



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CoFeNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİN ÖZELLİKLERİNİN Ni
İÇERİĞİNE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

Sonser KALSEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2010



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CoFeNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİN ÖZELLİKLERİNİN Ni
İÇERİĞİNE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ

Sonser KALSEN

Prof. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2010


T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

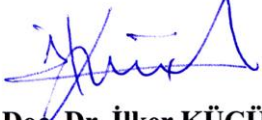
**CoFeNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİN ÖZELLİKLERİNİN Ni
İÇERİĞİNE BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ**

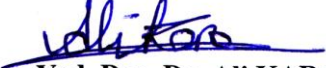
Sonser KALSEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu
ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)


Doç. Dr. İlker KÜÇÜK


Yrd. Doç. Dr. Ali KARA

ÖZET

Bu çalışmada CoFeNi/Cu süperörgülerin, elektrokimyasal depozisyon tekniği ile kendi iyonlarını içeren çözeltilerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alt tabaka üzerine 3 μm kalınlığında büyütülmesi ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi konu edilmiştir. Bu süperörgülerin özellikleri, Ni konsantrasyonu, Cu (manyetik olmayan) ve CoFeNi (ferromanyetik) tabaka kalınlığına göre incelendi. Metallerin depozisyon potansiyelleri, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile referans elektroda (doymuş kalomel elektrot SCE) göre, CoFeNi için -1.5 V ve Cu için -0.3 V olarak belirlendi.

Numunelerin, yapısal karakterizasyonları X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapıldı. Üretilen filmlerin XRD spektrumlarında, yüzey merkezli kübik (fcc) yapının (111), (200), (220) ve (311) yansımalarından kaynaklanan pikler açık şekilde gözlemlendi ve bu nedenle, numunelerin tek fazlı olarak fcc yapıda kristalleştiği sonucuna varıldı. Farklı Ni konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden üretilen numunelerin kristal yönelimlerinin, (111) tercihli yönelime sahip olduğu bulundu ve bu da, Ni ve Co tercihli yönelimlerinin (111) olmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerin örgü sabitleri hesaplandığında Ni konsantrasyonunun artışının, filmlerin örgü sabitlerinde bir azalışa neden olduğu görüldü, yani külçe (bulk) Ni' in örgü sabiti değerine (0.352 nm) doğru yaklaşmaktadır.

Filmlerin manyetik karakterizasyonları için, titreşimli örnek magnetometresi (VSM) kullanıldı. Ölçüm sonuçlarında, Ni konsantrasyonunun 0.0 M'dan 1 M'a kadar artırılması ile filmlerin koersivite değerlerinin azaldığı görüldü. Bu azalma, film içindeki depozit olan Ni'nin düşük koersivite değerine sahip Co (20 Oe)'nun geri çözünmesine engel olmasından kaynaklanmaktadır.

Numunelerin manyetorezistans (MR) ölçümleri van der Pauw tekniği ile yapıldı. CoFe/Cu süperörgüsü, periyodik yapısından dolayı dev manyetorezistans (Giant magnetoresistance-GMR) etki göstermiştir. 0.0 M Ni konsantrasyonuna sahip (yani Ni içermeyen) bir çözeltiden üretilen 375[CoFe(4 nm)/Cu(4 nm)] numunesi %16'luk bir GMR değerine sahip iken 0.5 M Ni içeren çözeltiden üretilen numune için bu değer %22'ye kadar çıkabilmektedir. Ni konsantrasyonu, 0.5 M'dan 1 M'a kadar olan çözeltilerden üretilen filmlerin GMR değerleri azalarak, %9'a kadar düşmektedir. Ayrıca numunelerin manyetorezistans değerleri hem Cu, hem de CoFeNi tabaka kalınlığına bağlı olarak ölçüldü. 0.5 M Ni içeren çözeltiden, CoFeNi tabaka kalınlığı 4 nm'de sabit tutularak, Cu tabakası 0.5 nm'den 4 nm'ye kadar değişen kalınlıklara sahip süperörgüler büyütüldü. En büyük GMR değeri, Cu kalınlığı 4 nm olduğu zaman elde edildi. Diğer taraftan, aynı çözeltiden Cu kalınlığı 4 nm'de sabit tutularak CoFeNi kalınlığı 2-15 nm'ye kadar değiştirildi ve numunelerin sahip olduğu en büyük GMR değeri, CoFeNi kalınlığı 4 nm olduğunda gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal depozisyon, GMR, CoFeNi/Cu süperörgü, CoFe/Cu sistemlerine Ni içeriğinin etkisi.

ABSTRACT

In this study, CoFeNi/Cu superlattices were grown on Ti (hexagonal closed packed-hcp) substrates from electrolytes containing their own ions by the electrochemical deposition technique. The properties of the superlattices were investigated as a function of the Ni ion concentrations in the electrolyte, the Cu (non-magnetic) and CoFeNi (ferromagnetic) layer thicknesses. The deposition potentials of metals vs saturated calomel electrode (SCE) were determined to be -1.5 V for the ferromagnetic layers and -0.3 V for non-magnetic layers, using the cyclic voltammetry method (CV).

The structural characterizations of samples were studied using X-ray Diffraction (XRD). The (111), (200), (220) and (311) peaks of face centred cubic (fcc) crystal structure were clearly observed in XRD patterns of films and therefore all films have only fcc phase. The crystal orientations of CoFeNi/Cu superlattices grown from the electrolytes containing different Ni ions were calculated and seen to have the (111) orientation as in bulk Co and Ni. Since the Ni content of the film increase, as the Ni concentration in the electrolyte is increased, the lattice constant of the film approached to that of the bulk Ni (0.3524 nm).

The magnetic characterizations of samples were measured by the vibration sample magnetometer (VSM) technique. When the Ni concentration is increased from 0 M to 0.1 M, the coercivity values approach to the soft ferromagnetic limit (12.5 Oe), due to the soft ferromagnetic Co (20 Oe).

The magnetoresistance (MR) characterizations of the samples were studied by the van der Pauw technique. All superlattices exhibited giant magnetoresistance (GMR), which arises from their periodic structure. The GMR magnitude for a superlattice with 375[CoFe(4 nm)/Cu(4 nm)] grown from a non-Ni electrolyte is 16 %, but this value rises up to 22% for a superlattice with 375[CoFeNi(4 nm)/Cu(4 nm)] grown from the electrolyte containing 0.5 M Ni. When the Ni concentration in the electrolyte is increased from 0.5 M to 1.0 M, the GMR value decreases down to 9%. In addition, the magnetoresistance measurements of the samples were performed as a function, both Cu and CoFeNi layer thickness. The CoFeNi layer thickness was held constant at 4 nm, while the thickness of the Cu layer was changed from 0.5 to 4 nm. For this series, the largest GMR value was obtained when Cu layer thickness was 4 nm. On the other hand using the same solution, when the Cu layer thickness was fixed at 4 nm and the CoFeNi layer thickness was changed from 2 nm to 15 nm, the maximum GMR value was found for the CoFeNi layer thickness of 4 nm.

