

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co/Cu ALAŞIM FİMLERİNİN ELEKTRODEPOZİSYONU ve
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mürşide ŞAFAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA 2005

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co-Cu ALAŞIM FİMLERİNİN ELEKTRODEPOZİSYONU ve
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mürşide ŞAFAK

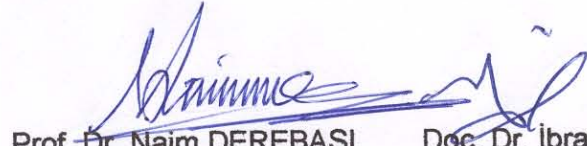
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 09.08.2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çekişi ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mürsel ALRER
(Danışman)



Prof. Dr. Naim DEREBAŞI

Doç. Dr. İbrahim GÜNEY

ÖZET

Co ve Co-Cu filmler her biri kendi iyonlarını içeren çözeltilerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alttabaka üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle büyütüldüler. Filmlerin özellikleri depozisyon potansiyeli, kalınlık, çözelti pH'ı ve Cu konsantrasyonuna göre araştırıldı. Filmlerin depozisyon potansiyelleri dönüşümlü voltametri (CV) metoduyla -1.6 V olarak belirlendi. Büyüme sırasında akım zaman geçişleri kaydedilerek büyüme modları incelendi. Buradan yola çıkarak Co ve Co-Cu filmlerin birbirinden farklı büyüme mekanizmasına sahip olduğu saptandı.

Filmlerin nominal kütleleri tartılan kütleler ile karşılaştırılarak akım verimliliği yaklaşık %80 olarak hesaplandı. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metoduyla yapılan kimyasal analizlerden filmlerin %90 civarında Co, %10 civarında Cu içerdiği bulundu. Bunun yanında çözeltideki Cu miktarına bağlı olarak filmdeki Cu oranı da değişmektedir.

Filmlerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapıldı. Yüksek ve düşük pH'da üretilmiş Co filmler yüzey merkezli kübik (fcc) yapı göstermektedir. Ancak tercihli yönelimleri pH'a göre değişmektedir. Bunun yanında yüksek pH'da üretilen Co-Cu filmler karışık (fcc+hcp) yapı gösterirken düşük pH'daki filmler fcc yapıdadır. Ayrıca filmlerde depozit edilen Cu miktarı film yapısını etkilemektedir. Saf Co fcc, 0.01 M Cu içeren çözeltiden büyütülmüş film hcp, 0.02 M ve 0.04 M Cu içeren çözeltiden büyütülmüş filmler karışık yapıdadır.

Farklı parametreler göz önünde tutularak filmlerin magnetorezistans (MR) özellikleri incelendi. Hazırlanan tüm filmlerin anizotropik magnetorezistans (AMR) davranış gösterdiği tespit edildi. Depozisyon parametrelerinden yalnızca pH'ın Co-Cu filmlerin MR değerlerini etkilediği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, Co filmler, Co-Cu alaşım filmleri, Manyetorezistans, AMR

ABSTRACT

Single Co and Co-Cu alloy films were grown on polycrystalline Ti (hcp) substrates from electrolytes containing their ions by the electrodeposition technique. The properties of those films were investigated as function of the deposition potentials, thickness, electrolyte pH and Cu concentration. The deposition potential of films was determined as -1.6 V by cyclic voltammetry (CV) method. The current-time transients recorded during deposition to investigate growth modes of films. Co and Co-Cu films have different growth modes from each other.

Current efficiency could be calculated by comparing the nominal mass of the films with weighed mass. Current efficiency was calculated as %80. The ICP-AES analysis revealed that the films include %90 Co and %10 Cu. Cu amount in films change with Cu concentration in electrolyte.

The structural characterisations of films were studied using X-ray diffraction (XRD). Single Co films show fcc crystal structure at high and low pH. But their preferred orientation change with function of pH. At the same time Co-Cu films show mixed (fcc+hcp) structure at high pH and fcc at low pH. Cu concentration in electrolyte affect the crystal structure of films. Co films have fcc, Co-Cu film that grown from electrolyte including 0.01 M Cu shows hcp, Co-Cu films those grown from electrolyte including 0.02 M and 0.04 M Cu show mixed crystal structure.

Magnetoresistans measurements of films were carried out according to different deposition parameters. It was observed that all films exhibited anisotropic magnetoresistance (AMR). Only electrolyte pH affects MR results. However, as the Cu content of films increases alternating of MR curves decrease.

Key Words: Electrodeposition, Co films, Co-Cu alloys films, Magnetoresistans, AMR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Elektrokimyanın Temelleri	3
2.2. Elektrodepozisyonu Etkileyen Parametreler	8
2.3. Dönüşümlü Voltametri	9
2.4. Kristal Yapı ve Alaşım Sistemleri	12
2.4.1. Düzenli ve Düzensiz Alaşımlar	13
2.4.2. Faz Diyagramları	15
2.5. Magnetorezistans	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği	22
3.2. Filmlerin Hazırlanması	23
3.2.1. Alttabakanın Hazırlanması	23
3.2.2. Filmlerin Depozisyonu	23
3.3.3. Filmin Alttabakadan Kaldırılması	25
3.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)	26
3.4. X Işını Difraksiyonu (XRD)	28
3.5. Manyetorezistans Ölçümler	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	33
4.1. Giriş	33
4.2. Numunelerin Hazırlanması	34
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	35
4.4. Kimyasal Analiz	43
4.5. Yapısal Analiz	46
4.6. Manyetorezistans Ölçümleri	55

5. TARTIŞMA	62
KAYNAKLAR	65
TEŞEKKÜR	68
ÖZGEÇMİŞ	69

SİMGELER DİZİNİ

M^{n+}	Metal iyonu
M	Metal atomu
e^{-}	Elektron
E	Denge elektrot potansiyeli
E°	Standart elektrot potansiyeli
T	Mutlak sıcaklık
n	Değerlik elektron sayısı
F	Faraday sabiti
C	Metal iyonlarının molar konsantrasyonu
R	İdeal gaz sabiti
f_a	Metal iyonunun aktiflik katsayısı
η	Aşırı potansiyel
iR_s	Ohmik polarizasyon
R_s	Çözelti direnci
E_{denge}	Denge potansiyeli
$E_{uyg.}$	Hücre potansiyeli
q	Elektronun yükü
N	Mol sayısı
m	kütle
M_a	Atomik kütle
t	film kalınlığı
A	Alan
ρ	Yoğunluk
H^+	Hidrojen iyonu konsantrasyonu
I_p	Pik akımı
I_p^C	Katodik pik akımı
I_p^A	Anodik pik akımı
c	Metal iyonu konsantrasyonu
v	Hız
D	Difüzyon katsayısı

$S(hkl)$	Yapı faktörü
f_{Cu}	Cu için atomik yapı faktörü
f_{Co}	Co için atomik yapı faktörü
H	Entalpi
\check{E}	Cismin iç enerjisi
P	Basınç
V	Hacim
F	Serbest enerjisi
S	Entropi
d	Bağımsız değişken
b	Bileşenlerin sayısı
f	Fazların sayısı
e	Elektron yükü
m	Elektron kütlesi
\vec{E}	Elektrik alan
τ	Ortalama serbest zaman
\vec{J}	Akım yoğunluğu
σ	İletkenlik
ρ	Özdirenç
\vec{B}	Manyetik alan
n	Yansımaya mertebesi, değerlik elektron sayısı
θ	Bragg açısı
2θ	Difraksiyon açısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
I	Şiddet
λ	X-ışını dalga boyu
R_1 ve R_2	Van der Pauw direnci
MR(%)	Rezistanstaki yüzde değişim

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Elektrokimyasal Hücre a) İki Elektrotlu, b) Üç Elektrotlu	7
Şekil 2.2. (a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi. (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993).	10
Şekil 2.3. Oda sıcaklığında, 0.04M CuSO ₄ çözeltisinin dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi	11
Şekil 2.4.a. Düzensiz Yapı b: Düzenli Yapı	14
Şekil 2.4. Co'ın basınç ve sıcaklık cinsinden faz diyagramı	17
Şekil 2.5. Co-Cu'ın sıcaklığa bağlı faz diagramı (http:// www.mrl.ucsb.edu)	17
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri (CV) deneyi için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı	22
Şekil 3.2. Co ve Co-Cu filmlerin depozisyonunda kullanılan deneysel sistemin diyagramı	24
Şekil 3.3. ICP kaynağının temel bileşenleri (Yıldız ve ark 1997)	28
Şekil 3.4: Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları	29
Şekil 3.5: Bir X-ışını difraktometresinin şematik diyagramı	30
Şekil 3.6. Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistem	32
Şekil 4.1. 3.9 pH değerine sahip 20 °C sıcaklığındaki Co çözeltinin (çözelti A) ilk dört devrini içeren dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi	37
Şekil 4.2. 3.9 pH değerine sahip 24 °C sıcaklığındaki Co-Cu çözeltinin (çözelti C) ilk dört devrini içeren dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi	38
Şekil 4.3. -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1,9 olan A çözeltisinden üretilmiş farklı kalınlıklardaki Co filmlerin akım zaman eğrileri	39
Şekil 4.4: 5 µm kalınlıklı, pH değeri 1,9 olan A çözeltisinden üretilmiş Co filmlerinin depozisyon potansiyeline bağlı akım zaman eğrileri	40

Şekil 4.5. 5 µm kalınlıklı, -1.6 V katot potansiyelinde A çözeltisinden hazırlanmış Co filmlerinin farklı çözelti pH'larındaki akım zaman eğrileri	40
Şekil 4.6. 5 µm kalınlığa sahip, pH=3.9 olan C çözeltisinden farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülmüş Co-Cu filmlerinin akım zaman eğrileri	41
Şekil 4.7. 5 µm kalınlıklı, -1.6 V katot potansiyelinde hazırlanmış Co-Cu alaşım filmlerinin pH'a bağlı akım zaman eğrileri	42
Şekil 4.8. 5 µm kalınlığa sahip, -1.6 V katot potansiyelinde, çözeltideki Cu konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanmış filmlerin akım zaman eğrileri	43
Şekil 4.9. Hazırlanan numunelerin akım verimliliği eğrisi	44
Şekil 4.10. Çözeltideki Cu miktarına bağlı olarak filmdeki % Cu miktarının değişimi	45
Şekil 4.11: Oda sıcaklığında, 5 µm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) pH=3,9 ve (b) pH=1,9 olan çözeltilerden üretilmiş Co filmlerin XRD spektrumları	48
Şekil 4.12. Oda sıcaklığında, 5 µm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) pH=3,9 ve (b) pH=1,9 olan 0.04 mol Cu içeren çözeltilerden üretilmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları	49
Şekil 4.13. Oda sıcaklığında, 5 µm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) 0.01 mol ve (b) 0.02 mol CuSO ₄ konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları	52
Şekil 4.14. a -1.4 V ve b -1.7 V depozisyon potansiyelinde, 3.9 pH değerindeki C çözeltisinden üretilmiş, 5 µm kalınlıklı Co-Cu filmlerin MR eğrileri	54
Şekil 4.15. a 3 µm ve b 5 µm kalınlığa sahip -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1,9 olan C çözeltisinden üretilmiş Co-Cu filmleri için MR eğrileri	55
Şekil 4.16. Aynı katot potansiyelinde(-1.6 V) ve aynı kalınlıkta(5 µm), a pH=3,9, b pH=1,9 değerlerine sahip A çözeltisinden üretilmiş Co filmlerin MR eğrileri	57

Şekil 4.17: Aynı kalınlıkta (5 μm) ve aynı depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) a pH=3.9, b pH=1.9 olan C çözültiden büyütülmüş Co-Cu filmlerin MR eğrileri 58

Şekil 4.18. Sırasıyla a; 0, b; 0.005, c; 0.01, d; 0.02, e; 0.03, f; 0.04 mol Cu içeren Co çözültisinden, -1.6 V katot potansiyelinde, yüksek pH (3,9)'da hazırlanmış, 5 μm kalınlığa sahip Co ve Co-Cu filmlerin MR eğrileri 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. 25°C' de sulu çözelti içimdeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980)	5
Tablo 4.1: Co ve Co-Cu filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin içerikleri ve çözelti pH' ları	35
Tablo 4.2: Co-Cu filmlerin kalınlık, pH ve depozisyon potansiyeline bağlı ICP-AES sonuçları	62
Tablo 4.3: Aynı kalınlıkta (5 µm) ve depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) üretilmiş Co ve Co-Cu filmlerin çözelti pH ı ve Cu konsantrasyonuna göre yapılmış XRD sonuçları	63

1. GİRİŞ

Mikro ya da nano mertebesinde üretilmiş alaşım filmler manyetik özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik açıdan yoğun ilgi çekmektedir. Bu malzemeler özellikle bilgi depolama endüstrisinde, okuma yazma başlıklarında ve magnetoresistive sensörlerde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Böyle düşük boyutlu yapıları üretmek için kullanılan başlıca teknikler; moleküler demet epitaksi (MBE), püskürtme ve elektrodepozisyonudur. MBE tekniğinde maddeler yüksek vakum altında buharlaştırılarak bir alttabaka üzerine depozit edilir. Bu teknik ile mükemmel yakın kristaller elde edilir. Ancak cihazların pahalı olması ve depozisyon için uzun zaman gerektirmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Püskürtme yönteminde ise maddeler asal gaz ile bombardıman edilerek bir alttabaka üzerine büyütülür. Bu tekniğin ucuz ve hızlı olması MBE'de üretildiği kadar mükemmel filmler büyütülemez de daha çok kullanılmasını sağlar.

Elektrodepozisyon, diğer yöntemlere göre daha ucuz ve basit olması, yüksek depozisyon hızlarına sahip olması, daha geniş alanlarda ve istenilen geometride depozisyon sağlayabilmesi, oda sıcaklığında ve basıncında kullanılabilmesi, herhangi bir vakum sistemi gerektirmemesi gibi pek çok avantaja sahiptir. Bunların yanında bu teknikte depozit edilecek numunenin özelliklerini değiştirebilecek parametreler diğer tekniklere göre daha kolay kontrol edilebilir.

Elektrodepozisyon tekniği ile hazırlanan alaşım filmlerinin özellikleri film kalınlığı, alttabaka seçimi, kristal yönelimi gibi fiziksel parametreler yanında depozisyon potansiyelleri, çözelti sıcaklığı, pH, konsantrasyon gibi elektrokimyasal parametreler ile de etkilenmektedir. Filmlerin özelliklerinin değişmesi ise teknolojik uygulamalardaki verimlerini değiştirmektedir. (Armyanov 2000, Kelly ve ark. 2000, Pattanaik ve ark. 2002, 2003 ,Cavalotti ve ark 2003).

Mikro ya da nano yapılarda, bilgi depolama açısından önemli bir özellik olan giant magnetorezistans (GMR) ilk kez Fe/Cr ve Co/Cu katmanlı yapılarda gözlenmiştir (Baibich ve ark. 1988, Binasch ve ark. 1989). 1991 yılında Parkin ve ark.ları oda sıcaklığında, ± 10 kOe'e ulaşan manyetik alan değerlerinde

püskürtme yöntemiyle üretilen Co/Cu katmanlı yapılarda %65 civarında direnç değişimi elde etmiştir. Aynı zamanda elektrodepozisyon ile üretilen Co/Cu katmanlı yapılarda da oda sıcaklığında %55 direnç değişimi gözlenmiştir (Bird ve Schlesinger 1995). Ancak bu sonuç henüz diğer araştırmacılar tarafından doğrulanmamıştır. Bu özelliğinden dolayı Co/Cu katmanlı yapılar, manyetik sensör ve okuma başlıklarında tercih edilmektedir. Katmanlı yapılar yanında elektrodepozisyon tekniği ile üretilen taneli alaşım filmleri ve nanoteller de GMR etki göstermektedir. Taneli alaşım filmlerinde GMR ilk kez birbirine yakın tarihlerde iki ayrı grup tarafından Co-Cu alaşım filmlerde bulunmuştur (Berkowitz ve ark. 1992, Xiao ve ark. 1992). Ayrıca 1994 yılında Piraux ve ark. katmanlı yapı biçiminde üretilen Co/Cu nanotellerin de GMR etki gösterdiğini ispatlamıştır.

Bu çalışma, bölümümüzde geliştirilen elektrodepozisyon tekniği ile Co ve Co-Cu filmlerin titanyum (Ti) alttabaka üzerine büyütülmesi, kimyasal, yapısal ve magnetorezistans özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir. Tezin kapsamı Giriş, Kuramsal Bilgi, Materyal ve Yöntem, Araştırma Sonuçları ve Tartışma olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde yapılan çalışmalar hakkındaki bilgiler yanında tezin bölümleri tanıtılmaktadır. Bölüm 2 de, elektrodepozisyon ve bunu etkileyen faktörler, dönüşümlü voltametri, alaşım sistemleri ve faz diyagramları ve katı maddelerdeki magnetorezistans olayı hakkında kuramsal bilgiler verilmiştir. Materyal ve Yöntem bölümünde numunelerin üretildiği çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu için gereken dönüşümlü voltametri (CV) tekniği, numune hazırlama ve alttabakadan kaldırma işlemlerinden bahsedilmiştir. Bunun yanında filmlerin kimyasal analizi için kullanılan İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), yapısal analizlerinde kullanılan X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve magnetorezistans özelliklerini ölçerken kullanılan Van der Pauw (VDP) teknikleri kısaca tanıtılmıştır. Üretilen Co-Cu filmlerin incelenen özelliklerinden elde edilen veriler ve yorumları Araştırma Sonuçları ve Tartışma bölümünde yer almaktadır. Son bölümde ise yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar kısaca özetlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Elektrokimyanın Temelleri

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal enerjilerin birbirine dönüşümünü ve dönüşümler sonucunda ortaya çıkan tepkimeleri inceleyen bilim dalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olarak tanımlanan bu tür tepkimeler elektrokimyasal hücre adı verilen bir çeşit kaptaki gerçekleşir. Bu hücre, elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan dış bir devreden oluşur. Elektriksel iletkenliğin sağlandığı çözeltilere elektrolit denir. Elektrolitler içerdikleri maddenin iyonlarına ayrışmasına göre kuvvetli ya da zayıf diye adlandırılırlar. Kuvvetli elektrolitler neredeyse tamamen iyonlarına ayrışabilen çözeltileri içerirken zayıf elektrolitler çok az iyonlaşmaya uğrar. Elektrokimyasal hücrelerde indirgenme reaksiyonunun olduğu elektroda katot ve yükseltgenmenin meydana geldiği elektroda anot denir.

Elektrokimyasal hücreler iki gruba ayrılır. Bunlardan biri galvanik veya voltaik, diğeri ise elektrolitik hücre olarak isimlendirilir. Galvanik hücrelerde, kimyasal reaksiyonlar kendiliğinden meydana gelir ve bir elektrik akımı üretilir. Elektrolitik hücrede ise kimyasal reaksiyonların oluşması için bir elektrik enerji kaynağına ihtiyaç vardır. Bahsedilen iki tür elektrokimyasal hücrede de yükseltgenme anotta, indirgenme ise katotta meydana gelir. Bir elektronun elektrottan çözelti içindeki türe akışı katot akımı olarak adlandırılırken, çözeltilen elektrotta karşı akışı anot akımı olarak tanımlanır. Galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre pozitif, elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir (Kılıç ve Köseoğlu 1996, Bard ve Faulkner 1980).

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



şeklindedir. Burada M^{n+} , metal iyonlarını, M, metal atomunu, e^- , bir elektronu ve n atom başına aktarılan elektron sayısını (değerlik) temsil eder. Her metalin çözeltideki iyon konsantrasyonuna bağlı olarak bir indirgenme potansiyeli vardır. Elektrotta oluşan indirgenme işlemi konsantrasyon 1 molar olduğu zaman referans elektrotta göre ölçülür. Ölçülen büyüklük standart elektrot potansiyeli (SEP)'dir. Referans elektrot birim etkinliği 1 molar, standart elektrot potansiyeli sıfır olarak kabul edilen Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) ya da Normal Hidrojen Elektrotu (NHE)'dir (Moore 1966, Atkins 1994).

İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen ve çözelti bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca hazırlanması kolay, belli akım aralığında tersinir ve küçük akımlar geçerken sabit potansiyele sahip olmalıdır. SHE'de elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve tepkimeye giren maddelerin aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan zorluklar bu elektrotun yeteri kadar pratik olmadığını gösterir. Bu nedenle hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan elektrotlar SHE'nin yerini almıştır. Bunlar doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) ve gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Doymuş kalomel elektrot (SCE), kalomel (Hg_2Cl_2) ve Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ile metalik Hg ve KCl çözeltisinden yapılır. SCE'nin potansiyeli, $25^\circ C$ 'de NHE'na göre 0,242V'tur. Gümüş/gümüş klorür elektrot SCE'ye benzer bir yapıdadır. Gümüş elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli $25^\circ C$ 'de 0.199 V'tur. Çizelge 2.1'de bazı metaller için NHE ve SCE'ye göre standart elektrot potansiyelleri verilmiştir (Kılıç ve Köseoğlu 1996, Paunovic 2000).

Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soy metal olarak bilinir. Çizelge 2.1'de verilen elektrot potansiyellerine göre Cu; Ni, Fe ve Co' dan daha soy, ancak Ag, Au ve Pt'den daha az soy bir metaldir. Birden çok metal iyonu içeren elektrolitlerde daha soy olan metallerin iyonları daha az soy iyonlara göre daha fazla indirgenir. Dolayısıyla daha soy olan metallerin çözelti içindeki konsantrasyonları, daha az soy olanlara kıyasla düşük bile olsa depozit içindeki konsantrasyonları daha yüksek olabilir.

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

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

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

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

Tablo 2.1. 25°C' de sulu çözülti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980)

Reaksiyon	NHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP
$Ag^+ + e = Ag$	0.7996	0.5581
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.3402	0.0987
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.23	-0.4715
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0.28	-0.5215
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0.409	-0.6505
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.7628	-1.0043
$Au^+ + e = Au$	1.68	1.4385
$Pt^+ + e = Pt$	1.2	0.9585
$2H^+ + 2e = H_2$	0.0000	-0.2415
$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$ (SCE)	0.2415	0.0000

şeklinde verilir. Burada η , aşırı potansiyel, iR_s , çözeltildeki potansiyel düşmesi (ohmik polarizasyon)'dir. Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler de olduğu gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Burada R_s elektrotlar arasında çözeltili direncidir. Aşırı potansiyel, elektrot potansiyelinin denge değerinden sapması ve elektrotun polarizasyon derecesi olarak tanımlanır. Aşırı potansiyel, elektrottaki elektron aktarımı tepkimelerinin yavaş olması, (yük aktarımı aşırı gerilim, η_{ya}), elektroda ulaşması gereken maddelerin yeterince hızlı gelmemesi (kütle aktarımı aşırı gerilim, η_{ka}), ve elektrotta tepkimeye girecek maddenin bazen yavaş bir çözeltili tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim, η_{kt}) nedenleriyle ortaya çıkar. Denklem (2.3)' de kullanılan η bütün bunların toplamına eşittir.

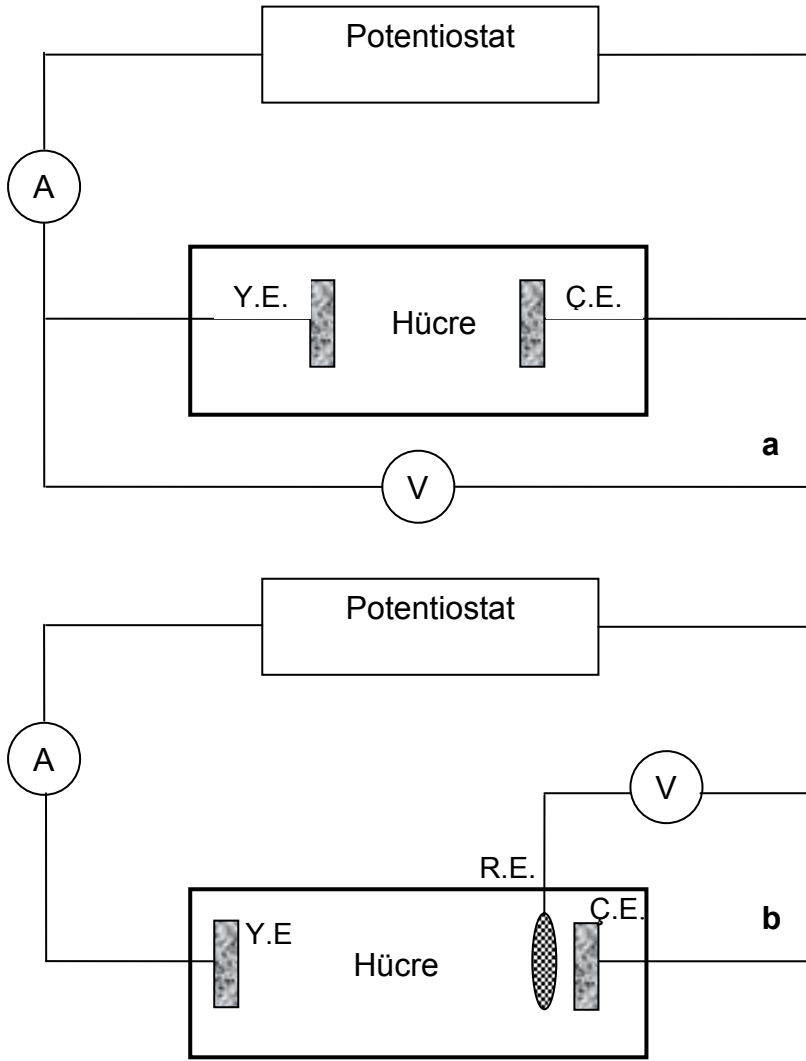
$$\eta = \eta_{ya} + \eta_{ka} + \eta_{kt} \quad (2.4)$$

(Yıldız ve ark 1997, Alper 1995, Paunovic 2000).

