

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

**CoCu ALAŞIM FİLMLEİN ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL
VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DEPOZİSYON
PARAMETRELERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öznur KARAAĞAÇ

Balıkesir, Haziran 2007

Bu yüksek lisans çalışması, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 2007/08 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

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

CoCu ALAŞIM FİLMLEİN ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL
VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DEPOZİSYON
PARAMETRELERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öznur KARAAĞAÇ

Tez Danışmanları: Prof. Dr. Mürsel ALPER (I. Danışman)

Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR (II. Danışman)

Sınav Tarihi: 28.06.2007

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mürsel ALPER (Danışman-UÜ.)

Doç. Dr. Mustafa GÖKTEPE (BAÜ)

Doç. Dr. M. Celalettin BAYKUL (Osmangazi Ü.)

Balıkesir, Haziran 2007

ÖZET

CoCu ALAŞIM FİLMLERİN ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DEPOZİSYON PARAMETRELERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Öznur KARAAĞAÇ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mürsel ALPER)

(II. Danışman: Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR)

Balıkesir, 2007

Bu çalışmada, elektrodepozisyon tekniğiyle polikristal bakır (Cu) alttabaka üzerine büyütülen Co ve CoCu filmlerin kimyasal bileşimi, yapısal ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin özellikleri depozisyon potansiyeline, çözelti pH'ına, film kalınlığına ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Elektrolitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu döngüsel voltammetri (DV) tekniğiyle yapılmıştır. Filmlerin büyüme mekanizmalarını incelemek için akım-zaman geçişleri kaydedilmiştir. Filmlerin kimyasal bileşimi, Enerji Ayırmalı X-Işınları Spektroskopisi (EDX) kullanılarak belirlenmiştir. EDX analizi sonuçları filmlerin, depozisyon parametrelerine göre farklı miktarda Co ve Cu içerdiğini göstermektedir.

Filmlerin yapısal özellikleri X-Işınları Difraksiyonu (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Düşük depozisyon potansiyelinde (-1.0 V) büyütülen Co filmler yüzey merkezli kübik (fcc) ve kısmen hekzagonal sıkı paket (hcp)'ten oluşan karışık yapı gösterirken yüksek depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) büyütülen filmler sadece fcc yapıya sahiptir. Diğer taraftan yüksek pH'da (3.15) büyütülen filmin kristal yapısı hcp, düşük pH'da (2.55) büyütülen filmin kristal yapısı fcc+hcp karışık fazdan oluşmaktadır.

Yüksek ve düşük depozisyon potansiyellerinde büyütülen CoCu alaşım filmler fcc+hcp karışık yapı göstermektedir. Yüksek ve düşük pH'da büyütülen filmlerin kristal yapısı yalnızca fcc fazdan oluşmaktadır. Çözeltideki Co konsantrasyonunun da filmlerin kristal yapısını etkilediği görülmüştür. 0.1 M Co içeren çözeltiden büyütülen CoCu film fcc yapı gösterirken, 0.7 M Co içeren çözeltiden büyütülen CoCu film hcp+fcc karışık yapı göstermektedir. Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça kristal yapı fcc'den hcp+fcc karışık yapıya dönüşmektedir.

Filmlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. CoCu filmlerin yüzey morfolojilerinin Co filmlerin yüzey morfolojisinden farklı olduğu görülmüştür. CoCu filmlerin çoğu dallı yapıya sahiptir. Hem Co hem de CoCu filmlerde yüzey morfolojisi depozisyon parametrelerine göre farklılık göstermektedir.

Filmlerin manyetik özelliklerinin araştırılması için Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılmıştır. Manyetik özellikler, CoCu filmlerin kimyasal bileşimi ile etkilenmektedir. Filmdeki Co miktarı arttıkça, doyum manyetizasyonu artmakta koersivite ise azalmaktadır. İncelenen tüm filmler için kolay eksenin film yüzeyine paralel olduğu görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Elektrodepozisyon / Co ve CoCu filmler / kimyasal bileşim / yapısal özellikler / manyetik özellikler

ABSTRACT

ELECTRODEPOSITION OF CoCu FILMS AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DEPOSITION PARAMETERS ON THEIR STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Öznur KARAAĞAÇ

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics

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

Balıkesir, 2007

In this study, chemical composition, structural and magnetic properties of Co and CoCu films electrodeposited on polycrystalline copper (Cu) substrate were investigated. The properties of the films were studied in terms of the deposition potential, the electrolyte pH, the film thickness and the electrolyte concentration. The electrochemical characterization of the electrolytes, was studied by using cyclic voltammetry (CV) method. In order to investigate the growth mechanisms of the films, the current-time transients were recorded. The compositional analysis of the films was studied using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). The EDX results showed that the content of Co and Cu of the films varied with the deposition parameters.

The structural characterizations of the films were studied using X-ray diffraction. While the Co films grown at low deposition potential (-1.0 V) show a mixed crystal structure of face centered cubic (fcc) and partly hexagonal closed packed (hcp), the films grown at high deposition potential (-1.6 V) show only the fcc phase. On the other hand, the crystal structure at high pH (3.15) is hcp while at low pH (2.55) it is fcc+hcp mixed.

CoCu alloy films produced at high and low deposition potentials show fcc+hcp mixed crystal structure. The crystal structures of the films grown at high and low pHs are single fcc phase. The Co concentration in the electrolyte also affects the crystal structure of the films. It is observed that the CoCu film grown from the electrolyte containing 0.1 M Co shows fcc phase while the film grown from the electrolyte containing 0.7 M Co shows hcp+fcc mixed phase. As the Co concentration increases, the phase turns from single fcc to hcp+fcc mixed phase.

The surface morphology of the films was investigated using a Scanning Electron Microscope (SEM). It is found that the surface morphology of the CoCu films were different from the Co films. Most of the CoCu films have dendritic structure. The surface morphology of Co and CoCu films is affected by the deposition parameters.

The Vibrating Sample Magnetometer (VSM) was used to study the magnetic properties. Magnetic properties are strongly affected by the chemical compositions of the films. As the Co content in the film increases, the saturation magnetization increases while its coercivity decreases. It is found that the easy axis for all films is in the film plane.

KEYWORDS: Electrodeposition / Co and CoCu films / chemical composition / structural properties / magnetic properties

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
2 KURAMSAL BİLGİ	3
2.1 Elektrodepozisyon	3
2.1.1 Elektrodepozisyonun Temel Kavramları	3
2.1.2 Elektrodepozisyonu Etkileyen Parametreler	10
2.1.3 Döngüsel Voltammetri (DV)	12
2.2 Kristal Yapılar ve Alaşım Sistemleri	14
2.3 Manyetizma	18
2.3.1 Manyetizmanın Temel Kavramları	18
2.3.2 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması ve Ferromanyetik Maddeler	22
2.3.3 Manyetik Anizotropi	26
3. DENEYSEL TEKNİKLER	28
3.1 Döngüsel Voltammetri Tekniği (DV)	28
3.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)	29
3.3 Filmlerin Büyütülmesi	32
3.3.1 Alttabakanın Hazırlanması	32
3.3.2 Filmlerin Depozisyonu	33
3.4 X Işınları Difraksiyonu	35
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
3.6 Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)	39

4	BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.1	Çözeltilerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	44
4.2	Co Filmler	55
4.2.1	Kimyasal Analiz	55
4.2.2	Yapısal Analiz	56
4.2.3	Manyetik Analiz	67
4.3.	CoCu Filmler	73
4.3.1	Kimyasal Analiz	73
4.3.2	Yapısal Analiz	74
4.3.3	Manyetik Analiz	87
5.	SONUÇ	99
	KAYNAKÇA	103

SEMBOL LİSTESİ

Simge	Adı
M^{+n}	Metal iyonu
M	Metal atomu
e^-	Elektron
n	Elektron sayısı
E^o	Standart elektrot potansiyeli
E_{katot}	Katot potansiyeli
E_{anot}	Anot potansiyeli
E	Elektrot potansiyeli
η_d	Difüzyon aşırı gerilimi
η_{ya}	Yük aktarımı aşırı gerilimi
η_f	Fiziksel aşırı gerilimi
η	Aşırı gerilim
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
F	Faraday sabiti
$a(M^{n+})$	İyon aktivitesi
$C(M^{n+})$	Molar konsantrasyon
γ	Aktivite sabiti
R_s	Çözelti direnci
q	Yük miktarı
N	Mol sayısı
n	Değerlik
t	Film kalınlığı
M_a	Bağlı atomik kütle
A	Alan
ρ	Yoğunluk
i	Akım
e	Elektron yükü
T	Periyot
v	Hız
r	Yarıçap
m	Kütle
L_o	Yörünge açısal momentum
L_s	Spin açısal momentum
m_o	Yörünge manyetik momenti
m_s	Spin manyetik momenti
m	Net manyetik moment
M	Manyetizasyon
V	Hacim
H	Manyetik alan
B	Manyetik indüksiyon

μ	Manyetik geçirgenlik (permabilite)
μ_0	Serbest uzayın manyetik geçirgenliği
μ_r	Relatif geçirgenlik
μ'	Diferansiyel geçirgenlik
χ	Manyetik alınganlık
n	Atom sayısı
T_c	Curie sıcaklığı
M_s	Doyum manyetizasyonu
M_r	Kalıcı manyetizasyon
H_c	Koersivite
H_d	Demanyetize alan
N	Demanyetize faktörü
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
θ	Bragg açısı
n	Yansıma düzlemi
λ	Dalgaboyu
2θ	Difraksiyon açısı
t	Tane büyüklüğü
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM)
Φ	Manyetik akı
N	Sarım sayısı
V	İndüksiyon e.m.k.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa No
Şekil 2.1	a) İki elektrotlu depozisyon sistemi b) Üç elektrotlu depozisyon sistemi	10
Şekil 2.2	Döngüsel voltammetride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamana bağlı değişimi	14
Şekil 2.3	Döngüsel voltammetri ile elde edilen bir voltammogram [31]	14
Şekil 2.4	a) Yer alan katı eriyiği b) Ara yer katı eriyiği	16
Şekil 2.5	CoCu'ın sıcaklığa bağlı faz diyagramı [35]	18
Şekil 2.6	Bir elektronun yörünge hareketi sonucu sahip olduğu manyetik moment [36]	20
Şekil 2.7	a) Diamanyetik maddelerin manyetizasyonunun uygulanan manyetik alana göre değişimi b) Paramanyetik maddelerin manyetizasyonunun uygulanan manyetik alana göre değişimi c) Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığının (χ) sıcaklığa bağlılığı	23
Şekil 2.8	Histerisis eğrisi [39]	24
Şekil 2.9	Manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı	25
Şekil 2.10	Manyetize olmuş malzemede oluşan demanyetize alan [40]	27
Şekil 3.1	Döngüsel voltammetri (DV) için kullanılan deney düzeneği (Ayrıca bu düzenek çalışma elektrotu olarak Cu alttabaka kullanılarak elektrodepozisyon düzeneği olarak da kullanılmaktadır.)	29
Şekil 3.2	ICP-AES hamlacının şematik gösterimi [17]	31
Şekil 3.3	Elektrokimyasal parlatma için kullanılan deney düzeneği	33
Şekil 3.4	Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar [42]	35
Şekil 3.5	X ışını difraktometresinin şematik gösterimi [44]	36
Şekil 3.6	SEM'in şematik gösterimi [17]	39

Şekil 3.7	VSM'in şematik gösterimi [47]	40
Şekil 4.1	D çözeltisinin (Sadece borik asit içeren çözeltinin) voltammogramı	46
Şekil 4.2	Co filmlerin büyütüldüğü A çözeltisinin voltammogramı	46
Şekil 4.3	E çözeltisinin (bakır sülfat çözeltisinin) voltammogramı	47
Şekil 4.4	a) CoCu filmlerin büyütüldüğü B çözeltisinin voltammogramı b) (a)'da verilen voltammogramın büyütülmüş hali	48
Şekil 4.5	pH değeri 2.55 olan A çözeltisinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen, 5 µm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri a) (0-5s) aralığı b) (0-1.1s) aralığı	50
Şekil 4.6	Co filmler için depozisyon boyunca geçen akımın depozisyon potansiyeline bağlı değişimi	51
Şekil 4.7	DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde, farklı pH değerlerine sahip A çözeltisinden büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri	51
Şekil 4.8	DKE'ye göre -1.2 V'ta, pH değeri 2.55 olan A çözeltisinden farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin akım-zaman eğrileri	52
Şekil 4.9	Co filmlerin depozisyonu için geçen sürenin film kalınlığına bağlı değişimi	52
Şekil 4.10	pH değeri 2.55 olan B çözeltisinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin akım-zaman eğrileri a) (0-5s) aralığı b) (0-1.1s) aralığı	54
Şekil 4.11	Kullanılan Cu alttabakaya ait XRD deseni	57
Şekil 4.12	Zor uygulanmış Cu alttabakaya ait XRD deseni	57
Şekil 4.13	pH'ı 2.55 olan A çözeltisinden a) -1.6 V b) -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı filmlerin (sırasıyla AV1 ve AV7 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)	59
Şekil 4.14	a) pH'ı 3.15 b) pH'ı 2.55 olan A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin (sırasıyla AP1 ve AP3 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)	61

Şekil 4.15	pH=2.55 olan A çözeltisinden a) -1.0 V (5000X) b) -1.3 V (5000X) c) -1.6 V (5000X) depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co filmlerin SEM fotoğrafları	65
Şekil 4.16	a) pH=3.15 olan (8500X) b) pH=2.55 olan (5000X) A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin SEM fotoğrafları	66
Şekil 4.17	A çözeltisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V, -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri	68
Şekil 4.18	Farklı pH değerlerine sahip (pH=3.15, pH=2.55) A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri	69
Şekil 4.19	A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin histerisis eğrileri	70
Şekil 4.20	A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co film (AV1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	72
Şekil 4.21	A çözeltisinden (pH=3.15) DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co film (AP1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	72
Şekil 4.22	A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 4 µm kalınlıklı Co film (AK4) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	73
Şekil 4.23	CoCu filmlerdeki Co miktarının çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı değişimi	74
Şekil 4.24	pH'ı 2.55 olan B çözeltisinden a) -1.6 V b) -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla BV1 ve BV7 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)	76
Şekil 4.25	a) pH'ı 3.15 b) pH'ı 2.55 olan B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla BP1 ve BP3 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)	78

Şekil 4.26	pH değeri 3.5 olan a) C1 ve b) C4 çözeltisinden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla C1M ve C4M filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)	80
Şekil 4.27	pH=2.55 olan B çözeltisinden a) -1.0 V (5000X) b) -1.6 V (5000X) depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin SEM fotoğrafları	83
Şekil 4.28	a) pH=3.15 (1700X) ve b) pH=2.55 (2700X) olan B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin SEM fotoğrafları	84
Şekil 4.29	pH=3.5 olan a) C1 (5000X) b) C3 (6000X) c) C5 (5000X) çözeltilerinden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filminin SEM fotoğrafları	86
Şekil 4.30	B çözeltisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V, -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri	87
Şekil 4.31	B çözeltisinden (pH=2.55) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (a) doyum manyetizasyonu ve (b) koersivite değerlerinin depozisyon potansiyeline bağlı değişimi	88
Şekil 4.32	Farklı pH değerlerine sahip (pH=3.15, pH=2.55) B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri	89
Şekil 4.33	B çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen farklı kalınlıklarda CoCu filmlerin histerisis eğrileri	90
Şekil 4.34	Farklı Co konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden (Çözelti C serisi) (pH=3.55), DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerinin histerisis eğrileri (Paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)	92
Şekil 4.35	Farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin manyetik ölçüm sonuçlarına göre a) doyum manyetizasyonunun b) koersivitenin çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı değişimi (Her iki grafikte paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)	93

Şekil 4.36	B çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (BV1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	95
Şekil 4.37	B çözeltisinden (pH=3.15) DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (BP1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	96
Şekil 4.38	B çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 4 µm kalınlıklı CoCu film (BK4) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	96
Şekil 4.39	C1 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (C1M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	97
Şekil 4.40	C3 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (C3M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	97
Şekil 4.41	C5 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (C5M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri	98

ÇİZELGE LİSTESİ

Cizelge Numarası	Adı	Sayfa No
Tablo 2.1	25 °C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve DKE’ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP)	6
Tablo 4.1	Filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin bileşimleri	45
Tablo 4.2	A ve B çözeltilerin ICP-AES sonuçları	53
Tablo 4.3	Co filmlerin EDX analizi sonuçları	56
Tablo 4.4	A çözeltisinden farklı depozisyon parametrelerine bağlı olarak büyütülen Co filmlerin X-ışınları kırınımı analizi verileri	62
Tablo 4.5	A çözeltisinden büyütülen Co filmlerin manyetik ölçüm sonuçları (Paralel ölçüm sonuçları listelenmiştir.)	70
Tablo 4.6	Co filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	71
Tablo 4.7	CoCu filmlerin EDX analizi sonuçları	74
Tablo 4.8	B ve C çözeltilerinden farklı depozisyon parametrelerine bağlı olarak büyütülen CoCu filmlerin X-ışınları kırınımı analizi verileri	81
Tablo 4.9	B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerin manyetik analiz sonuçları (Paralel ölçümlerden alınan verileri içermektedir.)	90
Tablo 4.10	Farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden büyütülen filmlerin a) paralel ölçüm sonuçları b) dik ölçüm sonuçları	92
Tablo 4.11	B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar	95

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini paylaşan, her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Mürsel ALPER ve Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR'a çok teşekkür ederim.

Film üretimi ve analizler ile ilgili yardımlarından dolayı Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Halil GÜLER ve Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na, Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. M. Celalettin BAYKUL'a teşekkür ederim.

Filmlerin özelliklerinin incelenmesi aşamasında, ICP-AES analizleri için Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, SEM ve EDX analizleri için Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne, XRD ve VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'ne ve desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Hilal KURU, Araş. Gör. Elif GÜNGÖR, Araş. Gör. Mürşide ŞAFAK ve Turgut ŞAHİN'e destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan ve beni destekleyip gözetten aileme çok teşekkürler.

Balıkesir, 2007

Öznur KARAAĞAÇ

1. GİRİŞ

Nano ve mikro yapılı ferromanyetik malzemeler teknolojiadaki kullanım alanlarından dolayı yoğun ilgi görmektedir. Ferromanyetik filmler bilgisayar sabit diskleri, kayıt cihazları, okuma-yazma başlıkları, manyetik sensörler gibi elemanlarda kullanılır. Son dönemde manyetik ve manyetoelektronik teknolojisinde özellikle manyetik kayıt uygulamalarında kapasitelerin ve arzu edilen özelliklerin geliştirilmesi konusunda çalışmalar yoğunlaşmaktadır [1].

Manyetik filmler çeşitli tekniklerle üretilebilir. Elektrodepozisyonun yanında en sık kullanılan tekniklerden bazıları moleküler demet epitaksi (MBE), püskürtme ve buharlaştırma olarak sıralanabilir. MBE, vakum ortamında moleküllerin alttabaka üzerine depozit edilmesine dayanır. Homojen yapılar elde edilmekle birlikte bu teknikte aşırı yüksek vakum sistemi gerektiren pahalı cihazlara ihtiyaç vardır. Püskürtme tekniğinde, vakum altında malzemenin alttabaka üzerine gönderilmesiyle film üretilir. Buharlaştırma tekniğinde, yüksek sıcaklıklarda ve vakum altında buharlaştırılan malzeme alttabaka üzerine depozit edilir [2].

Elektrodepozisyon tekniğinde elektrokimyasal reaksiyonlarla film üretilir. Diğer tekniklerin aksine bu teknikte vakum sistemine ihtiyaç yoktur. Oda sıcaklığında ve basıncında, ucuz, hızlı ve kolay şekilde film üretmek mümkündür. Ayrıca üretilen filmin özelliklerini değiştirecek parametreler diğer tekniklere göre daha kolay kontrol edilebilir [2].

Elektrodepozisyon tekniğiyle üretilen filmlerin özellikleri, depozisyon potansiyeli, çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı, çözelti sıcaklığı, kullanılan alttabaka, film kalınlığı gibi çeşitli parametrelerden etkilenir. Üretilen malzemenin özelliğinin değişmesi teknolojik uygulamalarda kullanımını da etkilemektedir. Elektrodepozisyon, ince film ve katmanlı yapı üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır [3]. Son dönemde alaşım filmlerin ve katmanlı yapıların

üretimindeki başarısından dolayı tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir [4]. Elektrodepozisyon tekniğiyle üretilen Co ve alaşımları manyetik cihazlarda manyetoelektronik teknolojisiyle kullanım alanı bulmaktadır [5, 6]. Özellikle CoCu heterojen alaşımlarda ve Co/Cu katmanlı yapılarda giant magnetorezistans (GMR) gözlenmesiyle CoCu filmlerin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi yoğun ilgi çekmiştir [5, 7, 8, 9, 10, 11]. Elektrodepozisyon tekniğiyle Co ve CoCu filmlerin büyütülmesi, yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi pek çok araştırmanın konusu olmuştur [10, 12, 13, 14, 15]. Co ve alaşımlarının çözelti pH'ına, uygulanan potansiyele ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak büyütülmesi, morfolojik ve yapısal özelliklerinin araştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [16].

Bu çalışmada, bakır (Cu) alttabaka üzerine elektrodepozisyon tekniğiyle büyütülen Co ve CoCu filmlerin kimyasal, yapısal ve manyetik özellikleri depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı, film kalınlığı ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Çalışma, Giriş, Kuramsal Bilgi, Deneysel Teknikler, Bulgular ve Tartışma, Sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, elektrodepozisyon tekniği ile büyütülen manyetik filmlerin özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılmış çalışmalar hakkında genel bilgi verilmektedir. Ayrıca tezin her bir bölümünün içeriği tanıtılmaktadır. Giriş bölümünü takip eden Kuramsal Bilgi bölümünde, yapılan çalışmada gerekli olan teorik bilgiler verilmektedir. Üçüncü bölümde, filmlerin büyütülmesi anlatılmakta ve filmlerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler açıklanmaktadır. Dördüncü bölüm olan Bulgular ve Tartışma bölümünde, çalışmada elde edilen veriler ve analiz sonuçları ile bu sonuçların yorumları yer almaktadır. Son olarak Sonuç bölümünde ise yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgular özetlenmektedir.

2 KURAMSAL BİLGİ

Bu bölüm elektrodpozisyon, kristal yapılar, alaşım sistemleri ve manyetizma hakkında çalışma kapsamında ihtiyaç duyulan temel kavramları ve genel bilgileri içermektedir.

2.1 Elektrodpozisyon

Bu kısımda, elektrodpozisyonun temel kavramları açıklanmaktadır. Ayrıca elektrodpozisyonu etkileyen parametreler ve elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan döngüsel voltammetri anlatılmaktadır.

2.1.1 Elektrodpozisyonun Temel Kavramları

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüyen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının tümünü içine alan bilim dalıdır [17]. Bir elektrokimyasal hücre, bir elektrolitle temas halinde bulunan iki elektrot içerir. Elektrolit, depozit edilecek maddelerin iyonlarını içeren sulu çözeltidir. Elektrotlar anot ve katot olarak adlandırılır. Anot, yükseltgenmenin, katot ise indirgenmenin meydana geldiği elektrottur. Anot ve katot arasında dıştan bir bağlantı yapıldığında elektrokimyasal hücre tamamlanır. Elektrokimyasal hücreler, galvanik ve elektrolitik hücre olmak üzere ikiye ayrılır. Galvanik hücre, bir dış etki olmaksızın çözelti içindeki reaksiyonların gerçekleşmesi ile elektrik üretilen hücredir. Elektrolitik hücre, çözelti içindeki reaksiyonların gerçekleşmesi için bir dış etkinin kullanıldığı elektrokimyasal hücredir [18].

Bir metalin iyonlarını içeren çözeltide, metal ve çözelti arasında metal iyonlarının sürekli değiş tokuşu söz konusudur. Bir kısım metal iyonu (M^{+n}), kristale

eklenirken kristaldeki bazı atomlar çözeltiliye geçer. Başlangıçta bu geçişlerden biri diğerinden daha çabuk gerçekleşir. Bir süre sonra metalle, çözeltideki iyonları arasında bir denge kurulur.



M^{+n} metal iyonunu, M metal atomunu, e^{-} elektronu ve n atom başına aktarılan elektronların sayısını ifade etmektedir.

Bir elektrolitik hücreye dışarıdan potansiyel uygulanırsa (2.1) tepkimesi tek yönlü olarak bozulur. Eğer reaksiyon sağdan sola gerçekleşirse yükseltgenme, soldan sağa gerçekleşirse indirgenme adını alır.

Bir metalin elektrodpozisyon ile katot üzerine biriktirilmesi (2.2) ile gösterilen indirgenme reaksiyonu ile gerçekleşir [19].



Galvanik ve elektrolitik hücrelerde, katot indirgenmenin olduğu elektrottur. Galvanik hücrede katot potansiyeli anot potansiyelinden büyük iken elektrolitik hücrede katot potansiyeli anot potansiyelinden küçüktür [18].

Bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli, katot potansiyeli ile anot potansiyeli arasındaki farktır. Ölçüm aletleriyle sadece farklar ölçüldüğünden tek bir elektrotla mutlak potansiyel ölçümü mümkün değildir. Mutlak potansiyeller bir referans elektroda karşı ölçülmüş bağıl yarı hücre potansiyellerinden elde edilir. Bağıl yarı hücre potansiyellerini ya da elektrot potansiyellerini ifade etmek için referans elektroda ihtiyaç vardır. Bunun için kullanılan referans elektrot standart hidrojen elektrot (SHE) veya normal hidrojen elektrot (NHE)'tur. Standart hidrojen elektrotun potansiyeli sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyon aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır. Birim hidrojen iyon aktivitesinde ve bir atmosfer kısmi hidrojen basıncında standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir. Standart hidrojen elektrot önemli olmasına

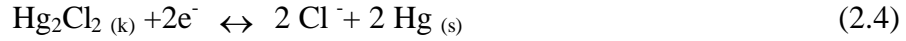
rağmen kullanımındaki güçlüklerden dolayı pratik değildir. Bu nedenle kullanımı daha kolay olan referans elektrotlar daha çok tercih edilir. Bunlar gümüş/gümüş klorür elektrot ve doymuş kalomel elektrottur.

Gümüş/gümüş klorür elektrodun potansiyeli standart hidrojen elektrotu göre yaklaşık 0.2 V pozitiftir. Elektrot yarı reaksiyonu:



şeklindedir.

Doymuş kalomel elektrodun potansiyeli 0.24 V pozitiftir. Elektrot reaksiyonu:



şeklinde verilir.

Elektrot potansiyeli, incelenen elektrot katot, standart hidrojen elektrot anot olacak şekilde oluşturulan hücrenin hücre potansiyelidir. Buna bağlı elektrot potansiyeli denir. Reaktiflerin ve ürünlerin birim aktivitede olduğu bir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli standart elektrot potansiyelidir ve E° ile gösterilir. Elektrot potansiyellerinin işareti standart hidrojen elektroduna göre indirgenmenin kendiliğinden olup olmadığını gösterir [17]. 25 °C’de bazı standart elektrot potansiyelleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 25 °C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve DKE’ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) [20]

Reaksiyon	NHE’ye göre SEP	DKE’ye göre SEP
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.7996	0.5581
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.3402	0.0987
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23	-0.4715
$\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	-0.5215
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.409	-0.6505
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.7628	-1.0043
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.68	1.4385
$\text{Pt}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.2	0.9585
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000	-0.2415
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (DKE)	0.2415	0.000

Bir türden fazla metal iyonu içeren çözeltilerde daha soy olan metalin iyonları daha kolay indirgenir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soydur ve iki farklı tür metal iyonu içeren çözeltilerde iki metal türünün de indirgenmesini sağlayan potansiyel uygulanırsa daha soy olan metal çözelti içindeki konsantrasyonu daha az olsa bile daha çok indirgenir. Bu nedenle CoCu alaşım film üretiminde daha soy metal olan Cu’ın konsantrasyonu Co’a göre düşük tutulmaktadır [10, 21, 22].

Bir hücrenin elektromotor kuvveti, yarı hücre potansiyelleri birleştirilerek denklem (2.5)’teki gibi elde edilir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} \quad (2.5)$$

E_{katot} ve E_{anot} hücreyi oluşturan yarı hücrelerin elektrot potansiyelleridir.

Bir elektrokimyasal hücreden doğru akım geçtiğinde ölçülen hücre potansiyeli termodinamik hesaplamalardan elde edilmiş sonuçlardan sapar. Bu fark bir dizi olayın göstergesi olabilir, bunlar ohmik direnç ve yük aktarım aşırı gerilimi,

reaksiyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi ve kristalizasyon aşırı gerilimi gibi çeşitli polarizasyon etkileri olabilir.

Akım oluşturmak için iyonların anot ve katoda doğru hareketlerine olan direnci yenmek üzere bir itici güce ihtiyaç vardır. Bu güç genellikle *ohmik potansiyel* veya *IR_s düşüşü* olarak verilir. Bu durumda hücre potansiyeli:

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR_s \quad (2.6)$$

ile verilir.

Sabit elektrot potansiyellerinde hücre potansiyeli ile akım arasında doğrusal bir ilişkinin geçerli olması gerekir. Gerçekte doğrusallıktan uzaklaşılarda hücre polarize olmuştur. Bir yarı hücrenin polarizasyon oluşabilecek üç bölgesi vardır. Bu bölgeler, elektrotun kendisini, elektrota hemen bitişik olan çözelti tabakasını ve ana çözeltiyi kapsar.

Bir hücrede polarizasyona neden olan çeşitli mekanizmalar vardır. Bunlardan biri kütle aktarımıdır. Kütle aktarım mekanizması yükün ana çözeltiden yüzey tabakasına hareketini içerir. Bu durum toplam reaksiyonun yani akımın hızını sınırlar ve *derişim polarizasyonu* ortaya çıkar. Bundan başka bazı yarı hücre reaksiyonlarının, içinde türlerin yükseltgenmiş (veya indirgenmiş) formlarının olduğu ara kimyasal reaksiyonlarla ilerlemesi ve bu ara reaksiyon ürünlerinin oluşum ve bozunma hızının akımı sınırlamasından doğan bir polarizasyon oluşur. Yüzey tabakada elektrottan yükseltgenmiş türlere veya indirgenmiş türlerden elektrota doğru elektron aktarım hızının yavaş olması nedeniyle akımın sınırlanmasından doğan *yük aktarım polarizasyonu* oluşur. Bazı durumlarda da adsorpsiyon (akışkan atomların veya moleküllerin katı yüzeylere takılması), desorpsiyon (atomların katı yüzeyden ayrılması) veya kristallenme (katı hale geçme) gibi fiziksel işlemlerin hızı akımı sınırlar. Bu durumda *adsorpsiyon*, *desorpsiyon* veya *kristallenme polarizasyonu* ortaya çıkar. Bir elektrotun polarizasyon derecesi *aşırı gerilim* veya *aşırı potansiyel* ile ölçülür. Derişim polarizasyonunu oluşması ile bir difüzyon aşırı gerilimi ortaya çıkar. Yük aktarım polarizasyonu ve fiziksel reaksiyonların

oluşturduğu polarizasyonlar sonucu yük aşırı gerilimi ve fiziksel aşırı gerilim doğar. Aşırı gerilimler daima negatif işaretlidir ve gözlenen potansiyelin elektrot potansiyelinden daha küçük olmasına neden olur. Aşırı potansiyel (η) tüm aşırı gerilimlerin toplamına eşittir:

$$\eta = \eta_d + \eta_{ya} + \eta_f \quad (2.7)$$

η_d difüzyon aşırı gerilimi, η_{ya} yük aktarımı aşırı gerilimi, η_f fiziksel aşırı gerilimdir. Bu durumda hücre potansiyeli:

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} - IR_s - \eta \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir [17]. Elektrotun potansiyeli (E), çözeltideki metal iyonlarının aktivitesinin bir fonksiyonudur ve Nernst eşitliğine göre (2.9) denklemi ile ifade edilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}) \quad (2.9)$$

Burada R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, n reaksiyona katılan elektron sayısı, F Faraday sabiti, E^o standart elektrot potansiyelidir. İyon aktivitesi $a(M^{n+})$ denklem (2.10) ile tanımlanabilir.

$$a(M^{n+}) = \gamma C(M^{n+}) \quad (2.10)$$

$C(M^{n+})$ M^{n+} iyonlarının molar konsantrasyonu, γ (M^{n+})'nin aktivite sabitidir [19].

Prensipde metal depozisyonu iki elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede gerçekleştirilebilir. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede anot ve katot Şekil 2.1.a.'daki gibi yerleştirilir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, anot potansiyeli NHE'ye göre sabit bir değerde kaldığında katot potansiyelinin NHE'ye göre ölçülen değerinden elde edilebilir. Bu ölçüm akım geçmeye başladığında anot potansiyelinde değişim meydana geleceğinden sağlıklı olmaz. Bu durumda üç

elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılması daha sağlıklıdır. Çalışma elektrotu (Ç.E.) olarak kullanılan katot ve yardımcı elektrot (Y.E.) olarak kullanılan anodun yanı sıra üç elektrotlu sistemde çalışma elektrotuna mümkün olduğunca yakın yerleştirilen referans elektrot (R.E.) kullanılır. Üç elektrotlu depozisyon sistemi Şekil 2.1.b’de gösterilmektedir. Referans elektrot çalışma elektroduna yakın yerleştirildiğinde iki elektrot arası çözelti direnci (R_s) azalır, böylece uygulanan potansiyel ile elektrotlar arası potansiyel farkı birbirine yaklaşır. Yardımcı elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki akım değişse bile çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel değeri sabit olur. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede potansiyel kaynağı olarak potentiostat kullanılır. Potentiostat referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki potansiyeli sabit tutacak şekilde çalışma elektrotu ve yardımcı elektrot arasına potansiyel uygular.