Key Words: Electrodeposition, GMR, CoFeNi/Cu superlattices, the effect of Ni content in CoFe/Cu systems.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1 Elektrokimyanın Temel Kavramları	4
2.2 Süperörgülerin Elektrokimyasal Depozisyonu	8
2.2.1 Co, Fe, Ni ve Cu metalleri	8
2.2.2 CoFeNi/Cu süperörgüleri	10
2.3 Manyetik Özellikler	12
2.4 Manyetorezistans (MR)	15
2.4.1 Ferromanyetik tabaka kalınlığı	20
2.4.2 Ferromanyetik olmayan tabaka kalınlığı.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon	22
3.2 Süperörgülerin Hazırlanması	25
3.2.1 Alttabakaların hazırlanması	25
3.2.2 Elektrokimyasal depozisyon işlemi.....	26
3.2.3 Süperörgülerin alttabakadan kaldırılması	27
3.3 Yapısal Karakterizasyon	27
3.3.1 X-Işını difraktometresi (XRD).....	27
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	32
3.4 Manyetik Karakterizasyon	33
3.4.1 Titreşimli örnek magnetometresi (VSM).....	33
3.5 Manyetorezistans Karakterizasyonu	35
3.5.1 Manyetorezistans (MR).....	35
4. ARAŞTIRMA VE SONUÇLAR	37
4.1 Giriş	37
4.2 CoFeNi/Cu süperörgülerinin elektrokimyasal depozisyonu	37
4.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	38
4.4 Yapısal Karakterizasyon	41
4.4.1 X-ışını difraksiyonu	41
4.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı X-ışını (EDX) ..	44
4.5 Manyetik Özellikler	47
4.5.1 Ni konsantrasyonunun manyetik özellikler üzerine etkisi	47

4.5.2	Ferromanyetik tabakanın (CoFeNi) manyetik özellikler üzerine etkisi.....	50
4.5.3	Manyetik olmayan tabakanın (Cu) manyetik özellikler üzerine etkisi	52
4.6	Manyetorezistans.....	54
4.6.1	Ni konsantrasyonunun manyetorezistansa etkisi	54
4.6.2	Ferromanyetik tabaka kalınlığının manyetorezistansa olan etkisi	57
4.6.3	Manyetik olmayan tabaka kalınlığının manyetorezistansa olan etkisi.....	59
5.	TARTIŞMA	61
	KAYNAKLAR	65
	TEŞEKKÜR	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Adı
A	Yüzey Alanı, Amper
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği, manyetik akı yoğunluğu
C	Metal iyonu konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
\vec{E}	Elektrik alan
E	Denge elektrot potansiyeli
E^{θ}	Standart elektrot potansiyeli
E_F	Fermi enerji seviyesi
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
e^-	Elektron
F	Faraday sabiti
F_{hkl}	Tercihli yönelim
f_a	Aktiflik katsayısı
H	Manyetik alan şiddeti
H_C	Koersivite
I	Şiddet
I_{pc}	Katodik pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{hkl}	Ölçülen şiddet değerleri
I_{hkl}^R	Teorik şiddet değerleri
J	Akım yoğunluğu
m	Toplam manyetik moment, kütle
m_o	Yörünge manyetik momenti
m_s	Spin manyetik momenti
m^*	Etkin kütle
M	Metal atomu, mıknatıslanma

M^{+n}	Metal iyonu
M_a	Bağıl atomik kütleye
M_S	Doyum mıknatıslanması
M_r	Kalıcı manyetizasyon
$MR(\%)$	Rezistanstaki yüzde değişim
N	Mol sayısı, tekrarlanma sayısı
n	Yansıma mertebesi, değerlik elektron sayısı
R	İdeal gaz sabiti
R_E ve R_B	Van der Pauw direnci
ΔR	Dirençteki deđerşim
q	Elektronun yükü
T	Mutlak sıcaklık
t	Tane büyüklüğü
V	Potansiyel farkı, hacim
v	Hız
v_F	Fermi enerji seviyesindeki hız
μ	Manyetik geçirgenlik
σ	İletkenlik
τ	Ortalama serbest zamanı
ρ	Özdirenç
ϕ	Manyetik akı
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
θ	Bragg açısı
2θ	Difraksiyon açısı
λ	X-ışını dalga boyu
Λ	Modülasyon dalgaboyu
χ	Alınanlık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Üç elektrotlu kimyasal hücre.....	7
Şekil 2.2	(a) Sıkı paketli altıgen yapı (hcp), (b) Cisim merkezli kübik yapı (bcc), (c) Yüzey merkezli kübik yapı (fcc).....	9
Şekil 2.3	CoFeNi/Cu süperörgüsü.....	12
Şekil 2.4	GMR etkisinin şematik gösterimi. (a) Süperörgüde manyetik alanın uygulandığı ve uygulanmadığı durumlar için tabakaların yönelimi. (b) Süperörgüdeki direnç değişimi. (c) Süperörgünün manyetik davranışı (Tsymbal ve Pettifor, 2001).	17
Şekil 2.5	GMR mekanizmasının ve spin aşağı, spin yukarı elektron saçılmalarının devre üzerindeki şematik gösterimi. (a) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu paralel durumda. (b) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu antiparalel durumda.....	19
Şekil 3.1	(a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi. (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993).....	23
Şekil 3.2	Oda sıcaklığında, 0.04 M CuSO ₄ çözeltisinin dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.	23
Şekil 3.3	CoFe/Cu ve CoFeNi/Cu süperörgülerinin elektrokimyasal depozisyonu ve CV' si için kullanılan sistemin şematik diyagramı.	25
Şekil 3.4	X-ışını diftaktometresinin şematik gösterimi.	28
Şekil 3.5	Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.	29
Şekil 3.6	Tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003).....	31
Şekil 3.7	Manyetik ölçümlerde kullanılan titreşimli örnek magnetometresi (VSM). .	34
Şekil 3.8	Van der Pauw Tekniği. (a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları.	36
Şekil 4.1	D çözeltisinden elde edilen dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.	39
Şekil 4.2	(a) CoFe/Cu ve (b) CoFeNi/Cu numuneleri için akım-zaman geçişleri.....	40
Şekil 4.3	Ni konsantrasyonu (a) 0 M (b) 0.05 M (c) 0.1 M (d) 0.5 M (e) 0.8 M olan 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] numunelerin XRD spektrumları.	42
Şekil 4.4	Örgü sabitinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi.	44
Şekil 4.5	375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] serisi için (a) 0 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (d) 0.3 M, (e) 0.8 M ve (f) 1.0 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilmiş numunelerin SEM görüntüleri.	45
Şekil 4.6	375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin, Ni konsantrasyonu bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri.	46