Metal depozisyonunda sadece anot ve katottan oluşan iki elektrotlu bir sistem (Şekil 2.1.a) kullanıldığı gibi üç elektrotlu bir sistemin (Şekil 2.1.b) kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrotlu sistemde anot (yardımcı elektrot, Y.E.) ve katot (çalışma elektrotu, Ç.E.) yanında referans elektrot (R.E.) mevcuttur. Referans elektrot, R_s çözeltili direncini azaltmak amacıyla çalışma elektrotuna mümkün olduğunca yakın yerleştirilir. Referans elektrottan çok küçük bir akım geçtiğinden diğer elektrotlardan geçen akım değişse bile bu elektrot deney süresince değişmeyen sabit bir potansiyel sağlar. Bu metotta akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasından geçer. Potentiostat çalışma ve yardımcı elektrotlar arasındaki potansiyeli değiştirerek çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyeli kontrol etmek için kullanılır (Alper 1995, Greef ve ark 1990).

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

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



Şekil 2.1: Elektrokimyasal hücre a: İki elektrotlu b: Üç elektrotlu

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

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

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

2.2 Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler

Elektrodepozit edilen filmin bileşimi depozisyon şartlarına bağlı olarak değişebilir. Depozit edilecek metallerin çözelti içindeki konsantrasyonu, çözelti pH'ı, katkı maddeleri ya da saflığı bozan maddelerin varlığı farklı depozisyon şartları sağlayabilir. Bunların dışında akım yoğunluğu, depozisyon (katot) potansiyelleri, çözelti sıcaklığı, çözeltinin karıştırılması ya da katotun hareket ettirilmesi, akımın puls veya sürekli olması gibi durumlar da depozisyonu etkiler (Brenner 1963).

Depozisyonu etkileyen önemli faktörlerden biri çözelti pH değeridir. Çözeltinin pH değeri, çözelti içindeki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu ile belirlenir ve

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

ifadesi ile verilir. Çözeltiden film depozit edildikçe pH düşer yani çözeltideki H^+ iyonlarının konsantrasyonu artar. Bunun sebebi suyun yükseltgenmesi sonucu anotta hidrojen iyonlarının oluşmasıdır. Elektrolit pH'ı değiştikçe hidrojen elektrot potansiyeli değişir. Bu olay ise hidrojen ve metal depozisyonlarının bağlı hızlarını değiştirir. Aynı zamanda pH çözeltideki ve elektrottaki metal iyonlarının koordinasyonunu etkiler. Özellikle düşük pH ve yüksek potansiyelde meydana gelen hidrojen çıkışı, metal iyonları ile birlikte depozisyona katılacağından filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir (Brenner 1963).

Elektrodepozit edilen metallerin yapısı ve içeriği çözelti içindeki katkı maddeleri ile de değişir. Katkı maddeleri genellikle çözeltinin pH'ını ayarlamak için ve depozit edilecek filmin daha parlak olmasının sağlamak için kullanılır.

Akım yoğunluğu elektrodepozisyonu etkileyen diğer bir faktördür ve elektrot yüzeyinin birim alanından geçen akım olarak tanımlanır. Bu nicelik filmin morfolojisini ve kristal yapısını etkiler. İyi bir epitaksiyel büyüme için düşük akım yoğunlukları tercih edilir.

Depozisyonun gerçekleştiği katot potansiyeli filmin metalik parlaklıktaki görünümünü sağlayana kadar değiştirilmelidir.

Sıcaklık; depozisyon potansiyeli, elektrolit pH'ı ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin yanında daha az etkili olan bir parametredir. İyi bir epitaksiyel büyüme için elektrodepozisyon oda sıcaklığında yapılmalıdır.

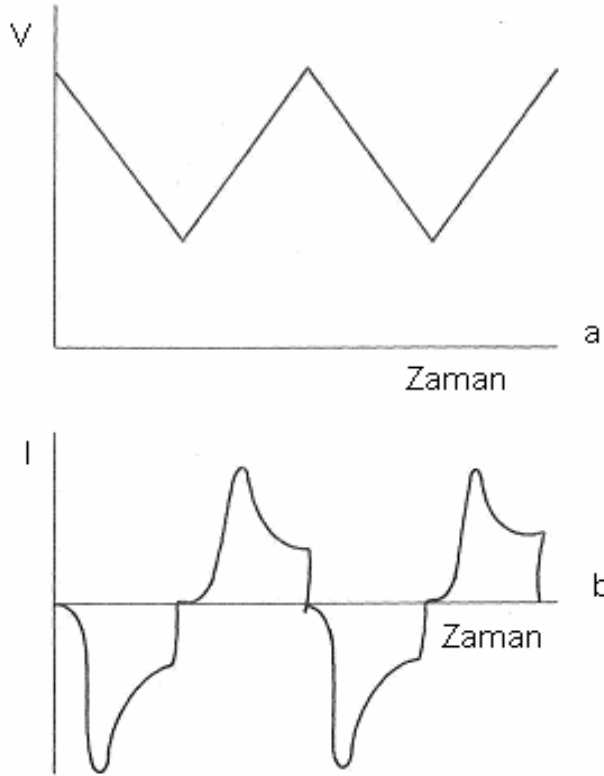
Film büyümesi esnasında akımın puls biçiminde uygulanması depozit dağılımını etkiler, yüzeydeki pürüzleri mümkün olduğunca giderir ve filmin parlak olmasını sağlar (Paunovic, 2000).

2.3 Dönüşümlü Voltametri

Herhangi bir elektrokimyasal hücreye dışardan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkime tekrar denge haline dönmeye çalışır. Bu sırada sistemden akım geçer. Voltametri yöntemi küçük alana sahip bir çalışma elektrotuna uygulanan ve zamanla değiştirilen voltaja karşı akım değerinin ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Uygulanan gerilimin akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Eğer potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Bu metotta uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir. Dönüşümlü voltametricide ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez ya da bir çok kez yapılabilir. Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesi elektrokimyasal sistem hakkında birçok bilgi verebilir. Hücrede indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin kaç adımda, hangi potansiyellerde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir (Yıldız ve ark. 1997, Kılıç ve ark. 1998).

Şekil 2.2.a'da dönüşümlü voltamogram elde etmek için uygulanan potansiyel biçimi ve Şekil 2.2.b'de potansiyele karşılık gelen akım değişimi verilmiştir. Şekil 2.3, 0.04 M CuSO_4 içeren bir çözeltinin CV eğrisini göstermektedir. Bu eğri, katot potansiyeli SCE'ye göre +0.5 V ve -1.0 V değerleri arasında, 20 mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilmiştir. Katodik

tarafında -0.05 V dan sonra akım artmaya başlar ve -0.2 V civarında bir $I_{p,c}$ pik değerine ulaşır. Bu pik Cu depozisyonuna karşılık gelmektedir. $E_{p,c}$ 'den sonra elektrot yüzeyine yakın Cu iyonlarının azalması sonucu akım düşer ve ondan sonra Cu'ın sınırlı difüzyonundan dolayı. -0.5 V ve -1.0 V arasında sabit değerde kalır. -1 V'dan sonra tarama yönü ters çevrilmiştir. Akım -1 V'dan -0.1 V'a kadar olan bölgede aynı potansiyel bağımlılığını sürdürür. -0.1 V civarında anodik akım geçmeye başlar ve $+0.25$ V civarında $I_{p,A}$ ile gösterilen maksimum değerine ulaşır. Anodik taraftaki bu pik Cu'ın geri çözünmesine karşılık gelir ve Cu tamamen çözünene kadar anodik akım geçişi devam eder.

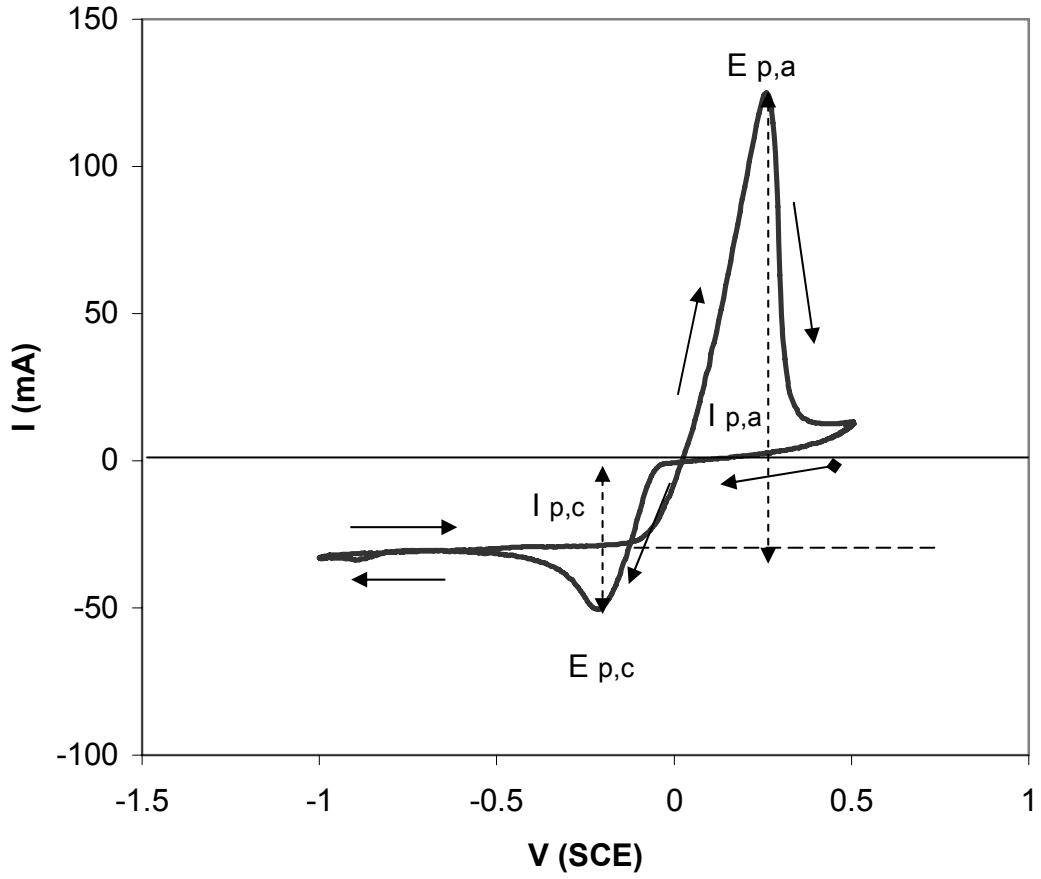


Şekil 2.2. (a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi. (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993).

Şekilde gösterilen katodik akım piki $I_{p,C}$ ve anodik akım piki $I_{p,A}$ önemli büyüklüklerdir. Bu akım pikleri metal iyonlarının konsantrasyonuna (C), reaksiyondaki elektronların sayısına (n), tarama hızına (ν) ve difüzyon katsayısına (D) bağlıdır. (Greef ve ark 1990). 25° C' deki pik akım

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.8)$$

bağıntısı ile verilir.



Şekil 2.3 : Oda sıcaklığında, 0.04 M CuSO_4 çözeltisinin dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi

2.4 Kristal Yapı ve Alaşım Sistemleri

Kristal yapı atomların üç boyutta belli bir geometrik kural ve düzen içinde yerleştiği katı yapılardır. Kristal yapı periyodiktir. Bu periyodiklik sadece aynı yönelime sahip düzlemlerin madde içinde tekrarlanmasıyla meydana geliyorsa bu durumda yapı tek kristal olarak adlandırılır. Eğer periyodiklik tane sınırlarında kesintiye uğruyorsa ve taneler farklı doğrultulara yönelirse böyle bir yapıya da polikristal denir.

Kristal yapıya sahip maddelerde atomlar, yapı içinde farklı şekilde yerleşebilirler. Doğada metallerin çoğunluğu yüzey merkezli kübik yapı (fcc), cisim merkezli kübik yapı (bcc) ya da hekzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) yapıdadır. fcc yapı atomların kübün her köşesinde ve her yüzeyin tam ortasında bulunduğu yapıdır. Metaller içinde en sık rastlanan örgü çeşididir. Al, Ca, Ni, Cu, Ag, Au, fcc yapıya sahip bazı metallerdir. bcc yapıda ise kübün her köşesine birer atom ve tam merkezine bir atom yerleşir. Li, Na, Cr, Fe, Ba ve W bcc yapıdadır. hcp yapıdaki elementlerden birkaçı Mg, Ti, Co ve Zn'dir.

Metalik özelliklere sahip iki ya da daha fazla elementin bir araya gelmesiyle alaşımlar oluşur. Metal alaşımları saf metal elementlerinin özelliklerini değiştirmenin en eski yolu olduğundan büyük önem taşımaktadırlar. Saf metaller yüksek iletkenliğe sahip ve korozyona (paslanmaya) dayanıklı olmasına rağmen pahalıdırlar. Bundan dolayı özellikle endüstride alaşımlara göre daha az tercih edilirler. Demir (Fe) safken çok yumuşak olduğu halde içine katılan karbon (C) oranı artırıldıkça sertliği ve mukavemeti artar. Benzer şekilde mücevherlerde çok kırılğan olan saf altın (Au) yerine Au-Cu alaşımı kullanılır (Brown ve ark 1997, Onaran 2000, Erdoğan 2002). Bununla birlikte alaşım oluşumu sırasında elde edilen yapının bileşiğe dönüşmemesi için metallerin boyutları ve elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı olmamalı, kristal yapıları ve elektron konfigürasyonları birbirine benzer olmalıdır ¹⁾

Alaşımları; katı çözeltili alaşımları, heterojen alaşımlar ve metalik bileşikler olmak üzere üç sınıfa ayırabiliriz.

1. *Katı çözeltili alaşımları:* Bu alaşımlarda metallere katkı maddeleri erimiş halde katılır. Katılma sırasında yabancı atomlar, ev sahibi atomlar arasında rastgele ve tekdüze dağılırlar. Eğer alaşım içinde çözünen atomlar çözgen atomların yerini alırsa “yeralan katı çözeltisi” oluşur. Yeralan katı çözeltisinde alaşımı oluşturan metalik bileşenlerin atomik çapları birbirine yakındır ve kimyasal bağlanma karakteristikleri benzerdir. Örneğin Cu (0.255 nm) ve Zn (0.265 nm)'nun atom çapları birbirine çok yakındır ve elektron konfigürasyonlarında büyük bir fark yoktur. Bu nedenle Zn, Cu içinde %38 oranında çözünür. Cu (0.255 nm) ve Cd (0.297 nm) sisteminde Cd, Cu içinde %1.7 oranında çözünür. Cu ve Ni'den oluşan alaşımda atom çaplarının birbirine yakınlığı sebebiyle Ni %100 oranında Cu atomları ile yer değiştirebilir.

Genellikle iki katı çözeltiliyi oluşturan atomlar arasındaki boyut farkı %15'den fazla ise katı çözeltili oluşumu güçleşir. Küçük atomlar kristal yapıdaki atomlar arası boşluğa yerleşerek “arayer katı çözeltisini” oluşturur. C, N, H, B, O atomlarının boyutları Fe' den küçük olduğundan bu atomlar Fe atomu içine yerleşerek arayer katı çözeltisi oluşturabilir (Kittle 1986, Brown ve ark 1997, Onaran 2000).

2. *Heterojen alaşımlar:* Bu tür alaşımlar yapı içinde bileşenlerin tekdüze dağılmadığı sistemlerdir. Örneğin bir çelik çeşidi olan perlit'de demir, Fe ve Fe₃C şeklinde bulunur. Donmuş karışımdan oluşan katılar da heterojen alaşım davranışı gösterirler (Brown ve ark 1997).

3. *Metalik bileşikler:* Metal ya da metal olmayan maddeye belirli oranda metal eklenmesiyle elde edilen sistemlerdir. CuCo, AuCu, Mg₂Sn, Fe₃C, Ag₂Hg₃, Ni₃Al, Cr₃Pt bu bileşiklere örnek verilebilir. Bu bileşiklerde bileşenler, normal bileşiklerde olduğu gibi güçlü bir birleşme özelliği göstermez. Faz diyagramlarında birden çok yapı gözlenebilir.

2.4.1 Düzenli- Düzensiz Alaşımlar

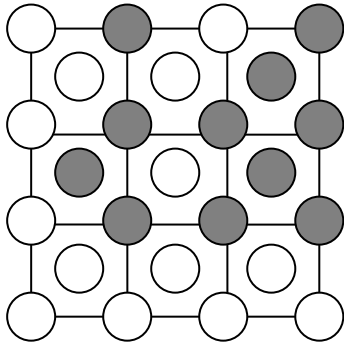
A ve B maddelerinden meydana gelen bir alaşım sisteminde bileşenlerin kristal yapı içinde geliştiği güzel birbirinin yerini almasıyla oluşan yapıya düzensiz yapı denir. (Şekil 2.4.a) A_xB_{1-x} alaşımında x' in 1/4 , 1/2 , 3/4 gibi kesin değerler

alması ile elde edilen sistem ise düzenli yapı olarak tanımlanır. (Şekil 2.4.b) Alaşımı oluşturan atomlar mutlak sıfır noktasında düzenli olarak sıralanırlar. Sıcaklığın artmasıyla düzensiz yapı oluşmaya başlar. Belli bir geçiş sıcaklığında üstünde ise yapı tamamen düzensizleşir.

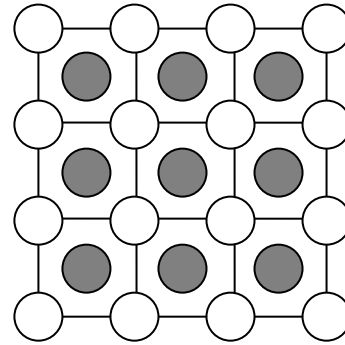
Eğer bir alaşım yüksek sıcaklıktan geçiş sıcaklığının altına kadar soğutulursa yapıda dengede olmayan düzensizlik donar. Ters etki, düzenli yapılarda numuneler, sabit sıcaklıkta nükleer parçacıklar ile ağır radyasyona maruz kaldıklarında da görülür. Yani düzenli yapı metastabil durum için düzensiz olur. Yapının düzenliliği X-ışını difraksiyonu ile deneysel olarak gözlenir (Kittel 1986). Düzenli ve düzensiz Co-Cu alaşım sistemleri için saçılmanın bir ölçüsü olan yapı faktörü hesaplanabilir. Co-Cu alaşımı fcc yapı özelliği gösterir. Düzenli yapıda köşelere Cu ve yüzeylere Co atomları yerleştiğini kabul edelim. Bu durumda Cu atomunun konumu (000), Co atomlarının konumları ise $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ olur. Buna göre yapı faktörü;

$$S(hkl)=f_{Cu}+f_{Co} \{ \exp [\pi i(k+l)] + \exp [\pi i(h+l)] + \exp [\pi i(h+k)] \} \quad (2.9)$$

şeklindedir. $S(hkl)$, h,k,l 'nin karışık olmayan değerleri için $(f_{Cu}+3f_{Co})$ değerini, h,k,l 'nin karışık değerleri için ise $(f_{Cu}-f_{Co})$ değerini alır. Görüldüğü gibi ikinci durumda yansımanın gerçekleşebilmesi için f_{Cu} 'nin f_{Co} 'dan farklı olması gerekir.



Şekil 2 4 a: Düzensiz Yapı



Şekil 2 4 b: Düzenli Yapı

Düzensiz yapıda Co ve Cu, yukarıda belirtilen atom konumlarına rastgele yerleşir. Bu durumda yapı faktörü;

$$\langle S(hkl) \rangle = \langle f \rangle + \langle f \rangle \{ \exp [\pi i(k+l)] + \exp [\pi i(h+l)] + \exp [\pi i(h+k)] \} \quad (2.10)$$

olarak verilir. Alaşımdaki oranların yarı yarıya olduğunu farz edersek ortalama atomik yapı faktörleri $\langle f \rangle = 1/2(f_{Co} + f_{Cu})$ şeklinde bulunur. Bunun sonucunda düzensiz yapıda h,k,l'nin karışık değerlere sahip olduğu düzlemlerde yansıma gözlenmez. Bu hesaplamalara göre, düzenli yapıda karışık olmayan indislere sahip olan düzlemlerden gelen yansımalar ilaveten karışık indisli düzlemlerden kaynaklanan yansımalar da gözlenir. Ancak bu yansımaların şiddetleri çok daha zayıftır.

2.4.2 Faz Diyagramları

Bir saf madde ya da bileşiklerden oluşmuş alaşım sisteminde aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri gösteren kısma faz denir. Metaller birbirlerini sınırlı oranda eritebildiklerinden alaşımı oluşturan elemanlardan birinin miktarı erime sınırının üzerinde ise katılaşma ve soğuma sırasında fazla olan atomlar ana fazın yanında ikinci bir faz oluştururlar. Fazların oluşumunda ve dönüşümünde ana etken enerjidir. Enerjiyi de etkileyen sıcaklık, basınç ve bileşim olmak üzere üç temel faktör vardır.

Kütle içinde homojen dağılmış atomların kararlı yapıya ulaşabilmeleri için entalpi (H) ile orantılı olan serbest enerjilerinin (F) minimum olması gerekir. Atomlar daha düşük enerjili duruma geçmeye zorlandıklarında yer değiştirir ve sistem için yeni bir denge yapısı elde edilir. Yapı içinde gözlenen faz, bir başka faza dönüşmüş olur. Böylece yapının özellikleri de değişir. Bir cismin entalpisi;

$$H = \check{E} + PV \quad (2.11)$$

olarak verilir. Burada \check{E} ; cismin iç enerjisi, P; basıncı, V; hacmi belirtmek üzere PV; cismin çevreye karşı yaptığı işin toplamıdır. Entalpi, F serbest enerjisi ve iç

yapı düzensizlik derecesine bağlı karışım enerjisi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Sistemin karışım oluşturma eğilimini belirleyen S entropisi sıcaklıkla çarpılarak karışım enerjisine dönüştürülür. Buna göre entalpi;

$$H=F+TS \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. F serbest enerjisi faz dönüşümlerinde karalı denge yapısının oluşmasında önemli rol oynar.

