature04493>.
- [106] **C. Biswas, R. Rawat, S.R. Barman**, 2005. *Large negative magnetoresistance in a ferromagnetic shape memory alloy: Ni<sub>2+x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ga*, *Appl Phys Lett*. 86 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1925757>.

- [107] **W. Zhu, E.K. Liu, L. Feng, X.D. Tang, J.L. Chen, G.H. Wu, H.Y. Liu, F.B. Meng, H.Z. Luo**, 2009. *Magnetic-field-induced transformation in FeMnGa alloys*, *Appl Phys Lett.* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3269590>.
- [108] **X. Wang, M. Li, J. Li, J. Deng, Y. Wang, L. Ma, D. Zhao, C. Zhen, D. Hou, E. Liu, W. Wang, G. Wu**, 2021. *Design of Mn–Mn distance for tunable spontaneous exchange bias in Heusler alloys*, *Intermetallics (Barking)*.132(2021). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107170>.
- [109] **S. Brück, J. Sort, V. Baltz, S. Suriñach, J.S. Muñoz, B. Dieny, M.D. Baró, J. Nogués**, 2005. *Exploiting length scales of exchange-bias systems to fully tailor double-shifted hysteresis loops*, *Advanced Materials.* (2005) 2978–2983. <https://doi.org/10.1002/adma.200500544>.
- [110] **B.M. Wang, Y. Liu, L. Wang, S.L. Huang, Y. Zhao, Y. Yang, H. Zhang**, 2008. *Exchange bias and its training effect in the martensitic state of bulk polycrystalline Ni<sub>49.5</sub>Mn<sub>34.5</sub>In<sub>16</sub>*, *J Appl Phys.* 104 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2973187>.
- [111] **Y.C. Zhang, F.X. Qin, D. Estevez, V. Franco, H.X. Peng**, 2020. *Structure, magnetic and magnetocaloric properties of Ni<sub>2</sub>MnGa Heusler alloy nanowires*, *J Magn Magn Mater.* 513 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167100>.
- [112] **D.H. Wang, C.L. Zhang, H.C. Xuan, Z.D. Han, J.R. Zhang, S.L. Tang, B.X. Gu, Y.W. Du**, 2007. *The study of low-field positive and negative magnetic entropy changes in Ni<sub>43</sub>Mn<sub>46-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn<sub>11</sub> alloys*, *J Appl Phys.* 102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2752140>.
- [113] **H. Zheng, W. Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, Z. Luo**, 2013. *Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys*, *Acta Mater.* 61 (2013) 4648–4656. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.035>.
- [114] **M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, J. Jung, S.S. Stoyko, A. Mar, A. Quetz, T. Samanta, N. Ali, K.H. Chow**, 2013. *Enhancement of ferromagnetism by Cr doping in Ni-Mn-Cr-Sb Heusler alloys*, *Appl Phys Lett.* 102 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4795627>.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:**

Murat AYYILDIZ

### ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans:** İnönü Üniversitesi. Fen-Edebiyat Fakültesi (2006-2011)
- **Yüksek Lisans** İnönü Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (2013-2016)
- **Doktora** İnönü Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (2019-)
- **Tezden üretilen Yayın** M.AYYILDIZ, G.KIRAT, M.A. AKSAN - Journal of Investigations on Engineering and ..., 2022 *Mo Eklenmiş NiMnSbB Alaşımlarında Manyetik Alan Kaynaklı Martensitik Dönüşüm Özelliklerinin Belirlenmesi*