Elektrokimyasal hücrede elektrodepozisyon sırasında meydana gelen reaksiyon miktarı devreden geçen elektrik yüküyle doğru orantılıdır. Devreden geçen yük miktarı:

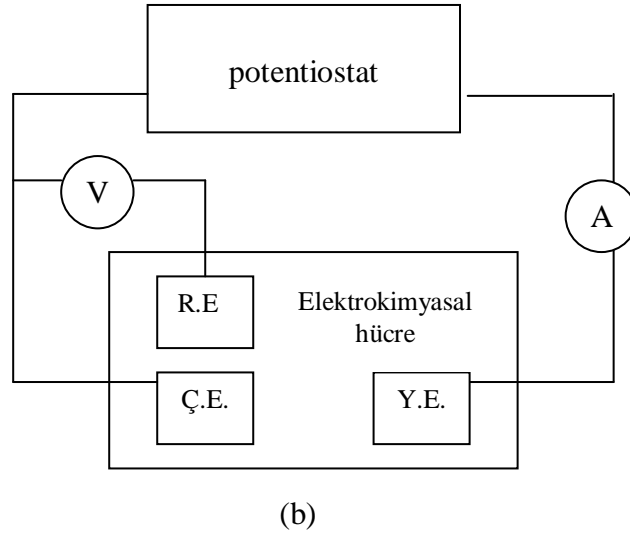
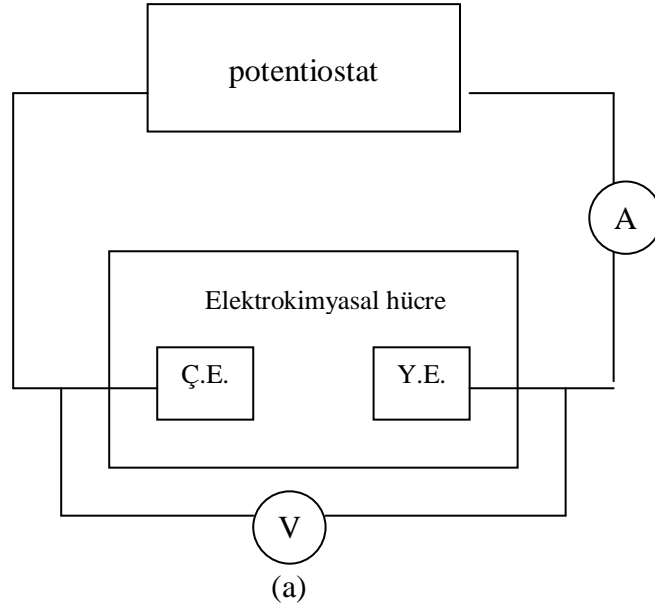
$$q = NnF \quad (2.11)$$

eşitliğiyle verilir. q devreden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n depozit edilen metalin değerliği ve F Faraday sabitidir.

Elektrodepozisyon sırasında katotta indirgenen (biriken) madde miktarı Faraday Yasası kullanılarak elde edilir. Biriken filmin kalınlığı, elde edilen filmin hacminden ve yüzey alanından faydalanılarak hesaplanır:

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (2.12)$$

Burada, t biriken filmin kalınlığı, M_a biriktirilen metalin bağıl atomik kütlesi, A oluşan filmin yüzey alanı, ρ biriktirilen metalin yoğunluğudur [19, 23].



Şekil 2.1: a) İki elektrotlu depozisyon sistemi b) Üç elektrotlu depozisyon sistemi

2.1.2 Elektrodpozisyonu Etkileyen Parametreler

Elektrodpozisyon yöntemi ile ince film üretiminde, oluşan filmin kalitesini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Elektrodpozisyonu etkileyen bu parametreler, uygulanan depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı, çözelti konsantrasyonu, akım yoğunluğu, çözeltilere eklenen katkı maddeleri, çözeltinin karıştırılması, akımın

sürekli ya da puls olması ve çözelti sıcaklığı şeklinde sıralanabilir. Ayrıca filmin büyütüldüğü alttabaka da filmin özellikle kristal yapısını etkiler [19].

Elektrodepozisyonu etkileyen parametrelerin başında uygulanan depozisyon potansiyeli gelir. Depozisyonun gerçekleşebilmesi için uygulanması gereken potansiyelin belirlenmesi önem taşır. Bunun için kullanılan çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonu yapılar ve döngüsel voltammetri tekniğiyle voltammogram elde edilir. Elde edilen voltammograma göre bir depozisyon potansiyeli aralığı ortaya çıkar. Bu potansiyelerde büyütülen filmlerin kalitesine göre büyütme için en uygun potansiyeli belirlenir.

pH çözelti içindeki hidrojen iyonu konsantrasyonunun bir ölçüsü olup (2.13) ifadesiyle verilir.

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad (2.13)$$

Depozisyon sırasında oluşan hidrojen çıkışı, çözeltinin pH değerinde düşüşe neden olur. pH değıştikçe depozisyon potansiyeli de değışir. Ayrıca depozisyona eşlik eden hidrojen çıkışı daha negatif akım yoğunluklarına neden olduğundan akım verimliliğinde düşüş meydana getirir [15]. Akım verimliliği, ideal şartlarda % 100 olarak kabul edilmekle birlikte gerçekte daha düşük değerde olur. Akım verimliliği kullanılarak, oluşan filmin nominal kütlesi hesaplanabilir [21].

Depozisyonu etkileyen önemli bir parametre de çözelti konsantrasyonudur. Çözelti içinde bulunan metal iyonlarının konsantrasyonları, kullanılan metallerin indirgenme-yükseltgenme potansiyellerini etkiler. Elde edilen filmdeki metal oranları, filmin yapısal ve manyetik özellikleri çözelti konsantrasyonuna önemli ölçüde bağlıdır [24].

Akım yoğunluğu depozisyonu etkileyen bir diğere parametredir. Akım yoğunluğu birim alandan geçen akımdır ve homojen film oluşumunda etkilidir. Bazı çalışmalarda belirtildiği gibi akım yoğunluğu üretilen filmlerin metal yüzdesine etki eder [10]. Bununla birlikte akımın sürekli ya da pulse akımı olmasının da filmin

büyümesinde ve homojenliğinde etkisi vardır. Uygulanan pulse akım filmin homojen büyümesini ve pürüzsüzlüğünü etkilediği [19] gibi manyetik özelliklerini de etkiler [25].

Elektrodepozisyonu etkileyen parametrelerden biri de çözeltiliye eklenen katkı maddeleridir. Özellikle borik asit ilavesi, elde edilecek filmin pürüzlülüğüne etki eder [26]. Borik asit ilavesi hidrojen çıkışını azaltıcı ve metal indirgenmesini artırıcı etki yapar [9]. Borik asit yüzdesi arttıkça depozisyon aşırı gerilimi artar, bu da oluşan filmin özelliklerini etkiler [14]. Borik asitten başka çözelti pH'ına etki eden katkı maddeleri sıkça kullanılır. İstenen çözelti pH'ı değerlerini elde etmek için NH_4OH , H_2SO_4 gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır [10, 11, 12, 15, 21]. Bundan başka, kimyasal katkı maddeleri ve organik katkıların elde edilen filmin özelliklerine etkisi araştırılmaktadır [27].

Çözeltinin karıştırılması depozisyonu etkileyen bir diğer parametre olup elde edilen filmdeki metal oranlarını, filmin yapısal ve manyetik özelliklerini etkiler [28].

Çözelti sıcaklığı da depozisyonu etkileyen parametrelerden biridir. Çalışma kolaylığı sağlaması açısından büyütmenin oda sıcaklığında yapılması tercih edilir [23, 29].

Bunlardan başka, büyütülen filmin özellikle yapısal özelliklerini etkileyen bir parametre de kullanılan alttabakadır. Elektrodepozisyonda kullanılan alttabakanın kristal yapısı, oluşan filmin kristal yapısını büyük ölçüde etkiler [30]. Ayrıca seçilen alttabakaya göre homojen ya da heterojen film oluşumu görülür [13].

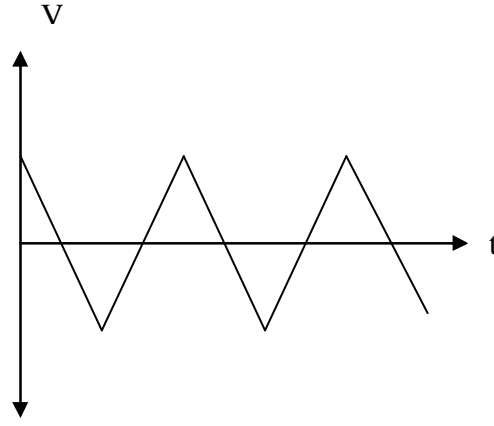
2.1.3 Döngüsel Voltammetri (DV)

Voltammetri, çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Voltammetri, tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın

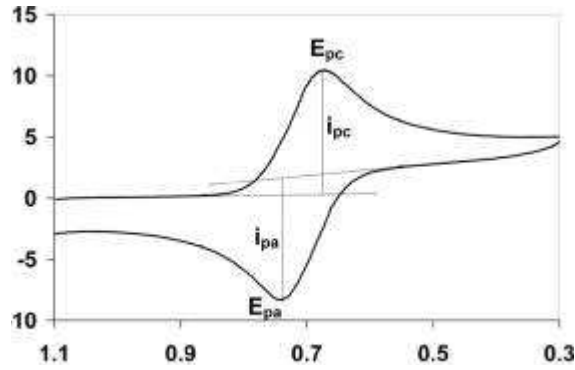
ölçülmesine dayanır. Elektrokimyasal hücrede meydana gelen yükseltgenme indirgenme olaylarını, yüzeylerdeki adsorbsiyon ve desorbsiyon olaylarını, elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarını anlamak amacıyla yaygın olarak kullanılır [18].

Voltammetride, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Kullanılan elektrokimyasal hücrede üç elektrot bulunur. Üç elektrottan biri zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrotudur. Bu elektrotun boyutları polarize olma meylini artırmak için küçük tutulur. Genel olarak voltammetride kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda birkaç mikrometrekare veya daha küçük olan mikroelektrotlardır. Kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekil ve büyüklükte olabilir. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Referans elektrot doymuş kalomel elektrot veya gümüş/gümüş klorür elektrottur. Üçüncü elektrot ise elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Voltammetride çeşitli uyarma sinyalleri kullanılır [18]. Elektrolite üçgen dalga şekilli bir potansiyel uygulanarak elektrotun uygulanan potansiyele verdiği akım cevabının incelendiği yöntem döngüsel voltammetridir. Uygulanan potansiyelin akıma karşı çizilen grafiğine voltammogram denir.

Şekil 2.2'deki gibi bir potansiyel, pozitif potansiyel değerinden negatif potansiyel değerine doğru değiştirilir. Daha sonra pozitif potansiyeline dönülerek bir çevrim tamamlanır. Çalışma elektrotuna, doymuş kalomel elektrota (DKE'ye) göre uygulanan potansiyele karşı, yardımcı elektrot üzerinden okunan akım değerleri ile Şekil 2.3'teki voltammogram elde edilir. Potansiyel taraması istenen değerde sabit bir tarama hızı ile yapılır. Bu çevrim bir çok defa tekrarlanabilir. Negatif potansiyel yönündeki tarama *ileri tarama*, pozitif potansiyel yönündeki tarama *ters tarama* olarak adlandırılır [17]. Voltammogram, incelenen elektrolitin özelliklerini ortaya koyar.



Şekil 2.2: Döngüsel voltammetride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamana bağlı değişimi



Şekil 2.3: Döngüsel voltammetri ile elde edilen bir voltammogram [31]

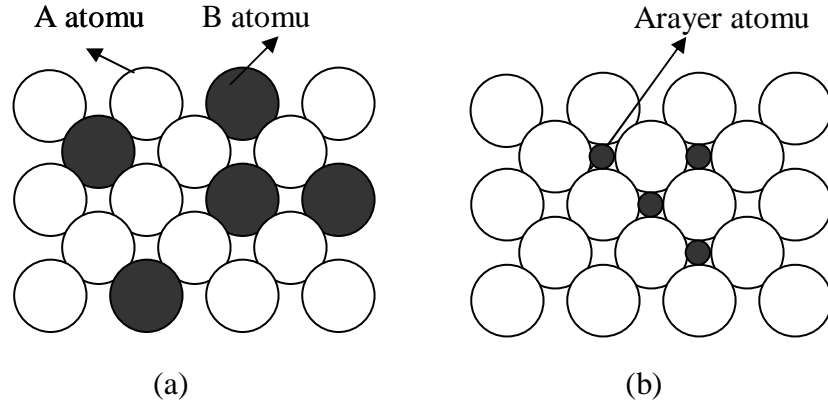
2.2 Kristal Yapılar ve Alaşım Sistemleri

Bir malzemedeki atomların dizilişi düzenli ise kristal yapı, düzensiz ve rasgele ise amorf yapı oluşur. Düzenli yapıda herhangi bir doğrultu boyunca atomlararası uzaklık eşittir ve atomların çevreleri özdeşdir. Atomların kristal sistemlerindeki diziliş biçimi *kafes yapıyı* oluşturur. Belirli bir kristal türüne ait atomların birden fazla biçimde dizilme olanağı vardır. Geometrik yönden bazı kristal (kafes) yapılar, basit kübik (sc), hacim merkezli kübik (bcc), yüzey merkezli kübik (fcc), hegzagonal sıkı paket yapı (hcp) şeklindedir [32]. Metaller genellikle bcc, fcc ve hcp yapıda bulunur. Basit kübik yapıda tüm atomlar köşelere yerleşmiştir. Cisim merkezli kübik yapıda atomlar köşelere ve hücrenin ortasına yerleşmiştir. Na, Cr, Fe bcc yapıdadır. Yüzey merkezli kübik yapıda atomlar köşelere ve tüm yüzeylerin ortalarına

yerleşmiştir. Ni, Cu, Ag, Pt, Au, Pb fcc yapıdadır. Mg, Ti, Co, Zn, Gd, Tb, Dy hcp yapıdadır [33].

En az bir elemanı metal olan, iki veya daha fazla metal veya metaloidin bir araya getirilmesiyle elde edilen metalik karakterdeki malzemelere alaşım denir. Saf (arı) metallerin yüksek iletkenlik, korozyona dayanıklılık gibi bazı üstün özellikleri olmasına rağmen saf metaller genellikle yumuşak ve pahalı olup bunların dayanıklılıkları düşüktür. Bu nedenle endüstriyel metallerin çok azı saf halde kullanılır [32]. Alaşımlama, farklı özelliklere sahip elementlerin bir araya getirilmesiyle arzu edilen özelliklerin tek malzemede toplanması için uygun bir işlemdir. Her alaşım sistemi farklı oranlarda element içeren bir çok alaşım meydana getirebilir. Sistem iki element içeriyorsa ikili alaşım, üç element içeriyorsa üçlü alaşım olarak isimlendirilir. Alaşımlar genellikle yapılarına ve faz diyagramlarına göre sınıflandırılır. Bir metal bir başka metale alaşım yapacak şekilde ilave edilirse ilave edilen elementin miktarına ve alaşımın bulunduğu sıcaklığa bağlı olarak bir çok yapı ve atomik düzen ortaya çıkabilir. Genel olarak ikinci elementin katı çözelti elde etmek için belli oranlarda ilave edilmesiyle ana metale benzer kristal yapıda birincil katı çözelti oluşur. Eğer bileşenler yüksek konsantrasyonda olursa ya da homojenite düşük olursa ikincil katı çözeltiler veya metallerarası bileşikler olarak isimlendirilen yapılar oluşur.

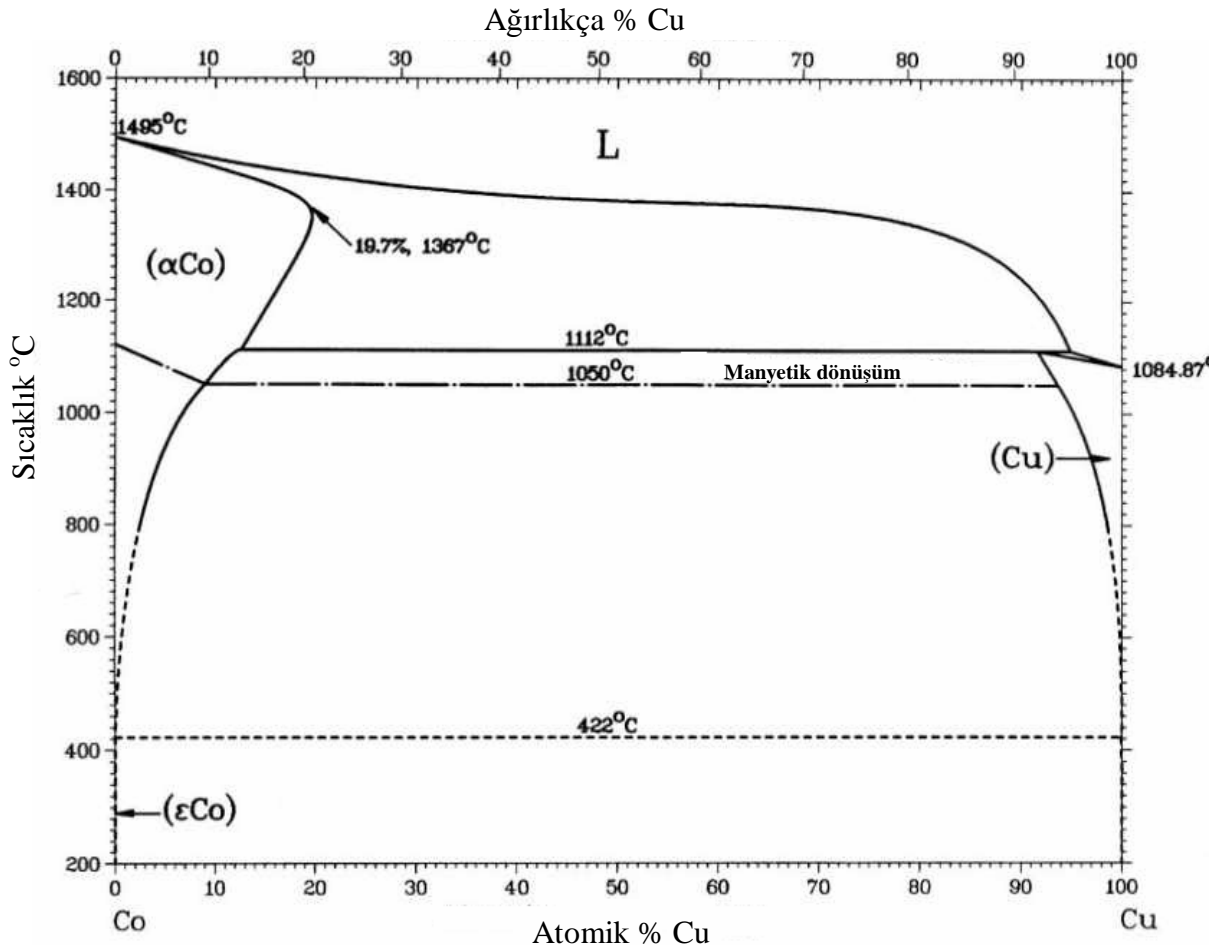
Alaşım sistemlerinde, atomların kafes sisteminin konumlarını rastgele doldurdukları yapılar düzensiz katı eriyikler olurken atomların kafesin belirli bölgelerinde yerleştiği yapılar düzenli katı eriyiklerdir. Katı eriyikler, alaşım oluşturmak için ana elemana katılan ikinci elemanın atomlarının kafesteki (kristal yapıdaki) yerleşimine göre iki farklı yapı gösterebilir. Bunlar yer alan katı eriyikler ve ara yer katı eriyiklerdir. İkinci eleman ana elemanın yerini alırsa yer alan katı eriyiği, kafes boşlukları arasına yerleşirse arayer katı eriyiği oluşur. Şekil 2.4'te verildiği gibi, atom yarıçapları yakın ve elektron yapıları benzer olan elemanlar kafes yapıda birbirinin yerini alıp yer alan katı eriyiği oluşturabilirken, küçük atomlar kafes yapıdaki atomlar arası boşluklara yerleşerek arayer katı eriyiği oluşturur.



Şekil 2.4: a) Yer alan katı eriyiği b) Ara yer katı eriyiği

Katı eriyik oluşumunu etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bu faktörler sırasıyla, kristal yapının (kafes sisteminin) etkisi, atomik yapı faktörü, elektrokimyasal etki ve relatif valans etkisidir. İki elementin yüksek oranda katı çözelti oluşturması için kristal yapının aynı veya benzer olması gerekir. Yüzde yüz katı eriyik oluşturmak için kristal yapısı aynı olmalıdır. Alaşım oluşturan elementler aynı kristal yapıya sahipse katı çözelti elde etmek için bir başka faktör de boyut faktörüdür. İki elementin atomlarının boyut farkı % 15'ten küçük ise birincil katı çözelti oluşur. Kristal yapısı aynı veya benzer olan, atom boyutları birbirine yakın olan iki elementin katı eriyik oluşturmaya etki eden bir faktör de elektrokimyasal etkidir. Yüksek elektronegativiteli element ile elektropozitif elementin oluşturduğu alaşım sistemi katı çözelti yapmaktan çok bileşik yapma eğiliminde olur. Yüksek valanslı elementler ile Cu, Ag ve Au gibi tek valanslı elementlerin alaşımları için geçerli olan bir faktör de düşük valanslı bir metalin yüksek valanslı bir metali eritme eğilimidir. Düşük valanslı bir element yüksek valanslı bir elementi eriterek ortalama valans değerini yükseltmek ister. Alaşım oluşumunda, elementlerin kristal yapıları aynıysa, atomların boyutları birbirine çok yakınsa, elektrokimyasal olarak uyum içindeyseler ve relatif valans etkileri çözünürlüğe etki etmeyecek durumda ise tam çözünürlük sağlanır [34]. Kobalt (Co) oda sıcaklığında (422 °C'ye kadar) hcp yapıda bulunurken 422 °C'den yüksek sıcaklıklarda fcc yapıda bulunur. Atom yarıçapı 1.16 Å, elektronegatifliği 1.8'dir. Kobaltın değerliği +2, +3, nadiren +1 olabilir. Bakır (Cu) fcc yapıdadır. Atom yarıçapı 1.17 Å, elektronegatifliği 1.7'dir. Bakırın değerliği +1 ve +2 olabilir.

Bir cisimde homojen olarak dizilmiş atomlar kararlı denge halinde belirli bir faz meydana getirirler. Faz oluşumu ve dönüşümünde ana etken enerjidir. Enerji, sıcaklık, basınç ve bileşimin değişmesinden etkilenir. Cisim denge halinde iken çevre koşulları değişirse mevcut enerji dengesi bozulur, atomlar buldukları konumdan daha düşük enerji gerektiren başka bir konuma geçmeye zorlanır. Atomsal hareket sonucu iç yapı değişir ve yeni bir denge yapısı ortaya çıkar. Bir faz bir başka faza dönüşür. Faz dönüşümü sonucu maddenin özellikleri de değişir. Arı (saf) maddeler, tek bileşenli en basit yapıya sahiptirler. Birden fazla bileşen (veya eleman) içeren sistemlerin dengesi ise daha karmaşıktır. Bir arada bulunan elemanların karşılıklı etkileşimleri ile bileşim ve sıcaklığın değişmesi iç yapı oluşumunu etkiler ve fazların türünün değişmesine neden olur. Bu değişkenler etkisinde doğacak fazların türlerini ve bunların özelliklerini bilmek uygulama açısından önemlidir. Böylece uygun şartlarda amaca uygun özelliklere sahip malzeme üretimi yapılabilir. Bunun için gerekli bilgiler denge (faz) diyagramları yardımı ile elde edilebilir. Denge diyagramları, belirli bir malzeme sisteminde, sıcaklık ve bileşime bağlı olarak oluşacak fazların türlerinin, bileşimlerinin ve miktarlarının saptandığı, iç yapı tahmininin yapılabildiği diyagramlardır [32]. Şekil 2.5'te CoCu'nun sıcaklığa bağlı faz diyagramı verilmektedir. 422 °C'nin altında Co hcp yapıda, Cu fcc yapıdadır. 422 °C'nin üstünde Co fcc yapıya dönüşür. 1112 °C'nin üstünde Cu sıvı hale geçer. 1495 °C'nin üzerinde ise CoCu alaşımları sıvı halde bulunur. 1050 °C ile 1112 °C arası manyetik dönüşüm sıcaklığıdır.



Şekil 2.5: CoCu'nun sıcaklığa bağlı faz diyagramı [35]

2.3 Manyetizma

Bu kısımda manyetizmanın atomik kaynağı açıklanıp manyetizmanın temel kavramları tanıtılmaktadır. Ayrıca manyetik maddelerin sınıflandırılması yapılarak ferromanyetik maddeler ve manyetik anizotropi hakkında bilgi verilmektedir.

2.3.1 Manyetizmanın Temel Kavramları

Maddelerin manyetik özelliklerinin kaynağı atomik manyetik momentlerdir. Atomik manyetik moment başlıca aşağıdaki üç sebepten kaynaklanabilir:

- 1) Elektronların sahip oldukları spinden,

- 2) Elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan,
- 3) Elektronların dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden [33].

Atomların manyetik momentleri elektronların yörünge ve spin hareketinden yola çıkılarak incelenir. Elektrik yüklü cismin kapalı bir yörüngedeki hareketi sonucu oluşan manyetik moment:

$$m_o = i A \quad (2.14)$$

dir. i akımı, A kapalı yörüngenin yüzey alanını ifade eder. Bir elektronun yörünge hareketi sonucu sahip olduğu manyetik moment benzer şekilde elektronun çekirdek etrafındaki yörüngesinin yüzey alanı ile elektronun yörünge hareketi sonucu oluşan akımın çarpımıdır. Bir elektronun hareketinin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmektedir. Çekirdek etrafında dolanan bir elektronun oluşturduğu akım:

$$i = \frac{e}{T} \quad (2.15)$$

dir. e elektronun yükü, T elektronun yörünge etrafındaki hareketi için periyottur. Sonuçta oluşan akım:

$$i = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.16)$$

olur. v elektronun yörünge etrafındaki sabit hızı, r yörünge yarıçapıdır. Akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment:

$$m_o = i A = \frac{evr}{2} \quad (2.17)$$

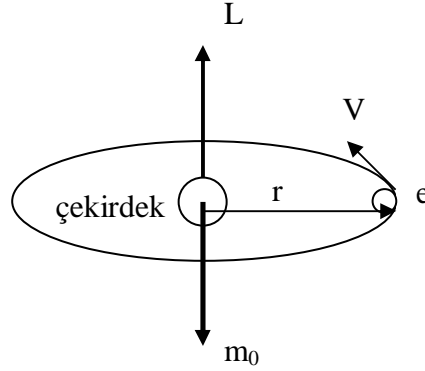
dir. Bu manyetik momenti başka bir şekilde ifade etmek için elektronun yörünge açısal momentumunu ele alınır. Elektronun yörünge açısal momentumu:

$$L_o = mvr \quad (2.18)$$

dir. m elektron kütesidir. Böylece elektronun yörüngesel manyetik momenti (Şekil 2.6'da şematik olarak verilmektedir):

$$m_o = \frac{e}{2m} L_o \quad (2.19)$$

olur. Bu manyetik moment ifadesi klasik yaklaşım sonucu elde edilmiş olmakla beraber kuantum fiziğinin önerdiği yaklaşım ile uyum içindedir [36].



Şekil 2.6: Bir elektronun yörünge hareketi sonucu sahip olduğu manyetik moment [36]

Bir elektronun sahip olduğu net manyetik moment, elektronun yörünge etrafındaki hareketinden kaynaklanan manyetik moment ile spin hareketinden kaynaklanan manyetik momentin bileşkesidir (toplamıdır). Yörünge manyetik momentine benzer şekilde spin manyetik momenti:

$$m_s = \frac{e}{m} L_s \quad (2.20)$$

olan bir elektronun toplam manyetik momenti:

$$m = m_o + m_s \quad (2.21)$$

ile verilir. Maddenin manyetizasyonunun kaynağında manyetik moment kavramı olup manyetizasyon (M), maddenin birim hacmindeki net manyetik moment olarak tanımlanır:

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.22)$$

M manyetizasyon, m net manyetik moment, V maddenin hacmidir. *Manyetik alan*, hareketli elektrik yükleri tarafından oluşturulur ve manyetizmanın temel kavramlarından biridir. Manyetik alan bir mıknatıstan veya bir iletkenin geçen elektrik akımından kaynaklanabilir. *Manyetik indüksiyon* (manyetik akı yoğunluğu), manyetik alan tarafından oluşturulur ve ortamın manyetik alana karşı davranışını ifade eder. Manyetik alan (H) ve manyetik indüksiyon (B) birbirine manyetik geçirgenlik (permabilite) (μ) ile bağlıdır. Manyetik indüksiyon ile manyetik alan ilişkisi (2.23) bağıntısıyla verilebilir [37].

$$B = \mu H \quad (2.23)$$

Maddenin manyetizasyonu manyetik indüksiyonu etkiler. Madde bir dış alana maruz kalırsa toplam (net) manyetik indüksiyon (2.24) ifadesiyle de verilebilir:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2.24)$$

Burada $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$ Wb/Am olup serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir. H dış manyetik alan, M maddenin manyetizasyonudur.

Manyetizasyon kavramından başka manyetik alınganlık (χ) ve manyetik geçirgenlik (μ) de maddelerin manyetik özelliklerini açıklamakta kullanılan kavramlardır. Manyetik alınganlık (χ), maddenin uygulanan manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik alınganlık:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.25)$$

ile ifade edilir. Manyetik geçirgenlik (μ) de manyetik alınganlık gibi manyetik maddelerin karakteristik bir özelliğidir. Manyetik geçirgenlik:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.26)$$

ifadesiyle verilir [36].

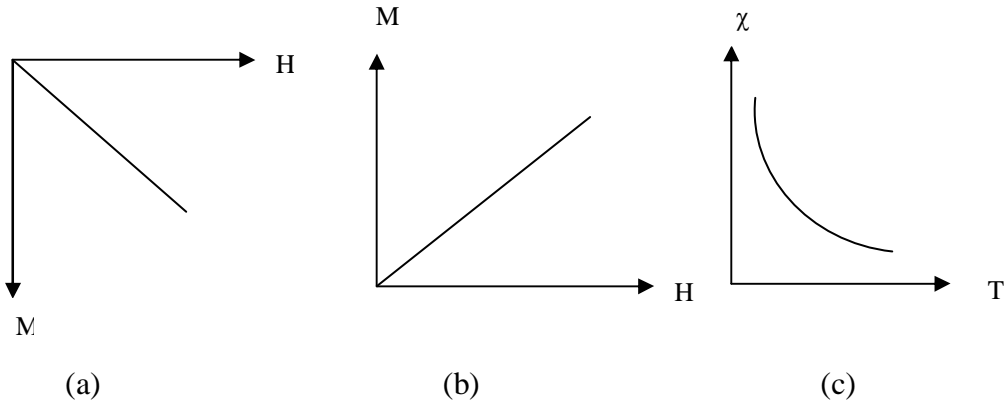
2.3.2 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması ve Ferromanyetik Maddeler

Manyetik maddeler manyetik alınganlıklarına göre sınıflandırılır. Manyetik alınganlıkları küçük ve negatif olan malzemeler *diamanyetik*dir. Bu maddelerin manyetik alınganlıkları $\chi \sim -10^{-5}$ civarında olup manyetizasyonları uygulanan manyetik alana zıt yöndedir. Manyetik alınganlıkları küçük ve pozitif olan malzemeler *paramanyetik*dir. Bu maddelerin manyetik alınganlıkları $\chi \sim 10^{-3}-10^{-5}$ civarındadır ve manyetizasyonları uygulanan manyetik alanla aynı yönlüdür. *Ferromanyetik malzemeler* manyetik alınganlıkları $\chi \sim 50-10000$ civarında olan maddelerdir. Bunların manyetizasyonları uygulanan manyetik alanla aynı yönlüdür [37].

Diamanyetik maddelerin manyetizasyonları uygulanan manyetik alanla Şekil 2.7.a'daki gibi değişir. Net manyetik momentleri dış manyetik alan olmadığında sıfırdır. Diamanyetik maddeler sürekli (dipol) manyetik momente sahip olmayıp dış manyetik alan arttıkça, bu alana zıt yönde bir manyetik moment kazanırlar. Dış manyetik alan kaldırıldığında eski durumlarına dönerler. Bakır (Cu), gümüş (Ag), bizmut (Bi) diamanyetik malzemelere örnektir. Diamanyetik maddelerin manyetik alınganlığı (χ) sıcaklıktan bağımsızdır, manyetik geçirgenliği (μ) manyetik alanın fonksiyonu olarak sabittir.

Paramanyetik maddelerin manyetizasyonları uygulanan manyetik alanla Şekil 2.7.b'deki gibi değişir. Paramanyetik maddeler sürekli manyetik momente sahip olmakla birlikte dış manyetik alan olmadığında manyetik momentler rasgele

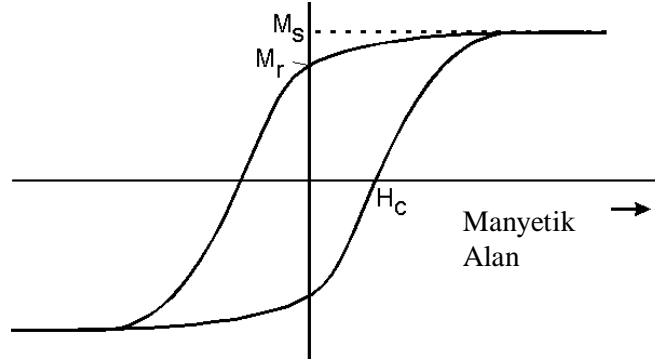
sıralandığından bu maddeler net bir manyetik momente sahip değildir. Dış manyetik alan arttıkça, alanla aynı yönde net bir manyetik moment oluşur. Paramanyetik maddeler dış manyetik alan kaldırıldığında eski hallerine geri dönerler. Tüm ferromanyetik maddeler yeterli derecede yüksek sıcaklığa çıkıldığında paramanyetik olurlar. Ferromanyetikten paramanyetiğe geçişin olduğu bu sıcaklığına Curie sıcaklığı denir. Bu sıcaklıkta maddenin geçirgenliği aniden düşer, koersivitesi ve kalıcı manyetizasyonu sıfır olur. Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığı (χ), Şekil 2.7.c’de gösterildiği gibi sıcaklıkla ters orantılıdır. Paramanyetiklerin manyetik geçirgenliği (μ), manyetik alanın fonksiyonu olarak sabittir. [37, 38].



Şekil 2.7: a) Diamanyetik maddelerin manyetizasyonunun uygulanan manyetik alana göre değişimi b) Paramanyetik maddelerin manyetizasyonunun uygulanan manyetik alana göre değişimi c) Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığının (χ) sıcaklığa bağlılığı

Manyetik maddelerin en önemli sınıfı ferromanyetik maddelerdir. Bunlar hem uygulama açısından hem de teorik açıdan önemlidir. Ferromanyetikler mühendislik uygulamalarında, yüksek manyetik geçirgenliğe sahip olmalarından dolayı kullanılırlar. Diğer bir kullanım sebebi de ferromanyetiklerin kalıcı manyetizasyona sahip olabilme yeteneğidir. Fe (demir), Ni (nikel), Co (kobalt), Gd (gadalinium), Dy (distoryum) ferromanyetik maddelerdir. Ferromanyetikler çok büyük relatif geçirgenliğe (μ_r) ve alınganlığa (χ) sahiptir. Bir ferromanyetik malzemenin manyetik özelliklerini göstermenin en iyi yolu farklı dış manyetik alanlar (H) için manyetik indüksiyonun (B) ya da manyetizasyonun (M) grafiğini

çizmeftir. Çizilen bu grafik histerisis eğrisi olarak adlandırılır. Tipik bir histerisis eğrisi Şekil 2.8’de verilmektedir.



