

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

**NiCoFe FİMLERİN ELEKTRODEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ ve
DEPOZİSYON PARAMETRELERİNİN KARAKTERİZASYONA ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZEN DEMİRBAŞ

Balıkesir, Ağustos– 2008

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

NiCoFe FİLMLEİN ELEKTRODEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ ve
DEPOZİSYON PARAMETRELERİNİN KARAKTERİZASYONA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZEN DEMİRBAŞ

Tez Danışmanı: : Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Prof. Dr. Mürsel ALPER (2.Danışman-UÜ)

Sınav Tarihi: 19.08.2008

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

Doç. Dr. Mustafa GÖKTEPE (BAÜ) 

Doç. Dr. Lütfi ÖZYÜZER (İYTE) 

Balıkesir, Ağustos-2008

ÖZET

NiCoFe FİLMLERİN ELEKTRODEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE ÜRETİMİ ve DEPOZİSYON PARAMETRELERİNİN KARAKTERİZASYONA ETKİSİ

Özen DEMİRBAŞ
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2008

Bu çalışmada NiCoFe filmlerin kimyasal, yapısal ve manyetodirenc özellikleri incelenmektedir. NiCoFe filmler farklı parametreler altında polikristal Ti (hcp) alttabaka üzerine depozit edildiler.

Depozisyon potansiyellerini bulmak için çözelti dönüşümlü voltametri ile karakterize edildi. Depozisyon potansiyeli doymuş kalomel elektroda (SCE) göre -1.8 V ile -3.0 V arasında seçildi. NiCoFe filmlerin özelliklerini incelemek için film kalınlığı, çözelti pH'ı, depozisyon potansiyeli ve çözelti içerisindeki Fe konsantrasyonu değiştirilerek filmler üretildi. Filmlerin büyüme sırasında akım zaman geçişleri kaydedilerek karakterize edildiler. Filmlerin yapısal analizi X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapıldı. X-ışınları desenleri, filmlerin yüzey merkezli kübik yapıya (fcc) sahip olduğunu göstermektedir. Filmlerin manyetik karakterizasyonu Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak incelendi. VSM ölçümleri kolay mıknatıslanma ekseninin film düzlemine paralel olduğunu göstermektedir. Farklı parametreler göz önünde tutularak filmlerin magnetorezistans (MR) özellikleri incelendi. Tüm filmlerin anizotropik magnetorezistans (AMR) davranış gösterdiği tespit edildi. Filmlerin yüzey analizi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi.

ANAHTAR KELİMELER : NiCoFe alaşım filmleri, Elektrodepozisyon, Manyetorezistans, AMR, Manyetik özellikler

ABSTRACT

PRODUCTION of NiCoFe MAGNETIC FILMS by ELECTRODEPOSITION METHOD and EFFECT of DEPOSITION PARAMETERS to CHARACTERIZATION

Özen DEMİRBAŞ

Balikesir University, Institute of Science, Department of Physics

**M. Sc Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR
(Second Supervisor: Prof. Dr. Mürsel ALPER)**

Balikesir, 2008

NiCoFe alloy films were grown on polycrystalline Ti (hcp) substrates in terms of the different parameters. The effect of the deposition potential, the electrolyte pH, the film and the thicknesses electrolyte concentration on the properties of NiCoFe films were studied.

In order to find deposition potential, electrolyte was characterisation by using the cyclic voltammeter (CV) method. The deposition potentials of the electrolyte was between -1.8 V and -3 V with respect to saturated calomel electrode (SCE). Choosing the best deposition potential of -1.8 V (SCE) and films were grown at the different film tickness, electrolyte pH and electrolyte concentration. The current-time transients were recorded during deposition to characterisation of films. The structural characterisations of films were studied by using X-ray diffraction (XRD). The X-ray patterns showed that the films have face centered cubic (fcc) structure. The magnetic characteristics of films were studied by using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The VSM measurements showed that the easy axis is in the film plane. The magnetoresistance measurements showed that all of NiCoFe films exhibited Anisotropic Magnetoresistance (AMR). The Scanning Electron Microscope (SEM) was used to investigate the surface morphology of the film.

KEY WORDS: NiCoFe alloy films, Electrodeposition, Magnetoresistance, AMR, Magnetic properties.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
2. Elektrodepozisyon ve Manyetizmanın Temel Kavramları	3
2.1 Elektrokimyanın Temel Kavramları	3
2.2 Elektrodepozisyonu Etkileyen Parametreler	8
2.3 Dönüşümlü Voltammetri (DV)	9
2.4 Manyetizmanın Temel Kavramları	10
3. DENEYSEL TEKNİKLER	16
3.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)	16
3.2 X-ışınları Difraksiyonu (XRD)	17
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X - Işını Spektroskopisi (EDX)	19
3.4 Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)	21
3.5 Manyetorezistans Ölçümler (MR)	23

4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1	Alttabakanın Hazırlanması	25
4.2	NiCoFe Çözeltisinin Hazırlanması ve Dönüşümlü Voltammogramı	25
4.3	Çözeltilerin Kimyasal Karakterizasyonu	27
4.4	İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu	28
4.5	Filmlerin Karakterizasyonu	32
4.5.1	NiCoFe Filmlerinin Kimyasal Analizi	32
4.5.2	NiCoFe Filmlerinin Yapısal Analizi	34
4.5.3	NiCoFe Filmlerinin Yüzey Analizi	42
4.5.4	NiCoFe Filmlerinin Manyetik Analizi	45
4.6	Manyetorezistans Ölçümler	52
5.	SONUÇ	58
6.	KAYNAKÇA	60

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>
M^{n+}	Metal iyonu
M	Metal atomu
e^-	Elektron
E	Denge elektrot potansiyeli
E°	Standart elektrot potansiyeli
T	Mutlak sıcaklık
n	Değerlik elektron sayısı
F	Faraday sabiti
C	Metal iyonlarının molar konsantrasyonu
R	İdeal gaz sabiti
F_a	Metal iyonunun aktiflik katsayısı
R_s	Çözelti direnci
q	Elektronun yükü
N	Mol sayısı
m	kütle
M_a	Bağlı atomik kütle
t	Tane büyüklüğü
A	Alan
ρ	Yoğunluk
H^+	Hidrojen iyonu konsantrasyonu
c	Metal iyonu konsantrasyonu
v	Hız
E	Elektrik alan
H	Manyetik alan
M	Manyetizasyon
B	Manyetik indüksiyon
Hc	Koarsivite
χ	Duygunluk

M_r	Kalıcı manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
n	Yansıma mertebesi, değerlik elektron sayısı
θ	Bragg açısı
2θ	Difraksiyon açısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
I	Şiddet
λ	X-ışını dalga boyu
R_1 ve R_2	Van der Pauw direnci
$MR(\%)$	Manyetorezistanstaki yüzde değişim

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1:	Elektrokimyasal Hücre a: iki elektrotlu b: Üç elektrotlu sistem	7
Şekil 2.2:	Dönüşümlü Voltammetri deneyinde kullanılan deney düzeneği	9
Şekil 2.3:	Histerisis eğrisi	15
Şekil 3.1:	ICP kaynağının temel bileşenleri	17
Şekil 3.2:	Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan X- ışınları	18
Şekil 3.3:	Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şeması	21
Şekil 3.4:	VSM' in şematik gösterimi	22
Şekil 3.5:	Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistem	24
Şekil 4.1:	NiFeCo çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı	26
Şekil 4.2:	Borik asit çözeltisinin dönüşümlü voltammogramı	27
Şekil 4.3:	-1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A ₁ çözeltisinden üretilmiş farklı kalınlıklardaki NiCoFe filmlerin akım zaman eğrileri	29
Şekil 4.4:	3 µm kalınlıklı, pH değeri 3.2 olan A ₁ çözeltisinden üretilmiş NiCoFe filmlerinin depozisyon potansiyeline bağlı akım zaman eğrileri	30
Şekil 4.5:	2 µm kalınlıklı, -1.8 V katot potansiyelinde A ₁ çözeltisinden hazırlanmış NiCoFe filmlerinin farklı çözelti pH'larında akım zaman eğrileri	30
Şekil 4.6:	3 µm kalınlığa sahip, -1.8 V katot potansiyelinde, çözeltideki Fe konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanmış filmlerin akım zaman eğrileri	31
Şekil 4.7:	2µm kalınlıkta, DKE'ye göre -1.8 V depozisyon	

	potansiyelinde oda sıcaklığında, (a) pH= 3.5 ve (b) pH=3 olan çözeltilerden büyütülmüş NiCoFe filmlerin X-ışını kırınım deseni	35
Şekil 4.8:	Oda sıcaklığında, DKE'ye göre (a) -1.8 V, (b) -2.4 V ve (c) -3 V depozisyon potansiyeli ile üretilmiş NiCoFe alaşım filmlerin X-ışını kırınım deseni	37
Şekil 4.9:	Oda sıcaklığında, FeSO ₄ konsantrasyonu (a) 0 M, (b) 0.01 M (c) 0.02M olan çözeltilerden üretilmiş NiCoFe alaşım filmlerin X-ışını kırınım deseni	39
Şekil 4.10:	(a) -1.8V ve (b) -3,0V katot potansiyelinde büyütülen NiCoFe filmlerin yüzey analizi	43
Şekil 4.11:	Çözelti pH değeri (a) pH=3.5 ve (b) pH=3.0 değerlerinde büyütülen NiCoFe filmlerin yüzey analizi	44
Şekil 4.12:	A ₁ çözeltilisinden (pH=3.2) potansiyeli -1.8 V ve -3 V depozisyon potansiyellerinde büyütülen 3 µm kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır)	46
Şekil 4.13:	A ₁ çözeltilisinden pH değeri 3.5 ve 3 olan ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 2µm kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)	47
Şekil 4.14:	3.2 pH değerindeki A ₁ çözeltilisinden -1.8 V depozisyon potansiyelinde 2µm ve 4µm kalınlıklarda büyütülen NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)	48
Şekil 4.15:	pH değerleri 3.2 olan A ₁ , A ₂ ve A ₃ çözeltilerinden, -1.8 V depozisyon potansiyelinde ve 3µm kalınlıkta 0 M FeSO ₄ , 0.01 M FeSO ₄ ve 0.02 M FeSO ₄ konsantrasyonlarında	

	0.02 büyütülen NiCoFe filmlerinin histerisis eğriler	49
Şekil 4.16:	A ₁ çözeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 2µm kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	50
Şekil 4.17:	A ₁ çözeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3µm kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri.	51
Şekil 4.18	A ₂ çözeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3µm kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	51
Şekil 4.19:	a -1.8 V b -2.4 V ve c -3 V depozisyon potansiyelinde, 3.2 pH değerindeki A ₁ çözeltisinden üretilmiş, 3 µm kalınlıklı NiCoFe filmlerin MR eğrileri	53
Şekil 4.20:	a 2 µm b 3 µm ve c 4 µm kalınlığa sahip -1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A ₁ çözeltisinden üretilmiş NiCoFe filmleri için MR eğrileri	54
Şekil 4.21:	Aynı kalınlıkta (2 µm) ve aynı depozisyon potansiyelinde (-1.8 V) a pH=3, b pH=3.2, c pH=3.5 olan A ₁ çözeltiden büyütülmüş NiCoFe filmlerin MR eğrileri	55
Şekil 4.22	a; 0 M, b; 0.01 M, c; 0.02 M, Fe içeren, pH değeri 3.2 olan çözeltilerden, -1.8 V katot potansiyelinde üretilmiş, 3 µm kalınlığa sahip filmlerin MR eğrileri	57

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa No
Tablo 2.1:	25 ⁰ C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE’ a göre standart elektrot potansiyelleri	5
Tablo 4.1:	NiCoFe filmlerinin büyütülmesinde kullanılan çözeltiler	25
Tablo 4.2:	A ₁ Çözeltisinin ICP-AES Sonucu	27
Tablo 4.3:	NiCoFe alaşım filmlerinin depozisyon şartları	29
Tablo 4.4:	NiCoFe filmlerinin EDX analizi sonuçları	33
Tablo 4.5:	A ₁ , A ₂ ve A ₃ çözeltilerinden farklı depozisyon parametrelerine göre büyütülen NiCoFe filmlerinin X-ışınları kırınım analizi verileri.	41
Tablo 4.6:	NiCoFe filmlerinin manyetik ölçüm sonuçları (Paralel ölçüm sonuçları listelenmiştir).	49
Tablo 4.7:	A ₁ çözeltilerinden büyütülen NiCoFe filmlerinin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.	50
Tablo 4.8:	NiCoFe filmlerinin % MR değerleri	57

ÖNSÖZ

Filmlerin üretilmesinde, analizlerin yapılmasında ve yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren tez danışmanlarım Doç.Dr Hakan KÖÇKAR ve Prof.Dr. Mürsel ALPER'E teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Filmlerin SEM ve EDX analizlerinin yapılmasında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Bölümüne ve Osman Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. M.Celalettin BAYKUL'A teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca manevi desteklerinden dolayı grup arkadaşlarım, Araş.Gör. Hilal KURU, Araş. Gör. Elif GÜNGÖR, Araş. Gör.Öznur KARAAĞAÇ, Araş. Gör. Mürşide ŞAFAK ve Ercüment ÖZERGİN'E, XRD ve VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' ne, Manyetodirenç ve manyetik analiz incelemelerin yapılmasında Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezine (BÜTAM), Uzm. Mehmet UÇKUN'A teşekkür ederim.

Ayrıca maddi, manevi desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen eşim Pervin DEMİRBAŞ'A ve aileme en içten dileklerle teşekkürler...

Balıkesir,2008

Özen DEMİRBAŞ

1.GİRİŞ

Manyetik ince alaşım filmler manyetik özelliklerinden dolayı ve elektromanyetik veya manyetik kayıt cihazlarındaki endüstriyel uygulamalarından dolayı hem teorik hem de deneysel olarak yoğun çalışma alanına sahiptir. Kayıt başlıkları ve bilgi depolama endüstrisinde ve magnetoresistive sensörlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Manyetik ince film üretmek için birçok teknik kullanılmaktadır. Bunlardan başlıcaları buharlaştırma, elektrodepozisyon ve moleküler demet epiteksi yöntemidir. Bu çalışmada kullanılan manyetik ince filmler elektrodepozisyon yöntemiyle üretilmiştir.

Bu çalışmada elektrodepozisyon tekniği ile NiCoFe filmlerinin titanyum (Ti) alttabaka üzerine büyütülmesi, kimyasal, yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesiyle ilgilidir. Tezin kapsamı Giriş, İkinci bölümde elektrokimyanın temel kavramları, elektrodepozisyon tekniği anlatılmakta ve basit olarak manyetizmanın temelleri anlatılmaktadır. Manyetik alaşım filmlerinin kimyasal, yapısal ve manyetik karakterizasyonları için kullanılan deneysel tekniklere üçüncü bölümde yer verilmektedir. Kimyasal analiz için İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES), yapısal analiz için X-ışını difraksiyonu (XRD), manyetik analiz için Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM), manyetik direnç ölçümü için (MR), kompozisyon analizi için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) sistemlerinin özellikleri yer almaktadır. Filmlerin büyütülmesinde izlenen deneysel işlemler ve filmlerin karakterizasyonları dördüncü bölümde yer almaktadır. Beşinci bölümde ise, bu çalışmada büyütülen filmlerin kimyasal , yapısal ve manyetik analizlerinden elde edilen sonuçları içermektedir.

Bu alışma için NiCoFe filmlerinin karakterizasyonu aşağıda gösterildiği gibi özetlenebilir;

1. Elektrodpozisyon tekniği kullanılarak farklı voltaj, kalınlık, pH ve konsantrasyona bağlı NiCoFe manyetik alaşım filmler üretildi.

2. Hazırlanan çözeltilerin ICP-AES ile kimyasal analizleri, üretilen NiCoFe manyetik ince filmlerin X- ışınları kırınımı ile filmlerin yapı analizleri yapıldı.

3. Filmlerin yüzey analizleri için SEM kullanılmıştır

4. Filmlerin manyetik analizleri VSM, manyetik direnç ölçümleri ise Van Der Pauw tekniği kullanılarak MR sistemiyle analiz edilmiştir.

2. ELEKTRODEPOZİSYON VE MANYETİZMANIN TEMEL KAVRAMLARI

Bu bölüm manyetik alaşım filmlerin elektrodepozisyon yöntemi ile büyütülmesi ve manyetizma ile ilgili temel bilgileri içermektedir. Bu çalışmada kullanılan elektrodepozisyon ile manyetik alaşım filmlerin üretim tekniği diğer üretim tekniklerine kıyasla uygulanması kolay ve daha ucuz bir tekniktir. Bu bölümde önce elektrokimyanın bazı basit kavramları daha sonra manyetizmanın temel kavramları açıklanacaktır.

2.1 Elektrokimyanın Temel Kavramları

Elektrokimya, elektronik bir iletken (metal, grafit, veya yarı iletken) ile iyonik bir iletken (elektrolit) arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları inceler. Eğer harici bir voltaj uygulanarak bir kimyasal reaksiyon meydana getiriliyor veya, pilde olduğu gibi, bir kimyasal reaksiyon bir voltaja neden oluyorsa bu bir "elektrokimyasal reaksiyon"dur. Kimyasal ve elektriksel enerjilerin birbirine dönüşümünü ve dönüşümler sonucunda ortaya çıkan tepkimeleri inceleyen bilim dalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olarak tanımlanan bu tür tepkimeler elektrokimyasal hücre adı verilen bir çeşit kapta gerçekleşir. Elektrokimyasal hücreler iki grupta toplanabilir. Bunlardan biri galvanik diğeri ise elektrolitik hücre olarak isimlendirilir. Galvanik hücrelerde, kimyasal reaksiyonlar kendiliginden meydana gelir ve bir elektrik akımı üretilir. Elektrolitik hücrede ise kimyasal reaksiyonların oluşması için bir elektrik enerji kaynağına ihtiyaç vardır. Bahsedilen iki tür elektrokimyasal hücrede de yükseltgenme anotta, indirgenme ise katotta meydana gelir. Bir elektronun elektrottan çözeltili içindeki türe akışı katot akımı olarak adlandırılırken, çözeltiden elektrota karşı akışı anot akımı olarak tanımlanır. Galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitif, elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir. [1.2].

Elektrikimyasal hücre, elektrik akımını ileten bir çözelti (elektrolit), elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan dış bir devreden oluşur. Elektrolitler kuvvetli ve zayıf olarak ikiye ayrılırlar. Kuvvetli elektrolitler iyonlaşması yüksek çözeltileri içerirken zayıf elektrolitler çok az iyonlaşmaya uğrar. Elektrokimyasal hücrelerde indirgenme reaksiyonunun olduğu elektroda katot ve yükseltgenmenin meydana geldiği elektroda anot denir.

Bir metalin elektrodepozisyonu metal iyonlarını içeren elektrokimyasal hücrenin katodunda metallerin indirgenmesiyle olur. Metal iyonları katottan iyonları alır ve metale indirgenirler. Katotta gerçekleşen tepkime; [3].



şeklinde. Burada M^{n+} , metal iyonlarını, M , metal atomunu, e^{-} , bir elektronu, n atom başına aktarılan elektron sayısını (değerlik) temsil eder. Her metalin çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlı olarak bir indirgenme potansiyeli vardır. Elektrotta oluşan indirgenme işlemi konsantrasyon 1 molar olduğu zaman referans elektroda göre ölçülür. Ölçülen büyüklük standart elektrod potansiyeli (SEP)'dir. Referans elektrot birim etkinliği 1 molar, standart elektrod potansiyeli sıfır olarak kabul edilen Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) ya da Normal Hidrojen Elektrotu (NHE)'dir [2,3,4].

İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen ve çözelti bileşiminden etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca hazırlanması kolay, belli akım aralığında tersinir ve küçük akımlar geçerken sabit potansiyele sahip olmalıdır. SHE'de elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve tepkimeye giren maddelerin aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan zorluklar bu elektrotun yeteri kadar pratik olmadığını gösterir. Bu nedenle hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan elektrotlar SHE'nin yerini almıştır. Bunlar doymuş kalomel elektrot (saturate calomel electrode, SCE) ve gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Doymuş, kalomel elektrot (SCE), kalomel (Hg_2Cl_2) ve Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ile metalik Hg ve KCl çözeltisinden yapılır.

Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soy metal olarak bilinir. Çizelge 2.1'de verilen elektrot potansiyellerine göre Ni; Fe ve Co' dan daha soy bir metaldir. Birden fazla metal iyonu içeren elektrolitlerde daha soy olan metallerin iyonları daha az soy iyonlara göre daha fazla indirgenir. Dolayısıyla daha soy olan metallerin çözelti içindeki konsantrasyonları, daha az soy olanlara kıyasla düşük bile olsa depozit içindeki konsantrasyonları daha yüksek olabilir. [2,3,4,5]

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log C_{f_a} \quad (2.2)$$

Denklemden E° 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 molar konsantrasyonudur. Net bir akım gözlemlenmek için elektrota onun 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.[2,3].

Tablo 2.1. 25°C de sulu çözülti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) [1]

Reaksiyon	NHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP
Ag ⁺ +e=Ag	0.7996	0.5581
Cu ²⁺ +2e=Cu	0.3402	0.0987
Ni ²⁺ +2e=Ni	-0.23	-0.4715
Co ²⁺ +2e=Co	-0.28	-0.5215
Fe ²⁺ +2e=Fe	-0.409	-0.6505
Zn ²⁺ +2e=Zn	-0.7628	-1.0043
Au ⁺ +e= Au	1.68	1.4385
Pt ⁺ +e= Pt	1.2	0.9585
2H ⁺ +2e= H ₂	0.0000	-0.2415
Hg ₂ Cl ₂ +2e=2Hg+2Cl ⁻ (SCE)	0.2415	0.0000

Metal depozisyonunda sadece anot ve katottan oluşan iki elektrotlu bir sistem (şekil 2.1.a) kullanıldığı gibi üç elektrotlu bir sistemin (Şekil 2.1.b) kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrotlu sistemde anot (yardımcı elektrot, Y.E.) ve katot (çalışma elektrotu, Ç.E.) yanında referans elektrot (R.E.) mevcuttur. Referans elektrot, R_s çözelti direncini azaltmak amacıyla çalışma elektrotuna mümkün olduğunca yakın yerleştirilir. Referans elektrottan çok küçük bir akım geçtiğinden diğer elektrotlardan geçen akım değişse bile bu elektrot deney süresince değişmeyen sabit bir potansiyel sağlar. Bu metotta akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasından geçer. Potentiostat çalışma ve yardımcı elektrotlar arasındaki potansiyeli değiştirerek çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyeli kontrol etmek için kullanılır [5,6,7].

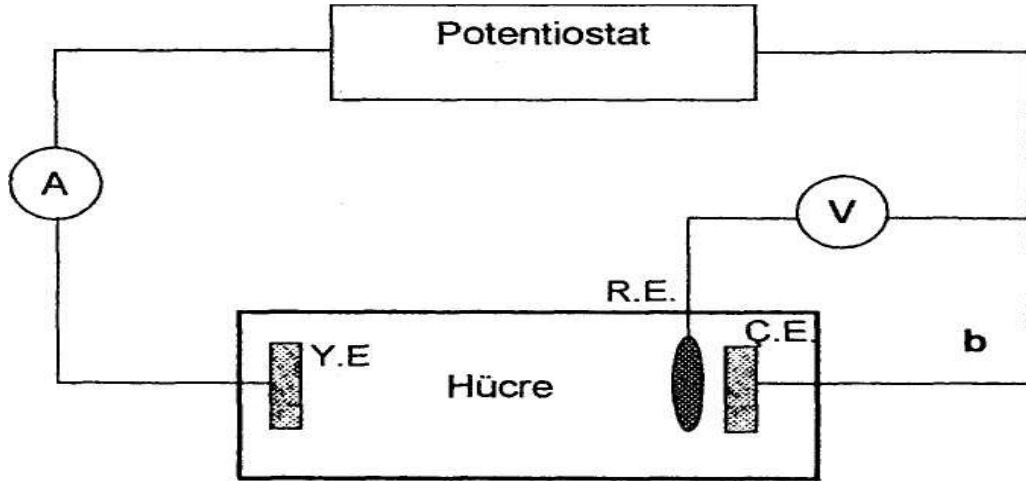
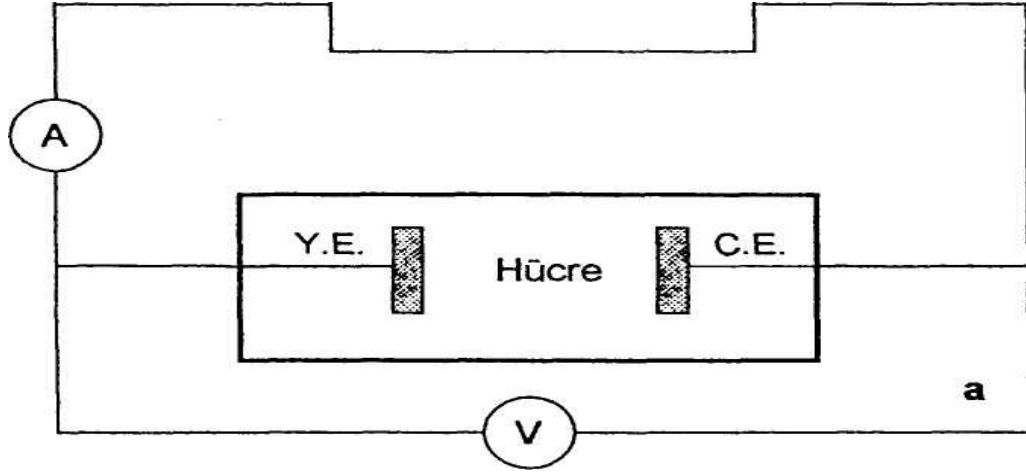
Elektrodepozisyon sırasında depozit edilen madde miktarı Faraday yasasından yararlanılarak bulunabilir. Elektrotlardan ayrılan madde miktarı devreden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır. Bu oran;

$$q=NnF \quad (2.3)$$

şeklinde verilir. Burada q devreden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n metalin değerliği ve F Faraday sabitidir. Depozit edilen metalin mol sayısı, kütle (m) ve bağıl atomik kütle (M_a) ile ifade edilerek film kalınlığı bulunabilir. Buna göre kalınlık (t) ifadesi:

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilebilir. Burada A filmin yüzey alanı, p depozit edilen metalin yoğunluğudur.



Şekil 2.1: Elektrokimyasal hücre a: iki elektrotlu b: Üç elektrotlu sistem

2.2 Elektrodepozisyonu Etkileyen Parametreler

Elektrodepozisyonla ince film büyütülmesinde önemli rol oynayan faktörler ; depozisyon potansiyeli, çözelti pH 'ı, akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığıdır. Bunlardan başka elektrolit içinde depozit olan metal iyonlarının konsantrasyonu, katılan kimyasal maddelerinin yada saflığı bozan şeylerin varlığı ve akımın sürekli yada puls akımı olup olmadığı elektrodepozisyonda önemli değişkenlerdendir. [8] Elektrodepozisyonda depozisyon potansiyeli ve metal iyonlarının konsantrasyonu gibi bazı parametrelerin yüksek kaliteli filmler için en uygun durumları elde edinceye kadar değiştirilebilir. [9,10,11]

Depozisyonu etkileyen faktörlerden biri olan elektrolit pH 'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad (2.5)$$

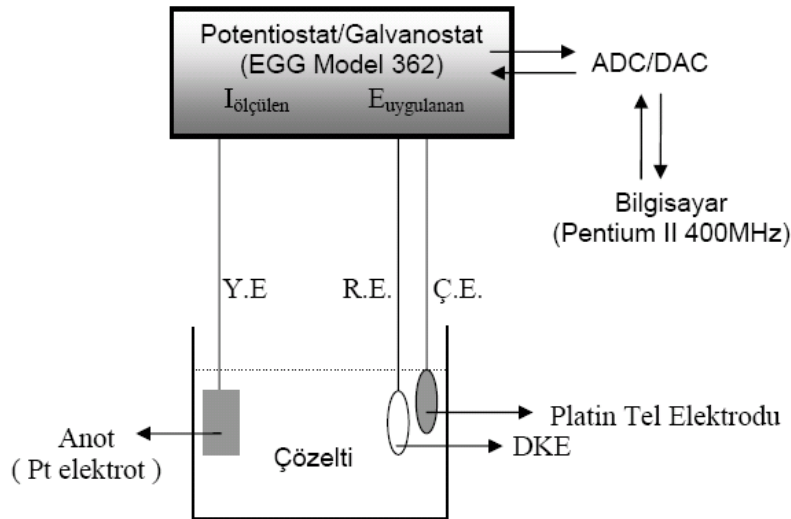
ifadesi ile verilir. Elektrolit pH 'ı değişince hidrojen elektrot potansiyeli değişecektir ve sonuç olarak hidrojen ve metal depozisyonunun bağıl oranları ayrıca değişecektir. Hidrojen çıkışı yüksek potansiyel yanında tercih edilir; ve hem filmin yapısını hem de akım verimini etkileyebilir. Akım verimi depozit edilen metalin gerçek miktarının, teorik olarak Faraday yasasına göre beklenen değere oranı olarak tanımlanır. Hidrojen çıkışı akım verimliliğinde azalmaya sebep olsa da aynı zamanda hücrenin çekilen gücünü artırır. Bu da depoziti düzgünlüğe yöneltir[12,13].

Elektrodepozisyonu etkileyen faktörlerden biri de akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Bu özellik yüzey morfolojisini ve filmin kristal yapısını etkileyebilir. İyi büyütme için düşük akım yoğunlukları tercih edilir. [14,15,16].

Elektrodepozisyonu etkileyen parametrelerden biri de çözeltiye eklenen katkı malzemeleridir. Özellikle borik asit ilavesi, filmin pürüzsüzlüğüne etki eder. [17,18]

2.3 Dönüşümlü Voltametri (DV)

Herhangi bir elektrokimyasal hücreye dışardan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkime tekrar denge haline dönmeye çalışır. Bu sırada sistemden akım geçer. Voltametri yöntemi küçük alana sahip bir çalışma elektrotuna uygulanan ve zamanla değiştirilen voltaja karşı akım değerinin ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Uygulanan gerilimin akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Eğer potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (DV) olur. Bu metotta uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez ya da bir çok kez yapılabilir. Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesi elektrokimyasal sistem hakkında birçok bilgi verebilir. Hücrede indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin kaç adımda, hangi potansiyellerde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları DV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir [19,20,21,22,23].



Şekil2.2.: Dönüşümlü Voltametri deneyinde kullanılan deney düzeneği[16]

2.4 Manyetizmanın Temel Kavramları

Herhangi bir akım ilmeği manyetik alana ve buna karşılık gelen manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanırlar. Bu akımların, elektronların çekirdek etrafında ve çekirdekdeki protonların birbirleri etrafında dolanımlarından ileri geldikleri söylenir. Elektronlardan kaynaklanan manyetik momentler, daha açık olarak elektronun net manyetik momenti elektronun yörüngesel hareketiyle, spin denilen iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir. Bu manyetik dipol momentlerinin aralarındaki karşılıklı etkileşim kuvvetleri ve dış manyetik alan etkileşimleri, manyetik maddeyi anlayabilmek bakımından önemlidir. Bu amaçla, paramanyetik, ferromanyetik ve diyamanyetik olmak üzere üç madde çeşidi tanımlanır. Paramanyetik ve ferromanyetik sürekli dipol momentli atomlara sahiptir. Diyamanyetik maddelerin atomları ise sürekli dipol momente sahip değildir. [24,25,26].

Manyetizmada bir tek manyetik yükten bahis edilemez. N ve S kutbu olan bir çubuk mıknatısı ne kadar küçük parçalara bölersek bölelim, sonunda elde edilecek elemanter parçada iki kutuplu olmayı muhafaza edecektir. Böyle bir yapı manyetik dipol momentli adı verilen μ ile tanımlanır. Halka şeklindeki elektrik devreleri (halka şeklindeki akım şekilleri), kısa solenoidler, çubuk şeklindeki mıknatıslar, kendilerinden belli bir uzaklıkta bir manyetik dipole özdeş etki göstermektedirler ve böylece bunlara manyetik dipol denilmektedir. Bir dipolün kutuplarının yerini bir manyetik alan içinde tayin edebiliriz. Manyetik dipolün değerinde, yine dipolün bir manyetik alanda dönmesinde oluşan momentten yararlanarak tayin edebiliriz. Buna göre;

$$\tau = \mu \times B \quad (2.6)$$

bağıntısından μ tayin edilir. Bir manyetik dipolün oluşturduğu manyetik alan

$$B = \frac{\mu_0 \mu}{2\pi r^3} \quad (2.7)$$

bağıntısıyla verilir.

Maddenin manyetik halini anlatım amacıyla mıknatıslanma vektörü (M) denen bir niceliğin kullanılması kolaylık sağlamaktadır. M birim hacim başına manyetik momenti gösterir bunun SI deki birimi A / m dir. Mıknatıslanma vektörünün şiddeti, birim hacimdeki maddenin toplam manyetik momentini verir.

Bir maddenin toplam manyetik alanı, maddenin mıknatıslanmasına ve ona uygulanan dış alana bağlıdır. İçinden akım geçen içi boş bir toroid sargısının içinde akım tarafından oluşturulan manyetik alan B_0 olsun. Eğer bu sargım içi bölgeye manyetik bir çekirdek madde konursa ve bu çekirdek maddenin oluşturduğu manyetik alan da B_m ise, bu kez oluşturulan toplam manyetik alan değeri $B = B_0 + B_m$ olacaktır. Diğer taraftan M mıknatıslanma vektörü cinsinden $B_m = \mu_0 M$ olarak ifade edilir.. Buna göre maddedeki toplam alan ,

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (2.8)$$

dir. B ‘ yi veren tüm bağıntılarda boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı μ_0 , I akım şiddeti ve akımın şekline bağlı geometrik çarpanlar bulunmaktadır. Bu bağıntıların μ_0 ‘ a bölünmesiyle oluşan bağıntıya manyetik alan şiddeti denir ve bu alan H sembolüyle gösterilir. Buna göre boşlukta yani manyetik maddelerin bulunmadığı bir ortam için veya bir bobin içinde bir çekirdek madde yoksa,

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} \quad (2.9)$$

olur. H manyetik alan şiddetinin SI deki birimi A/m dir. Daha kullanışlı olabilmesi amacıyla

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} - M \quad (2.10)$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan içinde manyetik maddeden çekirdek bulunan bir kangalın oluşturduğu toplam manyetik alan akı yoğunluğu

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.11)$$

bağıntısı elde edilir. SI birim sisteminde H ve M' in boyutları A/m dir.

Genellikle paramanyetik ve diamanyetik maddelerde ve maddelerin çoğunda M mıknatıslanması, H alan şiddetiyle orantılıdır. Buna göre bu tür maddelerde,

$$M = H\chi \quad (2.12)$$

bağıntısı geçerli olur. Burada χ niceliğine maddenin alınganlığı (süseptibilite veya duygunluk) denir ve boyutsuzdur. Paramanyetik maddelerde χ pozitifdir ve M vektörüyle H vektörü aynı yönlüdürler. Madde diamanyetik ise χ negatiftir ve M ile H ters yöndedirler ve

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) = \mu H \quad (2.13)$$

olarak alınır,

$$B = \mu H \quad (2.14)$$

elde edilir. μ sabitine maddenin geçirgenliği adı verilir. Maddelerin μ geçirgenlikleri, μ_0 serbest uzayın geçirgenliği olmak üzere göre aşağıdaki gibi ,

Paramanyetik maddelerde $\mu > \mu_0$

Diamanyetik maddelerde $\mu < \mu_0$

Ferromanyetik maddelerde $\mu \gg \mu_0$

ayrılırlar. Paramanyetik ve diamanyetik maddeler için χ çok küçük olduğundan bunların μ değeri yaklaşık olarak μ_0 a eşittir. Ferromanyetik maddelerde M, H ' ın lineer fonksiyonu değildir. Bunun nedeni μ nün maddenin karakteristik özelliği olmaması ve onun önceki durumuna ve geçirdiği işlemlere bağlı olmasıdır.

Demir, kobalt, nikel, godyum ve dispozum oldukça manyetik maddelerdir ve bunlara ferromanyetik madde denir. Ferromanyetik maddeler devamlı (sürekli) mıknatısların yapımında kullanılırlar. Bunlar zayıf bir manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale getirildikten sonra dış alan ortamdaki kaldırılabilir bile madde mıknatıslanmış olarak kalır buna kalıcı mıknatıslanma denir ve M_r ile gösterilir. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanır. Malzeme manyetik alan içersine 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. Kuarsivite alan manyetizasyonu sıfıra indirmek için gerekli ters manyetik alandır ve H_c ile gösterilir. Doyum manyetizasyonunu meydana getirmek için gerekli olan alanada doyum alanı denir ve H_s ile gösterilir. Ferromanyetik bir malzemede H ile B arasındaki bir histerisis eğrisi şekil 2.3' de gösterilmektedir. Bu tür maddeler bir manyetik alan içinde alan yönünde ve çok şiddetli olarak mıknatıslanırlar. Ferromanyetik maddeler bir mıknatısca kuvvetli olarak çekilirler ve çubuk şeklinde iseler asıldıklarında, çubuğun uzun eksenini alan doğrultusuna paralel oluncaya kadar bir moment etkisinde kalırlar. Bu maddelerin manyetik momentleri , termik etkilere rağmen dış manyetik alanla üst üste gelirler. Eğer maddenin sıcaklığı, Curie sıcaklığı adı verilen değerden daha yukarıya çıkarılırsa bu üst üste gelme bozulur ve madde ferromanyetik halden paramanyetik hale gelir. Ferromanyetik bir maddenin sıcaklığı Curie Sıcaklığı (T_c) denen bir sıcaklığa ulaşınca bu maddenin kendiliğinden mıknatıslığı kaybolur ve madde paramanyetik duruma geçer. Curie Sıcaklığı' nın altında manyetik momentler paralel dizildiklerinden madde ferromanyetikdir. Curie sıcaklığının üstünde ise dipoller gelişigüzel yönelmekte ve madde paramanyetik olmaktadır. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi Curie sıcaklığının altında manyetik momentleri dizilir, bu bölgede madde ferromanyetik olur. Buna karşın T_c nin üstünde ise madde paramanyetikdir. Demir için Curie sıcaklığı $1043^{\circ}\text{K} = 770^{\circ}\text{C}$ dir. Ferromanyetizma atom ve iyonların kendine özgü bir özelliği değil, komşu atom ve iyonların yapısal kurgu içinde etkileşim biçimlerinden kaynaklanır. [25,26,27,28].

Paramanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve bu mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alan yönündedir. Bu tür, sıvı oksijen, azot oksit, ozon, platin, palladyum, alüminyum, krom, manganez, v.b. gibi maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Bu tür maddeleri oluşturan maddelerin atom ve iyonlarının büyük bir kısmında elektronların spin ve açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiler birbirlerini yok ederler. N atomdan oluşan bir maddenin μ manyetik momentleri, onları etkileyen dış alanın doğrultusuna göre yönelecektir ve tüm atomların toplam manyetik momentlerinin ($N \mu$) bu alanla tam çakışabilmesi mümkün olamaz. Çünkü dış ortamın termik etkisiyle atomların hareketlenmesi bunu bozar. Paramanyetik bir madde bir dış alana konduğunda onun sahip olacağı toplam manyetik momentin değeri, bu momentin mümkün olan maksimum ($N \mu$) değerinden oldukça küçük olacaktır. Çubuk halinde paramanyetik bir madde manyetik alan içine asılırsa, çubuk, uzun eksenini manyetik alan doğrultusunda oluncaya kadar bir moment etkisinde kalır.

