

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU**

Proje Başlığı:

Ferromanyetik Ni- ve Co- tabanlı Heusler Alaşımlarının Yapısal,
Manyetokalorik, Isısal, Elektriksel ve Spintronik Özelliklerinin İncelenmesi

Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Yalçın ELERMAN

Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. İlker Dinçer, Dr. Barış Emre,

Süheyla Yüce, Ercüment Yüzüak,

Semih Ener, Beyza Akarca

Proje Numarası: 08B4343005

Başlama Tarihi: 14.07.2008

Bitiş Tarihi: 14.07.2011

Rapor Tarihi: 14.08.2011

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - "2011"

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri:

Projenin Türkçe Adı:

Ferromanyetik Ni- ve Co- tabanlı Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetokalorik, Isısal, Elektriksel ve Spintronik Özelliklerinin İncelenmesi

Projenin Türkçe Özeti:

Günümüzdeki soğutma teknolojisi, yaşadığımız doğaya zarar veren, pahalı ve düşük verimli bir teknoloji olduğu için son yıllarda bu soğutma teknolojisi yerine, çevre dostu ve yüksek verimli manyetik soğutucular üzerine yapılan araştırmalar artmıştır. Manyetik soğutmanın kullanımı ile hidroflorocarbon (HFC) gazını kullanan geleneksel soğutucular yerlerine, manyetik malzemelerin kullanıldığı manyetik soğutucular gelecektir. 1990'lı yıllarda oda sıcaklığı yakınlarında manyetokalorik etki gösteren alaşımların keşfedilmesiyle, manyetik soğutma teknolojisinin ev tipi buzdolapları ve klimalar gibi soğutma uygulamaları için gündeme gelmiştir. Bu nedenlerle manyetik soğutma teknolojisinde kullanılacak üstün özellik gösteren malzemelerin araştırılması çok önemlidir. Son yıllarda ferromanyetik Ni ve Co tabanlı Heusler alaşımları gösterdikleri hem yapısal hem de manyetik faz geçişleri ile teknolojik uygulamalar açısından ön plana çıkmışlardır.

Proje kapsamında $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$, $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ alaşımları yapısal, manyetik, manyetokalorik, ısısal ve manyetodirenç özellikleri incelenmiştir. Bu alaşımlar ark ergitme fırınında elde edilmiştir. Alaşımlara yüksek sıcaklık fırınında argon atmosferinde ısısal işlem uygulanmıştır. Alaşımların yapısal özellikleri x-ışını toz kırınımı ile incelenmiştir. Alaşımların kompozisyonları Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX analizi ile incelenmiştir. Alaşımların manyetik ölçümleri manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olarak Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi-PPMS ve Titreşimli Örnek Manyetometresi-VSM kullanılarak yapılmıştır. Alaşımların elektriksel direnç özellikleri Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi-PPMS cihazında manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olarak yapılan direnç ölçümleri ile incelenmiştir. Ayrıca manyetoyapısal geçiş gösteren alaşımların sahip oldukları yapısal geçişin tipine (elastik ya da plastik) göre manyetokalorik özelliklerini manyetik ölçümlerle belirlemek çok önemlidir. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar ile bu tür alaşımlar için uygulanacak bir manyetik ölçüm yöntemi geliştirilmiştir. Burada elde edilen sonuçlara göre bu tür alaşımlarda manyetokalorik etkinin, manyetik ölçüm yöntemine bağlı olduğu bulunmuştur. $(NiCu)_{50}Mn_{36}Sn_{34}$ alaşımlarındaki manyetoyapısal geçişlerin manyetoplastik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Buna karşın, $Ni_{48}Cu_2Mn_{34}In_{16}$ alaşımındaki manyetoyapısal geçişin manyetoplastik oranının 160 K'de %50 olduğu bulunmuştur. $Ni_{48}Cu_2Mn_{34}In_{16}$ örneğinde, 2 T'lık manyetik alan değişimi altında %68 manyetodirenç gözlenmiştir. Bu değer bu tür alaşımlarda 2 T'lık

manyetik alan değişiminde gözlenen en yüksek değerdir. $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımının ısısal özellikleri 4-340 K'lik sıcaklık aralığında ısı sığası ölçümleri incelenmiştir. Alaşımın Debye sıcaklığı 297 K olarak bulunmuştur. Bu alaşım için 1 Tesla'lık manyetik alan altında 2.5 K'lik adyabatik sıcaklık değişimi gözlenmiştir. $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ alaşımlarında, Sn miktarı azaldıkça alaşımların Curie sıcaklıkları ve manyetizasyon değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu alaşımlarda Sn miktarı azaldıkça ikinci bir fazın varlığı gözlenmiştir. Ayrıca $(Ni-Cu)_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ alaşımlarının manyetik yapıları sıcaklığa ve alana bağlı nötron kırınımı ile incelenmiştir. Alaşımların manyetoplastik faz geçişi gösterdiği nötron kırınım deneyleri ile de gözlenmiştir. Yeni ferromanyetik şekil hafıza alaşımları geliştirilmiştir.

Proje kapsamında elde edilen önemli ve yeni sonuçlar, hem SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış hem de ulusal ve uluslar arası konferanslarda sunulmuştur.

Projenin İngilizce Adı:

The Investigation Of The Structural, Magnetocaloric, Thermal, Electircal And Spintronic Properties of Ferromagnetic Ni- ve Co-based Heusler Alloys

Projenin İngilizce Özeti:

Conventional refrigeration technology that used recently is harmful to nature and is an expensive and has low efficient technology. Because of these problems, the studies and researches on the magnetic refrigeration technology that is environment friendly and has high efficiency are increased during the last decade. By using the magnetic refrigeration instead of conventional refrigerators with hydrofluorocarbon (HFC), the new magnetic refrigerators with magnetic materials will used. After the discovery of $Gd_5(Si-Ge)_4$ alloys that show giant magnetocaloric effect around room temperature at the end of 1990's, magnetic refrigeration is thought for the application of home type refrigerators and air conditioners. Due to this reasons, the investigation of the new magnetic materials that show giant magnetocaloric effect are used in the magnetic refrigeration technology is very important. Since the Ni and Co based Heusler alloys exhibit the structural and magnetic phase transitions as a function of temperature and magnetic field, these alloys are very important for the technologic application such as magnetic refrigeration technology and the recording technology.

In this research project, the structural, magnetic, magnetocaloric, thermal and magnetoresistance properties of the $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$, $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ alloys have been investigated. These alloys are prepared by using arc melting furnace under Argon atmosphere. After that these alloys are annealed in high temperature furnace under Argon atmosphere. The structural properties of these alloys are investigated by using x-ray powder diffraction at room temperature. The compositions of the alloys are determined by using Scanning Electron Microscopy-SEM and EDX

analysis. The magnetic properties of these alloys are determined with the temperature and magnetic field dependence of magnetic measurements by using Physical Properties Measurement System-PPMS and Vibrating Sample Magnetometer-VSM. The electrical resistivity properties of these alloys are measured as function of temperature and magnetic field by using PPMS. However, it is very important to determine the magnetocaloric properties of the materials that show the magnetoelastic or magnetoplastic magnetostructural transitions. In this project, we develop a new measurements method for these alloys. According to the results of this project, it is find that the magnetocaloric effect depends on the magnetic measurements method. It is observed that the magnetostructural transitions of the $(\text{NiCu})_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{34}$ alloys have the magnetoplastic character. On the other hand, the magnetostructural transition of the $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy has the %60 magnetoplastic character. In this alloy, the %68 magnetoresistance-MR value is observed for the 2 Tesla. This MR value is the biggest value in bulk alloys in this magnetic field change. The thermal properties of the $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ alloy have been investigated by heat capacity measurement in the temperature range of 4-340 K. According to this heat capacity measurement, the Debye temperature is 297 K and the adiabatic temperature change is 2.5 K for 1 Tesla. It is observed that in the $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ alloys, the Curie temperature and magnetization values decrease with decreasing of Sn content. However, the second minor strange phase is also observed in the $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ alloys ($x=10$ and 20). The temperature and magnetic field dependence of neutron diffraction experiments are performed for the $(\text{Ni-Cu})_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alloys. According to the results of neutron diffraction experiments, these alloys have magnetoplastic structural transition. In this project, the new ferromanyetik shape memory alloys are developed.

The new and important results of this research are published in SCI journals and presented in national and international conferences.

II. Amaç ve Kapsam:

Heusler alaşımları yaklaşık 100 yıl önce, kimyacı Friedrich Heusler tarafından CuMn alaşımlarına 3. grup elementleri eklenerek elde edilen alaşımlardır. İlk çalışılan Heusler alaşımı, Cu_2MnSn 'dir. Burada Sn yerine III-V. grup elementleri Al, As, Sb, Bi ve B gelebilir ve yine Cu yerine de başka geçiş metalleri konulabilir. Heusler alaşımlarının bir önemli özelliği de, alaşımı oluşturan hiçbir element ferromanyetik olmamasına rağmen, bazı Heusler alaşımlarının ferromanyetik özellik göstermesidir. Heusler alaşımları tam Heusler ve yarı Heusler alaşımları olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunlar,

- X_2YZ kompozisyonunda ve L2_1 hacim-merkezli kübik yapıda düzenlenen tam Heusler

- XYZ kompozisyonunda ve C₁b hacim-merkezli kübik yapıda yarı-Heusler alaşımlarıdır. Buradaki X, Y ve Z atomları aşağıdaki periyodik tablodaki elementlerdir.

H																	Z	He			
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Y				X							Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pd	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra																				
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Şekil 1. Periyodik tablo.

Heusler Alaşımları sergiledikleri fiziksel özellikler açısından 3 ayrı sınıfta incelenebilir. Bunlar: Şekil Hafıza Özelliği, Manyetokalorik (Manyetik Soğutma) Özelliği ve Spintronik Özelliği'dir. Heusler alaşımları sahip oldukları bu özellikleri ile birçok teknolojik uygulamada kullanılabilecek niteliktedir. Bu yüzen bu alaşımlar üzerine yapılan çalışmalar özellikle son yıllarda büyük hız kazanmıştır.

Özellikle son yıllarda Ni-Mn-Z (Z:Ga, In, Sn ve Sb) alaşımlarında martensit dönüşümün (manyetoyapısal dönüşüm) gözlenmesi ile bu tür alaşımlara olan ilgiyi arttırmıştır [1-7]. Ancak bu tür manyeto yapısal dönüşüm gösteren alaşımların tipinin bu alaşımların manyetokalorik özellikleri üzerine etkisi pek incelenmemiştir. Bu bağlamda bu projede yapılan çalışmalar bu açıdan dünya bilimine önemli katkılar sağlaması açısından önemlidir. Bu projede şekil hafıza hatırlama özelliğine sahip, manyetokalorik etki gösteren ve gösterdiği üstün özellikler nedeni ile spintronik kullanımlarda kullanılabilecek ferromanyetik Ni- ve Co- tabanlı Heusler alaşımları elde edilmiş ve bu alaşımların yapısal, manyetik ısısal ve elektriksel direnç gibi çeşitli özellikleri teknolojik uygulamalar için geliştirilmeye çalışılmıştır.

III. Materyal ve Yöntem:

Proje çerçevesinde incelenen $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$, $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ alaşımları saf elementler (saflık dereceleri: Ni %99.9, Cu %99.9, Mn %99.98, Sn %99.99, In %99.99 ve Co %99.9) kullanılarak laboratuvarımızda elde edilmiştir.

Örneklerin elde edilmesi için ilk olarak uygun kompozisyon miktarlarında elementler proje çerçevesinde satın alınan terazi ile hassas bir şekilde tartılmıştır. Daha sonra tartılan uygun miktarlardaki elementler ark ertitme fırınında argon atmosferinde ve bakır pota kullanılarak ertitilmiştir. Her bir alaşım için homojenliği sağlamak için ertitme işlemi örnek ter çevrilerek 5 defa tekrarlanmıştır.

Alaşımların kompozisyon homojenliğini sağlamak için alaşımlar laboratuvarımızdaki ev yapımı vakum sistemi ile kuvars sindirler içine konulup silindirin içi 2 mBar'lık vakum değerine kadar vakum edilmiştir. Son vakumdan sonra silindirin içine 400 mBar'lık Argon basıncı bırakılmıştır. Daha sonra bu silindir laboratuvarımızda bulunan ev yapımı bir cihaz ile kesilerek rnek Argon atmosferinde kuvars silindir içine hapsedilmişlerdir. Ark ergitme fırınında elde edilen bütün örnekler cam silindirlere konduktan sonra kompozisyon homojenliğinin sağlanması için $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) rnekleri için 1123 K 2 gün, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$ ve 4) rnekleri için 1073 K'de 2 saat ve $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) rnekleri için 1023 K'de 3 hafta süresince laboratuvarımızdaki ısıl işlem fırınlarında ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası alaşımlar buzlu suya atılarak soğutulmuştur.

Isıl işlem öncesi ve sonrası alaşımlar Taramalı Elektron Mikroskopunda İkincil Elektron ve Geri Saçılan Elektron detektörleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca alaşımların kompozisyonları EDX analizi ile belirlenmiştir.

Alaşımların yapısal özellikleri oda sıcaklığında yapılan x-ışını toz kırınım diffraktometresi kullanılarak incelenmiştir.

Elde edilen alaşımların manyetik özelliklerini belirlemek için sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma lmleri 5-1000 K'lık sıcaklık aralığında ve 0-7 Tesla'lık manyetik alan uygulanarak laboratuvarımızda bulunan Fiziksel zellikler lm Sistemi-PPMS cihazının mıknatıslanma ölüm kısmı ve Titreşimli rnek Manyetometresi-VSM kullanılarak yapılmıştır.

Alaşımların ısıl özelliklerini belirlemek için laboratuvarımızda bulunan Fiziksel zellikler lm Sistemi-PPMS cihazının ısı sığası ölüm kısmı kullanılarak 4-340 K sıcaklık aralığında ısı sığası ölümleri yapılmıştır.

Alaşımların manyetodirenç özellikleri incelemek için elektriksel direnç ölümleri, yine laboratuvarımızda bulunan Fiziksel zellikler lm Sistemi-PPMS cihazının direnç ölüm kısmı kullanılarak 50-340K'lık sıcaklık aralığında ve -7 ile +7 Tesla'lık manyetik alan altında yapılmıştır.

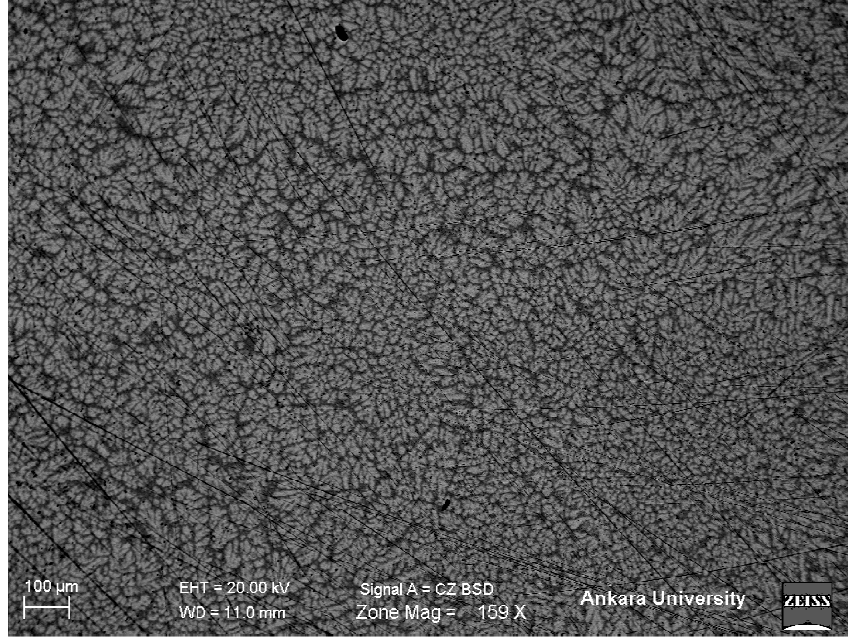
$(Ni-Cu)_{50}Mn_{36}Sn_{34}$ alaşımların manyetoyapısal özelliklerini ve manyetik yapılarını incelemek için Almanya'nın Münih kentindeki FRMII nötron araştırma reaktöründe bulunan SPODI diffraktometresinde değişik sıcaklıklarda ve manyetik alan altında nötron kırınım deneyleri yapılmıştır.

IV. Analiz ve Bulgular:

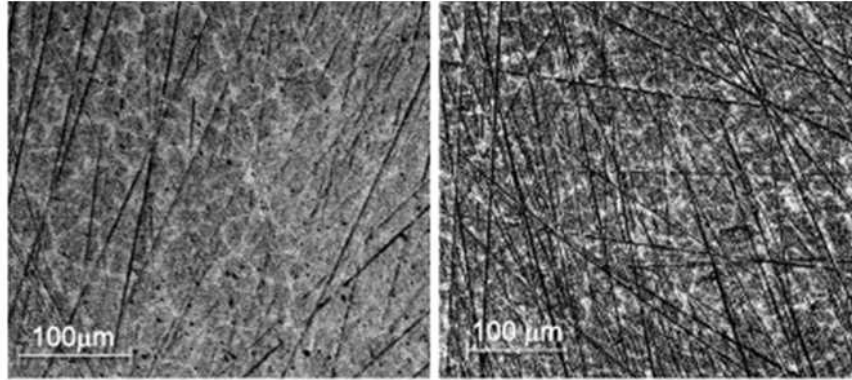
A. Yapısal Karakterizasyon:

Proje kapsamında incelenen $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6), $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$ ve 4), $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımları ark ergitme fırınında elde edilmiştir. Elde edilen alaşımların ısıtma işlem öncesi Taramalı Elektron Mikroskopunda-SEM Geri Saçılma Elektron dedektörünü-BSD kullanarak kompozisyon analizleri yapılmıştır.

Yapılan SEM BSD analizine göre alaşımların istenilen kompozisyonda fakat homojen olmadığı görülmüştür. Şekil 2'de görüldüğü gibi alaşımlar üzerinde açık ve koyu bölgeler vardır. Bu bölgeler üzerinde yapılan EDX analizine göre Mn-Sn ve Mn-In miktarlarının eşit dağılmadığı tespit edilmiştir. Alaşımların kompozisyon olarak homojenliğini sağlamak için ısıtma işlemi uygulanmıştır.



