

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

**ELEKTRODEPOZİSYONLA SENTEZLENEN NiFe ALAŞIM VE NiFeCu/Cu
SÜPERÖRGÜLERİN YAPISAL, MANYETİK VE MAGNETOTRANSPORT
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HİLAL KURU

Balıkesir, Şubat-2009

‘‘Bu doktora alışması, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
2006/37 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.’’

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

ELEKTRODEPOZİSYONLA SENTEZLENEN NiFe ALAŞIM VE NiFeCu/Cu
SÜPERÖRGÜLERİN YAPISAL, MANYETİK VE MAGNETOTRANSPORT
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

HİLAL KURU

Tez Danışmanları: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR (I. Danışman)

Prof. Dr. Mürsel ALPER (II. Danışman)

Sınav Tarihi: 23.02.2009

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

Prof. Dr. Bekir AKTAŞ (GYTE)

Doç. Dr. M. Celaletin BAYKUL (OGÜ)

Doç. Dr. Mustafa GÖKTEPE (BAÜ)

Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ)

Balıkesir, Şubat-2009

ÖZET

ELEKTRODEPOZİSYONLA SENTEZLENEN NiFe ALAŞIM VE NiFeCu/Cu SÜPERÖRGÜLERİN YAPISAL, MANYETİK VE MAGNETOTRANSPORT KARAKTERİZASYONU

Hilal KURU

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

(Doktora Tezi/Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR)

(II. Danışman: Prof. Dr. Mürsel ALPER)

Balıkesir, 2009

Bu çalışmada polikristal Cu alttabaka üzerine büyütülen NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu ferromanyetik süperörgüler yanında tek katmanlı Ni-Fe alaşımların elektrodepozisyonu, yapısal, manyetotransport ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgüler ferromanyetik ve ferromanyetik olmayan tabaka kalınlıkları ve çözeltideki Fe konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte Ni-Fe alaşımlarda çözelti pH 'ı, depozisyon potansiyeli ve film kalınlığının etkisi araştırılmıştır. Çözelti içindeki metallerin indirgenme potansiyelleri döngüsel voltammetri tekniği ile tahmin edilmiştir. Filmlerin büyüme mekanizmaları akım-zaman geçişleri ile incelenmiştir. Enerji ayırmalı x-ışınları spektroskopisi ile yapılan elementel analiz sonuçları numunelerin Ni, Fe ve Cu içeriğinin depozisyon potansiyeli, çözelti pH 'ı ve tabaka kalınlıklarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Yapısal karakterizasyon x-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. XRD ölçümleri, hem tek katmanlı hem de çok katmanlı filmlerin yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Polikristal Cu alttabaka üzerine büyütülen NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgüler, alttabakaları gibi (110) tercihli yönelimini göstermektedir. SEM ile alınan yüzey görüntüleri numunelerin, homojen ve düzgün yüzeylere sahip olduğu göstermektedir.

NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu çok katmanlı filmler genellikle devasa magnetorezistans (GMR) gösterirken, Ni-Fe tek katmanlı filmler, anizotropik magnetorezistans (AMR) etkiye sahiptir. Bununla birlikte, bazı çok katmanlı yapılar, tabaka kalınlığına bağlı olarak AMR etkiye sahiptirler. Özellikle Ni-Fe tek katmanlı filmlerde, çözelti pH'ı filmlerin magnetorezistansı üzerinde etkili olmaktadır. Çözelti pH 'ı arttıkça AMR değeri artmaktadır.

Bu çalışmada ilk defa NiFeCu/Cu süperörgülerde GMR büyüklüğü % 10'dan daha fazla bulunmuştur. NiCu/Cu süperörgülerde ise GMR % 1.5 'tur. NiFeCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı 1 nm oluncaya kadar GMR artmakta, bu kalınlığın üzerinde ise azalma eğilimi göstermektedir. NiFe tabaka kalınlığı 5 nm 'nin üzerine olduğunda AMR etki baskın olmaktadır. Titreşimli numune magnetometresi ile yapılan manyetik analizler manyetizasyonun filmlerin kompozisyonu ve tabaka kalınlıklarından etkilendiğini göstermektedir. İncelenen tüm filmlerde kolay eksenin film yüzeyine paralel olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Elektrodepozisyon, Ferromanyetik ince filmler, Nanoyapılı malzemeler, NiFe/Cu süperörgüler, Magnetorezistans, GMR, AMR.

ABSTRACT

STRUCTURAL, MAGNETIC AND MAGNETOTRANSPORT CHARACTERIZATION OF THE NiFe ALLOYS AND NiFeCu/Cu SUPERLATTICES SYNTHESISED BY ELECTRODEPOSITION

Hilal KURU

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics

(Phd. Thesis/Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR)
(Second Supervisor: Prof. Dr. Mürsel ALPER)

Balıkesir, 2009

In this study, the electrodeposition and structural, magnetic and magnetotransport characterizations of NiCu/Cu and NiFeCu/Cu superlattices grown on polycrystalline Cu substrates were investigated. Also, single layer Ni-Fe alloys were studied. The properties of the NiCu/Cu and NiFeCu/Cu süperlattices were studied in terms of the ferromagnetic and nonmagnetic layer thicknesses and the Fe concentration in the electrolyte. In addition, in Ni-Fe alloys the effect of the electrolyte pH, the deposition potential and the film thickness were investigated. The reduction potentials of the metals in the electrolyte were estimated by the cyclic voltammetry technique. The growth mechanism of the films was examined with the current-time transients. Results of the elemental analysis studied with energy dispersive x-ray spectroscopy showed that the Ni, Fe and Cu content of the samples varied with the deposition potential, electrolyte pH and the layer thicknesses.

The structural characterizations were studied using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The XRD measurements revealed that both single layer and multilayered films have the face centered cubic structure. The NiCu/Cu and NiFeCu/Cu superlattices grown on polycrystalline Cu substrates preferred (110) crystal orientation as their substrates. SEM micrographs showed that samples have homogeneous and smooth surfaces.

NiCu/Cu and NiFeCu/Cu multilayers generally had giant magnetoresistance (GMR) while Ni-Fe single layer films exhibited anisotropic magnetoresistance (AMR). However, some multilayers have AMR effect depending on the layer thickness. The electrolyte pH has an effect especially on the magnetoresistance of the Ni-Fe single layer films. The magnitude of AMR increases as the electrolyte pH increased.

In this study, it is the first time that the magnitude of the GMR in NiFeCu/Cu supperlattices was found to be over %10. In the case of NiCu/Cu supperlattices the magnitude of GMR was %1.5 The magnitude of GMR in NiFeCu/Cu supperlattices increased to its maximum value at the Cu-layer thickness of 1 nm, then it tends to drop down while the thickness of Cu-layer increased. While NiFeCu-layer thickness is over 5 nm, the AMR effect was dominant effect in the superlattices. The magnetic properties studied with the vibrating sample magnetometer showed that the magnetizations of the samples are significantly affected by the film compositions and the layer thicknesses. It is found that the easy axis for all films is in the film plane.

KEYWORDS: Electrodeposition, Ferromagnetic thin films, Nanostructures, NiFe/Cu superlattices, Magnetoresistance, GMR, AMR.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1 GİRİŞ	1
2 KURAMSAL BİLGİ	4
2.1 Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemeler	4
2.2 Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Teknikleri	5
2.3 Elektrodepozisyon	6
2.4 Katmanlı Yapıların Elektrodepozisyonu	13
2.5 Elektrodepozit Edilen Malzemenin Özelliklerini Etkileyen Parametreler	14
2.6 Magnetorezistans (MR)	15
2.6.1 Anizotropik Magnetorezistans (AMR)	16
2.6.2 Devasa Magnetorezistans (GMR)	18
2.6.3 GMR'ın Kompozisyona Bağlı Değişimi	21
2.6.4 GMR'ın Manyetik Olmayan Tabaka Kalınlığına Bağlı Değişimi	24
2.6.5 GMR'ın Manyetik Tabaka Kalınlığına Bağlı Değişimi	25
2.6.7 Elektrodepozit Edilen Süperörgülerde gözlenen GMR'ın Özellikleri	26
2.7. Manyetik Özellikler	27
3 DENEYSEL TEKNİKLER	30
3.1 Döngüsel Voltammetri Tekniği (CV)	30
3.2 Filmlerin Büyütülmesi	33
3.2.1 Alttabakaların Hazırlanması	33

3.2.2	Filmlerin Depozisyonu	34
3.2.3	Filmlerin Alttabakadan Çıkarılması	35
3.3	X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Kristal Yapı Analizi	35
3.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Morfolojisi ve Elementel Analiz	38
3.5	Van-der Pauw (VDP) Tekniği ile Magnetorezistans (MR) Ölçümü	39
3.6	Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM)	42
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1	Ni-Fe Tek Katmanlı Filmler	44
4.1.1	Ni-Fe Tek Katmanlı Filmlerin Büyütülmesi ve Hazırlanması	44
4.1.2	Elektrokimyasal Karakterizasyon	45
4.1.3	Elementel Analiz	48
4.1.4	Yapısal Analiz	49
4.1.5	Mayetorezistans Ölçümleri	53
4.1.6	Manyetik Analiz	57
4.2	NiCu/Cu Süperörgüler	61
4.2.1	NiCu/Cu Süperörgülerin Büyütülmesi ve Hazırlanması	61
4.2.2	Elektrokimyasal Karakterizasyon	62
4.2.3	Elementel Analiz	66
4.2.4	Yapısal Analiz	68
4.2.5	Magnetorezistans Ölçümleri	79
4.2.6	Manyetik Analiz	85
4.3	NiFeCu/Cu Süperörgüler	90
4.3.1	NiFeCu/Cu Süperörgülerin Büyütülmesi ve Hazırlanması	90
4.3.2	Elementel Analiz	92
4.3.3	Yapısal Analiz	94
4.3.4	Magnetorezistans Ölçümleri	103
4.3.5	Manyetik Analiz	109
5	SONUÇ	113
	KAYNAKÇA	118

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>
M	Metal atomu
MA	Metal tuzu
e^-	Elektron
Cu	Bakır atomu
w	Elektroliz depozitinin ağırlığı
Z	Elektrokimyasal eşdeğer orantı sabiti
Q	Yük
I	Akım
t	Zaman
w_{Eq}	Bir grama eşdeğer depozit miktarı
N_A	Avagadro sayısı
F	Faraday sabiti
A_{wt}	Atomik kütle
n	Elektron sayısı
V	Hacim
h	Depozit kalınlığı
A	Alan
d	Yoğunluk
Q_i	Reaksiyon için gerekli yük miktarı
Q_{toplam}	Toplam yük miktarı
R_0	Normal direnç
ΔR	Dirençteki değişim,
θ	Açı
m_o	Yörünge manyetik momenti
m_s	Spin manyetik momenti
m	Net manyetik moment
M	Manyetizasyon
H	Manyetik alan
B	Manyetik indüksiyon
χ	Manyetik duyunluk
M_s	Doyum manyetizasyonu
M_r	Kalıcı manyetizasyon
H_c	Koersivite
μ	Manyetik geçirgenlik (permabilite)
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
i_{pc}	Katodik pik akımı
i_{pa}	Anodik pik akımı
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
n	Yansıma düzlemi
2θ	Difraksiyon açısı

t	Tane büyüklüğü
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM)
R	Direnç
R(H)	Herhangi bir manyetik alandaki direnç
R _{min}	Minimum direnç

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Adı	Sayfa No
Şekil 2.1	GMR özellik gösteren nanoyapılı malzemeler: (a) Ferromanyetik katmanlı yapı, (b) Spin valf, (c) Nanotel, (d) Taneli alaşım [4]	5
Şekil 2.2	Bir metalin (M), metal tuzunu (MA) içeren bir çözeltilerden depozisyonu için kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi	9
Şekil 2.3	GMR etkinin şematik gösterimi (a) Manyetik çok katmanlı yapıda uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak direnç değişimi (b) Çok katmanlı yapıda farklı manyetik alanlardaki manyetizasyon şekli: sıfır manyetik alan durumunda manyetizasyonların antiparalel yönelimi ve manyetik alanın doyum alanından büyük olduğu durumda manyetizasyonların paralel yönelimi. (c) Çok katmanlı yapının manyetizasyon eğrisi [4]	19
Şekil 2.4	GMR'ın mekanizmasının şematik gösterimi. (a) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu paralel durumda (b) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu antiparalel durumda [1]	20
Şekil 2.5	Ferromanyetik bir maddenin histerisis eğrisi	28
Şekil 3.1	Döngüsel voltammetride çalışma elektroduna uygulanan uyarma potansiyelinin zamanla değişimi [77]	31
Şekil 3.2	Tipik bir döngüsel voltammogram [77]	31
Şekil 3.3	Döngüsel voltammetri ve elektrodepozisyon sistemi için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi	32
Şekil 3.4	Manyetik direnç ölçümünde kullanılan sistemin şematik gösterimi	40
Şekil 3.5	Manyetik direnç ölçüm sistemi	42
Şekil 3.6	Manyetik ölçümler için kullanılan Titreşimli Numune Magnetometresi	43

Şekil 4.1	pH=2.5 değerine sahip Ni-Fe çözeltisinin (S1) döngüsel voltammetri eğrisi	46
Şekil 4.2	(a) Farklı pH değerlerinde (b) Farklı depozisyon potansiyellerinde (c) Farklı kalınlıklarda büyütülen Ni-Fe filmlerin akım zaman eğrileri	47
Şekil 4.3	3µm kalınlıkta,-1.5 V 'ta a) pH= 3.1 (b) pH=2.0 olan çözeltiden büyütülmüş Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri	50
Şekil 4.4	pH=2.5 olan çözeltiden SCE 'ye göre (a) -1.3 V (b) -1.8 V depozisyon potansiyellerinde büyütülen Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri	51
Şekil 4.5	-1.5 V 'ta pH=2.5 değerinde (a) 2 µm (b) 4 µm kalınlıkta büyütülen Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri	51
Şekil 4.6	pH=2.5 olan çözeltiden 3µm kalınlıkta (a)-1.3V (b) -1.8V depozisyon potansiyelinde büyütülen Ni-Fe filmlerin SEM Görüntüleri	53
Şekil 4.7	3 µm kalınlıkta, -1.5 V'ta (a) pH= 3.1 (b) pH=2.5 (c) pH=2.0 olan çözeltiden büyütülen Ni-Fe filmlerin MR eğrileri	55
Şekil 4.8	pH=2.5 olan çözeltiden 3µm kalınlıkta (a)-1.3V (b) -1.8V depozisyon potansiyelinde büyütülen Ni-Fe filmlerin MR eğrileri	56
Şekil 4.9	Çözelti pH=2.5 olan ve -1.5 V 'ta (a) 2µm (b) 4 µm kalınlıkta büyütülen Ni-Fe alaşım filmlerin MR eğrisi	57
Şekil 4.10	(a) Farklı çözelti pH 'ta (b) Farklı depozisyon potansiyelinde (c) Farklı kalınlıklarda büyütülen Ni-Fe filmlerin histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)	59
Şekil 4.11	-1.5 V 'ta, 3 µm kalınlıkta (a) pH=3.1 olan çözeltiden (b) pH=2.0 olan çözeltiden büyütülen Ni-Fe filmler için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğriler	60
Şekil 4.12	NiCu/Cu süperörgüleri büyütmek için kullanılan S2 çözeltisinin ilk iki devrine ait döngüsel voltammetri eğrileri	64

Şekil 4.13	Cu alttabaka üzerine büyütülen (a)151[NiCu(3nm)/Cu(0.3nm)] (b)125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgülerin ilk birkaç tabakası için akım zaman geçişleri	65
Şekil 4.14	NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film kompozisyonundaki değişim	67
Şekil 4.15	NiCu/Cu süperörgülerde Ni tabaka kalınlığına bağlı olarak film kompozisyonundaki değişim	67
Şekil 4.16	Süperörgüleri büyütmek için kullanılan Cu alttabakanın XRD deseni	68
Şekil 4.17	Tek katmanlı Ni-Cu alaşımın XRD deseni	69
Şekil 4.18	Toplam süperörgü kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı sabit fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin XRD desenleri	71
Şekil 4.19	Toplam süperörgü kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı sabit fakat Ni tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin XRD desenleri	72
Şekil 4.20	NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı ile örgü sabitinin değişimi	73
Şekil 4.21	NiCu/Cu süperörgülerde Ni tabaka kalınlığı ile örgü sabitinin değişimi	73
Şekil 4.22	Ni-Cu tek katmanlı filmin SEM görüntüsü	75
Şekil 4.23	Toplam süperörgü kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı aynı fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin SEM görüntüleri	77
Şekil 4.24	Toplam süperörgü kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı aynı fakat Ni tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin SEM görüntüleri	79
Şekil 4.25	Ni-Cu tek katmanlı filmin MR eğrisi	80
Şekil 4.26	Toplam kalınlık ve Ni kalınlığı aynı, Cu tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(3nm)/Cu(değişken)] süperörgülerin MR eğrileri	82
Şekil 4.27	Toplam kalınlık ve Cu tabaka kalınlığı aynı, Ni tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(değişken)/Cu(1nm)] süperörgülerin MR eğrileri	83

Şekil 4.28	NiCu/Cu numunelerde Cu tabaka kalınlığı ile MR değişimi	84
Şekil 4.29	NiCu/Cu numunelerde Ni tabaka kalınlığı ile MR değişimi	84
Şekil 4.30	Toplam kalınlık ve Ni tabaka kalınlığı aynı, Cu tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(3nm)/Cu(değişken)] filmlerin VSM ölçümleri ile elde edilen histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)	87
Şekil 4.31	Toplam kalınlık ve Cu tabaka kalınlığı aynı, Ni tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(değişken)/Cu(1nm)] filmlerin VSM ölçümleri ile elde edilen histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)	87
Şekil 4.32	Ni-Cu tek katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri	88
Şekil 4.33	125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri	88
Şekil 4.34	100[NiCu(3nm)/Cu(2nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri	88
Şekil 4.35	83[NiCu(3nm)/Cu(3nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri	89
Şekil 4.36	45[NiCu(10nm)/Cu(1nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri	89
Şekil 4.37	(a) Cu tabaka kalınlığı (b) NiFe tabaka kalınlığı ile NiFeCu/Cu filmin bileşimindeki değişim	94
Şekil 4.38	Fe konsantrasyonu değişken (a) S3 (0.00036M Fe) (b) S4 (0.0018M Fe) (c) S5 (0.0036M Fe) (d) S6 (0.0054M Fe) (e) S7 (0.0072M Fe) olan çözeltilerinden üretilen N[NiFe(3nm)/Cu(1nm)] süperörgülerin XRD desenleri	96
Şekil 4.39	NiFeCu tek katmanlı alaşım ve Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD deseni	97
Şekil 4.40	NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD deseni	98

Şekil 4.41	Fe konsantrasyonu değişken olan çözeltilerinden üretilen 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgülerin SEM görüntüleri	100
Şekil 4.42	Toplam kalınlıkları ve NiFe tabaka kalınlıkları aynı, fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin yüzey görüntüleri	101
Şekil 4.43	Toplam kalınlıkları ve Cu tabaka kalınlıkları aynı, fakat NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin yüzey görüntüleri	102
Şekil 4.44	Toplam kalınlıkları ve tabaka kalınlıkları aynı 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] ancak Fe konsantrasyonu değişken (a) S3 (0.00036 M Fe) (b) S4 (0.0018 M Fe) (c) S5 (0.0036 M Fe) (d) S6 (0.0054 M Fe) (e) S7 (0.0072 M Fe) olan çözeltilerinden üretilen N[NiFe(3nm)/Cu(1nm)] süperörgülerin MR eğrileri	104
Şekil 4.45	Toplam kalınlığı aynı olan ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilen NiFeCu/Cu filmlerin MR grafikleri	106
Şekil 4.46	NiFeCu/Cu katmanlı filmlerde Cu tabaka kalınlığı ile % MR değişimi	107
Şekil 4.47	NiFe tabaka kalınlıkları değiştirilerek büyütülen NiFeCu/Cu filmlerin MR grafikleri	108
Şekil 4.48	NiFeCu/Cu katmanlı filmlerde NiFe tabaka kalınlığı ile % MR değişimi	109
Şekil 4.49	Fe konsantrasyonu değişken olan çözeltilerinden üretilen 125[NiFe(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri	111
Şekil 4.50	Toplam kalınlıkları ve NiFe tabaka kalınlıkları aynı, fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri	111
Şekil 4.51	Toplam kalınlıkları ve Cu tabaka kalınlıkları aynı, fakat NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri	112
Şekil 4.52	119[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgününün manyetik alan film düzlemine paralel ve dik alınan manyetik ölçüm sonuçları	112

ÇİZELGE LİSTESİ

Cizelge No	Adı	Sayfa No
Tablo 4.1	Ni-Fe filmlerin ICP-AES ve EDX analizi sonuçları	49
Tablo 4.2	Farklı depozisyon parametrelerine göre büyütülen Ni-Fe filmlerin XRD analizi verileri	52
Tablo 4.3	Farklı depozisyon parametrelerine göre büyütülen Ni-Fe filmlerin MR sonuçları	54
Tablo 4.4	Ni-Fe filmlerin manyetik ölçüm sonuçları (Paralel ölçüm sonuçları)	58
Tablo 4.5	Cu ve Ni tabaka kalınlığına göre incelenen NiCu/Cu süperörgülerin EDX sonuçları	66
Tablo 4.6	NiCu/Cu numunelerin XRD analizi verileri	74
Tablo 4.7	NiCu/Cu filmlerin manyetik ölçüm sonuçları. (Paralel ölçüm sonuçları)	86
Tablo 4.8	Fe konsantrasyonu değişken çözeltilerin bileşimleri (1litre çözeltideki mol (M) miktarları)	91
Tablo 4.9	Fe konsantrasyonuna, Cu ve NiFe tabaka kalınlığına bağlı büyütülen NiFeCu/Cu süperörgülerin elementel analiz sonuçları	93
Tablo 4.10	NiFeCu/Cu numunelerin XRD analizi verileri	99
Tablo 4.11	NiFe ve Cu tabaka değiştirilerek büyütülen NiFeCu/Cu filmlerin manyetik ölçüm sonuçları	110

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, deneyimleriyle bana yol gösteren, her konuda desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım Doç.Dr. Hakan KÖÇKAR 'a ve eş danışmanım Prof. Dr. Mürsel ALPER' e çok teşekkür ederim.

Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezinde, ICP-AES ile yapılan elementel analiz ölçümlerinin alınmasından dolayı ilgili merkeze ve bu aşamada yardımlarından dolayı Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç.Dr. Nuri NAKİBOĞLU 'na teşekkür ederim. XRD, SEM ve EDX analizleri için imkanlarından yararlandığımız Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümüne ve bazı örneklerin SEM ve EDX ölçümünün alınması sırasındaki ve tez izlemeler esnasındaki katkılarından dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç.Dr. M. Celalettin BAYKUL'a ve tez izlemelerde bilgi ve katkılarından dolayı Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç.Dr. Mustafa GÖKTEPE'ye teşekkür ederim. Numunelerin hazırlanma aşamasındaki yardım ve desteğinden dolayı değerli arkadaşım Arş. Gör. Mürşide ŞAFAK 'a teşekkür ederim. Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Manyetizma Araştırma Laboratuvarında MR sistemi ile ölçümlerin alınması sırasındaki aksaklıkların giderilmesindeki yardımlarından dolayı Uzm. Mehmet UÇKUN'a teşekkür ederim. Bu çalışma süreci boyunca destek olan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesine elektrodepozisyon sisteminin kurulmasına TBAG1771 nolu proje ile destek olan TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Balıkesir Üniversitesi'nde MR sisteminin kurulmasına 2001/02 ve 2005/18 nolu araştırma projeleri ile destek olan Balıkesir Üniversitesi 'ne, VSM sisteminin alınmasına 2005K120170 nolu projesi ile destek olan Devlet Planlama Teşkilatına teşekkür ederim. Bazı kimyasal malzemelerin ve numunelerin yapısal ölçümlerinin alınmasına BAP 2006/37 nolu proje ile destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Bu çalışma süreci boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini yakından hissettiğim eşime ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2009

Hilal KURU

1. GİRİŞ

Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik uygulamalar açısından yoğun ilgi çekmektedir. Süperörgüler, nanoteller ve nanokontaktlar gibi nanoyapılı malzemeler, bulk metalin elektrik ve manyetik özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Bu özelliklerin en önemlisi olan "Devasa magnetorezistans" (Giant Magnetoresistance-GMR), bir dış manyetik alan ile malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen büyük değişimdir [1]. GMR ilk olarak, 1988 yılında Albert Fert [2] tarafından moleküler demet epitaksi (MBE) yöntemiyle hazırlanan Fe/Cr manyetik çok katmanlı yapılarda ve aynı zamanda Peter Grünberg 'in [3] grubu tarafından Fe/Cr/Fe yapılarda keşfedilmiştir. Nano ya da mikro yapılarda bilgi depolama açısından büyük önem taşıyan GMR 'ı ilk keşfeden Albert Fert ve Peter Grünberg, enformasyon ve iletişim alanına yaptıkları büyük katkılardan dolayı 2007 Nobel Fizik Ödülü almışlardır. GMR özellik gösteren malzemeler günümüzde özellikle bilgi depolama endüstrisinde, okuma yazma başlıklarında ve manyetik direnç sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [4, 5].

GMR özellik gösteren çok katmanlı veya süperörgü yapılar Ni, Fe, Co ya da bunların alaşımlarından oluşan ferromanyetik tabakalar ile Cu, Cr, Mn...vb gibi ferromanyetik olmayan tabakaların ardışık olarak tekrarlanmasıyla oluşur. Süperörgüler genellikle moleküler demet epitaksi ve püskürtme gibi vakum gerektiren tekniklerle üretilmesinin yanında alternatif olarak elektrodpozisyon tekniğiyle de üretilmektedir [6]. Elektrodpozisyon yüksek performansa sahip süperörgülerin daha az maliyetle elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Ayrıca vakum gerektirmemesi, basit ve hızlı olması, farklı geometrilere sahip numune üretimine imkan sağlaması bu tekniğin avantajlarıdır. Elektrodpozisyon tekniği uzun yıllardır çeşitli metal kaplama işlemlerinden manyetik kayıt başlıkları için permalloy filmleri büyütme kadar oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bununla birlikte nanometre mertebesindeki tabaka kalınlıklarına sahip süperörgülerin üretiminde kullanımı 1993 'te Alper ve ark. tarafından [7] NiCo/Cu süperörgülerde

GMR gözlenmesinin ardından daha da artmıştır. Son dönemde tek katmanlı ve çok katmanlı yapıların üretimindeki başarısından dolayı tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Elektrodepozit edilen bazı süperörgülerde bugüne kadar elde edilen GMR değerleri % 30 'a kadar ulaşmıştır [8]. Bunun yanında elektrodepozit edilen nanotellerdeki GMR değerleri oda sıcaklığında % 60 'ı bulmaktadır [9]. Bu teknikle elde edilen süperörgülerdeki GMR değerleri püskürtme metoduyla hazırlanan süperörgülerde gözlenen GMR büyüklükleri ile kıyaslanabilecek niteliktedir.

Manyetik çok katmanlı yapıların yapısal, manyetik ve magnetorezistans özellikleri, tabaka kalınlığı, çözelti konsantrasyonu ve pH 'ı, safsızlıklar, sıcaklık, metallerin depozisyon potansiyelleri gibi etmenlere bağlı olarak değişebilmektedir [10-12]. Bu faktörlerin GMR üzerine etkisini ortaya çıkarmak için araştırmacılar tarafından NiCu/Cu, CoCu/Cu, NiCoCu/Cu ve NiFeCu/Cu gibi süperörgüler incelenmektedir [13]. Literatürde elektrodepozit edilen NiCoCu/Cu süperörgülerde 8 kOe 'lik bir alanda % 15 civarında büyük GMR değerleri elde edilmiştir. Ancak bu kadar büyük bir manyetik alan teknolojik uygulamalar için dezavantaj olmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda daha az enerji ile daha yüksek kapasitede bilgi depolayabilecek malzemelere gereksinim vardır. Yüksek hassasiyete sahip malzemelere ihtiyaç duyulması ile düşük manyetik alanda yüksek GMR gösteren yapıları elde etmeye yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu nedenle yumuşak ferromanyetik malzemelerden oluşan katmanlı yapıların elektrodepozisyonu ilgi çekmektedir. Ferromanyetik malzemeler gibi permalloy ($Ni_{81}Fe_{19}$) katmanlı yapılarda, yüksek değerde alan duyarlılığına sahip olmaları nedeniyle teknolojik açıdan en iyi adaylar arasındadır. Permalloy katmanlı yapıların düşük kuarsivite ve düşük doyum alanına sahip olmaları karakteristik özellikleridir [14,15]. Bununla birlikte permalloylar sıfır magnetostriksiyon ve sıfır magnetokristal anizotropi göstermesi nedeniyle manyetik kayıt uygulamalarında tercih edilen yapılar olmuşlardır.

Literatürde diğer tekniklerle büyütülen NiFeCu/Cu süperörgüler üzerine yapılan araştırmalar olmasına rağmen bu yapıların elektrodepozisyon tekniği ile üretimi üzerine çok az sayıda çalışma mevcuttur [14, 16]. K. Attenborough ve ark. [14] elektrodepozit edilen NiFeCu/Cu katmanlı yapılarda % 1.4 GMR elde

etmişlerdir. Ancak elektrodepozisyon tekniğinde deposisyon parametrelerinin optimize edilmesi ve tabaka kalitesinin iyileştirilmesi ile daha yüksek GMR değerlerine ulaşılabileceği bildirilmiştir. Bu nedenle NiFeCu/Cu katmanlı yapılarda deposisyon parametrelerinin etkilerini ortaya çıkaracak araştırmalar bu alana katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmanın temel amacı, NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu katmanlı yapıların yapısal, manyetotransport ve manyetik özelliklerini araştırmaktır. Bununla birlikte, katmanlı yapılar büyütülmeden önce ilk aşama olarak bu yapılara temel teşkil edecek olan Ni-Fe tek katmanlı filmler büyütülerek, bunların yapısal, magnetorezistans ve manyetik özellikleri incelenmiştir. İkinci adımda Ni/Cu süperörgüler çalışılmış ve son adımda Ni/Cu süperörgülerin hazırlandığı çözeltilere farklı konsantrasyonlarda Fe ilave edilerek filmin yapısal özellikleri üzerine, bilhassa da GMR üzerine, Fe 'in etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla farklı tabaka kalınlıklarına sahip NiFe/Cu süperörgüler büyütülerek bu numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu çalışma beş bölüm içermektedir. Giriş bölümü olan 1. bölüm yapılan çalışma ile ilgili genel bilgileri içermektedir. İkinci bölüm de, nanoyapılı malzemeler, elektrodepozisyon tekniği ve bu tekniği etkileyen faktörler, magnetorezistans ve manyetizma hakkında kuramsal bilgiler verilmektedir. Deneysel teknikleri içeren 3. bölümde, filmlerin üretildiği çözeltideki metallerin deposisyon potansiyelini belirlemede kullanılan Döngüsel Voltammetri (CV) tekniği ve filmlerin nasıl üretildiği anlatılmaktadır. Bununla birlikte filmlerin yapısal analizlerinde kullanılan X-ışınları Difraksiyonu (XRD), elementel analizi için kullanılan Enerji Ayırmalı X-Işını Spektroskopisi (EDX), yüzey analizi için kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), magnetorezistans özelliklerini belirlemede Van der Pauw (VDP) tekniği ve manyetik ölçümlerde kullanılan Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM) kısaca tanıtılmıştır. Üretilen Ni-Fe alaşım, NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgülerin yapısal, elementel, magnetorezistans ve manyetik ölçümlerinden elde edilen veriler ve yorumları 4. bölüm olan Bulgular ve Tartışma bölümünde açıklanmıştır. Son bölümde ise yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar kısaca özetlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİ

2.1 Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemeler

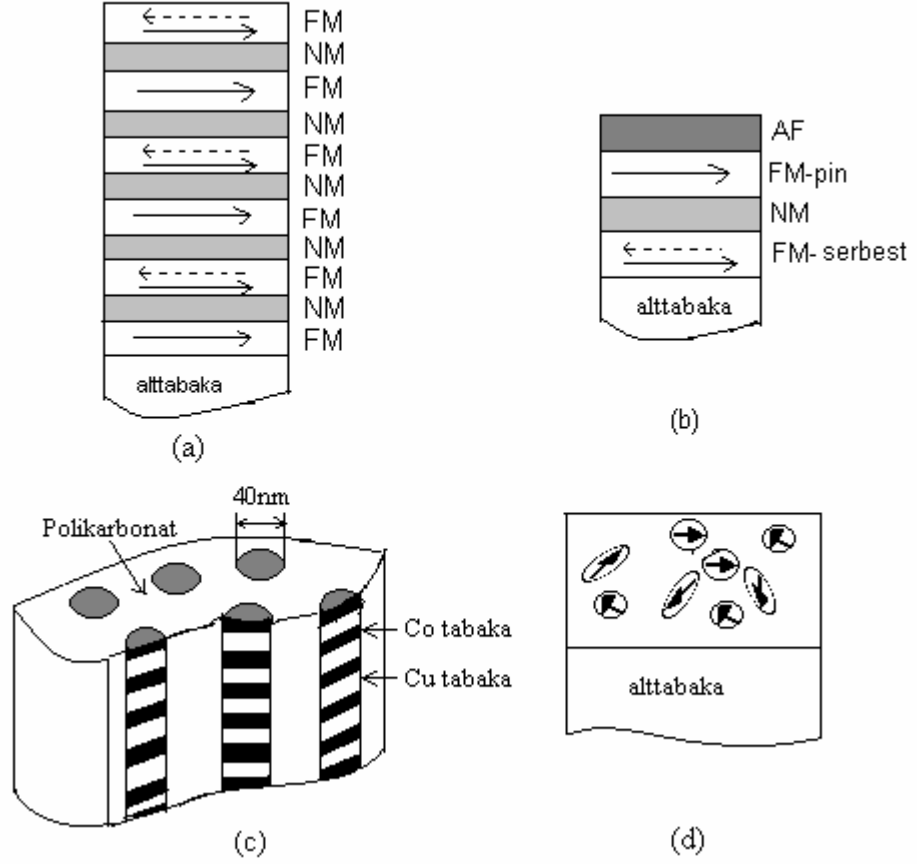
Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler, bulk materyallerden daha üstün ve farklı nitelikte mekanik, elektrik, manyetik ve optik özelliklere sahip olmaları nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi çeken malzemeler olmuşlardır. GMR özelliği gösteren ferromanyetik nanoyapılar boyutlarına göre tek boyutu, iki boyutu ve üç boyutu nanometre mertebesinde olan malzemeler olarak gruplandırılabilir.

Tek boyutu nanometre mertebesinde olan yapılara örnek olarak çok katmanlı yapılar, süperörgüler ve spin valflar verilebilir. Şekil 2.1 (a) 'da görüldüğü gibi çok katmanlı yapılar, ferromanyetik tabakaların (FM) ferromanyetik olmayan tabakalarla (NM) birbirinden ayrılması ve periyodik olarak sıralanması ile oluşur. Bu yapılarda manyetik momentler, antiferromanyetik aratabaka değiş tokuş etkileşimi nedeniyle sıfır manyetik alanda (kesikli ve kesiksiz çizgilerle belirtildiği gibi) antiparalel olarak yönelirler. Doyum alanında ise manyetik momentler (kesiksiz çizgi) birbirine paralel olarak dizilirler [4]. Spin valf yapılar ise, Şekil 2.1 (b) 'deki gibi FM ve NM tabakaların sandviç şeklinde dizilmesi ile oluşurlar [10, 17, 18]. Bu yapılarda üstteki ferromanyetik tabaka bitişik antiferromanyetik tabaka ile çakılı iken, alt ferromanyetik tabaka uygulanan alan tarafından döndürülebilecek serbestliktedir. Spin valflarda, direnç değişimi için uygulanması gereken manyetik alan küçüktür ve bu özellik bu yapıları teknolojik uygulamalar için daha kullanışlı kılmaktadır [19].

İki boyutu nanometre mertebesinde olan yapılardan olan nanoteller, Şekil 2.1(c) 'de görüldüğü gibi üç boyutlu bir polimer matris yapının içine metallerin depozit edilmesiyle oluşurlar. Bu yapılarda teller birbirine temas etmemektedir [20].

Nano kontaklar ve taneli alaşımlar üç boyutu nanometre mertebesinde olan malzemeler grubunda yer alırlar. Bu yapılar da, Şekil 2.1 (d)' de görüldüğü gibi NM

metal malzeme içine ferromanyetik çökeltmeler yerleşmiş durumdadır. Bu çökeltmelerin manyetik alan yokluğunda rasgele yönelmiş olan manyetik momentleri, manyetik alan uygulanması ile aynı yöne yönlendirilebilirler [21].



Şekil 2.1: GMR özellik gösteren nanoyapılı malzemeler: (a) Ferromanyetik çok katmanlı yapı (b) Spin valf (c) Nanotel (d) Taneli alaşım [4]

2.2 Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemelerin Üretim Teknikleri

Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler genellikle püskürtme, buharlaştırma, moleküler demet epitaksi (MBE) gibi vakum teknikleri ve elektrodpozisyon tekniği kullanılarak üretilmektedir. MBE tekniğinde, maddeler aşırı yüksek vakum altında buharlaştırma yoluyla uygun bir alttabaka üzerine depozit edilirler. Bu teknik ile yeterince düzgün kristaller elde edilebilir. Ancak farklı maddeler için uygun büyüme

koşullarının geliştirilmesi oldukça zordur ve fazla zaman almaktadır. Ayrıca, kullanılan cihazların maddi değerinin çok yüksek olması bu teknik için bir dezavantaj olmaktadır [6].

Püskürtme tekniğinde, depozit edilecek maddeler asal gaz ile bombardıman edilerek uygun bir alttabaka üzerine çöktürülür. Bu teknik MBE 'ye göre biraz daha ucuz, hızlı ve basit oluşu nedeniyle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu teknikle de MBE 'de üretildiği kadar düzgün yapılar büyütülememektedir [7].

Elektrodepozisyon tekniği vakum sistemlerine alternatif bir tekniktir. Elektrodepozisyon, diğerlerine göre daha ucuz, daha basit olması, yüksek depozisyon hızlarına sahip olması, daha geniş alanlara ve geometrilere sahip depozitler sağlaması, oda sıcaklığı ve basıncında vakum gerektirmeden depozisyon yapılabilmesi gibi pek çok avantajları olan bir tekniktir [6, 8, 10]. Ayrıca, elektrodepozisyon tekniğinde depozit edilecek numunenin özelliklerini optimize edecek parametreler, diğer tekniklere kıyasla daha kolay kontrol edilebilmektedir [22]. Bu çalışmada incelenen tek katmanlı ve çok katmanlı numuneler elektrodepozisyon tekniği ile büyütülmüştür.

2.3 Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon tekniğinin temeli olan elektrokimyasal biriktirme, ilk olarak 1800 'lerde L. Brugnatelli 'nin altın kaplama yapması ile başlamıştır. 1850 'de ticari amaçla parlak nikel, pirinç ve çinko kaplamacılığın gelişmiştir [23]. 1900 'lü yılların başlarına kadar yavaş olarak ilerleyen teknik, fabrikasyon işlemlerinin, anodik ve katodik reaksiyonların prensiplerinin ve kaplama banyolarının tertibinin kademeli olarak ilerlemesi ile gelişmiştir. Tekniği ilerleten gelişmeler, daha büyük kaplama hızı, daha iyi ve uniform kaplama yüzeyleri sağlamıştır. Şimdilerde platin, rutenyum gibi kaplama malzemeleri elektronik alanında birleştirmede, kullanılmaktadır. Araştırmalar, bu yenilikçi tekniğin telekomünikasyon endüstrisinin genişlemesini hızla kolaylaştırdığını ileri sürmektedirler [24].

Elektrokimyasal kaplama, endüstride, dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm, korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması, metal malzemelerin yüzeylerinde aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığın artırılmasından, katmanlı ince filmlerin üretimine kadar oldukça geniş kullanım sahasına sahiptir [25]. Son yıllarda elektronik endüstrisinde, manyetik tabaka kaplamada elektrodepozisyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin Cu, aşırı-geniş skalada entegre devrelerin fabrikasyonu (ULSI) için tercih edilen bir depozisyon metalidir, bunun yanında bu teknikle üretilen yumuşak manyetik alaşımlarda ($Ni_{80}Fe_{20}$) manyetik kayıt başlıkları ve diskleri için önemli bir bileşendir. Ayrıca son zamanlarda diğer tekniklere alternatif olarak katmanlı yapıların büyütülmesi için kullanımı da hız kazanmıştır.

Elektrodepozisyon, elektrokimyasal hücre adı verilen bir kapta gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücre, depozit edilecek maddeyi içeren ve elektrolit olarak adlandırılan bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Elektrokimyasal hücreye bir potansiyel uygulandığında, çözeltide iyon halinde bulunan madde, katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Hücrede bu indirgenme reaksiyonu ile birlikte birde yükseltgenme tepkimesi yürür. Yükseltgenme tepkimesi, anotta iyon halindeki maddenin ya da elektrotun kendisinin elektron vermesi ile meydana gelir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur ve elektrik yükünün geçişi nedeniyle bir elektrik akımı oluşur [26, 27].

Elektrik yükü, hücrenin çeşitli kısımlarında üç farklı işlemle iletilmektedir. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda, elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belirli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında, serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide elektrik yükünün taşınması, bu ortamlarda bulunan iyonların göçü ile olur. Böylece, hücrede metallerdeki elektrik yükünün taşınması ile metalik iletkenlik, çözeltide iyonların elektrik yükünü taşınması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Üçüncü bir işlem ise iki elektrodun yüzeyinde olmaktadır. Burada, çözeltinin iyon iletimi ve elektrodun elektron iletimi devredeki yük akışını

tamamlamak üzere indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonuna neden olmaktadır [28].

Bir metalin (M), metal tuzunu (MA) içeren bir çözeltilerden depozit edilmesi için kullanılan tipik bir elektrolitik hücre Şekil 2.2 'de gösterilmektedir [23]. Örnek olarak çözülmüş Cu^{2+} iyonlarını içeren bir elektroliti ele alırsak, katotta meydana gelen reaksiyon (2.1) eşitliğinde verilmektedir. Bu durumda katot, elektrodepozit edilen filmin alttabakasını oluşturur.



Depozisyon reaksiyonuna ilave olarak, genellikle birde ters reaksiyon (metal çözünmesi) oluşur. Örneğin 2.1 reaksiyonunun tersi :

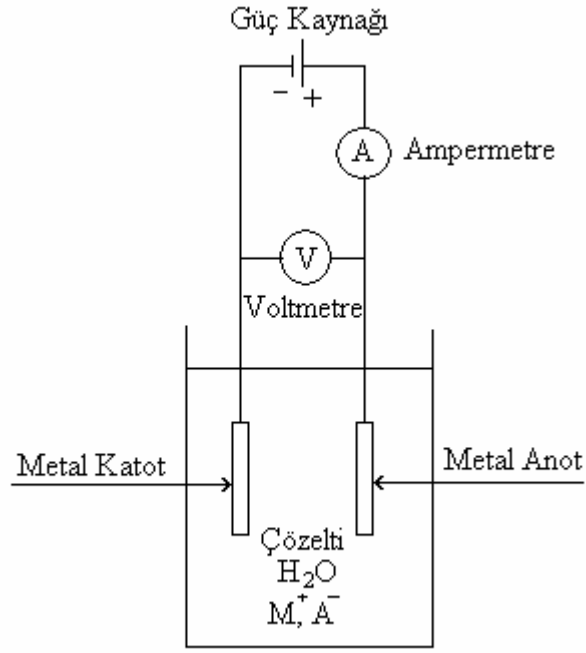


Eğer katot potansiyeli daha negatif yapılırsa, (2.1) reaksiyonunun hızı artar ve (2.2) reaksiyonunun hızı azalır. Eğer katot potansiyeli daha pozitif yapılırsa bunun tam tersi meydana gelir. İleri ve geri yöndeki bu reaksiyonların hızlarının eşit olduğu potansiyel ise denge potansiyelidir ve elektrolitteki Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır [29].

Bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli, katot potansiyeli ile anot potansiyeli arasındaki farktır. Mutlak potansiyeller bir referans elektroda karşı ölçülen bağıl yarı hücre potansiyellerinden elde edilir. Bağıl yarı hücre potansiyellerini (elektrot potansiyellerini) ifade etmek için referans elektrot olarak standart hidrojen elektrot veya normal hidrojen elektrot kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak, genellikle deneylerde kullanımı daha pratik olan gümüş/gümüş klorür elektrot veya potansiyeli +0.24 V olan doymuş kalomel elektrot (SCE) tercih edilmektedir [30-32].

Bir elektrolit içindeki metalin depozisyonu için sadece anot ve katottan oluşan iki elektrotlu bir hücre kullanılabilir. Ancak, iki elektrottan oluşan bir hücreden akım geçmeye başladığında, elektrot potansiyelleri de değişeceği için metal

depozisyonu genellikle üç elektrotlu hücre ile yapılmaktadır. Üç elektrotlu hücre anot ve katodun yanında birde referans elektrot içerir. Referans elektrot katodun yakınına yerleştirilir. Çünkü referans elektrot çok az bir akım çeker ve deney sırasında değişmeyen, sabit bir potansiyel sağlar. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede güç kaynağı olarak potentiostat/galvanostat kullanılır. Potentiostat, çalışma elektrotu (katot) ve yardımcı elektrot (anot) arasına, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli sabit tutacak şekilde bir potansiyel uygular [6].



Şekil 2.2: Bir metalin (M), metal tuzunu (MA) içeren bir çözülden depozisyonu için kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi

Elektrolitik sistemlerde, elektrot yüzeyinde toplanan kimyasal madde miktarı Faraday yasası [10] ile hesaplanır. Bir elektrotta biriken madde miktarı, hücreden geçen yük miktarı Q ile orantılıdır. Böylece Faraday yasası depozitinin ağırlığı (w) ise,

$$w = ZQ \quad (2.3)$$

olduğunu belirtir. Burada, Z elektrokimyasal eşdeğer oranı sabitidir. I akımı sonucunda birim zamanda geçen yük miktarı $Q = It$ olduğuna göre,

$$w = ZIt \quad (2.4)$$

olur. Faraday yasasına göre elektrotta bir grama eşdeğer depozitin (w_{Eq}) oluşması için, hücrede 96487 Coulomb' luk (Faraday sabiti) yük gerekir. Faraday sabiti bir mol elektronun yükünü belirten aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$F = N_A e \quad (2.5)$$

Burada N_A Avagadro sayısı ve e elektronun yüküdür. Buna göre w_{Eq} atomik kütle başına geçen yük miktarı ile belirtilir. Örneğin, Cu^{2+} tuzundan bakırın depozisyonu iki elektron içerir. Bu durumda bakır için w_{Eq} , (bakırın gram olarak atomik kütlesi)/2 olur. Genel olarak katotta depozit olan maddenin atomik kütlesi (A_{wt}) ve depozisyon esnasındaki e sayısı (n) cinsinden,

$$w_{Eq} = \frac{A_{wt}}{n} \quad (2.6)$$

olur. $Q=1C$ olduğunda ($w_{Q=1}=Z$) Faraday yasasından yararlanarak,

$$w_{Eq} = 96487 Z = F Z \quad (2.7)$$

olur. (2.6) ve (2.7) denklemlerinden yararlanarak katotta depozit edilen madde miktarı ,

$$Z = \frac{A_{wt}}{nF} \quad (2.8)$$

$$w = ZQ = \frac{A_{wt}}{nF} Q \quad (2.9)$$

olarak hesaplanır.