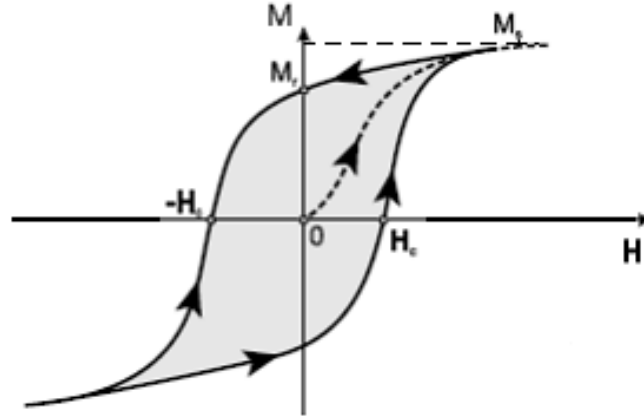
Bazı koşullar altında paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasının alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Bu bağıntı

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.15)$$

şeklinde olup, mıknatıslanmanın artan alanla ve azalan sıcaklıkta arttığını göstermektedir. [26,27,28,29,30]. $B=0$ da mıknatıslanma sıfırdır ve bu durumda dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Çok yüksek dış etkili alanlar ve düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma maksimum ve doyum değerine ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller dış alan yönünde dizilmiş olurlar

Atomları sürekli manyetik dipol momente sahip olmayan maddeler diamanyetik maddeler denir. Gümüş, bizmut gibi paramanyetik maddelere bir dış alan uygulanınca madde tarafından bu alana zıt yönde zayıf bir manyetik dipol moment oluşur. Her madde böyle davranmakla birlikte bu etki onlarda önemsenmeyecek kadar küçüktür. Diamanyetik maddelerde normal konumda çekirdek etrafında zıt yönde ve aynı hızla dönen elektronlar birbirlerinin manyetik

momentlerini yok ederler. Bir dış alan uygulanınca elektronlar fazladan $qv \times B$ gibi ek bir manyetik kuvvet altında kalırlar. Ek kuvvet nedeniyle elektronların gördüğü merkezci kuvvet artık aynı olamaz ve manyetik momenti alana antiparalel elektronun, hızı artarken paralel alanınki azalır. Sonuçta elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok edemez ve madde manyetik alana zıt yönde bir dipol moment gösterir. Diamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alanla zıt yönlüdür. Bu maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe itilirler. Çubuk halinde böyle bir madde manyetik alan içine salınırsa, çubuk, büyük eksenini manyetik alana dik oluncaya kadar bir moment etkisinde kalır. Bu madde atomlarının daimi bir manyetik momenti yoktur fakat bunların atomlarında dış bir manyetik alan etkisi manyetik bir dipol momenti oluşturulabilir. [26,28,31,32,33].



Şekil 2.3: Histerisis eğrisi

3. DENEYSEL TEKNİKLER

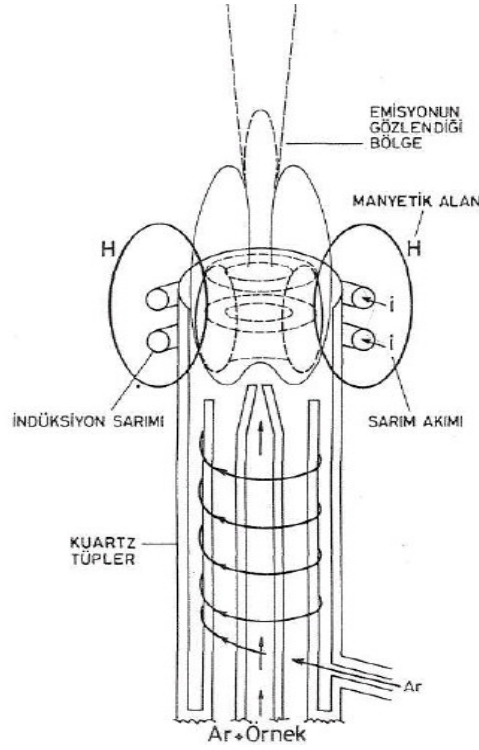
Bu bölümde, titanyum alt tabaka üzerine üretilen filmlerin, manyetik ve yapısal karakteri için kullanılan sistemler ve deneysel süreç anlatılmaktadır. Elektrodpozisyon tekniği ile üretilen filmlerin manyetik özellikleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile analiz edilmiştir. Filmlerin manyetik direnç (MR) ölçümü, manyetik direnç ölçüm sisteminde, Van Der Pauw metodu kullanılarak yapılmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonunu incelemeye X ışını kırınımı (XRD) ve filmlerin yüzey morfolojik yapısı optik mikroskop (SEM-EDX) ile incelenmiştir

3.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)

Atomik spektroskopi, uyarılmış durumdaki atom veya iyonların daha düşük enerjili seviyeye geçerken yaptığı ışımının ölçülmesi temeline dayanır. Atom ve iyonların temel seviyeden uyarılmış seviyeye ultraviyole veya görünür bölge ışınları dışında başka bir etki ile geçmesi sonucu elde edilen ölçümler ise atomik emisyon spektrometresi (AES) ile yapılır. [24,34].

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi indüktif eşleşmiş plazma kaynağı birbiri içine girmiş, eş merkezli üç kuvarz silindirden oluşmaktadır. Bu silindirlerden en iç kısımdakine argon (Ar) gazı ve numune pompalanır. Burada kolay iyonlaştığı ve diğer maddelerle tepkimeye girmediği (inert) için Ar özellikle kullanılır. Silindirlerin en ucuna radyo frekans jeneratörü ile beslenen indüksiyon bobini sarılmıştır. Radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon bobininden geçen akım bir elektromanyetik alan oluşturur. En içteki silindire pompalan Ar gazı bir Tesla bobini kıvılcımı ile iyonlaştırılır. Elektromanyetik alandan etkilenen iyon ve elektronlar hızlanarak Ar atomları ile çarpışır, yeni iyon ve elektronlar oluştururlar. En içteki silindirde atom ve iyonların arttırılmasıyla plazma elde edilmiş olur. Plazma içinde çözelti halindeki numune önce kurur ve parçalanır. Daha sonra bu numunenin bir

kısmı atomlaşır bir kısmı iyonlaşır. Uyarılan atom ve iyonların yaptıkları emisyon dalgaboyu ayırıcılarına gönderilir. Monokromatörlerde bulunan çıkış aralıklarına kanal adı verilen dedektörler yerleştirilir. Dedektörler aracılığıyla elde edilen spektrumlardaki dalgaboyları elementlerin karakteristik emisyon dalgaboyları ile karşılaştırılarak numunenin içerdiği elementler tayin edilir. [31,35,36,37].



Şekil 3.1:ICP kaynağının temel bileşenleri [24].

3.2 X-ışını Difraksiyonu (XRD)

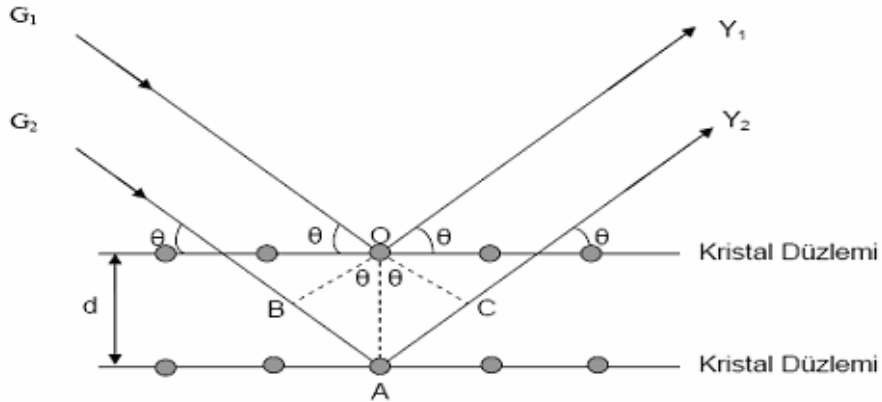
X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilir. Bir çok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalgaboyu mertebesinde olması gibi sebepler kristal yapıyı aydınlatmada bu tekniğin kullanılmasını sağlamıştır. Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X-ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışınlardan bazıları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazı ışınlar birbirini

kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir. [38,39].

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

Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. $n=0$ değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez, n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür. [16,28,38].

XRD tekniği alaşımların yapısını ve faz diyagramlarını incelemek içinde kullanılır. Birbirini tamamen eritebilen, kristal yapılan aynı olan sistemlerde alaşımdaki bileşenlerin her oranında alaşımın kristal yapısı aynı kaldığından difraksiyon desenlerinin şiddetleri de değişmez. Yalnızca örgü sabitindeki farklılık nedeniyle pik konumları kayabilir. Birbirlerini sınırlı oranda eriten, kristal yapıları farklı olan sistemlerde ise alaşımı oluşturan metallerin belli bileşim değerlerinde toz desenlerine bakılarak yapının hangi bileşimde nasıl bir kristal yapıya ve örgü parametresine sahip olduğu tayin edilebilir.



Şekil 3.2: Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları

Düzenli fcc yapıya sahip bir alaşımda h, k, l 'nin bütün değerleri için difraksiyon çizgileri gözlenir, ancak karışık olmayan indislere sahip düzlemlerden gelen yansımalar daha kuvvetli, karışık indisli düzlemlerden gelen yansımalar daha zayıf olarak ortaya çıkacaktır. Eğer yapı düzensiz olursa sadece karışık olmayan indisli düzlemlerden gelen yansımalar gözlenecektir. Karışık olmayan indisli düzlemlerden gelen yansımalar, hem düzenli hem de düzensiz yapıda mevcut olduğu için bunlara temel çizgiler denir. Karışık indisli düzlemlerden gelen yansımalar sadece düzenli yapıda ortaya çıktığı için bu çizgilere de süperörgü çizgileri adı verilir. Bir alaşımın XRD spektrumunda süperörgü çizgilerinin gözlenmesi o kristalin düzenli bir yapıda olduğunu gösterir. Süperörgü çizgilerinin şiddeti düzenli alaşım sistemini oluşturan bileşenlerin atom numarasına (Z) bağlı olarak incelenebilir. Spektrumda gözlenen şiddetler (I), yapı faktörünün mutlak karesi ile orantılı olduğundan, alaşımı oluşturan A ve B atomlarının Z'leri birbirinden ne kadar farklı ise o kadar şiddetli süperörgü çizgileri elde edilir. [16,28,35,38,39,40].

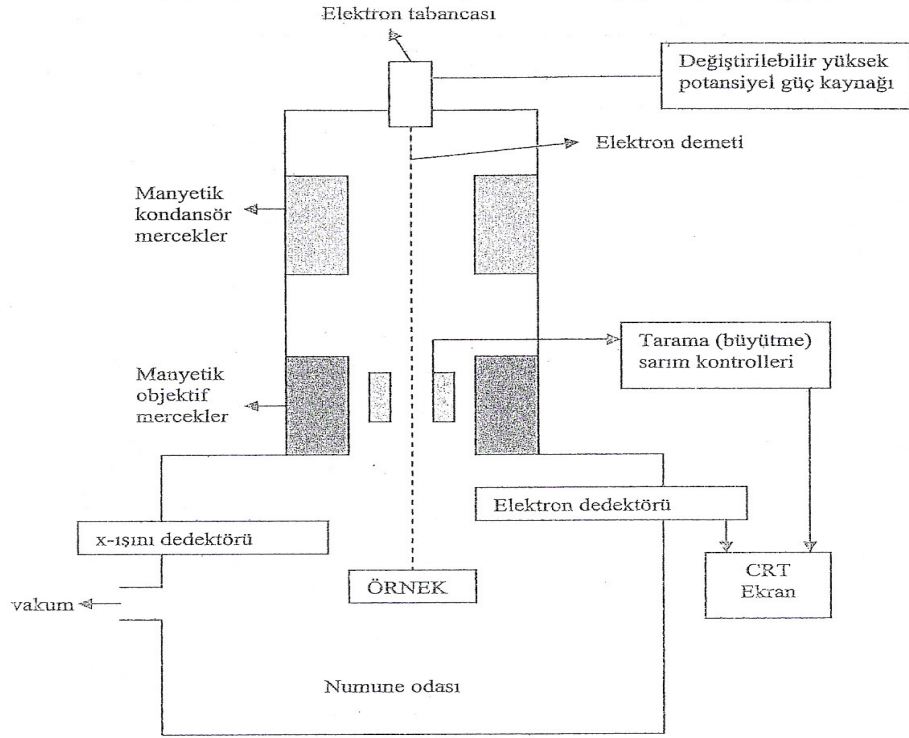
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X - Işını Spektroskopisi (EDX)

Çok küçük cisimlerin büyük görüntülerini oluşturmak için elektron mikroskopları kullanılır. Yüksek ayırma gücüne sahip bir teknik olan taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiştir. Filmlerin yüzey görüntülerinin alınmasında kullandığımız Taramalı Elektron Mikroskobu Zeiss Supra 50 Vp model bir mikroskoptur. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. [41,42,43,44,45]

Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki gruba toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan

numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Yüksek çözünürlüğe sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemleri uygulanmaktadır. Aşağıdaki şekilde Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi Seramik Bölümündeki SEM cihazının şeması verilmektedir.

EDX analizinde iletken örnek üzerine elektron demeti gönderilir. İletken üzerine gönderilen elektron demetinin enerjisi 10-20keV civarındadır. Bunun sebebi iletken maddede ki atomlardan yayımlanan X-ışınlarıdır. X- ışınları madde ile 2 mikron kalınlık civarında etkileşirler. Filmdeki her bir elementin madde içerisindeki resmi elektron demetinin taşınmasıyla SEM e benzer bir davranış elde edilir. Elektron demeti bir katı içerisine gönderildiğinde bu katı içindeki elektronlar ile saçılmaya uğrayabilirler. Eğer katı içerisine verilen elektronlar, elektronların orbitallere bağlanma enerjilerinden daha büyükse atom içerisinde bir elektronu söker. Sonuç olarak burada boşalan elektron yörüngesine bir üst yörüngeden başka bir elektronun bu boşalan yere geçmesiyle bir x- ışını yayılır. Her bir elementin elektronik yapısı birbirinden farklı olduğundan oluşan x-ışını fotonu her elementten emilecek olan X-ışınlarına bağlıdır. İşte EDX de bu soğrulan X-ışınlarına göre elementler tayin edilir. [46].



Şekil 3.3: Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) çalışma şeması [39].

3.4 Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)

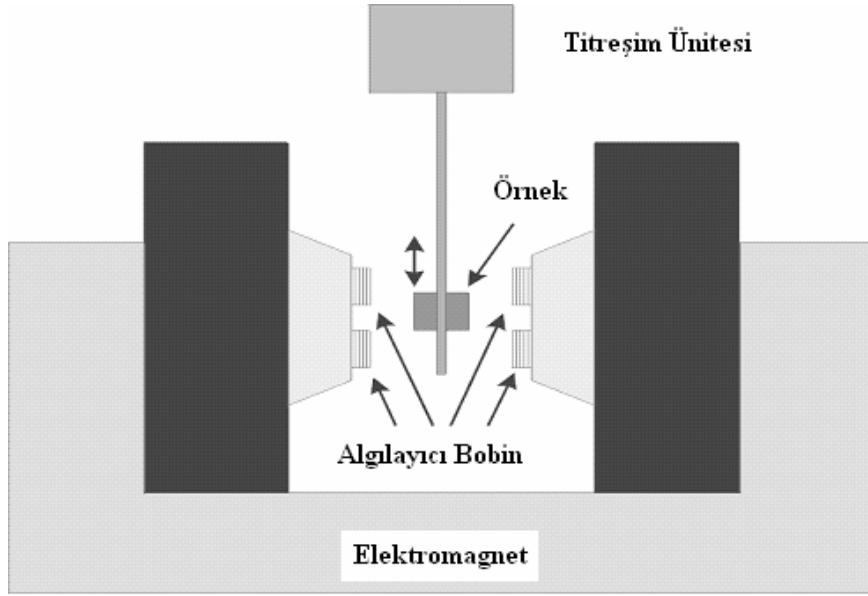
Titreşimli Örnek Magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer), düzgün magnetik alan içinde titreşen örneğin bulunduğu ve bulk manyetizasyon ilmeğinin ölçüldüğü bir cihazdır. VSM'in çalışma prensibi elektromanyetik indüksiyon olayına dayanır. Bir örnek de manyetik alanda titreşim yapar ve örneğin titreşim manyetik alanı Faraday İndüksiyon yasasına göre algılayıcı bir voltaj indükler. Faraday Yasasında emk, bobin içindeki manyetik akının zamanla değişim hızıyla orantılıdır. [25,26].

$$E = - d\Phi / dt \quad (3.2)$$

Burada E, elektromotor kuvveti (emk) ve ϕ örnek ile bobini ilişkilendiren manyetik akıdır. İndüklenen elektromotor kuvvet ölçülebilir ve örneğin manyetizasyonu ile orantılıdır. Boyutları ve doyum manyetizasyonu bilinen bir standart örnek kullanılarak sistem tam manyetizasyon değerlerini verecek şekilde

kalibre edilebilir. VSM kalibrasyondan sonra, ölçülen örnek için gerçek manyetik moment değerinin, uygulanan manyetik alana karşı değerini vermeye hazır duruma gelmiştir. Örnek, tutucuya yatay ve düşey olarak yerleştirilip ölçüm alınabilir. Ayrıca farklı açılarda da tutucunun döndürülmesiyle manyetik analiz yapılabilir. İstenen değerler arasında, istenen aralıklarla uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değeriyle örneğin histerisis eğrisi elde edilir. [26,47].

Bu çalışmada, ölçümler için kullanılan elektromagnet ± 2.25 T manyetik alan aralığında çalışabilmektedir. Numune titreştiricinin titreşim frekansı 75 Hz' dir. Filmlerin manyetik ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' nde bulunan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır.



Şekil 3.4: VSM' in şematik gösterimi [47].

3.5 Magnetorezistans Ölçümler (MR)

İnce filmlerin manyetorezistans ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu kullanarak yapılabilir. Bu metod akım ve potansiyel noktaları numunenin çevresi üzerindeki noktalardan yapılmış numunelere uygulanabilir. Manyetodirenç ölçümlerinde film bir örnek tutturucu üzerine yerleştirilir ve örnek üzerinden geçen akıma karşılık film üzerindeki voltaj değerleri kaydedilir. Bu kaydedilen voltaj değerlerinden faydalanılarak manyetodirenç değerleri hesaplanmaktadır. İki farklı manyetodirenç ölçüm konumları mevcuttur. Bunlar; manyetik alanın uygulanan akıma paralel olduğu Boyuna Manyetodirenç (BMR) ve uygulanan akıma dik olduğu Enine Manyetodirenç (EMR) olarak bilinmektedirler[48,49].

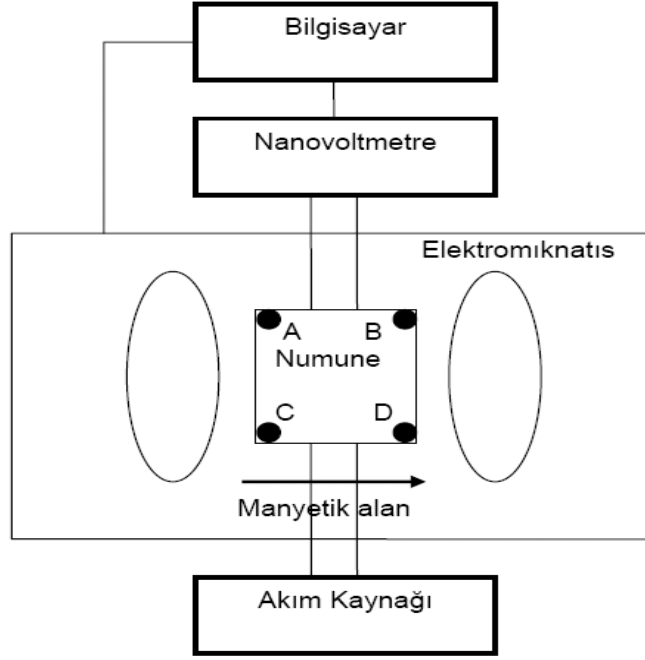
Şekil 3.5'deki gibi akım C ve D noktaları arasında uygulanırken potansiyel farkı A ve B noktaları arasında ölçülürse filmin Van der Pauw direnci; [49,50,51]

$$R_1 = \frac{V_A - V_B}{I_{CD}} \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Bu bağlantılar ile filmin boyuna manyetik direnci (BMR) ölçülür. Aynı sonuç akımın A ve B noktalarına uygulanarak potansiyelin C ve D noktalarından ölçülmesi ile de bulunabilir. Eğer akım B ve D noktaları arasında uygulanır, A ve C noktaları arasındaki potansiyel farkı ölçülürse filmin direnci:

$$R_2 = \frac{V_A - V_C}{I_{BD}} \quad (3.4)$$

olarak belirlenir. Burada ise filmin enine manyetodirenç (EMR) ölçülmüş olur. Benzer şekilde numunenin EMR değeri, A ve C noktaları arasına akım uygulanarak, B ve D noktaları arasından potansiyel ölçülmesiyle de tespit edilebilir.