(a)

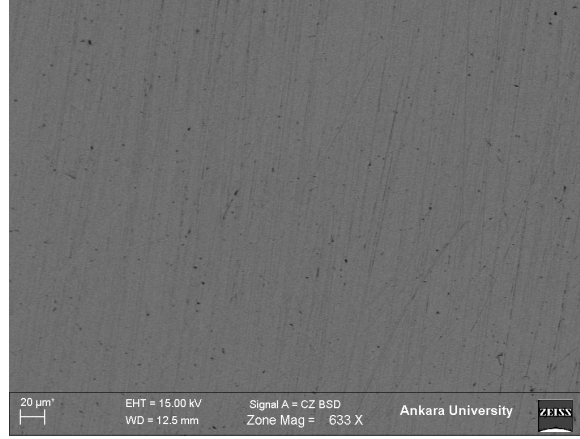


(b)

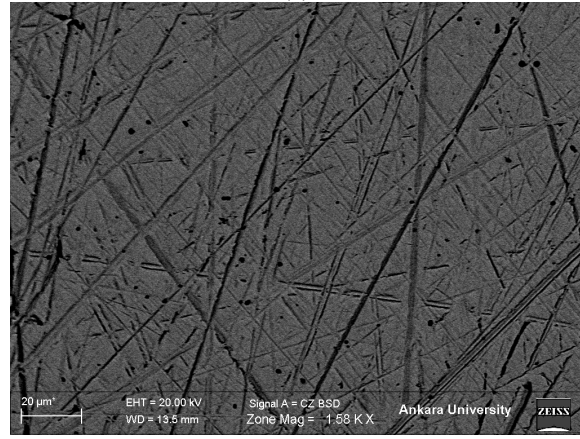
(c)

Şekil 2. (a) $Ni_{48}Cu_2Mn_{36}Sn_{14}$, (b) $Ni_2Cu_{48}Mn_{34}In_{16}$ ve (c) $Ni_4Cu_{46}Mn_{34}In_{16}$ alaşımlarının ısıtma işlem öncesi SEM-BSD resimleri

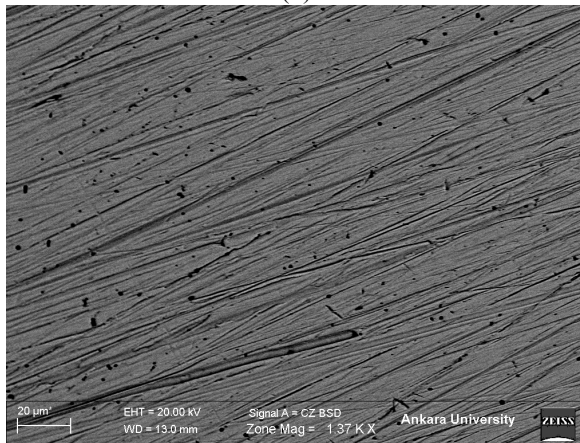
Isıl işlem sonrası ise alaşımların homojen oldukları SEM-BSD resimleri ve EDX analizleri ile belirlenmiştir. Alaşımların BSD resimleri Şekil 3 ve 4’de görülmektedir. Homojen olarak elde edilen alaşımların kompozisyonları ise Çizelge 1 ve 2’de verilmiştir. Yani alaşımlar homojen ve istenilen kompozisyonda elde edilmiştir.



(a)

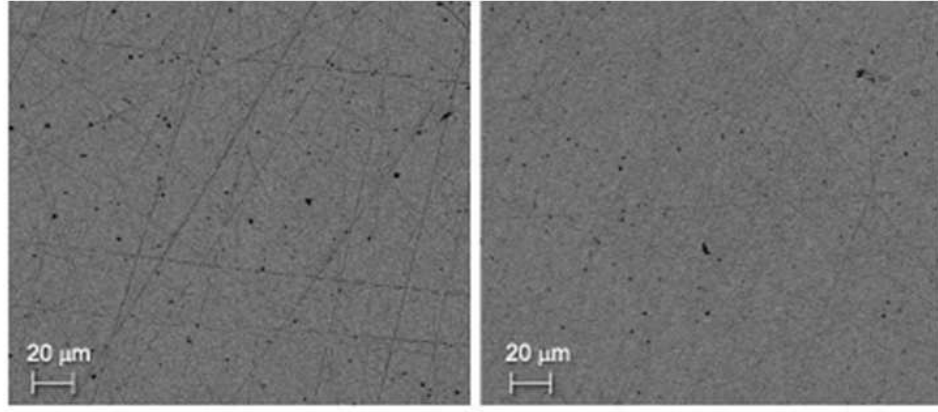


(b)



(c)

Şekil 3. (a) $Ni_{48}Cu_2Mn_{36}Sn_{14}$, (b) $Ni_{46}Cu_4Mn_{36}Sn_{14}$ ve (c) $Ni_{44}Cu_6Mn_{36}Sn_{14}$ alaşımlarının ısıt işlem sonrası SEM-BSD resimleri



(a) $\text{Ni}_2\text{Cu}_{48}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ve (b) $\text{Ni}_4\text{Cu}_{46}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımlarının ısıtıl işlem sonrası SEM-BSD resimleri.

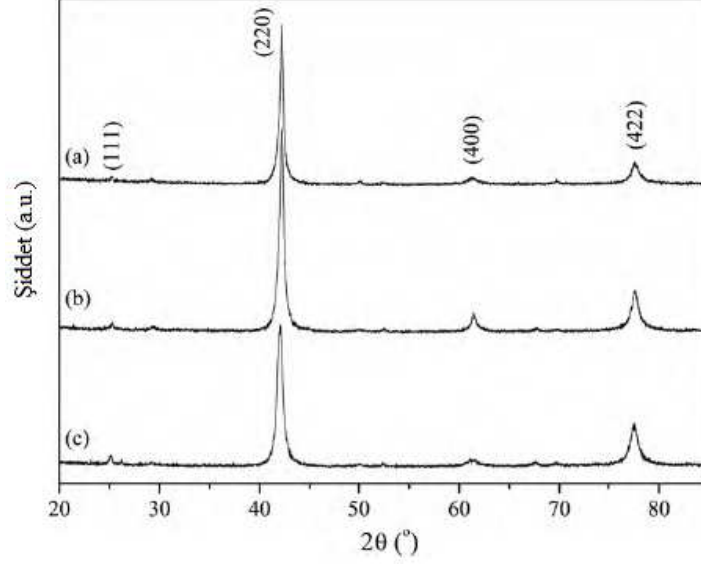
Çizelge 1. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{34}$ alaşımlarının SEM EDX analiziyle elde edilen kompozisyon ve e/a değerleri.

x	Ni	Cu	Mn	Sn	e/a
2	46.8 (9)	2.5 (3)	36.5 (7)	14.2 (7)	8.08
4	45.3(9)	4.5 (3)	35.8 (8)	14.3 (6)	8.110
6	43.1 (9)	6.5 (2)	35.9 (8)	14.5 (7)	8.118
0	50		36	14	8.080

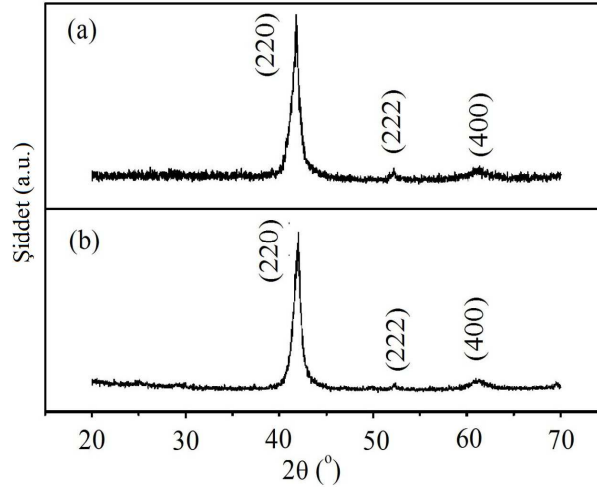
Çizelge 1. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{34}\text{In}_{36}$ alaşımlarının SEM EDX analiziyle elde edilen kompozisyon ve e/a değerleri.

x	Ni	Cu	Mn	In	e/a
2	47.5(9)	2.6(2)	34.0(7)	15.9(6)	7.89
4	45.5(9)	4.6(2)	33.8(7)	16.2(6)	7.91
0	50		34	16	7.86

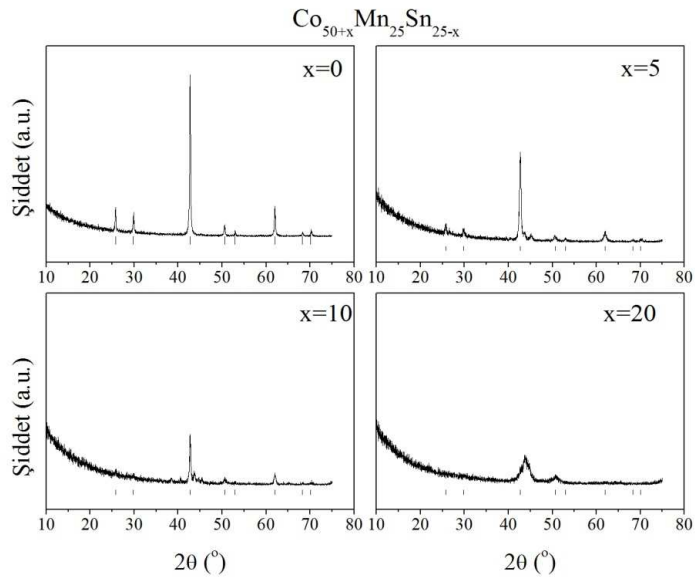
Proje kapsamında elde edilen alaşımların ısıtıl işlemleri tamamlandıktan sonra, bu alaşımların kristal yapılarını belirlemek için oda sıcaklığında $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ışının kullanıldığı diffraktometrede x-ışını toz kırınımı yapılmıştır. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($x=2$ ve 4) alaşımlarının x-ışını toz kırınım desenleri Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Bu alaşımlar Austenit faz olan kübik kristal yapısında (uzay grubu: $Fm\bar{3}m$) kristallenmişlerdir. X-ışını toz kırınım desenlerine göre alaşımlarda yabancı faz gözlenmemiştir. $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarının x-ışını toz kırınım desenleri ise Şekil 7'de görülmektedir. Bu alaşımlarda kübik fazda kristallenmişlerdir. Ancak $x=10$ ve 20 alaşımlarında ikinci faz gözlenmişlerdir. Şekilde ana fazın Bragg konumları verilmiştir.



Şekil 5. $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ ($x=2$ (a), 4(b) ve 6(c)) alaşımlarının ısıt işlem sonrası x-ışını toz kırınım desenleri.



Şekil 6. $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$ (a) ve 4(b)) alaşımlarının ısıt işlem sonrası x-ışını toz kırınım desenleri.



Şekil 7. $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarının ısıt işlem sonrası x-ışını toz kırınım desenleri.

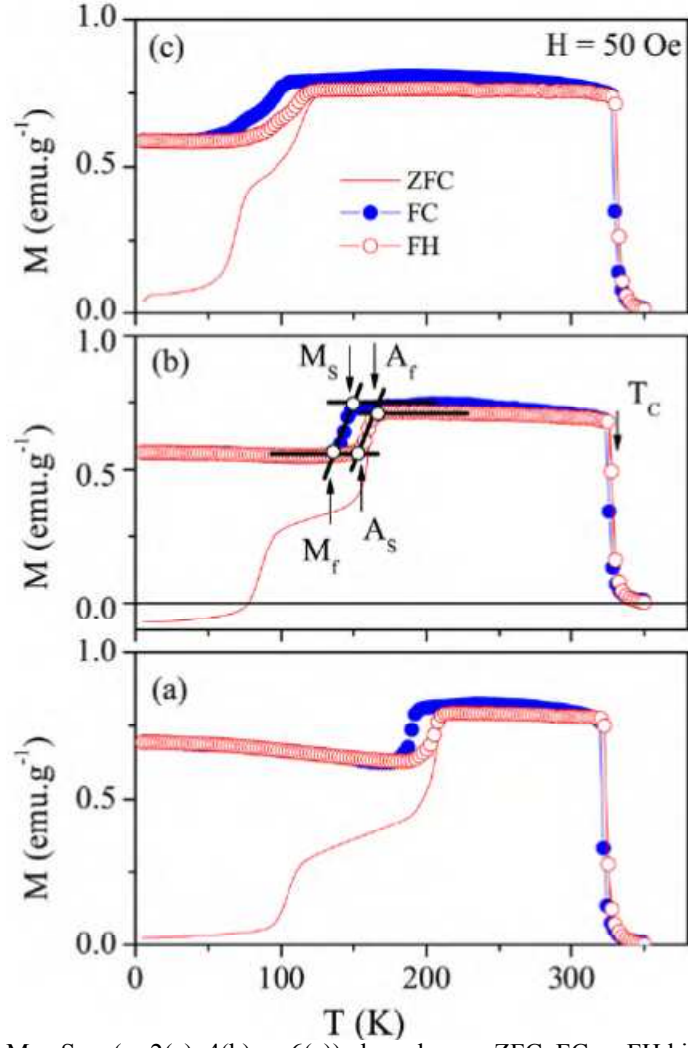
B. Manyetik Karakterizasyon:

Proje kapsamında elde edilen ısıtma işlemi ve x-ışını toz kırımı yapılan alaşımların manyetik özelliklerini belirlemek için sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır.

I. $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ (x=2, 4 ve 6)

Bu alaşımların manyetik özelliklerini daha iyi belirlemek için 50 Oe gibi zayıf bir dış manyetik alan altında sıfır alan soğutmalı-ZFC, alan soğutmalı-FC ve alan ısıtmalı-FH gibi 3 farklı sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri 5-350 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Bunun sebebi alaşımların yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıklarının daha iyi belirlenmediği için.

Şekil 8'de 50 Oe'lik manyetik alan altında ZFC, FC ve FH olarak ölçülen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrileri verilmiştir. Alaşımlar Curie sıcaklıklarının altında ferromanyetik üzerinde ise paramanyetik özellik göstermektedir. Ayrıca $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ (x=2, 4 ve 6) alaşımları, sırasıyla 200, 150 ve 100 K civarında yapısal geçiş göstermekte yani yüksek sıcaklık fazı olan kübik yapıdan düşük sıcaklık fazı olan Martensit fazına geçmektedir. Martensit fazda austenit faz gibi ferromanyetik özellik göstermektedir. Alaşımların Curie sıcaklıkları $dM/dT(T)$ grafiklerinden belirlenmiştir. Bir alaşım ferromanyetik bölgede yapısal faz geçiş gösteriyorsa bu alaşımların ZFC ve FH eğrileri ile FC eğrileri arasında bir sıcaklık histerisisi vardır. İncelenen 3 alaşımların MT eğrilerinden de açıkça görüldüğü gibi $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ (x=2, 4 ve 6) alaşımlarının M(T) eğrilerinde bir sıcaklık histerisisi gözlemlenmiştir. Böylece bu alaşımların yapısal faz geçişi gösterdikleri ispatlanmıştır. Alaşımların yapısal faz geçiş sıcaklıkları M(T) eğrilerinden Şekil 8'de görüldüğü gibi belirlenmiştir.



Şekil 8. $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ ($x=2$ (a), 4(b) ve 6(c)) alaşımlarının ZFC, FC ve FH kipinde $M(T)$ eğrileri.

Şekil 8'deki M_s , Martensit başlangıç, M_f , Martensit bitiş, A_s , Austenit başlangıç, A_f , Austenit bitiş sıcaklıklarını göstermektedir. Alaşımların yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları Çizelge 3'de verilmiştir. $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ alaşımının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları literatürden alınmıştır [8-K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 132505]. Heusler alaşımlarının, kristal yapı ya da geçiş sıcaklıkları gibi fiziksel özelliklerinin Hume-Rothery alaşımlarına benzer şekilde değerlik elektronu konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Değerlik elektronu konsantrasyonu atom başına değerlik elektronlarının ortalaması olarak tanımlanır. (örneğin Ni'in elektronik konfigürasyonu $4s^23d^8$ olduğundan 10 değerlik elektronuna sahiptir. Alaşımların e/a oranları:

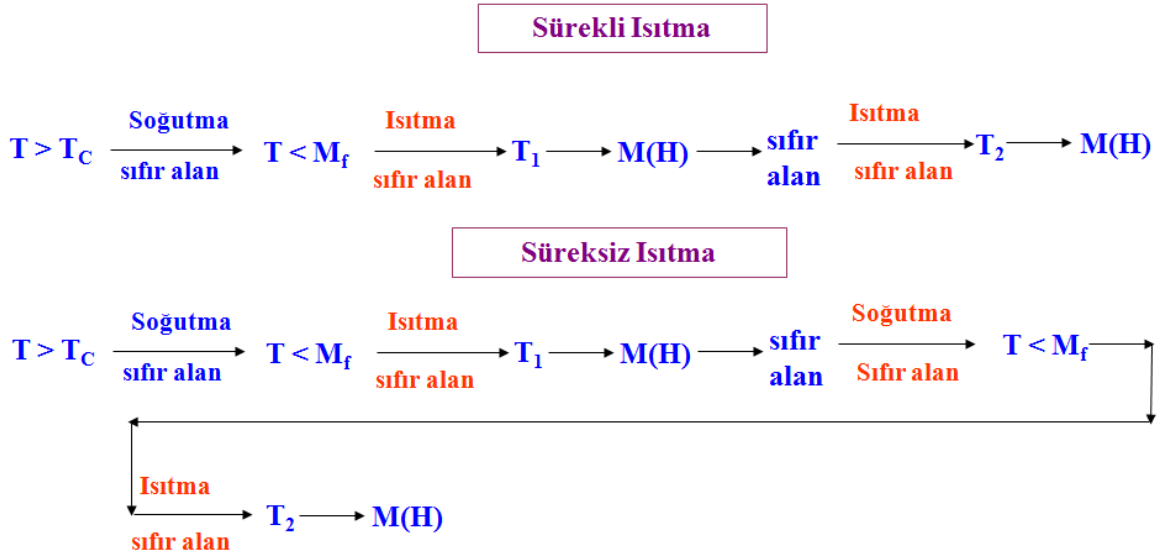
$$\frac{e}{a} = \frac{10 \cdot A^{Ni}(\text{atomik \%}) + 11 \cdot A^{Cu}(\text{atomik \%}) + 7 \cdot A^{Ni}(\text{atomik \%}) + 4 \cdot A^{Sn}(\text{atomik \%})}{A^{Ni}(\text{atomik \%}) + A^{Cu}(\text{atomik \%}) + A^{Ni}(\text{atomik \%}) + A^{Sn}(\text{atomik \%})} \quad (1)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. Ni-Mn-Z (Z:Al, Ga, In, Sn ve Sb) Heusler alaşımlarında e/a oranı arttıkça yapısal geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir [9-T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel, E.F. Wassermann, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2788]. Ancak bizim sonuçlarımıza göre e/a oranı arttıkça yapısal geçiş sıcaklıklarında azalma gözlenmiştir. Cu miktarı arttıkça alaşımların Curie sıcaklıklarında artma gözlenmiştir.

Çizelge 3. Ni_{50-x}Cu_xMn₃₆Sn₃₄ alaşımlarının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları ve e/a değerleri.

