

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Fe - Cu ALAŞIM FİMLERİN BÜYÜTÜLMESİ,  
YAPISAL VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali KARPUZ**

**Balıkesir, Haziran – 2006**

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Fe - Cu ALAŞIM FİMLERİN BÜYÜTÜLMESİ,**  
**YAPISAL VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali KARPUZ**

**Balıkesir, Haziran – 2006**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Fe-Cu ALAŞIM FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL  
ve MANYETİK KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali KARPUZ

Tez Danışmanları: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Doç. Dr. Mürsel ALPER

Sınav Tarihi : 30/06/2006

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR (Danışman-BAÜ) 

Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ) 

Yrd. Doç. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU (UÜ) 

Balıkesir, Haziran - 2006

## ÖZET

### Fe-Cu ALAŞIM FİLMLERİN BÜYÜTÜLMESİ, YAPISAL ve MANYETİK KARAKTERİZASYONU

Ali KARPUZ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR  
( İkinci Danışman : Doç. Dr. Mürsel ALPER )

Balıkesir, 2006

Farklı kalınlık, elektrolit pH'ı, elektrolit konsantrasyonu ve depozisyon potansiyeline sahip demir - bakır filmleri potentiostatik şartlar altında elektrodepozisyon tekniği ile üretildiler. Filmlerin depozisyonunda gerekli olan elektroliti hazırlamak için demir ve bakırın sülfat tuzları kullanıldı. Elektrodepozisyon tekniğinde katot olarak hegzagonal sıkı paket (hcp) kristal yapısına sahip titanyum (Ti) alttabaka kullanılırken, anot olarak platin (Pt) elektrot, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanıldı.

Filmlerin depozisyonu esnasında uygulanan depozisyon voltajı, dönüşümlü - voltammetri (CV) tekniğinden yararlanılarak tahmin edildi. Bu yüzden demir – bakır filmleri diğer depozisyon parametreleri sabit tutulup DKE' ye göre -1.8 V, -2.0 V, -2.3 V, -2.5 V depozisyon potansiyeli uygulanarak büyütüldü. DKE' ye göre en iyi depozisyon potansiyeli olan -1.8 V' un seçiminden sonra filmlerin özellikleri üzerinde elektrolit pH' ı, elektrolit konsantrasyonu ve film kalınlığının etkisini bulmak için daha sonraki filmler üretildi. Aynı zamanda farklı elektrolit konsantrasyonunda üretilen filmlerin kıyaslanması için saf demir filmi de depozit edildi. Depozisyon sırasında alınan akım – zaman grafikleri incelenerek filmlerin büyüme mekanizmaları araştırıldı ve farklı depozisyon şartlarında üretilen filmlerin büyüme mekanizmalarının farklı olduğu sonucuna varıldı.

Filmlerin yüzey morfolojisinin analizi ve kimyasal analizleri ayrı ayrı Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve SEM'e bağlı bulunan Enerji Ayrımlı X- ışını ( EDX ) spektroskopisi tekniği ile gerçekleştirildi. Filmlerin yapısal analizi ise XRD tekniği ile  $\text{CuK}_\alpha$  ışınması kullanarak difraksiyon açısı ( $2\theta$ )' nın  $40^\circ - 100^\circ$  arasında değiştirilmesi ile yapıldı. Kimyasal analiz, demir - bakır filmlerinin ~%2 - %10 arasında bakır içerdiğini ve bu yüzden XRD desenleri, filmlerin  $\alpha$ -demir'e ait olan cisim merkezli kübik (bcc) yapıya sahip olduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri ise bakır içeren filmlerin saf demir filmine göre daha pürüzlü yüzeye sahip olduğunu belirtmektedir. Daha sonra, seçilen bir filmin manyetik özelliklerini açıklamak için Titreşimli Örnek Manyetometresi kullanılarak manyetik analizi gerçekleştirildi. Manyetik analiz sonuçlarına göre bulunan koersivite değeri (1.34 kA/m), demir - bakır filminin yumuşak manyetik özelliklere daha yakın özellik gösterdiğini belirtmektedir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** Elektrodepozisyon / Demir Film / Demir – Bakır Filmler / Nano-Manyetik Malzemeler

## **ABSTRACT**

### **THE GROWTH of Fe – Cu ALLOY FILMS and THEIR STRUCTURAL and MAGNETIC CHARACTERISATION**

**Ali KARPUZ**

**Balikesir University, Institute of Science, Department of Physics**

**M. Sc Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR**

**( Second Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mürsel Alper )**

**Balikesir – Turkey, 2006**

Iron- copper films with different thicknesses, electrolyte pH, electrolyte concentration and deposition potential were prepared by the electrodeposition technique under the potentiostatic conditions. The sulfate salts of Fe and Cu were used to prepare the electrolyte for the deposition of the films. Titanium (Ti) substrates which have (hcp) structure were used as cathodes, whereas the anode a platinum foil. The reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE).

The deposition voltage carried out during deposition was estimated by the Cyclic – Voltammetry (CV) method. Therefore, the iron- copper films were grown at the different deposition potentials of -1.8 V, -2.0 V, -2.3 V and -2.5 V with respect to SCE by keeping the other deposition parameters constant. After choosing the best deposition potential of -1.8 V vs SCE, further films were produced in order to find the effect of the film thickness, electrolyte pH, electrolyte concentration on the properties of the films. The pure iron films were also deposited to compare the films produced at different electrolyte concentration. By investigating the current – time transients recorded during deposition, the growth mechanism of films was studied. It was observed that films deposited at the different deposition conditions have different growth mechanisms.

The analysis of surface morphology and chemical analysis of films were done by Scanning Electron Microscope (SEM) and the Energy Dispersive X – ray (EDX) spectroscopy technique, which was combined to SEM, respectively. The structural analysis of films were made with the XRD technique by using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation by changing diffraction angle ( $2\theta$ ) between  $40^\circ$  –  $100^\circ$ . Chemical analysis showed that iron- copper films contain ~ 2% – 10 % of copper, and therefore the peaks occurred in XRD patterns showed that the films consist of body-centered cubic (bcc)  $\alpha$ -iron. SEM images indicated that the films containing Cu have rougher surface than the pure iron film. Furthermore, the magnetic analysis of a selected film was carried out by using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) to explain its magnetic properties. The coercivity (1.34 kA/m) of the iron-copper film indicates that the films have near soft magnetic properties.

**KEY WORDS:** Electrodeposition / Iron Film / Iron-Copper Films / Nano-Magnetic Materials

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vi
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	viii
<b>TABLO LİSTESİ</b>	xi
<b>ÖNSÖZ</b>	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. KURAMSAL BİLGİLER</b>	3
2.1 Malzeme Kavramı ve Malzeme Kavramına Genel Bakış	3
2.1.1 Atomlar Arası Bağlar (Kimyasal Bağlar)	4
2.1.2 Metalik Bağlar	4
2.1.3 Malzemelerin Sınıflandırılması ve Üretilmesi	5
2.2 Elektrodepozisyon Tekniği ve Elektrokimyanın Temel Prensipleri	6
2.2.1 Elektrodepozisyonun Etkilendiği Parametreler	11
2.2.2 Voltammetrinin Teorik Temelleri	12
2.3 Fe ve FeCu Filmlerinin Depozisyonu ve Depozisyonu Etkileyen Parametreler	16
2.3.1 Fe Depozisyonu	16
2.3.2 FeCu Depozisyonu	17
2.4 X – Işınları ve Fiziksel Özellikleri	17
2.5 Maddelerin Manyetik Özelliklerine Genel Bakış	18

<b>3.</b>	<b>FeCu FİLMLERİNİN ÜRETİMİ, KULLANILAN MATERYALLER VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ</b>	<b>21</b>
3.1	Elektrodepozisyon Sistemi, Elektrodepozisyon Tekniği ile FeCu Filmlerinin Depozisyonu ve Dönüşümlü Voltammetri Tekniği	21
3.1.1	Elektrodepozisyon Sistemi	21
3.1.2	Elektrodepozisyon Tekniği ile FeCu Filmlerinin Depozisyonu	24
3.1.2.1	Alttabakanın Depozisyona Hazırlanması	25
3.1.2.2	Filmlerin Depozisyonu	25
3.1.2.3	Filmlerin Alttabakadan Sökülmesi	26
3.1.3	Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği	26
3.2	X – Işınları Kırınımı ve Difraktometresi	28
3.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X - Işını Spektroskopisi (EDX)	30
3.4	Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)	34
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>36</b>
4.1	Elektrolitlerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi ve Karakterizasyonları	38
4.2	FeCu Filmlerinin Üretiminde İzlenen Yol ve Filmlerin Elde Edilmesi	46
4.3	FeCu Filmlerinin Kimyasal Analizi	49
4.4	FeCu Filmlerinin Yapısal Analizi	50
4.5	Fe ve FeCu Filmlerinin Yüzey Analizi	64
4.6	FeCu Filminin Manyetik Analizi	66
<b>5.</b>	<b>SONUÇ</b>	<b>68</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>71</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<u>Sembol</u>	<u>Adı</u>
n	Değerlik Elektron Sayısı, Yansıma Mertebesi
$X^{n+}$	Metal İyonu
X	Metal Atomu
$e^-$	Elektron
E	Denge Elektrot Potansiyeli
$E^0$	Standart Elektrot Potansiyeli
T	Mutlak Sıcaklık
R	İdeal Gaz Sabiti
F	Faraday Sabiti
$f_a$	Metal İyonun Aktiflik Katsayısı
c	Metal İyonlarının Molaritesi
$E_{uyg}$	Hücre Potansiyeli
$E_{Denge}$	Denge Potansiyeli
$\eta$	Aşırı Potansiyel
$R_s$	Çözelti Direnci
$iR_s$	Ohmik Polarizasyon
N	Depozit Edilen Metalin Mol Sayısı
m	Kütle, Manyetik Moment
$M_a$	Atomik Kütle
q	Yük
t	Film Kalınlığı, Zaman, Tane Büyüklüğü
A	Alan
$\rho$	Yoğunluk
$[H^+]$	Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
$I_p$	Pik Akımı
$I_p^C$	Katodik Pik Akımı
$I_p^A$	Anodik Pik Akımı



$v$	Tarama Hızı
$D$	Difüzyon Katsayısı
$M_s$	Doyum Manyetizasyonu
$M_r$	Kalıcı Mıknatıslanma
$H_c$	Kuarsivite Alan
$H_s$	Doyum Alanı
$M$	Manyetizasyon
$H$	Manyetik Alan
$B$	Manyetik İndüksiyon
$2\theta$	Difraksiyon Açısı
$d$	Kristal Düzlemleri Arası Uzaklık
$\lambda$	Dalga Boyu
$\theta$	Bragg Açısı
$\varepsilon$	İndüksiyon Emk'sı
$\phi$	Manyetik Akı
$I$	Şiddet
$a$	Örgü Sabiti

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekil

<u>Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Voltammetride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	14
Şekil 2.2	(a) Dönüşümlü voltammogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi (b) Uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akımın zamanla değişimi (c) Herhangi bir çözeltilerden alınan dönüşümlü voltammogram grafiği	15
Şekil 2.3	Bir ferromanyetik malzeme için tipik bir histeresiz eğrisi	20
Şekil 3.1	Film üretiminde kullanılan elektrodepozisyon sisteminin çekilmiş olan bir fotoğrafı ve sistemin bileşenleri	22
Şekil 3.2	Elektrokimyasal hücre, bağlantı kabloları ve elektrotlar	23
Şekil 3.3	Dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı	27
Şekil 3.4	Bir kristalden x- ışını kırınımı ve optik yol farkının gösterilmesi	29
Şekil 3.5	Yapısal analizin gerçekleştirildiği X – Işını Difraktometresi	30
Şekil 3.6	(a) SEM’ in şematik gösterimi (b) Filmlerin topografik görüntülerinin alındığı ve EDX analizlerinin gerçekleştirildiği SEM’ in çekilmiş fotoğrafı	31
Şekil 3.7	SEM veya EDX analizi sırasında numuneden elektron atılması ve x – ışını yayılması	33
Şekil 3.8	Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)’in şematik	

	diyagramı	35
Şekil 4.1	pH = 4.43 değerine sahip 18.8 °C sıcaklığında, 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ihtiva eden çözeltinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri	39
Şekil 4.2	a ) pH = 2.99 değerine sahip 20 °C sıcaklığında, 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O ve 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ihtiva eden çözeltinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri b ) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisinin ilk devrini içeren CV eğrisi	40
Şekil 4.3	pH = 3.17 değerine sahip 26.5 °C sıcaklığında, 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ihtiva eden demir-bakır çözeltisinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri	42
Şekil 4.4	pH = 2.29 değerine sahip 20.7 °C sıcaklığında, 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ihtiva eden demir-bakır çözeltisinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri	42
Şekil 4.5	DKE' ye göre -2.3 V, -2.0V, -1.8 V depozisyon potansiyellerinde 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ihtiva eden çözeltiden büyütülen 6 µm kalınlıklı FeCu filmlerinin akım – zaman geçişleri	44
Şekil 4.6	8, 9, 10 µm kalınlıklarında DKE'ye göre -1.8 V' de, 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ihtiva eden çözeltiden büyütilen farklı kalınlıklardaki üç film akım – zaman geçişleri	45
Şekil 4.7	1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> konsantrasyonları sabit kalmak koşulu ile sırasıyla 0 M, 0.01 M, 0.02 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren üç farklı çözeltinin akım - zaman geçişleri	46
Şekil 4.8	1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> kullanılarak üretilen Fe filminin XRD deseni ( F153 )	52
Şekil 4.9	1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F161 )	53

Şekil 4.10	1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.02 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F17 )	54
Şekil 4.11	DKE' ye göre -2.5 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F1 )	56
Şekil 4.12	DKE' ye göre -2.3 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F2 )	57
Şekil 4.13	DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F4 )	58
Şekil 4.14	Aynı çözeltden DKE' ye göre -1.8 V' de üretilen farklı kalınlıklara sahip FeCu filmlerinin XRD desenleri: (a) 3 µm ( F5 ), (b) 4 µm ( F6 ), (c) 6 µm ( F4 )	60
Şekil 4.15	pH = 2.64 değerine sahip çözeltden üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F4 )	61
Şekil 4.16	pH = 2.52 değerine sahip çözeltden üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F8 )	62
Şekil 4.17	pH = 2.24 değerine sahip çözeltden üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F14 )	63
Şekil 4.18	Saf Fe filminin SEM görüntüsü	65
Şekil 4.19	0.02 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O konsantrasyonuna sahip çözeltden üretilen filmin SEM görüntüsü	65
Şekil 4.20	1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O ve 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ihtiva eden çözeltden DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen 6µm kalınlıklı FeCu filminin histeresiz eğrisi	66

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo</b>		
<b><u>Numarası</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 2.1	25 °C’de sulu çözelti içindeki Fe ve Cu metalleri için Volt (V) olarak NHE ve DKE’ ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP)	8
Tablo 4.1	Farklı konsantrasyonlarda madde bulunduran çözeltilerin bileşenleri	37
Tablo 4.2	Aynı çözelti kullanılarak film büyütmede uygun potansiyelin belirlenmesi için uygulanan potansiyeller ve oluşturulan filmlerin özellikleri	47
Tablo 4.3	Uygun potansiyel aralığında farklı depozisyon potansiyellerinde aynı çözeltilerden üretilen 6 µm kalınlığındaki filmlerin özellikleri	48
Tablo 4.4	Film özelliklerinin farklı çözelti konsantrasyonuna göre değişiminin incelenmesi için kullanılan elektrolitlerin bileşenleri	49
Tablo 4.5	EDX spektroskopisi sonuç tablosu	50
Tablo 4.6	6 µm kalınlıklı -1.8 V’ de farklı çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen filmlerin XRD sonuçları	55
Tablo 4.7	6 µm kalınlıklı, 1 M FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0.1 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren çözeltilerden -2.5 V -2.3 V ve -1.8 V depozisyon potansiyeli uygulanarak üretilen filmlerin XRD sonuçları	59
Tablo 4.8	Çözelti pH’ ı değiştirilerek DKE’ ye göre -1.8 V’ de üretilen 6 µm kalınlıklı üç filmin XRD sonuçları	64

## ÖNSÖZ

Çalışmamın tez haline getirilme aşaması ve daha sonrasında, benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR' a ve her aşamada bilgi ve tecrübesinden yararlandığım ikinci danışman hocam Uludağ Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mürsel ALPER' e ;

Üretilen ince filmlerin XRD ölçümlerinin alınması, SEM resimlerinin çekilmesi, EDX analizinin gerçekleştirilmesinde imkanlarını kullanmamızı sağlayan Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne ve Osmangazi Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. M. Celalettin BAYKUL' a ;

Çalışmamın başından itibaren laboratuvarın çeşitli olanaklarını kullanmamı sağlayan Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi (BÜTAM)' ne, her türlü yardımlarından dolayı Balıkesir Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na, BÜTAM çalışanları Ferit KARANFİL ve Mehmet UÇKUN' a, grup arkadaşlarım Arş. Gör. Hilal TOPÇU, Arş. Gör. Elif GÜNGÖR, Turgut ŞAHİN ve Uludağ Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Arş. Gör. Mürşide ŞAFAK' a ;

Gerek lisans gerekse yüksek lisans öğrenimim boyunca bana maddi ve manevi destek sağlayan, sevgilerini her zaman yanımda hissettiğim aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir-2006

Ali KARPUZ

## 1. GİRİŞ

Manyetik ince filmler dikkate değer manyetik özelliklerinden ve elektromanyetik veya manyetik kayıt cihazlarındaki endüstriyel uygulamalarından dolayı hem teorik hem de deneysel olarak yoğun çalışma alanına sahiptir. Teknolojinin gelişip büyümesine paralel olarak bu çalışmanın amacında da olduğu gibi malzemelerin, özellikle manyetik malzemelerin üretimi ve fiziksel, kimyasal, manyetik v.b. özelliklerinin karakterizasyonu büyük ilgi çekmektedir. Günümüzde bilişim sektörünün hızla gelişmesiyle birlikte, yüksek hızlı bilgisayarlar dolayısıyla hızlı ve yüksek kapasiteli belleklere, kayıt başlıklarına, kayıt araçlarına ve buna paralel olarak sözü edilen malzemelerin üretim tekniklerine olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu üretim tekniklerinden biri olan elektrodepozisyon tekniği, manyetik kayıt cihazları içerisinde önemli bir yeri olan ince film kayıt başlıklarının üretiminde kullanılan önemli tekniklerdendir. Elektrodepozisyon tekniği tek tabakalı ince filmler yanı sıra nanoyapılı metal/metal katmanlı yapılarının ve nanoteller' in üretiminde de tercihen kullanılmaktadır [1,2,3,4].

Son yıllarda manyetik kayıt teknolojisi çok hızlı gelişmeler göstermiştir. Seksenli yılların başlangıcında 350 kB kapasiteli manyetik kayıt cihazları üretilmeye başlanmışken 1985 yılında bu sayı 5 MB'a, bundan on yıl sonra 2 GB'a, 2005 yılında ise hard diskler için 300 GB'a kadar çıkmıştır [5]. Bu çalışmada, elektrodepozisyon tekniği ile FeCu manyetik ince filmlerinin üretimi ve bu filmlerin elektrokimyasal, kimyasal, yapısal ve manyetik analizleri incelenmiştir. Çalışma beş ana bölüme ayrılmıştır. Birinci bölüm çalışmanın amacının, kapsamının belirtildiği "*Giriş*" bölümüdür. İkinci bölüm ise konuya ilişkin teorik bilgilerin verildiği "*Kuramsal Bilgiler*" bölümüdür. Bu bölüm üretim ve karakterizasyonun daha iyi anlaşılması için gerekli görülen teorik bilgileri ayrıntılı olarak içermektedir. Üçüncü bölüm, deneysel işlemlerin ve tekniklerin anlatıldığı, kullanılan araç ve gereçlerin niteliklerinin belirtildiği, deney düzeneğinin anlatıldığı "*FeCu Filmlerinin Üretimi, Kullanılan Materyaller ve Karakterizasyon Teknikleri*" bölümüdür. Dördüncü bölüm

“*Bulgular ve Tartışma*” bölümüdür. Bu kısımda yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular tartışılacak bunun yanı sıra bulguların daha iyi anlaşılması için gerekli görülen tablo ve grafikler verilecektir. Beşinci bölümde, dördüncü bölümde bulunan sonuçlardan yola çıkarak çalışmanın kimyasal, yapısal, manyetik... v.b. karakterizasyonundan elde edilen ana sonuçlara yer verilecektir.



## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1 Malzeme Kavramı ve Malzeme Kavramına Genel Bakış

Genel olarak kristaller ve bu kristallerdeki elektronlarla ilgilenen Yoğun Madde Fiziği'nin başlangıcı x - ışınları yardımıyla malzemelerin yapısal karakterizasyonlarının gelişmesi ile olmuştur. Bir malzeme büyütülürken, malzemeyi oluşturan atom veya atom grupları birbirlerine art arda eklenmesiyle oluşuyorsa bu yapıya kristal yapı denir. İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişiyle oluşturulur. Malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler Cu, Fe, Al'de olduğu gibi tek atomlar olabilir. Bu kristallere basit kristaller denir. Bazı kristallerde ise malzemeyi oluşturan en küçük yapısal birimler, tek atomlar yerine atom grupları ve molekül olabilir [6]. Metallerde safsızlıklar önemsenmezse atomların oluşturduğu yapının düzenli kristal yapıda olduğu kabul edilebilir. Buna karşın amorf yapılar, atomların rasgele düzensiz bir şekilde dizilerek malzemeyi meydana getirdiği yapılardır. Gazlar, sıvılar, camlar ve plastiklerin büyük bir çoğunluğu amorf yapıya örnektir [7].

Kristal yapıdaki malzemelerin atomlarının uzayda oluşturduğu periyodik örgü noktaları atomların uzaydaki yerleşimlerine göre farklılık gösterebilir. Örgüler, iki boyutlu örgüler ve üç boyutlu örgüler olmak üzere ikiye ayrılır [6].

Genel olarak malzemeler üç boyutlu bir sistemde büyütülmekle beraber üç boyutta noktasal simetri grubu, ondört farklı örgü türünün varlığına sebep olur. Üç boyutlu örgüleri hücre yapısı özelliğine göre sınıflandırmak istediğimizde yedi farklı hücre türüne dayanan sistemler karşımıza çıkar. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, rombohedral (trigonal) ve hekzagonal (altıgen)'dir [6,8].

### 2.1.1 Atomlar Arası Bağlar ( Kimyasal Bağlar )

Atomlar malzemeleri oluşturmak üzere bir araya geldiğinde oluşan çeşitli reaksiyonlardan ötürü aralarında bağlar meydana gelir ve malzemenin makroskobik ve mikroskobik olarak özelliklerini bu bağların cinsi tayin eder. Kimyasal bağların cinsi ilgili atomların elektron sayılarına ve dağılımlarına bağlı olarak belirlenebilir. Atomlar arası bağlar dört ana kısma ayrılmaktadır. İyonik bağlar, Kovalent bağlar, Van der Waals bağları, Metalik bağlar.

İyonik bağlar, atomların son yörüngelerindeki elektronların alış- verişi ile gerçekleşir. Bu bağın kaynağı pozitif ve negatif yükler arasındaki Coulomb kuvvetidir (NaCl). Kovalent bağların temeli ise son yörüngelerdeki elektronların ortaklaşa kullanımudur. Ametal iyonları elektron alma eğiliminde olduklarından dolayı bu yolla, iki ametal iyonu da soygaz'a benzeme isteğini yerine getirip kovalent bağı oluştururlar ( $H_2$ ,  $CH_4$ ). Van der Waals Bağlarında ise atomlar veya moleküller içinde elektronların asimetrik bir şekilde dağılması sonucunda artı ve eksi yük merkezleri çakışmaz ve bunun sonucunda elektriksel kutuplaşma dediğimiz dipol oluşumu, oluşan bu dipolden ise Van der Waals kuvvetleri meydana gelir. Genel olarak gaz molekülleri arasındaki çekme kuvvetleri Van der Waals kuvvetleridir [6,7,9,10].

### 2.1.2 Metalik Bağlar

Kovalent ve iyonik bağın yanı sıra özellikleri, iyonik ve kovalent bağ türleriyle açıklanamayan bağ türleri de mevcuttur. Metal atomları arasında gerçekleşen bu bağlar, farklı yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti veya belirli atomlar arasında ortak elektron kullanımı ile açıklanamaz. Metal atomları arasında etkili üçüncü tür kuvvetli bağ çeşidine metalik bağlar denir. Bu bağ yapısına valans elektronlarının sadece belirli atomlar arasında değil, kristal yapısını meydana getiren bütün atomlar arasında ortaklaşa kullanıldığı bir çeşit kovalent bağ gibi yaklaşılabilir. Bunun yanında pozitif metal iyonları ile elektron ortamı arasında elektriksel coulomb kuvvetleri de göz önüne alınırsa, metalik bağın aslında kovalent bağ ile iyonik bağın bir karışımı olduğu anlaşılır. Metalik bağlar için en uygun

model, serbest elektron bulutu ile bunun içinde bir geometrik düzene göre dizilmiş artı yüklü iyonlardan oluşur. Bu modelde elektronların enerjileri daha küçük olur. Metalik bağın kuvveti ise, elektronlarla artı yüklü iyonlar arasında meydana gelen elektriksel çekme kuvvetinden kaynaklanır ve herhangi bir yönünün olmadığı kabul edilebilir. Metallerin ve metal atomlarından oluşan malzemelerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bağ modeliyle açıklanabilir. Metal malzemeleri oluşturan atomların elektronları belli bir atom veya atom grubuna bağlı olmadığı için serbest bir şekilde hareket etme yeteneğine sahiptirler. Bu özellik ise metallere yüksek ısı ve elektrik iletkenliği kazandırır. Ayrıca metalik bağın, elektrostatik çekim kuvveti sonucu küresel oluşu, atomların sık ve düzenli dizilişine yol açar. Buda yapının kristal yapı olmasına olanak sağlar. Bunların yanı sıra, metal atomlarında bulunan serbest elektronların, üzerlerine düşen ışığı büyük bir ölçüde yansıtılabilmeleri metallere parlaklık kazandırır. Metallerde örgü yapısı genellikle yüzey merkezli kübik, hekzagonal ve cisim merkezli kübik olmak üzere üç yapıdan birine sahiptir. Ancak oluşma koşullarına bağlı olarak aynı metalin farklı yapıda kristalleri olabilir. Metal bağları için karakteristik elementler alkali metallerdir ve bu elementlerin erime noktaları düşük, atomlaşma ısıları küçüktür [7,9,10].