Şekil 4.7	Çözelti ve numune içindeki Ni/Co oranının değişimi.	46
Şekil 4.8	E çözeltisinden üretilen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsünün, manyetik alanın numune düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumdaki histeresis eğrileri.	47
Şekil 4.9	Çeşitli Ni konsantrasyonlarından üretilen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüleri için histeresis eğrileri.	49
Şekil 4.10	Doyum mıknatıslanmasının Ni konsantrasyonuna göre değişimi.	49
Şekil 4.11	Koersivitenin Ni konsantrasyonu ile değişimi.	49
Şekil 4.12	F çözeltisinden (0.5 M Ni) üretilen N [CoFeNi (tCoFeNi nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüleri için bazı histeresis eğrileri.	50
Şekil 4.13	Doyum mıknatıslanmasının CoFeNi tabakasına göre değişimi.	51
Şekil 4.14	Koersivitenin manyetik tabaka kalınlığı ile değişimi.	51
Şekil 4.15	F çözeltisinden üretilen N [CoFeNi (4 nm)/ Cu (tCu nm)] süperörgüleri için elde edilen bazı histeresis eğrileri.	52
Şekil 4.16	Doyum mıknatıslanma değerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi.	53
Şekil 4.17	Koersivite değerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi.	53
Şekil 4.18	A çözeltisinden üretilen 375 [CoFe(4 nm)/Cu(4 nm)] süperörgüsünün MR (%) değişimi.	54
Şekil 4.19	Ni konsantrasyonuna göre MR (%) değişimi.	55
Şekil 4.20	MR(%)' ın Ni konsantrasyonuna göre değişimi.	56
Şekil 4.21	CoFeNi/Cu süperörgüleri için CoFeNi kalınlığı 2 nm' den 15 nm' ye kadar değiştirilerek elde edilen MR (%) ölçümleri. Cu kalınlığı 4 nm için CoFeNi kalınlığı: (a) 2 nm (b) 4 nm (c) 8 nm (d) 15 nm.	57
Şekil 4.22	MR (%) değerinin, ferromanyetik tabaka kalınlığı (CoFeNi)' na bağlı değişimi.	58
Şekil 4.23	CoFeNi/Cu süperörgüleri için, Cu kalınlığı 0.5 nm' den 4 nm' ye kadar değiştirilerek elde edilen MR (%) ölçümleri. CoFeNi kalınlığı 4 nm için Cu kalınlığı: (a) 0.5 nm (b) 1 nm (c) 2 nm (d) 4 nm.	59
Şekil 4.24	MR (%) değerinin, manyetik olmayan tabaka kalınlığı (Cu)' na bağlı değişimi.	60

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1	25°C’ de sulu çözelti içindeki bazı metaller için volt (V) olarak NHE ve SCE’ ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980).....	6
Tablo 4.1	CoFeNi/Cu süperörgülerini büyötmek için kullanılan çözeltiler.	38
Tablo 4.2	Farklı Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden büyütölen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] numunelerin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar.	43

1. GİRİŞ

Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler; hem bilimsel, hem de teknolojik uygulamaları bakımından son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Bu alandaki çalışmalar özellikle ferromanyetik çok katmanlı yapılar, süperörgüler, nanokontaklar ve nanoteller gibi ilginç özelliklere sahip malzemeleri kapsamaktadır. Bu nanomalzemelerden biri olan manyetik süperörgüler, Fe, Ni, Co veya bunların alaşımlarından (CoNi, CoFe, NiFe, CoFeNi) oluşan bir ferromanyetik madde ile Cu, Ag, Cr, Mn, Au, Pd gibi ferromanyetik olmayan bir maddenin, ardışık şekilde bir alttabaka üzerine depozit edilmesiyle oluşturulan çok katmanlı periyodik tabakalardır. Tabaka kalınlıkları metal içindeki bir serbest elektronun ortalama serbest yolundan daha küçük olduğu zaman, süperörgüler külçe (bulk) metallerin elektrik ve manyetik özelliklerinden önemli derecede farklı olabilen yeni tür özellikler gösterebilirler. Bu özelliklerden en ilginç olanı, “Devasa Manyetorezistans” (Giant Magnetoresistance-GMR)’dır. GMR, bir dış manyetik alan uygulandığı zaman malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen büyük değişimdir. Bu yeni özellik ilk olarak, Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) tekniği ile büyütülen Fe/Cr ferromanyetik katmanlı yapılarda gözlenmiştir (Baibich ve ark. 1988, Binasch ve ark. 1989). Bu yapılarda GMR in keşfi araştırmacılarına 2007 Nobel Fizik Ödülünü kazandırmıştır. Bu keşfin ardından MBE ve Sputtering yöntemiyle büyütülen Co/Cu, NiCo/Cu, Ni/Cu gibi birçok ferromanyetik süperörgülerde GMR etki gözlenmiştir (Parkin ve ark. 1991, Bird ve Schlesinger 1995, Alper ve ark. 2004).

Daha sonraki yıllarda, süperörgüler, MBE ve sputtering gibi vakum yöntemler yanında vakuma ihtiyaç duymayan elektrokimyasal depozisyon (elektrodepozisyon) yöntemiyle büyütülmeleri gerçekleştirildi. Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen NiCo/Cu süperörgülerinin de önemli ölçüde GMR özelliğine sahip olduğu bulundu (Alper ve ark. 1993). Ayrıca düşük maliyetli, hızlı ve kolay uygulanabilir olması gibi avantajlarıyla beraber daha cazip hale gelmeye başladı ve birçok araştırmanın da ilgi odağı oldu (Zhang ve ark. 2005, Liu ve ark. 2000, Schwarzacher ve Lashmore 1996,

Jyoko ve ark. 1997, Bird ve Schlesinger 1995). Bu gelişmelerle birlikte elektrodepozisyon, nanotel (Fert ve Piroux, 1999) ve nanokontaklar (Garcia ve ark. 1999, Zhao ve ark. 2001) gibi nanomalzemelerin üretiminde de yaygın şekilde kullanılmaya başlandı.

Elektrokimyasal depozisyon tekniği ile hazırlanan bu çok katmanlı nanoyapıların özellikleri çeşitli etkenlerle değişebilmektedir. Bu etkenler, fiziksel (film kalınlığı, kristal yönelim ve tabaka seçimi gibi) ve elektrokimyasal (depozisyon potansiyelleri, çözelti konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve pH gibi) parametrelerdir (Alper ve ark. 1997). Parametre seçimleri değiştikçe, üretilen numunelerin kalitesi de değişir ve eğer uygun seçimleri yapılırsa kaliteleri artar. Böylece aranan niteliklere sahip malzemeler üretilebilir ve diğer tekniklerle üretilen nanoyapılar gibi teknolojik alanlardaki kullanımları da yaygınlaşır.