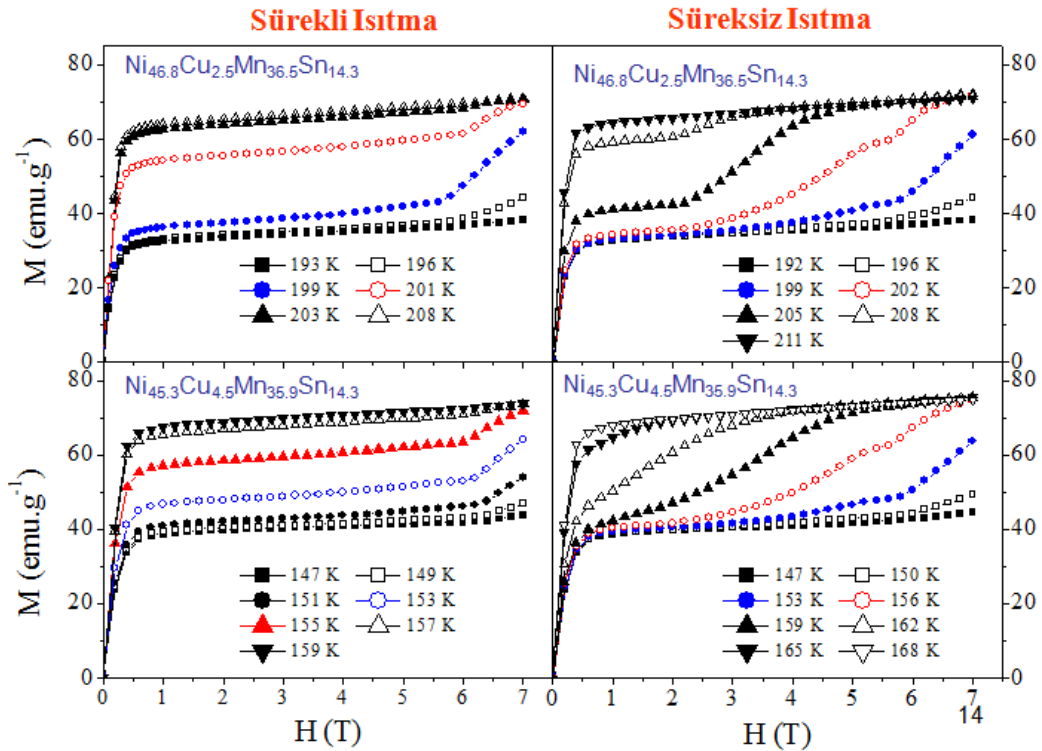
x	M _S (K)	M _F (K)	A _S (K)	A _F (K)	T _C (K)	e/a
Ni ₅₀ Mn ₃₆ Sn ₁₄	220	210	240	250	317	8.082
Ni _{46.8} Cu _{2.5} Mn _{36.5} Sn _{14.3}	194	182	197	212	321	8.110
Ni _{45.3} Cu _{4.5} Mn _{35.9} Sn _{14.3}	148	136	151	167	325	8.118
Ni _{43.1} Cu _{6.5} Mn _{35.9} Sn _{14.5}	106	58	76	122	329	8.080

Alaşımların manyetik özelliklerini daha iyi belirlemek için sabit sıcaklıkta manyetik alan bağlı mıknatıslanma-M(H) ölçümleri de yapılmıştır. M(H) ölçümleri iki farklı kipte yapılmıştır. Bu alaşımlar, manyeto yapısal yani manyetik alan zorlamalı yapısal geçiş gösterdikleri için bu tür alaşımların M(H) ölçümleri çok dikkatli yapılmalıdır. Alaşımın manyetoyapısal geçiş türü ya manyetoelastik ya da manyetoplastiktir. Yani manyetik alan zorlamalı yapısal geçişde, manyetik alan kaldırıldığında alaşım eski yapısına dönüyorsa yapısal geçiş elastik dönmüyorsa plastiktir. Bu durumda, alaşım plastik özellik gösteriyorsa bir sıcaklıkta yaptığınız M(H) ölçümünden sonra alaşımın tekrar eski durumuna dönmesi için alaşımın sıcaklığı değiştirmek gerekmektedir. Manyetik alanın yapısal geçiş üzerine etkisini sıfırlamak için M(H) ölçümünden sonra sıcaklık MF sıcaklığının altına kadar soğutulmalıdır. Bu şekilde yapılan ölçüm yöntemine süreksiz kip denir. Sürekli kipte ise bir sıcaklıkta M(H) ölçümü alındıktan sonra alaşım bir sonraki sıcaklığa kadar ısıtılıp M(H) ölçümüne orada devam edilir. Bu iki farklı ölçüm yöntemi Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 9. Sürekli ısıtma ve süreksiz ısıtma kipleri.

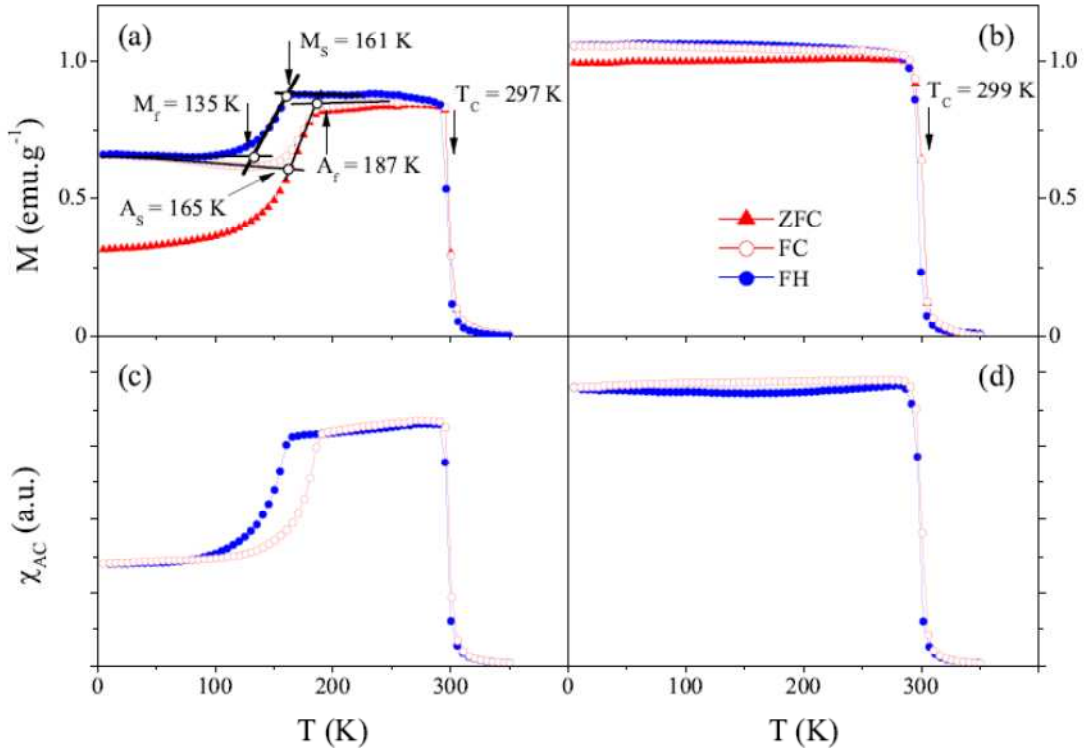
Şekil 10’da $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ ve $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımları için sürekli ve süreksiz ısıtma kiplerinde alınan $M(H)$ ölçümleri verilmiştir. Süreksiz kip için $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımı için soğutma sıcaklığı 140 K ve $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımı için soğutma sıcaklığı 70 K olarak alınmıştır. Şekil 10’dan da açıkça görüldüğü gibi, bu alaşımlar manyetoplastik yapısal geçiş göstermektedirler.



Şekil 10. $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ ve $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımlarının sürekli ve süreksiz ısıtma kiplerinde alınan $M(H)$ eğrileri.

II. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{34}\text{In}_{36}$ ($x=2$ ve 4)

Bu alaşımların sıcaklığa bağlı AC ve DC manyetik ölçümleri 50 Oe'lik bir manyetik alan altında 5-350 K sıcaklık aralığında ZFC-FC ve FH kipte yapılmıştır. Alaşımların $M(T)$ eğrileri Şekil 11'de verilmiştir. $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımında yapısal geçiş gözlenirken $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımında yapısal geçiş gözlenmemektedir. Yapısal geçiş ve manyetik geçiş sıcaklıkları $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımlarında olduğu gibi benzer yöntemle belirlenmiştir. Alaşımların yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları Çizelge 4'de verilmiştir. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları literatürden [3-T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 75 (2007) 104414] alınmıştır. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımlarında olduğu gibi e/a oranı arttıkça yapısal geçiş sıcaklıkları azalmıştır.

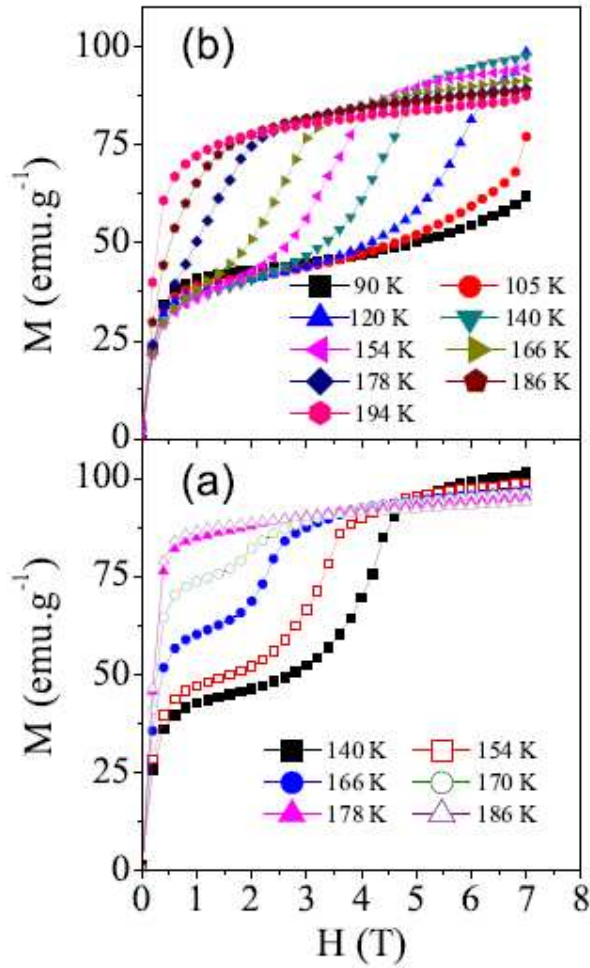


Şekil 11. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ ($x=2$ (a,c) ve 4 (b,d)) alaşımlarının ZFC, FC ve FH kipindeki $M(T)$ ve $\chi_{AC}(T)$ eğrileri.

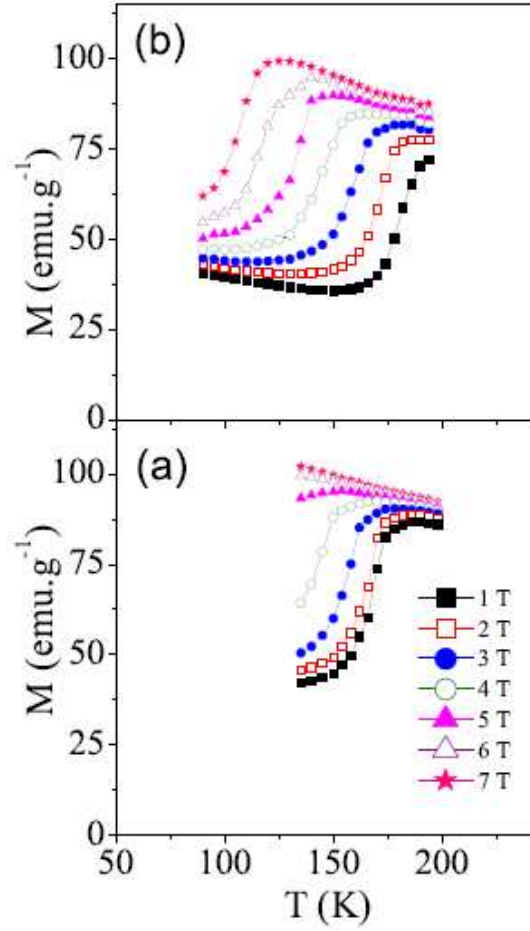
Çizelge 3. $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{34}\text{In}_{36}$ alaşımlarının yapısal ve manyetik geçiş sıcaklıkları ve e/a değerleri.

x	M_S (K)	M_f (K)	A_S (K)	A_f (K)	T_C (K)	e/a
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	210	175	200	230	305	7.86
$\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$	135	161	165	187	297	7.89
$\text{Ni}_{45.5}\text{Cu}_{4.6}\text{Mn}_{33.8}\text{In}_{16.1}$					299	7.91

Şekil 12’de $Ni_{47.5}Cu_{2.6}Mn_{34.0}In_{15.9}$ alaşımının manyetik özelliklerini daha iyi tanımlamak için yapısal geçiş sıcaklığı yakınında değişik sıcaklıklarda 0-7 Tesla’lık manyetik alan altında yapılan $M(H)$ eğrileri görülmektedir. Manyetoyapısal geçişin tipini belirlemek için yukarıda anlatıldığı gibi sürekli ısıtma ve süreksiz ısıtma kiplerinde $M(H)$ ölçümleri yapılmıştır. Süreksiz ısıtma kipinde $M(H)$ ölçümü için alaşım her seferinde 70 K’e kadar soğutulmuştur. Bu alaşımdaki manyetoyapısal geçişin %100 manyetoplastik olmadığı belirlenmiştir. Şekil13’de yapılan $M(H)$ ölçümlerinden elde edilen değişik manyetik alan altındaki $M(T)$ eğrileri görülmektedir.



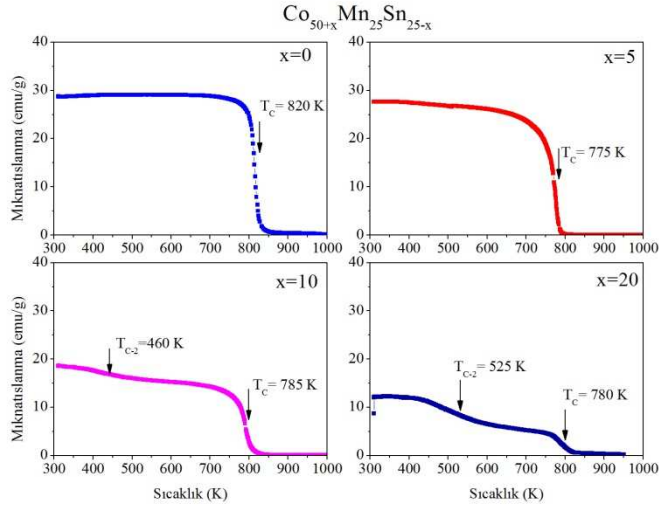
Şekil 12. $Ni_{47.5}Cu_{2.6}Mn_{34.0}In_{15.9}$ alaşımlarının sürekli (a) ve süreksiz (b) ısıtma kipindeki $M(H)$ eğrileri.



Şekil 13. $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımlarının sürekli (a) ve süreksiz (b) ısıtma kipindeki $M(H)$ eğrilerinden çizilmiş $M(T)$ eğrileri.

III. $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20)

Bu alaşımların sıcaklığa bağlı manyetik ölçümleri 300 Oe'lik bir manyetik alan altında 300-1000 K'lik sıcaklık aralığında laboratuvarımıza bu proje kapsamında alınan Titreşimli Örnek Manyetometresi-VSM ile yapılmıştır. $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarının $M(T)$ eğrileri Şekil 14'de görülmektedir. Bu alaşımlar Curie sıcaklığının altında ferromanyetik özellik gösterirken bu sıcaklığın üzerinde paramanyetik özellik göstermektedir. Alaşımların Curie sıcaklıkları (820 K den 780 K'e azalmıştır) ve manyetizasyon değerleri (yaklaşık 29 emu/g'dan 12 emu/g'a azalmıştır) Co miktarı arttıkça azalma göstermiştir. $\text{Co}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ alaşımının Curie sıcaklığı 820 K olarak bulunmuştur. Literaturedeki bazı çalışmalarda bu alaşımın Curie sıcaklığı 829 K olarak bulunmuştur [10-F. Lucari, F. D'Orazio, K. Westerholt, J. Magn. Mater. 310 (2007) 2046]. $x=10$ ve 20 alaşımlarının $M(T)$ eğrilerinde hafif bir artış gözlenmektedir. Bu artış, x -ışını toz kırınımında görülen ikinci fazın ferromanyetik olduğunu göstermektedir.



Şekil 14. $\text{Co}_{50+x}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarının 300 Oe'deki $M(T)$ eğrileri.

C. Manyetokalorik Özellikler:

Proje kapsamında elde edilen alaşımlardan manyeto yapısal geçiş gösterenlerinin manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. Bilindiği gibi, manyetik soğutma manyetik malzemenin Manyetokalorik Etki-MKE'sine bağlıdır. MKE, manyetik bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığı veya kaldırıldığı zaman, o malzemede adyabatik olarak meydana gelen ısınma veya soğuma olarak tanımlanmaktadır. Manyetokalorik etki, ilk kez 1881 yılında saf demirde Emil Warburg tarafından gözlemlenmiştir. Bütün manyetik malzemeler manyetokalorik etki gösterirler, ancak etkinin şiddeti o malzemenin özelliklerine bağlıdır. Manyetokalorik etkinin büyüklüğü ise, uygulanan veya kaldırılan dış manyetik alandan türetilerek, eş ısıl manyetik entropi değişimi ΔS_M veya adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} olarak karakterize edilmektedir.