Şekil 3.5: Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistem [46].

NiCoFe filmlerin MR ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' nde bulunan MR sistemi ile ± 10 kOe arasında uygulanan manyetik alanlarda ölçülmüştür. Filmin direncindeki yüzde değişim miktarı MR (%),.

$$MR(\%) = \frac{R(H) - R_{\min}}{R_{\min}} * 100 \quad (3.5)$$

Burada R(H) uygulanan herhangi bir manyetik alandaki direnç, Rmin ise direncin en küçük olduğu değerdir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde alttabakanın hazırlanması, filmlerin büyütüldüğü çözeltinin dönüşümlü voltammogramı, ince filmlerin elektrodepozisyonu, filmlerin altbakadan çıkarılması anlatılmaktadır. Ayrıca filmlerin kimyasal, yapısal ve manyetik özellikleri incelenmektedir.

4.1 Alttabakanın Hazırlanması

Bu çalışmada alttabaka olarak polikristal titanyum (Ti) kullanılmıştır. Öncelikle Ti alttabaka zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak parlatılır. Daha sonra normal ve saf su ile yıkanarak kurulama kağıdı ya da peçete ile iyice kurulur. Parlatılan yüzey üzerine depozisyon yapılacak alan hariç olmak üzere özel bir yalıtkan bant ile kaplanır. Alttabaka olası kirlenmelerden temizlenmesi için tekrar %10 luk H₂SO₄ ve saf su ile yıkanarak depozisyon çözeltisine yerleştirilir.

4.2 NiFeCo Çözeltisinin Hazırlanması ve Dönüşümlü Voltammogramı

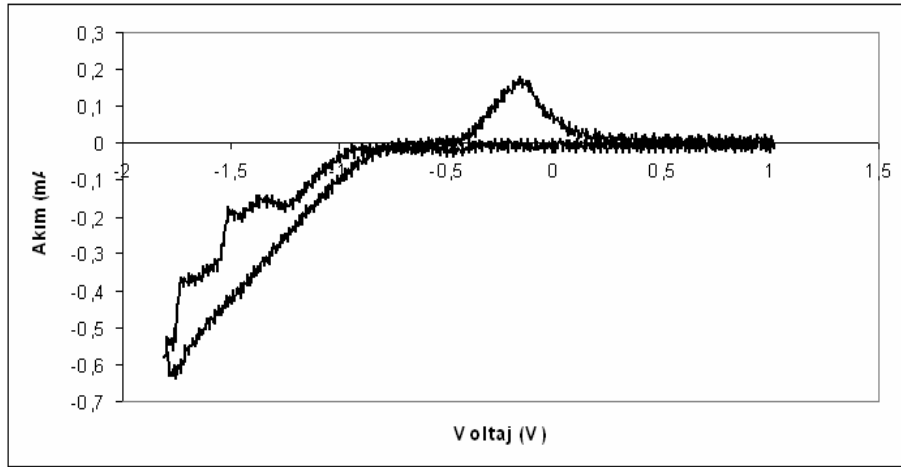
NiCoFe filmlerinin büyütülmesinde kullanılan çözeltilerin içerikleri Tablo 4.1 de gösterilmektedir.

Tablo 4.1: NiCoFe filmlerinin büyütülmesinde kullanılan çözeltiler

ÇÖZELTİ	Nikel Sülfat (M)NiSO ₄ 7H ₂ O	Kobalt Sülfat (M)CoSO ₄ 7H ₂ O	Demir Sülfat (M)FeSO ₄ 5H ₂ O	Borik Asit (M)H ₃ BO ₃
A ₁	0.5	0.1	0.01	0.3
A ₂	0.5	0.1	0.02	0.3
A ₃	0.5	0.1	-	0.3
B	-	-	-	0.3

Çözeltinin hazırlanması işleminde yukarıda belirtilen miktarda demir sülfat, nikel sülfat, kobalt sülfat ve borik asit karıştırılarak, 250 ml' lik bir çözelti hazırlandı.

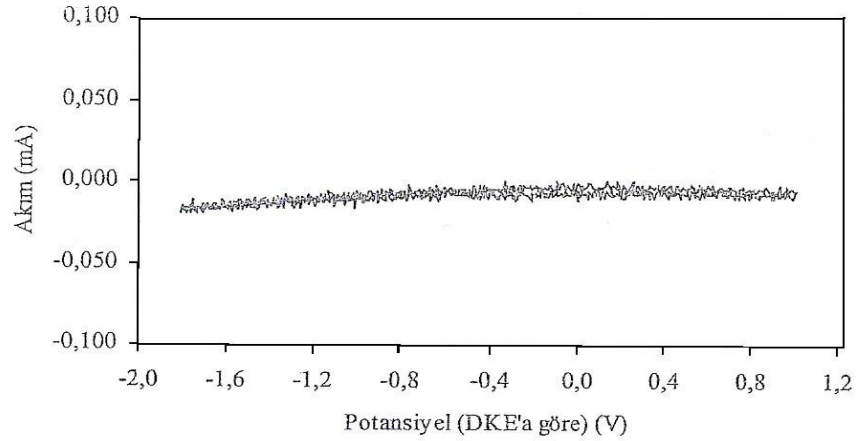
Filmleri büyütme işlemine başlamadan önce NiCoFe elektrodepozisyonunda kullanılan çözelti dönüşümlü voltametri ile karakterize edildi. Dönüşümlü voltammetride referans elektroda göre + 1.0 V' ve -1.8V arasında katodik yönde olmak üzere çoklu tarama yapıldı. Şekil 4.1'de hazırlanan NiCoFe çözeltisi için dönüşümlü voltammogramı göstermektedir. Tarama platin tel elektrot üzerinde oda sıcaklığında üç elektrotlu sistem kullanılarak yapıldı. Yardımcı elektrot olarak 4 cm² 'lik yüzey alanına sahip platin elektrot ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. Uygulanan potansiyelin (çalışma elektrodu potansiyeli) tarama hızı 200 mV/s 'dir.



Şekil 4.1: NiFeCo çözeltisinin dönüşümlü voltammogramı

DV eğrisinin katodik kısmında, metal depozisyonunun SCE 'a göre yaklaşık -0.8 V 'tan sonra başladığı görülmektedir. Katodik taramada yaklaşık 1 V ve -0.8V arasındaki potansiyellerde akım hemen hemen sıfırdır. Akımın düşük olduğu bu potansiyel bölgesinde önemli bir depozisyon olayı görülmemektedir. -0.8 V 'dan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe akım artmaktadır. Akımdaki bu artış depozitteki türlerin indirgenmesine karşılık gelmektedir[50,51,52]. Eğrinin anodik kısmına bakıldığında tek bir pik gözlenmektedir. Bu pik Ni, Fe ve Co' a ait geri dönüşüm pikidir[37,53,54,55]. Katodik kısımdaki çok sayıdaki pik ise Ni, Fe ve

Co' ın farklı potansiyellerde depozit edildiğini işaret etmektedir. Alınan DV eğrisinden sonra NiCoFe filmlerinin büyütülmesi için gerekli olan depozisyon potansiyelleri belirlenmiştir. NiCoFe alaşım filmlerin depozisyonu için kullanılan çözeltilere ilave edilen borik asit depozisyon potansiyellerine etkisini incelemek amacıyla sadece borik asit içeren çözeltinin DV'si alınmıştır. Şekil 4.2'de görülen voltammograma göre uygulanan potansiyel aralığında çözeltinin akım geçirmediği ya da çok küçük bir akım geçirdiği ve herhangi bir depozisyon ya da geri çözünme piki göstermediği görülür[37,47].



Şekil 4.2 : Borik asit içeren çözeltinin voltamogramı[47]

4.3 Çözeltinin Kimyasal Karakterizasyonu

Çözeltinin kimyasal bileşimi İndüktif Eşlenmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP_AES) ile tayin edilmiştir. Filmlerin elektrodepozisyonunda kullanılan çözeltinin %66 Ni, %31 Co ve %3 Fe içerdiği bulunmuştur. Bulunan sonuçlardan çözeltinin içinde çok önemsiz miktarda Zn ve Cu safsızlıkları görülmektedir. Bunların kullanılan kimyasal maddelerdeki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.2: A₁ Çözeltisinin ICP-AES Sonucu

A ₁ çözeltisi	Co		Fe		Ni	
	g/L	M	g/L	M	g/L	M
ICP-AES ölçümü	21.4	0.07	1.94	0.006	45.6	0.4

4.4 İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu

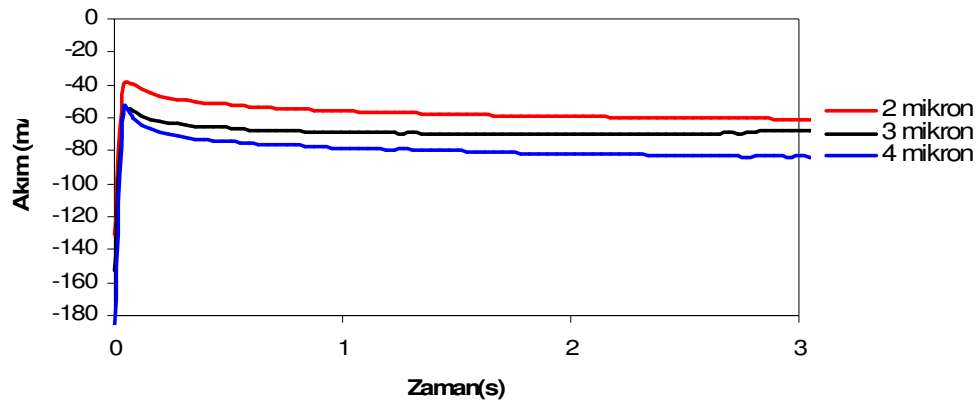
Bu çalışmada büyütülen filmlerde voltaj, pH, konsantrasyon ve film kalınlığının etkisi incelendi. İlk olarak aynı kalınlıkta ve farklı voltajda filmler büyütüldü. Bu şekilde depozisyon voltajının etkisi incelendi. Bu amaçla ilk olarak 3µm sabit kalınlıkta ve referans elektrota göre -1.8 V, -2.4 V ve -3 V' ta farklı voltajdaki filmler büyütüldü. Daha sonra farklı kalınlıktaki filmleri karşılaştırmak için -1.8 V' ta 2 µm, 3 µm ve 4 µm kalınlıklara sahip filmler büyütüldü. NiCoFe filmlerinin başlangıçtaki pH değeri 3.5 olup filmler büyütüldükçe pH değeri de azalmaktadır. Bunun nedeni, filmler büyütüldükçe çözeltide hidrojen gazı çıkışının olmasıdır. Hidrojen gazı çıktıkça çözelti pH' ı azalma eğilimi gösterir. Bu şekilde 3.5, 3.2 ve 3 pH değerine sahip filmler, başka herhangi madde kullanmadan pH değeri değiştirilerek büyütülmüşlerdir. Çözeltideki demir (Fe) konsantrasyonunun dolayısıyla filmdeki Fe içeriğinin etkisini incelemek amacıyla A₁, A₂ ve A₃ çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 0 M, 0.01 M ve 0.02 M Fe içermektedir. Çözeltilerin pH değerleri 3.2 olarak ölçüldü. Farklı Fe konsantrasyonlarına fakat aynı pH değerine sahip bu çözeltilerden -1.8 V katot potansiyeli uygulanarak 3 µm kalınlığa sahip NiCoFe filmler büyütüldü. Hazırlanan bütün filmlerde bir parametre değiştirilirken diğer bütün parametreler sabit tutulmaktadır.

Ti alttabakadan ince film kaldırma işlemi oldukça kolaydır. Ti üzerine büyütülen numune elektrolitten çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanır ve kurumasına izin verilmeden jilet ile alt tabakadan kazınır. Alt tabakadan ayrılan filmler kurulama kağıdı arasında saklanabilir.

Tablo 4.3 : NiCoFe filmlerinin depozisyon şartları

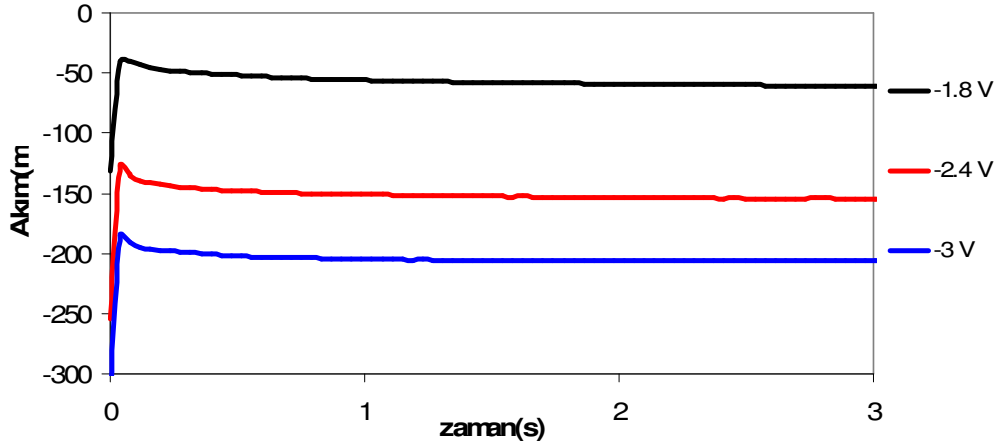
Numune adı	Kalınlık (μm)	pH	Depozisyon Potansiyeli (V)	Fe Konsantrasyonu (M)
OD18	3	3.2	-1.8	0.01
OD22			-2.4	
OD24			-3	
OD14	2	3	-1.8	0.01
OD17		3.2		
OD5		3.5		
OD17	2	3.2	-1.8	0.01
OD18	3			
OD19	4			
OD30	3	3.2	-1.8	0
OD26				0.01
OD29				0.02

Filmlerin büyüme mekanizmaları, büyüme sırasında kaydedilen akım zaman geçişleri ile incelendi. Şekil 4.3'de -1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden, farklı kalınlıklarda üretilmiş NiCoFe filmlerin akım zaman eğrileri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi akım geçiş değerlerinden sonra film kalınlığından bağımsız olarak sabit değerini koruyabilmektedir. Bu depozisyonun kararlı bir akımda gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Filmlerin büyüme modlarını kolaylıkla inceleyebilmek için sadece ilk 3 saniye içindeki akım geçişlerinin gösterilmesi ile yetinilecektir.



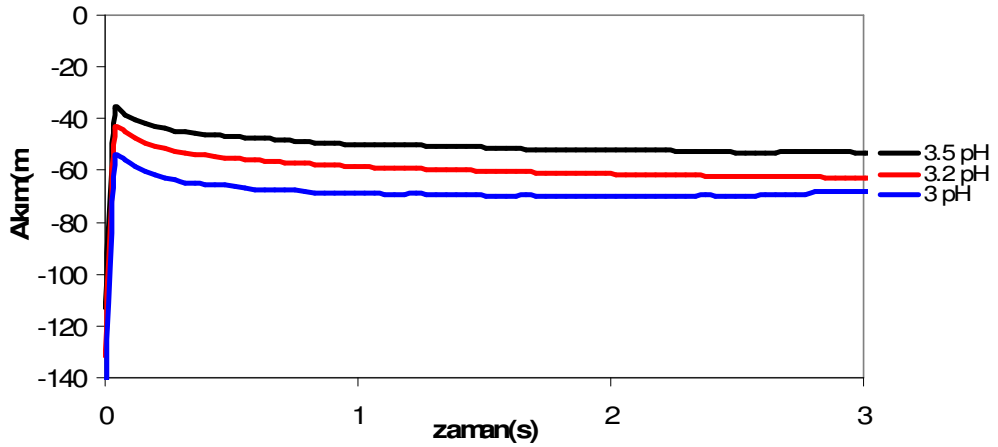
Şekil 4.3: -1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden üretilmiş farklı kalınlıklardaki NiCoFe filmlerin akım zaman eğrileri

pH değeri 3.2 olan çözeltilerden, 3 μm kalınlığında, -1.8 V ile -3 V arasındaki katot potansiyellerinde hazırlanan NiCoFe filmlerin akım zaman geçişleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi artan potansiyelle akım artmaktadır, bu beklenen bir sonuçtur. Filmlerin sabit akım altında büyüdüğü görülmektedir.



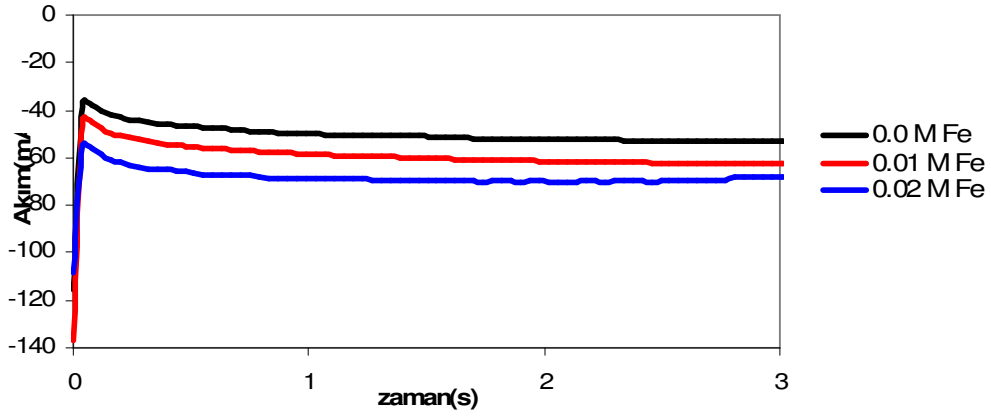
Şekil 4.4: 3 μm kalınlıklı, pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden üretilmiş NiCoFe filmlerinin depozisyon potansiyeline bağlı akım zaman eğrileri

Şekil 4.5’de 2 μm kalınlığa sahip, -1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3, 3.2 ve 3.5 olan filmlerin akım zaman eğrileri görülmektedir. Dikkat edilirse, akımın azalan pH ile kısmen arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, pH azaldıkça çözelti içindeki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu artacak, hidrojenin de depozisyona eşlik etmesi akımda bir artışa yol açacaktır.



Şekil 4.5: 2 μm kalınlıklı, -1.8 V katot potansiyelinde A_1 çözeltisinden hazırlanmış NiCoFe filmlerinin farklı çözelti pH'larında akım zaman eğrileri

NiCoFe filmlerin Fe konsantrasyonuna bağlı akım-zaman eğrileri Şekil 4.6 de verilmiştir. Őekilden görüldüğü gibi Fe konsantrasyonu arttıkça akım da artmaktadır. Bu eğriler, NiCoFe filmlerinin büyüme mekanizmalarındaki farklılığın Fe konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl deđiŐtiđi açıkça ortaya koymaktadır. Bu, NiCoFe filmlerin büyüme mekanizmalarının Fe konsantrasyonuna göre farklı olduğunu doğrulamakta ve Fe konsantrasyonu ile önemli  l de deđiŐtiđini göstermektedir.



Şekil 4.6: 3  m kalınlığa sahip, -1.8 V katot potansiyelinde,  zeltideki Fe konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanmış filmlerin akım zaman eğrileri

4.5 Filmlerin Karakterizasyonu

4.5.1 NiCoFe Filmlerinin Kimyasal Analizi

Bu çalışmada farklı çözelti pH'ı, farklı üretim voltajı değerlerine göre ve çözelti içindeki Fe konsantrasyonuna bağlı olarak büyütülen NiCoFe alaşım filmlerin kimyasal analizleri Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometresi (EDX) kullanılarak yapılmıştır. Bu filmlerin EDX analizinden elde edilen sonuçları Tablo 4.4'te özetlenmiştir.

DKE'ye göre -3.0V ve -1.8V depozisyon potansiyeli değerine sahip filmlerin EDX sonuçları incelendiğinde depozisyon potansiyelinin artması ile film içerisindeki Co miktarı ve Fe miktarında bir azalama gözlenirken, Ni miktarında bir artma gözlenmektedir.

pH= 3.5 ve pH=3.0 değerine sahip çözeltilerden üretilen filmlerin kimyasal bileşimleri karşılaştırıldığında film içindeki Fe ve Co miktarı azalırken Ni miktarı artmaktadır.