### **2.1.3 Malzemelerin Sınıflandırılması ve Üretilmesi**

Endüstride teknoloji geliştikçe sayıları sürekli artan çok sayıda malzeme türü mevcuttur. Bu nedenle malzemeleri ayrı ayrı incelemek olanaksızdır. Bunun yerine benzer özelliklere sahip olanları ayırarak bir sınıflandırma oluşturmak en uygundur. Bu ilkeden yola çıkarak malzemeleri atomlar arası bağ türlerine göre sınıflandırmak mümkündür [7]. Buna göre malzemeler metaller, seramikler, plastikler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar. Yapılan çalışmada üretilen FeCu filmleri metalik özellikte oldukları için 2.1.2 kısmında sadece metallerin özelliklerinden ayrıntılı olarak bahsedilmiştir.

Malzemeler herhangi bir teknik ile üretilirken, kalınlığı birkaç mikrometreyi geçmemek koşuluyla, tabaka şeklinde üretilmesiyle elde edilen yapılara ince film denir. İnce filmi oluşturmak üzere bir araya gelen atomlar metaller sınıfından iseler

metalik ince film, bu metaller ferromanyetik özelliğe sahip ise, ferromanyetik ince film veya manyetik ince film adını alırlar.

Manyetik ince filmler değişik yollar ile üretilebilirler. Bu tekniklerin başlıcaları; püskürtme, buharlaştırma, moleküler demet epitaksi (MBE) ve elektrodepozisyon tekniğidir. Bu çalışmada ki film üretiminde, diğer tekniklere kıyasla üstün nitelikleri ve kolaylığı olan elektrodepozisyon tekniği kullanılmıştır. Elektrodepozisyon tekniğinde film üretimi oda sıcaklıklarında yapılmakta ve üretim hızlı olmaktadır. Sistemin bileşenlerinin maliyetinin diğer tekniklere kıyasla daha düşük olması, elektrodepozisyon tekniğiyle malzeme üretimini oldukça cazip kılmaktadır [11].

## **2.2 Elektrodepozisyon Tekniği ve Elektrokimyanın Temel Prensipleri**

Elektrodepozisyon, iletken bir banyo içerisinde bir akım geçirmek koşuluyla, metallerin iletken bir yüzey üzerinde indirgenmesi prensibine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir. Kaplama sektörünün vazgeçilmez yöntemi olan elektrodepozisyon tekniğinin endüstrideki kullanımında genel amaç, kaplama yapılacak olan malzemeleri daha sonra meydana gelebilecek olan aşınma, paslanma...v.b. gibi dış etkilere karşı dayanıklılığını artırmak ve sert yüzeyler elde etmektir. Ayrıca metalleri istenmeyen yabancı parçacıklardan temizlemek, mevcut olan herhangi bir kalıptan istenilen bir şekil elde etmek amacıyla da elektrodepozisyon sıkça kullanılmaktadır. Kaplama sektöründe en çok kullanılan metallere örnek olarak bakır, altın, krom, kadmiyum, nikel, gümüş ve kalay verilebilir [12].

Elektrodepozisyonu içine alan elektrokimya bilimi, genel olarak kimyasal reaksiyonlar ile elektriksel olaylar arasındaki ilişkiyi ve bir elektrokimyasal hücrenin elektrotlarında meydana gelen reaksiyonları inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal hücre, iki veya daha fazla elektrotun bir elektrolitle temas halinde olduğu ve elektronun elektrotlar arasında geçişine yardımcı olacak dış bağlantıların olduğu hücredir. Maddenin sıvı içinde çözünerek iyon veya iyonlar vermesi ile elektrik

iletkenliği kazanması sonucu oluşan çözeltilere elektrolit denir. Eğer çözünmüő madde çözücü içerisinde çok fazla miktarda iyonlara ayrılmıősa kuvvetli elektrolit kısmen iyonlarına ayrılmıősa zayıf elektrolit olarak adlandırılır. Elektrokimyasal hücrede elektrotlar; Cu, Ti, Pt, Fe...v.s. gibi çeşitli metallerden oluőabilir ve alıőma Őartlarına göre yardımcı elektrot, çalışma elektrodu veya referans elektrot olarak kullanılabilirler. Yardımcı elektrot (anot) üzerinde yükseltgenmenin meydana geldiği ve potentiostat'ın pozitif ucuna bağlı olan elektrot, çalışma elektrodu (katot) üzerinde indirgenmenin meydana geldiği ve potentiostat'ın negatif ucuna bağlı olan elektrottur. Referans elektrot, potansiyeli uygulanmak istenen büyüklükte sabitlemek amacı ile kullanılır. Potentiostat ise çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot arasındaki potansiyelin değişimi ile çalışma ve referans elektrotları arasındaki potansiyeli kontrol etmek için kullanılır.

Elektrokimyasal hücreler elektrolitik hücreler ve galvanik hücreler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Galvanik hücreler içinde bulunan elektrotlar bir iletken yardımı ile dıőtan bağlandığı zaman, dıőarıdan herhangi bir müdahaleye gerek duyulmadan elektrotlar ile elektrolit arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Elektrolitik hücrelerde ise kimyasal reaksiyon oluşturmak için güç kaynağı kullanılması gerekmekte, yani dıőarıdan bir elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Kısaca galvanik hücreler, elektrik enerjisi üretecek Şekilde çalıőtırılırken, elektrolitik hücreler bunun tersi olarak elektrik enerjisini tüketirler. Bir elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir. Bunun tam tersi olarak galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitifdir. Bir elektronun bir elektrottan çözelti içindeki türe akıőı katot akımı olarak adlandırılırken, bir elektronun çözeltiden elektroda akıőı anot akımı olarak adlandırılır. Metallerden elektrodepozisyon tekniğiyle film üretimi genel olarak birkaç kısımdan oluşur.

- Depozit edilecek iyonların difüzyon yolu ile çözeltiden katot yüzeyine taőınması.
- Taőınan iyonların katotta birikmesi.
- Biriken metal atomlarının sahip olacakları kristal yapıyı oluşturmak üzere yeniden dizilimleri.

Başka bir deyişle elektrodpozisyon, materyallerden birinin elektron vererek yükseltgenmesi diğer materyalin ise elektron alarak indirgenmesi ile oluşan yükseltgenme – indirgenme tepkimeleridir. Anot, yükseltgenmenin meydana geldiği katot ise indirgenmenin meydana geldiği elektrotlardır. Genel olarak katotta meydana gelen tepkime



şeklinde ifade edilebilir. Burada  $X^{n+}$  metal iyonunu,  $X$  metal atomunu,  $e^{-}$  bir elektronu ve  $n$  atom başına aktarılan (değerlik) elektron sayısını belirtir. Her metal çözeltildeki iyonlarının konsantrasyonuna bağlı bir indirgenme potansiyeline sahiptir. Türün aktifliği 1 molar olduğunda, kesin olarak tayin edilemeyen ama referans elektroda göre kıyaslanabilen bu elektrot potansiyeline standart elektrot potansiyeli (SEP) denir. Bu nedenle elektrot potansiyellerini belirleyebilmek için bir referans elektrot kullanılır. Uluslararası kullanılan referans elektrot, tüm sıcaklıklarda standart potansiyeli sıfır kabul edilen standart hidrojen elektrodu (SHE) ya da normal hidrojen elektrodu (NHE)' dur. SHE'nin özelliği, birim hidrojen iyonu aktivitesine ve tam bir atmosfer hidrojen kısmi basıncına sahip olmasıdır. SHE, teorik olarak oldukça önemli olmasına rağmen elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle deneylerde pek sık tercih edilmezler. Pratik olarak deneylerde hazırlanması ve kullanımı daha kolay, daha sağlam olan referans elektrotlar tercih edilir. Bu amaç için yaygın olarak kullanılan bir referans elektrot çeşidi, potansiyeli 25 °C 'de NHE 'ye göre 0.242 V olan doymuş kalomel elektrottur (DKE). Tablo 2.1.'de Fe ve Cu metalleri için NHE ve DKE 'ye göre standart elektrot potansiyelleri verilmiştir [12,13,14].

**Tablo 2.1** 25 °C'de sulu çözelti içindeki Fe ve Cu metalleri için Volt (V) olarak NHE ve DKE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) [11]

Reaksiyon	NHE'a göre SEP (V)	DKE 'ye göre SEP (V)
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0.409	-0.6507
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0.3402	0.0987

SEP' i daha büyük olan metal daha soy metaldir. Bir türden daha fazla metal iyonları içeren çözeltilerde, daha çok soy metalin iyonları daha az soy olanlara göre daha kolay indirgenir. Bu yüzden çözelti içindeki konsantrasyonları düşük olsa bile, malzeme içindeki yüzdeleri, daha az soy olan metallere göre daha büyük olabilir.

İncelenen metalin denge elektrot potansiyeli, çözeltideki iyonların derişimine göre değişebilir. Elektrot potansiyeli ile çözelti derişimi arasındaki bu ilişki Nernst denklemiyle verilir.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log cf_a \quad (2.2)$$

Denklemden verilen  $E^{\circ}$  standart elektrot potansiyeli,  $T$  sıcaklık,  $n$  değerlik elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti (96485 coulomb/mol),  $R$  ideal gaz sabiti (8,314 J/K mol),  $f_a$  metal iyonun aktiflik katsayısı,  $c$  ise metal iyonlarının molaritesidir. Net bir akım gözlemlenmek için elektrota, denge değerinden farklı bir potansiyel uygulamak gerekir. Eğer uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha negatifse katodik akım geçer ve elektrodepozisyon olayı gerçekleşir. Uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha pozitifse anodik akım geçer. Hücre voltajı ( $E_{uyg}$ );

$$E_{uyg} = E_{denge} + \eta + iR_s \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. Burada  $\eta$  aşırı potansiyel,  $iR_s$  çözeltideki potansiyel düşmesi (ohmik polarizasyon)'dir. Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler de olduğu gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Burada  $R_s$  elektrotlar arasında çözelti direncidir. Aşırı potansiyel, elektrot potansiyelinin denge değerinden sapması ve elektrotun polarizasyon derecesi olarak tanımlanır. Aşırı potansiyel, elektrottaki elektron aktarımı tepkimelerinin yavaş olması, (yük aktarımı aşırı gerilim,  $\eta_{ya}$ ), elektroda ulaşması gereken maddelerin yeterince hızlı gelmemesi (kütle aktarımı aşırı gerilim,  $\eta_{ka}$ ), ve elektrotta tepkimeye girecek maddenin yavaş bir çözelti tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim,  $\eta_{kt}$ ) nedenleriyle ortaya çıkar. Tüm bu

etkiler göz önüne alındığında Denklem (2.3)'de kullanılan  $\eta$  bütün bunların toplamına eşittir [13].

$$\eta = \eta_{ya} + \eta_{ka} + \eta_{kt} \quad (2.4)$$

Elektrodepozisyonda depozit edilen madde miktarı ve akımın verimi Faraday yasası ile açıklanabilir. Akım verimi, depozit edilen metalin gerçek miktarının, teorik olarak Faraday yasasına göre beklenen değere oranı olarak tanımlanır.

Faraday yasasına göre;

- Bir elektrot üzerine biriken maddenin miktarı, elektrokimyasal hücre içerisinde geçen akımın miktarıyla orantılıdır.
- İçerisinde birden fazla türde çözünen iyon bulunan elektrolitten bir elektrotta biriktirilen farklı atomların miktarları, eşdeğer ağırlıklarıyla orantılıdır [12].

Bu bilgilerden yola çıkarak,

$$q = NnF \quad (2.5)$$

yazılabilir. Burada n metalin değerliği (valansı), F Faraday sabitidir. Depozit edilen metalin mol sayısını (N), depozit edilen metalin kütlesini (m), bağlı atomik kütlesine bölerek bulabiliriz. Bu nedenle depozit edilen film kalınlığı t;

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (2.6)$$

ile hesaplanır. Burada A filmin yüzey alanı ve  $\rho$  depozit edilen metalin yoğunluğudur.



### 2.2.1 Elektrodepozisyonun Etkilendiği Parametreler

Elektrodepozisyonda depozisyonun özelliğine etki eden birçok faktör vardır. Bu faktörler, depozit edilen filmin özelliklerini etkileyerek, üretilecek olan malzemenin istenilen şartlarda üretimini sağlamaktadır [2,15]. Elektrodepozisyonu etkileyen başlıca parametreler şunlardır.

Elektrolit pH'ı: Depozisyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Elektrolit pH'ının değeri, elektrolit içerisindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve teorik olarak;

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (2.7)$$

ifadesiyle verilir. Elektrolit pH'ının depozisyonu etkilemesinin bir nedeni, pH değeri değıştikçe hidrojen elektrot potansiyelinin değışmesi bunun sonucunda da hidrojen ve metal depozisyonlarının bağıl hızlarının değışmesidir. Ayrıca çok düşük pH ve yüksek potansiyel değerlerinde hidrojen iyonları depozisyona katılacağından dolayı filmin yapısını ve akım verimliliğini değıştirir.

Akım yoğunluğu: Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Akımın düşük veya yüksek olması, elektrotlara birikmek üzere gelen atomların elektrotlara çarpma hızı ile ilişkilidir. Düzgün bir kristal yapının olabilmesi için malzeme büyütülürken atomların belli bir düzen ve sıra içinde elektrot yüzeyine tutunmaları gerekmektedir. Bu yüzden iyi bir üretim için düşük akım yoğunluğu tercih edilir. Uygulanan depozisyon potansiyeli ile akım yoğunluğu doğru orantılı olduklarından akım yoğunluğunun özellikleri depozisyon potansiyeli içinde geçerli olmuş olur [16].

Puls akım etkisi: Depozisyon işlemi için uygulanan akımın puls biçiminde verilmesi, biriken malzemeyi oluşturacak olan atomların malzeme içindeki dağılımına

olumlu yönde etkiler. Puls akımın uygulanması, yüzeydeki pürüzleri mümkün olduğunca giderir ve filmin daha parlak olmasını sağlar [13].

Katkı maddeleri: Üretilen malzemenin istenilen sertlikte, parlaklıkta veya üretim amacına göre istenilen özelliklerde olması, çözeltiye değişik kimyasal maddelerin katılmasıyla mümkün olabilir. Buna örnek olarak, ticari kaplama çözeltilerine depozit metalinin parlaklık ve düzgünlüğünü sağlamak için cila, depozit esnasında çözelti içinde oluşan akı çizgilerini düzgünleştirmek için jelatin kullanılmasını verebiliriz [11,13,16].

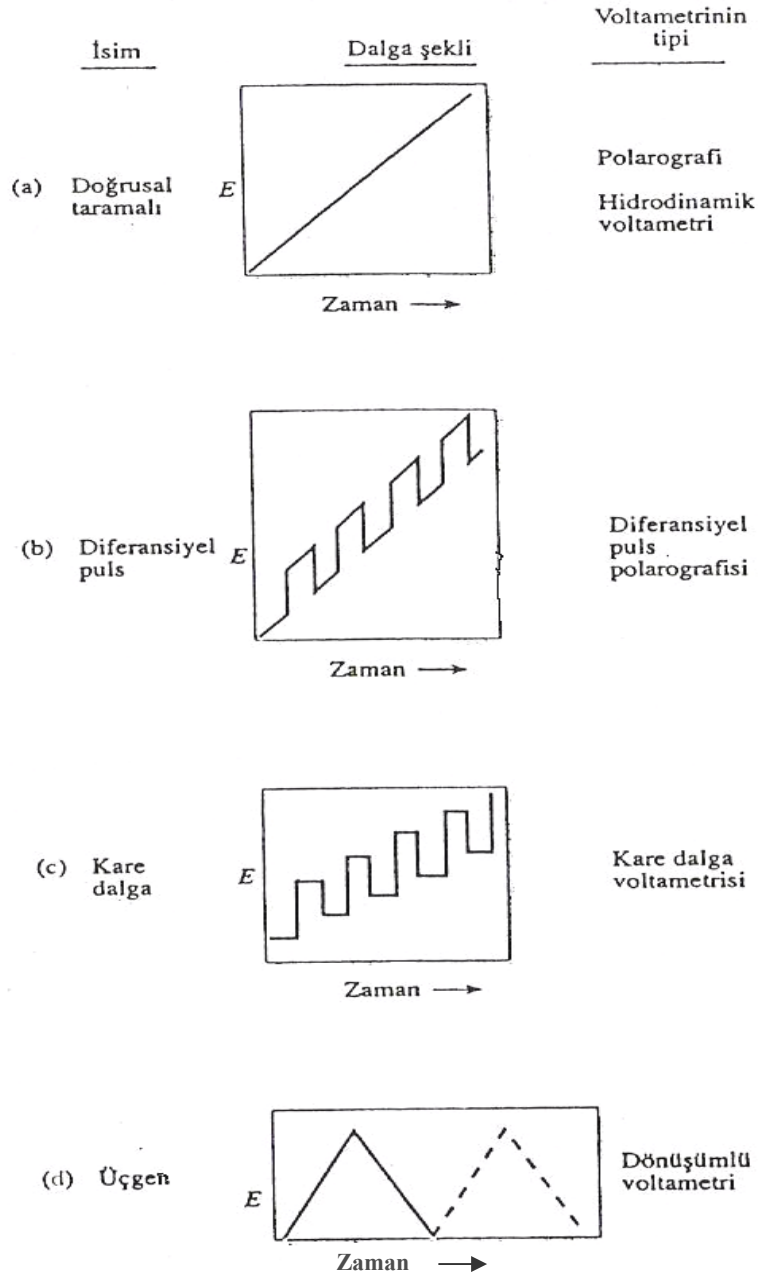
Çözelti sıcaklığı: Elektrodepozisyon oda sıcaklığında üretime imkan vermesine karşın, çözelti sıcaklığında meydana gelebilecek küçük değişimler film kalitesini, depozisyon potansiyeli, pH, veya akım yoğunluğunun etkilediği kadar olmasa da az miktarda etkilediği bilinmektedir.

Yukarıda belirtilen faktörlerin yanı sıra çözeltinin iletkenliği, üretim sırasında veya üretimden önce çözeltinin karıştırılması, seçilen elektrotların türleri, elektrotlar arası uzaklık, depozit edilecek maddelerin çözelti içindeki molar konsantrasyonları ve çözeltinin koyulduğu kabın şekli depozisyonu etkileyen diğer parametrelerdir [11,17].

## **2.2.2 Voltammetrinin Teorik Temelleri**

Voltammetri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak belirlenmesiyle, analiz edilecek maddeler hakkında bilgi veren elektrokimyasal metoda denir. Voltammetride çalışma elektrodu olarak mikroelektrotlar veya ultramikroelektrotlar kullanılır. Mikroelektrotlar yüzey alanı birkaç milimetrekare olan, ultramikroelektrotlar yüzey alanı birkaç mikrometre kare olan elektrotlardır. Akımın, ince bir mikroelektroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektrokimyasal metot, voltammetrinin daha genel bir tanımıdır [18].

Voltammetride verilmesi gereken potansiyel uyarma sinyalleri, değişik şekillerde uygulanabilir ve bunun karşılığında elektrokimyasal hücrede akım elde edilir. Voltammetride kullanılan dört uyarma sinyalinin şekli Şekil 2.1’de verilmiştir. Verilen bu uyarma sinyalleri çeşitli voltammetri tiplerinde kullanılabilir. Bu voltammetri tipleri; polarografi, hidrodinamik voltammetri, diferansiyel puls polarografisi, kare dalga voltammetrisi ve dönüşümlü voltammetri’dir. Bu çalışmada kullanılan voltammetri tipi dönüşümlü voltammetri olduğu için uygulanan uyarma sinyali üçgen dalgadır. Üçgen dalgada potansiyel iki değer arasında devreder, ilk olarak bir maksimuma (veya minimuma) kadar doğrusal olarak artar (veya azalır), daha sonra başlangıç değerine doğru aynı eğimle azalır (veya artar). Bu olay defalarca tekrarlandığı için voltammetri dönüşümlü hale gelmiş olur [10,18].



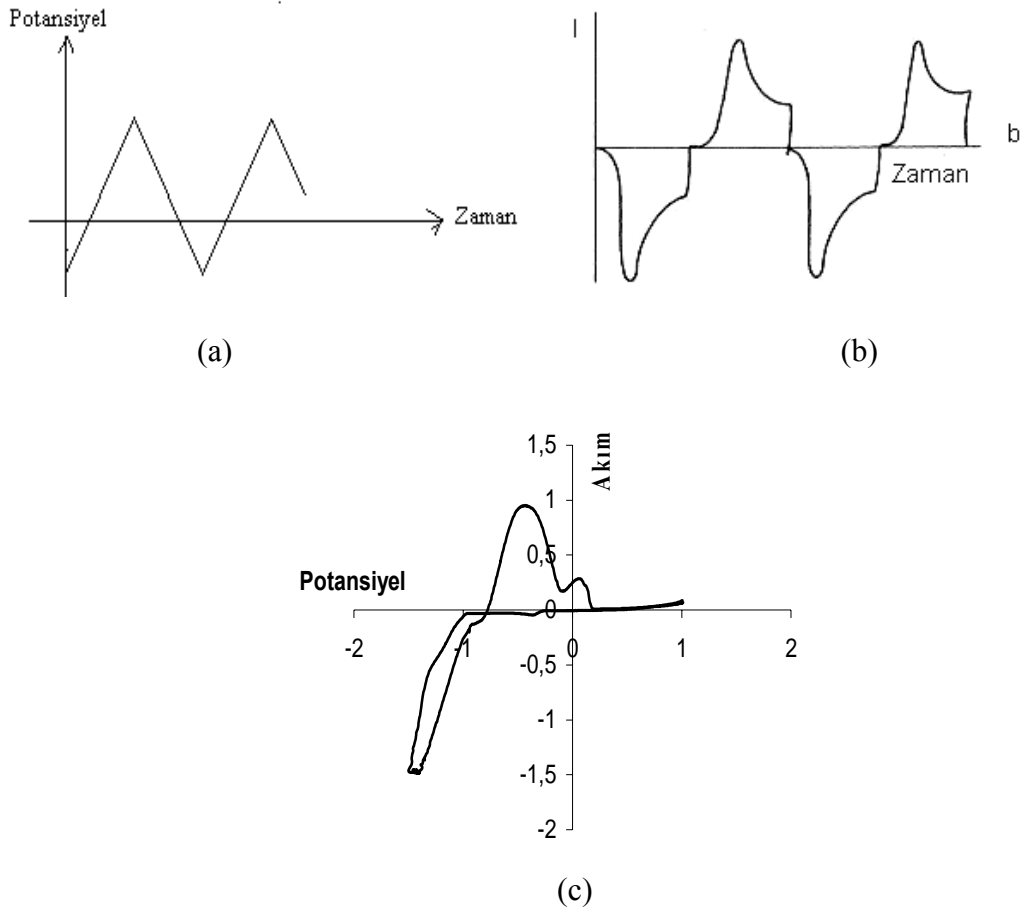
Şekil 2.1 Voltammetride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [18]

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elde edilen akım – potansiyel eğrilerine dönüşümlü voltammogram denir. Dönüşümlü voltammogram elde edilirken potansiyel tarama hızı, ( $v$ ) birkaç mV/s 'den itibaren birkaç yüz mV/s 'ye kadar değişebilir. Şekil 2.2'de (a)-(b) dönüşümlü voltammogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimini ve buna karşılık elde edilen akımın zamanla değişimini, (c) ise herhangi bir çözeltilerden alınan dönüşümlü voltammogramı

göstermektedir. Dönüşümlü voltammogramda Şekil 2.2 (c) 'de de görüldüğü gibi pikler gözlenebilir. Bu pikler metal elektrodepozisyonu ve çözünmesi gibi reaksiyonların meydana geldiği potansiyellere karşılık gelmektedir. Ayrıca bu pikler tepkimeye girecek olan maddelerin konsantrasyonu ve reaksiyon hızları gibi parametrelerle ilgili bilgiler verir. Verilen bir metal için ( elektroaktif türde ) katodik pik akımı (  $I_p^C$  ) ve anodik pik akımı (  $I_p^A$  ) önemli niceliklerdir. Pik akımları, metal iyonlarının konsantrasyonu (  $c$  ), reaksiyondaki elektronların sayısı (  $n$  ), tarama hızı (  $v$  ) ve difüzyon katsayısı (  $D$  ) 'ye bağlıdır. Pik akımı  $I_p$ , 25 °C 'de;

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} c D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.8)$$

bağıntısı ile ifade edilir [11].