Bir manyetik malzemenin manyetokalorik özelliğini tanımlamak için manyetik entropi değişimini hesaplamak yeterlidir. Bu hesaplama Maxwell eşitliği:

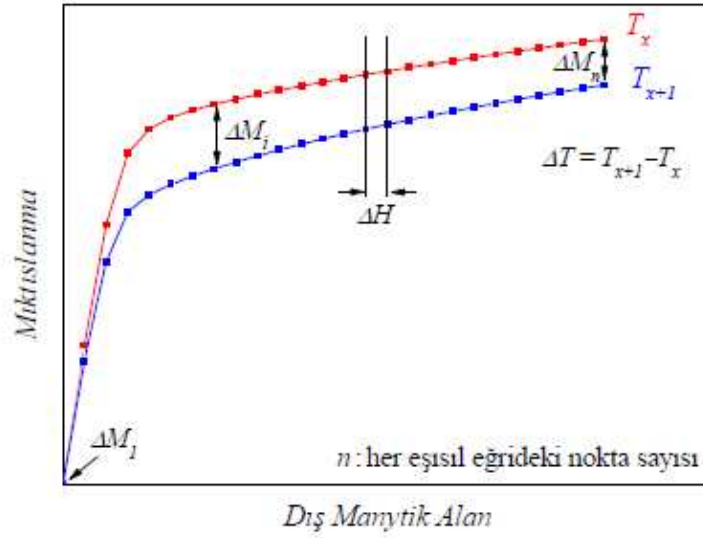
$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2)$$

kullanılarak yapılmıştır. Manyetik entropi değişimi, deneysel verilerin sayısal integrali alınarak hesaplanmıştır. Mıknatıslanmanın sonlu artışı, sıcaklık ve manyetik alan değerleri diferansiyelde yerine konulduğunda, manyetik entropi değişimi:

$$\left|\Delta S\left(\frac{T_i+T_{i+1}}{2}\right)\right| = \sum_j \frac{M(T_{i+1}, H_j) - M(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j \quad (3)$$

denklemini ve $M(H)$ eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada, T_i ve T_{i+1} sıcaklığındaki mıknatıslanma değerleri $M(T_i, H)$ ve $M(T_{i+1}, H)$ 'dir. Şekil 15'de görüldüğü gibi manyetik entropi

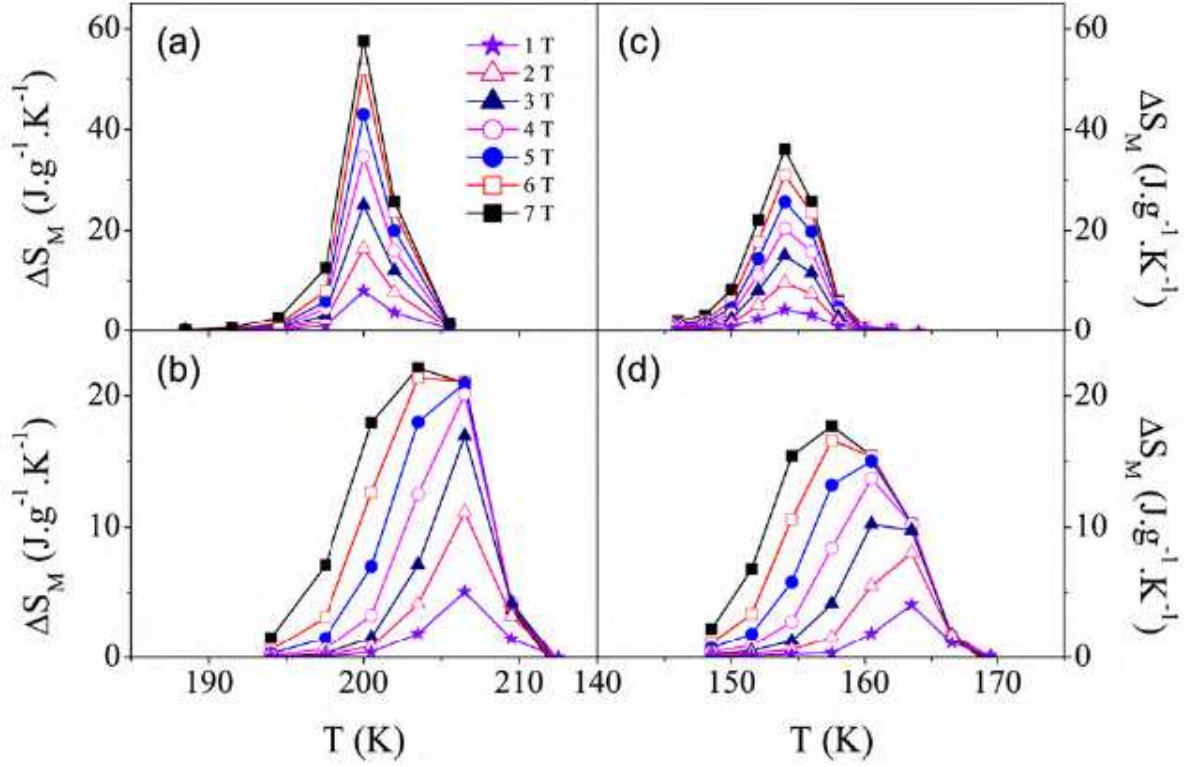
değişimi T_i ve T_{i+1} sıcaklıklarındaki $M(H)$ eğrilerinin arasında kalan alanla orantılıdır.



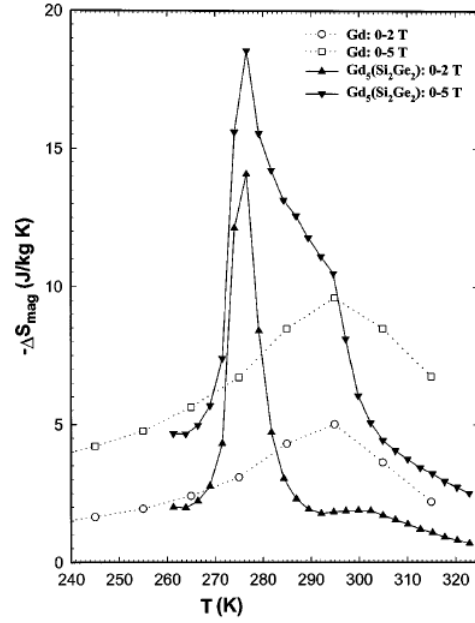
Şekil 14. Değişik sıcaklıktaki $M(H)$ eğrileri.

IV. $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ ve $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$

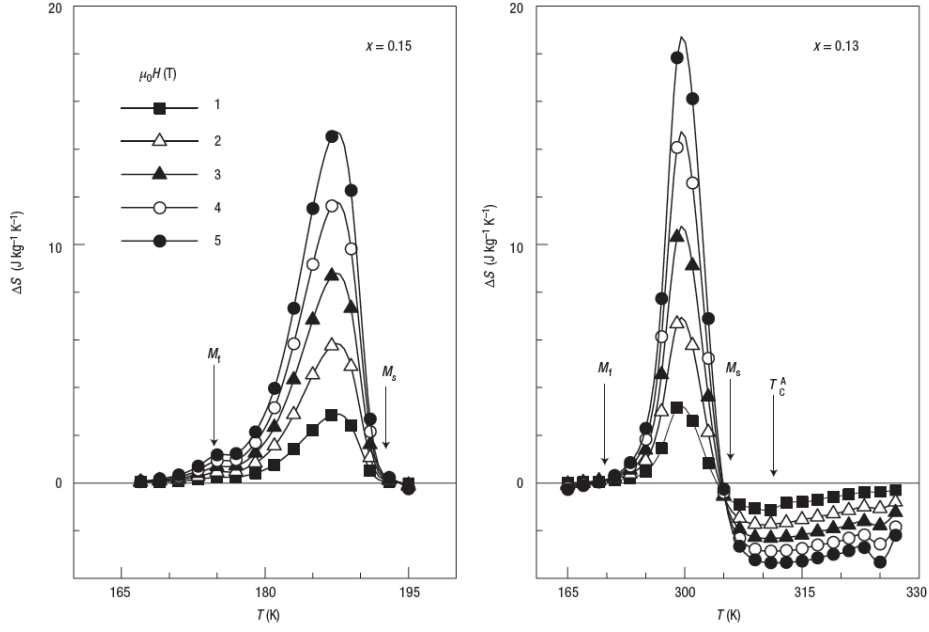
Bu alaşımların manyetokalorik özelliklerini belirlemek için yani manyetik entropi değişimlerini hesaplamak için yukarıdaki (3) denklemi ve bu alaşımların $M(H)$ eğrileri kullanılmıştır. Sürekli ve süreksiz ısıtma kipinde ölçülen $M(H)$ kullanılarak hesaplanan entropi değişimleri Şekil 15’de verilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi alaşımlar ters manyetokalorik etki göstermektedirler. Sürekli ve süreksiz ısıtma kipinde maksimum entropi değişim değeri 5 Tesla’da $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımı için $43 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve $27 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerinde iken $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımı için $21 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve $13 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerindedir. Literatürde en bilinen manyetokalorik malzemeler Gd ve $Gd_5Ge_2Si_2$ (Şekil 16) ile kıyaslandığında bu projede incelenen alaşımlar oldukça iyi manyetokalorik özelliğe sahiptir [11-V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B 78 (1997) 4494]. Burada yapılan sürekli ve süreksiz ısıtma kipi göstermiştir ki, manyetoplastik yapısal geçiş gösteren alaşımların manyetik geçmişi çok önemlidir. Bu alaşımların manyetik entropileri $M(H)$ eğrilerinden hesaplanacağı zaman süreksiz ısıtma yöntemi kullanılmalıdır. Malzemenin gerçek manyetik entropi değerleri yani süreksiz ısıtma kipinden hesaplanan değerleri sürekli ısıtma madundan hesaplanan değerlerden %40 kadar daha küçüktür. Acet ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ve $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ alaşımında oldukça yüksek manyetik entropi değişimi gözlemişlerdir (Şekil 17) [6-T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Nature Mater. 4 (2005) 450]. Bu çalışma süreksiz kipte yapıldığı için ve bu alaşımlar bizim çalışmalarımıza göre manyetoplastik geçiş gösterdikleri için, bu alaşımların gerçek manyetik entropi değerleri %40 daha küçük olmalıydı. Proje kapsamında elde edilen değerler, literatürle kıyaslandığında oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 15. (a) ve (b) $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ ve (c) ve (d) $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımlarının sürekli (a ve c) ve süreksiz (b ve d) ısıtma kiplerinde hesaplanan farklı manyetik alanlar için $\Delta S_M(T)$ eğrileri.



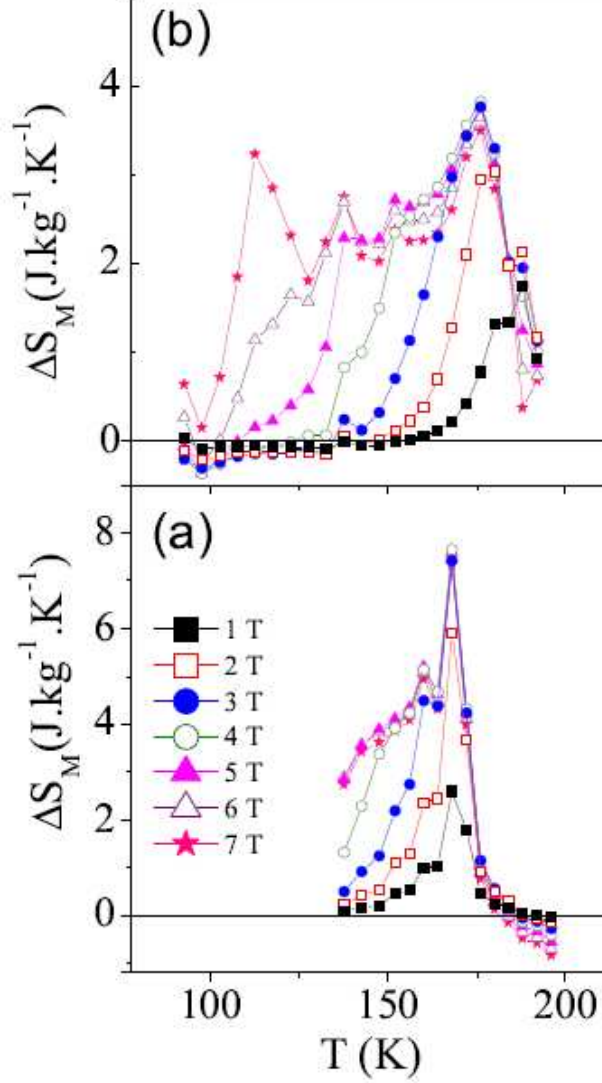
Şekil 16. Gd ve $Gd_5Ge_2Si_2$ malzemelerinin 2 ve 5 Tesla için $\Delta S_M(T)$ eğrileri.



Şekil 17. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{17}\text{Sn}_{13}$ alaşımlarının $\Delta S_M(T)$ eğrileri.

II. $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$

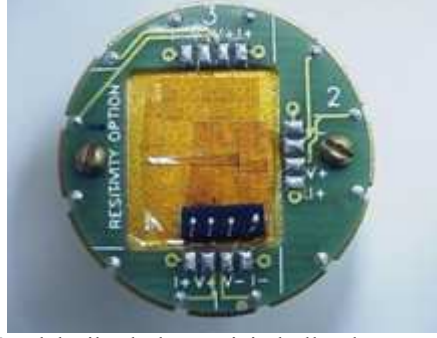
$\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımının manyetokalorik özelliklerini belirlemek için yani manyetik entropi değişimlerini hesaplamak için yukarıdaki (3) denklemi ve bu alaşımların $M(H)$ eğrileri kullanılmıştır. Sürekli ve süreksiz ısıtma kipinde ölçülen $M(H)$ kullanılarak hesaplanan entropi değişimleri Şekil 18’de verilmiştir. Bu alaşımda ters manyetokalorik etki göstermektedir. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alaşımını [3-T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Phys. Rev. B 75 (2007) 104414] için 5 Tesla’da maksimum manyetik entropi değeri $12 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ iken, $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımında aynı manyetik alanda sürekli ısıtma kipi için $7.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve süreksiz ısıtma kipi için $3.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ’dir.



Şekil 18. $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımlarının sürekli (a) ve sürekli (b) ısıtma kiplerinde hesaplanan farklı manyetik alanlar için $\Delta S_M(T)$ eğrileri.

D. Manyetodirenç Özellikler:

Proje kapsamında incelenen alaşımlardan manyetoyapısal faz geçişi gösteren alaşımlar için sıcaklığa ve alana bağlı elektriksel direnç ölçümü yapılmıştır. Alaşımlar Şekil 19’da görülen örnek tutucuya konduktan sonra 4 nokta kontak yapılmış ve elektriksel direnç ölçümü yapılmıştır. Elektriksel direnç ölçümleri PPMS cihazında 40-340 K sıcaklık aralığında -5 Tesla ile +7 Tesla manyetik alan aralığında yapılmıştır.



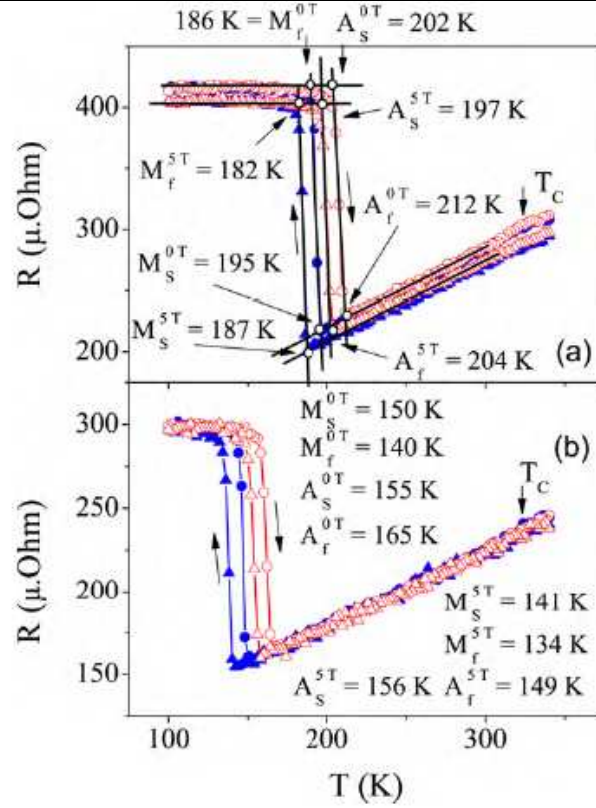
Şekil 19. Elektriksel ölçümü için kullanılan örnek tutucu.

- $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ ve $\text{Ni}_{45.3}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{35.9}\text{Sn}_{14.3}$

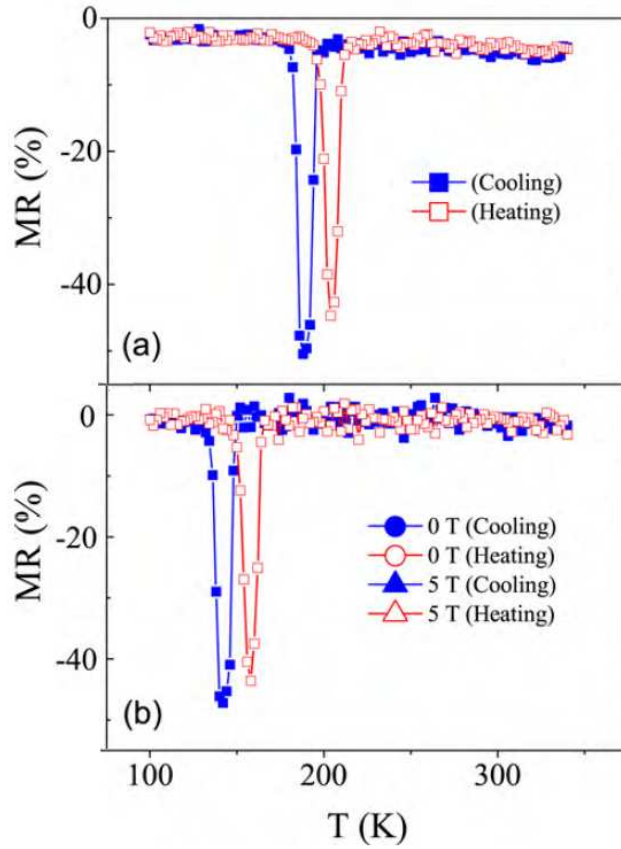
$\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ ve $\text{Ni}_{45.3}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{35.9}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı sıfır manyetik alan ve 5 Tesla manyetik alan altında soğutma ve ısıtma yönünde yapılan elektriksel direnç-R(T) eğrileri Şekil 20’de verilmiştir. Sıcaklık azalırken direnç değerindeki ani artış alaşımın Austenit yapıdan Martensit yapıya geçtiğini göstermektedir. Bu tür alaşımlarda Martensit durumdaki elektriksel direnç Austenit durumdaki elektriksel dirençten daha büyüktür. Soğutma ile ısıtma yönündeki direnç eğrilerinde bir histerisis gözlenmektedir. ZFC, FC ve FH M(T) eğrilerinde olduğu gibi bu histerisis yapısal geçişi göstermektedir. Manyetik alan uygulandığında yapısal dönüşüm daha alçak sıcaklıklara kaymaktadır. Sıfır manyetik alan ve 5 Tesla’lık manyetik alanda yapılan elektriksel direnç ölçümlerinden yararlanarak alaşımların Austenit ve Martensit dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar Şekil 20’de gösterilmiştir. Bu ölçümlerden yararlanarak, bu alaşımların manyetodirençlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri yüzde olarak:

$$MR(T) = \frac{R(H \neq 0) - R(H=0)}{R(H=0)} * 100 \quad (4)$$

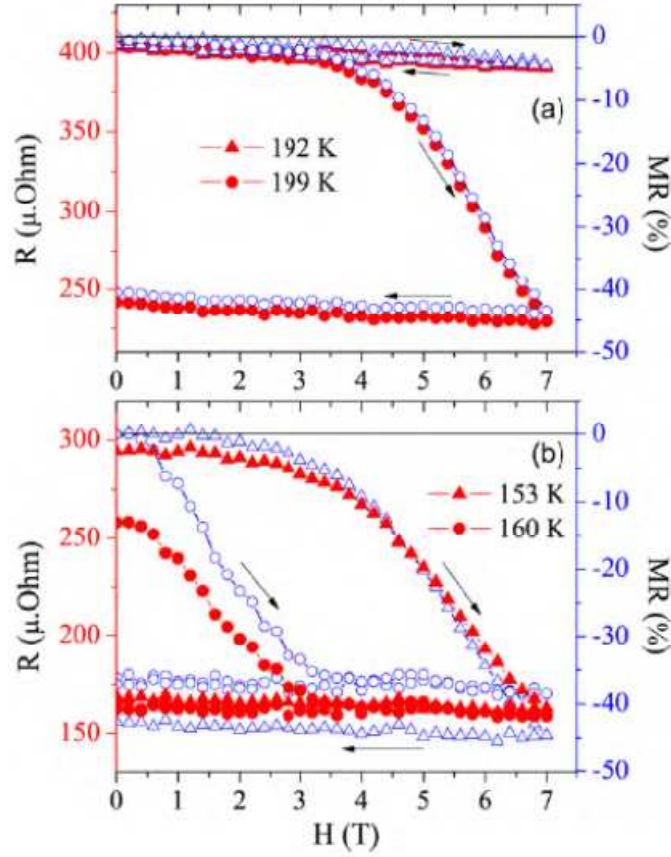
denklemden yararlanarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sıcaklığa bağlı manyetodirenç-MR(T) eğrileri Şekil 21’de verilmiştir. Alaşımların her ikisi 5 Tesla’lık manyetik alan altında %46 civarında manyetodirenç göstermişlerdir. Alaşımların gösterdikleri manyetoyapısal geçişin tipini (manyetoplastik ya da manyetoelastik) belirlemek için sabit sıcaklıkta manyetik alan bağlı elektriksel direnç ölçümü yapılmıştır (Şekil 22). Her iki alaşım içinde elektriksel direnç değerleri manyetik alan değeri 7 Tesla gittikten sonra tekrar sıfır olduğunda aynı başlangıç değerine dönmemiştir. Direnç değerler 7 Tesladaki değerinde kalmıştır. Yani alaşımlar manyetik alan zorlamalı olarak Martensit durumdan Austenit duruma geçtiklerinde, manyetik alan kaldırıldığında Martensit duruma dönmek yerine Austenit durumda kalmışlardır. Bu durum bu alaşımların manyetoyapısal geçişlerinin yüzde yüz manyetoplastik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca yukarıdaki denklem (4) kullanılarak alaşımların sabit sıcaklıktaki MR(%) değeri değerleri hesaplanmıştır. Ede edilen sonuçlar Şekil 22’de görülmektedir.