Depozitin kalınlığı ise depozit olan hacimden yararlanarak hesaplanır. Depozit kalınlığı h , depozit edilen yüzeyin hacmi V ve yüzey alanı A cinsinden $h=V/A$ olur. Depozitin hacmi, depozit kütlesi w ile yoğunluğu d cinsinden $V=w/d$ olarak verilir. Buradan kalınlık,

$$h = \frac{V}{A} = \frac{w}{Ad} \quad (2.10)$$

olur. Sabit bir akım yoğunluğu I ve depozisyon süresi t cinsinden elde edilmek istenen depozit kalınlığı, Faraday Yasasından yararlanılarak,

$$h = \frac{w}{Ad} = \frac{ZQ}{Ad} = \frac{ZIt}{Ad} \quad (\text{cm}) \quad (2.11)$$

eşitliği ile bulunur. Depozit süresi t ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$t = \frac{hAd}{ZI} \quad (\text{s}) \quad (2.12)$$

Elektrodepozisyonda, bir elektrotta aynı anda iki ya da daha fazla reaksiyon oluştuğunda, her reaksiyonun eşdeğer sayısının toplamı kadar elektrik yükü geçer. Örneğin, nitrik asit çözeltisi içinde bulunan bakırlı nitrat çözeltisinden Cu depozisyonunda, katodik üç reaksiyon oluşur: Cu 'ın depozisyonu (yani Cu iyonlarının indirgenmesi), nitrat ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi. Bu reaksiyonların birisi için akım verimliliği o reaksiyon için gerekli yük miktarının (Q_i) toplam yük miktarına bölünmesi ile bulunur [10].

$$\text{Akım verimliliği} = \frac{Q_i}{Q_{\text{toplam}}} \quad (2.13)$$

Akım verimliliği, metal ağırlıkları cinsinden de aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\text{Akım verimliliği} = \frac{w_i}{w_{\text{toplam}}} \quad (2.14)$$

burada w_i asıl depozit olan metalin ağırlığı, w_{toplam} ise eğer bütün akım i metalinin depozisyonu için kullanıldığında depozit olunacak miktardır.

Akım verimliliği depozitin kalınlığının bulunmasında oldukça önemlidir. Çünkü yukarıda verilen teorik kalınlık hesabı akım verimliliğinin %100 olduğunun kabul edilmesi ile bulunur. Ancak deneysel uygulamalarda, katotta hidrojen iyonlarının indirgenmesi sebebiyle akım verimliliği %100 olmadığı için, elde edilen kalınlık teorik olarak beklenen kalınlıktan daha küçük olmaktadır.

Alaşım oluşturmak amacıyla bir türden daha fazla metal iyonu içeren çözeltilerin depozisyonunda elektrot potansiyeli daha pozitif olan metalin iyonları daha kolay indirgenir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soy olan metaldir. Bu çözeltilerde iki metalinde indirgenmesi için gerekli olan potansiyel uygulandığında, çözelti içinde daha soy olan metalin konsantrasyonu daha az olsa dahi, bu metal diğerine göre daha çok indirgenebilir [6]. Bu durum demir grubu metallerini içeren çözeltilerde (Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Zn) gözlenebilir ve genel olarak daha az soy olan metalin daha çok indirgenmesi şeklinde gerçekleşir [33-35]. Örnek olarak Ni-Fe çözeltisinin depozisyonunda nikel, demirden daha soy olduğu için demirden daha fazla depozit olacağı düşünülür. Ancak elde edilen depozit içinde, nikelin demire oranı çözeltideki değerinden çok daha küçük olabilmektedir. Çünkü depozisyon işleminde hidrojen gazının açığa çıkışı, elektrot yüzeyi yakınında pH 'da bir yükselmeye neden olarak daha az soy metalin hidroksitinin elektrot yakınında absorblanmasını sağlar. Böylece daha az soy metalin depozisyonuna izin verilirken daha soy metalin depozisyonu engellenmiş olur [36]. Bu anormal birlikte depozisyon olarak adlandırılır. Bu nedenle Ni-Fe alaşım filmin üretiminde bu durum göz önünde bulundurulmalıdır.

2.4. Katmanlı Yapıların Elektrodepozisyonu

Katmanlı yapıların elektrodepozisyonu ilk defa 1939 'da Brenner [33] tarafından, iki bileşen içinde iki ayrı ayrı çözeltiler kullanılarak ve alttabaka sırasıyla her iki çözelti içine de periyodik olarak daldırılarak yapıldı [37] .İkili çözelti tekniği olan bu metot pratikte pek kullanışlı değildir. Bu nedenle, deneylerde iki bileşeni de içeren bir çözültiden oluşan tekli çözelti tekniği kullanılmaktadır. 1986 'da Yahalom ve Zadok [38] ilk olarak Ni-Cu katmanlı yapıların bu metotla depozisyonunu araştırmıştır. Cu ve Ni 'in indirgenme potansiyellerinin oldukça farklı olması ve her ikisinin de yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıda olması bu yapıların tekli bir çözültiden depozisyonu için bir avantajdır.

Tekli çözelti tekniğinde, depozit edilecek bütün metallerin iyonları aynı çözelti içinde bulunur. Katmanlı yapılar, depozisyon akımı veya potansiyelinin değiştirilmesi ile üst üste tabaka tabaka büyütülür. Depozit edilecek her metalin farklı bir standart elektrot potansiyeli olduğu için her metalin iyonu farklı potansiyelde indirgenir. Örneğin, A ve B gibi iki metalin iyonlarını içeren bir çözültiden katmanlı yapıların büyütülme mekanizması şu şekilde olur : A metalinin B 'den daha soy bir metal olduğu kabul edilirse, A metalini depozit etmek için uygulanan potansiyel A 'nın indirgenme potansiyelinden daha negatif bir değerde, ancak B 'ninkinden daha pozitif bir değerde olmalıdır. B 'nin depozisyonu için de B 'nin indirgenme potansiyelinden daha negatif bir potansiyel uygulanmalıdır. Böylece B metali depozit olurken A metali de B ile birlikte depozit olacaktır. Bu nedenle, tek bir çözültiden depozit edilen bir katmanlı yapı ardışık (saf A) ve (A-B alaşımı) olan tabakalardan oluşacaktır. Elde edilen yapı B-A/A biçiminde bir alaşım süperörgüsü olacaktır. Örneğin, Ni ve Cu iyonlarından oluşan bir çözültiden depozisyon yapıldığında Ni-Cu/Cu alaşım süperörgüsü elde edilir. Ancak, Ni-Cu tabakası içindeki Cu miktarı çok az olduğu için bu süperörgüler literatürde genel olarak Ni/Cu biçiminde ifade edilir. Elektrodepozisyon işleminde iki metali içeren tekli çözültiden yapılan depozisyonda, daha soy metalin depozisyonu sırasında daha az soy olan metalinde indirgenerek saf bir tabaka değil de alaşım olan bir tabaka oluşturması bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Tekli çözelti tekniğinde, diğer bir problemde, daha soy metalin depozisyonu başladığı zaman, daha az soy

olan metal geri çözünmesidir. Örneğin, Ni/Cu için Cu depozit edilmeye başlanınca Ni geri çözünür. Bu problemlere rağmen ikili çözelti tekniğine kıyasla daha kullanışlı olduğu için tek-çözelti tekniği Ni/Cu, Co/Cu ve NiCo/Cu gibi süperörgülerin depozisyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [7, 8, 10].

2.5 Elektrodepozit Edilen Malzemenin Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Elektrodepozisyon tekniği ile büyütülen malzemelerin özellikleri depozisyon parametrelerine bağlı olarak değişebilmektedir. Çözelti konsantrasyonu, pH 'ı, sıcaklığı, katkı ve safsızlık maddelerinin varlığı, metallerin depozisyon potansiyelleri, akım yoğunluğu ve tabaka kalınlıkları gibi elektrokimyasal parametreler farklı fiziksel özelliklere sahip depozitler oluşmasını sağlayan etmenlerdir. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile istenilen nitelik ve kalitede depozitlerin üretilmesi mümkündür [10, 39, 40].

Çözeltiyi oluşturan metal iyonlarının konsantrasyonları, depozisyonu etkileyen önemli bir parametredir. Çünkü depozit edilen filmin manyetik ve yapısal özellikleri çözeltideki metal oranlarına dolayısıyla da ve depozitin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Katkı maddeleri de depozit edilen malzemelerin elementel ve fiziksel yapısını belirgin ölçüde değiştirmektedir. Malzemelerin parlaklık ve sertlikleri gibi fiziksel özellikleri kullanılan kimyasal katkı maddeleri ile ayarlanabilmektedir. Örneğin, borik asit katkısı depozitin pürüzlülüğünü etkiler. Borik asit ile hidrojen çıkışı azaltılarak metallerin indirgenmesi artırılabilir. Ayrıca çözelti pH'ı da sodyum hidroksit ve sülfürik asit gibi maddelerin yardımıyla değiştirilebilir [41].

Bir çözeltinin pH değeri, çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini belirtir. Eğer H^+ konsantrasyonu fazla ise çözelti asidiktir ve pH değeri 7 'den küçük olur; OH^- konsantrasyonu fazla ise çözelti baziktir ve pH değeri 7 'den büyük olur. Elektrodepozisyon işlemi sırasında anotta oluşan hidrojen çıkışı nedeniyle çözeltinin pH 'ı düşer. Bu durum, metal depozisyonlarının bağlı hızlarını değiştirir. Böylece,

pH değişimi ile çözeltilerdeki ve katottaki metal iyonlarının birikme düzeni ve özelliği büyük ölçüde etkilenir. Bu da akım verimliliğini ve depozit kalitesini etkiler.

Elektrot yüzeyinin birim alanından geçen akım olarak tanımlanan akım yoğunluğu, homojen yapıda film oluşumunu etkileyen bir faktördür. Homojen ve düzgün yüzeye sahip bir yapı elde edebilmek için akım yoğunluğunun düşük olması gerekir [42]. Bunun nedeni, yüksek akım yoğunluklarında elektrot yüzeyine gelen atomların hareket hızlarının artmasının, yüzeye yapışma işleminin belirli bir düzen ve sıra içinde olmasını engellemesidir.

2.6 Magnetorezistans (MR)

Bir iletkenin, üzerinden geçen akıma karşı gösterdiği zorluk elektriksel direnç olarak adlandırılır. Metalik iletkenlerde direnç, iletim elektronlarının saçılması ile oluşur. Bu nedenle bir metalde elektrik akımına karşı oluşan direnç, yabancı atomlardan, safsızlıklardan, örgü kusurlarından ve fononlardan oluşan elektron saçılmasından kaynaklanır. Eğer enine kesitteki saçılma büyükse, bir elektronun iki saçılma arasında aldığı ortalama serbest yol küçük, böylece direnç büyük olmaktadır. Ancak enine kesitteki saçılma küçük ise ortalama serbest yol büyük, sonuç olarak ta elektriksel direnç küçük olmaktadır [43].

Magnetorezistans (MR) ise bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla, o malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen değişimdir. Bu etki ilk defa 1856 'da William Thomson tarafından keşfedilmiştir [44]. Thomson demir ile yaptığı deneylerde akımın manyetik kuvvet doğrultusunda olduğu durumda direncin arttığını, manyetik kuvvete 90° olduğu durumda azaldığını gözlemiştir. Daha sonra yapılan araştırmalarda ise farklı yapılara sahip malzemelerin normal magnetorezistans (NMR), anizotropik magnetorezistans (AMR), devasa magnetorezistans (GMR) ve manyetik tünel etki (TMR) gibi farklı türde magnetorezistans gösterdiği keşfedilmiştir. Böylece MR 'ın büyüklüğü ve işareti ölçülen malzemenin türüne göre değişir.

Bir malzemede manyetik alan akıma dik uygulandığında ölçülen direnç, enine magnetorezistans (EMR), manyetik alan akıma paralel uygulandığında ölçülen direnç ise boyuna magnetorezistans (BMR) olarak adlandırılır. Bir metal için magnetorezistans manyetik alanın şiddetine, metalden geçen akıma ve uygulanan manyetik alanın yönüne bağlıdır [45, 46].

Cu, Ag, Au ve Zn gibi ferromanyetik olmayan metallerde hem enine ve hem de boyuna magnetorezistans, uygulanan manyetik alanın artmasıyla çok az artış gösterir. Bu artma miktarı manyetik alanın karesi ile orantılıdır. Bu tür malzemelerde görülen küçük ve pozitif MR, normal magnetorezistans (NMR) olarak adlandırılır. NMR uygulanan manyetik alan sebebiyle elektron yörüngelerindeki Lorentz Kuvveti etkisiyle ortaya çıkar. NMR doyum alanında doyuma gelmez ve genelde metallerde 1 Tesla civarında % 1 'den daha küçük bir değerdedir [4].

2.6.1 Anizotropik Magnetorezistans (AMR)

Ferromanyetik malzemelerde görülen anizotropik magnetorezistans (AMR), elektrik akımı ve uygulanan manyetik alan arasındaki açığa bağlı olarak malzemenin elektriksel direncinde gözlenen değişimdir. Bu etki manyetik alan yönündeki elektronların s-d saçılmalarına atfedilmiştir. Ferromanyetik metallerde ve alaşımlarda (Ni, Fe, Co, NiFe, NiCo... vb.) küçük bir manyetik alanda bile direnç değişimi gözlenir. Bu malzemelerde manyetik alanın akıma paralel uygulandığı durumda (BMR) manyetik alan artışıyla direnç artar, manyetik alanın akıma dik uygulandığı durumda (EMR) ise alan artışıyla direnç azalır. Bu etki Anizotropik Magnetorezistans olarak adlandırılır [47-49]. Genel olarak, iletim elektronlarının spin-yörünge etkileşmelerinden kaynaklanan anizotropik saçılmaları sonucunda, paralel durumdaki MR her zaman dik durumdaki MR 'dan büyük olur. Ferromanyetik metallerde gözlenen AMR değeri genellikle küçüktür. Saf bulk demirdeki AMR etki % 0.5 'ten küçük iken, bu etki Co ve Ni için sırasıyla % 2.0 ve % 2.5 'tur. Üç boyutlu elementlerde, demir küçük AMR göstermesine rağmen Fe ya da Co 'ın Ni ile olan alaşımları MR 'ı önemli derecede arttırır. Örneğin permalloy olan Ni₈₀Fe₂₀ ikili alaşımda AMR % 5.2 civarında bulunurken Ni₈₀Co₂₀ alaşımda % 6.0 civarında bulunmuştur [49, 50].

AMR etkinin mekanizması, 3d band yarılması ve spin-yörünge etkileşmesi ile açıklanabilir. Ferromanyetik metallerin 4s bandı geniş, 3d bandı dardır. Elektron sayısı d bandında fazla olduğu için durum yoğunluğu büyüktür. 4s bandındaki elektronların mobiliteleri yüksek olduğu için bunlar iletkenlikten sorumludur. Ferromanyetik metallerde iletkenliği sağlayan elektronlar, spin yukarı ve spin aşağı (manyetizasyona paralel spinli ve manyetizasyona antiparalel spinli) elektronlardır. Böylece akım, birbirine paralel olan spin yukarı ve spin aşağı bandlar tarafından taşınır. Ferromanyetik metallerdeki d bantları değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle yarıldığı için spin yukarı elektronların bulunduğu band yaklaşık olarak doludur. Bu nedenle 4s spin yukarı elektronları yalnızca 4s durumlarına saçılabilir, spin aşağı elektronlar ise hem 4s hem de 3d durumlarına saçılabilir. Bu da spin aşağı elektronların, spin yukarı elektronlara göre daha büyük dirence sahip olmasına sebep olur. Manyetizasyon arttırıldığında 3d bandında spin yukarı elektronların yoğunluğu azalır ve böylece dirençte azalır. Dirençteki anizotropi ise spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle oluşur. Mutlak sıfırda bile manyetizasyona paralel boş d bantları vardır. Elektronlar bu bantlara eşit olarak yerleşmezler ve s bandının spin yukarı elektronlarının paralel d bantlarına geçiş olasılıkları vardır. Örgü kusurları ve örgü titreşimleri nedeniyle s elektronları d bantlarına geçebilirler. Bu s elektronlarının örgü düzlemine dik hareket ettiği durumda geçiş olasılıkları daha küçük olur [45,51,52].

Bir malzemeye, manyetik alan uygulandığında malzemenin direncindeki değişim aşağıdaki denklem ile verilir:

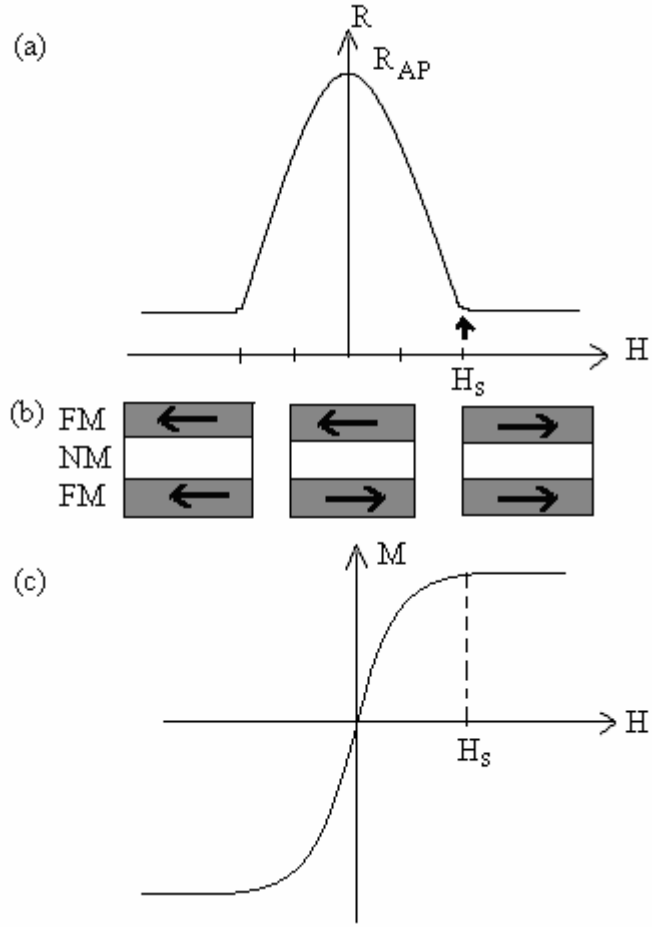
$$R = R_0 + \Delta R \cos^2\theta \quad (2.15)$$

Burada, R_0 normal direnç, ΔR akıma dik veya paralel olarak uygulanan alanla dirençteki değişim, θ manyetizasyon vektörü ile akım arasındaki açıdır. Manyetizasyon vektörü ile akım paralel olduğunda ($\theta=0$) (2.15) eşitliğinde görüldüğü gibi manyetik direnç maksimum olur. Manyetizasyon vektörü akıma dik olduğunda ($\theta=90$) direnç R_0 'a eşit olur [46].

2.6.2 Devasa Magnetorezistans (GMR)

Fe, Ni, Co ya da onların alaşımlarından oluşan ferromanyetik bir metal ile Cr, Mo, Cu, Ag, Au, Ru gibi manyetik olmayan metallerin tabakalar halinde üstüste dizilmesi ile oluşan bazı süperörgü yapılar, NM metallerin ve FM metallerin gösterdiği magnetorezistans çok daha büyük negatif bir magnetorezistans gösterir. Ferromanyetik süperörgülerdeki direnç, manyetik alanın film düzleminde geçen akıma ne şekilde uygulandığına bağlı olmadan artan manyetik alan ile azalır. Bu azalma oranı çok büyük olduğu için manyetik çok katmanlı yapılardaki MR Devasa Magnetorezistans (Giant Magnetorezistans–GMR) olarak adlandırılır. GMR 'ı, AMR 'den ayırt eden özellik yalnız büyüklükleri değil, GMR'ın tüm alan yönlerinde (boyuna ve enine) negatif olmasıdır [53-55]. GMR 1988 'de Albert Fert ve Peter Grünberg tarafından keşfedilmiştir. GMR 'ın keşfiyle, hard-disk okuma-başlıkları, manyetik alan sensörleri ve manyetik hafıza çipleri gibi temeli bu özelliğe dayanan ticari aygıtların gelişimi hızlanarak endüstride kullanılır hale gelmiştir[2, 3, 56].

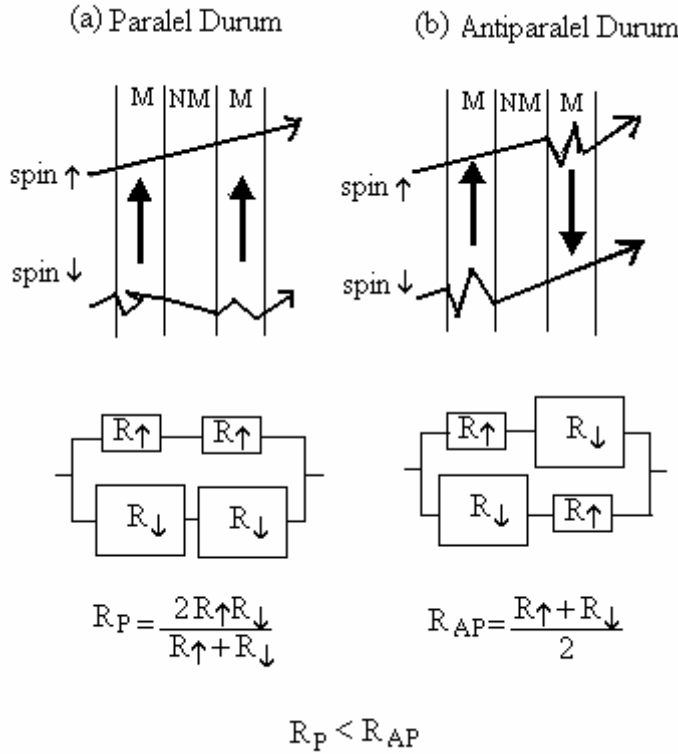
Ferromanyetik katmanlı yapıda sıfır manyetik alanda, birbirini izleyen ferromanyetik tabakalardaki manyetizasyonlar antiparalel bir yönelimde ise manyetik alanın uygulanması ile yönelim paralel hale getirilebilir. Direnç, komşu ferromanyetik tabakaların manyetik momentleri antiferromanyetik (antiparalel) durumdan ferromanyetik (paralel) duruma geçtiğinde Şekil 2.5 'de görüldüğü gibi bir maksimumdan minimuma geçer. GMR 'ın büyüklüğü bu iki durum arasındaki (ΔR) direncinin bağıl değişimine bağlıdır ve genellikle $\Delta R/R_{sat}$ olarak tanımlanmaktadır. Burada R_{sat} tamamen paralel dizilimdeki dirençtir [1, 4].



Şekil 2.3: GMR etkinin şematik gösterimi. (a) Manyetik çok katmanlı yapıda uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak direnç değişimi. (b) Çok katmanlı yapıda farklı manyetik alanlardaki manyetizasyon şekli: Sıfır manyetik alan durumunda manyetizasyonların antiparalel yönelimi ve manyetik alanın doyum alanından büyük olduğu durumda manyetizasyonların paralel yönelimi. (c) Çok katmanlı yapının manyetizasyon eğrisi [4]

Manyetik çok katmanlı filmlerdeki GMR, Fe, Ni, Co gibi manyetik tabakalar ve onların alaşımlarında elektron saçılması dikkate alınarak açıklanabilir. Bu metallerde iletim elektronları s, d ve hibritleşen sd elektronlarıdır. Bu elektronlar, spin yukarı ve spin aşağı elektronlardır. GMR, manyetik katmanlı yapıda birbirini izleyen ferromanyetik tabakalardaki manyetizasyonların bağıl yönelimindeki değişikliklerle ilişkilidir. GMR'ın temeli Mott modeli [1] ile anlaşılabilir. Bu model 1936 'da ferromanyetik metallerde Curie sıcaklığı üzerine çıkıldığında dirençteki ani yükselmeyi açıklamak için ileri sürülmüştür. Ferromanyetik katmanlı yapılarda Mott

modeli dikkate alındığında GMR'ın temel mekanizması şu şekildedir: Ferromanyetik tabakaların aynı yönelime sahip olduğu (Şekil 2.4a) paralel durumu ele alalım. Birbirini izleyen ferromanyetik tabakalar paralel olduğunda, spin- aşağı elektronlar, ferromanyetik tabakalarda güçlü bir şekilde saçılır ve elektrik akımına daha az katkıda bulunur, bununla birlikte spin yukarı elektronlar bütün tabakalarda zayıf bir şekilde saçılır ve elektrik akımının büyük bir bölümünü taşırlar. Bu, Fermi düzeyindeki durum yoğunluğunun asimetric olduğunu belirtir. Her iki spin yolu için iletkenlik paralel olarak alındığında katmanlı yapının direnci (R_P) küçük olur. Birbirini izleyen ferromanyetik tabakaların manyetizasyonun antiparalel olduğu durumda (Şekil 2.4b) ise her iki spin yöneliminin elektronları alternatif olarak güçlü ve zayıf bir şekilde, birbirini takip eden ferromanyetik tabakalarda saçılır. Bu durumda da katmanlı yapının toplam direnci (R_{AP}) büyük olur. Sonuç olarak $R_{AP} > R_P$ olacaktır.



Şekil 2.4: GMR'ın mekanizmasının şematik gösterimi. (a) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu paralel durumda. (b) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu antiparalel durumda [1].

GMR 'ın gözlenmesi için, ferromanyetik tabakaların manyetik momentlerinin, birbirine göre yönlendirilebileceği uygun durumun sağlanması gerekir. Bu, ferromanyetik çok katmanlı yapılarda, aratabaka değiş-tokuş etkileşmesinin özel bir durumu olan antiferromanyetik aratabaka etkileşimi ile başılır. Aratabaka değiş- tokuş etkileşimi, metalik ara tabakadaki (NM) serbest elektronların aracılığı ile oluşur. Aratabaka değiş-tokuş etkileşimi ferromanyetik ve antiferromanyetik durum arasında NM tabaka kalınlığının fonksiyonu olarak değişim gösterir. NM tabaka için uygun kalınlık seçilerek ferromanyetik tabakaların dizilimi antiparalel hale getirilebilir ve daha sonra uygun alan ile manyetik momentleri aynı yöne yöneltmek mümkün olur.

GMR 'ın meydana gelmesi için antiferromanyetik ara yüzey etkileşiminin varlığı her zaman gerekli bir koşul değildir. Bazı yapılarda antiparalel yönelim, birbirini izleyen ferromanyetik tabakaların farklı kuarsivitelerde olması ile de sağlanabilir. Bu durumda yumuşak ve sert manyetik tabakaların manyetik momentleri farklı manyetik alan değerleriyle döndürülür ve gerekli alan sağlandığında tamamen antiparalel yönelirler, sonuç olarak da direnç büyür. Bu durum spin valf yapılarda gözlenir. Spin valflarda bir FM tabakanın manyetizasyonu bitişik FM tabaka ile çakılı durumda iken diğer FM tabakanın manyetizasyonu uygulanan alan ile dönebilecek serbestlikindedir. Spin valflarda direnç değişimi için sadece küçük alanların yeterli olması, bu yapıları teknik uygulamalar için kullanılır kılmaktadır [58, 59].

Manyetik çok katmanlı yapılardaki GMR değerleri kompozisyon, tabaka kalınlığı, pürüzlülük, safsızlıklar ve sıcaklık gibi etmenlere bağlı olarak değişebilir.

2.6.3 GMR 'ın Kompozisyona Bağlı Değişimi

Bugüne kadar yapılan araştırmalarda, GMR değerinin katmanlı yapıların kimyasal bileşimine bağlı olarak büyük ölçüde değiştiği gözlenmiştir. GMR 'ın yayımlanan en büyük değeri Fe/Cr katmanlı yapılarda % 220 ve Co/Cu katmanlı yapılarda % 120 bulunmuştur [4]. Bunların yanında farklı tekniklerle büyütülen katmanlı yapılar için GMR değerleri Co/Ag için oda sıcaklığında % 22, Ni/Cu için

T=4.2 °K 'de % 28, Ni₈₀Fe₂₀/Cu için oda sıcaklığında % 18, Ni₈₀Fe₂₀/Ag için oda sıcaklığında % 17 ve Ni₈₀Fe₂₀/Au için oda sıcaklığında % 12 civarında bulunmuştur. Bunun yanında Fe/Mo, Fe/Au, Co/Cr, Co/Al ve Co/Ir gibi yapıların da % 1 'den daha küçük GMR gösterdiği gözlenmiştir [60-65].

Bazı manyetik çok katmanlı tabakalar yüksek GMR değerleri gösterirken bazılarının düşük GMR göstermesi şöyle açıklanır: Yukarıda belirtilen bütün manyetik katmanlı yapılar 3d ferromanyetik metallerini içerirler. Bu metaller d bantlarında değiş tokuş yarılmasının varlığı sebebiyle iletkenliklerinde belirgin spin asimetrisine sahiptir. Bu özellik, yüksek GMR değerleri için band yapısında spin asimetrisinin gerekli olduğunu göstermektedir. Fakat yüksek değerde GMR değerleri için sadece spin asimetrisi yeterli değildir, önemli iki faktör daha vardır. Bunlar, FM ve NM metaller arasındaki bant ve örgü uyumudur. FM ve NM metal arasında bir spin yönelimi için iyi bir bant uyumu, FM/NM ara yüzeyde bu spinin geçişinin yüksek olması, bant uyumsuzluğu ise diğer spin yönelimi için bu spin geçişinin zayıf olması demektir. Bunlara ek olarak, ara yüzlerdeki pürüzlülük ve tabakalar arası karışım, atomik potansiyellerdeki yanıl rasgeleliğin sonucu olarak spin bağımlı saçılma ile sonuçlanır. Saçılmada büyük spin bağımlılığı, iki tip atomun bir spin yönelimi için atomik potansiyelleri aynı ama diğer spin yönelimi için farklı olduğunda ortaya çıkar. Örgü uyumsuzluğu ise arayüzeylerde dislokasyon ve diğer yapısal kusurların oluşmasına neden olur. NM ara tabakadaki bu kusurlardan gelen saçılma spin-bağımsızdır ve GMR 'da azalmayla sonuçlanır. Buna rağmen, FM tabakadaki kusurlardan olan saçılma spin bağımlı olabilir, saçılma potansiyellerindeki spin asimetrisi yapısal detaylara bağlı olarak değişebilir. Farklı tipteki kusurların varlığı ortalama saçılma potansiyelinin spin-bağımlılığının zayıf olmasını sağlar ve GMR değerinin azalmasına neden olur [4].

Örgü ve band uyumu açısından Co/Cu ve Fe/Cr çok katmanlı yapıların ikisi mükemmel bir uyum sağlar. Co ile Cu 'ın çoğunluk spin elektronları ve Fe ile Cr 'un azınlık spin elektronları arasında çok iyi bant uyumu vardır. Diğer yandan, Co ile Cu 'ın azınlık spinleri ve Fe ile Cr 'un çoğunluk spinleri arasında büyük bir bant uyumsuzluğu vardır. Ayrıca bu sistemlerde örgü uyumu neredeyse mükemmeldir. Örgü sabiti 3.56 Å olan fcc yapıdaki Co kristali, örgü sabiti 3.61 Å olan fcc yapıdaki

Cu 'dan sadece % 2 kadar farklıdır. Bununla birlikte, Fe ve Cr 'un her ikisinde bcc yapıdadır ve örgü sabitleri neredeyse aynıdır. (Fe için örgü sabiti 2.87 \AA , Cr için 2.88 \AA) [66]. Böylece en büyük GMR değerlerinin Co/Cu ve Fe/Cr çok katmanlı yapılarda bulunması şaşırtıcı değildir.

Ni ve $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ permalloy, fcc yapıya sahiptirler ve örgü sabitleri Co ve Cu'da olduğu gibi yakındır. Bu malzemelerde Co gibi güçlü ferromanyetik malzemelerdir ve çoğunluk spin d bantları tamamen doludur. Böylece Ni-Cu ve NiFe-Cu 'nun çoğunluk spin elektronları arasında iyi bir bant uyumu vardır. Bu etki Ni/Cu ve NiFe/Cu çok katmanlı yapılarda GMR değerinin yüksek olmasını sağlar. Ancak Ni/Cu ve NiFe/Cu yapılarda GMR değerinin büyüklüğü Co/Cu yapılardaki değere göre daha küçüktür [55]. Bu fark Ni/Cu ve NiFe/Cu arayüzeylerindeki manyetik momentlerin Co/Cu arayüzeylere kıyasla düzensizliğin güçlü olması nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Ara tabaka olarak Ag ve Au gibi soy metaller, Co-, Ni- ve $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ - tabanlı katmanlı yapılar ve spin valfler için uygun olabilirler. Bu maddeler de Cu ile aynı elektronik ve atomik yapıya sahiptir. Ancak 3d ferromanyetik metalleri ile iyi bir bant uyumu ve örgü uyumuna sahip değildirler [63,64]. Bu nedenle bu yapılar uygulamalar için ilgi çekici olmasına rağmen büyütülmesi problemlidir. Örneğin $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Ag}$ yapıların, gerekli tabaka bütünlüğüne ulaşılması için sıvı nitrojen sıcaklıklarında deposit edilmesi gerektiği belirtilmektedir.

Bunların dışındaki manyetik olmayan diğer metalleri, 3d ferromanyetik temelli katmanlı yapılarda ara yüzey olarak kullanmak uygun değildir. Örneğin alüminyum iyi bir iletkenidir ancak GMR yapılarda etkisi yoktur. Her spin yönelimleri için elektronik yapı uyumsuzluğu sebebiyle arayüzeylerde spin bağımsız saçılma meydana getirir. Tantalda (Ta), Fermi enerjisindeki yüksek durum yoğunluğu nedeniyle kötü bir iletkenidir. Bu nedenle, Ta 'ın ara tabaka olarak kullanıldığı sistemlerde GMR 'ın değeri önemsenmeyecek kadar küçük olur.

Ara tabakalarda, tabakalar arası karışım GMR için istenmeyen bir durumdur. Çünkü tabakalar arası karışım güçlü spin bağımlı saçılma beklentisine terstir ve

tabakalar arası karışım bölgelerinde manyetik momentlerdeki azalma GMR 'ı negatif olarak etkiler.

2.6.4 GMR'ın Manyetik Olmayan Tabaka Kalınlığına Bağlı Değişimi

Manyetik katmanlı yapılarda ve spin valflarda GMR 'ın NM tabaka kalınlığı ile değişimini incelemek için, tamamen paralel ve antiparalel manyetik konfigürasyonların dirençlerini karşılaştırmak gerekir. Ara tabaka değiş-tokuş etkileşiminin varlığı GMR 'da osilasyona sebep olur. GMR 'daki bu osilasyon katkısı, sıfır manyetik alanda meydana gelen antiparalel yönelimin büyüklüğünü yansıtır. Ara tabaka kalınlığını incelemek için spin valf yapılar, manyetik katmanlı yapılara göre daha iyidir. Çünkü spin valflar, kendi manyetizasyonunda kalan ve ferromanyetik ara tabaka etkileşiminin değiş-tokuş etki alanından daha güçlü olmaması şartıyla, belirli bir alan aralığında manyetizasyonların antiparalel yönelimini korumasını sağlayan çakılı ferromanyetik tabakaya sahiptir. Bununla birlikte küçük NM tabaka kalınlıklarında, manyetik tabakaların ferromanyetik çiftlenimi güçlü hale gelebilir çünkü manyetik olmayan filmdeki pin hollerin varlığı GMR oranında azalmaya neden olur.

Dieny ve ark. tarafından yapılan araştırmalarda spin valf yapılarda GMR değerinin NM tabaka kalınlığının artışıyla yavaşça azaldığı görülmüştür [19]. Bu azalmanın nedenlerinden birincisi NM tabaka kalınlığının artmasıyla saçılma ihtimalinin artmasıdır. Bu da ferromanyetik tabakalar arasında elektronların akışını azaltır, sonuç olarak GMR 'da azalır. İkincisi ise, NM tabaka kalınlığının artması ara tabaka içinde yolunu değiştiren akımı arttırarak GMR 'ı azaltır. Au ve Cu aratabakalar için yapılan araştırmalarda, Cu kullanıldığında bulunan GMR değeri Au için bulunan değerlerden daha büyüktür. Bu etki, Au için ferromanyetik/soymetal arayüzlerde Cu'a göre düşük geçişe atfedilebilir. Bu, ara yüzlerde her ferromanyetik tabakadan çıkan elektronların akış yoğunluğunu azaltır. Ayrıca Au 'nın düşük GMR değerleri elementin yüksek spin-yörünge saçılmasını yansıtır. Burada mikro yapı etkiside önemli olabilir, ferromanyetik tabakalar ve Au arasındaki örgü uyumsuzluğunun büyük olması, uyumsuz dislokasyon ile sonuçlanır. Bu da düşük

GMR 'a neden olur. Çok katmanlı yapılarda da NM tabaka kalınlığı değişimine karşı GMR davranışı spin valflara benzer biçimdedir. Co/Cu katmanlı yapılarda oda sıcaklığında ara tabakalardan saçılma bir manyetik tabakadan diğer komşu manyetik tabakaya geçen elektronları azaltır. Böylece GMR da azalır. Böyle saçılmalar, elektron–fonon etkileşimleri nedeniyle ara tabakaların iç kısımlarında hacim saçılmaları ile bağlantılıdır [67]. En büyük GMR değerleri ara tabaka kalınlığı olabildiğince ince olduğunda elde edilir. Böylece sadece küçük miktarda hacim saçılması oluşur. Bununla birlikte ara tabaka kalınlığının çok azalması manyetizasyonun antiparalel dizilimini ve böylece de magnetorezistansı engeller.

2.6.5 GMR 'ın Manyetik Tabaka Kalınlığına Bağlı Değişimi

Co, Ni, ve NiFe gibi ferromanyetik maddeler için GMR 'ın ferromanyetik tabaka kalınlığına bağlı değişimi Dieny tarafından spin valflarda incelenmiştir [68]. Bu çalışmada GMR değerinin manyetik tabaka kalınlığı ile 6-10 nm 'ye kadar önce artıp bir pik değerine ulaştıktan sonra azaldığı görülmüştür. Maksimum GMR değerini veren FM tabaka kalınlığı spin bağımlı saçılmanın bulunduğu durumda meydana gelir. Arayüz spin-bağımlı saçılma durumunda, maksimum GMR bulk spin-bağımlı saçılmadan daha küçük kalınlıklarda bulunur. Maksimum GMR 'ın bulunması şöyle açıklanır: Büyük FM tabaka kalınlıklarında, FM tabakaların iç bölgelerinde yolunu değiştiren akımda artma olması sebebiyle GMR azalır. Düşük kalınlıklarda GMR 'daki azalmanın nedeni ise dış sınırlardaki saçılmadır. Dış sınırlardaki saçılma, ferromanyetik tabaka kalınlığı, spin yukarı ve spin aşağı elektronları ile ilgili iki ortalama serbest yoldan daha küçük olduğunda GMR 'ı önemli bir şekilde etkiler. Manyetik çok katmanlı yapılarda manyetik tabaka kalınlığının GMR üzerine etkisini incelemek için yapılan araştırmalar sonucunda GMR 'nin maksimum değeri genellikle tek bir FM tabaka kalınlığı birkaç nanometre olduğunda gözlenmiştir. Örneğin, Sato ve ark. [65] Ni₈₀Fe₂₀/Cu katmanlı yapılar için en yüksek GMR değerlerini permalloy tabakaların kalınlığı 1-3 nm olduğunda elde etmişlerdir. Çok yüksek ferromanyetik tabaka kalınlıklarında katmanlı yapılarda da GMR 'ın azalması ferromanyetik tabakalarda akımın yol değiştirmesi ile açıklanmıştır. Düşük kalınlıklarda manyetik direncin azalmasının nedeni ise spin valf yapılarıdakinden farklıdır. Düşük FM kalınlıklarda manyetik direncin

azalmasının nedeni, bulk spin bağımlı saçılmada, düşük ferromanyetik kalınlıklarda elektronların küçük ortalama serbest yol ile saçılmasıdır. Bu da iletkenlikteki spin asimetrisini azaltmaktadır. Ara yüzey spin-bağımlı saçılmada ferromanyetik tabakanın kritik kalınlığı FM/NM ara yüzde elektronik özellikleri tespit etmek için gereken minimum kalınlıktır.

2.6.7 Elektrodepozit Edilen Süperörgülerde Gözlenen GMR'ın Özellikleri

Elektrodepozisyonla büyütülen süperörgüler ile diğer fiziksel metotlarla büyütülen katmanlı yapıların GMR özellikleri arasında bazı farklılıklar vardır. Bu farklılıklar kısaca şöyle özetlenebilir:

Elektrodepozisyon tekniği ile hazırlanan çok katmanlı yapılardaki GMR büyüklükleri, diğer tekniklerle hazırlanan yapılarla kıyaslandığında tipik olarak en az iki kat kadar daha küçük olmaktadır. Bunun başlıca nedeninin, komşu manyetik tabakaların manyetizasyonunun tamamlanmamış antiparalel yönelimleri olabileceği ileri sürülmektedir.

Çoğu durumda, elektrodepozit edilen çok katmanlı yapılar, diğer metotlar ile karşılaştırıldığında, manyetik olmayan tabaka kalınlığına bağlı bir GMR osilasyonu göstermemişlerdir. Bu da elektrodepozit edilen katmanlı yapılarda birbirini izleyen antiferromanyetik/ferromanyetik etkileşimin bulunmadığının güçlü bir belirtisi olabilir.

Elektrodepozit edilen katmanlı yapıların MR eğrileri, genellikle, komşu manyetik tabakaların manyetizasyonları arasındaki AF etkileşimin karakteristiği olan çan-biçimindeki şekle sahip değildir. Elektrodepozit edilen süperörgüler daha ziyade sıfır manyetik alan civarında dik ve keskin pikler verirler.

Elektrodepozit edilen katmanlı yapıların MR eğrileri genellikle sıfır manyetik alan civarında (özellikle kalın NM tabakalar için), bir ayrılma gösterir. Bu, komşu

manyetik tabakaların manyetizasyonları arasında etkileşimin olmadığını ya da zayıf olduğunun belirtisidir.

Özellikle, küçük tabaka kalınlıklarında depozit edilen süperörgülerde MR eğrileri genellikle manyetik alan değeri 10 kOe' in üzerine çıktığı zaman doyuma ulaşmaktadır. Bunun yanında aynı kimyasal element bileşimine sahip ve diğer fiziksel metotlarla hazırlanan katmanlı yapıların MR eğrileri 5 kOe ya da daha düşük alanlarda doyuma erişebilmektedir. Maalesef düşük GMR değerleri ve genellikle yüksek doyum alanları bu yapılarda hassasiyeti düşürmektedir[69].

2.7 Manyetik Özellikler

Maddeler, manyetik davranışları bakımından diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik maddeler olmak üzere üçe ayrılırlar. Maddelerin manyetik özellikleri, serbest atomlarındaki yörünge elektronlarının düzenlenme biçimine bağlıdır. Manyetik özelliklerin kaynağını atomik manyetik momentler oluşturur. Serbest bir atomun manyetik momenti başlıca üç sebepten kaynaklanır: Elektronların sahip oldukları spinden, elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan ve bir dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden. Toplam manyetik moment (m) spin manyetik momenti (m_s) ve yörünge manyetik momentinin (m_o) bileşimidir [55,70]. .

$$m=m_o+m_s \quad (2.16)$$

Birim hacimdeki manyetik moment olarak tanımlanan manyetizasyon (M) ise

$$M=\frac{m}{V} \quad (2.17)$$

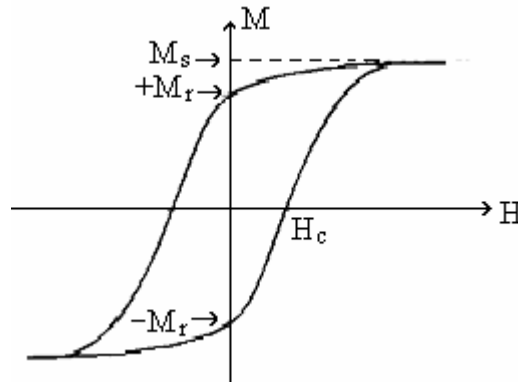
olarak verilir. Dış bir manyetik alana (H) maruz kalan maddedeki manyetik indüksiyon (B),

$$B=\mu_o(H+M) \quad (2.18)$$

ile verilir. Boşluğun manyetik geçirgenliği olan $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am 'dir. Birim hacimdeki manyetik duyguluk (χ) malzemenin manyetik alana karşı gösterdiği tepkinin ölçüsüdür.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.19)$$

Ferromanyetik maddeler, kalıcı manyetizasyona sahip olmaları ve yüksek manyetik geçirgenlikleri gibi özellikleri nedeniyle teknolojik uygulamalar için önemlidir. Ferromanyetik maddelerin manyetik özellikleri, uygulanan manyetik alana karşı manyetizasyonu belirten, Şekil 2.5 'de verilen histeresis eğrisi ile ifade edilir. Bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığında manyetizasyon meydana gelir. Manyetik alan arttırılmaya devam edilirse belirli bir değerden sonra manyetizasyonun değişmediği gözlenir. Doyum manyetizasyonu olarak ifade edilen bu M_s değeri, elde edilebilecek maksimum manyetizasyon değeridir. Kalıcı manyetizasyon olarak belirtilen $+M_r$ ve $-M_r$ ise manyetik alan kaldırıldığında madde de kalan manyetizasyon değeridir [71, 72]. Bu nedenle bilgi depolama için kullanılan bir manyetik elementin belleğini her iki pozitif ya da negatif kalıcı manyetizasyon durumu meydana getirir. Dijital bilgisayarlarda örneğin bu iki durum 0 ve 1 ile belirtilir. Kuarsivite alanı olarak belirtilen H_c , manyetizasyonu sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alandır. Histeresis eğrisinin kareliği M_r 'nin M_s 'ye oranı ile belirtilir.



Şekil 2.5: Ferromanyetik bir maddenin histeresis eğrisi .

Ferromanyetik malzemelerin paramanyetik ve diamanyetiklerden önemli bir farkı domain yapısına sahip olmalarıdır. Domainler aynı yöne yönelmiş manyetik momentlerin oluşturduğu küçük bölgelerdir. Bilgi depolama için domainler olabildiğince küçük olmalıdır. Domainler birbirlerinden domain duvarları ile ayrılırlar. Bütün domainlerin rastgele yöneldiği durumda net manyetizasyon yoktur. Manyetik alana maruz kalındığında ise bütün magnetler alan yönünde yönelerek tek bir domain halini alır ve tam manyetizasyon durumu meydana gelir [73,74].

Manyetik malzemeler kuarsivite alanının büyüklüğüne göre yumuşak ya da sert manyetik maddeler olarak sınıflandırılırlar. Kuarsivite değeri 125 Oe 'in üzerinde olanlar sert manyetik maddelerdir. Örneğin, bu tür maddeler disk elemanlarında bilgi depolamada kullanılırlar. Co-P alaşımları sert manyetik malzemelerdir. Bir kalıcı manyetizasyon durumundan diğerine geçiş kabiliyeti için düşük manyetik alanların gerektiği hafıza elemanlarında ise yumuşak manyetik maddeler tercih edilir. Fe-Ni alaşımları bunlara örnek olarak verilebilir. Her iki malzeme tipi içinde yüksek kalıcılık ve kare histerisis özelliği gerekir [55].