2.8: Histerisis eğrisi [39]

Bir maddenin uygulamalar için gerekli özelliklere sahip olup olmadığı maddenin histerisis eğrisi incelenerek anlaşılabilir. Maddenin manyetik karakteristikleri histerisis eğrisi üzerinde belirlenir. Histerisis eğrisi incelenerek maddenin doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyonu, koersivitesi, manyetik geçirgenliği ve manyetik güç kaybı hakkında bilgi edinilir.

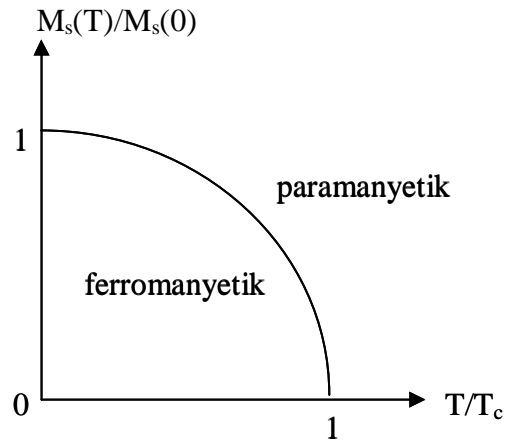
Bir ferromanyetik maddeye manyetik alan uygulanması manyetik indüksiyonun artmasına neden olur. Manyetik alan arttıkça manyetizasyon M_s ile gösterilen bir değerde doyuma ulaşır. Doyum manyetizasyonu madde içindeki bütün manyetik momentlerin alan yönünde sıralanması durumudur.

Doyum manyetizasyonu:

$$M_s = nm \quad (2.27)$$

ile verilir. Burada n maddenin birim hacmindeki atom sayısı, m atomik manyetik momentlerin büyüklüğüdür. Histerisis eğrisi üzerinde gösterilen doyum manyetizasyonu, bu eğrinin elde edildiği sıcaklıktaki doyum manyetizasyonudur.

Teorik olarak madde içindeki tüm manyetik momentlerin aynı yönde sıralandığı durum 0 K (mutlak sıfır) sıcaklığındaki doyum manyetizasyonudur. Manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı Şekil 2.9’da gösterildiği gibidir Sıcaklık (T) arttıkça manyetizasyon sifıra gider. Tüm ferromanyetik maddeler belli bir T_c (Curie sıcaklığı) geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda paramanyetik hale geçer [33].



Şekil 2.9: Manyetizasyonun sıcaklığa bağlılığı

Bir ferromanyetik madde mıknatıslandıktan sonra manyetik alan sıfıra indirildiğinde kalan manyetizasyon *kalıcı manyetizasyondur* ve M_r ile gösterilir. Bir ferromanyetik maddenin manyetizasyonunu sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alan şiddetine *koersivite* (H_c) denir. Ferromanyetiklerin en önemli özelliği yüksek manyetik geçirgenliktir. Bir ferromanyetik maddenin geçirgenliği, paramanyetik maddelerde olduğu gibi manyetik alanın fonksiyonu olarak sabit olmayıp diferansiyel geçirgenlik kavramı histerisis eğrisinden elde edilebilen önemli bir özelliktir. Diferansiyel geçirgenlik:

$$\mu' = \frac{dB}{dH} \quad (2.28)$$

ile verilir [37].

Bir ferromanyetik maddenin açıklanan karakteristikleri Şekil 2.8'deki histerisis eğrisi üzerinde gösterilmiştir.

2.3.3 Manyetik Anizotropi

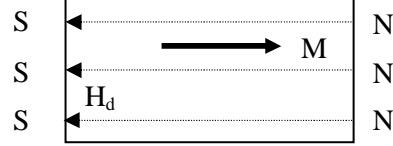
Manyetik anizotropi, dış bir manyetik alan yokken malzeme içindeki manyetik momentlerin tercihli bir yön boyunca yönelmesidir. Bu durumda, bu tercihli yön boyunca manyetik alan uygulanırsa malzeme kolay manyetize olur, bu eksen malzeme için manyetik özellik bakımından kolay eksenidir. Eğer manyetik alan bu yön dışında bir yönde uygulanırsa malzemenin manyetize olması zorlaşır, malzemeyi manyetize etmek için daha fazla enerji harcamak gerekir. Bu durumda bu eksen zor eksenidir. Manyetik anizotropiye yol açan nedenler, magnetokristal anizotropi, magnetoelastik anizotropi ve şekil anizotropisi olarak sıralanabilir. Magnetokristal anizotropi, kristalde belli düzende sıralanmış atomların elektron orbit çiftleniminden kaynaklanır. Malzeme içindeki belli kristal doğrultusu veya doğrultuları boyunca malzemeyi manyetize etmek kolay iken diğer kristal doğrultularında manyetize etmek zordur. Magnetoelastik anizotropi, malzemenin magnetostriksiyon özelliğinden kaynaklanır, malzemenin gerilme (strain) durumuna bağlı olarak ortaya çıkar. Pozitif magnetostriksiyon sabitine sahip malzemeyi manyetize etmek, stres uygulanan doğrultu boyunca kolay, stres uygulanan doğrultuya dik doğrultuda zordur. Bunun tersi de geçerlidir.

Şekil anizotropisi, manyetize olmuş malzemedeki manyetizasyona zıt yönde bir demanyetize alan oluşmasından kaynaklanır. Manyetizasyon malzemenin sınırlarında süreksizliğe uğrar. Sınırlar manyetik kutuplar gibi düşünülürse Şekil 2.10'da verildiği gibi malzeme içinde büyüklüğü malzemenin şekline ve büyüklüğüne bağlı bir demanyetize alan oluşur. Demanyetize alan:

$$H_d = NM \quad (2.29)$$

ifadesi ile verilir. M maddenin manyetizasyonu, N demanyetize faktörüdür. Demanyetize faktörü malzemenin şekline bağlı bir büyüklüktür. Demanyetize

faktörü ve demanyetize alan uzun eksen boyunca küçüktür. Malzemenin manyetizasyonu için kolay eksen (tercihli yön) demanyetize alanın küçük olduğu doğrultu, zor eksen demanyetize alanın büyük olduğu doğrultudur [37, 38, 40].



Şekil 2.10: Manyetize olmuş malzemede oluşan demanyetize alan [40]

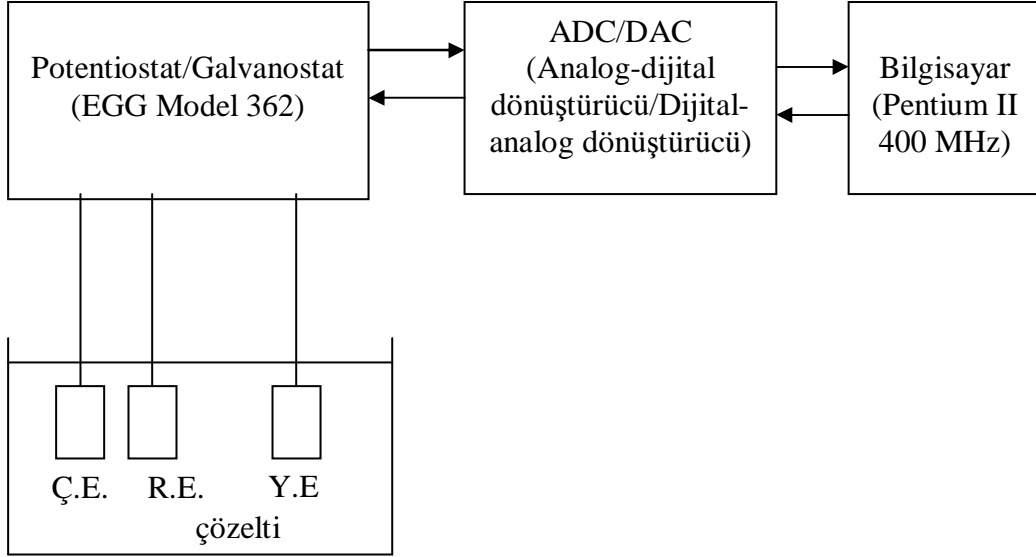
3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde, ferromanyetik ince filmlerin büyütülmesinde ve özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler açıklanmaktadır. İlk kısımda, bu çalışmada kullanılan döngüsel voltammetri (DV) düzeneği anlatılmaktadır. Daha sonra çözeltilerin kimyasal analizinde kullanılan İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) açıklanmaktadır. Ardından deneysel süreç içinde yer aldığı sırayla alttabakanın hazırlanması, filmlerin büyütülmesi ve özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler tanıtılmaktadır. Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde X-ışınları Difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), kimyasal bileşimlerinin analizinde SEM ile tümleşik Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometresi (EDX) ve manyetik özelliklerinin araştırılmasında Titreşimli Örnek Magnetometrisi (VSM) kullanılmıştır.

3.1 Döngüsel Voltammetri Tekniği (DV)

Co ve CoCu alaşım filmlerin elektrodepozisyonu için hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu döngüsel voltammetri (DV) tekniği ile yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan deneysel düzenek Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Bu düzenekte, çalışma elektrotu (Ç.E.) olarak platin tel, yardımcı elektrot (Y.E.) olarak platin levha ve referans elektrot (R.E.) olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılan bir elektrokimyasal hücre ile bu hücreye bağlı bir potentiostat ve bilgisayar bulunmaktadır. Deney, pascal programlama dilinde hazırlanmış bir program [23] ile kontrol edilmektedir. Potentiostatla hücreye, üçgen dalga şekilli potansiyel istenen tarama hızında (20 mV/s) uygulanır ve uygulanan potansiyele karşı akım değerleri bilgisayar tarafından kaydedilir. Bilgisayar ile potentiostat arasındaki bağlantı analog-dijital, dijital-analog dönüştürücü tarafından sağlanır. Alınan değerlerden elde edilen voltammogramdan, çözelti bileşenlerinin depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri tayin edilir. Böylece çözeltilerden film

büyütülmesi için gerekli bilgi elde edilir. Döngüsel voltammetri için Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Döngüsel voltammetri (DV) için kullanılan deney düzeneği (Ayrıca bu düzenek çalışma elektrotu olarak Cu alttabaka kullanılarak elektrodepozisyon düzeneği olarak da kullanılmaktadır.)

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

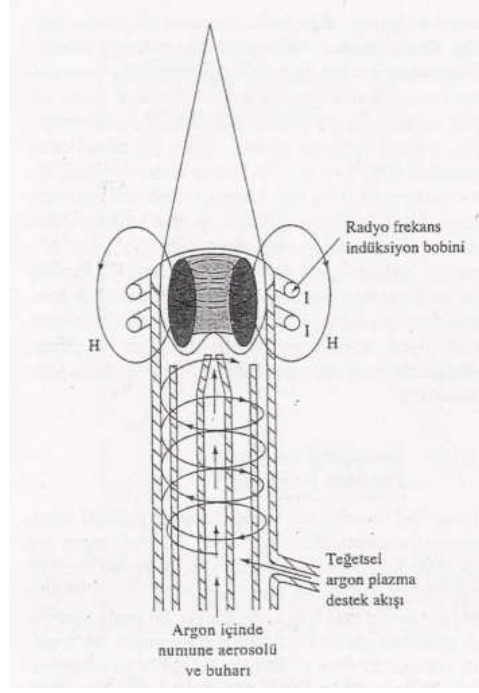
İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES), uyarılmış elektronların kararlı hale dönerken belli dalgaboyunda enerji yayınlanması ilkesine dayanan bir yayınlama spektrofotometrisi tekniğidir. Bu işlemin ana özelliği her elementin kendi kimyasal karakterine uygun özel bir dalgaboyunda enerji yayınlanmasıdır. Yayınlanan enerjinin şiddeti, incelenen örnekte, aranan elementin bulunma miktarı ile orantılıdır. Böylece örnek tarafından hangi dalgaboylarının hangi şiddette yayımlandığına bakılarak incelenen örneğin elementsel bileşimi belirlenebilir [41].

Atomik kütle spektrometri, madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Analiz belirli basamaklarla gerçekleştirilir. Önce atomlaşma gerçekleşir ve oluşan atomların büyük bir kısmı iyon (genellikle tek yüklü pozitif iyonlar) akımlarına dönüşür. Daha sonra, oluşan iyonlar kütle/yük oranlarına (m/Z) göre ayrılır ve her tip iyon sayılır [17].

ICPMS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi), bir çok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği ve doğruluğuyla en önemli tekniklerden biridir [17]. Atomik emisyon spektroskopide plazma kaynakları en yaygın kullanılan kaynaklardır. Üç plazma kaynağı (1) İndüktif eşleşmiş plazma (ICP), (2) Doğru akım plazması (DCP), (3) Mikrodalga plazma (MIP)'dir. Atomlaştırıcı kaynak olarak plazma kullanmanın üstünlükleri, yüksek sıcaklık uygulanmasından dolayı elementler arası girişimin daha düşük olması, belli uyarma koşullarında birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesinden dolayı çok sayıda elementin spektrumunun aynı anda kaydedilmesi, bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niyobiyum gibi termal bozunmaya karşı yüksek dirençli elementleri ve klor, brom, iyot, kükürt gibi ametalleri tayin edebilmesi ve diğer yöntemlere göre daha geniş derişim aralıklarında çalışabilmesidir. Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (net elektrik yükü sıfır olacak şekilde) içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımdır. Emisyon analizlerinde sık sık kullanılan Argon (Ar) plazmada, örnekten gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa da Ar iyonları ve elektronlar bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorblama yeteneğine sahiptir [43].

Bir ICP hamlacı Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. ICP-AES'te ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür [17]. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. En geniş borunun çapı 2.5 cm'dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini bulunur. Akan Argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımları ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Şekil 3.2'de görülen en içteki borudan plazma içine numune

taşınır. Diğer borudan plazma oluşturmak için Ar gazı akışı sağlanır. Üçüncü borudan geçirilen Ar gazı ile de plazma merkezi soğutulur.



Şekil 3.2: ICP-AES hamlacının şematik gösterimi [17]

Örnek atomları, taşıyıcı Ar gazı sayesinde 4000-10000 K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Bu sıcaklıkta atomlaşma gerçekleşir. Örneğin atom ve iyonları uyarılır ve yaptıkları emisyon, dalgaboyu ayırıcılara gönderilir. Elde edilen emisyon spektrumları kaydedilir ve elementlerin karakteristik dalgaboyları ile karşılaştırılıp örneğin içerdiği elementler belirlenir.

Bu çalışmada, ICP ölçümleri Winlab 32 software kontrollü ve FIAS-AS90 otosampler bağlantılı simultane ve aksiyal görünümlü Perkin Elmer Optima 3100 XL ICP-AES ile yapılmıştır.

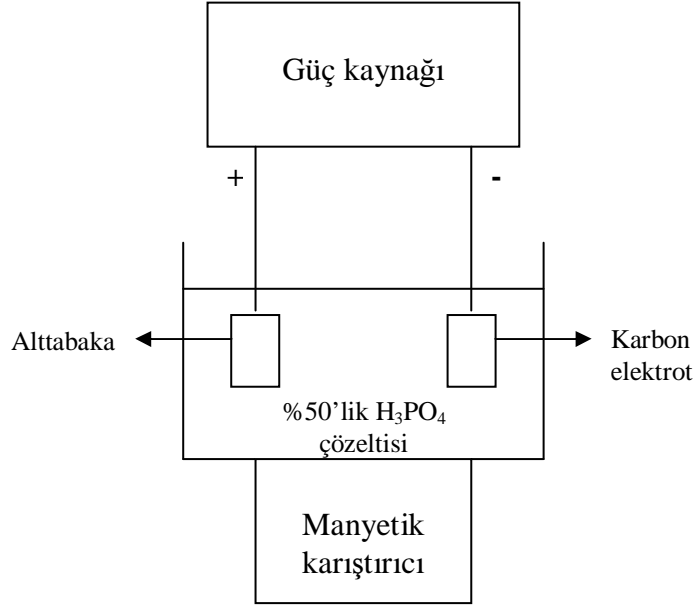
3.3 Filmlerin Büyütülmesi

Co ve CoCu alaşım filmler polikristal Cu alttabaka üzerine büyütülmüştür. Bu kısımda, önce alttabakanın hazırlanması ele alınmaktadır.

3.3.1 Alttabakanın Hazırlanması

Bakır (Cu) alttabakanın depozisyon için hazırlanması filmin epitaksiyel büyümesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada alttabaka olarak boyutları (2x2) cm² olan Cu levhalar kullanılmıştır. Cu levhanın arkasına iletkenliği sağlaması için Cu çubuk yerleştirilmiş ve Cu levha, (1.1x1.1) cm²'lik kısmı açıkta kalacak şekilde asidik ve sulu çözeltilere dayanıklı bantla kaplanmıştır. Alttabaka elektrokimyasal parlatma çözeltisi içine konmadan saf sudan geçirilmiştir.

Depozisyon için uygun, pürüzsüz ve temiz bir yüzey elde etmek için elektrokimyasal parlatma yapılmıştır. Elektrokimyasal parlatma için % 85'lik H₃PO₄'ten (Merck) hazırlanmış % 50'lik fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal parlatma için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'te verilmektedir. Bu düzenek, güç kaynağı, manyetik karıştırıcı ve elektrokimyasal hücreden oluşur. Güç kaynağının (-) eksi ucuna karbon elektrot, (+) artı ucuna alttabaka bağlanır. Parlatma sırasında fosforik asit çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



Şekil 3.3: Elektrokimyasal parlatma için kullanılan deney düzeneği

Elektrokimyasal parlatmada çeşitli potansiyeller denenerek parlatma için en uygun potansiyel değeri belirlenir. Parlatma için optimum potansiyel değerinin altında Cu alttabaka mat bir görünüme sahip olurken optimum potansiyel değerinin üstünde alttabakada aşınmalar olabilir. Cu alttabakanın parlak bir görünüme sahip olduğu potansiyel belirlenerek parlatma işlemi bu potansiyelde gerçekleştirilir. Bu çalışmada kullanılan Cu alttabaka için parlatma potansiyeli 2.1 V olarak belirlenmiştir.

Parlatma işlemi bittikten sonra yüzeydeki kalıntılardan temizlemek için alttabaka sırasıyla % 25'lik H₃PO₄ (Merck), % 10'luk H₃PO₄, saf su, % 10'luk H₂SO₄ (Merck) ve son olarak saf sudan geçirilip oksitlenmemesi için bekletilmeden elektrodepozisyon çözeltisine konur.

3.3.2 Filmlerin Depozisyonu

Filmlerin büyütülmesi için Şekil 3.1'deki elektrodepozisyon düzeneği kullanılmıştır. Elektrodepozisyon düzeneği üç elektrotlu elektrokimyasal hücre,

potentiostat ve bilgisayardan oluşur. Potentiostat ve bilgisayar arasındaki bağlantı analog-dijital dönüştürücü (ADC) ile dijital-analog (DAC) dönüştürücü devrelerle sağlanır. Bilgisayardaki dijital veriler DAC ile potentiostat için analog verilere dönüştürülür. Potentiostattan alınan analog veriler ADC ile bilgisayara dijital veri olarak gönderilir.

Sistemdeki elektrokimyasal hücre, çalışma elektrotu (Ç.E.), yardımcı elektrot (Y.E.) ve referans elektrot (R.E.) ile film oluşturulacak metallerin iyonlarını içeren çözeltilerden oluşur. Çalışma elektrotu parlatılıp depozisyon için hazırlanan Cu alttabakadır. Yardımcı elektrot olarak çözelti ile reaksiyona girmeyen platin levha elektrot kullanılmıştır. Yardımcı elektrot ile çalışma elektrotu düzgün bir akım elde etmek amacıyla çözelti içinde mümkün olduğunca birbirinden uzak yerleştirilir. Sistemde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrotu ve referans elektrot, aralarındaki ohmik potansiyeli (IR_s potansiyel düşüşünü) azaltmak için mümkün olduğunca yakın yerleştirilir. Filmlerin büyütülmesi sırasında kullanılan elektrokimyasal hücre 7.5 cm x 4.5 cm boyutlarındadır. Çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot birbirinden yaklaşık 6 cm uzağa, referans elektrot ile çalışma elektrotu birbirinden yaklaşık 1.5 cm uzağa yerleştirilmiştir.

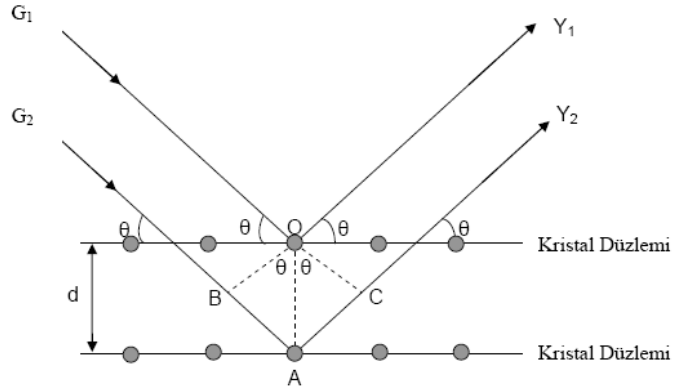
Depozisyon başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı ve pH'ı ölçülür. Parlatma işlemi tamamlanan alttabaka vakit kaybetmeden çözeltilere konup elektrot bağlantıları yapılır. Bilgisayar kontrollü elektrodepozisyonda büyütülmek istenen filmlerin kalınlığı, yüzey alanı, hangi potansiyelde büyütüleceği gibi parametreler bilgisayara girilir. Bilgisayar bu bilgilerle, depozisyon için gerekli yük miktarını (Denklem 2.11'den) hesaplar. Film kalınlığına, filmin yüzey alanına ve uygulanan potansiyele bağlı olarak depozisyon süresi değişir. Depozisyon başlatıldıktan sonra istenen değerlere uygun film büyütüldüğünde depozisyon süreci tamamlanır ve film çözeltilerden çıkarılarak saf su ile yıkanır. Bilgisayarın hesapladığı süre % 100 akım verimliliği durumunda geçerli olacağından elde edilen filmin kalınlığı istenen değerden farklı olabilir.

3.4 X Işınları Difraksiyonu

X-ışını kırınımı kristal yapı tayininde kullanılan önemli bir tekniktir. X-ışını kırınımı ile örneğe zarar vermeden [44] örgü noktalarındaki atomların cinsleri ve kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir. Örneğin kristal yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım deseni incelenerek tayin edilir. Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalgaboyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelir. Kristale gönderilen ışının dalgaboyu, kristalin örgü sabitine eşit ya da daha küçükse gelen ışın kırınımına uğrar [45]. Kırınım, periyodik yapıdaki maddenin farklı tabakalarından yansıyan ışınların (Şekil 3.4) girişimi sonucu oluşur. Kırınımın gerçekleşmesi için gereken şart, Bragg Yasası ile verilir. Bragg Yasası:

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

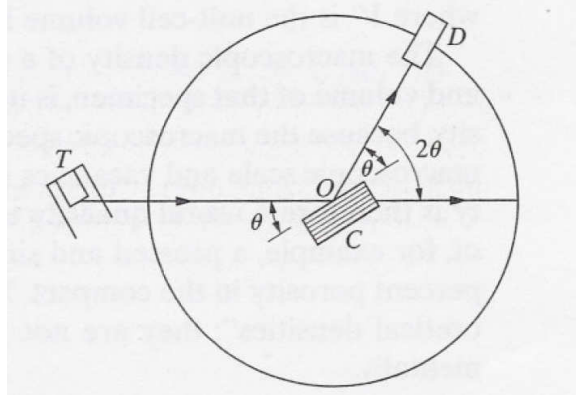
dır. d kristal düzlemleri arası mesafe, θ gönderilen ışının düzlemle yaptığı gelme açısı, n kırınımın mertebesi, λ gönderilen ışının dalgaboyudur [45].



Şekil 3.4: Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar [42]

Bragg Kanunu, örneğe bilinen dalgaboyunda ışın gönderilerek θ açısının ölçülmesiyle kristal düzlemleri arası d uzaklığının bulunmasında kullanılır. Bunun için kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmektedir. T tübünden çıkan tek dalgaboylu (monokromatik) X-ışınları, örneğin düzlemleriyle θ açısı

yapacak şekilde gönderilir ve kırınımına uğrayan ışınların şiddeti, çember üzerinde hareket edebilen dedektör tarafından 2θ konumunda ölçülür. Deneysel ölçümlerde 2θ değerinin difraksiyon açısı olarak ifade edilmesi bundan dolayıdır. Farklı θ açıları için bu ölçümler yapılarak örnek için x-ışını kırınım deseni elde edilir [44].



Şekil 3.5: X-ışını difraktometresinin şematik gösterimi [44]

Elde edilen kırınım deseninden, örneğe ait kristal düzlemleri ve bu düzlemler arası uzaklıklar Bragg yasası (Denklem 3.1) kullanılarak bulunur. Örnekteki kristal düzlemlerine ait tane büyüklükleri, Scherrer formülü ile tayin edilir:

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

Burada t tane büyüklüğü, λ difraksiyonda kullanılan ışının dalgaboyu, B incelenen düzleme ait pikin FWHM (yarı yükseklikteki pik genişliği) değeri, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır [44].

Filmlerin XRD ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Philips Analytical marka XRD cihazıyla yapılmıştır.

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir çok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için yüzey karakterizasyonu teknikleri kullanılmaktadır. Optik mikroskopi önemli bir teknik olmakla beraber son zamanlarda yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler: 1) Taramalı elektron mikroskopi (SEM) 2) Taramalı tünelleme mikroskopi (STM) 3) Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)'dir.

Bu tekniklerden taramalı elektron mikroskopi (SEM), katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topolojik bilgi sağlar. SEM'de görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi hassas bir şekilde odaklanan yüksek enerjili elektron demetiyle (Raster düzeninde) taranır. Bu taramada elektron demetiyle, (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner, (3) aşağı yönde (y yönünde) belirlenmiş bir miktar kaydırılır ve bu işlem tüm yüzey alanı taranana kadar tekrarlanır. Tarama sırasında (z yönünde) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sistemine depolanır.

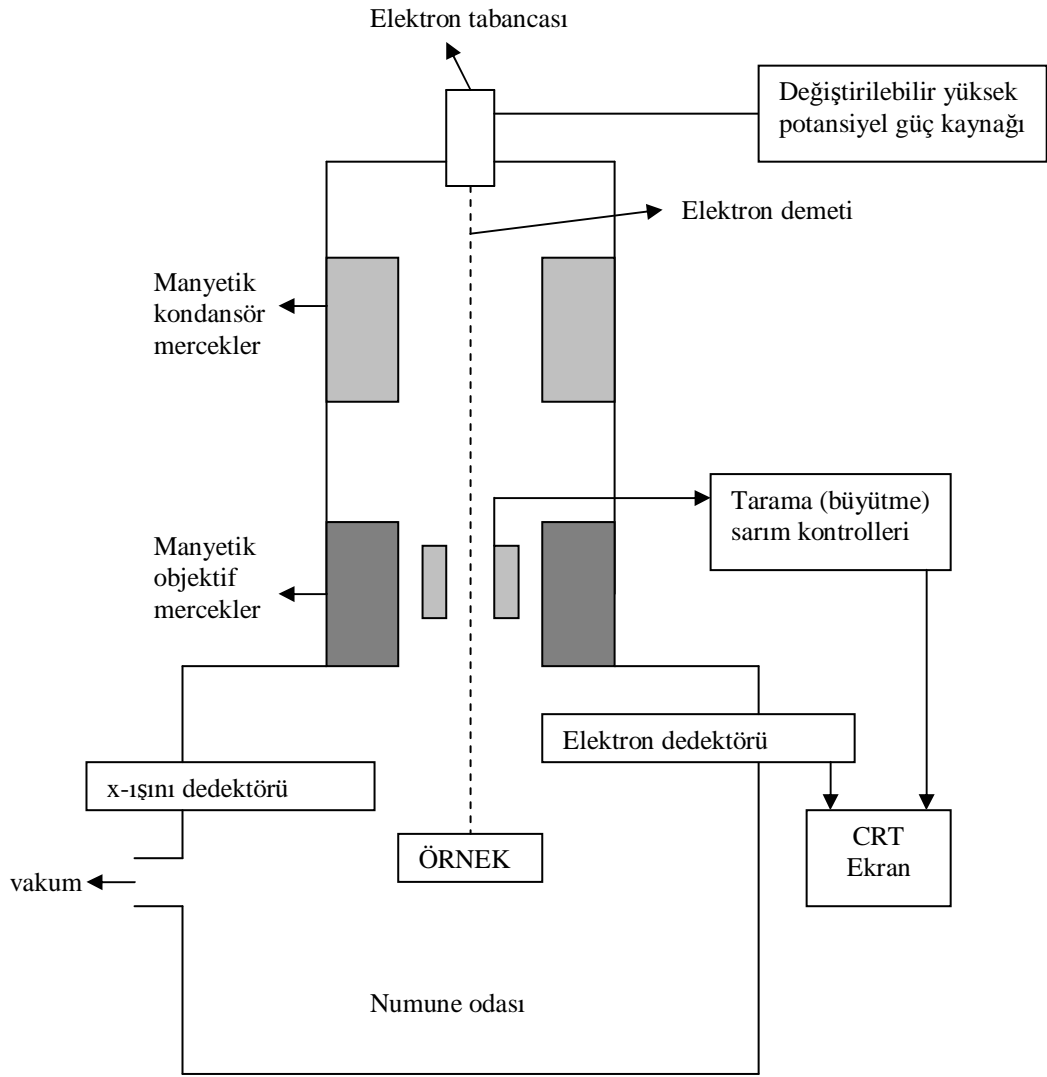
SEM'in kullanımı katı ile etkileşen elektron demetinin oluşturduğu çok çeşitli sinyallerden kaynaklanır. Bu sinyaller, geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve X-ışınları emisyonudur. Elektronlar ve katı yüzeyi arasındaki esnek etkileşimde yaklaşık 20 keV enerjili elektronlar atomlarla çarpışmalar yapar ve geri saçılmış elektronlar olarak yüzeyden dışarı çıkar. Katı yüzeyden geri saçılmış elektronlarla birlikte enerjisi 50 eV'in altında olan elektronlar da yayınlanır. Bu ikincil elektronlar, yüksek enerjili elektronlarla katıdaki zayıf bağlı iletkenlik elektronlarının etkileşimi sonucu iletkenlik bandındaki elektronların fırlatılmasıyla oluşur. Bir katının elektronlarla bombardımanı sonucu oluşan bir ürün de x-ışını fotonlarıdır. Bombardıman edilen katının elektronları yörüngeden çıkınca, üst yörüngeden boşluğu doldurmak için alt yörüngeye geçen elektron, fazla enerjisini x-ışını emisyonu ile verir.

SEM'de elektron tabancası kaynağı, elektron odaklama sistemi, numune odası ve elektron dedektörü bulunmaktadır. Elektron tabancasından çıkan yüksek enerjili

elektronlar manyetik kondensör ve objektif mercek sistemi ile numune üzerindeki 5-20 nm'lik son nokta boyutuna indirgenir. Numune odalarında, normal basınçtan 10^{-4} torr veya daha düşük bir basınca hızla ulaşabilmek için yüksek kapasiteli vakum pompaları kullanılır. Numune tutucular x, y ve z yönlerinde hareket ettirilebilir ve her bir eksen etrafında döndürülebilir. Numunenin incelenmesi için elektrik iletkenliği olması önemlidir. İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için numune yüzeyi (püskürtme veya buharlaştırma yoluyla) ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Taramalı elektron mikroskoplarda elektronlar dönüştürücülerle etkileşir ve çoğalma sağlanarak veriler elde edilir [17]. SEM'in şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmektedir.

SEM'in tümleşik bir parçası olarak bulunan ve ona bağlı olarak çalışan Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi (EDX), örneğin elementsel bileşimini tanımlamak için kullanılır.

EDX analizi boyunca örnek SEM içinde elektron demetiyle bombardıman edilir. Bu elektronlar, örneğin elektronları ile çarpışır ve onları yerinden ayırır. Boşalan yeri, üst yörüngelerden daha fazla enerjili bir elektron doldurur. Elektronun enerji fazlalığı karakteristik bir x-ışını yayınlanarak dışarı verilir. Her elementin atomunun yayınladığı x-ışınının enerjisi kendine özgüdür. EDX analizi sonucunda bir EDX spektrumu elde edilir. Bu spektrum, her enerji düzeyinde yayınlanmış x-ışınlarının frekansının (sayısının) eğrisidir. Spektrumdaki pikler, yayınlanan x-ışınlarına uygun şiddetleri gösterir. Bu piklerden her biri bir atoma özgüdür ve bu nedenle bir elemente uyar. Pikin yüksekliği (şiddeti), o elementin örnekteki yoğunluğunu gösterir [46].