Şekil 20. (a) $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ ve (b) $\text{Ni}_{45.3}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{35.9}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı sıfır manyetik alan ve 5 Tesla manyetik alan altında soğutma ve ısıtma yönündeki $R(T)$ eğrileri.



Şekil 21. (a) $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ ve (b) $\text{Ni}_{45.3}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{35.9}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı sıfır manyetik alan ve 5 Tesla manyetik alan altında soğutma ve ısıtma yönündeki $\text{MR}(\%)$ eğrileri.



Şekil 22. (a) $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ ve (b) $\text{Ni}_{45.3}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{35.9}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımlarının değişik sıcaklılardaki manyetik alana bağlı $R(H)$ ve $MR(\%)$ eğrileri.

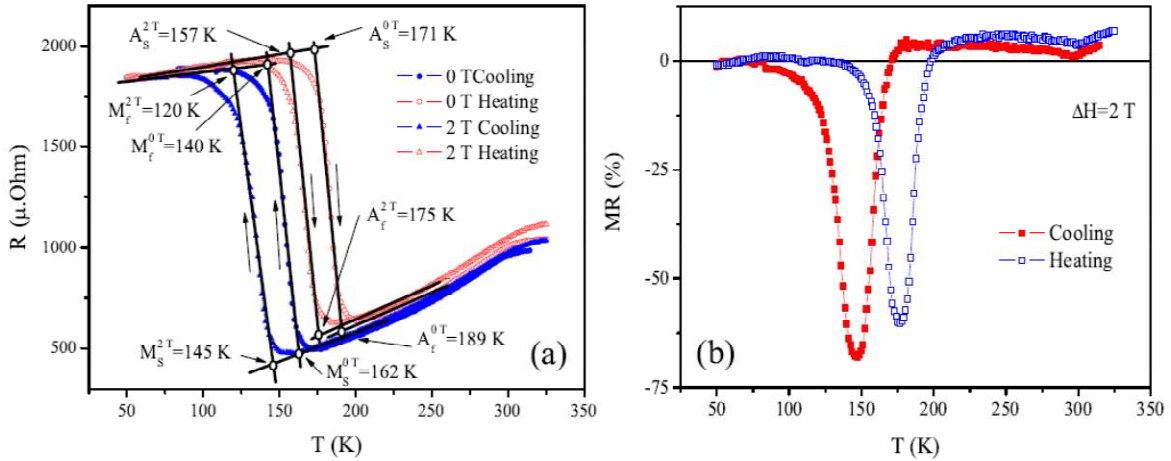
- **$\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$**

Yukarıdaki alaşımlara benzer şekilde $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımında elektriksel direnç ölçümleri laboratuvarımızda bulunan PPMS cihazı ile 4 nokta kontak yöntemi ile sıcaklığa ve manyetik alana bağlı olarak yapılmıştır. Elektriksel direnç ölçümü 50-340 K sıcaklık aralığında sıfır ve 2 Tesla'lık manyetik alan altında ısıtma ve soğutma yönünde yapılmıştır. Sıcaklık azalırken direnç değerindeki ani artış alaşımın Austenit yapıdan Martensit yapıya geçtiğini göstermektedir. Bu tür alaşımlarda Martensit durumdaki elektriksel direnç Austenit durumdaki elektriksel dirençten daha büyüktür. Soğutma ile ısıtma yönündeki direnç eğrilerinde bir histerisis gözlenmektedir. ZFC, FC ve FH $M(T)$ eğrilerinde olduğu gibi bu histerisis yapısal geçişi göstermektedir. Manyetik alan uygulandığında yapısal dönüşüm daha alçak sıcaklıklara kaymaktadır. Sıfır manyetik alan ve 2 Tesla'lık manyetik alanda yapılan elektriksel direnç ölçümlerinden yararlanarak alaşımların Austenit ve Martensit dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar Şekil 20'de gösterilmiştir. Elde edilen bu elektriksel direnç değerleri kullanılarak alaşımın 2 Tesla'lık manyetik alan değişimindeki manyetodirenç değerleri denklem (4) kullanılarak sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 23'de verilmiştir. Bu alaşımda 2 Tesla'lık manyetik alan değişimi altında elde

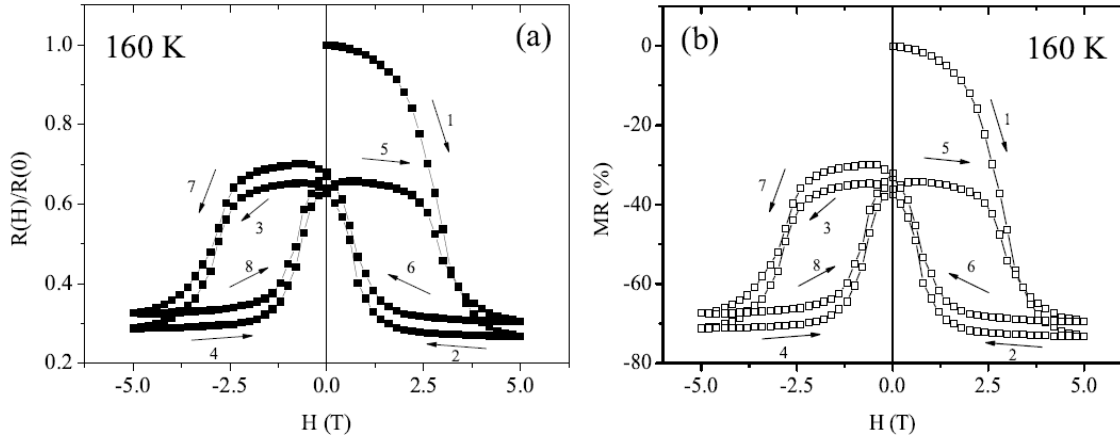
edilen MR değeri %68'dir. Bu değer bugüne kadar 2 Tesla'lık manyetik alan değişimi altında elde edilen en yüksek değerdir. Alaşımın manyetoyapısal geçiş tipini belirlemek için 160 K'de manyetik alana bağlı olarak -5 Tesla ile +5 Tesla manyetik alan altında manyetik alanın artışı ve azalışıyla elektriksel direnç ölçümü yapılmıştır. Alaşım manyetik alan zorlamalı olarak Martensit durumdan Austenit duruma geçmektedir. Manyetik alan 5 Tesla'dan sıfır Tesla'ya azaltıldığında direnç değeri azalmakta yani alaşım Martensit duruma geçmektedir. Ancak alaşımın elektriksel değeri hiçbir zaman ilk değerine ulaşmamaktadır. Bu durum alaşımın manyetoyapısal geçişinin %100 manyetoelastik olmadığını göstermektedir (Şekil 24). Alaşımın manyetoyapısal geçişinin manyetoplastik (ya da manyetoelastik oranı)oranı-MPO:

$$MPO(\%) = \frac{R_1(0 \text{ Tesla}) - R_2(0 \text{ Tesla})}{R_1(0 \text{ Tesla}) - R_1(5 \text{ Tesla})} \quad (5)$$

denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece alaşımın manyetoyapısal geçişi %50 manyetoelastik olduğu hesaplanmıştır. Benzer davranış $Ni_{49.5}Mn_{35.5}In_{16}$ alaşımında gözlenmiştir [12-B.M. Wang, L. Wang, Y. Liu, B.C. Zhao, Y. Zhao, Y. Yang, H. Zhang, J. Appl. Phys. 106 (2009) 063909]. Bu alaşımlarda %100 manyetoelastik geçişe sahip olmadığı için bunların manyetik entropi değişimlerini hesaplamak için süresiz ısıtma kipinde yapılan $M(H)$ 'ların kullanılması gerekmektedir.



Şekil 23. $Ni_{47.5}Cu_{2.6}Mn_{34.0}In_{15.9}$ alaşımlarının sıcaklığa bağlı sıfır manyetik alan ve 2 Tesla manyetik alan altında soğutma ve ısıtma yönündeki (a) $R(T)$ ve (b) $MR(\%)$ eğrileri.



Şekil 24. $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alaşımlarının manyetik alana bağlı (a) $R(H)$ ve (b) $\text{MR}(\%)$ eğrileri.

E. Isısal Özellikler:

Proje kapsamında elde edilen $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımının ısısal özelliklerini belirlemek için 4-340 K sıcaklık aralığında sıfır manyetik alan altında PPMS cihazı kullanılarak ısı sığası ölçümü yapılmıştır. Alaşım Şekil 25’de görülen örnek tutucuya konduktan sonra bu tutucu yardımıyla ısı sığası ölçümü yapılmıştır. Isı sığası ölçülecek örnek Şekil 25’deki tutucunu ortasındaki plakaya konmuştur. Bu plaka ile örnek arasında iyi ısıl kontak sağlanması için 303 K in altında üstünde iki farklı yağ kullanılmıştır. Örneğin ısı sığasını hassas bir şekilde belirlemek için örnek tutucunun 4-350 K’lik sıcaklık aralığında kalibrasyonu yapıldıktan sonra, örnekte tutucunu ve yağın ısı sığasına katkısını hesaplamak için örnek konmadan bu sıcaklık aralığında boş örnek tutucunun ısı sığası ölçülmüştür. Daha sonra örnek, örnek tutucuya konmuş ve ısı sığası ölçülmüştür. Örneğin ısı sığasını bulmak için boş ve örnekli yapılan ısı sığalarının farkı alınmış ve bu şekilde örneğin ısı sığası hassas bir şekilde belirlenmiştir.



Şekil 25. Isı sığası ölçümünün kullanılan örnek tutucu.

Alaşımın sıfır manyetik alan altında 5-340 K arasında yapılan ısı sığası eğrisi Şekil 26'da verilmiştir. Isı sığası eğrisinden yararlanarak Martensit geçiş sıcaklıkları ve Curie sıcaklığı belirlenmiştir. Isı sığası eğrisinin yararlanarak alçak sıcaklıklarda analiz yapılarak alaşımı Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu- $N(E_F)$ ve Debye sıcaklığı- θ_D belirlenmiştir. Bu amaçla ısı sığasının alçak sıcaklıklardaki değerleri kullanarak:

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^3 \quad (6)$$

denklemine göre fit ederek Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu- $N(E_F)$ ve Debye sıcaklığı- θ_D değerleri belirlenmiştir. Burada:

$$\gamma = \frac{1}{3} k_B^2 \pi^2 N(E_F) \quad (7)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4 k_B}{5\theta_D^3} \quad (8)$$

şeklindedir. Elde edilen fit değerleri:

$$\gamma = 12.48 \text{ mJ. mol}^{-1}. \text{K}^{-2} \quad (9)$$

$$\beta = 2.95888 \times 10^{-4} \text{ J. mol}^{-1} \text{K}^{-4} \quad (10)$$

$$N(E_F) = 1.32 \text{ states. eV}^{-1}. \text{atom}^{-1} \quad (11)$$

$$\theta_D = 297 \text{ K} \quad (12)$$

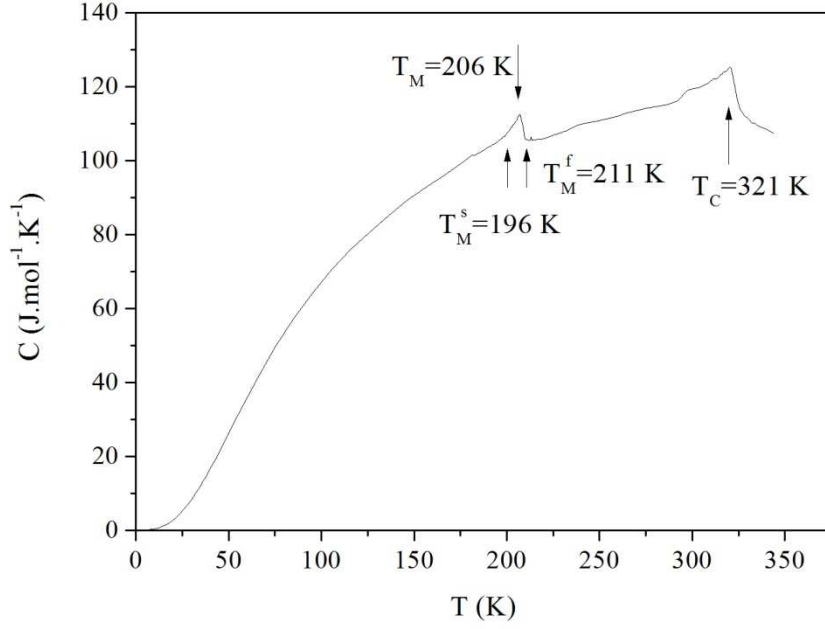
dir ve bunlar Şekil 27'de görülmektedir.

MKE'yi tanımlayan iki parametre vardı. Bunlar manyetik entropi değişimi ΔS_M ve adyabatik sıcaklık değişimi ΔT_{ad} 'dir. Şekil 26'daki sıfır Tesla'daki $C(T)$ eğrisinden yararlanarak ΔT_{ad} parametresi:

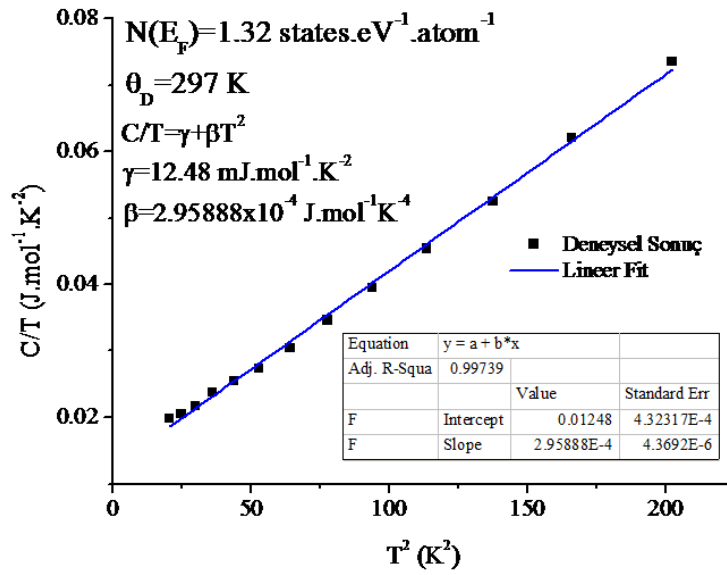
$$\Delta T_{ad}(T) = \frac{T}{C(T)} \Delta S_M(T) \quad (13)$$

denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen ΔT_{ad} değerleri sırasıyla, 2.5 K (1 Tesla için), 5.3 K (2 Tesla için), 8.2 K (3 Tesla için), 9.2 K (4 Tesla için), 9.6 K (5 Tesla için), 10.2 K (6 Tesla için) ve 10.7 K (7 Tesla için) değerleridir. Bu tip alaşımlara benzer bir alaşımın olan ve Martensit geçiş gösteren $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ alaşımının manyetokalorik özellikleri Moya ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [13-X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, Phys. Rev. B, 75, 184412 (2007)]. Bu çalışmaya göre bu alaşımın 1 Tesla'daki ΔT_{ad} değeri 1.25 K

olarak ölçülmüştür. Bizim elde ettiğimiz alaşımın 1 Tesla'daki ΔT_{ad} değeri 2.5 K'dir Yani değeri bu değerin 2 katı büyüklüğündedir. Böylece proje çerçevesinde elde edilen bu alaşım ile Ni tabanlı Heusler alaşımlarının manyetokalorik özelliği geliştirilmiştir.



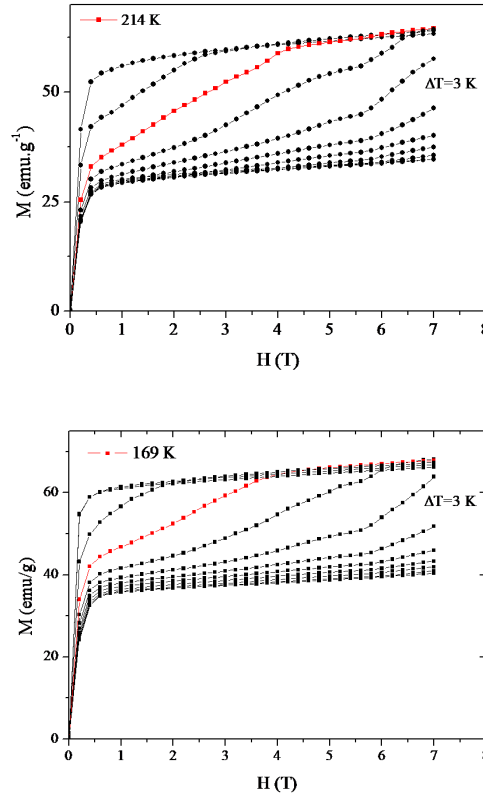
Şekil 26. $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımının ısı sığası- $C(T)$ eğrisi.



Şekil 27. $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ alaşımının $C/T(T^2)$ eğrisi.