NiCoFe çözeltisi içindeki Fe miktarı artırılarak büyütülen filmlerin kimyasal analiz sonucunda içerdikleri %Fe miktarlarını çözelti içindeki Fe miktarı arttıkça film içerisindeki Fe miktarı da ona paralel olarak artmaktadır. %Fe miktarındaki artış, çözelti içerisinde büyütülen filmlerde gözlemek istediğimiz bir sonuçtur.

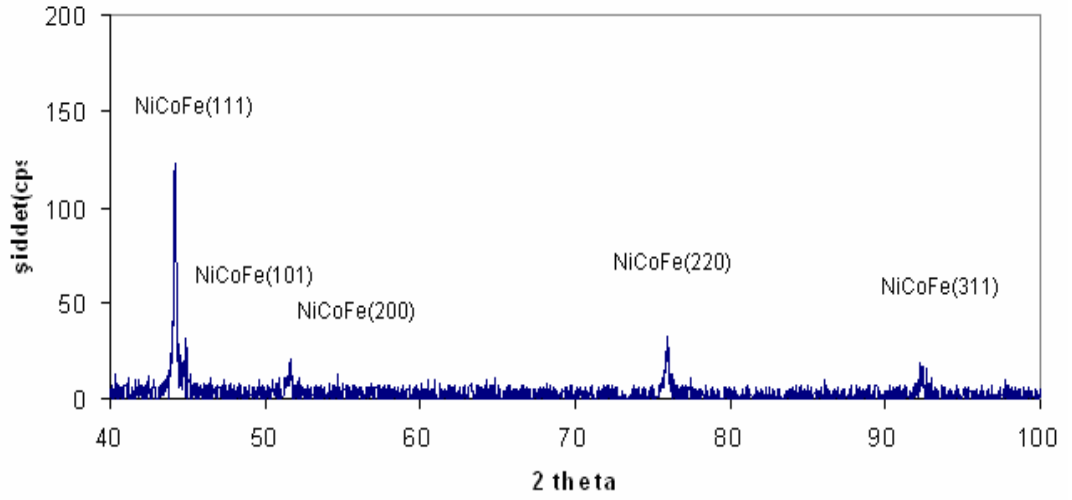
Tablo 4.4 : NiCoFe filmlerin EDX analizi sonuçları

Numune Adı	Çözelti Fe Konsantrasyonu (M)	pH	Depozisyon Potansiyeli (V)	Film Bileşimi Atomic%		
				%Ni	%Co	%Fe
OD18	0.01	3.2	- 1.8	48.25	47.61	4.13
OD24			- 3.0	58.30	38.63	3.08
OD5	0.01	3.5	-1.8	44.48	50.61	4.91
OD14		3.0		63.61	33.08	3.31
OD30	0.0	3.2	-1.8	52.82	47.18	-
OD29	0.02			34.52	53.84	11.64

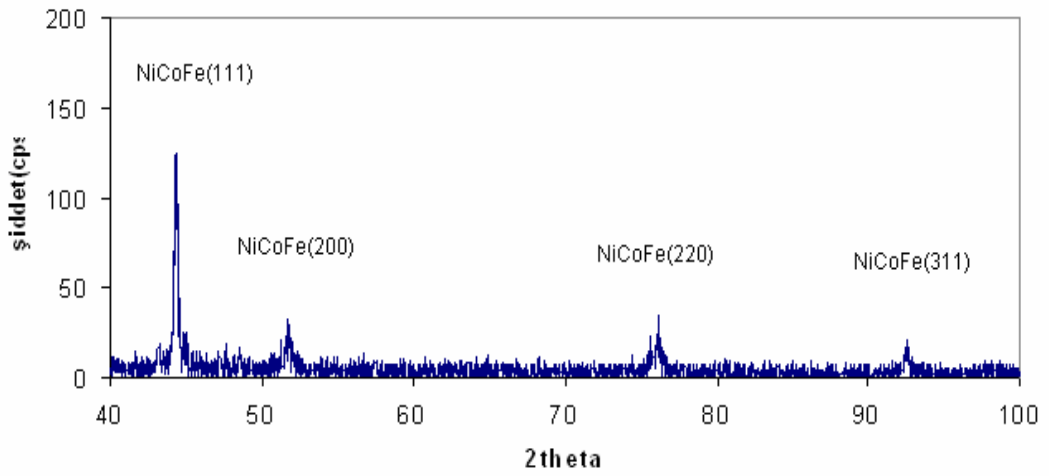
4.5.2 NiCoFe Filmlerinin Yapısal Analizi

Bu bölümde elektrodepozisyon ile NiCoFe filmlerin yapısal analizi çözelti pH'ı, depozisyon potansiyeli ve film içindeki Fe konsantrasyonuna göre incelenmiştir. Filmler için elde edilen x-ışını kırınım desenleri kullanılarak filmlerin atomları arası uzaklıkları, kristal yapıları ve örgü parametreleri gibi bazı özellikleri belirlenmiştir. Hesaplanan değerler Tablo 4.5'de verilmektedir.

Çözelti pH değişkenine göre üretilen NiCoFe filmlerin yapısal analizi XRD ile yapıldı. Şekil 4.7a'da pH=3.5 ve Şekil 4.6b'de pH=3 değerlerinde büyütülmüş olan ince filmlerin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. Şekil 4.7a'da görüldüğü gibi, pH=3.5 değerinde büyütülen film için en şiddetli iki pik, fcc yapıya ait (111) ve (220) düzlemlerinde ve sırasıyla 44.19° ve 75.89° de gözlenmektedir. Ayrıca hcp yapıya ait olan (101) düzlemindeki pik 44.98° de ortaya çıkmaktadır. Pikler incelendiğinde film ağırlıklı olarak fcc yapıdadır [56,57]. Şekil 4.14a'da ki X-ışınları kırınım deseninde (111), (220) ve (101) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla $d(111)=0.204764$ nm, $d(220)=0.125269$ nm, $d(101)=0.201338$ nm' dir. Bu üç düzlemin açıl konumları ve miller indisleri yardımıyla numunenin örgü sabiti en küçük kareler yöntemi kullanılarak (0.3539 ± 0.0033) nm olarak bulundu. Aynı zamanda (111), (220) ve (101) düzlemlerine ait tane büyüklükleri sırasıyla 51nm, 35nm, 27nm' dir. pH=3'da büyütülen filmin X-ışını kırınım deseninde (Şekil 4.7b'de) filmin fcc yapıda olduğu görülmektedir. pH=3.5 değerinde 44.98° gözlenen (101) hcp piki burada görülmemektedir. fcc yapıya ait pikler (111), (220) ve (200) düzlemlerinde ve sırasıyla 44.37° , 76.08° ve 51.67° de gözlenmektedir. Şekil 4.7b'deki X-ışını kırınım deseninde gözlenen (111), (220) ve (200) düzlemleri arası uzaklıklar sırasıyla $d(111)=0.203963$ nm, $d(220)=0.124995$ nm ve $d(200)=0.176756$ nm' dir. En küçük kareler yöntemiyle elde edilen örgü sabiti değeri (0.3539 ± 0.0023) nm' dir. (111), (220), (200) düzlemleri için hesaplanan tane büyüklükleri de sırasıyla 30nm, 42nm ve 46nm olarak bulunmuştur.



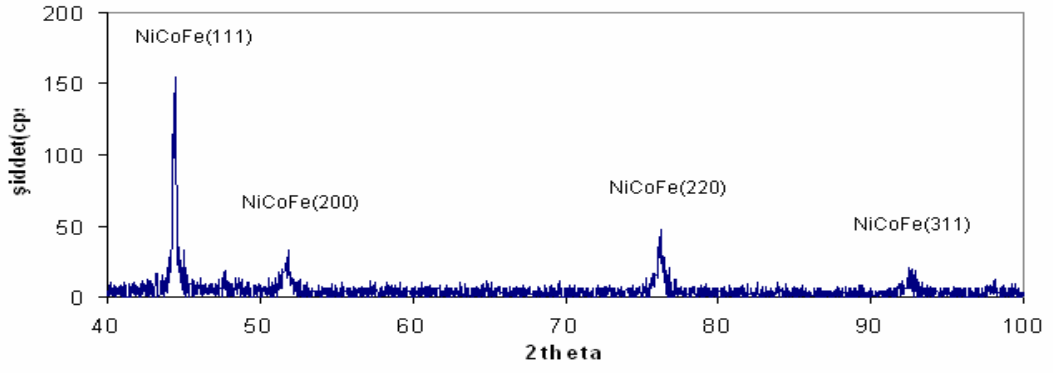
(a)



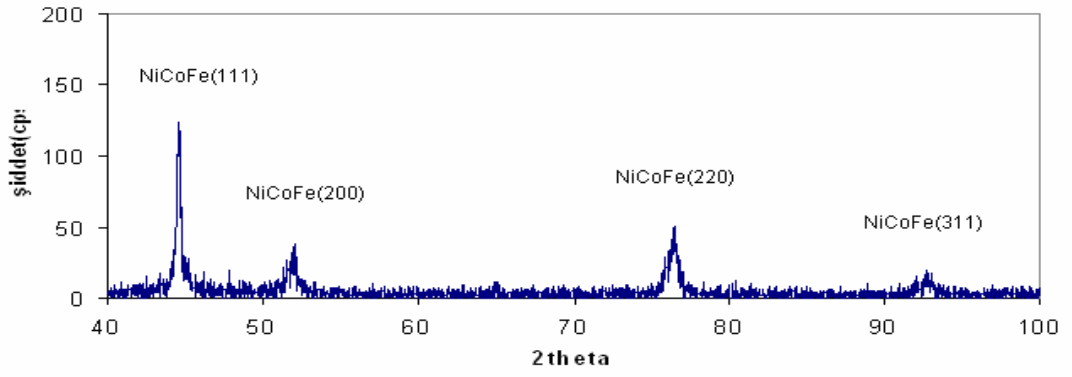
(b)

Şekil 4.7: 2µm kalınlıkta, DKE'ye göre -1.8 V depozisyon potansiyelinde oda sıcaklığında, (a) pH= 3.5 ve (b) pH=3 olan çözeltiden büyütülmüş NiCoFe filmlerin X-ışını kırınım deseni

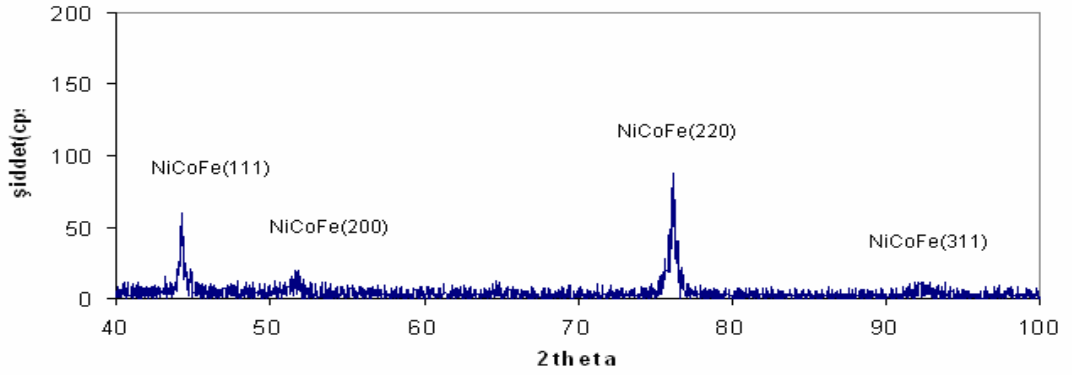
Şekil 4.8'da farklı üretim potansiyeli değerlerinde büyütülen NiCoFe filmlerin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Şekil 4.7a'da, -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.8a'daki kırınım desenine baktığımızda en şiddetli üç pikin sırasıyla (111), (220), (200) olduğu görülmektedir. fcc yapıya ait pikler (111), (220) ve (200) düzlemlerinde ve sırasıyla 44.48° , 76.10° ve 51.71° de gözlenmektedir. Açısal konumlardan faydalanılarak hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar sırasıyla; $d(111)=0.203490$ nm, $d(220)=0.124977$ nm, $d(200)=0.176639$ nm' dir. Fcc faz için en küçük kareler yöntemiyle örgü sabiti $a=(0.3548\pm 0.0102)$ nm olarak hesaplandı. Bu düzlemlere ait tane büyüklükleri de hesaplandığında sırası ile 45nm, 42nm ve 18nm olduğu bulundu. Şekil 4.8b'de, -2.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.7b'deki kırınım desenine baktığımızda, -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmde olduğu gibi en şiddetli üç pikin sırasıyla (111), (220), (200) olduğu görülmektedir. fcc yapıya ait pikler (111), (220) ve (200) düzlemlerinde ve sırasıyla 44.58° , 76.48° ve 51.94° de gözlenmektedir. Açısal konumlardan faydalanılarak hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar sırasıyla; $d(111)=0.203079$ nm, $d(220)=0.124451$ nm, $d(200)=0.175902$ nm' dir. Fcc faz için en küçük kareler yöntemiyle örgü sabiti $a=(0.3523\pm 0.0022)$ nm olarak hesaplandı. Bu düzlemlere ait tane büyüklükleri de hesaplandığında sırası ile 45nm, 15nm ve 18nm olduğu bulundu. Şekil 4.8c'de, -3 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Şekil 4.7c'deki kırınım desenine baktığımızda, -1.8 V ve -2.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmlerden farklı olarak en şiddetli pikin (220) olduğu görülmektedir. En şiddetli üç pik sırasıyla (220), (111), (200) düzlemlerinde ortaya çıkmaktadır. fcc yapıya ait pikler (220), (111) ve (200) düzlemlerinde ve sırasıyla 76.19° , 44.300° ve 51.63° de gözlenmektedir. Açısal konumlardan faydalanılarak hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar sırasıyla; $d(220)=0.124849$ nm, $d(111)=0.204301$ nm, $d(200)=0.1768$ nm' dir. Fcc faz için en küçük kareler yöntemiyle örgü sabiti $a=(0.3519\pm 0.0101)$ nm olarak hesaplandı. Bu düzlemlere ait tane büyüklükleri de hesaplandığında sırası ile 31nm, 45nm ve 11nm olduğu bulundu.



(a)



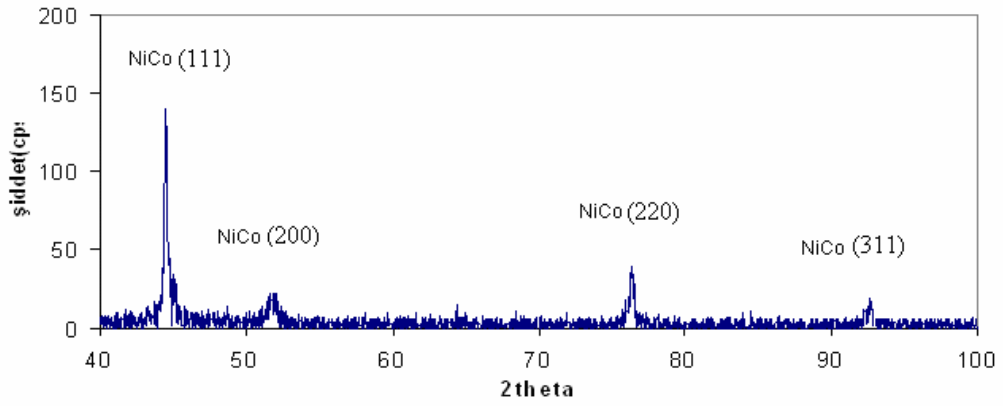
(b)



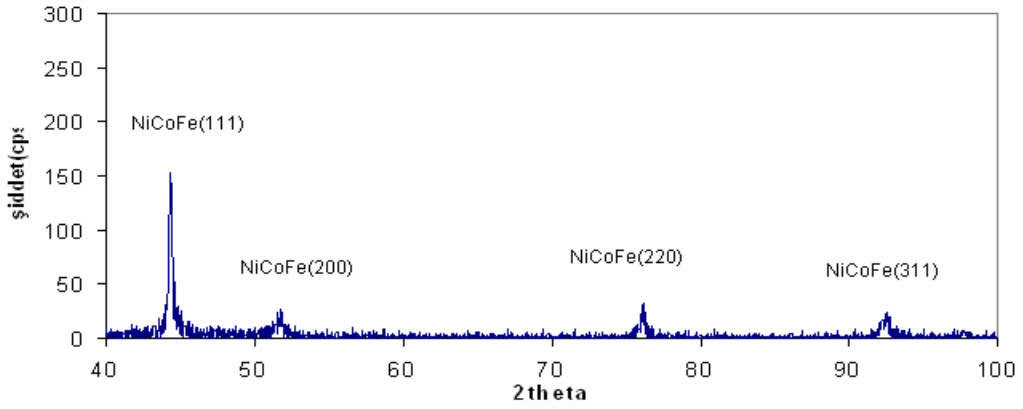
(c)

Şekil 4.8: Oda sıcaklığında, DKE'ye göre (a) -1.8 V, (b) -2.4 V ve (c) -3 V depozisyon potansiyeli ile üretilmiş NiCoFe alaşım filmlerin X-ışını kırınım deseni.

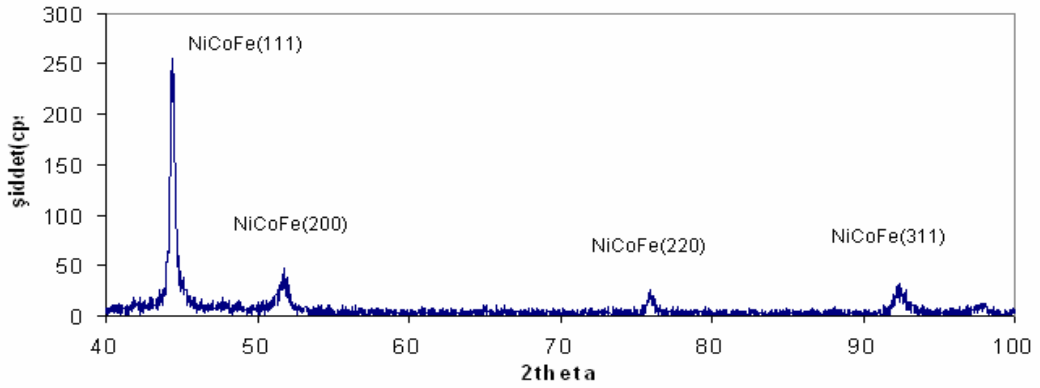
Şekil 4.9'de 0M, 0.01M, 0.02M FeSO₄ içeren çözeltilerden depozit edilen NiCoFe filmlerin X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Şekil 4.8(a)'da 0M FeSO₄ içeren çözeltiden büyütülen filmlerde fcc yapının 44.47° (111), 76.26° (220) ve 51.83° de (200) pikleri görülmektedir. Şekil 4.8(a)'daki X-ışını kırınım deseninde gözlenen (111), (220) ve (200) düzlemleri arası uzaklıklar sırasıyla d(111)=0.203536nm, d(220)=0.124743nm, d(200)=0.176249nm 'dir. En küçük kareler yöntemiyle elde edilen örgü sabiti değeri (0.3533± 0.0045) nm' dir. (111), (220), (200) düzlemleri için hesaplanan tane büyüklükleri sırasıyla 44 nm, 42 nm ve 18 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.9(b)'de 0.01M FeSO₄ içeren çözeltiden büyütülen filmlerde fcc yapının 44.36° (111), 76.08° (220) ve 51.70° de (200) pikleri görülmektedir. Şekil 4.9(b)'deki X-ışını kırınım deseninde gözlenen (111), (220) ve (200) düzlemleri arası uzaklıklar sırasıyla d(111)=0.204019nm, d(220)=0.124994nm, d(200)=0.176649nm 'dir. En küçük kareler yöntemiyle elde edilen örgü sabiti değeri (0.3539 ± 0.0027) nm' dir. (111), (220), (200) düzlemleri için hesaplanan tane büyüklükleri sırasıyla 74 nm, 40 nm ve 16 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.9(c)'de 0.02M FeSO₄ içeren çözeltiden büyütülen filmlerde fcc yapının 44.41° (111), 51.68° (200) ve 92.31° de (311) pikleri görülmektedir. Şekil 4.9(c)'daki X-ışını kırınım deseninde gözlenen (111), (200) ve (311) düzlemleri arası uzaklıklar sırasıyla d(111)=0.203991nm, d(200)=0.176872nm, d(311)=0.106890nm 'dir. En küçük kareler yöntemiyle elde edilen örgü sabiti değeri a=(0.3555 ± 0.0119) nm' dir. (111), (200), (311) düzlemleri için hesaplanan tane büyüklükleri sırasıyla 27 nm, 14 nm ve 29 nm olarak bulunmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.9: Oda sıcaklığında, FeSO_4 konsantrasyonu (a) 0 M, (b) 0.01 M (c) 0.02 M olan çözeltilerden üretilmiş NiCoFe alaşım filmlerin X-ışını kırınım deseni

pH, depozisyon potansiyeli ve konsantrasyona göre büyütülen NiCoFe alaşım filmlerinin kristal yapıları incelendiğinde önemli değişiklikler göze çarpmamakla beraber filmler fcc fazda kristallenmiştir. -3 V depozisyon potansiyeline göre büyütülen filmin kristal yapısı değişmemekle beraber diğer filmlerde en şiddetli pik olan (111) piki, bu filmde yerini (220) pikine bırakmıştır. Konsantrasyon filmlerindeki kristal yapının önemli ölçüde değişmemesinin nedeni, çözelti içerisindeki demir sülfat miktarının çok az oranda değişmesi olarak yorumlanabilir.