**Şekil 2.2** (a) Dönüşümlü voltammogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi, (b) Uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akımın zamanla değişimi, (c) Herhangi bir çözeltiden alınan dönüşümlü voltammogram grafiği [13].

Voltammetri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme - indirgenme işlemlerinin incelenmesi ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının açıklığa kavuşturulması gibi çeşitli konularda yararlanılabilir önemli bir tekniktir [18].

## **2.3 Fe ve FeCu Filmlerinin Depozisyonu ve Depozisyonu Etkileyen Parametreler**

### **2.3.1 Fe Depozisyonu**

Hemen hemen tüm demir depozisyonları, demir (II) (ferrous) tuzlarının asidik çözeltisinden üretilir. Bu çözeltilerde Fe'in, Fe (II)' ile birlikte Fe (III) (ferric) şeklinde fazla miktarlarda bulunması pek fazla istenen bir durum değildir. Bunun nedeni, Fe (III)'ün katot verimini azaltarak kırılğan, delikli, düzgün olmayan filmler meydana getirmesidir. Bunun için Fe (III)'ün konsantrasyonunun, depozit edilecek filmlerin yapısına zarar vermeyecek seviyede tutulması gerekmektedir. Son zamanlarda çoğu demir depozitleri demir (II) sülfat, demir (II) klorür yada ikisinin karışımı olan çözeltilerden üretilmesine karşın diğer demir tuzlarıyla hazırlanan çözeltilerden depozisyon işlemi de sürekli araştırma konusu olmuştur [16,19,20].

Demir sülfat ve demir klorür çözeltilerine en fazla eklenen katkı maddeleri iletken özellik gösteren toprak alkali metaller ve alkali metallerin tuzlarıdır. Bunların yanı sıra sitrik ve tartarik asit gibi diğer tuzlar ferric hidroksit çökeltisinin oluşmasını engellemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanılan bu katkı maddeleri depozisyonun özelliklerini etkileyecek yabancı elementlerin birlikte depozisyonuna neden olabilir.

Bu çalışmada, FeCu filmlerinin hepsi demir (II) sülfat çözeltisinden üretilmiştir. Demir (II) sülfat çözeltilerinden üretilen filmler pürüzsüz ve genelde açık gri renktedir. Demir (II) sülfat banyolarının avantajları arasında; oda

sıcaklığında kalın ve yoğun depozitler elde edebilmek gibi özellikler sayılabilir. Bunun yanında ürünlerinin genellikle kırılğan, narin yapıda olması ve depozisyon hızının düşük olması gibi dezavantajları da mevcuttur. Demir (II) klorür çözeltileri ise, oda sıcaklıklarında yapılacak olan üretime izin vermemekte ancak sıcaklığın yüksek değerlerde olması durumunda esnek ürünlerin oluşturulmasına, hızlı depozisyonlara ve yüksek akım yoğunluğuna imkan vermektedir. Oysa sülfat çözeltilerinde sıcaklığın kaynama noktasına yakın değerlerde uygulanması bile üretimin esnek yapıda olmasına imkan vermeyebilir [21].

### **2.3.2 FeCu Depozisyonu**

Fe ve Cu'nun elektrot potansiyellerinin birbirinden oldukça farklı olduğu bilinmektedir. Bu iki elementin birlikte depozisyonundan oluşturulacak olan filmlerde düzgün depozisyonlar gerçekleşmeyebilir. Bu durumu ortadan kaldırmak için çözeltilere değişik katkı maddeleri eklenebilir veya üretimin amacına göre değişik yollar izlenebilir. Cu, Fe'e göre daha soy metal olduğu için daha az soy olan Fe gibi elementler ile aynı çözeltilere koyuldukları zaman kolaylıkla hızlandırılabilir. Bu yüzden demir ve bakırın bulunduğu çözeltide Cu'nun konsantrasyonu Fe' e göre oldukça az olsa da depozit edilen filmlerde ki miktarı fazla olabilir [19,21].

### **2.4 X – Işınları ve Fiziksel Özellikleri**

Elektromanyetik spektrumda, dalga boyları 0,01 ile 10 nm civarına kadar olan elektromanyetik ışınlar x – ışınları sınıfına girer. Ayrıca x - ışınları da kendi içerisinde de az girici ve çok girici x - ışınları diye ikiye ayrılır. Elektromanyetik spektrumda x-ışınlarının sınırları kesin çizgilerle ayrılmamıştır. X - ışınlarının yüksek enerjili kısmının ucu gamma ışınlarıyla düşük enerjili kısmının ucu ise morötesi ışınlarıyla karışır [22,23].

X - ışınları birçok alanda kullanıldığı için bilim ve teknolojide önemli bir yere sahiptir. X-ışını kullanılarak oluşturulan bazı tekniklere x-ray floresan (XRF), x –

ray diffraction (XRD), x-ray spectra (XRS) örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada üretilen FeCu filmlerinin yapısal analizinde XRD yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca Taramalı Elektron Mikroskobu gibi elektron mikroskoplarında kullanılan, numuneden yayımlanan x – ışınlarının deteksiyonu prensibine dayanan ve bu sayede kimyasal analiz yapan Enerji ayırmalı x- ışını spektroskopisi (EDX) de x – ışınlarının kullanıldığı bir başka analiz tekniğidir [8].

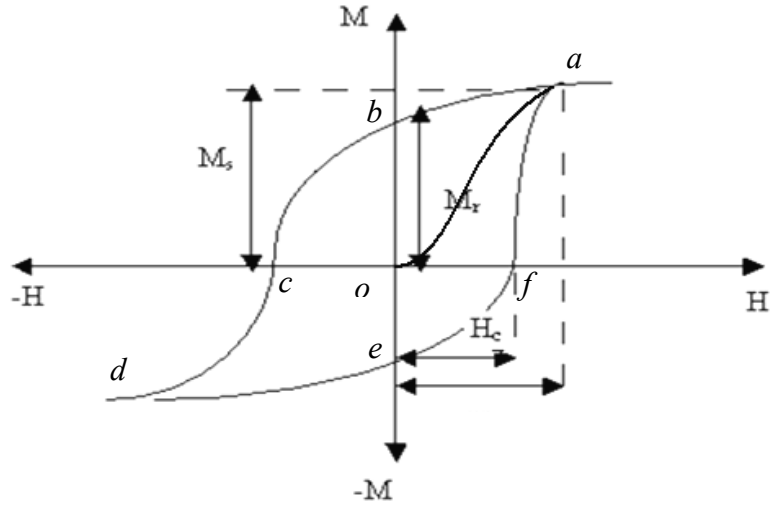
## 2.5 Maddelerin Manyetik Özelliklerine Genel Bakış

Maddelerin manyetik özelliklerini belirlemede en önemli etken o maddenin atomlarının sahip olduğu elektronların dağılımıdır. Bir elektron çekirdek etrafında yörüngesel hareketini yaparken aynı zamanda kendi eksenini etrafında da döner. Dolayısıyla bir atomun yörüngesindeki elektronun net manyetik momenti yörüngesel hareketi ile spin hareketinin birleşiminden kaynaklanır ve bunların vektörel toplamına eşittir. Maddeler manyetik özelliklerine göre, diamanyetikler, paramanyetikler ve ferromanyetikler olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Bu sınıflandırma içerisinde “manyetik malzemeler” de denilen ferromanyetikler, gerek kalıcı manyetizasyonlarından gerekse diğer üstün özelliklerinden dolayı teknolojinin ve malzeme biliminin ilgilendiği başlıca yapılarıdır. Bu malzemeler zayıf bir dış alan etkisiyle bile birbirine paralel olarak yönelmeye çalışan manyetik momentlere sahiptir. Mıknatıslanmamış bir ferromanyetik malzemede manyetik momentler rasgele yönelir. Bu durumda net manyetik moment sıfırdır. Malzeme bir manyetik alan içine konulduğunda manyetik momentler alan yönünde dönerler ve malzeme manyetize olur. Manyetik alanı daha da arttırdığımızda malzeme doyuma ulaşır. Buna doyum manyetizasyonu denir ve  $M_s$  ile gösterilir. Manyetik alan kaldırıldığında malzeme manyetik alan olduğundaki mıknatıslanmasını korur. Buna kalıcı mıknatıslanma denir ( $M_r$ ). Kalıcı manyetizasyon ferromanyetikleri diğer manyetik sınıflardan ayıran önemli bir özelliktir. Kuarsivite alan, kalıcı manyetizasyonu sıfıra indirmek için gerekli olan ters manyetik alandır ve  $H_c$  ile gösterilir. Doyum alanı tüm manyetik momentlerin uygulanan manyetik alan ile beraber paralel dizildiği durum olan doyum manyetizasyonunu meydana getirmek için gerekli olan alandır ve  $H_s$  ile gösterilir.



Demir, nikel, kobalt, gadolinyum gibi maddeler ferromanyetik özellik gösterirler. Ferromanyetik maddelerin manyetik geçirgenlik ve alınganlıkları paramanyetik ve diamanyetiklere göre oldukça büyüktür. Ferromanyetik malzemelerin paramanyetik ve diamanyetiklerden önemli bir farkı domain yapılarının olmasıdır. Şekil 2.3, bir ferromanyetik malzeme için tipik bir histeresiz eğrisini göstermektedir [24].

$Oa$  ile belirtilen eğriye histeresiz başlangıç eğrisi denir. Başlangıç eğrisi, dış manyetik alan sıfırken malzemeye aynı yönde bir dış manyetik alan uygulanıp bu alanın şiddetini arttırarak elde edilir. Daha sonra dış manyetik alanı kaldırdığımızda mıknatıslanma eğrisi denir  $M$  nin  $H$  ile değişim eğrisi, Şekil 2.3'te gösterilen  $ab$  yolunu izler ve  $b$  noktasında dış alan 0 olduğu halde, malzemenin kalıcı manyetizasyonunun varlığı söz konusu olur. Bunun nedeni, ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu domain yapılarının aynı yöne yönelimlerini sürdürmeleridir. Bu durum, ferromanyetik malzemelerin kalıcı mıknatıslanmaya sahip olduğunu gösterir. Dış alanın yönü ters çevrilip şiddeti arttırılırsa, numune  $c$  noktasında tekrar mıknatıslanmamış duruma geçinceye kadar malzemenin aynı yönde manyetizasyonu devam eder.  $C$  noktasında  $M = 0$  olur. Ters yönlü dış manyetik alandaki daha fazla artış ferromanyetik malzemelerin ters yönde mıknatıslanmasına neden olur ve  $d$  noktasında doyuma yaklaşır. Dış manyetik alanın yönü ters çevrilip başlangıç yönünde tekrar arttırılırsa benzer olaylar meydana gelir ve mıknatıslanma eğrisi  $def$  yolunu izler. Dış manyetik alan yeterince arttırılırsa, mıknatıslanma eğrisi  $a$  noktasına geri döner ve orada numune yine maksimum mıknatıslanma değerine ulaşır. Histeresiz ilmeğinin alanı histeresiz kayıplarına eşit olur. Bu kayıp türü malzemedan malzemeye farklılık gösterir. Bu yüzden histeresiz eğrisinin alanı yumuşak manyetik maddelerde küçük iken sert manyetik maddelerde daha büyüktür. Ayrıca 2.15 T doyum manyetik indüksiyonu,  $500 \text{ J/m}^3$  histeresiz kaybı ve  $80 \text{ A/m}$  kuarsivite değerine sahip olan demir gibi yumuşak manyetik malzemelere herhangi bir yolla manyetik olmayan elementlerin eklenmesi, histeresiz kayıplarını ve kuarsiviteyi arttırdığı bilinen bir gerçektir [24,25].



**Şekil 2.3** Bir ferromanyetik malzeme için tipik bir histeresiz eğrisi [25]

Histeresiz eğrisi, ferromanyetik malzemeleri özellikle mühendislik açısından karakterize etmek için de kullanılır. Bu sayede malzemenin hangi uygulamada kullanılmasının daha yararlı olacağı bulunabilir. Örneğin transformatörlerin yapımında düşük histeresiz kayıplara sahip olan malzemeler tercih edilirken sürekli mıknatısların yapımında yüksek kalıcı manyetizasyona sahip yani sert manyetik malzemeler tercih edilir. Ferromanyetik malzemelerin karakterizasyonu yapılırken M - H eğrisine alternatif B - H eğrisi de kullanılabilir [24].

### **3. FeCu FİMLERİNİN ÜRETİMİ, KULLANILAN MATERYALLER VE KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ**

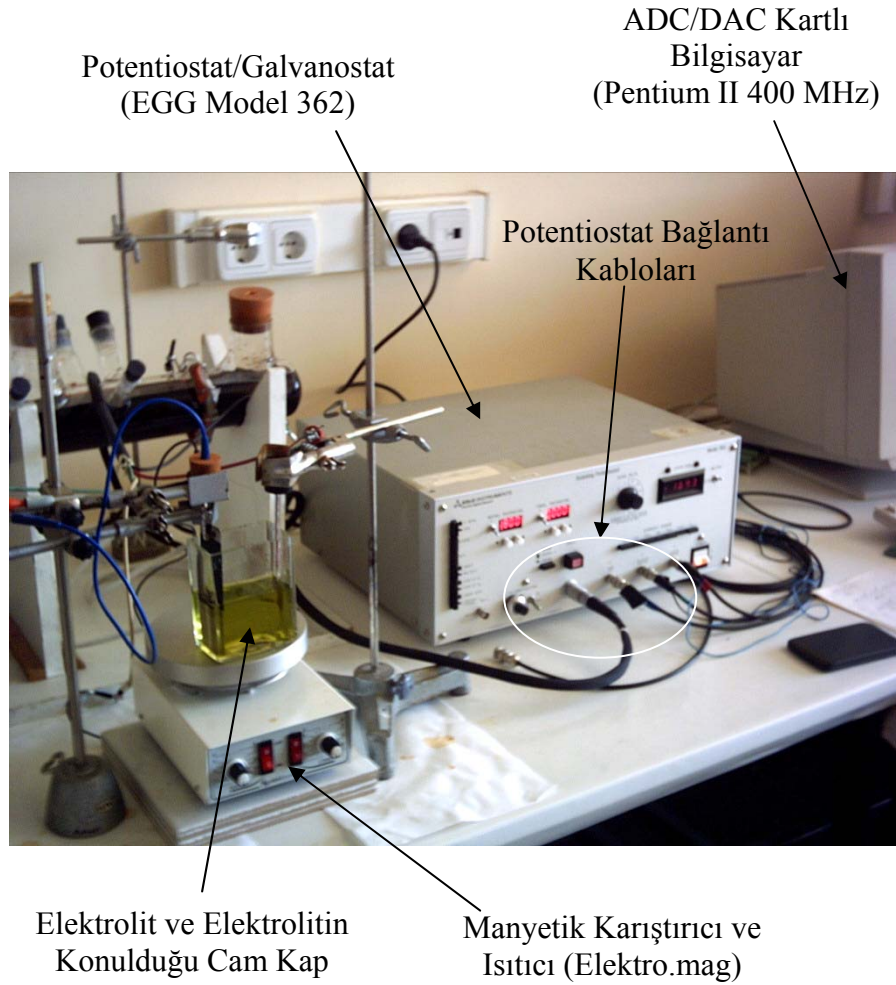
Bu bölümde, elektrodepozisyon sistemi ile film üretiminde kullanılan materyaller ve filmlerin analizinde kullanılan teknikler ayrıntılı olarak ele alınmış ve gerekli görülen şekiller verilmiştir. Bölümde ilk olarak elektrodepozisyon sisteminin bileşenleri ve filmlerin üretim aşamaları tartışılmıştır. Daha sonra depozisyon için uygun potansiyelin tahmin edilmesinde kullanılan Dönüşümlü – Voltammetri (CV) tekniği, filmlerin yapısal analizde kullanılan X –Işınları Kırınımı (XRD) tekniği, yüzey morfolojik görüntülerinin incelenmesinde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve manyetik analizde kullanılan Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) tekniği ele alınmıştır.

#### **3.1 Elektrodepozisyon Sistemi, Elektrodepozisyon Tekniği ile FeCu Filmlerinin Depozisyonu ve Dönüşümlü Voltammetri Tekniği**

##### **3.1.1 Elektrodepozisyon Sistemi**

Bu çalışmada FeCu filmlerini üretmek için Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan, depozisyonun hem bilgisayar kontrollü hem de bilgisayar kontrolsüz yapılmasına imkan sağlayan deneysel sistem kullanıldı. Sistemin bileşenleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’ de çekilmiş olan fotoğraflarda gösterilmiştir. Sistem üç elektrotlu potentiostat/galvanostat (P/G) (EGG Model 362), bilgisayar (Pentium II 400 MHz), digital-analog çevirici (DAC), analog-digital çevirici (ADC) ve elektrokimyasal hücre (Elektrolit kabı)’den oluşmaktadır. Potentiostat/galvanostat (P/G), film üretiminin hem akım kontrollü hem de potansiyel kontrollü yapılmasına imkan sağlamaktadır. DAC ve ADC kartları, bilgisayar kullanılarak gerçekleştirilecek depozisyonda bilgisayar ile potentiostat/galvanostat arasındaki sinyal dönüşümünü sağlar. DAC, bilgisayardan gelen sinyali bir analog sinyal olan

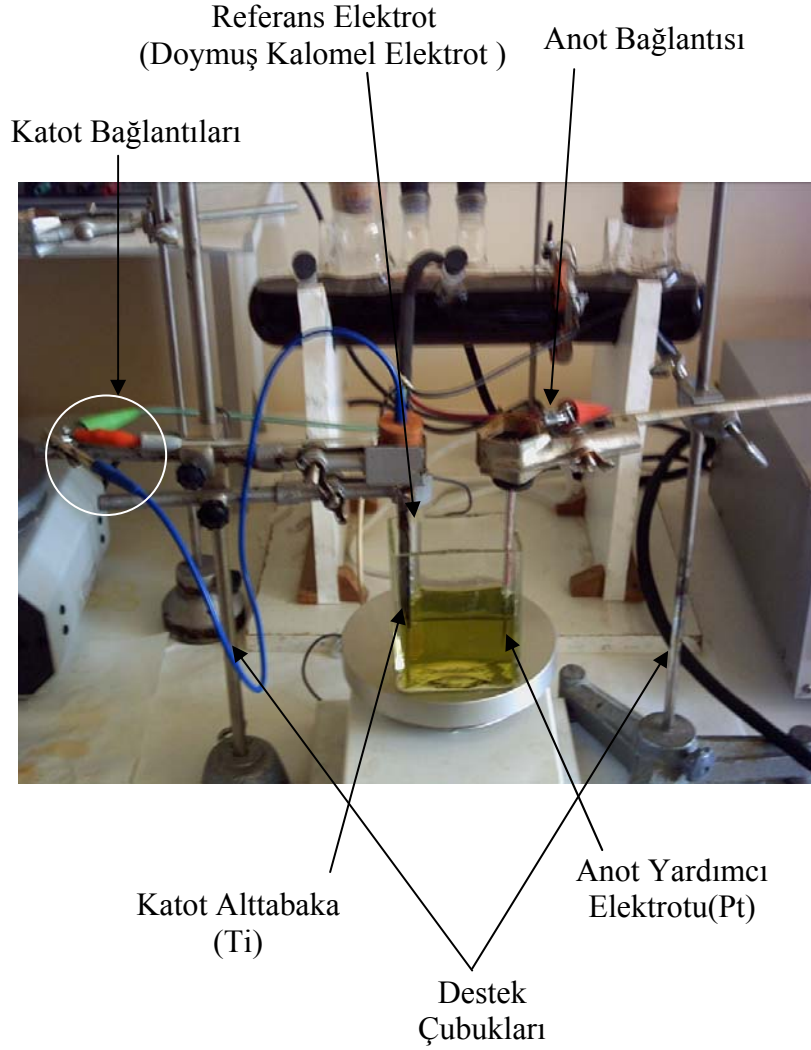
voltaja çevirir ve bu değer referans elektroda göre çalışma elektrodunun potansiyeli olarak potentiostat/galvanostat'a gönderilir. ADC, potentiostat/galvanostat' dan gelen analog sinyalleri dijital sinyallere çevirerek bilgisayara gönderir. Bilgisayar, hücrenin anodu ve katodu arasında geçen yük miktarını elde etmek üzere akımı toplar ve bu yük miktarından yola çıkararak hesaplanan filmin kalınlığı, istenilen değere ulaştığında potansiyel uygulamasını durdurur .



**şekil 3.1** Film retiminde kullanılan elektrodepozisyon sisteminin çekilmiş olan bir fotoğrafı ve sistemin bileşenleri (Uludağ Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Katıhal Araştırma Laboratuvarı)

Elektrodepozisyon sisteminde çözelti kabı olarak 7,5 cm uzunluğunda cam kap, potentiostat'ın pozitif ucuna bağlanacak olan anot olarak 2,5 cm x 2,5 cm yüzey alanına sahip bir platin levha kullanılmıştır. Platin'in yardımcı elektrot olarak

kullanılmasının nedeni, çözelti ile reaksiyona girmeyen bir metal olmasıdır. Çalışma elektrodu olarak titanyum alttabaka kullanılmıştır. Bunun nedeni ise oluşan filmlerin titanyum alttabaka üzerinden kolayca kaldırılmasıdır. Referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.



**Şekil 3.2** Elektrokimyasal hücre, bağlantı kabloları ve elektrotlar (Uludağ Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Katıhal Araştırma Laboratuvarı)

Genel olarak metal depozisyonu sadece anot ve katottan oluşan iki elektrotlu hücre kullanılarak yapılabilir. Anot, elektrokimyasal güç kaynağı olarak kullanılan potentiostat'ın yardımcı elektroduna (YE) bağlanırken, elektrodepozisyonun meydana

geldiği elektrot olan katot, çalışma elektrodunun (ÇE) ucuna bağlanmıştır. Ancak bu sistemdeki çalışma elektrodunda ohmik düşmeden kaynaklanan potansiyel düşmesi söz konusudur. Bu iki elektrotlu sistem ile sadece anot ve katot arasındaki potansiyel farkı belirlenebilir ve bu sebeple eğer anot potansiyeli NHE 'na göre belirli bir değerde kalırsa, katot potansiyeli sadece NHE 'na bağlı olarak kontrol edilebilir. Ancak NHE 'na göre anot potansiyeli akım geçince değişebileceğinden dolayı meydana gelebilecek olan bu olayı ortadan kaldırmak için referans elektrodun da kullanıldığı Şekil 3.2' deki gibi üç elektrotlu düzenek tercih edilir. Üç elektrotlu sistemde, referans elektrotun iki elektrot arasındaki  $R_s$  çözelti direncini mümkün olduğu kadar azaltacak şekilde reaksiyonların kontrol edilebileceği elektrot olan çalışma elektrodunun yanına yerleştirilmesi tercih edilir. Referans elektrottan geçen akım değeri çok küçük olduğu için diğer elektrotlardan geçen akım değişse bile referans elektrot deney esnasında değişmeyen sabit bir potansiyel sağlar. Referans elektrodun kullanılması ile çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektroda karşı değerlendirilerek çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına potansiyel farkı uygulanır. Böylece akım çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında geçer ve çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında akım geçişi olmaz. Bunun sonucunda potansiyel düşmesinin etkisi en az seviyeye düşürülmüş olur. Potentiostat, çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot arasındaki potansiyelin değişimi ile çalışma ve referans elektrotları arasındaki potansiyeli kontrol etmek için kullanılır [18,26].

### **3.1.2 Elektrodepozisyon Tekniği ile FeCu Filmlerinin Depozisyonu**

Bu çalışmada FeCu filmleri, kendi iyonlarını içeren çözüldüden büyütüldüler. Bu çözelti'yi oluşturmak için toz şeklindeki demir sülfat (Merck), bakır sülfat (Merck) ve borik asit (Merck) daha önceden belirlenmiş konsantrasyonlarda saf suda çözüldürülerek iyonlarına ayrıldı. Borik asit elektrodepozisyon sisteminde ilk olarak kullanılmaya başlandığı zaman çözeltide tampon görevi gördüğü sanılıyordu. Ancak daha sonra yapılan araştırmalar borik asitin üretilecek malzemeye göre değişik görevler üstlendiği ortaya çıktı. Bu görevler arasında pH ayarlaması, film parlaklığını ayarlama, film kırılgenliğini azaltma gösterilebilir [27].

Genel olarak filmlerin depozisyonu üç aşamadan meydana gelir.

- Alttabakanın depozisyona hazırlanması
- Filmlerin depozisyonu
- Filmlerin alttabakadan sökülmesi

### **3.1.2.1 Alttabakanın Depozisyona Hazırlanması**

Depozit edilen filmin özellikleri alttabakanın özelliklerine bağlı olduğu için alttabaka seçimi oldukça önemlidir. Bu çalışmada alttabaka olarak hekzagonal kristal yapısına sahip polikristal titanyum (Ti) kullanıldı. Film üretiminde alttabaka özelliklerinin yanı sıra temizliği de filmin özelliklerine yansımaktadır. Bu nedenle alttabaka çalışma elektroduna bağlanmadan önce zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak temizlenmelidir. Mekanik temizlemeden sonra katot, sırasıyla normal ve saf su ile yıkanır. Daha sonra bir kurulama kağıdı yardımıyla kurulanır. Parlatılan ve temizlenen yüzey depozit edilecek yüzeydir. Bu yüzeye daha önceden hazırlanmış sadece 1.2cm x 2.4cm boyutlarında ki kısmı alınmış, katodun çözeltiye batan kısmını tamamen kapatan büyüklükte yalıtkan bir bant yapıştırılır. Böylece depozit alanının büyüklüğü olarak bu çıkartılan alanın büyüklüğü ~ 3 cm<sup>2</sup> seçilmiş olur. Kurulama ve bant yapıştırma anında oluşan kirliliğin temizlenmesi için hazırlanan alttabaka ilk olarak %10 luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> daha sonra saf suya batırılarak tekrar bir temizlik işlemi gerçekleştirilir ve bu şekilde hazırlığı biten, üzerinde biriktirme işleminin gerçekleşeceği alttabaka, potentiostat'ın çalışma elektroduna bağlanır.