Fazların dengede olması için gerekli koşullar Gibbs Faz Kuralı ile incelenir. Sıcaklık ve basıncın değiştirilebilir olduğu durumda kural;

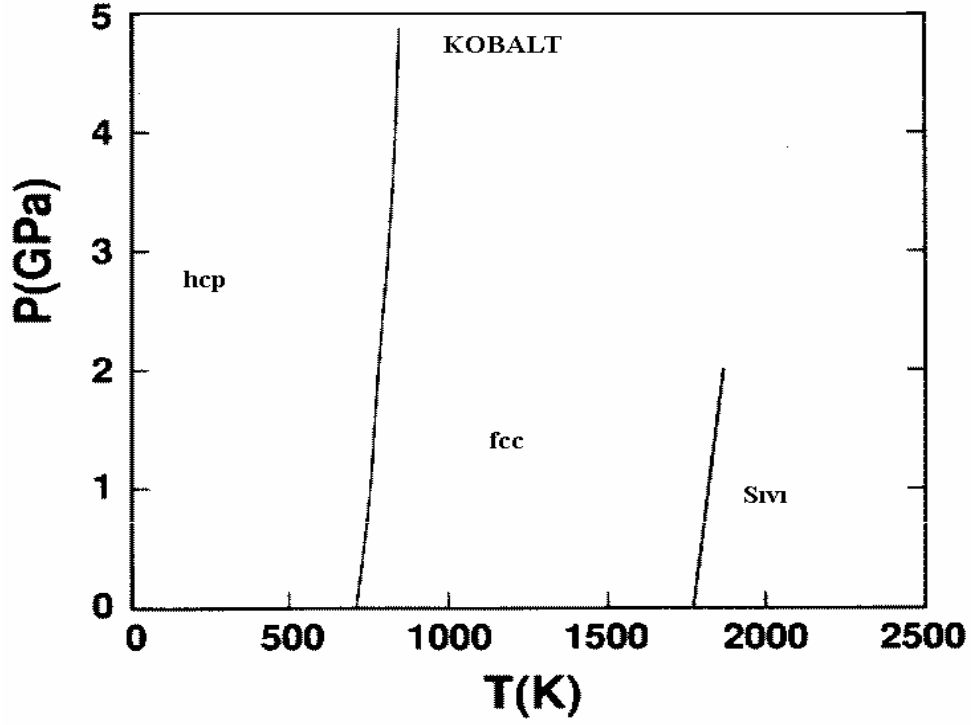
$$d=b-f+2 \quad (2.13)$$

şeklinde, yalnızca sıcaklığın değiştirilebilir olduğu durumda ise;

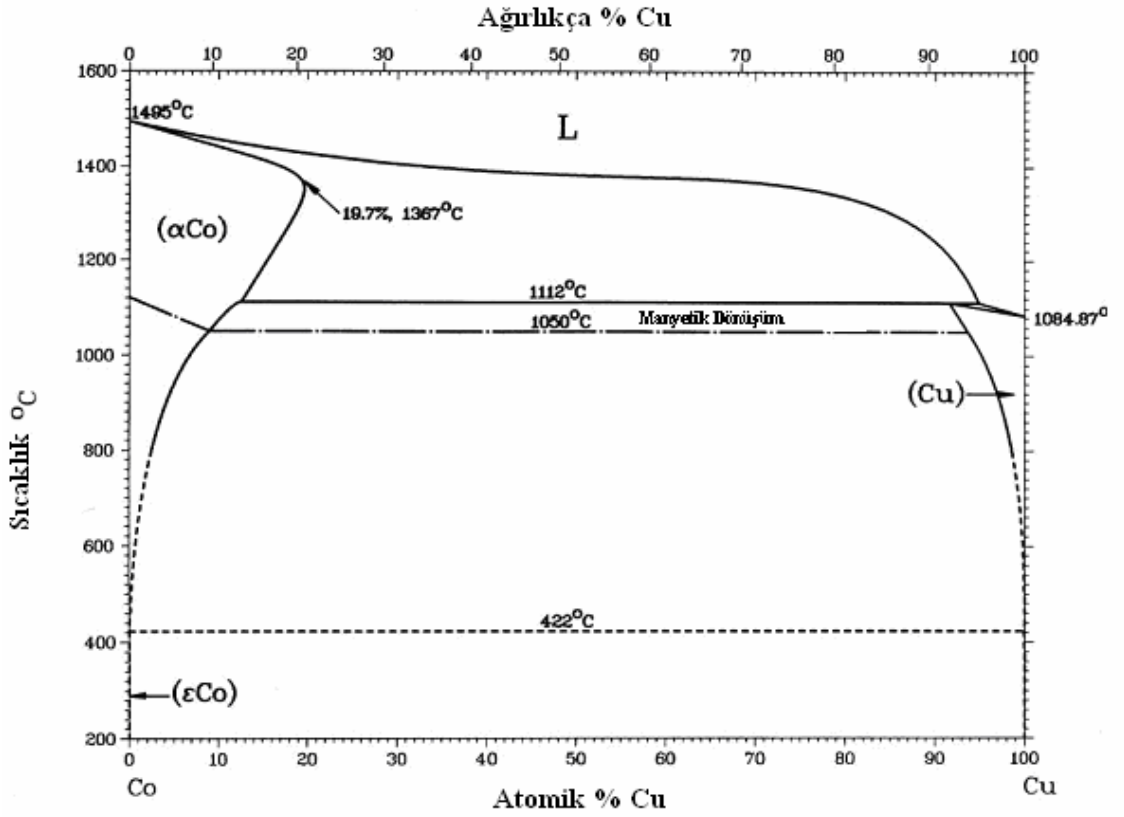
$$d=b-f+1 \quad (2.14)$$

şeklinde verilir. Burada sistemdeki fazların sayısı f, bileşenlerin sayısı b. ve bağımsız değişkenlerin sayısı ise d'dir

Herhangi bir sistemde fazların değişimini bileşiğe ve sıcaklığa bağlı olarak gösteren diyagramlara faz (denge) diyagramları denir. Faz diyagramları basıncın sıcaklığa karşı değişimiyle de çizilebilir. Şekil 2.4 Co'nun basınç ve sıcaklık cinsinden faz diyagramını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi Co, hemen hemen 750 °K'e ve 5GPa basınç değerlerine kadar hcp yapısını korur. 750 °K ve 1800 °K sıcaklıkları arasında, yaklaşık 2 GPa'a kadar fcc yapıdadır. 1800 °K üzerindeki sıcaklıklarda ise sıvıdır. Şekil 2.5'de Co-Cu faz diagramı sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 422 °C'nin altında Co hcp, Cu fcc yapıdadır. 422 °C'nin üzerinde Co fcc yapıya dönüşürken Cu kendi yapısını korur. 1112 °C'nin üzerinde Cu sıvı hale gelir, Co ise fcc yapıdadır. Bu sıcaklıkta fcc yapıdaki Co ve Cu, sıvı Cu birlikte bulunduğundan çizgi üç faz çizgisi olarak adlandırılabilir. 1495 °C'nin üzerinde Co-Cu alaşımları sıvı hale gelir. Şekilden görüldüğü gibi fcc Co içinde Cu, en fazla 1367 °C'de %19.7



Şekil 2.4: Co' in basınç ve sıcaklık cinsinden faz diyagramı



Şekil 2.5: Co-Cu' in sıcaklığa bağlı faz diyagramı ([http:// www.mrl.ucsb.edu](http://www.mrl.ucsb.edu))

oranında çözünür. 1050 °C ile 1112 °C arası manyetik dönüşüm sıcaklığıdır. 1130°C Co için Curie sıcaklığıdır. Bu sıcaklığın üzerinde Co paramagnetik bir madde haline dönüşür.

2.5 Magnetorezistans

Bir maddenin elektriksel direnci o maddenin herhangi iki noktası arasına bir potansiyel farkı uygulandığı zaman elektrik akımına karşı gösterdiği zorluk olarak tanımlanır. Mükemmel bir kristal örgüde elektronlar hiçbir dirençle karşılaşmadan serbestçe hareket edebilirler. Birbirleri ile elastik çarpışma yaptıklarında enerji ve momentumları korunduğundan elektriksel ve ısısal iletkenliğe katkı sağlamazlar. Ancak bazı kristal yapılarda yük taşıyıcıları madde içindeki atom boşluğu, yabancı atom ve tane sınırları gibi kusurlardan ve örgü titreşimlerinden (fononlar) dolayı saçılmaya uğrarlar. Böylece elektriksel direncin iki temel kaynağı kusurlar ve örgü titreşimleridir.

İnce filmlerde, bunlara ilaveten yüzey saçılmaları ve gerilmeler de elektriksel dirence katkı sağlar. Filmdeki iletim elektronlarının aldığı ortalama serbest yol, film kalınlığı ile kıyaslanabilecek mertebede olduğunda ortalama serbest zaman azaldığından direnç artar. Ayrıca ikili alaşım şeklinde depozit edilmiş filmlerde her bir metale ait atomlar diğeri için yabancı atom kusuru olarak görülebilir. Bu tür kusurlar da ince filmlerde saçılma merkezleri oluşturur ve dirence katkı sağlayan mekanizmalara dahil edilebilir (McGuire ve Potter 1975).

Bir madde içindeki kusurlardan dolayı saçılmaya uğrayan iletim elektronları elektrik alanın (\vec{E}) varlığında ivmeli hareket yaparlar. İki saçılma olayı arasında ivmelenme hareketi boyunca elektronların hızı

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (2.15)$$

olarak verilir. Burada e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütlesi, τ ortalama serbest zaman. Sabit elektriksel alanda akım yoğunluğu, n birim hacimdeki elektron sayısı olmak üzere,

$$\vec{J} = ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau\vec{E}}{m} \quad (2.16)$$

bağıntısı ile verilir. Ohm kanunu olarak bilinen bu eşitlik elektriksel iletkenlik cinsinden $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ şeklinde de yazılabilir. Bu durumda iletkenlik;

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.17)$$

olur. İletkenlik ve direnç birbirinin tersi olduğundan

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.18)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (2.18) den görüldüğü gibi direnci belirleyen ana faktör ortalama serbest zamandır. Ortalama serbest zamanın kısa olması filmin direncini artırır (Kittel 1986, Mathon 1991).

Hem elektrik hem de manyetik alanın etkisi altındaki bir elektronun hareket denklemi Lorentz eşitliğinden yola çıkarak aşağıdaki gibi verilir.

$$m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\vec{v} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.19)$$

Kararlı durumda parantez içindeki ilk terim sıfır olur. Burada manyetik alan (\vec{B}), z yönünde uygulanmaktadır. Denklem x,y,z cinsinden yazılıp gerekli işlemler yapıldığında her üç bileşen için sürüklenme hızları ve akım yoğunlukları bulunur (Kittel 1986). Buradan $\sigma_o = ne_2\tau/m$ ve $\omega = eB/m$ (siklotron frekansı) ifadeleri kullanılarak iletkenlik tensörünün bileşenleri hesaplanırsa

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_o}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.20a)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_o \quad (2.20b)$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{\sigma_o}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (2.20c)$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = 0 \quad (2.20d)$$

olarak elde edilir. Buradan görüldüğü gibi bir maddenin elektriksel direnci manyetik alanın karesiyle artmaktadır.

Bir maddeye manyetik alan uygulandığında maddenin elektriksel direncinde meydana gelen değişme manyetorezistans (MR) olarak adlandırılır. Maddenin direnci manyetik alan artarken artıyorsa direnç değişimi; pozitif MR, manyetik alan artarken azalıyorsa negatif MR olarak nitelendirilir. Magnetorezistansın büyüklüğü ve şiddeti her madde için farklıdır. Bir metal için ölçülen MR manyetik alanın şiddetine ve maddeden geçen akıma göre manyetik alanın yönüne de bağlıdır. Manyetik alan ile akım birbirine dik ise ölçülen MR enine magnetorezistans (EMR), alan akıma paralel ise boyuna magnetorezistans (BMR)'dir.

Genellikle Cu, Ag gibi ferromanyetik olmayan metallerde direnç manyetik alanın karesi (H^2) ile artar (pozitif MR). (Kittel 1986, McGuire ve Potter 1975). Bu, yukarıda ayrıntıları verilen Lorentz kuvveti ile açıklanabilir. Bu tür malzemelerde görülen direnç değişimi oldukça küçüktür, çok büyük manyetik alanlarda (20 T gibi) bile yüzde bir kaçı geçmez. Böyle bir manyetorezistans etki normal manyetorezistans (NMR) olarak isimlendirilir.

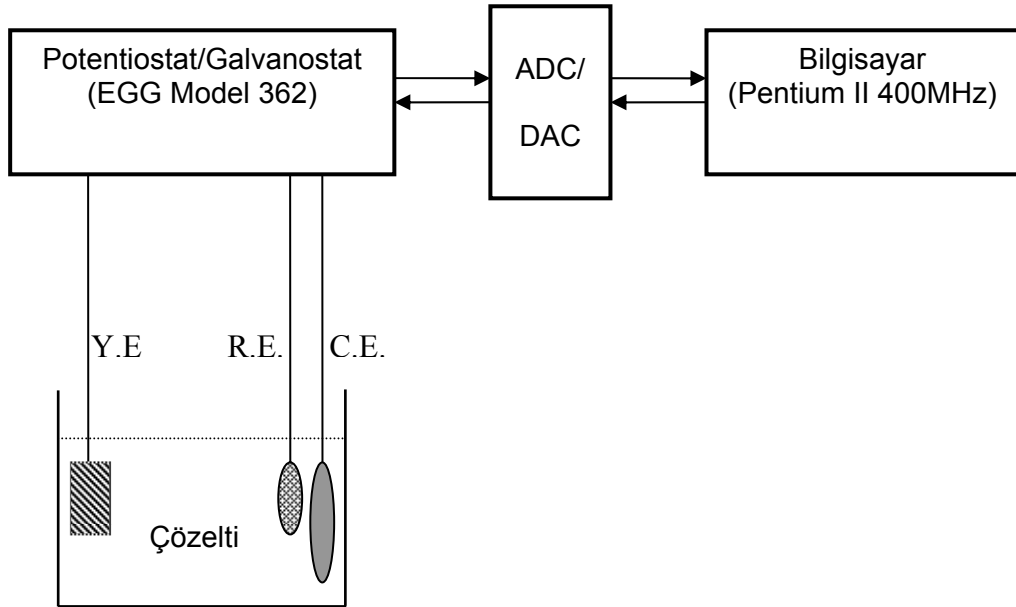
Ferromanyetik metallerde (Fe, Ni, Co) ya da bunların CoNi, FeNi, FeCo gibi alaşımlarında akım manyetik alana paralel uygulandığı zaman direnç artar ve dik uygulandığı zaman direnç azalır. Bu etkiye anizotropik magnetorezistans (AMR) denir. AMR, spin-yörünge etkileşmesi ve 3d band yarılması göz önüne

alınarak açıklanabilir. Ferromanyetik metallerde 4s bandı oldukça geniş, 3d bandı ise dardır. d bandı daha fazla elektron içerdiğinden durum yoğunluğu fazladır. 4s bandındaki elektronların mobilitelerinin yüksek olması neden bu bandın iletkenlikten sorumlu olduğunu açıklayabilir. Ferromanyetik maddelerde iletkenlik elektronları, manyetizasyona paralel spin yönüne sahip (spin yukarı) elektronlar ve manyetizasyona antiparalel spin yönüne sahip (spin aşağı) elektronlar olmak üzere iki gruba ayrılır. Bu durumda akım birbirinden bağımsız ve birbirine paralel şekildeki spin yukarı ve spin aşağı bantlar tarafından taşınır. Buna iki alt band modeli veya iki akım modeli denir. Ferromanyetik metallerdeki d bantları değiş-tokuş etkileşme ile yarıldığından spin yukarı elektronların bulunduğu bant neredeyse tamamen doludur. Dolayısıyla 4s spin yukarı elektronları yalnızca 4s durumlarına saçılabilirler. Ancak spin aşağı elektronlarının hem 4s hem de 3d durumlarına geçiş imkanları vardır. Bu da spin aşağı elektronların spin yukarı elektronlara göre daha büyük dirence sahip olduğunu gösterir. s elektronlarının s ya da d bantlarına geçişleri sırasındaki spin değişikliklerinin ihmal edilecek kadar düşük olması yukarıda belirtilen iki akım modeli ile uyumludur. 3d bandında spin yukarı elektronların yoğunluğu manyetizasyonun artmasıyla düşer. Bu da dirençte azalmaya sebep olur. Dirençteki anizotropi ise spin-yörünge etkileşmesi yoluyla spin sistemi ile örgü arasındaki etkileşme ile açıklanabilir. Buna göre mutlak sıfırda bile manyetizasyona paralel ve boş d bantları mevcuttur. Elektronlar bu bantlara eşit olarak dağılmazlar ve s bandına ait spin yukarı elektronların paralel d bantlarına geçiş olasılıkları vardır. s elektronlarının d durumuna geçmelerine örgü kusurları ve titreşimleri sebep olur. s elektronları örgü düzlemine dik hareket ettiğinde geçiş olasılıkları daha küçüktür (Smit 1951, McGuire ve Potter 1975, Mathon 1991).

3.) MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Dönüşümlü Voltametri Tekniği

Co ve Co-Cu filmlerini depozit etmek için kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakteristik özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi. Bu teknik için geliştirilen deneysel düzenek Şekil 3 1'de verilmiştir. Bu düzenek, üç elektrotlu (Çalışma elektrotu; Ç.E., yardımcı elektrot; Y.E. ve referans elektrot; R.E) bir hücre, akım ve voltaj değerlerini kaydeden bir bilgisayar, ve taramalı potentiostat/galvanostat (P/G)'dan oluşmaktadır. Düzenekte Ç.E.'u olarak platin tel, Y.E. olarak platin levha, R.E. olarak ise SCE kullanılmıştır. Deney, bilgisayarda pascal dilinde hazırlanmış bir program (Alper 2002) ile kontrol edilmektedir. Taramalı P/G potansiyeli istenen hızda ileri ve geri yönde süpürürken akım ve voltaj bilgisayar tarafından kaydedilir. Bu yolla elde edilen voltamogramlardan çözelti içinde bulunan metal iyonlarının depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri tayin edilebilir.



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri (CV) deneyi için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı

3.2 Filmlerin Hazırlanması

Bu çalışmada Co ve Co-Cu filmler, herbiri kendi iyonlarını içeren çözeltilerinden büyütülmüşlerdir. Filmlerin elektrodepozisyonu üç aşamada gerçekleşir.

1. Alttabakanın hazırlanması
2. Filmlerin depozisyonu
3. Filmlerin alttabakadan kaldırılması

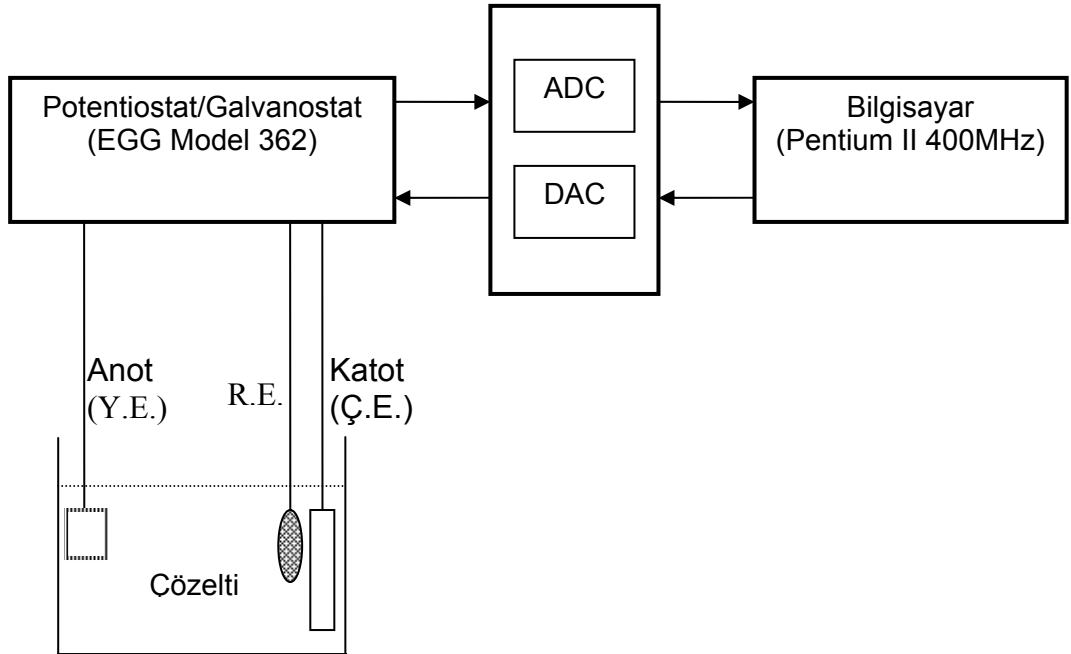
3.2.1 Alttabakanın Hazırlanması

Elektrodepozisyon tekniğinde filmin büyümesi alttabakanın seçimine ve hazırlanmasına önemli ölçüde bağlıdır. Bu çalışmada alttabaka olarak polikristal titanyum (Ti) kullanılmıştır. Öncelikle Ti alttabaka zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak parlatılır. Daha sonra normal ve saf su ile yıkanarak kurulama kağıdı ya da peçete ile iyice kurulur. Parlatılan yüzey üzerine depozisyon yapılacak alan hariç olmak üzere özel bir yalıtkan bant ile kaplanır. Alttabaka olası kirlenmelerden temizlenmesi için tekrar % 10 luk H_2SO_4 ve saf su ile yıkanarak depozisyon çözeltisine yerleştirilir.

3.2.2 Filmlerin Depozisyonu

Bu çalışmada filmleri üretmek için TÜBİTAK tarafından desteklenen TBAG-1771 proje kapsamında geliştirilen (Alper 2003) deneysel sistem kullanıldı (Şekil 3.2). Sistem üç elektrotlu potentiostat/galvanostat (P/G), bilgisayar, digital-analog çevirici (DAC), analog-digital çevirici (ADC) ve elektrokimyasal hücre (çözelti kabı)'den oluşmaktadır. Depozisyon, bilgisayar kontrollü yapılabildiği gibi bilgisayar kontrolsüz de yapılabilmektedir. Sistem potansiyel kontrollü olarak kullanıldığı zaman, P/G Ç.E.'nin potansiyelini R.E.'a göre sabit bir değerde tutulmasını sağlar. Hazırlanan alttabaka çalışma

elektroduna bağlanır ve depozisyon bu elektrot yüzeyinde meydana gelir. Deneyde Y.E. olarak 2.5 cm*2.5 cm yüzey alanına sahip bir platin levha kullanılır. Burada platin çözelti ile reaksiyona girmeyen bir metal olduğundan özellikle tercih edilmiştir. Y.E.'un amacı Ç.E.'nin gerektirdiği akımı sağlamaktır. Y.E.'un konumu ve biçimi Ç.E.'nin yüzeyi üzerindeki akım dağılımını belirlediği için önemlidir. Sistemde kullanılan Ç.E.'un yüzey alanı Y.E.'un yüzey alanından daha küçüktür. Homojen bir akım ve potansiyel dağılımı isteniyorsa Y.E.'un Ç.E.'dan mümkün olduğu kadar uzağa konması gerekir. Deneyde referans elektrot olarak SCE kullanılmaktadır. R.E. Ç.E.'ye mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Bu deneyde kullanılan elektrokimyasal hücrede Ç.E. ile R.E. arasındaki mesafe yaklaşık 2.5 cm, hücrenin toplam uzunluğu ise 7.5 cm'dir. Ç.E. ve R.E. arasındaki mesafe, bu iki elektrot arasında IR_S kadar bir potansiyel düşmesine sebep olur. Meydana gelen potansiyel düşmesi Y.E. ve Ç.E. arasındaki potansiyel farkından çok daha küçüktür.



Şekil 3.2: Co ve Co-Cu filmlerin depozisyonunda kullanılan deneysel sistemin diyagramı

DAC ve ADC, bilgisayar kullanılarak gerçekleştirilecek depozisyonda bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. DAC, bilgisayardan gelen sinyali bir analog sinyale (voltaja) çevirir ve bu değer R.E.'a göre Ç.E.'nin potansiyeli olarak P/G'a gönderilir. ADC, P/G'dan gelen analog sinyalleri dijital sinyallere çevirerek bilgisayara gönderir. Bilgisayar hücrenin anodu ve katodu arasında geçen yük miktarını elde etmek üzere akımı toplar. Bu yük miktarından yola çıkarak bulunan filmin kalınlığı, istenilen değere ulaştığında bilgisayar potansiyel uygulamasını durdurur. Burada tabaka kalınlığı için gerekli yük miktarı (anot ve katot arasında geçen bütün yük), Faraday kanununa göre (Denklem 2.6) hesaplanır. Bu hesaplamada akım verimliliği %100 kabul edilir. Bu şekilde hesaplanan tabaka kalınlığına o metalin nominal (varsayılan, itibari) kalınlığı denir. Pratikte akım verimliliği, hidrojen gazı çıkışı sebebiyle %100'den daha küçük olabileceğinden, filmin kalınlığı nominal kalınlığın akım verimliliği ile çarpımından bulunabilir.

Film depozisyonuna başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı ve pH'ı ölçülür. Bilgisayar kullanılarak gerçekleştirilecek deneylerde tabaka kalınlığı, depozisyon potansiyeli gibi ilgili parametreler bilgisayara girilir. Hazırlanan alttabaka, parlatma işlemi tamamlanır tamamlanmaz oksitlenmeyi önlemek için hemen çözelti içine yerleştirilerek gerekli elektrot bağlantıları hızlı bir şekilde yapılır ve depozisyon başlatılır. Depozisyon süresi tabaka kalınlığına ve uygulanan katot potansiyeline bağlı olarak değişir. Filmin depozisyonu tamamlandıktan sonra numune çözeltiden çıkarılarak saf su ile yıkanır ve kurulanır.

3.2.3 Filmlerin Alttabakadan Kaldırılması

Ti alttabakadan ince film kaldırma işlemi oldukça kolaydır. Ti üzerine büyütülen numune depozisyon çözeltisinden çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanır ve kurumasına izin verilmeden jilette kazınır. Alttabakadan ayrılan filmler bir cam levha üzerinde kenarları bir yapıştırıcı ile yapıştırılarak monte edilir veya bir kurulama kağıdı arasında saklanabilir.

3.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES)

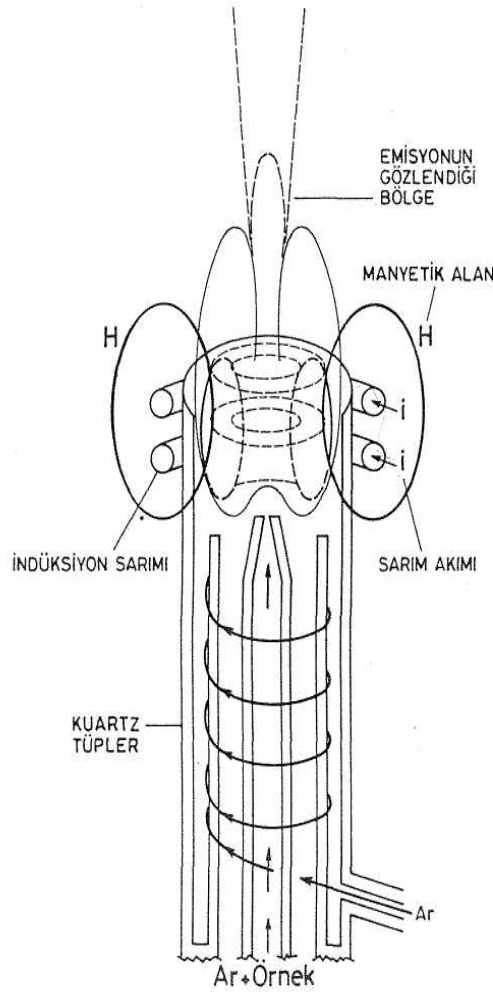
Atomik spektroskopi, uyarılmış durumdaki atom veya iyonların daha düşük enerjili seviyeye geçerken yaptığı ışımının ölçülmesi temeline dayanır. Atom ve iyonların temel seviyeden uyarılmış seviyeye ultraviyole veya görünür bölge ışımaları dışında başka bir etki ile geçmesi sonucu elde edilen ölçümler ise atomik emisyon spektrometresi (AES) ile yapılır. AES'de atom ve iyonlar alev, elektrik arkı ve plazma gibi yollarla uyarılır. Son yıllarda bu uyarma etkenleri arasında en sık kullanılan teknik plazma tekniğidir. Plazma pozitif ve negatif yüklerin eşit yoğunlukta olduğu gaz halindeki iyon akımıdır. AES'de indüktif eşleşmiş plazma (ICP) en çok kullanılan plazma çeşididir (Yıldız ve ark 1997).