Elektrodepozit edilen malzemelerin mikroyapısı, malzemenin manyetik özelliklerini etkileyebilir. Dislokasyon, tane büyüklüğü, safsızlık gibi kusurlar domain duvarlarının dönmesini zorlaştırabilir. Bu da yüksek kuarsiviteye neden olur. Domainlerin kolaylıkla yönlendirilebilmesi ayrıca kristalografik yönelimlere de bağlıdır.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1 Döngüsel Voltammetri Tekniği (CV)

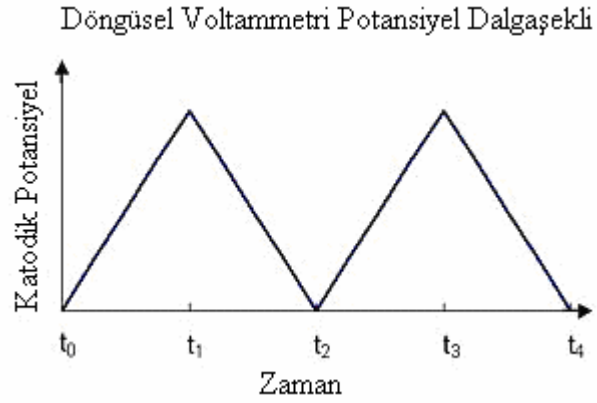
Voltammetri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi yöntemiyle bir çözelti hakkında bilgi edinmeyi sağlayan elektro analitik yöntemlere verilen isimdir. Voltammetri, fizikokimya ve biyokimyacılar tarafından çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesinde ve yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltammetride uygulanan gerilimin, ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir [27, 75].

Voltammetrik ölçümler üç elektrotlu bir hücrede yapılır. Bu üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelettrot veya çalışma elektrodudur. Polarizasyonu sağlamak için, voltammetrik ölçümlerde kullanılan çalışma elektrotları yüzey alanları genellikle birkaç milimetrekaire veya mikrometrekaire olan mikro elektrotlardır. İkinci elektrot potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikro elektroda aktarılmasını sağlayan genellikle platin elektrot olan karşıt elektrottur [30] .

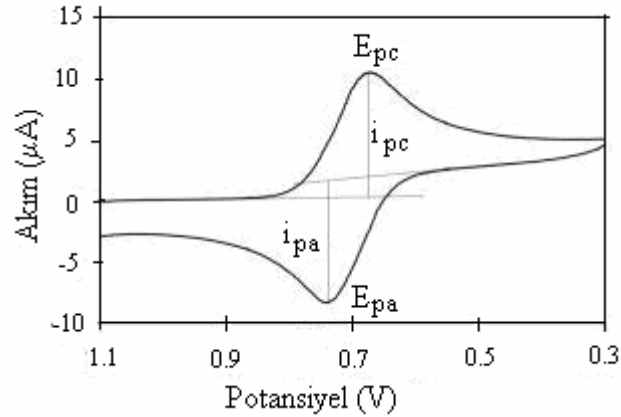
Döngüsel voltammetride (Cyclic Voltammetry-CV), karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun akım cevabı Şekil 3.1 'de gösterildiği gibi üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır. Potansiyel ilk önce SCE' ye karşı pozitif bir potansiyel değerinden negatif değere kadar doğrusal olarak değiştirilir, sonra tarama yönü tersine çevrilir ve ilk potansiyel değerine geri dönlür. Döngüsel voltammetride bu uyarma çevrimi bir kez yapılabildiği gibi birçok kez de yapılabilir. Ters yöndeki potansiyellere çevirici potansiyeller denir. Başlangıç taramasının yönü incelenen numunenin bileşimine bağlı olarak negatif ya da pozitif olabilir. Daha

negatif potansiyeller yönündeki tarama katodik, zıt yöndeki taramada anodik tarama olarak adlandırılır. Döngüsel voltammetride ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir [20].

Bir döngüsel voltammogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} , anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametreler Şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık aynı ancak zıt işaretli olur. CV ile yeni bir çözeltide yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları belirlenir. Bu yöntem, genellikle elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir [76].

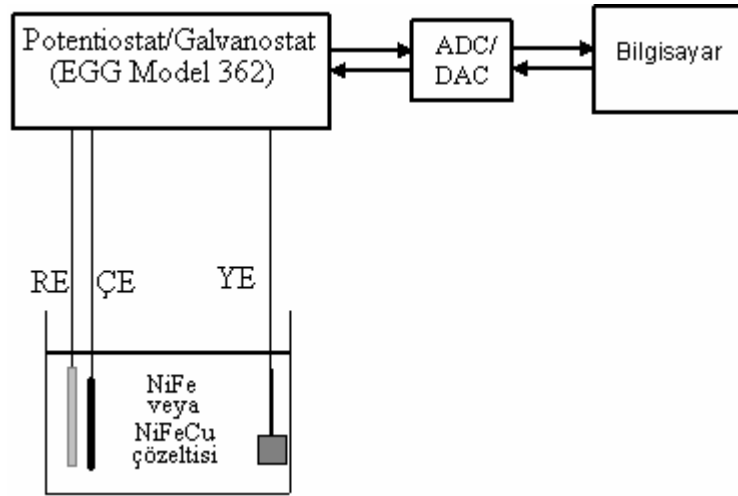


Şekil 3.1: Döngüsel voltammetride çalışma elektroduna uygulanan uyarma potansiyelinin zamanla değişimi [77]



Şekil 3.2: Tipik bir döngüsel voltammogram [77]

Bu çalışmada, Ni-Fe alaşım, NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu çok katmanlı filmleri büyütme için kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları CV tekniği ile yapılmıştır. Döngüsel voltammetri için kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.3' de verilmektedir. Deneyde kullanılan çalışma elektrodu 0.5 mm çaplı platin tel elektrot, yardımcı elektrod platin levha ve referans elektrotta SCE 'dir. Voltamogramlar, pascal programlama dilinde hazırlanmış olan bir program ile elde edilmiştir [6]. Bilgisayar ile potentiostat arasındaki bağlantı analog-dijital dönüştürücüler ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözeltilerin voltamogramlarını elde etmek için potansiyel taraması, katodik yönde yani pozitif potansiyelden negatif potansiyele doğru tarandı. Çözeltilerden elde edilen akım-voltaj eğrilerinden metallerin depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri belirlenebilmektedir. CV deneyleri Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan deneysel düzenek ile yapıldı (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Döngüsel voltammetri ve elektrodepozisyon sistemi için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

3.2 Filmlerin Büyütülmesi

Bu çalışmada, NiFe alaşım filmler titanyum (Ti) alttabaka üzerine, NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu katmanlı yapılar ise bakır (Cu) alttabaka üzerine, kendi iyonlarını içeren çözeltilerden büyütülmüşlerdir. Filmlerin üretimi üç aşamada tamamlanmaktadır. Birinci aşama alttabakanın hazırlanması, ikinci aşama filmlerin deposisyonu, son aşama ise filmlerin alttabakadan çıkarılmasıdır.

3.2.1 Alttabakaların Hazırlanması

Filmlerin büyütmesinde kullanılacak olan Ti ve Cu alttabakalar farklı işlemlerle temizlenmektedir. NiFe alaşımların büyütülmesinde kullanılan Ti alttabakalar ilk önce zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak parlatılır yani üzerindeki kirli tabaka kaldırılır. Sonra saf su ile yıkanarak kurulama kağıdı ile kurutulur. Temizlenen yüzey, üzerinde sadece deposisyon yapılacak 1.2cmx2.4cm 'lik alan açıkta kalacak şekilde maskeleme bandıyla kaplanır. Son olarak alttabaka % 10 luk H₂SO₄ ve saf su ile yıkanarak deposisyon işlemine hazır hale gelir.

Ni/Cu ve NiFe/Cu katmanlı yapıların büyütülmesi için kullanılan Cu alttabakaların temizlenmesi Ti kadar kolay olmamaktadır. Cu alttabakaların temizlenmesi, elektrokimyasal parlatılma işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem için, Cu levhalar yalnızca depozit edilecek bölge (1cm² yarıçaplı alan) açıkta bırakılacak şekilde maskeleme bandı ile kaplanır ve levhaların arka yüzeyine iletkenliği sağlaması için bakır bir tel yerleştirilir. Elektrokimyasal parlatma işleminde % 85 'lik H₃PO₄ 'ten hazırlanan %50'lik fosforik asit kullanılır. Güç kaynağının pozitif ucuna alttabaka, negatif ucuna karbon elektrot yerleştirilerek ve çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak alttabaka elektrokimyasal olarak parlatılır. Bu işlem için farklı potansiyeller denenerek, en parlak yüzeyin elde edildiği uygun potansiyel değerinin belirlenmesi gerekir. Çünkü kullanılan potansiyel değeri düşük ise mat bir yüzey, fazla yüksek ise gözenekli bir yüzey elde edilir. Bu çalışmada alttabakalar 2.3 V 'luk potansiyelde parlatılmıştır. Parlatma işleminin öncesinde ve sonrasında alttabaka yüzeyindeki kalıntılardan temizlemek için, sırasıyla % 25'lik H₃PO₄, % 10'luk H₃PO₄, saf su, % 10'luk H₂SO₄ ve tekrar saf

suda yıkanıp oksitlenmesine fırsat verilmeden hemen depozisyon çözeltilisine yerleştirilir. Filmlerin düzgün olarak depozit olması alttabakanın temiz ve mümkün olduğu kadar pürüzsüz olmasına bağlıdır. Bu nedenle bu işlemlerin büyük bir titizlikle gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

3.2.2 Filmlerin Depozisyonu

Bu çalışmada kullanılan elektrodepozisyon sistemi Şekil 3.3 ' te şematik olarak gösterildiği gibi üç elektrotlu potentiostat/galvanostat (EGG Model 360), bilgisayar, digital-analog çevirici (DAC), analog-digital çevirici (ADC) ve elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır. Filmler Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü Katihal Araştırma laboratuvarında TÜBİTAK tarafından TBAG-1771 proje kapsamında geliştirilen (Alper 2003) deneysel sistemde üretilmiştir.

Elektrodepozisyon sisteminde depozisyonun gerçekleşeceği elektrot olan çalışma elektrodu (ÇE) alttabakadan, yardımcı elektrot (YE) ise 2.5cm x 2.5cm boyutlarında platin levhadan oluşmaktadır. Referans elektrot (RE)olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. ÇE ve RE mümkün olduğunca birbirine yakın yerleştirilmiş, ÇE ve YE arasında 7 cm 'lik uzaklık olan bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Depozisyona başlamadan önce çözeltilinin sıcaklığı ve pH'ı ölçülerek kaydedilir. Parlatma işlemi tamamlanan alttabaka, oksitlenmemesi için vakit kaybetmeden hemen çözeltiliye daldırılıp elektrot bağlantıları yapılır. Bilgisayara filmlerin tabaka kalınlığı, yüzey alanı, tabakaların hangi potansiyelde büyütüleceği, tabaka sayısı gibi parametreler girilir. Bilgisayar bu bilgilerle, depozisyon için gerekli yük miktarını hesaplar. Bu yük miktarı katmanlı yapının depozit edilmekte olan bileşenin istenilen kalınlığına ulaştığı zaman, çalışma elektrodunun potansiyeli bilgisayar tarafından diğer bileşenin depozisyonu için gerekli potansiyele çevrilir. Depozisyon süresi film kalınlığı, tabaka kalınlıkları ve sayısı, yüzey alanı gibi etmenlere bağlı olarak birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişebilir. Depozisyon başladıktan sonra filmin kalınlığı, istenilen değere ulaştığında bilgisayar potansiyel uygulamasını durdurur ve büyütme işlemi tamamlanmış olur. Film çözeltiliden çıkarılır ve saf su ile yıkanıp kurulanır. Depozisyon işleminde istenilen

tabaka kalınlığı için gerekli yük miktarı, bilgisayar tarafından %100 akım verimliliği kabul edilerek hesaplandığı için elde edilen kalınlık istenen kalınlıktan farklı olabilir.

3.2.3 Filmlerin Alttabakadan Çıkarılması

Büyütölen filmleri karakterize edebilmek amacıyla gerekli ölçümlere hazır hale getirmek için, son olarak bu filmlerin alttabakalarından çıkarılması gerekir. Ti alttabaka üzerine büyütölen filmlerin alttabakadan çıkarılması oldukça kolaydır. Bu filmler depozisyon çözeltisinden çıkarılıp saf su ile yıkandıktan sonra bir jilet yardımıyla uç kısmından kazınarak Ti alttabakadan ayrılır. Alttabakadan çıkarılan filmler cam bir levha üzerine kenarlarından yapıştırılarak, analizleri yapılmak üzere bir kurulama kağıdı arasına konularak desikatörde saklanır.

Cu alttabaka üzerine büyütölen Ni/Cu ve NiFe/Cu katmanlı yapıların bakırdan ayrılması elektrokimyasal soyma işlemi ile gerçekleştirilir. Bunun için ilk olarak film kenarlarından cam bir levha üzerine yapıştırılır. Alttabaka, filmin tam arkasında kalan bakır bölge açıkta kalacak şekilde aside dayanıklı maskeleme bandı ile kaplanır. Numunenin arka yüzeyine elektrik kontağı için bakır bir tel bağlanır. Hazırlanan numune, 900 g/l kromik asit (CrO_4) ve 9 g/l sülfirik asit (H_2SO_4) içeren bir çözeltide elektrokimyasal olarak soyulur. Kullanılan asit çözeltisi uygun bir potansiyel değeriinde bakır alttabakayı çözer ve Cu alttabaka tamamen sökölüp Ni veya NiFe tabakaya ulaşıldığında çözünme işlemi durur. Cu alttabaka çözündükçe anot ve katot arasındaki akım sifıra yaklaşır. Bu işlemin süresi alttabakanın kalınlığına göre birkaç saatten başlayarak daha uzunda sürebilir. Soyulma işlemi tamamlandıktan sonra numune, su dolu beherlerde dikkatlice yıkanarak asitten tamamen temizlenir. Alttabakaya kenarlarından bağı olan filmin kenarları kesilerek film alttabakadan tamamen ayrılır ve cam levha üzerinde kalır.

3.3 X-Işını Difraksiyonu (XRD) ile Kristal Yapı Analizi

Kristal yapı, atomların veya atom gruplarının düzenli bir şekilde dizilmesi ile oluşur. Elektrodpozit edilen malzemelerin çoğunda, atomlar uniform ve üç boyutlu bir düzende dizilirler. Kristal düzenini esas olarak iyonlar oluşturur ve değeriik

elektronları kimyasal bağlanmaya katılırlar. Birçok kristal bir katı maddeyi oluşturduğunda ‘taneler’ olarak adlandırılır. Atomlar rasgele dizildiğinde ise malzeme amorf yapıda olur.

Elektrodepozisyon ile üretilen depozitler genellikle üç kristal yapısından birini gösterirler. Depozitler genellikle yüzey merkezli kübik (fcc) ve cisim merkezli kübik (bcc) yapıda oluşurken altıgen sıkı paketli (hcp) yapıda nadiren oluşmaktadırlar. Oluşan malzemelerde genellikle bir kristal yönü diğer yöne göre daha hızlı büyüyebilir. Bu tercihli yöne sahip taneler ayrıca yanlara doğru da büyüyebilir ve daha az tercih edilen yönleri kapatabilir. Yanlara doğru büyüme aynı yönelimli tanelerle karşılaşana kadar sürebilmektedir. Bu nedenle depozitler, çoğunlukla tercihli büyüme yönüne sahip tanelerden oluşur. Tanelerin rasgele yerleşmediği durum kristal örgü olarak adlandırılır. Bu durumda taneler belli bir düzeni tercih ederek büyürler. Elektrodepozit edilen malzemeler tavlandıklarında genellikle yeni taneler oluşturarak yeniden kristalleşirler. Yeniden kristalleşme durumunda kristal doğrultusu genellikle değişir. Elektrodepozit edilen malzemelerde kristal kusurları oluşabilmektedir. Tane sınırlarında düzenli kristal diziliminden farklı yönelimleri almak üzere sapmalar olabilmektedir. Elektrodepozitlerde oluşan kusurlar: dislokasyonlar, ikiz kusuru ve birlikte depozit olan yabancı atom kusurudur [10].

Malzemelerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD), kullanılır. Bir kristal üzerine x-ışını demeti gönderildiğinde bu demet kristalin atomlarından bütün yönlerde saçılacaktır. Bu saçılma sırasında yapıcı ve yıkıcı girişimler oluşur. Yapıcı girişim yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (3.1)$$

burada n yansıma mertebesini, λ gelen ışınının dalgaboyunu, d düzlemler arası uzaklığı, θ düzleme gelen ve yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açıyı gösterir [43].

Bir malzemenin XRD deseninden malzemeye ait kristal düzlemleri ve bu düzlemler arası uzaklıklar Bragg yasası kullanılarak bulunur. Malzemedeki kristal düzlemlerine ait tane büyüklükleri, ise Scherrer formülü [66] ile hesaplanır:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada t tane büyüklüğünü, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliğini belirtir.

X-ışını spektrumu, süperörgülerde tabakaların koherentliğini doğrulamak için kullanılan standart bir metottür. Tabakalar koherent ve nispeten güçlü bir Bragg difraksiyon deseni sağlamak için yeterli sayıda ise temel Bragg difraksiyon pikinin her iki yanında, süperörgü oluşumunu ispatlayan uydu pikler oluşur. Temel pik süperörgüyü oluşturan maddelerin atomsal düzlemlerinin ortalama mesafesine karşılık gelirken uydu pikler süperörgünün oluşumunu ispatlar. Böylece tabakalı yapının periyodikliği hakkında bilgi edinilir [78, 79]. Süperörgünün XRD deseninde, temel Bragg pikinin her iki tarafındaki uydu piklerin sinüsleri arasındaki fark,

$$\sin\theta_s^+ - \sin\theta_s^- = \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (3.3)$$

eşitliği ile verilir. Burada Λ süperörgünün tekraralama periyodudur ve

$$\Lambda = N_A d_A + N_B d_B \quad (3.4)$$

eşitliği ile hesaplanır. N_A ve N_B , ikili tabakadaki A ve B maddelerinin atomsal düzlemlerinin sayısını, d_A ve d_B ise A ve B maddelerinin düzlemler arası uzaklığını belirtir [7, 10].

Süperörgünün tercihli yönelimini hesaplamak için,

$$F_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^R}{\frac{1}{n} \sum I_{hkl} / I_{hkl}^R} \quad (3.5)$$

eşitliği kullanılır. Bu denklemde I_{hkl} ve I_{hkl}^R sırasıyla ölçülen şiddet ve teorik şiddet değerleri, n ise XRD deseninde gözlenen pik sayısıdır [80].

Bu çalışmadaki numunelerin XRD ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi (BAP) 2006/37 nolu araştırma projesinin desteği ile Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi Bölümünde bulunan Rigaku-rint 2200 model X-ışını difraktometresi ile yapılmıştır.

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Morfolojisi ve Elementel Analiz

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) katı yüzeylerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile kullanılır. Böylece çok küçük cisimlerin büyük görüntüleri oluşturulabilir. Elektron mikroskoplarında, yüksek enerjilere çıkabilen elektronların ışıktan önemli ölçüde daha kısa dalga boylarına sahip olabilmesi nedeni ile ayırma güçleri optik mikroskoplara göre çok yüksek olmaktadır. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Çok ince odaklanmış bir elektron demetiyle numunenin yüzeyi ince tabakalar halinde taranıp başlangıç noktasına gelinir ve belirli aralıkta yüzey alanı tamamen taranmaya kadar bu işleme devam edilir. Yüzey yüksek enerjili elektron demetiyle tarandığında yüzeyden gelen elektronlardan çeşitli sinyaller elde edilir. Bunlar geri saçılma elektronlarından, ikincil elektronlardan, Auger elektronlarından, X-ışını floresans elektronlarından ve diğer fotonlardan ileri gelen sinyallerdir. Yüksek enerjili elektron demeti numuneye çarptığında bazı elektronlar geri saçılırlar. Bazıları hala X-ışını üretirken diğerleri atomların dış kabuklarından düşük enerjili ikincil elektronları atarlar. Bunlardan biri veya daha fazlası tespit edilip, sinyal olarak verilir. SEM 'de tarama numunenin haritası

gibidir. Büyütme oranı, resmin nokta büyüklüğünün demetin nokta büyüklüğüne oranı ile tespit edilir. Demetin büyüklüğü 10nm 'den 1 μ m 'ye kadar değişebildiği için taramalı elektron mikroskobu x15 büyütme oranından x10¹⁵ oranına kadar büyütme sağlayabilir [31]

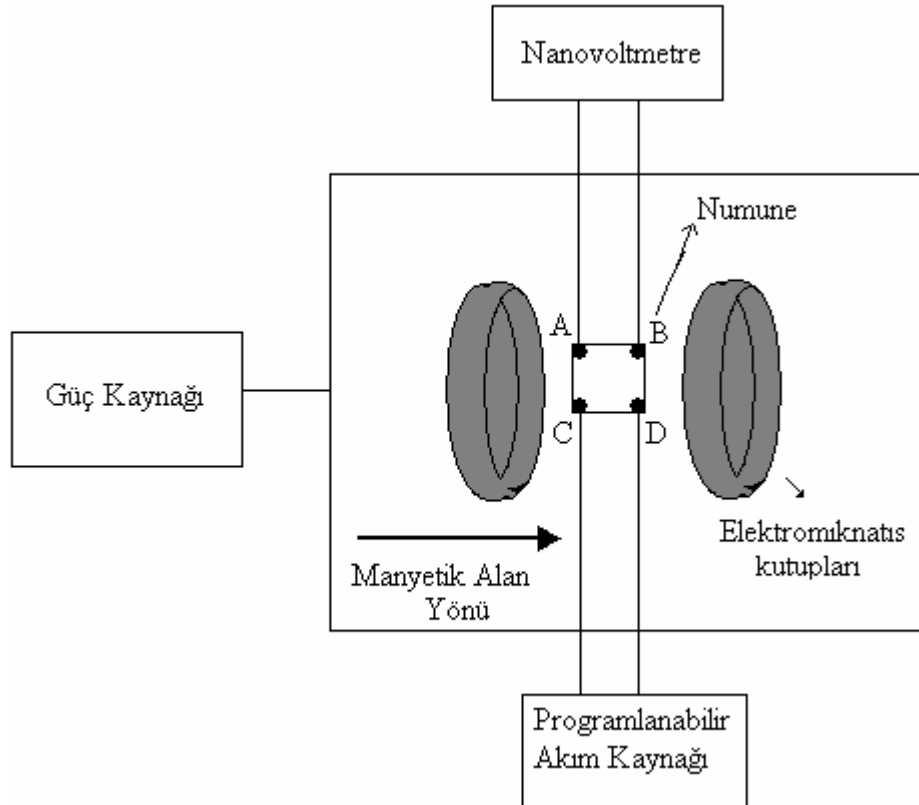
Bazı taramalı elektron mikroskopları, elementel analizler için kullanılmak üzere enerji ayırmalı X-ışını (EDX) spektrometresi içerir. EDX analizinde, numune yüksek enerjili elektron demetiyle bombardıman edilir ve numuneden yayınlanan karakteristik X-ışınları dedekte edilir. Numunenin elektronlarının gelen elektronlarla etkileşerek yerinden ayrılması ile üst yörüngelerden daha yüksek enerjili elektronlar bu boşalan yerleri doldurur. Böylece elektronun enerji fazlalığı bir X-ışını yayınlanarak dışarı verilir. Numunedeki her metal karakteristik bir X-ışınına sahiptir. Numune içindeki metallerin konsantrasyonu bu ışınların şiddetleri ile orantılıdır. Böylece numune içindeki maddeler ve bunların oranları tespit edilebilmektedir. X-ışını spektrumu mikroanalizi EDX 'e alternatif olarak dalgaboyu ayırmalı X-ışını (WDX) metodu ile de yapılabilmektedir. Ancak EDX metodu analize daha uygun olduğu için genelde daha çok tercih edilmektedir. EDX metodunun temel dezavantajı WDX metodunun sahip olduğu 10 eV civarındaki değeriyle karşılaştırıldığında yaklaşık 150 eV 'in altında kararlılıkta olmasıdır [81]

Bu çalışmada numunelerin yüzey morfolojileri ve elementel analizi, BAP 2006/37 nolu proje desteği ile Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Zeiss Supra 50 Vp model SEM ve EDX kullanılarak yapılmıştır. Numuneler elektriksel olarak iletken olduğu için özel bir numune hazırlığı yapmaya gerek kalmadan yüzeyler SEM 'de incelenmiştir. Böylece yüzeylerin pürüzlülüğü veya düzlüğü atomik seviyede ortaya çıkarılabilmektedir.

3.5 Van-der Pauw (VDP) Tekniği ile Magnetorezistans (MR) Ölçümü

Manyetik ince filmlerin ve katmanlı yapıların AMR ve GMR ölçümleri manyetik alanın fonksiyonu olarak Van Der Pauw metoduyla yapılır. VDP metodu numunelerde Hall etkisi ve öz direnç ölçümüne dayanır [82, 83]. Manyetik direnç

ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi Şekil 3.4' de verilmiştir. Kare şeklinde kesilerek numune tutucuya yerleştirilen numune, elektromıknatısın iki kutbu arasına yerleştirilir. Numunenin komşu iki köşesine akım uygulanırken karşı iki köşesindeki potansiyel farkı ölçülür. Elektromıknatıslara potansiyel farkı uygulandığında, kutuplar arasında bir manyetik alan oluşur ve numune bu manyetik alanın etkisinde kalır. İlk olarak manyetik alan sıfırdan başlayarak en üst değerine kadar çıkartılıp numunenin doyuma gelmesi sağlanır. Daha sonra manyetik alan ± 12 kOe arasında taranarak bu alanlarda numunenin uçlarındaki potansiyel farkı ölçülür. Akım sabit iken voltaj değeri direnç değerine eşit olacağı için aynı zamanda direnç değerleri elde edilmiş olur. Manyetik alan, numuneden geçen akıma hem paralel hem de dik olarak uygulanarak her iki durum içinde direnç ölçümü yapılır. Böylece numunelerin magnetorezistans eğrisi elde edilir. Bu eğriler numunelerin ne tür magnetorezistans gösterdiğinin belirlenmesinde ve manyetik direncin büyüklüğü hakkında bilgi verir.



Şekil 3.4: Manyetik direnç ölçümünde kullanılan sistemin şematik gösterimi

VDP metodunda numunenin kalınlığının, enine ve boyuna göre oldukça küçük olması gerekir. Hesaplamalardaki hataların azaltılması amacıyla da numune şeklinin simetrik olması tercih edilir ve numune üzerinde delikler ya da boşluklar bulunmaması gerekir. Ölçümler için numune üzerinde dört ohmik kontak gereklidir. C ve D arasından I_{CD} akımı geçirildiğinde A ve B uçları arasında $(V_A - V_B)$ potansiyel farkı ölçülür. VDP direnci aşağıda verilen denklem ile hesaplanır [83].

$$R_{AB,CD} = (V_A - V_B) / I_{CD} \quad (3.6)$$

Ölçümler sırası ile 90° döndürülerek $R_{CA,DB}$, $R_{DC,BA}$, $R_{BD,AC}$ veren bütün birleşimler için yapılabilir. İki boyutlu iletken madde için voltaj ve akımın değişimi V/I oranı değişmez.

Manyetik dirençteki % değişim aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\frac{\Delta R}{R}(H) = \left[\frac{R(H) - R_{\min}}{R_{\min}} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

Burada $R(H)$ herhangi bir manyetik alandaki direnç, R_{\min} enine veya boyuna ölçümlerde minimum dirençtir [7].

Bu çalışmadaki numunelerin MR ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümünde bulunan ve Balıkesir Üniversite 'sinin 2001/02 ve 2005/18 nolu projelerinin desteği ile kurulan MR sistemi ile yapılmıştır. MR sistemi Şekil 3.5 'de görüldüğü gibi Lakeshore EV-CS magnet, Lakeshore model 662 güç kaynağı, Keithley 2182 nanovoltmetre ve Keithley 220 programlanabilir akım kaynağından oluşmaktadır.



Şekil 3.5: Manyetik direnç ölçüm sistemi

3.6 Titreşimli Numune Magnetometresi (VSM)

Titreşimli Numune Magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer-VSM) titreşen bir malzemeye bir manyetik alan uygulayarak bu alana karşı malzemenin tepkisini ölçmek suretiyle, manyetik özelliklerini belirleyen bir sistemdir. VSM sistemi Şekil 3.6' da görüldüğü gibi güç kaynağı, kontrol panelleri olan elektronik kısımlar ile numune titreştirici, elektromagnet ve bilgisayardan oluşur. VSM 'in çalışma prensibi indüksiyon yasasına dayanır. Faraday indüksiyon kanununa göre bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede indüksiyon e.m.k. oluşturur. Oluşan indüksiyon emk (ε), manyetik akının (Φ) zamanla değişimine eşittir.

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (3.8)$$

Manyetik akı değişimi iki yolla sağlanır. Birincisi zamanla değişen manyetik alan uygulanarak ikincisi dc manyetik alanda bulunan numuneyi titreştirerek. VSM manyetik alanda titreşen numunede manyetik akı değişimi oluşturur ve bu manyetik

akı değişimi sonucunda oluşan indüksiyon e.m.k.'sını ölçer. VSM ile manyetizasyon doğrudan ölçülür. VSM 'de algılayıcı bobinler arasındaki boşlukta numune varken ve yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır [84]. Bu ölçüm sonucu elde edilen veriler uygulanan manyetik alana göre manyetizasyon değişimini vermekle sınırlıdır. Ölçülen gerçek manyetizasyon değerini bulmak için sistem, manyetik moment değeri bilinen nikel (Ni) standart ile kalibre edilir. Ni standardın bilinen manyetik moment değerinin, VSM ile ölçülen manyetik moment değerine oranı kalibrasyon sabiti olarak hesaplanır ve diğer ölçümlerde kullanılarak örnekler için gerçek manyetik moment değerleri ortaya konur. Kalibrasyondan sonra VSM, tüm ölçümler için aynı hesaplamayı yaparak ölçülen numune için gerçek manyetik moment değerlerinin, uygulanan manyetik alana karşı değişimini verir. Kalibrasyon işleminden sonra numune örnek tutucunun ucuna yerleştirilip titreştiriciye takılır. Numunelerin manyetik alana paralel veya dik olarak yerleştirilmesi ve ± 22.5 kOe 'e kadar çıkabilen manyetik alan uygulanmasıyla ölçüm yapılır. Böylece numunelerin histeresis eğrileri elde edilir [55, 71]. Bu çalışmada numunelerin manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne 2005K120170 nolu DPT projesi ile kurulan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır.



Şekil 3.6: Manyetik ölçümler için kullanılan Titreşimli Numune Magnetometresi

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, elektrodepozisyon tekniği ile hem tek katmanlı Ni-Fe alaşımlar hem de çok katmanlı NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgüler büyütülmüştür. Tek katmanlı Ni-Fe alaşımlar çözelti pH'ı, depozisyon potansiyeli ve film kalınlığına bağlı olarak incelenmiştir. NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgülerde ise ferromanyetik ve ferromanyetik olmayan tabaka kalınlığının ve çözeltideki Fe konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Burada her bölümün başında öncelikle filmleri üretmek için kullanılan çözeltiler elektrokimyasal olarak karakterize edilmekte ve üretilen filmlerin büyüme mekanizmaları incelenmektedir. Daha sonra filmlerin sırasıyla yapısal, elementel, magnetorezistans ve manyetik özellikleri incelenmekte ve elde edilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmaktadır.

4.1 Ni-Fe TEK KATMANLI FİMLER

4.1.1 Ni-Fe Tek Katmanlı Filmlerin Büyütülmesi ve Hazırlanması

Ni-Fe tek katmanlı filmler Ti alttabaka üzerine Ni ve Fe iyonlarını içeren, aşağıda bileşimi verilen S1 çözeltisinden üretilmiştir. Çözelti, ticari firmaların (Merck) belirttiği saflığa sahip kimyasal maddeleri saf suda çözerek hazırlanmıştır. S1 çözeltisinin bileşimi:

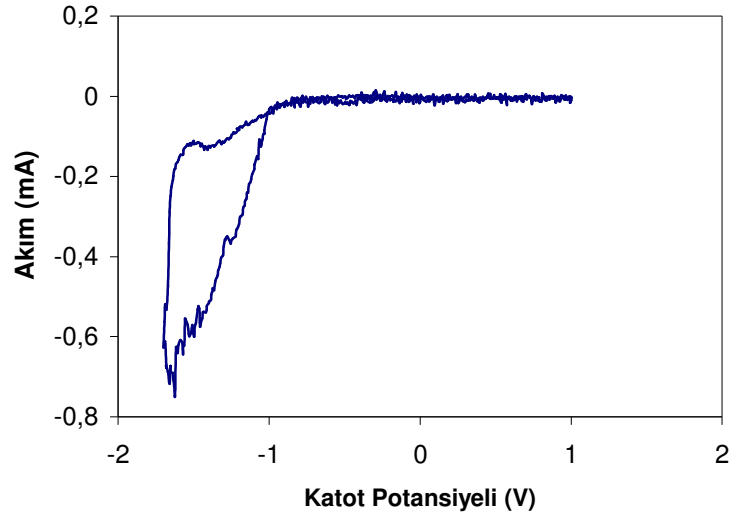
0.5 M	Nikel Sülfat	(NiSO ₄ .7H ₂ O)
0.1 M	Demir Sülfat	(FeSO ₄ .7H ₂ O)
0.2 M	Borik asit	(H ₃ BO ₃)

Filmlerin depozisyonuna başlamadan önce, kullanılacak olan Ti alttabakaların mümkün olduğu kadar temiz ve pürüzsüz olması gerekir. Bu nedenle filmleri büyütmeden önce alttabakalar bölüm 3.2.1 'de belirtildiği gibi temizlenerek depozisyon işlemi yapılır. Tek katmanlı Ni-Fe alaşımlar çözelti pH 'ı, depozisyon

potansiyeli ve film kalınlığı değiştirilerek üretildi. Çözelti pH 'ı deneyler sırasında çözülden akım geçirildikçe düşmektedir. Çözelti ilk hazırlandığında 3.1 ± 0.1 olan pH değeri film büyütüldükçe 2.0 ± 0.1 değerine kadar düşmüştür. pH 'ın etkisini araştırmak amacıyla, çözelti pH 'ı 3.1, 2.5 ve 2.0 değerlerine geldiğinde SCE 'ye göre -1.5 V 'luk potansiyelde $3\mu\text{m}$ kalınlığa sahip filmler büyütüldü. Daha sonra çözelti pH 'ı 2.5 civarında iken potansiyelin etkisini incelemek için -1.2 V ile -1.8 V katot potansiyellerinde $3\mu\text{m}$ kalınlıkta filmler üretildi. Son olarak, kalınlığın etkisini incelemek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak $2\mu\text{m}$ ve $4\mu\text{m}$ kalınlıklara sahip filmler büyütüldü.

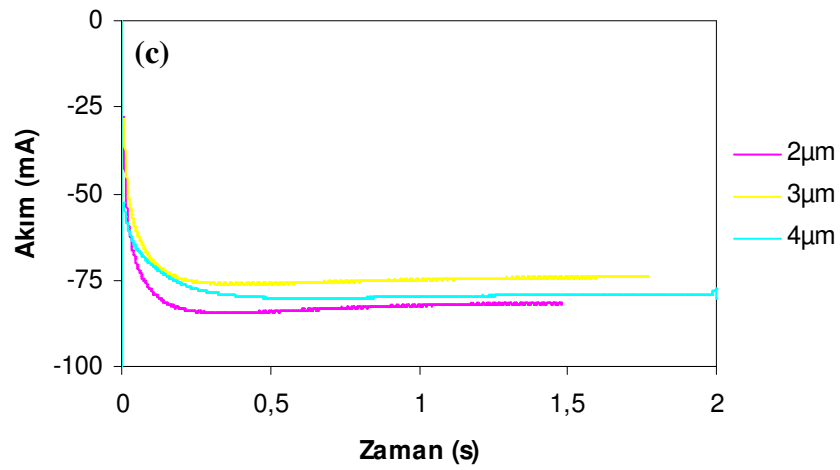
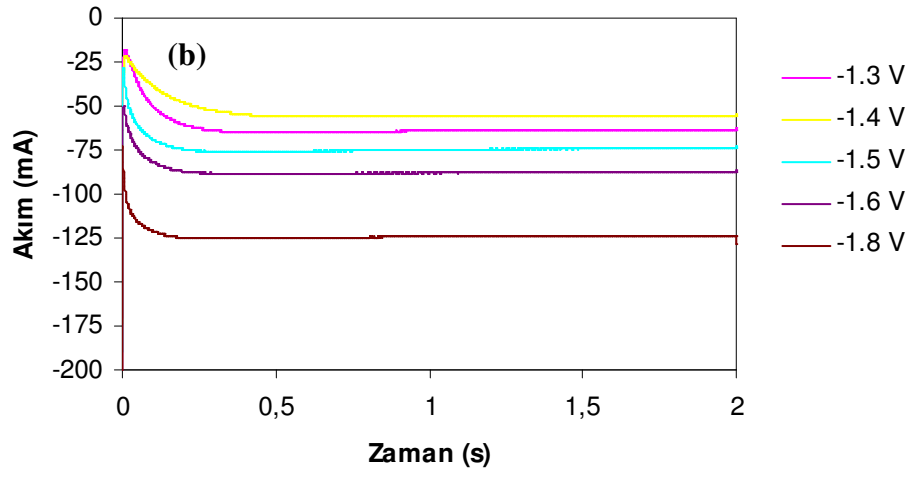
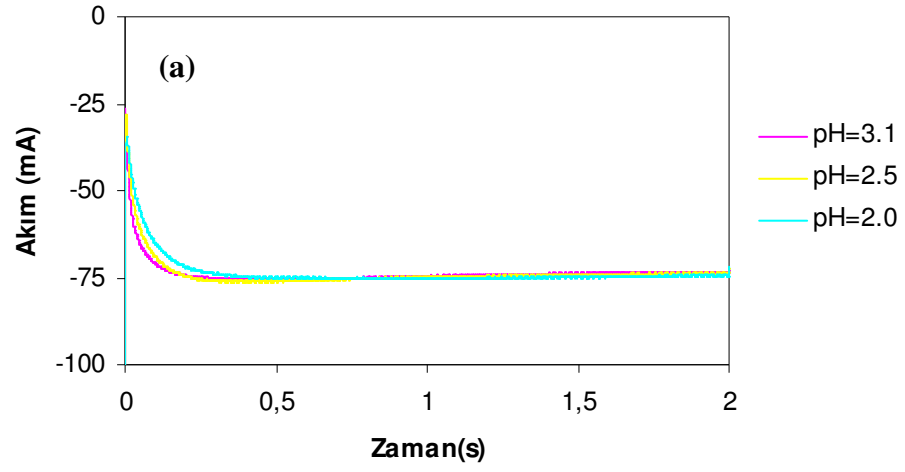
4.1.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Ni-Fe alaşımları büyütme için kullanılan çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonu döngüsel voltametri (CV) tekniği ile yapıldı. Hazırlanan Ni-Fe çözeltisinden alınan CV eğrisinden yararlanarak çözüdeki metallerin indirgenme potansiyelleri belirlendi. CV ölçümlerinde potansiyel taraması pozitif potansiyel (SCE' ye göre +1.0 V) yönünden negatif potansiyele (SCE 'ye göre -1.8 V) doğru 20 mV/s tarama hızı ile yapıldı. Şekil 4.1' de verilen Ni-Fe çözeltisinden alınan CV eğrisine göre akım değeri +1.0 V ile -1.0 V arasında hemen hemen sıfırdır. Bu, belirtilen potansiyel bölgesinde depozisyon işleminin gerçekleşmediğini belirtir. Akımın, -1V 'tan sonra hızla arttığı görülmekte ve depozisyon gerçekleşmektedir. Anodik taramada ise geri çözünme pikleri görülmemektedir. Nikelin bu şekilde tersinir olmayan akım zaman eğrileri verdiği literatürde belirtilmektedir [85, 86]. CV eğrisinden yola çıkarak belirlenen depozisyon potansiyeli, filmin metalik parlaklıktaki görünümünü sağlayacak potansiyel değeri olmalıdır. Bu nedenle, yapılan denemelerde en parlak yüzey görünümüne sahip Ni-Fe filmler, -1.5 V değerinde elde edildiği için, pH ve kalınlığa göre incelenen filmler -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülmüştür.



Şekil 4.1: pH=2.5 değerine sahip Ni-Fe çözeltisinin (S1) döngüsel voltammetri eğrisi

Filmlerin büyüme mekanizmaları, büyüme esnasında kaydedilen akım zaman eğrileri ile incelenmiştir. Burada akım zaman geçişlerini ayrıntılı inceleyebilmek için eğriler sadece ilk birkaç saniye içinde kaydedilen değerler dikkate alınarak çizilmiştir. Şekil 4.2 (a) 'da -1.5 V potansiyelde 3µm kalınlıkta farklı pH değerlerinde büyütülen Ni-Fe filmlerin akım zaman eğrileri verilmiştir. Akımın ilk birkaç saniyeden sonra sabitlendiği görülmektedir. Bu durum depozisyon işleminin kararlı bir akımda gerçekleştiğinin göstergesidir. Akımın kararlılığı depozisyon işlemi esnasında alt tabakaya gelen nikel ve demir iyonlarının aynı hıza sahip olduğunu belirtir. Bu da oluşan filmin daha homojen olmasını sağlayarak kalitesini artırır. Depozisyon esnasında geçen akımın çözelti pH 'ı ile önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Şekil 4.2 (b) 'de 3µm kalınlıkta, pH=2.5 olan çözeltiden farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen Ni-Fe filmlerin akım zaman eğrileri verilmiştir. Depozisyon potansiyelinin artması ile beklendiği gibi akımda artmaktadır. Şekil 4.2 (c) 'de -1.5 V katot potansiyelinde, aynı pH 'da farklı kalınlıklarda büyütülen filmlerin akım zaman geçişleri verilmiştir. Kalınlık arttıkça depozisyon işleminin tamamlanma süreci beklenildiği gibi artmaktadır. Akımdaki küçük farklılıklar elektrotların yerleştirilmesindeki farklılıklardan ya da hidrojen çıkışından kaynaklanabilir. Bütün akım-zaman eğrilerinde görüldüğü gibi katodik akım depozisyon işleminin başlaması ile birlikte bir pik değerine yükselmekte daha sonra kararlı bir hale gelmektedir. Kararlı hale geldikten sonra da depozisyon tamamlanana kadar sabit kalmaktadır.



Şekil 4.2: (a) Farklı çözelti pH değerlerinde (b) Farklı depozisyon potansiyellerinde (c) Farklı kalınlıklarda büyütülen Ni-Fe filmlerin akım zaman eğrileri

4.1.3 Elementel Analiz

Hazırlanan numunelerin elementel analizi hem İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) hem de Enerji Ayırmalı X-ışını Spektroskopisi (EDX) kullanılarak iki farklı teknikle de yapıldı. ICP-AES tekniği ile yapılan analizlerde, filmleri çözmek için 0.5 M nitrik asit, 0.4 M hidroklorik asit içeren 50 ml' lik çözelti hazırlandı. Filmler bu çözeltilerde çözüldükten sonra 100 ml' ye seyreltildiler. ICP ölçümlerinde nikel için 231.604 nm, demir için 238.204 nm olan analitik dalga boyları kullanıldı. ICP ölçümleri çözelti içindeki madde miktarlarını $\mu\text{g/L}$ olarak vermektedir. Elde edilen sonuçlardan filmlerin Ni ve Fe içeriği yüzde olarak hesaplandı. EDX analizinde ise filmler alt tabakalarından çıkarıldıktan sonra herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan ölçüme alındı.

Tablo 4.1 'de çözelti pH 'ı, depozisyon potansiyeli ve film kalınlığına bağlı olarak incelenen Ni-Fe alaşımların ICP-AES ve EDX ile elde edilen elementel analiz sonuçları verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi çözelti pH 'ı azaldıkça filmdeki Ni içeriği azalırken Fe içeriği artmaktadır. Depozisyon potansiyeline göre incelenen filmlerin içeriği birbiri ile karşılaştırıldığında potansiyel değerindeki büyüme ile filmin Ni içeriğinin arttığı, Fe içeriğinin ise azaldığı görülmektedir. Film kalınlığının değişmesi ile Ni ve Fe içeriğinin önemli ölçüde değişmemektedir. Farklı parametrelere göre incelenen Ni-Fe filmler genel olarak ağırlıkça yaklaşık % 80 civarında Ni ve % 20 civarında Fe içermektedir. Çözelti içindeki Ni ve Fe içeriği ile filmlerde bulunan Ni ve Fe içeriği karşılaştırıldığında bazı filmlerde anormal birlikte depozisyon olmaktadır. Ni, Fe 'den daha soy bir metal olduğu için depozisyonda tercih edileceği beklenir. Ancak nikelin demire oranı filmde, çözeltildeki değerinden daha küçük olmaktadır [33]. Tabloda görüldüğü gibi filmlerin ICP-AES ve EDX ile yapılan elementel analiz sonuçlarındaki mutlak değerler ölçüm hatalarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak her iki teknikle yapılan ölçümler bağıl olarak birbiri ile iyi uyum içindedir.

Tablo 4.1: Ni-Fe filmlerin ICP-AES ve EDX analizi sonuçları

Numune	Numune özellikleri			Film bileşimi (ICP-AES)		Film bileşimi (EDX)	
	Kalınlık (μm)	Çözelti pH'ı	Potansiyel (V)	% Ni	% Fe	% Ni	% Fe
HNF16	3	3.1	-1.5	79.50	20.49	78.22	21.78
HNF20		2.5		75.56	24.44	74.84	25.16
HNF28		2.0		69.00	31.00	73.02	26.98
HNF22	3	2.5	-1.3	73.55	26.45	75.46	24.54
HNF25			-1.8	79.16	20.84	81.79	18.21
HNF17	2	2.5	-1.5	79.26	20.74	80.64	19.36
HNF19	4			76.52	23.48	81.41	18.59

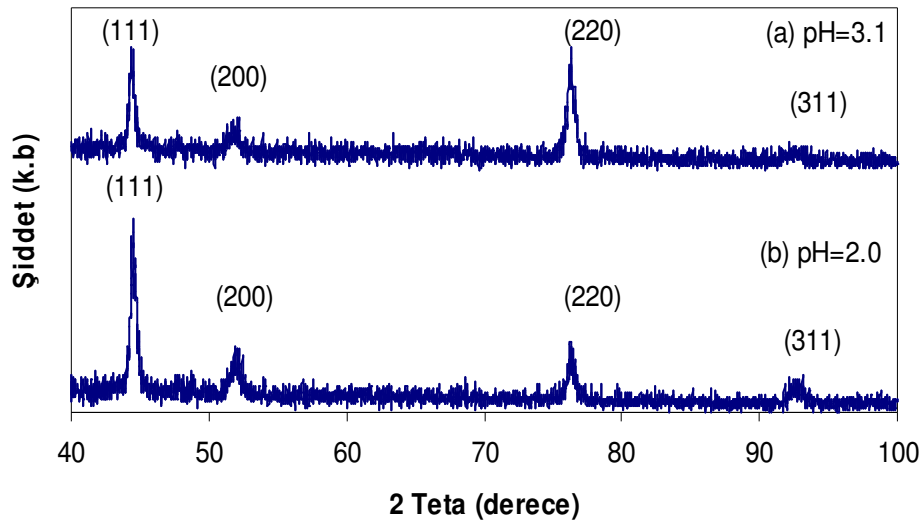
4.1.4 Yapısal Analiz

Bu bölüm Ni-Fe numunelerin X-ışını difraksiyonu tekniği (XRD) ile yapılan kristal yapı analizini ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan yüzey morfolojisini içermektedir.