### **3.1.2.2 Filmlerin Depozisyonu**

Hazırlanan alttabaka potentiostat'a bağlandıktan sonra düzeneğin diğer bağlantıları yapılır. Bu bağlantılar, anotun potentiostat'ın yardımcı elektroduna bağlanması ve referans elektrot olarak kullanılacak doymuş kalomel elektrodu'nun (DKE) alttabaka ile birlikte çalışma elektroduna bağlanmasıdır. Yardımcı elektrodunun (Y.E) amacı, filmlerin katot yüzeyine hareket etmesi için gerekli olan akımı sağlamaktır. Bununla beraber Y.E.'un konumu ve biçimi çalışma elektrodunun (Ç.E) yüzeyi üzerindeki akım dağılımını belirlediği için önemlidir. Bu sistemde, kullanılan çalışma elektrodunun yüzey alanı yardımcı elektrodun yüzey alanından

daha küçüktür. Homojen bir akım ve potansiyel dağılımı isteniyorsa Y.E.'un Ç.E.'dan mümkün olduğu kadar uzağa konması gerekir. Ancak bunun tam tersine referans elektrot (R.E.) Ç.E.'na mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Bu nedenle bu deneyde kullanılan elektrokimyasal hücrede Ç.E. ile R.E. arasındaki mesafe yaklaşık 2.5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektrodpozisyon hücresinde Ç.E. ve R.E. arasındaki mesafe, bu iki elektrot arasında  $I R_s$  kadar bir potansiyel düşmesine sebep olur. Bununla beraber meydana gelen potansiyel düşmesi Y.E. ve Ç.E. arasındaki potansiyel farkından çok daha küçüktür [26,28].

Sistemdeki tüm bağlantılar yapıldıktan sonra, pH metre ( Mettler Toledo MP 120 ) yardımıyla çözeltinin sıcaklığı ile pH'ı ölçülür ve film kalınlığı, depozisyon potansiyeli v.s. gibi bilgiler ile birlikte bilgisayara aktarılır. Tüm bağlantılar tekrar kontrol edildikten sonra depozisyon işlemi başlatılır.

### **3.1.2.3 Filmlerin Alttabakadan Sökülmesi**

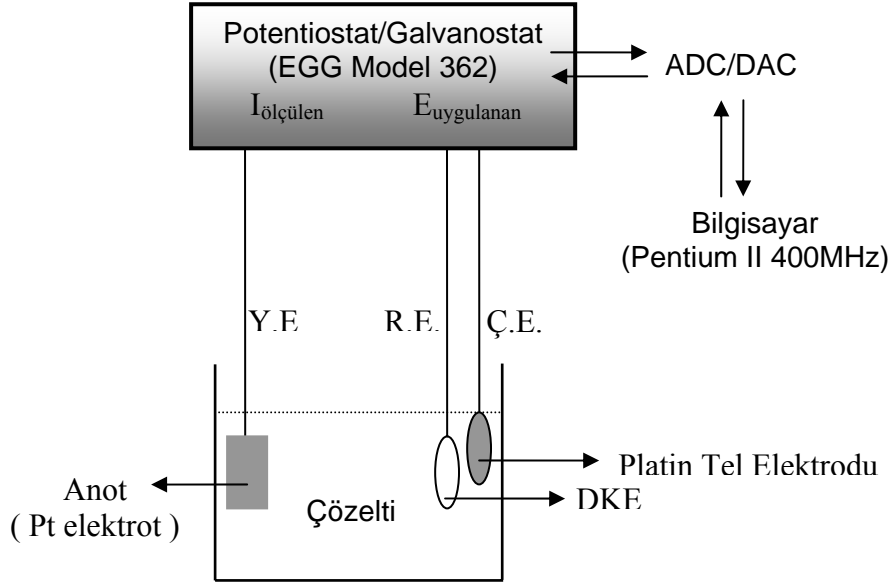
İstenilen özelliklere uygun olan filmler üretildikten sonra bu filmlerin katottan sökülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada çözeltiden çıkarılan katot ve üretilen FeCu filmleri saf su ile yıkandıktan sonra karakterize edilecek özelliklere göre bant yardımıyla veya bantsız olarak iki farklı şekilde söküldüler. Bant yardımıyla çıkarılan filmlerde, bandın yapışacağı yer olan filmin üst kısmında daha iyi yapışma meydana getirmek için filmin tamamen kuruması beklendi. Son olarak üretilen filmler bant ve jilet yardımıyla alttabakadan söküldü.

### **3.1.3 Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği**

FeCu filmleri üretmek için kullanılan elektrolitin elektrokimyasal karakterizasyonları Şekil 3.1' de gösterilen elektrodpozisyon sistemi ile gerçekleştirildi. Ancak çözeltinin dönüşümlü voltammogramı elde edilirken kullanılan düzenek ile film depozisyonunda kullanılan düzenek arasında bazı farklılıklar vardır. Dönüşümlü voltammetride, film depozisyonunda çalışma elektrodu olarak kullanılan polikristal Ti alttabaka yerine Pt tel elektrot kullanıldı.



Dönüşümlü voltammetride kullanılan düzeneğin şematik diyagramı Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



**Şekil 3.3** Dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı [11]

Dönüşümlü voltammetri alınırken, potansiyel genellikle zaman ile lineer olarak değişir. Dönüşümlü voltammogramları oluşturmak için tarama pozitif voltaj değerinden negatif voltaj değerine doğru olmak üzere katodik yönde tarama yapılarak veya bunun tam tersi olacak şekilde anodik yönde tarama yapılarak potansiyeldeki lineer değişiklik oluşturulabilir .

Bu çalışmada FeCu alaşımı üretmek için oluşturulan çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan dönüşümlü voltammogramların potansiyel tarama hızı 20mV/s, akım çarpanı 10 mA, tarama yönü katodik yön, başlangıç potansiyelleri DKE' ye göre +1.0 V, bitiş potansiyelleri DKE' ye göre -1.8 V olarak ayarlanmıştır. Kullanılan Pt tel elektrodunun çapı ise 0.5 mm olarak alınmıştır. Ayrıca her CV eğrisi alınımının başında, elektrolitin sıcaklık ve pH'ı, pH metre yardımıyla ölçülmüştür. CV eğrisi alınımına başladıktan sonra ise ortalama üç

devir geçmesi için beklenmiştir. Son olarak elde edilen voltammogram eğrileri yardımıyla elektrolitin elektrokimyasal analizi yapılmıştır. Yapılan deneylerde bilgisayar kontrolü için kullanılan bilgisayar programı, Pascal programlama dilinde hazırlanmış bir yazılım programıdır.

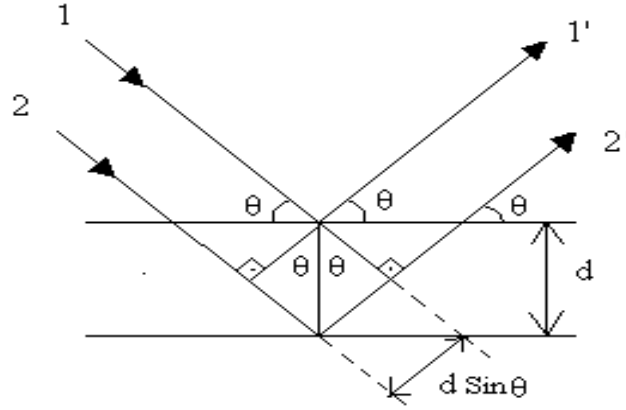
### 3.2 X – Işınları Kırınımı ve Difraktometresi

X - ışınlarının karakteristik özelliklerinden 2.4 kısmında kısaca bahsedilmiştir. X – ışınlarının bu özellikleri çerçevesinde maddelerin kristal yapılarından kırınımına uğraması ve bu kırınım verilerinin değerlendirilerek maddelerin kristal yapısı, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve ısısal titreşim hareketleri gibi fiziksel veya kimyasal özelliklerinin analiz edilmesi mümkündür. Kristallerden kırınımına uğrayan bir x – ışını, dalga teorisi kullanılarak açıklanabilen Bragg yasasıyla ifade edilir [10,19].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (n = 1, 2, 3\dots) \quad (3.1)$$

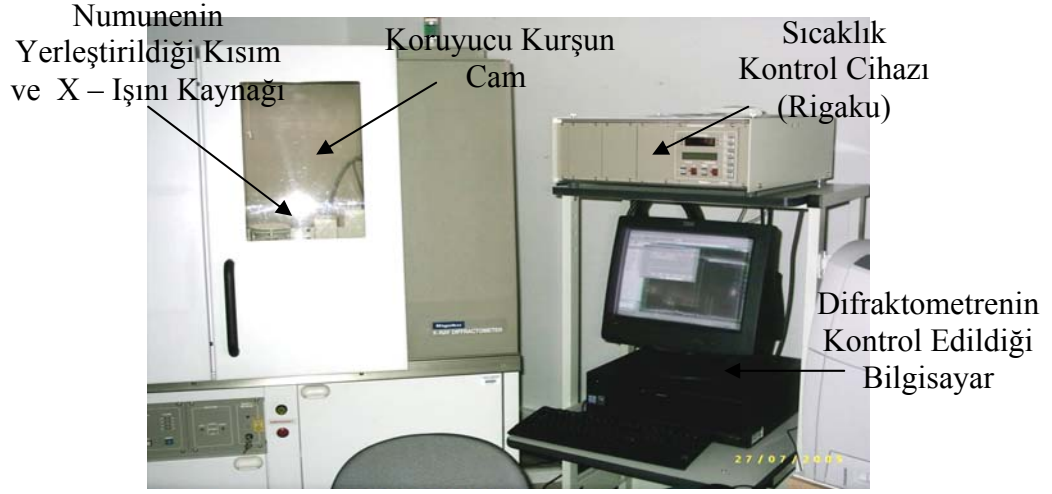
Bir kristalin üzerine düşürülen tek renkli bir x- ışını demeti, kristalin içinde her yöne saçılır. Fakat atomların düzenli bir şekilde dizili olmalarından dolayı saçılan x-ışınları bazı yönlerde yapıcı, bazılarında ise yıkıcı girişime uğrayacaktır. Bragg yasasına göre kristal atomları tarafından saçılmaya uğratılan x- ışınının, yapıcı bir girişime uğraması ancak Şekil 3.4' te gösterilen bir geometriyi sağlamasıyla mümkün olabilir.  $\lambda$  dalgaboylu x-ışınlarını içeren bir demet, düzlemler arası uzaklığı d (=örgü sabiti) olan iki düzleme  $\theta$  açısı yapacak şekilde düşürüldüğü zaman her iki düzlemde de her yöne rasgele saçılma meydana gelir. Ancak oluşacak yapıcı girişim, optik yolları birbirlerinden  $\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots, n\lambda$  kadar farklı olan paralel saçılmış ışınlar arasında meydana gelir. Dolayısıyla Denklem 3.1, yapıcı girişimin oluşması için, girişimi oluşturan ışınların optik yol farkının, bu ışının dalgaboyunun tam katına eşit olması ile açıklanabilir. Bragg bağıntısı kullanılarak d sabitinin bilinmesi halinde  $\lambda$  dalga boyunun bulunması ya da  $\lambda$  biliniyorsa (d ) kristal örgü sabitinin bulunması

mümkündür. Ayrıca burada x – ışınlarının saçılmaya uğradığı düzlemlerin kristalin yüzeyi ile çakışması gerekmez. Bragg kanunu  $\lambda \leq 2d$  için mümkündür. Bu nedenle kısa dalga boylu x-ışınları kullanılır [22,23,29].



**Şekil 3.4** Bir kristalden x- ışını kırınımı ve optik yol farkının gösterilmesi [29]

Şekil 3.5, Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan, üretilen FeCu filmlerinin yapısal analizinin gerçekleştirildiği x- ışını difraktometresinin çekilmiş bir resmini göstermektedir. X – ışını difraktometresinde kaynak yardımıyla x- ışını üretilir ve dar bir yarıktan geçirilerek yatay düzleme paralel ince bir x- ışını hüzmesi oluşturulur. Böylece kristal üzerine gönderilen hüzme, kristalin yansıma düzlemleri ile  $\theta$  açısı yapacak şekilde gönderilmiş olur. Detektör ise saçılma açısı  $\theta$  olan ışınları kaydetmek üzere yatay düzlemle  $2\theta$  açısı yapacak şekilde yerleştirilir.  $\theta$  değıştikçe detektör, Bragg yasasına uygun olarak öngörülen mertebelere karşılık gelen şiddetleri kaydeder. Böylelikle, kullanılan x - ışınının  $\lambda$  dalga boyu biliniyorsa kristaldeki iki komşu Bragg düzlemi arasındaki  $d$  uzaklığı hesaplanabilir [8,22].



**Şekil 3.5** Yapısal analizin gerçekleştirildiği X – Işını Difraktometresi (Anadolu Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü)

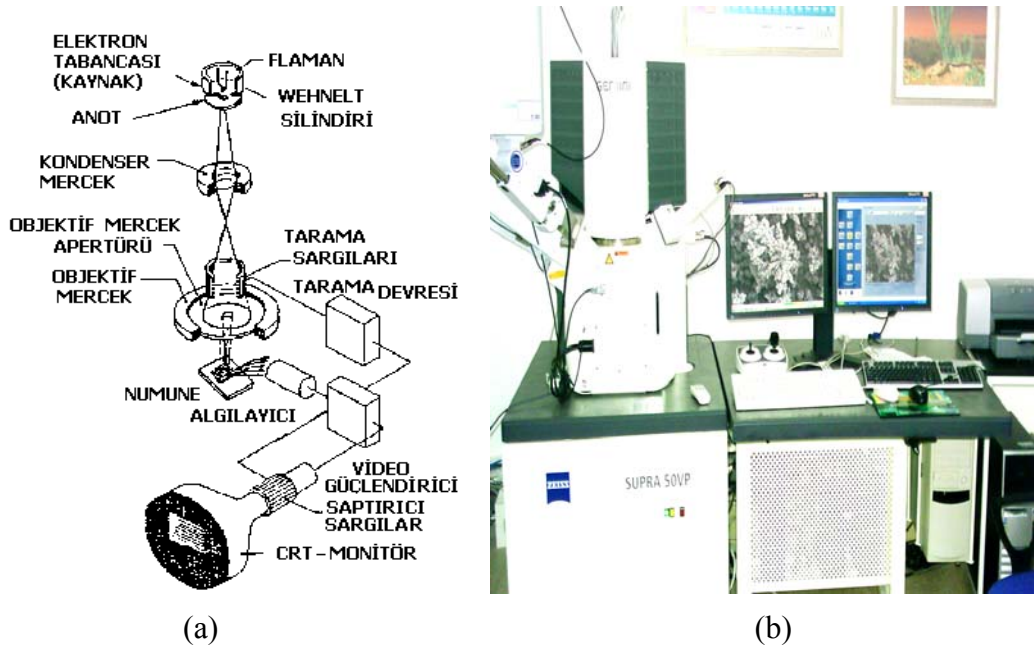
Fe ve Cu ile ilgili yapılan çalışmalarda Fe'in cisim merkezli kübik (bcc), Cu'ın ise yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristallendiği ortaya çıkarılmıştır. Bu iki metal, alaşım oluşturmak üzere bir araya geldiğinde, alaşımın kristal yapısının bcc, fcc veya bcc + fcc olmasının, alaşımdaki Fe ve Cu miktarlarının yüzdelere ve alaşım elde edilirken kullanılan üretim tekniğine göre değişiklik gösterdiği bulunmuştur [19,20]. Bu çalışmada üretilen FeCu filmlerinin yapısal analizi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku – rint 2200 model x - ışını difraktometresi yardımıyla 1.54059 nm. dalga boyuna sahip x-ışınları kullanılarak ve difraksiyon açısı ( $2\theta$ )'nın  $40^\circ$  ile  $100^\circ$  arasında değiştirilmesi ile ölçüm alınarak yapılmıştır. Tarama yapılırken kullanılan adım aralığı ise  $0.02^\circ$ 'dir.

### **3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X - Işını Spektroskopisi (EDX)**

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde

taratılması sırasında, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

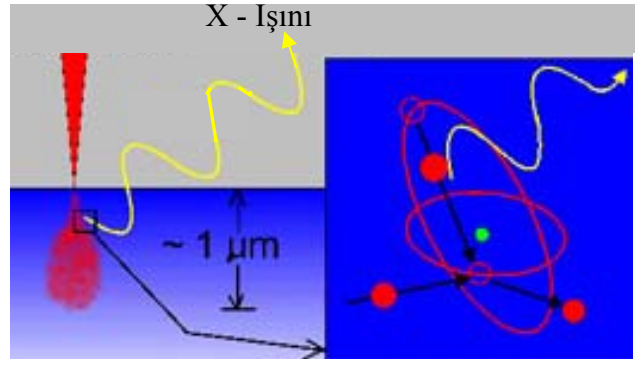
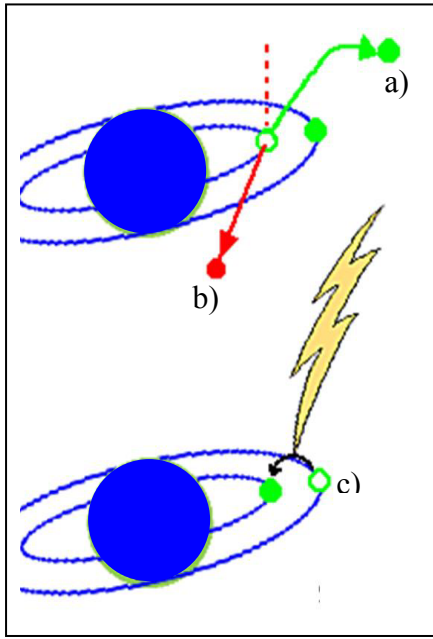
Taramalı Elektron Mikroskobu Numune Hücresi, Optik Kolon ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser merceği, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler ve bunların sinyal çoğaltıcıları bulunmaktadır.



**Şekil 3.6** (a) SEM'in şematik gösterimi[30], (b) filmlerin topografik görüntülerinin alındığı ve EDX analizlerinin gerçekleştirildiği SEM'in çekilmiş fotoğrafı (Anadolu Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü)

Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili demet elektronlarının numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareketler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik olmayan girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışımlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışımlar, dalga boyu veya enerji ayırmalı x-ışını analitik sistemlerinde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan üç adet özel silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Bu oluşan görüntüye geri saçılmış elektron görüntüsü denir. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 kat civarında büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır [30].

Bir numunenin SEM’de görüntüsünün alınması için bir takım hazırlama aşamasından geçmesi gerekmektedir. İlk olarak büyüklüğü uygun olmayan numuneler uygun büyüklüğe getirilir ve özel cımbızlar yardımıyla örnek tutucu disklerle yapıştırılır. Vakumlu püskürtme (Sputtering) cihazı ile iletken olmayan numuneler iletkenlik özelliği kazandırılmak için veya iletken numuneler daha yüksek kaliteli görüntülerin elde edilmesi için Au gibi iletken bir tabaka ile kaplanır. Numune bu aşamada vakum altına alınır. SEM’ de sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan veya olmayan numune incelenebilir. Her çeşit metaller, fiberler, plastikler, polimerler ve parçacıklar (kum, çakıl, polen...vs) incelenebilir [31].



- (a):Gönderilen elektron demeti numuneden ikincil elektronların atılmasını sağlar.  
 (b):Çarpışan demet elektronu saçılır.  
 (c):Üst yörüngelerde ki elektronlar ikincil elektronların boşalttığı yerleri doldurarak x – ışınları yayımlanmasına neden olurlar.

**Şekil 3.7** SEM veya EDX analizi sırasında numuneden elektron atılması ve x – ışını yayımlanması [32,33]

Enerji ayırmalı x- ışını Spektroskopisi (EDX), SEM aracılığıyla kullanılan ve SEM’ de görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşididir. Aynı amaçla kullanılan diğer spektroskopik tekniklere kıyasla oldukça avantajlıdır. EDX’te, numune üzerine gönderilen elektron demeti, numunenin atomları ile etkileştiği zaman, enerjisinin 10 - 20 keV civarında olması, numune üzerinden x - ışını fotonlarının yayılmasına neden olur. Yayımlanan bu fotonların deteksiyon işlemi enerji ayırmalı spektrometre yardımıyla gerçekleştirilir. EDX, üretilen x - ışınlarının, enerjisinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi prensibine dayanır ve numuneden yayılan x-ışınlarının özelliklerine göre incelenecek olan örneğin kimyasal bileşimi tayin edilir. Kimyasal analiz yapılacak olan kısım numunenin tamamı, bir bölgesi veya herhangi bir noktası olabilir. Böylelikle görüntü alımı sırasında istenilen herhangi bir bölgenin kimyasal analizi gerçekleştirilebilir. Elektron demeti gönderilerek oluşturulan x- ışını fotonlarının enerjisi inceleme altında olan numunenin özelliklerine bağlıdır. Gönderilen elektronlar numune yüzeyinden daha iç bölgelerde x- ışınları oluştuğu için EDX tamamen yüzey özellikleri hakkında bilgi vermez. Ayrıca düşük atom numarasına sahip elementlerin yaydığı x - ışını şiddeti düşük olacağından EDX

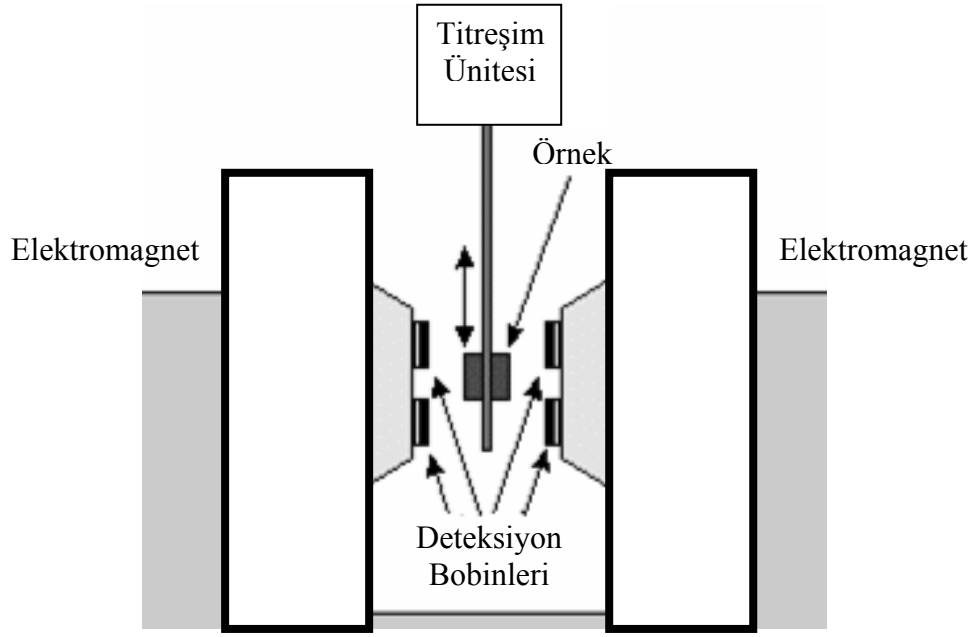
analizlerinde kullanımı pek yararlı değildir. EDX analizinin SEM görüntüsü alımı ile aynı anda gerçekleştirilebilir olması ve numuneyi herhangi bir yöntemle çözündürmeden analizinin yapılması dolayısıyla çözündürme sırasında gelebilecek safsızlık veya hata olasılığı bulunmaması EDX' in önemli avantajlarıdır [34,35,36].

Bu çalışmada SEM ve EDX analizlerinden daha hassas sonuçlar elde etmek için filmler elektron mikroskobuna konulmadan önce AGAR Sputter Coater ile 0.1 milibara kadar vakumlandı. Daha sonra SEM görüntüsünün veya EDX analizinin alınacağı yüzey iletkenliğini arttıran altın ile kaplandı. Son olarak filmler Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss Supra 50 Vp model Taramalı Elektron Mikroskobuna yerleştirildi. EDX analizi, elektron mikroskobuna bağlı bulunan Oxford Instruments markalı EDX aygıtı ile filmlerin arka yüzeyinden yapıldı. EDX analizi yapılacak filmlerin ön yüzü bant ile kaplı olduğu için iletkenlik, karbon bandı yardımıyla sağlandı.