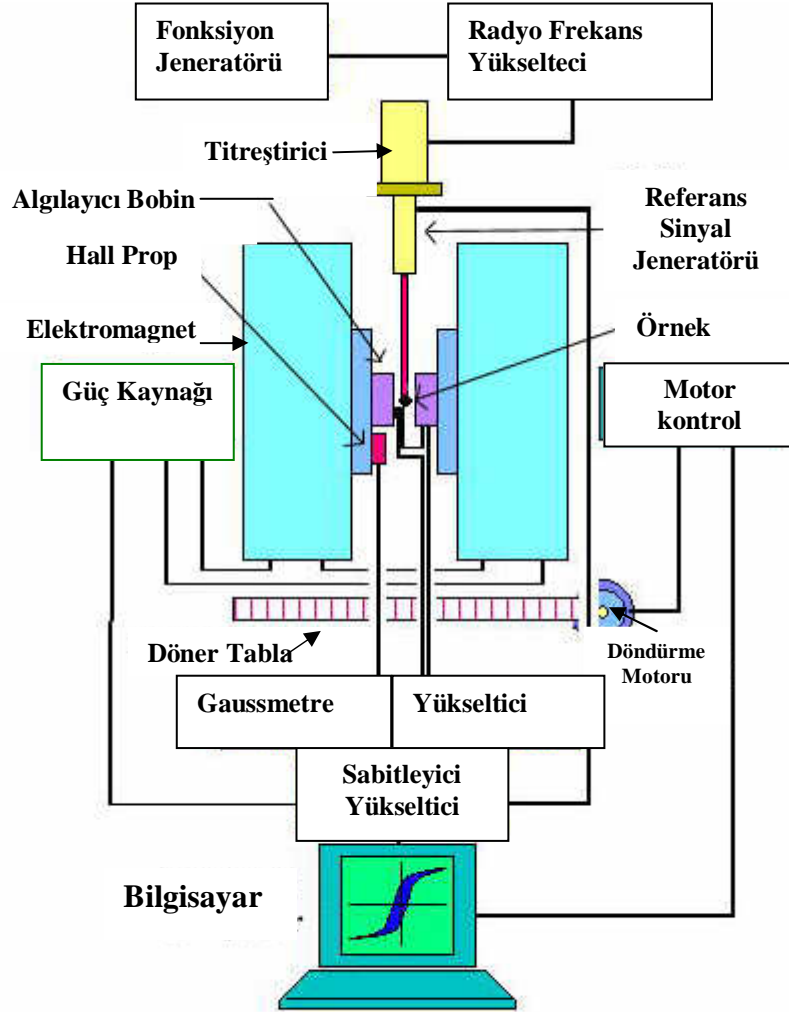
Şekil 3.6: SEM'in şematik gösterimi [17]

Filmlerin SEM analizleri ve EDX ölçümleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss Supra 50 Vp model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

3.6 Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile incelenen malzemenin manyetik karakterini ortaya koyan manyetizasyon eğrisi elde edilir. VSM sistemi, güç

kaynağı, kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile örnek titreştirici, elektromagnet gibi ölçüm kısımlarından ve bunlara bağlanmış bir bilgisayardan oluşur. Ayrıca elektromagnete bağlı bir soğutma sistemine ihtiyaç vardır. VSM'in şematik bir gösterimi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7: VSM'in şematik gösterimi [47]

VSM, elektromanyetik indüksiyon prensibine göre çalışır. Faraday indüksiyon kanununa göre bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon e.m.k. oluşturur. Elektromanyetik indüksiyon kavramı, manyetik akı

değişiminin indüklenen e.m.k.'e eşit olduğu söylenerek açıklanır. Buna göre üzerinden akım geçen bir bobinin oluşturduğu indüksiyon e.m.k.:

$$V = - N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.3)$$

dir. Φ manyetik akı, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısıdır. Manyetik akı yoğunluğu:

$$B = \frac{\Phi}{A} \quad (3.4)$$

ifadesi ile indüksiyon e.m.k.'sı yeniden yazılırsa:

$$V = - NA \frac{dB}{dt} \quad (3.5)$$

elde edilir. B manyetik indüksiyon, A manyetik indüksiyonun incelendiği alandır. Boş uzayda:

$$B = \mu_0 H \quad (3.6)$$

ifadesiyle birlikte indüksiyon e.m.k.'sı:

$$V = - \mu_0 NA \frac{dH}{dt} \quad (3.7)$$

eşitliğiyle ifade edilir.

İndüksiyon e.m.k.'nin oluşabilmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekir. Bunun bir yolu zamanla değişen manyetik alan uygulamak, diğer yolu dc manyetik alana konan örneği titreştirmektir. VSM'in çalışması, manyetik alanda titreşen örneklerle manyetik akı değişimi oluşturulması ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon e.m.k.'nin ölçülmesine dayanır. İndüklenen e.m.k. titreşen

örneğin manyetizasyonu ile orantılı olduğundan bu yöntemle örneğin manyetizasyonu ölçülebilir [36, 37, 48, 49].

VSM ile manyetizasyonun direkt ölçümü yapılır. Algılayıcı bobinler, arasındaki boşlukta örnek varken ve örnek yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır [37]. Bu ölçüm sonucu elde edilen veriler uygulanan manyetik alana göre manyetizasyonun nasıl değişimini vermekle sınırlıdır. Farkın ölçümü yapıldıktan sonra elde edilen verilerin keyfi değerler olmaktan çıkması için bir standarda göre değerlendirilmesi gerekir. Örneğin gerçek manyetizasyon değerinin ortaya konması için sistem, manyetik moment değeri bilinen nikel (Ni) standart ile kalibre edilir. Bu kalibrasyonda, örnek boyutlarına benzer Ni standart kullanılır. 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 örnek için gerçek manyetik moment değerlerinin, uygulanan manyetik alana karşı değişimini verir. Bu kalibrasyondan farklı olarak, her ölçümden önce sistemi ölçüm yapılan şartlara uygun hale getirmek için kalibre etmek gerekir. Bunun için de örneğin boyutlarına benzer Ni standart kullanılır. Kalibrasyonun ile örneğin algılayıcı bobinler arasında en sağlıklı ölçüm alınacak konuma getirilmesi sağlanır. Bu konumda ölçümlerin duyarlılığı kontrol edilir, ölçüm sonuçlarından çıkarılmak istenen katkılar belirlenir. Kalibrasyon tamamlandıktan sonra örnek, pyrex örnek tutucunun ucuna yerleştirilip örnek tutucu titreştiriciye takılır. İki tür örnek tutucu ile örnekler yatay (manyetik alan film yüzeyine paralel) ve düşey (manyetik alan film yüzeyine dik) olarak yerleştirilip ölçüm yapılabilir. Örnek tutucunun istenen açılarla döndürülmesiyle farklı yönlerde uygulanan manyetik alan altında ölçüm yapmak da mümkündür. İstenen değerler arasında istenen aralıklarla uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleriyle örneğin histerisis eğrisi elde edilir.

Bu çalışmada, ölçümler için kullanılan elektromagnet ± 2.25 T manyetik alan aralığında çalışabilmektedir. Numune titreştiricinin titreşim frekansı 75 Hz'dir. Kolay kullanılabilir bir yazılımla kontrol edilen cihaz ile çeşitli ölçümler yapılabilir.

Sistem yazılımı, VSM'in çalışmasını kontrol ettiği gibi kalibrasyonda ve dataların toplanıp anlamlandırılmasında ve gösterilmesinde kullanılır.

Filmlerin manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ve analizleri yer almaktadır. Bölüm, kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile başlamakta, filmlerin büyüme mekanizmalarının incelenmesiyle devam etmektedir. İlerleyen kısımlarda büyütülen filmlerin kimyasal bileşimleri, yapısal ve manyetik özellikleri, depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı, film kalınlığı ve çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmaktadır. Filmlerin büyütülmesi ve özelliklerinin incelenmesi deneysel süreçte yer aldığı sırayla ele alınmaktadır.

4.1 Çözeltilerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

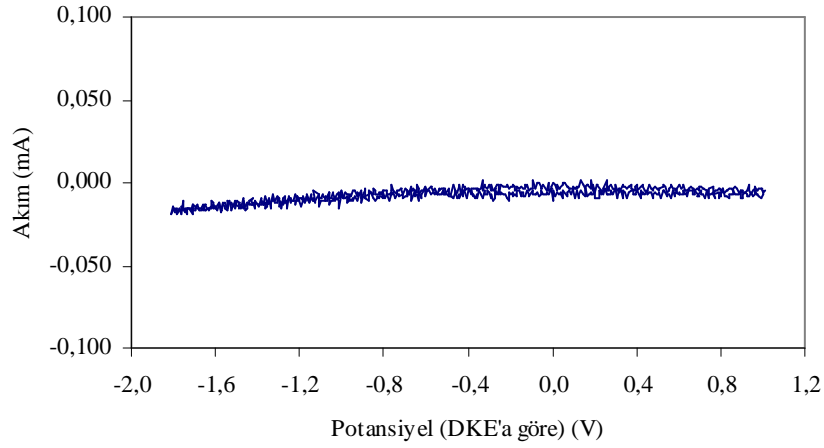
Yukarıda belirtilen parametrelere bağlı olarak Co ve CoCu filmlerin büyütülmesi için kullanılan çözeltilerin bileşimleri Tablo 4.1'de verilmektedir. Co filmlerin büyütülmesi için kullanılan A çözeltisi kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Riedel de Häen) ve borik asit (H_3BO_3 -Merck) içermektedir. CoCu filmlerin büyütüldüğü B çözeltisi kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Riedel de Häen) ve borik asit (H_3BO_3) ile hazırlanmıştır. Ayrıca çözeltideki Co konsantrasyonunun film özelliklerine etkisini incelemek amacıyla bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) içeren C çözeltisine farklı miktarlarda kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek Çözelti C serisi elde edilmiştir. Tablo 4.1'de gösterilen D çözeltisi borik asidin (H_3BO_3) depozisyona etkisini incelemek amacıyla diğer çözeltilerde kullanılan konsantrasyonda borik asit kullanılarak hazırlanmıştır. E çözeltisi ise CoCu alaşım filmlerin büyütülmesinde kullanılan çözeltilerdeki konsantrasyonda bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içermektedir ve çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin bileşimleri

Çözelti	CoSO ₄ .7H ₂ O konsantrasyonu (M)	CuSO ₄ .5H ₂ O konsantrasyonu (M)	H ₃ BO ₃ konsantrasyonu (M)
A	0.5	-	0.3
B	0.5	0.05	0.3
C	-	0.05	0.3
C1	0.1	0.05	0.3
C2	0.3	0.05	0.3
C3	0.5	0.05	0.3
C4	0.7	0.05	0.3
C5	1.0	0.05	0.3
D	-	-	0.3
E	-	0.05	0.3

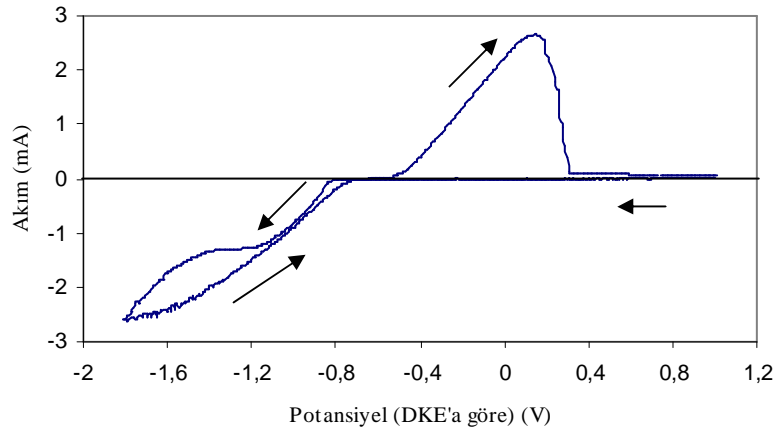
Döngüsel voltametri (DV) tekniğiyle çözeltilerin voltammogramını elde etmek amacıyla çalışma elektrotuna, doymuş kalomel elektrota (DKE'a) göre +1.0 V ile -1.8 V arası değişen potansiyel uygulanmıştır. Bu nedenle bundan sonra telaffuz edilecek bütün potansiyeller doymuş kalomel elektrota göredir. Tarama, 20 mV/s hızla platin tel elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Depozisyon için kullanılan çözeltilerin voltammogramları incelenerek çözelti içindeki metallerin depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri ile film depozisyonu için en uygun potansiyel aralığı belirlenmiştir.

Co ve CoCu alaşım filmlerin depozisyonu için kullanılan çözeltilere ilave edilen borik asitin (H₃BO₃) depozisyon potansiyellerine etkisini incelemek amacıyla D çözeltisinin (sadece borik asit içeren çözeltinin) DV'si alınmıştır. Şekil 4.1'de görülen voltammograma göre uygulanan potansiyel aralığında D çözeltisinin akım geçirmediği ya da çok küçük bir akım geçirdiği ve herhangi bir depozisyon ya da geri çözünme piki göstermediği görülür.



Şekil 4.1: D çözeltisinin (Sadece borik asit içeren çözeltinin) voltammogramı

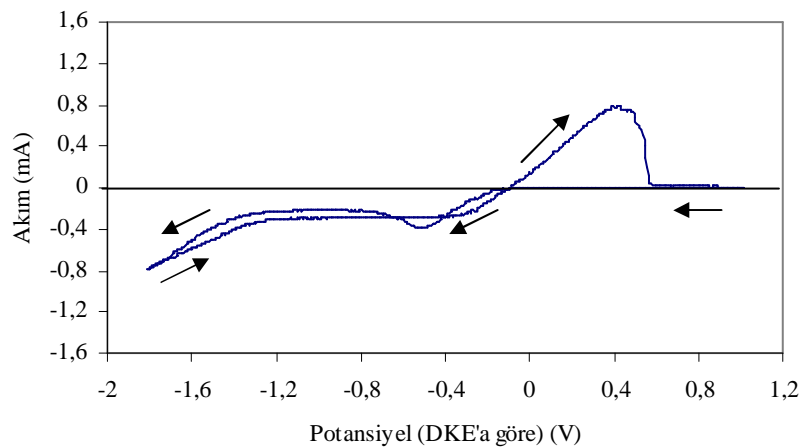
A çözeltisinin (Co içeren) Şekil 4.2’de verilen voltammogramı incelendiğinde, +1.0 V’tan -0.8 V’a kadar akım geçişinin olmadığı, -0.8 V’tan itibaren akımın artmaya başladığı ve -1.8 V değerine kadar artışın sürdüğü görülür. Akım geçişinin olmadığı potansiyel değerlerinde Co depozisyonu gerçekleşmezken akım geçmeye başladığı andan itibaren Co depozisyonu başlar. Tarama ters çevrildiğinde -0.7 V’a kadar akım azalır ancak akım geçişi devam etmektedir. Akımın geçmesi Co depozisyonunun devam ettiğine işaret eder. -0.7 V’tan -0.5 V’a kadar akım geçmediği, +0.1 V civarında geri çözünme pikinin ortaya çıktığı görülür. Tek pik gözlenmesi, geri çözünmenin tek basamakta gerçekleştiğini gösterir.



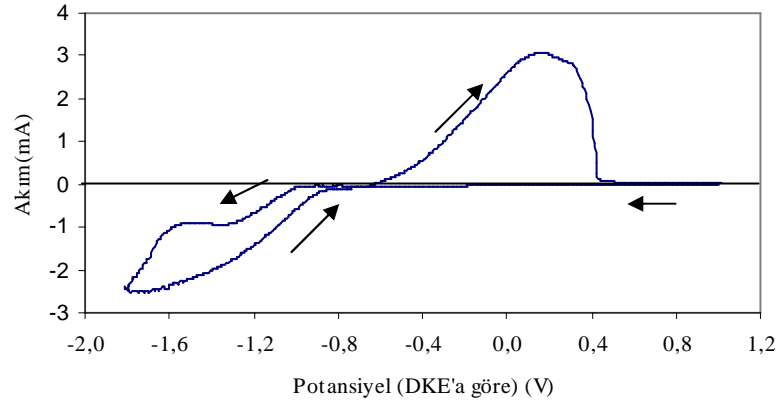
Şekil 4.2: Co filmlerin büyütüldüğü A çözeltisinin voltammogramı

B çözeltisinin (Co ve Cu içeren) ve E çözeltisinin (sadece Cu içeren) voltammogramı beraber incelenmiştir. Şekil 4.3'te E çözeltisinin, Şekil 4.4'te B çözeltisinin voltammogramı verilmektedir.

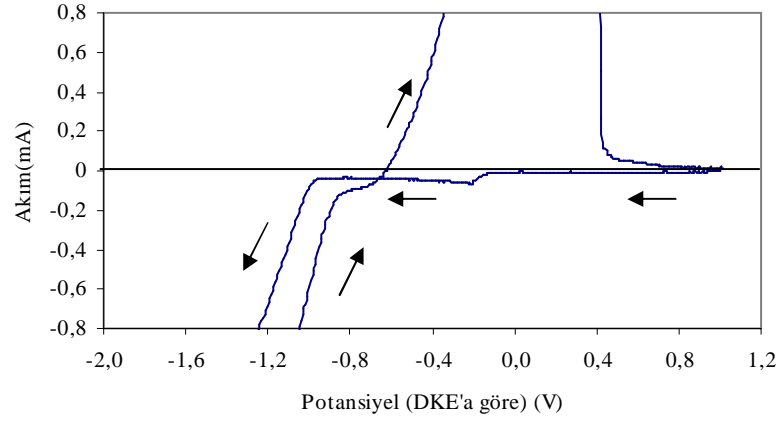
E çözeltisinin voltammogramı göz önüne alınırsa, +1.0 V'tan -0.2 V 'a kadar akım geçmediği görülür. Bu potansiyel aralığında Cu indirgenmez. -0.2 V'tan itibaren akım artar ve -0.5 V'ta bir depozisyon piki görülür. Bundan sonra -1.3 V'a kadar sabit akım geçer. -1.3 V'tan -1.8 V'a kadar akım artışı gözlenir. Tarama ters çevrildiğinde akım azalmaya başlar ve -1.3 V ile -0.3 V arasında sabit bir akım platosu oluşur. Ters tarama yönünde +0.4 V civarında Cu'nun geri çözünme piki görülür. A çözeltisinin Şekil 4.4'te verilen voltammogramında +1.0 V'tan -0.2 V'a kadar akım geçişi gözlenmez. Bu değerler arasında film depozisyonu gerçekleşmez. -0.2 V'tan -1.0 V'a kadar düşük değerli bir akım platosu gözlenir ki bu Cu'nun depozisyonuna işaret etmektedir. -1.0 V'tan -1.8 V'a kadar akım artar. Bu potansiyel değerlerinde hem Co hem Cu depozit olmaktadır. Dolayısıyla bu potansiyel aralığı CoCu alaşım film büyütme için uygundur. Bununla birlikte en uygun potansiyel, büyütülen filmler incelenerek belirlenir. -1.6 V'tan daha yüksek potansiyellerde de film oluşmasına rağmen filmde kararma olduğundan filmlerin büyütülmesi için -1.0 V ile -1.6 V potansiyel aralığı seçilmiştir. Voltammogramda tarama ters yöne çevrildiğinde -0.7 V'a kadar akım azalır. +0.1 V ve +0.3 V civarında Co ve Cu'a ait iç içe geçmiş iki geri çözünme piki görülür.



Şekil 4.3: E çözeltisinin (bakır sülfat çözeltisinin) voltammogramı



(a)



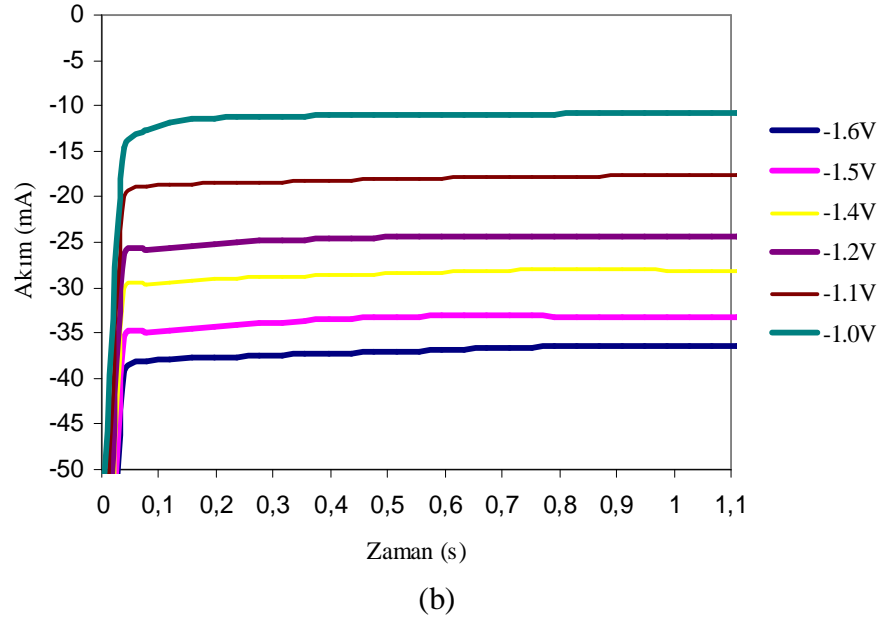
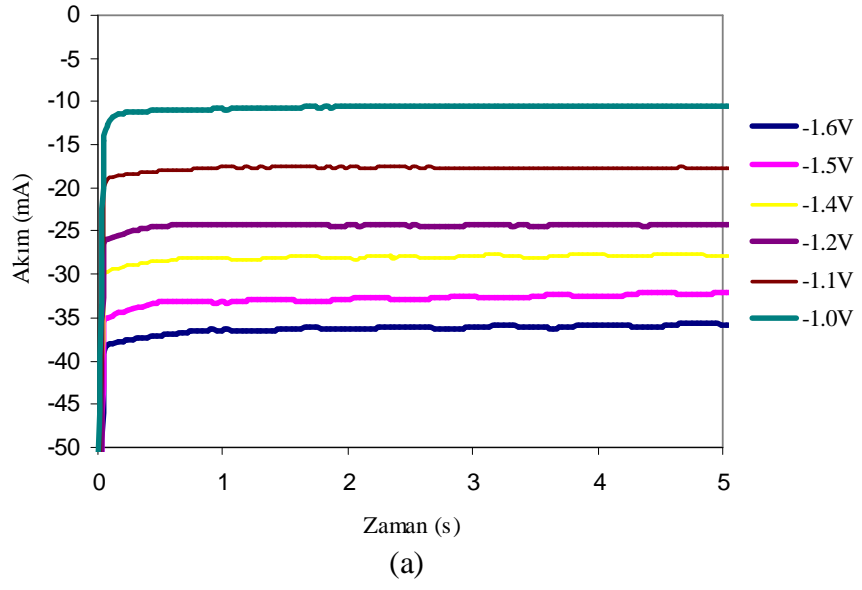
(b)

Şekil 4.4: a) CoCu filmlerin büyütüldüğü B çözeltisinin voltammogramı b) (a)'da verilen voltammogramın büyütülmüş hali

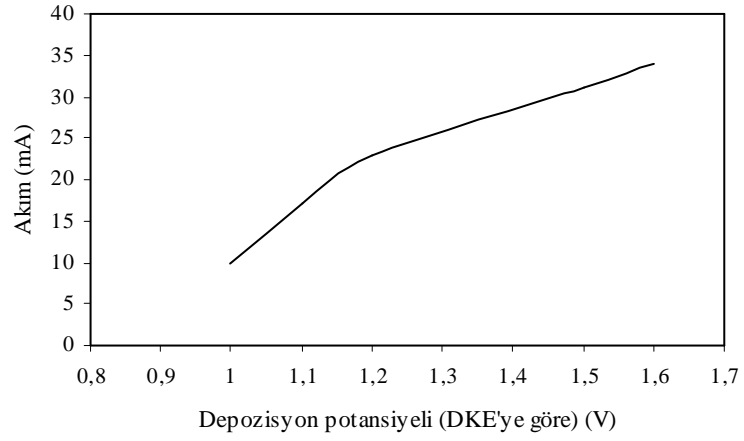
Voltammogramlardan elde edilen bilgilere dayanarak A çözeltisinden Co filmler, B çözeltisinden CoCu (alaşım) filmler büyütülmüştür. Filmler büyütülürken, incelenmek istenen parametre değiştirilip diğer parametreler sabit tutulmuştur. Co filmlerde incelenen bir parametre, CoCu filmler için de aynı şartlar altında incelenmiştir. Çözelti pH'ının filmler üzerine etkisini incelemek amacıyla her iki çözeltiden farklı pH değerlerinde (3.15, 2.80, 2.55), -1.5 V depozisyon potansiyelinde 3 µm kalınlıklı filmler büyütülmüştür. Film büyütüldükçe Bölüm 2'de anlatıldığı gibi çözeltinin pH'ı azalma eğilimi göstermektedir. Çözeltiye pH'ı değiştirmek için herhangi bir ilave yapılmamış, çözelti pH'ı deneysel süreçteki değişimi içinde incelenmiştir. Çözelti pH'ı sabitlendikten sonra 2.55 ± 0.10 pH değerindeki çözeltilerden, farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.0 V, -1.1 V, -1.2 V,

-1.3 V, -1.4 V, -1.5 V, -1.6 V) 5 µm kalınlıklı Co ve CoCu filmler büyütülmüştür. Bundan sonra, kullanılan çözeltilerin pH değerleri ± 0.10 hata ile birlikte düşünülecektir. Film kalınlığının filmlerin özelliklerine ve ölçümlere etkisini incelemek amacıyla 2.55 pH değerine sahip çözeltilerden, -1.2 V depozisyon potansiyelinde farklı kalınlıklarda (1 µm, 2 µm, 3 µm, 4 µm, 5 µm) filmler büyütülmüştür. Ayrıca çözelti konsantrasyonunun filmlerin özelliklerine etkisini incelemek için Tablo 4.1’de verilen Çözelti C serisinden (pH=3.50), -1.4 V depozisyon potansiyelinde, 5 µm kalınlıkta CoCu filmler büyütülmüştür.

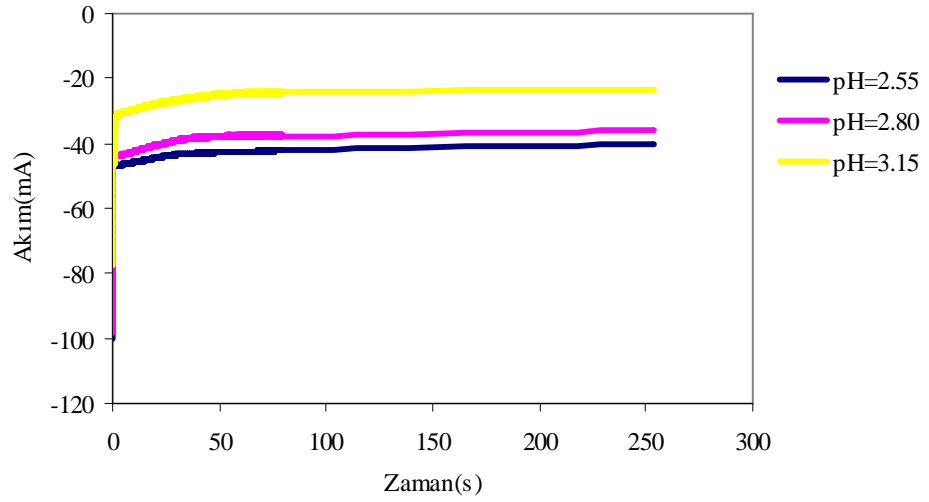
Elde edilen filmlerin büyüme mekanizmalarını ortaya koymak için depozisyon sırasında kaydedilen akım-zaman eğrileri incelenmiştir. Şekil 4.5’te pH değeri 2.55 olan A çözeltilerinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri verilmiştir. Akımın depozisyonun hemen başında ilk saniye içinde sabitlendiği ve depozisyon boyunca bu sabit değerini koruduğu görülür. Bu durum depozisyonun kararlı akım ile gerçekleştiğini gösterir. Bununla beraber depozisyon potansiyeli arttıkça sabit akım değeri de artmaktadır. Şekil 4.6’da akımın depozisyon potansiyeline bağlı değişimi görülmektedir. CoCu filmlerde de Şekil 4.5’tekine benzer şekilde ilk saniyelerde akımın sabitlendiği gözlemlendiğinden filmlerin akım-zaman eğrileri incelenirken ilk 5 s’lik kısım ele alınmıştır. -1.5 V’ta, farklı pH değerlerine sahip A çözeltilerinden büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri Şekil 4.7’de yer almaktadır. Çözelti pH’ının azalmasıyla akım bir miktar artmaktadır ancak bu çok büyük bir değişim değildir. pH’ın azalmasıyla, çözelti içinde artan hidrojen iyonlarının akım artışında etkili olduğu düşünülebilir. Film depozisyonu sırasında çözelti pH’ını kontrol etmek için ayrıca katkı maddesi kullanılmamış pH değişimi deney sürecindeki seyri içinde incelenmiştir. Şekil 4.8.a’da pH değeri 2.55 olan A çözeltilerinden -1.2 V depozisyon potansiyelinde, farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin akım-zaman eğrileri verilmiştir. Kalınlık arttıkça depozisyon süresi artmakta, akım değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Depozisyonun başında akım değerlerindeki farklılık bir süre sonra yerini sabit ve düzgün bir akıma bırakmış ve depozisyon kararlı akımda gerçekleşmiştir. Co filmler için film kalınlığına bağlı olarak depozisyon için geçen sürenin değişimi Şekil 4.9’da görülmektedir.



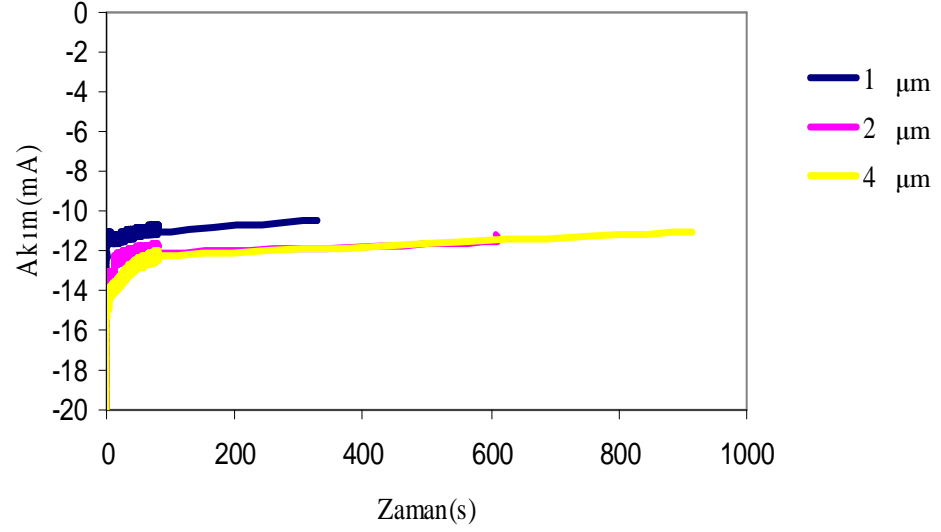
Şekil 4.5: pH değeri 2.55 olan A çözeltisinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen, 5 μm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri a) (0-5s) aralığı b) (0-1.1s) aralığı



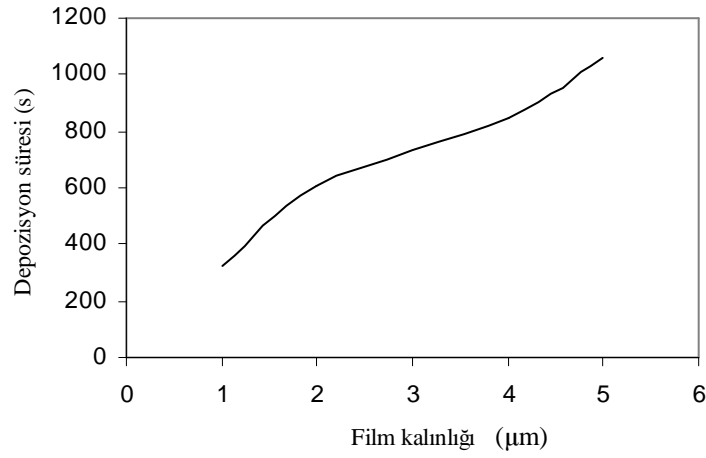
Şekil 4.6: Co filmler için depozisyon boyunca geçen akımın depozisyon potansiyeline bağlı değişimi



Şekil 4.7: DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde, farklı pH değerlerine sahip A çözeltilisinden büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin akım-zaman eğrileri



Şekil 4.8: DKE'ye göre -1.2 V'ta, pH değeri 2.55 olan A çözeltisinden farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin akım-zaman eğrileri



Şekil 4.9: Co filmlerin depozisyonu için geçen sürenin film kalınlığına bağlı değişimi

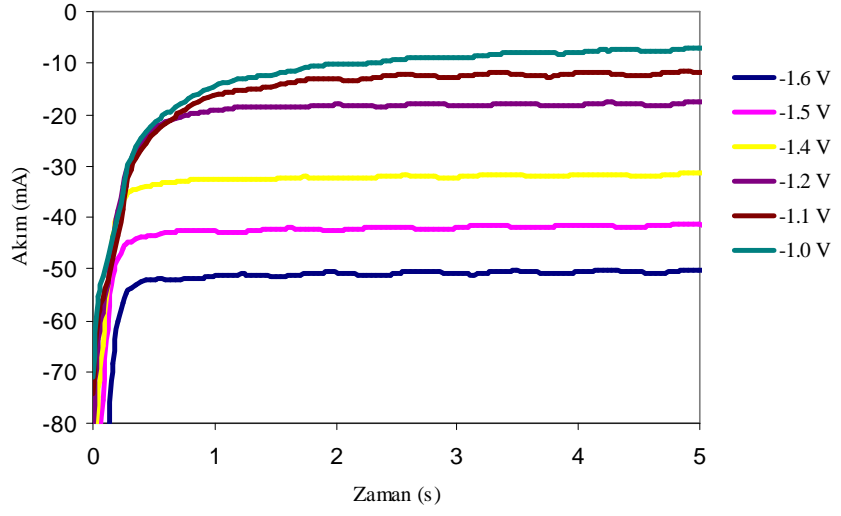
pH değeri 2.55 olan B çözeltisinden, -1.2 V depozisyon potansiyelinde, farklı kalınlıklarda büyütülen CoCu filmlerin akım-zaman eğrileri incelendiğinde akımın, Co filmlerdeki akım zaman geçişine benzer şekilde, farklı kalınlıklardaki filmler için hemen hemen aynı olduğu ve depozisyon süresinin kalınlık arttıkça arttığı görülür. pH değeri 2.55 olan B çözeltisinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin akım-zaman eğrileri Şekil 4.10'da görülmektedir. Co

filmlerde olduğu gibi depozisyon potansiyeli arttıkça akım artmaktadır. Aynı zamanda ilk saniyeden sonra akım sabitlenmekte ve depozisyon sabit akım altında gerçekleşmektedir. Ancak CoCu filmlerin ilk saniye içindeki akım zaman eğrileri (Şekil 4.10.b), Co filmlerinki (Şekil 4.5.b) ile karşılaştırıldığında Co filmlerde akımın hemen artarak sabit değerine ulaştığı görülür. Oysa CoCu filmlerde akım daha geç sabitlenmektedir. Bu durum çözeltideki Cu'nun akımın sabitlenmesini geciktirici etki yaptığı şeklinde yorumlanabilir. Cu'nun daha aktif (soy) metal olması ve çözeltideki konsantrasyonunun az olmasından dolayı akımın geç sabitlendiği düşünülebilir. Ayrıca elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülen Co ve Cu'nun farklı büyüme şekillerine sahip olması [54, 55, 56] bu farklılığa neden olabilir.