Ti alttabaka üzerine büyütülen Ni-Fe alaşımların XRD ölçümleri filmlerin büyüme tarafı üzerinden, 40° - 100° arasında 0.02° adımlarla, Cu K_α ışınması (0.15406 nm) kullanılarak yapıldı. Numunelerin içerdiği Ni ve Fe 'in temel Bragg pikleri bu açı aralığında olduğu için ölçümlerde bu aralıkta alındı. Elde edilen X-ışını kırınım desenlerinden atomlar arası uzaklıklar, örgü parametresi ve kristal yapı gibi özellikler belirlenmiştir. Hesaplanan bu değerler Tablo 4.2 'de verilmektedir.

Şekil 4.3 'de yüksek ve düşük çözelti pH 'ında büyütülen Ni-Fe filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Şekil 4.3 (a)' da pH = 3.1 değerinde büyütülen film için fcc yapının karakteristik pikleri (111), (200), (220) ve (311), sırasıyla 44° , 52° , 76° ve 92° civarında açık olarak görülmektedir. Her iki pH değerinde büyütülen filmler için piklerin şiddetlerine göre sırası (111), (220), (200) ve (311) pikidir. Yüksek pH 'da büyütülen numunenin Şekil 4.3(a) 'daki en şiddetli üç pikine ait düzlemler arasındaki uzaklıkları sırasıyla $d_{111} = (0.20483 \pm 0.00088)$ nm, $d_{200} = (0.17686 \pm 0.00063)$ nm, $d_{220} = (0.12501 \pm 0.00027)$ nm olarak hesaplanmıştır. Bu üç düzlemin açılal konumları ve miller indisleri kullanılarak numunenin örgü sabiti en küçük kareler yöntemiyle (0.35429 ± 0.00051) nm olarak bulundu. Yapılan

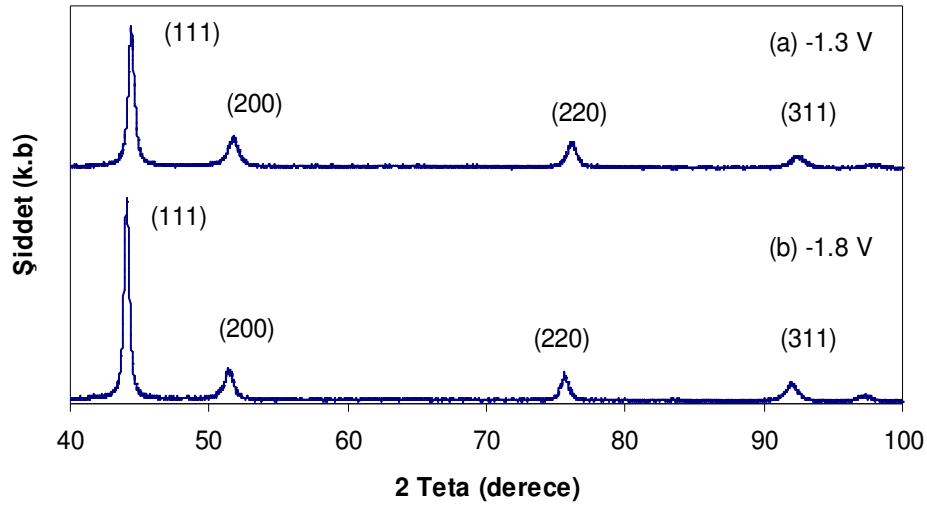
hesaplamalar sonucunda düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabiti değerlerinin literatürde verilen değerlerle ortalama olarak % 2 den daha az bir hata ile uyumlu olduğu bulundu [66]. Ayrıca düzlemlerinden gelen piklerin açılal konumlarından ve yarı genişliklerinden yararlanarak film içinde bu yönelimlere ait tane büyüklüğü (t) Scherrer bağıntısından [66] hesaplanarak sırasıyla 19 nm, 13 nm ve 17 nm bulundu. Şekil 4.3 (b) 'deki pH değeri 2.0 olan çözülden büyütülen filmin XRD deseninden düzlemler arasındaki uzaklıklar sırasıyla $d_{111} = (0.20519 \pm 0.00088)$ nm, $d_{200} = (0.17686 \pm 0.00064)$ nm, $d_{220} = (0.12551 \pm 0.00026)$ nm bulunmuştur. Numunenin örgü sabiti (0.35366 ± 0.00015) nm olarak hesaplanmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre pH değeri küçüldükçe filmde depozit edilen Fe miktarı artmıştı. pH azalmasıyla örgü sabitinin az da olsa küçüldüğü görülmektedir. Fe 'in örgü sabiti Ni' den daha küçük olduğu için filmin Fe içeriğinin artması örgü sabitinin küçülmesine neden olabilir.



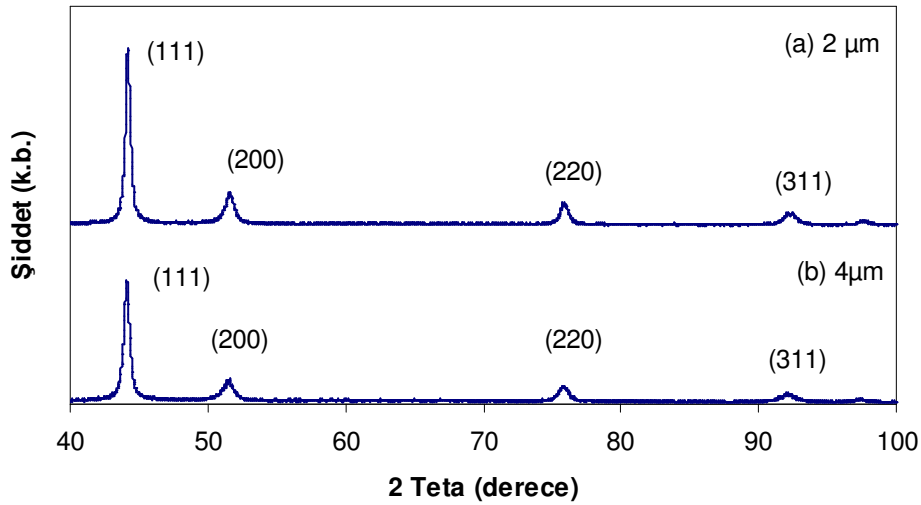
Şekil 4.3: 3µm kalınlıkta,-1.5 V 'ta a) pH= 3.1 (b) pH=2.0 olan çözülden büyütülmüş Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 'de sırasıyla farklı potansiyelerde ve farklı kalınlıklarda büyütülen Ni-Fe alaşımların XRD desenini vermektedir. Numunelerin XRD desenlerinden hesaplanan düzlemler arası uzaklıkları, örgü sabitleri ve tane büyüklükleri tablo 4.2 'de özetlenmiştir. Depozisyon potansiyeli ve kalınlığa göre büyütülen Ni-Fe filmlerin XRD desenleri benzerdir. XRD analizi sonucunda filmin kristal yapısının depozisyon potansiyeli ve film kalınlığından fazla etkilenmediği görülmektedir.

Ni-Fe numunelerin hepsinin örgü sabiti birbirine yakın değerlerde ve nikelin örgü sabitine ($a_{Ni}=3,5238 \text{ \AA}$) daha yakın bulunmuştur. Bu, filmlerdeki Ni içeriğinin Fe içeriğine göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bütün filmlerden alınan XRD desenleri fcc yapıya ait yansımalara sahiptir ve bcc yapıya ait bir yansıma görülmemiştir. Literatürde Ni-Fe alaşımların kristal yapısının Fe içeriğine göre üç farklı biçimde olabileceği ifade edilmektedir. Filmdeki Fe içeriği %50 den az ise fcc, yapı göstereceği belirtilmektedir [87-89]. İncelenen filmler de, kimyasal analiz sonuçlarına göre düşük Fe konsantrasyonuna sahip olduğu için fcc yapı göstermeleri beklenen bir durumdur.



Şekil 4.4: pH=2.5 olan çözeltiden SCE 'ye göre (a) -1.3V (b) -1.8V depozisyon potansiyellerinde büyütülen Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri

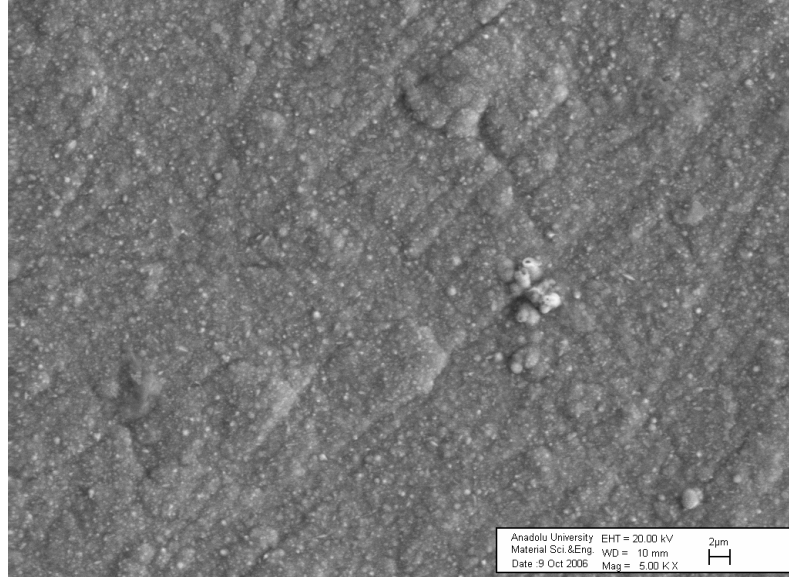


Şekil 4.5: -1.5 V 'ta pH=2.5 değerinde (a) 2µm (b) 4µm kalınlıkta büyütülen Ni-Fe filmlerin X-ışını kırınım desenleri.

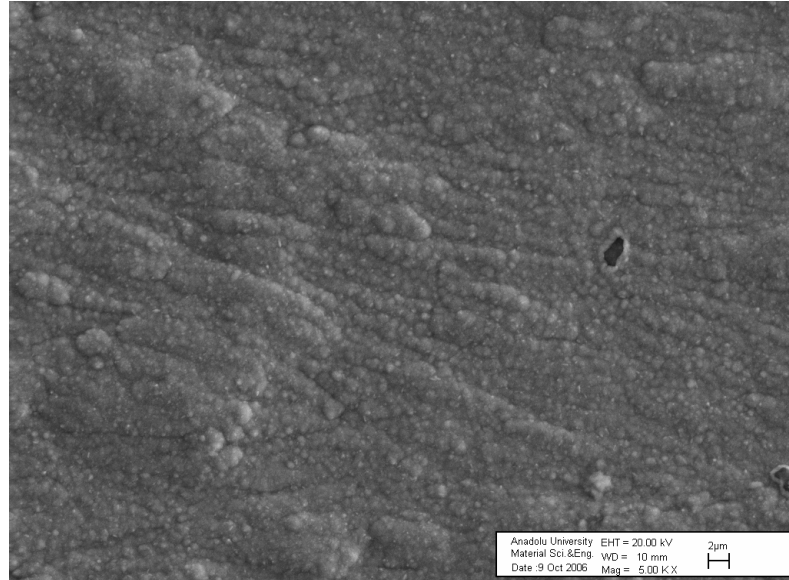
Tablo 4.2: Farklı depozisyon parametrelerine göre büyütülen Ni-Fe filmlerin XRD analizi verileri

Numune	HNF16	HNF28	HNF22	HNF25	HNF17	HNF19	
Değişken Parametre	Çözelti pH 'ı		Depozisyon potansiyeli		Film kalınlığı		
Çözelti pH 'ı	3.1	2.0	2.50		2.50		
Potansiyel	-1.5		-1.3	-1.8	-1.5		
Kalınlık (µm)	3		3		2	4	
Yönelim	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	
Örgü sabiti fcc	0.35429	0.35366	0.35528	0.35502	0.35508	0.3547	
1. pik (111)	2θ	44.18	44.10	44.04	44.36	44.10	44.18
	d (nm)	0.2048	0.2051	0.2054	0.2040	0.2051	0.2048
	t (nm)	19	18	21	18	19	22
2. pik (200)	2θ	51.639	51.64	51.39	51.74	51.42	51.56
	d (nm)	0.1768	0.1768	0.1776	0.1765	0.1775	0.1771
	t (nm)	13	13	14	12	12	13
3.pik (220)	2θ	76.080	75.71	75.60	76.02	75.74	75.79
	d (nm)	0.1250	0.1255	0.1256	0.1250	0.1254	0.1254
	t (nm)	17	19	18	15	15	18

Ni-Fe numunelerin yapısal analizinin ikinci aşaması olan yüzey morfolojisi bazı filmlerden alınan SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Farklı potansiyelerde büyütülen numunelerin Şekil 4.6 'da yüzey görüntüleri verilmektedir. Görüntüler filmin büyüme yüzeyi tarafından 5.000X büyütme oranında alınmıştır. SEM görüntüleri alınırken incelenen film için en güzel görüntünün elde edilebileceği optimum enerji değerleri kullanılmıştır. Görüntülerden düşük potansiyelde büyütülen filmin yüzeyinde çizgiler olduğu görülmektedir. Bu çizgiler alttabakanın yapısından kaynaklanabilir. Depozisyon potansiyeli arttığında daha büyük taneli yüzeye sahip filmler oluşmaktadır. Bu, depozisyon potansiyeli arttığında metallerin yüzeye geliş hızlarının artması nedeniyle yüzeye tutunmalarının daha gelişmiş güzel etkisinden kaynaklanabilir. Farklı potansiyelde büyütülen filmler benzer ve homojen yüzeylere sahiptir.



(a)



(b)

Şekil 4.6: pH=2.5 olan çözeltilerden 3µm kalınlıkta (a)-1.3V (b) -1.8V depozisyon potansiyelinde büyütülen Ni-Fe filmlerin SEM görüntüleri.

4.1.5 Magnetorezistans Ölçümleri

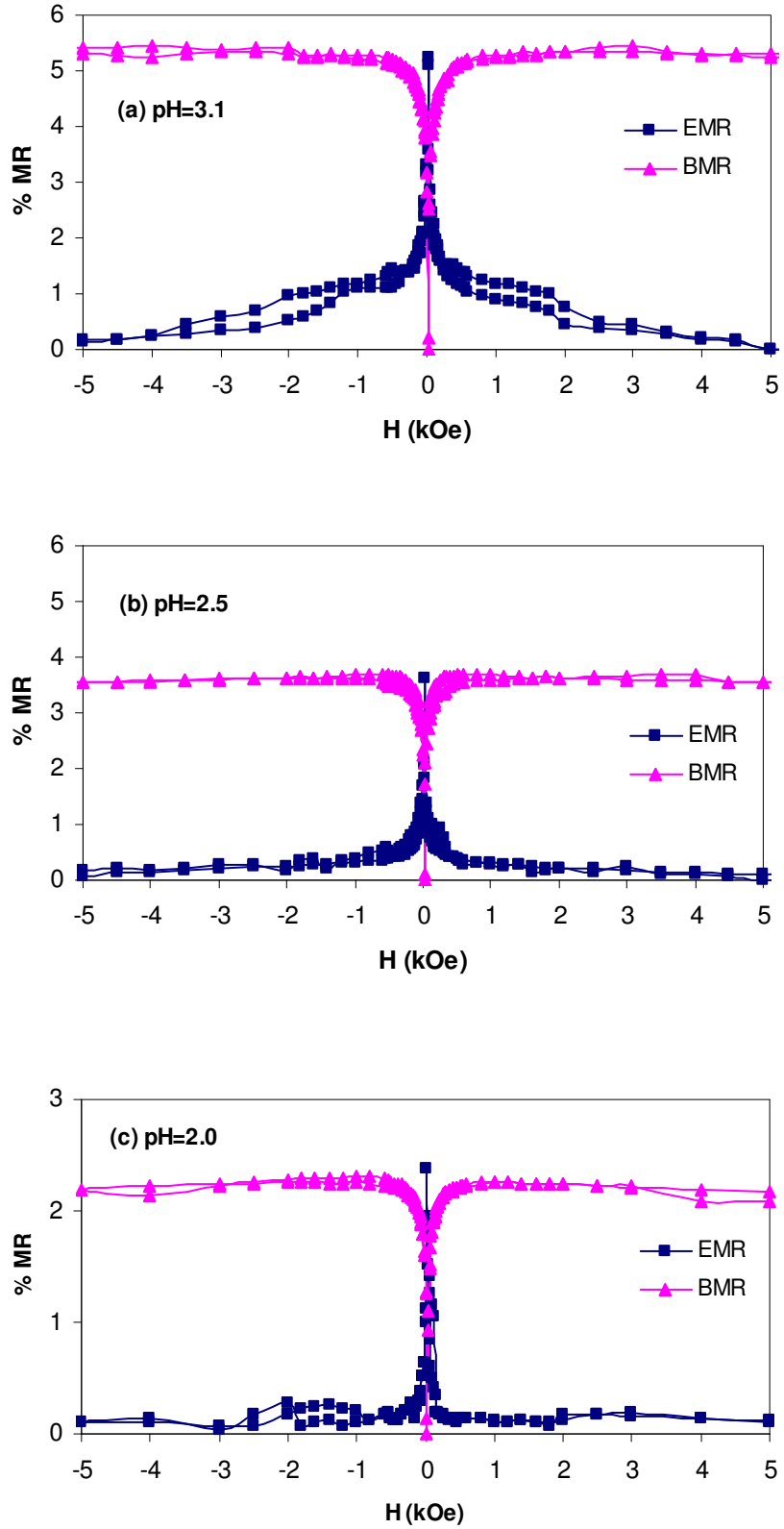
Ni-Fe filmlerin manyetik direnç ölçümleri oda sıcaklığında ± 12 kOe arasında manyetik alan uygulanarak VDP metoduyla yapıldı. Ni-Fe numunelerden elde edilen MR eğrilerinde, BMR manyetik alan arttıkça artmakta, EMR ise manyetik alan arttıkça azalmaktadır. Bu da filmlerin anizotropik manyetik direnç gösterdiğini belirtmektedir. BMR ve EMR 'deki iki pik ferromanyetik maddelerdeki histerisis

özeliğinden kaynaklanır. Bu pikler manyetizasyonun sıfır olduğu kuarsivite alanlarına karşılık gelmektedir. Tablo 4.3 'te Ni-Fe filmlerin BMR ve EMR değerleri verilmektedir.

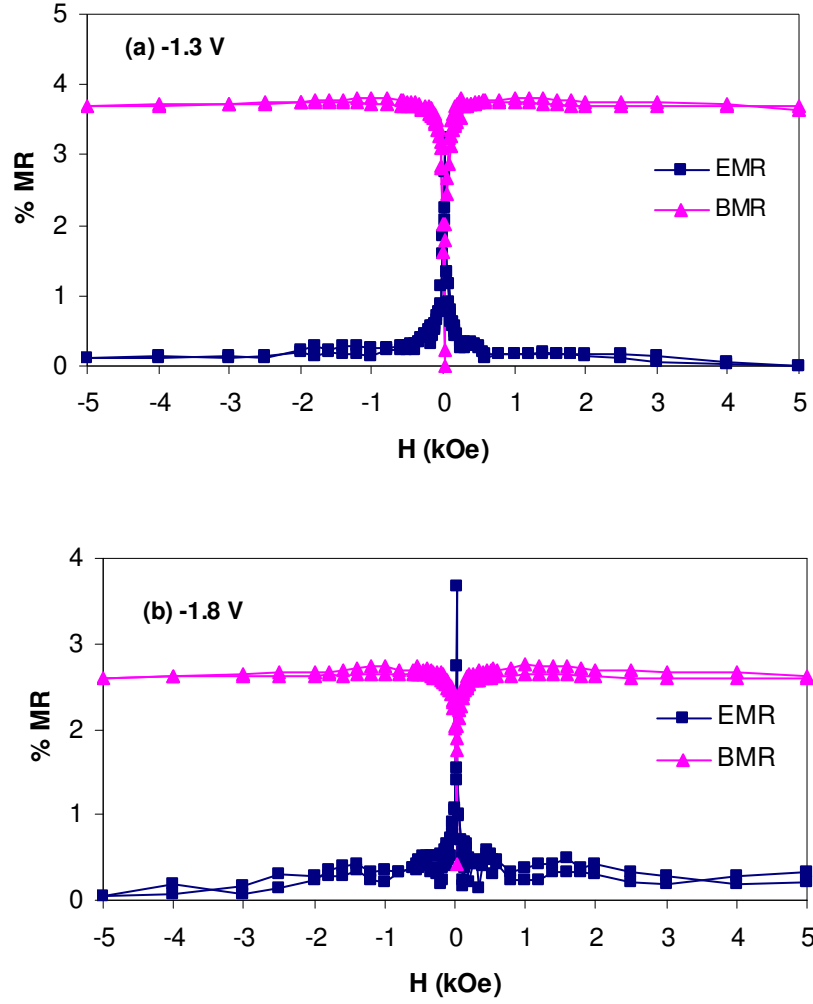
Şekil 4.7 'de farklı pH değerlerinde depozit edilen filmlerin magnetorezistans eğrileri verilmiştir. Yüksek pH 'da büyütülen filmlerin düşük pH 'ta büyütülen filmlere göre daha büyük değerlerde EMR ve BMR değerine sahip olduğu görüldü. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 'da sırasıyla farklı depozisyon potansiyellerinde ve kalınlıklarda büyütülen filmlerin MR eğrileri görülmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre depozisyon potansiyeli ve film kalınlığı ile MR değerlerinin fazla değişmediği, hemen hemen aynı değerlerde olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3: Farklı depozisyon parametrelerine göre büyütülen Ni-Fe filmlerin MR sonuçları

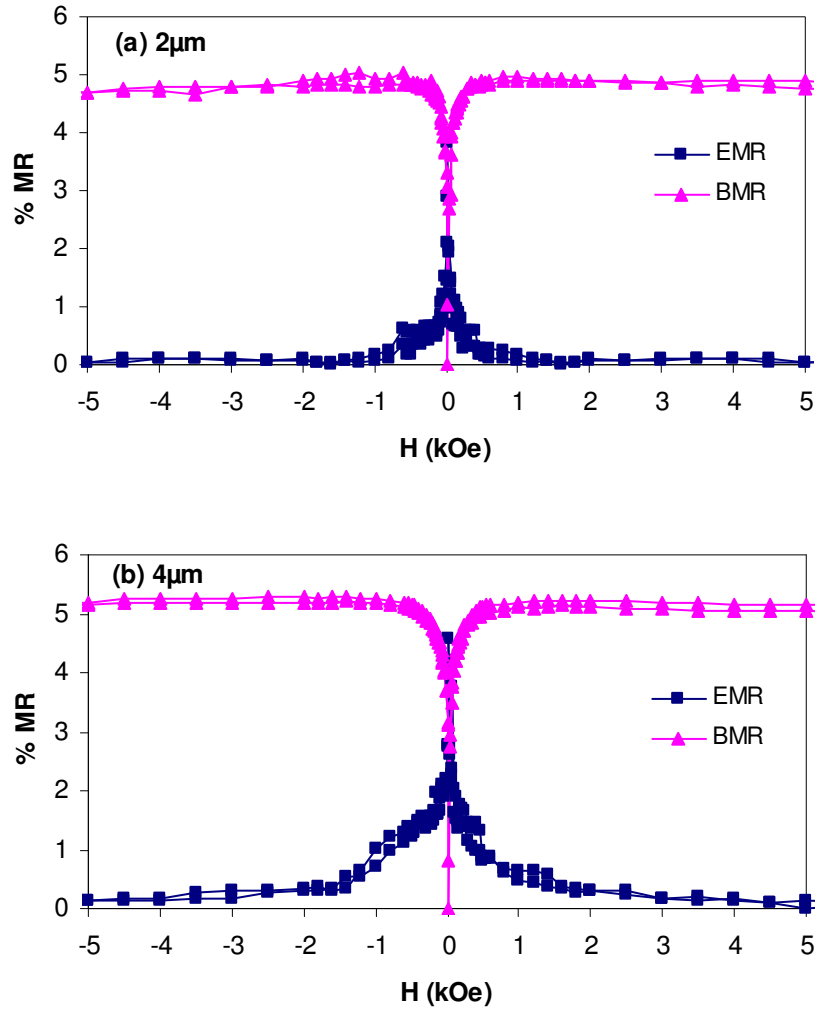
Numune adı	Kalınlık (μm)	Çözelti pH'ı	Potansiyel (V)	BMR	EMR
HNF16	3	3.1	-1.5	5.43	5.20
HNF20		2.5		3.68	3.61
HNF28		2.0		2.31	2.41
HNF22	3	2.5	-1.3	3.93	3.49
HNF25			-1.8	2.76	3.66
HNF17	2	2.5	-1.5	4.91	3.83
HNF19	4			5.28	4.58



Şekil 4.7: 3µm kalınlıkta, -1.5 V'ta (a) pH= 3.1 (b) pH=2.5 (c) pH=2.0 olan çözeltiden büyütülen Ni-Fe filmlerin MR eğrileri



Şekil 4.8 : Çözelti pH=2.5 olan ve 3µm kalınlıkta (a)-1.3V (b) -1.8V depozisyon potansiyelinde büyütülen Ni-Fe filmlerin MR eğrileri



Şekil 4.9: Çözelti pH=2.5 olan ve -1.5 V 'ta (a) 2 μ m (b) 4 μ m kalınlıkta büyütülen Ni-Fe alaşım filmlerin MR eğrisi

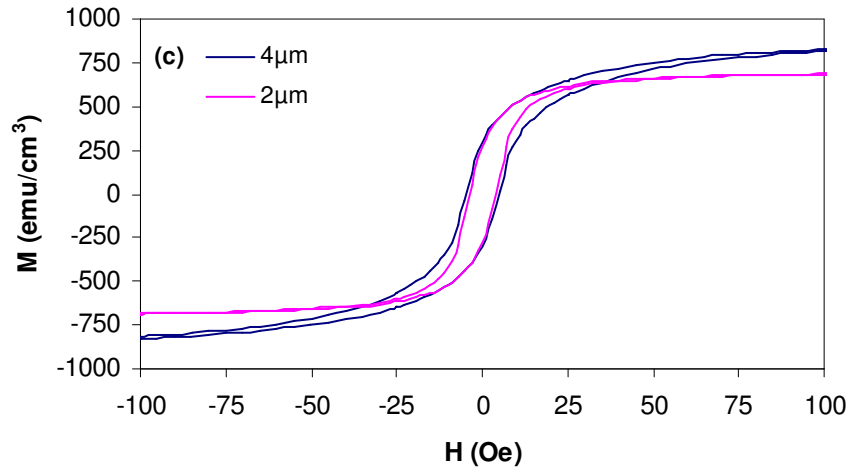
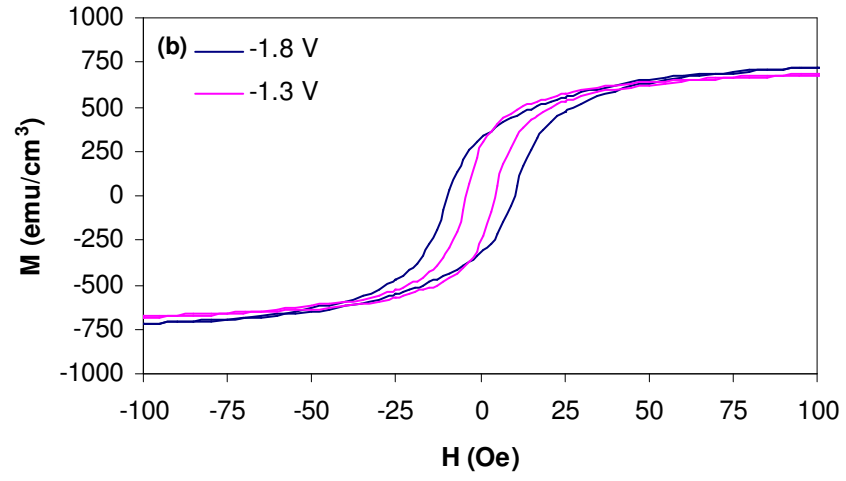
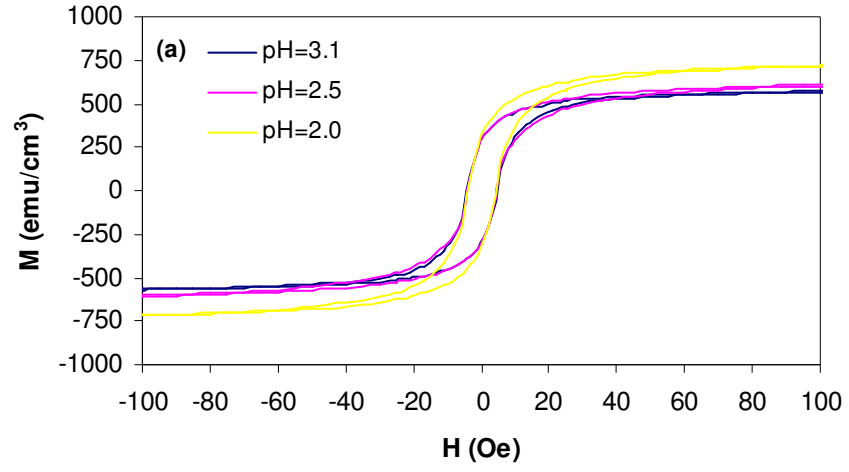
4.1.6 Manyetik Analiz

Ni-Fe filmlerin manyetik ölçümleri VSM ile oda sıcaklığında, ± 10 kOe 'lık manyetik alan film yüzeyine paralel ve dik uygulanarak yapıldı. VSM ölçümleri numuneler 6mm çapında dairesel olarak kesilerek alındı. Elde edilen histeresis eğrilerinden manyetik moment değerleri filmin hacmine bölünerek doyum manyetizasyonu (M_s) hesaplandı. Şekil 4.10 'da farklı parametrelere göre incelenen filmlerin histeresis eğrileri görülmektedir.

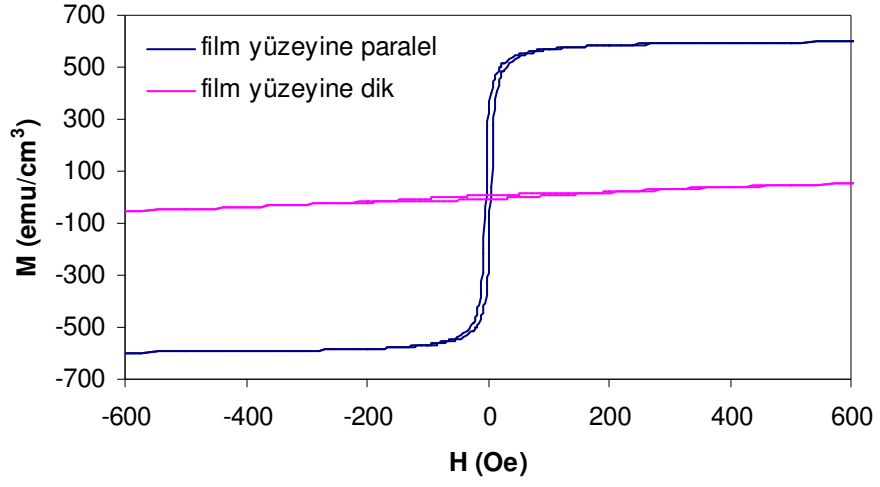
Çözelti pH 'ına göre incelenen filmlerde pH düşüşü ile doyum manyetizasyonu (M_s) artmaktadır. Filmlerin elementel analizinde çözelti pH 'ının düşüşü ile filmlerin Fe içeriği artmıştı. Fe 'nin doyum manyetizasyonunun (1710 emu/cm^3) Ni 'ye (480 emu/cm^3) göre büyük olması manyetizasyondaki bu artışın nedeni olabilir [55]. Depozisyon potansiyelinin artmasıyla M_s 'deki azalma da yine film içeriği ile birlikte değerlendirilirse, depozisyon potansiyeli arttığında filmdeki Fe içeriğinin azalmasının doyum manyetizasyonunun düşmesine sebep olabilir. Film kalınlığı arttırıldığında M_s 'ninde arttığı gözlenmiştir. Bütün filmlerde M_s değeri Fe ve Ni 'nin M_s değerleri arasındadır. Numunelerin kuarsivite değerleri 4 Oe civarındadır. Kuarsivite değeri 12.5 Oe 'in (1 kA/m) altında olan maddeler yumuşak manyetik maddeler, kuarsivite değeri 125 Oe' in (10 kA/m) üzerinde olan maddeler sert manyetik maddelerdir [55]. Buna göre, incelenen Ni-Fe filmlerin yumuşak manyetik malzeme olduğu görülmektedir. -1.5V 'ta ve 3µm kalınlıkta ve farklı pH'larda büyütülen Ni-Fe filmler için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri şekil 4.11 'de verilmiştir. Film yüzeyine paralel alınan histerisis eğrilerinde dik alınan eğrilere göre, kalıcı manyetizasyon (M_r) büyük iken M_s ise küçüktür. Bu sonuçlara göre, filmlerde kolay eksen manyetizasyonu film yüzeyine paraleldir.

Tablo 4.4: Ni-Fe filmlerin manyetik ölçüm sonuçları (Paralel ölçüm sonuçları)

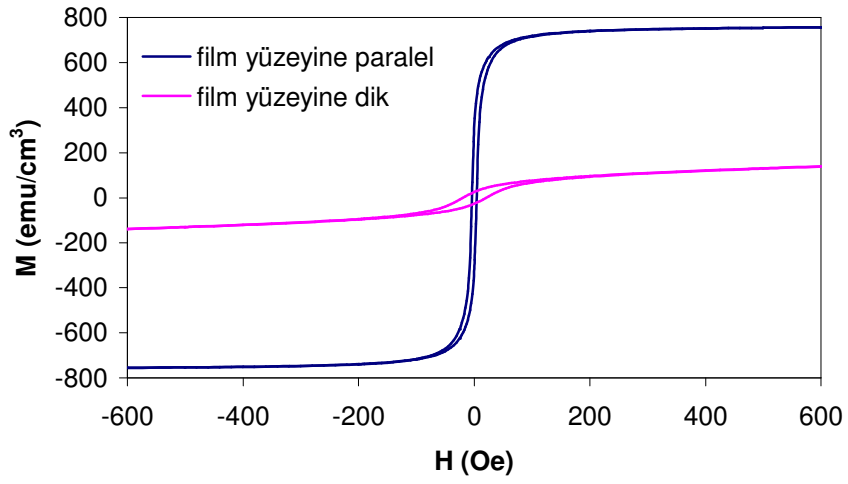
Numune	Kalınlık (µm)	Çözelti pH'ı	Potansiyel (V)	M_s (emu/cm ³)	H_c (Oe)	M_r/M_s paralel
HNF16	3	3.1	-1.5	618	4.32	0.47
HNF20		2.5		720	4.12	0.40
HNF28		2.0		777	3.91	0.40
HNF22	3	2.5	-1.3	779	4.80	0.41
HNF25			-1.8	749	4.03	0.35
HNF17	2	2.5	-1.5	717	4.65	0.38
HNF19	4			948	3.69	0.31



Şekil 4.10: (a) Farklı çözelti pH 'ında (b) Farklı depozisyon potansiyelinde (c) Farklı kalınlıklarda büyütülen Ni-Fe filmlerin histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)



(a)



(b)

Şekil 4.11: -1.5 V 'ta, 3 μm kalınlıkta (a) pH=3.1 olan çözeltilen (b) pH=2.0 olan çözeltilen büyütülen Ni-Fe filmler için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri

4.2 NiCu/Cu SÜPERÖRGÜLER

4.2.1 NiCu/Cu Süperörgülerin Büyütülmesi ve Hazırlanması

Bu çalışma sürecinde Ni-Fe alaşımlardan sonra NiFeCu/Cu katmanlı filmlerin büyütülmesine geçildi. Ancak, farklı Fe konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerdeki Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} haline dönüşmesi ve büyütülen numunelerin hem kırılğan olması hem de çabuk oksitlenmesi nedeniyle istenilen kalitede NiFeCu/Cu süperörgüler üretilemedi. Bu nedenle hiç Fe içermeyen sadece Ni ve Cu iyonlarını içeren bir çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden NiCu/Cu süperörgüler başarıyla büyütüldü. Bu bölümde, NiCu/Cu süperörgülerin büyütülmesi ve yapısal, magnetorezistans ve manyetik karakterizasyon sonuçları verilmektedir.

Ni ve Cu 'ın her ikisinde aynı kristal yapıya (fcc-yüzey merkezli kübik yapı) sahip ve örgü sabitleri (nikelin örgü sabiti 3.52 Å ve bakırın örgü sabiti 3.61 Å) birbirine oldukça yakındır [43]. Ayrıca iki maddenin standart elektrot potansiyellerinin (Cu için 0.34 V ve Ni için -0.23 V) birbirinden oldukça farklı olması da her iki maddeyi içeren tek bir çözeltilerden bu yapıların depozisyonunu kolaylaştırmaktadır [10]. Ferromanyetik bir madde olan Ni ve ferromanyetik olmayan Cu 'ın birbiriyle uyumlu fiziksel özelliklere sahip olması, NiCu/Cu çok katmanlı yapıların kolay bir şekilde elektrodepozisyon yöntemi ile üretimini sağlamaktadır. Bununla birlikte NiCu/Cu katmanlı yapılar alaşımlardan farklı olarak GMR özellik gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı da teknolojik uygulamalarda ilgi çekmektedirler. Katmalı yapılarda FM ve NM tabaka kalınlıkları, filmin fiziksel özelliklerinde önemli ölçüde değişiklikler oluşturduğu için bu çalışmada tabaka kalınlıklarının etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla NiCu/Cu süperörgüleri büyütmek için hazırlanan (S2) çözeltisinin bileşenleri aşağıda verilmektedir:

0.27 M	Nikel Sülfat	($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)
0.022 M	Bakır Sülfat	($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)
0.22 M	Borik asit	(H_3BO_3)
0.01 M	Sülfamik asit	(NH_2SO_3H)

NiCu/Cu süperörgülerde, bakır nikelden daha soy bir metal olduğu için ferromanyetik tabaka olan Ni depozisyonu sırasında Cu 'da Ni ile birlikte depozit olacaktır. Bu nedenle Ni tabakaları saf nikel olmayacak, bakırda içerecektir. Ancak Cu tabakaların depozisyon potansiyelinde Ni indirgenemeyeceği için bu tabakalar sadece Cu içerecektir. Bu nedenle, nikel tabakalardaki bakır içeriğini düşürmek için çözeltideki bakır konsantrasyonu oldukça düşük alınmıştır.

NiCu/Cu süperörgülerde, Ni tabakalar SCE 'ye göre -1.8 V 'ta ,Cu tabakalar ise -0.3 V 'ta depozit edildi. Bütün NiCu/Cu süperörgüler, pH değeri 2.5 olan çözeltiden polikristal bakır alttabaka üzerine depozit edildi.

Çok katmanlı yapılarda, filmin toplam kalınlığı arttıkça tabakalar arasındaki arayüzey keskinliğinin azalır, periyodiklikte kısmen bir bozulma olacağı düşünüldüğü için filmler mümkün olduğunca küçük kalınlıkta büyütülmeye çalışıldı. Bu nedenle NiCu/Cu süperörgülerin hepsinde toplam kalınlık 0.5 µm olacak şekilde tabaka tekrarlamaya sayısı ayarlandı. Araştırmada ilk olarak Cu tabaka kalınlığının etkisini incelemek amacıyla Ni tabaka kalınlığı 3 nm 'de sabit tutulup, Cu tabaka kalınlığı 0.3 nm 'den 2.7 nm 'ye kadar değiştirilerek bir seri film büyütüldü. Daha sonra Ni tabaka kalınlığının etkisini incelemek amacıyla Cu tabaka kalınlığı 1nm 'de sabit tutularak, Ni tabaka kalınlığı 1 nm 'den 10 nm 'ye kadar artırıldı. Katmanlı yapıların özelliklerini daha iyi anlayabilmek ve karşılaştırma yapabilmek için ayrıca aynı çözeltiden -1.8 V 'ta ve 0.5 µm kalınlığa sahip birde Ni-Cu alaşım hazırlandı.

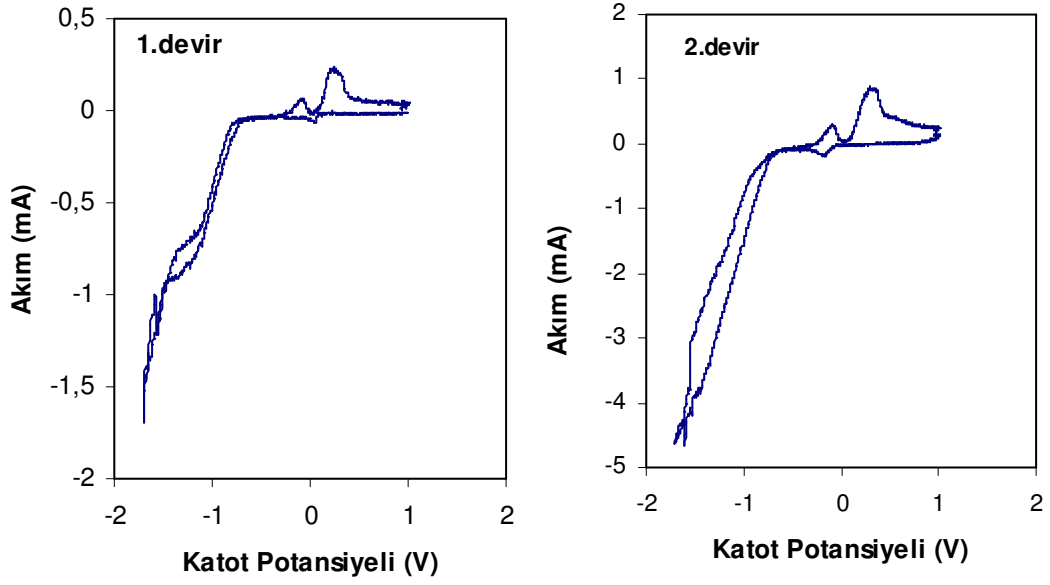
4.2.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

NiCu/Cu süperörgülerin depozisyonu için kullanılan S2 çözeltisinin CV eğrisi alınarak Ni ve Cu 'ın depozisyon potansiyelleri tahmin edildi. Şekil 4.12 bu çözeltinin ilk iki devrine ait CV eğrilerini göstermektedir.

Potansiyel taraması SCE 'ye göre +1V 'luk pozitif potansiyel ile -1.8 V 'luk negatif potansiyel değerleri arasında 20 mV/s 'lik hızla yapıldı. Akım-voltaj eğrilerinin katodik kısmında -0.2 V 'a kadar akımın hemen hemen sıfır olması bu aralıkta depozisyon işleminin başlamadığının işaretidir. Birinci devirden sonra daha

belirgin olarak ortaya çıkan -0.2 V civarındaki pik Cu depozisyonuna karşılık gelir. -0.2 V ve -0.7 V arasında çok az akım geçmesi bu aralıkta Cu depozisyonunun sınırlı difüzyonunu gösterir. Akımın yaklaşık -0.7 V civarında hızlı bir şekilde artması elektrolitteki iki bileşenin (Ni ve Cu) depozisyonunun başladığını ve aynı zamanda hidrojen çıkışını da işaret etmektedir. Katodik limitte (-1.8 V 'ta) tarama yönü ters çevrildikten sonra katodik gidişteki gibi -0.7 V 'a geri dönüşte de akım aynı şekilde değişmektedir. Eğrinin anodik kısmında -0.1 V ve +0.3 V civarında görülen iki pikin depozit edilen bakırın geri çözünmesinden kaynaklanır. Bu çözünmenin iki aşamada gerçekleştiği, önce Cu^+ olarak sonra da Cu^{++} olarak geri çözünme şeklinde olduğu düşünülmektedir. Ni-Cu çözeltisinden alınan CV eğrilerinde anodik bölgede Ni 'in geri çözünme pikinin mevcut olmaması daha önce bulunan sonuçlarla uyumludur [90,91].

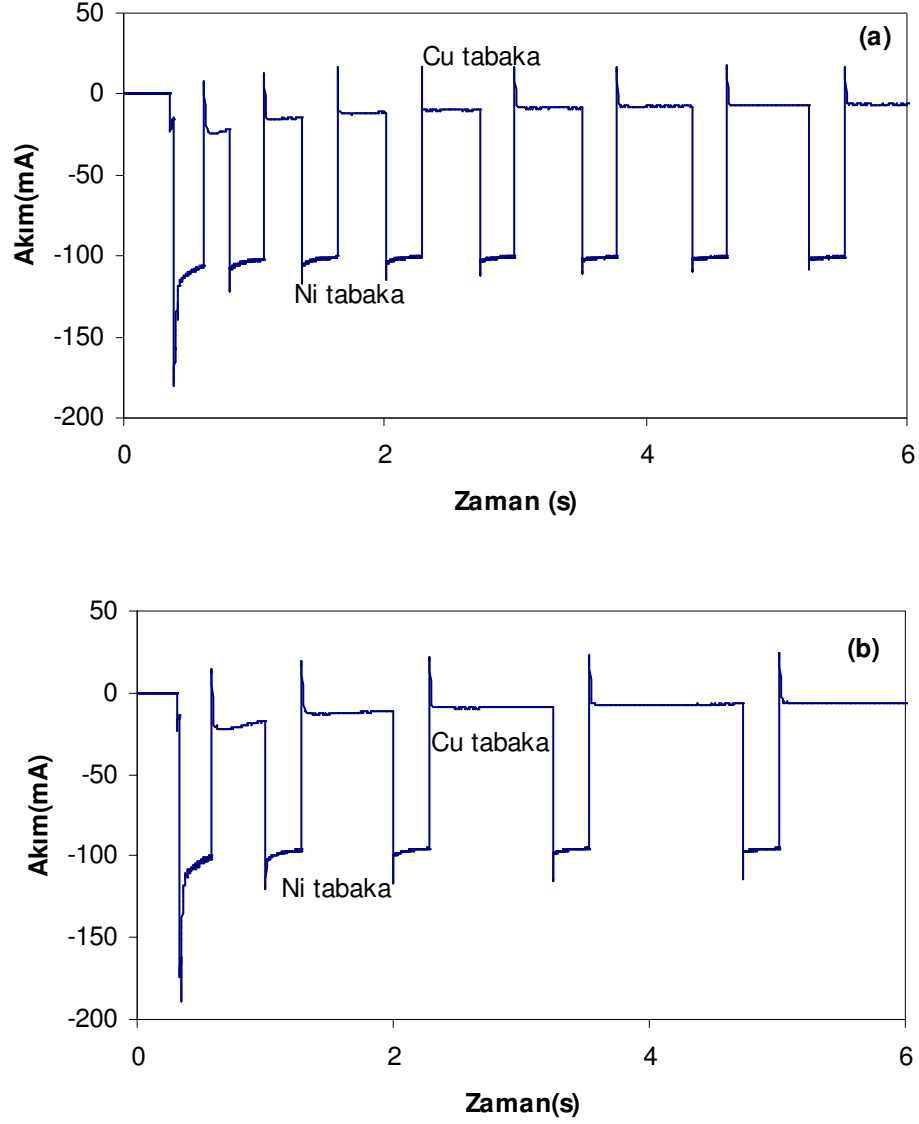
NiCu/Cu süperörgülerde, Ni ve Cu tabakaların depozisyonu için uygulanması gereken uygun potansiyel aralıkları bu eğrilerden yararlanılarak belirlendi. Belirlenen bu aralıklar arasında farklı depozisyon potansiyelleri denenerek, en parlak ve metalik görünüme sahip film elde edilmeye çalışıldı. Bu nedenle ferromanyetik olmayan Cu tabakalar SCE 'ye göre -0.3 V 'ta depozit edilirken, ferromanyetik Ni tabakaların depozisyonu için SCE 'ye göre -1.2 V 'tan -2 V 'a kadar farklı potansiyeller denendi. Her bir potansiyel değeri için [NiCu(3nm)/Cu(1nm)] tabaka kalınlıklarında ancak toplam kalınlığı 0.2 μm , 0.5 μm ve 1 μm olan filmler büyütülerek bu filmlerin yüzey görünüşleri incelendi. Elde edilen filmlerin parlaklığı ve metalik görünümü birbirleri ile karşılaştırıldı. Ni depozisyon potansiyeli -1.2 V olan numunelerin daha mat olduğu ve film kalınlaştıkça görünümün metalikten uzaklaştığı gözlemlendi. Denemelerden sonra en parlak görünümün -1.8 V 'ta büyütülenler olduğu ve bu filmlerin kalınlığı arttırıldığında da yine parlak görünümünü korudukları görüldü. Sonuç olarak NiCu/Cu süperörgülerde Ni tabakaların depozisyonu için SCE 'ye göre -1.8 V, Cu tabakaların depozisyonu için -0.3 V seçildi.