Tablo 4.5: A₁, A₂ ve A₃ çözeltilerinden depozisyon parametrelerine göre büyütülen NiCoFe filmlerinin X-ışınları kırınım analizi verileri

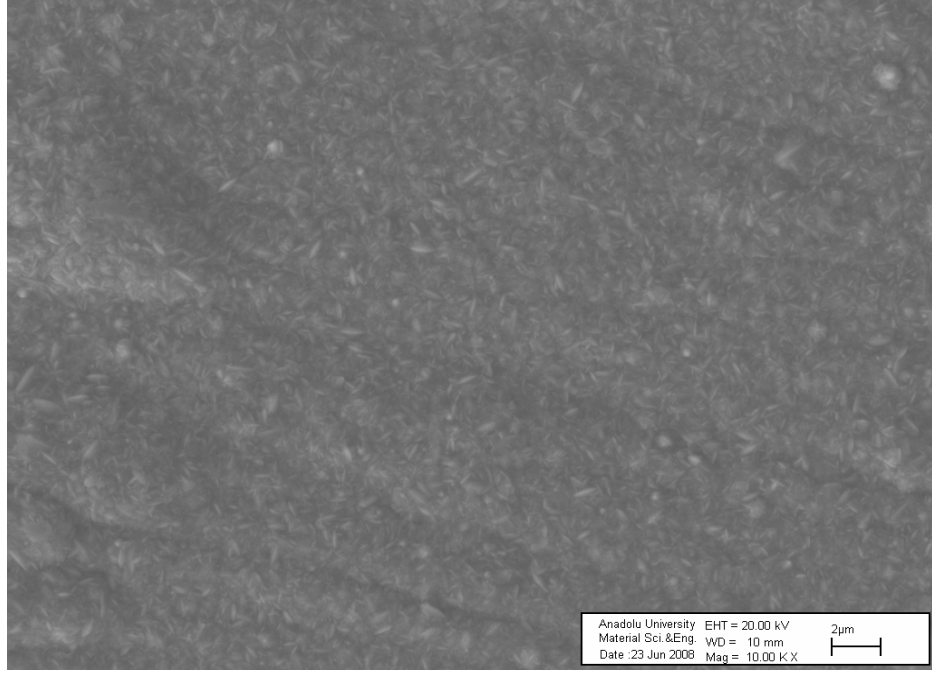
Numune	OD24	OD22	OD18	OD5	OD14	OD30	OD26	OD29	
Değişken Parametre	Depozisyon Potansiyeli			Çözelti pH' ı		Çözelti Konsantrasyonu			
Çözelti	A ₁			A ₁		A ₃	A ₁	A ₂	
Fe Konstrasyonu (M)	0.01 M			0.01 M		0.0 M	0.01 M	0.02 M	
Depozisyon Potansiyeli	-3.0 V	-2.4 V	-1.8V	-1.8 V		-1.8 V			
Çözelti pH' ı	3.2			3.5	3	3.2			
Kristal Yapı	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	
Örgü Sabiti (nm)	a=0.3519 ±0.0101	a=0.3523 ±0.0022	a=0.3548 ±0.0102	a=0.3539 ±0.0033	a=0.3539 ±0.0023	a=0.3533 ±0.0045	a=0.3539 ±0.0027	a=0.3555 ±0.0119	
1.pik	2θ	76.19	44.58	44.48	44.19	44.37	44.47	44.36	44.41
	d (nm)	0.124849	0.203079	0.203490	0.204764	0.203963	0.203536	0.204019	0.203991
	hkl	(220)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)
	% şiddet	100	100	100	100	100	100	100	100
	t (nm)	31	45	72	51	30	44	74	27
2.pik	2θ	44.30	76.48	76.1	75.89	76.08	76.26	76.08	51.68
	d (nm)	0.204301	0.124451	0.124977	0.125269	0.124995	0.124743	0.124994	0.176872
	hkl	(111)	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)	(200)
	% şiddet	74.89	34.69	21.69	19.95	19.51	23.12	14.39	11.33
	t (nm)	45	15	42	35	42	42	40	14
3.pik	2θ	51.63	51.94	51.71	44.98	51.67	51.83	51.7	92.31
	d (nm)	0.176867	0.175902	0.176609	0.201338	0.176756	0.176249	0.176649	0.106893
	hkl	(200)	(200)	(200)	(101)	(200)	(200)	(200)	(311)
	% şiddet	10.30	18.22	12.69	13.84	13.78	9.54	9.22	8.24
	t (nm)	11	18	18	27	46	18	16	29

4.5.3 NiCoFe Filmlerin Yüzey Analizi

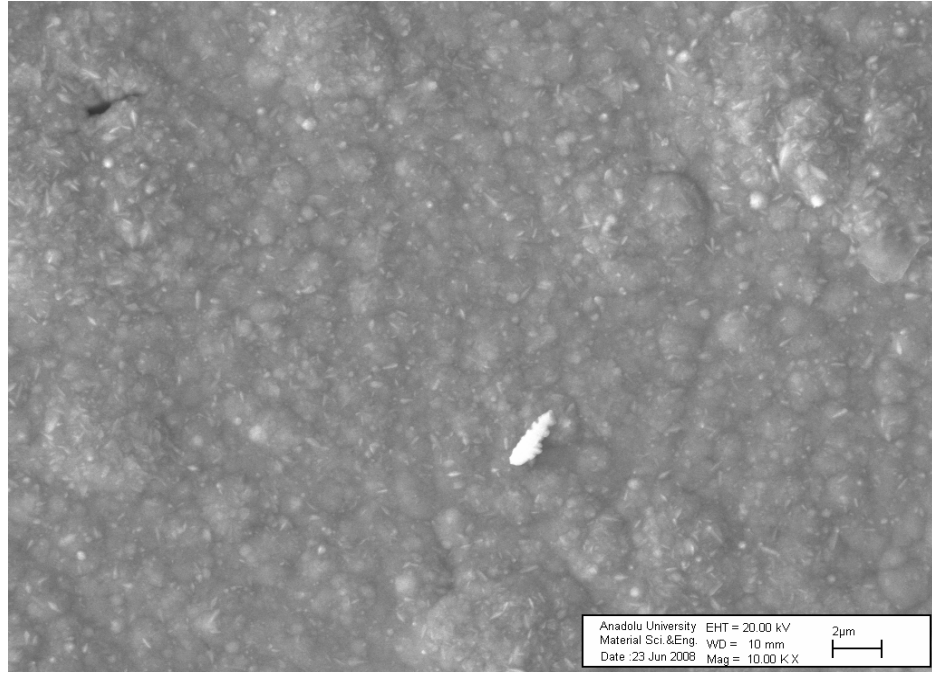
Farklı pH ve farklı üretim voltajında büyütülen NiCoFe filmlerin SEM görüntüleri alındı. Filmlerin SEM görüntüleri alınırken büyütme oranı 10000X olarak belirlendi.

Şekil 4.10'da farklı üretim voltajı değerinde büyütülen filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM fotoğrafları Tablo 4.4' teki EDX sonuçlarıyla birlikte incelendiğinde depozisyon potansiyeli değerinin artmasıyla film içerisindeki Ni oranı da artmaktadır. Buna bağlı olarak Şekil 4.10'da üretim voltaj değerinin artması ile filmleri oluşturan tane yapılarının büyüdüğü ve yüzeyin daha büyük taneli hale geldiği görülmektedir.

Şekil 4.11'de farklı çözelti pH değerinde büyütülen filmler incelenmiştir. Çözelti pH' ı değerinin azalması durumunda Tablo 4.4' te görüldüğü gibi filmdeki Ni oranı artmaktadır ve depozisyon potansiyeline göre büyütülen filmlerde olduğu gibi film yüzeyindeki tanelerin büyüdüğü görülmektedir. Bütün filmler de yüzey homojen yapısını korumaktadır.

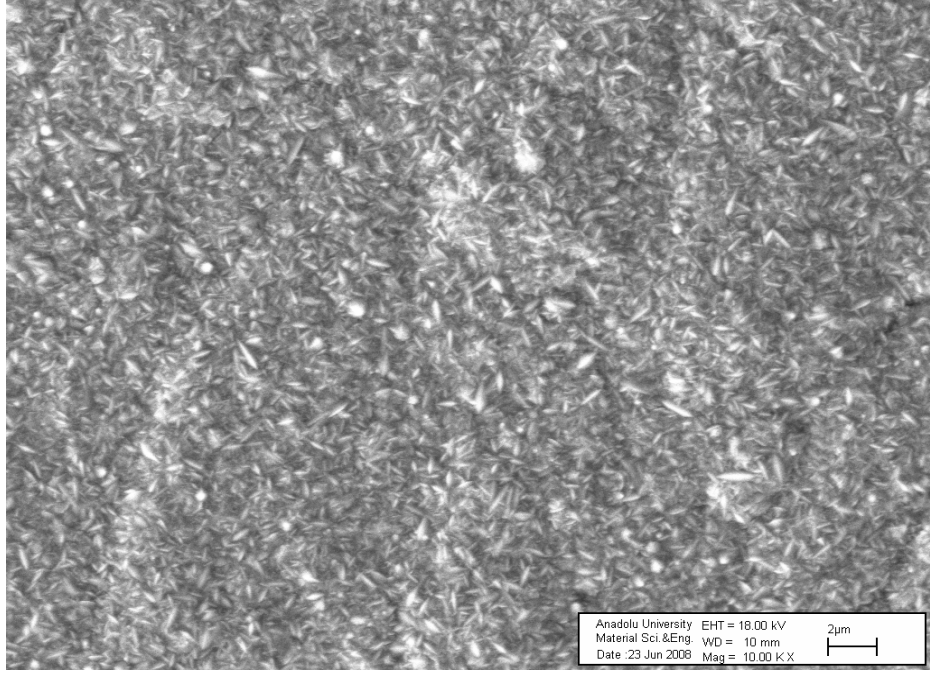


(a)

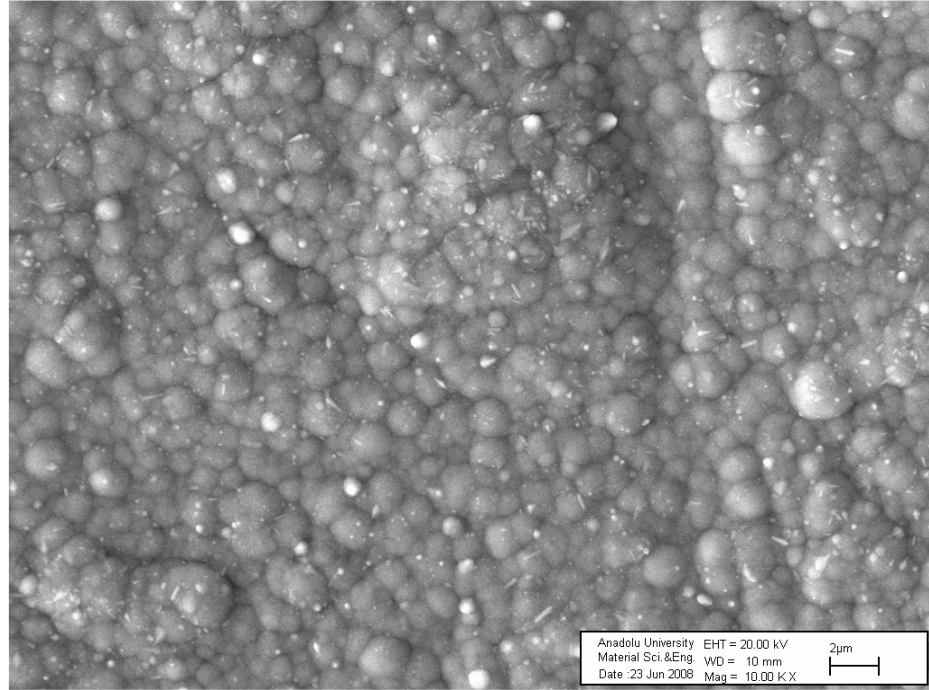


(b)

Şekil 4.10: (a) -1.8V ve (b) -3,0V katot potansiyelinde büyütülen NiCoFe filmlerin yüzey analizi



(a)



(b)

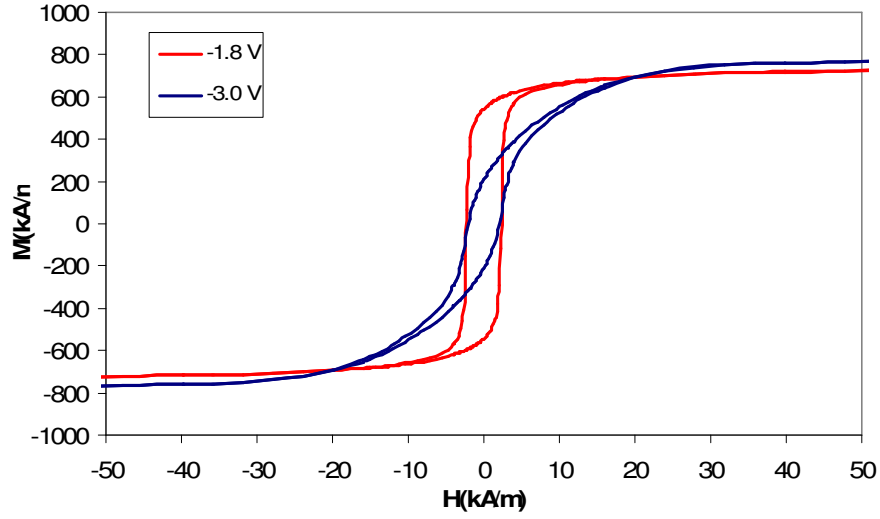
Şekil 4.11: Çözelti pH değeri (a) pH=3.5 ve (b) pH=3.0 değerlerinde büyütülen NiCoFe filmlerin yüzey analizi

4.5.4 NiCoFe Filmlerinin Manyetik Analizi

Filmlerin ölçümleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumlar için yapılmıştır. Filmlerin histerisis eğrilerinden elde edilen manyetik moment değerlerinin filmin hacmine bölünmesiyle elde edilen doyum manyetizasyonu (M_s) değerleri ve koersivite (H_c) incelenmiştir.

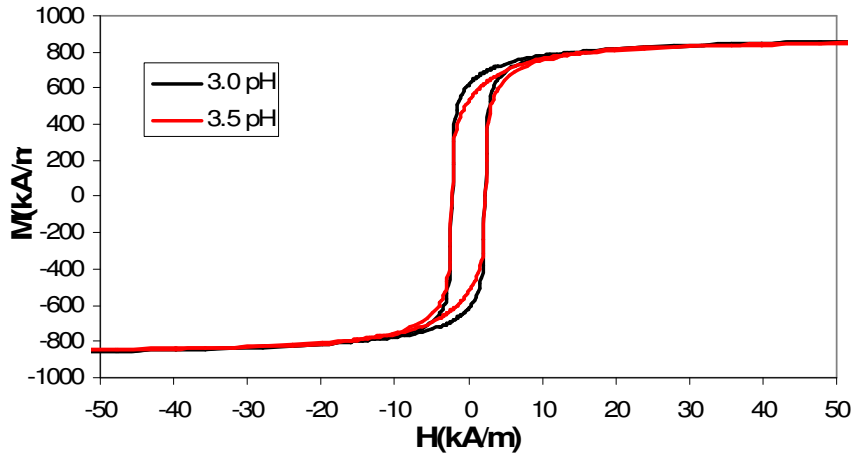
A_1 çözeltisinden farklı depozisyon potansiyellerinde, farklı pH değerlerinde, farklı kalınlıklarda ve farklı konsantrasyonlarda büyütülen NiCoFe filmlerinin VSM ile manyetik ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen veriler tablo 4.5' te özetlenmiştir.

pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden farklı depozisyon potansiyellerinde (- 1.8 V ve - 3.0 V) büyütülen 3 μ m kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri Şekil 4.12' de verilmektedir. Farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen NiCoFe filmlerinin manyetik ölçüm sonuçlarına göre depozisyon potansiyeli azaldıkça doyum manyetizasyonunun azaldığı ve buna bağlı olarak koersivite değerinin arttığı görülür. EDX sonuçlarına göre depozisyon potansiyelinin artması ile birlikte malzeme içerisindeki Ni miktarı artmakta ve bununla birlikte manyetizasyon artmakta, koersivite değeri azalmaktadır.



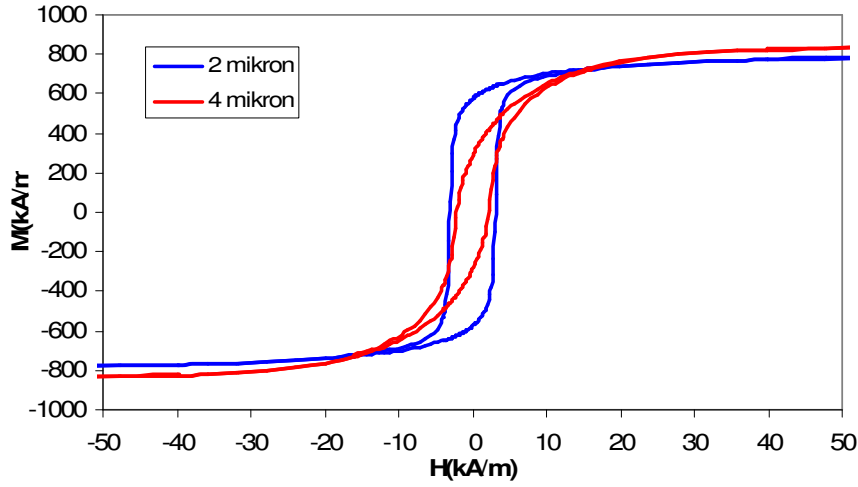
Şekil 4.12: A_1 çözeltilisinden ($\text{pH}=3.2$) potansiyeli -1.8 V ve -3.0 V depozisyon potansiyellerinde büyütülen 3 μm kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)

A_1 çözeltilisinden -1.8 V depozisyon potansiyelinde ve farklı pH değerlerinde ($\text{pH}=3.5$ ve $\text{pH}=3$) büyütülen 3 μm kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri Şekil 4.13’ de verilmektedir. Farklı pH değerlerine sahip A_1 çözeltilisinden büyütülen NiCoFe filmlerinin manyetik analiz sonuçlarına göre çözelti pH’ ı doyum manyetizasyonu değerini ve buna bağlı olarak koarsivite değerini önemli ölçüde etkilememektedir.