F. Nötron Kırınım Deneyleri:

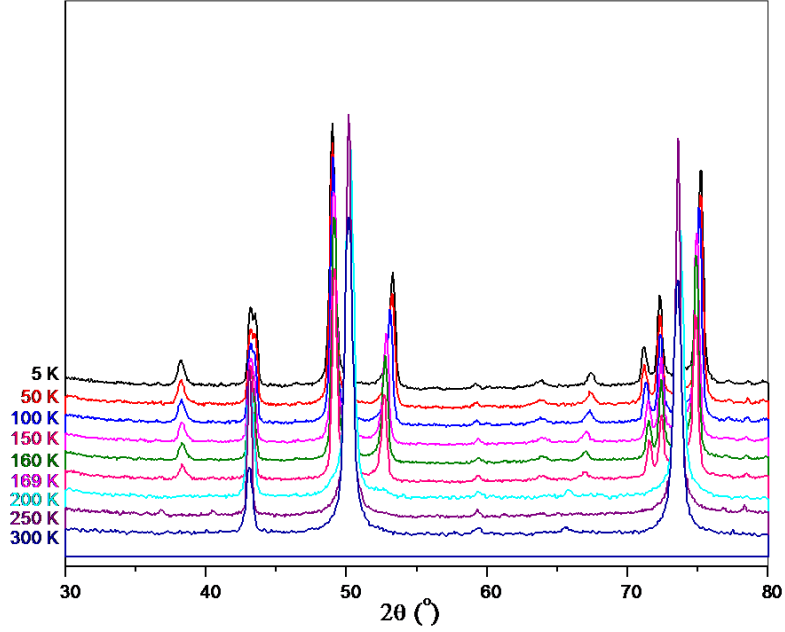
Proje kapsamında elde edilen $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ ve $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımlarının manyetoyapısal özellikleri Almanya'nın Münih kentindeki FRMII Nötron Araştırma Reaktöründeki SPODI diffraktometresinde sıcaklığa ve manyetik alana bağlı nötron kırınım deneyleri ile incelenmiştir. Bu deneyler için bu alaşımlar laboratuvarımızda bulunan ark fırınında her biri 10 g olarak yeniden üretilmiş ve her birine 1123 K'de 3 hafta süren ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi sonrası alaşımların homojenliği SEM ölçümleri ile test edilmiştir. Alaşımların manyetik özellikleri ZFC, FC ve FH kipindeki $M(T)$ ve süreksiz ısıtma kipinde yapılan $M(H)$ ölçümleri ile belirlenmiştir (Şekil 28). Toz halindeki alaşımlar SPODI diffraktometresinde Vanadyum-V örnek tutucuya konmuş ve soğutma ve ısıtma yönünde olmak üzere çeşitli sıcaklıklarda ve 214 K ve 169 K'de çeşitli manyetik alanlarda 0 Tesla, 1 Tesla, 2 Tesla, 3 Tesla, 4 Tesla ve 5 Tesla ve 0 Tesla'da olmak üzere nötron kırınım desenleri ölçülmüştür.



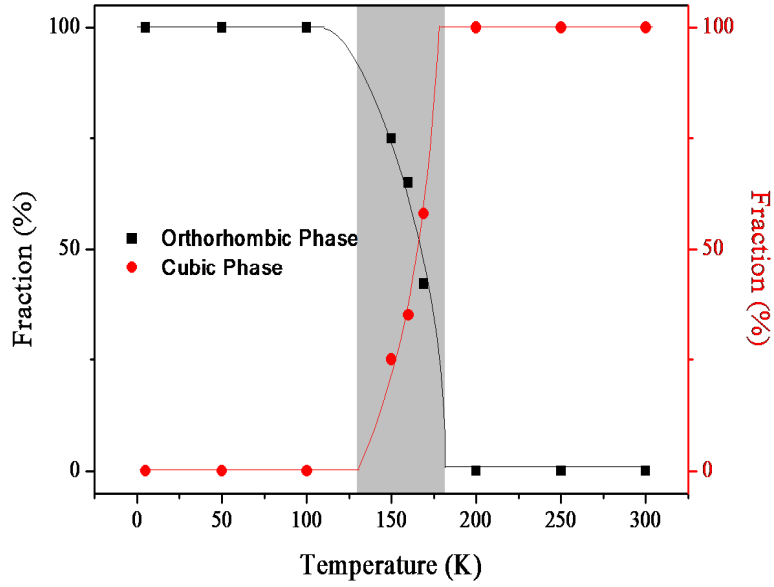
Şekil 28. $\text{Ni}_{48}\text{Cu}_2\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (üstteki) ve $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (alttaki) alaşımlarının süreksiz kipteki $M(H)$ eğrileri.

$\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının değişik sıcaklıklardaki nötron kırınım desenleri, Şekil 29'da verilmiştir. Bu şekilde açıkça görüldüğü gibi alaşım yüksek sıcaklıklarda kübik (F m -3 m) yapıda kristallenirken alçak sıcaklıklarda yani Martensit durumunda ortorombik (P m m a) yapıda

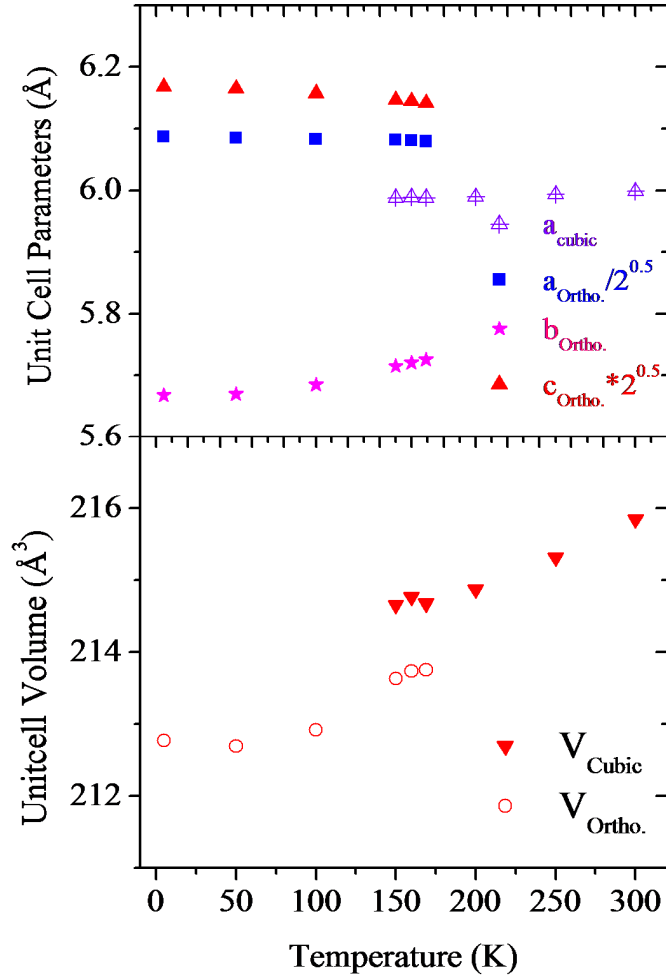
kristallenmektedir. Şekil 30'da arıtım sonucunda elde edilen faz oranlarının sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Her bir nötron kırınım deseni kristal ve manyetik yapının bulunabilmesi için FullProf programı ile Rietveld arıtımı kullanılarak arıtılmıştır. Martensit ve Austenit fazların birim hücre parametrelerinin sıcaklığa göre değişimleri Şekil 31'de verilmiştir.



Şekil 29. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının değişik sıcaklıklardaki nötron kırınım desenleri.

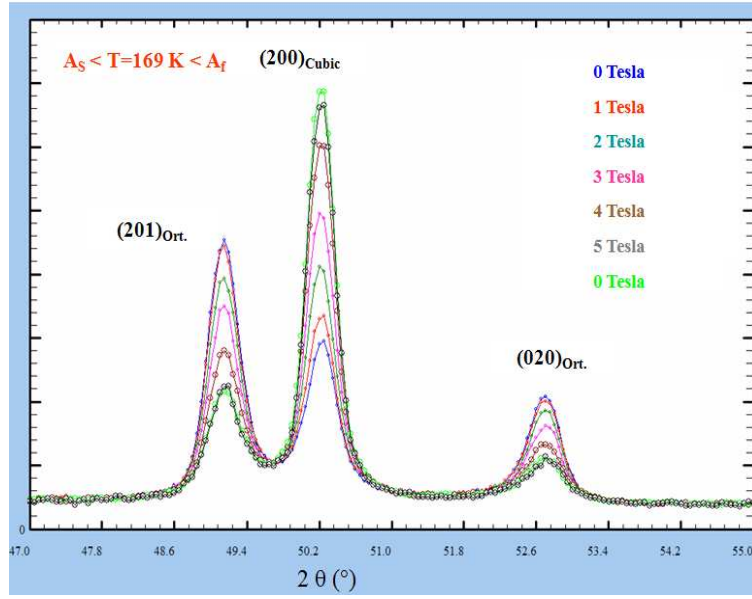


Şekil 30. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının sıcaklığa bağlı Martensit (ortorombik) ve Austenit (kübik) faz oranları.

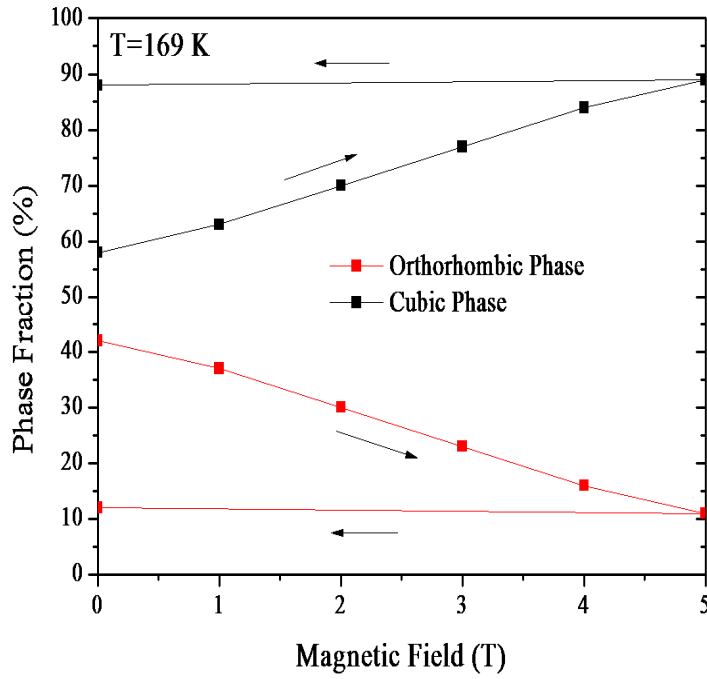


Şekil 31. Ni₄₆Cu₄Mn₃₆Sn₁₄ alaşımının sıcaklığa bağlı Martensit (ortorombik) ve Austenit (kübik) fazlarının birim hücre parametreleri.

Bu alaşım için 169 K'de 0 Tesla, 1 Tesla, 2 Tesla, 3 Tesla, 4 Tesla, 5 Tesla ve tekrar 0 Tesla'da nötron kırınımı yapılmıştır. Bu desenler Şekil 32'de görülmektedir. 169 K'de bu alaşım Martensit durumdadır ancak içinde az miktarda kübik fazda bulunmaktadır. Çünkü bu sıcaklık Martensit durumdan Austenit duruma geçişin başladığı sıcaklık bölgesindedir. Manyetik alan arttıkça Martensit yani ortorombik yapıdan Austenit yani kübik yapıya geçiş olmaktadır. Bu durum ortorombik piklerin şiddetlerinin azalıp kübik piklerin şiddetinin artmasıyla şekilden de açıkça görülmektedir. 5 Tesla'lık manyetik alandan sonra manyetik alan tekrar sıfır Tesla yapıldığında alaşım ilk haline yani Martensit duruma dönmüyor, kübik durumda kalıyor. Pik şiddetleri 5 Tesla'daki değerlerle aynı kaldığı için bu manyetoyapısal dönüşüm için %100 manyetoplastiktir denir. Bu sıcaklıktaki kristal yapıların manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 33'de verilmiştir.

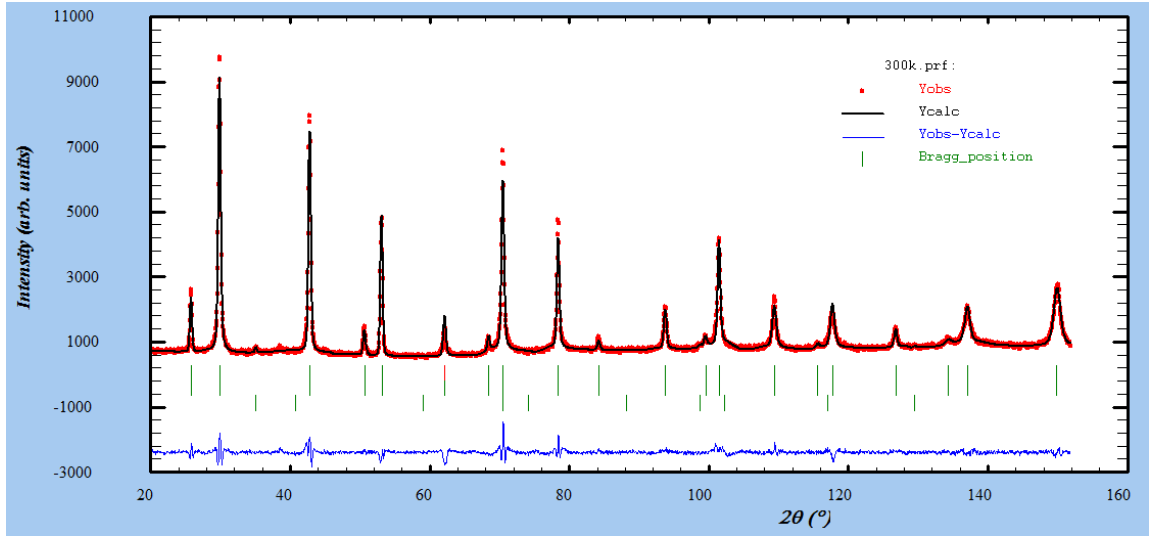


Şekil 32. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının 169 K'de değişik manyetik alanlar altında ölçülen nötron kırınım desenleri.

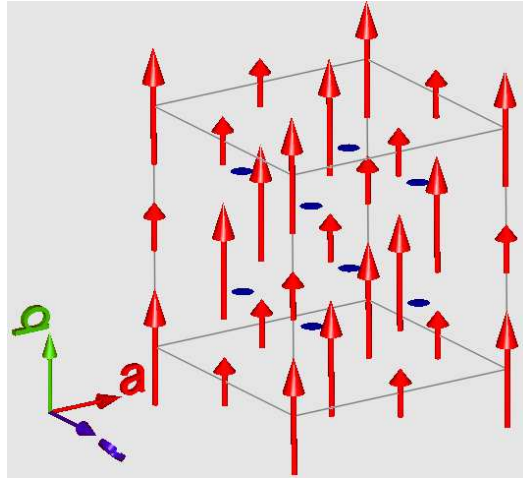


Şekil 33. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının 169 K'de manyetik alana bağlı Martensit (ortorombik) ve Austenit (kübik) faz oranları.

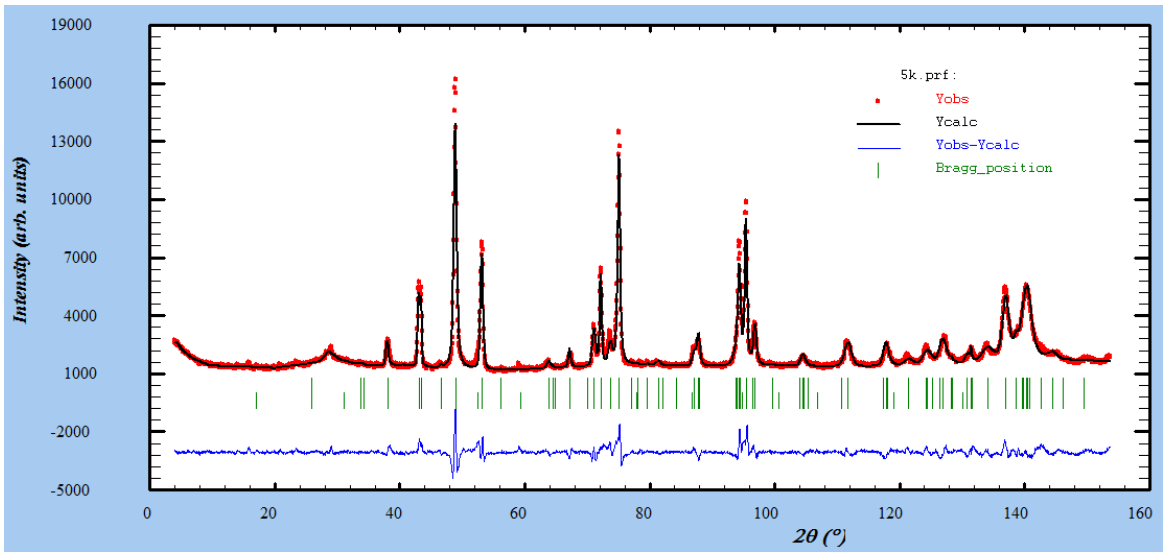
Bu alaşımın oda sıcaklığındaki arıtım deseni ve manyetik yapısı Şekil 34 ve 35'de verilmiştir. Ayrıca bu alaşımın 5 K'deki arıtım deseni ve manyetik yapısı Şekil 36 ve 37'de verilmiştir.



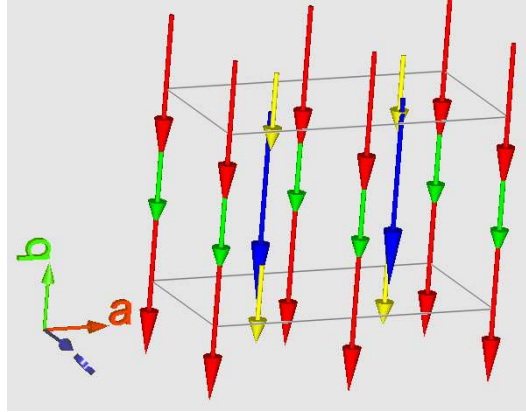
Şekil 34. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının 300 K'deki arıtılmış deseni.



Şekil 35. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının 300 K'deki manyetik yapısı. Kırmızı oklar Mn manyetik momentini ve mavi oklar Ni manyetik momentini göstermektedir.



Şekil 36. $\text{Ni}_{46}\text{Cu}_4\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ alaşımının 300 K'deki arıtılmış deseni.



