

**Ni-Mn-In ALAŞIMINDA ATOMİK KOMPOZİSYONUN
MALZEMENİN KRİSTAL YAPISI VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**THE EFFECT OF ATOMIC COMPOSITION ON THE
CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES
OF Ni-Mn-In ALLOY**

SEÇİL SÖYLERİZ

Doç. Dr. BORA KALKAN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

SEÇİL SÖYLERİZ' in hazırladığı “Ni-Mn-In Alaşımında Atomik Kompozisyonun Malzemenin Kristal Yapısı ve Manyetik Özelliklerine Etkisi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

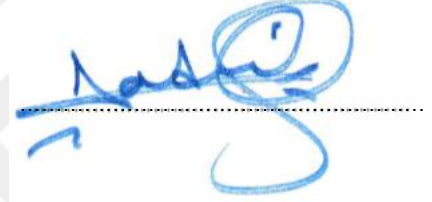
Prof. Dr. Mehmet Cankurtaran
Başkan



Doç. Dr. Bora Kalkan
Danışman



Prof. Dr. Şadan Özcan
Üye



Prof. Dr. Betül Kaynak
Üye



Prof. Dr. S. Bora Lişesivdin
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☒ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**


SEGİL SÖYLELİ

06 / 06 / 2018

ETİK

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

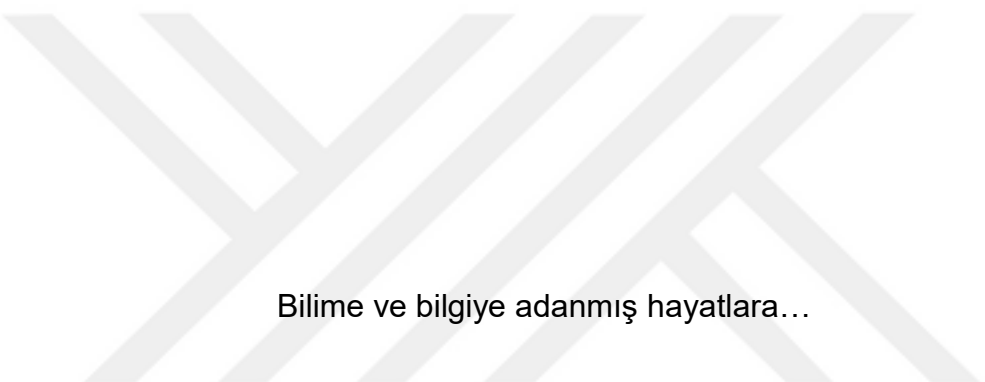
- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,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

beyan ederim.

31/ 05/ 2018



SEÇİL SÖYLERİZ



Bilime ve bilgiye adanmış hayatlara...

ÖZET

Ni-Mn-In ALAŞIMINDA ATOMİK KOMPOZİSYONUN MALZEMENİN

KRİSTAL YAPISI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNE

ETKİSİ

Seçil SÖYLERİZ

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bora KALKAN

Eş Danışman: Prof. Dr. Mehmet ACET

Mayıs 2018, 81 sayfa

Son yıllarda Ni-Mn tabanlı $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ Heusler alaşımında yeni bir manyetik özellik gözlenmiştir. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ alaşımı, 0,5-4 T aralığında manyetik alan uygulanarak, 600-750 K sıcaklıklarda tavlandığında, alaşım içinde kristal simetrisi ve manyetik özellikleri farklı olan iki fazın oluştuğu belirlenmiştir. Bu fazların oluşmasında martenzitik ve inter-martenzitik faz geçişleri etkin olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta simetrik olan kübik L_{21} yapısı sıcaklığın düşürülmesiyle simetrik olmayan tetragonal L_{10} yapısına ya da modüle 5M, 7M yapılarına dönüşür ve bu dönüşüm martenzitik faz geçişi olarak adlandırılır. Hem martenzitik faz geçişi hem de inter-martenzitik faz geçişleri Heusler alaşımlarının karakteristik özelliğidir.

Bu tez çalışmasında, $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşım sisteminde martenzitik ve inter-martenzitik faz geçişlerini deneysel olarak incelemek amacıyla, atomik konsantrasyonları

$49,39 \leq x \leq 50,26$, $32,60 \leq y \leq 42,85$ ve $7,63 \leq z \leq 17,20$ aralıklarında olan polikristal örnekler hazırlandı. Söz konusu faz geçişlerini anlamak için sıcaklığın fonksiyonu olarak x-ışını kırınımı (XRD), mıknatıslanma (M) ve elektriksel direnç (R) ölçümleri yapıldı. 110-300 K aralığında seçilen sıcaklıklarda ölçülen XRD desenlerine Rietveld yapı arıtımı uygulanarak $Ni_xMn_yIn_z$ alaşım örneklerinin kristal yapıların örgü parametreleri belirlendi. Örnekler manyetik alan altında soğutulurken (FC) ve ısıtılırken (FW) 10-380 K sıcaklık aralığında ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık (M(T)) ve direnç-sıcaklık (R(T)) eğrilerinde martenzitik faz geçişinin karakteristiği olan histerezis gözlemlendi. Bu deneysel verilerden martenzitik faz geçişinin başlangıç (M_s) ve bitiş (M_f) sıcaklıkları ile ferromanyetik (FM) – anti-ferromanyetik (AFM) faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. Histerezis eğrilerinin yorumlanmasında alaşım içinde AFM ve FM etkileşimler dikkate alındı.

M(T) ve R(T) ölçümlerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilerek, $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının faz diyagramı oluşturuldu. Bu faz diyagramında alaşımın değerlik elektronu sayısına (e/a değeri) bağlı $L1_0$, 5M, 7M yapılarını içeren bölgeler sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlendi. Yüksek sıcaklıklarda kübik yapıda olan bu alaşımlar, sıcaklığın azalmasıyla yarı-kararlı olan 5M veya 7M yapılarına dönüşürler ve sıcaklığın daha da azalmasıyla $L1_0$ tetragonal yapıya dönüşür. $Ni_xMn_yIn_z$ Heusler alaşımları için oluşturulan faz diyagramı daha önce $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ ve $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ alaşımları için literatürde yayımlanan faz diyagramları ile karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Heusler Alaşımları, Martenzit, NiMnIn, Faz Geçiş, X-ışını Kırınımı, Elektriksel direnç, Mıknatıslanma

ABSTRACT

THE EFFECT OF ATOMIC COMPOSITION ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Ni-Mn-In ALLOY

Seçil SÖYLERİZ

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Associate Prof. Bora KALKAN

Co-supervisor: Prof. Mehmet ACET

May 2018, 81 pages

Recent studies have revealed a new magnetic property in Ni-Mn based Heusler alloy, especially for the composition of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$. It has been observed that two distinct phases with different crystal symmetries and magnetic properties are formed in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ alloy when annealed in temperature range of 600-750 K under a magnetic field in the range 0,5-4 T [Formation of these magnetic and structural changes can be attributed to martensitic and inter-martensitic transitions]. The cubic structure ($L2_1$), highly symmetrical at high temperatures, turns into a non-symmetrical tetragonal $L1_0$ structure (or 5M, 7M) by lowering the temperature, and this mechanism is known as martensitic transition. The Heusler alloys can be characterized in terms of martensitic and inter-martensitic transformations.

In this study, the martensitic and inter-martensitic transformations have been investigated experimentally in polycrystalline $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alloys prepared at different constituent compositions, $49,39 \leq x \leq 50,26$, $32,60 \leq y \leq 42,85$ and $7,63 \leq z \leq 17,20$. A full understanding of martensitic and inter-martensitic transformations, and the

phases formed before and after the transition have been characterized with x-ray diffraction (XRD), resistance (R), magnetization (M) measurements as a function of temperature. Lattice parameters of crystal structure of $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ specimens was analyzed with Rietveld refinements applied to XRD patterns collected in the temperature range 110-300 K. The characteristic hysterical martensitic phase transition was observed in field-cooled and field-warmed magnetization measurements ($M(T)$) and electrical resistance measurements ($R(T)$) carried out in the temperature range 10-380 K. The martensitic start (M_s) and martensitic final (M_f) temperatures, and ferromagnetic (FM) – anti-ferromagnetic (AFM) phase transition temperatures were determined from experimental data obtained. Hysteretic phase transitions were interpreted in terms of AFM and FM interactions in the alloys.

The phase diagram of $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alloys showing the $L1_0$, 5M, 7M phases as a function of valence electron concentrations (e/a value) formed by combining the results obtained from the $M(T)$ and $R(T)$ measurements. These alloys, cubic at high temperatures, have been transformed to the 5M, 7M meta-stable states and $L1_0$ (tetragonal) structures with decreasing temperature. The phase diagram for the $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ Heusler alloy studied in this thesis was compared with the phase diagrams of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ published previously in the literature.

Keywords: Heusler Alloys, Martensite, NiMnIn , Phase Transition, X-Ray Diffraction, Electrical resistance, Magnetization

TEŞEKKÜR

Bu çalışma ERASMUS Değişim Programı tarafından kısmen desteklenmiştir.

ERASMUS Değişim Programı kapsamında, tez çalışmamda kullanılan örnekleri hazırlamak ve gerekli ölçümleri yapmak üzere, beni Duisburg-Essen Üniversitesi Deneysel Fizik Bölümü (Almanya) AG FARLE grubuna kabul eden Prof. Dr. Michael Farle'ye ve araştırma grubuna,

Bu tez kapsamında planlanan deneysel çalışmaları yapabilmem için Duisburg-Essen Üniversitesi Fizik Bölümündeki laboratuvarında bulunan tüm deneysel olanakları kullanmamı sağlayan, engin bilgi birikimiyle bilimsel bakış açımının gelişmesine yardımcı olan tez eş-danışmanım Prof. Dr. Mehmet Acet'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan ve deney sistemlerini daha iyi anlamamı sağlayan Michael Vennemann'a ve deneysel verilerin değerlendirilmesinde yardımlarını gördüğüm Dr. Aslı Çakır'a (Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi) çok teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında yaptığı bilimsel katkılardan dolayı Prof. Dr. Mehmet Cankurtaran'a,

Tez çalışmam esnasında bana her konuda yol gösteren, yardımlarını hiç esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Bora Kalkan'a,

Yüksek lisans eğitimim süresinde beni candan destekleyen başta annem, babam ve kız kardeşim olmak üzere, Selver Sisli, Yasemin Sisli ve Sevim Bostan'a,

Çalışmalarımda bana yardımcı olan kıymetli arkadaşım Reza Pourghaffari'ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	viii
ŞEKİLLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Heusler Alaşımlarının Kristal Yapısı	4
2.2. Martenzit-Ostenit Faz Geçişi	5
2.3. Heusler Alaşımlarında Şekil Hafıza Etkisi	9
2.4. Martenzitik Faz Geçişi Sırasında Oluşan Modüle Yapılar	11
2.5. Heusler Alaşımlarının Faz Diyagramı	12
2.6. Kabuk Ferromanyetizması	14
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	16
3.1. Örnek Hazırlama	16
3.2. X-ışını Kırınımı Ölçümleri	17
3.3. Mıknatıslanma Ölçümleri	21
3.4. Elektriksel Direnç Ölçümleri	22
4. DENEYSEL SONUÇLAR	24
4.1. X-ışını Kırınımı Ölçümleri	24
4.1.1. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ($e/a=8,18$) örneği	25
4.1.2. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ ($e/a=8,10$) örneği	27
4.1.3. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ($e/a=7,89$) örneği	31
4.1.4. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ($e/a=7,87$) örneği	36
4.1.5. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ ($e/a=7,84$) örneği	40
4.1.6. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ ($e/a=7,82$) örneği	46
4.2. Mıknatıslanma Ölçümleri	53
4.2.2. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ ($e/a=8,10$) örneği	54
4.2.3. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ($e/a=7,89$) örneği	55
4.2.4. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ($e/a=7,87$) örneği	58
4.2.5. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ ($e/a=7,84$) örneği	60

4.2.6. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ ($e/a=7,82$) örneği	62
4.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri	64
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
KAYNAKLAR.....	76
EK-1	80
ÖZGEÇMİŞ	81



ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Hazırlanan $Ni_xMn_yIn_z$ Heusler alaşımları ve bu alaşımların e/a değerleri.	17
Çizelge 4.1. Rietveld arıtımında kullanılan fazlara ait yapısal bilgiler.	24
Çizelge 4.2. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ alaşımında tetragonal fazın ($L1_0$) örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi.....	27
Çizelge 4.3. $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ alaşımında 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 118 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 300 K'e ısıtıldı.....	30
Çizelge 4.4. $Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımında 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 110K'e soğutulduktan sonrası tekrar 220 K'e ısıtıldı.....	35
Çizelge 4.5. $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$ alaşımında $L2_1$ ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 115 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 260 K'e ısıtıldı.....	39
Çizelge 4.6. $Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ alaşımında $L2_1$ kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapıların örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 115 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 220 K'e ısıtıldı.....	45
Çizelge 4.7. $Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20}$ alaşımında $L2_1$ kübik yapı ile 7M ve 5M modüle yapılarının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 125 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 250 K'e ısıtıldı.....	52

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Tam Heusler alaşımasının birim hücresi.	4
Şekil 2.2. Sıcaklığa bağlı martenzit-ostenit faz geçişinin şematik çizimi: martenzit başlangıç (M_s) ve martenzit bitiş (M_F), ostenit başlangıç (A_s) ve ostenit bitiş (A_F) sıcaklık değerleri işaretlenmiştir.	5
Şekil 2.3. Martenzitik faz geçişinde martenzit ve ostenit fazların Gibbs serbest enerjileri (şematik gösterimi).....	6
Şekil 2.4. Martenzit-ostenit faz geçişinde çekirdeklenme ve büyümenin şematik olarak gösterimi [23].	7
Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik yapıdan cisim merkezli tetragonal yapıya Bain dönüşümü.....	8
Şekil 2.6. α açılı yönelimle habit düzlemi ya da kayma düzlemi oluşturan Bain dönüşümleri.....	9
Şekil 2.7. Heusler alaşımlarının teknik özellikleri.....	10
Şekil 2.8. Manyetik şekil hafıza etkisi [30].	11
Şekil 2.9. Stokiyometrik Ni_2MnGa Heusler alaşımı için ostenit (L_{21}) yapısı ve modüle olmayan tetragonal (L_{10}) yapısı (a , a' ve c örgü parametreleridir) [30].	12
Şekil 2.10. $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ ($Z=Ga, In, Sn$) alaşımlarının kübik birim hücresi (L_{21}), tetragonal birim hücresi (L_{10}), tetragonal hücrenin üstten görünüşü ve tetragonal yapıdan oluşan 5M ve 7M modüle yapıları [22].	13
Şekil 2.11. (a) $NiMnGa$ ve (b) $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ Heusler alaşımlarının faz diyagramları [13].	14
Şekil 2.12. Kabuk-ferromanyetizma modeli [15]: (a) Dış manyetik alan yokken, (b) dış manyetik alan varken ve (c) dış manyetik alan ters çevrildiğinde	15
Şekil 3.1. Bir $Ni_xMn_yIn_z$ alaışımının (a) yığın ve (b) toz örnekleri.	18
Şekil 3.2. (a) Oda sıcaklığında ve (b) farklı sıcaklıklarda ölçüm yapan XRD cihazları.	18
Şekil 3.4. Bu çalışmada kullanılan SQUID sistemi.	22
Şekil 3.5. (a) Direnç ölçümleri için kullanılan örneklerin geometrisi ve (b) fotoğrafı.	23
Şekil 4.1. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{10} yapısı. X-ışını saçılma şiddeti keyfi birimde (k. b.) verilmiştir.	25
Şekil 4.2. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ örneğinde 240 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{10} yapısı.	26
Şekil 4.3. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ örneğinde 120 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{10} yapısı.	26

Şekil 4.4. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	28
Şekil 4.5. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 221 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	28
Şekil 4.6. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 174 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	29
Şekil 4.7. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 118 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	29
Şekil 4.8. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneği 118 K'e soğutulduktan sonra yeniden 300 K'e ısıtıldığında ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	30
Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımına ait 7M modüle yapısının birim hücre parametreleri Çizelge 4.3' te verildi.	30
Şekil 4.9. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında 7M yapısının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.	31
Şekil 4.10. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	32
Şekil 4.11. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	32
Şekil 4.12. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	33
Şekil 4.13. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 110 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	33
Şekil 4.14. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneği 110 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	34
Şekil 4.15. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneği 110 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.....	34
Şekil 4.16. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında 7M yapısının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.	35
Şekil 4.17. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L2_1 yapısı.	37
Şekil 4.18. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L2_1 ve 7M modüle yapısı.....	37
Şekil 4.19. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneğinde 115 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L2_1 ve 7M modüle yapısı.....	38

Şekil 4.20. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} ve 7M modüle yapısı.	38
Şekil 4.21. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 260 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} yapısı.	39
Şekil 4.22. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında L_{21} kübik yapı ve 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.	40
Şekil 4.23. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} yapısı.	41
Şekil 4.24. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve L_{21} yapıları.	42
Şekil 4.25. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	42
Şekil 4.26. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 115 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	43
Şekil 4.27. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	43
Şekil 4.28. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	44
Şekil 4.29. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımlarında L_{21} kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.	45
Şekil 4.30. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} yapısı.	47
Şekil 4.31. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 240 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	47
Şekil 4.32. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 200 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	48
Şekil 4.33. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 150 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	48
Şekil 4.34. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 125 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	49
Şekil 4.35. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 150 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	49
Şekil 4.36. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 200 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.	50

Şekil 4.37. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 250 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.....	50
Şekil 4.38. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımında L_{21} kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 4.39. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımında ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.	54
Şekil 4.40. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.	55
Şekil 4.41. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.	56
Şekil 4.42. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.	59
Şekil 4.43. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulayarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.....	61
Şekil 4.44. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.	63
Şekil 4.45. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.....	65
Şekil 4.46. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.....	66
Şekil 4.47. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Siyah oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir....	67
Şekil 4.48. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Siyah oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir....	68
Şekil 5.1. Jahn-Teller etkisi. Z birim hücrenin eksenini, yatay çizgiler enerji düzeylerini gösterir.	70
Şekil 5.2. $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımlarında martenzitik faz geçişi başlangıç sıcaklığının (M_s) e/a değeriyle değişimi.....	72
Şekil 5.3. $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımının manyetik ve yapısal faz diyagramı. Düşey mavi çizgiler fazları birbirinden ayırır [16].....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

T_C^M	Martenzit Fazın Curie Sıcaklığı
T_C^A	Ostenit Fazın Curie Sıcaklığı
A_s	Ostenit Fazın Başlama Sıcaklığı
A_f	Ostenit Fazın Bitiş Sıcaklığı
M_s	Martenzit Fazın Başlama Sıcaklığı
M_f	Martenzit Fazın Bitiş Sıcaklığı
H	Dış Manyetik Alan
L_{21}	Kübik Yapı
L_{10}	Tetragonal Yapı
$7M$	7M Modüle Yapısı
$5M$	5M Modüle Yapısı
e/a	Değerlik Elektron Sayısı

Kısaltmalar

AFM	Anti-ferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
XRD	X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
SQUID	Süper İletken Kuantum Girişim Cihazı (Super Conducting Quantum Interference Device Magnetometer)
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (Energy Dispersive X-Ray Analysis)
ymk	Yüzey Merkezli Kübik
cmt	Cisim Merkezli Tetragonal
ZFC	Manyetik Alan Yokken Soğutma (Zero Field Cooling)
FC	Manyetik Alan Altında Soğutma (Field Cooling)
FW	Manyetik Alan Altında Isıtma (Field Warming)
M(T)	Sıcaklığa Bağlı Mıknatıslanma
R(T)	Sıcaklığa Bağlı Direnç

1. GİRİŞ

Martenzitik faz dönüşümleri ilk olarak 1864 yılında Sorby [1, 2], sonra 1866 yılında Tschernoff [1] ve 1878 yılında Martens [3] tarafından bazı demir bazlı alaşımlarda gözlenmiştir. Martens'in tanımına benzer bir gözlem 1895 yılında Osmond tarafından yapılmış [4] ve ürün faza "*martenzit (martensite)*", yüksek sıcaklıktaki faza (ana faz) "*ostenit (austenite)*" ve olaya da "*martenzitik faz geçişi*" adı verilmiştir.

Martenzitik faz dönüşümü metal veya alaşım ana fazda (ostenit faz) iken, sıcaklık ve zor etkisinin ayrı ayrı veya birlikte uygulanmasıyla meydana gelir. Martenzitik faz dönüşümü bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya dönüşüm olmasına rağmen, dönüşüm öncesi faz olan ana fazda atomların yakın komşulukları, dönüşüm sonrası martenzitik fazda aynı kalır. Başka bir ifadeyle, birinci derece yapısal değişim olan bu dönüşüm difüzyonsuzdur [5]. Yani, dönüşüm esnasında ana fazdaki atomik düzen aynen ürün faz olan martenzit faza aktarılır, malzemenin kompozisyonu değişmez. Difüzyonsuz faz dönüşümleri, genel olarak, yüksek sıcaklıkta kararlı bir kristal yapıda bulunan malzemenin, sıcaklığın düşürülmesiyle daha düşük simetrlili bir kristal yapıyı tercih etmesi şeklinde tanımlanabilir [6]. Martenzit fazdaki malzeme, sıcaklığın tekrar artırılmasıyla ana ostenit faza geri dönüşür ki, bu durum martenzitik faz geçişlerinin tersinir olduğunu gösterir [7, 8]. Martenzitik faz geçişleri termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olarak iki gruba ayrılabilir [7]. Termoelastik martenzitik dönüşüm gösteren malzemeler, aynı zamanda, şekil hafıza etkisinin (shape memory effect) açıklanmasında da önemli rol oynarlar. Şekil hafıza etkisi, sıcaklığın değişmesi veya zor etkisiyle malzemenin şeklini değiştirmesi; bu değişime neden olan dış etkenlerin tekrar eski değerine dönmesiyle, malzemenin orijinal şeklini almasına denir [9].

Manyetik şekil hafıza etkisinin gözlemlendiği malzeme gruplarından biri Heusler alaşımlarıdır [10]. Manyetik şekil hafıza etkisi sayesinde Heusler alaşımları teknolojiye birçok alanda kullanılmaktadır [7-10]. Bu alaşım grubunun önemli bir ailesi de Ni-Mn tabanlı alaşımlardır [6]. Bu aile içinde manyetik şekil hafıza etkisi ilk olarak Ni₂MnGa (2:1:1 kompozisyonu) alaşımında gözlenmiştir [6, 11]. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımları yüksek sıcaklıktaki kübik ostenit fazdan, düşük sıcaklıktaki daha düşük kristal simetrisine sahip (tetragonal) martenzit faza geçiş yaparlar [6]. Kübik ostenit faz uzun erimli ferromanyetik (FM), tetragonal martenzit faz ise kısa erimli sınırlı anti-ferromanyetik (AFM) özellik gösterirler [12]. Ancak, anılan bu özellikler

son derece dar bir kompozisyon aralığına sahip örneklerde gözlenebilmektedir; ayrıca bu alaşım kırılıgandır, üretimi zor ve maliyetlidir [13]. Ni_2MnGa alaşımlarının bu dezavantajları, teknolojik uygulamalarda zorluklara neden olmuş ve araştırmacılar diğer Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarına yönelmişlerdir.

Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarında yapısal ve manyetik faz dönüşümlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için, araştırmacılar diğer IIIA ve VA grubu elementleri içeren benzer sistemleri incelemişlerdir. Son on yıllık süre içinde çalışılan benzer bir sistem de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ kompozisyonuna sahip Heusler alaşımlarıdır [14-16]. Bu alaşımların faz geçişi sıcaklıkları ile ostenit ve martenzit fazlarının manyetik özellikleri kompozisyona bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu alaşımlarda değerlik elektronu sayısı yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Alaşımdaki değerlik elektronu sayısı olarak bilinen e/a değeri, Ni ve Mn atomları için 3d ve 4s elektronlarının toplamının, In atomu için 5p ve 5s elektronlarının toplamının bu elementlerin alaşım kompozisyonundaki ağırlıkça yüzdeleriyle çarpımları toplanarak hesaplanmaktadır. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ alaşımlarında ($5 \leq x \leq 16$) gözlenen yapısal faz dönüşümünün geçiş sıcaklığı azalan In miktarıyla artış göstermektedir [16]. Daha dar bir kompozisyon aralığında ($15 \leq x \leq 16$) ise, hem ostenit ve hem de martenzit fazlar ferromanyetik özellik gösterirler [16].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ Heusler alaşımında yeni bir manyetik özellik keşfedilmiştir. Bu alaşım 0,5-4 T aralığında yüksek manyetik alan altında, 600-750 K sıcaklıklarda tavlandığında alaşım içinde kristal simetrileri ve manyetik özellikleri farklı olan iki fazın oluştuğu gözlenmiştir [15]. Isıl işlem sonrasında oluşan birikinti fazın ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$) kübik ostenit fazda ve paramanyetik (PM) özelliğe sahip olduğu; birikinti fazın etrafını sarmalayan fazın (matris faz) ise tetragonal yapıda $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (NiMn) olduğu ve anti-ferromanyetik (AFM) özellik gösterdiği belirlenmiştir [15]. Sarmal fazın AFM özelliği yaklaşık 600 K'e kadar kararlıdır ve ısıl işlem sırasında uygulanan manyetik alanın yönü terslense bile AFM özellik sürmektedir. Bu davranış literatüre kabuk-ferromanyetizması (shell-ferromagnetism) olarak geçmiştir [15]. Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımlarında gözlenen kabuk ferromanyetizması henüz $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımlarının farklı kompozisyonları için araştırılmamıştır ve bilim insanları için önemli bir çalışma alanı potansiyeline sahiptir.

Bu tezde $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımları dar bir kompozisyon aralığında sistematik olarak çalışıldı. Atomik kompozisyonları $49,39 \leq x \leq 50,26$, $32,60 \leq y \leq 42,85$ ve $7,63 \leq z \leq 17,20$ aralığında olan alaşım örnekleri hazırlandı. Hazırlanan Heusler alaşımlarının içerdiği fazlar, faz kararlılıkları, faz geçişleri ve her fazın manyetik özelliği deneysel olarak incelendi. Alaşımda fazların belirlenmesi ve bunların kristal yapılarının tayini farklı sıcaklıklarda yapılan x-ışını toz kırınım (XRD) deneyleriyle gerçekleştirildi. $Ni_xMn_yIn_z$ alaşım örnekleri için elde edilen XRD desenlerine Jana2006 programı kullanılarak Rietveld arıtımı uygulandı. Arıtım sonucunda örneklerin modüle ve modüle olmayan yapısına bakılarak, malzemelerin kristal yapısı ve birim hücre parametreleri belirlendi. Alaşımların manyetik özellikleri, süper iletken kuantum girişim cihazı (SQUID) kullanılarak, sıcaklığın fonksiyonu olarak yapılan mıknatıslanma ölçümleriyle belirlendi. Bu amaçla manyetik alan altında soğutma (field cooling, FC), alan altında ısıtma (field warming, FW) ve alan yokken soğutma (zero field cooling, ZFC) M(T) eğrilerinden yararlanıldı. Martenzitik faz geçişlerini daha iyi anlayabilmek için elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi ölçüldü.

Bu tezin amaçlarından biri de, fonksiyonel $Ni_{50}MnIn$ Heusler alaşımlarının martenzitik ve inter-martenzitik geçişleri çalışılarak faz diyagramının oluşturulmasıdır. Heusler alaşımlarında, özellikle, martenzitik ve inter-martenzitik (martenzitik fazlar arası) faz geçişlerini anlayarak, sıcaklığa bağlı faz diyagramları oluşturuldu. Ni-Mn-Ga ve Ni-Mn-Sn Heusler alaşımlarında daha önce benzer çalışmalar yapılmıştır [17]. Bu tez kapsamında Ni-Mn-In Heusler alaşımları için elde edilen sonuçlar kullanılarak, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Ga ve Ni-Mn-Sn Heusler alaşımlarının faz diyagramları karşılaştırıldı.

Bundan sonraki bölümde gerekli kuramsal bilgiler sunuldu. nc bölümde örneklerin hazırlanması ve faz diyagramını oluşturabilmek için kullanılan XRD, mıknatıslanma ve elektriksel direnç lme yöntemleri kısaca anlatıldı.

Dördüncü bölümde, sırasıyla, XRD ölçümlerinden elde edilen şiddet = $f(2\theta)$ verilerinin Rietveld arıtları, 5mT ve 5T manyetik alan altında sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülen mıknatıslanma eğrileri ve elektriksel direnç eğrileri verildi.

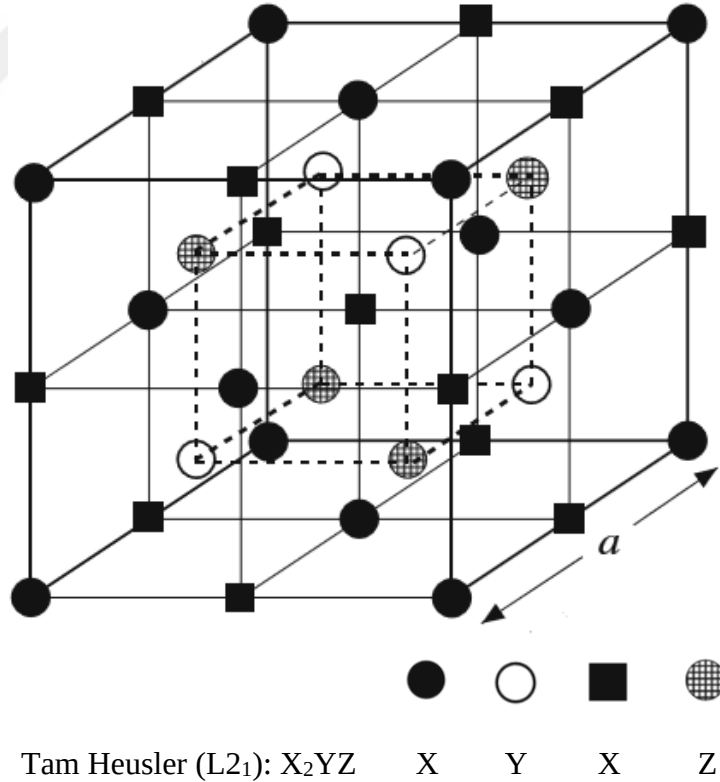
Son bölümde sonuçlar tartışıldı. Burada Rietveld arıtları, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülen mıknatıslanma ve elektriksel direnç eğrilerinden elde edilen sonuçlar bir araya getirilerek $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının faz diyagramı oluşturuldu.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Heusler Alaşımlarının Kristal Yapısı

Heusler alaşımların tarihi Friedrich Heusler'in 1903 yılında ferromanyetik olan Cu-Mn-Al alaşımını keşfetmesiyle başlamıştır [10]. Bu nedenle, söz konusu alaşımlar Friedrich Heusler'in soyadıyla anılmaktadır. Daha sonra yapılan çalışmalar, Mn temelli Heusler alaşımlarında manyetik özelliklerin Mn-Mn atomlarının etkileşmesine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Alaşımda Mn atomunun en yakın komşuluğuna bağlı olarak hem ferromanyetizma (FM) hem de anti-ferromanyetizma (AFM) meydana gelmektedir [18].

Heusler alaşımları, yarı Heusler alaşımları ve tam Heusler alaşımları olmak üzere ikiye ayrılır ve sırasıyla XYZ, X_2YZ stokiyometrisiyle gösterilirler. Burada X ve Y geçiş elementleri, Z ise periyodik cetvelde III veya V grup elementidir (Z: Ga, Sb, Sn, In). Tam Heusler alaşımları (X_2YZ) kübik L_{21} yapısında kristalleşir (Şekil 2.1) [19].



Şekil 2.1. Tam Heusler alaşımlarının birim hücresi.

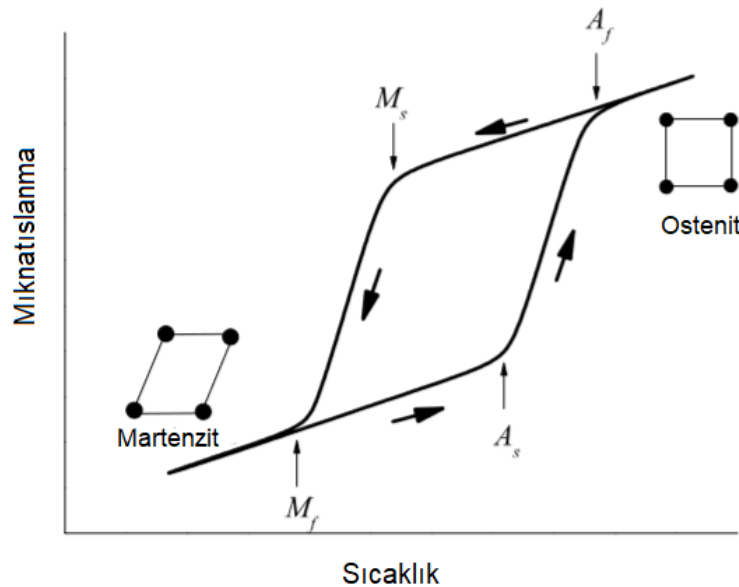
Tam Heusler alaşımların birim hücresinde, X atomu (0,0,0) ve (1/2,1/2,1/2), Y atomu (1/4,1/4,1/4) ve Z atomu (3/4,3/4,3/4) konumlarında bulunurlar (Şekil 2.1).

Tam Heusler alaşımlarının birim hücresi referans alındığında, Ni-Mn-In alaşımında atomların örgü noktalarına yerleşimleri şu şekilde olmaktadır: 8 tane cisim merkezli kübik (cmk) hücre vardır, bu kübik sistemde köşelere Ni atomları, Mn ve In atomları 8 tane cmk hücresinin ortasında yan yana gelecek şekilde yerleşirler. Bu durumda $Ni_xMn_yIn_z$ birim hücresinde toplamda 16 atom bulunmaktadır (Şekil 2.1).