Şekil 4.12: NiCu/Cu süperörgüleri büyötmek için kullanılan S2 çözeltilisinin ilk iki devrine ait döngüsel voltammetri eğrileri

NiCu/Cu süperörgülerin depozisyon sürecini incelemek amacıyla potentiostatik akım zaman eğrileri kaydedildi. Şekil 4.13, toplam kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı aynı ancak Cu tabaka kalınlıkları farklı olan (a) 151[NiCu(3nm)/Cu(0.3nm)] ve (b) 125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)] süperörgülerin büyüme esnasında ilk birkaç tabakaları için akımın zamanla değişimini göstermektedir. Grafiklerde negatif yöndeki düşük ve geniş akım pulsları Cu tabakalarının depozisyonunu gösterir, yüksek ve dar akım pulsları ise Ni tabakalarının depozisyonunu gösterir. Nikelin yüksek potansiyelde depozit edilmesi ve çözelti içinde Cu 'a kıyasla oldukça fazla miktarda bulunması daha yüksek akım pulslarına neden olmaktadır. Ayrıca Ni depozisyonu ile birlikte Cu 'da indirgenmekte ve H₂ çıkışı olmaktadır. Cu tabakaların depozisyonunun başlangıcında pozitif bölgede görölen anodik akım, kapasitif bir geçişten kaynaklanır. Cu akımı, alttaki Ni tabakası Cu ile tamamen kaplanana kadar zamanla pozitif bir değerden kararlı negatif bir değere kadar değişir. Grafiklerde Cu akımında zamanla görölen azalmanın nedeni katot yüzeyine yakın bulunan Cu atomlarının sayısının zamanla azalmasıdır. Akım-zaman grafiklerinden göröldüğü gibi Cu

kalınlığı arttığında Cu tabakasının depozisyon süresi de uzamaktadır. Böylece, farklı Cu kalınlığına sahip filmlerde aynı süre zarfında depozit edilen tabaka sayısı değişir.



Şekil 4.13: Cu alttabaka üzerine büyütülen (a)151[NiCu(3nm)/Cu(0.3nm)] (b)125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgülerin ilk birkaç tabakası için akım zaman geçişleri.

4.2.3 Elementel Analiz

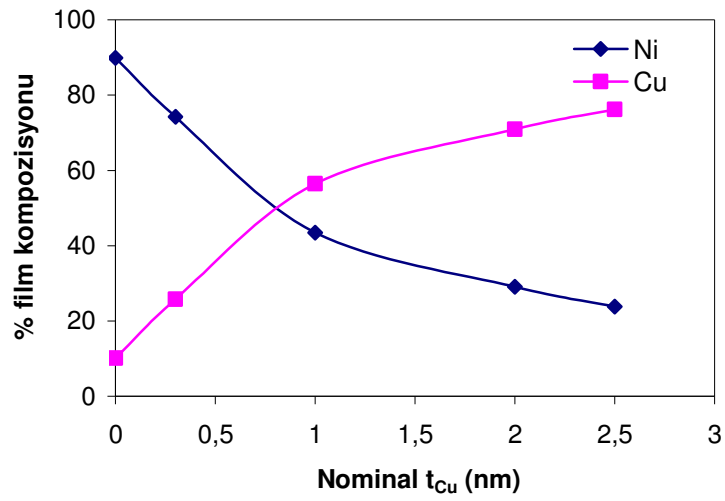
NiCu/Cu süperörgülerin elementel analizi filmler alttabakalarından soyulduktan sonra EDX ile yapılmıştır. Cu ve Ni tabaka kalınlıkları değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerden elde edilen elementel analiz sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir. Süperörgülerde ferromanyetik tabakalardaki Cu içeriğini kontrol etmek amacıyla süperörgünün toplam kalınlığı ile aynı kalınlığa sahip tek katmanlı Ni-Cu alaşım da büyütülmüştür. Tabloda verilen ferromanyetik tabakaların bileşimi ise alaşım filmin EDX sonuçlarından yararlanarak hesaplanmıştır. Çünkü süperörgünün bir ferromanyetik tabakası içindeki Cu oranını doğrudan tayin etmek mümkün değildir. Bu hesaplama için süperörgülerin Cu tabakalarının % 100 Cu içerdiği kabul edilir. Ferromanyetik tabakanın içerdiği Cu oranı ise büyütülen alaşımdaki % 10 Cu oranı temel alınarak dolaylı olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.5: Cu ve Ni tabaka kalınlığına göre incelenen NiCu/Cu süperörgülerin EDX sonuçları

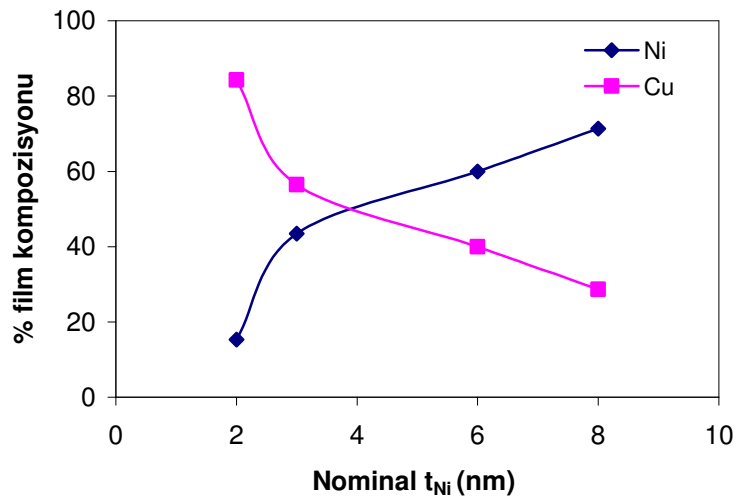
Nominal kalınlık N[NiCu(nm)/Cu(nm)]	Film Kompozisyonu		Ferromanyetik tabakaların kompozisyonu	
	%Ni	%Cu	%Ni	%Cu
Ni-Cu alaşım	89.93	10.07	-	-
151(3/0.3)	74.26	25.74	88.05	11.95
125(3/1)	43.52	56.48	81.20	18.80
100(3/2)	29.09	70.91	74.29	25.71
91(3/2.5)	23.79	76.21	70.25	29.75
167(2/1)	15.26	84.74	60.25	39.75
71(6/1)	59.95	40.05	85.61	14.38
56(8/1)	71.37	28.63	87.63	12.36

Cu tabaka kalınlığının etkisini incelemek amacıyla büyütülen NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı arttığında Şekil 4.14 'de görüldüğü gibi filmdeki Cu içeriği artmaktadır. Cu tabaka kalınlığının artmasıyla süperörgülerin ferromanyetik tabakalarının hesaplanan Cu oranı artarken Ni oranı azalmaktadır. Süperörgünün toplam kalınlığı ve ferromanyetik tabakanın kalınlığı sabit tutulduğu için Cu tabaka kalınlığının artması ile tabaka tekrarlama sayısı azalmakta ve bundan

dolayı da ferromanyetik tabakanın toplam kalınlığı azalmaktadır. Ferromanyetik tabaka kalınlığının etkisini incelemek amacıyla büyütülen süperörgülerde ise Ni tabaka kalınlığı arttığında Şekil 4.15 'de görüldüğü gibi filmin içeriğindeki Ni oranı artarken Cu oranı azalmaktadır. Bütün filmlerde ferromanyetik tabakaların hesaplanan bakır içeriği Ni-Cu alaşımında ölçülen Cu oranına göre daha büyük çıkmaktadır. FM tabaka kalınlığının yüksek olduğu ve NM tabaka kalınlığının düşük olduğu süperörgülerin ferromanyetik tabakalarının içerdiği Cu oranları alaşımın içerdiği % 10 Cu oranına yaklaşmaktadır.



Şekil 4.14: NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film kompozisyonundaki değişim

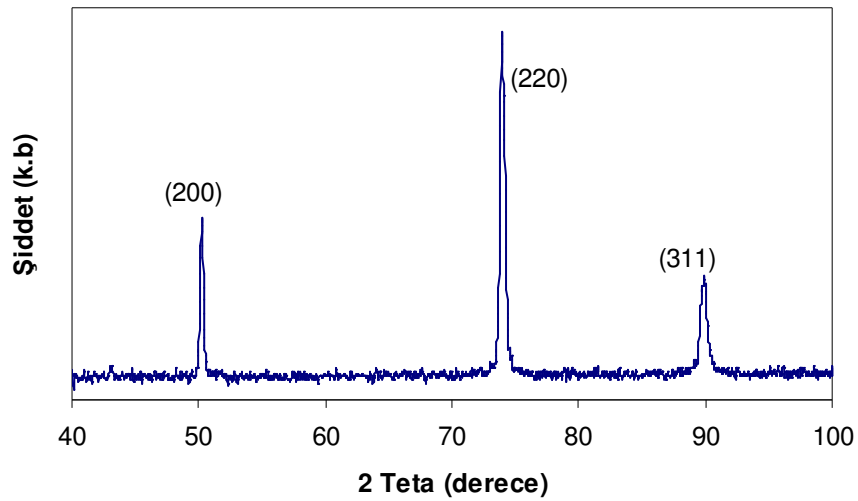


Şekil 4.15: NiCu/Cu süperörgülerde Ni tabaka kalınlığına bağlı olarak film kompozisyonundaki değişim

4.2.4 Yapısal Analiz

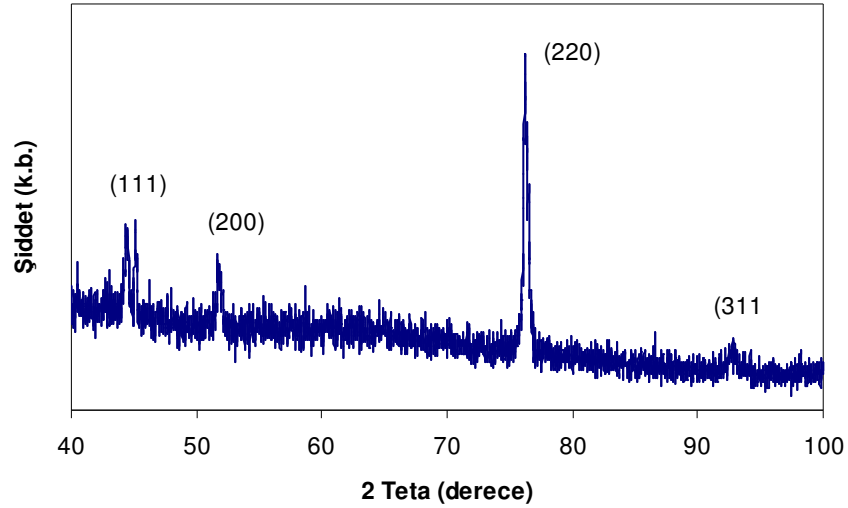
Bu bölüm NiCu/Cu süperörgülerin kristal yapı analizini ve yüzey morfolojisini içermektedir. İlk olarak numunelerin kristal yapısı tartışılmaktadır. NiCu/Cu numunelerin XRD ölçümleri Cu alttabakadan çıkarıldıktan sonra alınmıştır. Cu alttabakanın kristal yapısı filmlerin yönelimini etkileyebileceği için alttabakanında XRD spektrumu alınmıştır. Ni ve Cu 'ın beklenen yansımaları 40°-100° arasında olduğu için ölçümler bu aralıkta ve CuK_α ışınması kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 4.16 'da Cu alttabakanın, elektrokimyasal parlatma işlemi yapıldıktan sonra alınan x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Cu alttabakanın (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımaları sırasıyla 50.24°, 73.93° ve 89.92° difraksiyon açılarında ortaya çıkmaktadır. Cu alttabakada (111) düzlemine ait yansıma görülmemektedir. XRD desendeki pikler için hesaplanan düzlem arası uzaklıklar $d_{(200)}=0.1816$ nm, $d_{(220)}=0.1281$ nm ve $d_{(311)}=0.1090$ nm' dir. Düzlemlerarası uzaklıklar literatürde [66] verilen değerlerle %1 'den daha az hata ile uyum içindedir. XRD deseninden ortaya çıkan pik şiddetleri tamamen rastgele yönelimli polikristal Cu 'a ait teorik şiddetler ile karşılaştırılarak tercihli yönelim hesaplandığında [80], Cu alttabakanın kuvvetli [110] yönelimine sahip olduğu görülür.



Şekil 4.16: Süperörgüleri büyötmek için kullanılan Cu alttabakanın XRD deseni

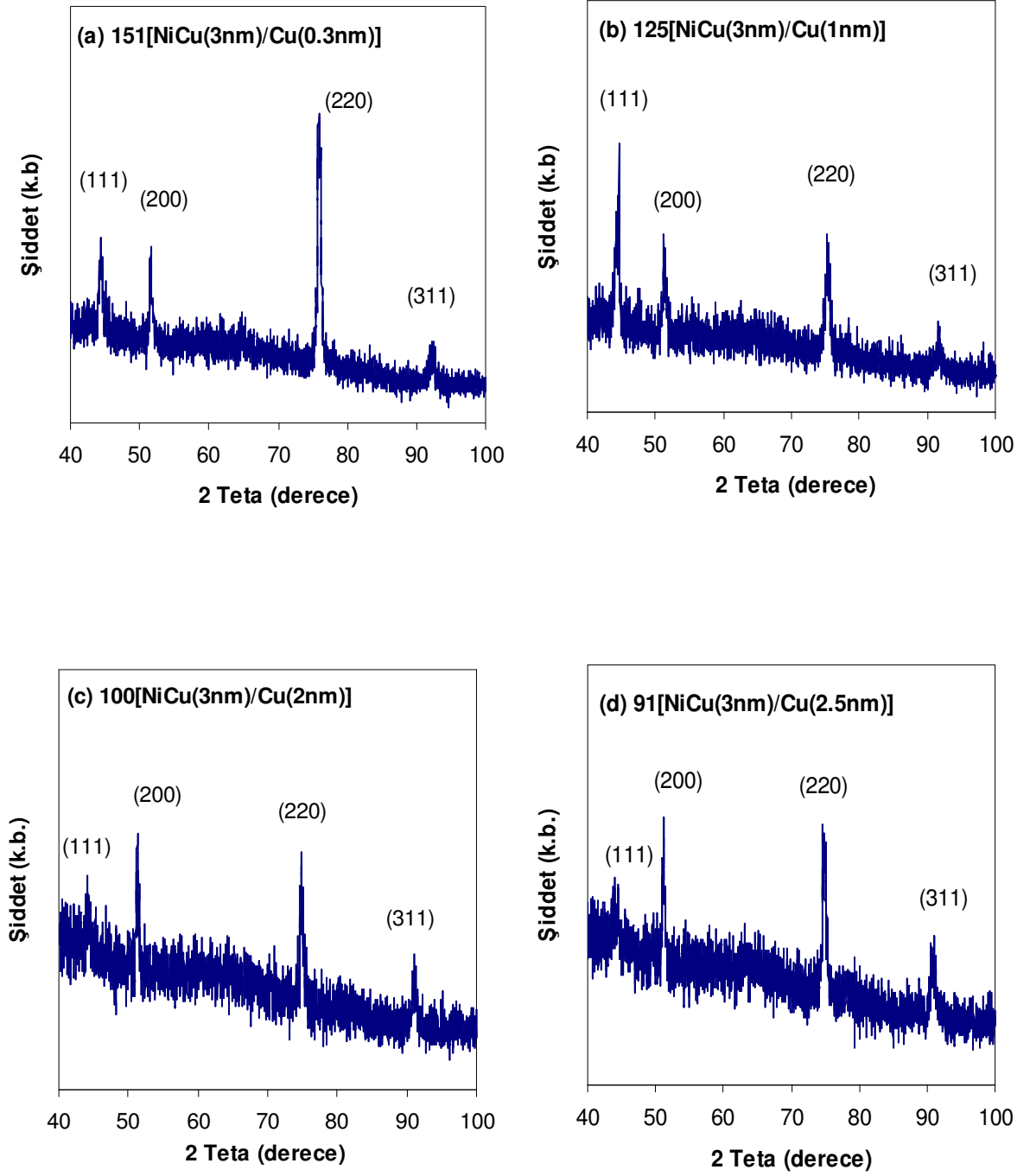
Katmanlı yapıların kristal yapısıyla karşılaştırılmak amacıyla büyütülen tek katmanlı Ni-Cu alaşıma ait XRD deseni şekil 4.17' de verilmektedir. Desende 44° , 51° , 76° ve 92° civarında (111), (200), (220) ve (311) yansımaları görülmektedir. Bu pikler yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya ait karakteristik piklerdir. Piklerin açı konumlarından yararlanarak hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar (111) için $d_{(111)}=0.20410$ nm, (200) için $d_{(200)}= 0.17678$ nm, (220) için $d_{(220)}= 0.12481$ nm ve (311) için $d_{(311)}= 0.10639$ nm' dir. Bu değerler literatürde verilen değerler [$d_{(111)}=0.20340$ nm, $d_{(200)}= 0.17620$ nm, $d_{(220)}= 0.12460$ nm ve $d_{(311)}= 0.10624$ nm] ile oldukça iyi uyum göstermektedir [66]. Bu düzlemlerin açılal konumları ve Miller indisleri kullanılarak filmin örgü sabiti en küçük kareler yöntemiyle $a= 0.35254$ nm bulunmuştur. Tablo 4.5' e göre filmin % 89.93 Ni ve % 10.07 Cu içerdiği göz önüne alındığında, filmin örgü sabiti beklendiği gibi nikelin örgü sabitine ($a_{Ni}=0.35238$ nm ve $a_{Cu}= 0.36150$ nm) yakındır. Denklem (3.5) kullanılarak yapılan şiddet hesaplamalarına göre $F_{(220)}$ değeri 2.50' dir. Bu değer tamamen rasgele yönelmiş nikelin aynı düzlemler için beklenen değeri olan (1)' den büyük olduğundan film [110] yönelimine sahiptir.



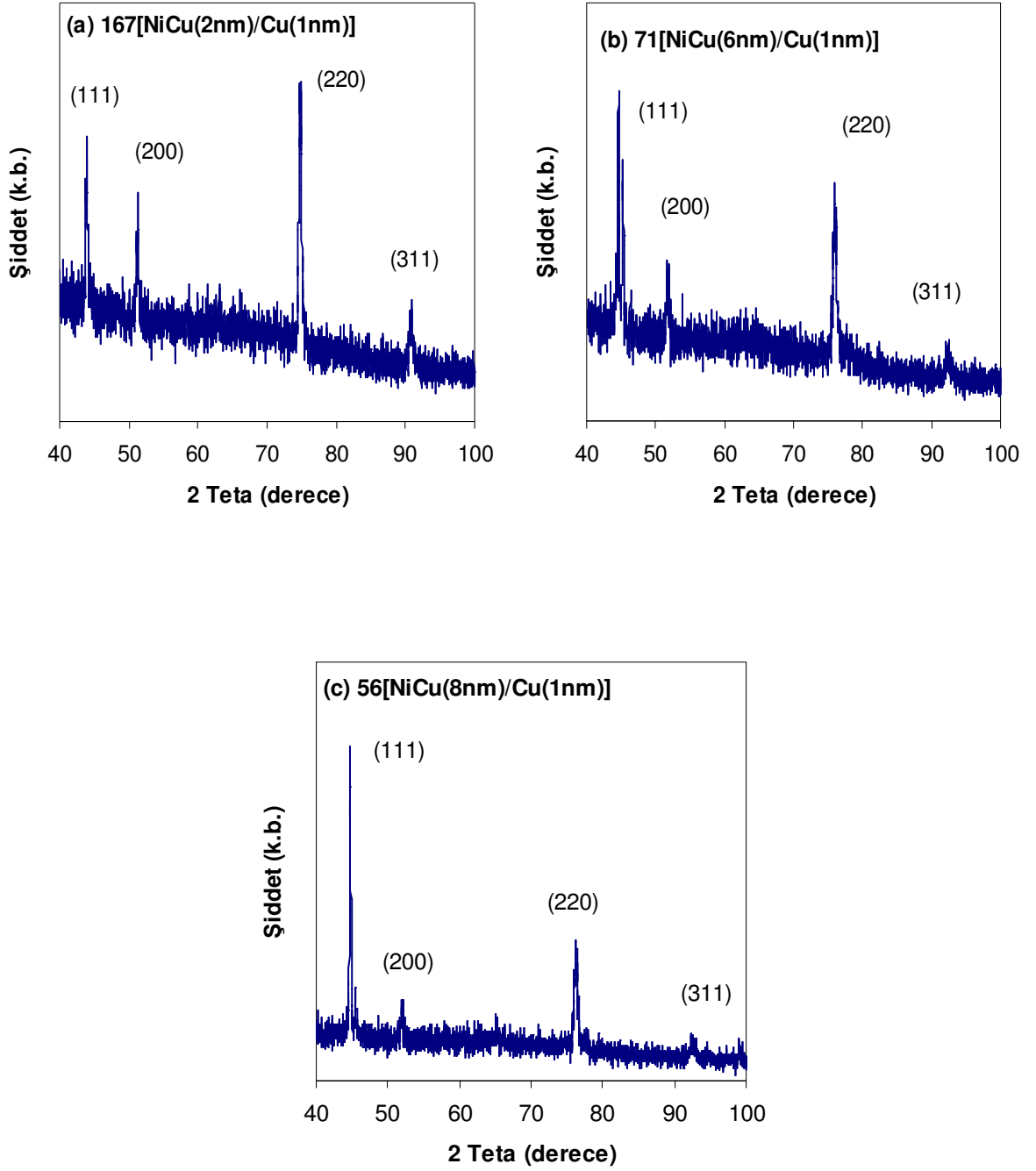
Şekil 4.17: Tek katmanlı Ni-Cu alaşımanın XRD deseni

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19' da sırasıyla Cu tabaka kalınlığı değişkenine ve Ni tabaka kalınlığı değişkenine göre büyütülen bazı NiCu/Cu çok katmanlı filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Bu desenlerdeki piklerin açısız konumları (2θ), filmlerin kristal yapıları, örgü sabitleri ve yönelimleri, Tablo 4.6 'da özetlenmektedir. Bütün filmlerin XRD desenlerinde 44° civarında (111), 51° civarında (200), 75° civarında (220) ve 91° civarında (311) yansımaları görülmektedir. Bu pikler, fcc yapıya ait karakteristik pikler olduğu için bütün numuneler fcc yapıya sahiptir. Her filmin deseninde görülen piklerin açısız konumlarından düzlemler arası uzaklıkları hesaplandığında sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

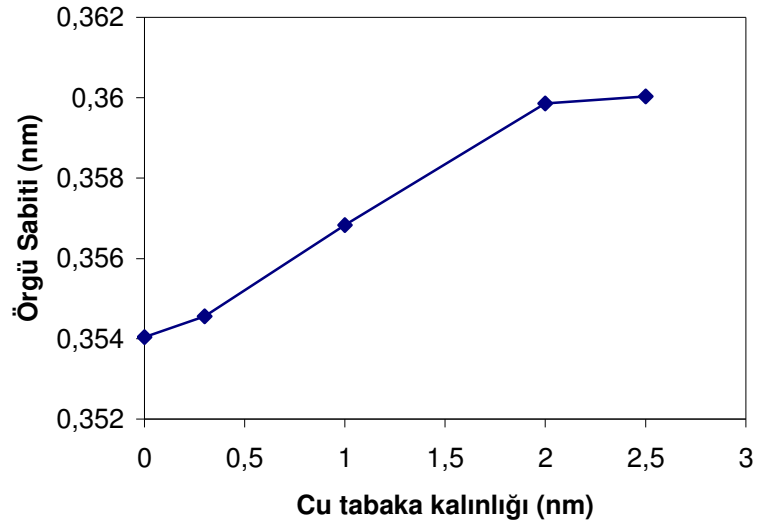
Filmlerin XRD desenlerinden yararlanarak hesaplanan örgü sabitleri Ni ve Cu' ın örgü sabiti değerleri arasındadır. Ni tabaka kalınlığı sabit ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülen filmlerde, tabaka kalınlığı ile örgü sabitinin değişim grafiği Şekil 4.20 'de görülmektedir. Grafikte süperörgünün Cu tabaka kalınlığının artmasıyla örgü sabitinin büyüdüğü ve Cu 'ın örgü sabitine yaklaştığı görülür. Bu durum Cu tabaka kalınlığının artmasıyla numunenin içerdiği Cu miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.21 'de Cu tabaka kalınlığı sabit olan ve Ni tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülen filmlerin örgü sabitlerinin değişimi incelendiğinde ise, Ni tabaka kalınlığının artmasıyla elementel analiz sonuçları ile uyumlu olarak, numunenin örgü sabiti küçülerek Ni 'in örgü sabitine yaklaşmaktadır. Vegard Kanununa göre numunenin içerdiği elementlerin oranına göre örgü sabiti değişeceği için bu sonuçlar birbiri ile uyumludur. Filmlerin yönelimini belirlemek için yapılan şiddet hesaplamalarında bütün numunelerin [110] yönelimine sahip olduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre bütün numuneler alttabaka ile aynı yönelimi tercih etmiştir. Ni tabaka kalınlığına göre incelenen filmlerin desenlerinde Ni tabaka kalınlığı arttığında (220) pikinin şiddetinin azalıp (111) pikini şiddetin arttığı görülmektedir. Ancak filmlerin (110) tercihli yönelimi değişmemektedir.



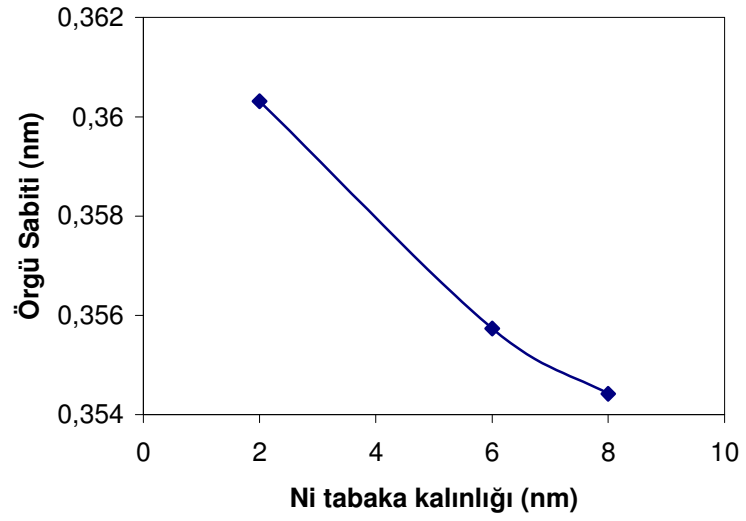
Şekil 4.18: Toplam süperörgü kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı sabit fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin XRD desenleri



Şekil 4.19: Toplam süperörgü kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı sabit fakat Ni tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin XRD desenleri



Şekil 4.20: NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı ile örgü sabitinin değişimi

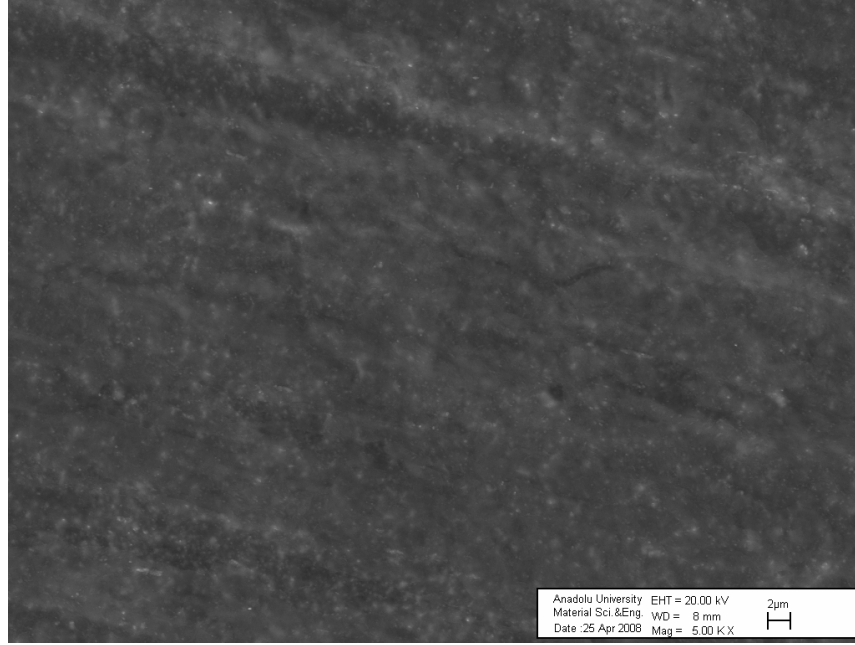


Şekil 4.21: NiCu/Cu süperörgülerde Ni tabaka kalınlığı ile örgü sabitinindeğişimi

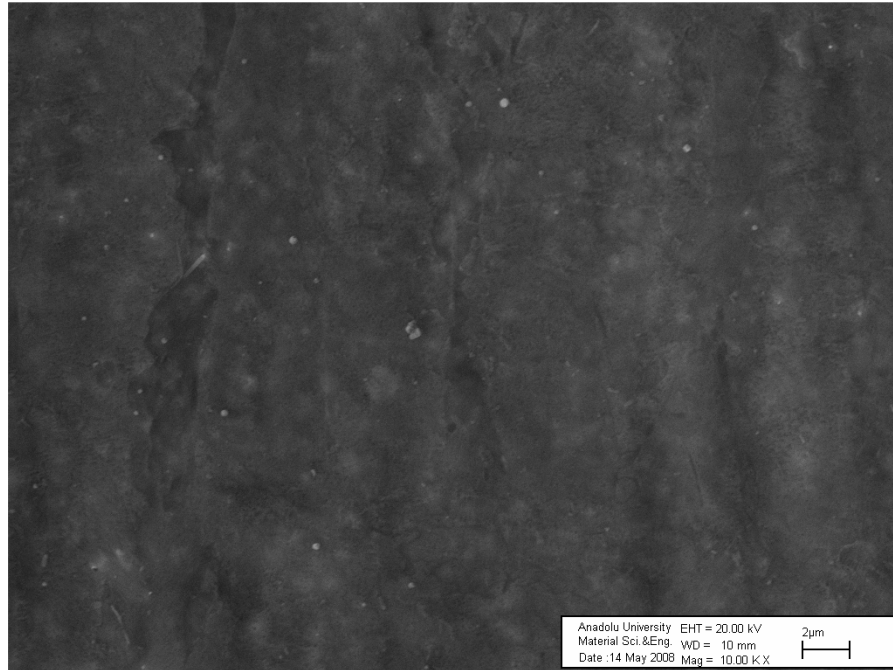
Tablo 4.6: NiCu/Cu numunelerin XRD analizi verileri

Değişken Parametre		Cu tabaka kalınlığı					Ni tabaka kalınlığı		
Numune N[NiCu(nm)/Cu(nm)]		HNC163 Ni-Cu alaşım	HNC174 151(3/0.3)	HNC47 125(3/1)	HNC17 100(3/2)	HNC49 91(3/2.5)	HNC167 167(2/1)	HNC169 71(6/1)	HNC171 56(8/1)
2θ (°)	(111)	44.346	44.419	44.221	44.221	43.715	43.860	44.600	44.700
	(200)	51.663	51.541	51.541	51.261	51.180	51.279	51.682	52.098
	(220)	76.220	75.919	75.680	74.823	74.738	74.701	75.960	76.281
	(311)	92.773	92.300	91.641	90.980	90.659	90.659	92.116	93.020
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm)		0.35254	0.35455	0.35683	0.35986	0.36003	0.36031	0.35573	0.35442
Yönelim	F ₍₁₁₁₎	0.21	0.18	0.60	0.18	0.16	0.31	0.65	1.03
	F ₍₂₀₀₎	0.38	0.51	0.75	1.01	0.80	0.52	0.56	0.32
	F ₍₂₂₀₎	3.03	2.83	2.07	2.15	1.99	2.62	2.23	2.21
	F ₍₃₁₁₎	0.37	0.48	0.57	0.65	0.95	0.54	0.39	0.41
Yönelim		[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]

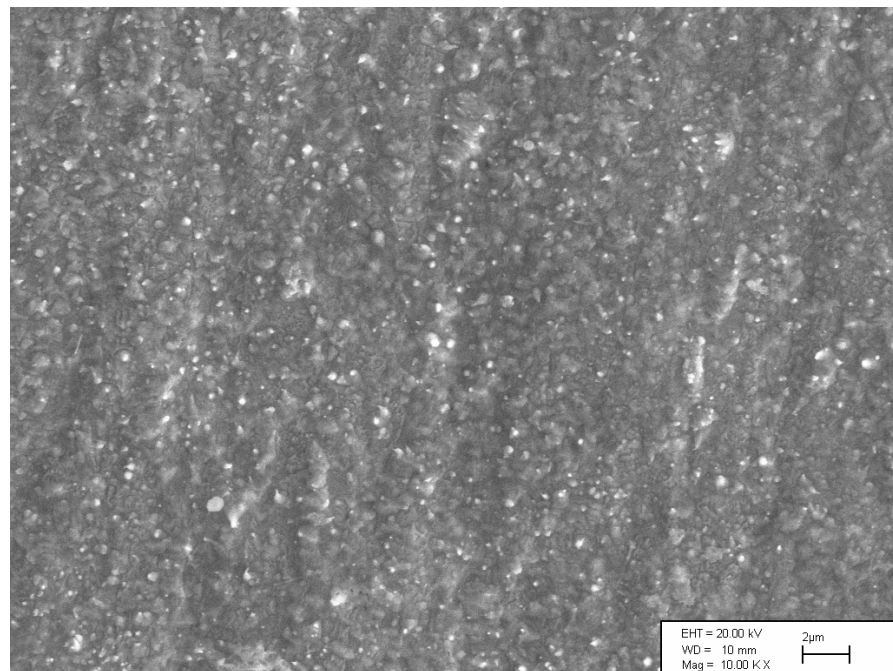
İncelenen filmlerin yüzey görüntüsü 5.000X büyütme oranında SEM ile alınmıştır. Tek katmanlı Ni-Cu alaşımın Şekil 4.22 'deki SEM görüntüsüne göre homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.23 ve 4.24 'de Cu ve Ni tabaka kalınlıkları değiştirilerek büyütülen süperörgülerin yüzey resimleri verilmiştir. Resimlerdeki açık renkli bölgeler EDX nokta analizine göre nikel miktarının, koyu renkli bölgeler ise bakır miktarının fazla olduğu bölgelerdir. NiCu/Cu süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı arttığında Cu miktarı arttığı için açık renkli alanlar azalmaktadır. Görüntülere göre NiCu/Cu süperörgülerin homojen yüzeylere sahip oldukları söylenebilir. Bütün NiCu/Cu filmler, tabaka kalınlığına bağlı olmayan benzer, düz ve homojen yüzeylere sahiptir.



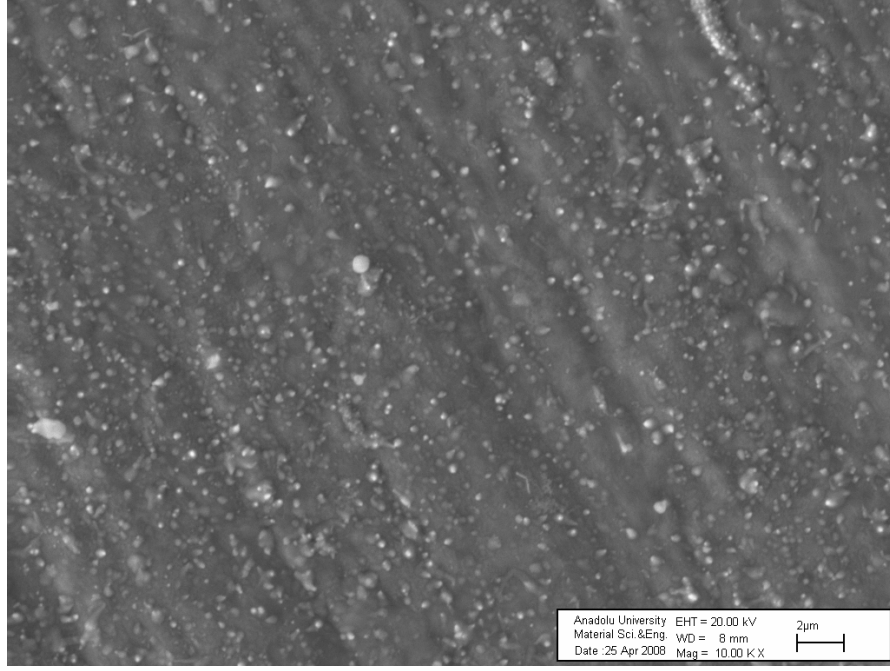
Şekil 4.22: Ni-Cu tek katmanlı alaşımın SEM görüntüsü



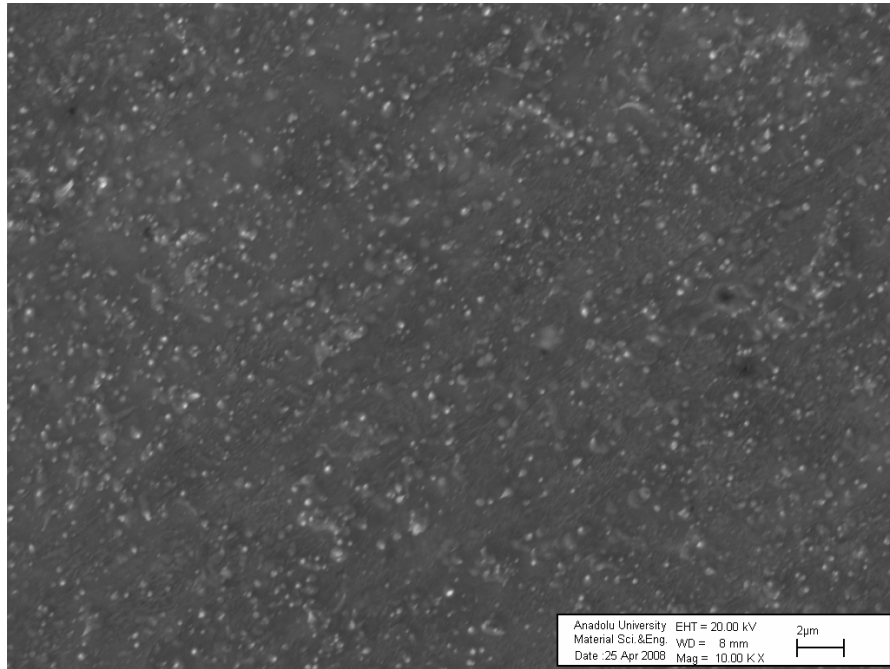
a) 151[NiCu(3nm)/Cu(0.3nm)]



(b) 125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)]

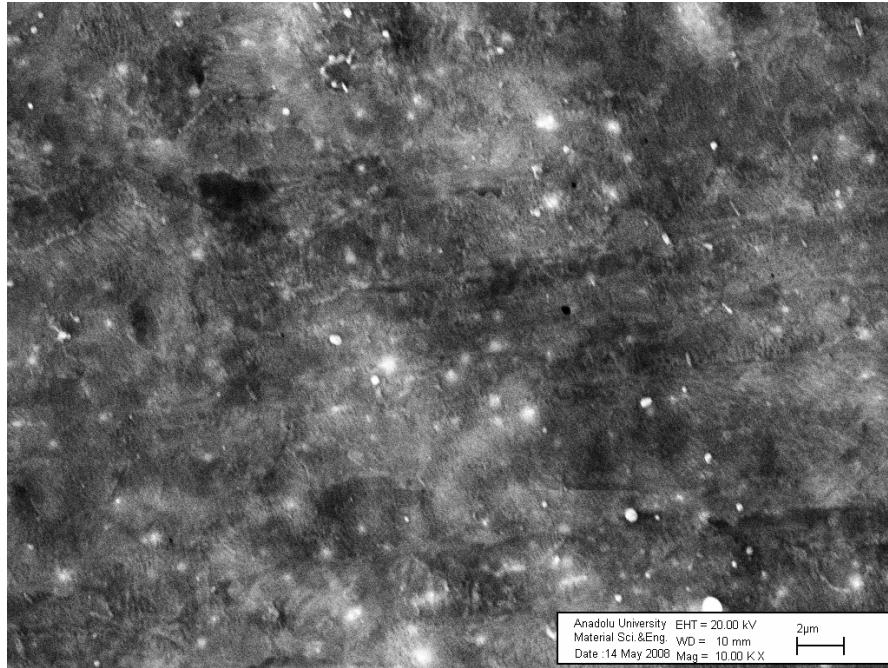


(c) 100[NiCu(3nm)/Cu(2nm)]

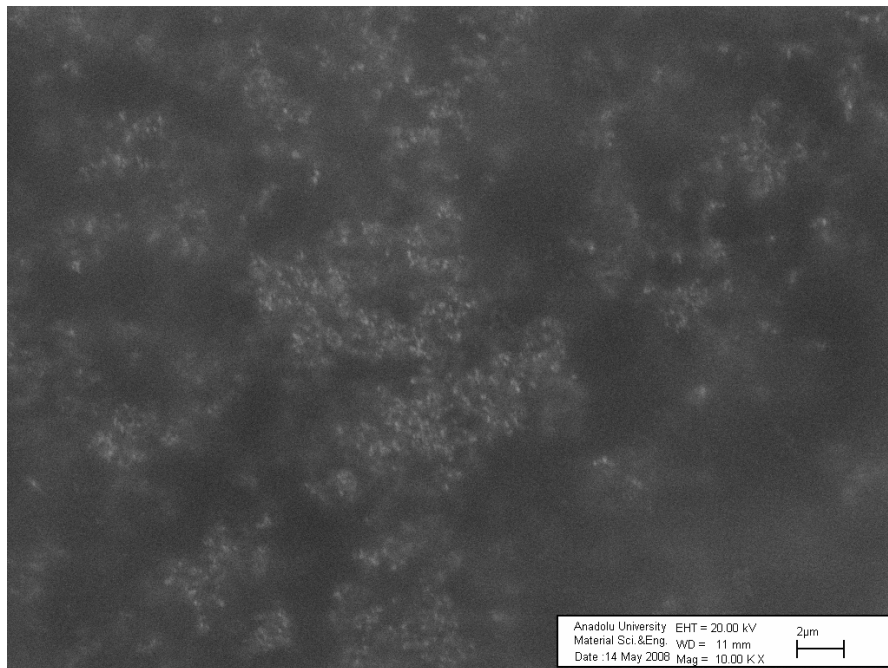


(d) 95[NiCu(3nm)/Cu(2.5nm)]

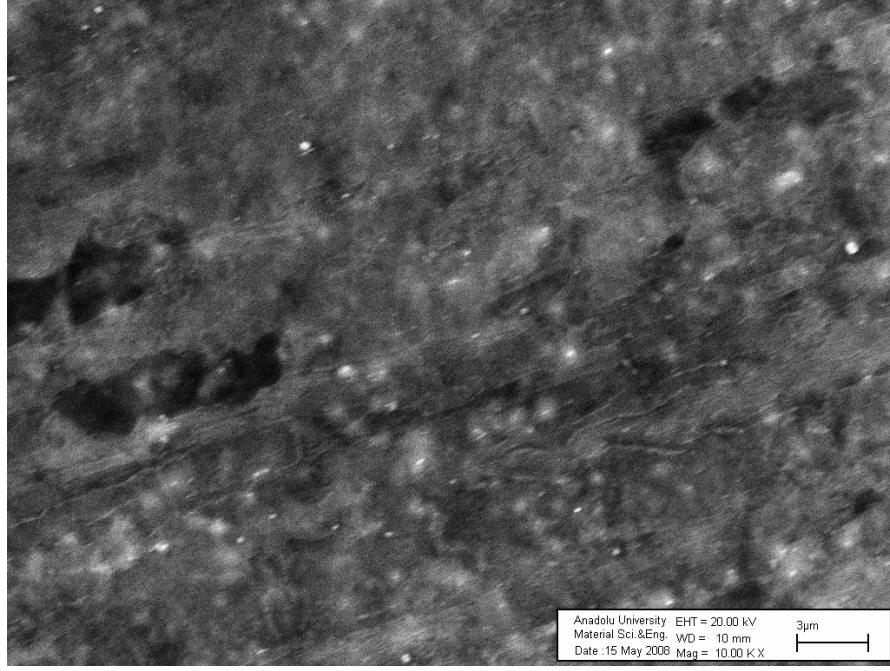
Şekil 4.23: Toplam süperörgü kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı aynı fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin SEM görüntüleri



(a) 167[NiCu(2nm)/Cu(1nm)]



(b) 71[NiCu(6nm)/Cu(1nm)]



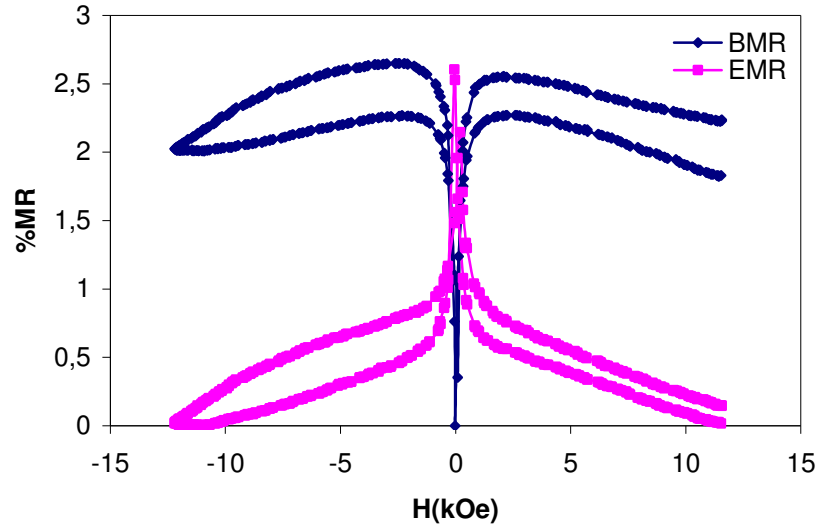
(c) 56[NiCu(8nm)/Cu(1nm)]

Şekil 4.24: Toplam süperörgü kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı aynı fakat Ni tabaka kalınlığı değişken olarak büyütülen NiCu/Cu süperörgülerin SEM görüntüleri

4.2.5 Magnetorezistans Ölçümleri

NiCu/Cu süperörgülerin magnetorezistans (MR) ölçümleri, alttabakalarından soyulduktan sonra oda sıcaklığında van der Pauw (VDP) geometrisi kullanılarak ± 12 kOe arasında taranan manyetik alanlarda yapıldı. Manyetik alan, film düzleminde geçen akıma sırasıyla paralel ve dik uygulanarak BMR ve EMR ölçüldü. Böylece manyetik dirençteki yüzde değişim (%) MR değeri hesaplandı.