### **3.4 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)**

Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)' in çalışma prensibi elektromanyetik indüksiyon olayına dayanır. Örnek, şiddeti değişmeyen bir manyetik alan içinde titreşim yaptığı zaman, Faraday indüksiyon yasasına göre algılayıcı (pick-up) bobininde, manyetizasyonu ile orantılı olan bir voltaj indükler. Faraday indüksiyon yasası  $\epsilon$  'nın büyüklüğünün bobin içindeki manyetik akının zamanla değişim hızı ile orantılı olduğunu ifade eder ( $\epsilon = - d\phi/dt$ ). Burada  $\epsilon$ ,  $\epsilon$  'yı ve  $\phi$ , örnekle bobini birleştiren manyetik akıyı belirtmektedir. İndüklenmiş  $\epsilon$  ölçülebilir ve örneğin manyetizasyonu ile orantılıdır. VSM sisteminde kullanılan cihazda indüklenen voltaj, örneğin manyetik momenti ile orantılı olacak şekilde düzenlenmiştir. Bu şekilde örneğin manyetizasyonunu bulmak mümkündür. VSM ile manyetik ölçümlerde ölçüme başlanmadan önce boyutları ve doyum manyetizasyonu bilinen bir standart örnek kullanılarak sistem tam manyetizasyon değerlerini verecek şekilde kalibre edilebilir. [37].





**Şekil 3.8** Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)'in şematik diyagramı [5]

Bu çalışmada, 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ihtiva eden çözeltilerden DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli altında üretilen 6  $\mu\text{m}$  kalınlıklı FeCu filminin VSM ölçümü gerçekleştirildi. Ölçümler manyetik alanın film yüzeyine paralel uygulanması ve +10 kOe'ten -10 kOe'e kadar taranması, daha sonra 10 kOe 'e geri getirilmesiyle yapıldı. Tamamlanan manyetizasyon ilmeği, manyetik momente (m) karşı, manyetik alan (H) şeklinde alındı. Manyetik ölçüm, duyarlılığı 0.5  $\mu\text{emu}$  olan ADE Technologies EV9 Model VSM ile gerçekleştirildi.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular tartışılacaktır. İlk olarak kullanılan elektrolitlerin elektrokimyasal olarak incelenmesi ile üretim için uygun potansiyelin belirlenmesinde kullanılan CV eğrileri elde edilmiş ve uygun potansiyel aralıkları tahmin edilmiştir. Elektrodepozisyon tekniği ile hazırlanan filmlerin özelliklerinin, depozisyon potansiyeli, çözelti konsantrasyonu, çözelti pH' ı, çözelti sıcaklığı, katkı maddeleri, alttabaka, film kalınlığı ve kristal yönelimi gibi çok çeşitli parametrelere bağlı olarak değişebildiği daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Buradan yola çıkarak farklı depozisyon potansiyeli, kalınlık, çözelti pH' ı ve konsantrasyonlarda FeCu filmleri üretildi ve filmlerin büyüme mekanizmalarını incelemek için film depozisyonu sırasında bilgisayar ortamına kaydedilen akım – zaman geçişlerine bakıldı. Farklı konsantrasyonlarda FeCu filmleri üretilirken çözültideki Fe konsantrasyonu sabit tutularak Cu konsantrasyonu değiştirildi ve Cu kullanılmadan hazırlanan çözültiden Fe filmi üretildi. Daha sonra üretilen bu filmlerin kimyasal, yapısal ve manyetik analizleri yapıldı. Yüzey morfolojik görüntüleri incelendi.

Elektrodepozisyon tekniği kullanılarak Fe ve alaşımlarını üretirken dikkat edilmesi gereken bazı önemli hususlar vardır. Bu hususlar elektrodepozisyon yöntemiyle demir ve demir alaşımları üretilmesine dezavantaj olarak yansımaktadır. Demir ve demir alaşımlarının çoğu demir (II) iyonlarını içeren asidik çözültülerden depozit edilir. Bu dezavantajlardan en önemlisi demir (II) iyonları ile hazırlanan ve içerisinde yüksek miktarda demir (II) iyonları içeren bir çözültinin zamanla tepkimeye girerek çözültideki bir miktar demir (II) iyonlarının demir (III) iyonlarına dönüşmesi ve içeriğinde bulunan demir (II) iyonlarının miktarının azalmasıdır. Bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü çözültideki demir (III) iyonlarının gereğinden fazla olması katot'un verimli bir şekilde çalışmasını engellemekte ve kırılmalı, bozuk, zarar görmüş, istenmeyen özelliklere sahip depozitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle eğer çözültiye bu çökmeyi engelleyecek (tartarik asit v.s.) herhangi bir katkı

maddesi katılmamışsa, hazırlanan çözeltiyi uzun bir süre sonra tekrar kullanmak oldukça zordur. Bu durumda her deneme için çözeltiler yeniden hazırlanmak zorundadır. Çözeltilerin tekrar hazırlanması ise hem maddi kayıplara hem de zaman kayıplarına neden olmaktadır. FeCu filmleri üretilirken karşılaşılan bir diğer zorluk; demir ve bakırın standart elektrot potansiyellerinin birbirlerinden uzak değerlerde olmasından dolayı, bu iki metalin birlikte depozisyonunun oldukça güç olmasıdır. Cu Fe'e göre daha düşük potansiyelerde birikmeye başladığından dolayı Fe'in depozisyonu için gereken minimum potansiyel uygulandığında bile Cu'nun uygulanan yüksek potansiyelden dolayı düzensiz ve aşırı birikmesi gözlenir. Bu durum kaliteli filmlerin oluşmamasına neden olur. Demir ve bakırın istenilen durumlara uygun, birlikte depozisyonunu sağlamanın bir yolu çözeltideki bakır derişimini demir derişimine göre oldukça az tutmaktır. Buna paralel olarak hazırlanan çözeltide demir konsantrasyonunun yüksek olması, Fe'in çeşitli sebeplerden dolayı oksitlenme özelliğiyle birleşince, çözeltilerin temas ettiği aletlerde kalıcı veya zor temizlenen kirliliğe neden olmaktadır. Üretilen filmlerde ise, demirin ağırlıkça yüzdesinin yüksek değerlerde olması, filmin yüzeyinin koyu renkte olmasına, oksitlenmesine ve dolayısıyla filmlerin karakterizasyonları sırasında parlaklık veya saflık gerektiren bazı analiz tekniklerinden düzgün bir sonuç alınamamasına neden olmaktadır [11,21,27].

FeCu filmlerinin üretimi için ilk olarak elektrolit'in uygun konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için farklı konsantrasyonlarda Fe ve Cu içeren çözeltiler hazırlandı ve aynı koşullarda film üretim denemeleri yapıldı.

**Tablo 4.1** Farklı konsantrasyonlarda madde bulunduran çözeltilerin bileşenleri

Çözelti	Demir Sülfat (M) FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Bakır Sülfat (M) CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Borik Asit (M) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
1	0.5	0.1	0.3
2	0.5	0.01	0.1
3	0.7	0.01	0.1
4	1.0	0.01	0.1
5	0.2	0.002	0.1
6	0.02	0.01	0.3

Yapılan denemeler sonucunda üretim için Tablo 4.1’ de verilen Çözelti 4’ün en uygun çözelti olduğuna karar verildi. Bu aşamadan sonra Çözelti 4’ün CV eğrisinden de yararlanılarak depozisyon için uygun potansiyel aralığı belirlenmeye çalışıldı.

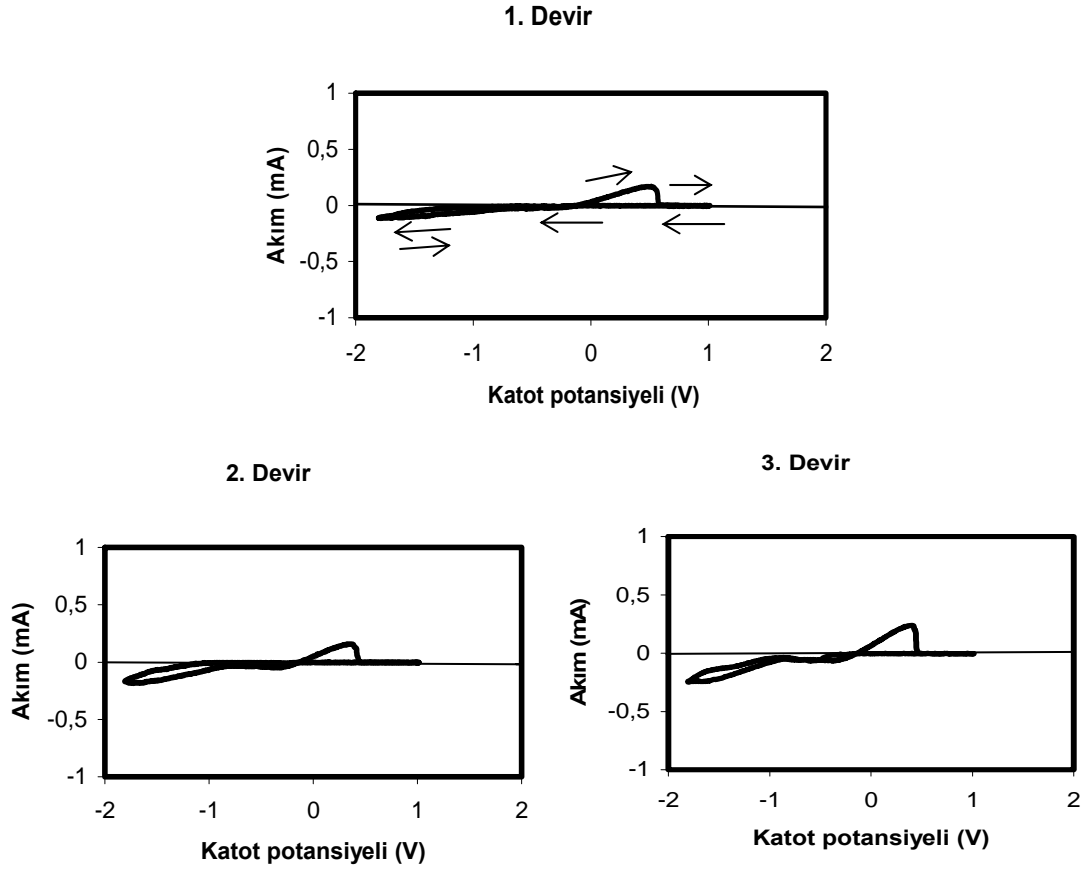
#### **4.1 Elektrolitlerin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi ve Karakterizasyonları**

Karakterize edilecek FeCu filmlerinin üretileceği çözeltilerin hakkında bilgi edinebilmek amacıyla seri üretimden önce ve sonra dönüşümlü - voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyon yapıldı. Depozisyon sırasında alınan akım – zaman grafikleri incelenerek filmlerin büyüme mekanizmaları araştırıldı.

Hazırlanan demir - bakır çözeltisinin CV eğrisinin daha iyi karakterize edilebilmesi için FeCu filmlerinin üretimde kullanılan çözeltilerle aynı miktarda ancak demir ve bakırı ayrı ayrı bulunduran iki çözeltinin CV eğrileri alındı. Çözeltiye katılan borik asit’in oluşan depozisyon akımına katkısını araştırmak için ise sadece borik asit içeren bir çözeltinin CV eğrisi alındı. Elde edilen CV eğrilerinden depozisyonun başlama potansiyeli ve biriken maddelerin geri çözünme potansiyelleri tahmin edildi.

Şekil 4.1’ de 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden çözeltinin CV eğrisinin ilk üç devri gösterilmiştir. CV grafiğinde de görüldüğü gibi taramaya DKE’ye göre + 1 V değerinden başlanmış, katodik yönde tarama yapılarak -1.8V’de tarama yönü ters çevrilmiştir ve başlangıç potansiyeline kadar anodik yönde tarama sürdürülmüştür. Katodik yönde tarama esnasında DKE’ ye göre +1 V’ den yaklaşık -0.2 V değerine kadar herhangi bir akım’ın oluşmadığı görülmüştür. -0.2 V civarından sonra katodik tarama boyunca az da olsa elektrotlar arasında akım’ın oluştuğu söylenebilir. Bu da çözelti içinde ki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının indirgenmesine karşılık gelir. Tarama yönü ters çevrildiğinde CV grafiği hemen hemen aynı yolu izlemekle beraber DKE’ ye göre +0.2 V civarında oluşan pik  $\text{Cu}^+$  in geri çözünmesine karşılık gelmektedir. Oluşan

akımların çok küçük olmasının nedeni çözeltiliye katılan Cu' ın çok az miktarda olmasıdır. Dolayısıyla ikinci ve üçüncü devirlerde Cu konsantrasyonunun azalmasından dolayı oluşması gereken pik şiddetlerindeki azalmanın gözlenmesi oldukça zorlaşmıştır [2].

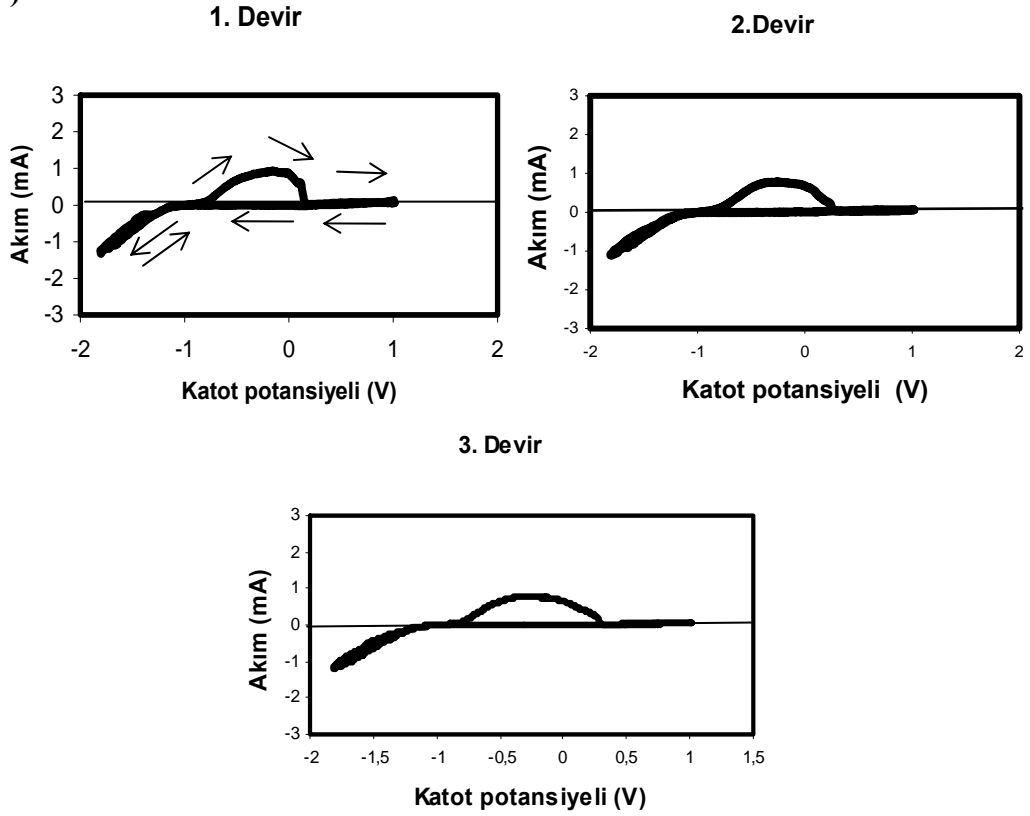


**Şekil 4.1** pH = 4.43 değerine sahip 18.8 °C sıcaklığında, 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ihtiva eden çözeltinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri

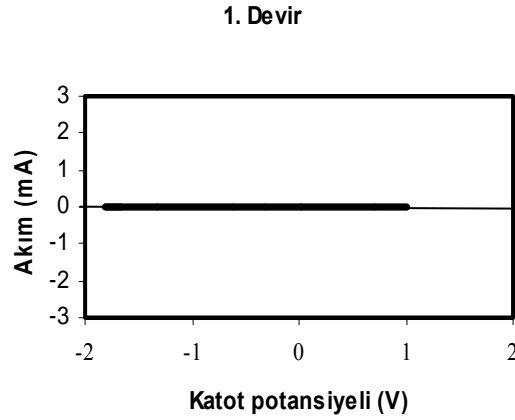
Şekil 4.2 (a)' da 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile hazırlanan çözeltinin CV eğrisinin ilk üç devri, ( b )' de ise sadece borik asit içeren çözeltinin CV eğrisinin ilk devri gösterilmiştir. Şekil 4.2 a )' da ki CV eğrileri için de Cu için alınan başlangıç (+1 V ) ve bitiş potansiyelleri (- 1.8 V ) uygulandı. Fe'in CV eğrileri incelendiğinde katodik yönde taramada yaklaşık -1.2 V civarına kadar herhangi bir akım gözlenmezken -1.2 V civarından sonra akımın, artan voltaj ile hızlı bir şekilde arttığı gözlenir. Bu artış çözeltideki Fe iyonlarının depozisyonuna karşılık gelmektedir. Anodik yönde taramaya geçildiğinde akım yaklaşık -0.8 V civarına

kadar aynı potansiyel bağımlılığını sürdürmektedir. Bu noktadan sonra anodik yönde taramaya devam edildiğinde akım yönü ters dönerek üstteki büyük piki oluşturmakta bu da depozit edilen numunenin geri çözünmesine karşılık gelmektedir. Şekil 4.2 b)' de ise değişen potansiyel ile çözelti içerisinde herhangi bir akım oluşmadığı, dolayısıyla Şekil 4.2 a)' da ki akıma katkıda bulunmadığı anlaşılmıştır.

a )

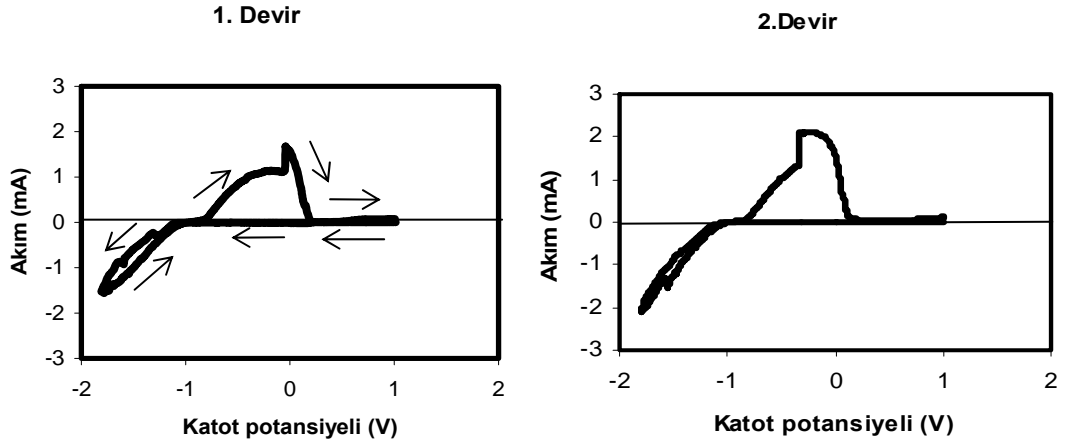


b )

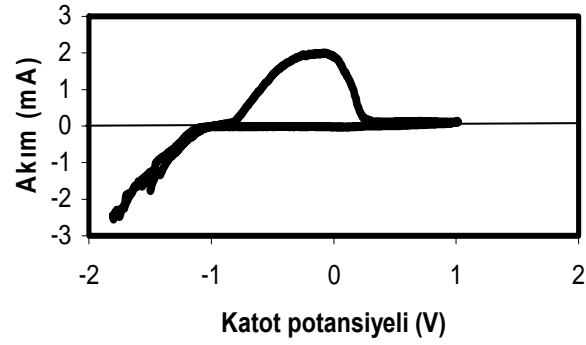


Şekil 4.2 a ) pH = 2.99 değerine sahip 20 °C sıcaklığında, 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ve 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ihtiva eden çözeltinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri  
b ) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisinin ilk devrini içeren CV eğrisi

Şekil 4.3, 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden çözeltinin üretimden önce (yüksek pH'a sahip iken), Şekil 4.4 ise üretim tamamlandıktan sonra (düşük pH'a sahip iken) alınan CV eğrilerinin ilk üç devrini göstermektedir. Bu çözeltide demir ile bakırın birlikte depozisyonunda alınan CV eğrileri, Cu'nun konsantrasyonunun Fe'in konsantrasyonundan oldukça az olmasından dolayı, Şekil 4.2 a) da ki CV eğrilerinden pek farklı değildir. Bu çözeltideki Cu iyonlarının CV eğrilerindeki akıma sağladığı katkının oldukça az olduğu, Şekil 4.1 deki CV eğrilerinde görülmektedir. Bunlara ek olarak farklı konsantrasyonlarda üretim için oluşturulan 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.02 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  içeren çözeltinin CV eğrisinde akıma sağladığı katkı da pek fazla dikkate değer olmayacaktır. Üretimden sonra alınan (düşük pH) CV eğrilerinde ise üretime başlamadan önce alınan (yüksek pH) CV eğrilerine nazaran küçük değişiklikler mevcuttur. Bu değişikliklerin en önemlisi her bir devirde akımın ulaşabildiği en yüksek değerlerde meydana gelen azalmadır. Grafiklerdeki pik şiddetlerine karşılık gelen bu değerlerin azalmasının nedeni, üretim sonunda çözeltide meydana gelen dikkate değer bir iyon azalması olabilir.

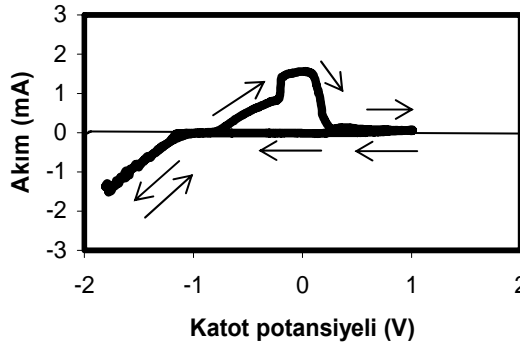


### 3. Devir

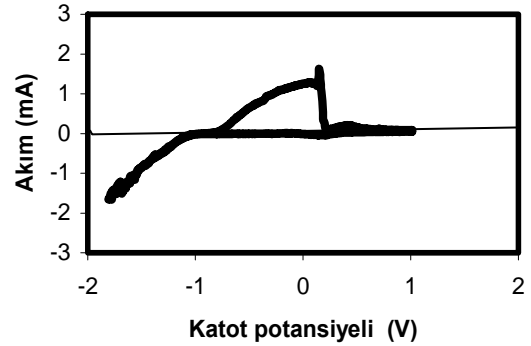


Şekil 4.3 pH = 3.17 değerine sahip 26.5 °C sıcaklığında, 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ihtiva eden demir-bakır çözeltisinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri

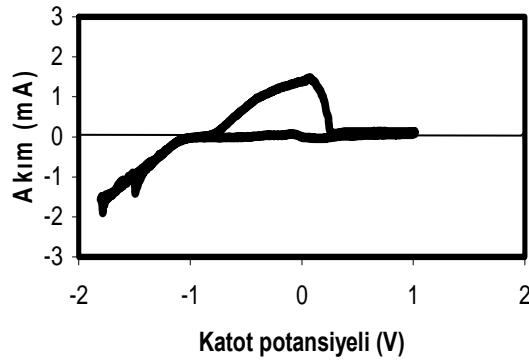
### 1.Devir



### 2.Devir



### 3. Devir



Şekil 4.4 pH = 2.29 değerine sahip 20.7 °C sıcaklığında, 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ihtiva eden demir-bakır çözeltisinin ilk üç devrini içeren CV eğrileri

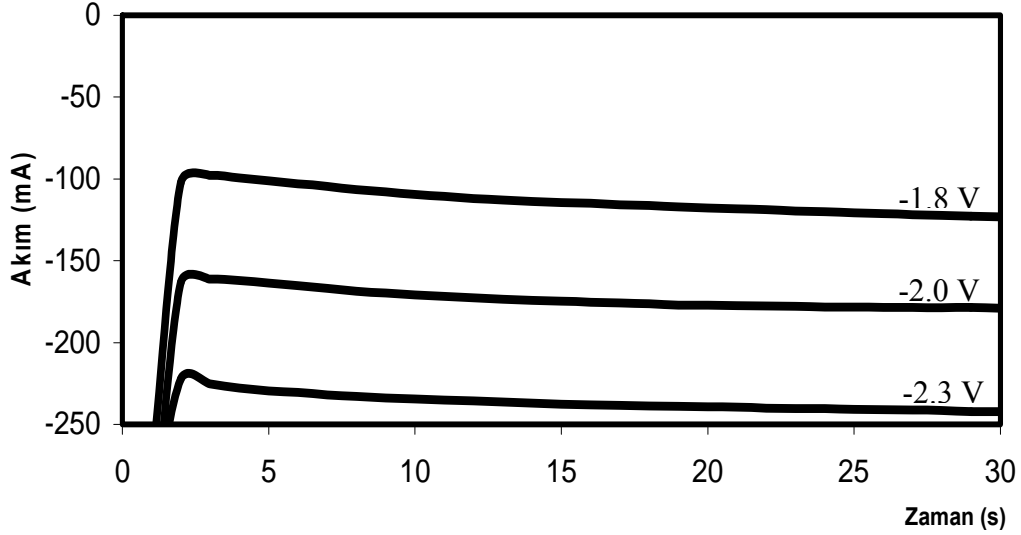


Elde edilen CV eğrilerinden yararlanarak FeCu filmlerinin depozisyonu için en uygun potansiyel aralıkları tayin edildi. Aynı çözelti içinde bulunan Fe ve Cu iyonlarından, Cu, Fe'e göre daha soy metal olduğu için Fe'in indirgenmesi için gereken potansiyel değerlerinde Cu'nun da depozisyonu gerçekleşir. Bu yüzden FeCu filmleri üretmek amacıyla kullanılan potansiyel Fe'in indirgenmesi için gereken potansiyel değerlerinden daha küçük seçilmemiştir. Eğer uyguladığımız potansiyel sadece Cu'nun indirgenmesine yetecek kadar az ise Fe ve Cu'nun birlikte depozisyonu gözlenmez. CV eğrilerinden de anlaşılacağı gibi depozisyon için gereken minimum potansiyel değeri DKE' ye göre -1.2 V civarındadır. Bu değer katoda en yakın bölge içindeki iyonların birikmeye başladığı değerdir. Daha uzakta olan iyonların katoda yaklaşım bir düzen içinde birikmesi ve bir kristal yapı oluşturması için -1.2 V' den daha büyük depozisyon potansiyeli uygulanmalıdır. Filmler üretildikten sonra dış görünüş, parlaklık, kırılma v.s. gibi özelliklere de bakarak kaliteli filmler için en uygun potansiyel değerleri seçildi.