2.2. Martenzit-Ostenit Faz Geçişi

Heusler alaşımlarına olan ilgi, Ni_2MnGa alaşımının ferromanyetik özelliğine ek olarak martenzitik faz dönüşümü sergilediğinin keşfedilmesiyle daha da artmıştır [20, 21]. Ni-Mn temelli Heusler alaşımları, yüksek sıcaklıktaki kübik ($L2_1$) ostenit fazdan düşük sıcaklıktaki düşük simetrlili tetragonal ($L1_0$) (veya 5M, 7M modülasyonlu) martenzit faza geçiş yaparlar [22].

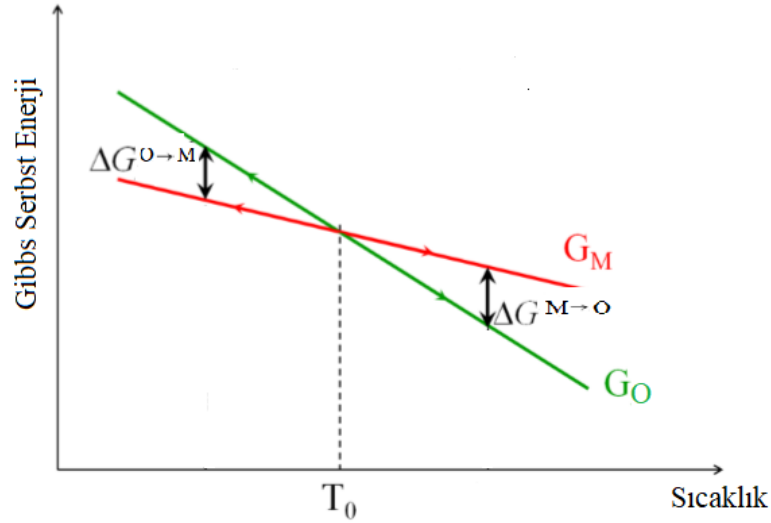
Martenzitik faz geçişi belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Martenzitik faz geçişinin karakteristik özelliği Şekil 2.2'deki gibi histerezis şeklindedir. Yüksek sıcaklıkta kübik ostenit yapıda olan malzemenin soğutulmasıyla M_s sıcaklığında tetragonal martenzit yapı oluşmaya başlar, sıcaklığın daha da düşürülmesiyle M_f sıcaklığında martenzit yapı oluşur.



Şekil 2.2. Sıcaklığa bağlı martenzit-ostenit faz geçişinin şematik çizimi: martenzit başlangıç (M_s) ve martenzit bitiş (M_f), ostenit başlangıç (A_s) ve ostenit bitiş (A_f) sıcaklık değerleri işaretlenmiştir.

Bu durumda olan malzeme ısıtıldığında A_S sıcaklığında ostenit yapı oluşmaya başlar, daha yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise histerezis tamamlanarak A_F sıcaklığında tamamen kübik yapıya geçiş olur.

Birinci derece yapısal değişim olan martenzitik faz dönüşümü difüzyonsuzdur [5]. Difüzyonsuz faz geçişinin (ostenit→martenzit ya da martenzit→ostenit faz geçişi) ana mekanizması çekirdeklenmenin oluşarak büyümesini içerir. Bu çekirdeklenmenin itici gücü ostenit (O) ve martenzit (M) fazları arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkıdır ($\Delta G^{O \rightarrow M}$ ve $\Delta G^{M \rightarrow O}$). Martenzit ve ostenit fazlar için Gibbs serbest enerjilerinin sıcaklıkla değişimi $\Delta G^{O \rightarrow M}$ ve $\Delta G^{M \rightarrow O}$ Şekil 2.3.'de görülmektedir. Bir T_0 sıcaklığında martenzit ve ostenit fazlar ısısal dengededir (yani, bu iki fazın Gibbs serbest enerjileri eşittir). Sıcaklığın artması ya da azalması durumunda ısısal denge durumundan uzaklaşılır. $T < T_0$ bölgesinde sistem aşırı soğumuş durumdadır: martenzitik faz büyür ve ana faz olarak kararlı duruma gelir. $T > T_0$ bölgesinde ise sistem aşırı ısınmış durumdadır: ostenit faz büyür ve bu ana faz olarak kararlı duruma gelir.



Şekil 2.3. Martenzitik faz geçişinde martenzit ve ostenit fazların Gibbs serbest enerjileri (şematik gösterimi).

İlk çekirdeklenme ve sonrasında çekirdeklenmenin büyümesi termodinamik bir modeldir. Bu modelde sistemin toplam enerjisi Gibbs serbest enerjisi (ΔG) olarak tanımlanır ve sistem bu enerjiyi en düşük seviyede (minimumda) tutar [23]. Sistemin toplam Gibbs serbest enerjisi, oluşan yeni fazın hacminin Gibbs serbest enerjisi (ΔG_V) ile yüzeyinin Gibbs serbest enerjisinin (ΔG_S) toplamına eşittir:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S . \quad (2.1)$$

Burada

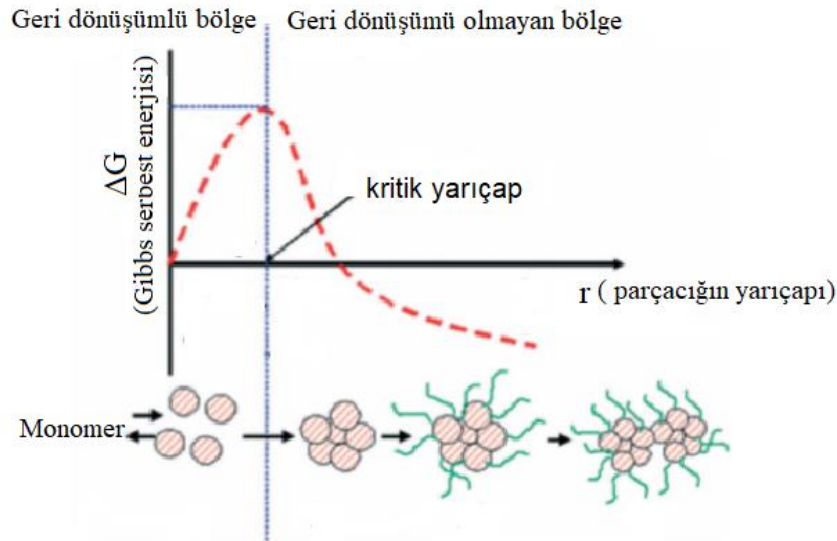
$$\Delta G_V \approx -(4/3) \pi r^3 , \quad (2.2)$$

$$\Delta G_S \approx 4 \pi r^2 , \quad (2.3)$$

$$\Delta G \approx -(4/3) \pi r^3 + 4 \pi r^2 . \quad (2.4)$$

Oluşan yeni fazın hacminin ve yüzeyinin serbest enerjileri, sırasıyla, bu yeni fazın hacmi ve yüzeyi ile orantılıdır (Eş. 2.2 ve 2.3). Bu bağıntılarda r sistem geri dönüşümlü bölgede ise oluşan çekirdeğin yarıçapı, sistem geri dönüşümü olmayan bölgede ise büyüyen çekirdeğin yarıçapı olarak tanımlanır.

Toplam Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) yarıçap (r) ile değişimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Faz dönüşümünde monomer'den çekirdek oluşumuna kadar geçen süreçte parçacıkların yüzey alanının hacmine oranı büyük olduğundan, toplam serbest enerji r^2 ile orantılı olarak artar. Serbest enerjinin r^2 ile orantılı olduğu bu bölge geri dönüşümlü bölge olarak adlandırılır ve çekirdeğin oluşma sürecidir [23].



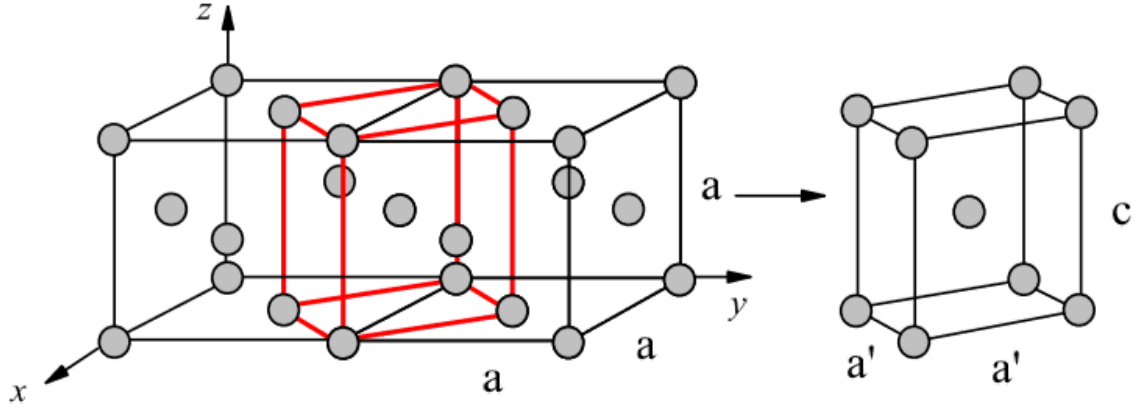
Şekil 2.4. Martenzit-ostenit faz geçişinde çekirdeklenme ve büyümenin şematik olarak gösterimi [23].

Parçacığın boyutu bir kritik yarıçapa ulaştığında (bu aynı zamanda kritik serbest enerji demektir), hacim yüzey alanına göre daha baskın olur ve ΔG niceliği $-r^3$ ile orantılıdır; bu bölge geri dönüşümsüz bölgedir ve oluşan çekirdeğin büyüdüğü süreçtir.

Bazı durumlarda martenzitik faz dönüşümüne hacim değişikliği de eşlik eder, ki bu dönüşümler örgünün bozulmasına ve örgüde gerilmelere neden olur. Bu bozulmalar Bain dönüşümü (Bain bozulması) olarak adlandırılır ve örgü yapısını bir formdan

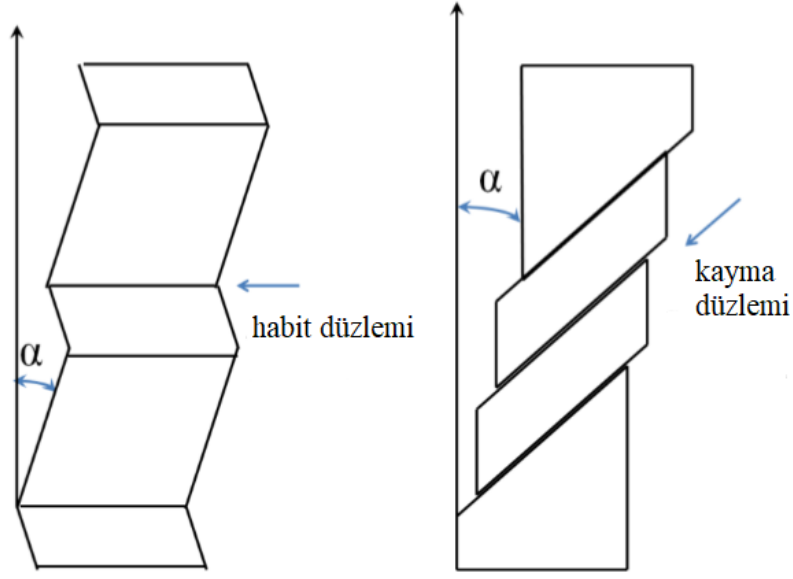
başka bir forma dönüştürür. Basit Bain dönüşümünde (Şekil 2.5) yüzey merkezli kübik yapıdan (ymk) cisim merkezli tetragonal (cmt) yapıya geçiş olur.

Bain dönüşümü esnasında birim hücrenin z eksenı boyunca olan örgü parametrelerinde yaklaşık %20 kısalma olurken, x ve y eksenlerine paralel olan örgü parametrelerinde yaklaşık %12 uzama olur. Bain dönüşümü olurken yapıda örgü bozulmaları ve gerilme meydana gelir [24].



Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik yapıdan cisim merkezli tetragonal yapıya Bain dönüşümü.

Bain dönüşümüne benzer bir dönüşüm, Heusler alaşımlarında kübik ostenit ($L2_1$) fazdan tetragonal martenzit ($L1_0$) faza geçerken meydana gelir. Martenzitik faz dönüşümü esnasında kübik fazdan tetragonal faza geçişte hacim değişikliği meydana gelir, hacim değişikliği olduğundan alaşım kendini daha düşük enerjide tutmak ister. Daha düşük enerjili durumu oluşturmak için birim hücreler yapısını bozmadan yönelimlerini değiştirirler [25]. İki farklı yönelimdeki birim hücreleri birbirinden ayıran düzleme “habit düzlemi” denir (Şekil 2.6). Düşük enerjili durumu oluşturmak için alaşım ya habit düzlemleriyle ikiz düzlemler oluşturur ya da kristalografik düzlemlerde kayma meydana gelir [25].

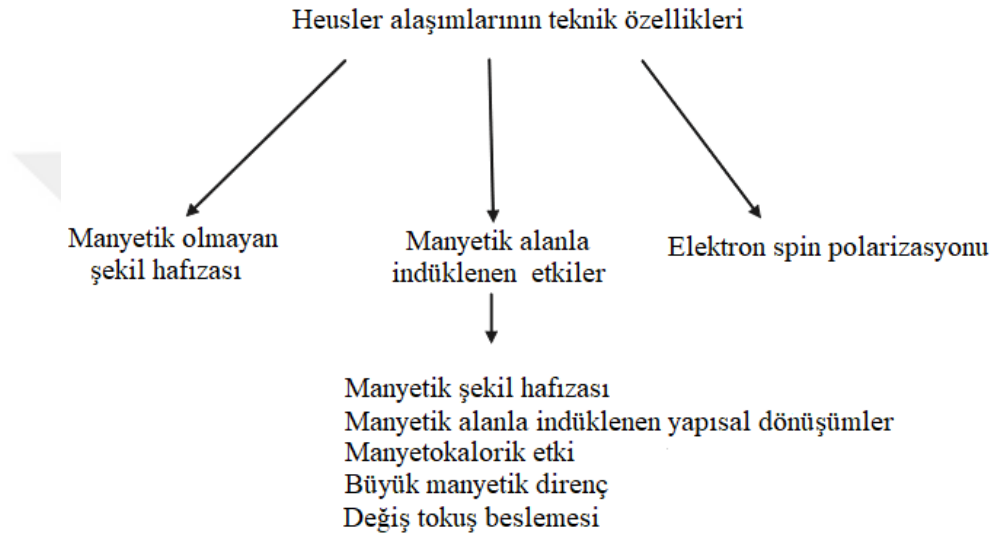


Şekil 2.6. α açılı yönelimle habit düzlemi ya da kayma düzlemi oluşturan Bain dönüşümleri.

2.3. Heusler Alaşımlarında Şekil Hafıza Etkisi

Şekil hafıza etkisi (shape memory effect), sıcaklığın değişmesi ya da zor etkisiyle malzemenin şeklini değiştirmesi; bu değişime neden olan dış etkenin eski değerine dönmesiyle, malzemenin orijinal şeklini almasına denir [9]. Bozulmadan önceki orijinal haline dönebilen malzemeler şekil hafızalı olarak bilinirler ve şekil hafızalı malzemeler (shape memory materials) olarak adlandırılırlar. Şekil hafızalı malzemelerin sensör gibi pratik uygulamalarda kullanılmaya başlanmasından beri, akıllı malzemeler (smart materials) dikkat çekmeye başlamıştır. Şekil hafızalı alaşımların bu özelliklerinin altında yatan neden ise yapısal (martenzitik) faz geçişidir. 1951 yılında Au-Cd alaşımında şekil hafıza özelliği keşfedildiğinden [9] beri, bu özelliğe sahip çeşitli malzemeler bulundu, bunların arasından 1963 yılında bulunan Ni-Ti alaşımları en çok çalışılan malzemedir [26]. Şekil hafızalı alaşımlar böylelikle bilimsel literatürde geniş yer tutmaya başlamıştır. Şekil hafıza etkisi gösteren Ni_2MnGa alaşımının keşfedilmesinden sonra araştırmalar daha da genişletilmiş ve Ni-Mn temelli diğer Heusler alaşımlarının da benzer özellikler gösterebileceği düşünülmüştür. Stokiyometrik olmayan uygun kompozisyondaki Ni-Mn temelli Heusler alaşımlarının martenzitik faz geçişi yaptığı bilinmektedir [13-16]. Martenzitik faz geçişinin varlığı bu tür alaşımlarda manyetokalorik etki (magnetocaloric effect) ve manyetik şekil hafıza etkisi (magnetic shape memory effect) gibi birçok etkinin ortaya çıkmasına neden olur [27].

Heusler alaşımlarının bazı teknik özellikleri 3 ana grupta incelenmektedir (Şekil 2.7). Birinci grupta manyetik olmayan Heusler alaşımları yer alır. Yüksek sıcaklıkta ostenit fazda bulunan alaşım düşük sıcaklıklarda martenzit faza dönüşür, martenzit fazda zor uygulanarak deforme edilen örnek yüksek sıcaklığa ısıtıldığında ostenit faza geçer ve orijinal şeklini alır. Bu faz dönüşümüne *manyetik olmayan şekil hafıza etkisi* (non-magnetic shape memory effect) denir [28-29]. Martenzit fazdaki alaşım, sıcaklığın artırılmasıyla ana faz olan ostenit yapıya geri dönüşür; bu bulgu martenzitik dönüşümlerin tersinir olduğunu gösterir [30, 31].

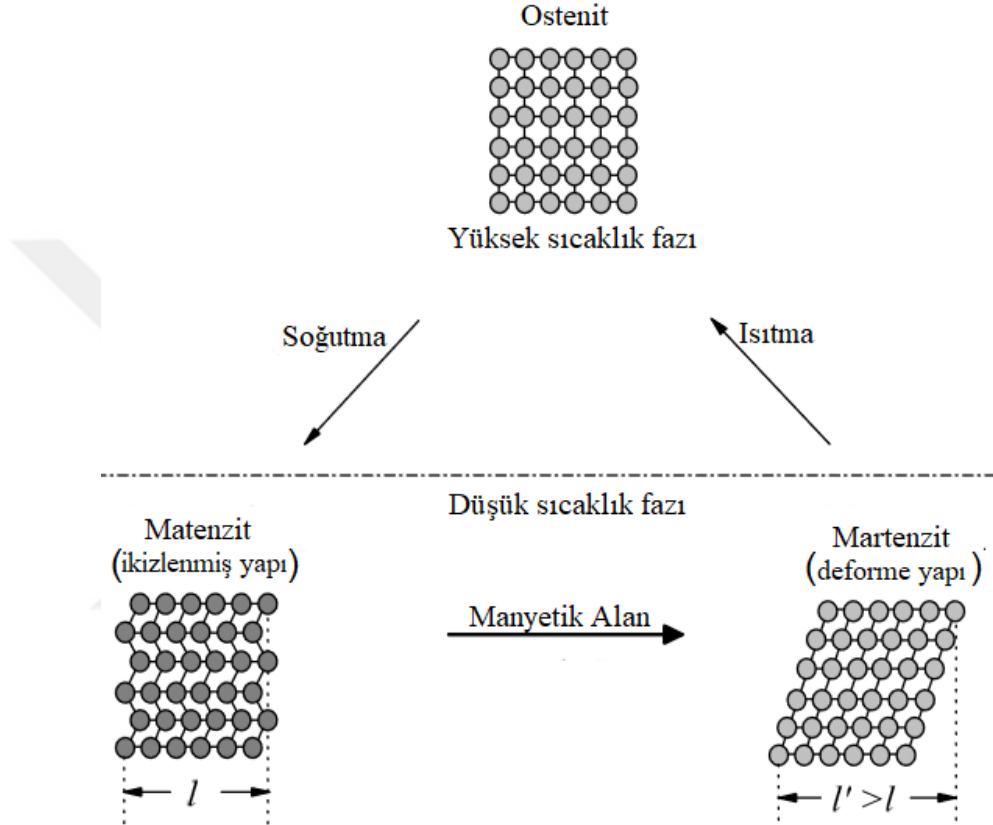


Şekil 2.7. Heusler alaşımlarının teknik özellikleri.

İkinci grupta ise manyetik alandan etkilenen Heusler alaşımları yer alır. Mekanik etki yerine manyetik alan uygulandığında deforme olabilen malzemeler *manyetik şekil hafızalı alaşımlar* (magnetic shape memory alloys) olarak adlandırılır. Manyetik şekil hafıza etkisi ilk olarak Ni_2MnGa alaşımlarında gözlenmiştir [6]. Manyetik şekil hafıza etkisi martenzit fazda olan malzemeye dışarıdan manyetik alan uygulandığında meydana gelir. Martenzit faz farklı yönlerde yönelmiş birçok habit düzlemini içeren ikiz düzlemlerden oluşur ve alaşıma manyetik alan uygulandığında, alaşım bu alandan etkilenebilir ve ikiz düzlemler yeniden düzenlenebilir. Alaşımda bulunan ve manyetokristal anizotropi (magnetocrystalline anisotropy) enerjisi yüksek olan ikiz düzlemler içeren bir martenzit yapıya manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler bu alanla aynı yönde yönelebilmek için yapı ile birlikte dönerler; böylece ikiz düzlemler hareket etmiş olur. Sonuç olarak, alaşımda tek bir yön (variant) oluşur ve malzemenin uzunluğu l değerinden l' değerine artar; manyetik alan etkisiyle bu

yapıda şekil değişikliği meydana gelebilir. Bu durum Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilmiştir.

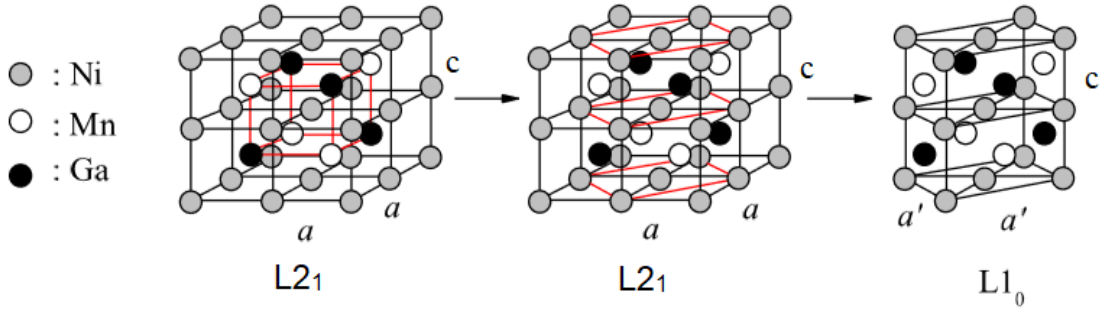
Üçüncü grup özellik ise *elektron spin polarizasyonu* olarak adlandırılır ve martenzitik faz geçişi ile alakalı değildir. Yarı-metalik olarak adlandırılan Heusler alaşımları yüksek spin polarizasyonu gösterdiğinden, manyeto-elektronik uygulamalarda kullanıma potansiyeli olan malzemeler arasındadır.



Şekil 2.8. Manyetik şekil hafıza etkisi [30].

2.4. Martenzitik Faz Geçiş Sırasında Oluşan Modüle Yapılar

Heusler alaşımlarında martenzitik faz geçişi sırasında oluşan yapılar *modüle yapı* ya da *modüle olmayan yapılar* şeklinde olabilir. Modüle olmayan martenzitik faz tetragonal ($L1_0$) yapıdadır ve $I4/mmm$ uzay grubuna sahiptir. Ni_2MnZ ($Z = Ga, In, Sn$) Heusler alaşımlarında ostenit fazdan martenzit faza geçiş Bain dönüşümü olarak gerçekleştiğinde, Ni atomları tetragonal hücrenin köşelerine yerleşirken, Mn ve Z atomları ise tetragonal yapının yüzey merkezlerine yerleşirler. Ni_2MnGa alaşımında kübik $L2_1$ yapısının birim hücresi Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Stokiyometrik Ni₂MnGa Heusler alaşımı için ostenit (L2₁) yapısı ve modüle olmayan tetragonal (L1₀) yapısı (a, a' ve c örgü parametreleridir) [30].

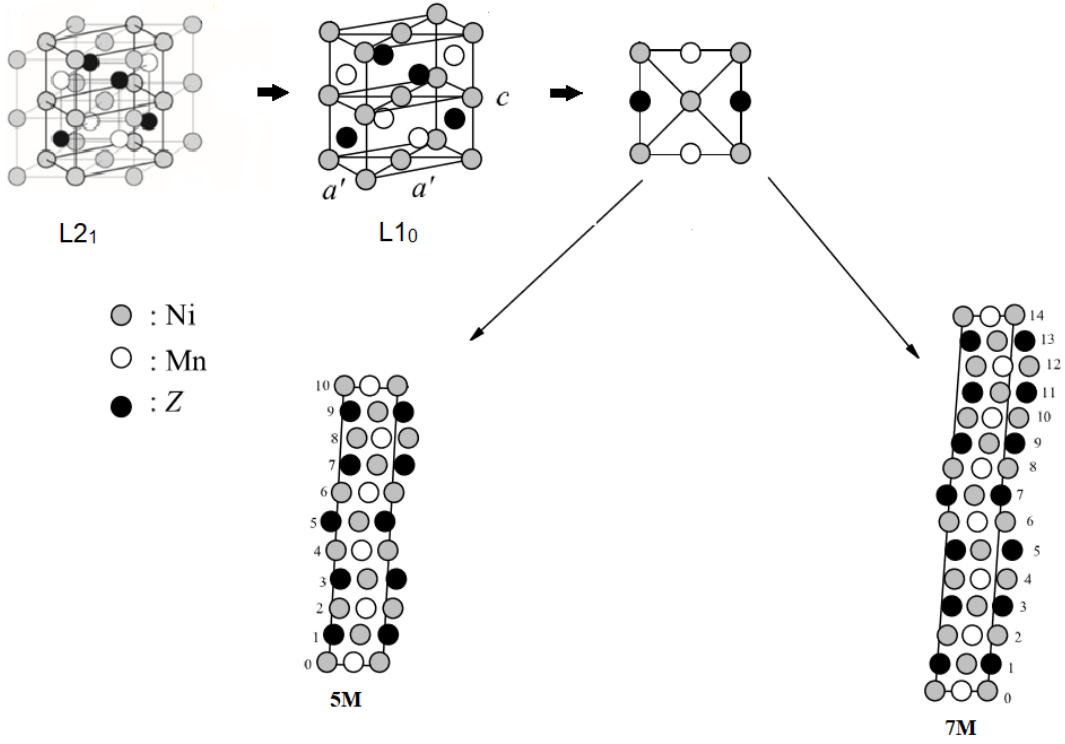
Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x alaşımının kompozisyonu stokiyometrik değilse ve alaşım martenzitik faz dönüşümüne uğrarsa, simetrinin azalması nedeniyle martenzitik faz modüle yapı ya da modüle olmayan yapı olarak kendini gösterebilir. Stokiyometrik olmayan alaşımlarda kristal yapı, alaşımı oluşturan atomların konsantrasyonuna bağlıdır. Küçük x değerlerinde L2₁ yapısı, genellikle Bain dönüşümüyle, L1₀ tetragonal yapısına dönüşür. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, L1₀ yapısında birim hücrenin c eksenini a' ekseninden büyüktür ($c > a'$).

Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x alaşımında Ga konsantrasyonu (yani, x değeri) arttıkça, martenzitik yapıda modüle olmayan L1₀ tetragonal yapısının yanında modüle yapılar da kendini gösterir [32-34]. L2₁ yapısında Ni atomları birim hücrenin köşelerine yerleşirken, Mn ve Ga atomları cisim merkezine yerleşirler. L2₁ yapısından elde edilen L1₀ yapısında ise, Ni atomlarının konumu aynı kalırken, Mn ve Ga atomları yüzey merkezli olarak yerleşir (Şekil 2.9).

Ni₅₀Mn_{50-x}Z_x (Z= Ga, In, Sn) alaşımlarında modüle yapılar 10M (ya da 5M) ortorombik ve 14M (ya da 7M) monoklinik olarak adlandırılır. Şekil 2.10'da, sırasıyla, L2₁ yapısı, L2₁'den oluşan L1₀ yapısı, L1₀ yapısının üstten görünüşü ve L1₀ yapısından elde edilen 5M ve 7M modüle yapılar gösterilmiştir. 5M (5 katmanlı) ve 7M (7 katmanlı) gibi yapıların simetrisi katmanların yönelimlerine bağlı olarak, Zhudanov gösterimleri [35,36] ile temsil edilebilirler.

2.5. Heusler Alaşımlarının Faz Diyagramı

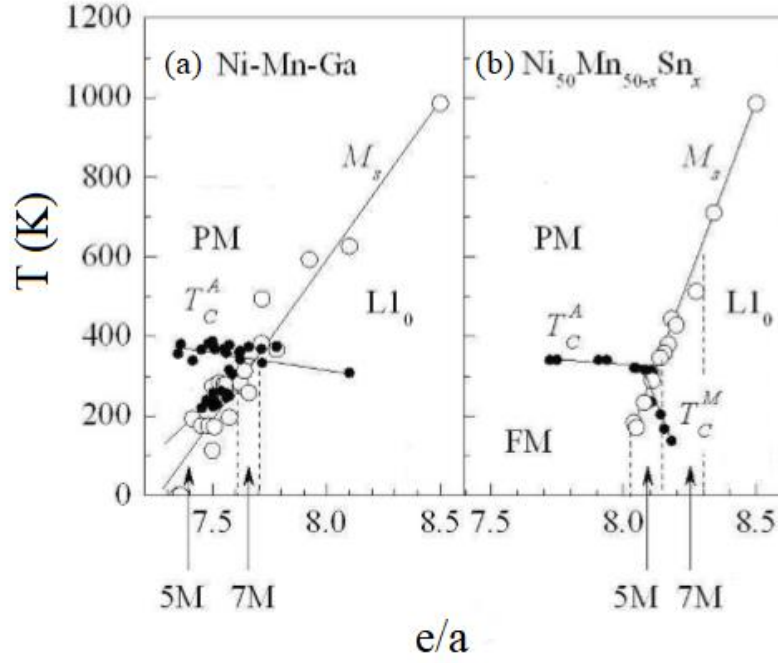
Stokiyometrik olmayan Ni-Mn-Ga ve Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x Heusler alaşımlarının faz diyagramlarında (Şekil 2.11) martenzitik faz geçiş sıcaklığı (T) e/a değerinin fonksiyonu olarak çizilmiştir.



Şekil 2.10. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($\text{Z}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) alaşımlarının kübik birim hücresi (L_{21}), tetragonal birim hücresi (L_{10}), tetragonal hücrenin üstten görünüşü ve tetragonal yapıdan oluşan 5M ve 7M modüle yapıları [22].

Şekil 2.11’de T_C^A ve T_C^M , sırasıyla, ostenit fazın ve martenzit fazın Curie sıcaklıklarıdır. T_C^A sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda alaşımlar paramanyetik (PM) davranış sergilerler. Alaşımda Ga veya Sn elementinin konsantrasyonu azaldıkça, ferromanyetik (FM) etkileşmeler azalmaya başlar. İçi boş daireler ostenit-martenzit faz geçişinin başlama sıcaklığını (M_s), içi dolu daireler ise ostenit fazın ve martenzit fazın Curie sıcaklıklarını (sırasıyla, T_C^A ve T_C^M) temsil ederler. Alaşımın e/a değeri arttıkça, martenzit fazın başlama sıcaklığı (M_s) artar.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}$ alaşımlarında M_s çizgisinin eğiminin daha büyük olmasının nedeni martenzit bölgenin daralmasıdır. Şekil 2.11’e göre e/a değeri arttıkça, kristal yapı sırasıyla $5M \rightarrow 7M \rightarrow L_{10}$ yapılarına dönüşür. 5M ve 7M yapılarının mevcut olduğu bölgeler kesikli düşey çizgilerle ayrılmıştır.

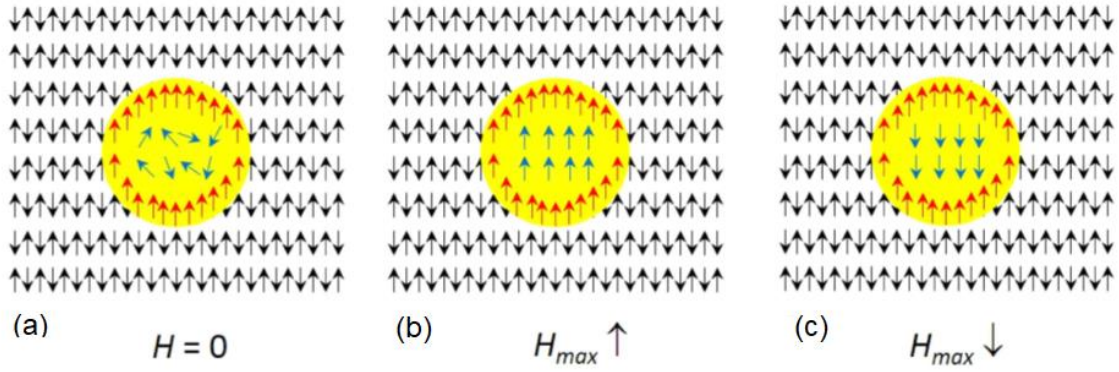


Şekil 2.11. (a) NiMnGa ve (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ Heusler alaşımlarının faz diyagramları [13].