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi indüktif eşleşmiş plazma kaynağı birbirini içine girmiş, eş merkezli üç kuvarz silindirden oluşmaktadır. Bu silindirlerden en iç kısımdakine argon (Ar) gazı ve numune pompalanır. Burada kolay iyonlaştığı ve diğer maddelerle tepkimeye girmediği (inert) için Ar özellikle kullanılır. Silindirlerin en ucuna radyo frekans jeneratörü ile beslenen indüksiyon bobini sarılmıştır. Radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon bobininden geçen akım bir elektromanyetik alan oluşturur. En içteki silindire pompalan Ar gazı bir Tesla bobini kıvılcımı ile iyonlaştırılır. Elektromanyetik alandan etkilenen iyon ve elektronlar hızlanarak Ar atomları ile çarpışır, yeni iyon ve elektronlar oluştururlar. En içteki silindirde atom ve iyonların artırılmasıyla plazma elde edilmiş olur. Plazma oluşumu sırasında ulaşılan sıcaklık (6000-10000 K) ortadaki silindirin yalıtımını gerektirir. Şekilde okla gösterildiği gibi ortadaki silindire, duvarlara teğet olacak şekilde Ar plazması pompalanır. Ar gazının duvarlara teğet olması plazma merkezini soğutur (Kılıç ve ark 1998, Yıldız ve ark 1997).

Plazma içinde çözelti halindeki numune önce kurur ve parçalanır. Daha sonra bu numunenin bir kısmı atomlaşır bir kısmı iyonlaşır. Uyarılan atom ve iyonların yaptıkları emisyon dalgaboyu ayırıcılarına gönderilir. Spektrometrelerde dalgaboyu ayırıcı olarak monokramatörler kullanılır. Monokramatörlerde bulunan çıkış aralıklarına kanal adı verilen dedektörler

yerleştirilir. Dedektörler aracılığıyla elde edilen spektrumlardaki dalgalıboyları elementlerin karakteristik emisyon dalgalıboyları ile karşılaştırılarak numunenin içerdiği elementler tayin edilir.

ICP yönteminin diğer yöntemlere göre pek çok üstünlükleri vardır. ICP'de çok yüksek sıcaklıklar sağlandığından en kararlı bileşikler bile bu plazma sıcaklığında atomlarına ayrışabilir. Plazma ortamı inert olduğundan oksitlenme gözlenmez. Ortamdaki yüksek elektron yoğunluğu analiz edilen numunenin iyonlaşmasını engeller. Atomların iyonlaşma durumunda dalgalıboyu ile nötral haldeki dalgalıboyu değerleri birbirinden farklıdır. Dolayısıyla numunenin fazla iyonlaşması istenmez. Son olarak plazma içinde her yerde sıcaklık hemen hemen aynı olduğundan self-absorbsiyon ve self-dönüşüm etkileri gözlenmez.



Şekil 3.3:ICP kaynağının temel bileşenleri (Yıldız ve ark 1997)

3.4 X-Işını Difraksiyonu (XRD)

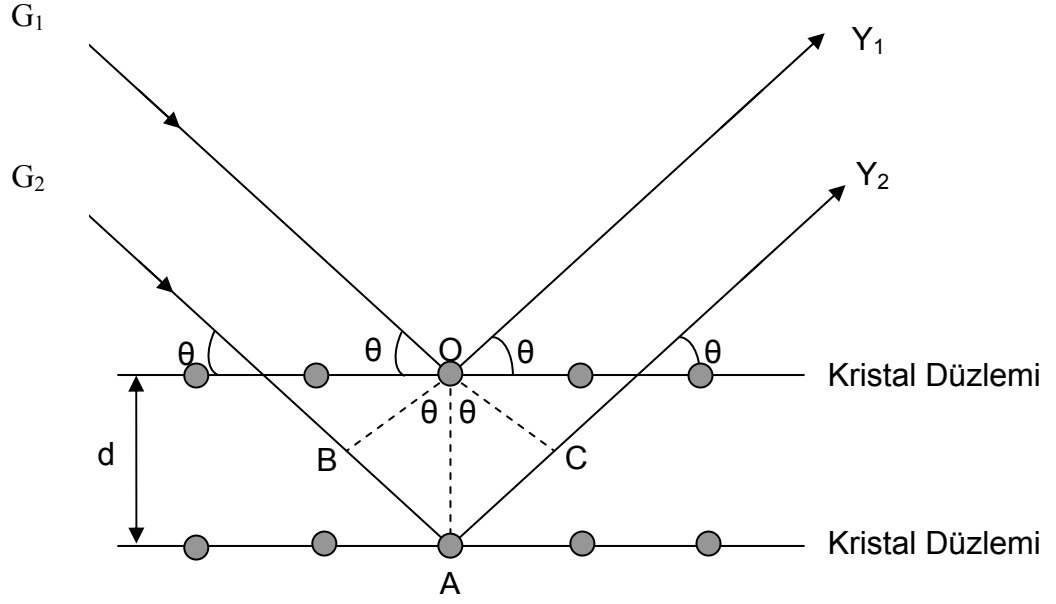
X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilir. Bir çok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalgaboyu mertebesinde olması gibi sebepler kristal yapıyı aydınlatmada bu tekniğin kullanılmasını sağlamıştır.

Kristal yapıyı oluşturan atomlar, gelen X-ışını demetini bütün yönlerde saçar. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışıklardan bazıları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazı ışıklar birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir:

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

Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. $n=0$ değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemlerle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür.

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



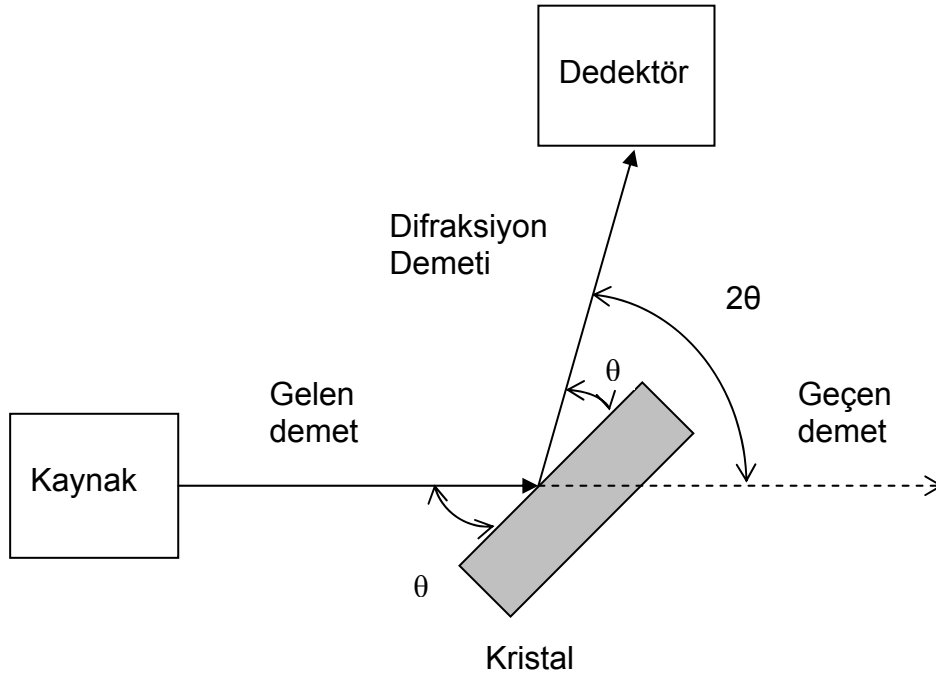
Şekil 3.4: Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları

Düzenli fcc yapıya sahip bir alaşımda (Bölüm 2.3 de açıklandı) h, k, l 'nin bütün değerleri için difraksiyon çizgileri gözlenir, ancak karışık olmayan indislere sahip düzlemlerden gelen yansımalar daha kuvvetli, karışık indisli düzlemlerden gelen yansımalar daha zayıf olarak ortaya çıkacaktır. Eğer yapı düzensiz olursa sadece karışık olmayan indisli düzlemlerden gelen yansımalar gözlenecektir. Karışık olmayan indisli düzlemlerden gelen yansımalar, hem düzenli hem de düzensiz yapıda mevcut olduğu için bunlara temel çizgiler denir. Karışık indisli düzlemlerden gelen yansımalar sadece düzenli yapıda ortaya çıktığı için bu çizgilere de süperörgü çizgileri adı verilir. Bir alaşımın XRD spektrumunda süperörgü çizgilerinin gözlenmesi o kristalin düzenli bir yapıda olduğunu gösterir. Süperörgü çizgilerinin şiddeti düzenli alaşım sistemini oluşturan bileşenlerin atom numarasına (Z) bağlı olarak incelenebilir. Bölüm 2.4.1'de karışık indis değerlerine sahip olan fcc yapıda yapı faktörü $f_A - f_B$ olarak verilmişti. Spektrumda gözlenen şiddetler (I), yapı faktörünün mutlak karesi ile orantılı olduğundan, alaşımı oluşturan A ve B atomlarının Z 'leri birbirinden ne kadar farklı ise o kadar şiddetli süperörgü çizgileri elde edilir.

$$I \approx |F|^2 \approx (f_A - f_B)^2 \quad (3.2)$$

Şekil 3.5'de bir X-ışını difraktometresinin şematik diyagramı görülmektedir. Bir kaynaktan çıkan X-ışını demetinin bir kristal düzlemi ile θ açısı yapacak şekilde kristal üzerine geldiğini düşünelim. Gelen demetin bir kısmı kristalden geçerken bir kısmı yine θ açısı yaparak dedektöre gider. Dedektör difraksiyona uğrayan X-ışınlarının şiddetini difraksiyon açısının (2θ) fonksiyonu olarak ölçer.

Hazırladığımız numunelerin XRD ölçümleri, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi Bölümü'nde bulunan Rigaku-rint 2200 model x-ışını difraktometresi ile yapıldı. Ölçümler, Cu K_{α} (1.5406 Å) ışınması kullanılarak $2\theta=40^{\circ}-100^{\circ}$ arasındaki açılarda 0.02 derece adımlar halinde gerçekleştirildi. Bunun sebebi Co ve Cu ın beklenen yansımalarının bu bölgede bulunmasıdır.



Şekil 3.5: Bir X-ışını difraktometresinin şematik diyagramı

3.5 Manyetorezistans Ölçümler

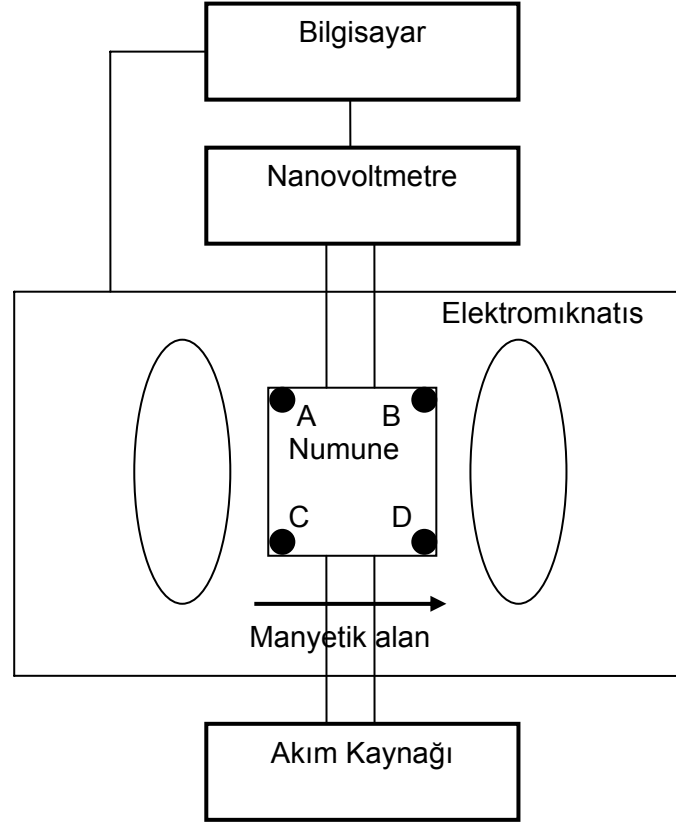
İnce filmlerin manyetorezistans ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu kullanarak yapılabilir. Bu metod akım ve potansiyel kontaktları numunenin çevresi üzerindeki noktalardan yapılmış, herhangi bir şekle sahip numunelere uygulanabilir. Rastgele şekle sahip numunelerde direnç ölçülürken kontaktların numune çevresinde ve yeterince küçük olmasına, film kalınlığının homojen olmasına ve belirlenen kontaktların birbirinden ayrı yüzeyler üzerinde bulunmamasına dikkat edilmelidir (Van der Pauw 1958a, 1958b).

MR ölçümleri için kullanılan deneysel sistem, şekil 3.6'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sistem bir elektromıknatıs, bilgisayar, numune tutucu, nanovoltmetre ve bir doğru akım kaynağından oluşmaktadır. Numuneler, numune tutucuya yerleştirilerek akım ve voltaj kontaktları kare biçiminde kesilmiş filmin dört köşesi üzerinden yapılır. Birbirine komşu iki köşeden akım uygulanırken, bunların karşısında bulunan diğer iki köşe arasından potansiyel farkı ölçülür. Bu teknikte elektromıknatıs belli bir manyetik alan sağlamaktadır. Numuneden uygun bir akım geçirilir. Bilgisayar kontrolü altında manyetik alan değiştirilirken nanovoltmetrenin çıkış sinyalleri kaydedilir. Şekildeki gibi akım C ve D noktaları arasında uygulanırken potansiyel farkı A ve B noktaları arasında ölçülürse filmin Van der Pauw direnci:

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

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

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



Şekil 3.6: Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistem

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

Co ve Co-Cu filmlerin MR ölçümleri Macaristan Bilimler Akademisi'nde, oda sıcaklığında, ± 10 kOe arasında uygulanan manyetik alanlarda yapılmıştır. Filmin direncindeki yüzde değişim miktarı MR (%) ;

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

bağıntısına göre hesaplanmıştır. Burada $R(H)$ uygulanan herhangi bir manyetik alandaki direnç, R_{\min} ise direncin en küçük olduğu değerdir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1 Giriş

Ferromanyetik bir metal olan Co, hekzagonal (hcp) yapıda olmasına rağmen Cu ile yapılan alaşımlarında genellikle yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristalleşmektedir. Co, fcc yapıda kristalleştiği zaman örgü sabiti 0.35446 nm, fcc yapıdaki Cu'nun örgü sabiti ise 0.36148 nm'dir. Co-Cu alaşım filmleri ilginç ferromanyetik özellikler göstermelerinden dolayı yoğun araştırmaların konusu olan malzemelerden biri olmuştur. Co ya da Co-Cu maddeleri tek katmanlı film biçiminde üretildikleri zaman anizotropik manyetorezistans (AMR) (McGuire ve Potter 1975) çok katmanlı (multilayer) veya taneli (granular) alaşım biçiminde üretildikleri zaman çok büyük magnetorezistans değişimi (giant magnetorezistans-GMR) gösterirler (Binasch ve ark. 1989, Parkin ve ark. 1991,1992, Lenczowski ve ark. 1995, Chassing ve ark. 1999, Weihnacht ve ark. 2003, Berkowitz ve ark. 1992, Xiao ve ark. 1992, Ueda, Ito 1994, Fedosyuk ve ark 1996, Jyoko ve ark. 1997, Gomez ve ark 2004,). Bu tür filmler, moleküler demet epitaksi (MBE) ve püskürtme (sputtering) gibi vakum sistemleri ile hazırlanabildikleri gibi sulu çözeltilerden elektrokimyasal metot ile de sentezlenebilmektedirler. Elektrodepozisyon ile hazırlanan filmlerin özellikleri depozisyon potansiyelleri, çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı, çözelti sıcaklığı, katkı maddeleri, alttabaka, film kalınlığı, kristal yönelimi gibi çok çeşitli parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir (Armyanov 2000, Kelly ve ark. 2000, Pattanaik ve ark. 2002, 2003 ,Cavalotti ve ark 2003, Liu ve ark 2005).

Bu çalışmada bölümümüzde geliştirilen elektrodepozisyon tekniği ile , Co ve Co-Cu filmler Ti alttabakalar üzerine büyütüldüler. Filmlerin büyüme mekanizmaları, kimyasal ve yapısal analizleri ve magnetorezistans özellikleri depozisyon potansiyelleri, çözelti pH' ı, film kalınlığı ve çözeltilerdeki Cu konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi.

4.1 Numunelerin Hazırlanması

Co ve Co-Cu filmleri depozit etmek amacıyla hazırlanan çözeltilerin bileşimleri ve bazı depozisyon şartları Tablo 4.1'de verilmiştir. Co filmler, başlangıçtaki pH değeri 3.9 olan çözelti A'dan üretildi. Bir çözeltilen metal depozit edildikçe pH değeri azalma eğilimi göstermektedir. Bu azalmanın nedeni Bölüm 2.2'de açıklanmıştır. Arzulanan her pH değerine (3.9, 2.6, 1.9) erişildiğinde doymuş kalomel elektrota (SCE) göre -1.6 V luk bir katot potansiyeli kullanılarak 5 µm kalınlıklı filmler büyütüldü. Bu işlem filmlerin özellikleri üzerine pH etkisini araştırmak amacıyla yapıldı. Çözelti pH'ını 3,9 civarında sabit tutarak -1.4 V ile -1.8 V arasında değişen katot potansiyelleri kullanılarak 5 µm kalınlıklı Co filmler de üretildi. Ayrıca kalınlığın etkisini incelemek amacıyla pH değeri 1,9 olan çözeltilen -1.6 V depozisyon potansiyelinde 3 µm – 6 µm arasında kalınlığa sahip filmler de hazırlandı.

Çözeltideki Cu konsantrasyonunun dolayısıyla filmdeki Cu içeriğinin etkisini incelemek maksadıyla A çözeltisine benzer şekilde dört ayrı çözelti (Çözelti B serisi) hazırlandı. Bu çözeltilerden her birine 0.005, 0.01, 0.02 ve 0.03 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklendi. Çözeltilerin başlangıçtaki pH değerleri 3,9 olarak ölçüldü. Farklı Cu konsantrasyonlarına fakat aynı pH değerlerine sahip bu çözeltilerden -1.6 V katot potansiyelini kullanarak 5 µm kalınlıklı Co-Cu filmler depozit edildi.

Ayrıca, Co-Cu filmlerinin özelliklerini pH'ın fonksiyonu olarak inceleyebilmek için 0.04 mol CuSO_4 içeren bir çözelti (Çözelti C) hazırlandı. Film depozit edildikçe çözeltinin başlangıçtaki pH değeri (3.9) düştüğünden istenilen her pH değerinde filmler hazırlandı. Böylece, hazırlanan bütün filmlerde bir parametre değiştirilirken diğer bütün parametreler sabit tutulmaktadır. Bu filmlerin özelliklerini tek bir parametreye bağlı olarak incelenmesine imkan sağlamaktadır.

Tablo 4.1: Co ve Co-Cu filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin içerikleri ve çözelti pH' ları

Çözelti	Kobalt Sülfat (M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Bakır Sülfat (M) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Borik Asit (M) H_3BO_3	pH ($\pm 0,2$)
A	1.0	0	0.5	3,9 2,6 1,9
B	1.0	0.005 0.01 0.02 0.03	0.5	3,9
C	1.0	0.04	0.5	3,9 2,6 1,9

4.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Filmleri üretmek için kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (cyclic voltametri-CV) tekniği ile yapıldı. Dönüşümlü voltamogramlarını elde etmek amacıyla potansiyel taraması, katodik yönde yani pozitif potansiyelden (SCE' ye göre +1.0 V dan) negatif potansiyele (SCE' ye göre -1.5 V'a) doğru 20 mV/s'lik tarama hızı ile 0.5 mm çaplı platin bir tel elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Çözeltinin CV eğrisi olarak bilinen bu akım-voltaj grafiklerinden Co ve Cu'ın depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri tahmin edilebilir.

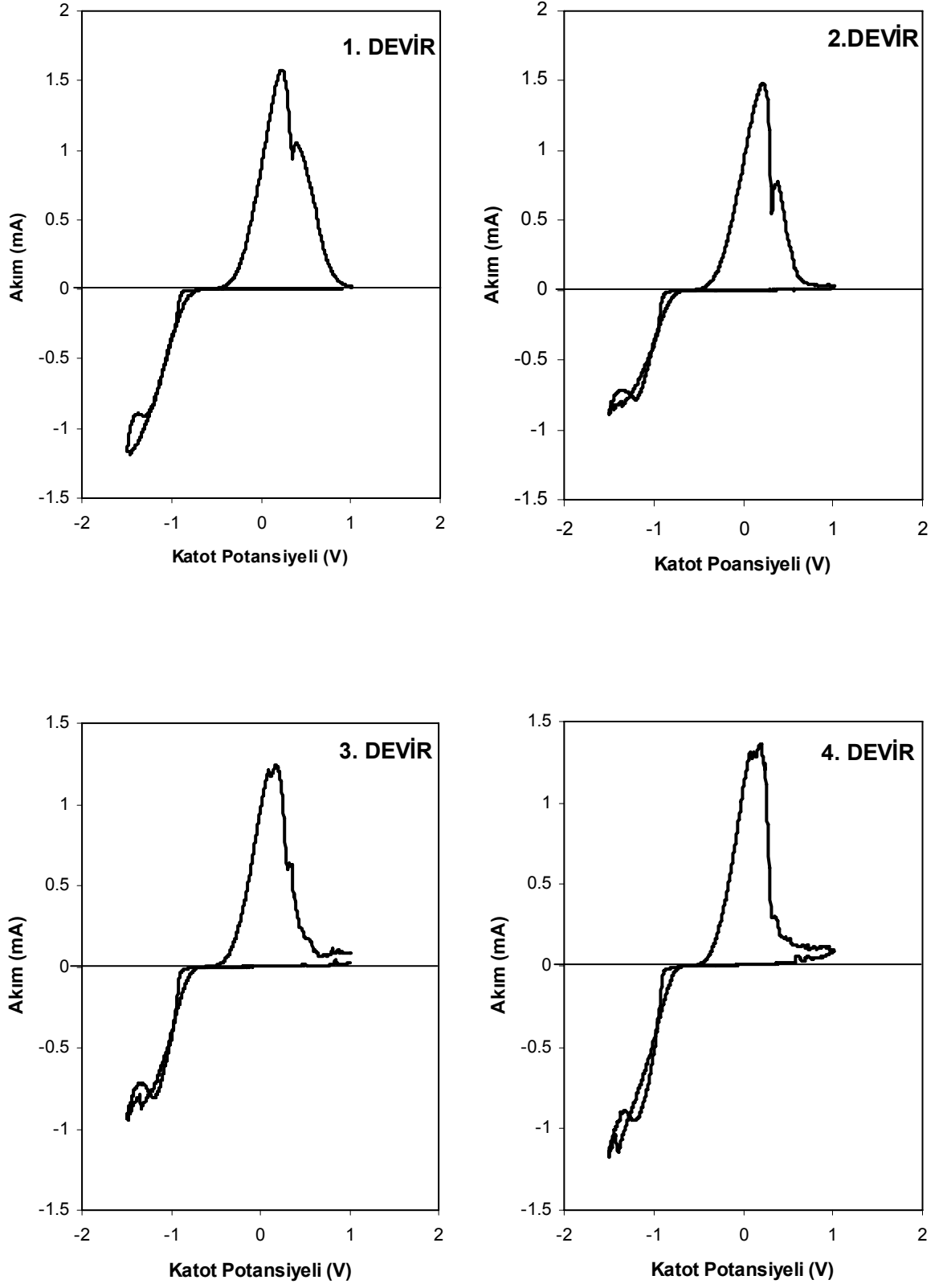
Şekil 4.1'de 3.9 pH değerine sahip Co çözeltisinin (çözelti A) ilk dört devir için CV grafiği verilmiştir. Burada +1.0 V'dan -0.8 V'a kadar akım hemen hemen sıfır olarak kalmaktadır. Bu, belirtilen potansiyel aralığında bir metal depozisyonunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Katodik akım -0.8 V'dan sonra sürekli olarak artmaya başlar. Akımdaki artış Co'ın ve muhtemelen

hidrojenin metalle birlikte depozisyonundan kaynaklanmaktadır. Katodik limite (-1.5 V) ulaşıldıktan sonra tarama ters yöne çevrildiğinde (pozitif potansiyellere doğru) akım -0.8 V'a kadar hemen hemen aynı yolu izlemekle birlikte yabancı bir alttabakaya elektrodepozisyondan dolayı bir çekirdeklenme ilmeği görülmektedir. Anodik yönde tarama devam ederken özellikle ilk iki devirde daha belirgin olan +0.2 V ve +0.5 V civarında gözlenen pikler Co'nun geri çözünmesine karşılık gelmektedir. İki ayrı pikin ortaya çıkması Co'nun iki aşamada çözüldüğünü göstermektedir.