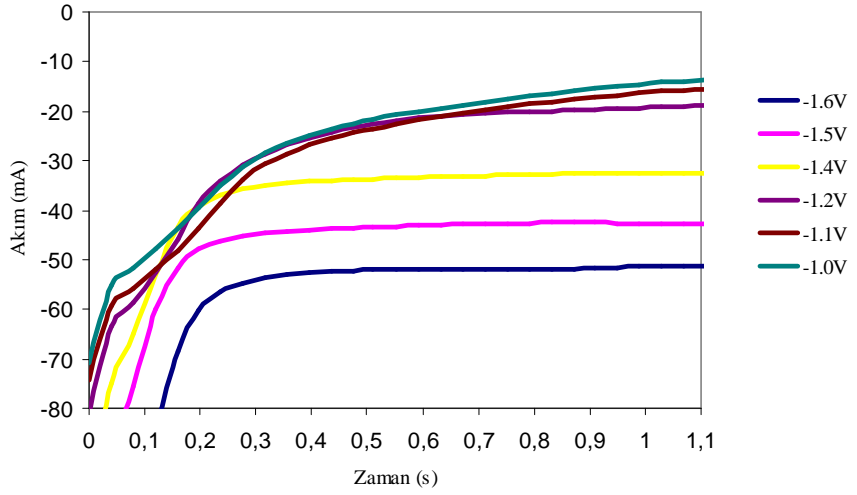
Çözeltilerin kimyasal bileşimi İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) ile tayin edilmiştir. Co filmleri büyütme için hazırlanan A çözeltisi 29.75 g kobalt içermektedir. Bu çözeltide bakır bulunmamaktadır. Filmlerin kimyasal ve yapısal analiz sonuçlarının yorumlanmasında bu sonuçlar göz önünde bulundurulmuştur. CoCu filmlerin büyütüldüğü B çözeltisi ICP-AES analizi sonuçlarına göre 28.75 g kobalt ve 2.18 g bakır içermektedir. Sonuçlar Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4.2 A ve B çözeltilerin ICP-AES sonuçları

Çözelti	Co (g/L)	Co konsantrasyonu (M)	Cu (g/L)	Cu konsantrasyonu (M)
A	29.7500±0.4548	0.5048±0.0077	-	-
B	28.7500±0.2673	0.0488±0.0062	2.1825±0.1043	0.0340±0.0016



(a)



(b)

Şekil 4.10: pH değeri 2.55 olan B çözeltilisinden, farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu filmlerin akım-zaman eğrileri a) (0-5s) aralığı b) (0-1.1s) aralığı

4.2 Co Filmler

4.2.1 Kimyasal Analiz

EDX cihazlarının, yaklaşık 2 µm derinliği analiz edebildiği bilinmektedir [17]. İncelenecek filmlerin alttabaka üzerinde olması ve alttabakanın EDX analizini etkilemesi ihtimaline karşı ölçümlerde 3 µm ve daha kalın filmler kullanılmıştır. EDX analizi sırasında incelenen her film ya da bölge için optimum enerji ve büyütme şartlarını sağlayan değerlerde çalışılmıştır.

Bu çalışmada, depozisyon potansiyeline ve çözelti pH'ına bağlı olarak büyütülen Co filmlerin kimyasal analizi yapılmış ve Co filmlerin EDX analizi sonuçları Tablo 4.3'te özetlenmiştir. Co filmlerin EDX analizinden elde edilen sonuçlara göre farklı depozisyon potansiyelinde büyütülen Co filmlerde, artan depozisyon potansiyeli ile filmdeki Co miktarı artmaktadır. Depozisyon potansiyelinin azalmasıyla beraber filmde bir miktar Cu görülmektedir. Bileşimi Tablo 4.1'de verilen, Cu içermeyen A çözeltisinden büyütülen Co filmlerde Cu gözlenmesi, kullanılan alttabakanın çözelti içinde yükseltendiği ve Co ile birlikte depozit olduğu şeklinde yorumlanabilir [50]. Filmdeki Cu'ın çözelti içindeki safsızlıktan kaynaklanabileceği düşünülebilirse de ICP-AES sonuçlarına göre (Tablo 4.2) A çözeltisi Cu içermemektedir. Yüksek depozisyon potansiyellerinde Cu yükseltgenmesi gerçekleşse bile Co'ın depozisyonu baskın olmaktadır [51]. Bu nedenle düşük depozisyon potansiyellerinde büyütülen filmler Cu içerirken yüksek depozisyon potansiyellerinde büyütülen filmler Cu içermemektedir. Co filmlerde gözlenen Cu'ın alttabakadan kaynakladığı düşünülmektedir. Farklı pH değerlerinde A çözeltisinden büyütülen Co filmlerde, Co miktarı azalan pH ile bir miktar artmaktadır ancak bu, önemli bir artış değildir.

Tablo 4.3 : Co filmlerin EDX analizi sonuçları

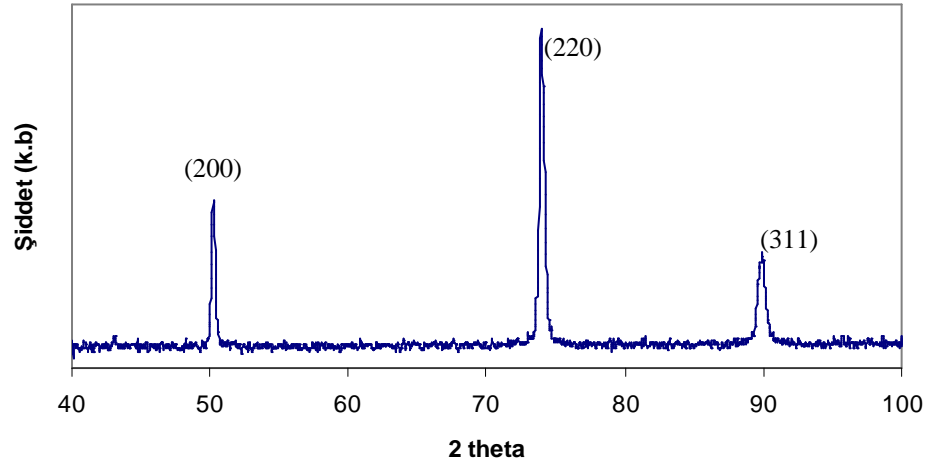
Numune	Numune Özellikleri				Co (%)	Cu (%)	Safsızlık* (%)
	Kullanılan çözelti	Depozisyon potansiyeli (V)	Çözelti pH'ı	Film kalınlığı (µm)			
AV1	A	-1.6	2.55	5	99.20	-	0.80
AV4		-1.3			94.26	5.03	0.71
AV7		-1.0			89.37	10.63	-
AP1		-1.5	3.15	3	96.45	-	3.55
AP3			2.55	98.26	-	1.74	

*Safsızlık: O ve S

4.2.2 Yapısal Analiz

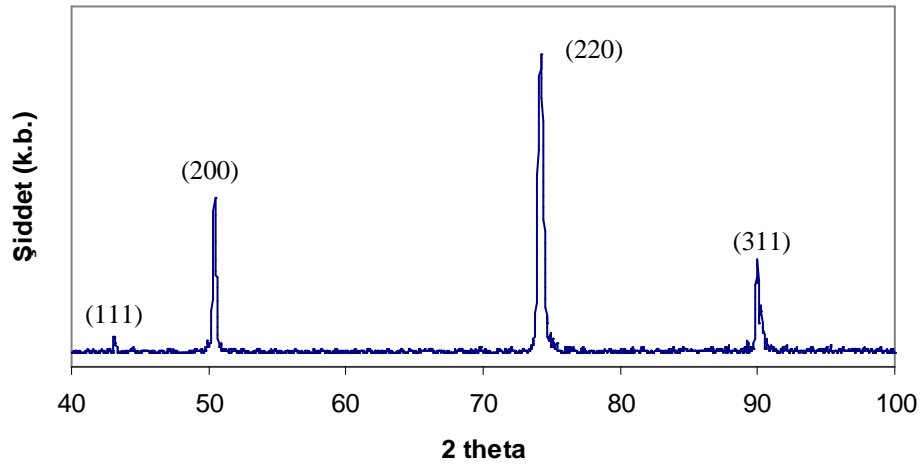
Cu alttabaka üzerine farklı şartlar altında büyütülen Co filmlerin yapısal analizi için X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılmıştır. Ölçümler, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak 40° - 100° arasında 0.02° aralıklarla yapılmıştır. Co ve Cu için beklenen piklerin 40° - 100° arasında olmasından dolayı bu açı aralığı kullanılmıştır. Ölçümler, filmler alttabaka üzerindeyken gerçekleştirilmiştir.

Cu alttabakaya ait yansıma düzlemlerini ortaya koyabilmek için alttabakanın XRD ölçümü yapılmıştır. Kullanılan Cu alttabakaya ait XRD deseni Şekil 4.11'de verilmektedir. Bragg eşitliği (Eşitlik 3.1) kullanılarak yansıma düzlemleri belirlenmiş ve indislenmiştir. Alttabakanın (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen pikler sırasıyla 50.23° , 73.92° ve 89.91° difraksiyon açılarında ortaya çıkmaktadır. Bu düzlemler için düzlemler arası uzaklıklar sırasıyla 0.1816 nm, 0.1281 nm ve 0.1090 nm'dir. Hesaplanan uzaklıklar literatürde verilen [44] değerlerle % 1'den daha az hata ile uyum içindedir. XRD deseninde ortaya çıkan piklerin integrale şiddetleri oranlandığında (Ölçüm sonucu elde edilen integrale şiddetler oranı $I_{220}/I_{200}=2.16$, tamamen rasgele yönelmiş Cu için hesaplanan $I_{220}/I_{200}=0.43$ değeri ile karşılaştırılmıştır.) Cu alttabakanın kuvvetli (110) yönelimine sahip olduğu görülür.



Şekil 4.11: Kullanılan Cu alttabakaya ait XRD deseni

İncelenen Co filmlere ait XRD desenlerinde 43° civarında ortaya çıkan pikin kaynağını araştırmak amacıyla, kullanılan alttabakaya film büyütme sırasında uygulanan işlemler uygulanmış ve alttabakanın XRD deseni Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.11’deki XRD deseninde (111) piki görülmemesine rağmen zor uygulanmış alttabakaya ait Şekil 4.12’deki XRD deseni şiddeti düşük olmakla beraber 43° civarında (111) piki içermektedir. Elde edilen bu sonuç, Co filmlerin XRD desenlerinin yorumlanmasında göz önünde bulundurulmuştur.

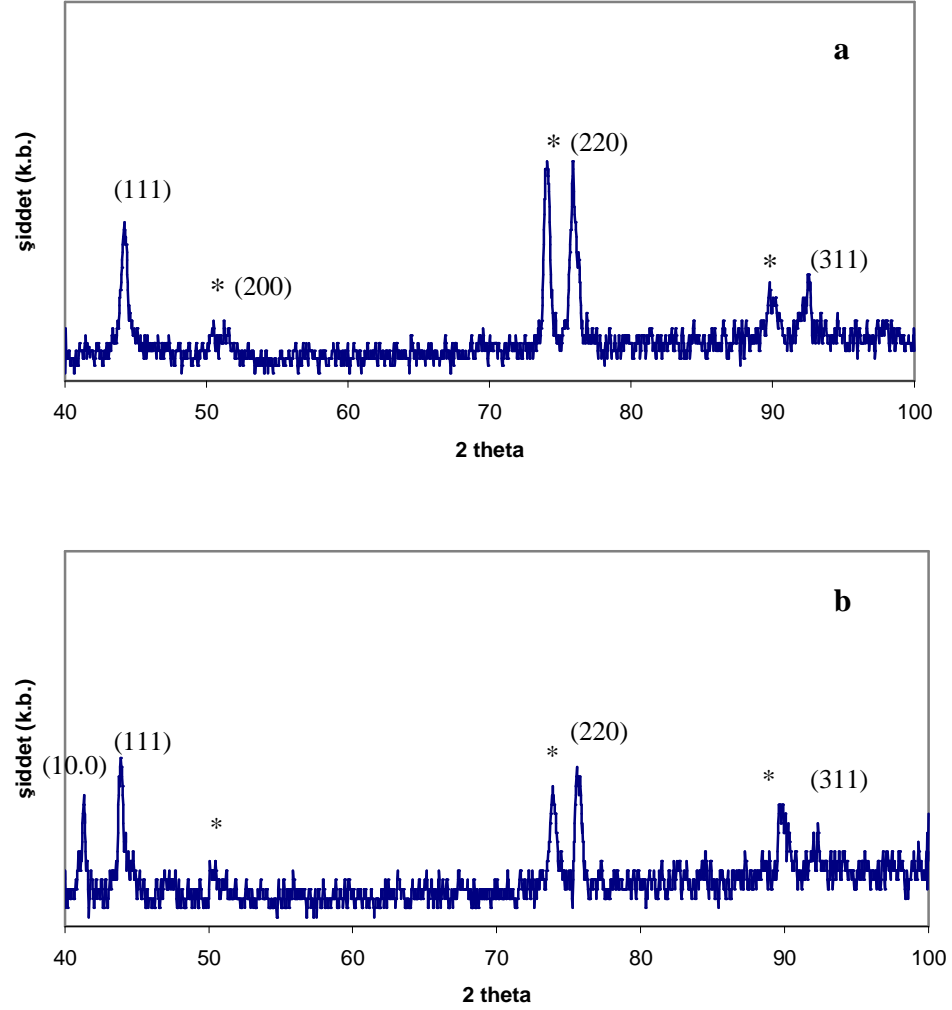


Şekil 4.12: Zor uygulanmış Cu alttabakaya ait XRD deseni

Kristal yapının depozisyon potansiyeline bağılılığını incelemek amacıyla farklı depozisyon potansiyelerinde büyütülen Co filmlerin XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmektedir. Şekil 4.13.a (AV1 filminin XRD deseni) göz önüne alınır, Co'nun yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya ait piklerinin ortaya çıktığı görülür. Bu pikler XRD deseni üzerinde işaretlenmiştir. Co'nun oda sıcaklığında denge şartları altında hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıda kristallendiği bilinmesine rağmen, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristallendiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur [14]. Co'nun fcc yapıda kristallenmesinde, kullanılan alttabakanın kristal yapısının (Bu çalışmada kullanılan Cu alttabaka fcc yapıdadır.) etkili olduğu düşünülebilir. Ayrıca depozisyon potansiyeli arttıkça hidrojen çıkışının arttığı ve hidrojenin Co ile birlikte indirgenmesi sonucu hcp yapı oluşumunu engellediği söylenebilir [3, 52]. XRD deseninde görülen en şiddetli üç pik 44.19° , 75.91° ve 92.55° 'de ortaya çıkmaktadır. Bu pikler sırasıyla (111), (220) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. En şiddetli iki pikin integre şiddetleri oranlandığında ($I_{220}/I_{111}=2.28$ oranı rastgele yönelmiş Co'a ait şiddetlerin oranı $I_{220}/I_{111}=0.25$ ile karşılaştırılmıştır.) filmin kuvvetli (110) yönelime (alttabaka ile aynı yönelime) sahip olduğu görülür. Yansıma düzlemlerine ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{111}=0.2049$ nm, $d_{220}=0.1254$ nm ve $d_{311}=0.1067$ nm'dir. Örgü sabiti, en küçük kareler yöntemiyle $a=(0.3534\pm 0.0221)$ nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde verilen [44] değer ile % 1'den daha az hatayla uyumludur. Film içindeki yönelimlere ait tane büyüklükleri Scherrer bağıntısı (Denklemler 3.2) kullanılarak, (111), (220) ve (311) yönelimleri için sırasıyla 44 nm, 32 nm ve 49 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.13.b'de AV7 filmine ait XRD deseni verilmektedir. fcc yapının piklerinin yanı sıra yüksek potansiyelde gözlenmeyen hcp yapıya ait (10.0) piki düşük potansiyelde büyütülen bu filmde ortaya çıkmaktadır. Düşük potansiyelde kristal yapı, fcc ve kısmen hcp karışık faza dönüşmektedir. fcc yapıdan kaynaklanan üç pik olan (111), (220) ve (311) pikleri 43.88° , 75.57° ve 92.16° açısız konumlarda ortaya çıkmaktadır. En şiddetli iki pikin integre şiddetleri oranlandığında hesaplanan $I_{111}/I_{220}=1.5$ değeri, fcc Co için $I_{111}/I_{220}=4$ değerinden küçük olduğundan filmin (110) yönelimine sahip olduğu söylenebilir. fcc fazın düzlemlerine ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{111}=0.2063$ nm, $d_{220}=0.1258$ nm, $d_{311}=0.1069$ nm ve tane büyüklükleri sırasıyla 36 nm, 51 nm ve 11 nm'dir. Örgü sabiti

$a=(0.3539\pm 0.0043)$ nm olarak bulunmuştur. Bu filmin (AV7) örgü sabitinin, AV1 (Şekil 4.13.a) filminin örgü sabitinden büyük olması kimyasal analiz sonuçları (Tablo 4.3) ile uyumludur. % 10 civarında Cu içeren bu filmin örgü sabitinin büyüdüğü görülmektedir.

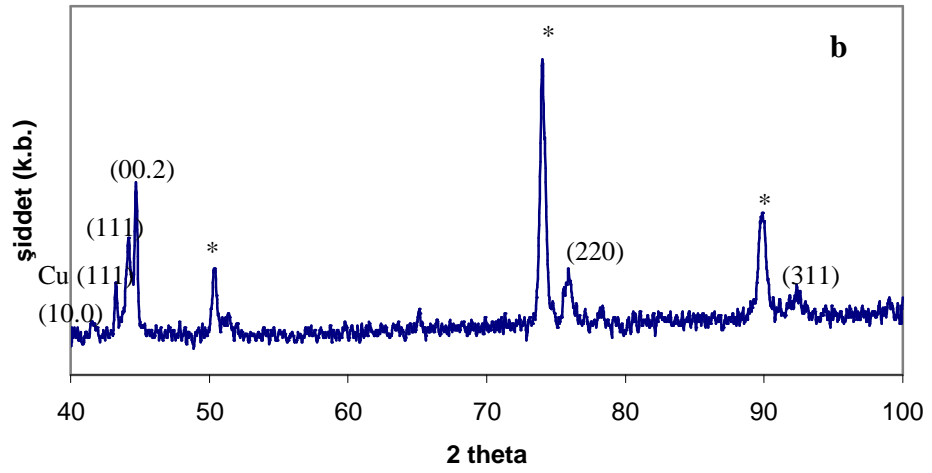
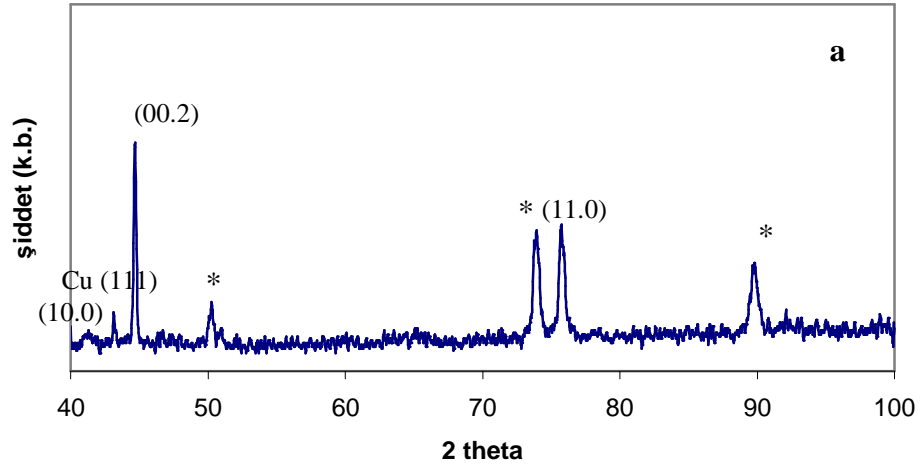


Şekil 4.13: pH'ı 2.55 olan A çözeltisinden a) -1.6 V b) -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı filmlerin (sırasıyla AV1 ve AV7 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)

Farklı pH değerlerindeki (3.15 ve 2.55) A çözeltisinden -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin XRD desenleri Şekil 4.14'te

verilmiştir. AP1 filmine ait XRD deseni (Şekil 4.14.a) incelendiğinde hcp yapıya ait pikler görülmektedir. Bu pikler 41.22° , 44.66° ve 75.73° 'de ortaya çıkan (10.0), (00.2) ve (11.0) pikleridir. Belirtilen piklerin ifade ettiği düzlemlere ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{10.0}=0.2190$ nm, $d_{00.2}=0.2029$ nm ve $d_{11.0}=0.1256$ nm olarak hesaplanmıştır. En şiddetli iki pikin integre şiddetleri oranlandığında ($I_{00.2}/I_{11.0}=0.8$ değeri, rasgele yönelmiş Co'nun $I_{00.2}/I_{11.0}=0.75$ değeriyle karşılaştırılmıştır.) filmin (00.2) yönelimine sahip olduğu görülür. Örgü sabitleri $a=(0.2509\pm 0.0024)$ nm, $c=(0.4097\pm 0.0038)$ nm'dir. Yönelimlere ait tane büyüklükleri 14 nm, 87 nm ve 43 nm olarak bulunmuştur. XRD deseninde 43° civarındaki pikin alttabakaya uygulanan zor sonucu ortaya çıkan Cu fcc (111) piki (Şekil 4.12) olabileceği düşünülmektedir. Kimyasal analiz sonucuna (Tablo 4.3) göre incelenen filmde Cu bulunmadığından bu pikin alttabakaya ait bir pik olması muhtemeldir.

Şekil 4.14.b'de verilen AP3 filmine ait XRD deseninde hem hcp hem de fcc yapıdan kaynaklanan pikler görülmektedir. Yüksek pH'da büyütülen film hcp yapıda kristallenirken düşük pH'da büyütülen film hcp+fcc karışık yapıda kristallenmektedir. fcc ve hcp yapıya ait piklerin integre şiddetleri oranlandığında filmin ağırlıklı olarak fcc yapıya sahip olduğu görülür. fcc yapı oluşumunun depozisyon sırasında ortaya çıkan hidrojenin Co ile birlikte indirgenmesinden ve hcp yapı oluşumunu engellemesinden kaynaklanabileceğini öne süren çalışmalar vardır [52]. fcc yapının en şiddetli üç piki 44.17° , 75.92° , 92.45° açısızal konumlarında bulunan (111), (220) ve (311) pikleridir. En şiddetli iki pikin integre şiddetleri oranlandığında $I_{111}/I_{220}=2.07$ değeri Co için verilen değerden küçük olduğundan, filmin (110) tercihli yönelime sahip olduğu söylenebilir. Verilen düzlemlere ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{111}=0.2051$ nm, $d_{220}=0.1253$ nm, $d_{311}=0.1067$ nm ve örgü sabiti $a=(0.3534\pm 0.0037)$ nm'dir. Bu değer literatürde verilen [44] değer ile % 1'den daha az hata ile uyumludur. Film içindeki (111), (220), (311) yönelimlerine ait tane büyüklükleri sırasıyla 31 nm, 43 nm ve 24 nm'dir.



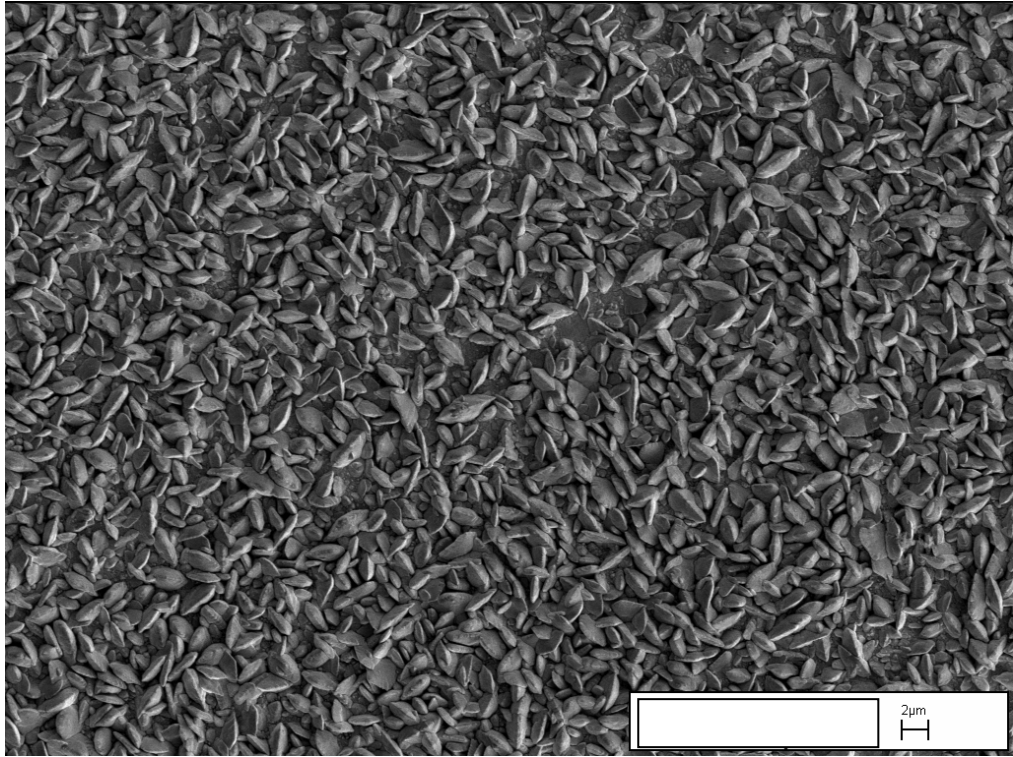
Şekil 4.14 a) pH'ı 3.15 b) pH'ı 2.55 olan A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin (sırasıyla AP1 ve AP3 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)

Tablo 4.4 A çözeltisinden farklı depozisyon parametrelerine bağlı olarak büyütülen Co filmlerin X-ışınları kırınımı analizi verileri

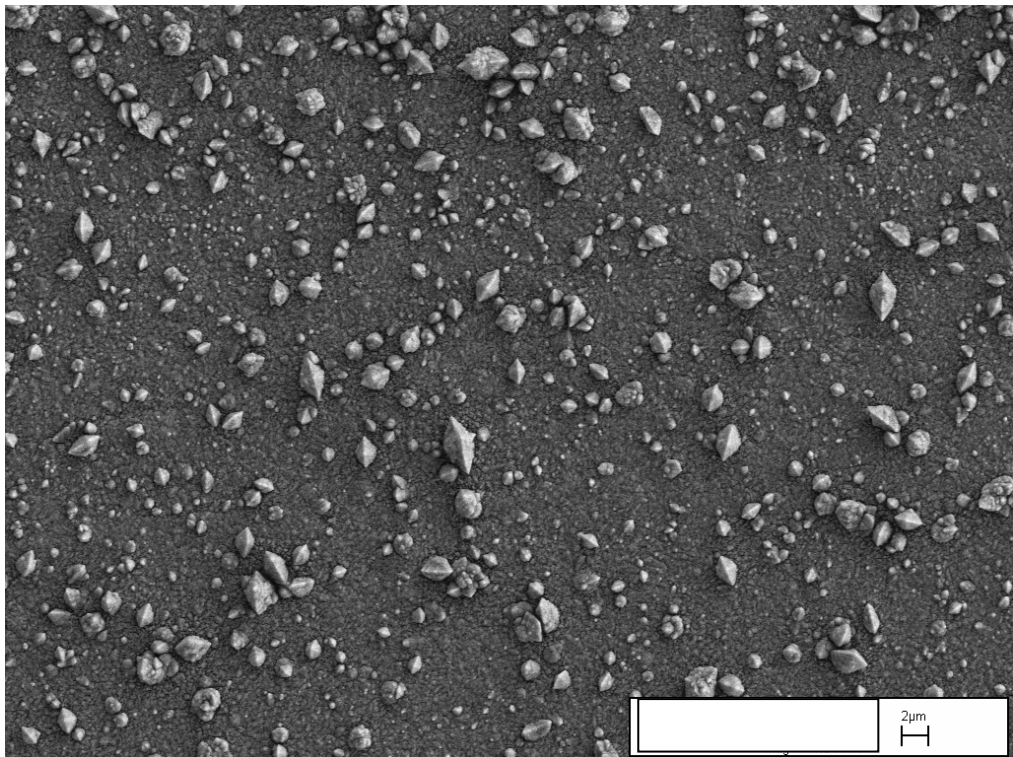
Numune	AV1	AV7	API	AP3	
Değişken parametre	Depozisyon potansiyeli		Çözelti pH'ı		
Çözelti	A		A		
Co konsantrasyonu(M)	0.5 M		0.5 M		
Depozisyon potansiyeli	-1.6 V	-1.0 V	-1.5 V		
Çözelti pH'ı	2.55		3.15	2.55	
Kristal yapı	fcc	fcc+hcp	hcp	fcc+hcp	
Örgü sabiti a: (nm) c:	0.3534±0.0221	0.3539±0.0043	0.2509±0.0024 0.4097±0.0038	0.3534±0.0037	
1. pik	2θ	75.9061	43.8785	44.6581	44.7505
	d (nm)	0.1254	0.2063	0.2029	0.2025
	hkl	(220)	(111)	(00.2)	(00.2)
	% şiddet	100	100	100	48.76
	t (nm)	32	36	87	62
2. pik	2θ	44.1921	75.5712	75.7319	44.1668
	d (nm)	0.2049	0.1258	0.1256	0.2051
	hkl	(111)	(220)	(11.0)	(111)
	% şiddet	70.32	80.06	52.15	36.54
	t (nm)	44	51	43	31
3. pik	2θ	92.5517	41.3185	41.2174	75.9195
	d (nm)	0.1067	0.2185	0.2190	0.1253
	hkl	(311)	(10.0)	(10.0)	(220)
	% şiddet	35.48	74.94	4.97	20.56
	t (nm)	49	54	14	43

Co filmlerin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri alınırken, incelenen film ya da bölge için en güzel görüntünün elde edilebileceği optimum enerji ve büyütme değerleri kullanılmıştır. A çözeltisinden büyütülen Co filmlerin yüzey morfolojisi, depozisyon potansiyeline ve çözelti pH'ına bağlı olarak incelenmiştir.

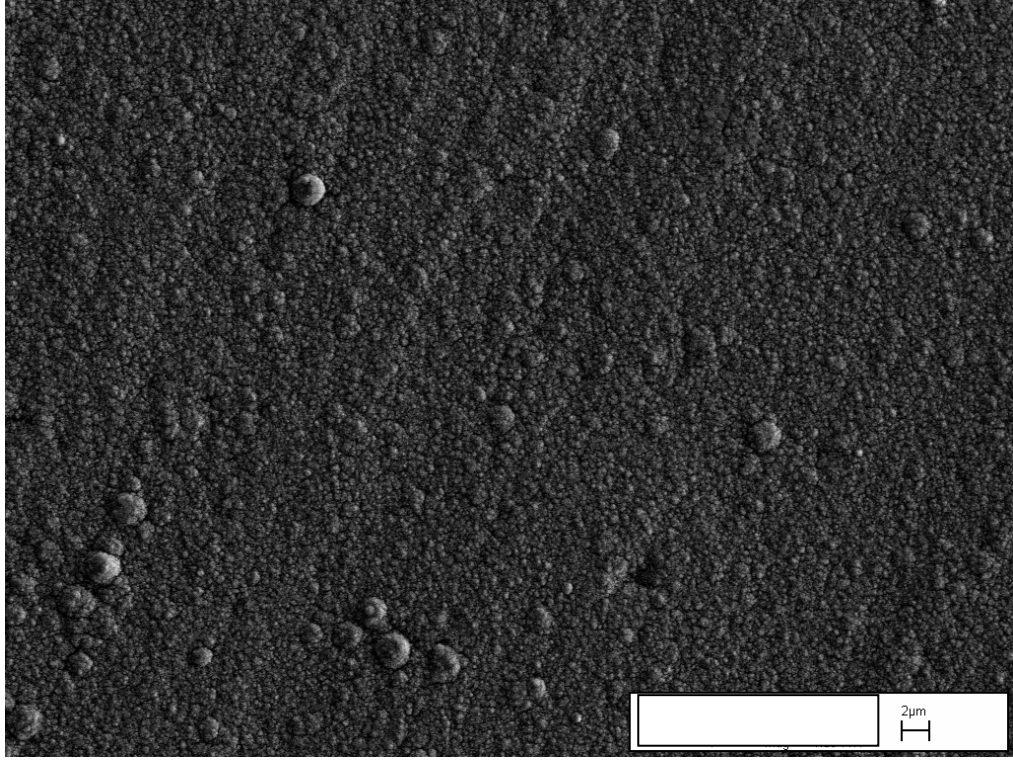
Şekil 4.15'te A çözeltisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.0 V, -1.3 V, -1.6 V) büyütülen Co filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen film (AV1), oldukça homojen bir görüntüye sahiptir. -1.3 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmde grain yapıları oluşmaya başlamaktadır. Yapı homojenlikten uzaklaşmaktadır. -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmde ise tüm yüzey kabuk görünümü yapılarla kaplanmıştır. Elektrodepozisyon tekniğiyle büyütülmüş Co filmlerde, buradaki yapılara benzer yüzey yapılarını ortaya koyan çalışmalar vardır [54]. Bununla birlikte fotoğraflar Tablo 4.3'te verilen kimyasal analiz sonuçlarıyla birlikte ele alındığında düşük depozisyon potansiyellerinde film bileşiminde ortaya çıkan depozisyona katılan Cu'nun bu yapıları oluşturduğu düşünülebilir [50].