2.6. Kabuk Ferromanyetizması

Son yıllarda yapılan çalışmalarda $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ Heusler alaşımında yeni bir manyetik özellik keşfedilmiştir. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ alaşımına 0,5-4 T aralığında yüksek manyetik alan uygulanıp, alaşım 600-750 K aralığındaki sıcaklıklarda tavlandığında, malzeme içinde kristal simetrisi ve manyetik özellikleri farklı olan iki fazın olduğu gözlenmiştir [15]. Başlangıçta AFM olan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ alaşımı; ısıtma işlemiyle birlikte yüksek manyetik alan uygulandığında, PM olan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ çekirdek yapı ve onu çevreleyen AFM olan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ matris faza ayrışır. Matris fazın AFM özelliği yaklaşık 600 K'e kadar karardır; ısıtma işlemi sırasında uygulanan manyetik alanın yönü terslense bile, AFM özellik korunur. Bu davranış literatüre kabuk-ferromanyetizması (shell-ferromagnetism) olarak geçmiştir ve Şekil 2.12'de gösterilen model ile açıklanmaktadır [15].

Şekil 2.12'de sarı renkle gösterilen bölge, ısıtma işlemi sonrasında oluşan çekirdekte bulunan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ alaşımıdır. Çekirdek fazı etrafındaki bölge ise $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (NiMn) sarmal faz olup AFM yönelime sahip spinleri göstermektedir. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}/\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ arayüzeyindeki kırmızı renkle gösterilen oklar ise ısıtma işlemi sürecinde uygulanan manyetik alan yönünde yönelen spinleri göstermektedir ve spinler bu yönelimde çivilidirler (Şekil 2.12 a, b, c).



Şekil 2.12. Kabuk-ferromanyetizma modeli [15]: (a) Dış manyetik alan yokken, (b) dış manyetik alan varken ve (c) dış manyetik alan ters çevrildiğinde.

Alaşıma manyetik alan uygulanmazsa, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ çekirdeğin iç kısmında bulunan spinler rastgele yönelmişlerdir (Şekil 2.12.a). Alaşıma dış manyetik alan ($H_{\max}$) uygulanırsa, çekirdekte rastgele yönelmiş olan spinler dış manyetik alan yönünde yönelirler (Şekil 2.12.b). Dış manyetik alan ($H_{\max}$) ters yöne çevrilirse, çekirdekdeki spinler bu alanla aynı yönde yönelirler (Şekil 2.12.c), ancak arayüzeydeki spinler çakılı olduğundan yönelimini değiştirmezler (Şekil 2.12. b ve c). Çekirdek fazda bulunan spinler dış manyetik alan yokken rastgele yönelme halindeyken; dış manyetik alan uygulandığında, bu spinlerin manyetik alanla aynı yönde yönelmesi çekirdeğin PM olduğunu göstermektedir.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ Heusler alaşımında gözlenen kabuk-ferromanyetizmasının başka Ni-Mn bazlı Heusler alaşımlarında da mevcut olup olmadığını araştırmak için bu tez kapsamında $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ alaşımına yakın atomik kompozisyonunda olan $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımları hazırlandı.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında 6 adet $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımı hazırlandı. Yığın (bulk) $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımları saf Ni, Mn ve In metalleri kullanılarak elde edildi. Her yığın örnekten küçük bir miktar kesildi ve toz hale getirilerek XRD ölçümleri için toz örnek hazırlandı. Yığın örnekler 5T ve 5mT dış manyetik alan uygulayıp, sıcaklığın fonksiyonu olarak mıknatıslanma ölçüldü. Sıcaklığa bağlı olarak elektriksel direnç ölçümleri de yapıldı.

3.1. Örnek Hazırlama

Bu çalışmada $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$, $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$, $Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$, $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$, $Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ ve $Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20}$ alaşım örnekleri ark eritme (arc melting) yöntemiyle hazırlandı.

Kütlesi yaklaşık olarak 4,0 g olan yığın alaşım örneklerini hazırlamak için yüksek saflıktaki Ni (%99,99), Mn (%99,99), In (%99,99) metalleri kullanıldı. Alaşımı oluşturan karışımda başlangıç elementleri istenilen kompozisyona uygun molar oranlarda hassas teraziyle ($\pm 0,00001$ g duyarlılıkla) tartıldı. Bu karışım pota içine konularak, argon atmosferi altında ark eritme sisteminde eritildi ve oda sıcaklığına soğutularak külçe halinde alaşım örnekleri elde edildi. Örneklerin homojen olması için eritme işlemi her örnek için 4-5 kez tekrarlandı.

Argon gazı atmosferinde yapılan ark eritme işleminden sonra soğutulan külçeler, kuartz tüpler içine konularak turbomoleküler vakum pompasıyla vakuma alındı (10^{-5} mbarr) ve kuartz tüplerin açık uçları H_2/O_2 aleviyle eritilerek kapatıldı. Böylece her alaşım örneği vakum altında tamamen izole edildi. Üretilen alaşımda faz homojenliğini sağlamak için kuartz tüp içindeki örnekler yüksek sıcaklıkta (≈ 1073 K) beş gün süreyle tavlandı. Tavlama işleminden sonra, örneklerde ara fazların (safsızlık) oluşumunu önlemek amacıyla, hızlı soğutma işlemi (quenching) uygulandı. Bunun için tavlama işleminden sonra örnekler oda sıcaklığındaki su içine atılarak aniden soğutuldu.

Alaşımların kimyasal bileşimleri ve homojenliği enerji dağılımlı x-ışını analizi (energy dispersive x-ray analysis, EDX) yöntemiyle belirlendi (Ek-1). Yüzey pürüzlüğünü gidermek için, örnekler sırasıyla 800 ve 1200 mesh SiC aşındırıcı kâğıtlarla zımparalandı. Elde edilen alaşım örneklerinin değerlik elektronu sayısı olarak bilinen e/a değeri hesaplandı.

Alaşımanın e/a değeri; Ni ve Mn atomları için 3d ve 4s elektronlarının toplamı, In atomu için 5s ve 5p elektronlarının toplamı ile bu elementlerin alaşımdaki ağırlıkça yüzdeleriyle çarpımları toplanarak hesaplanır. Örneğin, $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımı için e/a değeri = $(0,5020) \times (10) + (0,3260) \times (7) + (0,1720) \times (3) = 7,82$ olarak bulundu.

Bu tez çalışmasında hazırlanan $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımlarının kompozisyonları ve e/a değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

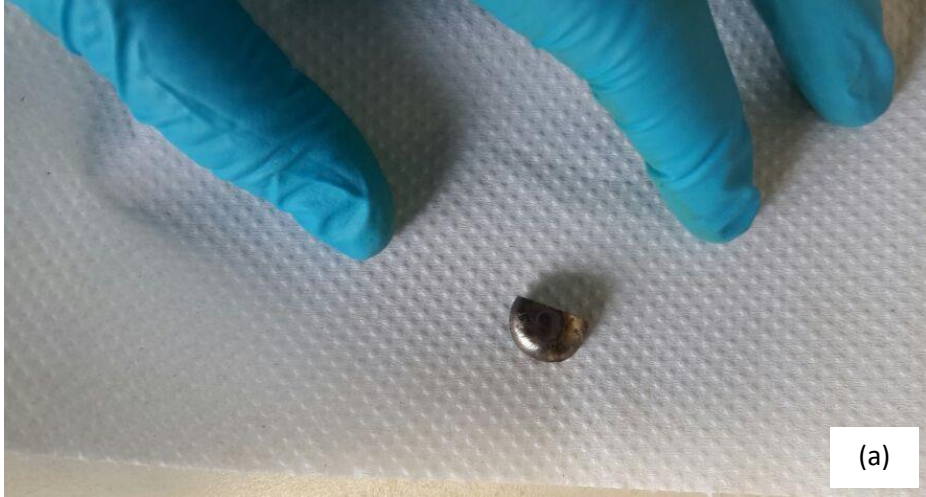
Çizelge 3.1. Hazırlanan $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ Heusler alaşımları ve bu alaşımların e/a değerleri.

Örnekler	e/a değeri
$\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$	8,18
$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$	8,10
$\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$	7,89
$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$	7,87
$\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$	7,84
$\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$	7,82

3.2. X-ışını Kırınımı Ölçümleri

Hazırlanan her $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşım örneğinden bir miktar alınarak örnek kesicide kesildi ve agat havanda öğütülerek toz haline getirildi. Bir alaşımdan toz örnek elde edilirken, kesme ve öğütme işlemleri sırasında uygulanan kuvvetler nedeniyle, örnekte mikro-stres ve gerilme oluşur. Örnek homojenliğini yeniden sağlamak amacıyla, toz haline getirilen alaşım örnekleri vakum altında kuartz cam tüp içine kapatıldı ve x-ışını kırınımı (XRD) ölçümlerinden önce 800 °C’de 1-2 gün süreyle tavlandı. Şekil 3.1.a ve 3.1.b’de, sırasıyla, yığın haldeki örnek ve toz hali görülmektedir.

Son tavlama işlemi yapıldıktan sonra toz haldeki alaşım örnekleri, örnek tutucuya yerleştirildi. X-ışını toz kırınımı ölçümleri $110 \leq T \leq 300$ K aralığında belirli sıcaklıklarda yapıldı. Turbomoleküler pompayla (10^{-5} mbarr) örnek tutucuya yerleştirilen örnekler vakum altına alındı, ölçümler oda sıcaklığında başladı. Vakum altındaki örnekleri soğutmak için sıvı azot kullanıldı (sıvı azot örneklere temas etmeden) ve istenilen sıcaklığa soğutuldu. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri Bragg-Brentano geometrisinde PHILIPS PW1729 model kırınım metre (Şekil 3.2) kullanılarak gerçekleştirildi.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Bir $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımlarının (a) yığın ve (b) toz örnekleri.



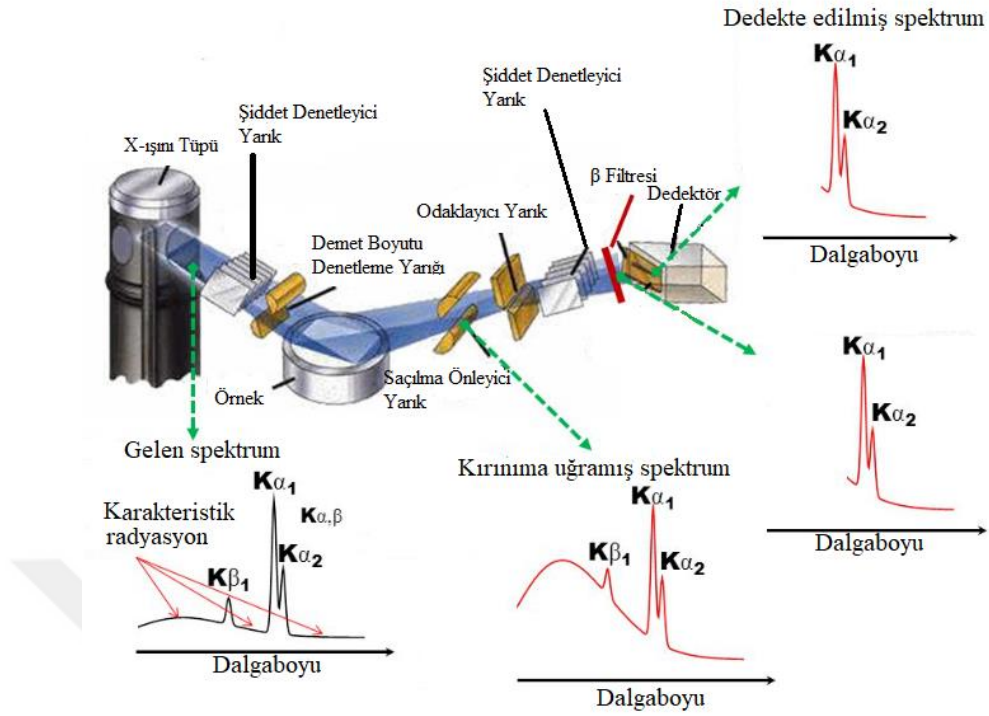
Şekil 3.2. (a) Oda sıcaklığında ve (b) farklı sıcaklıklarda ölçüm yapan XRD cihazları.

XRD verileri; Cu (bakır) kaynak kullanılarak $\lambda_{Cu}=1,54 \text{ \AA}$ dalgaboyunda x-ışını ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında, Co (kobalt) kaynak kullanılarak ise $\lambda_{Co}=1,79 \text{ \AA}$ dalgaboyunda x-ışınıyla $40^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ aralığında, 2θ açısı $0,02^\circ$ adımlarla değiştirilerek toplandı.

XRD cihazı için kullanılan Bragg-Brentano geometrisi (Şekil 3.3) genel olarak aşağıdaki kısımlardan meydana gelmektedir:

- X-ışını Tüpü (X-ray Tube)
- Şiddet Denetleyici Yarık (Soller Slit)
- Demet Boyutu Denetleme Yarığı (Divergence Slit)
- Saçılma Önleyici Yarık (Anti-Scatter Slit)
- Odaklayıcı Yarık (Receiving Slit)
- β Filtresi (β Filter)
- Dedektör (Detector)

Bu sistemde x-ışını tüpü $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ ve $K\beta_2$ karakteristik x-ışınlarının üretildiği yerdir. Gelen ve saçılan x-ışını şiddetini denetlemek amacıyla “Şiddet Denetleyici Yarık” kullanılır. Örnek üzerine gelen x-ışını şiddetinin çok yüksek olması kristal yapıda bozulmaya, çok düşük olması ise örnekten saçılan x-ışını şiddetlerinin çok zayıf olmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, gelen ve saçılan x-ışını şiddetlerini denetlemek önemlidir. “Demet Boyutu Denetleme Yarığı”, örnek üzerine düşen x-ışını demetinin çapını belirler. Başka bir ifadeyle, örneğin x-ışınına maruz bırakılacak olan yüzey alanını belirler. Bu durumda, örneğin ebatları (boyu ve eni) da önemlidir. “Saçılma Önleyici Yarık”, kırınıma uğrayan x-ışını demetinin boyutunu belirler ve aynı zamanda arka-plan gürültüsünü (background noise) azaltır. “Odaklayıcı Yarık” saçılan x-ışınının odaklanmasını sağlar. “ β Filtresi” kaynakta üretilen $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ ve $K\beta_2$ karakteristik ışınlarından $K\beta_1$ ve $K\beta_2$ ışınlarını süzer. “Dedektör” ise saçılan x-ışını demetinin şiddetiyle doğru orantılı olan bir çıkış sinyali verir.



Şekil 3.3. X-ışını kırınım difraktometresinde Bragg-Brentano geometrisi.

Elde edilen XRD verilerinden $Ni_xMn_yIn_z$ alaşım örneklerinin kristal yapılarını ve birim hücre parametrelerini belirlemek amacıyla Jana2006 programı kullanılarak, gözlenen XRD verilerine Rietveld arıtımı [37] uygulandı. Jana2006 programıyla $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ dalgalıboyları için arıtım yapıldı, $K\beta$ dalgalıboyları ise β filtresiyle süzöldü. Bu arıtım işlemlerinde pik şiddetleri hesaplanır (I_{hes}) ve gözlenen pik şiddetleri ($I_{göz}$) ile karşılaştırılarak, bu pik şiddetleri aralarındaki fark ($I_{göz} - I_{hes}$) elde edilir.

Gözlenen pik şiddeti ($I_{göz}$) farklı sıcaklıklarda yapılan XRD ölçüm sonucudur, hesaplanan pik şiddeti (I_{hes}) ise birçok parametre kullanılarak yapılan Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen pik şiddetidir. Gözlenen ve hesaplanan piklerin konumları ve şiddetlerinin uyumlu olması gerekmektedir. Rietveld arıtım yapılırken aşağıdaki parametreler kullanıldı:

- Örgü parametresi
- Pik profil parametresi (Gaussian, Pseudo-voigt, ...)
- Kayma parametresi
- Modölasyon vektörü
- Uzay grubu

Modüle olmayan ostenit ve martenzit yapıları ile modüle olan 5M ve 7M yapılarına ait XRD verileri Jana 2006 programı kullanılarak arıtıldı. Modüle olmayan yapılar a, b, c örgü parametreleri ve α , β , γ açısı parametreleri ile tanımlanır. Modüle olan 7M ve 5M yapıları ise a, b, c örgü parametreleri ve α , β , γ açısı parametrelerine ek olarak bir q modülasyon vektörü ile tanımlanır.

3.3. Mıknatıslanma Ölçümleri

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M(T) eğrisi) ölçümleri süperiletken kuantum girişim cihazı manyetometresi (superconducting quantum interference device magnetometer, SQUID) kullanılarak yapıldı.

SQUID, yüksek ve düşük sıcaklıklarda, manyetik moment değişimine duyarlı olan bir sistemdir. Bu sistem, manyetik akı dönüşümünün (magnetic flux transformer) olduğu bir süperiletken kuantum girişim bobini (SQUID coil) içerir. Süperiletken kuantum girişim bobini bir sinyal bobini (signal coil) ve RF ön-besleme bobininden (RF bias coil) oluşur.

SQUID'de, ayrıca, incelenecek örneğin yerleştirildiği toplama bobini (pick up coil), sinyallerin yükseltilmesine yarayan transformatörler, sıcaklığı kontrol etmek için sıvı helyum ceket, termometre, manyetik alan oluşturmak için kullanılan süperiletken mıknatıs bobini (superconducting magnet coil) gibi temel yapılar vardır.

Toplama bobininde örnek yokken SQUID sistemi kararlı durumdadır. Toplama bobinine örnek konulduğunda ve bu örnek hareket ettirildiğinde, örnekteki manyetik momentlerde değişim meydana gelir. Manyetik momentlerdeki bu değişim, manyetik akının değişmesine ve aynı zamanda potansiyel farkın değişmesine sebep olur; bu değişim çok küçük olduğundan sinyal yükselteçleriyle yükseltilir. Yükseltilebilir sinyal, başlangıçta durgun olan sinyal bobinini tetikler ve manyetik momentlerin sebep olduğu potansiyel fark değişimi manyetik akıyı değiştirir.

Manyetik akı değişimi de RF ön-besleme bobininde potansiyel fark değişimine neden olur. Bu değişim de çeşitli elektronik devreler yardımıyla mıknatıslanmanın ölçülmesini sağlar. Örneğin manyetik momentlerindeki değişim çok küçük olsa bile SQUID sisteminde ölçülebilir [38]. SQUID sistemi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Bu çalışmada kullanılan SQUID sistemi.

Bu çalışmada $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarında $M(T)$ eğrisi ölçümleri örneğe zayıf (5mT) ve yüksek (5T) dış manyetik alan uygulanarak, $10 \leq T \leq 380$ K sıcaklık aralığında yapıldı. SQUID'de ölçüm yapabilmek için alaşım örnekleri toz haline getirilip kapiler tüplere yerleştirildi. $H = 5\text{mT}$ şiddetinde zayıf manyetik alanın örneğin manyetik özelliklerine pek etkisi olmazken, yüksek manyetik alan (5T) örneğin öz davranışını baskılar.

Her alaşımın $M(T)$ eğrileri farklı deneysel koşullarda ölçüldü. Bu koşullar: örneğin manyetik alan yokken soğutulması (zero field cooling, ZFC), manyetik alan altında soğutulması (field cooling, FC), manyetik alan altında ısıtılması (field warming, FW) olarak sıralanabilir.

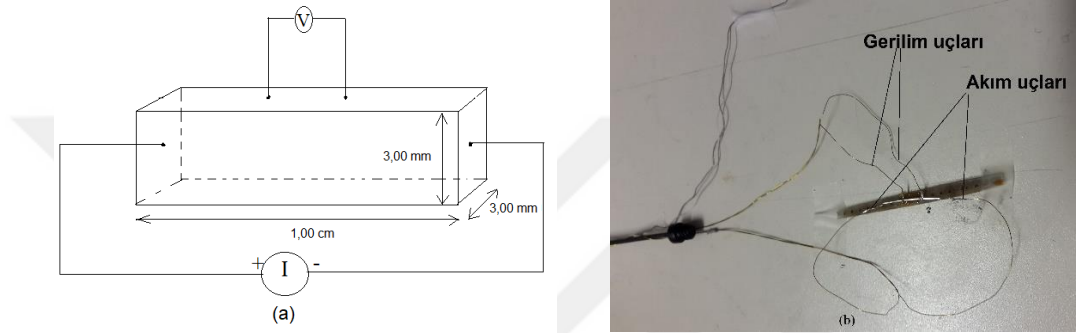
Örnekler önce 380 K'den 10 K'e kadar manyetik alan yokken soğutuldu (ZFC). Daha sonra örnek manyetik alan altında 10 K'den 380 K'e ısıtıldı (FW) ve aynı manyetik alan altında 380 K'den 10 K'e soğutuldu (FC). Her ısıtma veya soğutma sürecinde $M(T)$ eğrisi ölçüldü.

3.4. Elektriksel Direnç Ölçümleri

$Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının elektriksel direncini ölçmek için her alaşımdan uzunluğu 1,00 cm olan kare kesitli dikdörtgen prizma şeklide direnç örnekleri kesildi (Şekil 3.5.a). Kesme işlemi Isomet 1000 BUEHLER marka örnek kesici ile yapıldı. Hazırlanan direnç örnekleri hızlı yapıştırıcı ile yalıtkan alttaşa yapıştırılarak sabitlendi. Direnç örneklerinden DC akım (I) sürmek ve örnek üzerinde düşen

potansiyel farkı (V) ölçmek için, örneğe izoleli bakır teller lehimlenerek akım uçları ve gerilim uçları oluşturuldu (Şekil 3.5.a ve b).

Sabit akım kaynağı (Keithley 224) ile örnekten 1 mA DC akım geçirilerek, örnek üzerinde düşen gerilim Keithley 2182A nanovoltmetresiyle ölçüldü ve direnç hesaplandı ($R=V/I$). Elektriksel direnci sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçmek için örnek SQUID'in soğutma sistemine yerleştirildi ve örnek yakınına ısıl-çift (termocouple) konuldu.



Şekil 3.5. (a) Direnç ölçümleri için kullanılan örneklerin geometrisi ve (b) fotoğrafı.

Bakır bağlantı tellerinin örneğe lehimlendiği yerlerde kontak dirençleri meydana gelir. Bu çalışmada esas amaç; örneğin elektriksel direncinin mutlak büyüklüğünü ölçmek değil, direncin sıcaklıkla değişimi ölçerek malzemede meydana gelen faz geçişlerini $R(T)$ grafiğinde gözlemek olduğundan, kontak direncinin pek önemi yoktur. Kontak direnci sıcaklıkla değişmediğinden, bu çalışmada elde edilen faz diyagramına etkisi yoktur [39].

$Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının elektriksel direncinin sıcaklıkla değişimi $10 \leq T \leq 320$ K sıcaklık aralığında ölçüldü. Örnekler önce 320 K'den 10 K'e kadar soğutuldu ve daha sonra 10 K'den başlayarak 320 K'e ısıtılırken, 5 K adımlarla ölçüm yapılarak, $R(T)$ grafikleri elde edildi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. X-ışını Kırınımı Ölçümleri

$Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının toz örneklerinde (Çizelge 3.1) x-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri önce oda sıcaklığında (300 K) yapıldı. Daha sonra örnekler soğutulurken belirli sıcaklıklarda XRD verileri kaydedildi. Yaklaşık 110 K'e kadar soğutulan örnekler kontrollü olarak ısıtılırken seçilen sıcaklıklarda XRD ölçümleri yapıldı. XRD ölçümleri şiddet- 2θ grafikleri olarak kaydedildi. Tüm XRD verilerine Rietveld yapı arıtımı uygulandı. Rietveld arıtmalarında model yapı (faz) olarak farklı birim hücreler kullanıldı. Bunlar: $L2_1$ (kübik), $L1_0$ (tetragonal), 5M (ortorombik) ve 7M (monoklinik) yapılarıdır (Çizelge 4.1). Rietveld arıtımı sonucunda incelenen her alaşım örneğinin, XRD ölçümü yapılan sıcaklıkta, hangi fazları içerdiği ve o fazlara ait örgü parametreleri belirlendi. Alaşım modüle yapıya sahipse, Rietveld arıtımı sonucunda modülasyon vektörleri de belirlendi.

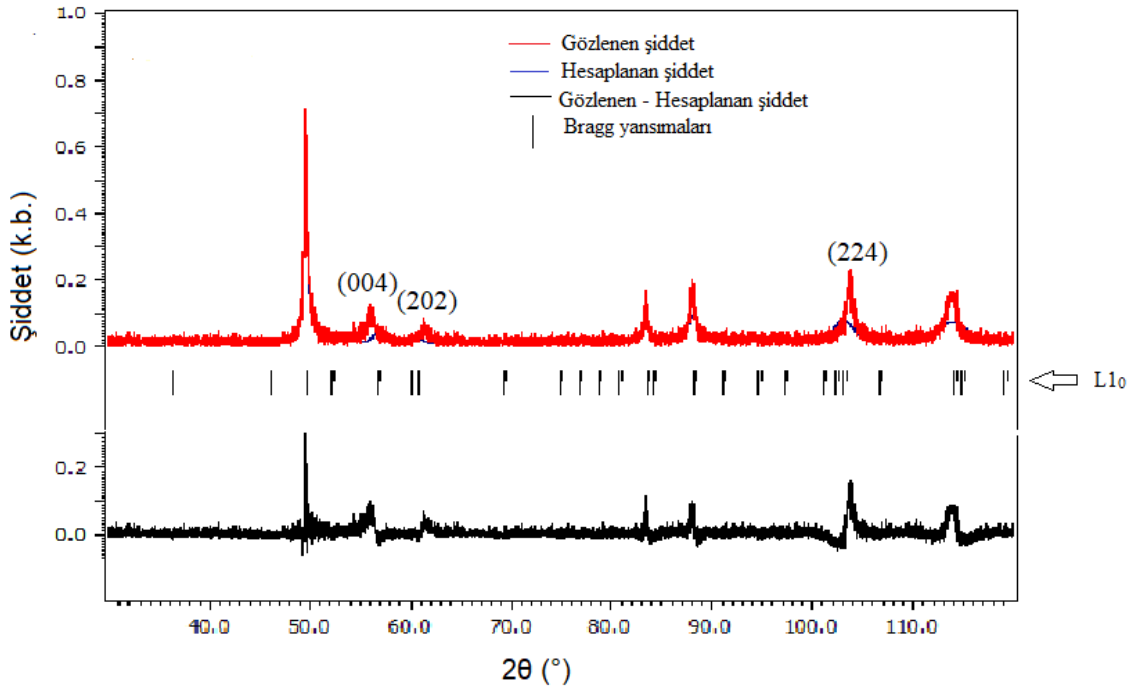
Çizelge 4.1. Rietveld arıtımında kullanılan fazlara ait yapısal bilgiler.

	Fazlar			
	$L1_0$	$L2_1$	5M	7M
Uzay grubu	$I4/mmm$	$Fm-3m$	$Immm$	$P2_1/m$
Birim hücre	Tetragonal	Kübik	Ortorombik	Monoklinik
Örgü	$a, b = a, c$	$a = b = c$	a, b, c	a, b, c
parametreleri	α, β, γ	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α, β, γ	α, β, γ

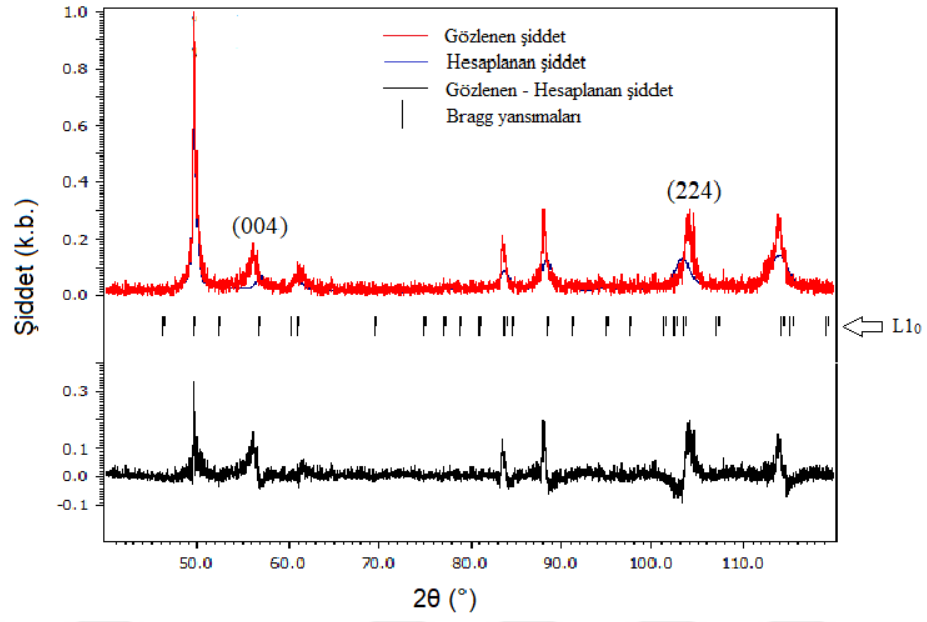
Deneyde ölçülen her XRD deseni için Rietveld yapı arıtımı sonuçları Şekil 4.1-4.38'de verilmiştir. Bu şekillerde kırmızı renkte gösterilen grafik deneysel olarak ölçülen XRD desenini, mavi renkte gösterilen grafik ise Rietveld arıtımı işleminde teorik olarak hesaplanan desendir. Siyah renkte verilen grafik ise deneysel ve hesaplanan XRD desenleri arasındaki farkı göstermektedir. İlgili birim hücreye ait Bragg yansıma konumları da arıtım sonuçlarında gösterildi. İncelenen beş alaşım örneği için farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerinin Rietveld arıtımı sonucunda elde edilen örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi de sunuldu. $Ni_xMn_yIn_z$ Heusler alaşımları için örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimini veren Çizelgelerde q niceliği modülasyon vektörüdür ve modüle yapılarda özgüdür, GOF niceliği ise deneysel XRD verisi ile hesaplanan XRD verisi arasındaki uyum parametresidir. Deneysel ve hesaplanan XRD verileri uyumlu ise GOF değeri 1'e yakın olur.

4.1.1. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ($e/a=8,18$) örneği

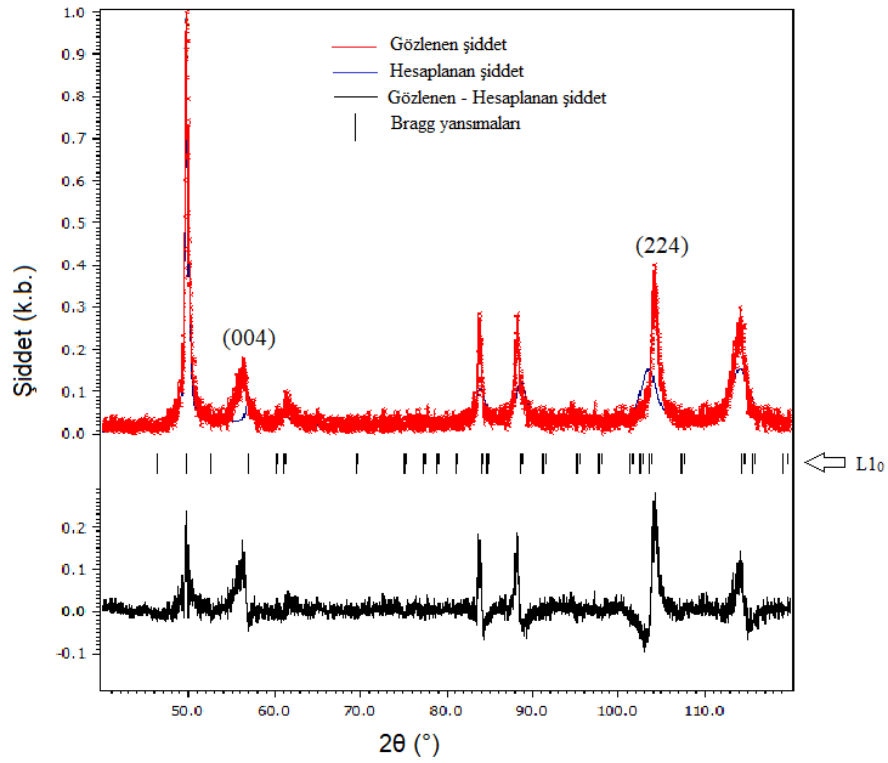
$\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ($e/a=8,18$) örneğine ait ve sırasıyla 300 K, 240 K ve 120 K'de elde edilen XRD desenleri ve ilgili Rietveld arıtımı sonuçları Şekil 4.1-4.3'de gösterildi. Bu XRD desenleri kobalt (Co) x-ışını kaynağı kullanılarak $40^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ aralığında elde edildi. Bu sonuçlar $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımının uzay grubunun $I4/mmm$ ve birim hücresinin tetragonal ($L1_0$) olduğunu, tüm sıcaklıklarda bu simetrinin korunduğunu göstermektedir. Tetragonal yapının tüm sıcaklıklarda gözlenmesi bu alaşımın e/a değerinin yüksek (In konsantrasyonunun düşük) olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışılan sıcaklık aralığının martenzitik faz geçişi bölgesi olmaması da sadece tetragonal yapının gözlenmesini sağlamıştır. Şekil 4.1'de (004), (202) ve (224) kristalografik düzlemlerinde; Şekil 4.2'de (004) ve (224) kristalografik düzlemlerinde; Şekil 4.3'de ise (004) ve (224) kristalografik düzlemlerinde deneysel ve hesaplanan XRD desenleri arasında fark görülmektedir. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ($e/a=8,18$) alaşımında belirli kristalografik düzlemlerde meydana gelen kaymalar yapıdaki kusurlardan kaynaklanabilir [40].



Şekil 4.1. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen $L1_0$ yapısı. X-ışını saçılma şiddeti keyfi birimde (k. b.) verilmiştir.



Şekil 4.2. $\text{Ni}_{49.52}\text{Mn}_{42.85}\text{In}_{7.63}$ örneğinde 240 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen $L1_0$ yapısı.