Depozisyon esnasında filmlerin özelliklerini ve üretim mekanizmalarını inceleyebilmek amacıyla akımı, zamanın fonksiyonu olarak kaydeden bir bilgisayar programı kullanıldı. Akım - zaman geçişleri filmlerin düzgün bir şekilde depozisyon olup olmadıklarının göstergesidir. Elektrodepozisyon sisteminde düzgün bir kristal yapı oluşturmak için elektrolit içindeki iyonların birbirleriyle uyum içinde katoda toplanmaları gerekir. Bu olay ise depozisyon boyunca kaydedilen akım – zaman geçişlerinde belirli bir zamandan sonra değişmeyen bir akım oluşturur. Yani çözelti içinde iyonlar uygulanan potansiyel sayesinde düzgün bir şekilde birikmektedirler. Bu çalışmada akım – zaman geçişlerinin hepsinde otuz saniyelik kısımlar gösterilecektir.

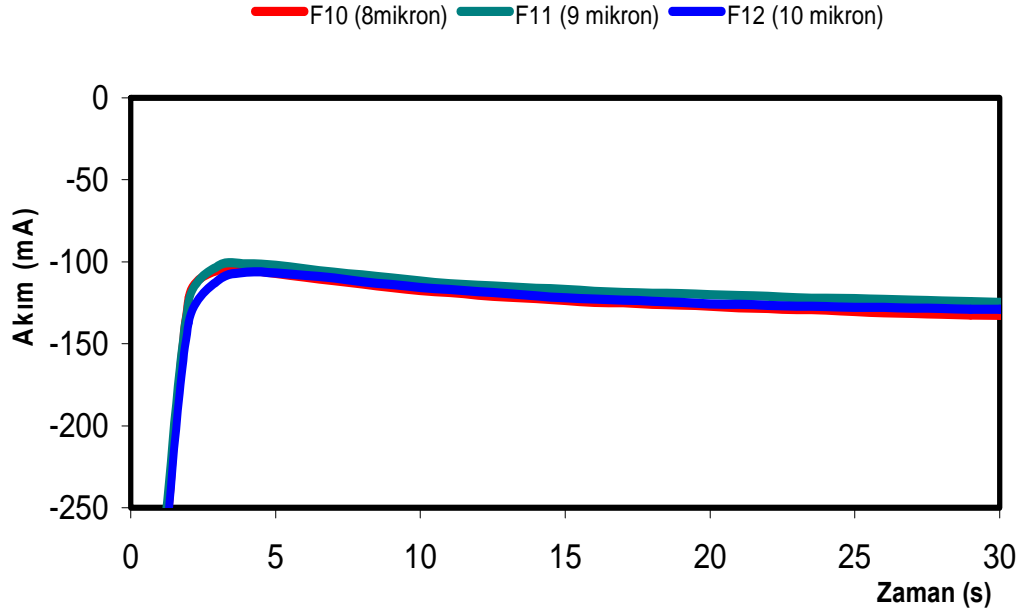
Şekil 4.5, DKE' ye göre -2.3 V, -2.0 V, -1.8 V depozisyon potansiyellerinde 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ihtiva eden çözülden büyütülen 6 µm kalınlıklı FeCu filmlerinin akım – zaman grafiklerini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi her üretim potansiyelinde çok küçük bir zaman dilimi için akım hızla değişmekte daha sonra bir değerde yaklaşık sabit kalmaktadır. Akım – zaman geçişlerinde akımın hızla değiştiği zaman aralığı çok küçük olduğu için bu durum göz ardı edilebilir. Ancak başka bir film üretmek için uygulanan potansiyeli

arttırdığımızda uygulanan potansiyel ile devreyi tamamlayacak akım doğru orantılı olacak şekilde değiştiğinden akımda artacaktır. Bu durum Şekil 4.5'te açıkça görülmektedir.



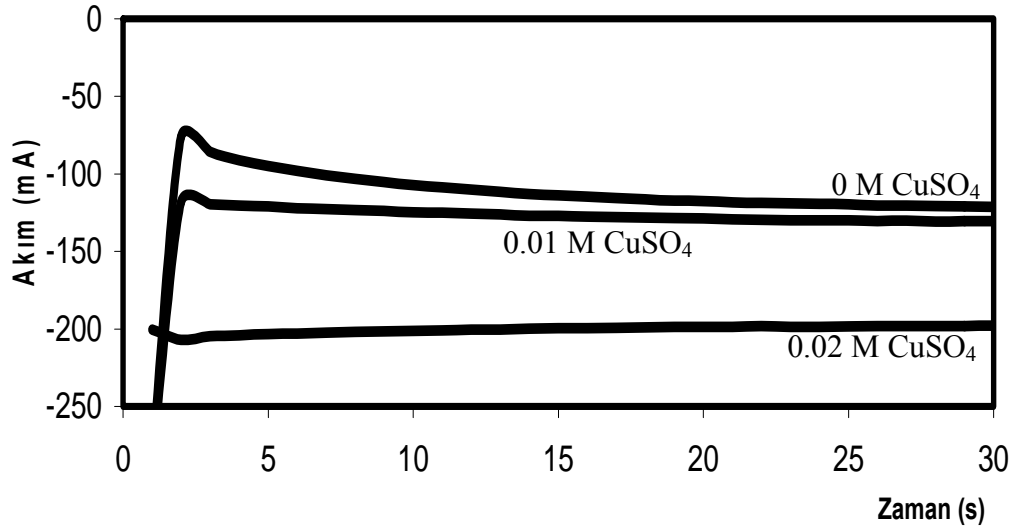
**Şekil 4.5** DKE' ye göre -2.3 V, -2.0 V, -1.8 V depoziyon potansiyellerinde 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden çözeltilerden büyütülen 6  $\mu\text{m}$  kalınlıklı FeCu filmlerinin akım – zaman geçişleri

Şekil 4.6'da, 8  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  kalınlıklarında DKE' ye göre -1.8 V' de, 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden çözeltilerden büyütülen farklı kalınlıklardaki üç filmin akım – zaman geçişleri gösterilmiştir. Elektrodepozisyon işleminde farklı kalınlıklarda film büyütme, depoziyonun gerçekleştiği zaman ile ilgilidir. Bu filmlerde üretim potansiyeli hemen hemen sabit kaldığı için film kalınlığının değişmesi devreden geçen akımın şiddetini pek fazla etkilemez. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi farklı kalınlıklarda üretilen filmlerin akım - zaman geçişleri birbirlerine oldukça yakındır.



**Şekil 4.6** 8, 9, 10  $\mu\text{m}$  kalınlıklarında DKE' ye göre  $-1.8\text{ V}$ ' de,  $1\text{ M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.1\text{ M H}_3\text{BO}_3$  ve  $0.01\text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden çözeltilerden büyütülen farklı kalınlıklardaki üç filmin akım – zaman geçişleri

Farklı bakır derişimleri içeren çözeltilerden üretilen filmlerin akım – zaman geçişleri incelendiğinde ise devreden geçen akımın çözeltideki Cu konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bunun en önemli nedeni, çözeltideki iyon sayısının artarak bu iyonların depozisyona katılmalarıdır. Ayrıca bakır içermeyen çözeltiler ile bakır içeren çözeltilerin akım – zaman geçişleri kendi aralarında incelendiğinde bakır içermeyen çözeltilerin CV eğrisinin hemen başlangıçta bir pik yaptığı ve bu pik şiddetinin bakır konsantrasyonu arttıkça azaldığı, ayrıca bakır içerenlerin daha kararlı akımlar oluşturduğu açıkça gözlenmektedir. Bakır içeren ve içermeyen çözeltilerin akım – zaman geçişleri arasındaki bu farklılıklar filmlerin üretim aşamalarının farklı olduğunu ispatlar.



**Şekil 4.7** 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> konsantrasyonları sabit kalmak koşulu ile sırasıyla 0 M, 0.01 M, 0.02 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O içeren üç farklı çözeltinin akım - zaman geçişleri.

Bu çalışmada, gösterilen tüm akım – zaman geçişlerinin bir sonucu olarak, belli bir zamandan sonra akımın kararlı bir şekilde sahip olduğu şiddeti hemen hemen koruması filmlerin istenilen şekilde düzgün depozisyonunun gerçekleştiğinin ispatıdır. Bunun yanı sıra farklı filmler için farklı grafiklerin elde edilmesi, filmlerin farklı büyüme mekanizmalarına sahip olduğunun göstergesidir.

#### 4.2 FeCu Filmlerinin Üretiminde İzlenen Yol ve Filmlerin Elde Edilmesi

Elde edilen CV eğrileri incelendikten sonra bu CV eğrilerinden çıkan sonuçlar göz önünde bulundurularak bazı denemeler yapıldı. Bunun için DKE' ye göre - 0.7 V ile -2.5 V arasında değerler seçildi. Uygulanan potansiyeller ve oluşan filmlerin özellikleri Tablo 4.2' de belirtilmiştir.

**Tablo 4.2** Aynı çözelti kullanılarak film büyütmede uygun potansiyelin belirlenmesi için uygulanan potansiyeller ve oluşturulan filmlerin özellikleri

Çözelti	Depozisyon Potansiyeli ( V )	Özellik
4	-0.7	Turuncu renkte, aşırı ince bir tabaka şeklinde birikme meydana geldi. Film yapısından oldukça uzak ve alttabakadan çıkarılmadı.
4	-1.8	-0.7 V ile yapılan üretime göre daha sert, daha yoğun ve film yapısına daha fazla benzeyen ancak kırılabilir yapıya sahip bir depozisyon oldu.
4	-2.5	-1.8 V ile üretilen filmin özelliklerine yakın bir depozisyon oldu. Film yapısını korumaya devam etti.

Uygun potansiyel aralığını tayin etmek için yapılan denemelerde DKE' ye göre -0.7 V uygulandığında, bu değer Fe'in katotta birikmesi için gereken potansiyelden daha küçük olmasından dolayı, -1.8 V ve -2.5 V' de üretilen filmlere göre kalitesiz depozisyonun olduğu gözlemlendi. Yapılan diğer denemelerden FeCu filmlerinin üretimi için çalışılacak uygun potansiyel aralığının -1.8 V ile -2.5 V arasında olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 4.3, bu potansiyel aralığında farklı depozisyon potansiyellerinde pH = 2.97 olan tek bir çözeltiden üretilen 6 µm kalınlığındaki filmlerin özelliklerini göstermektedir. İlk olarak uygulanan depozisyon potansiyeli değiştirilirken diğer parametreler sabit tutuldu. Bu arada çözeltinin başlangıçtaki pH değerinin giderek azalması beklendi. Çözelti pH değeri yeteri kadar düştüğünde FeCu üretimi için en uygun görülen potansiyel olan -1.8 V ve en uygun kalınlık 6 µm'lik filmler tekrar üretildiler. Bu işlemin yapılmasının amacı, üretilen filmlerin özellikleri üzerinde pH etkisini incelemektir. Filmlerin özellikleri üzerinde kalınlığın etkisini incelemek için -1.8 V' de farklı kalınlıklarda filmler üretilip istenilen pH değerine erişildiğinde 6 µm

kalınlıklı filmler tekrar üretildiler. Böylelikle en uygun şartlarda farklı potansiyel, kalınlık, pH değerlerine göre FeCu filmleri üretilmiş oldu.

**Tablo 4.3** Uygun potansiyel aralığında farklı depozisyon potansiyellerinde aynı çözeltiden üretilen 6 µm kalınlığındaki filmlerin özellikleri

Çözelti	Depozisyon Potansiyeli (V)	Özellik
4	-2.5	Üst ve kenarlar yeşil-sarı karışımı, ortalar koyu gri-siyah karışımı, yeşil-sarı karışımı olan yerler oldukça yumuşak ve film yapısından uzak, film kırılğan yapıya sahip
4	-2.3	-2.5 V ile üretilen filmlerde bulunan yeşil-sarı karışımı olan yerler azaldı, koyu gri-siyah karışımı olan yerler arttı ve film yapısına daha fazla benzedi. Ayrıca filmin arka yüzeyinin ortalarında hafif karartılar var. Film kırılğan yapıya sahip
4	-2.0	-2.3 V ile üretilen filmde ki özellikler mevcut. Ancak bu filmin arka yüzeyinde herhangi bir karartı yok. Film kırılğan yapıya sahip
4	-1.8	-2.5 V, -2.3 V, -2.0 V ile üretilen Filmlerin üst kısmında bulunan yeşil-sarı karışımı olan bölgeler tamamen kayboldu ve arka kısımda karartı yok.

Filmler üzerindeki konsantrasyon etkisini incelemek için Tablo 4.1’de ki Çözelti 4’te bulunan Fe konsantrasyonu sabit tutularak Cu konsantrasyonu değiştirildi ve Çözelti 4’e alternatif elektrolitler üretildi. Her bir elektrolitin elektrokimyasal analizi için üretimden önce CV eğrileri alındı. Oluşturulan bu çözeltilerin içerikleri Tablo 4.4’te verilmektedir. Hazırlanan farklı çözeltilerden DKE’ ye göre -1.8 V

depozisyon potansiyeli uygulayıp 6 µm kalınlığındaki filmler elde edilerek film özelliklerinin farklı Cu konsantrasyonuna göre değişiminin incelenmesine imkan sağlanmıştır.

**Tablo 4.4** Film özelliklerinin farklı çözelti konsantrasyonuna göre değişiminin incelenmesi için kullanılan elektrolitlerin bileşenleri

<b>Çözelti</b>	<b>Demir Sülfat (M)</b> <b>FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	<b>Bakır Sülfat (M)</b> <b>CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>	<b>Borik Asit (M)</b> <b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>
<b>X</b>	1.0	0	0.1
<b>Y</b>	1.0	0.01	0.1
<b>Z</b>	1.0	0.02	0.1

### 4.3 FeCu Filmlerinin Kimyasal Analizi

Üretilen FeCu filmlerinin kimyasal analizi film bileşiminde yer alan atom cinslerinin, film içerisindeki yüzde olarak bileşenlerini tayin etmek amacıyla yapıldı. Buna göre farklı depozisyon potansiyeli, çözelti konsantrasyonu ve çözelti pH'ı değerlerinde üretilen filmlerin kimyasal bileşimi tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5' te verilmektedir.

Farklı çözelti konsantrasyonunun filmin kimyasal bileşimine etkisini araştırmak için Tablo 4.4' teki X ve Z çözeltilerinden filmler üretildi ve kimyasal analizi yapıldı. Yapılan kimyasal analiz sonucunda, Tablo 4.5' te de görüldüğü gibi X çözeltisinden üretilen filmlerde Cu atomlarına rastlanmazken filmin ağırlık olarak yaklaşık %97.5' lik kısmının Fe atomlarından meydana geldiği bulunmuştur. Filmin yüzde olarak geri kalan kısmının ise depozisyon aşamasından sonra gerçekleştirilen kurutma veya saklama koşullarında film bileşimine katılan safsızlıklara ait olduğu bulunmuştur. Z çözeltisinden üretilen filmin kimyasal analizi sonucunda, saf Fe filminin kimyasal analizine göre, safsızlık oranının yaklaşık aynı kaldığı ve Fe atomlarının yüzdesinde yaklaşık %10'a varan bir azalmanın meydana geldiği, buna

paralel olarak Fe atomlarının yüzdesindeki düşüş kadar Cu atomlarının film bileşimine katıldığı görülmektedir.

Y çözeltisinden aynı şartlarda DKE' ye göre -2.5 V ve -1.8 V üretim potansiyeli uygulayarak depozit edilen filmlerde bakır ve demir atomlarının ağırlık olarak yüzde oranları incelendiğinde, üretim potansiyelini değiştirdikçe film bileşimindeki Fe ve Cu yüzdelерinin önemli ölçüde değişmediği bulunmuştur. Buna göre filmlerin ağırlık olarak yaklaşık % 2.5 lik kısmı Cu atomlarından meydana gelmektedir.

pH = 2.64 ve pH = 2.24 değerlerine sahip çözeltilerden üretilen iki ayrı filmin kimyasal analizi incelendiğinde çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması yani pH' ın düşmesiyle birlikte film bileşimindeki Cu atomlarının yüzdesinde bir artış, buna paralel olarak ise Fe atomlarının yüzdesinde bir düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni çözeltide artan hidrojen iyonlarının depozite katılmasıyla, depozit edilen maddenin kimyasal bileşiminde değişmelere sebep olmasıdır.

**Tablo 4.5** EDX spektroskopisi sonuç tablosu

Element		Farklı Çözelti Konsantrasyonu		Farklı Depozisyon Potansiyeli		Farklı Çözelti pH'ı	
		0 M Cu	0.02M Cu	-2.5 V	-1.8 V	pH =2.64	pH = 2.24
Fe(%)	Ağırlık	97.5	86.7	93.1	97.7	97.7	91.6
	Atomik	91.7	80	84	97.9	97.9	83
Cu(%)	Ağırlık	---	9.5	2.5	2.35	2.35	4.1
	Atomik	---	7.7	2	2.1	2.1	3.2

#### 4.4 FeCu Filmlerinin Yapısal Analizi

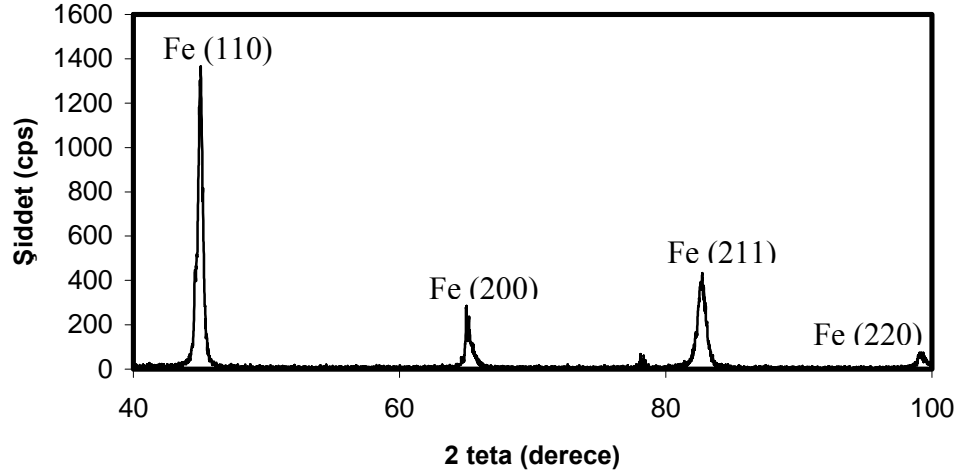
Üretilen FeCu filmlerinin yapısal analizi, çözelti konsantrasyonu, depozisyon potansiyeli, film kalınlığı ve çözelti pH' ı gibi parametrelerin filmlerin kristal yapısı



üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla yapıldı. XRD desenlerinden çıkan sonuçlar Tablo 4.6, 4.7, 4.8' de verilmektedir.

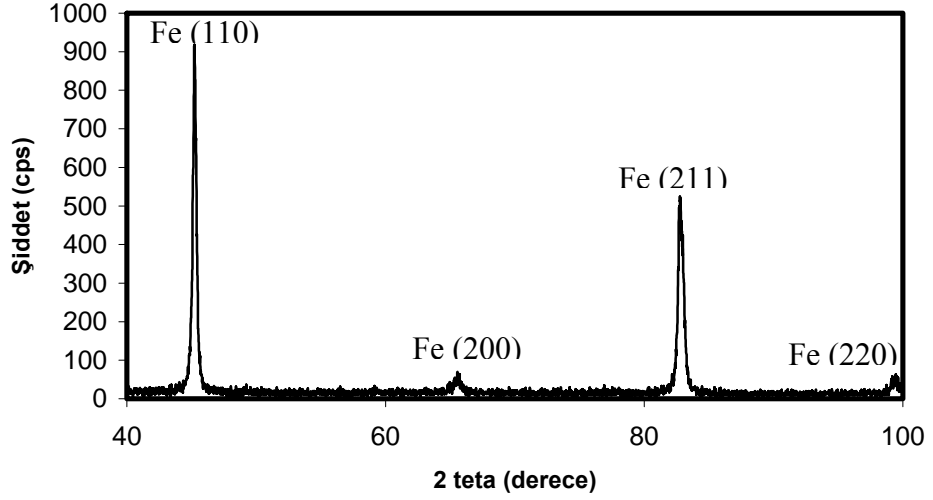
Farklı çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen filmlerin yapısal analizi  $2\theta$ 'nın  $40^\circ$  ile  $100^\circ$  arasında değiştirilmesi ile XRD yöntemi kullanılarak tayin edildi. Oluşan kırınım desenleri bilgisayar yardımıyla kaydedildi. Örnek olarak, Tablo 4.4' te verilen X, Y, Z çözeltileri kullanılarak üretilmiş F153, F161, F17 filmleri alınmıştır.

şekil 4.8, X çözeltisinden üretilen F153 filminin XRD desenidir. şekil 4.8' den görüldüğü gibi oluşan kırınım desenindeki pikler bcc yapının üç karakteristik pikidir. Bu pikler, şiddetlerine göre sırasıyla,  $45.020^\circ$ ,  $82.600^\circ$ ,  $65.038^\circ$ 'lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir. Kırınım deseninde bu piklerin oluşması yapının bcc fazında büyümüş Fe olduğunu açıkça göstermektedir. Bu kırınım deseninde en şiddetli iki pik (110) ve (211) pikleridir. Bu piklerin integre şiddetleri oranlanırsa  $I_{110} / I_{211} = 2.32$  bulunur. Bu değer tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan dolayı üretilen Fe filmi için ağırlıklı olarak (211) yöneliminde olduğu söylenebilir. Bu kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20120 \pm 0.00008)$  nm,  $(0.11671 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.14329 \pm 0.00004)$  nm' dir. Ayrıca bu düzlemlerden gelen piklerin açısız konumlarından ve yarı genişliklerinden yararlanarak bu yönelimlere ait tane büyüklükleri (t) Scherrer bağıntısını kullanarak hesaplandı [8]. Bu hesaplama göre ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 23 nm olarak bulundu. Ayrıca bahsedilen kırınım desenindeki en şiddetli üç pikin açısız konumlarını ve miller indislerini kullanarak en küçük kareler yönteminden bcc yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ;  $(0.28654 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



**Şekil 4.8** 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanılarak üretilen Fe filminin XRD deseni ( F153 )

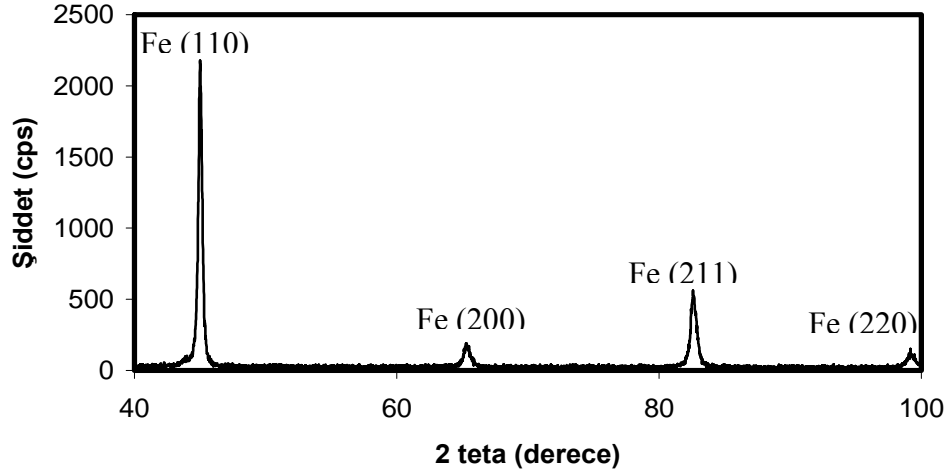
Şekil 4.9, Y çözeltisi kullanılarak üretilen F161 filminin XRD desenini göstermektedir. Oluşan kırınım deseni saf Fe filmde olduğu gibi bcc yapının en şiddetli üç karakteristik pikini açıkça vermektedir. Bu pikler, şiddetlerine göre sırasıyla,  $45.220^\circ$ ,  $82.760^\circ$ ,  $65.580^\circ$ lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir. Oluşan kırınım deseninde bu piklerin varlığı yapının bcc fazında üretilmiş FeCu olduğunu göstermektedir. Genelde fcc yapıda kristallenen bakır atomlarının pikleri bu kırınım deseninde mevcut değildir. Bu durum fcc düzlemlerinden yansımanın az olması yada olmaması ile açıklanabilir. Şekildeki kırınım deseninde en şiddetli iki pik (110) ve (211) pikleridir. Bu pikleri için  $I_{110} / I_{211} = 1.24$ 'dir. Bu tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan üretilen FeCu filminin ağırlıklı olarak (211) yöneliminde olduğu söylenebilir. Kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20036 \pm 0.00008)$  nm,  $(0.11653 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.14224 \pm 0.00004)$  nm' dir. Ayrıca bu düzlemlerin ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 25 nm olarak hesaplanmıştır. Kırınım desenindeki en şiddetli üç pikin açısall konumlarını ve miller indislerini kullanarak en küçük kareler yönteminden bcc yapıdaki Fe için hesaplanan örgü sabiti ise;  $(0.28648 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



**Şekil 4.9** 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 0.01 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni (F 161)

Şekil 4.10, Z çözeltisi kullanılarak üretilen F17 filminin XRD desenini göstermektedir. Çözeltideki Cu miktarının 0.01 M artırılmasıyla üretilen filmin kırınım deseninde yine Cu'nun fcc fazına yönelik yansımalar görülmemektedir. Oluşan pikler, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 da gösterilen kırınım desenlerine oldukça benzemektedir. Şekil 4.8, 4.9, 4.10' da ki kırınım desenleri arasındaki bir fark, farklı filmlerdeki aynı düzlemlerin, birbirlerine göre şiddetlerinin kendi kırınım desenlerindeki diğer piklere göre hesaplanan yüzdelerinin değişmesidir. Şekil 4.10 da gösterilen kırınım deseninde oluşan pikler şiddetlerine göre sırasıyla,  $44.999^\circ$ ,  $82.580^\circ$ ,  $65.300^\circ$ 'lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir. Bu film için yapılan kimyasal analizin sonucunda film bileşiminin ağırlık olarak çok yüksek miktarlarının Fe atomlarına ait olması filmin kristal yapısının bcc olarak şekillenmesini sağlamıştır. Şekildeki kırınım deseninde en şiddetli iki pik Şekil 4.8 ve 4.9'da ki filmlerde olduğu gibi (110) ve (211) pikleridir. Bu pikleri için  $I_{110} / I_{211} = 2.97$ dir. Bu tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan üretilen FeCu filmi ağırlıklı olarak (211) yönelimindedir. Kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20169 \pm 0.00008)\text{nm}$ ,  $(0.11673 \pm 0.00002)\text{ nm}$ ,  $(0.14278 \pm 0.00004)\text{ nm}$  dir. Bu düzlemlerin hesaplanan ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 24

nm dir. Bu kırınım deseninde ise yine en küçük kareler yönteminden bcc yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ;  $(0.28658 \pm 0.00012)$  nm olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.10** 1 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve 0.02 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F17 )

Çözeltideki Cu miktarının 0.02 M'a kadar arttırılmasına rağmen üretilen filmlerin kırınım desenlerinde Cu'nun fcc fazına yönelik piklerin bulunmaması, filmlerde fcc yapının düzlemlerinden meydana gelen kırınımın çok zayıf olduğunun ispatı olabilir. Yani Cu konsantrasyonu 0'dan 0.02 M'a kadar çıkarılan çözeltilerden üretilen Fe ve FeCu filmleri, ağırlıklı olarak  $\alpha$ -Fe'in bcc yapısında kristallenmektedirler. FeCu filmlerinin, film bileşimindeki atomların yüzdelerine göre bcc, fcc veya ikisinin karışımı olan bir yapıda kristallenmeleri daha önce yapılmış olan bazı çalışmalarda da gösterilmiştir [19,20].