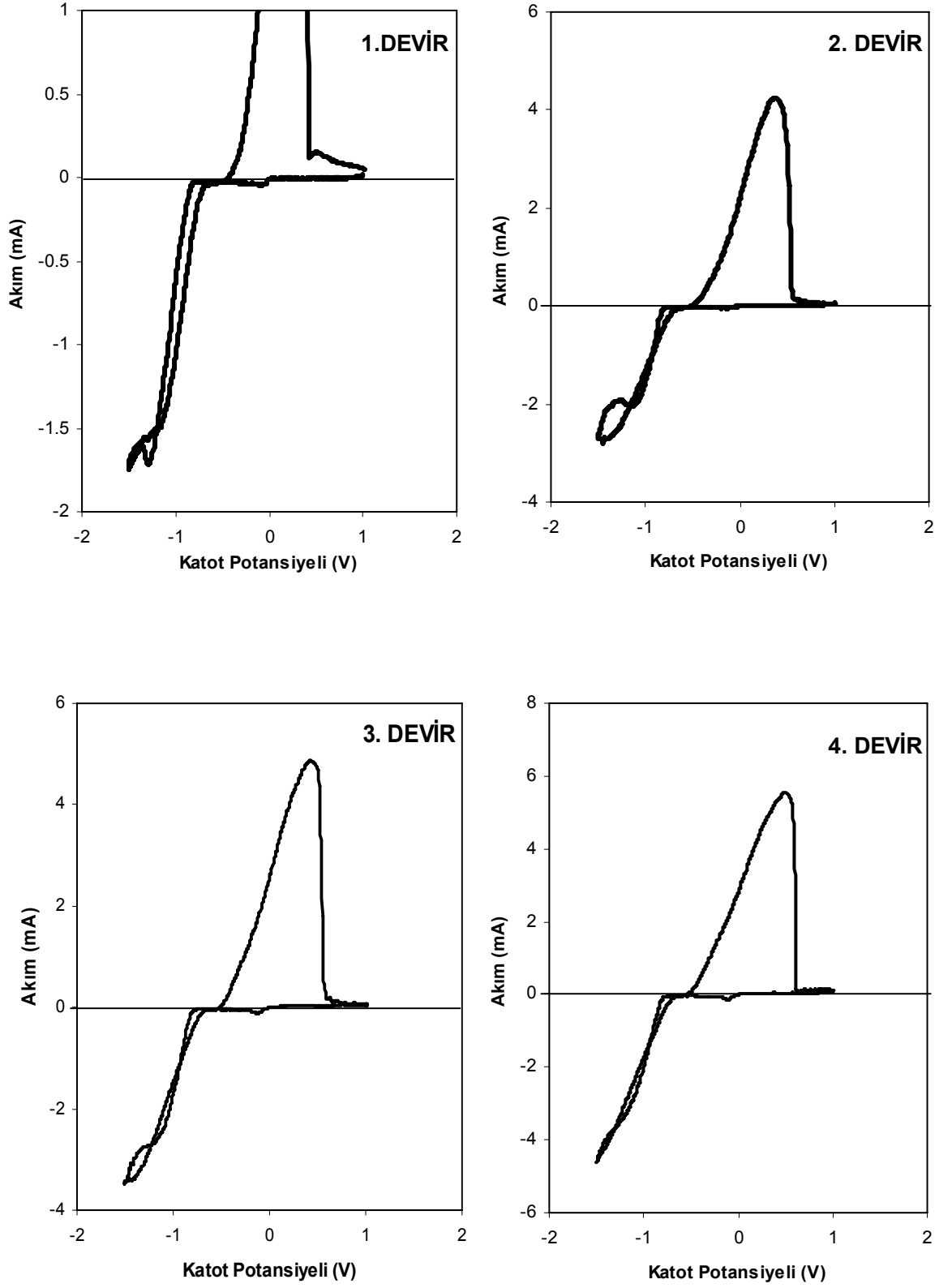
Co-Cu filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltinin (Çözelti C) ilk dört devri için elde edilen CV eğrileri Şekil 4.2'de görülmektedir. Bu grafikte, -0.2 V civarında gözlenen küçük pik Cu depozisyonuna karşılık gelir. Çünkü Co içeren çözeltinin grafiğinde (bakınız şekil 4.1) böyle bir pik görülmez. -0.3 V ve -0.8 V arasındaki potansiyel bölgesinde, Cu'nun sınırlı difüzyonundan kaynaklanan düşük değerli bir akım platosu meydana gelmektedir. Bölüm 2'deki Şekil 2.3'de Cu'nun depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri daha belirgin şekilde görülebilir. Tarama katodik yönde devam ettikçe -0.8 V'dan itibaren akım artmaya başlar. Bu artış Co ve Cu depozisyonundan dolayıdır. Tarama anodik tarafa çevrildiğinde -0.8 V'a kadar akımın aynı potansiyel bağımlılığını izlediği görülür. +0.5 V'da Co ve Cu'nun geri çözünme pikleri muhtemelen birbiri ile girişim yaptığından bir pik biçiminde ortaya çıkar.

Elde edilen CV eğrilerinden yola çıkarak çözelti içindeki Co ya da Cu'nun depozisyon potansiyel aralıkları belirlenebilir. Bu potansiyeller filmin metalik parlaklıktaki görünümü sağlayacak potansiyeller olmalıdır. Bu nedenle Co'nun depozisyon potansiyeli -1.6 V olarak seçilmiştir. Cu, Co'dan daha soy metal olduğundan seçilen potansiyelde Co ile birlikte depozit olmaktadır. Böylece elde edilen filmler bir Co-Cu alaşımı olacaktır.

Filmlerin büyüme mekanizmaları, büyüme sırasında kaydedilen akım zaman geçişleri ile incelendi. Şekil 4.3'de -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1.9 olan A çözeltisinden, farklı kalınlıklarda üretilmiş Co filmlerin akım zaman eğrileri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi akım ilk birkaç saniyelik geçiş değerlerinden sonra film kalınlığından bağımsız olarak sabit değerini koruyabilmektedir. Bu depozisyonun kararlı bir akımda gerçekleştiğini



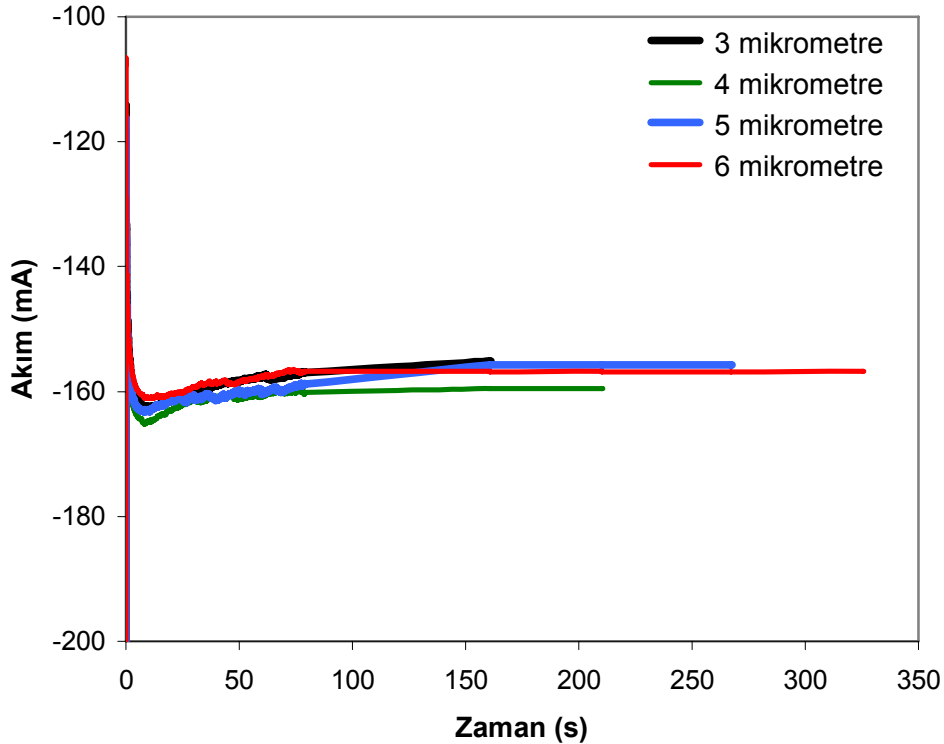
Şekil 4.1: 3.9 pH değerine sahip 20°C sıcaklığındaki Co çözeltinin (çözelti A) ilk dört devrini içeren dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi



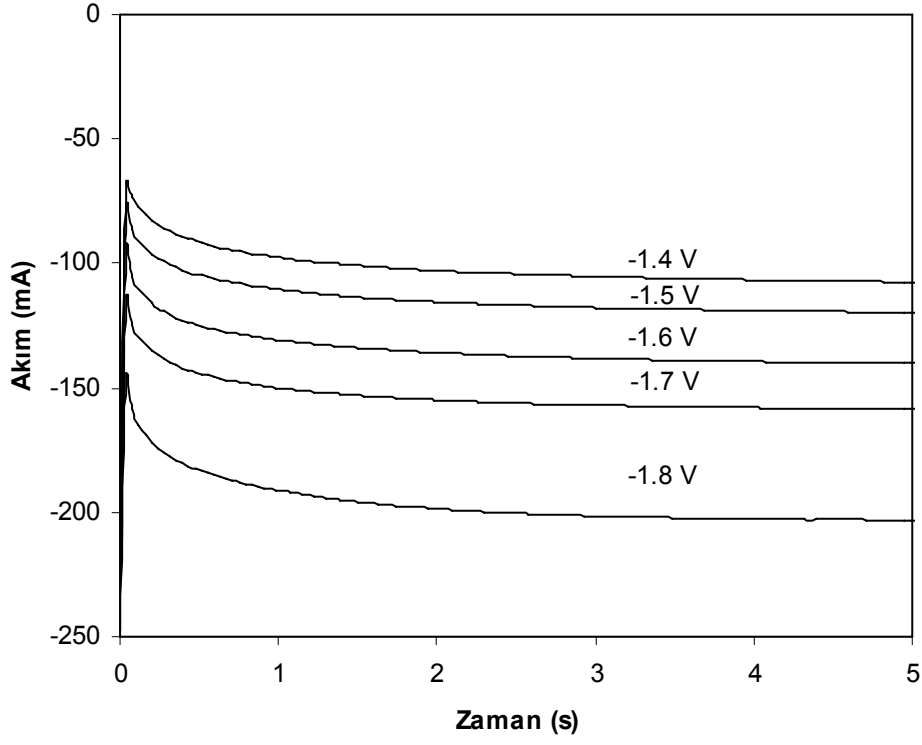
Şekil 4.2: 3.9 pH değerine sahip 24°C sıcaklığındaki Co-Cu çözeltinin (çözelti C) ilk dört devrini içeren dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi

ispatlamaktadır. Bundan sonra filmlerin büyüme modlarını kolaylıkla inceleyebilmek için sadece ilk 5 saniye içindeki akım geçişlerinin gösterilmesi ile yetinilecektir. Şekil 4.3'deki benzer uzun süreli kararlı akım diğer bütün filmlerin depozisyon şartları altında da gözlenmiştir.

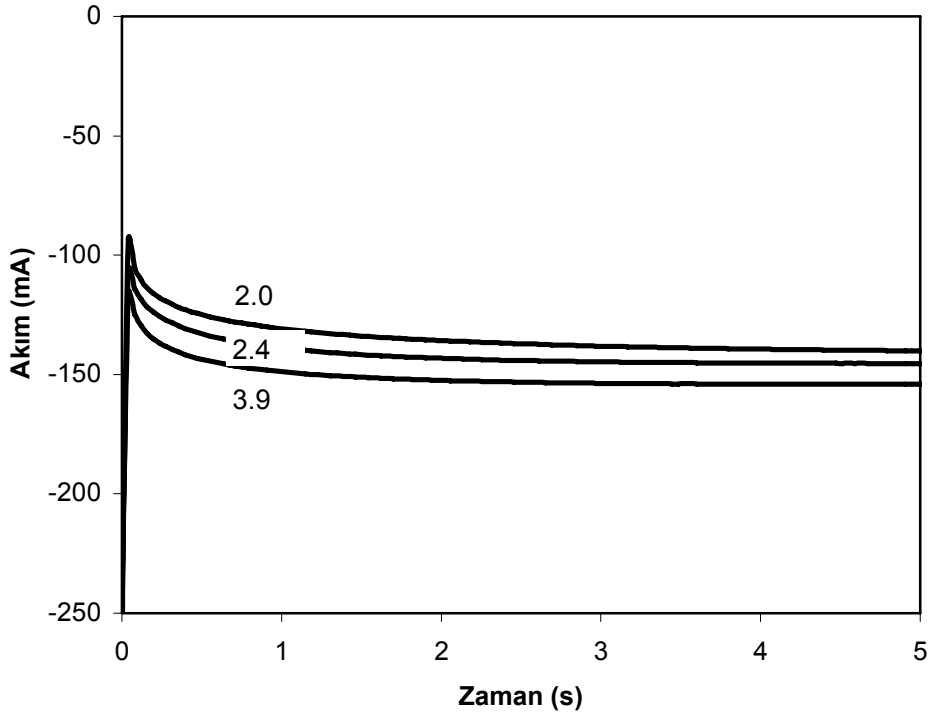
Şekil 4.4'de 5 μm kalınlıklı, pH değeri 2 olan çözültiden (çözelti A), farklı depozisyon potansiyellerinde üretilen Co filmlerin akım zaman grafikleri verilmiştir. Beklenildiği gibi potansiyelin artmasıyla akım da artmaktadır. Şekil 4.5'de, -1.6 V katot potansiyelinde, 5 μm kalınlığında, farklı pH değerlerine (1.9, 2.6, 3.9) sahip çözültiden büyütülmüş filmlerin akım zaman geçişleri yer almaktadır. Burada akımın pH'la önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Hem Şekil 4.4 hem de Şekil 4.5'den görüldüğü gibi akım ilk anda ani olarak yükselir sonra azalarak bir minimum değerde pik yapar. Daha sonra hafif bir artışın arkasından hemen hemen sabit değerde kalır.



Şekil 4.3: -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1,9 olan A çözültisinden üretilmiş farklı kalınlıklardaki Co filmlerin akım zaman eğrileri

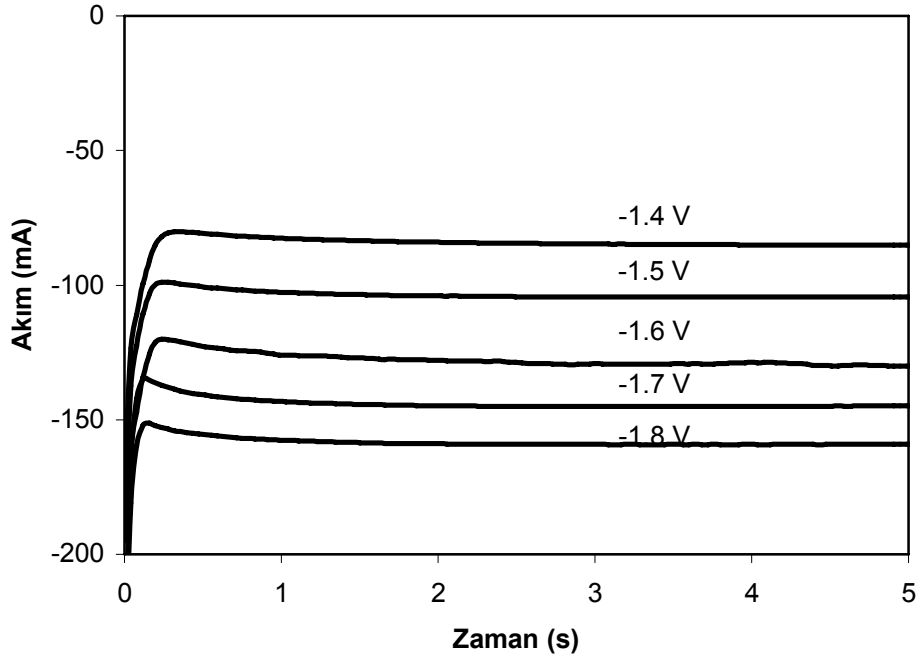


Şekil 4.4: 5 μm kalınlıklı, pH değeri 1,9 olan A çözeltisinden üretilmiş Co filmlerinin depozisyon potansiyeline bağlı akım zaman eğrileri

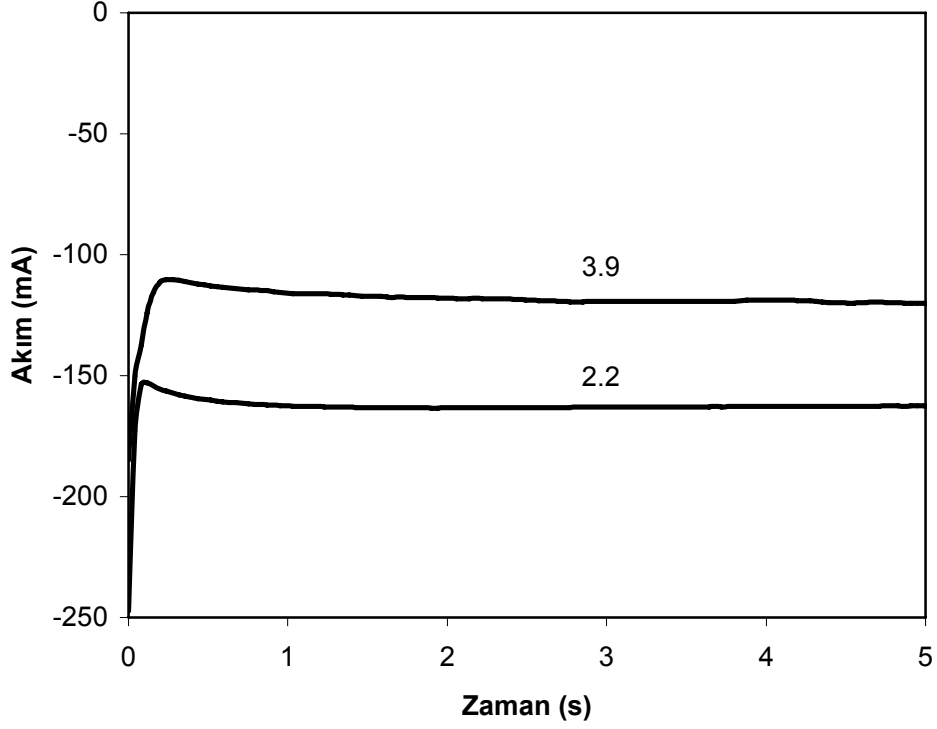


Şekil 4.5: 5 μm kalınlıklı, -1.6 V katot potansiyelinde A çözeltisinden hazırlanmış Co filmlerinin farklı çözelti pH'larında akım zaman eğrileri

pH değeri 3.9 olan çözeltilerden, 5 µm kalınlığında, -1.4 V ile -1.8 V arasındaki katot potansiyellerinde hazırlanan Co-Cu filmlerin akım zaman geçişleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi artan potansiyelle akım artmaktadır, bu beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.7'de 5 µm kalınlığa sahip, -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 2.2 ve 3.9 olan iki ayrı çözeltilerden elde edilen filmlerin akım zaman eğrileri görülmektedir. Dikkat edilirse, akımın azalan pH ile kısmen artığı görülmektedir. Bunun nedeni, pH azaldıkça çözelti içindeki hidrojen iyonlarının konsantrasyonu artacak, hidrojenin de depozisyona eşlik etmesi akımda bir artışa yol açacaktır. Co ve Co-Cu filmlerinden elde edilen akım-zaman geçişleri karşılaştırılırsa, büyüme mekanizmalarının farklı olduğu anlaşılmaktadır. Co'ın büyümesi sırasında gözlenen, başlangıçtaki yükselmeyi takip eden ani düşüş piki Co-Cu filmlerin büyümesi sırasında ortaya çıkmamaktadır.

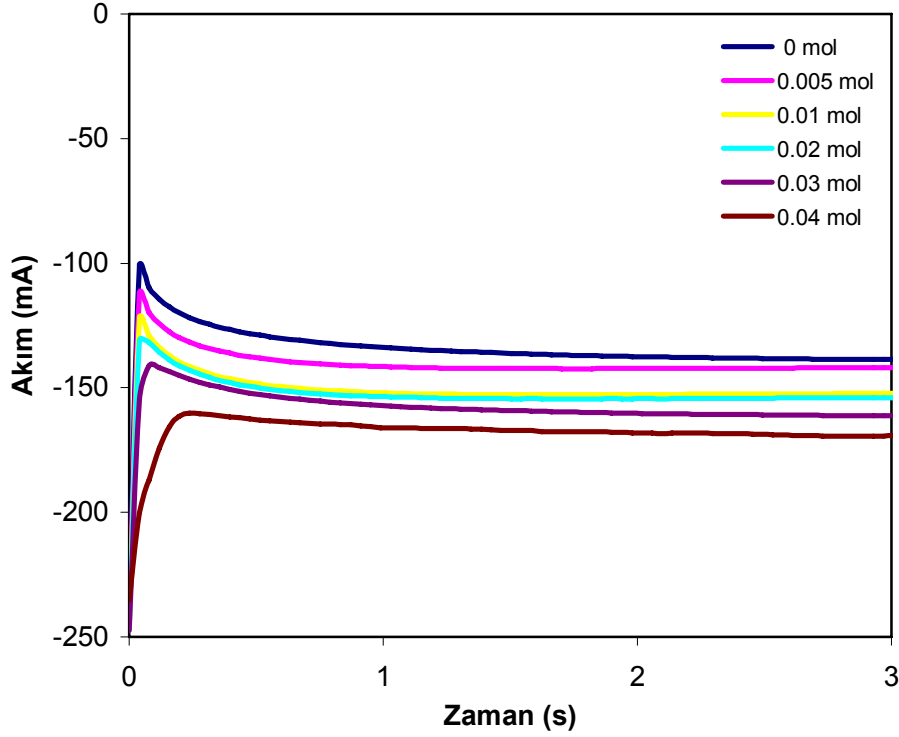


Şekil 4.6: 5 µm kalınlığa sahip, pH=3.9 olan C çözeltilerinden farklı depozisyon potansiyellerinde büyütülmüş Co-Cu filmlerinin akım zaman eğrileri



Şekil 4.7: 5 μm kalınlıklı, -1.6 V katot potansiyelinde hazırlanmış Co-Cu alaşım filmlerinin pH' a bağlı akım zaman eğrileri

Co-Cu filmlerin Cu konsantrasyonuna bağlı akım-zaman eğrileri Şekil 4.8 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Cu konsantrasyonu arttıkça akım da artmaktadır. Bu eğriler, Co ve Co-Cu filmlerinin büyüme mekanizmalarındaki farklılığın Cu konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değiştiği açıkça ortaya koymaktadır. Co filmlerin büyümesi esnasında başlangıçta gözlenen keskin pikler, Co-Cu filmleri için çözeltideki Cu miktarı arttıkça giderek kaybolmaktadır. Bu Co ve Co-Cu filmlerin büyüme mekanizmalarının farklı olduğunu doğrulamakta ve Cu konsantrasyonu ile önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir.

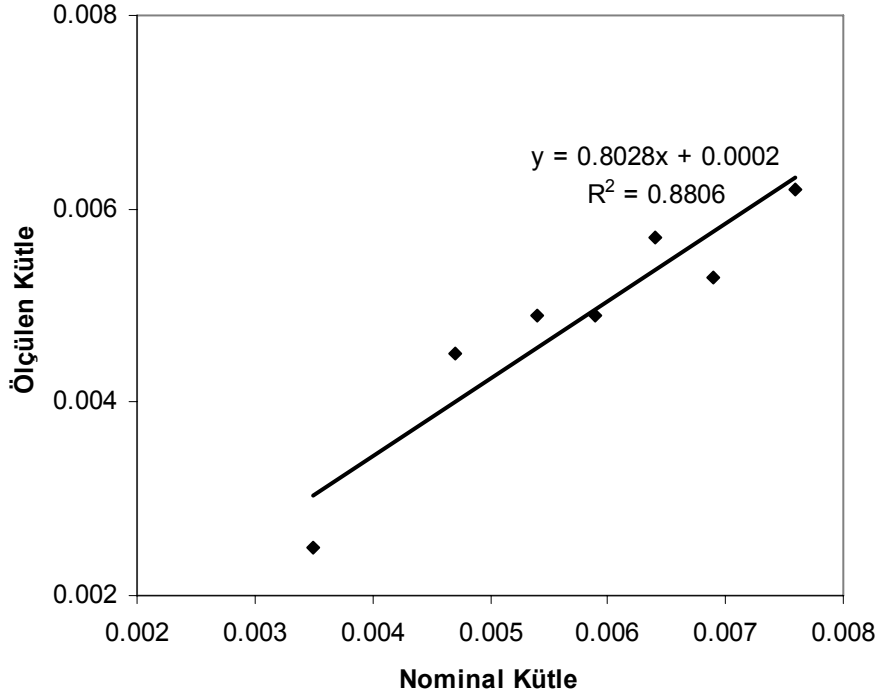


Şekil 4.8: 5 µm kalınlığa sahip, -1.6 V katot potansiyelinde, çözeltideki Cu konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanmış filmlerin akım zaman eğrileri

4.4 Kimyasal Analiz

Hazırlanan filmler alttabakadan mekaniksel olarak çıkartılarak kare biçiminde kesildiler ve 0.1 mg hassasiyete sahip terazi ile tartıldılar. Bütün filmler için tartılan kütlelerin nominal kütlelerden daha küçük olduğu bulundu. Bu, katot akım verimliliğinin (ölçülen kütlenin nominal kütleyle oranı) %100 olmadığına işaret etmektedir. Şekil 4.9'da ölçülen kütlenin nominal kütleyle karşı çizilen grafiği verilmiştir. Görüldüğü gibi bizim hazırladığımız filmlerde akım verimliliği %80 civarındadır. Buradan, geçen bütün akımın dolayısıyla yük miktarının tamamen kütleyle dönüşmediği anlaşılmaktadır. Aradaki fark, hidrojenin metal deposiyonuna eşlik etmesine atfedilebilir (Brenner 1963).