Şekil 4.3. $\text{Ni}_{49.52}\text{Mn}_{42.85}\text{In}_{7.63}$ örneğinde 120 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen $L1_0$ yapısı.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımına ait tetragonal fazın birim hücre parametreleri Çizelge 4.2’de verildi. Bu sonuçlar, sıcaklık düştükçe, örgü parametrelerinin ve birim hücre hacminin küçüldüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.2. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımında tetragonal fazın ($L1_0$) örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi.

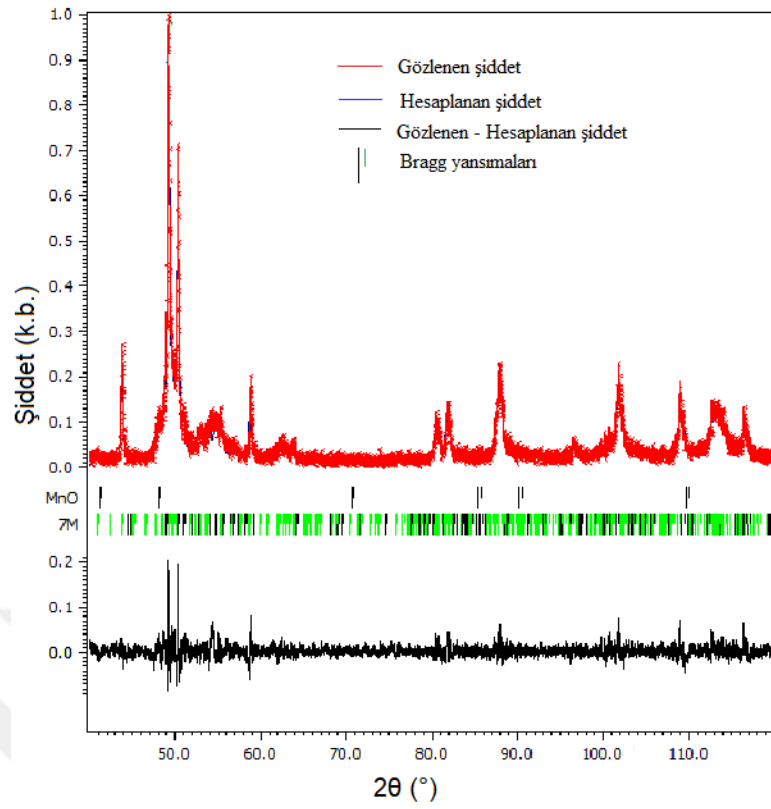
Örgü Parametreleri	T (K)		
	300	240	120
	$L1_0$	$L1_0$	$L1_0$
a (Å)	4,063(6)	4,059(6)	4,048(6)
b (Å)	4,063(8)	4,059(8)	4,048(8)
c (Å)	7,513(6)	7,516(6)	7,510(6)
q (Å ⁻¹)	-	-	-
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	90
γ (°)	90	90	90
GOF	1,43	1,51	1,73

4.1.2. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ (e/a=8,10) örneği

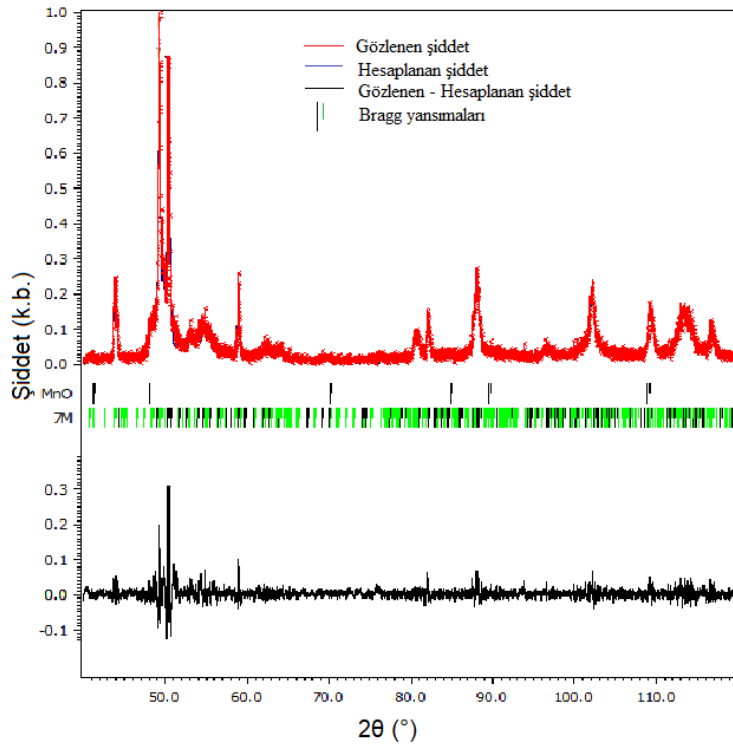
$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ (e/a=8,10) örneği için, sırasıyla, 300 K, 221 K, 174 K, 118 K’de ve soğutma sonrasında örnek 300 K’e ısıtılarak ölçülen XRD desenleri ve ilgili Rietveld arıtımı sonuçları Şekil 4.4-4.8’de sunuldu. Bu XRD spektrumları kobalt (Co) x-ışını kaynağı kullanılarak $40^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ aralığında ölçüldü. Rietveld arıtımı yapılırken bu alaşım için monoklinik modüle yapısı olan $P2/m(a0g)00$ uzay grubu seçildi. 300 K’den başlanarak soğutulan sonra tekrar ısıtılarak 300 K’e getirilen $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD spektrumlarının hepsinde modüle (7M) yapı gözlemlendi.

$\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ve $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımları için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, e/a değeri azaldıkça tetragonal ($L1_0$) yapıdan modüle (7M) yapıya geçiş olduğu görülmektedir.

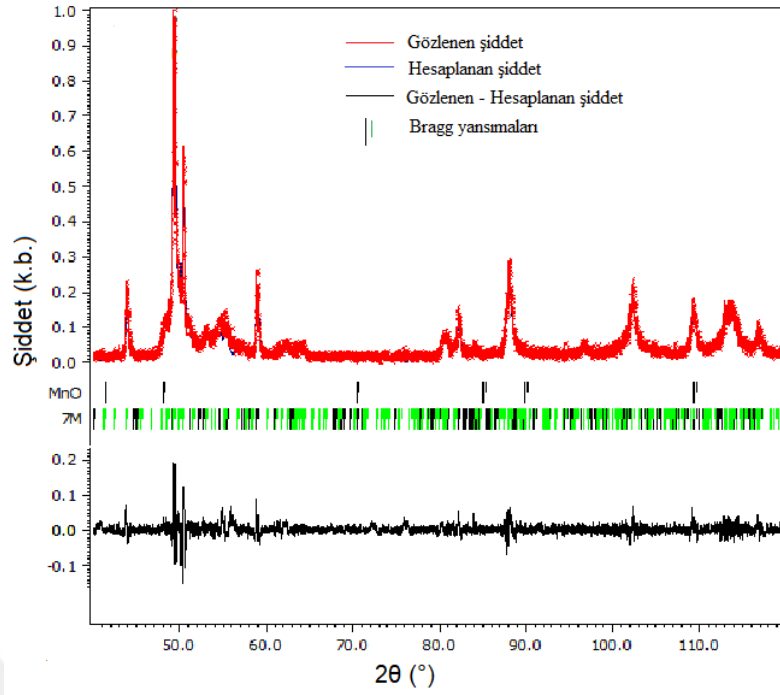
$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında ve In konsantrasyonu (z= 15,10, 15,96, 16,60, 17,20) olan alaşımlarda MnO gözlemlendi. Bu MnO safsızlık fazının örnek hazırlama sırasında oluştuğu düşünülmektedir.



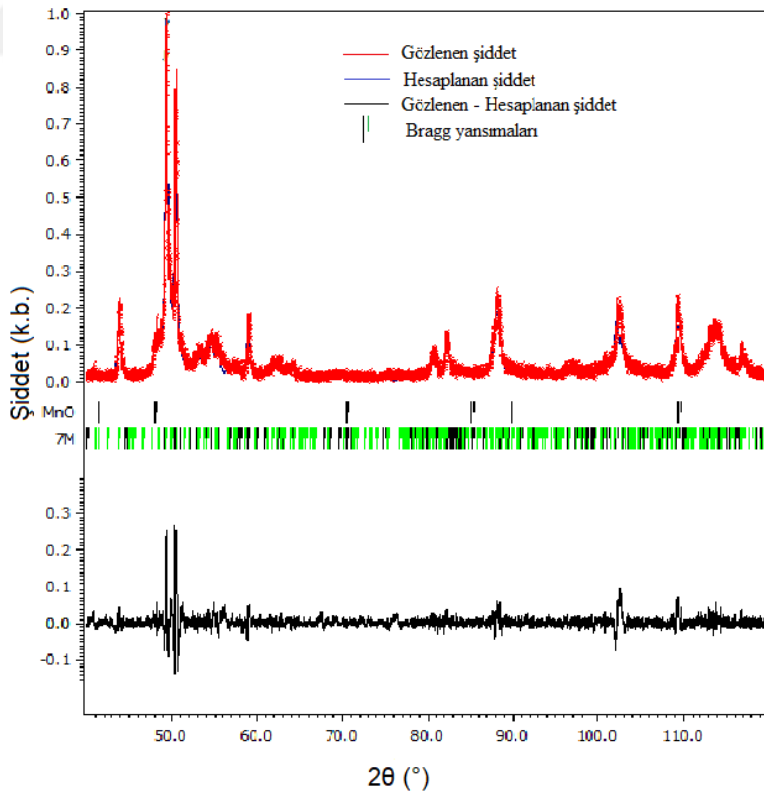
Şekil 4.4. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



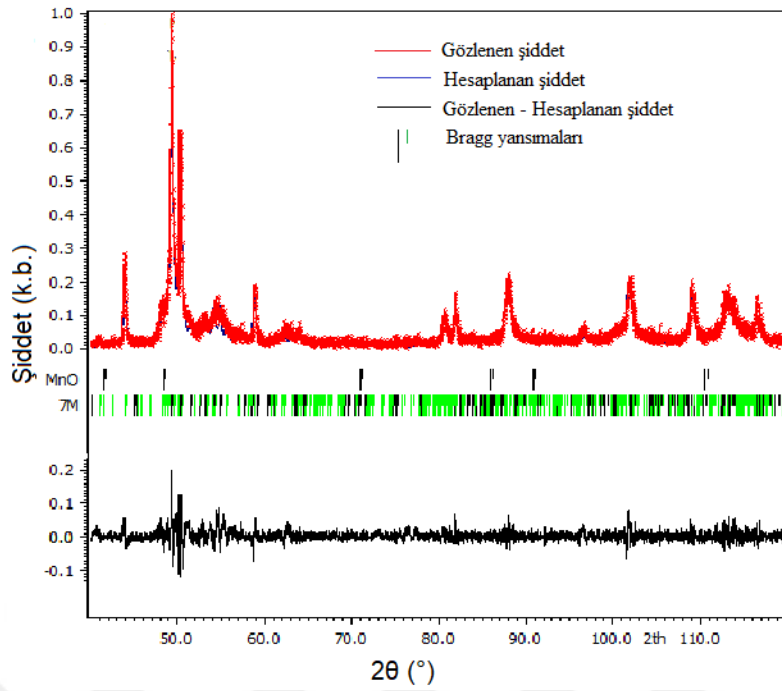
Şekil 4.5. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 221 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



Şekil 4.6. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 174 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



Şekil 4.7. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneğinde 118 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



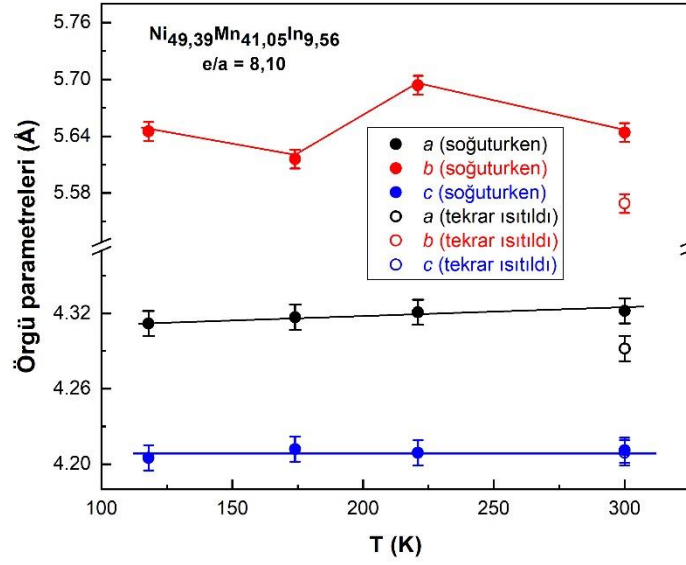
Şekil 4.8. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ örneği 118 K'e soğutulduktan sonra yeniden 300 K'e ısıtıldığında ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımına ait 7M modüle yapısının birim hücre parametreleri Çizelge 4.3' te verildi.

Çizelge 4.3. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 118 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 300 K'e ısıtıldı.

Örgü Parametreleri	T (K)				
	300	221	174	118	300*
	7M	7M	7M	7M	7M
a (Å)	4,322(6)	4,321(6)	4,317(7)	4,312(6)	4,292(6)
b (Å)	5,644(8)	5,694(8)	5,616(8)	5,645(8)	5,569(8)
c (Å)	4,211(6)	4,209(7)	4,212(6)	4,205(6)	4,209(7)
q (Å ⁻¹)	0,295(6)	0,296(6)	0,295(6)	0,297(6)	0,292(6)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	91,96(2)	92,24(2)	92,48(2)	92,31(1)	92,32(2)
γ (°)	90	90	90	90	90
GOF	1,25	1,31	1,35	1,39	1,36

$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşım örneğinde 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi izotropik değildir (Şekil 4.9). a örgü parametresi sıcaklıkla doğrusal olarak artarken, c parametresi sıcaklıkla değişmemiştir. b örgü parametresi ise sıcaklıkla biraz artmıştır; ancak, 200 K civarında bir anomali vardır. Örgü parametrelerinin sıcaklıkla anizotropik değişimi birim hücrede gerilme oluşmasına neden olmaktadır.



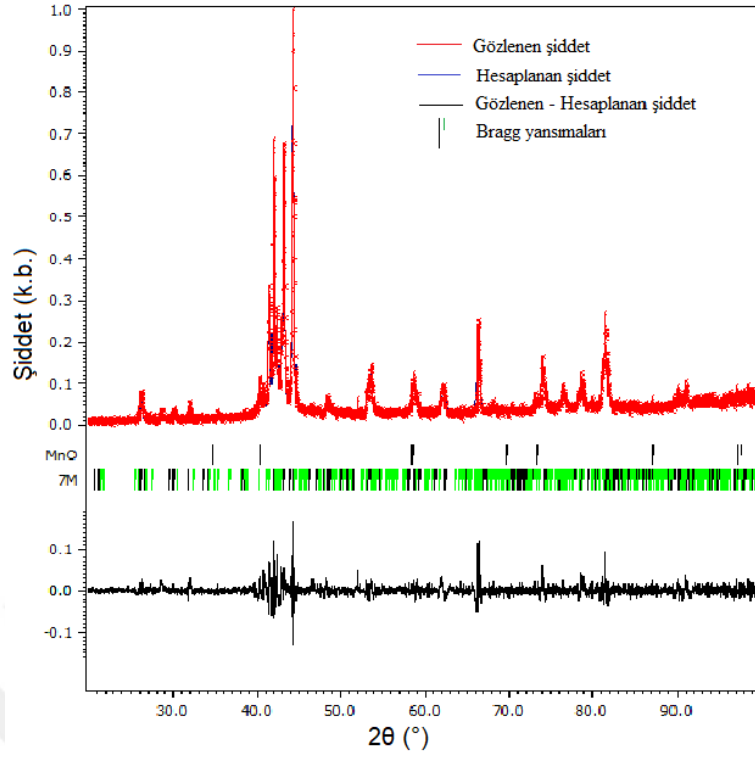
Şekil 4.9. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında 7M yapısının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.

4.1.3. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ($e/a=7,89$) örneği

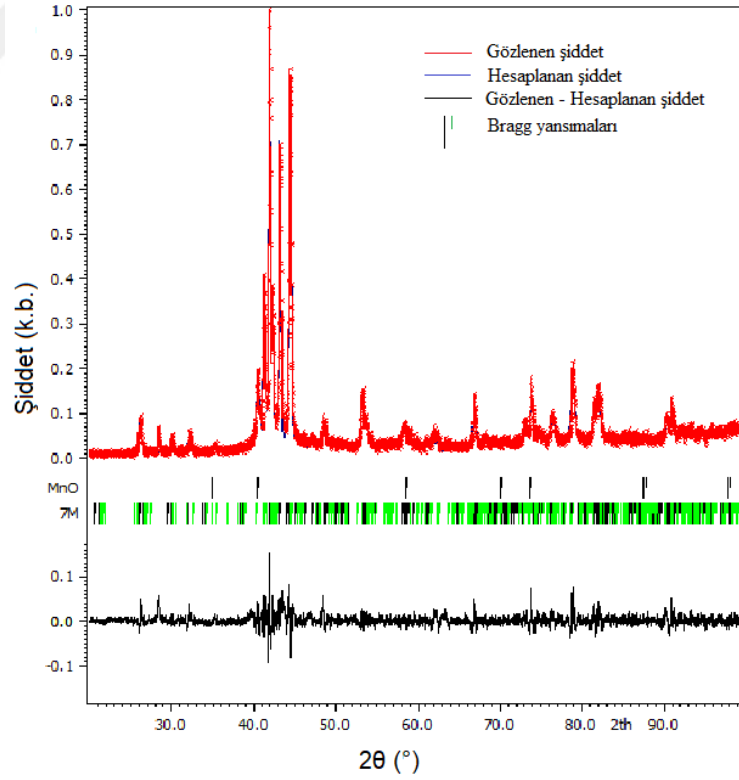
$\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ($e/a=7,89$) örneği soğutulurken, sırasıyla, 300 K, 220 K, 180 K, 110 K ve soğutma sonrası tekrar ısıtılırken 180 K ve 220 K’de ölçülen XRD spektrumları ve Rietveld arıtımı sonuçları Şekil 4.10-4.15’de gösterildi. XRD spektrumları bakır (Cu) x-ışını kaynağı kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında ölçüldü.

Rietveld arıtımı yapılırken $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımı için monoklinik modüle yapısı olan $P2/m(a0g)00$ uzay grubu seçildi. Bu alaşımda ölçüm yapılan tüm sıcaklıklarda 7M modüle yapısı gözlemlendi.

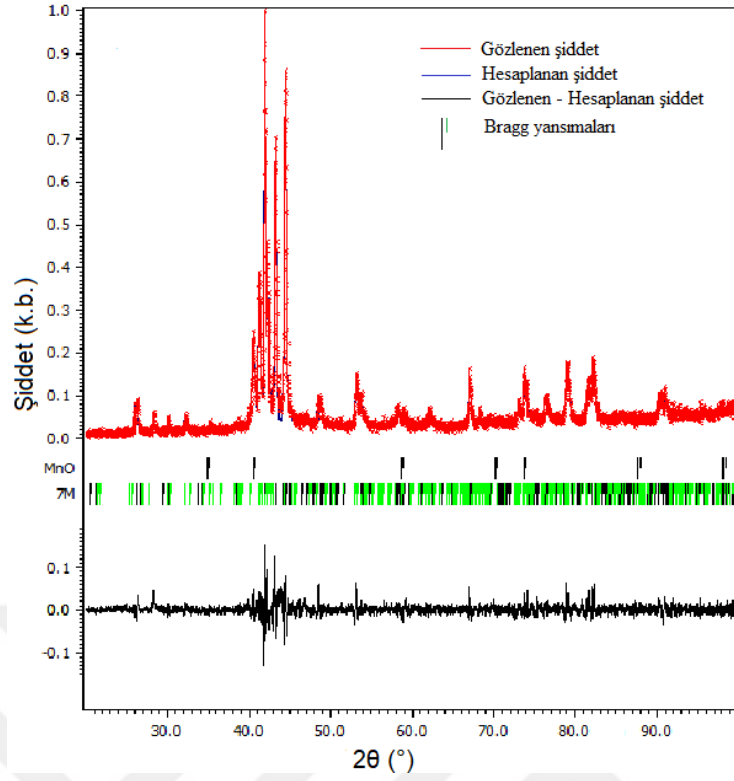
$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ ve $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşım örnekleri farklı atomik konsantrasyonlarda ve dolayısıyla farklı e/a değerlerine sahip olmasına rağmen, 7M modüle yapısı her iki örnekte de gözlemlendi. Bu bulgu, alaşımdaki In derişiminin hala 7M faz bölgesi içinde olduğuna işaret etmektedir. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde belirli sıcaklıklarda yapılan XRD ölçümlerinin hepsinde 7M modüle yapısının kararlı olması, bu sıcaklıklarda alaşımda herhangi bir martenzitik faz geçişinin olmadığını göstergesidir.



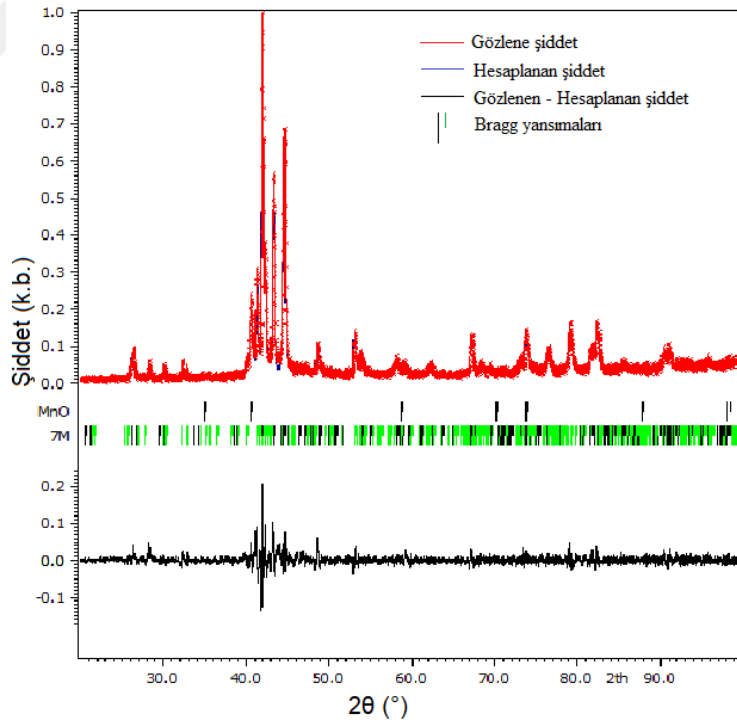
Şekil 4.10. $\text{Ni}_{49.80}\text{Mn}_{35.10}\text{In}_{15.10}$ örneğinde 300 K’de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



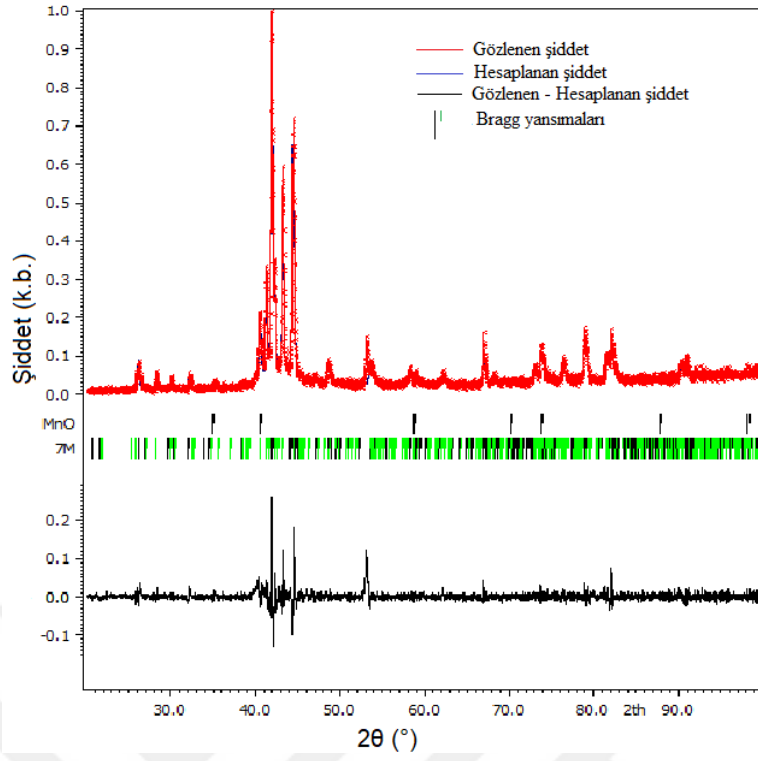
Şekil 4.11. $\text{Ni}_{49.80}\text{Mn}_{35.10}\text{In}_{15.10}$ örneğinde 220 K’de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



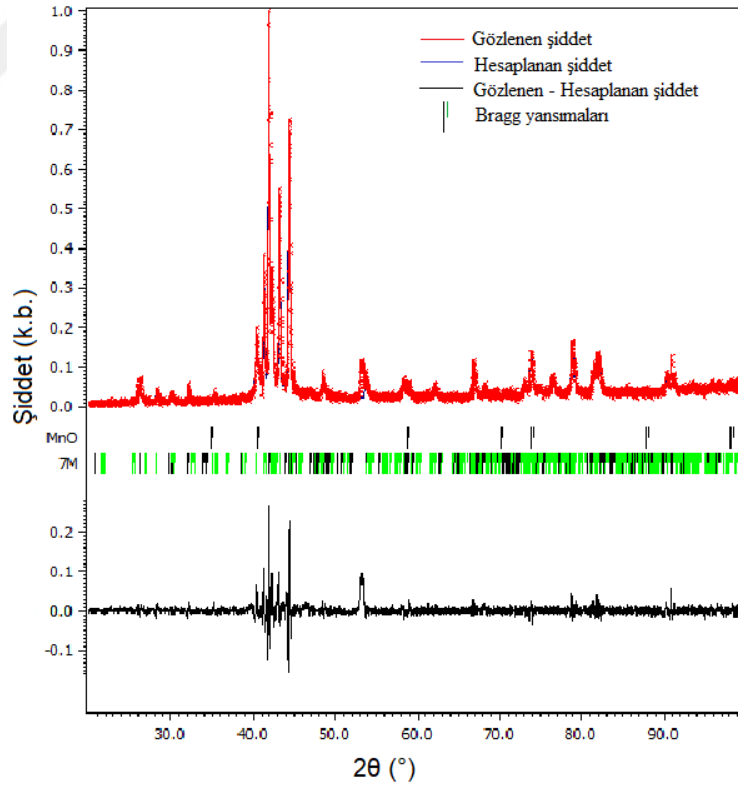
Şekil 4.12. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artırımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



Şekil 4.13. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ örneğinde 110 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artırımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



Şekil 4.14. $\text{Ni}_{49.80}\text{Mn}_{35.10}\text{In}_{15.10}$ örneği 110 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.



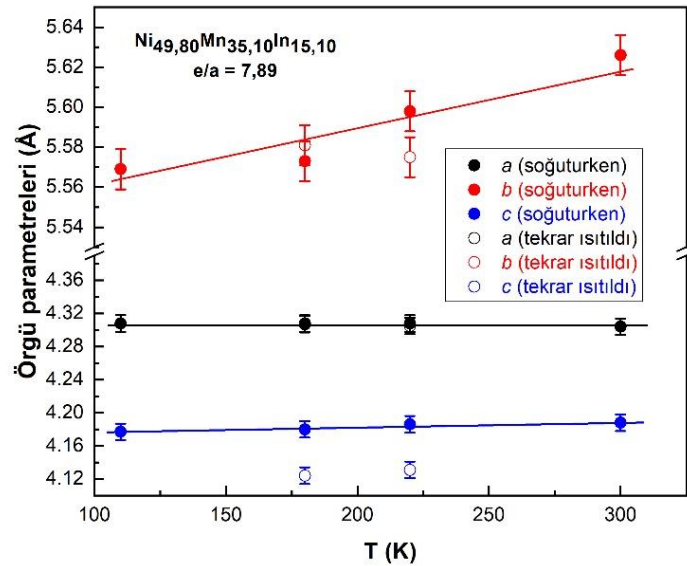
Şekil 4.15. $\text{Ni}_{49.80}\text{Mn}_{35.10}\text{In}_{15.10}$ örneği 110 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 7M modüle yapısı.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımına ait 7M modüle yapısının birim hücre parametreleri Çizelge 4.4'te verildi.

Çizelge 4.4. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 110K'e soğutulduktan sonrası tekrar 220 K'e ısıtıldı.

Örgü Parametreleri	T (K)					
	300	220	180	110	180*	220*
	7M	7M	7M	7M	7M	7M
a (Å)	4,304(6)	4,308(6)	4,308(6)	4,308(6)	4,307(6)	4,305(6)
b (Å)	5,626(8)	5,598(8)	5,573(8)	5,569(8)	5,581(8)	5,575(8)
c (Å)	4,188(7)	4,186(6)	4,180(7)	4,177(6)	4,124(7)	4,131(6)
q (Å ⁻¹)	0,288(6)	0,288(6)	0,300(6)	0,301(6)	0,306(6)	0,307(6)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	91,03(2)	90,95(2)	91,06(2)	91,07(1)	91,02(2)	90,65(2)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
GOF	1,37	1,42	1,34	1,43	1,45	1,53

$\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi izotropik değildir (Şekil 4.16). c ve b örgü parametreleri sıcaklıkla doğrusal olarak artarken, a parametresi sabit kalmıştır. Örgü parametrelerinin sıcaklıkla izotropik olmayan değişimi birim hücrede gerilme oluşmasına neden olmaktadır.



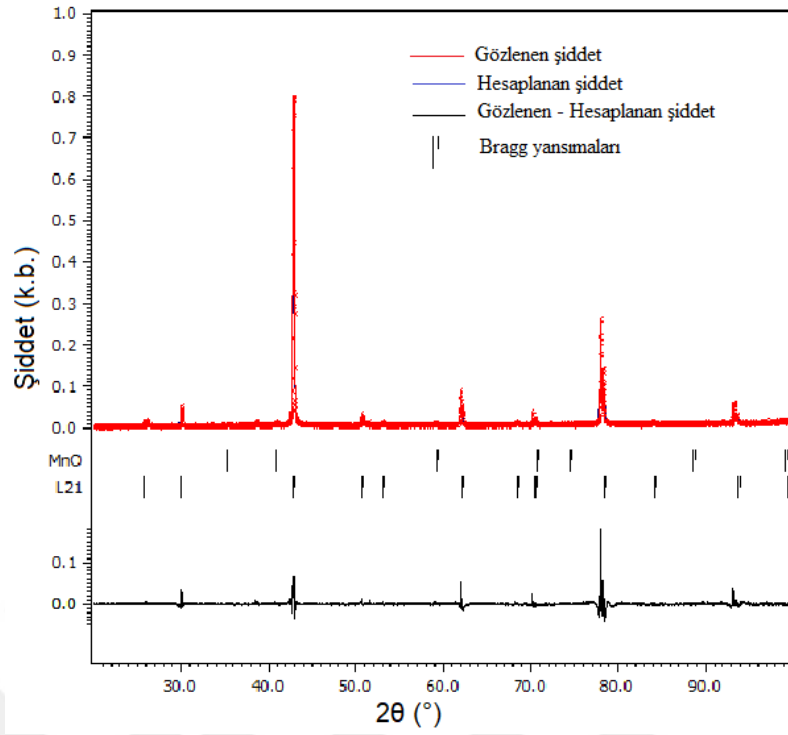
Şekil 4.16. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında 7M yapısının örgü parametrelerinin (a , b , c) sıcaklıkla değişimi.

4.1.4. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ($e/a=7,87$) örneği

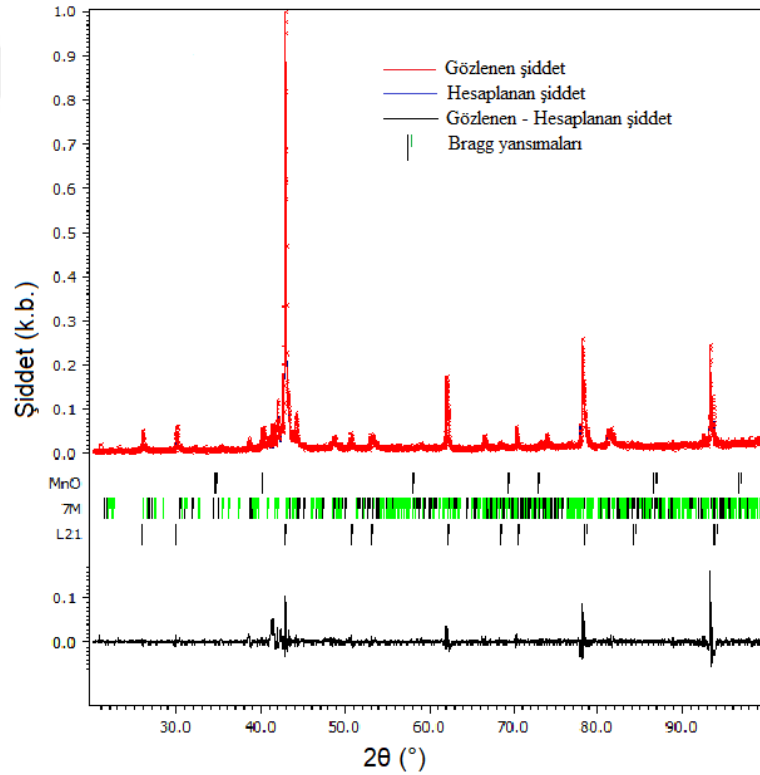
$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ($e/a=7,87$) örneği soğutulurken, sırasıyla, 300 K, 180 K, 115 K'de ve soğutma sonrasında örnek ısıtılırken 180 K ve 260 K'de ölçülen XRD desenleri ve Rietveld arıtımı sonuçları Şekil 4.17-4.21'de gösterildi. Bu XRD desenleri bakır (Cu) x-ışını kaynağı kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında ölçüldü. Örnek oda sıcaklığında (300 K) iken ve soğutma işleminden sonra tekrar 260 K'e ısıtıldığında ostenit fazda olduğundan, Rietveld arıtımı yapılırken $Fm-3m$ uzay grubu; diğer sıcaklıklarda ise $Fm-3m$ uzay grubu ve monoklinik modüle yapısı olan $P2/m(a0g)00$ uzay grubu birlikte kullanıldı.