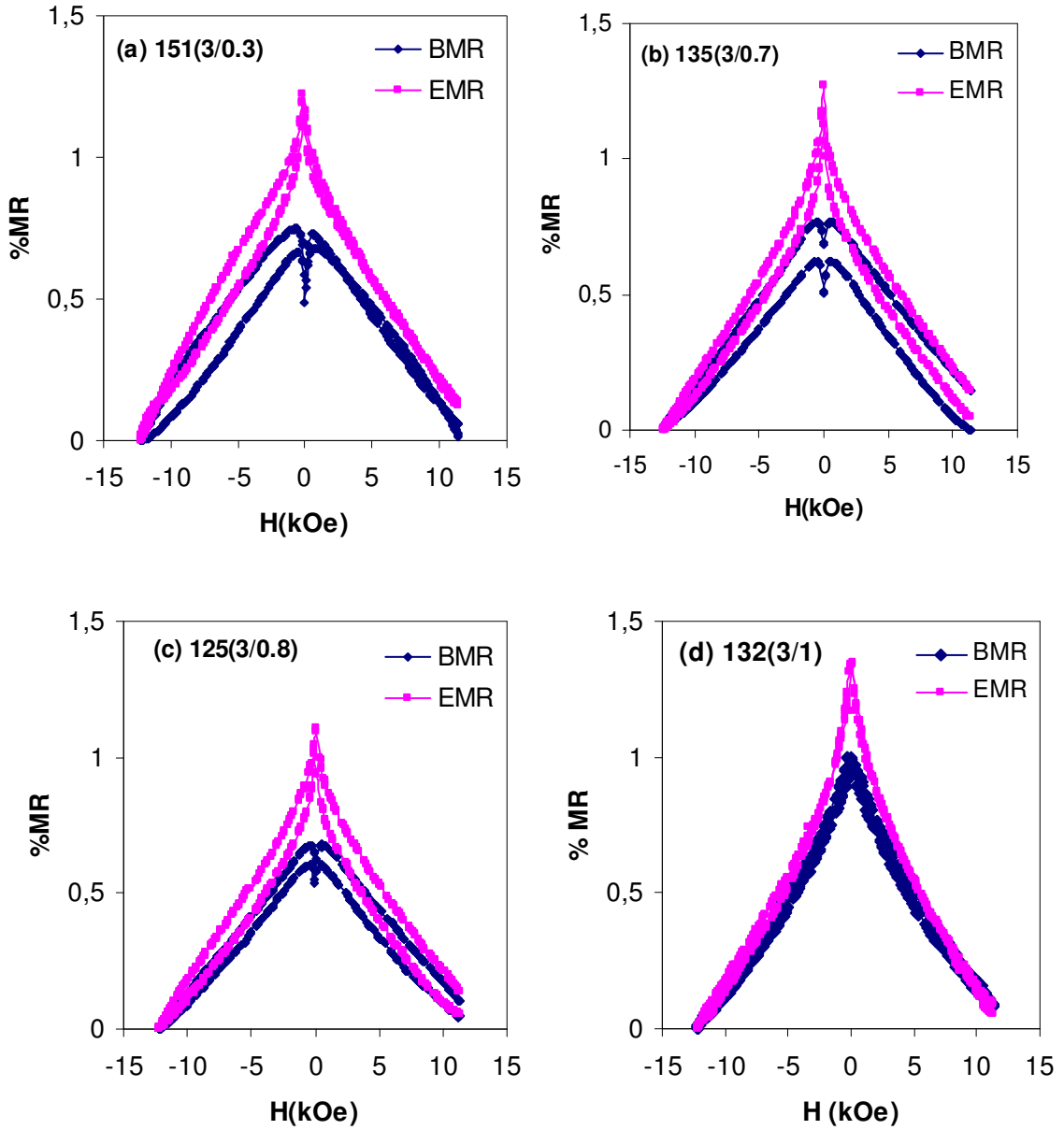
Şekil 4.25 'de NiCu/Cu katmanlı yapıların üretildiği çözeltilerden büyütülen Ni-Cu tek katmanlı filmin MR eğrisi verilmiştir. Şekilde EMR artan manyetik alanla azalmakta BMR ise artmaktadır. Bu nedenle tek katmanlı Ni-Cu alaşımının AMR özelliği gösterdiği görülmektedir.

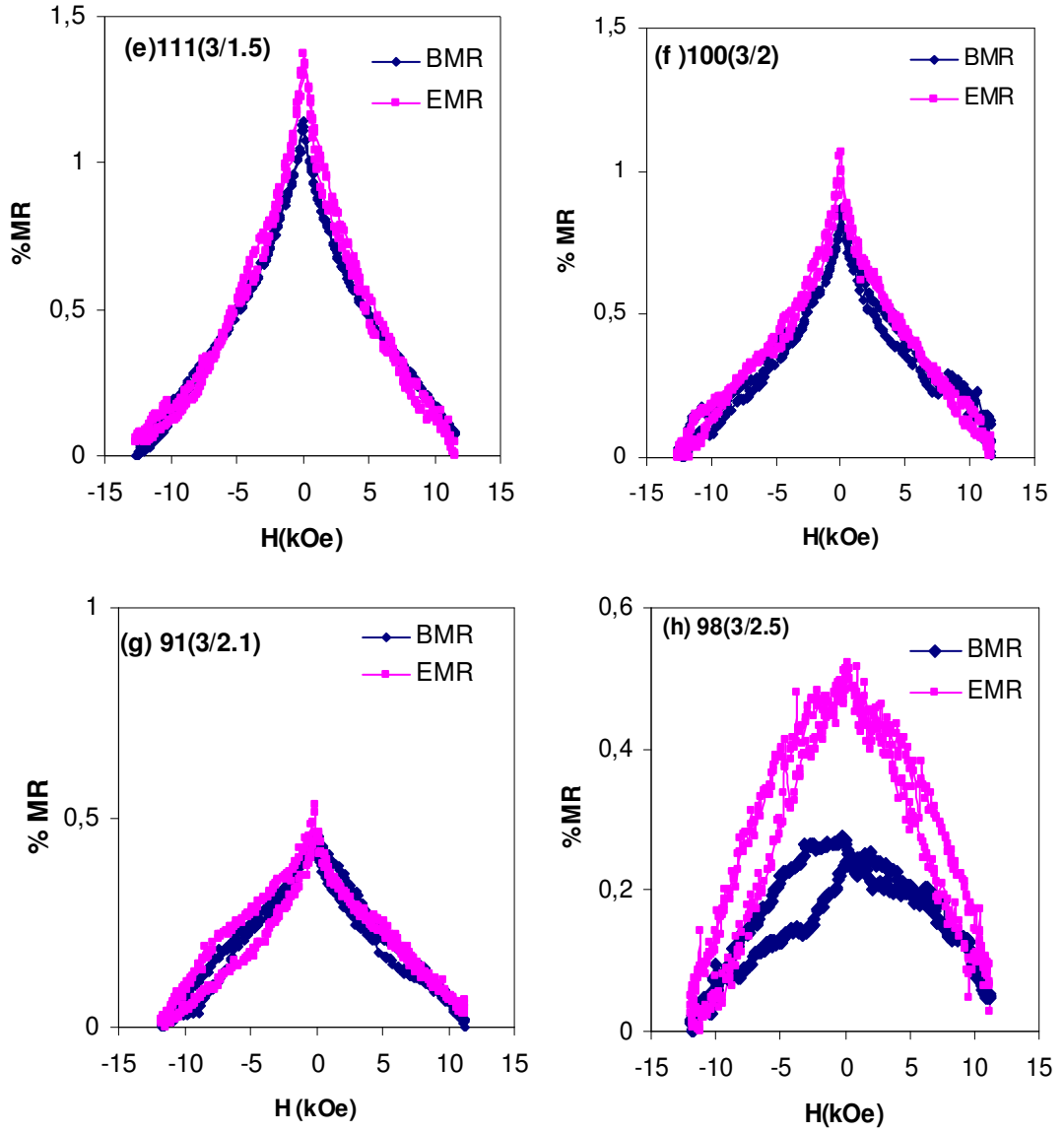


Şekil 4.25: Ni-Cu tek katmanlı filmin MR eğrisi

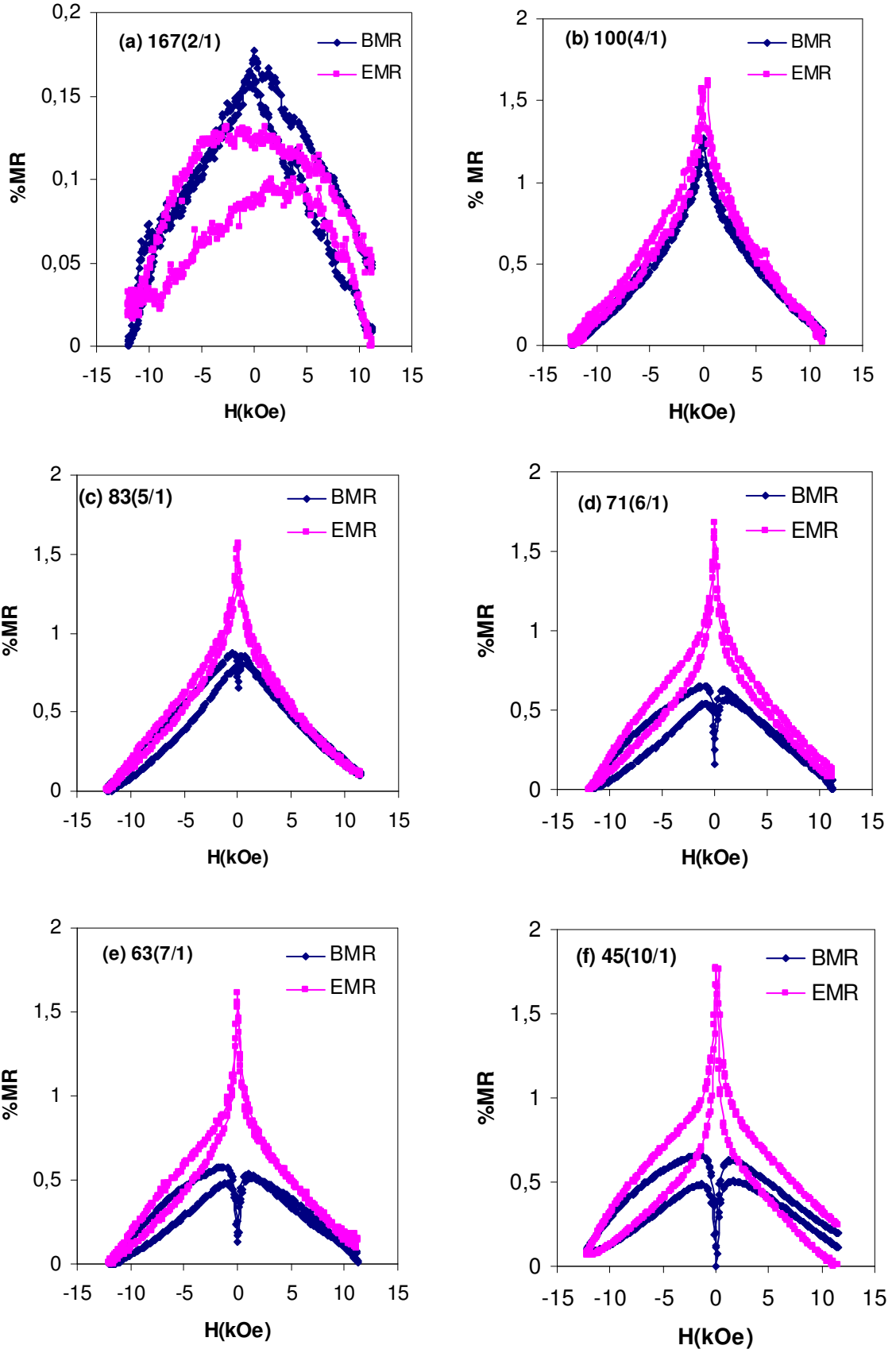
Şekil 4.26 'da toplam film kalınlıkları ve Ni tabaka kalınlıkları aynı ancak Cu tabaka kalınlıkları değişken olan NiCu/Cu süperörgülerin MR eğrileri verilmiştir. Katmanlı yapıların MR grafiklerinde hem enine hem de boyuna MR artan manyetik alan ile azalmaktadır. Bu da filmlerin GMR etki gösterdiğini belirtir. Bu etki filmin süperörgü yapısından kaynaklanmaktadır. MR eğrilerinde, biri manyetik alan artarken pozitif tarafta diğeri manyetik alan azalırken negatif tarafta olmak üzere iki pik görülür. Maksimum MR değerlerini veren bu pikler kuarsivite alanlarında meydana gelirler [6]. Süperörgülerin MR grafiklerinde EMR değerinin BMR değerinden daha büyük olduğu görülür. Bu fark, süperörgülerde magnetorezistansa AMR 'nin kısmi katkısı nedeniyle oluşmaktadır. Cu tabaka kalınlığının küçük olduğu ($t_{Cu} < 0.8$ nm) numuneler düşük manyetik alanlarda kısmi AMR etki gösterirken Cu kalınlığı arttırıldığında GMR etki baskın olmaktadır. Cu tabaka kalınlığı 2.1 nm' nin üzerine çıktığında ise MR eğrisinde kısmen bozulma olmakta ve GMR belirgin bir şekilde azalmaktadır. NiCu/Cu numuneler için ölçülen GMR değerleri ortalama olarak % 1-2 civarındadır. Şekil 4.28 GMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimini göstermektedir. Literatürde de Ni/Cu katmanlı yapıların % birkaç civarında olan düşük GMR değerleri verdiği belirtilmektedir [90].

Şekil 4.27 'da değişken Ni tabaka kalınlıklarına sahip filmlerin MR eğrileri verilmiştir. Şekil 4.29 'de verilen Ni tabaka kalınlığına bağlı olarak MR değişimi incelendiğinde 4 nm üzerinde Ni kalınlıkları için EMR 'nin azaldığı görülmektedir. Ni tabaka kalınlığı 2nm iken GMR değeri küçüktür. Bu, küçük Ni kalınlıklarında tabakalar arası karışımın fazla olmasından kaynaklanabilir. Ni kalınlığı 5nm 'nin üzerine çıktığında ise kısmi olarak AMR etki görülmektedir. NiCu/Cu süperörgülerde GMR değerlerinin düşük olması yüzey saçılmalarının daha etkin olması ve süperörgünün ara yüzeylerinde yeterli spine bağlı saçılma olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

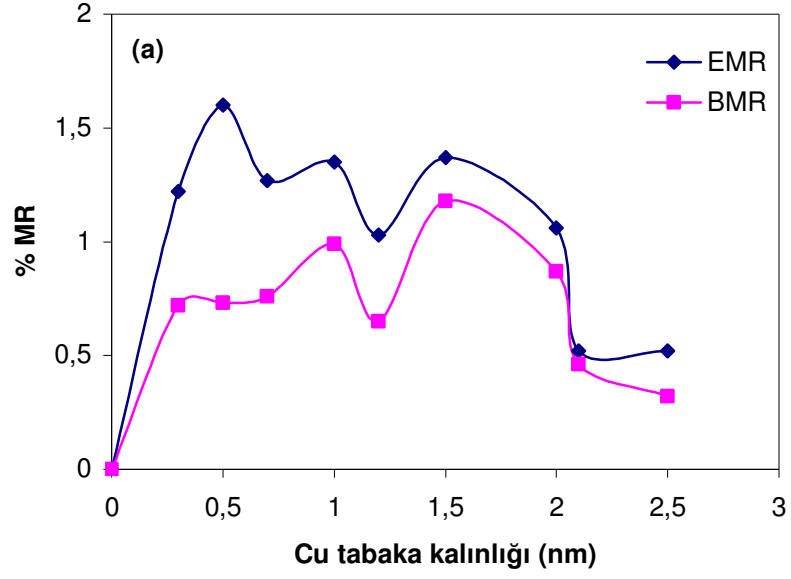




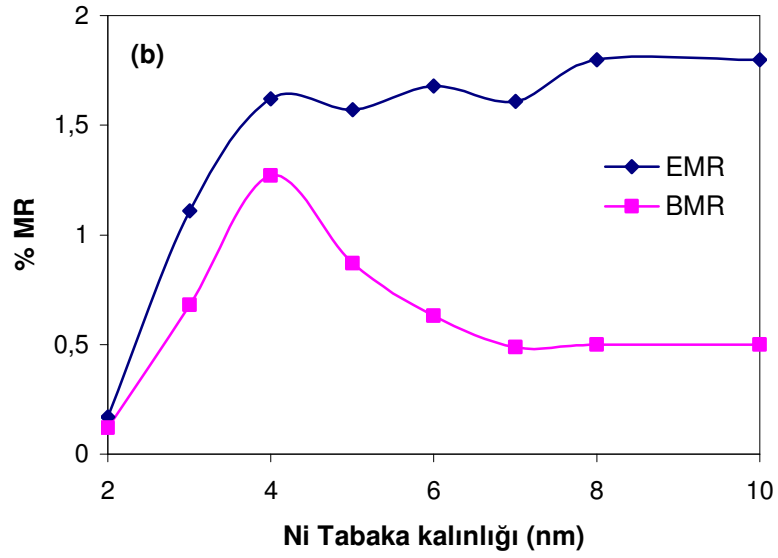
Şekil 4.26: Toplam kalınlık ve Ni kalınlığı aynı, Cu tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(3nm)/Cu(değişken)] süperörgülerin MR eğrileri



Şekil 4.27: Toplam kalınlık ve Cu kalınlığı aynı, Ni tabaka kalınlığı değişken $N[\text{NiCu}(\text{değişken})/\text{Cu}(1\text{nm})]$ süperörgülerin MR eğrileri



Şekil 4.28: NiCu/Cu numunelerde Cu tabaka kalınlığı ile %MR değişimi



Şekil 4.29: NiCu/Cu numunelerde Ni tabaka kalınlığı ile MR değişimi

4.2.6 Manyetik Analiz

NiCu/Cu süperörgülerin manyetik ölçümleri, manyetik alan film düzlemine hem paralel hem de dik uygulanarak VSM ile yapıldı. Histerisis eğrilerinin doyum noktasındaki manyetik moment değeri numunenin içerdiği ferromanyetik maddenin hacmine bölünerek birim hacimdeki manyetik moment değeri (doyum manyetizasyonu) hesaplandı. Filmlerin doyum manyetizasyonu hesaplanırken, Cu ferromanyetik bir madde olmadığı için Cu tabakaların hacmi dikkate alınmamış sadece ferromanyetik tabakaların hacmi alınmıştır. Tablo 4.7 'de VSM ölçümleriyle elde edilen doyum manyetizasyonu, kuarsivite alanı ve M_r/M_s değerleri verilmektedir. Ni-Cu tek katmanlı filmin doyum manyetizasyonu çok katmanlı yapıdaki filmlerden oldukça büyüktür. Bu filmin doyum manyetizasyonunun süperörgülerinkine göre daha büyük olması, filmin içeriğindeki ferromanyetik madde miktarının diğer filmlerdekine oranla daha büyük olmasından kaynaklanabilir. Ni-Cu alaşım, elementel analiz sonuçlarına (Tablo 4.5) göre % 90'lık bir oranla en fazla nikel içerir ve diğer filmlerdeki Ni miktarı bu oranın altındadır.

Şekil 4.30 toplam kalınlığı ve Ni tabaka kalınlığı aynı ancak Cu tabaka kalınlığı değişken olan süperörgülerin histerisis eğrilerini göstermektedir. Şekilde, Cu tabaka kalınlığı arttıkça, Cu tabaka kalınlığı 1 nm olan film hariç, genel olarak doyum manyetizasyonunun (M_s) azaldığı görülmektedir. Doyum manyetizasyonu bulunurken, akım verimi %100 kabul edilerek hacim hesaplanır. Ancak normalde akım veriminin daha düşük olması 1nm Cu kalınlığına sahip olan filmin manyetizasyonundaki farklılığın nedeni olabilir. Cu tabaka kalınlığının artmasıyla M_s değerinde görülen azalma, filmin bileşimdeki Cu miktarının Ni miktarına olan oranının artmasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte Tablo 4.5 'e göre ferromanyetik tabakalardaki Cu miktarı da, Cu tabakası kalınlaştıkça artmakta idi. Kalıcı manyetizasyonun doyum manyetizasyonuna oranı (M_r/M_s) ise Cu kalınlığının artmasıyla bir azalma göstermektedir.

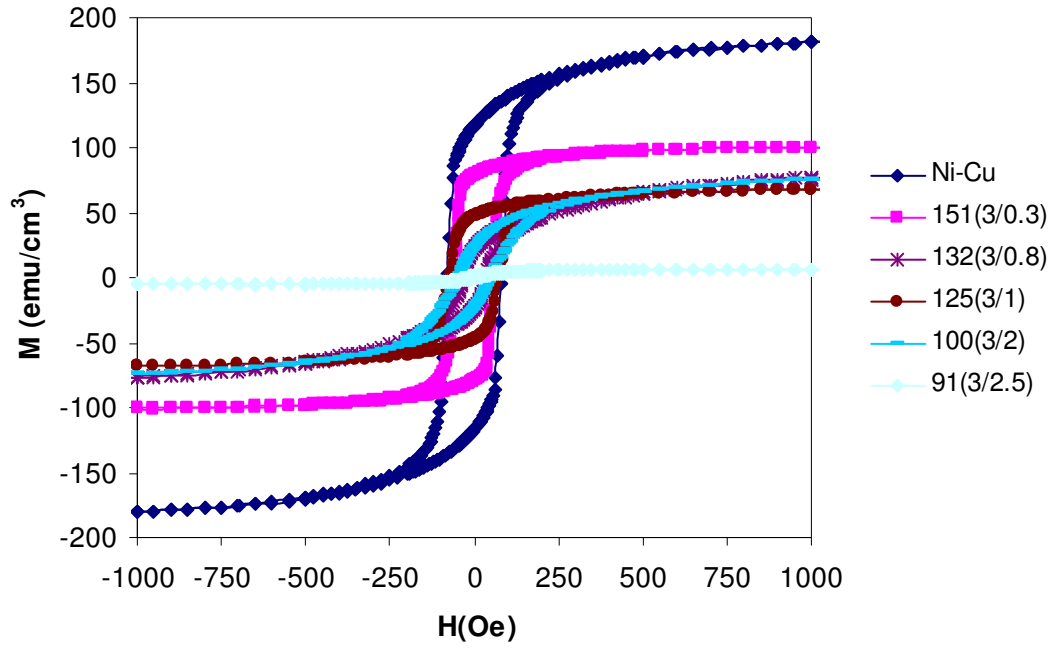
Toplam kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı aynı, Ni tabaka kalınlığı değişken olan NiCu/Cu süperörgülerin Şekil 4.31' de verilen histerisis eğrileri incelendiğinde Ni tabaka kalınlığı arttıkça M_s değerinin arttığı görülmektedir. Çünkü ferromanyetik

tabakadaki nikel miktarının Cu 'a olan oranı artmaktadır. Bu da ferromanyetik madde miktarının artışı demektir. Dolayısıyla ölçülen manyetik moment değeri de artacaktır. M_r/M_s değerinin Ni kalınlığı arttığında artması, antiferromanyetik çiftlenimin azaldığının göstergesi olabilir. Tamamlanmamış antiferromanyetik çiftlenimin GMR değerini sınırladığı belirtilmektedir [69]. Kuarsivite alanı Ni tabaka kalınlığı ile artmaktadır.

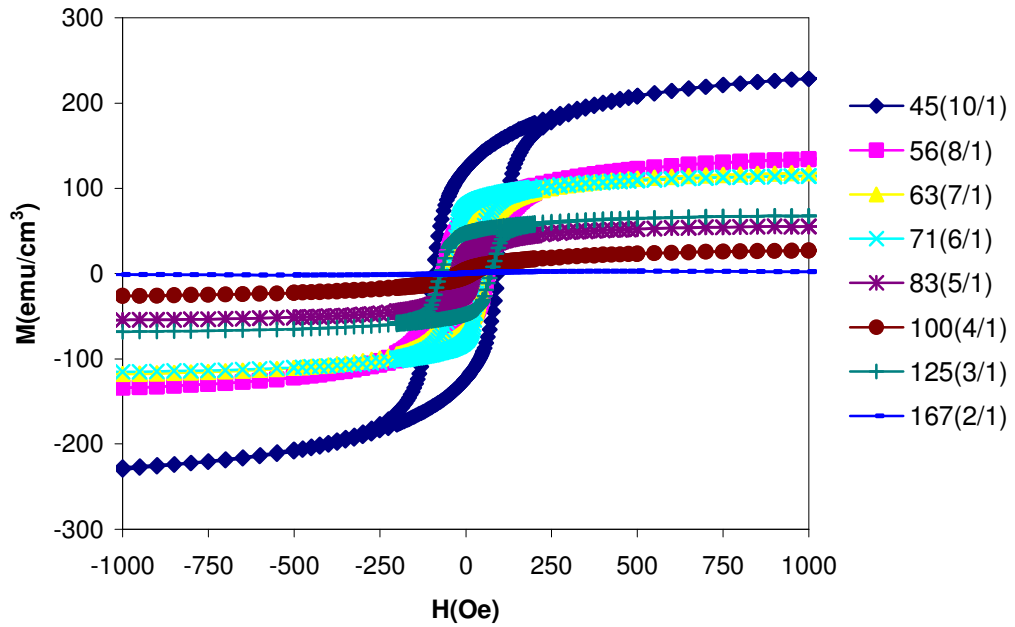
Tablo 4.7: NiCu/Cu filmlerin manyetik ölçüm sonuçları. (Paralel ölçüm sonuçları)

Nominal kalınlık N[NiCu(nm)/Cu(nm)]	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (Oe)
Ni-Cu Alaşım	185	0.63	80
151(3/0.3)	101	0.78	55
132(3/0.8)	85	0.70	33
125(3/1)	68	0.27	73
100(3/2)	79	0.29	47
91(3/2.5)	39	0.02	-
167(2/1)	36	0.01	-
125(3/1)	36	0.01	-
100(4/1)	28	0.16	20
83(5/1)	55	0.41	23
71(6/1)	116	0.47	35
63(7/1)	120	0.54	50
56(8/1)	139	0.45	65
45(10/1)	239	0.52	94

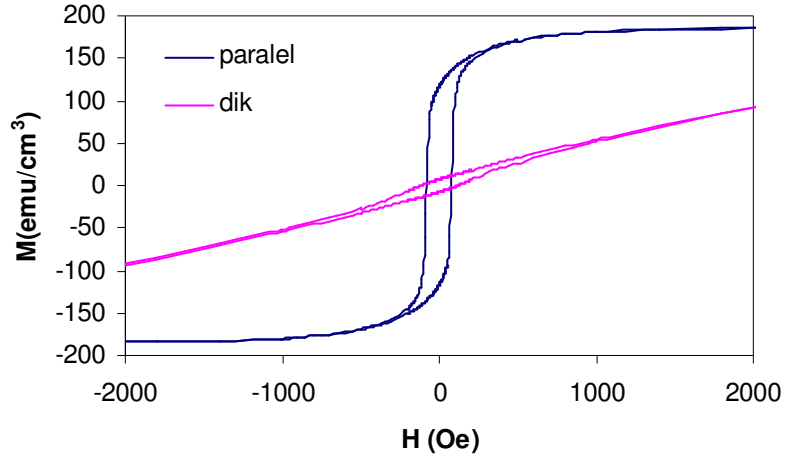
Şekil 4.32 'den 4.36 'ya kadar bazı numuneler için manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlardaki histeresis eğrileri verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi süperörgüler, manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında dik uygulandığı duruma göre daha düşük alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında doyum manyetizasyonu daha düşüktür. Bu da numunelerin kolay eksenlerinin film düzlemine paralel olduğunu gösterir [71]. Elementel analiz sonuçlarına göre ferromanyetik madde miktarı azaldıkça dik ve paralel manyetizasyon eğrilerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir.



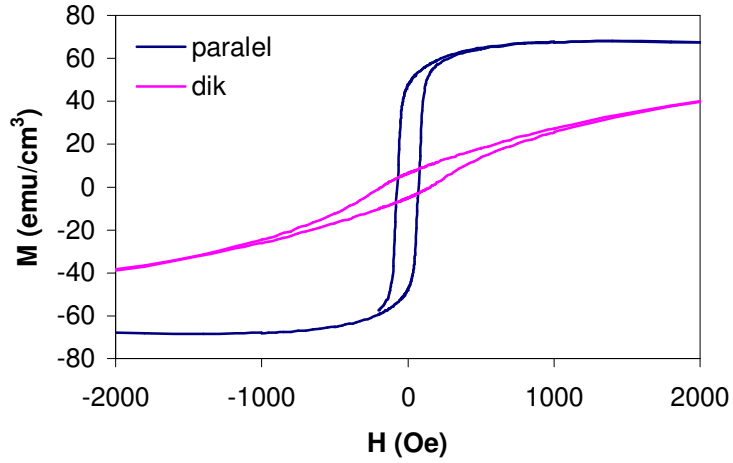
Şekil 4.30: Toplam kalınlık ve Ni tabaka kalınlığı aynı, Cu tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(3nm)/Cu(değişken)] filmlerin VSM ölçümleri ile elde edilen histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)



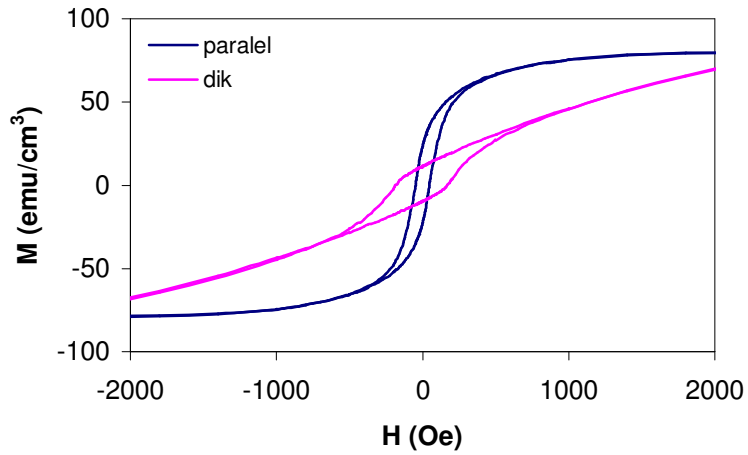
Şekil 4.31: Toplam kalınlık ve Cu tabaka kalınlığı aynı, Ni tabaka kalınlığı değişken N[NiCu(değişken)/Cu(1nm)] filmlerin VSM ölçümleri ile elde edilen histerisis eğrileri (Manyetik alan film yüzeyine paralel uygulanmıştır)



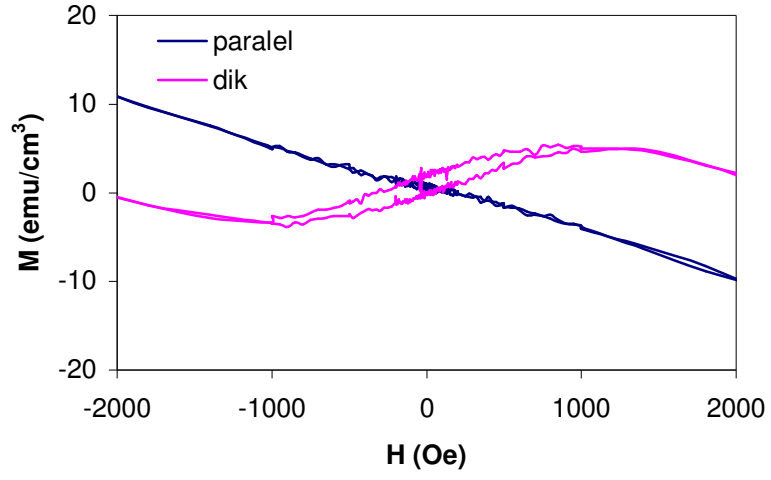
Şekil 4.32: Ni-Cu tek katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri



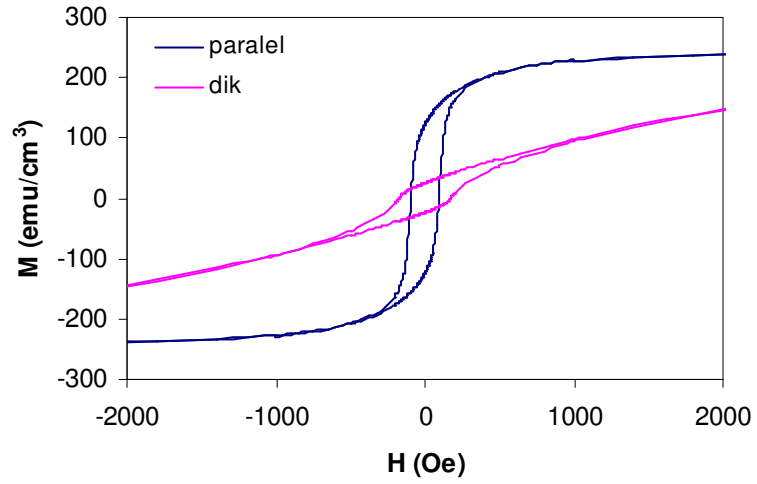
Şekil 4.33: 125[NiCu(3nm)/Cu(1nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.34: 100[NiCu(3nm)/Cu(2nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.35: 83[NiCu(3nm)/Cu(3nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.36: 45[NiCu(10nm)/Cu(1nm)] çok katmanlı film için manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumda elde edilen histerisis eğrileri

4.3 NiFeCu/Cu SÜPERÖRGÜLER

4.3.1. NiFeCu/Cu Süperörgülerin Büyütülmesi ve Hazırlanması

NiCu/Cu süperörgülerden sonra NiFeCu/Cu süperörgüler üretilerek karakterize edildi. NiFeCu/Cu süperörgülerin üretilmesi için kullanılacak olan çözeltilerdeki demir miktarına karar verebilmek için, demir konsantrasyonları farklı olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerde, daha önce kullanılan Ni-Cu çözeltisi (S2) baz alındı ve Ni ve Cu miktarı aynı kalmak koşuluyla giderek artan oranlarda demir ilave edildi. Böylece Ni, Cu ve Fe iyonlarını içeren bir seri çözelti elde edildi. Hazırlanan çözeltilerin kimyasal bileşimleri Tablo 4.8' de verilmektedir. Bu çözeltilerden tabaka kalınlığı, toplam kalınlık, depozisyon potansiyeli gibi benzer niteliklere sahip NiFeCu/Cu filmleri büyütüldü. Farklı Fe konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden büyütülen bütün filmler 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıktadır. NiCu/Cu süperörgülerde olduğu gibi bu filmlerde de Cu tabakaların depozisyonu için -0.3 V, NiFeCu tabakaların depozisyonu için -1.8 V uygulandı.

Çözeltilerdeki Fe konsantrasyonu değiştirilerek üretilen filmlerin öncelikli olarak magnetorezistans (MR) özellikleri incelendi, çünkü çalışmanın temel amacı elektrodepozit edilen filmlerde GMR etkiyi optimize edecek depozisyon şartlarını ortaya çıkarmak ve bu şartlar altında filmleri üretmektir. Farklı Fe konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden üretilen süperörgülerin MR ölçümleri sonucunda, 0.0018 M demir içeren S4 çözeltisinden büyütülen süperörgünün yüksek GMR değerine sahip olduğu gözlemlendi. Bunun yanında film büyütülmesi esnasında Fe miktarı fazla olan çözeltilerin çok çabuk oksitlendiği gözlemlendi ve bu nedenle filmleri üretmek için seçilecek çözeltilerdeki Fe miktarının az olması tercih edildi. Sonuç olarak ferromanyetik ve ferromanyetik olmayan tabaka kalınlıklarının film özellikleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla büyütülecek olan NiFeCu/Cu süperörgülerin hazırlanmasında, az miktarda Fe içeren ve yüksek GMR değeri veren S4 çözeltisi kullanıldı.

Tablo 4.8: Fe konsantrasyonu değişken çözeltilerin bileşimleri (1 litre çözeltilerdeki mol (M) miktarları)

Çözelti	S3	S4	S5	S6	S7
Demir sülfat (M)	0.00036	0.0018	0.0036	0.0054	0.0072
Nikel sülfat (M)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
Bakır sülfat (M)	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022
Borik asit (M)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Sülfamik asit (M)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Çözeltilerdeki Fe konsantrasyonu belirlendikten sonra, Cu tabaka kalınlığının filmin magnetorezistans özelliği üzerine etkisini incelemek amacıyla NiFeCu tabaka kalınlığı 3 nm’de tutularak, Cu tabaka kalınlığı 0.3 nm ’den 2.7 nm’ye kadar değişen bir seri NiFeCu/Cu süperörgü 0.0018 M Fe içeren S4 çözeltisinden üretildi. Magnetorezistans ölçümleri sonucunda en yüksek GMR değeri 1 nm Cu tabaka kalınlığına sahip filmde ortaya çıkınca NiFe tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilecek filmlerde Cu tabaka kalınlığı 1 nm alındı. Daha sonra NiFe tabaka kalınlığının etkisini araştırmak amacıyla Cu tabaka kalınlığı 1nm ’de sabit tutularak NiFe tabaka kalınlığı 2 nm ’den 10 nm ’ye kadar değiştirildi. Bütün filmler için toplam kalınlık 0.5 µm olacak şekilde tabaka sayısı ayarlandı. Daha önceki bölümde NiCu/Cu numunelerin üretiminde belirtildiği gibi NiFeCu/Cu numunelerde de NiFe tabakaları, doymuş kalomel elektrota göre (SCE) -1.8 V, Cu tabakaları -0.3 V’ da büyütüldü. NiFeCu/Cu filmler pH değeri 2.50 olan çözeltilerden 28 °C sıcaklığında Cu alttabaka üzerine depozit edildi. Çok katmanlı yapılarla tek katmanlı yapı arasındaki magnetorezistans ve yapısal farklılıkları daha iyi görebilmek amacıyla aynı çözeltilerden birde Ni-Fe-Cu alaşım hazırlanarak, katmanlı yapılarla karşılaştırıldı. Üretilen filmlerin yapısal, magnetorezistans ve manyetik özellikleri araştırıldı. Bu bölümde bu deneysel süreçte incelenen filmlerin karakterizasyon sonuçları yer almaktadır.

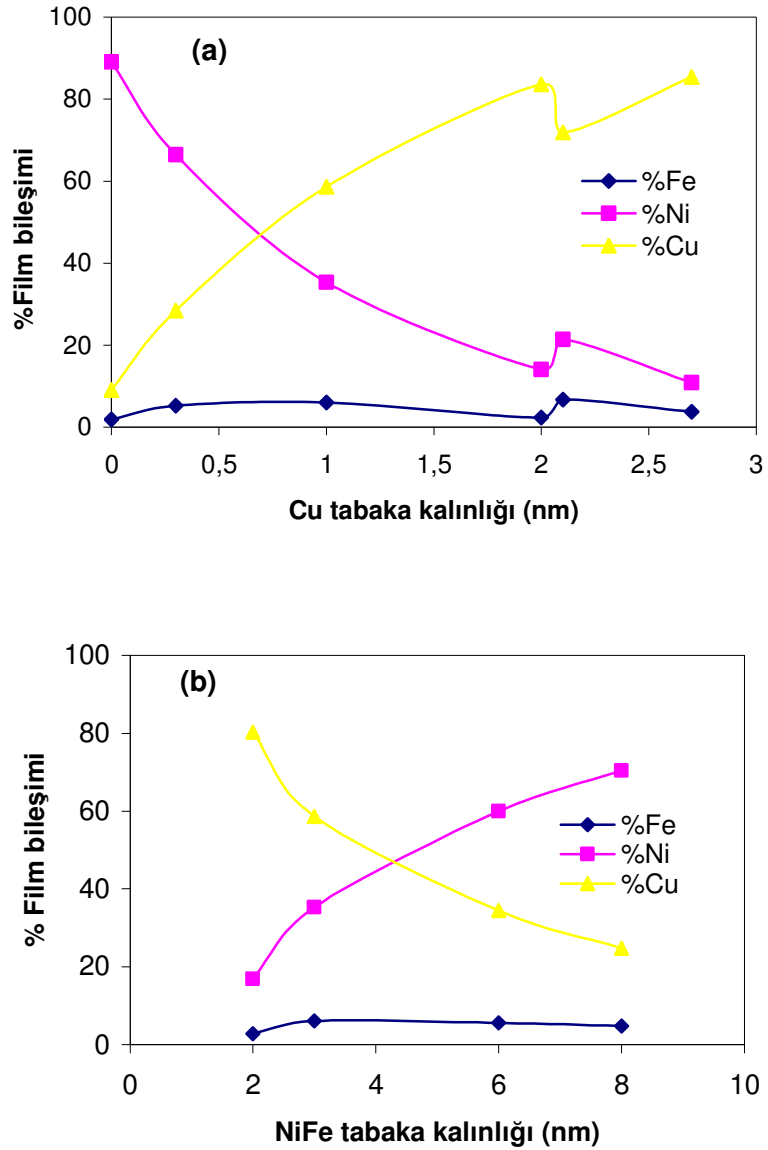
4.3.2 Elementel Analiz

NiFeCu/Cu süperörgülerin elementel analizi daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi EDX ile yapıldı. Çözeltideki Fe konsantrasyonu, ferromanyetik NiFe tabaka kalınlığı ve ferromanyetik olmayan Cu tabaka kalınlığı gibi parametreler değiştirilerek büyütülen bazı NiFeCu/Cu filmlerin kimyasal bileşimi Tablo 4.9'da verilmiştir. Farklı Fe konsantrasyonuna sahip çözeltilerden büyütülen filmlerin bileşimindeki demir miktarı ile çözelti içindeki Fe miktarının artması arasında belirli bir oran gözlenmemiştir. En az miktarda Fe içeren çözeltiden büyütülen NiFe/Cu filmdeki Ni ve Cu oranları NiCu/Cu süperörgünün bileşimindeki oranlara yakın değerlerdedir.

Süperörgülerde beklendiği gibi sadece ferromanyetik tabakalar Ni ve Fe içerir. Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülen filmlerde ferromanyetik tabakanın kalınlığı değişmemekle birlikte toplam kalınlık aynı kaldığı için tabakaların tekrarlama sayısı giderek azalmaktadır. Bu nedenle bu filmlerde nikelin demire oranının değişmemesi beklenir ancak sonuçlara bakılırsa bu oranın sabit kalmadığı görülmektedir. Ni-Fe-Cu alaşımında nikelin demire oranı yaklaşık % 48 civarında iken süperörgülerin ferromanyetik tabakalarında bu oran daha küçük çıkmıştır. Bu durum katmanlı yapılarda Cu tabakasının depozisyonu sırasındaki geri çözünmeden ve akım veriminin düşük olmasından kaynaklanabilir. Şekil 4.37 'de Cu tabaka kalınlığının artmasıyla beklendiği gibi filmdeki Cu bileşeni artmakta Ni bileşeni ise azalmaktadır. Cu kalınlığına bağlı olarak filmdeki Fe bileşimi Cu kalınlığına bağlı olarak bir miktar artmakta sonra biraz azalmaktadır. Fe bileşeni yüksek olan 1nm Cu tabaka kalınlığına sahip filmin ileriki bölümlerde incelenen magnetorezistans ölçümlerinde de en yüksek GMR değerine sahip olduğu görülmektedir. Cu tabaka kalınlığının sabit tutulduğu, NiFe tabaka kalınlığının arttığı filmlerin Ni içeriği artarken Cu içeriği azalmaktadır. Bu filmlerde ferromanyetik tabakanın kalınlığı arttıkça bu tabakadaki demirin nikel oranı azalmaktadır.

Tablo 4.9: Fe konsantrasyonuna, Cu ve NiFe tabaka kalınlığına bağlı büyütülen NiFeCu/Cu süperörgülerin elementel analiz sonuçları

Nominal kalınlık N[NiFe(nm)/ Cu(nm)]	Çözeltideki Fe (M)	Film kompozisyonu			Ferromanyetik tabakaların kompozisyonu	
		%Fe	%Ni	%Cu	%NiFe	%Cu
Alaşım	0.0018	1.85	89.09	9.06	-	-
125(3/1)	0.00036	1.95	38.56	59.49	54.02	45.98
125(3/1)	0.0036	4.81	12.76	82.43	23.43	76.57
125(3/1)	0.0054	17.96	29.01	53.03	62.63	37.34
125(3/1)	0.0072	7.61	10.15	82.24	23.68	76.32
151(3/0.3)	0.0018	5.19	66.44	28.37	78.80	21.10
125(3/1)		6.03	35.31	58.66	55.12	44.88
100(3/2)		2.34	14.04	83.62	27.30	72.70
98(3/2.1)		6.73	21.36	71.91	47.76	52.24
87(3/2.7)		3.79	10.82	85.39	30.84	69.16
167(2/1)	0.0018	2.79	16.99	80.22	29.67	70.33
71(6/1)		5.57	59.90	34.53	76.38	23.62
56(8/1)		4.78	70.45	24.77	84.63	15.37



Şekil 4.37: (a) Cu tabaka kalınlığı (b) NiFe tabaka kalınlığı ile NiFeCu/Cu filmin bileşimindeki değişim

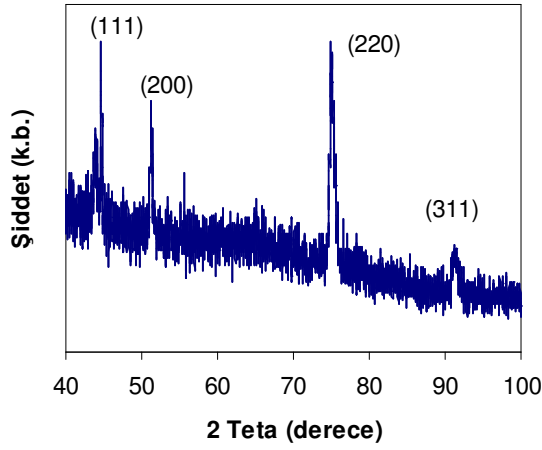
4.3.3 Yapısal Analiz

Bu bölüm NiFeCu/Cu süperörgülerin kristal yapı ve yüzey analizini içermektedir. NiFeCu/Cu numunelerin de XRD ölçümleri önceki bölümlerde açıklandığı gibi Cu alttabakadan kaldırıldıktan sonra alınmıştır. NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD desenlerinin hepsinde fcc yapıya ait (111), (200), (220) ve (311) yansımaları görülmekte ve bu yansımalar 44° , 51° , 75° ve 92° civarında ortaya çıkmaktadır. XRD desenindeki piklerin açı konumlarından yararlanarak hesaplanan

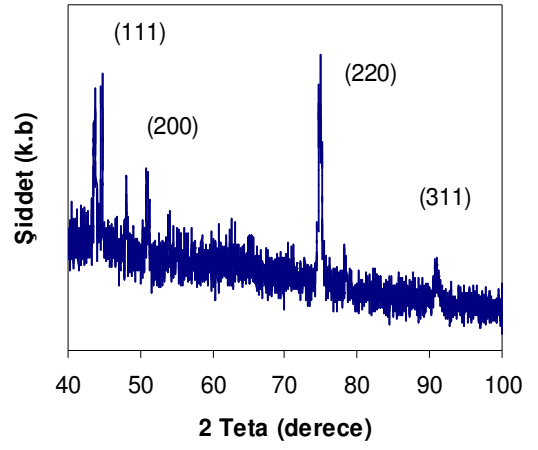
düzlemler arası uzaklıklar literatürde verilen değerler ile uyum göstermiştir. Bu düzlemlerin açıl konumları ve Miller indisleri kullanılarak filmlerin örgü sabitleri en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmıştır. XRD desenlerinden bulunan sonuçlar Tablo 4.10 'da özetlenmiştir.