Bu çalışmada, hazırladığımız bazı numunelerin kimyasal analizleri Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan



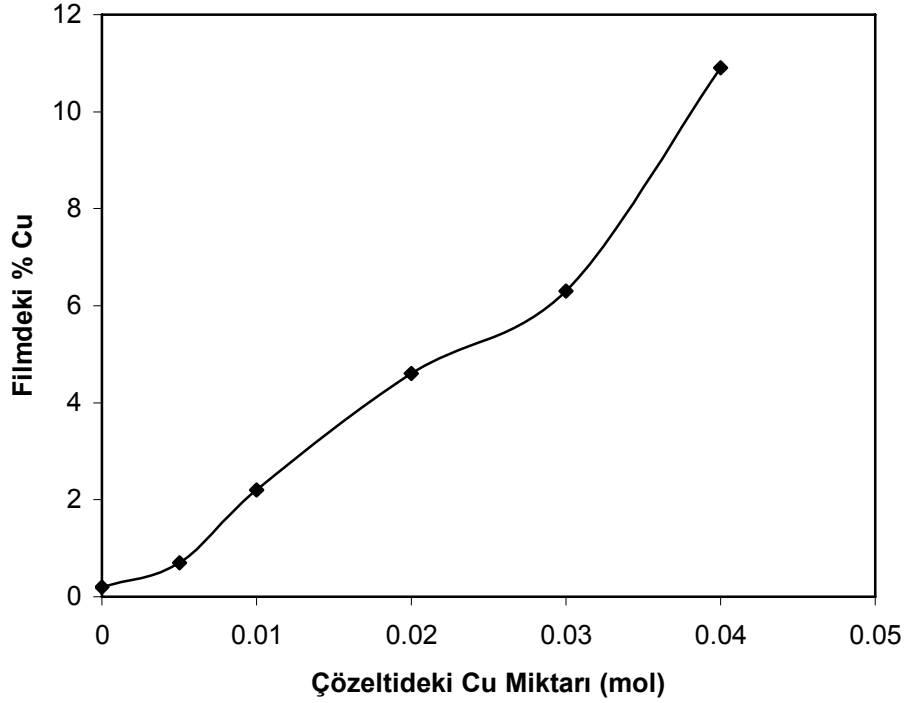
Şekil 4.9 : Hazırlanan numunelerin akım verimliliği eğrisi

İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) tekniği ile yapıldı. Filmler, önce nitrik ve hidroklorik asitten oluşan 50 mL'lik bir çözelti içindi eritildiler. Daha sonra bu çözülden 1 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilti. Bu çözeltinin Co, Cu ve Ni içeriği araştırıldı. Bu amaçla, ICP ölçümlerinde Co için 228.6 nm, Cu için 324.4 nm ve Ni için 231.6 nm olan analitik dalga boyları kullanıldı. ICP'de, çözelti içindeki madde miktarları $\mu\text{g/L}$ cinsinden tayin edilmektedir. Çözeltilerin dolayısıyla filmlerin önemli miktarda Ni (%0.5 den daha az) içermediği tespit edilmiştir. Bu nedenle filmlerin metal içerikleri sadece Co ve Cu miktarlarının yüzdeleri olarak verilmiştir.

Numunelerin kimyasal analiz sonuçları, depozisyon potansiyeli, film kalınlığı ve çözelti pH'ı yanında çözültideki Cu konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Tablo 4.2'den görüldüğü gibi depozisyon potansiyeli, film kalınlığı ve çözelti pH gibi parametreler ile filmlerin Co ve Cu içerikleri önemli ölçüde değişmemektedir. Bu parametrelere bağlı olarak üretilen her bir film ağırlıkça % 90 civarında Co ve % 10 civarında Cu içermektedir.

Tablo 4.2: Co-Cu filmlerin kalınlık, pH ve depozisyon potansiyeline bağı ICP-AES sonuçları

Numune adı	Kalınlık (μm)	pH	Depozisyon Potansiyeli (V)	ICP sonuçları ($\mu\text{g/L}$)		Film Bileşimi	
				Co	Cu	%Co	%Cu
N1	5	3.9	-1.4	160	19.8	89.0	11.0
N2			-1.5	185	20.3	90.1	9.90
N3			-1.6	124	15.2	89.1	10.9
N4			-1.7	114	9.20	92.5	7.50
N5			-1.8	110	9.88	91.8	8.20
N10	3	1.9	-1.6	91.2	9.44	90.6	9.40
N11	4			122	15.3	88.9	11.1
N12	5			149	15.3	90.7	9.30
N13	6			102	11.4	89.9	10.1
N3	5	3.9	-1.6	124	15.2	89.1	10.9
N9		2.2		137	12.4	90.5	9.50
N12		1.9		149	15.3	90.7	9.30



Şekil 4.10: Çözeltideki Cu miktarına bağı olarak filmdeki % Cu miktarının değışimi

Çözeltideki ve filmdeki Cu konsantrasyonları arasındaki ilişki Şekil 4.10'da görülmektedir. Çözeltideki Cu konsantrasyonu arttıkça filmdeki Cu içeriği de artmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, şekle bakılırsa artışın lineer olmadığı görülmektedir. Düşük Cu konsantrasyonuna sahip çözeltiler için değişim daha yavaş, yüksek konsantrasyonlu çözeltiler için değişim daha hızlıdır. Bunun nedeni Cu, Co'a kıyasla daha soy bir metal olduğundan tercihli olarak depozit olmaktadır.

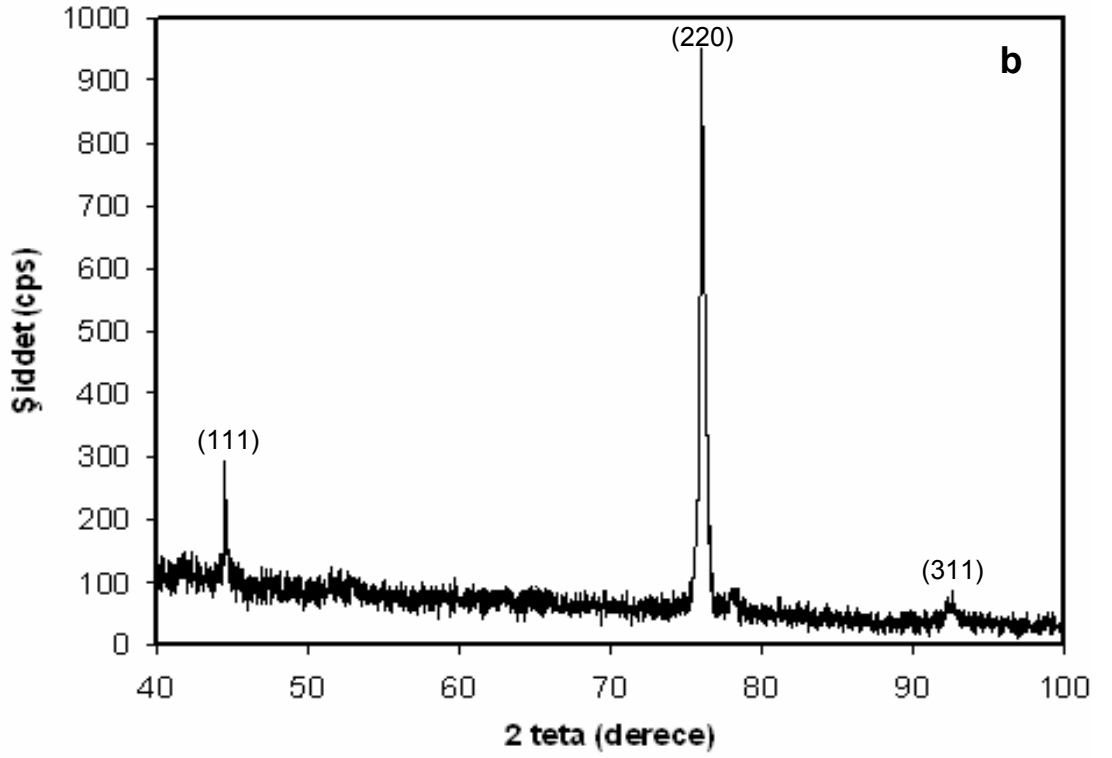
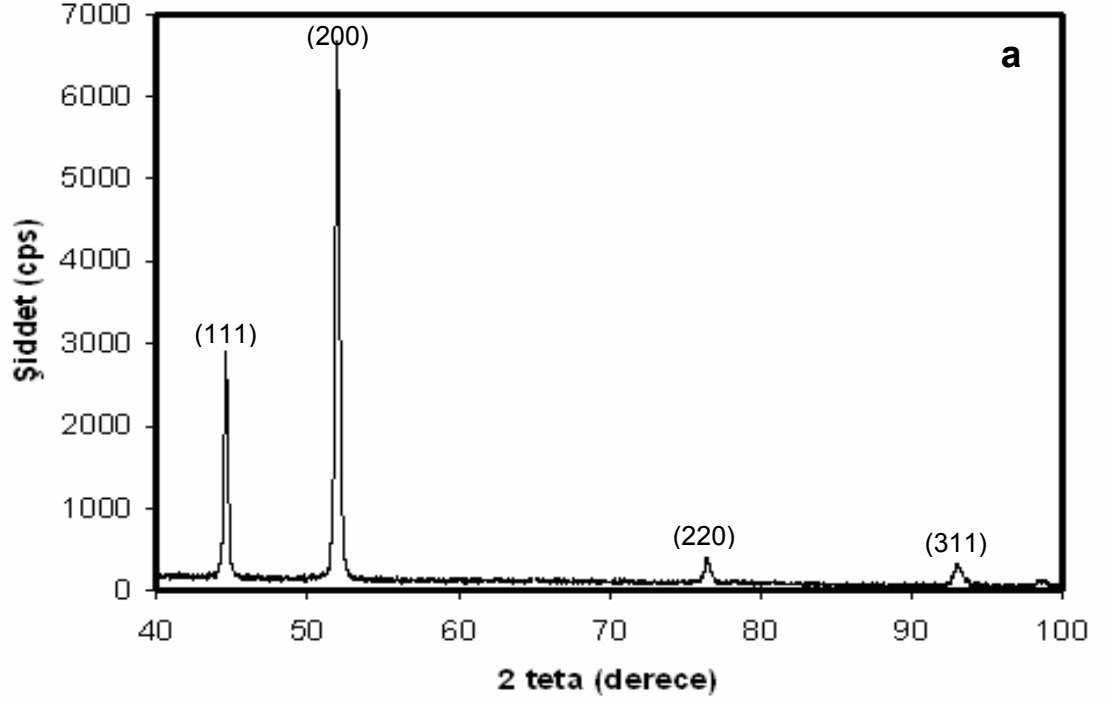
4.5 Yapısal Analiz

Co filmlerin kristal yapıları, pH'a bağlı olarak X-ışınları difraksiyon (XRD) tekniği ile analiz edildi. Örnek olarak, Şekil 4.11 (a) da yüksek (3.9) ve (b) düşük pH (1.9) değerlerinde üretilmiş Co filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, yüksek pH değerlerinde büyütülen film için fcc yapının üç karakteristik piki, (111), (200) ve (220), sırasıyla 44, 52 ve 75 derece civarında açık olarak ortaya çıkmaktadır. Bu, büyütülen filmin fcc yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Denge şartları altında, oda sıcaklığında saf Co hcp yapıyı oluşturmakla birlikte elektrodepozisyon tekniği ile oda sıcaklığında fcc yapıda kristalleştiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur (Armanyov 2000, Cavallotti ve ark. 2003). Elektrodepozit edilen saf Co filmlerin fcc yapıya sahip olması depozisyon sırasında ortaya çıkan hidrojenin metal (Co) iyonları ile birlikte depozisyonundan ve/veya ayrışmasından dolayı hcp örgüyü bozmasıyla açıklanabileceği ileri sürülmüştür (Nallet ve ark. 1996). Yüksek pH'da büyütülen film (Şekil 4.11 a) için piklerin şiddetlerine göre sırası (200), (111) ve (220) dir. İki en şiddetli pikin, [burada (200) ve (111)] integre şiddetlerinin (pikin altındaki toplam alan) oranı $I_{200}/I_{111} = 2.64$ dir. Bu değer tamamen rastgele yönelmiş fcc Co'nun aynı düzlemler için beklenen değerinden (0.40) çok daha büyüktür ki yüksek pH'da büyütülen Co filmlerin kuvvetli bir (100) yönelimine sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.11 (a) da XRD spektrumu verilen numune için (111), (200) ve (220) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla $d_{111} = (0.20309 \pm 0.00495)$ nm, $d_{200} = (0.17585 \pm 0.00361)$ nm,

$d_{220}=(0,12450\pm 0,00158)$ nm dir. Bu üç düzlemin açısai konumlarını ve Miller indislerini kullanarak numunenin örgü sabiti en küçük kareler yöntemiyle $(0,35249\pm 0,00677)$ nm olarak bulundu. Yapılan hesaplamalardan düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabiti değerlerinin literatürde (Cullity 1978) verilen değerlerle ortalama olarak %5 daha az bir hata ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca (111), (200) ve (220) düzlemlerinden gelen piklerin açısai konumlarından ve yarı genişliklerinden yararlanarak film içinde bu yönelimlere ait tane büyüklükleri (t) Scherrer bağıntısını (Cullity 1978) kullanarak hesaplandı ve ortalama tane büyüklüğü 31 nm olarak bulundu.

Düşük pH'da üretilen Co filmin XRD spektrumundan (şekil 4.11 b) görüldüğü gibi numune yine fcc yapının piklerini yansıtmaktadır. (111), (220), ve (311) pikleri beklenen açısai konumlarda ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte yüksek pH'da büyütülen filmde gözlenen kuvvetli (200) piki, düşük pH'da büyütülen filmlerde tamamen kaybolmaktadır. Burada iki en şiddetli pik 76° civarındaki (220) piki ve 44° civarındaki (111) pikidir. Bu iki pikin integrale şiddetlerinin oranının $I_{220}/I_{111} = 10,1$ olması düşük pH'da üretilen filmin yüksek pH'da üretilenden farklı olarak (220) yönelimine sahip olduğunu gösterir. Çünkü elde edilen oran, tamamen rastgele yönelmiş fcc Co'ın aynı düzlemler için beklenen değerinden (0.25) (Cullity 1978) çok büyüktür. Şekil 4.11 (b) deki spektrumda görülen (220), (111) ve (311) piklerine ait düzlemler arası uzaklıklar beklenen değerler ile %5 den daha az bir hata ile uyumludur (bakınız tablo 4.3). Bu piklerin açısai konumlarından ve Miller indislerinden yararlanarak, en küçük kareler yöntemiyle elde edilen örgü sabiti (0.35395 ± 0.0055299) nm dir. Bu değer de gerçek değer ile %5 oranında uyumludur. (220), (111) ve (311) düzlemleri için hesaplanan ortalama tane büyüklüğü 35 nm dir.

Şekil 4.12 de (a) yüksek pH (3.9) ve (b) düşük pH (1.9) da depozit edilmiş Co-Cu filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Yüksek pH'da fcc yapının (111), (200) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalar sırasıyla 44° , 52° ve 92° civarında görülmektedir. Şekilde 41° civarında görülen pik hcp yapının (10.0) yansımasıdır. Bu, yüksek pH'da üretilen filmin karışık (fcc+hcp) yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak şekildeki fcc ve hcp yapıya ait piklerin toplam alanları karşılaştırıldığında filmin ağırlıklı olarak fcc yapıya sahip olduğu



Şekil 4.11: Oda sıcaklığında, 5 µm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) pH=3.9 ve (b) pH=1.9 olan çözeltilerden üretilmiş Co filmlerin XRD spektrumları

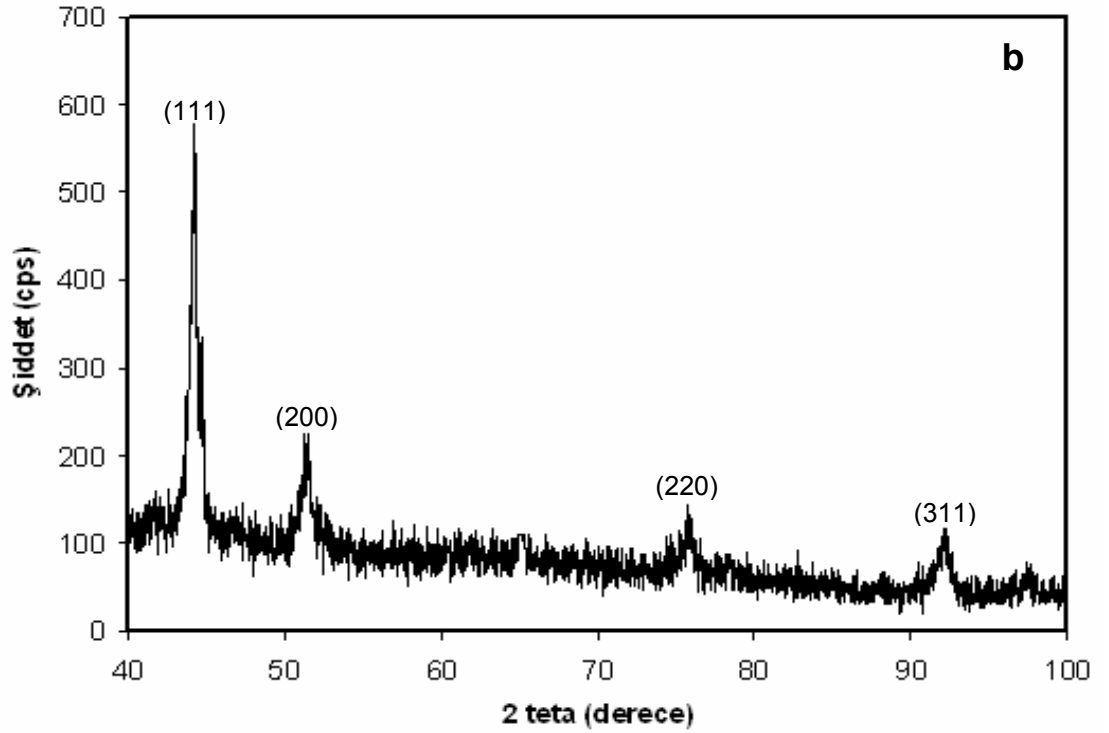
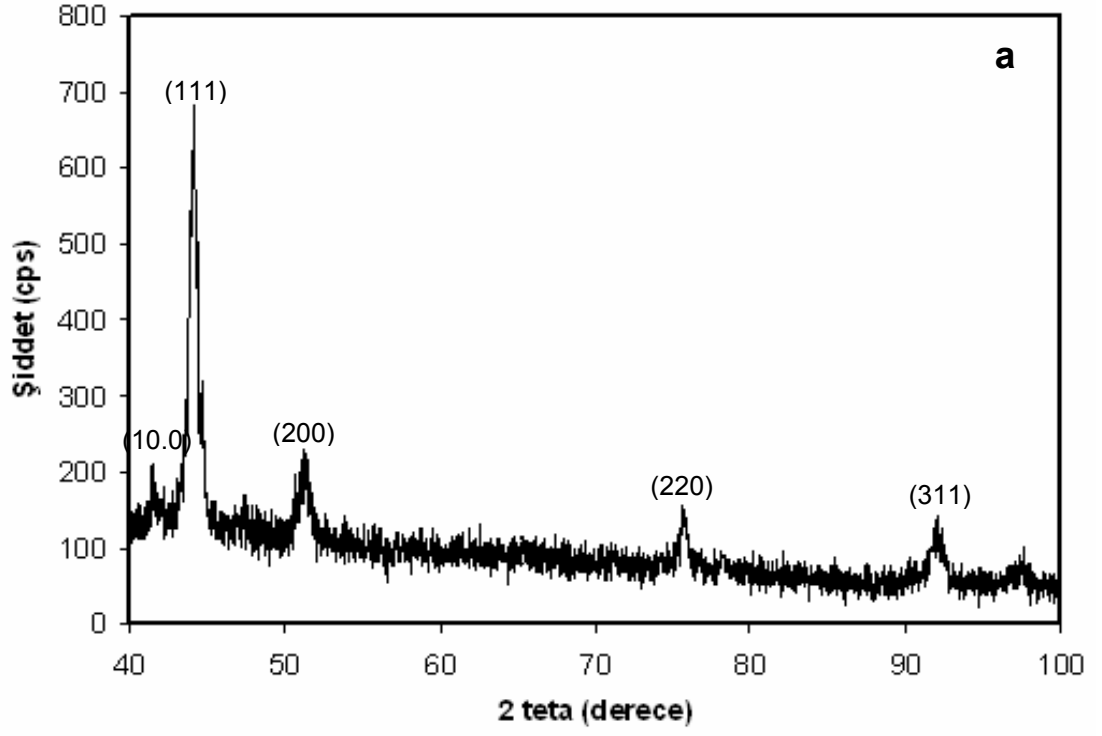
anlaşılmaktadır. Bu, Co-Cu filmlerin kristalleşmesinde Cu'ın daha baskın rol oynadığına işaret etmektedir. Zira Cu fcc yapıda kristalize olmaktadır. Diğer taraftan, Co-Cu filmler düşük pH da büyütüldüğü zaman sadece fcc yapıdan kaynaklanan (111), (200) ve (311) yansımalarına ait pikler görülmektedir (Şekil 4.12.b). Şekilden açıkça görülüyor ki hcp yapının hiçbir piki mevcut değildir. Filmin Cu içeriği yanında düşen çözelti pH'ının kristal yapıyı saf fcc yapıya dönüştürdüğü anlaşılmaktadır. Co-Cu alaşım filmlerinin fcc yapıda oluşması filmlerin Cu muhtevasına atfedilmiştir (Peter ve ark. 2001). Eğer bu tamamen doğru olsaydı, yüksek pH da büyütülen Co-Cu filmlerin de fcc yapıda olması gerekirdi. Oysa yüksek pH da büyütülen filmlerimizde karışık (fcc+hcp) yapı gözlenmektedir. Co-Cu alaşım filmlerimizde yüksek pH da karışık, düşük pH da sadece fcc yapının oluşması, bu filmlerin kristal yapı oluşumunda Cu içeriği yanında çözelti pH'ının da etkin olduğunu göstermektedir. Daha önce de işaret edildiği gibi hidrojen konsantrasyonu çözelti pH'ına bağlıdır. Hidrojenin depozisyon olayına eşlik etmesi, değişen pH ile birlikte kristal yapının değişebileceğini göz önünde tutmak gerekir. Bunun yanında şekil 4.12'de her iki spektrumda 44° ve 52° civarındaki şiddetli pikin yanlarında daha küçük piklerin varlığı Co ve Cu'ın ayrı faz halinde ortaya çıktığının bir göstergesi olabilir.

Yüksek pH'da (şekil 4.12.a) üretilen numune için fcc yapıya ait en şiddetli ilk iki pikin integre şiddetlerinin oranı, $I_{200}/I_{111} = 0,24$ olduğundan, tamamen rastgele yönelmiş Co için beklenen değerden (0.40) daha küçüktür. Bu nedenle yüksek pH'daki film için fcc fazının (111) tercihli yönelimine sahip olduğu söylenebilir. Spektrumda görülen fcc fazının (111), (200) ve (311) düzlemleri arasındaki uzaklıklar sırasıyla $d_{111} = (0,20519 \pm 0,00507)$ nm, $d_{200} = (0,17801 \pm 0,00371)$ nm, $d_{311} = (0,10716 \pm 0,00104)$ nm dir. Bu üç düzlemden gelen piklerin açısall konumları ve Miller indisleri kullanılarak numune için örgü sabiti $a = (0,35534 \pm 0,00654)$ nm olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi örgü sabiti fcc yapıdaki Co (0.35446 nm) ve Cu (0,36148 nm) in örgü sabitleri arasında bulunup Co örgü sabitine daha yakındır. Bu film bileşiminde daha fazla Co olduğunu ispatlamaktadır ki, ICP ile yapılan kimyasal analiz verileri de bu

sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca bahsedilen fcc fazının düzlemler için ortalama tane büyüklüğü 15 nm dir.

Düşük pH'da sadece fcc yapıya sahip filmin XRD spektrumunda (şekil 4.12.b) en şiddetli iki pik için integre şiddetler oranlanırsa $I_{200}/I_{111}=0,27$ değeri elde edilir. Sonucun beklenen değerden (0,40) küçük olması filmlerin tıpkı yüksek pH'da üretilen filmler gibi (111) yönelimine sahip olduğunu gösterir. Buradan farklı pH'larda üretilmiş Co-Cu filmlerinin yöneliminin pH'la değişmediği sonucu çıkarılabilir. fcc'nin (111), (200) ve (311) düzlemleri arasındaki uzaklıklar, sırasıyla $d_{111}=(0,20501\pm0,00506)$ nm, $d_{200}=(0,17802\pm0,00371)$ nm, $d_{311}=(0,10697\pm0,00103)$ nm olarak hesaplanmıştır. Bu üç düzlemden yola çıkarak bulunan örgü sabiti $a=(0,35463\pm0,00653)$ nm dir. Ayrıca en şiddetli üç düzlem arasında ortalama tane büyüklüğü 17 nm dir.