Şekil 37. $Ni_{46}Cu_4Mn_{36}Sn_{14}$ alaşımının 5 K'deki manyetik yapısı. Buradaki oklar farklı konumlardaki Mn manyetik momentini göstermektedir

V. Sonuç ve Öneriler:

Bu araştırma projesi kapsamında Ferromanyetik Ni- ve Co- tabanlı çeşitli Heusler alaşımlarının yapısal, manyetik, manyetokalorik, ısısal ve manyetodirenç özellikleri çeşitli deneysel yöntemler (x-ışını toz kırınımı, SEM, EDX, manyetik ölçümler, ısı sığası, elektriksel direnç ve nötron kırınımı gibi) kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla alaşımlar ark ergitme fırınlarında elde edildikten sonra, alaşımlara ısısal işlem fırınlarında çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde ısısal işlem uygulanmıştır. Alaşımlar homojen bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar:

- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$ ve 4), alaşımları oda sıcaklığında Austenit yapıda yani kübik yapıda (uzay grubu $Fm\bar{3}m$) yapısında kristallenmiştir. $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarında oda sıcaklığında aynı yapıda kristallenmiştir. Ancak $x=10$ ve 20 'de az miktarda ikinci bir kristal yapı belirlenmiştir.
- $Co_{50+x}Mn_{25}Sn_{25-x}$ ($x=0, 5, 10$ ve 20) alaşımlarında, Sn miktarı azaldıkça Curie sıcaklığı azalmıştır. Ayrıca manyetizasyon değeride önemli ölçüde azalmıştır.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), alaşımlarında Martensit dönüşüm gözlenmiştir. Yani alaşımlar yüksek sıcaklık fazı olan kübik yapıdan alçak sıcaklık fazı Martensit yapıya geçiş göstermişlerdir.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), alaşımlarındaki manyetoyapısal geçiş manyetik ve elektriksel direnç ölçümleri belirlenmiş ve geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir. Isıtma ve soğutma yönünde ölçülen manyetizasyon ve elektriksel direnç eğrileride meydana gelen sıcaklık histerisisi bu manyetoyapısal geçiş göstermiştir.

- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), alaşımlarındaki manyetoyapısal geçişin tipi manyetik alana bağlı manyetik ve elektriksel direnç ölçümleri belirlenmiştir.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) alaşımlarındaki manyeto yapısal geçiş %100 manyetoplastik özellik göstermektedir.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$) alaşımındaki manyeto yapısal geçiş %50 manyetoplastik özellik göstermektedir.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), alaşımlarındaki manyetoyapısal geçişin tipinin bu alaşımların manyetokalorik özellikleri üzerine etkisini incelemek için 2 farklı $M(H)$ ölçüm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler:
 - Sürekli ısıtma kipi: Standart olarak kullanılan yöntem.
 - Süreksiz ısıtma kipi: İlk olarak bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda uygulanmıştır. Dünya bilimine, burada yapılan çalışmaların 2010 ve 2011 yılında yayınlanan makaleleri ve 2009 ve 2010 yılında düzenlenen uluslar arası konferanslarda yapılan sunumlarla duyurulmuştur.
- Bu proje kapsamında yapılan çalışmaların en önemli sonuçlarından biri, $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), gibi alaşımların manyetik geçmişi MKE'yi etkilediği için bu tür alaşımların manyetik entropi değişimlerini hesaplariken dikkatli olunmalıdır. Bu alaşımların manyetik entropi değişimleri süreksiz ısıtma kipinde yapılan $M(H)$ ölçümleri kullanılarak hesaplanmalıdır.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2, 4$ ve 6) ve $Ni_{50-x}Cu_xMn_{34}In_{16}$ ($x=2$), gibi alaşımları ters manyetokalorik etki göstermişlerdir.
- Süreksiz ısıtma kipinde hesaplanan manyetik entropi değişimleri $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımı için $27 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerinde iken $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımı için $13 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerindedir. Bu değerler Literatürde en bilinen manyetokalorik malzemeler Gd ve $Gd_5Ge_2Si_2$ ile kıyaslanabilir değerlere sahiptir. Buradaki alaşımların Gd'lu alaşımlara göre ucuz olması da diğer önemli bir avantajdır. Bu avantajları nedeniyle, elde edilen bu alaşımların manyetik soğutucularda kullanılabilecek bir malzeme olmasını sağlamaktadır.
- $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ ve $Ni_{45.3}Cu_{4.5}Mn_{35.9}Sn_{14.3}$ alaşımları 5 Tesla'lık bir manyetik alan değişimi altında %46'lık bir manyetodirenç göstermişlerdir.

- $Ni_{47.5}Cu_{2.6}Mn_{34.0}In_{15.9}$ alaşımında ise 2 Tesla'lık bir manyetik alan değişimi altında bugüne kadar bulk bir malzemede görülen en yüksek manyetodirenç değeri gözlenmiştir. Yani bu alaşımdaki $MR=68\%$ olarak llmştir. Geçiş sıcaklığı yakınların elde edilen bu yüksek manyeto-direnç değeri bu alaşımın, spin valflerinde ve spinin serbestlik derecesine bağlı diğer elektronik uygulamalarında kullanılmak için uygun olduğunu göstermektedir.
- $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımının sığası ölçümü ile bu alaşımın Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu $1.32 \text{ states.eV}^{-1}.\text{atom}^{-1}$ ve Debye sıcaklığı 297 K olarak bulunmuştur. Debye sıcaklığının oda sıcaklığa yakın olması, ısı sığası değerinin oda sıcaklıklarında doyuma ulaştığını göstermektedir. Oda sıcaklığında kullanılacak olan manyetik soğutucular için malzemelerin ısı sığasının oda sıcaklığında doyuma ulaşarak, karar olması istenmektedir. Bu da $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımının oda sıcaklığında kararlı olması anlamına gelmektedir.
- $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımı için hesaplanan ΔT_{ad} değerleri sırasıyla, 2.5 K (1 Tesla için), 5.3 K (2 Tesla için), 8.2 K (3 Tesla için), 9.2 K (4 Tesla için), 9.6 K (5 Tesla için), 10.2 K (6 Tesla için) ve 10.7 K (7 Tesla için) şekindedir. Yüksek manyetik entropi değişimi ve adyabatik sıcaklık değişim değeri ile bu alaşım oldukça iyi bir MKE malzemesidir. 200 K civarında çalışacak bir manyetik soğutma cihazı için uygun bir malzemedir.
- $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ alaşımının 1 Tesla'daki ΔT_{ad} değeri 1.25 K olarak llmştir. Bu proje çerçevesinde yapılan çalışmalardaki değer ise 1 Tesla'da 2.5 K'dir Yani değeri bu değerin 2 katı byklğindedir. Böylece proje çerçevesinde elde edilen bu alaşım ile Ni tabanlı Heusler alaşımlarının manyetokalorik özelliği geliştirilmiştir.
- $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{34}$ ($x=2$ ve 4) alaşımların manyetoyapısal özellikleri manyetik alana ve sıcaklığa bağlı olarak yapılan nötron kırınımı ile incelenmiştir. Bu alaşımların manyetik alan zorlamalı manyetoyapısal geçişlerinin 100% manyetoplastik olduğu ispatlanmıştır. Bu durum nötron kırınımı ile yapılan ilk çalışma olduğu için bu proje açısından başarıdır.
- Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In ve Ni-Mn-Sn manyetik şekil hafıza alaşımları gibi (Ni-Cu)-Mn-In ve (Ni-Cu)-Mn-Sn gibi yeni şekil hafıza alaşımları elde edilmiştir. Ni-Mn-Z (Z:Ga,In ve Sn) alaşımlarındakilerden farklı olarak daha geniş bir sıcaklık aralığında manyetik alan zorlamalı manyetogeiş ve manyetik şekil hafıza etkisi gözlenmiştir.

Sonuç olarak proje kapsamında yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ile dünya ve ülkemiz bilimine ve özellikle manyetik soğutma ve manyetik şekil hafıza alaşımları üzerine çalışan bilim insanlarına önemli katkılar sağlayacak sonuçlar elde edilmiştir.

VI. Kaynaklar:

- [1] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746.
- [2] Y. Suto, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4358.
- [3] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, B. Ouladdiaf, Phys. Rev. B 75 (2007) 104414.
- [4] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schagel, Phys. Rev. B 72 (2005) 094435.
- [5] A. Kumar Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, N. Ali, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 262504.
- [6] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, Nat. Mater. 4 (2005) 450.
- [7] K. Koyama, H. Okada, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 182510.
- [8] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 132505.
- [9] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel, E.F. Wassermann, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2788.
- [10] F. Lucari, F. D'Orazio, K. Westerholt, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 2046.
- [11] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. B 78 (1997) 4494.
- [12] B.M. Wang, L. Wang, Y. Liu, B.C. Zhao, Y.Zhao, Y. Yang, H. Zhang, J. Appl. Phys. 106 (2009) 063909.
- [13] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E.F. Wassermann, T. Krenke, Phys. Rev. B, 75, 184412 (2007).

VII. Ekler:

a) Mali Bilanço ve Açıklamaları:

b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar:

Proje kapsamında proje bütçesinden satın alınan makine ve teçhizatların konumu ve ilerideki kullanımına dair açıklamalar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

- **Titreşimli Örnek Manvetometresi-VSM:**

Bu cihaz Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki Manyetik Malzemeler Araştırma laboratuvarımızda bulunmaktadır. Bu cihaz ile -2.2 ile +2.2 Tesla manyetik alan altında ve 100 ile 1000 K sıcaklık aralığında sıcaklığın ve manyetik alanın fonksiyonu olarak manyetizasyon ölçümü yapılabilmektedir. Laboratuvarımızda bulunan Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi-PPMS ile 2-350 K sıcaklık aralığında manyetizasyon ölçümü yapabilmekteydi. Ancak teknolojik olarak büyük öneme sahip bazı yüksek manyetik geçiş sıcaklığına sahip malzemelerin manyetik ölçümü yapılamamaktaydı. Bu cihaz ile yüksek sıcaklık mıknatıslanma ölçümleri laboratuvarımızda bu cihazın kazanılması ile yapılabilmektedir. Bugüne kadar üniversitemiz bünyesinde böyle bir cihaz bulunmamaktaydı. Bu cihazın proje kapsamında alınması ile hem araştırma laboratuvarımıza hem de üniversitemize önemli bir katkı sağlanmıştır.

- **Hassas Teraz:**

Bu cihaz Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki Manyetik Malzemeler Araştırma laboratuvarımızda bulunmaktadır. Bu cihaz ile hassas olarak elementlerin kütlelerini virgülden sonra 5 basamağa kadar ölçebilmekteyiz. Böylece örnek üretiminde daha hassas tartım yapılabilmekte böyle daha hassas örnek üretimi yapılabilmektedir. Bu cihazın alınmasıyla laboratuvarında sürdürdüğümüz çalışmalarımıza proje süresince yaptığımız ve ileride yapacağımız bilimsel çalışmalarımıza önemli bir katkılar sağlanmış ve sağlanacaktır.

- **Kimyasal Saklama Dolabı:**

Bu cihaz Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki Manyetik Malzemeler Araştırma laboratuvarımızda bulunmaktadır. Bu cihaz ile bilimsel çalışmalarda kullanılan saf elementlerin ve çözücülerin saklanması amacıyla kullanılacaktır. Kimyasal malzemelerin güvenli ve uygun bir şekilde saklanması önemlidir Bu yüzden, bu cihazın alınması, proje süresince yapılan ve gelecekte laboratuvarımızda gerçekleştirilecek olan bilimsel çalışmalara önemli katkı sağlanmıştır ve sağlanacaktır.

c) Teknik ve Bilimsel Ayrıntılar (varsa Kesim III'de yer almayan analiz ayrıntıları):

Tüm teknik ve bilimsel ayrıntılar Kesim III’de verilmiştir.

d) Sunumlar (bildiriler ve teknik raporlar):

Proje kapsamında gerçekleştirilen bilimsel çalışmaların sonuçları çeşitli ulusal ve uluslararası konferanslarda sunulmuştur. Bu konferanslarda sunulan çalışmaların özetleri raporun sonunda “Özetler” kısmında verilmiştir. Bu çalışmaların sunulduğu konferanslar ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

- I. Dincer, Y. Elerman, “Magnetoresistance and magnetocaloric properties $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ ”, 25. European Crystallographic Meeting (ECM-25), 16-21 Ağustos 2009, İstanbul, Türkiye (Özet-1).
- I. Dincer, E. Yüzüak, Y. Elerman, “ $(Ni-Cu)_{50}Mn_{34}In_{16}$ alaşımların manyetik, direnç ve manyetokalorik özellikleri”, 16. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-16), Gazi Üniversitesi, 6 Kasım 2010, Ankara, Türkiye (Özet-2).
- I. Dincer, Y. Elerman, E. Yüzüak, M. Hölzel, A. Senyshyn, E. Duman, T. Krenke, “Magnetostructural and magnetocaloric properties of $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ by magnetic measurements and neutron diffraction experiments”, 26. European Crystallographic Meeting (ECM-26), 29 Ağustos-2 Eylül 2010, Darmstadt, Almanya (Özet-3).
- I. Dinçer ve Y. Elerman, “ $Ni_{46.8}Cu_{2.5}Mn_{36.5}Sn_{14.3}$ alaşımının manyetik ve ısısal özelliklerinin AC alınganlık ve ısı sığası ölçümleri ile incelenmesi”, 17. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (YMF-17), Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010, Ankara, Türkiye (Özet-4).
- I. Dincer, E. Yüzüak, Y. Elerman, “The Effects of Magnetoplastic Properties on Magnetoresitivity and Magnetocaloric Effects on $(Ni-Cu)-Mn-Z$ (Z:In and Sn)”, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes-EUROMAT 2011, 12-15 September 2011, Montpellier, Fransa (Özet-5).

e) Yayınlar (hakemli bilimsel dergiler) ve tezler:

Proje çerçevesinde elde edilen bilimsel sonuçlar “SCI-Core” listesinde bulunan “**Journal of Alloys and Compounds**” dergisinde 2010 ve 2011 yılından bilimsel makale olarak yayınlanmıştır. Bu makaleler şunlardır:

1. I. Dincer, E. Yüzüak, Y. Elerman, “Influence of irreversibility on inverse magnetocaloric and magnetoresistance properties of the $(Ni,Cu)_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ alloys”, Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) 508-512.
2. I. Dincer, E. Yüzüak, Y. Elerman, “The effect of the substitution of Cu for Ni on magnetoresistance and magnetocaloric properties of $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 794-799.

Ayrıca proje kapsamında yapılan nötron kırınım verilerini içeren bir çalışma ise önümüzdeki günlerde yayınlanmak üzere bir SCI kapsamındaki dergiye gönderilecektir.

f) Özetler

Özet-1:

FA2-MS04 Crystallography of Functional Materials Under Challenging Experimental Conditions

the Cu2-Cu1 distance along the c-axis, exhibit also a non linear evolution with applied pressure that correlate with modifications of the in-phase oxygen mode and the apex oxygen mode frequencies respectively in the high pressure Raman spectrum [1],[2]. The correlation of the structural characteristics with the Raman frequency modifications and corresponding changes of T_c imply that the trigger of lattice instabilities lies among the CuO2 and BaO planes. Pressure-induced structural and microstructural modifications in the non-superconducting Pr123 cuprate, in the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.0, 0.15$) compounds and in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor has been found to correlate also with corresponding modifications of the phonon frequencies and widths in the high pressure Raman spectrum supporting a model of lattice distortions and possible pressure-induced phase separation at the nanoscale.

- [1] M. Calamiotou, A. Gantis, D. Lampakis, E. Siranidi, E. Liarokapis, I. Margiolaki, K. Conder, *EPL*, **2009**, 85, 26004
[2] Lampakis D., Liarokapis E., Karpinski J., Panagopoulos C., Nishizaki T., *J. Supercond.*, **2004**, 17, 121

Keywords: high pressure X-ray diffraction; phase separation; high- T_c superconductors

FA2-MS04-04

Twinning and Pseudosymmetry in Ferroic Materials at High Pressures. Karen Friese^a, Andrzej Grzechnik^a, ^aDepartment of Condensed Matter Physics, University of the Basque Country, Bilbao, Spain.
E-mail: karen.friese@ehu.es

Ferroic phase transitions are characterized by the reduction of crystal symmetry as the material changes from the higher symmetrical to the lower symmetrical phase. This loss of symmetry is generally reflected in the appearance of a twin domain structure. In addition, the low-symmetry phase shows usually a strong pseudosymmetry with respect to the higher symmetry phase. Twinning and high pseudosymmetry can thus be understood as an indication of the existence of structural instabilities in the material under certain temperature and/or pressure conditions.

We are especially interested in the effect of pressure on ferroic materials. Due to the difficulties related to the in situ experiments at high pressures in diamond anvil cells, the characterization of pressure-induced ferroic phase transitions is not trivial [1,2]. We have analyzed the twinning and pseudosymmetry in a series of ferroic materials with a variety of crystal structures. The materials include mixed-valence vanadates with structures related to magnetoplumbite [1,2], disordered pyrochlore structures [3,4], scheelite related structures [5,6], ternary compounds in the system NaF-ThF₃ [7,8] and polar oxides with elements containing lone electron pairs [9].

We generally observe that, whether the pseudosymmetry is increased or decreased with increasing pressure depends –even within a family of isotypical compounds – entirely on the individual representative. The increase of pseudosymmetry might serve as an indication for the occurrence of a structural transition to a higher symmetrical phase at pressures not reached in the experiment.

Due to the limited information content of the high-pressure data it is not always possible to characterize the twinning in full detail. However, we were able to reliably refine twin

volume fractions as a function of pressure in a number of cases.

- [1] Grzechnik, A.; Kanke, Y.; Friese, K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20, 285208. [2] Friese, K.; Kanke, Y.; Grzechnik, A., *Acta Crystallogr. B*, **2009**, submitted. [3] Grzechnik, A.; Posse, J.M.; Morgenroth, W.; Friese, K., *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 1998. [4] Grzechnik, A.; Morgenroth, W.; Friese, K., *J. Solid State Chem.*, **2009**, submitted. [5] Grzechnik, A.; Gesland, J.-Y.; Friese, K., *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19, 096215. [6] Grzechnik, A.; Crichton, W.A.; Marshall, W.G.; Friese, K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, 3017. [7] Grzechnik, A.; Morgenroth, W.; Friese, K., *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 971. [8] Grzechnik, A.; Fechtelkord, M.; Morgenroth, W.; Posse, J.M.; Friese, K., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2007**, 19, 266219. [9] Grzechnik, A.; Shiv Halasyamani, P.; Chang, H.Y.; Friese, K., *J. Solid State Chem.*, **2009**, submitted.