(a)



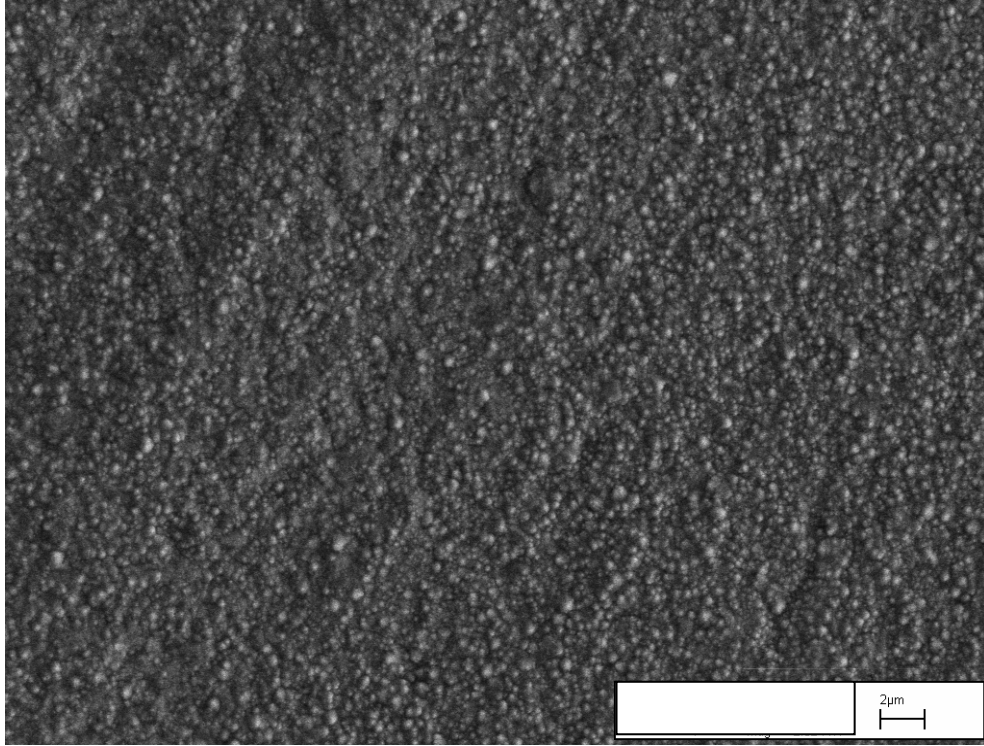
(b)



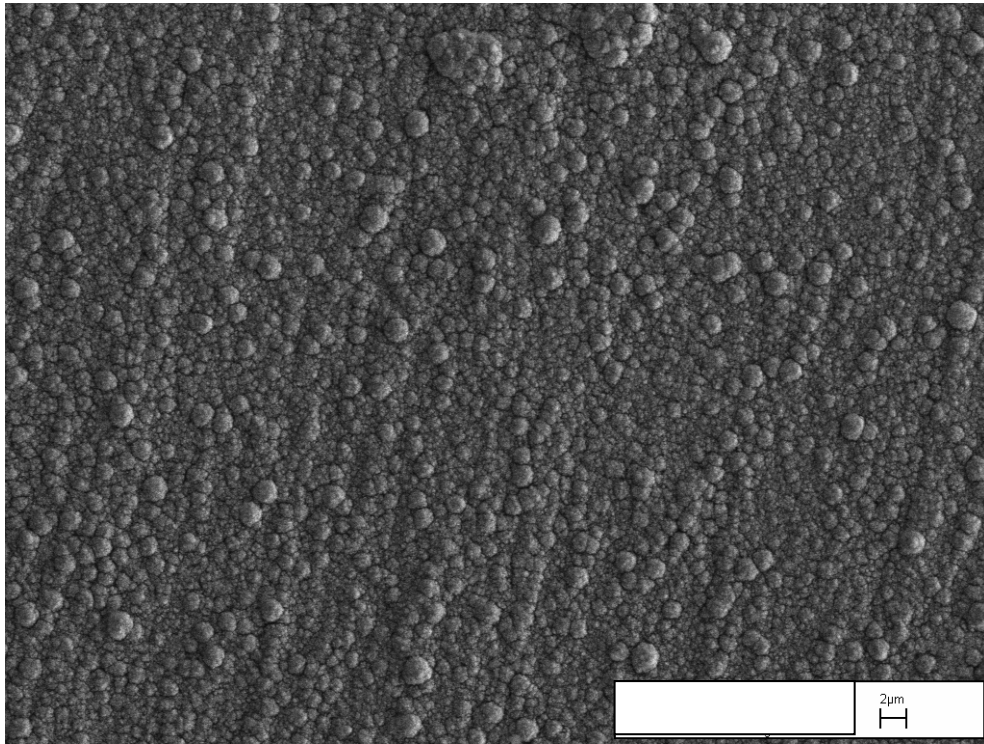
(c)

Şekil 4.15: pH=2.55 olan A çözeltilisinden a) -1.0 V (5000X) b) -1.3 V (5000X) c) -1.6 V (5000X) depozisyon potansiyellerinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co filmlerin SEM fotoğrafları

Şekil 4.16'da farklı pH değerlerine sahip A çözeltilisinden -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Filmlerin yüzey yapıları benzerlik göstermektedir. Yüzey yapısındaki benzerlik pH değişiminin fazla olmamasına bağlanabilir. Bununla birlikte yüksek pH'da büyütülen film daha homojen iken düşük pH'da büyütülen filmin yüzeyi daha kabadır. Düşük pH'da çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması ve hidrojen iyonlarının depozisyona katılması sonucu yüzey homojenliğinin azaldığı söylenebilir.



(a)



(b)

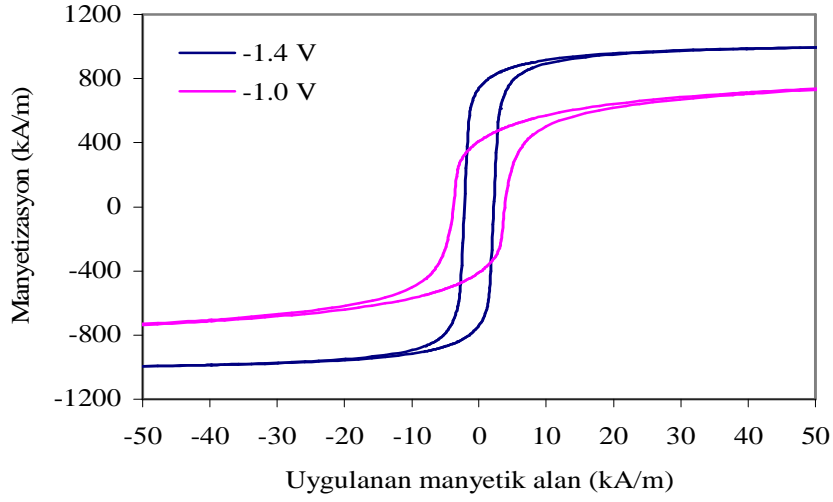
Şekil 4.16: a) pH=3.15 olan (8500X) b) pH=2.55 olan (5000X) A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 μm kalınlıklı Co filmlerin SEM fotoğrafları

4.2.3 Manyetik Analiz

Filmlerin manyetik ölçümleri Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak yapılmıştır. Örnek tutucuya yerleştirilecek şekilde hazırlanan filmlerin Cu alttabaka ile birlikte ölçümü yapılmış ve Cu'nun manyetik katkısı yazılım aracılığıyla çıkarılarak filmler için veriler elde edilmiştir. Ölçümler manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumlar için yapılmıştır. Filmlerin histerisis eğrilerinden elde edilen manyetik moment değerlerinin filmin hacmine bölünmesiyle elde edilen doyum manyetizasyonu (M_s) değerleri ve koersiviteleri (H_c) incelenmiştir.

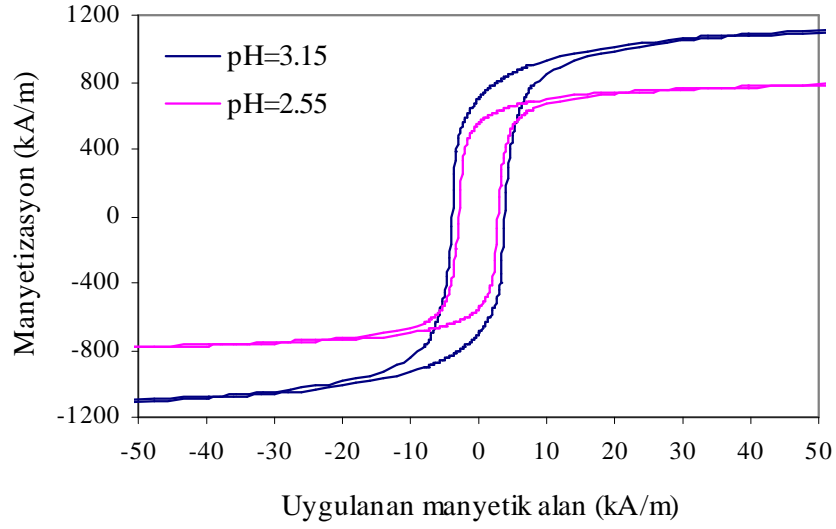
A çözeltisinden farklı depozisyon potansiyellerinde, farklı pH değerlerinde ve farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin VSM ile manyetik ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler Tablo 4.5'te özetlenmiştir.

Farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülen Co filmlerin Tablo 4.5'te verilen manyetik ölçüm sonuçlarına göre depozisyon potansiyeli azaldıkça doyum manyetizasyonunun azaldığı, koersivitenin arttığı görülür. EDX analizi verilerine göre (Tablo 4.3), depozisyon potansiyeli azaldıkça filmdeki Co miktarı azalmakta, safsızlık artmaktadır. Düşük depozisyon potansiyellerinde, filmde manyetik olmayan madde miktarının ve safsızlıkların artması sonucu koersivite değeri artmaktadır. Ayrıca depozisyon potansiyeli arttıkça filmdeki Co miktarı arttığından manyetizasyonun arttığı görülür. A çözeltisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V ve -1.0 V) büyütülen 5 μ m kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.17'de verilmektedir.



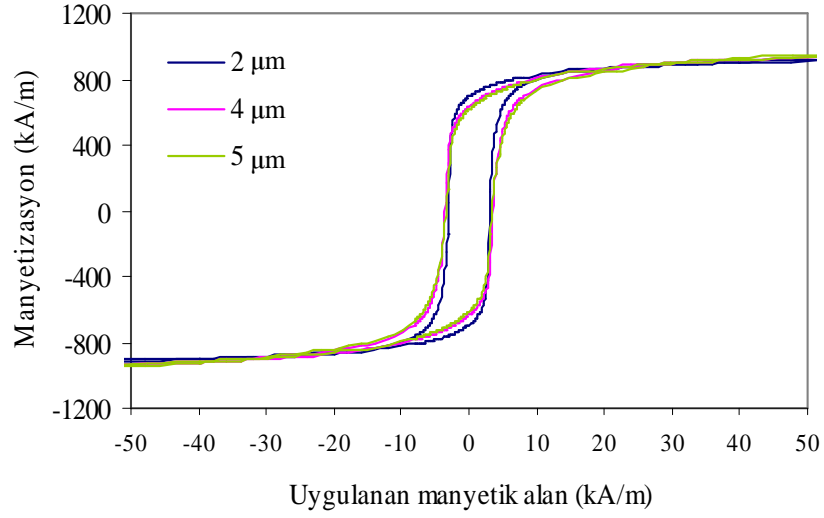
Şekil 4.17: A çözeltilisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V, -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri

Farklı pH değerlerine sahip A çözeltilisinden büyütülen Co filmlerin manyetik analiz sonuçlarına göre (Tablo 4.5), çözelti pH'ı düştükçe doyum manyetizasyonu ve koersivite değerleri azalmaktadır. Filmlerin kimyasal analizinde (Tablo 4.3) çözelti pH'ının değişimiyle filmdeki Co miktarlarının büyük ölçüde değişmediği görülmektedir. Ancak pH azaldıkça filmdeki safsızlıkların azalması nedeniyle koersivite (H_c) azalmaktadır. Filmdeki Co bileşiminin bir miktar artmasına rağmen doyum manyetizasyonunun azalması, akım verimliliğinin % 100 olmamasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte yüksek pH'da büyütülen filmin hcp yapısı, düşük pH'da büyütülen filmin fcc ağırlıklı fcc+hcp yapısı gösterdiği Tablo 4.4'te verilmektedir. hcp yapıya sahip ferromanyetik (tek kristal) malzemelerin manyetize edilmesi için fcc yapıya sahip olanlara göre daha fazla enerji gerektiği bilinmektedir [57]. Yüksek pH'da (3.15) büyütülen Co filmin koersivitesi ve doyum manyetizasyonu daha büyük olup filmi manyetize etmek için gereken enerji daha fazladır. Elde edilen sonuç bu filmin hcp yapıya sahip olmasıyla uyum içindedir. Farklı pH değerlerine sahip (3.15 ve 2.55) A çözeltilisinden -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.18: Farklı pH değerlerine sahip (pH=3.15, pH=2.55) A çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 μm kalınlıklı Co filmlerin histerisis eğrileri

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi kalınlığa bağlı olarak incelenen Co filmlerin koersivite değerleri birbirine yakındır. Hesaplanan doyum manyetizasyonu değerleri ise yaklaşık eşittir. Aynı şartlar altında farklı kalınlıklarda büyütülen bu filmler benzer manyetik özelliklere sahiptir. pH'ı 2.55 olan A çözeltisinden -1.2 V depozisyon potansiyelinde farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19: A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde farklı kalınlıklarda büyütülen Co filmlerin histerisis eğrileri

Tablo 4.5: A çözeltisinden büyütülen Co filmlerin manyetik ölçüm sonuçları (Paralel ölçüm sonuçları listelenmiştir.)

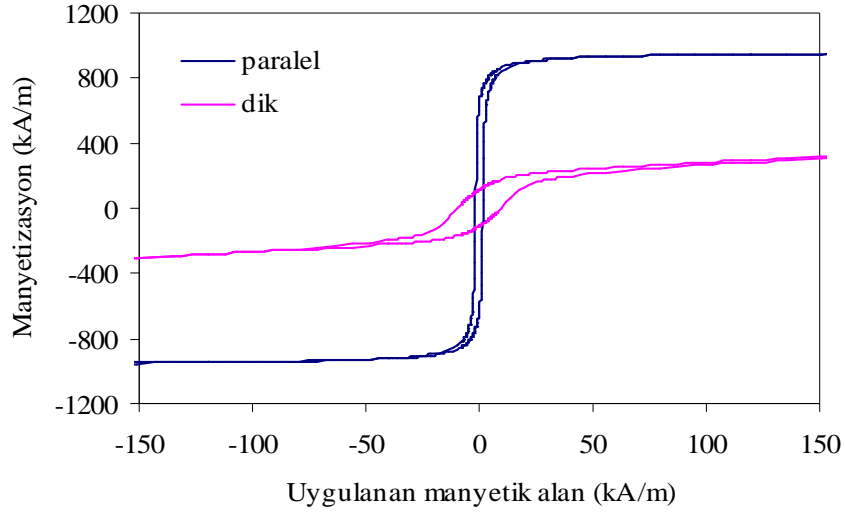
Numune	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	Doyum manyetizasyonu (kA/m)	Koersivite (H _c) (kA/m)
AV7	2.55	-1.0	5	884	3.81
AV5		-1.2		967	2.80
AV3		-1.4		1036	2.17
AP1	3.15	-1.5	3	1201	3.90
AP3	2.55			840	2.80
AK2	2.55	-1.2	2	951	3.21
AK4			4	1017	3.60
AK5			5	1024	3.44

Bu kısımda, manyetik alanın film yüzeyine paralel ve dik uygulandığı durumlarda gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen veriler ve histerisis eğrileri incelenmektedir. Manyetik alanın film yüzeyine dik uygulandığı ölçümler dik ölçüm, paralel uygulandığı ölçümler paralel ölçüm olarak anılacaktır. Bu çalışmada incelenen tüm Co filmlerin paralel ve dik ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin manyetik ölçüm sonuçları (Her filmin paralel ve dik ölçümleri için M_r/M_s oranları) Tablo 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de, A çözeltisinden

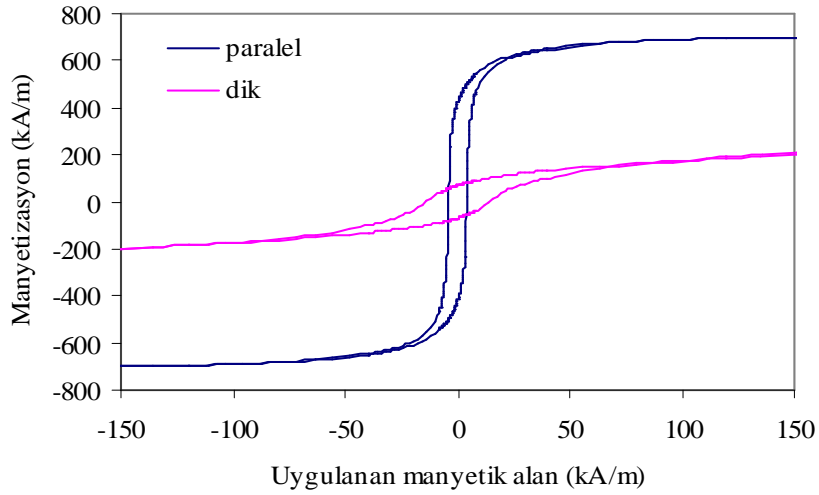
büyütülen bazı Co filmlerin histerisis eğrileri örnek olarak verilmiştir. Diğer filmlerde de paralel ve dik ölçümler için benzer histerisis eğrileri söz konusudur. Filmlerinin histerisis eğrileri incelendiğinde her filmin paralel ve dik ölçümleri arasındaki fark belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. M_r/M_s oranı sifıra yaklaştıkça filmi manyetize etmek zorlaşırken, bire yaklaştıkça filmi manyetize etmek kolaylaşmaktadır. Elde edilen histerisis eğrileri ve ölçüm sonuçları incelenen Co filmlerde kolay eksenin film yüzeyine paralel olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6: Co filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

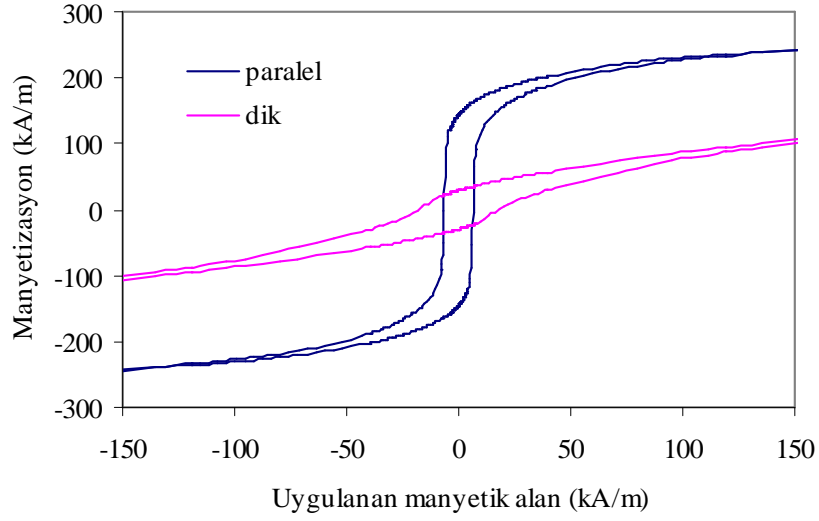
Çözelti	Film	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	M_r/M_s	
					paralel	dik
A	AV7	2.55	-1.0	5	0.46	0.11
	AV5		-1.2		0.63	0.06
	AV3		-1.4		0.71	0.06
	AP1	3.15	-1.5	5	0.59	0.10
	AP3	2.55			0.66	0.20
	AK2	2.55	-1.2	2	0.66	0.16
	AK4			4	0.62	0.09
	AK5			5	0.60	0.07



Şekil 4.20: A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co film (AV1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.21: A çözeltisinden (pH=3.15) DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı Co film (AP1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.22: A çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 4 µm kalınlıklı Co film (AK4) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri

4.3 CoCu Filmler

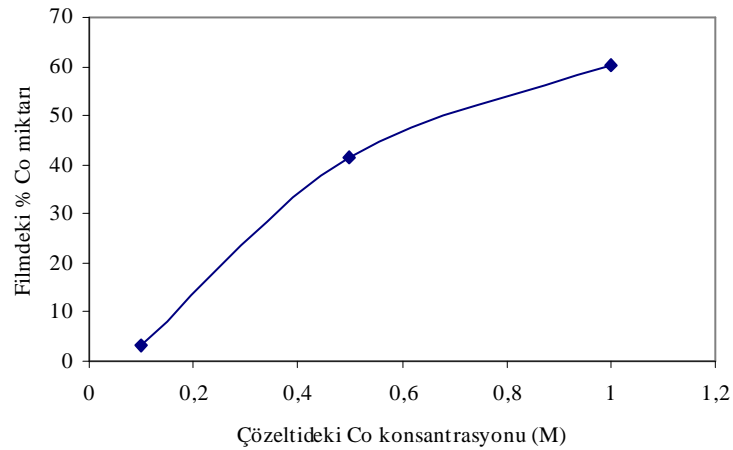
4.3.1 Kimyasal Analiz

CoCu filmlerin kimyasal bileşimi, Co filmlerde (Bölüm 4.2) olduğu gibi Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi (EDX) ile tayin edilmiştir. CoCu filmlerin Tablo 4.7'de verilen analiz sonuçları incelendiğinde, depozisyon potansiyelinin artması ile filmdeki Co miktarının arttığı görülmektedir. Düşük potansiyel değerlerinde büyütülen filmlerde Cu miktarının artması Cu'nun daha soy metal olması ve voltammogramın incelenmesinde bahsedildiği gibi daha pozitif potansiyelde depozit olmaya başlamasından kaynaklanmaktadır [51]. Filmdeki Co ve Cu miktarlarının çözelti pH'ından önemli ölçüde etkilenmediği görülmektedir. Farklı pH değerlerine sahip çözeltiden büyütülen CoCu filmler % 75-80 civarında Co içermektedir. Çözeltideki (C serisinde) Co konsantrasyonu arttıkça filmdeki Co miktarı da artmaktadır. Çözeltideki Co konsantrasyonu ile filmdeki Co miktarı arasındaki ilişki Şekil 4.23'te verilmektedir.

Tablo 4.7 : CoCu filmlerin EDX analizi sonuçları

Numune	Numune Özellikleri				Co (%)	Cu (%)	Safsızlık* (%)
	Kullanılan çözelti	Depozisyon potansiyeli (V)	Çözelti pH'ı	Film kalınlığı (µm)			
BV1	B	-1.6	2.55	5	49.08	49.20	1.72
BV7		-1.0			22.72	75.08	2.20
BP1		-1.5	3.15	3	74.62	24.42	0.96
BP3			2.55		78.98	15.28	5.74
C1M	C1 (0.1M Co)	-1.4	3.50	5	3.20	95.02	1.79
C3M	C3 (0.5M Co)				41.57	52.64	5.79
C5M	C5 (1.0M Co)				60.17	37.70	2.13

*Safsızlık: O ve S



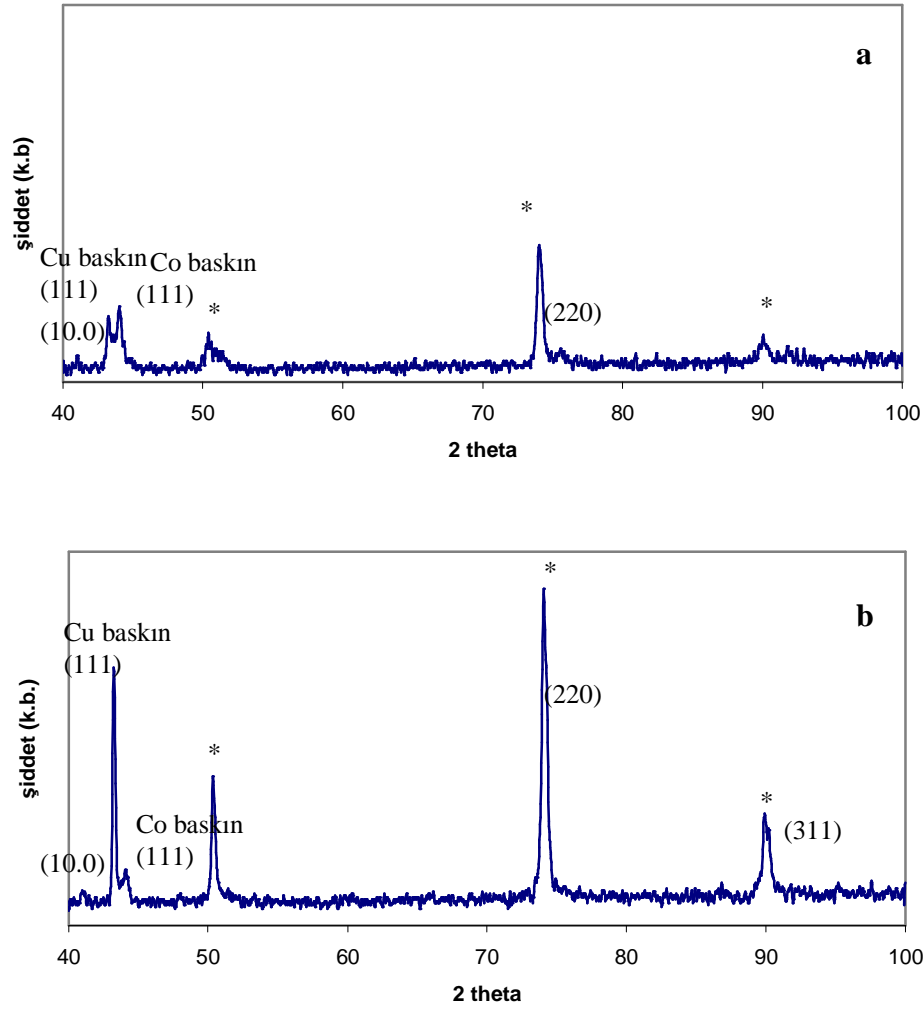
Şekil 4.23: CoCu filmlerdeki Co miktarının çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı değişimi

4.3.2 Yapısal Analiz

Bu bölümde, B çözeltisi ile Çözelti C serisinden büyütülen CoCu filmlerin kristal yapısı ve yüzey morfolojisi incelenmektedir. Yapısal analiz için X-ışını difraktometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmış, ölçümler Co filmlerin analizinde anlatıldığı biçimde (Bölüm 4.2.2) yapılmıştır.

B çözeltisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.6 V ve -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin XRD desenleri Şekil 4.24'te görülmektedir. BV1 filmine ait XRD deseninde (Şekil 4.24.a) hem fcc ve hem hcp yapıya ait pikler bulunmaktadır. Film fcc ağırlıklı fcc+hcp karışık yapı göstermektedir. En şiddetli üç pik sırasıyla 43.25°'deki, 44.03°'deki ve 75.56°'deki Cu-baskın (111), Co-baskın (111) ve (220) pikidir. Bu piklerin ifade ettiği düzlemlere ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{111\text{Cu-baskın}}=0.2092$ nm, $d_{111\text{Co-baskın}}=0.2057$ nm, ve $d_{220}=0.1258$ nm'dir. Yansıma düzlemlerine ait tane büyüklükleri sırasıyla 54 nm, 27 nm ve 16 nm'dir.

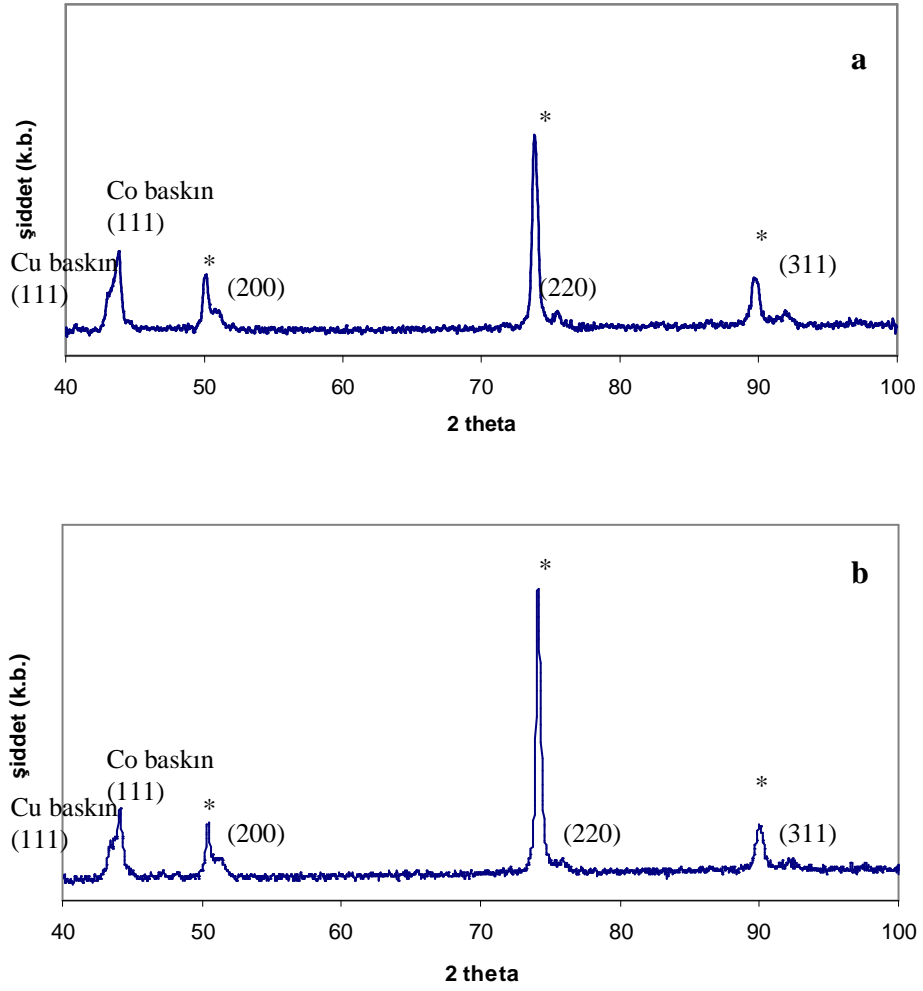
Şekil 4.24.b'de BV7 filmine ait XRD deseninde de hem fcc hem hcp yapıya ait pikler görülmektedir. hcp ve fcc yapıya ait piklerin alanları toplamı oranlandığında yapının ağırlıklı olarak fcc karakterde olduğu görülür. En şiddetli üç pik 43.23°'de, 44.11°'de ve 74.30°'de ortaya çıkan Cu-baskın (111), Co-baskın (111) ve Cu-baskın (220) pikidir. Düzlemler arası uzaklıklar $d_{111\text{Cu-baskın}}=0.2093$ nm, $d_{111\text{Co-baskın}}=0.2053$ nm ve $d_{220}=0.1279$ nm olarak hesaplanmıştır. Filmdeki yönelimlere ait tane büyüklükleri 62 nm, 22 nm ve 83 nm'dir. -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmde (BV1) en şiddetli pik Co-baskın (111) iken -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmde (BV7) en şiddetli pik Cu-baskın (111) pikidir. Cu-baskın alaşım piklerinin, alaşım içinde Cu-zengin ve Co-zengin bölgelerin varlığında ortaya çıktığını gösteren çalışmalar mevcuttur [53]. Filmlerin kimyasal bileşimindeki değişimin etkisiyle en şiddetli pikin BV1 filminde Co-baskın (111), BV7 filminde Cu-baskın (111) piki olduğu söylenebilir. Kimyasal analiz verilerine (Tablo 4.7) göre BV1 filmi % 49 Co, % 49 Cu içerirken BV7 filmi % 22 Co, % 75 Cu içermektedir. Ayrıca film içinde Co ve Cu miktarları bölgesel olarak değişiklik göstermektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarında görülen dallı bölgelerde Cu miktarı fazla iken diğer bölgelerde Co miktarı fazladır.



Şekil 4.24: pH'ı 2.55 olan B çözeltisinden a) -1.6 V b) -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla BV1 ve BV7 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)

Farklı pH değerlerindeki (3.15 ve 2.55) B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerin XRD desenleri Şekil 4.25'te verilmektedir. Yüksek pH'da büyütülen filmin XRD deseninde (Şekil 4.25.a) fcc yapıya ait pikler gözlenmektedir. hcp yapıya ait herhangi bir pik bulunmamaktadır. En şiddetli üç pik 43.02°, 43.88° ve 50.86°'de ortaya çıkmaktadır. Bu piklerin ifade ettiği düzlemler sırasıyla Cu-baskın (111), Co-baskın (111) ve (200)'dir. Bu düzlemlere ait düzlemler arası uzaklıklar $d_{111\text{Cu-baskın}}=0.2102$ nm, $d_{111\text{Co-baskın}}=0.2064$ nm ve $d_{220}=0.1795$ nm'dir. Tane büyüklükleri sırasıyla 36 nm, 87 nm ve 19 nm olarak bulunmuştur.

Düşük pH'da büyütülen filmin XRD deseni (Şekil 4.25.b) incelenirse yalnızca fcc yapıya ait piklerin ortaya çıktığı görülür. En şiddetli üç pik 43.44° , 44.11° ve 51.32° açısız konumlarında ortaya çıkan ve Cu-baskın (111), Co-baskın (111) ve (200) düzlemlerinden kaynaklanan piklerdir. Düzlemler arası uzaklıklar $d_{111\text{Cu-baskın}}=0.2083$ nm, $d_{111\text{Co-baskın}}=0.2053$ nm ve $d_{200}=0.1780$ nm'dir. Film içindeki yönelimlere ait tane büyüklükleri 36 nm, 31 nm ve 22 nm olarak hesaplanmıştır. Çözelti pH'ının etkisinin incelendiği bu filmlerde kristal yapıda önemli bir değişim gözlenmemektedir. Tablo 4.7'den görüldüğü gibi yüksek ve düşük pH'da büyütülen CoCu filmlerin kimyasal bileşimi önemli oranda değişmemektedir. SEM fotoğraflarında (Şekil 4.28) da her iki filmde benzer dallı yapılar görülmektedir. Kristal yapıdaki benzerlik filmlerin kimyasal bileşimindeki benzerliği desteklemektedir. pH değişiminin, filmin kristal yapısını etkilediğini ortaya koyan çalışmalar olsa da bu çalışmalarda pH değişim aralığının 2.2 ila 5.05 olduğu görülür [10]. Burada ise incelenen pH değerlerinin birbirine yakın olmasının benzer kimyasal bileşime ve yapısal özelliklere sebep olduğu düşünülebilir.

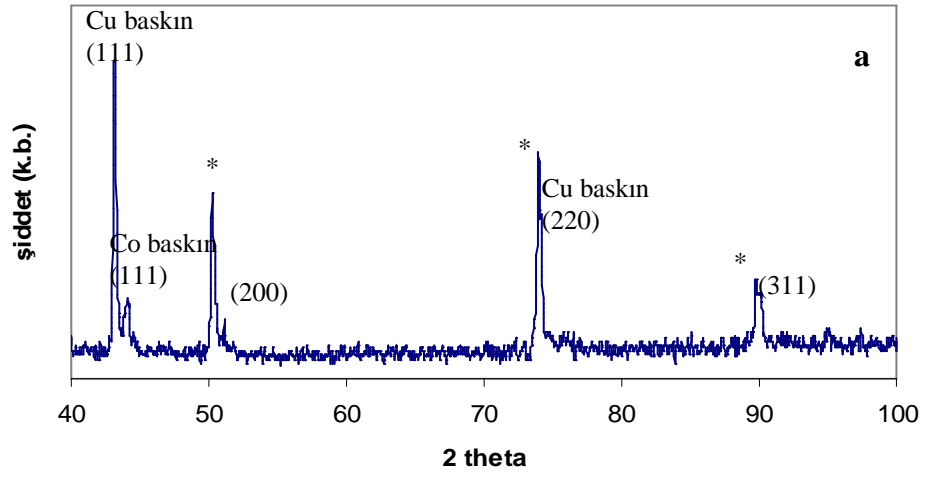


Şekil 4.25: a) pH'ı 3.15 b) pH'ı 2.55 olan B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla BP1 ve BP3 filmlerinin) XRD desenleri (Alttabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)

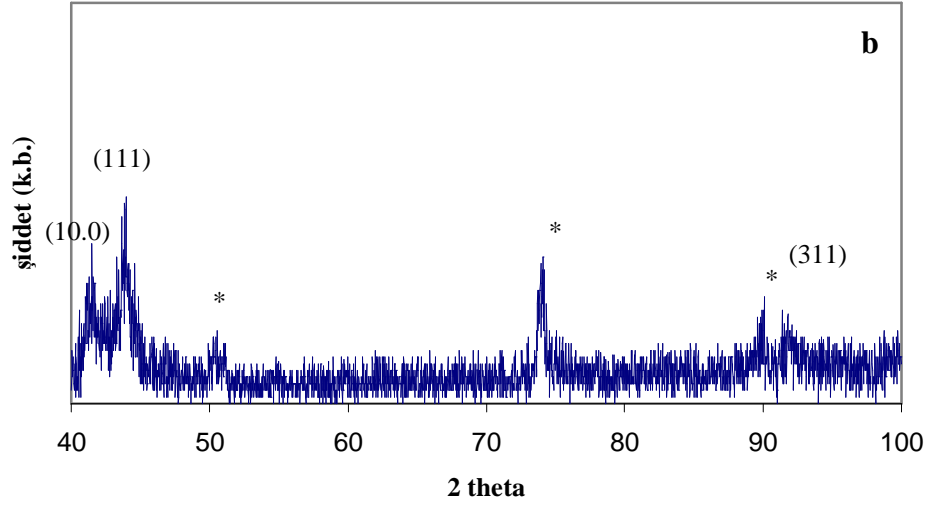
Farklı Co konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden (Çözelti C serisi) büyütülen filmlerin XRD desenlerinin incelenmesiyle filmlerin yapısal özellikleri çözeltilerdeki Co konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır. Şekil 4.26'da pH değeri 3.5 olan Çözelti C1 ve Çözelti C4'ten -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin XRD desenleri verilmektedir. Şekil 4.26.a'daki XRD deseni incelendiğinde filmin fcc yapıda olduğu görülmektedir. En şiddetli üç pik 43.09°, 44.03° ve 74.13°'de görülen Cu-baskın (111), Co-baskın (111) ve Cu-baskın (220) pikleridir. Bu piklerin belirttiği düzlemler için düzlemler arası uzaklıklar $d_{111\text{Cu-baskın}}=0.2098$ nm, $d_{111\text{Co-baskın}}=0.2056$ nm ve

$d_{220\text{Cu-baskın}}=0.1278$ nm'dir. Hesaplanan tane büyüklükleri sırasıyla 119 nm, 36 nm ve 69 nm'dir.