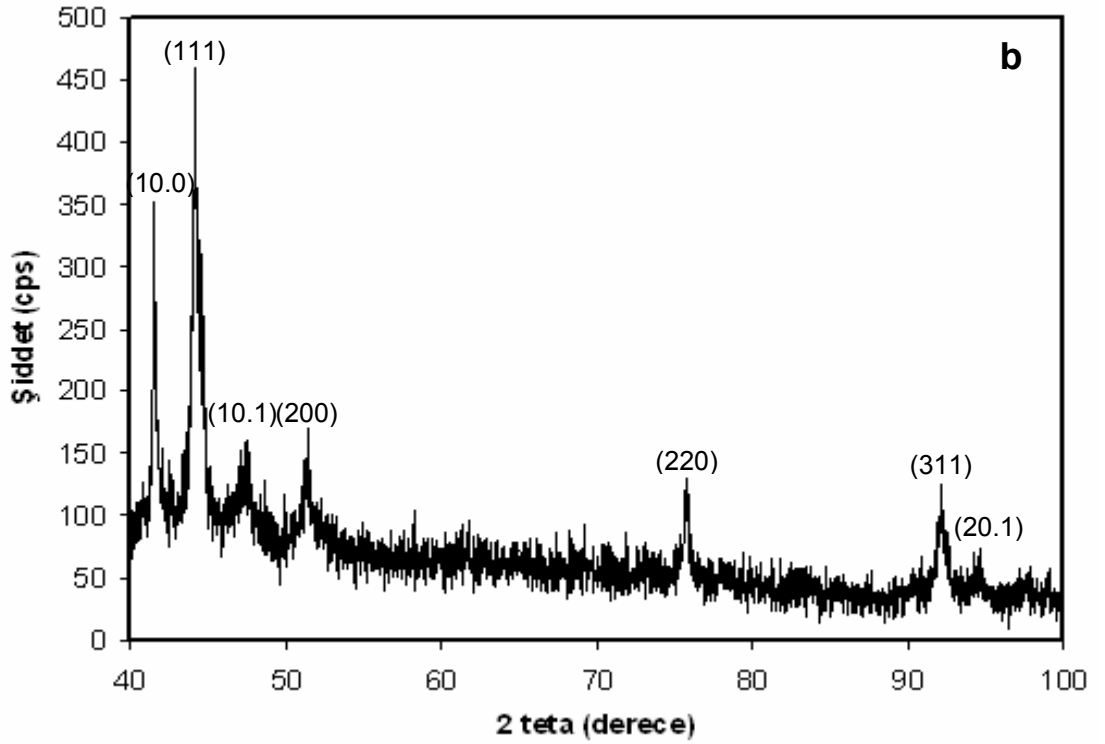
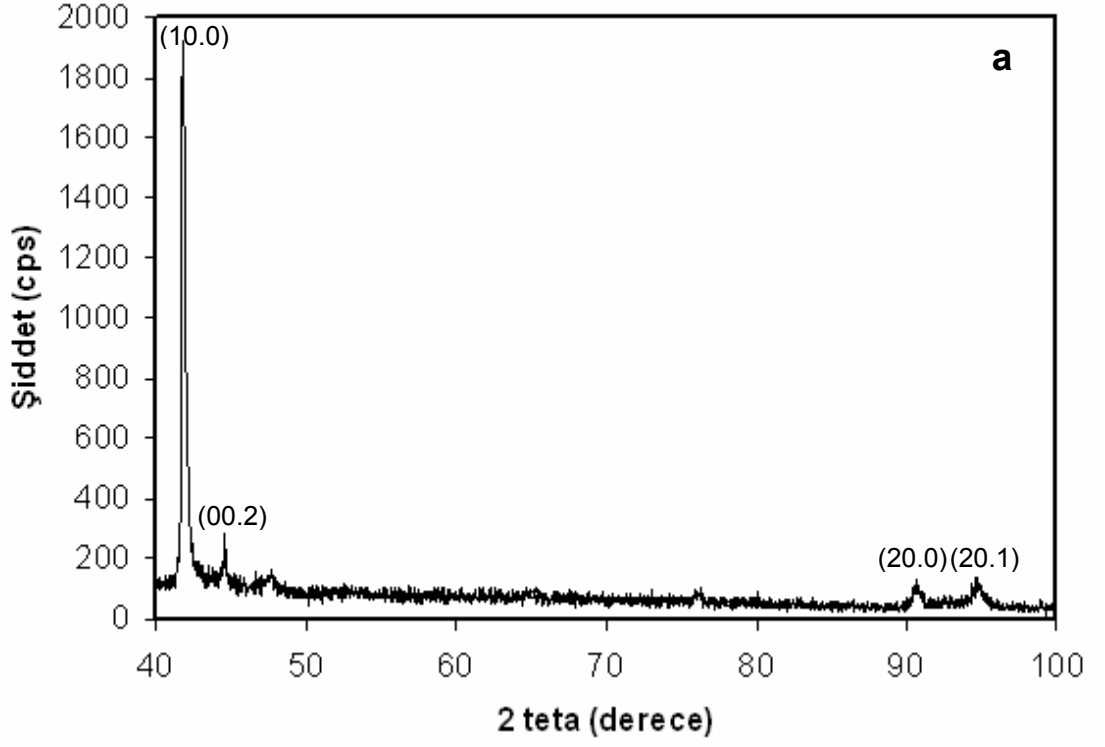
Filmlerin yapısal özelliklerini Cu konsantrasyonuna bağlı olarak incelemek için saf Co (Şekil 4.11 a) ve 0.01, 0.02 ve 0.04 mol (Şekil 4.12 a) Cu içeren çözeltilerden üretilmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları alındı. Şekil 4.13'de 0.01 (a) ve 0.02 (b) mol Cu içeren çözeltilerden üretilmiş filmlerin spektrumları verilmiştir. Şekil 4.13.a'daki spektrum incelendiğinde 0.01 mol Cu içeren elektrolitten hazırlanan bir filmin kristal yapısının hcp olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü Co'nun hcp yapısından kaynaklanan en şiddetli üç piki 42° , 44° ve 94° yakınlarındaki açılarda görülmekte olup bunlar sırasıyla, hcp yapının (10.0), (00.2) ve (20.1) düzlemlerinden gelen yansımalarıdır. Ayrıca hcp yapının varlığını doğrulayan diğer yansımalarda şekil üzerinde işaretlenmiştir. En şiddetli iki pikin integre şiddetlerinin oranı $I_{10.0}/I_{00.2}=15.4$ olduğundan filmin tercihli yönü (10.0)'dir. hcp yapı için düzlemler arası uzaklıklar $d_{10.0}=(0,21573\pm0,00564)$ nm, $d_{00.2}=(0,20309\pm0,00495)$ nm ve $d_{20.1}=(0,10470\pm0,00096)$ nm olup örgü sabitleri $a=(0,24911\pm0,00552)$ nm ve $c=(0,40618\pm0,00124)$ nm dir. Bulunan değerler literatürdekiler ile uyum içindedir (Cullity 1978). (10.0), (0.02) ve (20.1) düzlemleri için tane büyüklükleri sırasıyla 29 nm, 48 nm, 16 nm olarak hesaplandı.



Şekil 4.12: Oda sıcaklığında, 5 μm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) pH=3.9 ve (b) pH=1.9 olan 0.04 mol Cu içeren çözeltilerden üretilmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları

Şekil 4.13.b deki 0.02 mol Cu içeren çözeltiden hazırlanan filmin XRD spektrumu incelendiğinde hem fcc hem de hcp yapının birlikte olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü, 44° civarındaki en şiddetli pik fcc Co-Cu alaşımına ait (111) piki ve 41° civarındaki en şiddetli ikinci pik hcp yapıya ait (10.0) pikidir. Ancak fcc ve hcp ye ait piklerin integre şiddetlerinin toplamı oranlanırsa $I_{fcc}/I_{hcp}=1.56$ sonucu elde edilir. Buradan fcc yapının daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. Filmde fcc yapının (111), (200) ve (220) düzlemleri arasındaki uzaklıklar $d_{111}=(0,20500\pm 0,00505)$ nm, $d_{200}=(0,17756\pm 0,00369)$ nm ve $d_{220}=(0,12548\pm 0,00161)$ nm ve örgü sabiti $a=(0,35402\pm 0,00670)$ nm olarak hesaplandı. Kolay şekilde karşılaştırmak açısından yapısal analiz ile ilgili bütün verilen tablo 4.3'de özetlenmiştir. Tablo hazırlanırken XRD spektrumlarının sadece en şiddetli üç piki değerlendirilmiştir. Bunlar da kristal yapı tayini için genellikle yeterli olmuştur.

Çözeltideki Cu konsantrasyonunun, Co-Cu filmlerin kristal yapısını etkilediği görülmektedir. Saf Co fcc yapıda olmasına rağmen 0.01 mol Cu içeren çözeltiden büyütülmüş Co-Cu filmler tamamen hcp yapıya sahip iken oysa 0.02 ve 0.04 mol Cu içeren çözeltiden büyütülmüş filmlerde ise karışık (fcc+hcp) faza sahiptir.



Şekil 4.13: Oda sıcaklığında, 5 μm kalınlığında, -1.6 V depozisyon potansiyelinde, (a) 0.01 mol ve (b) 0.02 mol CuSO_4 konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları

Tablo 4.3: Aynı kalınlıkta (5 μm) ve depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) üretilmiş Co ve Co-Cu filmlerin çözelti pH ı ve Cu konsantrasyonuna göre yapılmış XRD sonuçları (Co ın örgü sabitleri: fcc için $a=0,3544$ nm, hcp için $a=0,2507$ nm, $c=0,4070$ nm)*

		N20	N21	N22	N30	N40	N3	N9	N12
pH		3.9	2.4	1.9	3.9	3.9	3.9	2.2	1.9
Cu Konsant. (M)		0	0	0	0.01	0.02	0.04	0.04	0.04
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	hcp	fcc hcp	fcc hcp	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0,3525	0,3547	0,3540	0,2491	0,3450	0,3553	0,3554	0,3546
	c	-	-	-	0,4062	-	-	-	-
1.pik	2θ (der)	51,960	75,960	76,061	41,840	44,141	44,100	44,260	44,140
	d (nm)	0,1758	0,1252	0,1250	0,2157	0,2055	0,2052	0,2045	0,2050
	hkl	(200)	(220)	(220)	(10.0)	(111)	(111)	(111)	(111)
	t (nm)	32,75	26,75	28,59	29,24	18,02	15,82	15,40	15,79
	Şiddet	100	100	100	100	100	100	100	100
2.pik	2θ (der)	44,580	44,602	44,561	44,580	41,480	51,280	51,520	51,270
	d (nm)	2,0309	2,0299	2,0317	2,0309	2,1752	1,7801	1,7724	1,7802
	hkl	(111)	(111)	(111)	(00.2)	(10.0)	(200)	(200)	(200)
	t (nm)	34,09	36,71	37,35	47,99	33,33	14,94	14,28	16,48
	Şiddet	40,9	13,8	18,6	9,3	92,9	21,6	18,6	26,2
3.pik	2θ (der)	76,441	92,460	92,616	94,739	51,420	91,920	92,220	92,120
	d (nm)	1,2450	1,0667	1,0653	1,0470	1,7756	1,0716	1,0689	1,0697
	hkl	(220)	(311)	(311)	(20.1)	(200)	(311)	(311)	(311)
	t (nm)	25,94	19,41	19,37	16,30	18,38	15,47	18,14	18,90
	Şiddet	4,7	3,6	3,9	3,7	29,5	15,6	15,5	17,3

* Tabloda verilen 2θ difraksiyon açısını, d düzlemler arası uzaklığı, (hkl) miller indislerini, a fcc ya da hcp yapıdaki örgü sabitini, c hcp yapıya ait örgü sabitini, belirtir

4.5 Manyetorezistans Ölçümler

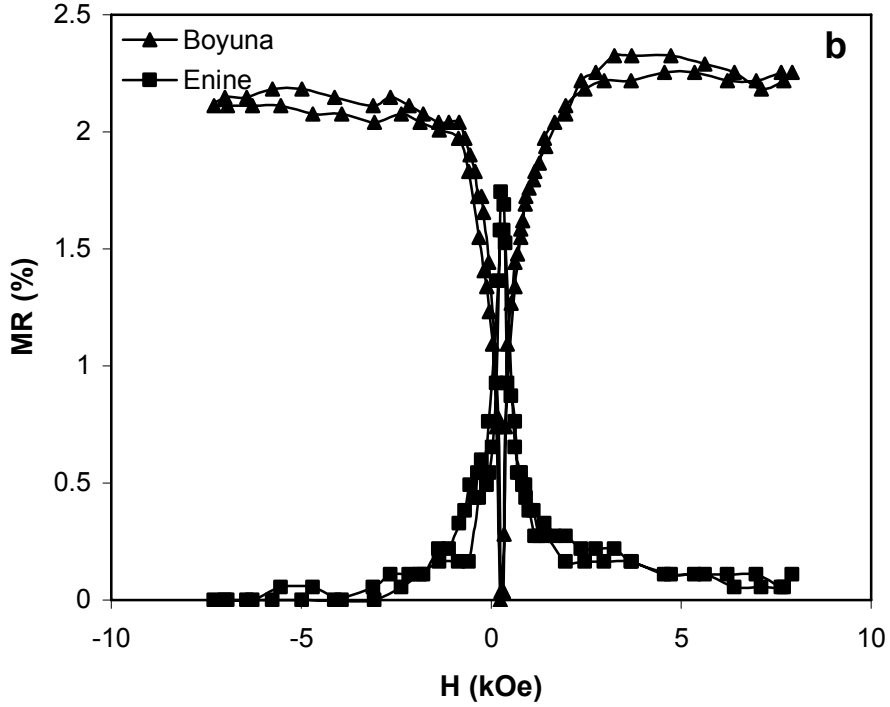
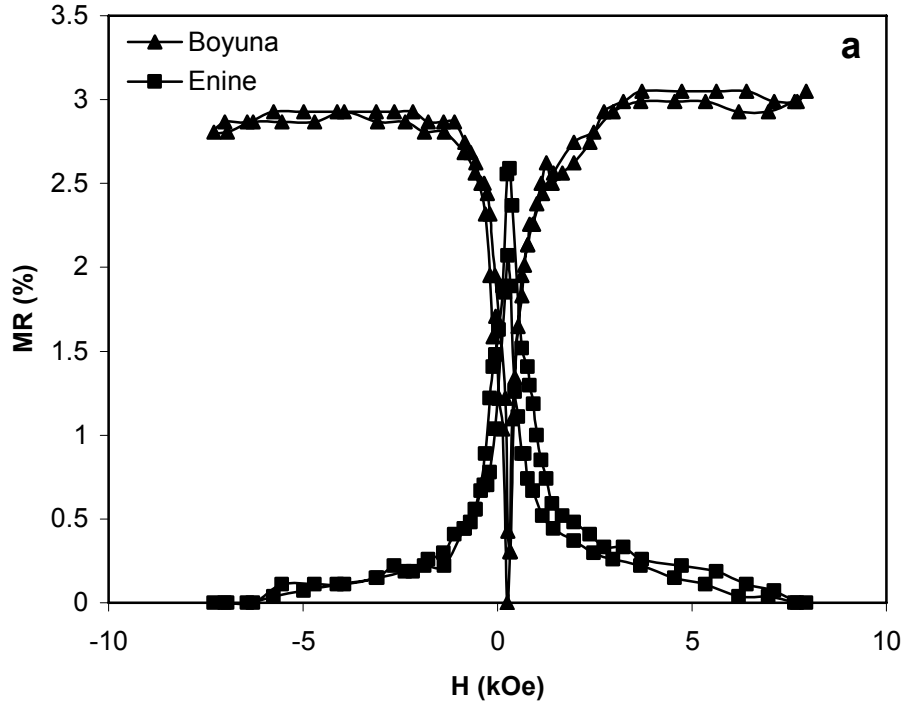
Co ve Co-Cu filmlerin MR özellikleri depozisyon potansiyeli, kalınlık, pH ve Cu konsantrasyonuna göre incelenmiştir. MR grafiklerinden görüldüğü gibi Co ve Co-Cu filmlerde BMR artan manyetik alanla artmakta EMR ise artan manyetik alanla azalmaktadır yani filmler anisotropik manyetorezistans (AMR) davranış göstermektedirler. Gözlenen AMR 3 kOe civarında doyuma ulaşmaktadır. Grafiklerde BMR ve EMR için ikişer pik görülmesi ferromanyetik malzemelerin histerisis özelliğinden kaynaklanır. Yani bu pikler manyetizasyonun sıfır olduğu koersitive alanlara karşılık gelmektedir.

a) Depozisyon Potansiyeli

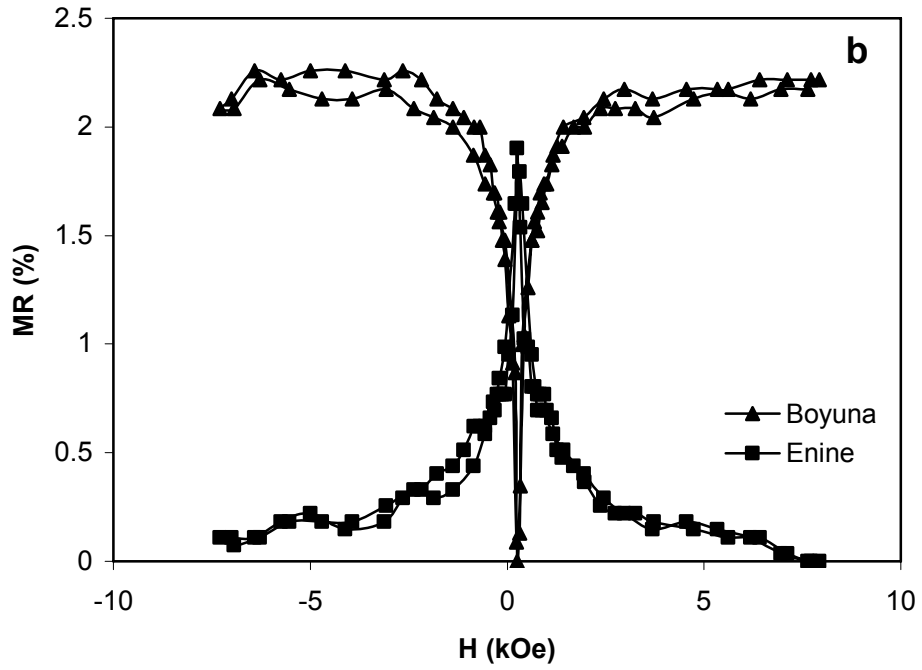
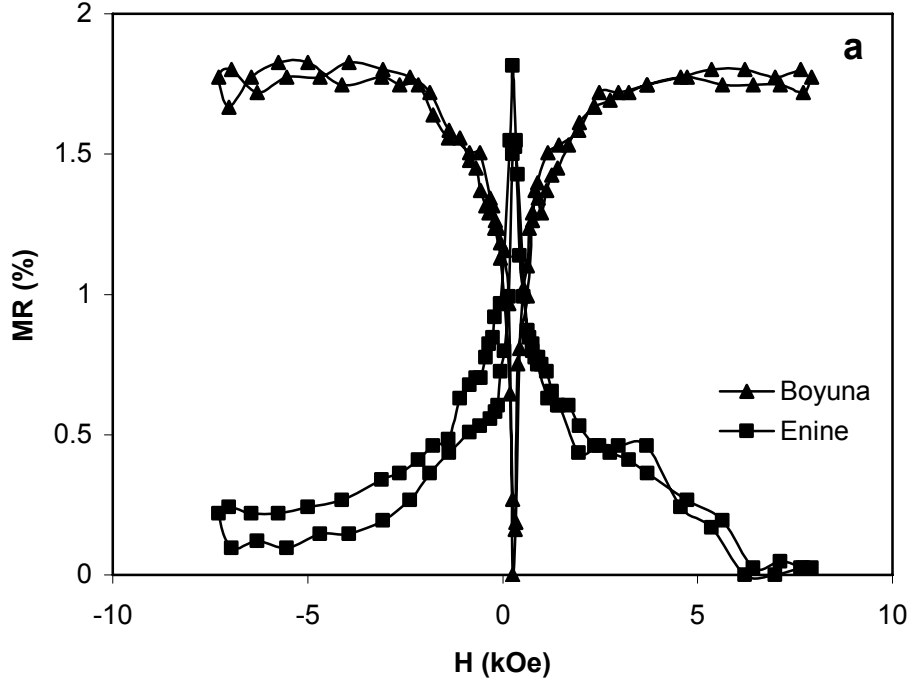
Şekil 4.14.a ve 4.14.b'de sırasıyla -1.4 V, -1.7 V depozisyon potansiyellerinde, pH değeri 3.9 olan C çözeltisinden büyütülmüş, 5 μm kalınlığa sahip Co-Cu filmlerin MR eğrileri verildi. -1.4 V -1.8 V arasındaki katot potansiyellerinde üretilmiş filmlerin BMR ve EMR değerlerinin depozisyon potansiyeli ile çok etkilenmediği görüldü. Benzer sonuçlar Co filmlerde de gözlemlendi.

b) Kalınlık

-1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1.9 olan C çözeltisinden üretilmiş, 3 μm ile 6 μm arasında kalınlığa sahip Co-Cu alaşım filmlerinin BMR ve EMR değerlerinde büyük farklar gözlenmedi. Şekil 4.15.a'da ve 4.15.b'de 3 μm ve 5 μm kalınlıklarındaki Co-Cu filmlerinin MR grafikleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi bu iki filmde BMR ve EMR hemen hemen aynı değere sahiptir.



Şekil 4.14: a -1.4 V ve b -1.7 V depozisyon potansiyelinde, 3.9 pH değerindeki C çözeltisinden üretilmiş, 5 μm kalınlıklı Co-Cu filmlerin MR eğrileri



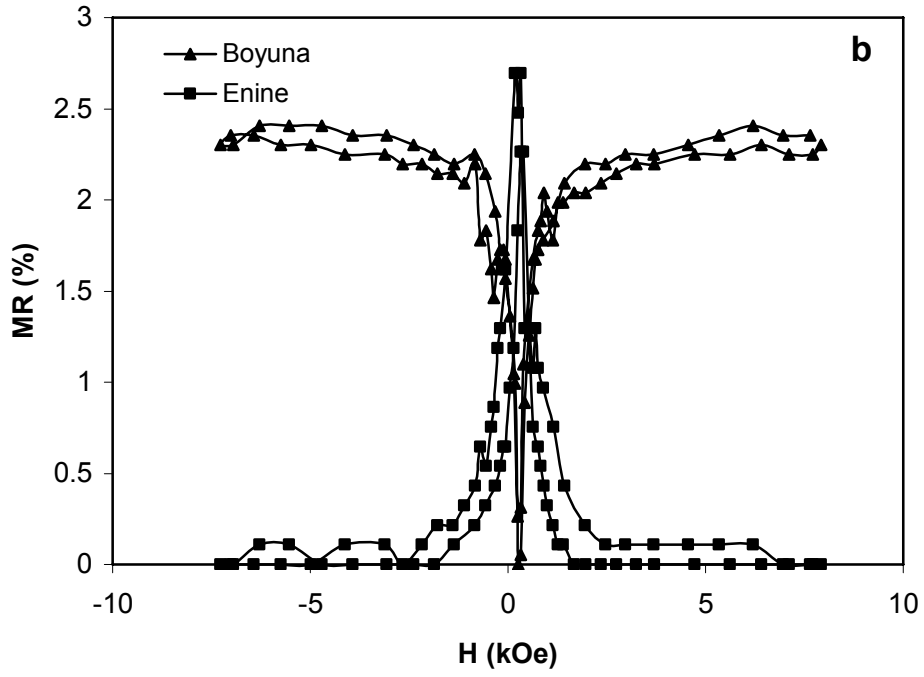
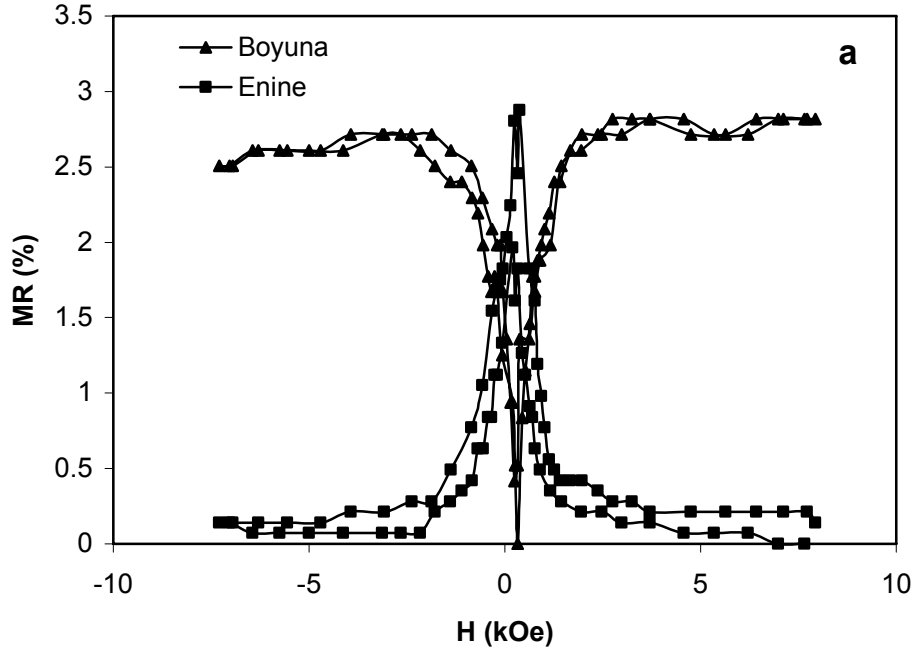
Şekil 4.15: a 3 μm ve b 5 μm kalınlığa sahip -1.6 V katot potansiyelinde, pH değeri 1.9 olan C çözeltisinden üretilmiş Co-Cu filmleri için MR eğrileri