Elektrodepozisyon tekniği ile depozit edilmiş Fe, Co ve Ni veya onların alaşımlarından oluşan manyetik ince filmlerin, günümüzde bilgi depolama açısından bilgisayar okuma-yazma kafalarında (Liu ve ark. 2000) ve manyetik direnç sensörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tsymbal ve Pettifor, 2001, Barthelemy 2002). Endüstrideki uygulamalarda, daha az enerji harcayan ve daha yüksek depolama kapasitesine sahip olan malzemelere ihtiyaç duyulmasından ötürü, düşük manyetik alanlarda yüksek GMR gösteren nanomalzemeler tercih sebebidir. Bu nedenle yumuşak ferromanyetik malzemelerden oluşan katmanlı yapıların elektrodepozisyonu ilgi çekmektedir. Elektrodepozit edilen bazı süperörgülerde, bugüne kadar elde edilen GMR değerleri % 30'a kadar ulaşmıştır (Schwarzacher ve Lashmore 1996). CoNiCu/Cu çok katmalı yapılarında, Ni içeriğinin artışıyla, GMR özelliğinin de arttığı gözlemlenmiştir (Zhang ve ark. 2005). Bunun yanında, elektrodepozit edilen nanotellerdeki GMR değerleri oda sıcaklığında % 60'ı bulmaktadır (Evans ve ark. 2000). Ferromanyetik malzemeler gibi permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) katmanlı yapılar da, düşük koersivite ve düşük doyum alanına sahip olmaları nedeniyle teknolojik bakımdan kullanışlı sonuçlar vermektedir (Attenborough ve ark. 1995, Ene 2005).

Bu çalışmada, CoFe/Cu süperörgülerin CoFe ferromanyetik tabakalarına çeşitli konsantrasyonlarda Ni ilave edilerek elektrokimyasal depozisyon tekniği ile titanyum (Ti) alttabaka üzerine büyütülmesi; kimyasal, yapısal, manyetik ve manyetorezistans özelliklerinin incelenmesi konu edilmiştir. Tezin kapsamı; Giriş, Kuramsal Bilgi, Materyal ve Yöntem, Araştırma Sonuçları ve Tartışma olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde, yapılan çalışmalar hakkında bazı bilgiler verilmiş ve tezin bölümleri tanıtılmıştır. CoFeNi/Cu süperörgüleri ve bunların elektrokimyasal depozisyonu; manyetik ve manyetorezistans ile ilgili kuramsal bilgiler Bölüm 2'de verilmiştir. Materyal ve Yöntem bölümünde; numunelerin hazırlanma sürecinden ve numunelerin üretimi için kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları için kullanılan dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinden bahsedilmiştir. Bunların yanı sıra, numunelerin yapısal analizlerinde kullanılan X-ışınları difraksiyonu (XRD)'ndan, manyetorezistans (MR) özelliklerini tayin etmek için kullanılan Van der Pauw (VDP) tekniğinden ve son olarak da manyetik özelliklerini incelemek için kullanılan Tıraşimli Örnek Magnetometresi (VSM) tekniklerinden de kısaca bahsedilmiştir. Araştırma ve Sonuçlar ile Tartışma bölümlerinde de, üretilen CoFeNi/Cu süperörgülerinin incelenen özelliklerinden elde edilen verilere ve yorumlara yer verilmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Elektrokimyanın Temel Kavramları

Elektrokimya, elektriksel bir iletkenle (metal, yarı iletken) iyonik bir iletken (elektrolit) ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları inceleyen bir bilim dalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme temelli bu reaksiyonlar, elektrokimyasal hücre adı verilen bir kaptaki meydana gelir. Bir elektrokimyasal hücre; elektrolit, 2 veya daha fazla elektrot ve bu elektrotları birbirine bağlayan dış bir devreden oluşur. Bu elektrokimyasal hücrelerde, yükseltgenmenin meydana geldiği elektrota anot; indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği elektrota da katot denir. Elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilere ise, elektrolit denir ve elektrotlar arasındaki iyon alışverişini sağlar. Elektrolit, zayıf ve kuvvetli olmak üzere iki gruba ayrılır. Zayıf elektrolitlerde, çözünecek maddenin bir kısmı iyonlarına ayrışırken; kuvvetli elektrolitlerde, çözünecek madde tamamen iyonlarına ayrışır.

Elektrokimyasal hücreler ikiye ayrılır; biri galvanik veya voltaik, diğeri de elektrolitik hücredir. Galvanik hücrelerde, reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan bir enerji verilmesine gerek yoktur. Çünkü bu hücrelerde reaksiyon kendiliğinden oluşur ve reaksiyon sonucu bir elektrik akımı üretilir. Elektrolitik hücrelerde ise, reaksiyonun gerçekleşmesi için bir dışarıdan bir enerji verilmesi gerekir. Temel farklarından bir diğeri ise; galvanik hücrede katot potansiyeli anoda göre daha pozitif, elektrolitik hücrede katot potansiyeli anoda göre negatiftir (Kılıç ve ark. 1998).

Bir metalin elektrodepozisyonu, metal iyonları içeren elektrokimyasal hücrenin katodunda metallerin indirgenmesiyle gerçekleşir ve reaksiyonu;



olarak gösterilir. Bu ifadede; M^{n+} metal iyonunu, M metal atomunu, e^- elektronu ve n elektron sayısını temsil eder. Soldan sağa doğru gerçekleşen bu reaksiyonda, metal iyonu, n tane elektron alarak metale indirgenir.

Bir elektrokimyasal hücre, anot ve katot olmak üzere 2 elektrottan meydana geldiği gibi, bir referans elektrot eklenerek 3 elektrotlu sistem (Şekil 2.1) haline de getirilebilir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, elektrokimyasal hücrenin potansiyel farkıdır. Voltmetre gibi ölçüm aletleri ile bu hücre potansiyeli okunabilir, fakat elektrot reaksiyonu olan yarı hücre reaksiyonlarının potansiyelleri okunamaz. Bu yarı hücre reaksiyonları, katotta meydana gelen bir indirgenme reaksiyonu olarak ifade edilir ve her metal, çözeltildeki iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak bir indirgenme potansiyeline sahiptir. Bu potansiyeller konsantrasyon 1 mol iken, elektrot gerilimi bilinen bir referans elektrot yardımıyla ölçülür ve standart elektrot potansiyeli (SEP) olarak adlandırılır. Uluslararası kabul edilen referans elektrot, tüm sıcaklıklarda standart potansiyeli sıfır kabul edilen standart hidrojen elektrodu (SHE) ya da normal hidrojen elektrodu (NHE) olarak tanımlanır. Standart hidrojen elektrodunun potansiyeli, hidrojen için sıfır olarak kabul edilir ve diğer reaksiyonlar için bağıl olarak hesaplanır. Fakat uygulamadaki zorluklarından dolayı, ideal bir referans elektrot olduğu söylenemez. İdeal bir referans elektrot, kullanımı açısından kolay ve çözeltildeki bileşimlerden etkilenmeyecek biçimde olmalıdır. Bu nedenle SHE'nin yerine, kullanımı açısından daha yaygın olan doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılır. SCE'nin potansiyeli 25°C ' de SHE'ye göre 0.242 volt (V)'tur (Kılıç ve ark. 1998).