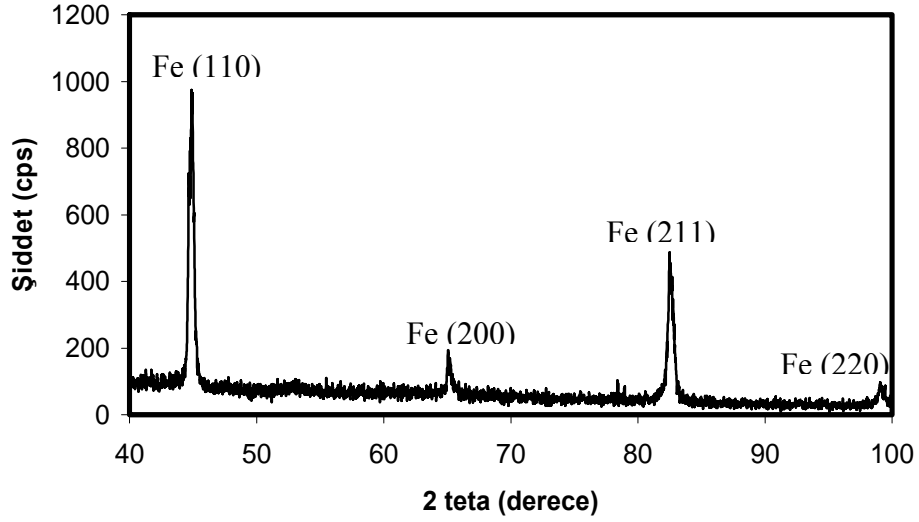
**Tablo 4.6** 6 µm kalınlıklı -1.8 V’de farklı çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen filmlerin XRD sonuçları. Tabloda verilen 2θ difraksiyon açısını, d düzlemler arası uzaklığı, (hkl) miller indislerini, t her düzlem için tane büyüklüğünü, a örgü sabitini göstermektedir.

Pik	F153( 0 M Cu)					F161( 0.01M Cu)				
	2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t (nm)	2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t (nm)
1.	45.02	(110)	0.2012	100	21	45.22	(110)	0.2003	100	29
2.	82.60	(211)	0.1167	29.8	18	82.76	(211)	0.1165	61.4	28
3.	65.03	(200)	0.1432	23.2	31	65.58	(200)	0.1422	4	19
a = 0.28654 nm					a = 0.28648 nm					

F17( 0.02 M Cu)				
2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t (nm)
44.99	(110)	0.2012	100	26
82.58	(211)	0.1167	25.5	25
65.30	(200)	0.1427	7.3	20
a = 0.28658 nm				

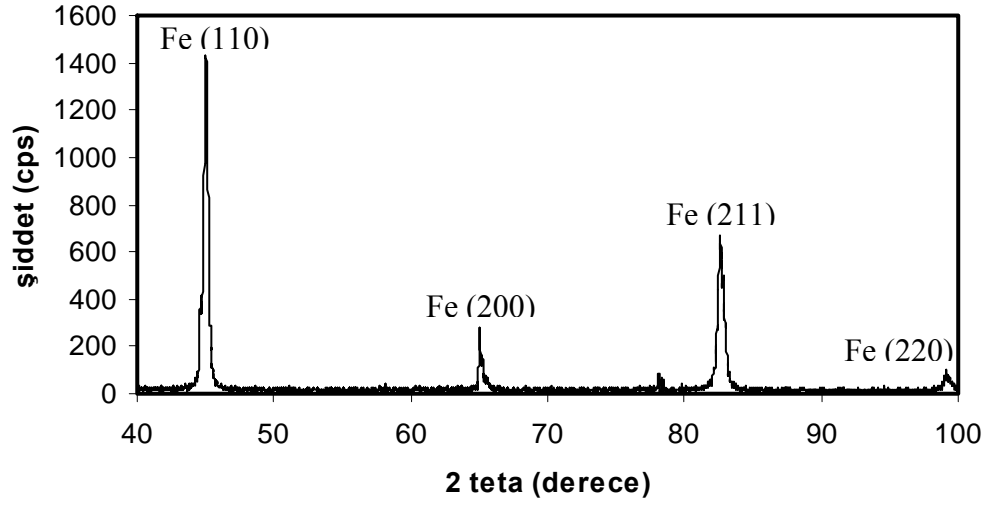
Depozisyon potansiyeli değiştirilerek üretilen F1, F2, F4 filmlerinin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ te verilmiştir. Şekil 4.11, DKE’ ye göre -2.5 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD desenini göstermektedir. Oluşan kırınım desenindeki pikler bcc yapının üç karakteristik pikidir. Bu pikler, şiddetlerine göre sırasıyla, 44.900°, 82.500°, 65.061°’lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir ve bu durum bcc yapıdaki Fe’in kırınım desenleriyle örtüşmektedir. Bu kırınım deseninde de en şiddetli iki pik (110) ve (211) pikleridir. Bu piklerin integre şiddetlerinin oranları  $I_{110} / I_{211} = 1.77$  dir. Bu değer tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe’in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan üretilen FeCu filmi ağırlıklı olarak (211) yönelimindedir denilebilir. Kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20171 \pm 0.00009)$  nm,  $(0.11683 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.14324 \pm 0.00004)$  nm ve ortalama tane büyüklüğü ise yaklaşık 27 nm olarak bulundu. Ayrıca bu kırınım desenindeki en şiddetli üç pikin açılal konumlarını ve

milller indislerini kullanarak en küçük kareler yönteminden bcc yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ;  $(0.28662 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



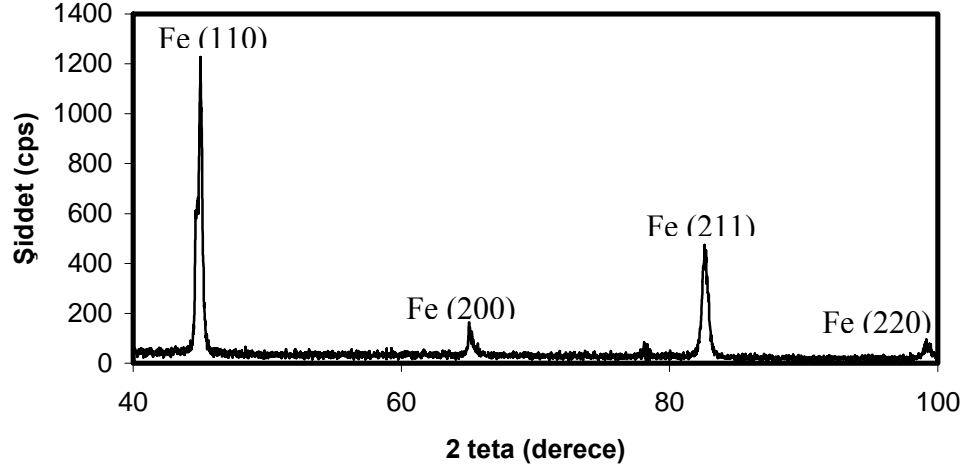
**Şekil 4.11** DKE' ye göre -2.5 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F 1 )

Şekil 4.12, DKE' ye göre -2.3 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD desenini göstermektedir. Bu filmde de -2.5 V' de üretilen filmde olduğu gibi oluşan kırınım desenindeki pikler bcc yapının üç karakteristik pikidir. Bu pikler, şiddetlerine göre sıralandığında,  $45.020^\circ$ ,  $82.600^\circ$ ,  $65.218^\circ$ lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir. Bu kırınım deseninde -2.5 V'de üretilen filmde olduğu gibi en şiddetli iki pik yine (110) ve (211) pikleridir. Bu piklerin integre şiddetlerinin oranları  $I_{110} / I_{211} = 1.62$ 'dir. Bu sayı tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan dolayı üretilen FeCu filmi ağırlıklı olarak (211) yönelimindedir denilebilir. Kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20120 \pm 0.00008)$  nm,  $(0.11671 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.14294 \pm 0.00004)$  nm , bu kırınım deseni için ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 23 nm ve örgü sabiti ise  $(0.28656 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



**Şekil 4.12** DKE' ye göre -2.3 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F 2 )

Şekil 4.13' de DKE' ye göre -1.8 V üretim potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni gösterilmiştir. Bu filmde yine -2.5 V ve -2.3 V' de üretilen filmlerde olduğu gibi oluşan kırınım desenindeki pikler bcc yapının üç karakteristik pikidir ve bu kırınım desenlerinde de fcc fazının piklerine rastlanılmamıştır. En şiddetli üç pik, şiddetlerine göre sıralandığında, sırasıyla  $45.019^\circ$ ,  $82.580^\circ$ ,  $65.061^\circ$  lerde ortaya çıkan (110), (211), (200) pikleridir. Bu kırınım desenlerinde de -2.5 V ve -2.3 V de üretilen filmlerde olduğu gibi en şiddetli iki pik (110) ve (211) pikleridir. Bu piklerin integre şiddetlerinin oranları  $I_{110} / I_{211} = 2$ 'dir. Bu tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçük olduğundan dolayı üretilen FeCu filmi ağırlıklı olarak (211) yönelimindedir denilebilir. Bu kırınım deseninde verilen (110), (211), (200) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20121 \pm 0.00008)$  nm,  $(0.11673 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.14324 \pm 0.00004)$  nm' dir. Kırınım deseni için ortalama tane büyüklüğü ise yaklaşık 29 nm, yine diğer örgü sabitlerinin hesaplandığı yöntem ile bcc yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ;  $(0.28663 \pm 0.00012)$  nm olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.13** DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F 4 )

6  $\mu\text{m}$  kalınlığında aynı çözültiden DKE' ye göre -2.5 V, -2.3 V ve -1.8 V' de üretilen FeCu filmlerinin XRD desenleri incelendiği zaman tüm kırınım desenleri için en şiddetli pikin yaklaşık  $45^\circ$  civarında ortaya çıkan (110) piki olduğu anlaşılır. Bunun yanı sıra yine tüm filmlerde ikinci en şiddetli pik olan (211) piklerinin, kendi kırınım desenlerindeki diğer piklere göre hesaplanan yüzde olarak şiddetlerinin üretim potansiyeli düştükçe azaldığı görülmüştür. Tüm filmlerde üçüncü sıradaki en şiddetli pik olan (200) pikinin şiddetinin yüzdesi ise üretim potansiyeli düştükçe hemen hemen sabit kalmaktadır.

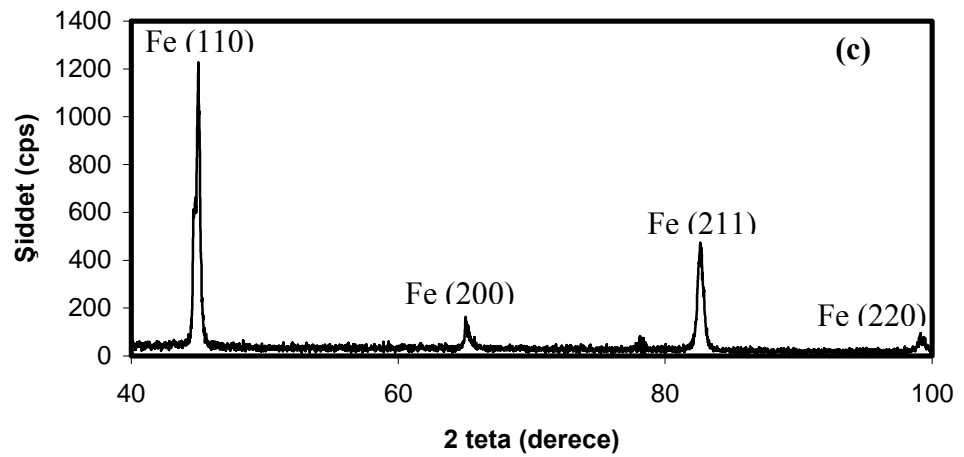
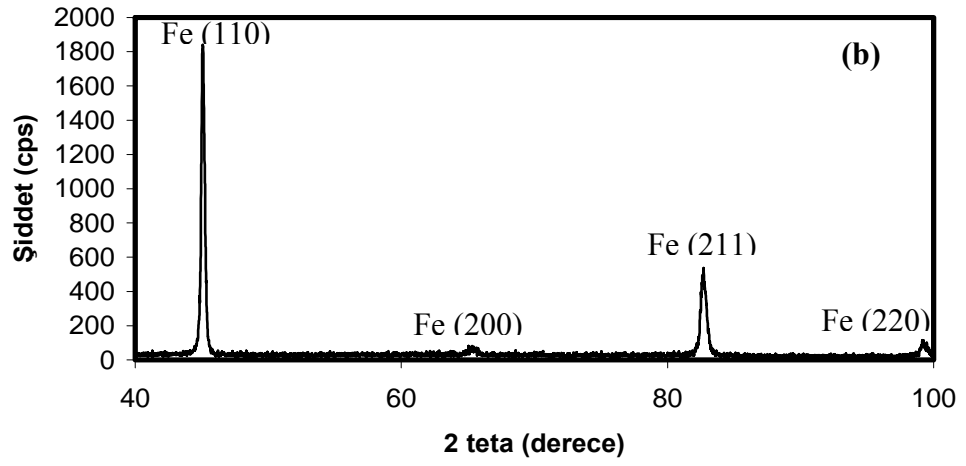
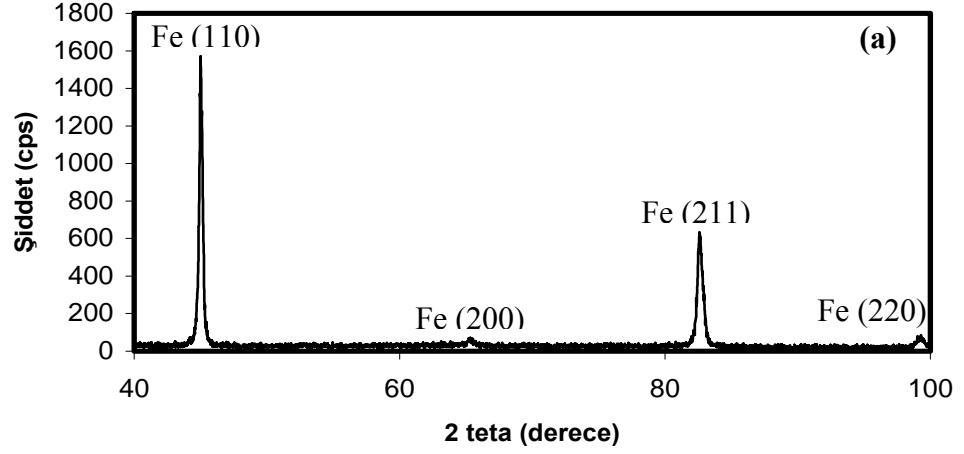


**Tablo 4.7** 6 µm kalınlıklı, 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O içeren çözeltilerden -2.5 V -2.3 V ve -1.8 V depozisyon potansiyeli uygulanarak üretilen filmlerin XRD sonuçları. Tabloda verilen 2θ difraksiyon açısını, d düzlemler arası uzaklığı, (hkl) miller indislerini, t her düzlem için tane büyüklüğünü, a örgü sabitini göstermektedir.

Pik	F1 (-2.5 V)					F2 (-2.3 V)					
	2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t(nm)	2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t(nm)	
1.	44.90	(110)	0.2017	100	22	45.02	(110)	0.2012	100	24	
2.	82.50	(211)	0.1168	53.4	28	82.60	(211)	0.1167	50.6	26	
3.	65.06	(200)	0.1432	16.7	30	65.21	(200)	0.1429	6.5	20	
a =			0.28662 nm			a =			0.28656 nm		

F4 (-1.8 V)				
2θ	(hkl)	d(nm)	%şid.	t(nm)
45.02	(110)	0.2012	100	30
82.58	(211)	0.1167	39.4	25
65.06	(200)	0.1432	11	33
a =		0.28663 nm		

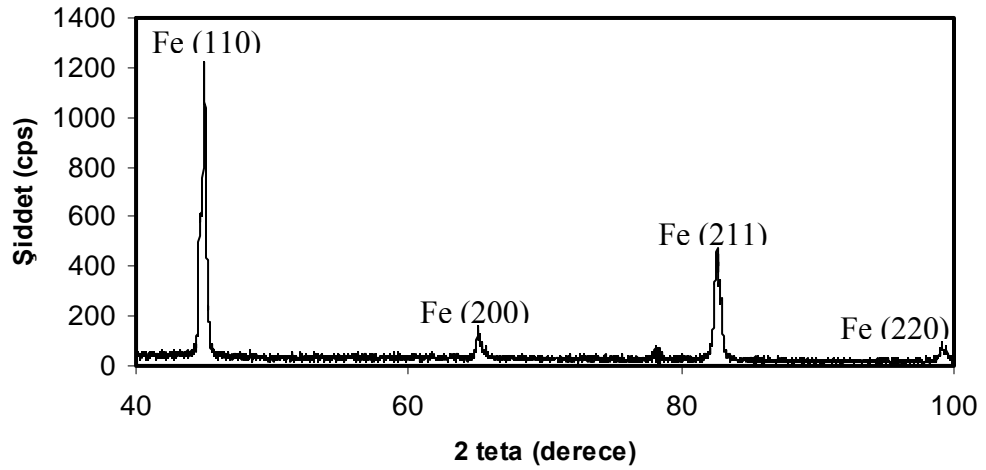
Aynı çözeltilerden DKE' ye göre -1.8 V' de sırasıyla, 3, 4 ve 6 µm kalınlıklarına sahip üç filmin XRD desenleri Şekil 4.14 (a), (b), (c)' de verilmiştir. Bu kırınım desenleri incelendiğinde bcc yapının karakteristik (110), (211), (200) pikleri görülmektedir. Burada incelenen 6 µm kalınlıklı film, farklı depozisyon potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla -1.8 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilip incelenen filmidir. 3 µm' lik FeCu filminin XRD deseni incelendiğinde yapının bcc fazında olduğu görülmektedir. Kalınlığı arttırdığımızda 3 µm' lik filmde gözlenmeyen, Cu'ın fcc fazının daha kalın filmlerde de gözlenmediği anlaşılmıştır. 6 µm kalınlıklı filmin 3 ve 4 µm kalınlıklı filmlerden farkı yaklaşık 65° civarında ortaya çıkan ve şiddeti oldukça düşük olan (200) düzleminin, film kalınlığını 6 µm' ye çıkarınca şiddetinde meydana gelen artmadır.



**Şekil 4.14** Aynı çözeltiden DKE' ye göre -1.8 V' de üretilen farklı kalınlıklara sahip FeCu filmlerinin XRD desenleri: (a) 3 µm (F 5), (b) 4 µm (F 6), (c) 6 µm (F 4)

Verilen XRD desenleri incelendiğinde, kalınlığın değiştirilmesi ile kırınım desenlerinde dikkate değer bir farklılaşma gözlenmemektedir. Bununla birlikte, farklı kalınlıklardaki filmlerde bulunan aynı düzlemlerin yüzde olarak şiddetleri incelendiğinde de dikkate değer bir değişim yoktur.

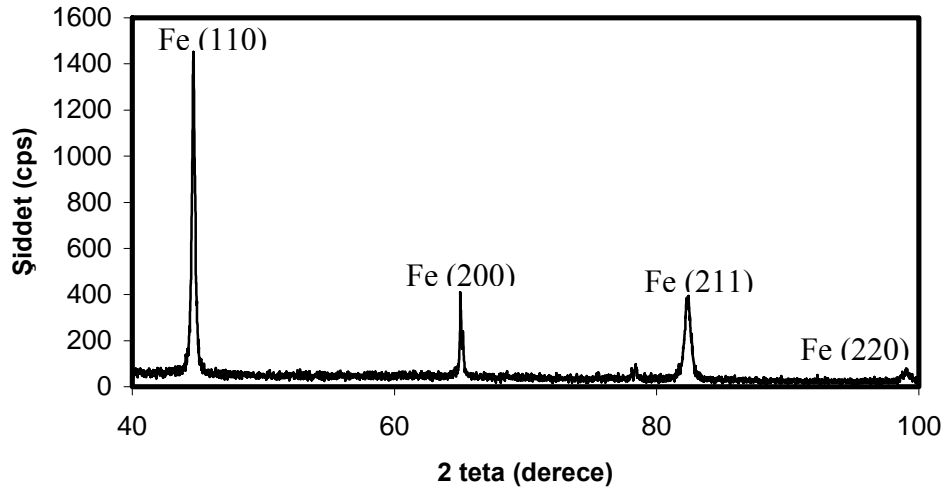
Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de, farklı çözelti pH lar’ı kullanarak DKE’ ye göre -1.8 V’ de üretilen F4, F8, F14 filmlerinin XRD desenleri verilmiştir. Şekil 4.15’ te incelenen film, daha önce farklı depozisyon potansiyeli etkisini incelemek için kullanılan -1.8 V’ de üretilen 6 µm kalınlıklı filmidir. Ayrıca pH = 2.64 olan çözültiden üretilen bu filmin kırınım deseni daha önceki analizlerde incelendiğinden özellikleri sadece tabloda verilecektir.



Şekil 4.15 pH = 2.64 değerine sahip çözültiden üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F4)

Şekil 4.16, pH = 2.52 olan çözülti kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD desenini göstermektedir. Bu filmde de analiz edilen diğer tüm filmlerde olduğu gibi oluşan kırınım desenindeki pikler bcc yapının üç karakteristik pikidir ve bu kırınım desenlerinde de fcc fazının piklerine rastlanılmamıştır. En şiddetli üç pik, şiddetlerine göre sıralandığında, sırasıyla 44.640°, 65.041°, 82.300°’lerde ortaya çıkan (110), (200), (211) pikleridir. Bu kırınım deseninde pH = 2.64 olan çözültiden üretilen filmde olduğundan farklı olarak en şiddetli iki pik (110) ve (200) pikleridir.