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımı oda sıcaklığında (300K) ostenit fazdadır (Şekil 4.17). Örnek 180 K'e soğutulduğunda ostenit faz ve modüle yapı (7M) birlikte gözlemlendi. Bu sıcaklıkta modüle yapının gözlenmesi alaşımın martenzitik faz geçişi sıcaklık aralığı içinde olduğunu göstermektedir. $T = 115$ K'de alaşımda modüle yapı ile kübik yapının bir arada olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.19). Örnek 115 K'e soğutulduktan sonra yaklaşık 300 K'e tekrar ısıtıldığında ölçülen XRD deseninde 7M modüle yapısının kaybolduğu ve sadece kübik yapının varlığı gözlemlendi (Şekil 4.21).

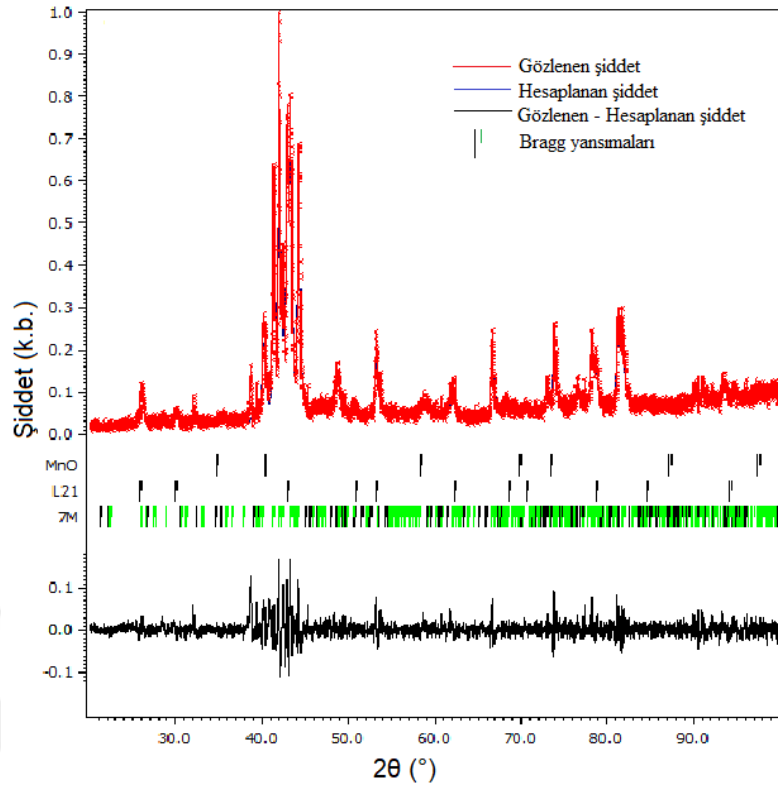
$\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ve $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımlarının e/a değerleri sırasıyla 7,89 ve 7,87'dir. Alaşımın In konsantrasyonu ve e/a değerlerinde küçük değişimler olduğunda $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında tüm sıcaklıklarda sadece 7M modüle yapısı gözlenirken, $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında ise martenzitik faz geçişi gözlemlendi.



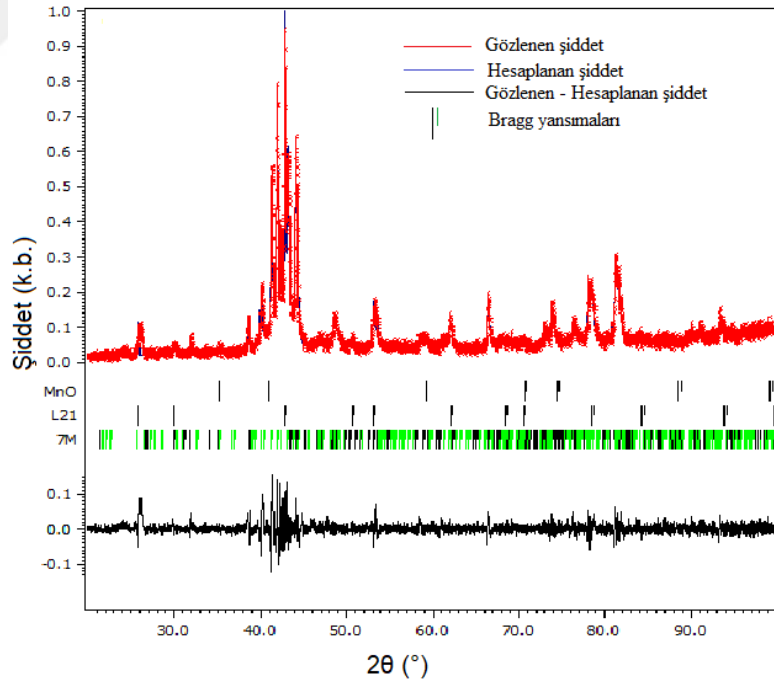
Şekil 4.17. $\text{Ni}_{50.26}\text{Mn}_{33.78}\text{In}_{15.96}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} yapısı.



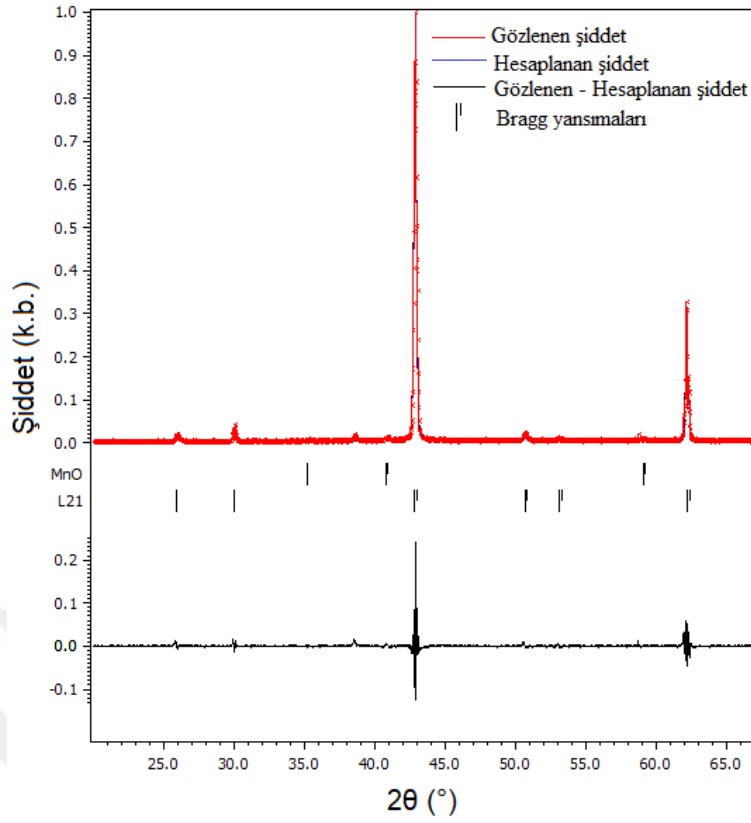
Şekil 4.18. $\text{Ni}_{50.26}\text{Mn}_{33.78}\text{In}_{15.96}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} ve 7M modüle yapısı.



Şekil 4.19. $\text{Ni}_{50.26}\text{Mn}_{33.78}\text{In}_{15.96}$ örneğinde 115 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} ve 7M modüle yapısı.



Şekil 4.20. $\text{Ni}_{50.26}\text{Mn}_{33.78}\text{In}_{15.96}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L_{21} ve 7M modüle yapısı.



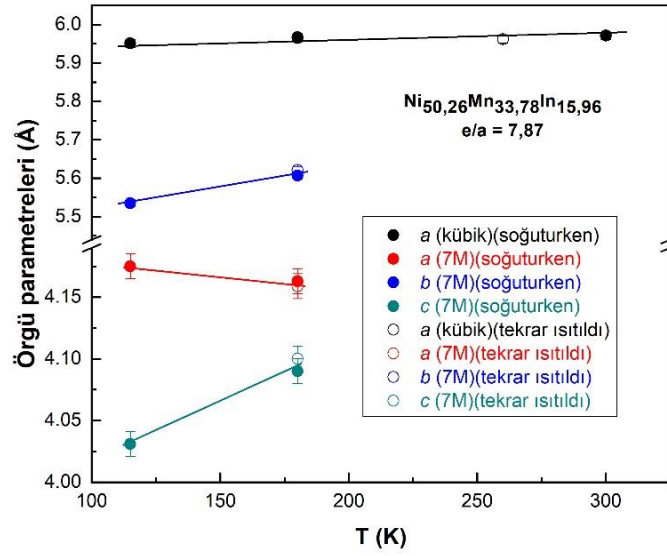
Şekil 4.21. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 260 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen L_{21} yapısı.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımına ait L_{21} kübik yapısı ve 7M modüle yapısının birim hücre parametreleri Çizelge 4.5'te verildi.

Çizelge 4.5. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında L_{21} ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 115 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 260 K'e ısıtıldı.

Örgü Parametreleri	T (K)							
	300	180		115		180*		260*
	L_{21}	L_{21}	7M	L_{21}	7M	L_{21}	7M	L_{21}
a (Å)	5,971(6)	5,967(6)	4,163(6)	5,951(6)	4,175(6)	5,965(6)	4,159(6)	5,962(6)
b (Å)	5,971(8)	5,967(8)	5,607(8)	5,951(7)	5,535(7)	5,965(8)	5,621(7)	5,962(7)
c (Å)	5,971(6)	5,967(6)	4,090(6)	5,951(6)	4,031(6)	5,965(6)	4,100(6)	5,962(6)
q (Å ⁻¹)	-	-	0,300(6)	-	0,304(6)	-	0,310(6)	-
α (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	91,10(3)	90	91,26(2)	90	92,18(2)	90
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
GOF	1,22	1,64		1,34		1,40		1,64

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşım örneğinde, sıcaklığa bağlı olarak, kübik $L2_1$ yapısından 7M modüle yapısına martenzitik faz geçişi olmaktadır (şekil 4.17-4.21). 7M modüle yapıya ait c ve b örgü parametreleri sıcaklıkla doğrusal olarak artarken, a örgü parametresi ise doğrusal olarak azalmaktadır (şekil 4.22). $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ örneğine ait örgü parametrelerinin sıcaklıkla izotropik olmayan değişimi birim hücrede gerilme oluşumuna neden olmaktadır.

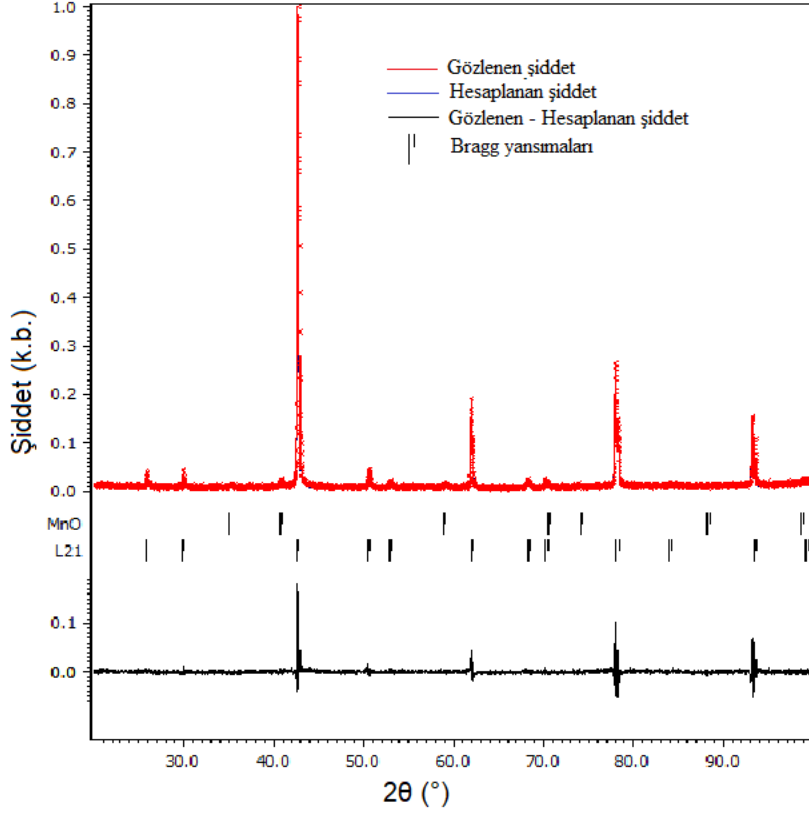


şekil 4.22. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında $L2_1$ kübik yapı ve 7M modüle yapısının örgü parametrelerinin (a , b , c) sıcaklıkla değişimi.

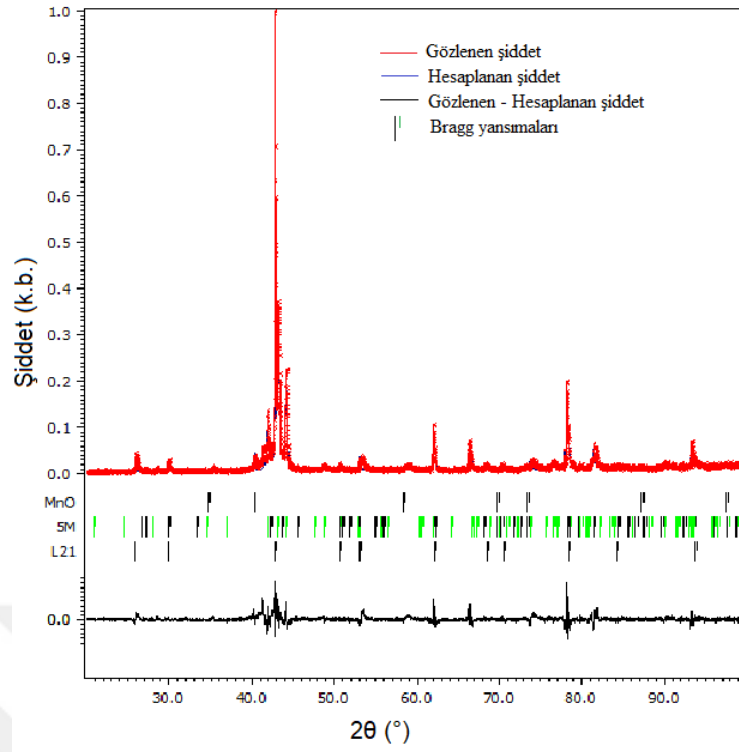
4.1.5. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ ($e/a=7,84$) örneği

$\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ ($e/a=7,84$) alaşım örneğinde 300-115 K sıcaklık aralığında ölçülen XRD verileri ve Rietveld arıtımı sonuçları şekil 4.23-4.28'de verildi. XRD ölçümleri bakır (Cu) x-ışını kaynağı kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında yapıldı. Oda sıcaklığında (300 K) elde edilen XRD verisi ostenit faza karşılık gelen $Fm-3m$ uzay grubu (kübik birim hücre) ile arıtıldı (şekil 4.23). $T = 220$ K'de ölçülen XRD verisi, alaşımda kübik faz ve 5M modüle fazın bir arada bulunduğunu göstermektedir (şekil 4.24). Bu nedenle Rietveld arıtım işlemi $Fm-3m$ ve $Immm(00g)000$ uzay grupları birlikte kullanılarak yapıldı. Örnek 180 K'in altına soğutulunca, kübik fazın tamamen kaybolduğu ve alaşımda 7M ve 5M modüle yapılarının birlikte mevcut olduğu gözlemlendi (şekil 4.26). Bu 7M ve 5M modüle yapıları inilen en düşük sıcaklığa (115) kadar ve örnek tekrar ısıtılırken $T = 220$ K'de bile kararlıdır (şekil 4.28).

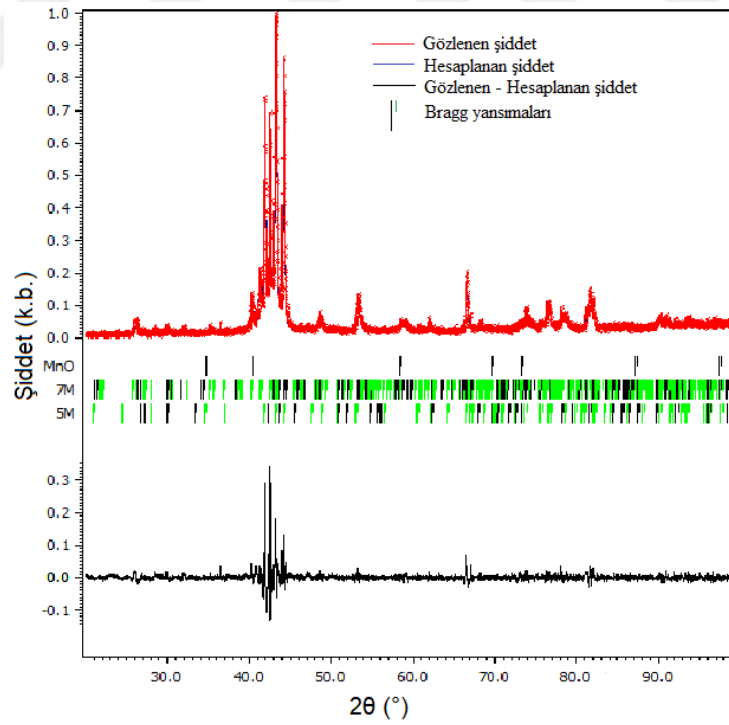
XRD verileri ve Rietveld yapı arıtımı sonuçları; oda sıcaklığında (300 K) kübik yapıda olan $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımının düşük sıcaklıklarda anılan modülasyonlu yapılara martenzitik faz geçişi yaptığını göstermektedir. 7M modülasyonlu yapısı örnek soğutulurken yaklaşık 180 K'de oluşmaya başlar ve daha düşük sıcaklıklarda 5M ve 7M modüler yapıları kararlıdır ve birlikte bulunurlar.



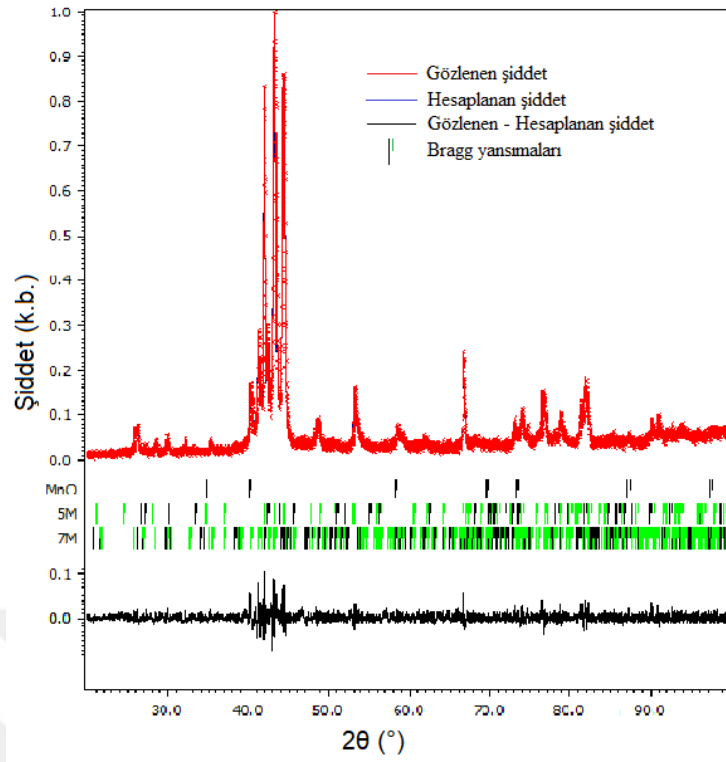
Şekil 4.23. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen $L2_1$ yapısı.



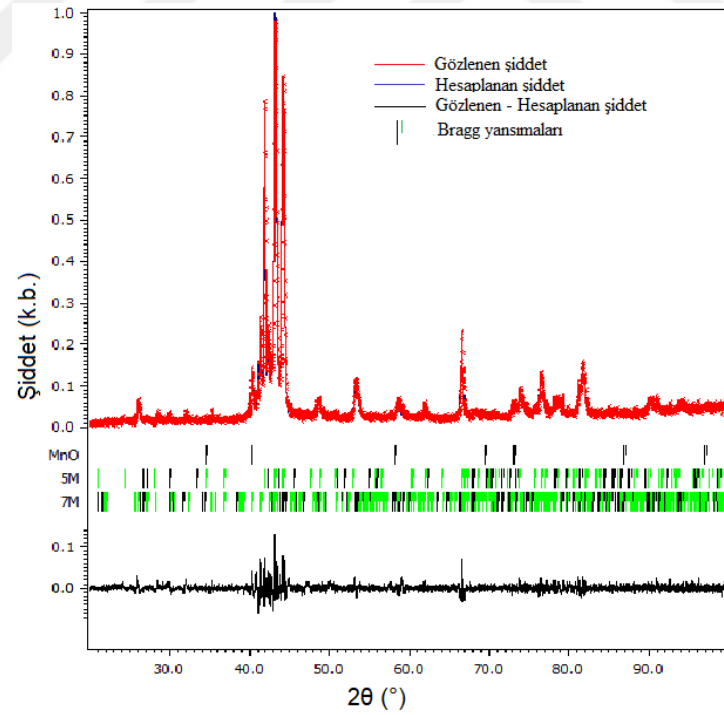
Şekil 4.24. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve L_{21} yapıları.



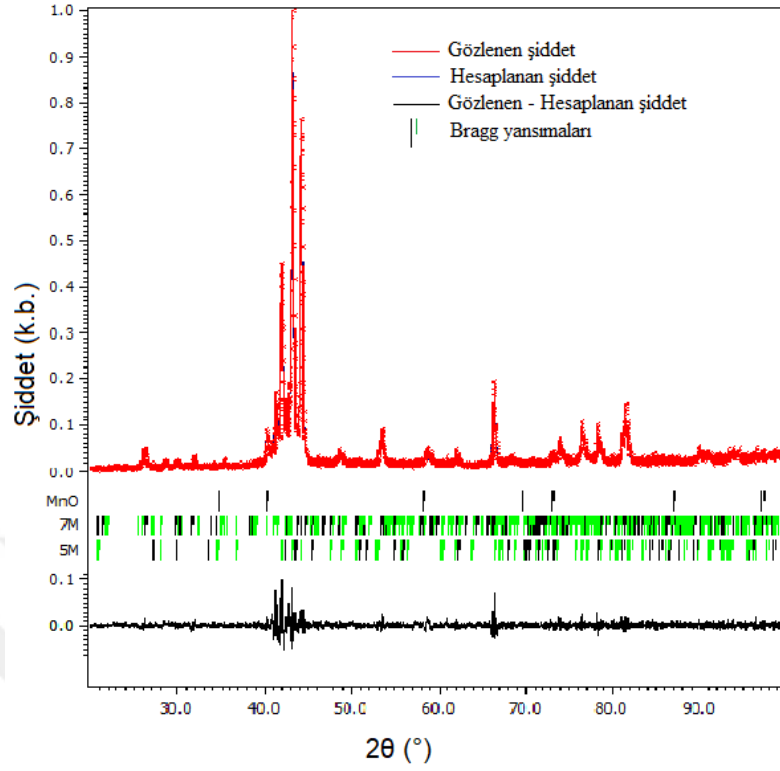
Şekil 4.25. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.26. $\text{Ni}_{50.05}\text{Mn}_{33.35}\text{In}_{16.60}$ örneğinde 115 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.27. $\text{Ni}_{50.05}\text{Mn}_{33.35}\text{In}_{16.60}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 180 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.28. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneği 115 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 220 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.

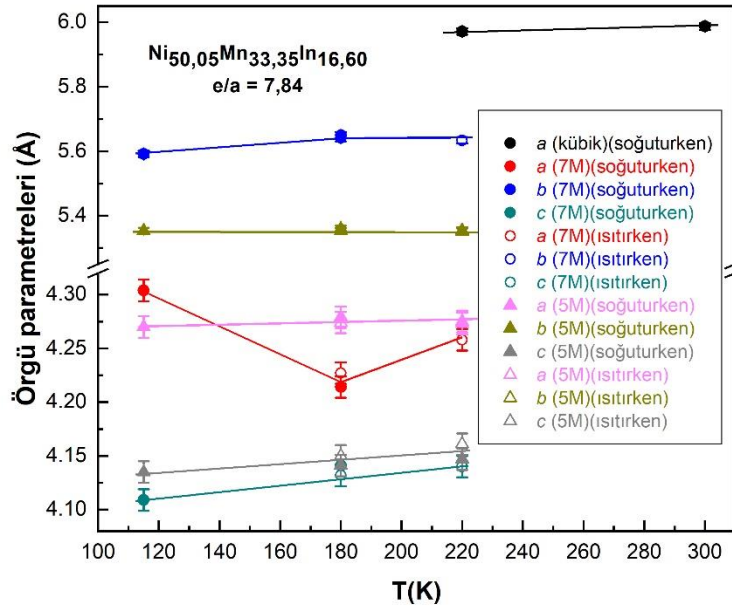
Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında tespit edilen $L2_1$ kübik yapısı ile 7M ve 5M modüle yapılarının birim hücre parametreleri Çizelge 4.6'da verildi.

$\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında bulunan fazların örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.29'da gösterildi. 7M modüle yapısına ait b ve c örgü parametreleri sıcaklıkla doğrusal olarak artmıştır. 5M modüle yapısına ait c örgü parametresi sıcaklıkla doğrusal olarak artarken, a ve b örgü parametreleri ise sabit kalmıştır. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ örneğinde bulunan fazların örgü parametrelerinin sıcaklıkla izotropik olmayan değişimi birim hücrede gerilme oluşumuna neden olmaktadır.

Çizelge 4.6. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında L_{21} kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapıların örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 115 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 220 K'e ısıtıldı.

Örgü Parametreleri	T (K)				
	300	220		180	
	L_{21}	L_{21}	5M	5M	7M
a (Å)	5,987(6)	5,971(6)	4,273(6)	4,279(6)	4,214(6)
b (Å)	5,987(7)	5,971(8)	5,354(8)	5,359(7)	5,649(7)
c (Å)	5,987(6)	5,971(6)	4,147(6)	4,141(6)	4,141(6)
q (Å ⁻¹)	-	-	0,402(6)	0,402(6)	0,301(6)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90,97(2)
γ (°)	90	90	90	90	90
GOF	1,63	1,90		1,51	

Örgü Parametreleri	T (K)					
	115		180*		220*	
	5M	7M	5M	7M	5M	7M
a (Å)	4,270(6)	4,304(6)	4,274(6)	4,227(6)	4,275(6)	4,258(6)
b (Å)	5,353(7)	5,592(7)	5,353(8)	5,641(8)	5,351(7)	5,634(8)
c (Å)	4,135(6)	4,109(6)	4,150(6)	4,132(6)	4,161(6)	4,140(6)
q (Å ⁻¹)	0,400(6)	0,307(6)	0,400(6)	0,305(6)	0,400(6)	0,305(6)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	91,01(3)	90	90,95(2)	90	90,99(1)
γ (°)	90	90	90	90	90	90
GOF	1,21		1,29		1,27	



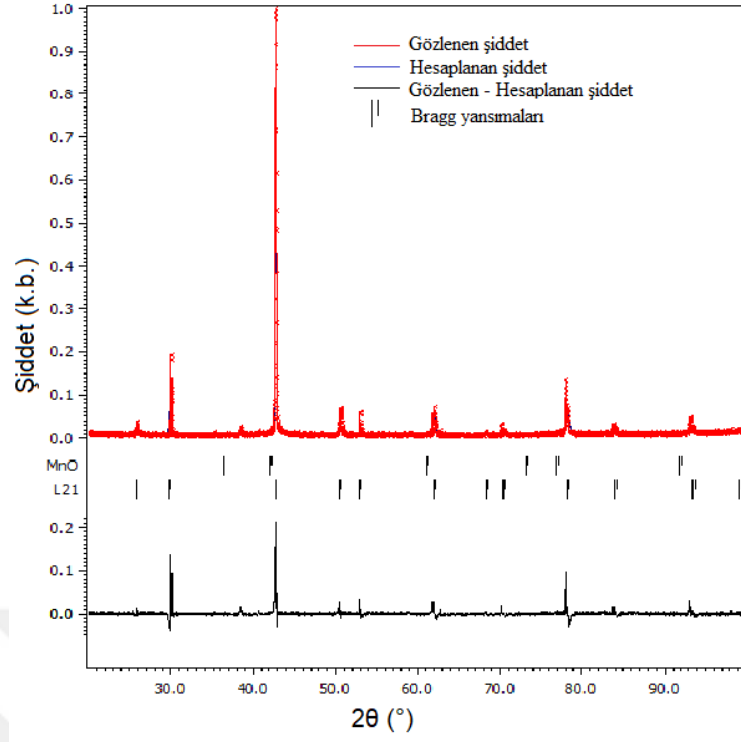
Şekil 4.29. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımlarında L_{21} kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ve $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımlarının e/a değerleri ve In konsantrasyonları martenzitik faz geçişi bölgesindedir (Şekil 4.17-4.21 ve 4.23-4.28). Bu iki alaşımda oda sıcaklığında $L2_1$ kübik yapıdadır. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımı 115 K'e soğutulduktan sonra tekrar 260 K'e ısıtıldığında yeniden $L2_1$ kübik yapısına dönüşür. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında ise soğutma sonrasında 220 K'e ısıtıldığında $L2_1$ kübik yapısı gözlenmedi, bunun yerine 7M ve 5M modüle yapıların olduğu gözlemlendi.

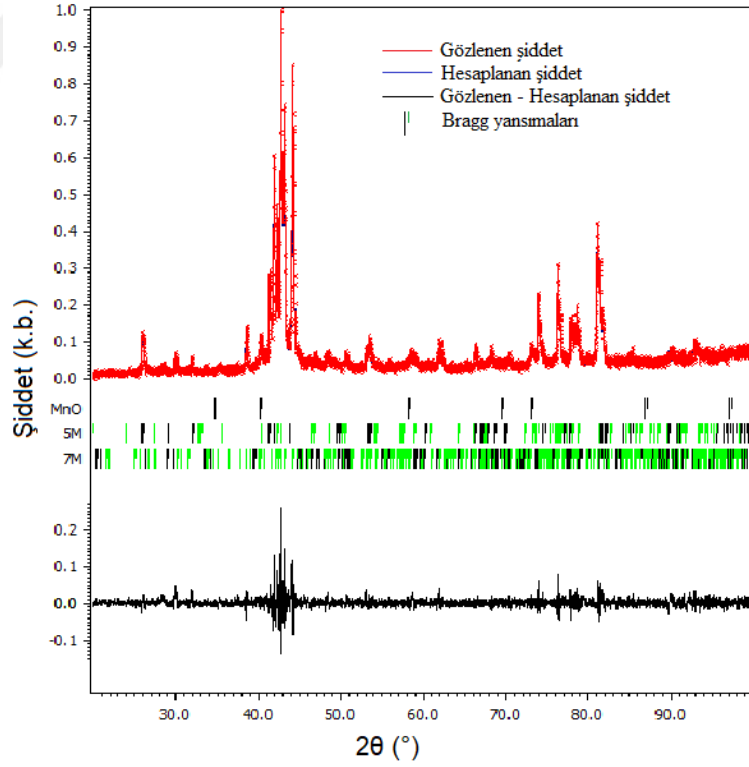
Bu deneysel gözlemler $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında martenzitik faz geçişinin tamamlandığını, $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımının ise hala martenzitik faz geçişi bölgesi içinde olduğunu ve martenzitik faz geçişinin tamamlanması için alaşımın daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerektiğini göstermektedir.

4.1.6. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ ($e/a=7,82$) örneği

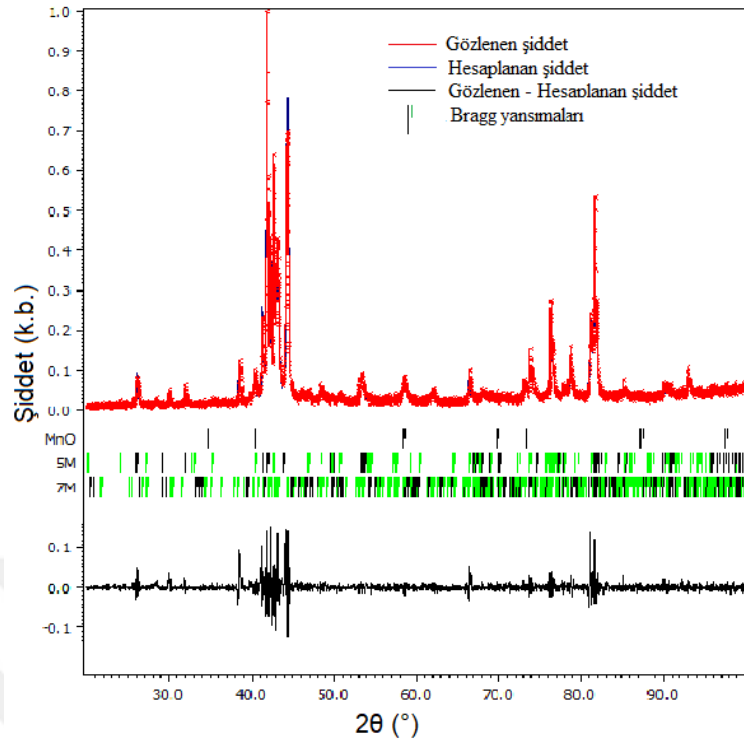
$\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ ($e/a=7,82$) alaşım örneğinde 300-125 K aralığında belirli sıcaklıklarda ölçülen XRD verileri ve Rietveld arıtımı sonuçları Şekil 4.30-4.37'de verildi. XRD ölçümleri bakır (Cu) x-ışını kaynağı kullanılarak $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ aralığında gerçekleştirildi. Örnek soğutulmadan önce oda sıcaklığında (300 K) elde edilen XRD deseni ostenit faza ait $Fm-3m$ uzay grubu (kübik birim hücre) ile arıtıldı. $T = 240$ K'de ise alaşımda 7M (monoklinik) ve 5M (ortorombik) modüle yapıları birlikte bulunurlar. Bu nedenle, Rietveld arıtım işlemi $P2/m(a0g)00$ ve $Immm(00g)000$ uzay grupları birlikte kullanılarak yapıldı. Elde edilen sonuçlar, oda sıcaklığı hariç, ölçüm yapılan tüm sıcaklıklarda 7M ve 5M modüle yapılarının birlikte bulunduğunu göstermektedir. 7M ve 5M modüle yapıları inilen en düşük sıcaklıkta (125 K) ve örnek ısıtılırken 125-250 K sıcaklık aralığında kararlıdır.