Tablo 2.1'de bazı metaller için, SCE ve SHE'ye göre elektrot potansiyelleri verilmiştir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal, daha soy metal olarak bilinir. Verilen elektrot potansiyellerine göre Cu; Ni, Fe ve Co'dan daha soy, ancak Ag, Au ve Pt'den daha az soy bir metaldir. Aynı şekilde, Ni, Co'ya göre daha pozitif E_0 değerine sahip olduğundan daha soy bir metaldir Birden fazla metal iyonu içeren elektrolitlerde daha soy olan metallerin iyonları, daha az soy iyonlara göre daha fazla indirgenir. Bu nedenle daha soy olan metallerin çözelti içindeki konsantrasyonları, daha az soy olanlara göre daha düşük olsa bile, depozit edilmiş numune içindeki konsantrasyonları daha yüksek olabilir. Diğer taraftan, demir grubunu içeren

çözeltilerde, Ni ve Co iyonlarının bulunduğu bir çözeltide Ni, Co'ya göre daha soy olmasına rağmen çözelti içindeki miktarı daha fazla olsa da, depozit edilen yapı içindeki miktarı daha az olabilir. Bu olay anormal birlikte depozisyon olarak adlandırılır ve demir grubu elementlerinin (Fe, Co ve Ni) bir ya da daha fazlasını içeren çözeltilerden depozit edilen alaşımlarda gözlenir (Brenner 1963). Anormal birlikte depozisyon, Dahms ve Croll'un geliştirdiği modele göre şu şekilde açıklanabilir; depozisyon sırasında hidrojen gazı (H₂) çıkışına bağlı olarak metal-çözelti ara yüzeyindeki pH'da bir artış meydana gelir. Bu nedenle daha az soy metalin hidroksiti, elektrot yüzeyine tutunarak daha soy metalin depozisyonunu engeller (Dahms ve Croll 1965).

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

Reaksiyon	SHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP(V)
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.7996	0.5581
$Cu^{++} + 2e^- = Cu$	0.3402	0.0987
$Ni^{++} + 2e^- = Ni$	-0.2300	-0.4715
$Co^{++} + 2e^- = Co$	-0.2800	-0.5215
$Fe^{++} + 2e^- = Fe$	-0.4090	-0.6505
$Zn^{++} + 2e^- = Zn$	-0.7628	-1.0043
$Au^+ + e^- = Au$	1.6800	1.1438
$Pt^+ + e^- = Pt$	1.2000	0.9585
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	-0.2415

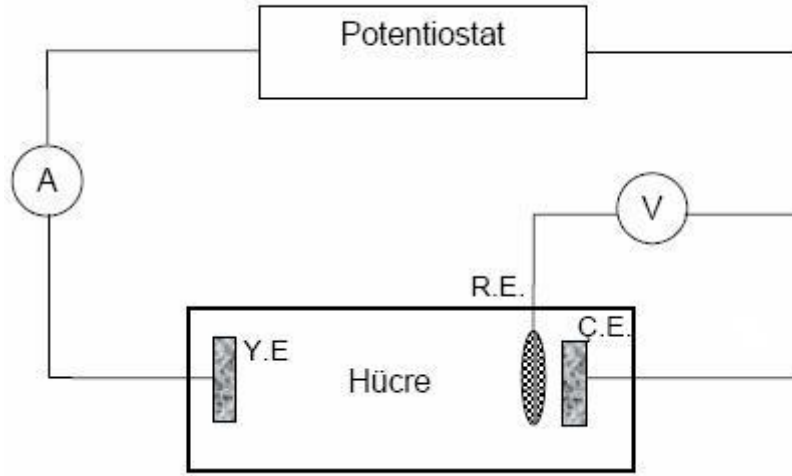
Bir metalin denge elektrot potansiyeli (E), çözeltideki iyonlarının derişimine bağlı olarak değişebilir. Çözelti içindeki iyonların derişimiyle elektrot potansiyeli arasındaki bu ilişki, Nerst Eşitliği ile verilebilir (2.2):

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

Burada E° standart elektrot potansiyeli, R ideal gaz sabiti, T sıcaklık, n valans elektrot sayısı, F faraday sabiti, C metal iyonlarının molar konsantrasyonu, f_a ise metal

iyonunun aktiflik sayısıdır. Hücre içinde net bir akım gözlemlemek için elektoda, onun denge değerinden farklı bir potansiyel uygulamak gerekmektedir. 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.

Elektrodepozisyon olayının gerçekleştiği bir elektrokimyasal hücre, üçlü bir sistemden oluşuyorsa (Şekil 2.1) burada; anot yardımcı elektrot (YE), katot da çalışma elektrotudur (ÇE). Elektrokimyasal hücreler, tıpkı metalik iletkenlerdeki gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Çözeltinin bu direncini azaltmak için, referans elektrot (RE) olabildiğince, ÇE'ye yakın bir yere yerleştirilir. Elektrokimyasal hücredeki potentiostat, ÇE ve YE arasındaki potansiyelin değişimi ve kontrolü için kullanılır (Alper 1995, Kılıç ve ark. 1998).



Şekil 2.1 Üç elektrotlu kimyasal hücre.

Elektrodepozisyon sırasında depozit edilen madde miktarı, Faraday Yasası kullanılarak belirlenebilir. Çünkü elektrotlardan ayrılan madde miktarı devreden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır.

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

burada q devereden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n metalin değerliğidir. Depozit edilen metalin mol sayısı, kütle (m) ve bağlı atomik kütle (M_a) ile ifade edilerek film kalınlığı (t) bulunabilir. Buna göre kalınlık;

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

ifadesi ile hesaplanabilir. Burada A filmin yüzey alanı, ρ depozit edilen metalin yoğunludur. Bu ifadeler yardımıyla, depozit edilmek istenen maddenin depozit yüzeyi ve kalınlığı hakkında veriler elde edilmiş olur.