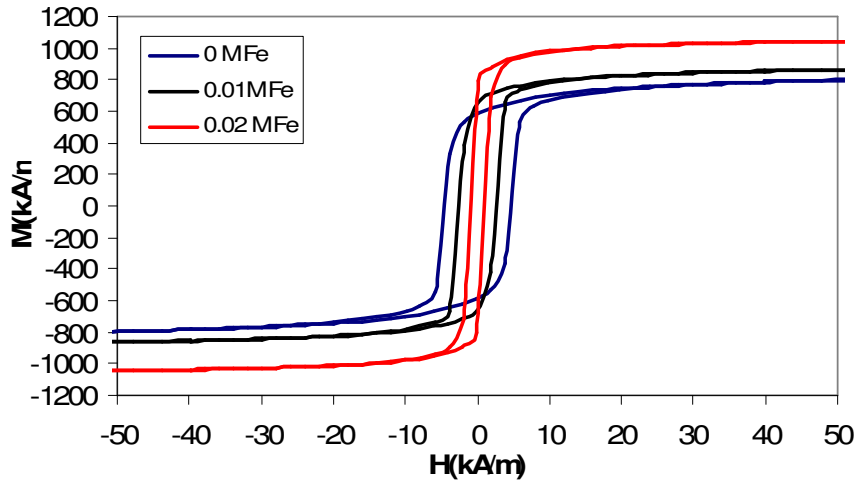
Şekil 4.13: A_1 çözeltisinden pH değeri 3.5 ve 3.0 olan ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen $2\mu\text{m}$ kalınlıklı NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)

A_1 çözeltisinden -1.8 V depozisyon potansiyelinde 3.2 pH değerlerinde ve farklı kalınlıklarda ($2\mu\text{m}$ ve $4\mu\text{m}$) büyütülen NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri Şekil 4.14' de verilmektedir. Kalınlığa bağlı olarak incelenen NiCoFe filmlerinin doyum manyetizasyonu, kalınlığın artmasıyla numune içerisindeki manyetik madde miktarına bağlı olarak artmaktadır ve koarsivite değeri azalmaktadır.



Şekil 4.14: 3.2 pH değerindeki A_1 çözeltisinden -1.8 V depozisyon potansiyelinde 2 μm ve 4 μm kalınlıklarda büyütülen NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri (paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)

Çözelti konsantrasyonunun filmin manyetik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı Fe konsantrasyonuna sahip (0.0M Fe, 0.01M Fe ve 0.02 M Fe) çözeltilerden büyütülen filmlerin paralel ölçüm sonuçlarına bağlı histerisis eğrileri Şekil 4.15’ de verilmiştir. Konsantrasyona bağlı olarak incelenen NiCoFe filmlerinin doyum manyetizasyonu, çözelti içerisindeki Fe konsantrasyonunun artmasıyla artmakta ve koarsivite değeri azalmaktadır. EDX sonuçlarına bakıldığında çözelti içerisindeki Fe konsantrasyonu arttıkça film içerisindeki Fe miktarıda artmaktadır. Dolayısıyla manyetik madde miktarının artması doyum manyetizasyonu değerini arttırmaktadır.



Şekil 4.15: pH değerleri 3.2 olan A₁, A₂ ve A₃ çözeltilerinden, -1.8 V depozisyon potansiyelinde ve 3µm kalınlıkta 0 M FeSO₄, 0.01 M FeSO₄ ve 0.02 M FeSO₄ konsantrasyonlarında büyütülen NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri

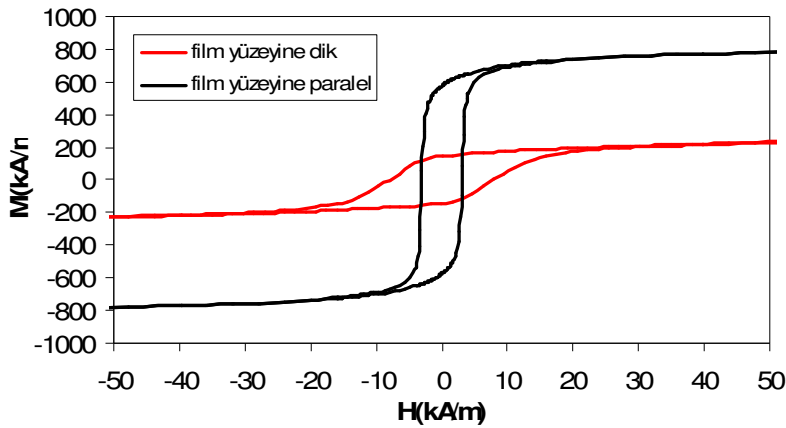
Tablo 4.6: NiCoFe filmlerinin manyetik analiz sonuçları (paralel ölçümlerden alınan veriler kullanılmıştır)

Numune	pH	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (µm)	Çözeltideki Fe Miktarı (M)	M _s (kA/m)	H _c (kA/m)	M _r /M _s
OD18	3.2	-1.8	3	0.01	748	2.29	0.72
OD24		-3.0			786	2.07	0.26
OD14	3.0	-1.8	2	0.01	883	2.20	0.70
OD5	3.5				871	2.22	0.66
OD17	3.2	-1.8	2	0.01	819	3.08	0.70
OD19			4		859	2.17	0.33
OD30	3.2	-1.8	3	-	865	4.70	0.67
OD26				0.01	911	2.69	0.71
OD29				0.02	1080	1.02	0.72

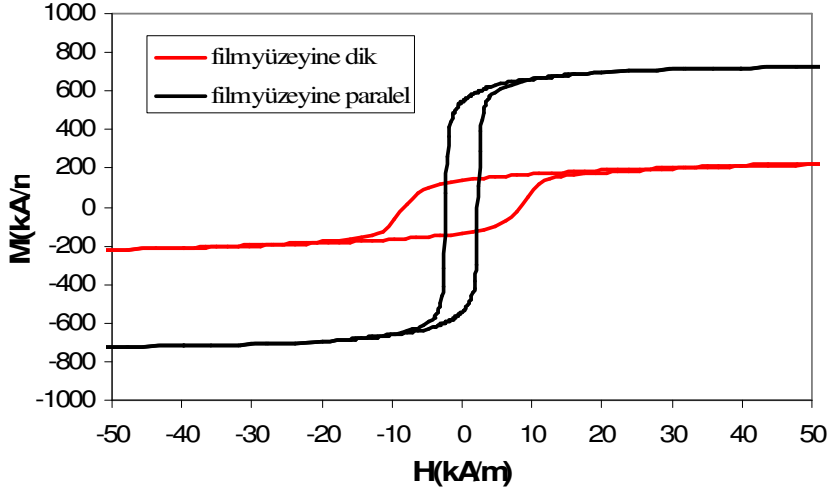
NiCoFe filmlerinin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.7 'de verilmektedir. Her bir filmin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen M_r/M_s oranları karşılaştırıldığında büyütülen tüm filmlerde kolay eksenin film yüzeyine paralel olduğu görülür. Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 'de NiCoFe filmlerinin histerisis eğrileri gösterilmektedir. Histerisis eğrileri üzerinde, kalıcı manyetizasyonun (M_r) paralel ölçümlerde , doyum manyetizasyonuna ulaşmak için uygulanması gereken manyetik alanın (H_s) ise dik ölçümlerde daha fazla olduğu görülür. Paralel ölçümlerde M_r/M_s oranları dik ölçümlere göre daha büyüktür. Bu sonuçlara göre kolay eksen film yüzeyine paralel, zor eksen film yüzeyine diktir.

Tablo 4.7 : A_1 çözeeltisinden büyütülen NiCoFe filmlerinin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.

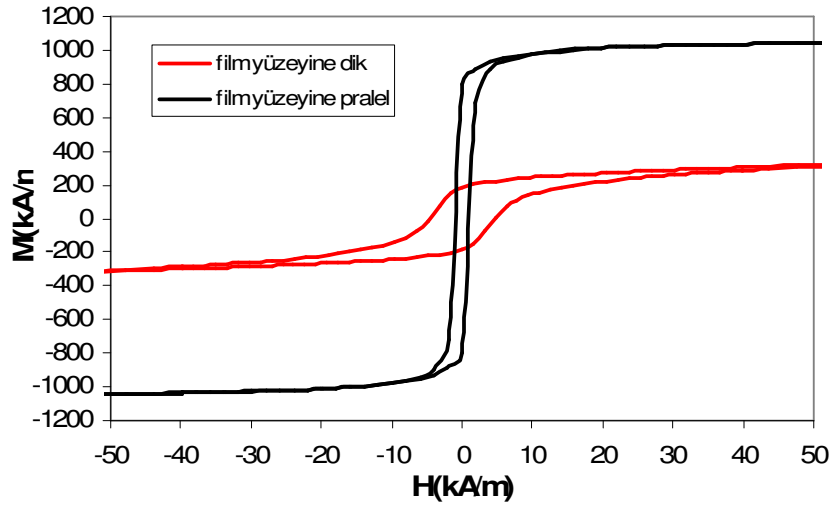
Çözelti	Numune Adı	Çözelti PH' ı	Depozisyon Potansiyeli (V)	Film Kalınlığı (μm)	Çözeltideki Fe Konsantrasyonu (M)	M_r/M_s	
						paralel	dik
A_1	OD17	3.2	-1.8	2	0.01	0.70	0.19
A_1	OD18			3	0.01	0.72	0.19
A_2	OD29				0.02	0.72	0.15



Şekil 4.16 : A_1 çözeeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen $2\mu\text{m}$ kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.17 : A_1 çözeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen $3\mu m$ kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri

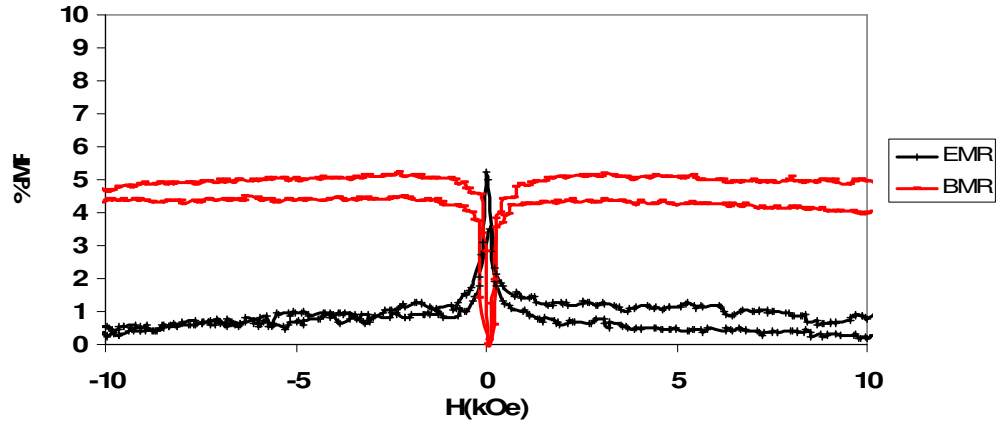


Şekil 4.18 : A_2 çözeltisinden 3.2 pH değerinde ve -1.8 V depozisyon potansiyelinde büyütülen $3\mu m$ kalınlıklı NiCoFe filmi için manyetik alanın film yüzeyüne paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri

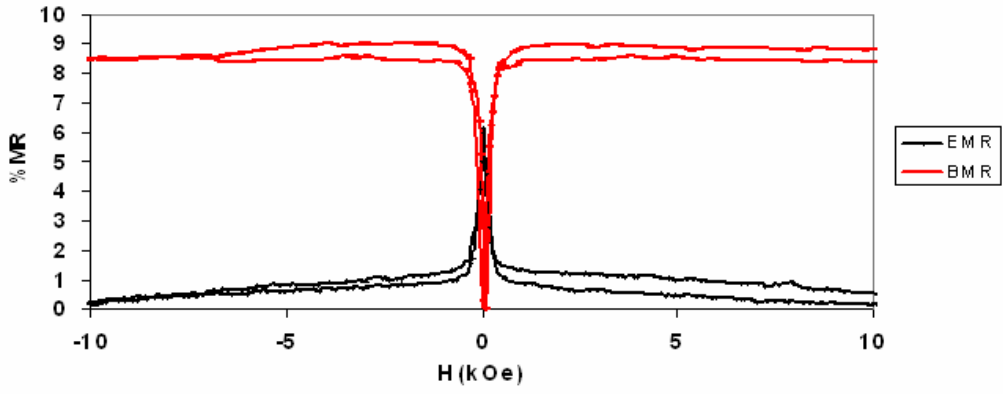
4.6. Manyetorezistans Ölçümler

NiCoFe filmlerin MR özellikleri depozisyon potansiyeli, kalınlık, pH ve Fe konsantrasyonuna göre incelenmiştir. MR grafiklerinden görüldüğü gibi NiCoFe filmlerde BMR artan manyetik alanla artmakta EMR ise artan manyetik alanla azalmaktadır yani filmler anizotropik manyetorezistans (AMR) davranış göstermektedirler. Grafiklerde BMR ve EMR için ikişer pik görülmesi ferromanyetik malzemelerin histerisis özelliğinden kaynaklanır[57,58,59,60,61]. Yani bu pikler manyetizasyonun sıfır olduğu kuarsivite alanlara karşılık gelmektedir. NiCoFe filmlerinin bağlı olduğu parametreler ve % MR değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

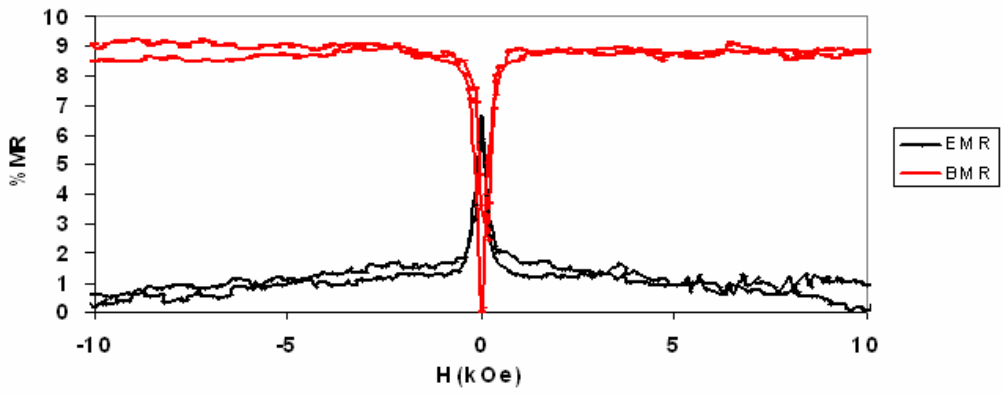
Şekil 4.19.a, 4.19.b ve 4.19.c'de sırasıyla -1.8 V, -2.4 V ve 3.0 V depozisyon potansiyellerinde, pH değeri 3.2 olan A₁ çözeltisinden büyütülmüş, 3 µm kalınlığa sahip NiCoFe filmlerin MR eğrileri verildi. -1.8 V -3.0 V arasındaki katot potansiyellerinde üretilmiş filmlerin BMR ve EMR değerlerinin, depozisyon potansiyelinin artmasıyla arttığı görülmektedir.



(a)



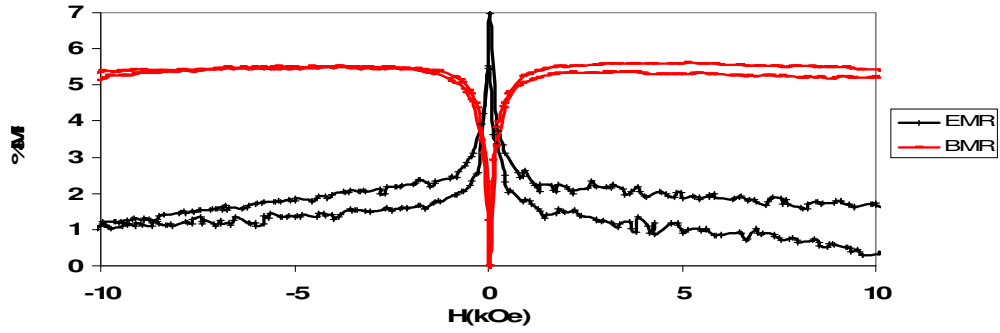
(b)



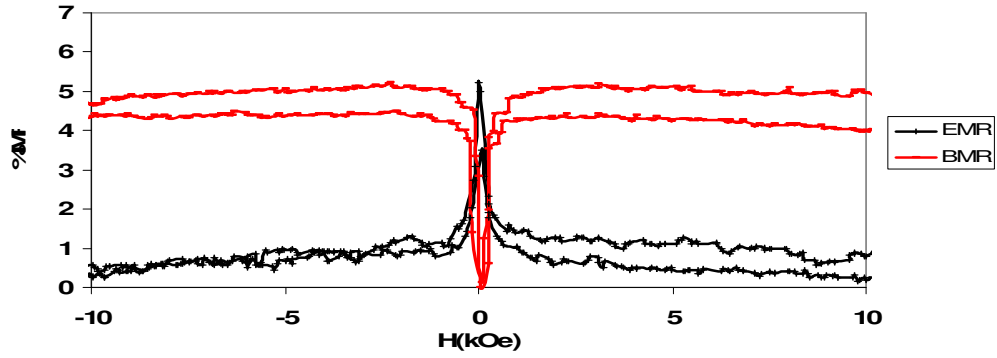
(c)

Şekil 4.19: a -1.8 V b -2.4 V ve c -3.0 V depozisyon potansiyelinde, pH=3:2 değerindeki A₁ çözeltisinden üretilmiş, 3 µm kalınlıklı NiCoFe filmlerin MR eğrileri

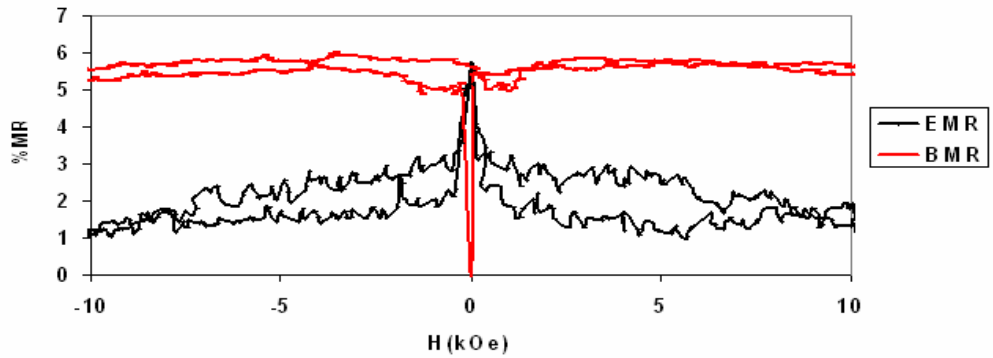
-1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden üretilmiş, 2 μm ile 4 μm arasında kalınlığa sahip NiCoFe alaşım filmlerinin MR değerlerinde büyük farklar gözlenmedi. Şekil 4.20.a'da 4.20.b'de ve 4.20.c'de 2 μm , 3 μm ve 4 μm kalınlıklarındaki NiCoFe filmlerinin MR grafikleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi bu iki filmde MR değerleri hemen hemen aynı değere sahiptir.