Keywords: ferroics; twinning; high-pressure crystallography

FA2-MS04-05

Magneto-resistance and Magnetocaloric Properties of Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄. Ilker Dincer^a, Yalcin Elerman^a, ^aDepartment of Engineering Physics, Ankara University, Ankara Turkey.
E-mail: idincer@eng.ankara.edu.tr

Compared with conventional refrigeration, magnetic refrigeration technology has many advantages, such as the absence of harmful gas, less noise, low cost and high efficiency. Magnetic refrigeration is based on the magnetocaloric effect (MCE) [1]. The giant MCE is observed when the transition is first order transition. The Heusler alloys Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ show first order martensitic transition and giant MCE properties [2-3]. Since at the martensitic transition temperature, the resistance of these alloys shows a drastic change as a function of temperature and magnetic field, this type alloys show giant magnetoresistance effect (GMR). To improve magnetoresistance and magnetocaloric effect, we investigate the Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ alloys (x=2, 4 and 6). The Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ alloys are prepared by arc-melting under argon atmosphere. The compounds anneal at 950 °C for 2.5 days and then quench in ice water. The compositions of the compounds are found by EDS analysis. The Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ alloys crystallize in the cubic L2₁ structure. The magnetic and resistivity measurements of compounds are performed by using PPMS between 5 and 350 K in ZFC, FC and FH modes. With increasing Cu content, the value of T_M temperature decreases. The Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ (x=2 and 4) alloys show ~%45 and ~%40 GMR effect at 7 T. These two alloys exhibit inverse giant MCE in continuous and noncontinuous modes. For the Ni_{20-x}Cu₃Mn₃₆Sn₁₄ alloy, the magnetic entropy change is about 57 and 22 J/kg.K for continuous and noncontinuous modes, respectively.

- [1] Pecharsky, V.K.; Gschneidner, K.A.; *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 4494. [2] Saiou, Y.; Imano, Y.; Koeda, N.; Omori, T.; Kainuma, R.; Ishida, K.; Oikawa, K.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 4358. [3] Krenke, T.; Acet, M.; Wassermann, E.F.; Moya, X.; Manosa, L.; Planes, A.; *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 014412.

Keywords: magnetoresistance effect; magnetocaloric effect; martensitic transition

(Ni-Cu)₅₀Mn₃₄In₁₆ Alaşımının Manyetik Direnç ve Manyetokalorik Özellikleri

İlker Dinçer, Ercüment Yüzüak ve Yalçın Elerman

Fizik Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Beşevler, Ankara

Geleneksel soğutucularla karşılaştırıldığında manyetik soğutma teknolojisinin çevreye zararlı gazlara ihtiyaç duymaması, daha az gürültülü olması, düşük maliyet olması ve yüksek verimli olması gibi birçok avantajı vardır. Manyetik soğutma manyetokalorik etkiye-MKE dayanmaktadır [1]. Büyük manyetik direnç-MD etkisi manyetik kayıt ve sensörler gibi olası teknoloji uygulamaları açısından oldukça önemlidir [2]. Büyük MKE ve MD, yapısal faz geçişi gösteren alaşımlarda gözlemlendiği için, martensitik geçiş (yapısal faz geçişi) gösteren (Ni-Cu)₅₀Mn₃₄In₁₆ alaşımlarının manyetik direnç ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir. (Ni-Cu)₅₀Mn₃₄In₁₆ alaşımları argon atmosferinde yüksek saflıkta elementler kullanılarak ark ergitme fırınında hazırlanmıştır. Alaşımlara 800 °C'de 2 saat süreyle ısıl işlem uygulanmıştır. Alaşımların kompozisyonları Taramalı Elektron Mikroskopunda-SEM EDX analizi ile tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında x-ışını toz kırınım yöntemi ile alaşımların austenit fazda kübik yapıda kristallendiği tespit edilmiştir. Alaşımların manyetik ölçümleri 5-350 K sıcaklık aralığında sıfır alan soğutmalı-ZFC, alan soğutmalı-FC ve alan ısıtmalı-FH olarak yapılmıştır. Ni₄₈Cu₂Mn₃₄In₁₆ alaşımının martensitik başlangıç sıcaklığı-M_s 180 K civarında olmasına karşın, Ni₄₆Cu₄Mn₃₄In₁₆ alaşımında martensitik geçiş gözlenmemiştir. Ni₄₈Cu₂Mn₃₄In₁₆ alaşımının MKE özelliklerini incelemek için manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri sürekli kip ve süresiz kip olmak üzere iki farklı şekilde ölçülmüştür. Ni₄₈Cu₂Mn₃₄In₁₆ alaşımının MD özelliklerini tespit etmek için sıcaklığa bağlı direnç ölçümleri 50-330 K sıcaklık aralığında sıfır ve 2 T'lık manyetik alan altında ısıtma ve soğutma şeklinde yapılmıştır. Ayrıca manyetik alana bağlı direnç ölçümlerinde yapılmıştır. Direnç ölçümlerine göre bu alaşım 2T'lık manyetik alan değişimi altında %68 MD göstermiştir. Bu alaşım için 2 T'lık manyetik alan değişimi altında gözlenen MD değeri, bugüne kadar hacimsel bir malzemede elde edilen en yüksek değerdir [3].

Kaynaklar:

- [1] A. Kitanovski et al. 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 777.
- [2] G. Binasch et al. 1989 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 035009.
- [3] I. Dincer et al. 2009 *J. Appl. Phys.* gönderildi.

Teşekkür: Bu çalışma, Ankara Üniversitesi BAP tarafından 08B4343005 numaralı proje çerçevesinde desteklenmektedir.

Özet-3:

FA5-MS41: Magnetism by neutrons and X-rays

and transforms to an anti-ferromagnetically ordered state ($\theta_p = -18.6(2)$ K) below 33 K. The magnetic spin structure can be described with $k = (0, 0, 0)$ in space group $Pbca'$ and it is similar to the one of the $C2/c$ phase except that it is non-collinear in nature, i.e. there are components of the magnetic moment along all three crystallographic axes. Small magneto-elastic coupling is observed in the orthorhombic phase. More details are reported in [5].

[1] Jodlauk, S.; Becker, P.; Mydosh, J.A.; Khomskii, D.I.; Lorenz, T.; Streltsov, S.V.; Hezel, D.C.; Bohaty, L. *J Phys Cond Matters* 2007, 19(43): 432201. [2] Redhammer, G.J.; Roth, G.; Treutmann, W.; Hoelzel, M.; Paulus, W.; André, G.; Pietzonka, C.; Amthauer, G. *J Solid State Chem* (2009) 182: 2374-2384. [3] Redhammer, G.J.; Roth, G.; Treutmann, W.; Paulus, W.; André, G.; Pietzonka, C.; Amthauer, G. *J Solid State Chem* (2008) 181: 3163-3176. [4] Redhammer, G.J.; Roth, G. *Z Krist* (2004) 219(10): 585-605. [5] Redhammer, G.J.; Senyshyn, A.; Tippelt, G.; Pietzonka, C.; Roth, G.; Amthauer, G. *Phys Chem Min* (2010) <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-009-0335-x>.

Keywords: pyroxene, neutron diffraction, magnetism

FA5-MS41-P04

Magnetostructural and magnetocaloric properties of $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ by magnetic measurements and neutron diffraction experiments. Ilker Dincer^a, Yalcin Elerman^a, Ercüment Yüziak^a, Markus Hölzel^b, Anatoliy Senyshyn^b, Eyüp Duman^a, Thorsten Krenke^c,

^aDepartment of Engineering Physics, Faculty of Physics, Ankara University, Ankara, Turkey, ^bInstitute for Materials Science and Geosciences, University of Technology Darmstadt, Germany, ^cThyssen Krupp Electrical Steel GmbH, D-45881 Gelsenkirchen, Germany

E-mail: idincer@eng.ankara.edu.tr

Compared with conventional refrigeration, magnetic refrigeration technology has many advantages, such as the absence of harmful gas, less noise, low cost and high efficiency. Since the discovery of martensitic transformation with both phases magnetically ordered in Heusler alloys Ni-Mn-Z (Z: Ga, In, Sn and Sb) increasing attention has been paid to study the change in magnetic and electrical properties associated to the first-order reversible magnetostructural transition that originates valuable functional properties such as magnetic superelasticity, large inverse magnetocaloric effect, and large magnetoresistance change [1 and the references therein]. The reversibility and irreversibility of the magnetostructural transition is very important for magnetic actuator materials such as magnetic shape memory alloys. The austenite phase induced by the magnetic field is able to transform back to the initial martensite phase when the magnetic field is removed. A complete recovery of the initial martensite state may bring about magnetoelasticity (two-way magnetic shape memory effect), while the irreversible magnetostructural transition would result in magnetoplasticity (one-way magnetic shape memory effect).

We showed that the effects of the irreversibility of the magnetostructural transitions on magnetocaloric effect in the (Ni-Cu)-Mn-Sn compounds was very important by magnetic and resistance measurements under magnetic field [1]. The magnetic entropy change of the $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}Sn_{14}$ ($x=2$ and 4) compounds are estimated by using Maxwell equation and the $M(H)$ curves obtained from noncontinuous heating method. These compounds show the magnetostructural phase

transition from cubic to orthorhombic structure with decreasing temperature at around 218 and 168 K, respectively. To see better the type of the magnetostructural transition, we perform the neutron diffraction experiments for these compounds at the different temperatures and under different magnetic fields. According to the neutron diffraction experiment near A_S (A_S : Austenite start temperature), the Martensite phase of these compounds transforms to Austenite phase with increasing the magnetic field from 0 to 5 T, while these compounds remains in the Austenite phase with decreasing the magnetic field to zero Tesla. This is the evidence of the irreversible magnetostructural transition occurred in these compounds. Because of that, the determination of the magnetic entropy change in alloys which show the irreversible magnetostructural transition has carefully been studied [2].

[1] Dincer I., Yüziak E., Elerman Y., *J. Phys. D: Appl. Phys.* submitted [2] Dincer I., Elerman Y., Yüziak E., Hölztel M., Senyshyn A., *Phys. Rev B*, submitted.

Keywords: Neutron diffractions, Magnetostructural transition, Magnetocaloric effect

FA5-MS41-P05

Structural, magnetic and magnetocaloric effect in the off-stoichiometric $Gd_5Ge_{2.05-x}Si_{1.95-x}Mn_{2x}$ alloys

Yalcin Elerman, Ercüment Yüziak, Ilker Dincer
Department of Engineering Physics, Faculty of Physics,
Ankara University, Ankara, Turkey
E-mail: elerman@ankara.edu.tr

Magnetic refrigeration based on MCE of solid-state working substances have attracted tremendous attention in recent years due to its energy efficient and environment friendly properties as compared with the gas compression refrigeration technology that is used currently. Practical applications of the MCE, therefore, have the potential to reduce the global energy consumption and eliminate or minimize the use of ozone-depleting alloys, greenhouse gases, and precarious. After the discovery of the giant magnetocaloric effect in the $Gd_5Si_2Ge_2$ alloy, there has been much interest in the $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ family alloys [1]. As seen in earlier studies, the stoichiometric $Gd_5Si_2Ge_2$ with doping alloys have not won with the appropriate of magnetocaloric features. For this reason, we attempt to improve the magnetocaloric properties of the off-stoichiometric $Gd_5Ge_{2.05}Si_{1.95}$ alloy by replacing non-magnetic Ge/Si atoms by a small amount of magnetic Mn atom. We have investigated the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the $Gd_5Ge_{2.05-x}Si_{1.95-x}Mn_{2x}$ ($2x=0.02, 0.06$) alloys using scanning electron microscopy, x-ray powder diffraction, DSC and magnetic measurements. According to DSC and magnetic measurements, the both alloys exhibit a structural phase transition (the first order phase transition) around room temperature. The Curie temperatures of these alloys are around 295 K. We determine the magnetic entropy changes near the transition temperatures using Maxwell relation and magnetization data. The maximum values of isothermal magnetic entropy change of the $Gd_5Ge_{2.05-x}Si_{1.95-x}Mn_{2x}$ alloy with $2x = 0.02$ that occurred is found to be $-12.1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ and $-19.8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ around 268 K in an applied field of 2 T and 5 T, respectively. The magnetic entropy changes are also estimated from DSC analysis for each alloy. The values of the magnetic entropy change of the $Gd_5Si_{2.05-x}Ge_{1.95-x}Mn_{2x}$ ($2x=$

Özet-4:

$Ni_{46,8}Cu_{17,5}Mn_{36,5}Sn_{14,3}$ ALAŞIMININ MANYETİK VE ISISAL ÖZELLİKLERİNİN AC ALINGANLIK VE ISI SIĞASI ÖLÇÜMLERİ İLE İNCELENMESİ

İlker Dincer ve Yalçın Elerman

Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, Tandoğan, 06100, Ankara

Ferromanyetik şekil hafıza alaşımları hem şekil hafıza hem de ferromanyetik özellik gösteren alaşımlardır. Ni, Mn/Ga tabanlı alaşımlarda büyük manyetik alan zorlamalı zorlanma gözlemlendiğinden heri ferromanyetik şekil hafıza alaşımları üzerine yapılan bilimsel araştırmalar büyük oranda artış göstermiştir. Bu alaşımların şekil hafıza özelliği martensitik geçiş olarak isimlendirilen birinci derece difüzyonsuz yapısal faz geçişi ile ilgilidir. Ga tabanlı Heusler alaşımları dışında, $Ni_{50}Mn_{40}Zr_2$ (Z, In, Sn ve Sb) alaşımlarında da ferromanyetik şekil hafıza etkisi gözlemlenmiştir. Bu alaşımlarda gözlenen birinci derece faz geçişi, sıcaklık azalırken yüksek simetrikli kübik fazdan, düşük simetrikli martensitik faza olmaktadır. Bu alaşımlar gösterdikleri martensitik geçişten dolayı yüksek entropi değişimine sebep oldukları için manyetokalorik malzemesi olarak manyetik soğutma teknolojisinde büyük önem kazanmışlardır [1].

$Ni_{46,8}Cu_{17,5}Mn_{36,5}Sn_{14,3}$ alaşımı, yüksek safıktaki saf elementler kullanılarak ark eritme fırınında elde edilmiştir. Alaşımın homojenliğini sağlamak için 950 C'de bir hafta ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım sonrası alaşımın kompozisyonu EDX analizi ile belirlenmiştir. Alaşımın manyetik ve martensitik geçiş sıcaklıkları 2-350 K sıcaklık aralığından yapılan AC alingantik ölçümleri ile belirlenmiştir. $\chi_{ac}(T)$ eğrisinden, alaşımın Curie sıcaklığı 322 K, martensitik başlangıç sıcaklığı $M_s=195$ K, martensitik bitiş sıcaklığı $M_f=181$ K, austenit başlangıç sıcaklığı $A_s=199$ K ve austenit bitiş sıcaklığı $A_f=213$ K olarak belirlenmiştir. Alaşımın ısıl özelliklerini belirlemek için 4-340 K arasında sıcaklık artarken yapılan ısı sığası ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıfır manyetik alanda yapılan ısı sığası ölçümlerine göre, alaşımın C(T) eğrisi 195 K'de duruk değere sahiptir ve bu değer alaşımın martensitik geçiş sıcaklığını tanımlanmaktadır. Ayrıca C(T) eğrisinde 322 K'de bir anormalik gözlemlenmiştir. Gözlenen bu anormalik, alaşımın Curie sıcaklığına tanınlanmaktadır. Alaşımın düşük sıcaklıklardaki ısı sığası verileri kullanılarak Fermi düzeyindeki durum yoğunluğuna $N(E_F)$ ve Debye sıcaklığı θ_D değerleri 1,32 states/eV atom ve 297 K olarak hesaplanmıştır [2].

Kaynaklar

1. I. Dincer et al. J. Alloys Comp. 506 (2010) 508.
2. I. Dincer et al. Solid State Commun. Gönderilmiştir.

Tesekkür: Bu çalışmanın Ankara Üniversitesi BAP tarafından 08B4343005 numaralı proje çerçevesinde desteklenmektedir.

Özet-5:

The Effects of Magnetoplastic Properties on Magnetoresistivity and Magnetocaloric Effects on (Ni-Cu)-Mn-Z (Z:In and Sn) Ilker Dincer, Ercüment Yüzük, Yalcin Elerman, *Department of Engineering Physics, ^aAnkara University, Ankara, Turkey*, E-mail: idincer@eng.ankara.edu.tr

The finding of new and cheaper materials able to exhibit giant magnetocaloric effect-MCE and giant magnetoresistance-GMR arises as the main goal of current researches on MCE and GMR materials. Since the discovery of martensitic transformation with both phases magnetically ordered in some Heusler alloys, increasing attention has been paid to study the change in magnetic and electrical properties associated to the first-order reversible magnetostructural transition that originates valuable functional properties such as magnetic superelasticity, large inverse magnetocaloric effect, and large magnetoresistance change.

Influence of irreversibility (magnetoplasticity) on inverse magnetocaloric effect and magnetoresistance of the $(\text{Ni,Cu})_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ and $(\text{Ni,Cu})_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloys has been investigated by magnetization and resistivity measurements. X-ray powder diffraction patterns indicate that all alloys crystallize in $L2_1$ cubic structure at room temperature. The substitution of Cu for Ni leads to decreasing on the martensitic transition temperature. The magnetic field dependence of magnetization measurements is performed with continuous heating and noncontinuous heating methods to find the influence of irreversibility on magnetocaloric effect. It is observed that the magnetic entropy change depends strongly on magnetization measurement methods.

The resistivity and $M(H)$ measurements show that the alloys with Sn have the one-way magnetostructural transition. On the other hand, the $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alloy shows the magnetostructural transition whose irreversible ratio is about 50% at 160 K. For the magnetic field change of 2 T, giant magnetoresistance value of $\text{Ni}_{47.5}\text{Cu}_{2.6}\text{Mn}_{34.0}\text{In}_{15.9}$ alloy is about -68% that is rather big among the similar bulk alloys.

For the $\text{Ni}_{46.8}\text{Cu}_2\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{14.3}$ alloy, the heat capacity measurement is performed between 2 and 350 K. The Debye temperature- θ_D and density of states at Fermi level- $N(E_F)$ are found as 297 K and 1.32 states/atom.eV, respectively.

Keywords: Martensitic transformation, Magnetocaloric effect, Magnetoresistivity

* This work was supported by Ankara University BAP (Project Number: 08B4343005).

RAPOR FORMATI

Bilgisayarda 12 punto büyüklüğünde karakterler ile, tercihan "Times New Roman" stili kullanılarak yazılacak ve aşağıdaki kesimlerden (alt kesimler de dahildir) oluşacaktır.

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

II. Amaç ve Kapsam

III. Materyal ve Yöntem

IV. Analiz ve Bulgular

V. Sonuç ve Öneriler

VI. Kaynaklar

VII. Ekler

- a) Mali Bilanço ve Açıklamaları
- b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar
- c) Teknik ve Bilimsel Ayrıntılar (varsa Kesim III'de yer almayan analiz ayrıntıları)
- d) Sunumlar (bildiriler ve teknik raporlar) **(Altyapı Projeleri için uygulanmaz)**
- e) Yayınlar (hakemli bilimsel dergiler) ve tezler **(Altyapı Projeleri için uygulanmaz)**

NOT: Verilen kesin rapor bir (1) nüsha olarak ciltsiz şekilde verilecek, kesin rapor Komisyon onayından sonra ciltlenerek bir kopyasının yer aldığı CD ile birlikte sunulacaktır. Kesin raporda proje sonuçlarını içeren, ISI' nın SCI veya SSCI veya AHCI dizinleri kapsamında ve diğer uluslar arası dizinlerce taranan hakemli dergilerde yayınlanmış makaleler, III. Materyal ve Yöntem ve IV. Analiz ve Bulgular bölümleri yerine kabul edilir.