2.2 Süperörgülerin Elektrokimyasal Depozisyonu

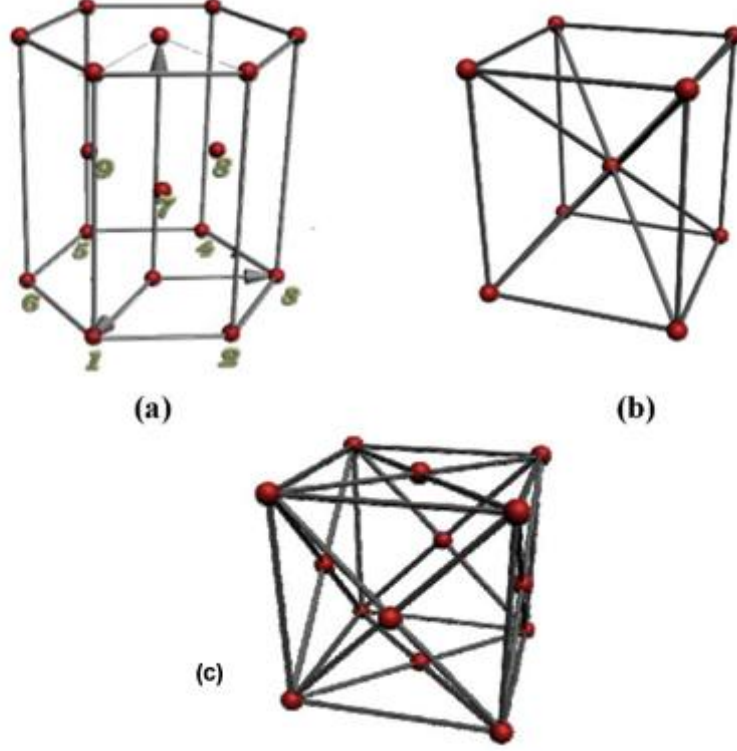
2.2.1 Co, Fe, Ni ve Cu metalleri

Kobalt (Co), demir (Fe) ve nikel (Ni) metalleri geçiş elementleri olarak bilinir ve manyetik özelliklerinin çok belirgin olmasından dolayı ferromanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. Ferromanyetik maddelerin özelliği, manyetik alana konuldukları zaman, manyetik alan yönünde net bir manyetizasyona sahip olmalarıdır. Şüphesiz en belirgin özellikleri de, bu manyetizasyonlarının kalıcı olmasıdır, yani manyetik alan kaldırılrsa bile mıknatıslanma durumunu korurlar.

Kobalt, 1735 yılında George Brandt tarafından keşfedilmiştir. Normal şartlar altında metalik gri renkli olan 3d geçiş metallerindendir ve atom numarası 27'dir. Doğadaki kristal yapısı hekzagonal (hcp) yapıdır (Şekil 2.2.a) (örgü sabiti $a = 0.251$ nm ve $c = 0.407$ nm). Co aynı zamanda, fcc yapıda da kristalleşebilir (fcc yapı için örgü parametresi $a = 0.355$ nm). Sert bir yapıya sahip olup, yoğunluğu 8.90 g/cm³ ve 20°C'deki elektriksel direnci 62.4 nΩm'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.28 V' tur.

Demir, Co gibi bir geçiş metali olup; atom numarası 26, kristal yapısı cisim merkezli kübik (bcc) yapı (örgü sabiti $a = 0.287$ nm) (Şekil 2.2.b), yoğunluğu

7.86g/cm^3 ve 20°C 'deki elektriksel direnci $96.1\text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. Yumuşak bir yapıya sahiptir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.409 V 'tur.



Şekil 2.2 (a) Sıkı paketlenmiş altıgen yapı (hcp), (b) Cisim merkezli kübik yapı (bcc), (c) Yüzey merkezli kübik yapı (fcc).

Nikel (Ni), milattan önceki medeniyetlerde alaşım halinde kullanılmıştır ve ilk defa 1751 yılında, A. Fredrik Cronstedt tarafından saf metal olarak elde edilmiştir. 3d geçiş metalleri arasındadır ve atom numarası 28'dir. Oldukça sert bir yapıya sahiptir. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır (örgü sabiti $a=0.352\text{ Å}$) (Şekil 2.2.c). Yoğunluğu 8.908 g/cm^3 , ve 20°C 'deki elektriksel direnci $69.3\text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.23 V 'tur.

Bakır (Cu), metali ise ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığı için tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği düşünülen 3d geçiş metalidir. Manyetik tercihi diamanyetik olan Cu'nun atom numarası 29, kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır (örgü sabiti $a=0.362\text{ Å}$) (Şekil 2.2.c). Yoğunluğu 8.96 g/cm^3 ve 20°C 'deki

elektriksel direnci 16.78 nΩm'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli 0.3402 V'tur ve Co, Fe ve Ni' ye göre daha pozitifdir. Bu nedenle de en soy metaldir.

2.2.2 CoFeNi/Cu süperörgüleri

CoFeNi/Cu süperörgüleri, Bölüm 1'de de anlatıldığı gibi, elektrodepozisyon yöntemiyle kolayca üretilebilecek bir sistemlerden biridir. Elektrodepozisyon katmanlı yapıların üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden olup ilk defa Blum tarafından iki ayrı çözeltiden ardışık saf Cu ve Ni tabakalarını depozit etmek için kullanılmıştır (Blum 1921). Bu yöntemde, iki ayrı çözelti hazırlanır. Depozisyonun yapılacağı alttabaka ardışık şekilde her iki çözelti içine de periyodik olarak çözeltilere daldırılır ve uygun potansiyel ya da akım uygulanarak depozisyon işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemin uygulamada pratik olmaması ve numunelerin bir çözeltiden diğerine aktarma işlemleri sırasında, atmosferik kirlenmeye maruz kalmaları, tek çözelti yöntemini gerekli kılmıştır. Bu nedenle, iki bileşeni de bir arada bulunduran tek çözeltili elektrodepozisyon yöntemi geliştirilerek, Cu/Fe katmanlı yapıları üretilmiştir (Brenner 1963). İki metal iyonunu içeren tek bir çözeltiyle yapılan elektrodepozisyonda, tabaka kalınlıkları birkaç nanometre olan süperörgüler elde edilmeye başlanmıştır (Yahalom ve Zadok 1987, Lashmore ve Dariel 1988). Böylece bu teknik, süperörgülerin üretiminde daha sık kullanılmış ve tabaka kalınlığı 1-2 nanometre kadar ince olabilen süperörgüler üretilmiştir (Alper ve ark. 1993).

Tek çözelti yönteminde, depozisyon için metallerin SEP farklarından yararlanır. Eğer çözelti içinde çeşitli metallerin iyonları varsa, her metalin farklı bir SEP'i olduğundan, bu iyonlar farklı potansiyelerde indirgenecektir. Örneğin Co, Fe, Ni ve Cu metalleri, farklı SEP'lere sahip olduklarından (bkz. Tablo 2.1), CoFeNi/Cu süperörgülerini tek çözelti yöntemiyle elde etmek mümkündür. Bölüm 2.2.1'de de değinildiği gibi Cu'nun indirgenme potansiyeli Co, Fe ve Ni'ye göre daha pozitif olduğundan, Cu tabakalarının büyütülmesi sırasında uygulanan potansiyelin Cu'nun indirgenme potansiyelinden daha negatif; Co, Fe ve Ni'ninkinden daha pozitif olması gerekir. Bu şekilde Cu tabakaları depozit edilmiş olunur. Co, Fe ve Ni'den oluşan ferromanyetik tabakaların (CoFeNi) depozit edilmesi için uygulanan potansiyel sırasında ise Cu iyonları da indirgenir. Dolayısıyla, Co tabakaları bir miktar Cu da