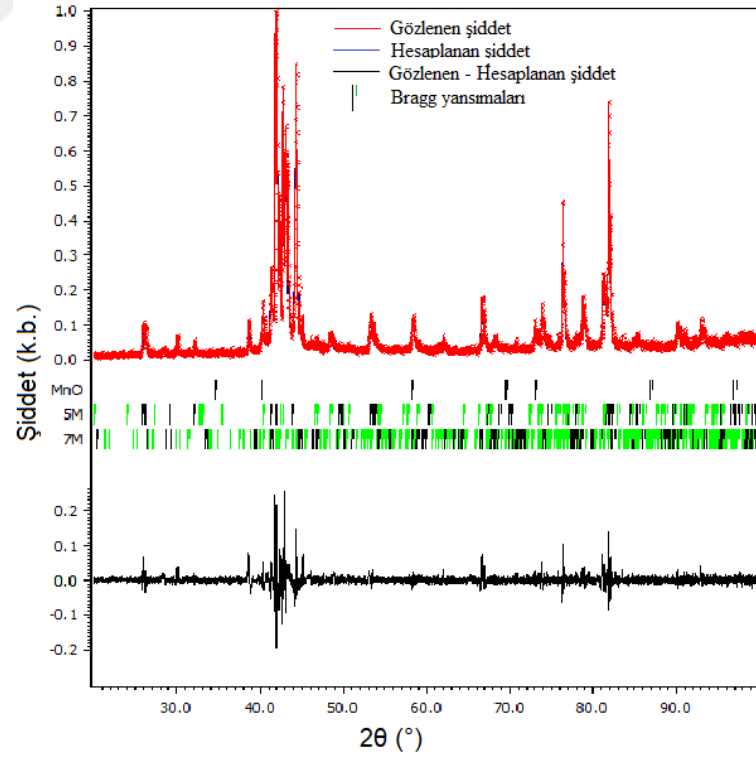
Şekil 4.30. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 300 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen L2_1 yapısı.



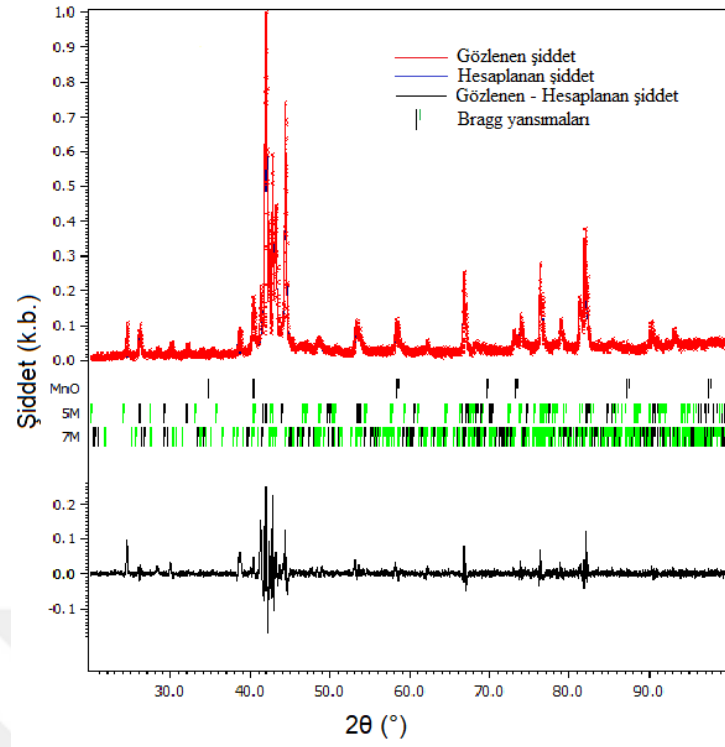
Şekil 4.31. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 240 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



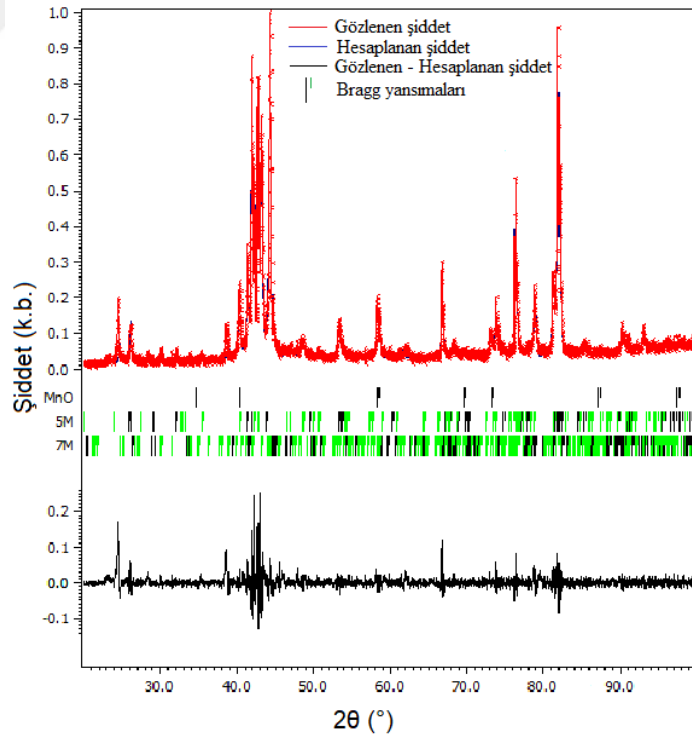
Şekil 4.32. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 200 K’de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



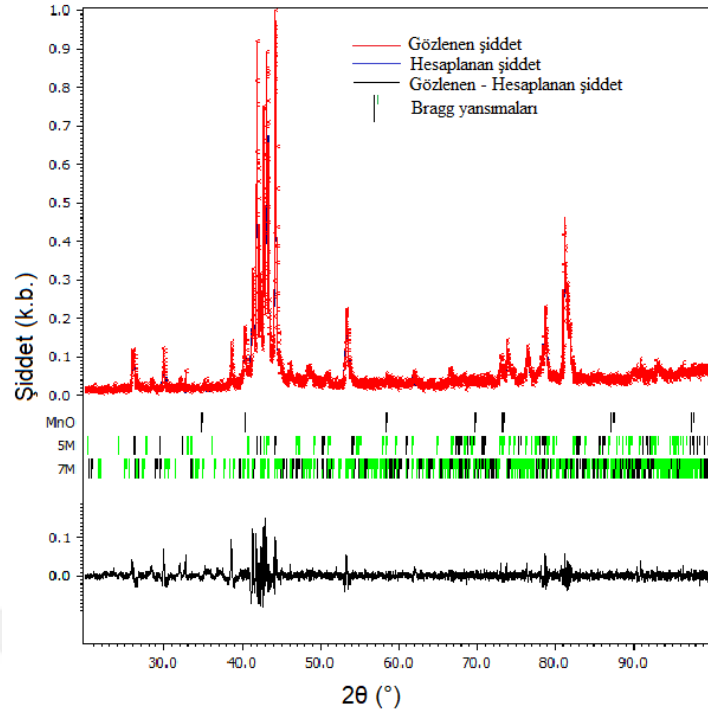
Şekil 4.33. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde 150 K’de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



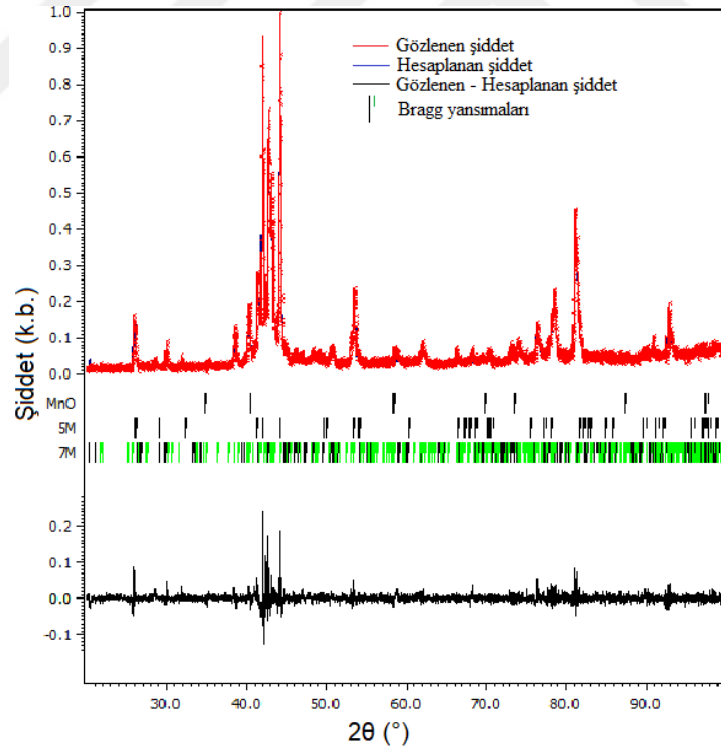
Şekil 4.34. $\text{Ni}_{50.20}\text{Mn}_{32.60}\text{In}_{17.20}$ örneğinde 125 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.35. $\text{Ni}_{50.20}\text{Mn}_{32.60}\text{In}_{17.20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 150 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.36. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 200 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.



Şekil 4.37. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneği 125 K'e soğutulduktan sonra ısıtılırken 250 K'de ölçülen XRD verisi ve bu veriye uygulanan Rietveld artıtımı sonucunda belirlenen 5M ve 7M modüle yapıları.

Farklı sıcaklıklarda ölçülen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı sonucunda $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımında bulunan L2_1 kübik yapısı ile 7M ve 5M modüle yapılarının birim hücre parametreleri Çizelge 4.7’de verildi.

$\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde L2_1 kübik ile 7M ve 5M modüle yapılarına ait örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.38’de gösterildi. 7M modüle yapıya ait c ve b örgü parametreleri sıcaklıkla sabit kalmış ve a örgü parametresi doğrusal olarak azalmıştır. 5M modüle yapıya ait c örgü parametresi sıcaklıkla doğrusal olarak artmış, b örgü parametresi doğrusal olarak azalmıştır. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ örneğinde bulunan yapıların örgü parametrelerinin sıcaklıkla izotropik olmayan değişimi birim hücrede gerilme oluşumuna neden olmaktadır.

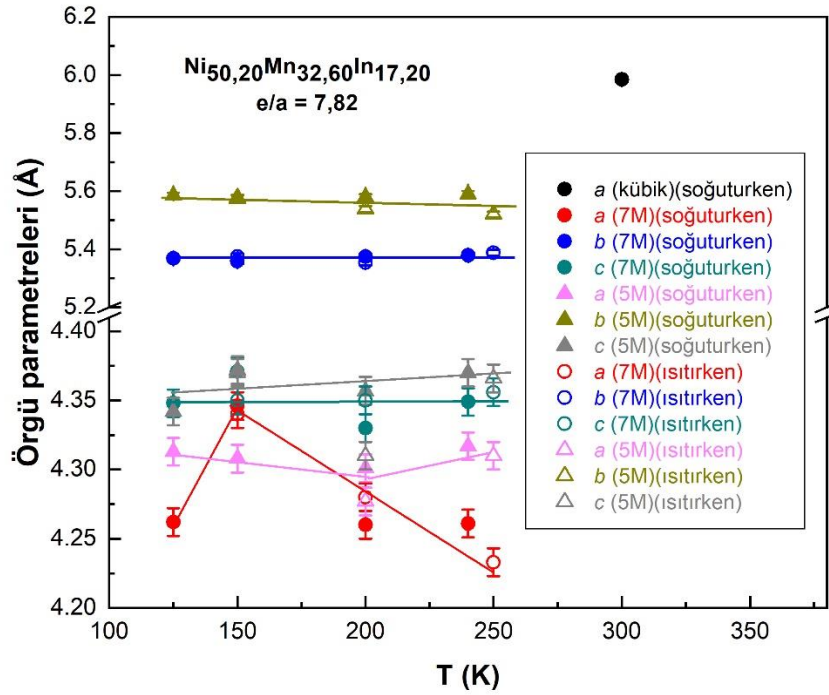
Elde edilen sonuçlar $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımın, oda sıcaklığından başlayarak soğutulması esnasında, L2_1 kübik yapıdan 5M ve 7M modüle yapılara martenzitik faz geçişi yaptığını göstermektedir. Özellikle, 5M ve 7M modüle yapılarına ait a örgü parametresinin sıcaklıkla değişimi izotropik değildir (Şekil 4.38). Oda sıcaklığında L2_1 yapısında olan $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımı sıcaklığın azalmasıyla 7M ve 5M modüle yapılarına dönüşür; sıcaklığı 125 K’e düşürüp örnek tekrar 250 K’e ısıtıldığında modüle yapılar gözlenirken L2_1 kübik yapısı gözlenmedi (Şekil 4.30-4.37). Bu deneysel bulgu 7M ve 5M modüle yapılarının 125-250 K sıcaklık aralığında kararlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımında $L2_1$ kübik yapı ile 7M ve 5M modüle yapılarının örgü parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. (*) Örnek 125 K'e soğutulduktan sonrası tekrar 250 K'e ısıtıldı.

T (K)						
Örgü	300		240		200	
Parametreleri	L2 ₁		7M	5M	7M	5M
<i>a</i> (Å)	5,985(6)		4,261(6)	4,317(6)	4,260(6)	4,301(6)
<i>b</i> (Å)	5,985(7)		5,379(7)	5,590(8)	5,374(7)	5,580(7)
<i>c</i> (Å)	5,985(7)		4,349(6)	4,370(7)	4,330(6)	4,357(6)
<i>q</i> (Å ⁻¹)	-		0,302 (6)	0,402(6)	0,302 (6)	0,380(6)
<i>α</i> (°)	90		90	90	90	90
<i>β</i> (°)	90		91,33(2)	90	91,03(3)	90
<i>γ</i> (°)	90		90	90	90	90
GOF	2,10		1,31		1,58	

T (K)						
Örgü	150		125		150*	
Parametreleri	7M	5M	7M	5M	7M	5M
<i>a</i> (Å)	4,346(6)	4,308(6)	4,262(6)	4,313(6)	4,340(6)	4,308(6)
<i>b</i> (Å)	5,359(7)	5,575(6)	5,368(8)	5,585(6)	5,375(7)	5,577(8)
<i>c</i> (Å)	4,371(6)	4,372(7)	4,348(6)	4,342(6)	4,350(6)	4,370(6)
<i>q</i> (Å ⁻¹)	0,300(6)	0,396(6)	0,299(6)	0,399(6)	0,302(6)	0,400(6)
<i>α</i> (°)	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	90,94(2)	90	90,90(3)	90	90,72(2)	90
<i>γ</i> (°)	90	90	90	90	90	90
GOF	1,46		1,90		1,60	

T(K)				
Örgü	200*		250*	
Parametreleri	7M	5M	7M	5M
<i>a</i> (Å)	4,280(6)	4,277(6)	4,233(7)	4,310(6)
<i>b</i> (Å)	5,354(7)	5,538(8)	5,388(6)	5,520(7)
<i>c</i> (Å)	4,350(6)	4,310(6)	4,356(6)	4,366(6)
<i>q</i> (Å ⁻¹)	0,301(6)	0,409(6)	0,300(6)	0,400(6)
<i>α</i> (°)	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	91,00(2)	90	91,45(3)	90
<i>γ</i> (°)	90	90	90	90
GOF	1,51		1,34	



Şekil 4.38. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımında $L2_1$ kübik yapı ile 5M ve 7M modüle yapılarının örgü parametrelerinin (a, b, c) sıcaklıkla değişimi.

4.2. Mıknatıslanma Ölçümleri

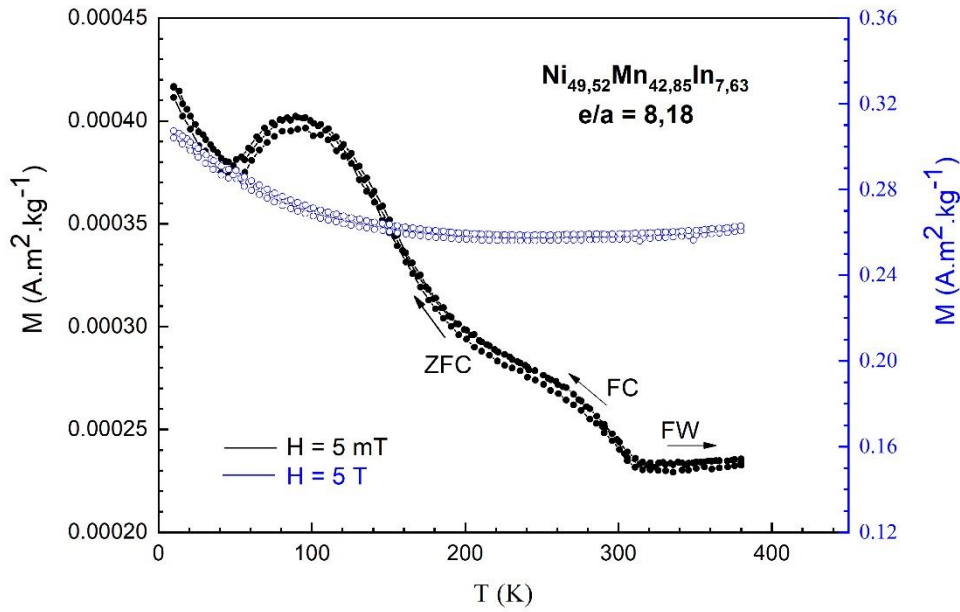
$\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşımların manyetik özelliklerini incelemek amacıyla, 10-380 K sıcaklık aralığında, mıknatıslanma-sıcaklık $M(T)$ eğrileri ölçüldü. $M(T)$ eğrileri ölçülürken, sırasıyla, manyetik alan yokken soğutma (zero field cooling, ZFC), manyetik alan altında ısıtma (field warming, FW) ve manyetik alan altında soğutma (field cooling, FC) yapıldı. Mıknatıslanma ölçümleri için hazırlanan toz örnekler zayıf ($H=5$ mT) ve yüksek ($H=5$ T) manyetik alan uygulanarak $M(T)$ ölçümleri gerçekleştirildi.

4.2.1. $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ ($e/a=8,18$) örneği

$\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımında ölçülen $M(T)$ eğrileri (Şekil 4.39) incelendiğinde, 5mT ve 5T büyüklüğünde manyetik alanlar altında FW ve FC koşullarında ölçülen $M(T)$ grafiklerinin çakıştığı görülmektedir. Diğer bir ifadeyle, FC ve FW koşullarında ölçülen $M(T)$ eğrileri arasında histerezis yoktur. Histerezis gözlenmemesi $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımında martenzitik faz geçişinin olmadığını göstermektedir. Bu deneysel bulgu $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşımı için 300-120 K sıcaklık aralığında ölçülen XRD sonuçları (Bakınız Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) ile uyumludur. XRD

sonuçları bu alaşımda sadece $L1_0$ tetragonal yapısının mevcut olduğunu ve bu yapının çalışılan sıcaklık aralığında kararlı olduğunu göstermiştir.

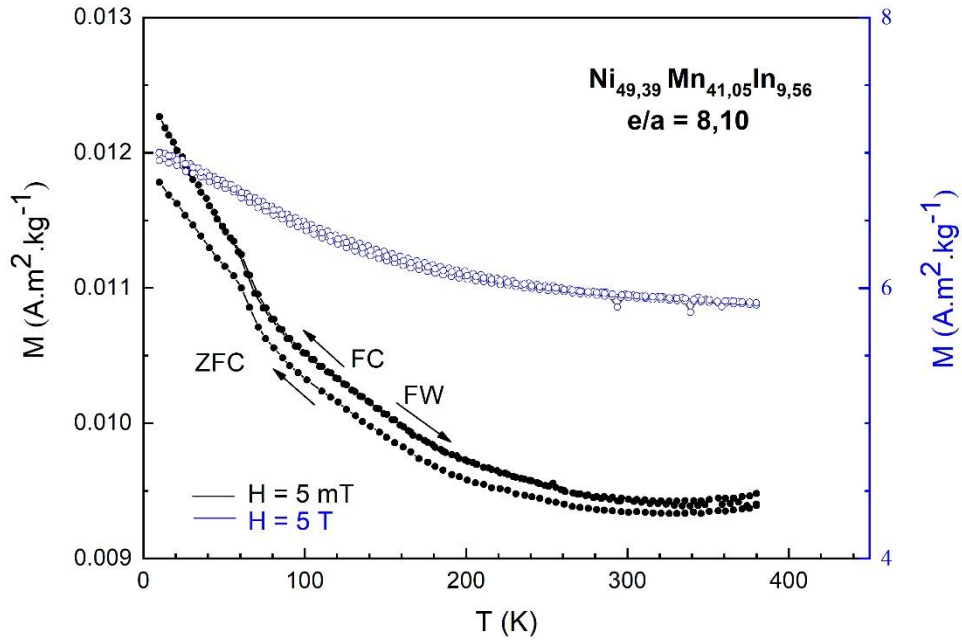
Yüksek (5T) ve zayıf (5mT) manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrileri $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ alaşımının anti-ferromanyetik (AFM) olduğunu göstermektedir. Bu AFM davranış örnek stokiometrisi ile açıklanabilir. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ alaşımında In konsantrasyonu düşüktür ve Mn konsantrasyonu yüksektir. Mn konsantrasyonunun fazla olması Mn-Mn etkileşmesini (değiş tokuş etkileşimi) artırır ve Mn atomlarının en yakın komşuluğundaki Mn atomlarıyla etkileşmesinden dolayı AFM davranış gözlenir.



Şekil 4.39. $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ alaşımında ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

4.2.2. $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ ($e/a=8,10$) örneği

$Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ alaşıma 5 mT ve 5T manyetik alan uygulanarak FW ve FC koşullarında ölçülen $M(T)$ eğrileri aralarında belirgin histerezis yoktur (Şekil 4.40). Bu gözlem $T < 380$ K sıcaklık bölgesinde $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ alaşımında, martenzitik faz geçişinin olmadığını göstermektedir. Şekil 4.40'da verilen $M(T)$ eğrilerinden $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ alaşımının AFM davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Bu deneysel bulgular $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ alaşımına benzer şekilde açıklanabilir.



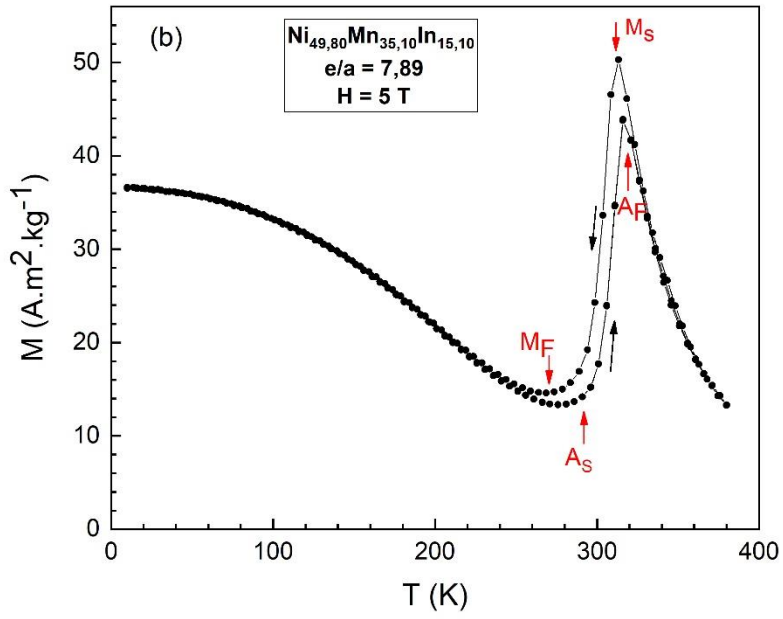
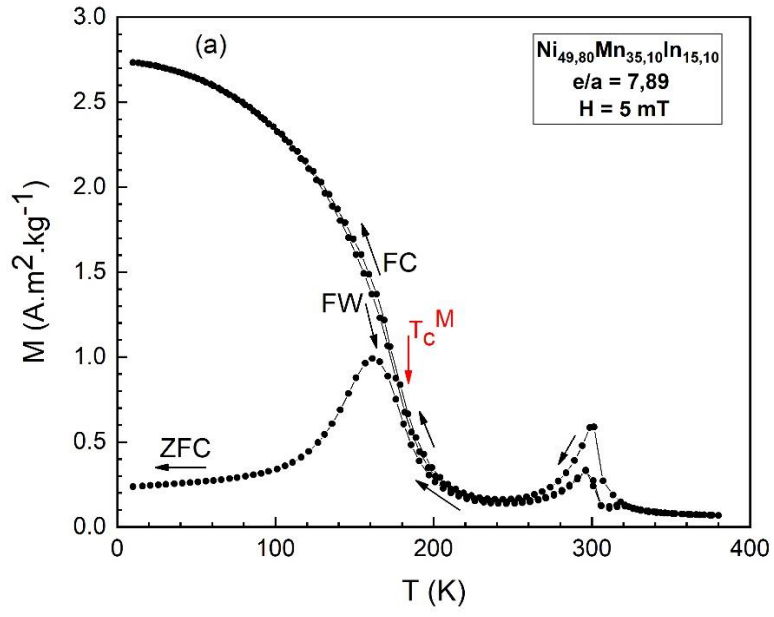
Şekil 4.40. $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ ve $\text{Ni}_{49,52}\text{Mn}_{42,85}\text{In}_{7,63}$ alaşım örnekleri karşılaştırıldığında, e/a değeri daha küçük (yani, In konsantrasyonu daha yüksek) olan $\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımının mıknatıslanmasının yaklaşık 30 kat daha büyük olduğu ve bu alaşımda AFM davranışın hala baskın olmasıyla birlikte ferromanyetik (FM) etkileşmelerin de önem kazanmaya başladığı söylenebilir.

$\text{Ni}_{49,39}\text{Mn}_{41,05}\text{In}_{9,56}$ alaşımında ölçülen XRD sonuçları (Bakınız Şekil 4.4-4.8) da bu alaşımda martenzitik faz geçişi meydana gelmediğini ve çalışılan sıcaklık aralığında 7M modüle (monoklinik) yapının kararlı olduğunu göstermektedir.

4.2.3. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ ($e/a=7,89$) örneği

$\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında ölçülen $M(T)$ eğrileri Şekil 4.41’de verildi. Alaşım zayıf ($H = 5 \text{ mT}$) manyetik alan uygulanarak ölçülen FW ve FC eğrileri arasında, 130-200 K sıcaklık aralığında, gözlenen küçük farkın nedeni martenzitik yapılar arasındaki geçişlere (inter-martenzitik geçişler) atfedilebilir [16,17]. Bu alaşımda 270 K ile 320 K arasında martenzitik faz geçişi gözlemlendi. Ancak martenzitik faz geçişini karakterize eden A_S (ostenit fazın başlangıç sıcaklığı), A_F (ostenit fazın bitiş sıcaklığı), M_S (martenzit fazın başlangıç sıcaklığı) ve M_F (martenzit fazın bitiş sıcaklığı) gibi sıcaklıkları belirlemek güçtür.



Şekil 4.41. $\text{Ni}_{49.80}\text{Mn}_{35.10}\text{In}_{15.10}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.41.a'da 180 K'in altındaki sıcaklıklarda FC ve ZFC mıknatıslanma değerlerinin birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. $T < 180$ K bölgesinde sıcaklık azaldıkça, FC koşulunda, dış manyetik alan yönündeki FM yapı baskın hale geldiğinden alaşımin net mıknatıslanması olur; ZFC koşulunda ise dış manyetik alan uygulanmadığından alaşımin net mıknatıslanması çok düşüktür. Martenzit fazın Curie sıcaklığının (T_C^M) altında alaşım FM, T_C^M üstünde ise paramanyetiktir. $Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımında martenzit fazın Curie sıcaklığının yaklaşık 180 K olarak belirlendi.

$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımı için XRD sonuçları (Bakınız Şekil 4.10-4.15) 110-300 K sıcaklık aralığında alaşımin martenzit fazda (yani, 7M modüle yapısında) olduğunu göstermektedir.

$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşıma yüksek manyetik alan ($H = 5$ T) uygulandığında, 260-320 K sıcaklık aralığında martenzitik faz geçişi meydana gelmiş, FC ve FW eğrileri arasında belirgin histerezis gözlenmiştir (Şekil 4.41.b). Bu verilerden alaşımin ostenit fazının Curie sıcaklığını (T_C^A) belirlemek oldukça zordur, çünkü $Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımında FM etkileşmeler ile birlikte AFM etkileşmeler de olduğundan, T_C^A sıcaklığı tam olarak belirlenemedi (Şekil 4.41.b'de verilen $M(T)$ eğrilerinin 320-400 K aralığındaki kısmı). Bu alaşımin T_C^A sıcaklığının 320 K'nin üzerinde olduğu söylenebilir.

$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımına yüksek manyetik alan (5T) uygulanarak ölçülen $M(T)$ eğrilerinde, alaşım PM fazdan FM faza geçtiğinde (320 K civarında) mıknatıslanmanın sabit kalmadığını ve alaşımdaki AFM etkileşmelerde atomik manyetik momentlerin zıt yönelmesinden dolayı, mıknatıslanmanın azaldığını görülmektedir. Bu durum, alaşım içinde hem FM hem de AFM etkileşmelerden kaynaklanan karışık etkileşmeler olduğunu ifade etmektedir. Söz konusu FM ve AFM etkileşmeler nedeniyle, alaşıma manyetik alan uygulandığında atomik manyetik momentler hangi yöne yöneleceğine karar veremezler ve dolayısıyla manyetik olarak "sıkıntılı durum" oluşur [13-22].

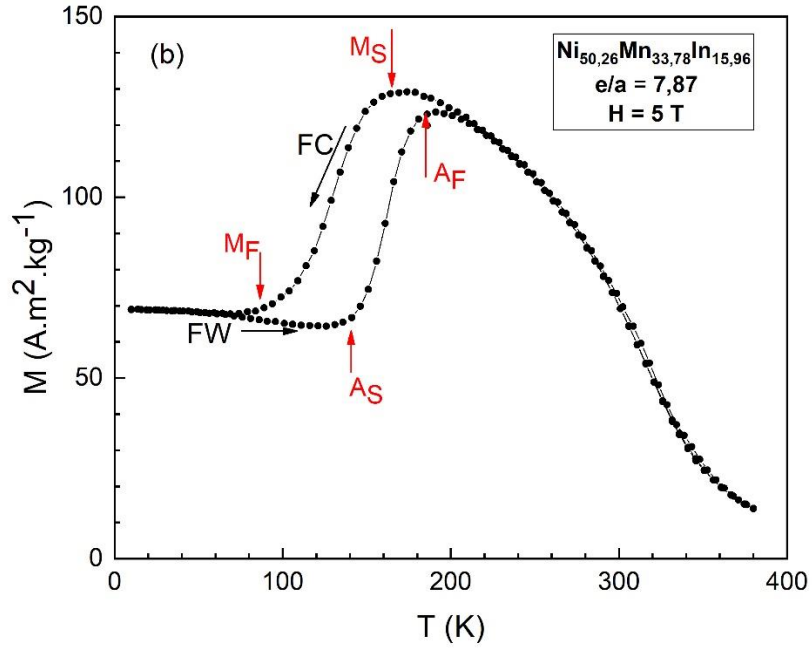
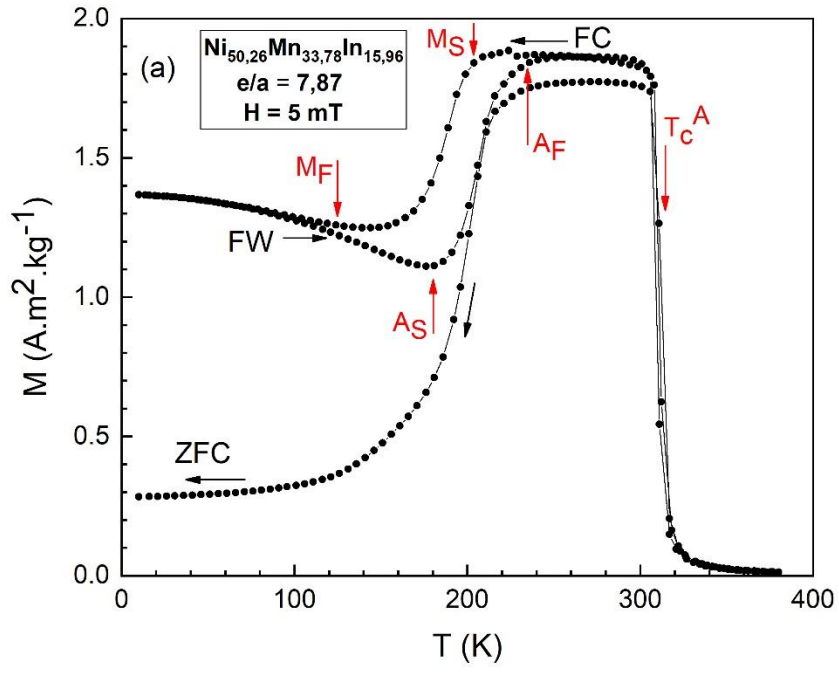
$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımına $H = 5T$ manyetik alan uygulanarak ölçülen $M(T)$ eğrilerinde gözlenen histerezisden belirlenen martenzitik faz geçiş sıcaklıkları ($M_s = 310$ K, $M_F = 270$ K, $A_s = 290$ K, $A_F = 320$ K) Şekil 4.41.b'de düşey oklarla işaretlendi.