c) pH

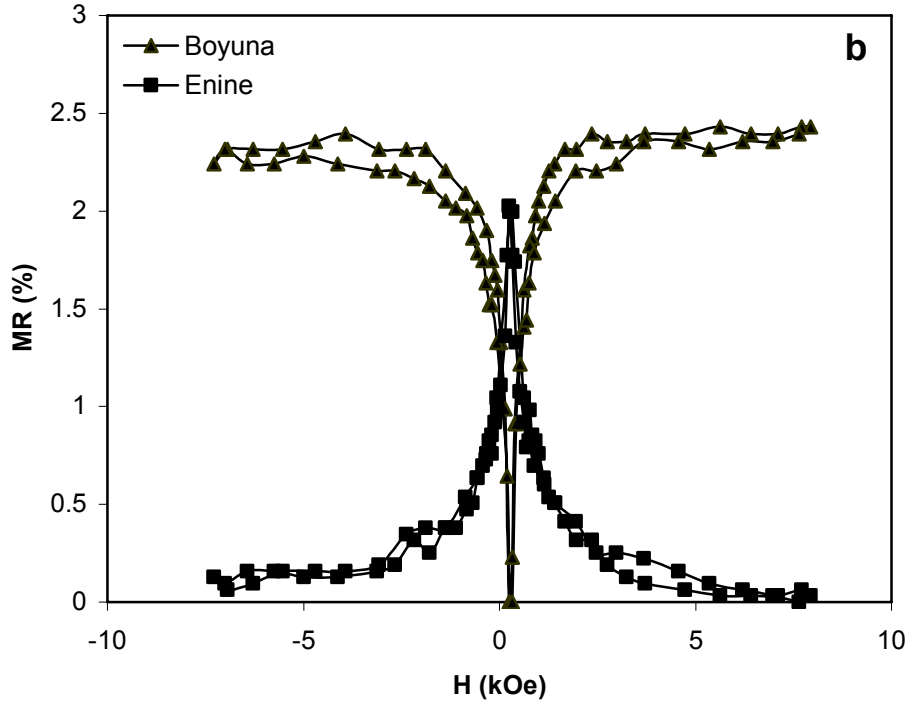
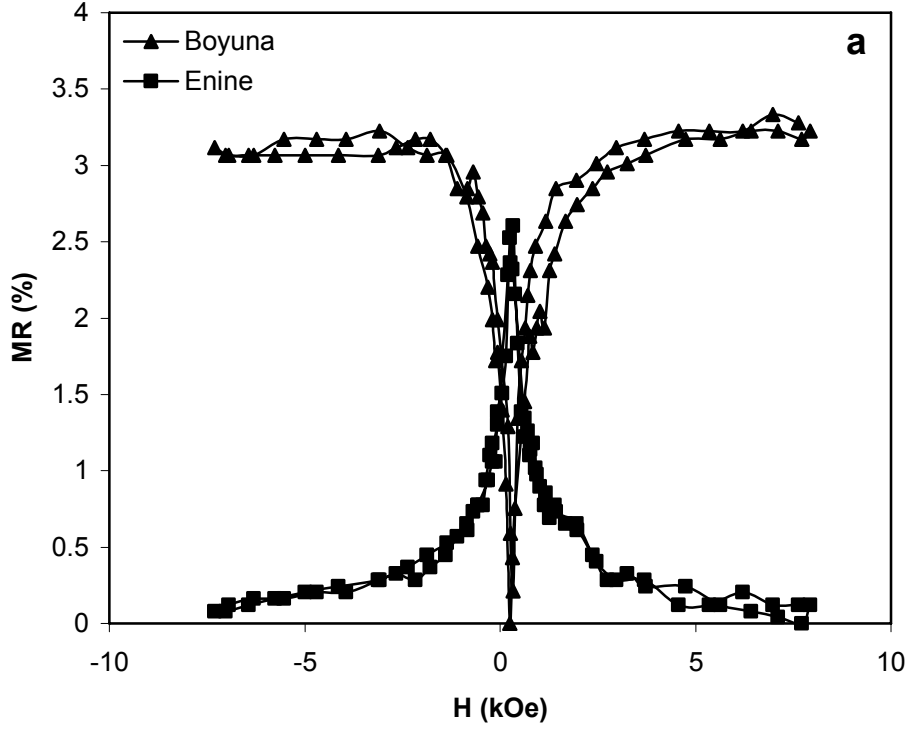
Şekil 4.16'de kalınlığı 5 µm olan, -1.6 V katot potansiyelde, çözelti A'dan üretilmiş Co filmlerin yüksek pH (3.9) ve düşük pH (1.9)'da elde edilen MR eğrileri verilmektedir. Eğrilerden yola çıkarak Co filmlerin farklı pH'lardaki BMR ve EMR değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulundu. Şekil 4.17'de ise Co filmleri ile aynı şartlarda, çözelti C'den büyütülmüş Co-Cu filmlerin MR eğrileri verildi. Buna göre filmlerin yüksek pH (3.9)'da düşük pH (1.9)'da olduğundan daha büyük BMR ve EMR değerlerine sahip olduğu görüldü.

d) Konsantrasyon

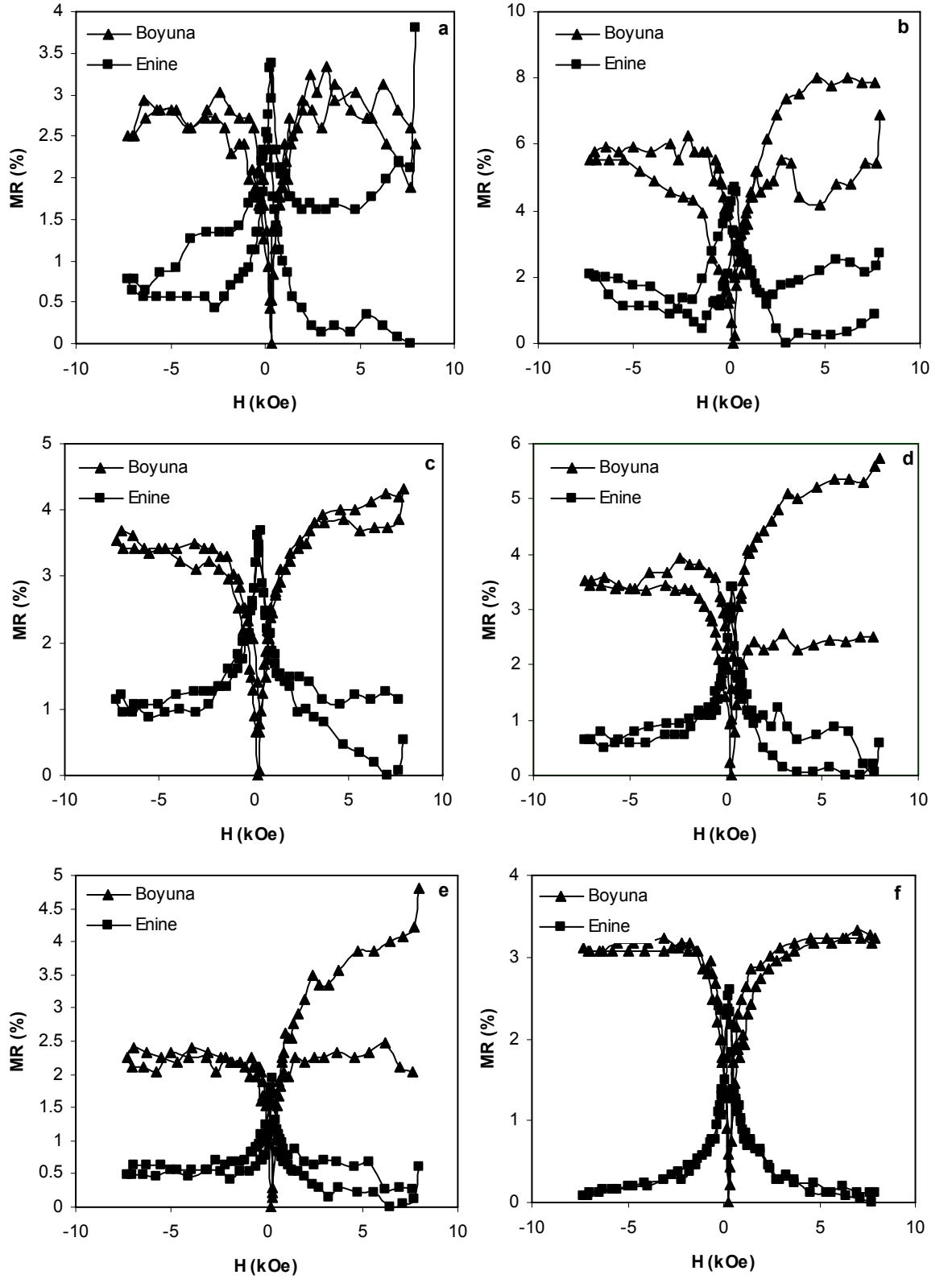
Co çözeltisindeki Cu konsantrasyonunun artırılarak film içindeki Cu bileşiminin kontrol edildiği, yüksek pH değerine sahip çözeltilerden, -1.6V depozisyon potansiyelinde, 5 µm kalınlığında büyütülen filmlerin MR grafikleri Şekil 4.14'de verildi. Şekillerden de görüldüğü gibi çözeltinin hiç Cu içermediği ya da 0.005M Cu içerdiği durumda MR eğrileri oldukça dalgalıdır. Çözelti içindeki Cu konsantrasyonu arttıkça MR grafiklerinde daha düzgün eğriler elde edildi. Cu bileşimi kontrol edilerek büyütülen filmler arasında 0.04M Cu içeren çözeltilerden üretilmiş filmin MR eğrisi diğerlerine göre oldukça düzgün olduğu görülmektedir. Co çözeltisindeki Cu molaritesi 0.04M'dan daha yüksek değerlere artırılarak MR değişimi incelenebilir.



Şekil 4.16: Aynı katot potansiyelinde(-1.6 V) ve aynı kalınlıkta(5 μm), a pH=3.9, b pH=1.9 değerlerine sahip A çözeltisinden üretilmiş Co filmlerin MR eğrileri



Şekil 4.17: Aynı kalınlıkta ($5 \mu\text{m}$) ve aynı depozisyon potansiyelinde (-1.6 V) a $\text{pH}=3.9$, b $\text{pH}=1.9$ olan C çözeltiliden büyütülmüş Co-Cu filmlerin MR eğrileri



Şekil 4.18: a; 0, b; 0.005, c; 0.01, d; 0.02, e; 0.03, f; 0.04 mol Cu içeren, pH değeri 3.9 olan çözeltilerden, -1.6 V katot potansiyelinde üretilmiş, 5 μm kalınlığa sahip filmlerin MR eğrileri

5. TARTIŞMA

Elektrodepozisyon diğer tekniklere kıyasla mikro yapılı malzemeleri üretmek için kullanılan en pratik ve ekonomik yöntemdir. Bölümümüzde bu yapıları üretmek için kullanılan deneysel düzenek TÜBİTAK yardımıyla kurulmuştur. Co ve Co-Cu filmleri elektrodepozisyon yöntemiyle, kendi iyonlarını içeren çözeltilerden, Ti alttabaka üzerine, farklı depozisyon parametreleri göz önünde tutularak büyütüldü

Öncelikle filmlerin depozisyon potansiyellerini belirlemek amacıyla Co ve Co-Cu çözeltilerinin karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelendi. Buradan yola çıkarak Co'ın depozisyon potansiyeli -1.6 V olarak belirlendi. Seçilen bu potansiyelde Co'dan daha soy olan Cu da depozit olur. Böylece Co ve Cu iyonlarını içeren çözeltiden alaşım filmleri büyütülebilir. Filmlerin büyüme mekanizmaları akım zaman geçişleri kaydedilerek incelendi. Aynı çözelti pH'ı ve katot potansiyelinde, farklı kalınlıkta üretilen filmlerin sabit akımda büyümesi depozisyonun karalı olduğunu gösterir. Hem Co hem de Co-Cu filmlerin akım zaman geçişlerinden elde edilen sonuca göre akım, katot potansiyelinin artmasıyla artmaktadır ancak pH ile önemli değişiklik gözlenmez. Bunun yanında Co ve Co-Cu filmlerin büyüme modları arasındaki fark Cu konsantrasyonuna göre incelenmiş filmlerin akım zaman geçişlerinde göze çarpar. Co filmlerin büyümesi esnasında başlangıçta gözlenen keskin pikler, Co-Cu filmleri için çözeltideki Cu miktarı arttıkça giderek kaybolmaktadır.

Filmler alttabakadan söküldükten sonra tartıldılar ve tartılan kütleler nominal kütleler ile karşılaştırıldı. Buradan yola çıkarak akım verimliliğinin %80 olduğu bulundu. Hazırlanan filmlerde bütün yükün kütleyle dönüşmediği anlaşılmaktadır. Akım verimliliğinin düşük olması hidrojenin depozisyona eşlik etmesinden kaynaklanabilir. Filmlerin kimyasal analizleri ICP-AES tekniği ile yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre depozisyon potansiyeli, kalınlık, çözelti pH'ı gibi parametreler filmlerdeki Co ve Cu oranını çok etkilememektedir. Farklı depozisyon koşullarında üretilmiş filmlerde Co %90, Cu %10 civarındadır. Ancak çözeltideki Cu konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan filmlerde Cu konsantrasyonu ile birlikte filmdeki Cu oranı da artmaktadır.

Filmlerin yapısal analizleri pH ve Cu konsantrasyonuna bağılı olarak X-ışını difraksiyon (XRD) tekniğı ile incelendi. Yüksek pH değerlerinde üretilmiş Co filmlerin XRD spektrumlarında filmin fcc yapının üç karakteristik piki olan (111), (200) ve (220) pikleri görölmektedir. Oda sıcaklığında, denge şartlarında Co hcp yapı gösterirken elektrodepozit edilmiş filmlerde fcc yapı göstermesi Co'ın hidrojen ile birlikte depozisyonundan ya da ayrışmasından kaynaklanabilir. Spektrumda görölen piklerin şiddetleri oranlandığında yüksek pH'da büyütölen Co filmin, kuvvetli bir (100) yönelimine sahip olduğu göröldü. Düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabiti hesaplandı. Elde edilen değerler literatürdeki değerler ile uyumludur. Düşük pH'da üretilen Co filmin XRD spektrumunda (220), (111) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalar görölmektedir. Bu yansımalarından yola çıkarak filmin fcc yapıda olduğuna karar verildi. Spektrumundaki integre şiddetler oranlanarak filmin tercihli yönelimi (220) olarak bulundu. Düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabiti hesaplanarak literatürdeki değerler ile uyumlu sonuçlar bulundu.

Yüksek ve düşük pH'da Co-Cu filmlerin XRD spektrumları elde edildi. Yüksek pH'da üretilen film için en şiddetli pikler fcc yapının (111), (200) ve (311) düzlemlerinden kaynaklanan piklerdir. Bunun yanında hcp yapıdan kaynaklanan (10.0) piki de gözlenmiştir. Dolayısıyla yüksek pH'da üretilen film karışık (hcp+fcc) yapı göstermektedir. Ancak şekildeki fcc ve hcp yapıya ait piklerin toplam alanları karşılaştırıldığında filmin ağırlıklı olarak fcc yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu, Co-Cu filmlerin kristalleşmesinde fcc yapıya sahip Cu'ın daha baskın rol oynadığına işaret etmektedir. Düşük pH'da üretilen filmde ise yalnızca fcc yapının (111), (200) ve (311) pikleri görölmektedir. Filmin Cu içeriğı yanında düşen çözelti pH'ının kristal yapıyı saf fcc yapıya dönüştürdüğü anlaşılmaktadır. Yüksek ve düşük pH'daki film için fcc fazının (111) tercihli yönelimine sahip olduğu söylenebilir. Co-Cu filmler için bulunan örgü sabitleri Co ile Cu'ın örgü sabitleri arasında, Co'ın örgü sabitine daha yakındır. Bunun sebebi ICP sonuçları ile de uyumlu olacak şekilde film içindeki Co miktarının daha fazla olmasıdır.

Filmlerin yapısal özelliklerini Cu konsantrasyonuna bağılı olarak incelemek için saf Co ve 0.01, 0.02 ve 0.04 mol Cu içeren çözeltilerden

üretmiş Co-Cu filmlerin XRD spektrumları alındı. 0.01 M Cu içeren çözeltiden hazırlanan filmin kristal yapısı hcp'dir. Çünkü spektrumda Co'nun hcp yapısından kaynaklanan en şiddetli üç piki olan (10.0), (00.2) ve (20.1) düzlemlerinden gelen yansımalar görülmektedir. Pik şiddetleri birbirine oranlandığında filmin (10.0) yönelimine sahip olduğu görüldü. Piklerden yola çıkarak bulunan düzlemler arası uzaklıklar ve örgü sabitleri literatürdeki değerler ile uyum içindedir. 0.02 M Cu içeren çözeltiden büyütülmüş filmin XRD spektrumuna göre film, karışık yapı göstermektedir. Çünkü en şiddetli pik fcc Co-Cu alaşımına ait (111) piki ve en şiddetli ikinci pik hcp yapıya ait (10.0) pikidir. Ancak fcc ve hcp ye ait piklerin integre şiddetlerinin toplamı oranlandığında fcc yapının daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. fcc yapıya ait örgü sabiti gerçek değere yakın bulundu. Çözeltideki Cu konsantrasyonun, Co-Cu filmlerin kristal yapısını etkilemektedir. Saf Co fcc yapıda, 0.01 mol Cu içeren çözeltiden büyütülmüş Co-Cu filmler tamamen hcp yapıdadır. 0.02 ve 0.04 mol Cu içeren çözeltiden büyütülmüş filmlerde ise karışık (fcc+hcp) yapı gözlenmiştir.

Filmlerin magnetorezistans (MR) ölçümleri oda sıcaklığında, $\pm 10\text{kOe}$ arasında uygulanan manyetik alanlarda, Van der Pauw metoduyla yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan tüm filmler AMR özelliği göstermektedir. Filmlerin MR özellikleri depozisyon potansiyeli, kalınlık, pH ve Cu konsantrasyonu değişkenlerine bağlı olarak incelendi. Bu parametrelerden depozisyon potansiyeli ve kalınlığın hem Co hem de Co-Cu filmlerin MR değerlerini fazla etkilemediği görüldü. Co filmlerin değerleri pH ile çok değişmezken Co-Cu filmlerde yüksek pH'da düşük pH'da olduğundan daha büyük MR değerleri elde edildi. Cu konsantrasyonuna göre incelenen filmlerin MR eğrileri değerlendirildiğinde çözeltideki dolayısıyla filmdeki Cu konsantrasyonu arttıkça eğrilerdeki saçılmaların azaldığı tespit edildi.

KAYNAKLAR

ALPER, M. 1995. Electrodeposited Magnetic Supperlattices. Ph. D. Thesis (unpublished), University of Bristol, p.1-62

ALPER, M. 2002. Electrodeposition of Multilayered Nanostructures. In:D. Shi, B. Aktaş, L. Pust, F. Mikailov (Editors), Nanostructured Magnetic Materials and their Applications, Lecture notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p.111-128

ALPER, M. 2003. Manyetik Süperörgülerin Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmesi. TÜBİTAK Raporu, No:TBAG-1771 (yayınlanmamış), Bursa.10-53 s.

ARMANYOV S. 2000. Electrochemica Acta, 45, p.3323

ATKINS, P.W. 1994. Physical Chemistry. Oxford Universty, Oxford, p.

BAIBICH, M.N., J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZE, A. FRIEDERICH, J. CHAZELAS. 1988. Phys. Rev. Lett., 61, p.2472.

BARD, A.J. AND L.R. FAULKNER. 1980. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York.

BERKOWITZ, A.E., J.R. MITCHELL, M.J. CAREY, A.P. YOUNG, S. ZHANG, F.E. SPADA, F.T. PARKER, A.HUTTEN, G.THOMAS. 1992, Phys. Rev.Lett. 68, p. 3745

BINASCH, G., P. GRUNBERG, F. SAURENBACH, W.ZINN, 1989, Phys. Rev. B. 39, p. 4828

BIRD, K.D. VE M. SCHLESINGER. 1995.J. Electrochem. Soc., 142, p.L65.

BRENNER, A. 1963. Electrodeposition of Alloys, Vol. 1, Academic Press, New York. p.23-174

BROWN, T.H., H. EUGENE, L.M. BRUCE, E.BURSTEN. 1997. Chemistry: The Central Science, New Jersey : Prentice Hall

CAVALLOTTI, P.L., A. VICEZNO, M. BESTETTI, S.FRANZ. 2003. Surface Caotings&Technology, 169-170, p. 76

CHASSAING, E., A. MORRONE, J. E. SCHMIDT. 1997. J. Electrochem. Soc., 146, p.1794

- CULLITY, B.D. 1978. Elements of X-Ray Diffraction (2. ed.), Addison-Wesley, London.
- ERDOĞAN, M. 2002, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara. s.204-258
- FEDASYUK, V.M., O.I. KASYUTICH, D. RAVIDER, H.J. BLYTHE 1996. J. Magn. Mater., 156, p.345.
- GREEF, R., R. PEAT, L.M. PETER, D. PLETCHER, J. ROBINSON. 1990. Instrumental Methods and Electrochemistry. Ellis Horwood, London. p.15-387.
- HIBBERT, D.B. 1993. Introduction to Electrochemistry. The Macmillan Press Ltd., London. p.161
- JYOKO, Y., S. KASHIWABARA, Y. HAYASHI. 1997. J. Electrochem. Soc., 144, p.L193
- KELLY, J.J., P.E. BRADLEY, D. LANDOLT. 2000. J. Electrochem. Soc., 147, p.2975
- KITTEL, C. 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley&Sons, New York. p.580-600.
- KILIÇ, E., F. KÖSEOĞLU (Editörler), 1996, Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 303-327
- KILIÇ, E., F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ. 1998. Enstrümental Analiz Teknikleri. Bilim Yayıncılık, Ankara.267-411s.
- LENCZOWSKI, S.K.J., C. SCHONENBERGER, M.A.M. GIJS, V.J.M. DE JONGE. 1995. J. Magn. Mater., 148, p.455.
- LIU, Q., J.H. MIN, Y.K.KIM. 2005. IEEE Trans. Magn., 41, p. 930
- MATHON, J. 1991. Contemporary Physics, 32, p. 143
- McGUIRE, T.R., R.I. POTTER. 1975. IEEE Trans. Magn., Mag-11 (4), p.1018.
- MILLER, B.H., B.P. STOJKOVIC, E.D. DAHLBERG. 1999. Physics Letters A, 256, p.294
- MOORE, W.J. 1966, Physical Chemistry, Longmans, London p. 379-394
- NALLET, P., E. CHASSING, M.G.WALLS, M.J. HYTCH. 1996. J. Appl. Phys., 79, p. 6884.
- ONARAN, K. 2000. Malzeme Bilimi. Bilim Teknik Yayınevi, Eskişehir. s. 33-96

- PARKIN S.S.P., R. BHADRA, K.P. ROCHE. 1991. Phys. Rev. Lett., 66, p.2152.
- PARKIN S.S.P., K.P. ROCHE.,T. SUZUKI 1992. Jpn. J. Appl. Phys., 31, p.L1246.
- PATTANIK, G.R., D.K. PANDYA, S.C. KASHYAP. 2002, J. Electrochem. Soc., 149, p.C369
- PATTANIK, G.R., D.K. PANDYA, S.C. KASHYAP. 2002, Thin Solid Films, 433, p. 247
- PAUNOVIC, M. 2000, Electrochemical Aspects In: M. Schlesinger, M. Paunovic (Editors) Modern Electroplating, John Wiley&Sons, p.1.56
- PAUW, van der L.J. 1958a. Philips Res. Rep., 13, p.1.
- PAUW, van der L.J. 1958b. Philips Tech. Rev., 20, p.220.
- PETER, L., A. CZIRAKI, L. POGANY, Z. KUPAY, I. BAKONYI, M. UHLEMANN, M. HERRICH, B. ARNOLD, T. BAUER, K. WETZIG. 2001. J. Electrochem. Soc., 148, p.C.168
- PIRAUX, L., J.M. GEORGE, J.F. DESPRES, C. LEROY, E. FERAIN, R. LEGRAS, K. OUNADJELA, A. FERT. 1994. Appl. Phys. Lett., 65, p.2484.
- SMIT, J. 1951, Physica XVII no:6, p.612
- UEDA, Y., M. ITO. 1994. Jpn. J. Appl. Phys. ,33, p. 1403
- WEIHNACHT, V., L. PETER,J. TOTH, J. PADAR, ZS. KERNER, C.M. SCHNEIDER, I. BAKONYI. 2003. J. Electrochem. Soc., 150, p.C507
- XIAO, J.Q., J.S. JIANG, C.L. CHIEN. 1992, Physc. Rev. Lett. 1992, 68, p.3749
- YILDIZ, A., Ö. GENÇ, S. BEKTAŞ. 1997. Enstrümental Analiz. Hacettepe Yayınları A-64, s.96-247

http://www.mot.vesu.vanderbilt.edu/mse/lab_5

[http:// www.mrl.ucsb.edu](http://www.mrl.ucsb.edu)

TEŞEKKÜR

Yaptığım çalıőmanın her aőamasında yardımlarından ve yorumlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Mürsel ALPER'e sonsuz teşekkür ederim. Numunelerin hazırlanması için gerekli olan elektrodpozisyon sisteminin kurulması esnasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a, filmlerin MR ölçümleri için Macaristan Bilimler Akademisi'ne, ICP ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi'ne, XRD ölçümler için Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi Bölümü'ne teőekkürü bir borç bilirim. Çalıőmalarım sırasında bana her zaman maddi manevi destek olan aileme teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

20.07.1981 yılında Bursa'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini 1999'da Balıkesir'de tamamladı. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü bitirdi. Aynı yıl, aynı bölümde yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Ocak 2004 tarihinden bu yana bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.