Şekil 4.26.b'deki XRD deseninde hem hcp hem de fcc yapıya ait pikler bulunmaktadır. hcp yapıya ait (10.0), fcc yapıya ait (111) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanan pikler 41.42° , 43.80° ve 91.98° 'de ortaya çıkmaktadır. fcc ve hcp yapıya ait piklerin integre şiddetleri oranlandığında, filmin ağırlıklı olarak hcp yapıda olduğu görülmektedir. Buna göre hcp yapıya ait (10.0) düzlemi için düzlemler arası uzaklık, $d_{10.0}=0.2067$ nm ve tane büyüklüğü 36 nm'dir. C1 çözeltilisinden büyütülen filmin (C1M) en şiddetli pikleri Cu-baskın (111) ve Cu-baskın (220) iken C4 çözeltilisinden büyütülen filmin (C4M) XRD deseninde Cu'nun baskın olduğu herhangi bir pik bulunmamaktadır. 0.1 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiden büyütülen film (C1M) fcc yapı gösterirken 0.7 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiden büyütülen film (C4M) hcp ağırlıklı hcp+fcc yapı göstermektedir. Benzer şekilde, 0.3 M, 0.5 M ve 1.0 M $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerden büyütülen filmlerin de hcp+fcc yapıya sahip olduğu görülmektedir (Tablo 4.8). C1M filmi % 3 Co, % 95 Cu içermektedir (Tablo 4.7). Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça filmdeki Co miktarı artmaktadır. Bunun sonucunda Cu-baskın pikler kaybolmaktadır. Ayrıca SEM fotoğrafları (Şekil 4.29) incelenirse filmdeki Co miktarı arttıkça Cu'nun ağırlıklı olarak bulunduğu bölgelerin, dallı yapıların azaldığı görülür.



(a)



(b)

Şekil 4.26: pH değeri 3.5 olan a) C1 ve b) C4 çözeltisinden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μ m kalınlıklı CoCu filmlerin (sırasıyla C1M ve C4M filmlerinin) XRD desenleri (Altabakaya ait pikler * ile işaretlenmiştir.)

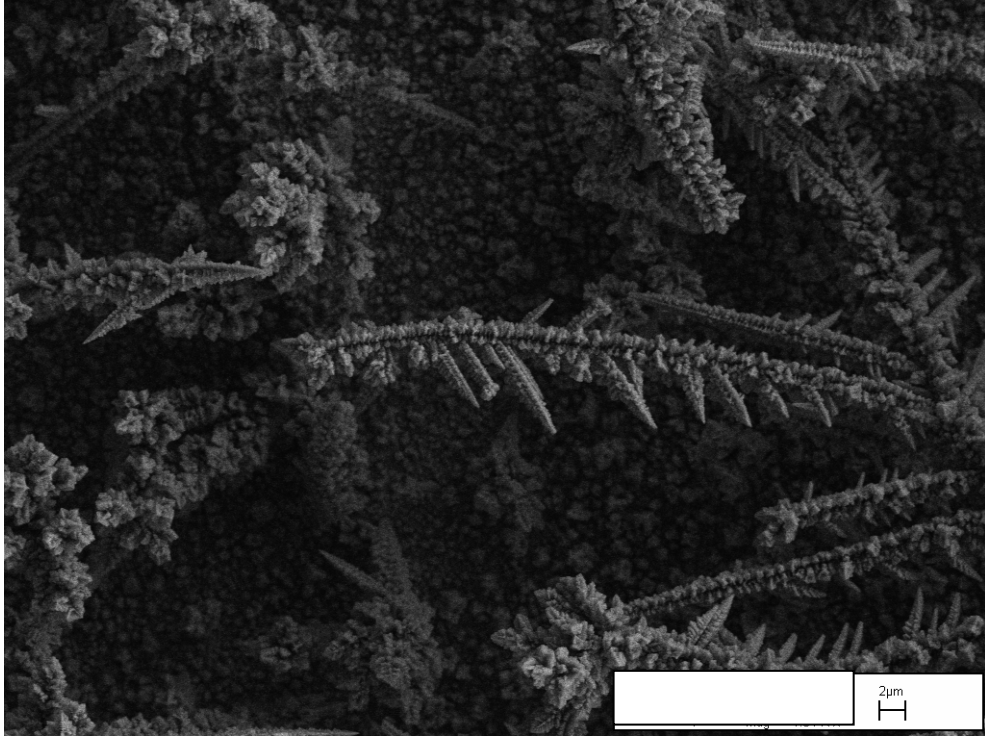
Tablo 4.8 B ve C çözeltilerinden farklı depozisyon parametrelerine bağlı olarak büyütülen CoCu filmlerin X-ışınları kırınımı analizi verileri

Numune	BV1	BV7	BP1	BP3	C1M	C2M	C3M	C4M	
Değişken parametre	Depozisyon potansiyeli		Çözelti pH'ı		Çözelti konsantrasyonu				
Çözelti	B		B		C1	C2	C3	C4	
Co konsantrasyonu(M)	0.5 M		0.5 M		0.1 M	0.3 M	0.5 M	0.7 M	
Depozisyon potansiyeli	-1.6 V	-1.0 V	-1.5 V		-1.4 V				
Çözelti pH'ı	2.55		3.15	2.55	3.50				
Kristal yapı	fcc+hcp	fcc+hcp	fcc	fcc	fcc	hcp+fcc	hcp+fcc	hcp+fcc	
Örgü sabiti a: (nm) c:	0.3561±0.0	0.3559±0.0301	0.3543±0.0376	0.3543±0.0184	0.355±0.0286	0.2518 0.4085	0.2526 0.4097	0.2387 0.3898	
1. pik	2θ	44.0306	43.2268	43.8755	44.1079	43.0909	40.9900	47.3644	43.8037
	d (nm)	0.2057	0.2093	0.2064	0.2053	0.2098	0.2202	0.1918	0.2180
	Hkl	(111) Co baskın	(111) Cu baskın	(111) Co baskın	(111) Co baskın	(111)Cu baskın	(10.0)	(10.1)	(111)
	% şiddet	51.87	80.34	43.64	23.08	100	42.59	55.01	100
	t (nm)	27	62	87	36	119	61	89	9
2. pik	2θ	43.2539	74.3035	43.0228	43.4454	74.1312	44.2232	44.0701	41.4219
	d (nm)	0.2092	0.1279	0.2102	0.2083	0.1278	0.2048	0.2055	0.2067
	hkl	(111) Cu baskın	(220) Cu baskın	(111) Cu baskın	(111) Cu baskın	(220) Cu baskın	(111)	(111)	(10.0)
	% şiddet	46.73	65.97	19.2	12.81	47.39	41.54	46.05	61.94
	t (nm)	54	83	36	31	69	36	36	36
3. pik	2θ	75.5676	44.1061	50.8588	51.3247	44.0339	44.8238	40.9866	91.9835
	d (nm)	0.1258	0.2053	0.1795	0.1780	0.2056	0.2022	0.2202	0.1071
	hkl	(220)	(111) Co baskın	(200)	(200)	(111) Co baskın	(00.2)	(10.0)	(311)
	% şiddet	13.36	9.53	9.48	6.65	15.62	31.1	43.7	18.72
	t (nm)	16	22	19	22	36	36	27	10

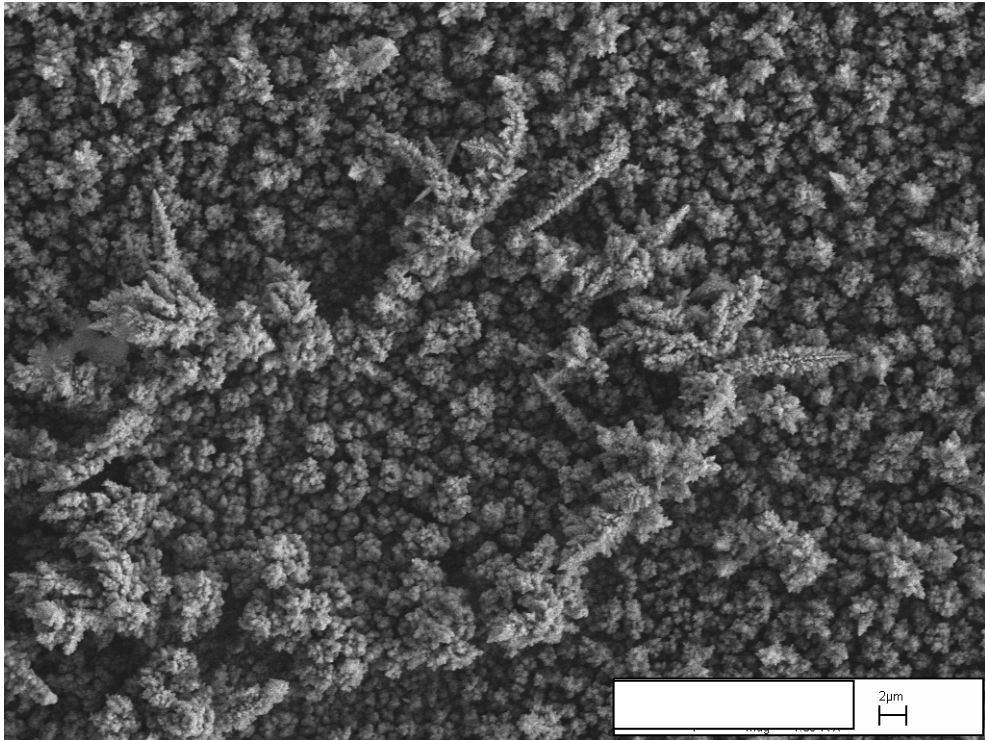
Bu kısımda B çözeltisi kullanılarak büyütülen CoCu filmlerin yüzey morfolojisi, depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmektedir.

Şekil 4.27'de farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.0 V ve -1.6 V) büyütülen CoCu filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Her iki filmde de dallı yapılar görülmektedir. Tablo 4.7'deki kimyasal analiz sonuçlarına göre -1.0 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmdeki (BV1) Cu miktarı yaklaşık % 75, -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen filmdeki (BV7) Cu miktarı yaklaşık % 49'dur. Cu içeriği fazla olan BV1 filmde yoğun biçimde sivri dallanmalar mevcuttur. Film bileşimindeki Cu miktarı azaldıkça dallı yapıların belirginliğini kaybettiği görülür. Bu, Cu'nun dallı yapılar şeklinde büyüme eğiliminin bir sonucudur. Bu eğilimin, büyümenin, hidrojen çıkışıyla belli bölgelerde sınırlanmasından kaynaklandığını öne süren çalışmalar vardır [55, 56].

Şekil 4.28'de farklı pH değerlerine sahip B çözeltisi kullanılarak büyütülen CoCu filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojileri benzerlik göstermektedir. Her iki filmde de dallı yapılar mevcuttur. Bu filmlerdeki dallı yapılar filmdeki Cu içeriğine bağlı olarak (her iki filmde Cu miktarı yaklaşık % 20 civarındadır) (Tablo 4.7) daha seyrek olup bazı bölgelerde ortaya çıkmakta tüm yüzeyi kaplamamaktadır.

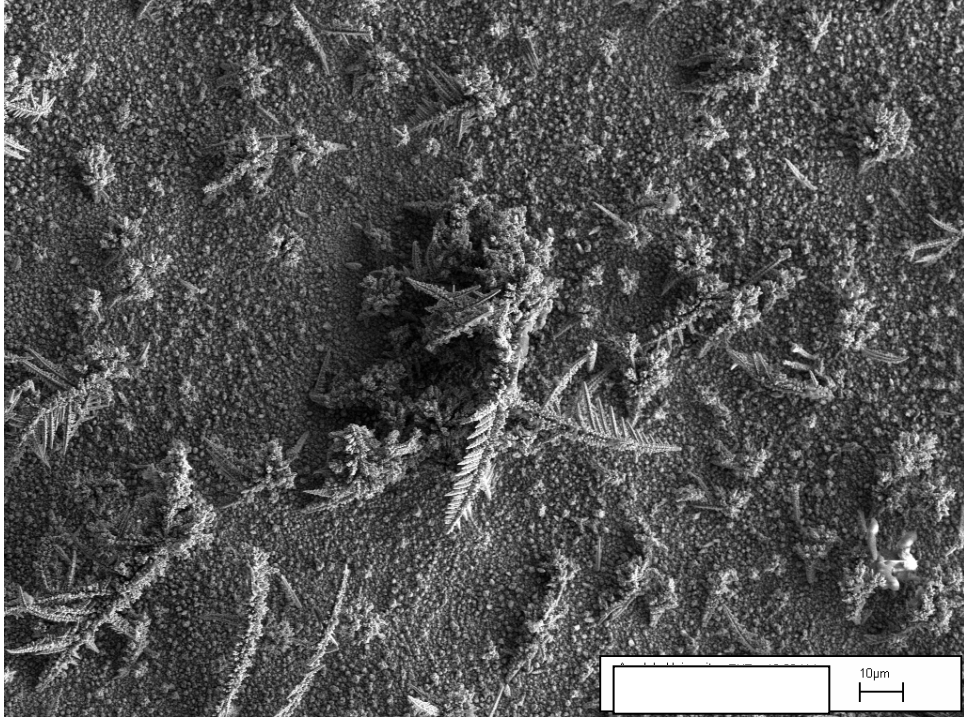


(a)

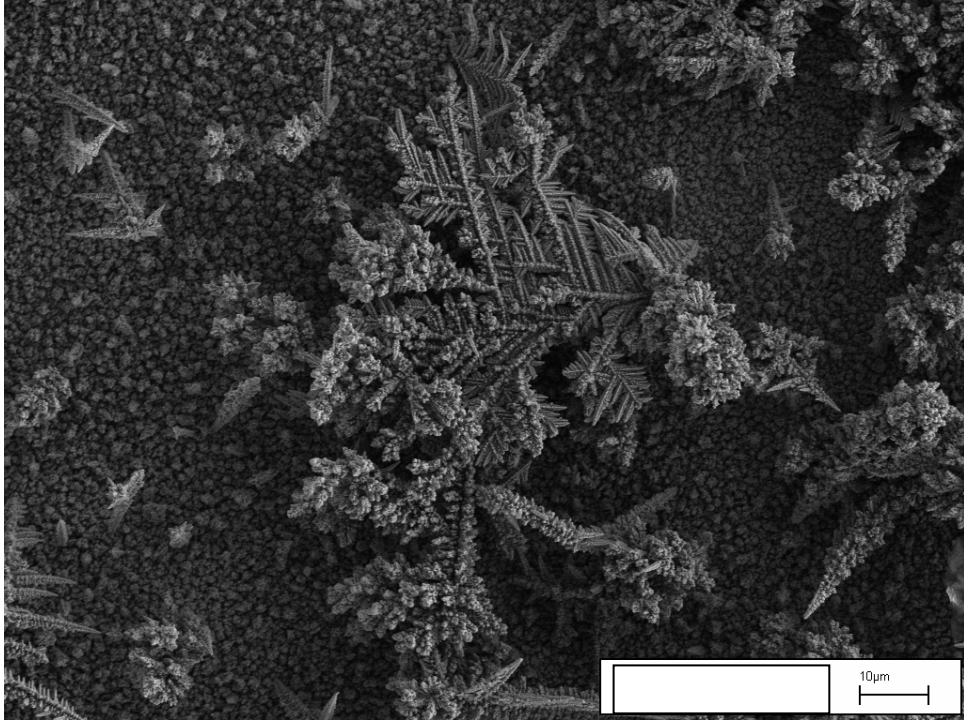


(b)

Şekil 4.27: pH=2.55 olan B çözeltisinden a) -1.0 V (5000X) b) -1.6 V (5000X) depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu filmlerin SEM fotoğrafları



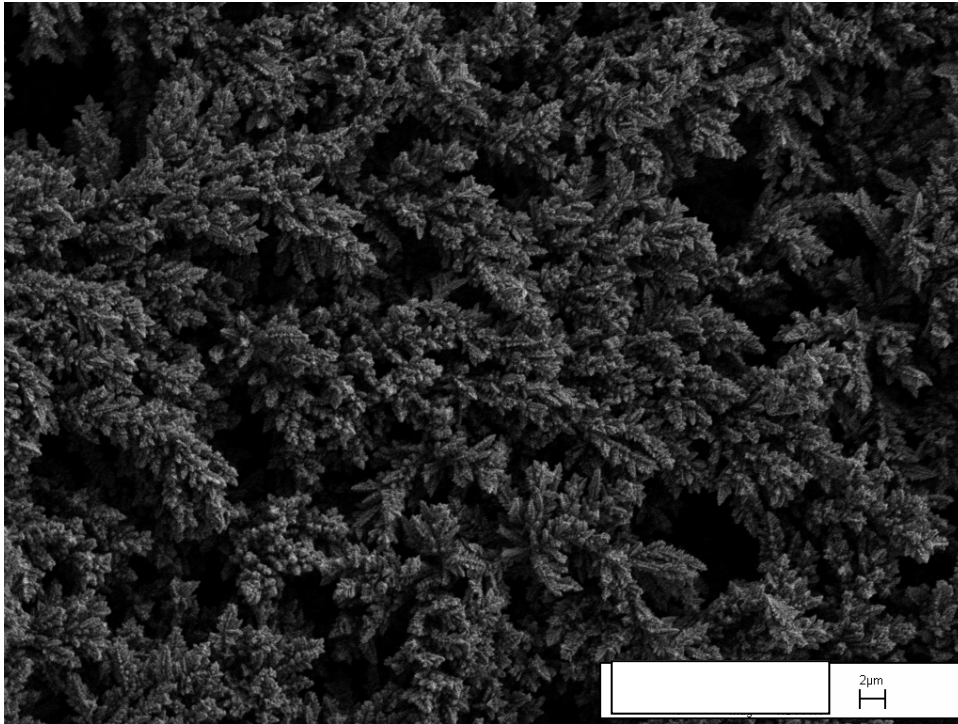
(a)



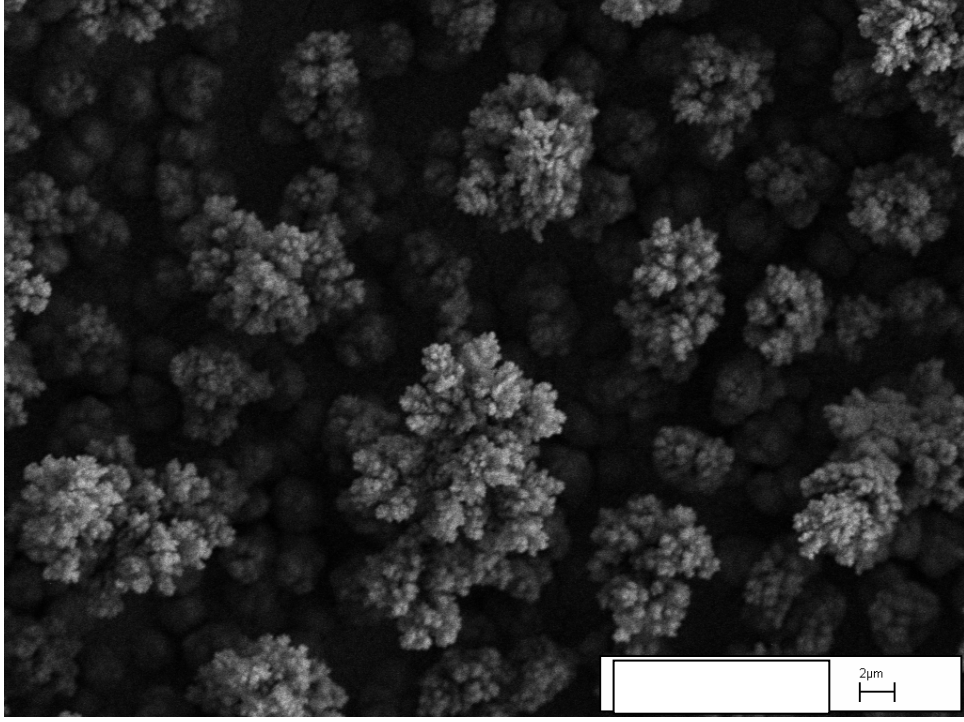
(b)

Şekil 4.28: a) pH= 3.15 (1700X) ve b) pH=2.55 (2700X) olan B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu filmlerin SEM fotoğrafları

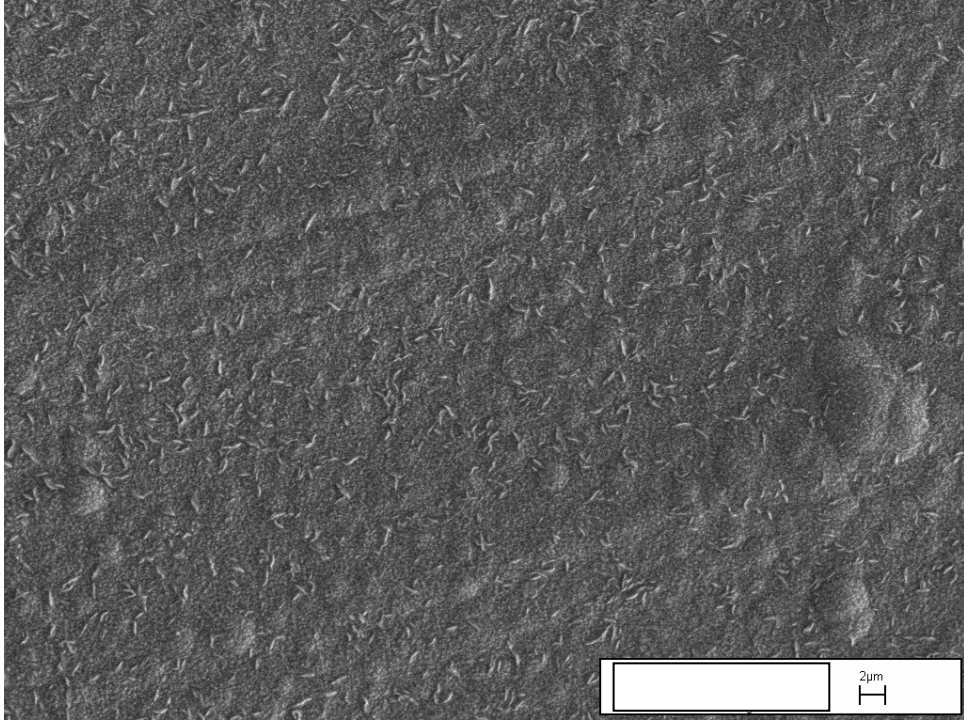
Yüzey morfolojisini çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı olarak incelemek için farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden (Çözelti C serisi) büyütülen CoCu filmler kullanılmıştır. Şekil 4.29'da Çözelti C1, Çözelti C3 ve Çözelti C5 (Tablo 4.1) kullanılarak büyütülen CoCu filmlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça filmdeki Cu miktarı azalmaktadır (Tablo 4.7). C1M filmi yaklaşık % 95 Cu içermektedir. Bu filmde yoğun şekilde dallı yapılar ortaya çıkmaktadır. C3M filmi yaklaşık % 52 Cu içermektedir. C1M filmine göre bu filmde dallı yapılar azalmaktadır. C5M filminde ise % 37 civarında Cu vardır. Bu filmde dallı yapılar görülmemektedir. Cu içeriği azaldıkça filmlerdeki dallı yapının kaybolduğu, yerini homojen bir depozit tabakanın üzerinde küçük bölgelerde birikmelerin aldığı görülür. Co alaşımları üzerine yapılan çalışmalarda benzer yapılar rastlanmıştır [54]. Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça dallı yapıların kaybolması, film içindeki Cu miktarının azalmasıyla uyumludur.



(a)



(b)



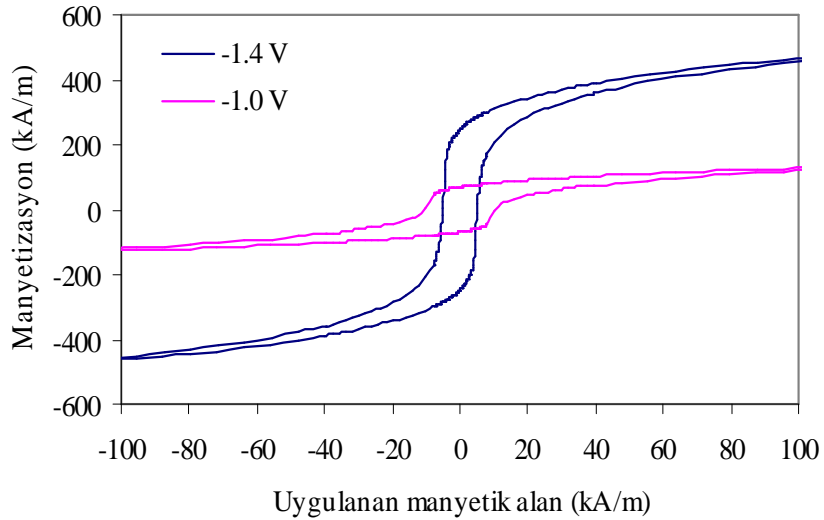
(c)

Şekil 4.29: pH=3.5 olan a) C1 (5000X) b) C3 (6000X) c) C5 (5000X) çözeltilerinden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μ m kalınlıklı CoCu filminin SEM fotoğrafları

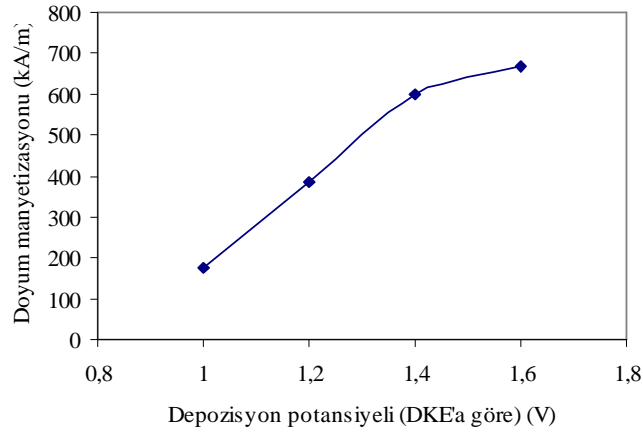
4.3.3 Manyetik Analiz

Manyetik analiz Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile gerçekleştirilmiştir. B çözeltilisinden farklı depozisyon potansiyellerinde, farklı pH değerlerinde ve farklı kalınlıklarda büyütülen CoCu filmlerin manyetik ölçüm sonuçları Tablo 4.9’da verilmiştir.

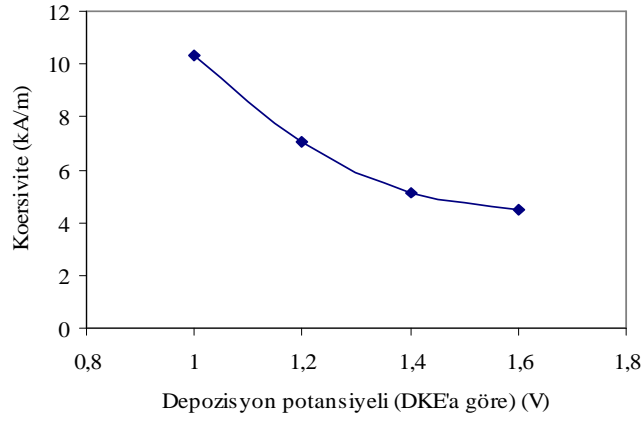
CoCu filmlerin Tablo 4.9’da verilen manyetik ölçüm sonuçları, EDX analizi sonuçlarıyla (Tablo 4.7) beraber incelenirse depozisyon potansiyeli arttıkça filmdeki Co miktarının ve buna bağlı olarak manyetizasyonun arttığı görülür. Ayrıca depozisyon potansiyeli arttıkça filmdeki Cu miktarı yani manyetik olmayan madde miktarı azaldığından koersivite değeri azalmaktadır. 2.55 pH değerine sahip B çözeltilisinden farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V ve -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.30’da verilmiştir. Şekil 4.31’de ise filmlerin doyum manyetizasyonu ve koersivite değerlerinin depozisyon potansiyeline bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 4.30: B çözeltilisinden (pH=2.55) farklı depozisyon potansiyellerinde (-1.4 V, -1.0 V) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri



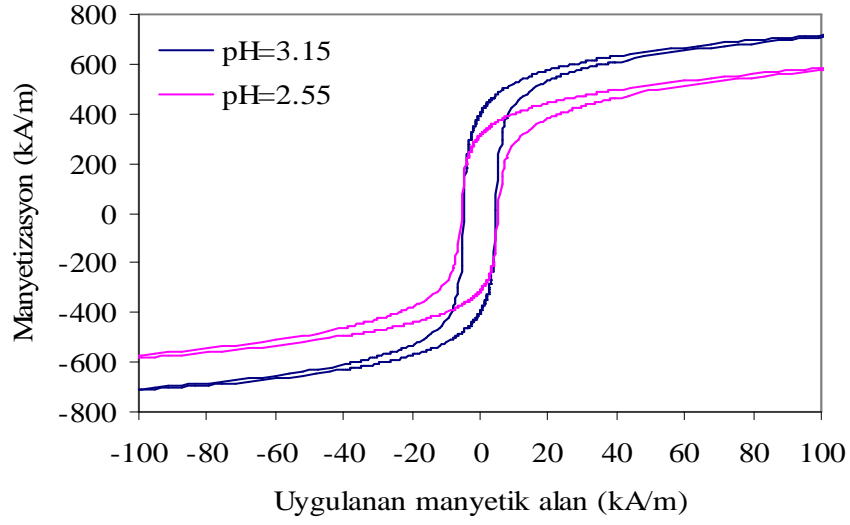
(a)



(b)

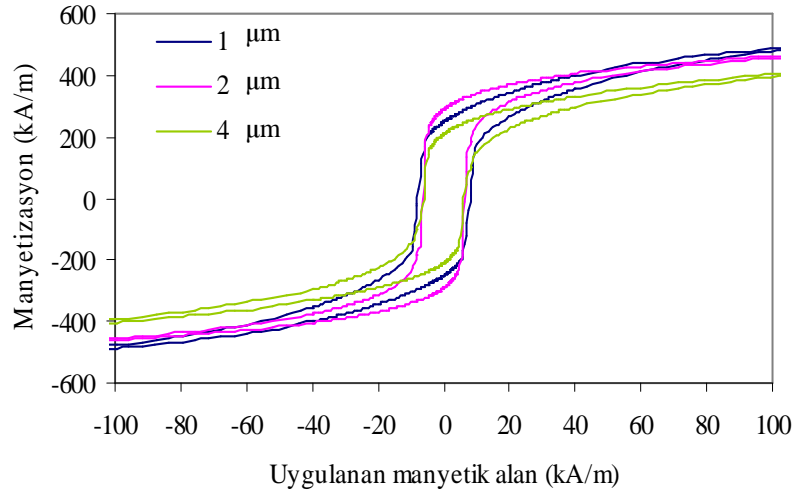
Şekil 4.31: B çözeltisinden (pH=2.55) büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu filmlerin (a) doyum manyetizasyonu ve (b) koersivite değerlerinin depozisyon potansiyeline bağlı değişimi

Çözelti pH'ı azaldıkça CoCu filmlerin koersivite değerleri artmaktadır (Tablo 4.9). Bu değişimin, çözelti pH'ının azalmasıyla reaksiyona katılan hidrojen iyonlarının oluşturduğu safsızlıklardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. pH değeri azaldıkça, filmdeki Co miktarı ile beraber safsızlıklar da artmaktadır. Filmlerdeki Co miktarının artmasına rağmen doyum manyetizasyonunun azalması akım verimliliğinin % 100 olmamasından kaynaklanabilir. Farklı pH değerlerine sahip (3.15 ve 2.55) B çözeltisinden -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 µm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.32'de verilmektedir.



Şekil 4.32: Farklı pH değerlerine sahip (pH=3.15, pH=2.55) B çözeltisinden DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 3 μm kalınlıklı CoCu filmlerin histerisis eğrileri

Kalınlığa göre incelenen filmlerin manyetik moment değerlerinin filmin hacmine bölünmesiyle bulunan doyum manyetizasyonu değerleri ile koersivite değerleri farklı kalınlıklardaki filmler için Tablo 4.9'da görüldüğü gibi yaklaşık eşittir. Farklı kalınlıklardaki CoCu filmler benzer histerisis eğrilerine sahiptir. B çözeltisinden (pH=2.55) -1.5 V depozisyon potansiyelinde farklı kalınlıklarda büyütülen CoCu filmlerin histerisis eğrileri Şekil 4.33'te verilmektedir.



Şekil 4.33: B çözeltisinden (pH=2.55), DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen farklı kalınlıklarda CoCu filmlerin histerisis eğrileri

Tablo 4.9: B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerin manyetik analiz sonuçları (Paralel ölçümlerden alınan verileri içermektedir.)