Yaklaşık 320 K'den yüksek sıcaklıklarda ostenit durumda olan $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımı, sıcaklığın $M_S = 310$ K'e düşürülmesiyle yapısal faz geçişi olur ve martenzit faz oluşmaya başlar; sıcaklık daha da düşürülerek $M_F = 270$ K'e indiğinde martenzit fazın yapısal geçişi tamamlanır. Yaklaşık 220-10 K sıcaklık aralığında alaşım tamamen martenzit durumdadır. Sıcaklık 10 K'den başlayarak alaşım ısıtıldığında $A_S = 290$ K'de ostenit faz oluşmaya başlar, sıcaklığın artırılmasıyla $A_F = 320$ K'de ostenit fazın oluşumu tamamlanır. Bu histerezisin gözlemlendiği sıcaklık aralığında (270-310 K) martenzit ve ostenit fazları birlikte bulunurlar.

4.2.4. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ ($e/a=7,87$) örneği

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımına 5 mT ve 5 T manyetik alan uygulanarak ölçülen $M(T)$ eğrileri Şekil 4.42'de verildi. FC ve FW koşullarında ölçülen $M(T)$ eğrileri arasında çok belirgin histerezis olması bu alaşımda birinci derece faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir. Zayıf manyetik alan (5 mT) altında ölçülen $M(T)$ eğrisinde 320 K'den yüksek sıcaklıklarda mıknatıslanma sıfırdır (Şekil 4.42.a). Bu alaşımda ostenit fazın FM-PM faz geçiş sıcaklığı $T_C^A = 320$ K olarak belirlendi. Yaklaşık 120-230 K sıcaklık aralığında gözlenen histerezis martenzitik faz geçişi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.42.a'da martenzitik faz geçiş sıcaklıkları $A_S = 180$ K, $A_F = 230$ K, $M_S = 200$ K ve $M_F = 120$ olarak belirlendi. $T > 310$ K sıcaklık bölgesinde alaşım ostenit fazdadır. Alaşım zayıf manyetik alan altında soğutulurken, sıcaklık 200 K'e indiğinde martenzitik faz geçişi M_S sıcaklığında başlar ve M_F sıcaklığında tamamlanır, 120-10 K sıcaklık bölgesinde alaşım tamamen martenzit fazdadır. Alaşım 10 K'den başlayarak zayıf manyetik alan altında ısıtıldığında, $A_S = 180$ K'de ostenit faz oluşmaya başlar ve $A_F = 230$ K'de ostenit faz oluşumu son bularak martenzitik faz dönüşümü tamamlanır.

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımı için elde edilen XRD sonuçları (Bakınız Şekil 4.17- 4.21) zayıf manyetik alan (5 mT) altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinde gözlenen martenzitik faz geçişini desteklemektedir. XRD verilerine göre, oda sıcaklığında kübik yapıda olan alaşım soğutulurken kübik yapıdan 7M modüle yapısına yapısal faz geçişi göstermiş ve bu yapısal faz geçişi aynı zamanda $M(T)$ eğrilerinde 120-220 K sıcaklık aralığında gözlenen martenzitik faz geçişine neden olmuştur.



Şekil 4.42. $\text{Ni}_{50.26}\text{Mn}_{33.78}\text{In}_{15.96}$ alaşıma (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96} alaşımı 115 K'e soğutulduktan sonra 260 K'de ölçölen XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtımı alaşımda yapının L2₁ kübik olduğunu göstermiştir; M(T) eğrisine bakıldığında 260 K'de martenzitik faz geçişi tamamlanığı için kübik yapının olduğunu desteklemektedir.

Bu alaşımda yüksek manyetik alan altında (H = 5 T) ölçölen M(T) eğrilerinde 80-200 K aralığında martenzitik faz geçişi olduğu görölmektedir (şekil 4.42.b). Martenzitik faz geçişi sıcaklıkları kapalı histerezis eğrisinden M_S = 160 K, M_F = 90 K, A_S = 140 K ve A_F = 190 K olarak belirlendi. Yüksek manyetik alan altında alaşımda FM ve AFM etkileşmeler birlikte olduğundan ostenit fazın Curie sıcaklığı (T_C^A) belirlenemedi.

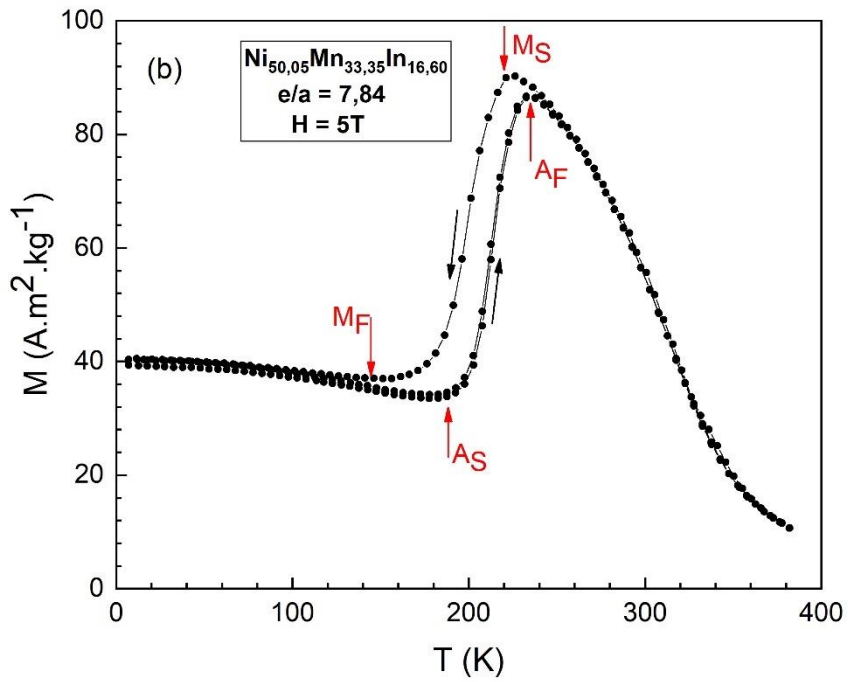
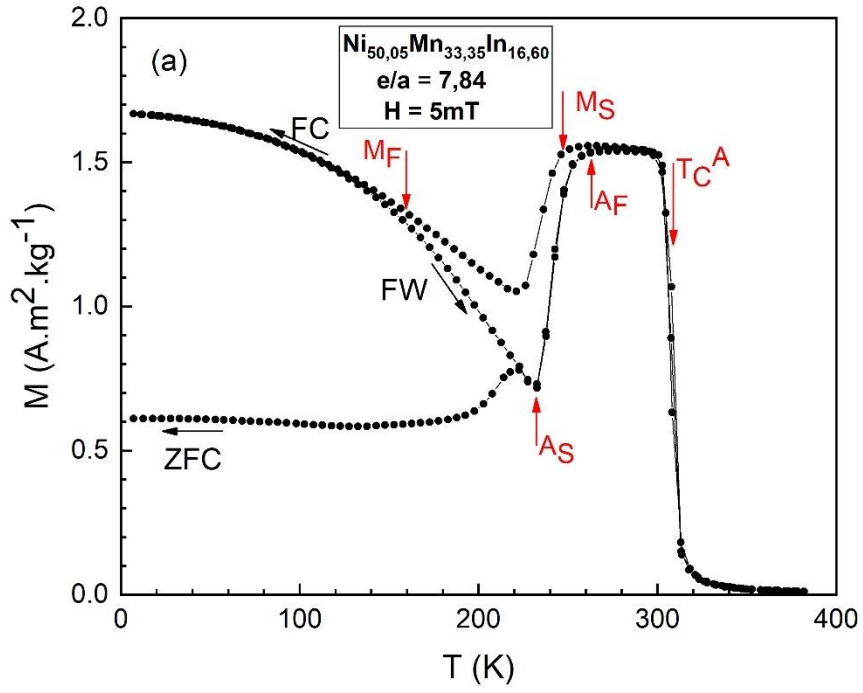
4.2.5. Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60} (e/a=7,84) örneği

Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60} alaşımına 5mT ve 5T manyetik alan uygulanarak FC ve FW koşullarında ölçölen M(T) eğrileri histerezis olduğundan, alaşımda mantenzitik faz geçişi meydana geldiğini göstermektedir (şekil 4.43). 5 mT manyetik alan altında bu faz geçişi yaklaşık 160-270 K sıcaklık aralığındadır. FM-PM faz geçişi sıcaklığı T_C^A $\cong$ 310 K olarak belirlendi, çünkü bu sıcaklıkta mıknatıslanma sıfıra düşmüştür (şekil 4.43.a). H = 5 mT için 300-260 K sıcaklık aralığında M(T) eğrileri ferromanyetik davranış sergilerken, sıcaklık azaldıkça martenzitik faz geçişi bölgesindeki AFM etkileşmeler nedeniyle mıknatıslanma azalmıştır.

şekil 4.43.a'daki kapalı histerezis eğrisinden martenzitik faz geçişi sıcaklıkları M_S = 240 K, M_F = 160 K, A_S = 230 K ve A_F = 270 K olarak belirlendi. Bu alaşım M_F sıcaklığının altında tetragonal (L1₀) yapıda, A_F sıcaklığının üzerinde ise kübik (L2₁) yapıdadır.

XRD verilerine göre (Bakınız şekil 4.23-4.28) Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60} alaşımı oda sıcaklığında kübik yapıdır, sıcaklık 220 K'e düşüröldöğünde 5M modöle yapısına yapısal gözlenir. Kübik yapıdan 5M modöle yapısına faz geçişi, sunulan M(T) eğrilerinde gözlenen histerezis (şekil 4.43.a) ile uyumludur.

Bu alaşıma yüksek manyetik alan (H = 5 T) uygulanarak ölçölen M(T) eğrilerinde 140- 240 K aralığında histerezis eğrisi (yani, martenzitik faz geçişi) olduğu görölmektedir (şekil 4.43.b). Kapalı histerezis eğrisinden martenzitik faz geçişi sıcaklıkları M_S = 220 K, M_F = 140 K, A_S = 190 K ve A_F = 240 K olarak belirlendi.



Şekil 4.43. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşıma (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulayarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60} alaşımda ostenit yapının Curie sıcaklığı (T_C^A) kesin olarak belirlenemedi, çünkü alaşımda FM ve AFM etkileşimler birlikte bulunmaktadır.

4.2.6. Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20} (e/a=7,82) örneği

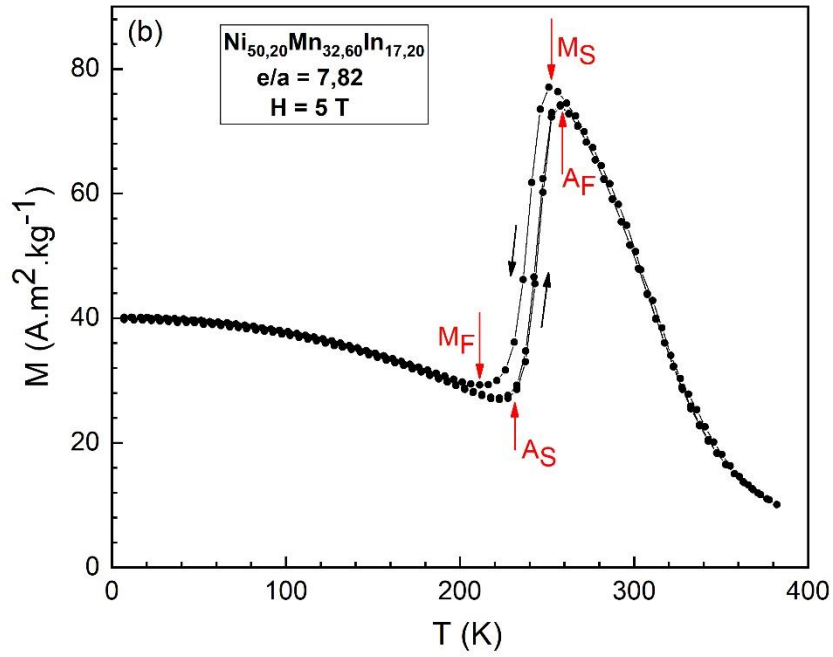
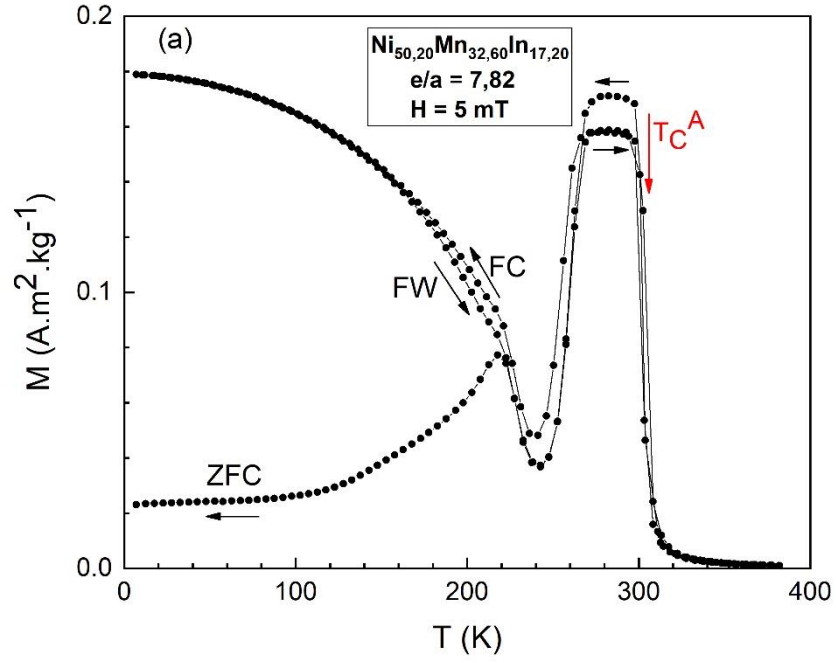
Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20} alaşımına 5mT ve 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen M(T) eğrileri Şekil 4.44'de verildi. Bu alaşımda zayıf manyetik alan (5 mT) altında elde edilen FC ve FW M(T) eğrileri çakışmadığından, martenzitik faz geçişi olduğu görülmektedir. Ancak martenzitik faz geçiş sıcaklıklarını A_S , A_F , M_S ve M_F kesin olarak belirlemek zordur, çünkü faz geçişi çok dar sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Ostenit fazın FM-PM faz geçiş sıcaklığı $T_C^A = 310$ K olarak belirlendi.

XRD verilerine göre (Bakınız Şekil 4.30-4.37), oda sıcaklığında, Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20} alaşımı kübik yapıdadır; sıcaklık 200 K'e düşürüldüğünde alaşımda 7M ve 5M modüle yapıları birlikte bulunur. Sıcaklık azaldıkça alaşımda kübik yapıdan 7M ve 5M modüle yapılarına faz geçişi gerçekleşmesi M(T) eğrilerinde histerezis meydana gelmesine neden olmuştur. Ayrıca, 160-220 K arasındaki fark intermartenzitik faz geçişlerine atfedilebilir.

Bu alaşıma yüksek manyetik alan (5 T) uygulanarak ölçülen M(T) eğrilerindeki kapalı histerezis eğrisinden martenzitik faz geçiş sıcaklıkları $A_S = 230$ K, $A_F = 260$ K, $M_S = 250$ K ve $M_F = 210$ K olarak belirlendi. $T > 300$ K sıcaklık bölgesinde ostenit fazda olan alaşım soğutulurken yaklaşık 250 K'de martenzit faz oluşmaya başlar ve 210 K'de martenzit faz geçişi tamamlanır. $T < 210$ K bölgesinde alaşım martenzit fazdadır.

Alaşım yüksek manyetik alan (5T) altında 10 K'den ısıtılırken (FW) yaklaşık olarak 230 K'de ostenit yapı oluşmaya başlar ve 260 K'de ostenit yapı oluşumu tamamlanır; bu sıcaklığın üzerinde alaşım kübik yapıdadır.

5mT ve 5T dış manyetik alan altında Ni_xMn_yIn_z (z = 15,10, 15,96, 16,60, 17,20) heusler alaşımları için martenzitik faz geçişi gözlemlendi; bu sonuç manyetik alanın yüksek olmasının martenzitik faz geçişini baskılamadığını göstermektedir.



Şekil 4.44. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımına (a) 5 mT ve (b) 5T manyetik alan uygulanarak ölçülen mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri.

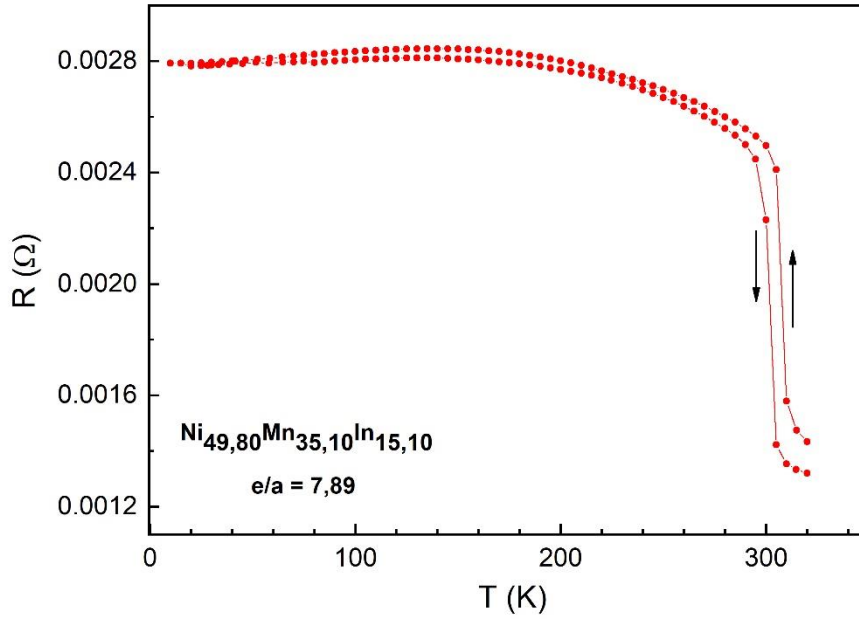
4.3. Elektriksel Direnç Ölçümleri

Bu kesimde $Ni_xMn_yIn_z$ ($z = 15,10, 15,96, 16,60, 17,20$) alaşım örnekleri için elektriksel direncin sıcaklıkla değişim ölçümlerinden elde edilen sonuçlar sunuldu. Elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi $10 \leq T \leq 320$ K aralığında alaşım ısıtılırken ve soğutulurken ölçüldü.

$Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ ve $Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ alaşımlarında martenzitik faz geçişi olmadığından, bu iki alaşımın elektriksel direncinin sıcaklıkla değişimi ölçülmedi.

$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımının elektriksel direncinin sıcaklıkla değişimi ($R(T)$ eğrileri) Şekil 4.45'te görülmektedir. Örnek soğutulurken ölçülen $R(T)$ eğrisinde 310 K'de keskin bir artış meydana gelmiş, yaklaşık 210 K ile 10 K arasında elektriksel direnç yaklaşık sabit kalmıştır. Alaşım ısıtılırken ölçülen $R(T)$ eğrisinde benzer davranış görülmektedir: 10-290 K aralığında direnç pek değişmemiş, yaklaşık 300 K'de $R(T)$ eğrisinde keskin bir düşme gözlenmiştir. Isıtma ve soğutma sırasında ölçülen $R(T)$ grafikleri 10-70 K sıcaklık aralığında çakışıktır, daha yüksek sıcaklıklarda ısıtma ve soğutma $R(T)$ eğrileri arasında küçük ancak belirgin fark vardır. 290-320 K sıcaklık aralığında $R(T)$ grafiklerinin farklı yollar izlemesi ve keskin değişimi martenzitik yapılar arasındaki geçişine (inter-martensitic transition) atfedilir.

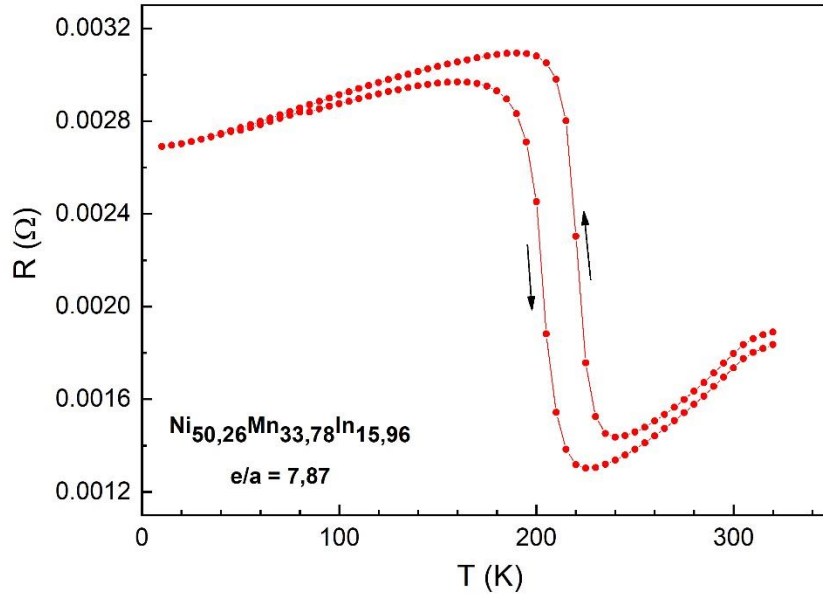
$Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ alaşımının $R(T)$ verilerinden (Şekil 4.45) martenzitik faz geçiş sıcaklıklarını (A_s , A_f , M_s ve M_f) belirlemek zordur, çünkü 290-320 K sıcaklık aralığında histerezis eğrisi uçları kapalı değildir.



Şekil 4.45. $\text{Ni}_{49,80}\text{Mn}_{35,10}\text{In}_{15,10}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımının $R(T)$ eğrileri Şekil 4.46'da gösterildi. Sıcaklık 320 K'den 240 K'e düşürülürken direnç azalmış, 240 K'den 200 K'e kadar direnç keskin bir şekilde artmış, daha düşük sıcaklıklarda yaklaşık doğrusal olarak azalmıştır. 10 K'den başlayarak ısıtılan alaşımın elektriksel direnci yaklaşık 180 K'e kadar artmış, 180 K ile 220 K arasında keskin bir şekilde azalmıştır. 220 K'den 320 K'e kadar artmıştır. Bu alaşımın $R(T)$ eğrilerinde gözlenen histerezisin uçları kapalı olmadığından, martenzitik faz geçiş sıcaklıkları (A_S , A_F , M_S ve M_F) belirlenemedi.

$\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımının XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtım sonuçları (Bakınız Şekil 4.17-4.21), bu alaşımın 300 K'de kübik yapıda olduğunu, sıcaklık 180 K'e düşürüldüğünde ise kübik yapı ile 7M modüle yapının birlikte bulunduğunu göstermektedir. XRD ölçümü yapılan en düşük sıcaklıkta (115 K) kübik yapı ve 7M modüle yapısı birlikte bulunurlar. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımının $R(T)$ eğrilerinde gözlenen martenzitik faz geçişi bu alaşıma ait XRD sonuçları ile uyumludur. 10-80 K sıcaklık aralığında ölçülen ısıtma ve soğutma $R(T)$ eğrilerinin çakışık olması alaşımın kararlı yapıda olduğunu göstermektedir.

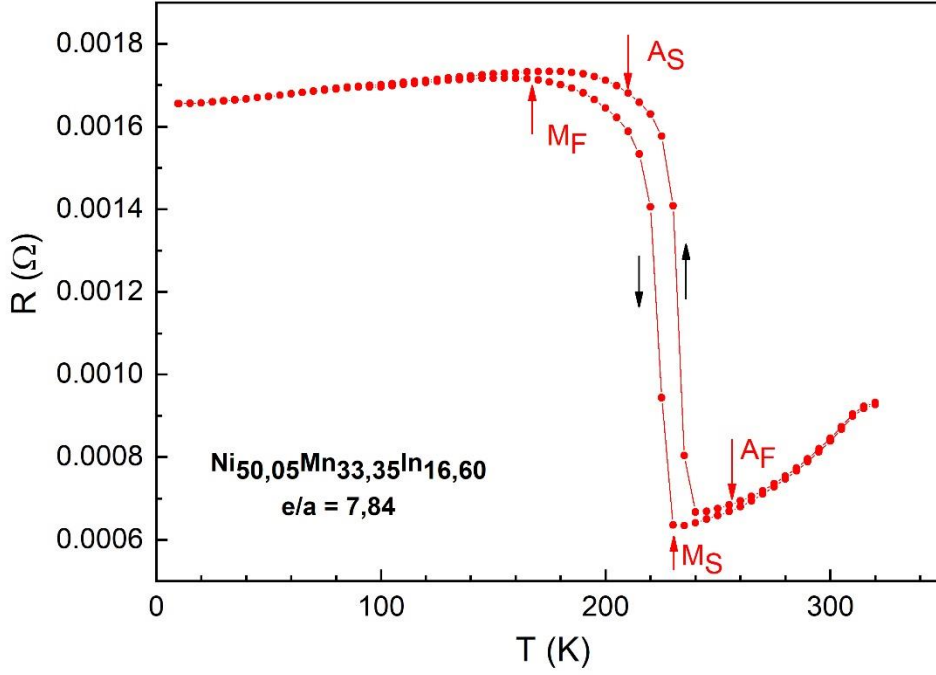


Şekil 4.46. $\text{Ni}_{50,26}\text{Mn}_{33,78}\text{In}_{15,96}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.

$\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımının $R(T)$ eğrileri Şekil 4.47’de verildi. Alaşım 320 K’den 230 K’e soğutulurken direnci azalmıştır; yaklaşık 230 K’de gözlenen keskin artış martenzit fazın oluşmaya başladığını (yani, $M_S = 230$ K) ve martenzit yapının oluşumunun $M_F = 170$ K’de tamamlandığını göstermektedir. Sıcaklık 170 K’den 10 K’e düşerken, elektriksel direnç neredeyse sabit kalmıştır.

Alaşım ısıtılırken 10-190 K sıcaklık aralığında direnci yaklaşık sabittir ve $A_S = 210$ K’de ostenit yapı oluşmaya başlamıştır, 210-240 K sıcaklık aralığında direnç keskin bir şekilde azalmış ve ostenit yapının oluşması $A_F = 260$ K’de tamamlanmıştır. Histerezis eğrisinin kapalı olması $T > 260$ K bölgesinde saf kübik yapının kararlı olduğunu göstermektedir.

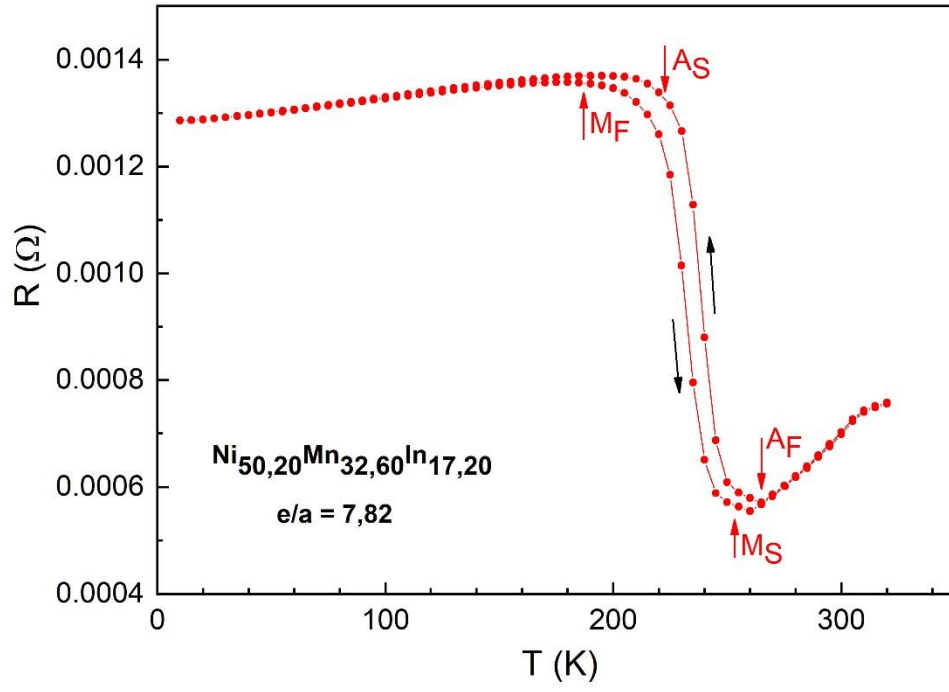
XRD verileri ve Rietveld arıtımı sonuçları bu alaşımın oda sıcaklığında (300 K) saf kübik yapıda olduğunu, sıcaklığın 180 K’e düşürülmesiyle 5M ve 7M modüle yapılarının birlikte olduğunu göstermiştir. Bu bulgular 300 K ile 180 K arasında martenzitik faz geçişi olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.47. $\text{Ni}_{50,05}\text{Mn}_{33,35}\text{In}_{16,60}$ alaşımında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Siyah oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.

$\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımının $R(T)$ eğrileri Şekil 4.48’de verildi. Alaşım 300 K’den 270 K’e kadar soğutulduğunda örneğin elektriksel direnci azalmıştır. Kapalı histerezis eğrisi net olarak gözlemlendiğinden, martenzitik faz geçiş sıcaklıkları $M_S = 250$ K, $M_F = 190$ K, $A_S = 220$ K ve $A_F = 260$ K olarak belirlendi. 260-320 K sıcaklık aralığında alaşım ostenit (kübik) yapıdadır.

XRD verileri ve Rietveld arıtımı sonuçları bu alaşımın oda sıcaklığında (300 K) saf kübik yapıda olduğunu, sıcaklığın 200 K’e düşürülmesiyle 5M ve 7M modüle yapılarının birlikte bulunduğunu göstermiştir. XRD verileri 300 K ile 200 K arasında martenzitik faz geçişi olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.48. $\text{Ni}_{50,20}\text{Mn}_{32,60}\text{In}_{17,20}$ alaşımda elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi. Siyah oklar örnek soğutulurken ve ısıtılırken yapılan ölçümleri göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında $Ni_xMn_yIn_z$ alaşım örnekleri ($49,39 \leq x \leq 50,26$, $32,60 \leq y \leq 42,85$ ve $7,63 \leq z \leq 17,20$) hazırlandı ve bu örneklerin yapısal, manyetik ve elektriksel özellikleri deneysel olarak incelendi. Alaşımın kristal yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişki anlaşılmaya çalışıldı. Alaşımların kristal yapısının örgü parametrelerini belirlemek için sıcaklığa bağlı x-ışını toz kırınımı (XRD) ölçümleri yapıldı ve örgü parametrelerinin tayini için elde edilen XRD verilerine Rietveld yapı arıtımı uygulandı. Alaşımların manyetik davranışları, mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri ölçülerek araştırıldı. Alaşımların elektriksel özellikleri, elektriksel direncin sıcaklıkla değişimi ölçülerek karakterize edildi.

Yapısal özellikler

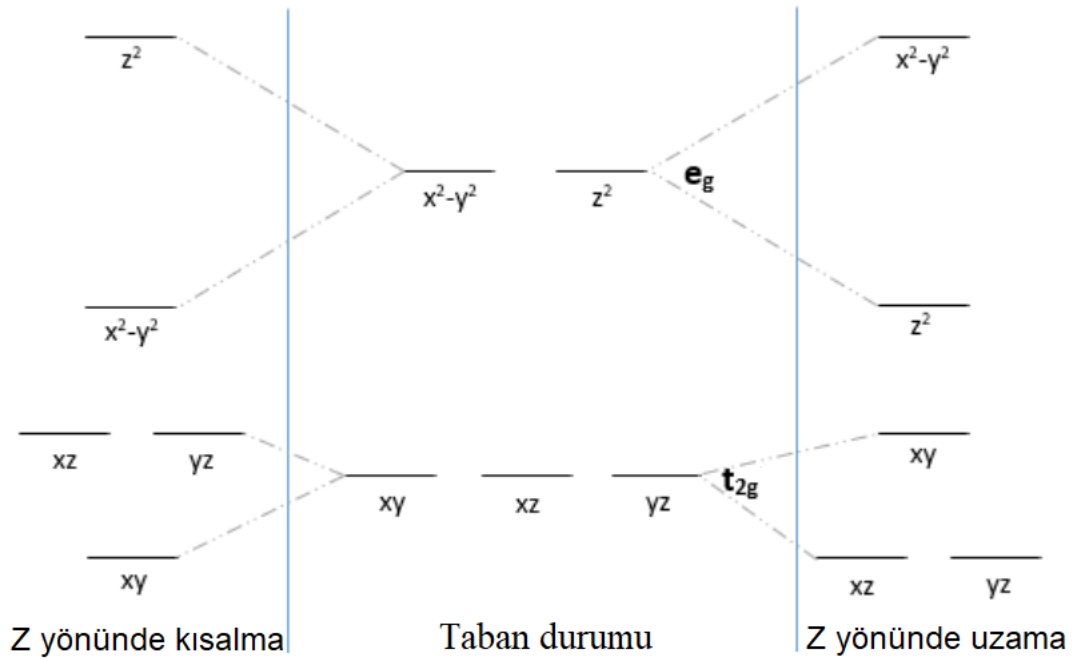
Deneysel XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtım sonuçları $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ ($e/a=8,18$) alaşımının ölçüm yapılan sıcaklık aralığında (120-300 K) tetragonal ($L1_0$) yapısında olduğunu gösterdi.

$Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56}$ ($e/a=8,10$) ve $Ni_{49,80}Mn_{35,10}In_{15,10}$ ($e/a=7,89$) alaşımlarını XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtmaları, bu iki alaşımda monoklinik (7M) yapının tüm sıcaklıklarda kararlı olduğunu gösterdi. Bu alaşımlarda martenzitik faz geçişi ya da martenzitik yapılar arası geçiş (inter-martensitic transition) gözlenmedi.

İndiyum konsantrasyonu daha yüksek olan $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$ ($e/a=7,87$), $Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ ($e/a=7,84$) ve $Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20}$ ($e/a=7,82$) alaşımlarının XRD verilerine uygulanan Rietveld arıtım sonuçları, oda sıcaklığında (300 K), bu alaşımların kristal yapılarının kübik ($L2_1$) olduğunu gösterdi. Örnekler 300 K'den yaklaşık 115 K'e soğutulurken, bu alaşımlarda bazı modüle yapılar gözlemlendi, yani martenzitik faz geçişi meydana geldi. $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$, $Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ ve $Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20}$ alaşımlarında, artan e/a değerine bağlı olarak, $L2_1$ yapısından 5M ve/veya 7M modüle yapılara martenzitik faz geçişi olur. Oda sıcaklığında kübik ($L2_1$) yapısında ve örgü parametresi kritik değerin (6 Å) altında olan $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$ ($a=b=c=5,97$ Å), $Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ ($a=b=c=5,98$ Å) ve $Ni_{50,20}Mn_{32,60}In_{17,20}$ ($a=b=c=5,98$ Å) alaşımlarında martenzitik faz geçişi gerçekleşmiştir [41].

Martenzitik faz geçişinin meydana geldiği sıcaklık aralığında alaşımın enerjisini en düşük (minimum) yapmak için, Ni 3d enerji düzeyi iki enerji düzeyine ayrılır [42].

Martenzitik faz geçişi olmadan önce kübik fazda olan alaşımda Mn konsantrasyonu değiştikçe sistemin elektronik durumu değişir. Alaşımın toplam enerjisini minimum yapmak için Jahn-Teller etkisi (şekil 5.1) rol oynar [42,43]. Dejenere olan temel durumda d orbitali tamamen dolu olmadığında (simetrik olmayan durum), birim hücrede bozulma (deformasyon) meydana gelir. Eğer spinlerin dizilişi xz yz , xy , z^2 , x^2-y^2 düzeylerinde olup, çiftlenmemiş spin x^2-y^2 düzeyinde olursa, birim hücrenin Z ekseninde uzama meydana gelir. Eğer spinlerin dizilişi xy , xz yz , x^2-y^2 , z^2 düzeylerinde olup, çiftlenmemiş spin z^2 düzeyinde olursa, birim hücrenin Z ekseninde kısalma meydana gelir. $Ni_x Mn_y In_z$ alaşımında Mn konsantrasyonu arttıkça, Mn atomları In atomlarının yerini almaya başlar ve alaşımın elektronik durumu değişir. Ni $3d$ orbitali yüksek enerjili ve düşük enerjili seviyelere ayrılır ve Mn $3d$ orbitalleri ile hibritleşme yapar. Böylece alaşım daha kararlı bir duruma getirir. Mn ve Ni atomları arasındaki bu yeni etkileşme alaşımın enerjisinin azalmasına neden olur [43].



şekil 5.1. Jahn-Teller etkisi. Z birim hücrenin eksenini, yatay çizgiler enerji düzeylerini gösterir.

Manyetik zellikler

$Ni_x Mn_y In_z$ alaşımlarına ($z < 15$), zayıf (5 mT) ve yüksek (5 T) manyetik alan uygulanarak yapılan mıknatıslanma-sıcaklık eğrileri bu alaşımlarda martenzitik faz geçişi olmadığını göstermektedir. Alaşımda In konsantrasyonu arttıkça ($z > 15$) 5 mT

manyetik alan altında ölçülen $M(T)$ eğrilerinde martenzitik faz geçişi gözlemlendi ve FM-PM faz geçiş sınırı belirlendi.

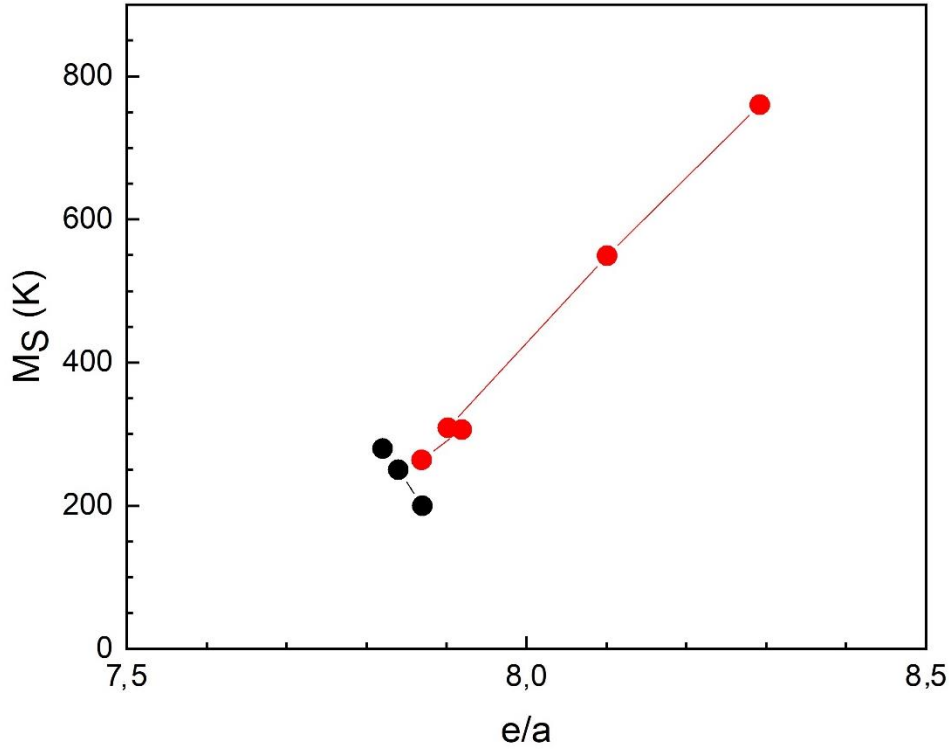
İndiyum konsantrasyonu $z > 15$ olan alaşımlarda martenzitik faz geçişi oda sıcaklığı dolayında meydana gelmiş ve z 'nin artmasıyla (yani, e/a değerinin azalmasıyla) martenzitik faz geçişine (M_s) başlama sıcaklığı yükselmiştir. Martenzitik faz geçişinin geniş bir sıcaklık aralığında olması ise, bu sıcaklık aralığında, AFM etkileşmelerin FM etkileşmelerden daha baskın olduğunu göstermektedir. Martenzitik faz geçişi sıcaklıkları, stokiometrik ve stokiometrik kompozisyona yakın olan $Ni_x Mn_y In_z$ Heusler alaşımları için kompozisyon, alaşımdaki gerilmeler ve bunların birlikte etkisine bağlı olarak farklılık göstermektedir [44].

Bu çalışmada incelenen $Ni_x Mn_y In_z$ alaşımlarında martenzitik faz geçişi başlangıç sıcaklığının (M_s) e/a değeriyle değişimi Şekil 5.2'de verildi. Siyah renkle gösterilen veriler bu tez çalışmasında elde edilmiş, kırmızı renkte gösterilen veriler ise literatürde yayınlanan çalışmalardan alınmıştır [16]. Tez çalışmasında elde edilen veriler ele alındığında alaşımda e/a değeri arttıkça martenzitik faz geçişinin başlangıç sıcaklığı yaklaşık doğrusal olarak azalmaktadır, ancak literatürle beraber değerlendirildiğinde alaşımda e/a değeri arttıkça martenzitik faz geçişinin başlangıç sıcaklığı doğrusal olarak artmaktadır. M_s sıcaklığı alaşımda elektronik durumuna bağlıdır, çünkü e/a değeri alaşımda değerlik elektron sayısına katkıda bulunan s , p , d orbitallerindeki elektronlarla ilişkilidir.

$Ni-Mn-X$ alaşımlarında ($X = Sn, Ga, In$) $M_s = f(e/a)$ grafiğinin eğimi X elementine bağlı olarak farklılık göstermektedir [16]. Değerlik elektron sayısı daha büyük olan $Ni-Mn-Sn$ alaşımlarında bu grafiğin eğimi $Ni-Mn-In$ alaşımına kıyasla daha büyük iken, değerlik elektron sayısı daha küçük olan $Ni-Mn-Ga$ alaşımlarında bu grafiğin eğimi $Ni-Mn-In$ alaşımından daha küçüktür.

Mıknatıslanma–sıcaklık grafikleri ve XRD verileri birlikte değerlendirildiğinde, $Ni_{49,52}Mn_{42,85}In_{7,63}$ ($e/a = 8,18$) alaşımında saf $L1_0$ gözlemlendiği görülmektedir. e/a değeri arttıkça, $Ni_x Mn_y In_z$ alaşımında modüle yapılar meydana gelmeye başlamış ve bu modüle yapıların varlığı ölçülen mıknatıslanmayı artırmıştır. Bunun nedeni olarak, In konsantrasyonunun azalması Mn konsantrasyonunun artmasına ve birim hücrede In atomlarının bulunduğu yerlere Mn atomlarının yerleşerek, $Mn-Mn$ atomlarının yakın komşuluk oluşturmalarına neden olması gösterilebilir. Mn

atomlarının birbirine en yakın olduğu durumlarda Mn-Mn etkileşmesi AFM iken, en yakın komşu olmadığı durumda ise bu etkileşme FM özellik gösterir ki bu durum mıknatıslanmayı artırır.



Şekil 5.2. $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarında martenzitik faz geçişi başlangıç sıcaklığının (M_s) e/a değeriyle değişimi.

Elektriksel direnç

$Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarında elektriksel direncin sıcaklıkla değişimini ($R(T)$ eğrileri) ölçmekteki esas amaç direnç değerlerini mutlak olarak belirlemek değil, alaşımdaki martenzitik ya da inter-martenzitik faz geçişlerini daha ayrıntılı incelemektir.

$Ni_{50,05}Mn_{33,35}In_{16,60}$ alaşımında $L2_1$ (kübik) + 5M (ortorombik) yapısının direnci, 5M (ortorombik) + 7M (monoklinik) modüle yapılarının direncinden daha düşük olduğu gözlemlendi (Bakınız Şekil 4.47). Bunun sebebi, $L2_1$ (kübik) yapısının modüle yapılara göre daha simetrik olmasıdır ve dolayısıyla bu simetrik yapıda elektronların saçılma frekansları daha düşüktür. Elektriksel direnç ölçüm sonuçları, $Ni_{50,26}Mn_{33,78}In_{15,96}$ alaşımında $L2_1+7M$ yapısının direncinin, saf $L2_1$ yapısının direncinden daha büyük olduğunu göstermektedir (Bakınız Şekil 4.46). Simetrik (yapısal düzensizliğin az olduğu) olan $L2_1$ yapısı ile simetrik olmayan (yapısal düzensizliğin daha fazla

olduğu) 7M modüle yapısının birlikte bulunduğu alaşımlarda elektron saçılma frekansı yüksek olur, bu da alaşımın direncini artırır.

Ni-Mn temelli Heusler alaşımlarında martenzitik faz geçişi, yüksek sıcaklıktaki simetrik kübik yapıdan düşük sıcaklıktaki daha düşük simetrik faza doğru olur. $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarında In konsantrasyonu arttıkça, düşük simetrik modüle yapılar oluşmaya başlar. Düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe, alaşımda kübik yapıdan modüle yapılara geçiş olmakta, sıcaklığın daha da düşürülmesiyle modüle yapılar arasında geçişler (martenzitik fazlar arası geçiş) olmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta kararlı olan kübik yapı, sıcaklığın azalmasıyla modüle yapılara dönüşmekte ve yarı-kararlı (metastable) durum oluşturmaktadır. Sıcaklık daha da düşürüldüğünde ise alaşım daha kararlı hale gelir ve alaşımda minimum enerji tetragonal $L1_0$ yapısında meydana gelir ki buna taban durumu denir ve kararlıdır [45].

Uyarlanabilir martenzit yaklaşımında (adaptive martensite approach), martenzit fazın taban durumu modüle olmayan $L1_0$ (tetragonal) yapısı olarak düşünülür ve kübik ostenit fazın Bain dönüşümünden kaynaklanır [24]. Bu kararlı $L1_0$ fazının “habit düzlemleri” etrafında periyodik olarak tekrarlanmasıyla, alaşımın enerjisini en düşük seviyede tutmak için, 7M ya da 5M modüle yapıları oluşur. Modüle martenzit yapısı bu model altında yarı-kararlı durumu meydana getirir [46].

Tetragonal $L1_0$ yapısı enerji bakımından, 5M ve 7M modüle yapılarına kıyasla daha kararlıdır. Ayrıca, simetrik olmayan 5M ve 7M modüle yapılarında elektronların saçılma sıklığı $L1_0$ yapısına göre daha yüksektir [36,47]. Bu nedenle, 5M ve 7M yapılarını içeren alaşımlar daha büyük elektriksel direnç gösterirler.

$Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarının faz diyagramı

Bu tez çalışmasında ölçülen XRD, $M(T)$, $R(T)$ verilerinin değerlendirilmesi sonucunda, $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımları için elde edilen manyetik ve yapısal faz diyagramı Şekil 5.3'te verildi. Bu diyagramda içi dolu yuvarlaklar martenzitik faz geçişinin başlangıç sıcaklığını (M_s), içi boş kareler ostenit fazın Curie sıcaklığını (T_C^A), içi dolu üçgenler martenzit fazın Curie sıcaklığını (T_C^M), içi boş yıldızlar ise sıcaklığın azalmasıyla alaşımda oluşan $L1_0$ yapısını temsil etmektedir.

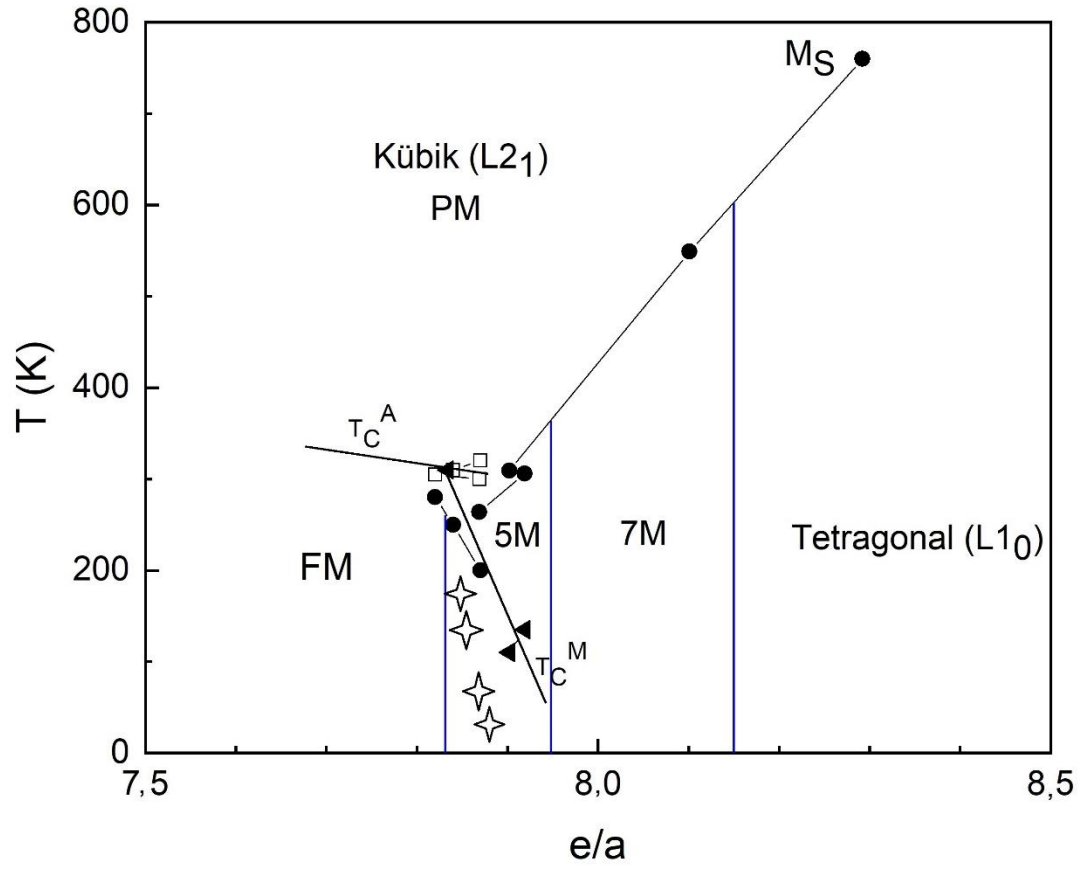
Bu faz diyagramına göre, oda sıcaklığında (300 K), e/a değeri azaldıkça sırasıyla $L1_0$, 7M, 5M, $L2_1$ yapıları gözlenir [48] ve faz sınırları düşey mavi çizgilerle birbirinden ayrılmıştır. Martenzitik faz geçişinde, yüksek sıcaklıklarda kübik $L2_1$ yapıda olan alaşım sıcaklık azaldıkça (e/a değerine bağlı olarak) 7M, 5M veya $L1_0$ yapılarından birine ya da birkaçına dönüşür.

Alaşım oda sıcaklığından itibaren 10 K'e soğutulduktan sonra yeniden ısıtılması sırasında düşük sıcaklıklarda $L1_0$ yapısının ortaya çıkması, $M(T)$ ve $R(T)$ grafikleri arasında tersinir durumu ortadan kaldırarak mıknatıslanma ve elektriksel direncin farklı değerler almasına neden olur ve bu bulgu martenzitik fazlar arası geçiş olarak nitelendirilir [48]. Birim hücrede Mn atomlarının en yakın komşu olması AFM etkileşmenin daha güçlü olmasına neden olurken, martenzit fazda FM etkileşmenin zayıflamasına neden olur. Böylece $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımının e/a değeri artınca T_C^M sıcaklığı azalır (Şekil 5.3).

Yüksek sıcaklıklarda ostenit durumda olan $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımı paramanyetikdir; sıcaklık azaldıkça, T_C^A ve T_C^M sıcaklıklarının altında alaşım ferromanyetik özellik gösterir. Bu tez çalışmasında $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımları için elde edilen sonuçlar, literatürde Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, Sb) için verilen faz diyagramları [49] ile uyumludur.

Bu çalışmada incelenen $Ni_xMn_yIn_z$ alaşımlarında x dar aralıkta ($49,39 \leq x \leq 50,26$), y ($32,60 \leq y \leq 42,85$) ve z ($7,63 \leq z \leq 17,20$) ise daha geniş aralıkta tutuldu. Böylece alaşımda, In konsantrasyonu arttıkça Mn konsantrasyonu azaldı ve dolayısıyla faz diyagramı e/a değerine bağlı olarak elde edildi. Ayrıca, Ni konsantrasyonundaki küçük bir değişim martenzitik faz geçişi sıcaklığının değişmesine neden olmaktadır. Ni konsantrasyonu arttığında değerlik bandındaki elektron konsantrasyonu da değişir ve martenzitik geçiş sıcaklığı (M_s) artar [50].

Bu tez çalışmasında oluşturulan faz diyagramı, şekil hafızası ve kalıcı bellek özelliğine sahip Heusler alaşımlarının, özellikle sıcaklık değişimine bağlı olarak, gösterdiği davranışı daha anlaşılabilir hale gelmesine katkı sağlamıştır.



Şekil 5.3. $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{In}_z$ alaşıminin manyetik ve yapısal faz diyagramı. Düşey mavi çizgiler fazları birbirinden ayırır [16].

KAYNAKLAR

- [1] Smith, C. S., Early Ideas on the Structure of Steel, in Olson G. B. and Owen W. S., Martensite, *Metals Park*, OH, ASM, 21-39, **1992**.
- [2] Sorby, H. C., On the Microscopical Structure of Iron and Steel, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 1, 255-288, **1887**.
- [3] Martens, A., Über die mikroskopische Untersuchung des Eisens, *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure* 22, 11-18. *English translation in (1879) Engineering*, 28, 88-90, **1878**.
- [4] Osmond, M. F., *Arts Chimiques* 94, 480, **1895**.
- [5] Smith, C. S., Olson, G. B. and Owen, W. S., *Materials Information Society*, p.21, **1999**.
- [6] Ullakko, K., Huang, J. K., Kantner, C., O'Handley, R. C., Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni₂MnGa Single Crystals, *Applied Physics Letters*, 69, **1966**.
- [7] Gi Cho, C., Shape memory material, *Smart Clothing Technology and Applications*, Ed. Gilsoo Cho, CRC Press, Taylor&Francis Group, USA, **2010**.
- [8] Perkins, J., Sponholz, R. O., Stress-Induced Martensitic Transformation Cycling and Two-Way Shape Memory Training in Cu-Zn-Al Alloys., *Metall. Trans.*, A 15 A, 313-321, **1984**.
- [9] Chang, L. C., Read, T. A., Plastic Deformation and Diffusionless Phase Change in Metals the gold-cadmium beta phase, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 191, 47, **1951**.
- [10] Heusler, F., *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 219, **1903**.
- [11] Sozinov, A., Likhachev, A. A., Lanska, N., Ullakko K., Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase, *Applied Physics Letters*, 80, 1746, **2002**.
- [12] Aksoy, S., Acet, M., Deen, P. P., Mañosa, L. & Planes, A., Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis, *Physical Review*, B 79, 212401, **2007**.
- [13] Acet, M., Mañosa, L. & Planes, A. A., Magnetic-Field-Induced Effects in Martensitic Heusler-Based Magnetic Shape Memory Alloys, *Handbook of Magnetic Materials Vol. 19c (Buschow, K. H. J. ed.)*, 231–289 (Elsevier), **2011**.
- [14] Çakır, A., Acet, M., Wiedwald, U., Krenke, T., and Farle, M., Shell-ferromagnetic precipitation in martensitic off-stoichiometric Ni-Mn-In Heusler alloys produced by temper-annealing under magnetic field, *Acta Materialia*, 127, 117-123, **2017**.
- [15] Çakır, A., Acet, M., and Farle, M., Shell-ferromagnetism of nano-Heuslers generated by segregation under magnetic field, *Scientific Reports*, 6, 28931, **2016**.
- [16] Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L. and Planes, A., Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys, *Physical Review*, B 73, 174413, **2006**.

- [17] Çakır, A., Righi, L., Albertini, F., Acet, M., Farle, M., Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination, *Journal of Applied Physics*, 114, 183912, **2013**.
- [18] Webster, P. J., Ziebeck K. R. A., *Alloys and compounds of d-Elements with Main Group Elements*, Part 2, in Landolt-Börnstein, Springer, Berlin, Vol. 19/c: 75-99, **1988**.
- [19] Johnston, G. B., Hall, E. O., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29, 193, **1968**.
- [20] Webster, P. J., Ziebeck, K. R. A., Town, S. L., Peak, M. S., Magnetic Order and Phase transformation in Ni₂MnGa, *Philosophical Magazine B*, 49:3, 295-310, **1984**.
- [21] Ullakko, K., Aaltio, I., Yakovenko, P., Sozinov, A., Likhachev, A.A., Heczko, O., Magnetic shape memory effect progress from idea to first actuators and sensors, *Journal of Applied Physics*, IV France, 11, Pr8-243, **2001**.
- [22] Dubenko, I., Khan, M., Pathak, A. K., Gautam, B.R., Stadler, S., Ali, N., Magnetocaloric effects in Ni-Mn-X based Heusler alloys with X = Ga, Sb, In, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 754-757, **2009**.
- [23] Bähring, L., Hickey, S., Eychmüller, A., Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment, *CrystEngComm*, 16, 9408, **2014**.
- [24] Pfeiler, W., *Alloy Physics: A Comprehensive Reference*, Wiley-VCH, USA, **2007**.
- [25] Raghavan, V., *Solid State Phase Transformations*, Prentice-Hall India Pvt. Ltd., First edition, **1992**.
- [26] Buehler, W.J., Gilfrich, J.W., Wiley, R.C., Effect of low temperature phase changes on mechanical properties of alloys near composition TiNi, *Journal of Applied Physics*, 34 1475-7, **1963**.
- [27] Planes A., Mañosa, L., Acet, M., Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 233201, **2009**.
- [28] Otsuka, K., Wayman, C.M., *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [29] Wayman, C. M., Shape Memory and Related Phenomena, *Journal of Materials Science*, 36, 203-224, **1992**.
- [30] Aksoy, S., *Magnetic Interactions in Martensitic Ni-Mn Based Heusler Systems*, Doktors der Naturwissenschaften, Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [31] Çakır, A., *Investigation of Magneto-structural Phase Transition in Magnetic Shape Memory Alloys*, Doctor of Philosophy Thesis, Muğla Sıtkı Koçman University, Department of Physics, **2014**.
- [32] Chernenko, V. A., Segui, C., Cesari, E., Pons, J., Kokorin, V. V., Sequence of Martensitic Transformations in Ni-Mn-Ga Alloys, *Physical Review*, B 57, 2659, **1998**.

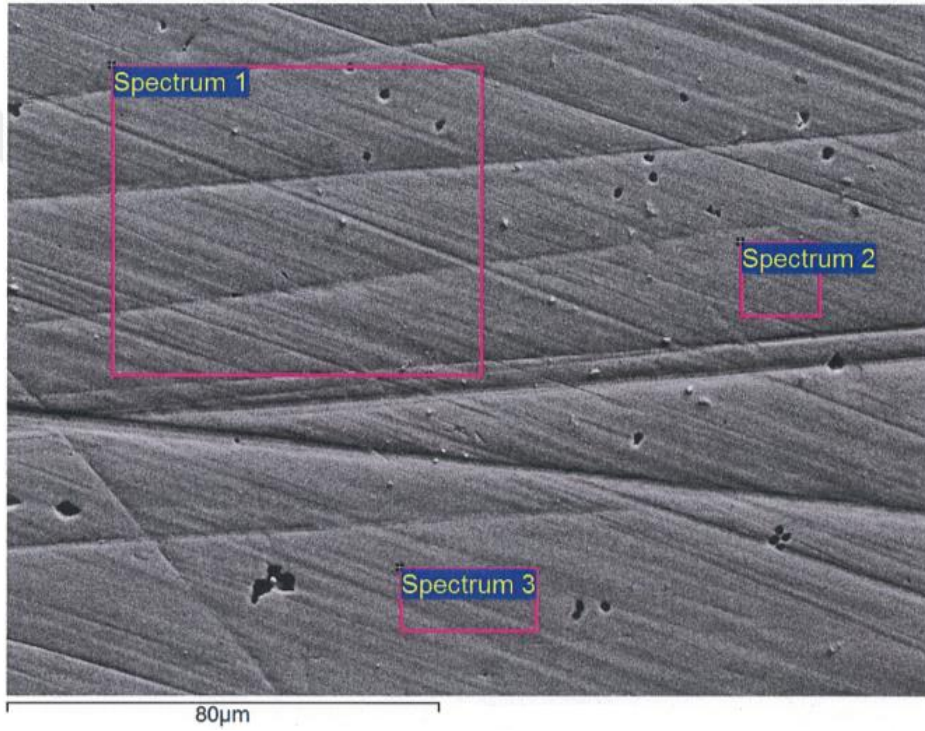
- [33] Kokorin, V.V., Martynov, V.V., Martynov, V.A., Stress-induced martensitic transformations in nickel manganese gallium (Ni_2MnGa), *Scripta Materialia*, 26, 175, **1992**.
- [34] Pons, J., Chernenko, V. A., Santamarta, R., Santamarta, E., Santamarta, Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys, *Acta Materialia*, 48, 3027, **2000**.
- [35] Zhudanov, G. S., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, URSS 48: 43, **1945**.
- [36] Righi, L., Albertini, F., Pareti, L., Paoluzi, A., Calestani, G., Commensurate and incommensurate “5M” modulated crystal structures in Ni–Mn–Ga martensitic phases, *Acta Materialia*, 55, 5237-5245, **2007**.
- [37] Rietveld, H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65-67, **1969**.
- [38] K., Gramm, L. Lundgren and O. Beckman (Institute of Technology, University of Uppsala, Box 534, S-751 21 Uppsala, Sweden), *SQUID magnetometer for magnetization measurements*, Physica Scripta (Sweden) 13, 93-95, **1916**.
- [39] Kimura, Y., Ueno, H., Mishima, Y., Thermoelectric Properties of Directionally Solidified Half-Heusler ($\text{M}_{0.5}^{\text{a}}$, $\text{M}_{0.5}^{\text{b}}$) NiSn (M^{a} , M^{b} = Hf, Zr, Ti) Alloys, *Journal of electronic Materials*, 38, 7, 200, **2009**.
- [40] Tatar, B., Fotovoltaik Uygulamalar için GLAD Tekniği ile Büyütülen Spiral Nano Şekilli a-Si İnce Filmlerin Elektriksel ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, *Journal of Natural and Applied Sciences*, Volume 21, Issue 2, 514-520, **2017**.
- [41] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Moya, X., Manosa, L. and Planes, A., Effect of Co and Fe on the Inverse Magnetocaloric Properties of Ni-Mn-Sn, *Journal of Applied Physics*, 102: 033903-033908, **2007**.
- [42] Ye, M., Kimura, A., Miura, Y., Shirai, M., Cui, Y.T., Shimada, K., Namatame, H., Taniguchi, M., Ueda, S., Kobayashi, K., Kainuma, R., Shishido, T., Fukushima, K., and Kanomata, T., Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation, *Physical Review Letters*, 104, 176401, **2010**.
- [43] Enkovaara, J., *Physical Review*, B 67, 212405, **2003**.
- [44] Vasil'ev, A.N., Keiper, A.R., Kokorin, V.V., Chernenko, V.A., Takagi, T., and Tani, J., *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 5, 163, **1994**.
- [45] Krenke, T., Moya, X., Aksoy, S., Acet, M., Entel, P., Manosa, L., Planes, A., Elerman, Y., Yücel, A., Wassermann, E.F., Electronic aspects of martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 2788-2789, **2007**.
- [46] Singh, S., Bednarcik, J., Barman, S.R., Felser, C., Pandey, D., Kinetics of premartensite to martensite transition and its implications on the origin of modulation in Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloy, *Physical Review B*, **2015**.

- [47] Righi, L., Albertini, F., Villa, E., Paoluzi, A., Calestani, G., Chernenko, V., Besseghini, S., Ritter, C. and Passaretti, F., Crystal Structure of 7M Modulated Ni-Mn-Ga Martensitic Phase, *Acta Materialia*, 56: 4529-4535, **2008**.
- [48] Aksoy, S., Acet, M., Wassermann, E.F., Krenke, T., Moya, X., Manosa, L., Planes, A., Deen, P.P., Structural properties and magnetic interactions in martensitic Ni-Mn-Sb alloys, *Philosophical Magazine*, 89, 2093, **2009 a**.
- [49] Moya, X., Manosa, L, Planes, A., Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E.F., Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys, *Materials Science and Engineering*, A 438, 911, **2006 a**.
- [50] Khovaylo, V.V., Buchelnikov, V.D., Kainuma, R., Koledov, V.V., Ohtsuka, M., Shavrov, V.G., Takagi, T., Taskaev, S.V., Vasiliev, A.N., Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess, *Physical Review*, B 72 224408, **2005**.



EK-1

Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56} örneği için EDX görüntüsü ve EDX görüntüsüne ait bilgilerin sunulduğu tablo aşağıda verildi. EDX sonucuna göre, Ni_{49,39}Mn_{41,05}In_{9,56} alaşımının farklı bölgelerinden alınan spektrumlar doğrultusunda Ni, Mn, In konsantrasyonları elde edildi. Bu farklı spektrumlardan elde edilen konsantrasyonların ortalamaları hesaplanarak, ortalama konsantrasyonlar belirlendi ve bu diğer alaşımlar için de yapıldı.



Spektrum	Mn	Ni	In
Spektrum 1	40,81	49,54	9,64
Spektrum 2	41,19	49,30	9,51
Spektrum 3	41,15	49,33	9,52

Ortalama	41,05	49,39	9,56
----------	-------	-------	------

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Seçil Söyleriz

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : secil.soyleriz10@hacettepe.edu.tr

Adresi : Kıbrıs Caddesi Tuzcular Sokak 10/10 Kurtuluş/ANKARA

Eğitimi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2010-2015)

Yüksek Lisans :

- Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2016-2018)
- Duisburg-Essen Üniversitesi Fizik Bölümü (ERASMUS değişim programı kapsamında) (2017-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İyi)

Almanca (Başlangıç)

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

Heusler Alaşımları, Rietveld Arıtımı, Yapısal ve Manyetik Faz Geçişleri, XRD.

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 09/05/2018

Tez Başlığı / Konusu: Ni-Mn-In ALAŞIMINDA ATOMİK KOMPOZİSYONUN MALZEMENİN KRİSTAL YAPISI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 79 sayfalık kısmına ilişkin, 09/05/2018 tarihinde ~~çalışmam~~/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar ~~hariç~~/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.


Tarih ve İmza
09/05/2018

Adı Soyadı:	SEÇİL SÖYLERİZ
Öğrenci No:	N16129264
Anabilim Dalı:	FİZİK MÜHENDİSLİĞİ
Programı:	TEZLİ YÜKSEK LİSANS
Statüsü:	☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.



Doç.Dr. BERA KALKAN
(Unvan, Ad Soyad, İmza)