(a)



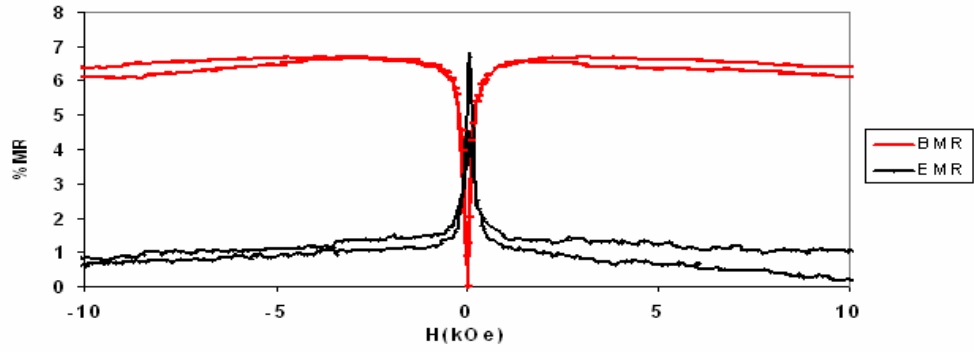
(b)



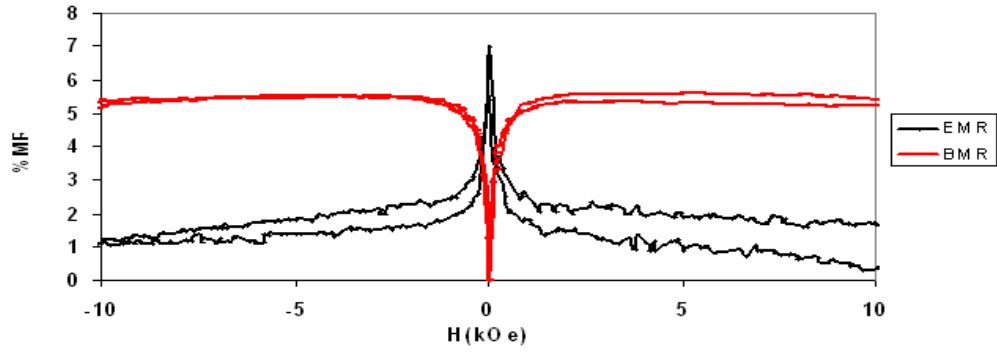
(c)

Şekil 4.20: a 2 μm b 3 μm ve c 4 μm kalınlığa sahip -1.8 V katot potansiyelinde, pH değeri 3.2 olan A_1 çözeltisinden üretilmiş NiCoFe filmleri için MR eğrileri

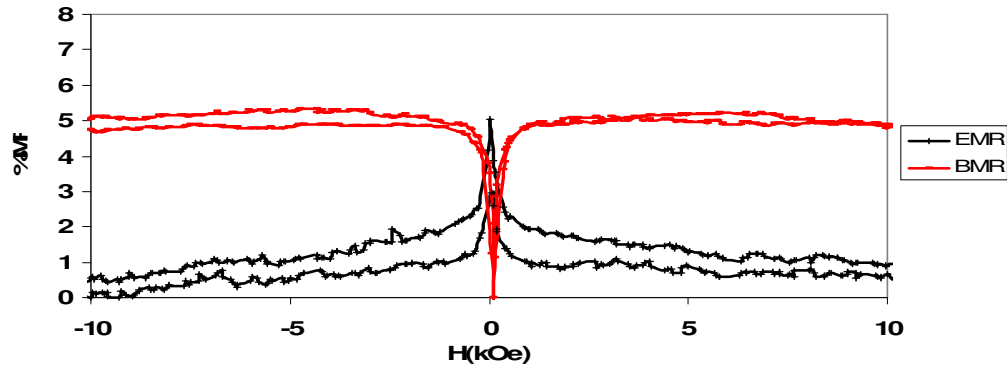
Şekil 4.21’de kalınlığı 2 μm olan, -1.8 V katot potansiyelde, çözelti A_1 ’ dan üretilmiş NiCoFe filmlerin pH 3, pH 3.2 ve pH 3.5’ da elde edilen MR eğrileri verilmektedir. Eğrilerden yola çıkarak NiCoFe filmlerin farklı pH’lardaki MR değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. pH değerlerinin birbirine yakın olması MR sonuçlarının yakın olmasının nedeni olarak yorumlanabilir.



(a)



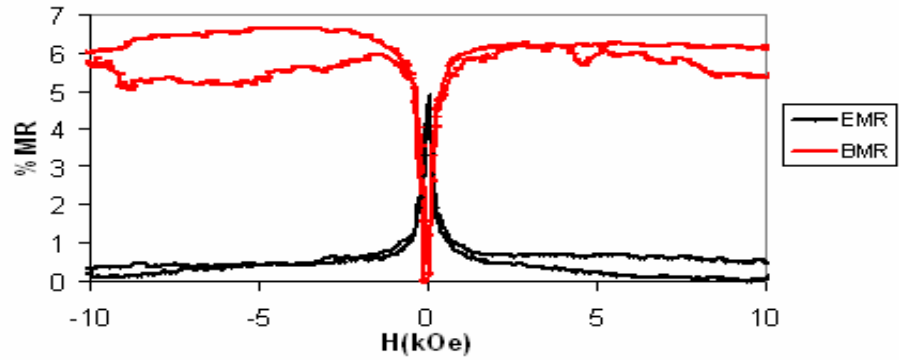
(b)



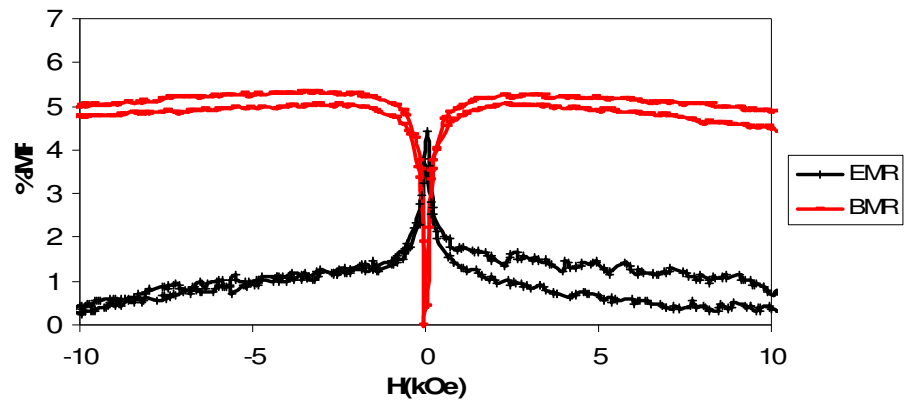
(c)

Şekil 4.21: Aynı kalınlıkta (2 μm) ve aynı depozisyon potansiyelinde (-1.8 V) apH=3, b pH=3.2, c pH=3.5 olan A_1 çözültiden büyütülmüş NiCoFe filmlerin MR eğrileri

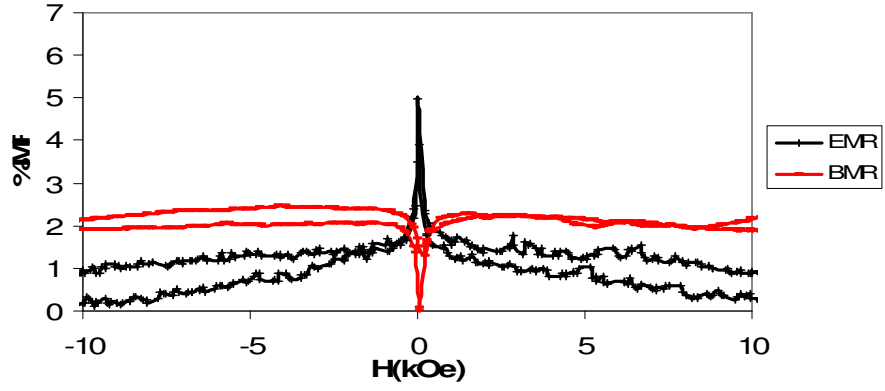
NiCoFe çözeltisindeki Fe konsantrasyonunun artırılarak film içindeki Fe bileşiminin kontrol edildiği, 3.2 pH değerine sahip çözeltilerden, -1.8 V depozisyon potansiyelinde, 3 μm kalınlığında büyütülen filmlerin MR grafikleri şekil 4.22’de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi çözeltinin hiç Fe içermediği durumda MR eğrilerinin yüzdeleri daha yüksektir. Çözelti içindeki Fe konsantrasyonu arttıkça MR grafiklerinin yüzdelerinde azalma görülmektedir. Fe bileşimi kontrol edilerek büyütülen filmlere bakıldığında Fe konsantrasyonu arttıkça % Mr değerleri azalmaktadır.. NiCoFe çözeltisindeki Fe molaritesi 0.02 M’den daha yüksek değerlere artırılarak MR değişimi incelenebilir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.22: a; 0 M, b; 0.01 M, c; 0.02 M, Fe içeren, pH değeri 3.2 olan çözeltilerden, -1.8 V katot potansiyelinde üretilmiş, 3 µm kalınlığa sahip filmlerin MR eğrileri

Tablo 4.8: NiCoFe filmlerinin % MR değerleri

Numune Adı	Fe Konst. (M)	pH	Dep. Pot. (V)	Kalınlık (µm)	BMR	EMR	%MR
OD18	0.01	3.2	-1.8	3	4.5	5	9.5
OD22			-2.4		8.7	6	14.7
OD24			-3.0		8.7	6.1	14.8
OD17	0.01	3.2	-1.8	2	5.4	6	11.4
OD18				3	4.5	5	9.5
OD19				4	5.4	3.9	9.3
OD14	0.01	3.0	-1.8	2	6	5	11
OD17		3.2			5.1	6	11.1
OD5		3.5			5.2	4.8	10
OD30	0	3.2	-1.8	3	6.3	5.1	11.4
OD26	0.01				5.2	4	9.2
OD29	0.02				2.2	5	7.2

5. SONUÇ

Elektrodepozisyon diğer tekniklere kıyasla mikro yapılı malzemeleri üretmek için kullanılan en pratik yöntemdir. NiCoFe filmleri elektrodepozisyon yöntemiyle, Ti alttabaka üzerine, farklı depozisyon parametreleri göz önünde tutularak büyütüldü.

Öncelikle filmlerin depozisyon potansiyellerini belirlemek amacıyla NiCoFe filmlerinin çözeltilerinin karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (DV) tekniği ile belirlendi. Filmlerin büyüme mekanizmaları akım zaman geçişleri kaydedilerek incelendi. Büyütülen filmlerin sabit akımda büyümesi depozisyonun kararlı olduğunu gösterir. NiCoFe filmlerinin akım zaman geçişlerinden elde edilen sonuca göre akım, katot potansiyelinin artmasıyla artmaktadır.

Filmlerin büyütüldüğü çözeltinin kimyasal analizi ICP-AES tekniği ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar çözeltide kullanılan malzeme miktarını doğrulamaktadır.

Filmlerin kimyasal analizi EDX ile yapılmıştır. Büyütülen filmlerde depozisyon potansiyeli arttıkça ve çözelti pH'ı azaldıkça, Ni miktarı artarken Co ve Fe miktarı azalmaktadır. Bunların yanı sıra çözelti içindeki Fe miktarı arttırıldığında film içerisinde biriken Fe miktarının da arttığı görüldü.

Filmlerden alınan X-ışını difraksiyon desenlerinde bütün filmlerin yüzey merkezli kübik yapıya (fcc) sahip olduğu görülmüştür. XRD spektrumunda filmin fcc yapının üç karakteristik piki olan (111), (200) ve (220) pikleri görülmektedir. Spektrumda görülen piklerin şiddetleri oranlandığında NiCoFe filminin kuvvetli bir (111) yönelimine sahip olduğu görüldü. Filmler için örgü sabitleri, tane büyüklükleri ve atomlar arası uzaklıklar hesaplandı ve literatür ile uyumlu olduğu bulundu.

Filmlerin yüzey analizleri SEM kullanılarak incelendi. NiCoFe filmler depozisyon potansiyeli ve çözelti pH'ına bağlı olarak incelendi. Filmlerin depozisyon potansiyeli arttıkça ve çözelti pH değeri azaldıkça filmleri oluşturan tane büyüklüklerinin de büyüdüğü görülmektedir.

Filmlerin manyetik ölçümleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile yapıldı. NiCoFe filmlerde artan depozisyon potansiyeli ile birlikte Ni miktarı artmakta ve buna bağlı olarak manyetizasyon artarken koersivite azalmaktadır. Çözelti pH'ının değişmesiyle filmlerin kimyasal bileşimi ve kristal yapısına bağlı olarak doyum manyetizasyonu ve kuarsivite değerleri önemli ölçüde değişmemektedir. Farklı kalınlıktaki filmlerin manyetik analiz sonuçları incelendiğinde film kalınlığının artmasıyla manyetizasyon değerinin arttığı ve koarsivite değerinin azaldığı görülmektedir. Çözeltideki FeSO₄ konsantrasyonu arttıkça filmlerin doyum manyetizasyonu artarken koarsivite değerlerinde azalma gözlenmektedir. Manyetik alan, film yüzeyine paralel ve dik olarak uygulanmıştır. İncelenen bütün filmler için kolay eksen film yüzeyine paralel, zor eksen film yüzeyine diktir.

Filmlerin manyetodirenç ölçümleri oda sıcaklığında $\pm 10\text{kOe}$ arasında uygulanan manyetik alanlarda, Van der Pauw metodu ile yapıldı. Ölçülen tüm filmlerde Anizotropik Manyetodirenç gözlenmektedir. Hazırlanan filmler depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı, kalınlık, ve konsantrasyon değişkenlerine göre incelendi. Bu parametrelerden kalınlığın ve çözelti pH'ının %MR değerlerini fazla etkilemediği görülürken, potansiyelin artması %MR değerinin artmasına, Fe konsantrasyonunun artmasının da %MR değerinin azalmasına sebep olduğu görüldü.

6.KAYNAKÇA :

- [1] BARD. AJ AND LR. FAULKNER. 1980. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York.
- [2] KILIC, E., F. KOSEOGLU (Editor), 1996, Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 303-327
- [3] Schlesinger M., Pauvonic M., Modern Electroplating (Fourth Edition), John Wiley Sons, New York,(1980)
- [4] Atkins P . W, Physical Chemistry (Sixth Edition), Oxford University Press, New York,(1980)
- [5] ALPER M., M. Sc, " Electrodeposited Magnetic Superlattices " Ph.Doktora Tezi, H.H. Wills Physics Laboratory,University of Bristol, (1995)
- [6] Ganganish D. And Talbot Jan B., Dahms H., Croll I.M., Anrricacos P.C.,Arana C., Myung N.V., Grande Wendy C].
- [7] PAUNOVIC W 2000 Electrochemical Aspects In: M. Schlesinger, M. Paunovic (Editors) Modern Electroplating, John Wiley&Sons, p. 1.56
- [8] J.Yahalom and O.Zadok, J.Mater,Sci.Vol.22. p.499,1987
- [9] D.Tench and J.White, Metal Trans.A.,vol.157, p.2039 (1984)
- [10] L.Ricq, F.Ldlemmand,M.P.Gigandet, J.Pagetti. Surface and Coating Technology 138 (2001) 278-283
- [11] Prof. Dr. A Sezai SARAÇ Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler
- [12] Onaran K., "Malzeme Bilimi",6. Basım, Bilim Teknik Yayınevi (1997).(yapı)
- [13] Tunalı N.K., Özkâr S., "Anorganik Kimya", 4. Baskı, Gazi Kitapevi, (1999).
- [14] Al-Betar, A. Some Selected properties of Electroplating., KFUPM, Chemistry(elekto)Department.
- [15] GREEF, R., R. PEAT, L.M. PETER, D. PLETCHER, J. ROBINSON. 1990. Instrumental Methods and Electrochemistry. Ellis Horwood, London, p. 1387.

- [16] Şafak M., Cocu Alaşım Filmlerinin Elektrodepozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Bursa, (2005).
- [17] BRENNER,A. 1963. Electrodeposition of Alloys. Vol.1, Academic Pres,NewYork.P.23-174
- [18] I.W.Wolf, J.Appl. Phys. 33, 1152 (1962)(kayıt)
- [19] E.M Kakuno, D.H Mosca, I. Mazzaro, N.Mattaso, W. H. Schreiner, and M.A. B.Gomes J.Electrochem. Soc.,Vol.144,No.9 September1997
- [20] Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi Prof. Dr:-Ing. A.Halim DEMİRCİ
- [21] Talbot J.B., Gangasingh D., “Anomalous Electrodeposition of Nickel – Iron”,(elek paramet) J. Electrochem. Soc., Vol., 138, No.12, (1991), 3605 – 3611.
- [22] 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.
- [23] HORKANS J., " Effect of Plating Parameters on Electrodeposited NiFe ", J. Electrochem. Soc, 128, 45, (1981)
- [24] YILDIZ, A., Ö.GENÇ, S.BEKTAŞ. 1997 . Enstrümental Analiz. Hacettepe Yayınları A-64, s.96-247
- [25] Jiles D., Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall, (London-1991)
- [26] Serway Raymond A, Physics for Sciens & Engineers with Modern Physics Çeviri Ed. Çolakoğlu K., Palme Yayıncılık, 852, (1996)
- [27] Atkinson D., “Physical Principles of Magnetic Materials, Short Course Notes” , Wolfson Centre for Magnetism Technology, Cardiff Scholl of Engineering University of Wales, Cardiff, (1996)
- [28] Gündüz E., Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, 319, (1992)
- [29] GRİMMET D. L.,Schwartz, Nobe Ken " Pulsed Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys", Journal of Electrochem. Soc, 137, 3414, (1990)
- [30] MATLOSZ M." Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys", J. Electrochem. Soc, 140, 2272, (1993)

- [31] SKOOG, D.A, Holler F.J., Nieman T.A. Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace & Company, Ceviri Ed. Kihc E., Koseoglu F.. Yilmaz H., Bilim Yayıncılık, 591(1998),
- [32] Ji Hyun Min, Jun-Hua Wu, Ji Ung Cho, Qun Xian Liu, Ju Hun Lee, Young Dong Ko, Young Keun Kim, " The pH and current density dependence of DC electrodeposited CoCu thin films " , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2006),304,100
- [33] Gomez E., Labarta A.,Valles E., "Electrodeposited cobalt-copper thin films on ITO substrata",Journal of Electroanalytical Chemistry, (2001),51,763
- [34] KILIÇ, E., F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ. 1998. Enstrümental Analiz Teknikleri. Bilim Yayıncılık, Ankara.267-411s.
- [35] Koçkar H., " Magnetic Material Production Using A Novel Rotating Cryostat And Their Magnetic And Structural Analysis " , University of Wales Cardiff, 129,(1998)
- [36] Şahin İ.,” Voltammetri ve ICP-AES yöntemleriyle Şalgam Suyunda Ağır Metal Tayini” , Yüksek Lisans Tezi , Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı , 23 (2001)
- [37] Topçu H., NiFe İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003).
- [38] Kittel C.,Introduction to Solid State Physics, Türkçesi Karaoğlu B.,Bilgitek Yayıncılık , 21,(1996)
- [39] Cullity B.D., " X – Işınlarnın Difaksiyonu ", Çeviren; Sümer A., İTÜ Fizik Profesörü, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası Gümüşsuyu, (1966).
- [40] Aygün E., Zengin D. M., Kuantum Fiziği, Ankara Üniv. Fen Fak.Fizik Blm., 5. baskı, Ankara 2000 Bilim Yayınevi.
- [41] 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.
- [42] M.Baibich, M.N., J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuze, A.Friederich, J.Chazeles. 1988. Phys. Rev. Lett., 61, p.2472
- [43] www.mos.org/sln/sem
- [44] www.sem.com/analytic/sem.htm
- [45] www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm(sem)

- [46] Şahin T., Elektrodepozisyon Tekniğiyle Üretilen Co ve CoFe Filmlerin Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [47] Karağaç Ö., CoCu Alaşım Filmlerin Elektrodepozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [48] McGuire, B.H., R.I.POTTER. 1975. IEEE Trans.Magn., Mag-11(4),p.1018
- [49] Pauw L. J. Van der “A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape” Philips Research Reports, 1958.
- [50] Xiaomin Liu, James O.R.;Chster Alexander and Zangari G., “High-Frequency Behavior of Electrodeposited Fe-Co-Ni Alloys (2003),39,5
- [51] Tokihiko Yokoshima, Manabu Kaseda, Masahiro Yamada,Takuya Nakanishi, Toshiyuki Momma and Tetsuya Osaka “Increasing the Resistivity of Electrodeposited High B_s CoNiFe Thin Film (1999)
- [52] Karpuz A., Fe-Cu Alaşım Filmlerin Büyütülmesi, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [53] V.S.Gornakov, C.G.Lee, B.S.Lee “Magneto-optical study of thickness dependences of magnetization reversal of thin NiFe and Co films
- [54] Adrina N. Correia, Regina C.B. de Oliveireira and Pedro de Lima-Neto J. Braz. Chem.,Soc. Vol.17, No.1.90–97,2006
- [55] Cavallotti ,P.L.,A.Vicezno, M. Bestetti, S.Franz.2003. Surface Coating&Technology, 169-170,p.76
- [56] X- Işınları Difraksiyonu Çev: Prof.Dr. Ali Sümer (Yazan: Cullity) İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası Gümüşsüyü–1966
- [57] Elektrik ve Manyetizma Işık ve Optik, Raymond A. Serway, Robert J. Beichner, Çeviri editörü, Prof.Dr Kemal Çolakoğlu Palme Yayıncılık 2002
- [58] W.Metzdorf, IEEE Trans. Mag.MAG-2 575 (1966)
- [59] LIU, Q., J.H. MIN, Y.K.KIM. 2005. IEEE Trans. Magn., 41, p. 930
- [60] MATHON, J. 1991. Contemporary Physics, 32, p. 143
- [61] SMIT, J. 1951, Physica XVII no:6, p.612