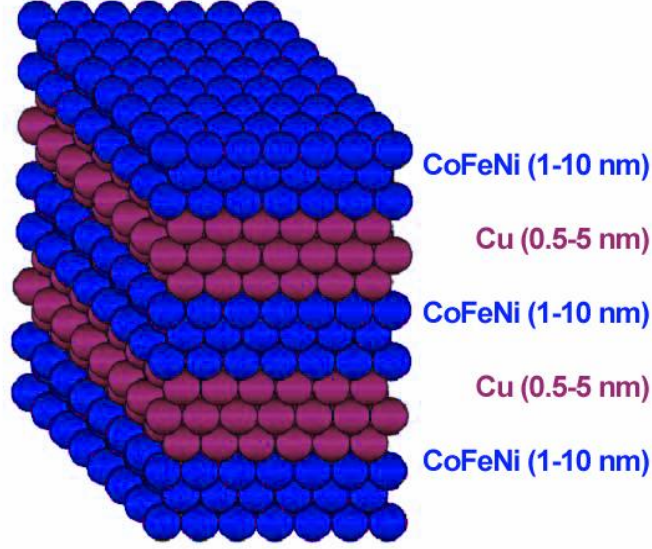
içereceğinden CoFeNi(Cu) alaşım tabakası elde edilmiş olur. Ancak çözelti içindeki Cu miktarı mümkün olduğunca az tutularak CoFeNi tabakaları içine depozit olan Cu' nun da miktarı azaltılabilir. Benzer yöntemle üretilen Co/Cu süperörgüsü için Co(Cu) alaşım tabakasında, depozit olan Cu miktarının az olmasından dolayı, bu süperörgüler Co/Cu süperörgüleri olarak adlandırılmıştır (Dariel ve ark. 1994). Böylece CoFeNi(Cu) alaşım tabakaları da CoFeNi tabakası olarak adlandırılır ve elde edilen yapı, CoFeNi/Cu süperörgüleri olur (Şekil 2.3).

Tek çözülden elektroddepozit edilen süperörgülerde depozisyon işlemi gerçekleşirken, yer değiştirme reaksiyonları meydana gelebilir. Bu yer değiştirme reaksiyonu, elektrot üzerinde depozit olmuş daha az soy bir metalin, daha soy metalin depozisyonu sırasında geri çözünmesiyle gerçekleşir. Bu nedenle; daha soy bir metal, daha az soy olan bir metalin atomlarının yerini alır. Örneğin Co-Cu'nun yer değiştirme reaksiyonunu ele alalım. Co-Cu yer değiştirme reaksiyonu aşağıdaki ifade ile verilir;



Burada da görüldüğü gibi, Cu^{+2} iyonları indirgenerek Cu metaline dönüşür; Co metali de yükseltgenerek Co^{+2} iyonu haline gelir. Yani, Cu atomları yükseltgenen Co atomlarının yerini alır. Bu durumda süperörgüde daha az soy metalin tabaka kalınlığı (Co) beklenen değerinden daha az, daha soy metalinki (Cu) ise daha fazla olacaktır. Ayrıca, bu geri çözünmenin de etkisiyle, ferromanyetik tabaka da dalgalı bir yapıda olacaktır. 1987 yılında Pb/Cu süperörgülerini inceleyen Despice ve Jovic, Pb/Cu süperörgülerine uyguladıkları akımı kapattıkları zaman Pb'nin geri çözündüğünü ve Cu atomları ile yer değiştirdiğini gözlemlemişlerdir (Despice ve Jovic 1987). 1997 yılında Bradley ve Landolt' un ürettiği Ni/Cu süperörgülerinde ise, depozisyon sırasında birkaç Cu tabakasından sonra yer değiştirme reaksiyonunun durduğu gözlenmiştir (Bradley ve Landolt 1997). Fakat Co/Cu süperörgüleri için yapılan araştırmalarda, daha büyük tekrarlanma sayılarında bile, Co'nun geri çözünmesinin devam ettiği belirlenmiştir ve bunun, Co'nun sütun ve dentritik büyümesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Bradley ve Landolt 1999). Co'nun geri çözünmesi engellemek için bazı katkı maddeleri eklenebilir ve böylece süperörgü yapısının kalitesi artırılabilir. Örneğin, Ni/Cu süperörgülerinin depozisyon işleminde de anlaşılacağı üzere, Ni pasivasyon

(passivation) etkisine sahiptir ve bu nedenle depozisyon olduktan sonra geri çözülmeyecek ve Co'nun da geri çözünmesini engelleyecektir.



Şekil 2.3 CoFeNi/Cu süperörgüsü.

2.3 Manyetik Özellikler

Atomik seviyedeki maddelerin manyetik özellikleri, sahip oldukları manyetik momentlerinden ileri gelmektedir. Bu manyetik momentin başlıca sebebi, çiftlenmemiş elektronlarındaki spin ve elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açılal momentumlarıdır. Toplam manyetik moment (m) denklem (2.6) ile ifade edilir.

$$m = m_o + m_s \quad (2.6)$$

burada, m_s spin manyetik moment ve m_o yörünge manyetik momenttir. Birim hacimdeki manyetik momente ise manyetizasyon (mıknatıslanma) (M) denir ve denklem (2.7) ile ifade edilir.

$$M = \frac{V}{m} \quad (2.7)$$

Manyetizasyon ve manyetik alan (H) arasındaki ilişki ise;

$$M = \chi H \quad (2.8)$$

şeklinde verilmektedir. Burada χ , manyetik alınganlığı temsil etmektedir. Alınganlık, uygulanan manyetik alan ile malzemenin alana gösterdiği tepki arasındaki ilişkiyi anlatır. Dış bir manyetik alana maruz kalan madde, tepki olarak manyetik akı yoğunluğu (B), M ve H 'ye bağlı olarak.

$$B = \mu_0 (H+M) \quad (2.9)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada μ_0 , boşluğun manyetik geçirgenliğidir ve değeri $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am'dir (Jiles 1991).

Maddelerin manyetik özelliklerini, sahip oldukları manyetik alınganlıkları belirler. Buna göre maddeler üç temel türe ayrılır; diamanyetik maddeler, paramanyetik maddeler ve ferromanyetik maddeler. Diamanyetik maddelerin alınganlıkları, genellikle negatif ve 10^{-5} mertebesinde ve manyetizasyonu zayıftır. Manyetik alan yokluğunda, atomun net manyetik momenti sıfırdır, çünkü çekirdek etrafında dönen iki elektronun hareketi birbirinin zıttıdır. Bir manyetik alan uygulandığında ise, uygulanan manyetik alanın tersi yönünde net bir manyetik moment oluşur. Paramanyetik maddelerin alınganlıkları, 10^{-3} - 10^{-5} arasındadır. Manyetik alan yokluğunda, net bir manyetik momente sahiptirler, fakat bu manyetik momentler gelişigüzel dizilmişlerdir. Bir manyetik alan uygulandığında ise, alan yönünde yönelmeye çalışırlar.