Fe konsantrasyonu farklı çözeltilerden büyütülen 125[NiFe(3nm)/Cu(1nm)] kalınlığa sahip süperörgülerin XRD desenleri şekil 4.38 'de verilmiştir. Çözeltideki Fe konsantrasyonuna göre incelenen filmlerin XRD desenleri birbirine benzerdir. Desenlerde gözlenen yansımaların konumlarından bütün numunelerin fcc yapıda olduğu belirlendi. XRD desenlerinde bcc yapıdaki Fe'e ait yansımalar görülmemektedir. 0.0036 M ve 0.0072 M Fe demir konsantrasyonuna sahip çözeltilerden (S5 ve S7 çözeltileri) büyütülen filmlerdeki Cu miktarı diğer filmlerdekine göre çok daha fazla çıkmıştı ve bu filmlerin XRD desenlerinde (220) pikinin şiddeti diğer filmlerdekine göre daha küçük olsa da tercihli yönelimin (110) olduğu görülmektedir.

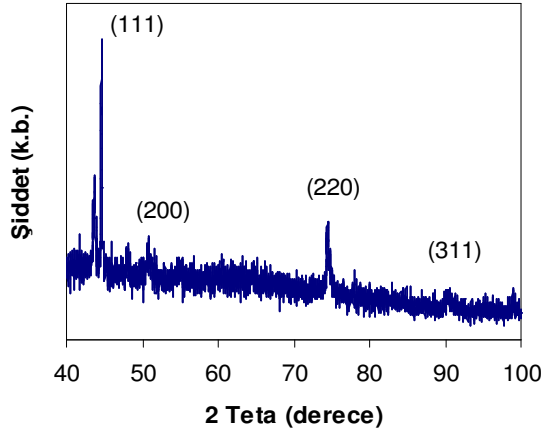
Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülen NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD desenleri şekil 4.39 'de verilmiştir. Cu tabaka kalınlığının artmasıyla numunelerin örgü sabiti büyüyerek Cu 'ın örgü sabitine yaklaşmaktadır. EDX sonuçlarına göre de filmlerdeki Cu içeriği bu durumu doğrulamaktadır. Ni tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilen numunelerin XRD deseni şekil 4.40' da verilmiştir. Numudaki Ni tabaka kalınlığı arttığında elementel analiz sonuçları ile uyumlu olarak örgü sabiti küçülerek Ni 'in örgü sabitine yaklaşmaktadır. Farklı parametrelere göre incelenen numunelerin XRD desenlerindeki piklerin şiddetlerinden yararlanılarak yapılan yönelim hesapları sonucunda bütün filmlerin tercihli yöneliminin [110] olduğu görüldü. Bu sonuca göre NiFeCu/Cu filmler de NiCu/Cu süperörgüler gibi alttabaka ile aynı yönelimi tercih etmiştir. NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD analizleri sonucunda filmlerin tamamının fcc yapıda olduğu ve kristal yapının tabaka kalınlığına bağlı olarak değişmediği görülmektedir.



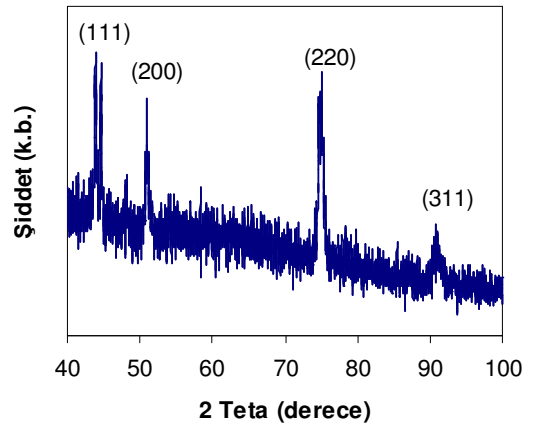
(a) HNC142 (0.00036 M Fe)



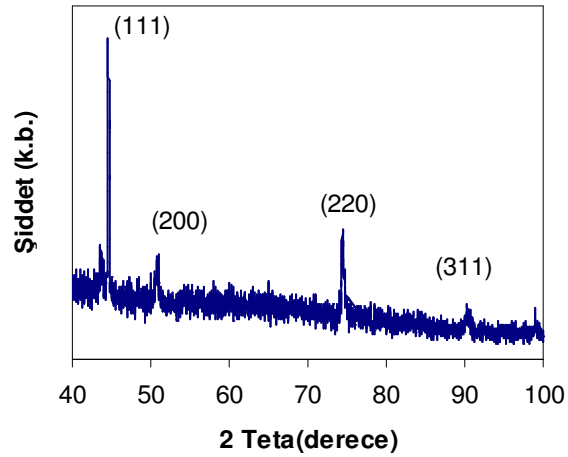
(b) HNC92 (0.0018 M Fe)



(c) HNC143 (0.0036 M Fe)

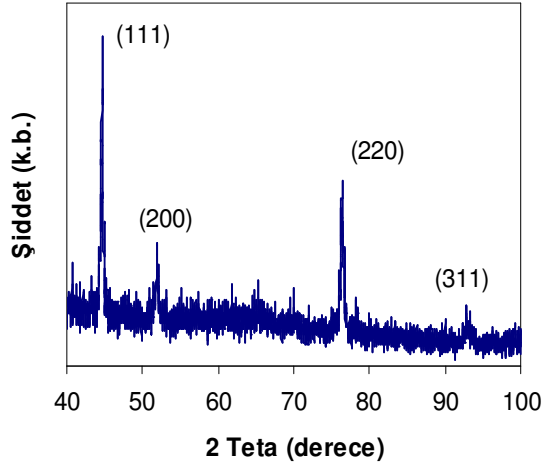


(d) HNC144 (0.0054 M Fe)

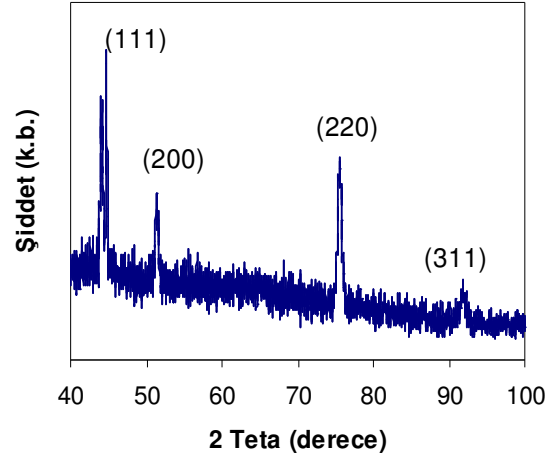


(e) HNC145 (0.0072 M Fe)

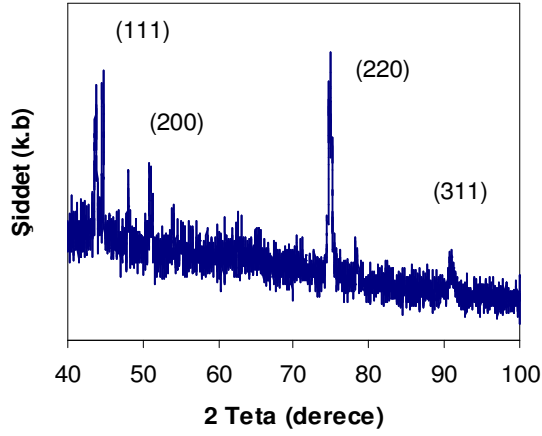
Şekil 4.38: Fe konsantrasyonu (a) S3 (0.00036M Fe) (b) S4 (0.0018M Fe) (c) S5 (0.0036M Fe) (d) S6 (0.0054M Fe) (e) S7 (0.0072M Fe) olan çözeltilerinden üretilen N[NiFe(3nm)/Cu(1nm)] süperörgülerin XRD desenleri



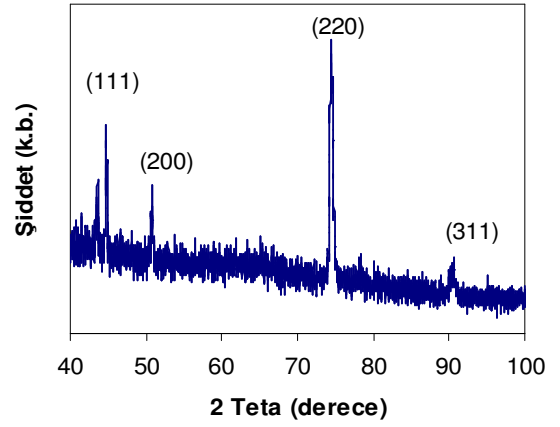
(a) HNC108 [Ni-Fe-Cu alaşım]



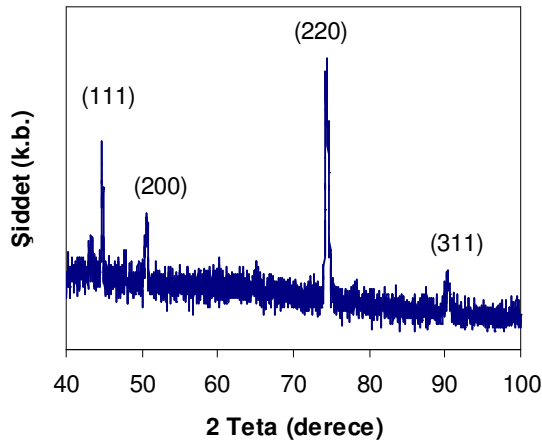
(b) HNC107 151 [NiFe(3nm)/Cu(0.3nm)]



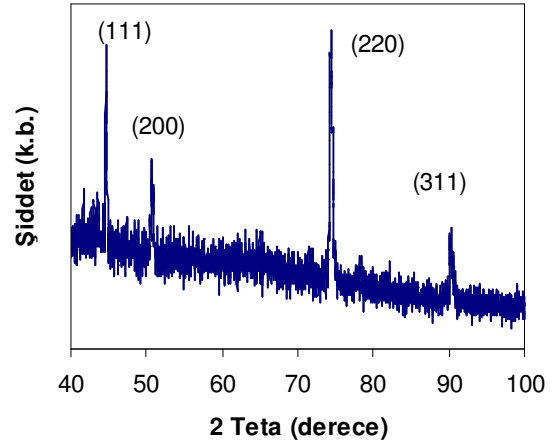
(c) HNC92 125 [NiFe(3nm)/Cu(1nm)]



(d) HNC95 100 [NiFe(3nm)/Cu(2nm)]

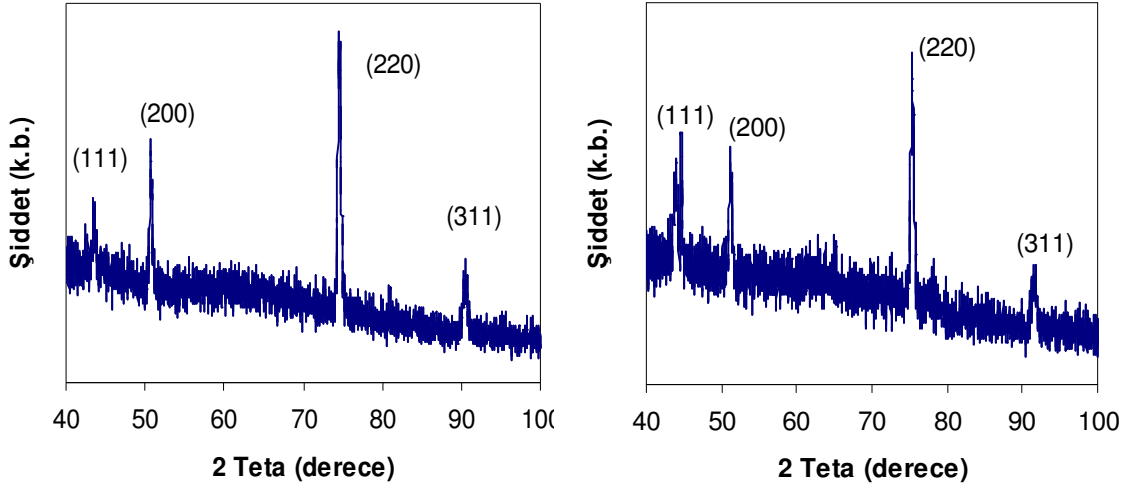


(e) HNC128 98 [NiFe(3nm)/Cu(2.1nm)]

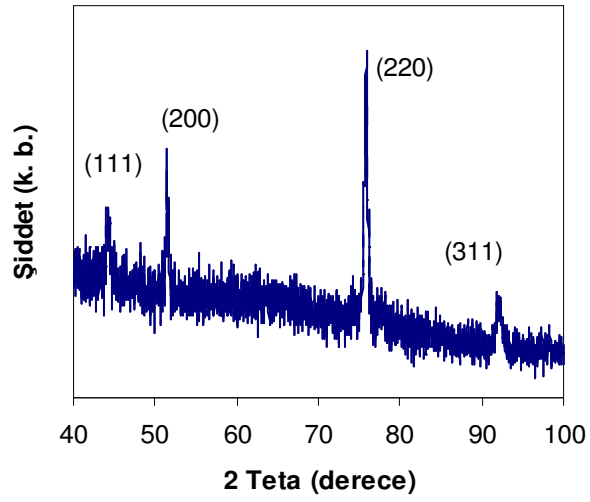


(f) HNC130 87 [(NiFe(3nm)/Cu(2.7nm))]

Şekil 4.39: NiFeCu tek katmanlı alaşım ve Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD deseni



(a) HNC133 167[NiFe(2nm)/Cu(1nm)] (b) HNC137 71[NiFe(6nm)/Cu(1nm)]



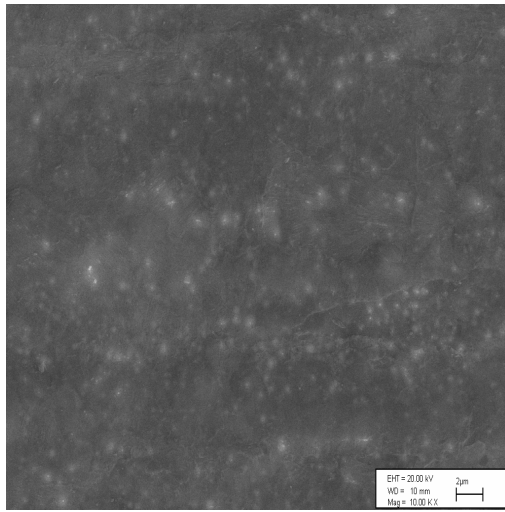
(c) HNC139 56[NiFe(8nm)/Cu(1nm)]

Şekil 4.40: NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin XRD deseni

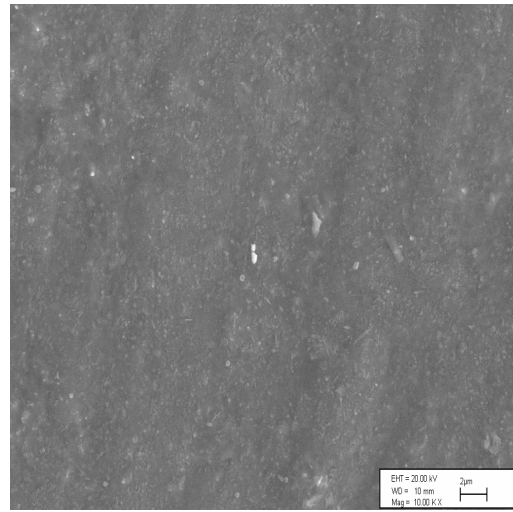
Tablo 4.10: NiFeCu/Cu numunelerin XRD analizi verileri

Numune	HNC142 125(3/1)	HNC92 125(3/1)	HNC143 125(3/1)	HNC144 125(3/1)	HNC145 125(3/1)	HNC108 NiFeCu alaşım	HNC107 151(3/0.3)	HNC95 100(3/2)	HNC128 98(3/2.1)	HNC130 87(3/2.7)	HNC133 167(2/1)	HNC137 71(6/1)	HNC139 (8/1)	
Çözelti	S3	S4	S5	S6	S7	S4					S4			
2θ (°)	(111)	44.695	44.660	44.599	44.620	44.584	44.623	44.679	44.662	43.306	43.921	43.460	44.641	44.362
	(200)	51.199	50.900	50.797	51.004	50.700	51.878	51.358	50.681	50.620	50.699	50.719	51.098	51.480
	(220)	74.960	74.802	74.499	74.681	74.382	76.342	75.560	74.400	74.360	74.378	74.500	75.33	75.642
	(311)	91.160	90.903	90.897	90.965	90.379	92.993	91.760	90.535	90.014	90.181	90.261	91.163	92.280
Kristal Yapı	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm)	0.35990	0.36044	0.36206	0.36045	0.36249	0.35251	0.35720	0.36199	0.36117	0.36199	0.36052	0.35914	0.35421	
Şiddet	I₍₁₁₁₎	0.44	0.46	1.02	0.43	1.11	0.80	0.78	0.31	0.32	0.39	0.13	0.33	0.18
	I₍₂₀₀₎	0.70	0.51	0.36	0.66	0.39	0.51	0.56	0.29	0.30	0.37	0.58	0.58	0.67
	I₍₂₂₀₎	2.39	2.61	1.60	2.30	1.96	2.58	2.26	2.83	2.91	2.67	2.80	260	2.76
	I₍₃₁₁₎	0.45	0.42	0.40	0.59	0.47	0.15	0.43	0.28	0.46	0.56	0.47	0.49	0.44
Yönelim	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]

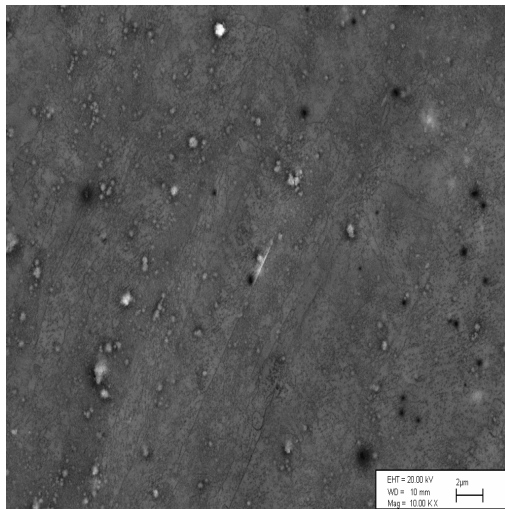
NiFeCu/Cu süerörgülerin yüzey morfolojisi SEM ile 10.000X büyütme oranı kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.41 'da Fe konsantrasyonu farklı çözeltilerden üretilen filmlerin SEM ile elde edilen yüzey resimleri verilmiştir. Görüntülerden filmlerin homojen ve düz yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. 0.0036M Fe içeren çözeltiden büyütülen filmin yüzeyinde diğer filmlerden farklı olarak kusurlu ve homojen olmayan alanlar görülmektedir. Bu noktaların üzerinden alınan EDX ölçümleri sonucunda bunların boşluk ya da oksitli bölgeler olduğu görülmüştür.



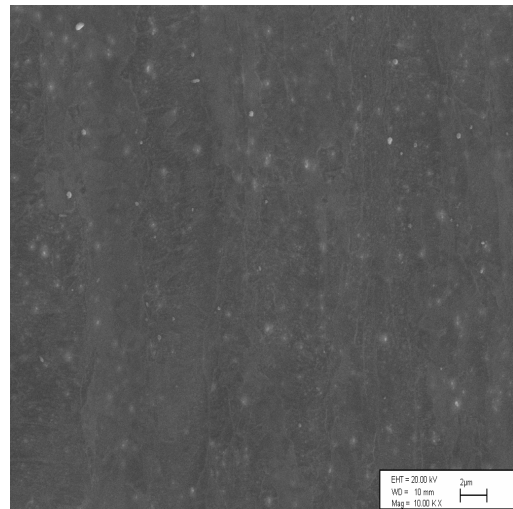
(a) (0.00036 M Fe)



(b) (0.0018 M Fe)

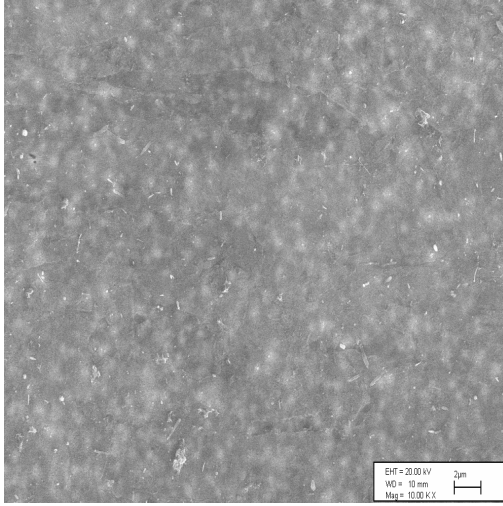


(c) (0.0036 M Fe)

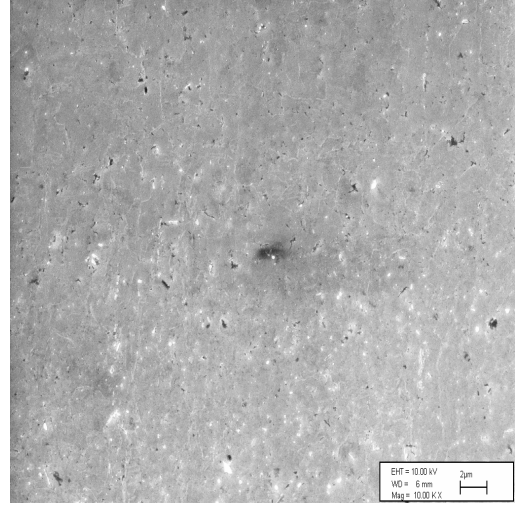


(d) (0.0054 M Fe)

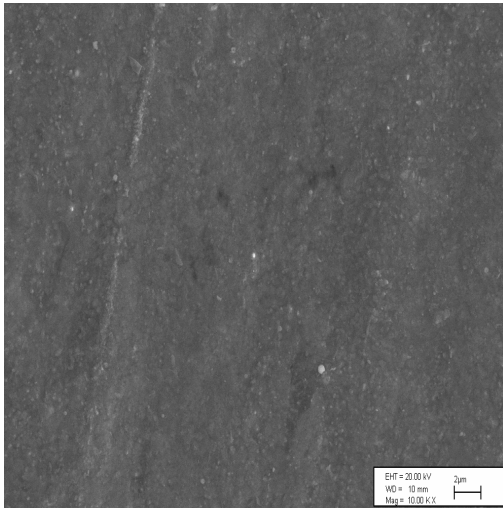
Şekil 4.41: Fe konsantrasyonu değişken olan çözeltilerinden üretilen 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süerörgülerin SEM görüntüleri



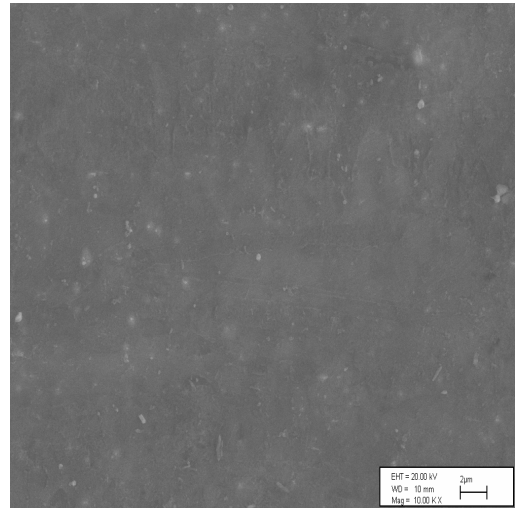
(a) [Ni-Fe-Cu alaşım]



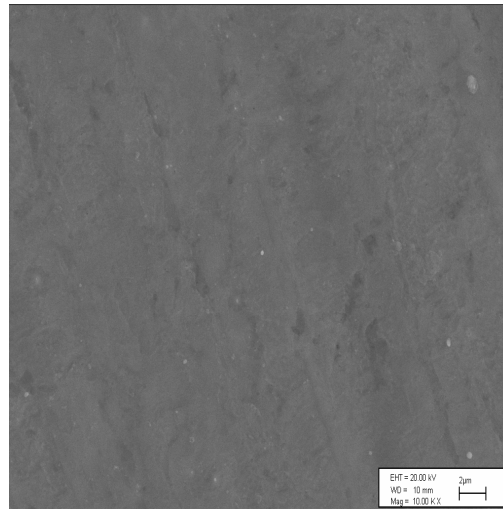
(b) 151[NiFe(3nm)/Cu(0.3nm)]



(c) 100[NiFe(3nm)/Cu(2nm)]



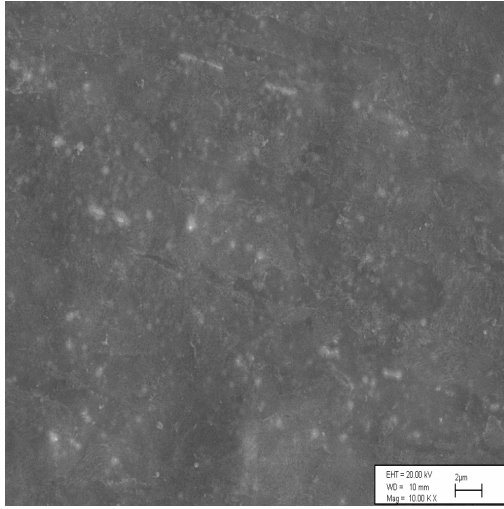
(d) 98[NiFe(3nm)/Cu(2.1nm)]



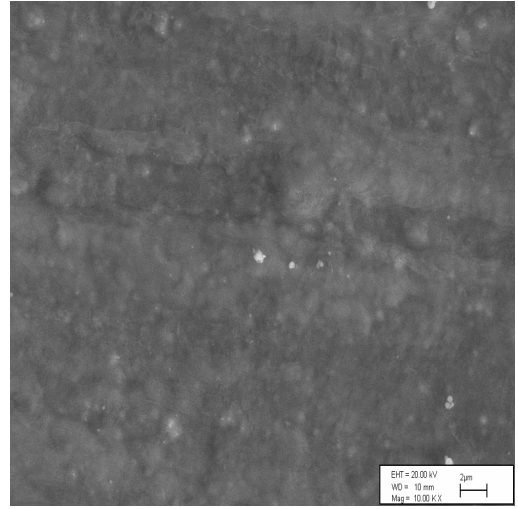
(e) 87 [(NiFe(3nm)/Cu(2.7nm))]

Şekil 4.42: Toplam kalınlıkları ve NiFe tabaka kalınlıkları aynı, fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin yüzey görüntüleri.

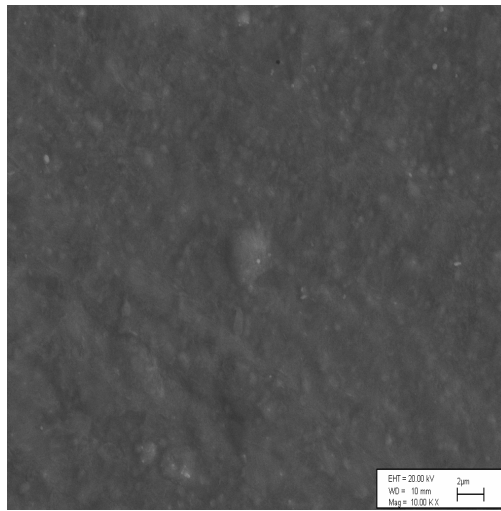
Şekil 4.42 'de Cu tabaka kalınlığı değişkenine göre incelenen numunelerde Cu kalınlığının küçük olduğunda daha pürüzlü yüzeyler oluşurken, büyük Cu tabaka kalınlıklarında daha düz ve homojen yüzey görölmektedir. Şekil 4.43'de Ni tabaka kalınlığı değişkenine göre incelenen numunelerde de Ni kalınlığı büyüdükçe tane yapıları büyük yüzeyler görölmektedir. Film bileşimindeki Cu oranı fazla olan numuneler daha homojen bir yüzey görüntüsü vermektedir.



(a) 167[NiFe(2nm)/Cu(1nm)]



(b) 71[NiFe(6nm)/Cu(1nm)]



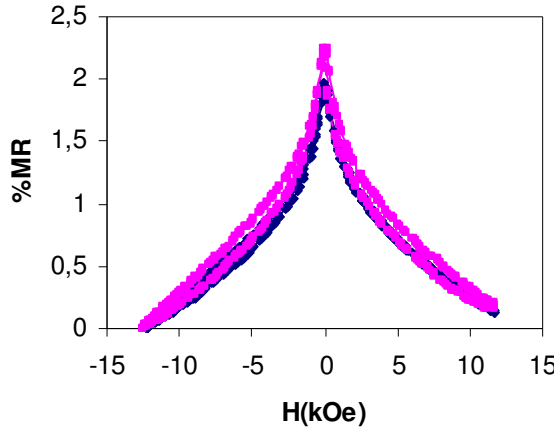
(c) 56[NiFe(8nm)/Cu(1nm)]

Şekil 4.43: Toplam kalınlıkları ve Cu tabaka kalınlıkları aynı, fakat NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin yüzey görüntüleri

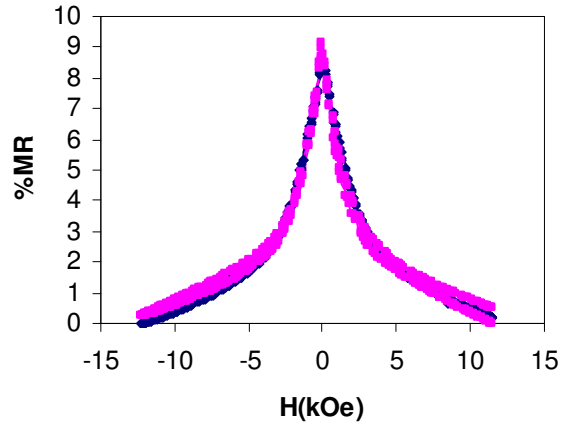
4.3.4 Magnetorezistans Ölçümleri

Fe konsantrasyonu farklı çözeltilerden büyütülen NiFeCu/Cu numunelerin MR eğrileri şekil 4.44 'te verilmiştir. Fe konsantrasyonunun düşük olduğu çözeltiden (0.00036 M) büyütülen NiFeCu/Cu süperörgünün GMR değeri % 2 civarında bulundu. Ancak çözeltideki Fe konsantrasyonu arttırıldığında (0.0018M ve 0.0054M olan çözeltilerde) GMR artarak % 10-12 gibi bir değere çıktığı görüldü. Ancak 0.0036 M Fe içeren çözeltiden üretilen filmin GMR değeri (% 2.3) düşük çıkmıştır. Depozisyon yapılırken çözeltideki demirin oksitlenerek dibe çökmüş olabileceği ve bu nedenle filmdeki Fe miktarının azalarak GMR değerinin düşmesine sebep olabileceği düşünülmektedir. Fe konsantrasyonu daha fazla arttırıldığında (0.0072) ise filmin GMR değeri küçülmüştür. EDX sonuçlarına göre bu filmin içerdiği Fe miktarı da düşüktür. Çözeltideki Fe konsantrasyonunun yüksek olmasına rağmen filmdeki Fe oranının diğer filmlerden düşük olması ve GMR değerinin de düşmesi, depozisyon sırasında çözeltideki Fe 'in dibe çökme yapmış olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

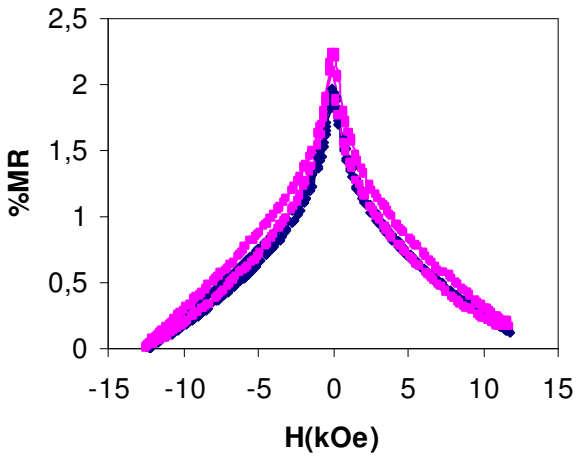
Şekil 4.45 'te NiFe tabakanın kalınlığı ve toplam kalınlığı aynı fakat Cu tabaka kalınlığı farklı olan NiFeCu/Cu süperörgülerin MR grafikleri verilmiştir. Ni-Fe-Cu tek katmanlı filmin MR grafiğinden AMR etki gösterdiği görülmektedir. Cu tabaka kalınlığının 2 nm olduğu filmde AMR etki göstermektedir. Cu kalınlığı 3nm iken de kısmen bir AMR etki vardır. Küçük Cu tabaka kalınlıklarında AMR'nin baskın olması hacim bağımlı saçılmanın olmasından kaynaklanabilir [33]. Tabakalar birbirinden keskin olarak ayrılmadığı ve tabakalar arası karışım fazla olduğu için hacim bağımlı saçılma oluşabilir. Cu tabaka kalınlığının artmasıyla şekil 4.46 'da görüldüğü gibi GMR değeri artmakta, $t_{Cu}=1$ nm iken %10 'a ulaşarak pik yapmakta ve 1 nm 'nin üzerine çıkıldığında tekrar azalarak düşmektedir. Attenbough ve ark tarafından yapılan araştırmada NiFeCu/Cu süperörgülerde %1.4 GMR elde edilmiştir. Püskürtme tekniği ile Mtalsi ve ark. tarafından yapılan NiFeCu/Cu yapılar da %17 GMR değerlerine çıkılmıştır. Bu çalışmada bulunan % 10 GMR değeri elektrodepozisyon tekniği için oldukça yüksek bir değerdir ve diğer tekniklerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir [14,16,92]



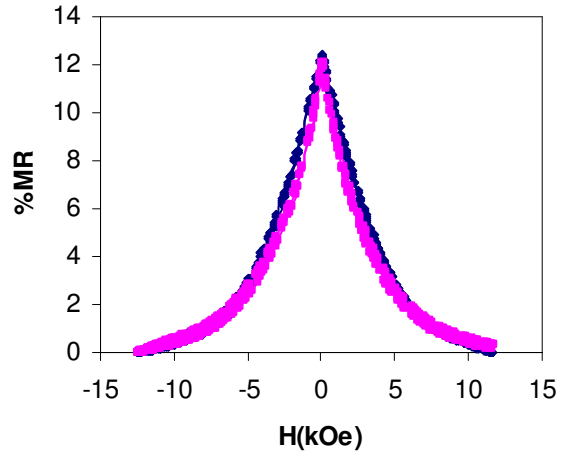
(a) (0.00036 M Fe)



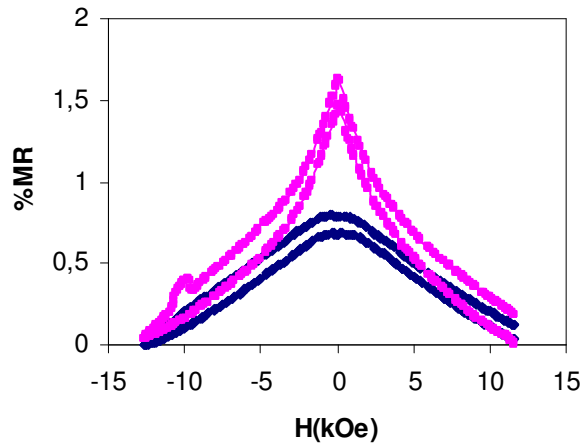
(b) (0.0018 M Fe)



(c) (0.0036 M Fe)

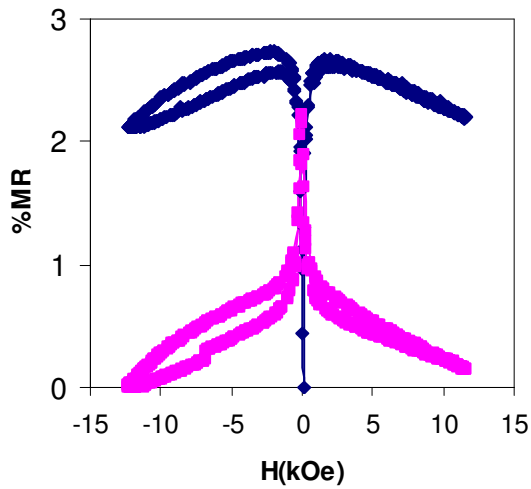


(d) (0.0054 M Fe)

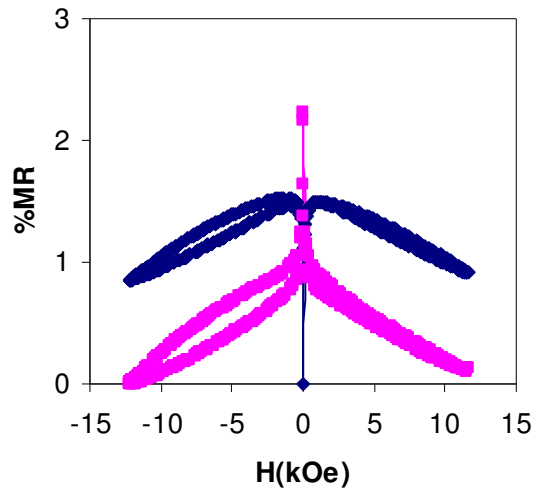


(e) (0.0072 M Fe)

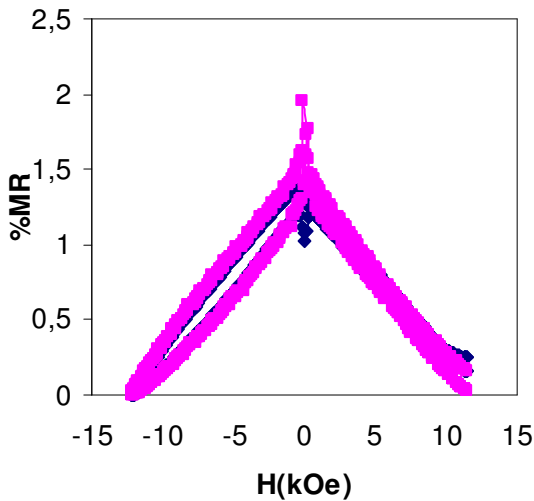
Şekil 4.44: Toplam kalınlıkları ve tabaka kalınlıkları aynı 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] ancak Fe konsantrasyonu değişken (a) S3 (0.00036 M Fe) (b) S4 (0.0018 M Fe) (c) S5 (0.0036 M Fe) (d) S6 (0.0054 M Fe) (e) S7 (0.0072 M Fe) olan çözeltilerinden üretilen süperörgülerin MR eğrileri



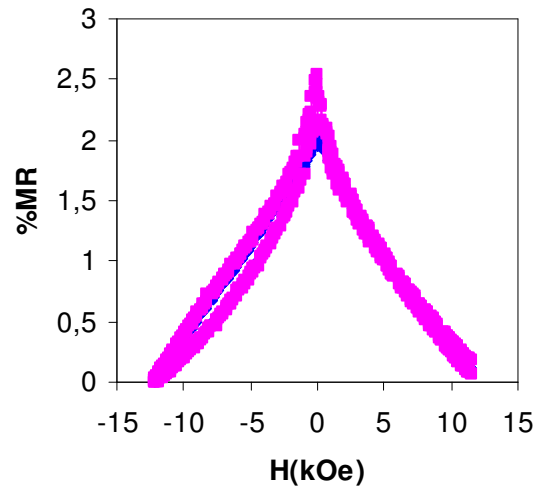
(a) [Ni-Fe-Cu alaşım]



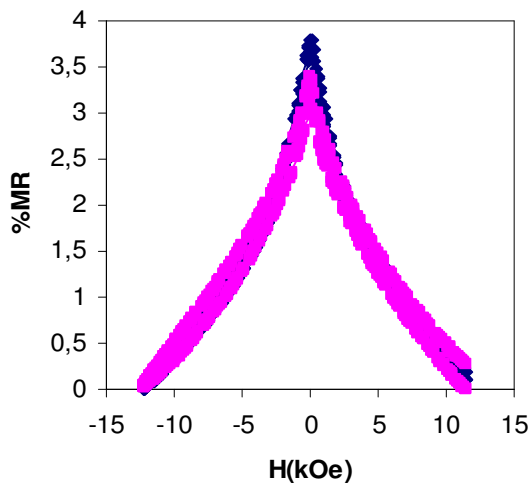
(b) 156[NiFe(3nm)/Cu(0.2nm)]



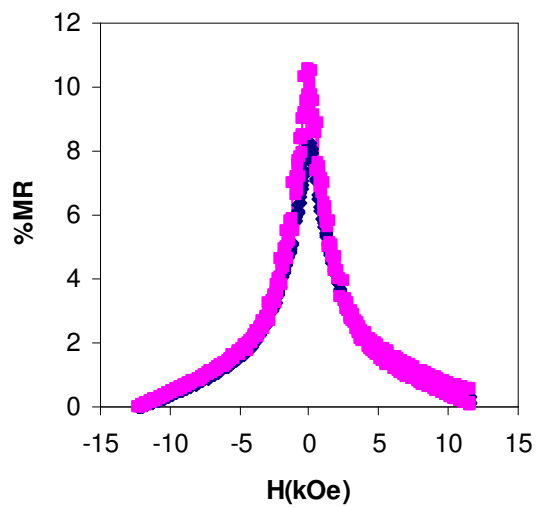
(c) 151[NiFe(3nm)/Cu(0.3nm)]



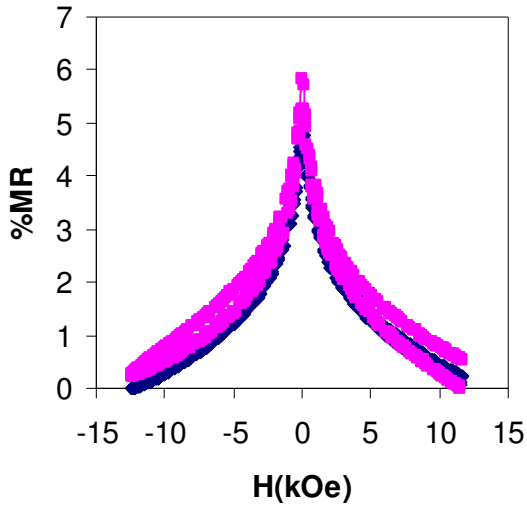
(d) 143 [NiFe(3nm)/Cu(0.5nm)]



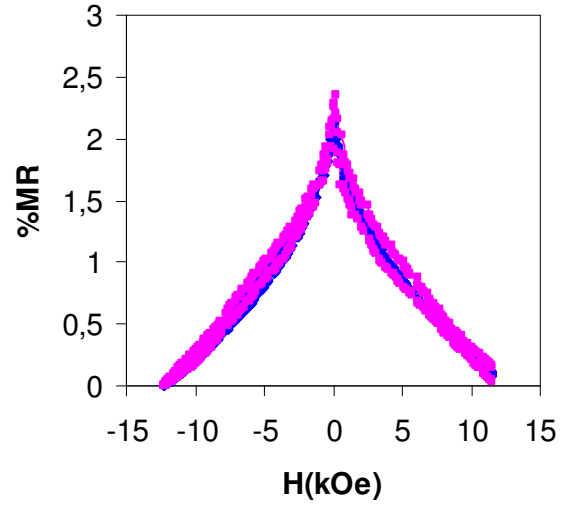
(e) 135[NiFe(3nm)/Cu(0.7nm)]



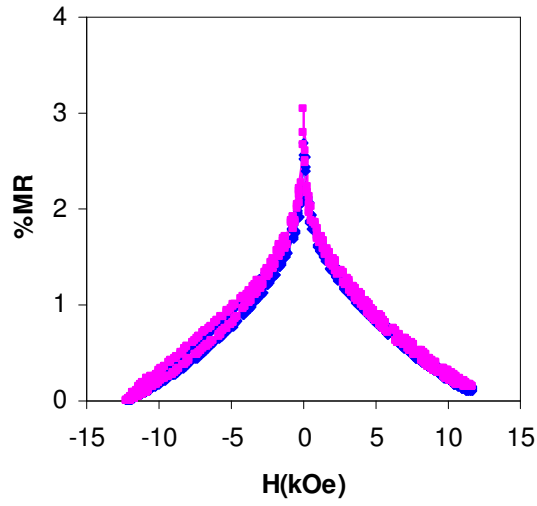
(f) 122[NiFe(3nm)/Cu(1.1)]



(g) 106[NiFe(3nm)/Cu(1.7nm)]

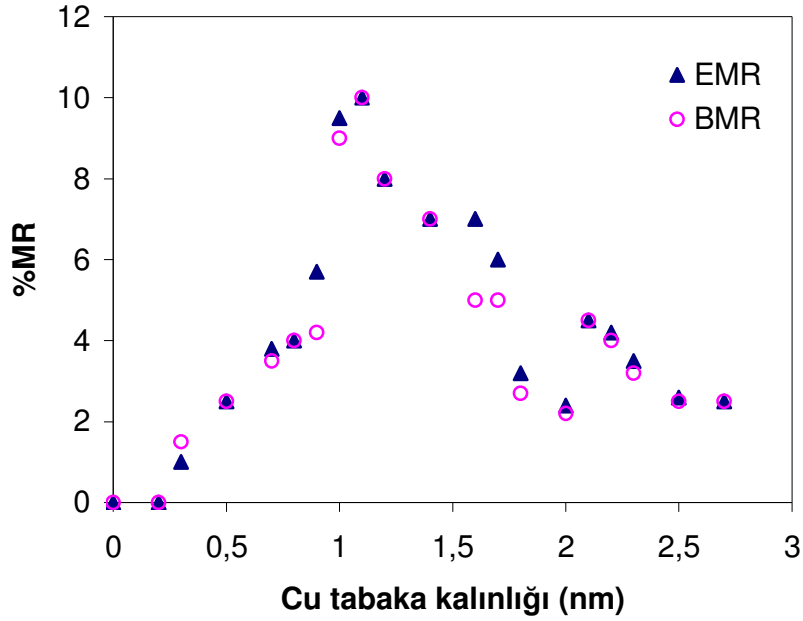


(h) 100[NiFe(3nm)/Cu(2)]



(i) 88[NiFe(3nm)/Cu(2.7)]

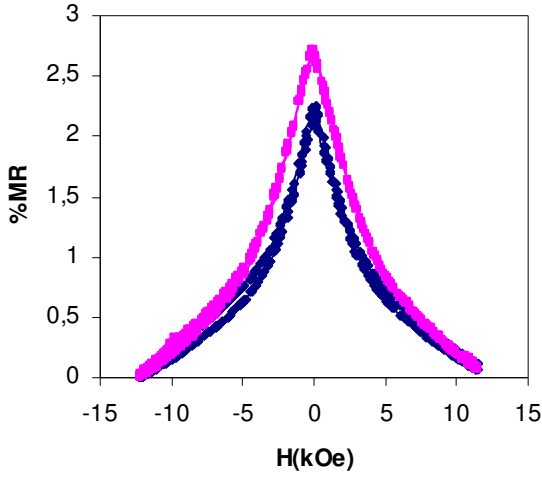
Şekil 4.45: Toplam kalınlığı aynı olan ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilen NiFeCu/Cu filmlerin MR grafikleri



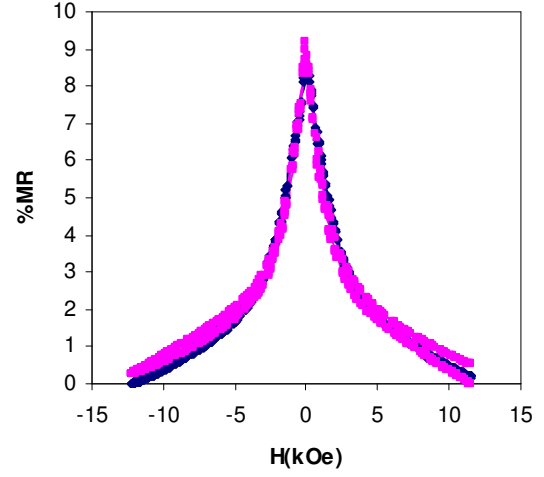
Şekil 4.46: NiFeCu/Cu katmanlı filmlerde Cu tabaka kalınlığı ile % MR değişimi

Şekil 4.47 'te Cu tabakanın kalınlığı ve toplam kalınlığı aynı fakat NiFeCu tabaka kalınlığı farklı olan NiFeCu/Cu süperörgülerin MR grafikleri verilmiştir. Grafiklerden NiFeCu tabaka kalınlığı 5 nm olduğunda kısmen AMR katkının olduğu görülmekte. NiFe tabaka kalınlığı daha da arttırıldığında AMR etkininde giderek arttığı görülmektedir. Şekil 4.48 'deki NiFe tabaka kalınlığı ile % MR değişimi incelendiğinde NiFe tabaka kalınlığı artışıyla EMR ve BMR 'nin de artarak 3 nm 'de kalınlıkta pik değeri olan % 10 değerine ulaştığı ve bu kalınlığı üzerine çıkıldığında ise giderek azaldığı görülür. NiFe kalınlığı fazla arttığında hacim bağımlı saçılma etkisi artmaktadır. Buda AMR katkının artması demektir. MR eğrileri incelenirse NiFe tabaka kalınlığının artmasıyla MR değişiminin daha küçük alanlarda meydana geldiği ve eğrilerin daha dar ve dik olduğu görülür.