Numune	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	Doyum manyetizasyonu (kA/m)	Koresivite H _c (kA/m)
BV7	2.55	-1.0	5	174	10.30
BV5		-1.2		383	7.03
BV3		-1.4		600	5.13
BP1	3.15	-1.5	3	867	4.69
BP3	2.55			751	5.40
BK1	2.55	-1.2	1	589	7.82
BK2			2	558	6.37
BK4			4	559	6.16

Çözelti konsantrasyonunun filmin manyetik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı Co konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden (Çözelti C serisi) büyütülen filmlerin paralel ve dik manyetik ölçüm sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir. Film yüzeyine paralel ve dik yapılan ölçümlerde çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça doyum manyetizasyonu artmaktadır (Tablo 4.10). EDX sonuçlarından (Tablo 4.7) da açıkça görüldüğü gibi çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça filmdeki Co miktarı artmaktadır. Buna bağlı olarak filmdeki manyetik moment sayısı artar. Ayrıca, filmdeki Co miktarı arttıkça H_c koersivite değeri azalmaktadır ki bu daha fazla Co, daha az Cu içeren filmlerin daha kolay manyetize olan ferromanyetik malzeme olduğuna işaret eder. Çözelti C1'den büyütülen film (C1M) % 3 civarında Co, % 95 civarında Cu içermektedir (Tablo 4.7). Co'nun ferromanyetik karakteri ve Cu'nun manyetik özellik göstermeyen yapısından dolayı bu filmin manyetizasyon değerinin diğerlerine göre daha küçük, koersivite değerinin daha büyük olması kimyasal analiz sonuçları ile uyum içindedir. Farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden büyütülen filmlerin doyum manyetizasyonu ve koersivite değerlerinin çözeltideki Co konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 4.35'te verilmiştir. Çözeltideki Co miktarı arttıkça (filmdeki Co miktarı da artmaktadır) doyum manyetizasyonu değerlerinin arttığı, yüksek konsantrasyonlara doğru gidildikçe bulk Co için verilen doyum manyetizasyonu değerine ($M_s=1420$ kA/m) [37] yaklaştığı fakat artış yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Benzer şekilde çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça koersivite değerinde azalma gözlenmekte, azalma yüzdesi Co konsantrasyonu arttıkça düşmektedir. Farklı çözelti konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden büyütülen CoCu filmlerinin histerisis eğrileri Şekil 4.34'te verilmektedir.

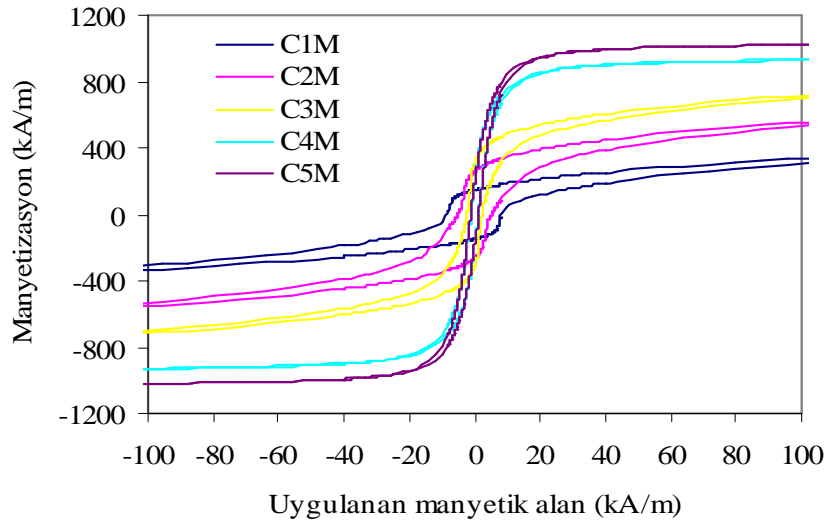
Tablo 4.10: Farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden büyütülen filmlerin a) paralel ölçüm sonuçları b) dik ölçüm sonuçları

(a)

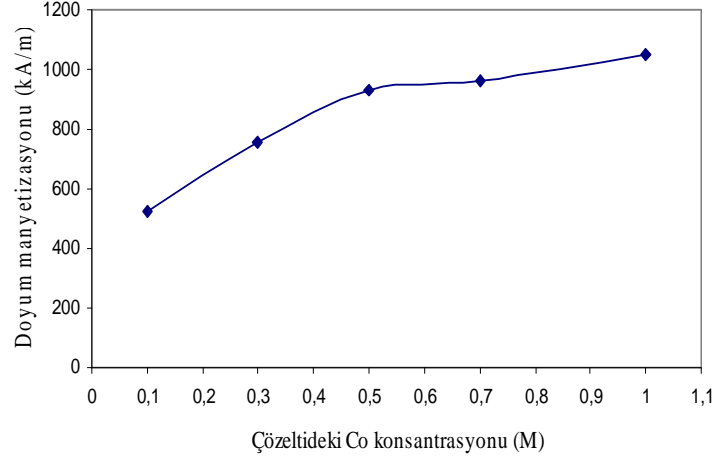
Numune	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	Çözeltideki Co konsantrasyonu (M)	Filmdeki Co yüzdesi (%)	M_s (kA/m)	H_c (kA/m)
C1M	3.5	-1.4	5	0.1	3.20	524	8.54
C2M				0.3		754	5.16
C3M				0.5	41.57	934	2.27
C4M				0.7		965	1.15
C5M				1.0	60.17	1052	1.28

(b)

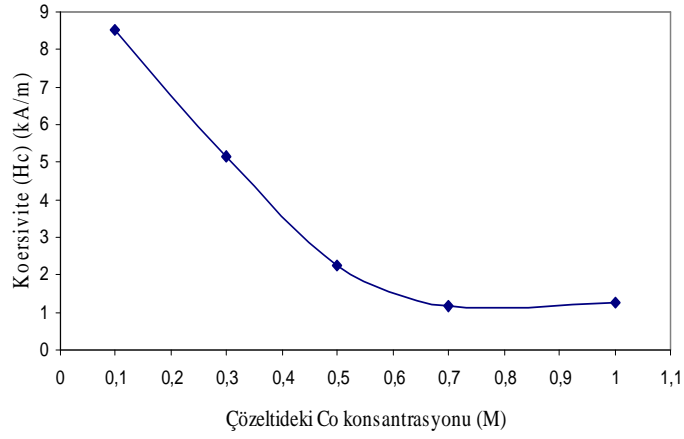
Numune	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	Çözeltideki Co konsantrasyonu (M)	M_s (kA/m)	H_c (kA/m)
C1M	3.5	-1.4	5	0.1	542	16.03
C2M				0.3	763	15.20
C3M				0.5	961	8.37
C4M				0.7	1002	4.38
C5M				1.0	1059	3.23



Şekil 4.34: Farklı Co konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden (Çözelti C serisi) ($\text{pH}=3.55$), DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu filmlerinin (C1M, C2M, C3M, C4M, C5M) histerisis eğrileri (Paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)



(a)



(b)

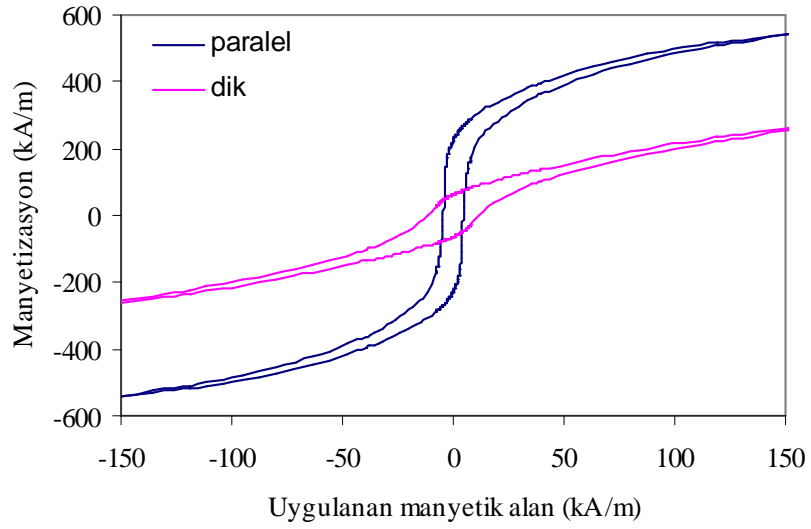
Şekil 4.35: Farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu filmlerin manyetik ölçüm sonuçlarına göre a) doyum manyetizasyonunun b) koersivitenin çözültideki Co konsantrasyonuna bağlı değişimi (Her iki grafikte paralel ölçümlerden elde edilen veriler kullanılmıştır.)

CoCu filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11’de verilmektedir. Her bir filmin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen M_r/M_s oranları karşılaştırıldığında B çözeltisinden büyütülen tüm CoCu filmler için kolay eksenin film yüzeyine paralel olduğu görülür. Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de bazı CoCu filmlerin histerisis eğrileri örnek olarak verilmektedir.

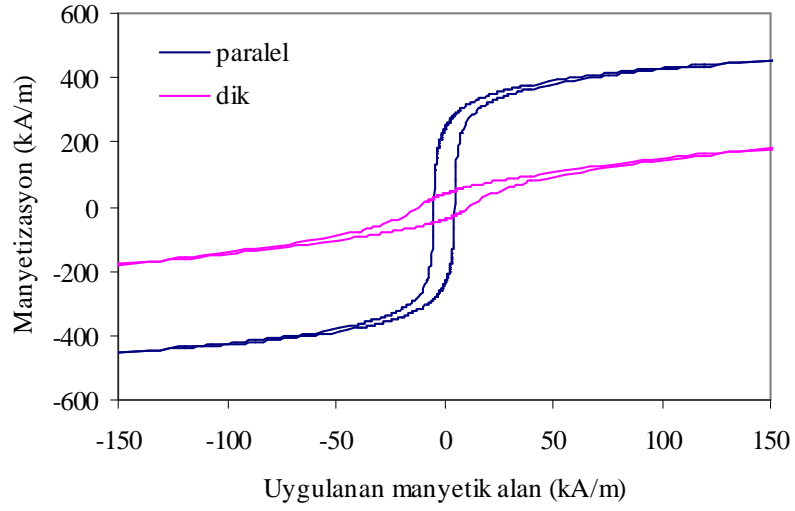
Farklı konsantrasyonlarda Co içeren C1, C3 ve C5 çözeltilerinden (pH=3.50), -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı C1M, C3M, ve C5M filmleri için dik ve paralel ölçümlerden elde edilen histerisis eğrileri sırasıyla Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de görülmektedir. Histerisis eğrileri ile beraber paralel ve dik ölçümlerin sonuçları karşılaştırıldığında (Tablo 4.10) her bir filmin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen doyum manyetizasyonu değerlerinin birbirine çok yakın olduğu, koersivite (H_c) değerlerinin ise farklılık gösterdiği görülmektedir. Histerisis eğrileri üzerinde, kalıcı manyetizasyonun (M_r) paralel ölçümlerde, doyum manyetizasyonuna ulaşmak için uygulanması gereken manyetik alanın (H_s) ise dik ölçümlerde daha fazla olduğu görülür. Paralel ölçümlerde M_r/M_s oranları dik ölçümlere göre daha büyüktür. Bu sonuçlara göre Çözelti C serisinden büyütülen CoCu filmlerde de Co filmlerde ve B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerde olduğu gibi demanyetizasyonun bir sonucu olarak kolay eksen film yüzeyine paralel, zor eksen film yüzeyine diktir. Ayrıca çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça kolay ve zor eksenler arasındaki fark belirginleşmektedir. C1M filminde Cu miktarının (ferromanyetik olmayan madde miktarının) fazla olmasından dolayı kolay ve zor eksenlerin eğrileri (Şekil 4.39) benzerlik göstermektedir. C5M filminde Co bileşiminin artması ile kolay ve zor eksenler arasındaki fark açıkça ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.41).

Tablo 4.11: B çözeltisinden büyütülen CoCu filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

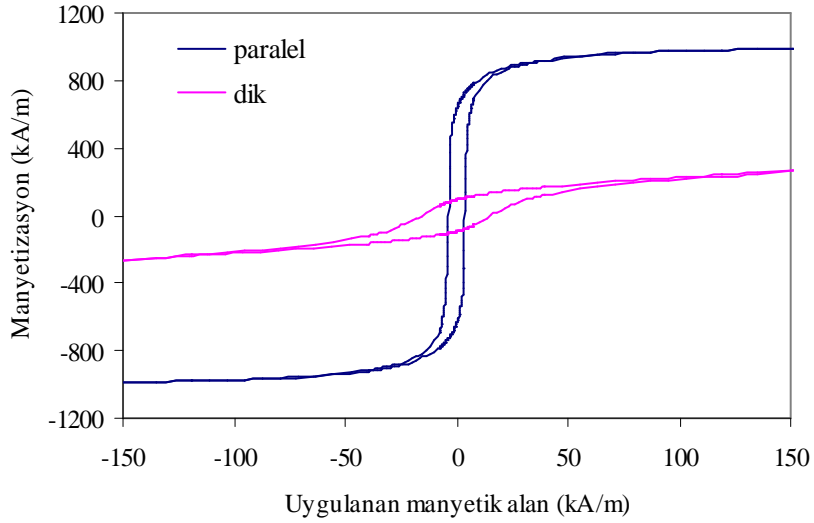
Çözelti	Film	Çözelti pH'ı	Depozisyon potansiyeli (V)	Film kalınlığı (μm)	M_r/M_s		
					paralel	dik	
B	BV7	2.55	-1.0	5	0.40	0.17	
	BV5		-1.2		0.42	0.13	
	BV3		-1.4		0.41	0.12	
	BP1	3.15	-1.5	3	0.46	0.08	
	BP3	2.55			0.42	0.10	
	BK1	2.55	-1.2	1	0.42	0.10	
	BK2				2	0.52	0.11
	BK4				4	0.38	0.11



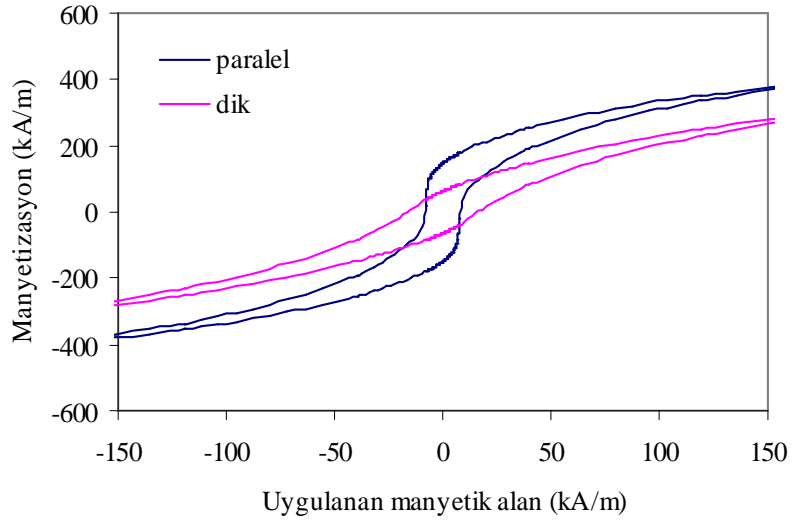
Şekil 4.36: B çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.6 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu film (BV7) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



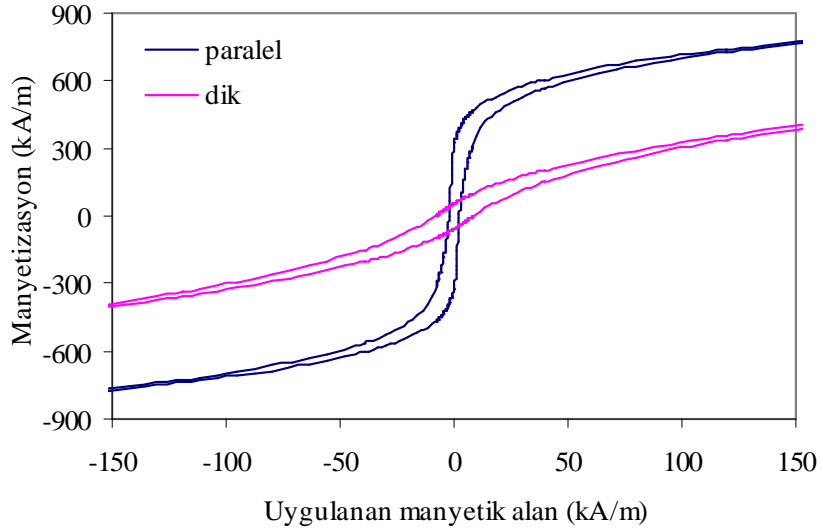
Şekil 4.37: B çözeltisinden (pH=3.15) DKE'ye göre -1.5 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu film (BP1) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



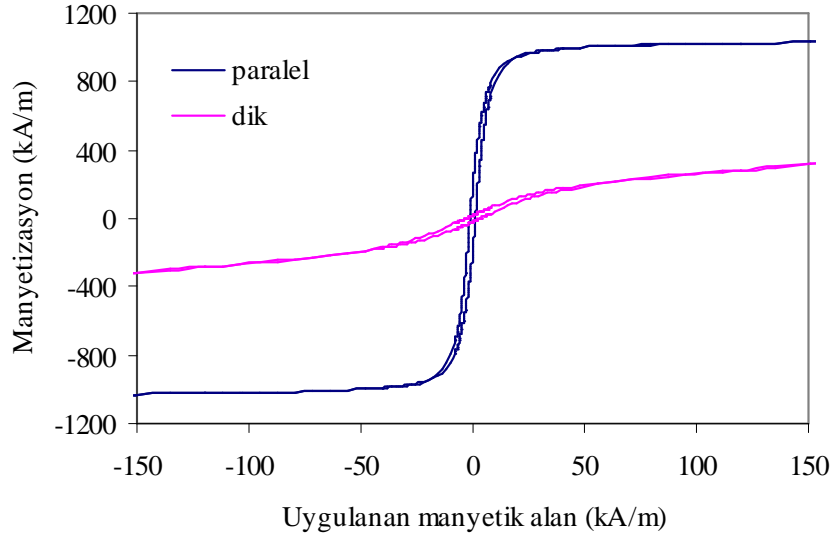
Şekil 4.38: B çözeltisinden (pH=2.55) DKE'ye göre -1.2 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 4 μm kalınlıklı CoCu film (BK4) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.39: C1 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (C1M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.40: C3 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 µm kalınlıklı CoCu film (C3M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.41: C5 çözeltisinden (pH=3.50) DKE'ye göre -1.4 V depozisyon potansiyelinde büyütülen 5 μm kalınlıklı CoCu film (C5M) için manyetik alanın film yüzeyine dik ve paralel uygulandığı durumlarda elde edilen histerisis eğrileri

5. SONUÇ

Bu çalışmada, polikristal bakır alttabaka üzerine Co ve CoCu alaşım filmler elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülmüştür. Çeşitli deposisyon parametrelerine (depozisyon potansiyeli, çözelti pH'ı, film kalınlığı ve çözelti konsantrasyonu) bağlı olarak büyütülen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu döngüsel voltammetri (DV) ile yapılmış ve burada belirlenen deposisyon potansiyeli aralığında çalışılmıştır. Filmlerin büyüme mekanizmaları, deposisyon sırasında kaydedilen akım-zaman geçişleri ile incelenmiştir. Filmlerin deposisyonu kararlı akımda gerçekleşmektedir. Depozisyon potansiyeli arttıkça akım da artmaktadır. Çözelti pH'ının azalmasıyla akımda bir miktar artış gözlenmekle birlikte bu değişim fazla değildir. Film kalınlığı arttıkça akım değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu durum filmlerin sabit akımla düzgün şekilde büyüdüğüne işaret etmektedir. Co ve CoCu filmlerin akım-zaman eğrileri karşılaştırıldığında ilk saniye içindeki geçişlerin farklı olduğu, Cu içeren çözeltilerde, akımın kararlı değerlerine sadece Co içeren çözeltilere kıyasla daha geç ulaştığı görülmektedir. Bu, Co ve Cu'nun sahip olduğu farklı büyüme mekanizmalarından kaynaklanabileceği gibi Cu'nun daha aktif metal olmasına rağmen çözeltideki konsantrasyonunun az olması sebebiyle doyuma geç ulaşmasından da kaynaklanabilir.

Filmlerin kimyasal bileşimi Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi (EDX) ile tayin edilmiştir. Depozisyon potansiyeli arttıkça Co filmlerde bir miktar Cu da gözlenmektedir. Bunun alttabakadan kaynaklandığı sanılmaktadır. CoCu filmlerde, deposisyon potansiyeli arttıkça filmdeki Co miktarı artmaktadır. pH değişimi Co ve CoCu filmlerin kimyasal bileşiminde önemli bir değişim meydana getirmemektedir. Ayrıca çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça beklendiği gibi filmdeki Co miktarı da artmaktadır.

Filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi için X-ışınları difraksiyonu (XRD) kullanılmıştır. XRD ölçümleri filmler alttabaka üzerindeyken gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerini daha iyi anlayabilmek için Cu alttabakanın XRD deseni incelenmiş ve Cu'nun (110) tercihli yönelimine sahip olduğu görülmüştür. Yüksek depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) büyütülen Co filmde sadece fcc yapıya ait pikler görülmektedir (Şekil 4.13.a). Düşük depozisyon potansiyelinde (-1.0 V) büyütülen Co filmin XRD deseninde (Şekil 4.13.b) fcc yapıya ait pikler yanında hcp yapıya ait (10.0) piki de ortaya çıkmaktadır. Bu, filmin karışık faza (hcp+fcc) sahip olduğunu gösterir. Diğer taraftan yüksek pH'da (3.55) büyütülen Co film hcp yapıda kristallenmiştir, fcc yapıdan kaynaklanan herhangi bir pik gözlenmemektedir (Şekil 4.14.a). Oysa Co filmler düşük pH değerine (2.55) sahip çözeltilerden büyütüldükleri zaman, XRD desenlerinin (Şekil 4.14.b) fcc ve hcp yapıya ait yansımaları içerdiği gözlenmiştir. Bu durum pH'ın azalmasıyla çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonunun artması sonucu Co'nun hcp yapıda büyümesinin engellenmesine atfedilmiştir. Zira Co ile birlikte indirgenen hidrojenin hcp yapı oluşumunu engellediğini öne süren çalışmalar mevcuttur [52].

Hem düşük (-1.0 V) hem de yüksek (-1.6 V) depozisyon potansiyelinde büyütülen CoCu filmlerde fcc+hcp karışık faz ortaya çıkmaktadır. Düşük depozisyon potansiyelinde (-1.0 V) büyütülen filmde (BV7) en şiddetli pik Cu-baskın (111) iken yüksek potansiyelde büyütülen filmde (BV1) en şiddetli pik Co-baskın (111)'dir (Şekil 4.24). Zira BV7 filmi % 22 Co, % 75 Cu içerirken BV1 filmi % 49 Co, % 49 Cu içermektedir. Yüksek (3.15) ve düşük (2.55) pH'ta büyütülen CoCu filmlerin her ikisi de fcc yapıdadır ve XRD desenlerinde hcp yapıdan kaynaklanan herhangi bir yansıma dedekte edilmemiştir (Şekil 4.25). Desenlerde Co-baskın ve Cu-baskın pikler ayrı ayrı ortaya çıkmaktadır ve iki filmde de en şiddetli pik Co-baskın (111)'dir. Co konsantrasyonu 0.1 M olan C1 çözeltilisinden büyütülen filmde yalnızca fcc yapıdan kaynaklanan pikler ortaya çıkmaktadır. En şiddetli pik Cu-baskın (111) pikidir. 0.7 M Co içeren C4 çözeltilisinden büyütülen film hcp ağırlıklı hcp+fcc faza sahiptir ancak en şiddetli pik fcc (111)'dir. Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça film fcc fazdan, fcc+hcp karışık faza dönüşmektedir. İncelenen tüm filmler için düzlemler arası uzaklıklar ve

örgü sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 4.4 ve Tablo 4.8). Bulunan değerler literatürle uyumludur.

Filmlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Yüksek depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) büyütülen Co filmler daha homojen yapıya sahipken depozisyon potansiyeli azaldıkça homojen bir tabaka üzerinde grain yapıları gözlenmektedir. Yüksek ve düşük pH'da büyütülen Co filmlerde homojen ve benzer yüzey yapıları görülmektedir. CoCu filmlerde, Co filmlerden farklı olarak dallı yapı oluşmaktadır. Hem depozisyon potansiyeline bağlı olarak hem de çözelti pH'ına bağlı olarak büyütülen CoCu filmlerde dallı yapılarla karşılaşmaktadır. Bununla birlikte farklı konsantrasyonlarda Co içeren çözeltilerden (Çözelti C serisi) büyütülen filmlerin yüzey morfolojileri farklılık göstermektedir. Co konsantrasyonu az olan çözeltiden (0.1 M kobalt sülfat içeren çözelti) büyütülen filmde yoğun dallı yapılar mevcuttur. Co konsantrasyonu arttıkça dallı yapıların azaldığı ve 1.0 M kobalt sülfat içeren çözeltiden büyütülen filmde dallı yapının kaybolduğu, homojen tabaka üzerinde bölgesel birikmelerin olduğu görülmektedir. CoCu filmlerde ortaya çıkan dallı yapılar elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülen Cu'ın dallı yapılar oluşturma davranışından kaynaklanmaktadır [55, 56]. Filmdeki Cu miktarı azaldıkça dallı yapılar kaybolmaktadır.

Filmlerin manyetik ölçümleri titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Tablo 4.5, Tablo 4.6 Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de verilmektedir. Co ve CoCu filmlerde artan depozisyon potansiyeli ile doyum manyetizasyonunun arttığı, koersivitenin azaldığı görülmektedir. pH'ın değişimiyle filmlerin kimyasal bileşimine ve kristal yapısına bağlı olarak doyum manyetizasyonu ve koersivite değerleri değişmektedir. Farklı kalınlıklardaki filmler için diğer parametreler aynı olduğundan Co ve CoCu filmlerin kendi içinde doyum manyetizasyonu ve koersivite değerleri hemen hemen aynıdır. Çözeltideki Co konsantrasyonu arttıkça (ki bu filmdeki Co miktarının artması demektir) filmlerin doyum manyetizasyonu artmakta, koersivite değerleri azalmaktadır. Manyetik alan, film yüzeyine paralel ve dik uygulanarak histerisis eğrileri elde edilmiştir. Paralel ve

dik ölçümlerin sonuçlarına göre incelenen bütün filmler için kolay eksenin film yüzeyine paralel, zor eksenin film yüzeyine dik olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Prinz G. A., Science, (1998), **282**, 1660
- [2] Schwarzacher W., Attenborough K., Michel A., Nabiyouni G., Meier J.P., “Electrodeposited Nanostructures”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (1997), **165**, 23
- [3] Brenner A., Electrodeposition of Alloys Principles and Practice, Chapter 40, Academic Press, New York, (1963)
- [4] Schwarzacher W., Lashmore D.S., *IEEE Trans. Magn.*, (1996), **32**, 3133
- [5] Cavallotti P.L., Lecis N., Fauser H., Zielonka A., Celis J.P., Wouters G., Machado da Silva J., Brochado Oliveira J.M., Sa` d M.A., “Electrodeposition of magnetic multilayers”, *Surface and Coatings Technology*, (1998), **105**, 232
- [6] Bubendorf J. L., Beaurepaire E., Meny C., Panissod P., Bucher J. P., *Phys. Rev. B*, (1997), **56**, 7120
- [7] Berkowitz A. E., Mitchell J. R., Carey M. J., Young A.P., Zhang S., Spada F. E., Parker F. T., Hutten A., and Thomas G., *Phys. Rev. Lett.*, (1992), **68**, 3745
- [8] Xiao J. Q., Jiang J. S. and Chien C. L, *Phys. Rev. Lett.*, (1993), **63**, 2144
- [9] Lo´pez Anto´n R., Fdez-Gubieda M.L., Garcı´a-Arribas A., Herreros J., Insausti M., “Preparation and characterisation of Cu–Co heterogeneous alloys by potentiostatic electrodeposition”, *Materials Science and Engineering*, (2002), **335**, 94
- [10] Ji Hyun Min, Jun-Hua Wu, Ji Ung Cho, Qun Xian Liu, Ju Hun Lee, Young-Dong Ko, Jin-Seok Chung, Jae-Ho Lee, Young Keun Kim, “The pH and current density dependence of DC electrodeposited CoCu thin films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2006), **304**, 100
- [11] Pattanaik Gyana R., Pandya Dinesh K., Kashyap Subhash C., “Effect of process parameters on GMR in electrodeposited Cu–Co nanogranular thin films”, *Thin Solid Films*, (2003), **433**, 247
- [12] Zaman H., Yamada A., Fukuda H. and Ueda Y., “Magnetoresistance Effect in Co-Ag and Co-Cu Alloy Films Prepared by Electrodeposition”, *J. Electrochemical Soc.*, (1998), **45**, No.2, 565

- [13] Cerisier M., Attenborough K., Celis J. P., Van Hoesendonck C., “Structure and magnetic properties of electrodeposited Co films onto Si(100)”, *Applied Surface Science*, (2000), **166**, 154
- [14] Armyanov S., “Crystallographic Structure and Magnetic Properties of Electrodeposited Cobalt and Cobalt Alloys”, *Electrochimica Acta*, (2000), **45**, 3323
- [15] Gomez E., Llorente A., Valles E., “Obtention and Characterisation of Cobalt+Copper Electrodeposits from a Citrate Bath”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2000), **495**, 19
- [16] Bento F. R., Mascaro L. H., Braz J., *Chem. Soc.*, (2002), **13**, 502
- [17] Skoog A., Holler F. J., Nieman T. A., (Çevirenler: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H.), *Principles of Instrumental Analysis (Fifth Edition)*, Saunders College Publishing, Florida, (1998)
- [18] Atkins P. W., *Physical Chemistry (Sixth Edition)*, Oxford University Press, New York, (1998)
- [19] Schlesinger M., Pauvonic M., *Modern Electroplating (Fourth Edition)*, John Wiley & Sons, New York, (2000)
- [20] Bard A. J., Faulker, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [21] Qunxian L., Ji Hyun M., Ji Ung C. and Young Keun K., “The pH dependence of CoCu Alloy Thin Films Fabricated on Amorphous Substrate by DC Electrodeposition”, *IEEE Transactions on Magnetics*, (2005), **41**, No.2, 930
- [22] Shihui G., Haohua L., Chao L., Li X., Wei L. and Junhong C., “Giant magnetoresistance in electro-deposited Co–Cu granular film”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, (2000), **12**, 5905
- [23] Alper M., *Electrodeposited Magnetic Superlattices*, Ph. D. Thesis, University of Bristol, Bristol, (1995)
- [24] Choi Dong H, Kim Gyeong H., Lee Kwan H., Jeung Wan Y., “Tailoring the Magnetic Properties of CoFePtP Alloys with Variations in Iron Content”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2004), 272
- [25] Dacuna B., Mira J., Blanco M. C., Lopez-Quintela M.A., Rivas J., “Preparation of CoAg Electrodeposited Films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (1999), **203**, 123
- [26] Gomez E., Labarta A., Llorente A., Valles E., “Electrodeposited cobalt+copper thin films on ITO substrata”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2001), **51**, 763

- [27] Brankovic S. R., Yang X. M., Klemmer T. J. and Seigler M., “Pulse Electrodeposition of 2.4 T Co₃₇.Fe₆₃ Alloys at Nanoscale for Magnetic Recording Application”, *IEEE Transactions on Magnetics*, (2006), **42**, No.2, 132
- [28] Fernando M. F. Rhen, J. M. D. Coey, “Structural Characterization and Magnetic Properties of Electrodeposited CoPt Alloys”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2004), 272
- [29] Şafak M., Co-Cu Alaşım Filmlerin Elektrodepozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Bursa, (2005)
- [30] Sasaki H., Kainuma S., Takayagani K., Hisatake K., Kim C. O, “Temperature Dependence of Giant Magnetoresistance in Pulse-Plated CoCu/Cu Multilayers”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2004), **281**, 53
- [31] http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry (18.05.2007)
- [32] Onaran K., Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, Gözden Geçirilmiş 6. Baskı, İstanbul, (1997)
- [33] Kittel C., Türkçesi: Bekir Karaoğlu, Katıhal Fiziğine Giriş (İngilizce 6. Basımdan Çeviri), Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul, (1996)
- [34] <http://web.sakarya.edu.tr> (18.05.2007)
- [35] <http://phasediagrams.velp.info/> (18.05.2007)
- [36] Serway R. A., Çeviri: Kemal Çolakoğlu, Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics (Third Edition), Fen ve Mühendislik için Fizik (Güncellenmiş Üçüncü Baskıdan Çeviri), Palme Yayıncılık, İstanbul, (1996)
- [37] David Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, London, (1996)
- [38] Atkinson D., “Physical Principles of Magnetic Materials, Short Course Notes”, Wolfson Centre for Magnetism Technology, Cardiff School of Engineering University of Wales, Cardiff, (1996)
- [39] VSM tarinig notes
- [40] Magnetic Principles for Engineering Materials Notes
- [41] <http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/technot2.htm> (18.05.2007)
- [42] Şahin T., Elektrodepozisyon Tekniğiyle Üretilen Co ve CoFe Filmlerin Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006)

- [43] www.odevsitesi.com (18.05.2007)
- [44] Cullity B. D., Stock S. R., Elements of X-Ray Diffraction (Third Edition), Pearson Prentice Hall, New Jersey, (2001)
- [45] Dikici M., Katihal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, (1993)
- [46] <http://www.siliconforecast.com/edxwdx.htm> (18.05.2007)
- [47] <http://cns.m.kaist.ac.kr/vsm.html> (12.06.2007)
- [48] VSM Manual
- [49] Köçkar H., Magnetic Material Production Using a Novel Rotating Cryostat and Structural Analysis, Ph. D. Thesis, University of Wales Cardiff, Cardiff, (1998)
- [50] Ghodbane Q., Roué L., Bélanger D., “Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process” *Electrochimica Acta*, (2007), **52**, 5843
- [51] Jyoko Yukimi, Kashiwabara Satoshi, Hayashi Yasunori, “Characterisation of electrodeposited Co/Cu ultrathin films and multilayers” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (1997), **165**, 280
- [52] Nallet P., Chassing E., Walls M. G., Hytch M. J., *Journ. Appl. Phys.*, (1996), **79**, 6884
- [53] Anton R.L., Fdez-Gubieda M.L., Insausti M., Garcia-Arribas A., Herreros J., “Influence of the preparation method on the properties of CuCo heterogeneous alloys”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2001), **287**, 26
- [54] Vincenzo A., Cavallotti P.L., “Growth modes of electrodeposited cobalt”, *Electrochimica Acta*, (2004), **49**, 4079
- [55] Bozzini B., D’urzo L., Mele C., “A novel polymeric leveller for the electrodeposition of copper from acidic sulphate bath: A spectroelectrochemical investigation”, *Electrochimica Acta*, (2007), **52**, 4767
- [56] Nikolia N.D., Popov K.I., Pavlovic Lj. J., Pavlovic M.G., “Morphologies of copper deposits obtained by electrodeposition at high overpotentials”, *Surface and Coatings Technology*, (2006), **201**, 560
- [57] Cullity B. D., Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, (1972)