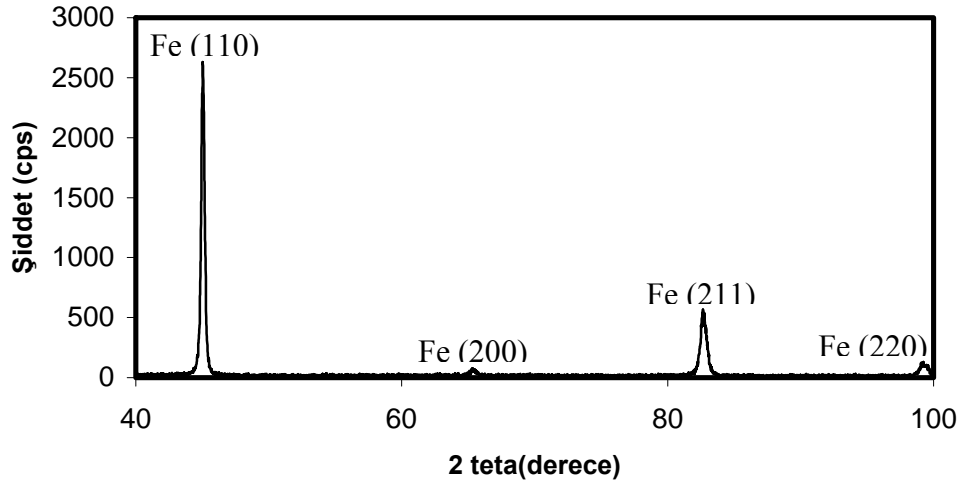
Bu piklerin integre şiddetlerinin oranları  $I_{110} / I_{200} = 5.45$ 'dir. Bu tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (5) daha büyük olduğundan dolayı üretilen FeCu filminin, ağırlıklı olarak (110) yöneliminde olduğu söylenebilir. Yönelimin (110) olması yine pH = 2.64 olan çözeltden üretilen filmde olduğundan farklı bir durumdur. Çünkü pH = 2.64 olan çözeltden üretilen filmde yönelim (211) düzlemine daha yakındı. Bu kırınım deseninde verilen (110), (200), (211) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20283 \pm 0.00009)$  nm,  $(0.14328 \pm 0.00004)$  nm,  $(0.11706 \pm 0.00002)$  nm' dir. Ayrıca pH = 2.52 olan çözelti kullanılarak üretilen FeCu filminin kırınım deseni için ortalama tane büyüklüğü ise yaklaşık 34 nm olarak bulundu. Verilen kırınım desenindeki en şiddetli üç pikin açıl konumlarını ve miller indislerini kullanarak en küçük kareler yönteminden bcc yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ;  $(0.28669 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



**Şekil 4.16** pH = 2.52 değerine sahip çözeltden üretilen FeCu filminin XRD deseni ( F 8 )

pH = 2.24 olan çözelti kullanılarak üretilen FeCu filminin XRD deseni Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Bu filmde, çözelti pH' ına göre analiz edilen diğer filmlerin kırınım desenindeki pikler gibi bcc yapının karakteristik pikleri mevcuttur. Ancak bazı farklılıklar da göze çarpmaktadır. En şiddetli üç pik, şiddetlerine göre sıralandığında, sırasıyla  $45.020^\circ$ ,  $82.620^\circ$ ,  $99.380^\circ$ 'lerde ortaya çıkan (110), (211), (220) pikleridir. Bu kırınım deseninde pH = 2.64 ve pH = 2.52 olan çözeltden

üretilen filmde olduğundan farklı olarak en şiddetli üçüncü pik çok küçük bir farkla da olsa (220) pikidir. En şiddetli ilk iki pik yüksek pH' ta üretilen filmin kırınım desenindekilerle aynıdır. Bu piklerin integre şiddetlerinin oranları  $I_{110} / I_{211} = 3.1$  olduğundan tamamen rasgele yönelmiş bcc Fe'in aynı düzlemler için beklenen değerinden (3.33) daha küçüktür. Bu nedenle üretilen FeCu filmi ağırlıklı olarak (211) yöneliminde denilebilir. Bu kırınım deseninde verilen (110), (211), (220) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla  $(0.20120 \pm 0.00008)$  nm,  $(0.11669 \pm 0.00002)$  nm,  $(0.10101 \pm 0.00001)$  nm' dir. Ayrıca bu kırınım deseni için ortalama tane büyüklüğü ise yaklaşık 26 nm, en şiddetli üç pikin açısıl konumlarını ve miller indislerini kullanarak en küçük kareler yönteminden aynı yapıdaki demir için hesaplanan örgü sabiti ise  $(0.28616 \pm 0.00012)$  nm olarak bulundu.



**Şekil 4.17** pH = 2.24 değerine sahip çözeltiden üretilen FeCu filminin XRD deseni (F 14)

Farklı çözelti pH' larında üretilen bu üç filmin verilen kırınım desenleri incelendiğinde tüm filmlerde en şiddetli pikinin (110) piki olduğu görülür. Bunun yanı sıra filmlerin (211) piklerinin kendi kırınım desenlerindeki diğer piklere göre hesaplanan yüzde olarak şiddetleri (bağıl şiddetleri) pH' ın düşmesiyle birlikte düşmüştür. Bu durum Tablo 4.8'de de daha iyi görülmektedir. Bununla beraber (200) piki F8 filminde şiddete göre 2. sıradayken F14 filminde şiddeti oldukça azalmıştır.

**Tablo 4.8.** Çözelti pH' ı değiştirilerek DKE' ye göre -1.8 V' de üretilen 6 µm kalınlıklı üç filmin XRD sonuçları. Tabloda verilen 2θ difraksiyon açısını, d düzlemler arası uzaklığı, (hkl) miller indislerini, t her düzlem için tane büyüklüğünü, a örgü sabitini göstermektedir.

Pik	F4 (pH = 2.64)					F8 (pH = 2.52)				
	2θ	hkl	d(nm)	%şid	t(nm)	2θ	hkl	d(nm)	%şid	t(nm)
1.	45.02	(110)	0.2012	100	30	44.64	(110)	0.2028	100	32
2.	82.58	(211)	0.1167	39.4	25	65.04	(200)	0.1433	27.3	49
3.	65.06	(200)	0.1432	11	33	82.30	(211)	0.1171	26.1	22
a = 0.28663 nm					a = 0.2867 nm					

F14 (pH = 2.24)				
2θ	hkl	d(nm)	%şid	t(nm)
45.02	(110)	0.2012	100	32
82.62	(211)	0.1167	21.5	25
99.38	(220)	0.1010	2.9	23
a = 0.28616 nm				

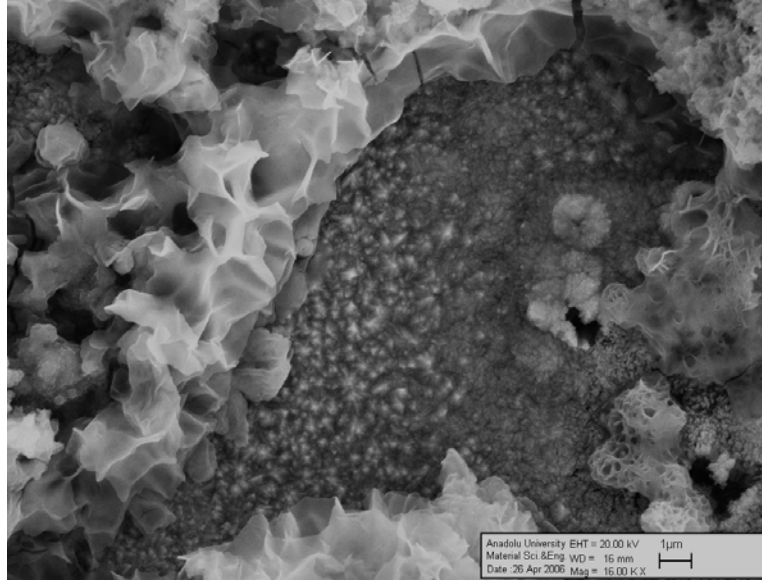
Yapısal analizinin ayrıntıları verilen tüm filmler için yapılan hesaplamalarda bulunan düzlemler arası uzaklık ve örgü sabiti değerlerinin, literatürde [8] verilen değerlerle %2'nin altında hata payı ile uyduğu bulunmuştur.

#### 4.5 Fe ve FeCu Filmlerinin Yüzey Analizi

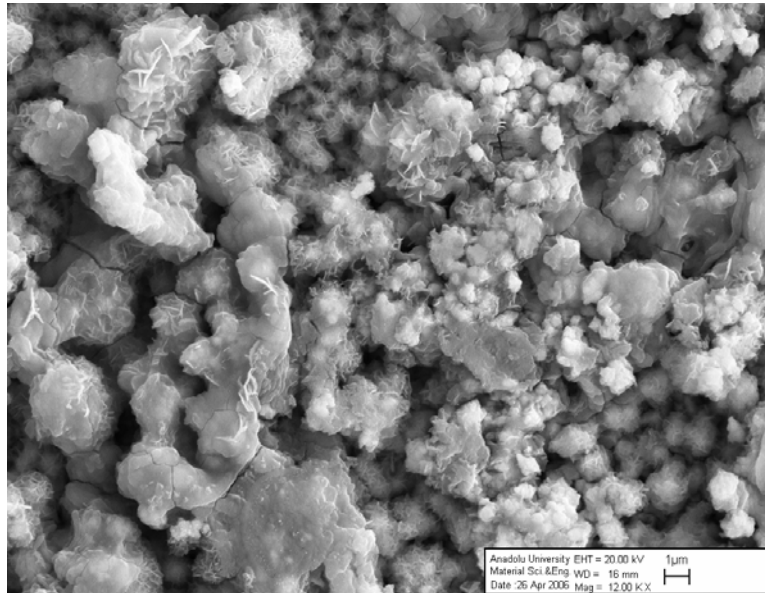
Tablo 4.4'te verilen X ve Z çözeltilerinden üretilen iki filmin yüzey topografik görüntüsü Şekil 4.18 ve Şekil 4.19' da verilmiştir. Şekil 4.18, X çözeltisinden üretilen saf demir filminin SEM görüntüsünü, Şekil 4.19 ise Z çözeltisinden üretilen FeCu filminin SEM görüntüsünü göstermektedir.

Şekil 4.18' de ortadaki koyu renkli üzerinde ona göre daha açık renkli küçük noktalar bulunan kısım Fe atomlarının ve ihmal edilecek kadar az da olsa safsızlıkların oluşturduğu kısımdır. Bu sonuç SEM resminin çekilmesi sırasında

gerçekleştirilen, sadece bahsedilen bölgenin EDX analizinden çıkarılan bir sonuçtur. Bu bölgenin etrafında uzanan ve içteki bölgeye göre daha açık renge sahip yapı ise safsızlık oranının biraz daha yüksek seviyelerde bulunduğu bölgedir. Bunun yanı sıra Cu atomlarını içeren filmin SEM görüntüsü incelendiğinde saf demir filmine göre daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



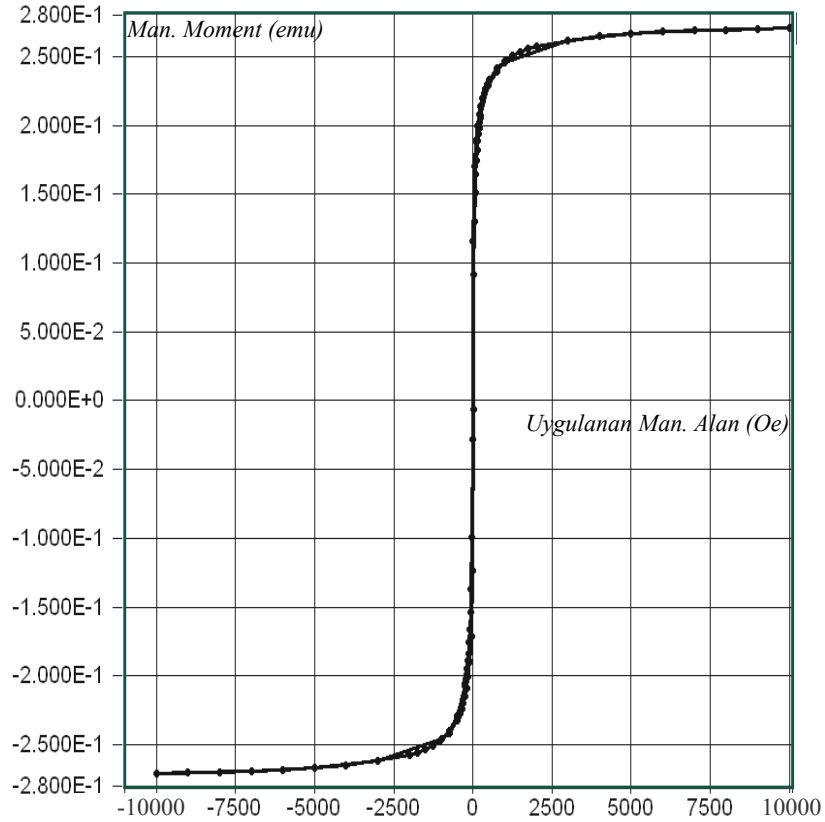
**Şekil 4.18** Saf Fe filminin SEM görüntüsü



**Şekil 4.19** 0.02 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  konsantrasyonuna sahip çözülden üretilen filmin SEM görüntüsü

#### 4.6 FeCu Filminin Manyetik Analizi

Tablo 4.4'teki Y çözeltisinden DKE' ye göre -1.8 V üretim potansiyeli altında üretilen 6 µm kalınlıklı F161 filminin histeresiz eğrisi Şekil 4.20' de gösterilmiştir. Histeresiz eğrisinden FeCu filmine ait bazı manyetik özelliklerin sayısal değerleri elde edilmiştir. Bu özelliklerden kuarsivite alanı ( $H_c$ ) 16.841 Oe (1.34 kA/m), doyum manyetizasyonu ( $M_s$ ) 0.2705 emu, kalıcı manyetizasyon ( $M_r$ ) 0.1136 emu olarak bulunmuştur. Filmin  $M_r/M_s$  oranı ise 0.420' dir. Literatürde [24] kuarsivite değeri 1 kA/m 'nin altında olan maddeler "yumuşak manyetik maddeler", kuarsivite değeri 10 kA/m 'nin üzerinde olanlar "sert manyetik maddeler" olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.20 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ihtiva eden çözeltiden DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli kullanılarak üretilen 6µm kalınlıklı FeCu filminin histeresiz eğrisi



Yapılan EDX analizi sonucunda tüm filmlerdeki Cu oranlarının Fe oranlarına göre oldukça az olması ve Cu elementinin diamanyetik özellik göstermesi, elde edilen histeresiz eğrisinin daha çok Fe elementinin manyetik özelliklerini göstereceğine işaret eder. Manyetik ölçümü alınan FeCu filminin kuarsivite değeri 1kA/m civarında olduğu için üretilen FeCu filmi “yumuşak manyetik malzemeler” sınıfına daha uygun düşmektedir.

## 5. SONUÇ

Günümüzde özellikle Temel Bilimler' in ilgi alanlarının nanoyapılı malzemelere kayması bu malzemelerin üretim tekniklerinin önemini daha da arttırmıştır. Bu üretim tekniklerinin en önemlilerinden olan elektrodpozisyon tekniği önemini en fazla, ekonomik ve pratik olmasına borçludur.

Bu çalışmada karakterizasyonu gerçekleştirilen FeCu filmlerinin tamamı Uludağ Üniversitesi'nde TÜBİTAK desteğiyle kurulan elektrodpozisyon sistemi ile üretildi. Filmlerin üretim aşamasının başlangıcında ilk olarak çözelti konsantrasyonunun uygun bileşimi belirlendi. Fe ve Cu iyonları için standart elektrot potansiyellerinin birbirlerinden oldukça uzakta olduğu ve Fe iyonlarının depozisyonu için Cu iyonlarına göre daha büyük değerlerde depozisyon potansiyeli gerektiği bilinmektedir. Bu nedenle uygun konsantrasyonu belirleme aşamasında Fe ve Cu iyonlarının birlikte depozisyonunda, Fe atomuna göre daha soy metal olan Cu'ın katotta aşırı ve düzensiz birikmesini önlemek için, Cu iyonlarının konsantrasyonu Fe iyonlarının konsantrasyonuna göre oldukça az tutuldu (1 M Fe, 0.01 M-0.02 M Cu). Üretimde kullanılacak çözeltinin uygun konsantrasyon bileşimi belirlendikten sonra CV eğrileri yardımıyla depozisyon için uygun potansiyel aralığı belirlendi. Elde edilen CV eğrileri yardımıyla belirtilen konsantrasyonlara sahip çözeltiden film üretimi için en uygun depozisyon potansiyelinin DKE' ye göre -1.8 V ile -2.5 V arasında olduğu sonucuna varıldı. Her film için kaydedilen akım – zaman geçişleri kontrolünde istenilen özelliklere sahip FeCu ince filmleri üretildi. Akım – zaman geçişlerinde, film üretimi esnasında oluşan akımların kararlı olması, filmlerin düzgün depozisyonunun gerçekleştiğinin göstergesidir.

Yüksek oranda Fe iyonları ve düşük oranda Cu iyonları içeren çözeltiden üretilen filmlerin kimyasal analizinde filmdeki Cu atomlarının yüzdesinin Fe atomlarına göre oldukça az olduğu bulunmuştur. Bu oran özellikle DKE' ye göre -2.5 V ve -1.8 V depozisyon potansiyeli uygulanarak üretilen filmlerde Cu atomlarının

ağırlık olarak yüzdesinin yaklaşık 2.5 olmasıyla örneklendirilebilir. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer husus depozisyon potansiyelinin değişmesiyle film bileşimindeki oranların değişmeyip Fe ve Cu atomlarının oranlarının yaklaşık aynı kalmasıdır. Çözeltideki Cu iyonlarının konsantrasyonunu artırdığımızda buna paralel olarak film bileşiminde ki Cu atomlarının oranında bir artış görülmüş ve bu oran yaklaşık %10 olarak belirlenmiştir. Farklı pH'a sahip çözeltilerden üretilen filmlerde pH = 2.64 değerine sahip çözeltilerden üretilen filmin pH = 2.24'e göre daha az Cu atomları içerdiği sonucuna varılmıştır. Zira çözelti pH değerinin filmin kimyasal bileşimini etkilediği önemli bir sonuçtur. Yüksek pH değerlerinde üretilen filmin ağırlık olarak yaklaşık %2.5'inin Cu atomlarından oluştuğu bulunurken, düşük pH değerlerinde üretilen filmin Cu atomlarının yüzdesi yaklaşık 4.1 olarak bulunmuştur. Bu artış çözelti içerisindeki konsantrasyonu oldukça düşük olan Cu iyonları için önemsenecek bir değerdir.

Üretilen filmlerin yapısal analizi incelendiğinde, filmlerin kimyasal analizi ile uyuşan sonuçların çıktığı dikkat çekmektedir. Yapısal analiz sonuçlarına göre farklı koşullarda üretilen filmlerin hepsinin bcc yapıda kristallendiği bulunmuştur. Bu sonuç kimyasal analizden elde edilen tüm filmlerde Cu atomlarının oranlarının çok düşük olmasından dolayı, Bragg yansımalarının daha çok Fe atomları üzerinden olduğunun, Cu atomları üzerinden yansımanın az olduğunun veya olmadığının göstergesidir. Dolayısıyla herhangi bir filmin XRD deseninde fcc yapının karakteristik piklerine rastlanılmamıştır. Farklı üretim koşullarında üretilen filmlerin XRD desenlerindeki değişim daha çok piklerin bağıl şiddetlerindeki değişim ile sınırlı kalmıştır. Çalışma kapsamında yapısal analizi gerçekleştirilen tüm filmler için yapılan hesaplamalarda bulunan düzlemler arası uzaklık ve örgü sabiti değerlerinin, literatürde [8] verilen değerlerle %2'nin altında hata payı ile uyduğu bulunmuştur.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Fe ve FeCu filmlerinin yüzey topografik görüntüsü incelendiğinde bakır atomları bulundurmeyen filmin yüzeyinin, bakır atomları içeren filme kıyasla daha pürüzsüz bir görüntüye sahip olduğu bulundu. Bunun tam tersine bakır atomları içeren filmin yüzey topografik görüntüsü incelendiğinde film yüzeyi saf demir filmine göre daha pürüzlü yapıda olduğu görülmektedir.

VSM tekniği ile gerçekleştirilen manyetik analizde 1 M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0.01 M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve 0.1 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ihtiva eden özeltiden DKE' ye göre -1.8 V depozisyon potansiyeli altında üretilen 6 µm kalınlıklı FeCu filminin histeresiz eğrisi karakterize edildi ve üretilen FeCu filminin, Fe'in de içinde bulunduğu “yumuşak manyetik malzemeler” sınıfına daha yakın özellik gösterdiği bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] Andricacos P. C., Robertson N., “Future Directions In Electroplated Materials For Thin - Film Recording Heads”, IBM Journal of Research and Development, Vol. 42, No.5, (1998).
- [2] Alper M., “Electrodeposition of Multilayered Nanostructures” , Lecture Notes in Physics, 593, (2002), 111 – 128.
- [3] Jartych E., Zurawicz J.K., Maczka E., Borc J., “Preparation of Thin Iron Films by Electrodeposition and Characterization of Their Local Magnetic Properties” Materials Chemistry and Physics, 72, (2001), 356 – 359.
- [4] Jyoko Y., Kashiwabara S., Hayashi Y., Schwarzacher W., “Characterization of Electrodeposited Magnetic Multilayers” , IEEE Transactions On Magnetics, Vol. 34, No.6, November (1998), 3910 – 3912.
- [5] VSM Training Pover Point Sunusu, 26 09 2005, ADE Technologies.
- [6] Kittel C., “Introduction to Solid State Physics”, İngilizce 6.Basımdan Çeviri, Türkçesi Karaoğlu B., Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. ŞTİ., (1996).
- [7] Onaran K., “Malzeme Bilimi”,6. Basım, Bilim Teknik Yayınevi (1997).
- [8] Cullity B.D., “ X – Işınlarnının Difaksiyonu ”, Çeviren; Sümer A., İTÜ Fizik Profesörü, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası Gümüşsuyu, (1966).
- [9] Demirci A. H., “Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi, Seçilmiş Temel Kavramlar ve Endüstriyel Uygulamalar”.
- [10] Tunalı N.K., Özkâr S., “Anorganik Kimya”, 4. Baskı, Gazi Kitapevi, (1999).
- [11] Topçu H. “NiFe İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, (2003).
- [12] Al-Betar, A. Some Selected properties of Electroplating., KFUPM, Chemistry Department.

- [13] Şafak M., “Co-Cu Alaşım Filmlerinin Elektrodpozisyonu ve Özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, (2005).
- [14] Al-Garawi, Raid. Electrodeposition of Copper, Iron and Their Binary Alloy., KFUPM, Chemistry Department.
- [15] Talbot J.B., Gangasingh D., “Anomalous Electrodeposition of Nickel – Iron”, J. Electrochem. Soc., Vol., 138, No.12, (1991), 3605 – 3611.
- [16] Myung N. V., Nobe K., “Electrodeposited Iron Group Thin – Film Alloys”, J. Electrochem. Soc., 148 (3),(2001), C136-C144.
- [17] J. Electrochem. Soc., Structure, Composition and Morphology of Electrodeposited Co Fe Cu Alloy. Vol. 144, No. 10, Oct. (1997).
- [18] Skoog, Douglas, Analitik Kimya Temelleri, çev: Kılıç E., Köseoğlu F.,Ankara 1996 – 1999.
- [19] Roy M. K., Verma H. C., “Mössbauer Studies of Fe- Cu Alloys Prepared by Electrodeposition”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,270, (2004), 186 – 193.
- [20] Williams J. M., Blythe H. J., Fedosyuk V. M., “An Investigation of Electrodeposited Granular Cufe Alloyed Films”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 155, (1996), 355 – 357.
- [21] Schlesinger M., Paunovic M.(Editors), “Modern Electroplating”, John Wiley&Sons.
- [22] Beizer A., “ Modern Fiziğin Kavramları”, çeviren; Önengüt G., Akademi Yayın Hizmetleri San. ve Tic. Ltd. Şti..
- [23] Aygün E., Zengin D. M., Kuantum Fiziği, Ankara Üniv. Fen Fak.Fizik Blm., 5. baskı, Ankara 2000 Bilim Yayınevi.
- [24] Jiles D. , “Introduction to Magnetism and Magnetic Materials” ,Chapman and Hall, London, 1991.
- [25] Serway R. A., For Scientists And Engineers With Modern Physics, Third Edition, çeviren; Çolakoğlu K., Palme Yayıncılık, Ankara, 1996.

- [26] Alper M., “Electrodeposited Magnetic Supperlattices.”, Ph. D. Thesis (unpublished), University of Bristol, (1995).
- [27] Grande W. C., Talbot J.B., “Electrodeposition of Thin Films of Nickel – Iron”, I. Experimental, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No.3 (1993) 669 – 673.
- [28] Ensari A. E., “Katmanlı Ni/Cu Nanoyapıların Karakterizasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, (2004).
- [29] Güngör E., “Fe ve %3 SiFe Filmlerinin Alttabaka ve Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Manyetik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, (2004).
- [30] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> (04.04.2006).
- [31] <http://teknopark.erciyes.edu.tr/sem.htm> (04.04.2006).
- [32] <http://www.seallabs.com/howedx.html> (04.04.2006).
- [33] <http://www.nlectc.org/assistance/edx.html> (04.04.2006).
- [34] <http://www.uksaf.org/tech/edx.html> (04.04.2006).
- [35] <http://www.mri.psu.edu/mcl/techniques/eds.asp> (04.04.2006).
- [36] [http://cerfe.ucsd.edu/Plasma Materials Interactions/Materials Diagnostics/SEM/Energy Dispersive Spectroscopy.htm](http://cerfe.ucsd.edu/Plasma%20Materials%20Interactions/Materials%20Diagnostics/SEM/Energy%20Dispersive%20Spectroscopy.htm) center for (04.04.2006).
- [37] Kockar H., “Magnetic Material Production Using A Novel Rotating Crystot and Their Magnetic And Structural Analysis ”University of Wales Cardiff, 84-87, (1998).