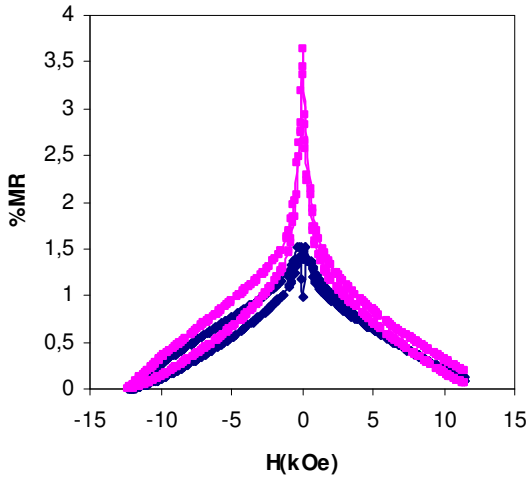
Bugüne kadar elektrodepozit edilen NiFeCu/Cu süperörgüler için literatürde elde edilen GMR değerleri % 1.5 civarında bulunmuştur. Bu çalışmada NiFeCu/Cu süperörgülerde % 10 gibi oldukça yüksek GMR değerleri elde edilmiştir.



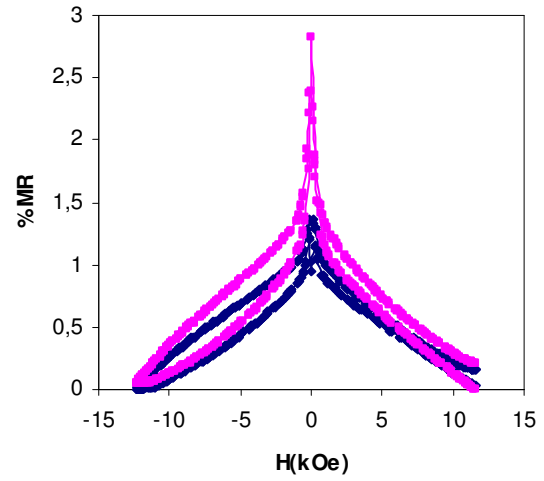
(a) 167[NiFe(2nm)/Cu(1nm)]



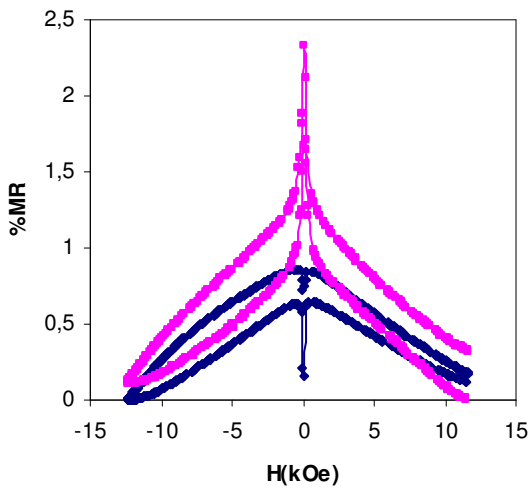
(b) 125[NiFe(3nm)/Cu(1nm)]



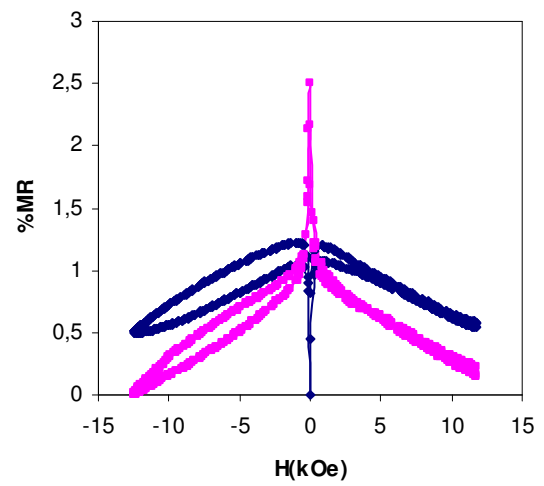
(c) 83[NiFe(5nm)/Cu(1nm)]



(d) 71[NiFe(6nm)/Cu(1nm)]

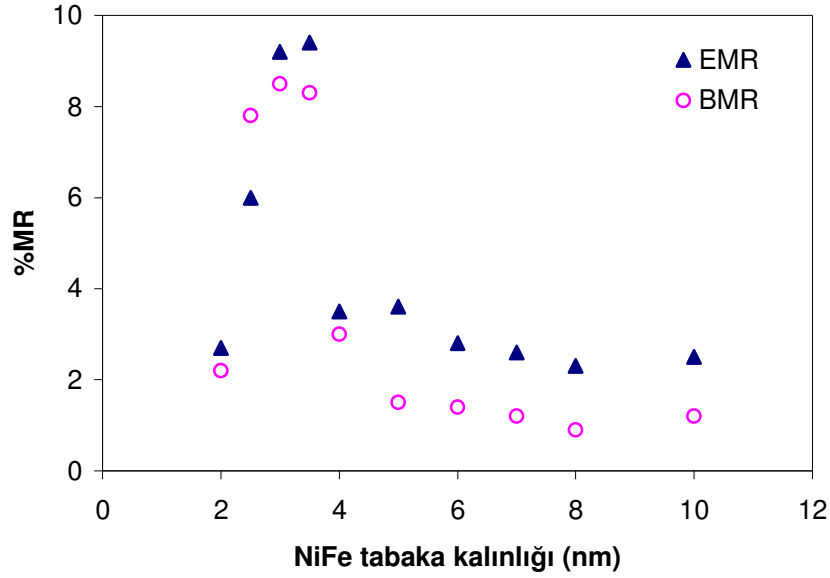


(e) 56[NiFe(8nm)/Cu(1nm)]



(f) 45[NiFe(10nm)/Cu(1nm)]

Şekil 4.47: NiFe tabaka kalınlıkları değiştirilerek büyütülen NiFeCu/Cu filmlerin MR grafikleri



Şekil 4.48: NiFeCu/Cu katmanlı filmlerde NiFe tabaka kalınlığı ile % MR değişimi

4.3.5 Manyetik Analiz

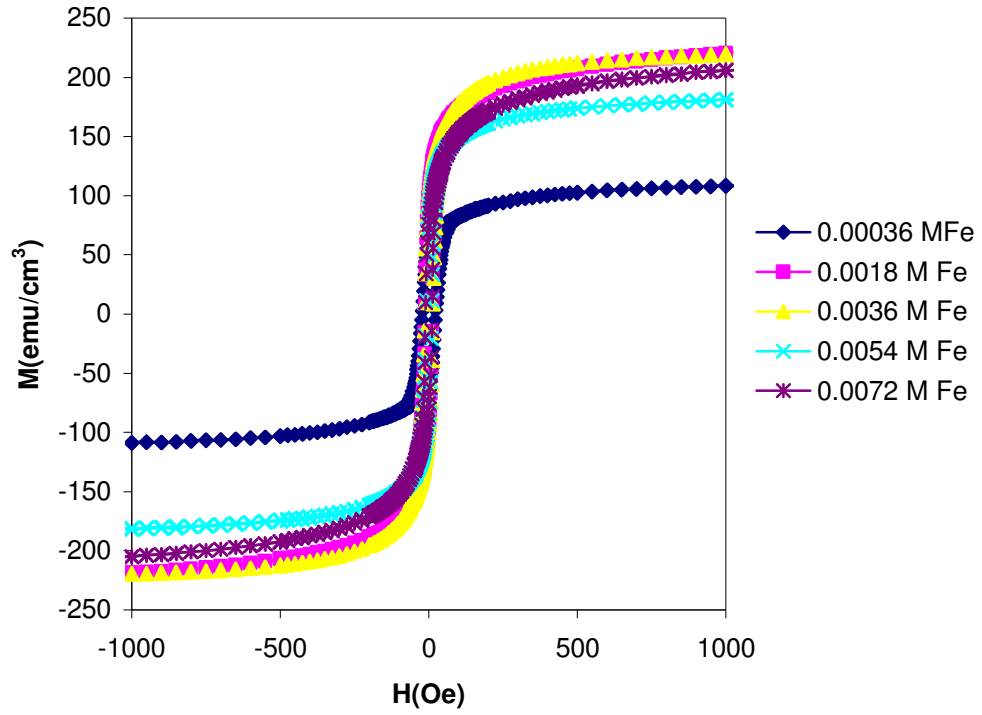
NiFeCu/Cu filmlerin manyetik ölçümleri, VSM ile ± 20 kOe 'lik manyetik alan film düzlemine hem paralel hem de dik uygulanarak yapıldı. NiFeCu/Cu süperörgülerin VSM ölçümlerinde manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığı durumda elde edilen doyum manyetizasyonu, kuarsivite alanı ve M_r/M_s değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir. Ni-Fe-Cu tek katmanlı filmin M_s değeri Ni-Cu tek katmanlı filmin M_s değerinden daha büyüktür. Fe 'in manyetizasyonu Ni 'den daha büyük olduğu için ve Ni-Fe-Cu alaşımın az miktarda Fe içermesi bu artışın sebebi olabilir.

Farklı Fe konsantrasyonuna sahip filmlerin Şekil 4.49'da verilen manyetizasyonları incelendiğinde, çok az miktarda 0.00036M Fe içeren çözülden büyütülen filmin M_s değerinin diğer çözümlerden üretilen numunelerden küçük olduğu görülmektedir. Diğer Fe konsantrasyonlarında büyütülen numunelerin M_s değerleri birbirine yakındır. Şekil 4.50 toplam kalınlığı ve NiFe tabaka kalınlığı aynı ancak Cu tabaka kalınlığı değişken olan süperörgülerin histerisis eğrilerini göstermektedir. Şekilden, Cu tabaka kalınlığı 1 nm oluncaya kadar M_s 'nin arttığı

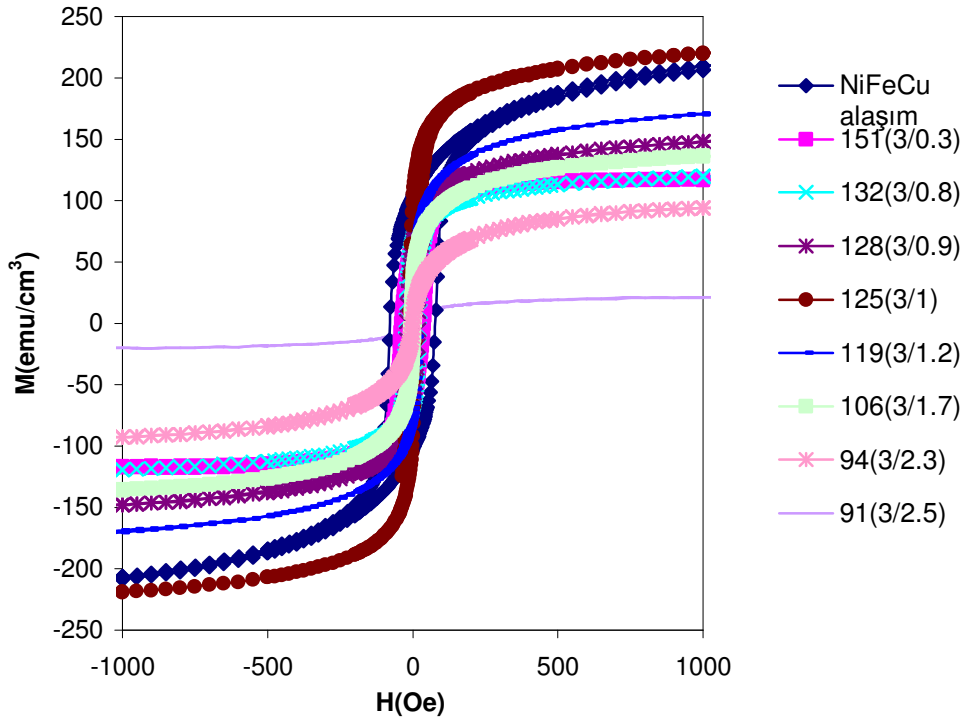
ancak 1 nm üzerine çıkıldıkça azaldığı görülmektedir. Cu tabaka kalınlığı ile M_s değerindeki artış ve azalışın, filmin içeriğindeki Cu miktarının azalırken diğer yandan Ni-Fe miktarının artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte Tablo 4.9 'a göre ferromanyetik tabakalardaki Cu miktarı da, Cu tabakası kalınlaştıkça artmakta idi. Kalıcı manyetizasyonun doyum manyetizasyonuna oranı (M_r/M_s) ise Cu kalınlığının artmasıyla bir azalma göstermektedir. Toplam kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı aynı, NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiCu/Cu süperörgülerin Şekil 4.51 'de verilen histeresis eğrileri incelendiğinde NiFe tabaka kalınlığı arttıkça M_s değerinin arttığı görülmektedir. Bu ferromanyetik tabakadaki nikel miktarının Cu miktarına olan oranının artmasına atfedilebilir. Şekil 4.52 'de manyetik alan film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlarda NiFeCu/Cu süperörgünün histeresis eğrileri verilmektedir. Manyetik alana dik alınan ölçümler sonucunda da NiFe/Cu süperörgülerinde kolay eksenlerinin film düzlemine paralel olduğu görülmüştür.

Tablo 4.11 :NiFe ve Cu tabaka değiştirilerek büyütülen NiFeCu/Cu filmlerin manyetik ölçüm sonuçları

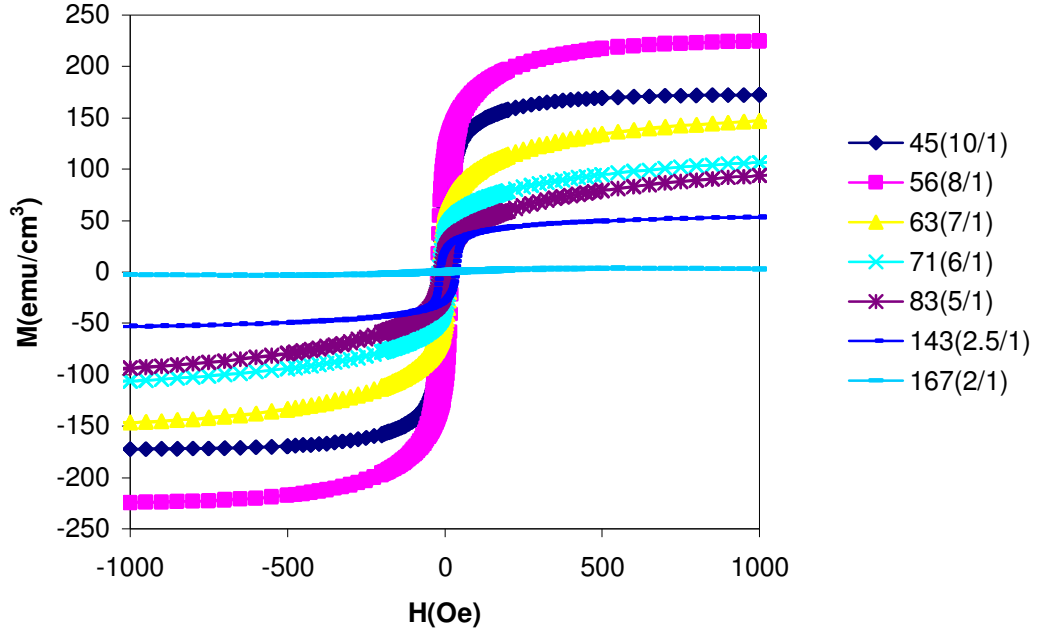
Nominal kalınlık N[NiFe(Å)/ Cu(Å)]	Çözeltideki Fe (M)	M_s (emu/cm ³)	M_r/M_s	H_c (Oe)
Alaşım	0.0018	220	0.47	77
125(3/1)	0.00036	110	0.53	23
125(3/1)	0.0018	229	0.43	11
125(3/1)	0.0036	222	0.47	15
125(3/1)	0.0054	215	0.48	9
125(3/1)	0.0072	185	0.35	10
151(3/0.3)	0.0018	117	0.55	38
132(3/0.8)		124	0.61	24
128(3/0.9)		157	0.42	20
125(3/1)		229	0.43	11
119(3/1.2)		181	0.38	13
106(3/1.7)		152	0.25	8
94(3/2.3)		98	0.08	4
91(3/2.5)		24	0.11	2
167(2/1)		0.0018	49	0.02
143(2.5/1)	55		0.46	2.5
83(5/1)	106		0.20	14
71(6/1)	115		0.34	19
63(7/1)	152		0.39	20
56(8/1)	173		0.53	24
45(10/1)	225		0.54	17



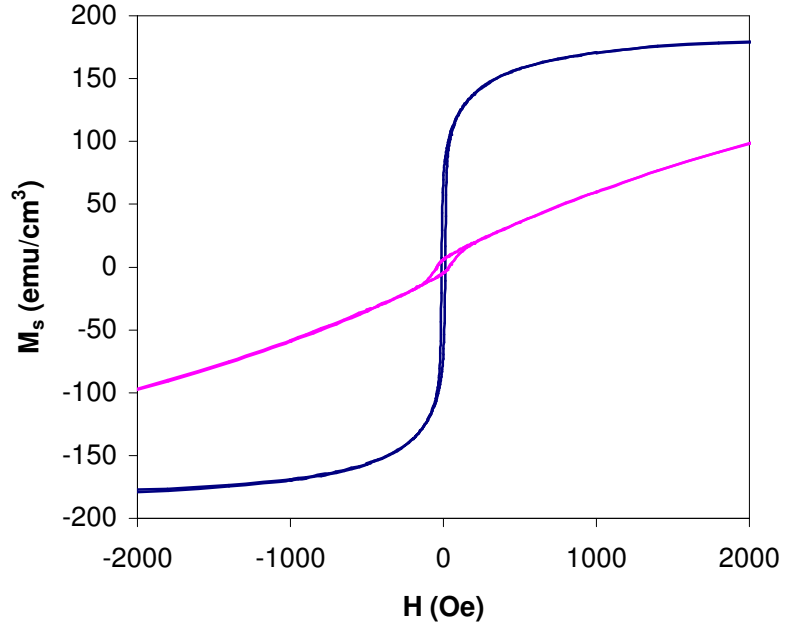
Şekil 4.49: Fe konsantrasyonu değişken olan çözeltilerden üretilen 125[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri



Şekil 4.50: Toplam kalınlıkları ve NiFe tabaka kalınlıkları aynı, fakat Cu tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri



Şekil 4.51: Toplam kalınlıkları ve Cu tabaka kalınlıkları aynı, fakat NiFe tabaka kalınlığı değişken olan NiFeCu/Cu süperörgülerin film düzlemine paralel ölçülen histerisis eğrileri



Şekil 4.52 : 119[NiFeCu(3nm)/Cu(1nm)] nominal kalınlıklı süperörgünün manyetik alan film düzlemine paralel ve dik alınan manyetik ölçüm sonuçları

5. SONUÇ

Yüksek hassasiyete sahip magnetorezistans (MR) özellik gösteren malzemeler teknolojiadaki uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır. Anizotropik magnetorezistans (AMR) ve giant magnetorezistans (GMR) özellik gösteren ferromanyetik nanoyapılı malzemeler endüstride manyetik kayıt elemanları ve manyetik sensörler olarak kullanılmaktadır. Bu tür yapılar elektrodepozisyon tekniği ile diğer tekniklere kıyasla daha kolay ve ekonomik bir şekilde hazırlanabilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada AMR özellik gösteren Ni-Fe tek katmanlı filmler ile GMR özellik gösteren NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu süperörgüler, farklı depozisyon şartları altında elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülmüş ve bu yapıların özellikleri incelenmiştir.

Ni-Fe tek katmanlı, NiCu/Cu ve NiFeCu/Cu çok katmanlı yapılar büyütülmeden önce bu yapıları depozit etmek için kullanılacak olan çözeltiler döngüsel voltammetri tekniği (CV) ile karakterize edildi ve filmlerin depozisyon potansiyelleri belirlendi. Filmlerin büyüme süreçleri, depozisyon esnasında kaydedilen akım-zaman eğrileri ile incelenmiştir. Filmlerin elementel analizi Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi (EDX) ile yapılmıştır. Bunun yanında Ni-Fe alaşımların elementel analizi alternatif olarak indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresiyle de (ICP-AES) yapılmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonunda, kristal yapı analizi için X-ışını difraksiyonu (XRD), yüzey morfolojileri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Magnetorezistans ölçümleri ± 12 kOe arasında değişen manyetik alanlarda Van der Pauw metodu kullanılarak, oda sıcaklığında alınmıştır. Manyetik ölçümler titreşimli numune magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır.

Çözelti pH 'ı, depozisyon potansiyeli ve film kalınlığı parametrelerine göre incelenen Ni-Fe alaşım filmler Ti alttabaka üzerine büyütülmüştür. Ni-Fe tek katmanlı filmleri büyütme için hazırlanan çözeltinin CV eğrisinden filmlerin

depozisyon potansiyeli -1.5 V olarak belirlenmiştir. Ni-Fe alaşımların akım-zaman geçiş eğrileri, depozisyon süreçlerinin kararlı bir akımda gerçekleştiğini göstermektedir. Depozisyon potansiyeli arttıkça akımda artmaktadır. Çözelti pH 'ı ve film kalınlığı ile akım değerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu durum filmlerin sabit akımla düzgün şekilde büyüdüğüne işaret eder. Elementel analiz sonuçlarına göre çözelti pH 'ı azaldıkça filmin Ni içeriği azalırken Fe içeriği artmaktadır. Depozisyon potansiyeli arttığında ise Ni içeriği artarken Fe içeriği azalmaktadır. Filmlerin bileşimindeki bu değişimlerin nedeni hidrojen çıkışının da depozisyona eşlik etmesi olabilir. Film kalınlığının değişmesi, filmin bileşimini değiştirmemektedir. Bütün Ni-Fe alaşımların XRD spektrumlarında fcc yapının karakteristik pikleri olan (111), (200), (220) ve (311) pikleri görülmektedir. XRD spektrumundan hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabiti değerleri literatürle uyumludur. XRD spektrumlarında bcc yapıda olan Fe 'e ait yansımaların dedekte edilememesi literatürde gözlemlendiği gibi filmdeki düşük Fe oranından kaynaklanabilir. Bununla birlikte Ni-Fe alaşımlar için bulunan örgü sabitlerini Ni 'in örgü sabitine yakın olmasının nedeni, elementel analiz sonuçları ile uyumlu olacak şekilde filmlerdeki Ni miktarının daha fazla olması olabilir. SEM analizi Ni-Fe filmlerin homojen ve benzer yüzeylere sahip olduğunu göstermektedir. MR ölçümleri sonucunda farklı parametrelere göre hazırlanan tüm Ni-Fe alaşımların AMR özelliğe sahip olduğu gözlemlendi. Çözelti pH 'ı düştüğünde AMR değeri azalmaktadır. Filmlerin MR değerleri depozisyon potansiyeli ve kalınlıktan fazla etkilenmemektedir. Elde edilen AMR değerleri % 3-4 civarındadır. Manyetik ölçüm sonuçlarına göre bütün filmlerin doyum manyetizasyonu Ni ve Fe 'in doyum manyetizasyonu arasında bulunmuştur. Çözelti pH 'ı düştüğünde doyum manyetizasyonu artmaktadır. Bu da çözelti pH 'ının düşmesiyle filmdeki Fe miktarının artmasından kaynaklanabilir. Çünkü Fe 'nin M_s değeri Ni 'den daha büyüktür. M_s depozisyon potansiyelinin artmasıyla azalan bir şekilde değişmektedir. Film kalınlığı arttığında ferromanyetik madde miktarının artmasıyla manyetizasyonda artmaktadır. Filmlerin H_c değerleri 4 Oe civarındadır. Bu da filmlerin yumuşak manyetik madde olduğuna işaret eder. VSM ölçümlerinde manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulanması ile elde edilen histeresis eğrilerine göre filmlerin kolay eksen manyetizasyonu film yüzeyine paraleldir.

NiCu/Cu çok katmanlı filmler polikristal bakır alttabaka üzerine, Ni ve Cu iyonlarını içeren ve pH değeri 2.5 olan bir çözeltilen depozit edildi. Çözeltinin CV eğrisinden yararlanarak NiCu ve Cu tabakaların depozisyon potansiyelleri sırasıyla -1.8 V ve -0.3 V olarak tayin edildi. NiCu/Csüperörgülerde ferromanyetik ve ferromanyetik olmayan tabaka kalınlığındaki değişimin film özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu nedenle NiCu tabaka kalınlığı 3nm 'de sabit tutularak Cu tabaka kalınlığı 0.3 nm'den 2.7 nm 'ye kadar değiştirilerek bir seri film büyütülmüştür. Daha sonra Cu tabaka kalınlığı 1 nm 'de sabit tutularak NiCu tabaka kalınlığı 2 nm 'den 10 nm 'ye kadar değişen filmler üretilmiştir. Bütün NiCu/Cu süperörgülerin toplam kalınlığı 0.5 µm olacak şekilde tabaka sayıları ayarlanmıştır. NiCu/Cu süperörgü filmlerin akım-zaman eğrileri tabaka kalınlıklarına bağlı olarak depozisyon sürelerinin değiştiğini göstermektedir. Eğrilerde Cu depozisyonun başlangıcında görülen anodik akım kapasitif bir geçişten kaynaklanmaktadır. EDX ölçümlerine göre Cu tabaka kalınlığının artmasıyla filmlerin Cu içeriği artmaktadır. Ni tabaka kalınlığının artmasıyla da Ni içeriği artmaktadır. Ferromanyetik tabaka kalınlığı (10 nm) yüksek olan ve ferromanyetik olmayan tabaka kalınlığı (0.3 nm) düşük olan her iki filmde de ferromanyetik tabakaların içerdiği Ni ve Cu oranları, Ni-Cu alaşımın içeriğine yakındır. Ni/Cu yapıların XRD ölçümleri filmler alttabakalarından çıkarıldıktan sonra alınmıştır. Ancak filmlerin yapısal özelliklerini daha iyi anlayabilmek için Cu alttabakanın XRD deseni de incelenmiştir. Cu Alttabakanın (111) yansıması vermediği ve (110) tercihli yönelimine sahip olduğu görülmüştür. NiCu/Cu süperörgülerin XRD desenlerinde fcc yapının karakteristik (111), (200), (220) ve (311) pikleri mevcuttur. Ni/Cu numunelerin tabaka kalınlığına bakılmaksızın hepsi alttabaka ile aynı (110) yönelimini tercih etmiştir. Filmlerin örgü sabitleri Ni ve Cu 'ın örgü sabiti değerleri arasındadır. Örgü sabitleri tabaka kalınlıklarına dolayısıyla film içeriğine bağlı olarak Ni ya da Cu 'ın örgü sabitine yaklaşmaktadır. SEM analizlerine göre NiCu/Cu filmler homojen ve düz yüzeylere sahiptir. MR ölçümlerinde Ni-Cu alaşım film AMR özelliğe sahip olurken, NiCu/Cu süperörgü filmlerin ise GMR özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir. NiCu/Cu süperörgülerin GMR değerleri Ni ve Cu tabaka kalınlıklarına bağlı olarak değişmektedir. Ni tabaka kalınlığının 3 nm sabit tutulduğu numunelerde, 0.8 nm'den daha küçük Cu tabaka kalınlıklarına sahip süperörgülerde AMR gözlenirken, bu değer üzerindeki Cu tabakaları için GMR etki daha baskın rol oynamaktadır. Cu

tabaka kalınlığı 1 nm civarında olduğunda ise GMR değeri yükselmektedir. Bunun yanında Cu tabaka kalınlığının 1 nm'de sabit tutulduğu numunelerde 5 nm'den daha kalın Ni tabakaları için AMR etki giderek artmakta ve GMR daha küçük değerlere doğru eğilim göstermektedir. NiCu/Cu süperörgülerin GMR değerleri literatürdeki gözlemlendiği gibi küçük ve % 1.5 civarındadır. Manyetik analiz sonuçlarına göre Ni tabaka kalınlığının sabit olduğu filmlerde Cu tabaka kalınlığı arttığında doyum manyetizasyonu azalması ferromanyetik tabakalardaki Ni oranının azalmasından kaynaklanabilir. Cu tabaka kalınlığının sabit olduğu filmlerde ise Ni tabaka kalınlığının artmasıyla M_s ve kuarsivite alanı da artmaktadır. Bu da ferromanyetik tabakalardaki Ni oranının artmasının sonucudur. Manyetik alana dik ve paralel olan ölçümlerin manyetizasyon eğrilerinin birbirine yaklaşması filmlerdeki ferromanyetik madde miktarı ile orantılıdır.

Bu çalışmada Ni/Cu filmlerde % 1.5 civarında çıkan GMR değerleri NiFe/Cu süperörgü filmlerde %10'unun üzerine çıkmıştır. NiFe/Cu süperörgüler için bulunan bu yüksek GMR değeri diğer tekniklerle büyütülen filmlerde gözlenen değerlerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir. Bugüne kadar NiFe/Cu süperörgü filmlerin diğer tekniklerle büyütülmesi üzerine araştırmalar yapılmasına rağmen elektrodepozisyon tekniği ile büyütülmesi üzerine yapılan mevcut araştırma sayısı yok denecek kadar azdır ve bu çalışmalarda bulunan GMR değerleri de % 2'nin üzerine çıkmamıştır. Bununla birlikte NiFe tabanlı süperörgüler yüksek hassasiyete sahip olması nedeniyle teknolojik uygulamalar için ilgi çekicidir. Bu nedenle bu çalışmada NiFe/Cu filmler için bulunan yüksek % 10 GMR değeri elektrodepozisyon tekniği için oldukça iyi bir adımdır.

NiFeCu/Cu süperörgü filmlerde polikristal Cu alttabaka üzerine ve NiCu/Cu filmlerde olduğu gibi aynı depoziyon potansiyellerinde büyütüldü. NiFeCu/Cu filmlerin manyetotransport ve yapısal özellikleri, çözeltideki Fe konsantrasyonuna, filmdeki NiFeCu tabaka kalınlığına ve Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak incelenmiştir. Fe konsantrasyonu değişken çözeltilerden büyütülen filmlerin MR ölçümleri sonucunda en yüksek GMR değerini 0.0018 M Fe konsantrasyonuna sahip çözelti vermektedir. Bununla birlikte çözeltideki Fe konsantrasyonunun artmasıyla GMR değeri genel olarak artmakta fakat dalgalı bir değişim göstermektedir. Bu

durum çözeltideki Fe miktarının artmasıyla demirin oksitlenerek çökmesinden kaynaklanabilir. NiFe/Cu filmlerin EDX analizi sonuçları Ni/Cu filmlerle benzer bir eğilim göstermektedir. NiFe/Cu filmlerin XRD desenleri de fcc yapıya ait yansımaları vermekte, bcc yapıya ait bir pik görülmemektedir. NiFe/Cu filmler de alttbaka ile aynı yönelimi tercih etmişlerdir. MR ölçümleri sonucunda Ni-Fe-Cu alaşım da AMR özellik göstermektedir. Ni tabaka kalınlığının sabit olduğu numunelerde, Cu tabaka kalınlığının artmasıyla GMR değeri artarak (1 nm Cu kalınlığında) % 10 olan optimum değerine ulaşarak pik yapmakta ve bu kalınlığın üzerine çıktığında azalmaktadır. Cu kalınlığının 0.3 nm' nin altında olduğu numunelerde kısmen AMR etki görülmektedir. Cu kalınlığı sabit olduğu numunelerde, NiFe kalınlığı 3 nm oluncaya kadar GMR değerinin arttığı ancak bu kalınlığın üzerine çıktığında azaldığı görüldü. Bununla birlikte kalın NiFe tabaka kalınlıklarında AMR etki giderek daha baskın bir rol oynamaya başlamaktadır. Bu durum NiFe tabaka kalınlığının artması ile spine bağımlı saçılmanın zayıflayarak bulk saçılmanın artmasından kaynaklanabilir. Manyetizasyon ölçümleri sonucunda Cu kalınlığı değişkenine göre incelenen numunelerde doyum manyetizasyonunun Cu kalınlığı 1 nm olan numuneye kadar arttığı bunun üzerindeki Cu kalınlıklarında ise azaldığı görülmektedir. M_s değerinde Cu kalınlığına bağlı olarak gözlenen bu durum GMR değerleri ile uyumludur. NiFe kalınlığı değişkenine göre büyütülen numunelerde ise NiFe kalınlığının artması ile M_s değerinin arttığı görülmüştür. NiFe/Cu filmlerin kuarsivite alanları Ni/Cu filmlerden daha küçüktür. Bunun filmlerdeki Fe katkısının varlığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, NiFe/Cu süperörgüler için bulunan GMR değerlerinin depozisyon şartlarının daha da iyileştirilerek tabaka kalitesinin artırılması ve farklı katkı maddelerinin denenmesi ile daha yüksek değerlere çekilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] White Robert L., “Giant Magnetoresistance: A Primer” *IEEE Trans. Mag.*, (1992), 28, 2482.
- [2] Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuze G., Friederich A., Chazelas J. , *Physics Rev. Lett.* (1988) 61, 2472,
- [3] Binash G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W.,*Phy.Rev.B*, (1989), 39 ,4828
- [4] Tsymbal E.Y.,Pettifor D.G., “Perspectives of Giant Magnetoresistance”, *Solid State Physics*, Edited by H. Ehrenreich, F. Spaepen, Academic Press, (2001), 56, 113-237
- [5] Barthelemy A, Fert A, Contour J-P, Bowen M, Cros V, De Teresa JM, Hamzic A, Faini JC, George JM, Grollier J, Montaigne F, Pilloux F, Petroff F, Vouille C, *J. Magn. Magn. Mater.*, (2002), 68, 242
- [6] Alper M., M. Sc., “ Electrodeposited Magnetic Superlattices ” H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, (1995)
- [7] Alper M, Attenborough K, Hart R, Lane SJ, Lashmore DS, Younes C, Schwarzacher W, *Appl. Phys. Lett.*, (1993a) 63, 2144
- [8] Schwarzacher W., Lashmore D.S., Giant magnetoresistance in electrodeposited films, *IEEE Trans. Magn.*, (1996), 32, 3133
- [9] Evans PR, Yi G, Schwarzacher W, *Appl. Phys. Lett.*, (2000), 76, 481
- [10] Schlesinger M., Pauvonic M., Modern Electroplating (Fourth Edition), JohnWiley & Sons, New York, (2000)
- [11] Bakonyi I, Toth J, Goualou L, Becsei T, Toth-Kadar E, Schwarzacher W, Nabyouni G, *J. Electrochem. Soc.*, (2002), 149, 195
- [12] Alper M, Schwarzacher W, Lane SJ, *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144, 2346
- [13] Huang Q., Young D.P., Podlaha E.J, *J.Appl.Phys.*, (2003), 93, 1864
- [14] Attenborough K., Hart R., Lane S.J, Alper M. and Schwarzacher W.S.: *J.,Magn. Magn. Mater.*, (1995), 148, 335
- [15] Ene C. B., Schmitz G., Kirchheim R., Hütten A.,*Acta Materialia*, (2005), 53 3383
- [16] Chassaing E., Nallet P, Trichet M.F., *J. Electrochem. Soc.*, (1996), 143, 98

- [17] Barnas J., Fuss A., Camley R.E., Grünberg P., Zinn W. ,*Phy.Rev.B* (1990), 42, 8110
- [18] Chaiken A., Lubitz B.,Krebs J.J.,Prinz G.A.Harford M.Z. *Apply. Phys. Let.*, (1991), 59,240
- [19] Diény B.,Speriosu V.S., ParkinS.P.,Gurney B.A., Wilhoit D.R. Mauri D., *Phy.Rew B*, (1991), 43, 1297
- [20] Carlierz D., Terrier C, Arm C. and Ansermet J.-Ph “Preparation and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanostructures Grown by Electrodeposition” *Electrochem. and Solid-State Letters*, (2005), 8, 43
- [21] Zhu Y.F., Di G.Q. Magnetostriction and magnetoresistance in nanocontacts, *J. Magn. Magn. Mat.* , (2005), 32,
- [22] Schwarzacher W., Attenborough K., Michel A., Nabiyouni G., Meier J.P., “Electrodeposited Nanostructures”, *J. Magn. Magn. Mat.*(1997), 165, 23
- [23] <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl>
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/electroplating>
- [25] <http://www.odevturk.com>, Modern Galvanoteknik “Elektrolitik Yolla” Metal Kaplamacılığı
- [26] W.Schwarzacher ‘Kinetic Roughening of electrodeposited films’ Topical Review, *J. Phys. Condensed Matter* (2004), 16, 859-880
- [27] Skoog A., Holler F. J., Nieman T. A., (Çevirenler: Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H.), Principles of Instrumental Analysis (Fifth Edition), Saunders College Publishing, Florida, (1998),23
- [28] Yıldız A., Genç Ö, Bektaş S., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe üniversitesi yayınları A-64 (ikinci baskı)(1997)
- [29] Tural Hüseyin, Analitik Kimya, *Ege Ün. Fen Fak. Yayınları*, (1992), 140
- [30] Atkins P. W., Physical Chemistry (Sixth Edition), Oxford University Press,New York, (1998), 34
- [31] Skoog A., Holler F. J., Nieman T. A., (Çeviri editörleri: Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H.), Fundamentals of Analytical Chemistry (Seventh Edition), Saunders College Publishing,(1996)
- [32] Mortimer C.E., Mod.Ün.Kimyası (Çevireler:Altınat T.,Akçay H., Anıl H. Avcıbaşı H., Balköse D., Çelebi S., Henden E., Nişli G., Toprak M., Tosçalı D., Yenigül B)çağlayan kitabevi ,1993

- [33] Brenner A., *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*, Chapter 40, Academic Press, New York, (1963)
- [34] Andricacos PC, Arana C, Tabib J, Dukovic J, Romankiv LT, *J. Electrochem. Soc.* (1989),136, 1336
- [35] Yan H, Downes J, Boden PJ, Harris SJ, *Phil. Mag. A*, (1994). 70, 373
- [36] Dahms H, and Croll IM, *J. Electrochem. Soc.*, (1965). 112, 771
- [37] Ross CA, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, (1994).24, 159
- [38] Yahalom Z.and Zadok O., *J. Materials Science*, (1987), 22, 499
- [39] Lenczowski SKJ, Schöenberger C, Gijs MAM, de Jonge WJM, *J. Magn. Magn. Mater.*, (1995).148, 455
- [40] Bakonyi I, Toth J, Goualou L, Becsei T, Toth-Kadar E, Schwarzacher W, Nabyouni G, *J. Electrochem. Soc.*, (2002), 149, C195
- [41] Myung N. V., Nobe K., “Electrodeposited Iron Group Thin Film Alloys”,*J. Electrochem. Soc.*, (2001), 148, 136
- [42] Gomez E., Llorente A., Valles E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2000), 495, 19
- [43] Kittel C., Türkçesi: Bekir Karaoglu, Katıhal Fizigine Giriş (İngilizce 6. Basımdan Çeviri), Güven Kitap Yayın Dağıtım, _İstanbul, (1996)
- [44] <http://en.wikipedia.org/wiki/magnetoresistance>
- [45] T.R. McGuire and I.R. Plotter’ Anizotropic Magnetoresistance in ferromagnetic 3-D alloys’,*IEEE,Trans.Magn.* 1975,11, 4,
- [46] Kools J.C.S., Coehoorn R., Folkerts W., M.C. de Nooijer and. Somers G.H.J, Anisotropic and Giant Magnetoresistive Elements, *Philips J. Res.* (1998), 51, 125-148
- [47] Yao C.C., Hasko D.G., Lee W.Y., Hirohata A, Xu Y.B., and Bland J.A.C. Pseudo-Hall Effect and Anisotropic Magnetoresistance in a Micronscale Ni₈₀Fe₂₀ Device, *IEEE Transactions On Magnetism*. (1999), **35**
- [48] Joe Checkelsky, Thesis, Anisotropic Magnetoresistance of Fe_xCo_{1-x}S₂, Harvey Mudd College, (2004)
- [49] B.Morten, M.Prudenziati, and G.De Cicco, Magnetoresistive Thick Film Sensors M.PrudenziatiEd.New York Elviesier,1994 ,229,

- [50] R.J Gambino, M.M.Raja,S.Sampath, R. Greenlaw ‘Plasma Sprayed Thick-Film Anisotropic Magnetoresistive (AMR) *Sensors, IEEE Sensors Journal*, 2004, 14
- [51] Safak M., Co-Cu Alasım Filmlerin Elektrodpozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludag Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Bursa, (2005)
- [52] O’Handley RC, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley&Sons, Inc. New York (2000).
- [53] Kittel C.Quantum theory of solids. 2.nd revised printing,John Wiley & Sons,New York 237-248
- [54] Chien C.L.,Xiao J.Q.,Jiang J.S., *J.Applied Physics* ,73,5309
- [55] Jiles D. , Introduction to Magnetism and Magnetic Materials ,Chapman and Hall , (London-1991)
- [56] <http://www.stoner.leeds.ac.uk/research/gmr.htm>
- [57] <http://www.answers.com/magnetoresistance>
- [58] Parkin S. S. P., Bhadra R., Roche K.P., *Physics Rev. Lett.* , (1991) , 66, 2152
- [59] Barnas J., Fuss A., Camley R.E., Grünberg P., Zinn W. ,*Phy.Rev.B* (1990), 42, 8110
- [60] Parkin S.S, Bhard R., Roche K.P., *Phy.Rev.Lett*, (1991),.66.,2152
- [61] Araki S., *J.Appl.Phy.* (1993), 73, 3910
- [62] Takatani R., Dei T.,Sugita Y.*J.Apply.Phy*, (1993),.73, 6375
- [63] Rodmacq B.,Palumbo.G.,Gerard ph.*J.Mag.Mag.Mat.*, (1993),118.,11
- [64] Parkin S.S.,Farrow R:F, Marks R.F., Cebollada A., Harp.G.R.,Savoy.R.J., *Phsy Rev.Let.*,(1994), 72, 3718
- [65] Sato M., Ishio S., Miyazaki T., *J.Mag.Mag.Mat.* (1993), 126, 460
- [66] Cullity BD, *Elements of X-Ray Diffraction* (2. ed.), Addison-Wesley, (London,1978).
- [67] Parkin S.S, Modak A.,Smith D.J., *Phy.Rev. B*, (1993),47,9136
- [68] Dieny B., *J. Magn. Magn. Mater.*,1994, 136,335
- [69] ImreBakonyi And László Péter’ Progress On Electrodeposited Multilayer Films With Giant Magnetoresistance (GMR) Behaviour: 1993-2004

- [70] Serway R. A., Çeviri: Kemal Çolakoglu, Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics (Third Edition), Fen ve Mühendislik için Fizik (Güncelleştirilmiş Üçüncü Baskıdan Çeviri), Palme Yayıncılık, İstanbul, (1996)
- [71] Köçkar H., Magnetic Material Production Using a Novel Rotating Cryostat and Structural Analysis, Ph. D. Thesis, University of Wales Cardiff, Cardiff, (1998)
- [72] Atkinson D., “Physical Principles of Magnetic Materials, Short Course Notes”, Wolfson Centre for Magnetism Technology, Cardiff School of Engineering University of Wales, Cardiff, (1996)
- [73] Chikazumi S, Physics of Magnetism, S. 420, Wiley, New York (1964).
- [74] Bozorth RM, Ferromagnetism, S 745, Van Nostrand, New York (1951).
- [75] Bard A. J., Faulker, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [76] http://www.biol.paisley.ac.uk/marco/enzyme_electrode/chapter1
- [77] http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry
- [78] Fujii Y, in Metallic Superlattices, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, edited by T. Shinjo and T. Takada, (Amsterdam, 1987), Elsevier 49
- [79] Jin BY and Ketterson JB, *Adv. in Phys.*, (1989), 38, 189
- [80] Vincenzo A., Cavallotti P.L., *Electrochimica Acta*, (2004), 49, 4079
- [81] <http://www.siliconforecast.com/edxwdx.htm>
- [82] Pauw- van der LJ, *Philips Res. Rep.*, (1958a), 13, 1
- [83] Pauw- van der LJ, *Philips Tech. Rev.*, (1958b), 20, 220
- [84] Karaağaç Ö., Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı, Yüksek Lisans tezi(2007)
- [85] Kockar H., Alper M., Topcu (Kuru) H, *Eur. Phys. J. B*, (2005), 42, 497
- [86] Gangasingh D., Talbot J.B, *J. Electrochem. Soc.* (1991),138, 3605
- [87] Leith S.D, Ramli S., Schwartz T., *J. Electrochem. Soc.*, (1999), 146, 1431
- [88] Saitou M., Oshikawa W., Mori M., Makabe A., *J.Electrochem. Soc.*, (2001)148, 780
- [89] Liu X., Evans P., Zangari G., *J. Magn. Magn. Mater.*, (2001),2073, 226-230

[90] Alper M., Baykul C., Peter L., Toth J., Bakonyi I., *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 34, 841

[91] Bradley P., Roy S., Landolt D., *J. Chem. Soc.*, (1996), 92, 4015

[92] Meziane M., Harfaoui M., Qachaou A., Faris, M., *M.J. Cond. Matt.*, (2000), 3, 94