Ferromanyetik maddelerin, alınganlıkları çok yüksektir ve yüksek bir manyetizasyon özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerinin sebebi spin hareketleridir. Çünkü manyetik alan yokluğunda dahi, komşu spinler birbirine paralel olarak yönelebilirler. Spinler arasındaki bu kuvvetli etkileşimler nedeniyle, kendiliğinden manyetizasyon özellikleri vardır. Birbirine paralel olarak yönelmiş manyetik momentler domain adı verilen bölgelerde bulunurlar. Farklı yönetime sahip domainlerin birbirilerinden ayrıldığı sınıra domain duvarları denir. Bu domainler, gelişigüzel yöneldiklerinde net bir manyetizasyon oluşturmazlar. Bir manyetik alan

uygulandığında, tüm domainler manyetik alan yönünde yönelmeye çalışırlar ve tek bir domain gibi davranırlar. Böylece manyetizasyon gerçekleşmiş olur. Bu manyetik alan kaldırıldıktan sonra bile, manyetizasyonları devam edecektir. Bu kalıcı manyetizasyon, ferromanyetik maddelerin en belirgin özelliklerindedir (Jiles 1991).

Ferromanyetik maddelerin; doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon, karelik derecesi, koersivite, başlangıç geçirgenliği, maksimum geçirgenlik, histeresis kaybı gibi manyetik özellikleri, histeresis adı verilen eğrilerle elde edilir. Bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığında manyetizasyon meydana gelir. Histeresis eğrileri de, uygulanan manyetik alana karşı oluşan manyetizasyonu gösterir. Manyetik alan arttırıldıkça, belirli bir noktadan sonra manyetizasyon değişmez ve maksimum manyetizasyon değerine ulaşır. Bu değerde tüm manyetik momentler manyetik alan yönünde sıralandığından, buna doyum manyetizasyonu denir ve M_s olarak ifade edilir. Manyetik alan kaldırıldıktan sonra maddede kalan manyetizasyon ise, kalıcı manyetizasyon olarak belirtilen $+M_r$ ve $-M_r$ değerleriyle ifade edilir. Manyetizasyonu sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alana koersivite (zorlayıcılık) alanı denir ve H_c ile gösterilir. Histeresis eğrisinin kareliği, M_r 'nin M_s 'ye oranı ile belirtilir. Histeresis eğrisinin çevrelediği alan değerinden hesaplanan enerjiye histeresis kaybı denir (Chikazumi ve Charap 1964, Jiles 1992).

Manyetik malzemeler koersivite alanının büyüklüğüne göre yumuşak ya da sert manyetik maddeler olarak sınıflandırılırlar. Koersivite değeri 125 Oe'nin üzerinde olan maddelere sert manyetik madde; 12,5 Oe'nin altında olan maddelere ise yumuşak manyetik madde denir. Örneğin Co-P alaşımları sert manyetik maddelerdenken; Fe-Ni alaşımları, saf Fe içeren, %3-6 oranında Si, Ni eklenmiş Fe, FeNiCo alaşımlar ve (MnZnO)Fe₂O₃ veya (NiZnO) Fe₂O₃ gibi ferritler yumuşak manyetik maddelerdendir. Sert manyetik maddeler, bilgi depolama alanlarında; yumuşak manyetik maddelerse hafıza elemanlarında kullanılabilirler. Yüksek kalıcılık ve kare histeresis özelliği her iki malzeme çeşidi için de geçerlidir. Yüksek koersivite değeri, malzeme kusursuzken gözlenebilir. Çünkü yer değiştirme, tane büyüklüğü ve safsızlık gibi kusurlar, domain duvarlarının yönelmesini zorlaştırabilir (Jiles 1991).

2.4 Manyetorezistans (MR)

Metallerin değerlik elektronları, manyetik ve elektriksel gibi bir çok özelliklerini belirler. Örneğin, geçiş metallere, s ve p yörüngelerinde bulunan elektronlar iletkenliği sağlar. d yörüngelerindeki elektronlar ise -bazı durumlarda- iletkenliğe katkı sağlar ve aynı zamanda maddenin manyetik özelliklerini belirler. Son olarak, f yörüngelerindeki elektronlar yerleşik olduklarından geçiş yapmazlar ve bu nedenle iletkenliğe katkı sağlamazlar. ferromanyetik (Co, Ni, Fe gibi) ve manyetik olmayan (Cu, Ag, Au, gibi) geçiş metallere, s ve d yörüngelerindeki durum yoğunluğu, elektriksel özdirenç ile alakalıdır. Bir iletkene uygulanan elektriksel alan, iletken içindeki yükleri aynı yönde hareket ettirir, fakat hepsi bu yönetime katılamaz. Bir kısmı, madde içindeki kusurlardan ya da örgü titreşimlerinden (fonon) saçılarak özdirenç oluşturur. Buna elektriksel özdirenç denir.

Drude modeline göre, serbest elektronların elektriksel özdirenci;

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (2.10)$$

denklemlerle verilir. Burada; n , serbest taşıyıcıların birim hacimdeki konsantrasyonunu, e , elektron yükünü, τ , durulma zamanını, m^* yük taşıyıcılarının etkin kütlelerini, σ ise iletkenliği ifade eder. Taşıyan yükün, ne yük yoğunluğuyla orantılı olması gerekir. e/m çarpanı ivmeden gelir, çünkü bir elektrik alanında ivme e yüküyle doğru, m yüküyle ters orantılıdır. τ durulma zamanı, elektrik alanın iki çarpışma arasındaki yük taşıyıcıya etki edebildiği zamandır. σ iletkenliği denklemden de anlaşılacağı üzere, özdirencin tersidir., Fermi seviyesinde v_F hızına sahip olan iletim elektronlarının l_0 ortalama serbest yolları, $l_0 = v_F \tau$ şeklinde tanımlanır. Saf metalde fononlara çarpan elektronların ortalama serbest yolları atomik mesafeye göre oldukça büyüktür ve sıcaklığın düşmesiyle artar. İnce filmlerde; filmin kalınlığı elektronların ortalama serbest yolundan daha kısa olduğu zaman, elektronlar yüzey sınırları ile çarpışarak elastik ya da inelastik saçılmaya uğrar. Bu saçılmalar; tane sınırları, atomsal kusurlar, gerilme ve yüzey saçılmaları olabilir ve bunlar özdirence sebep olur. Elastik saçılmada yüzeye çarpan her elektron aynı açı değeri ile yüzeyden ayrılır. Böylece enerjileri ve hızları korunur. Bu durumda boyut

etkisi gözlenmediğinden, elektriksel iletkenlik bulk malzemeninki ile aynı kalır. elektron, mükemmel bir kristal örgüde dirençle karşılaşmadan serbestçe hareket edebilir. Eğer elektronlar inelastik saçılma yaparsa, ortalama serbest yolları yüzeye çarpmalarıyla sona erer. Saçılan elektron iletim yönündeki hızını kaybederek iletkenliğin düşmesine sebep olur (Sondheimer 1952, Kittel 1986).

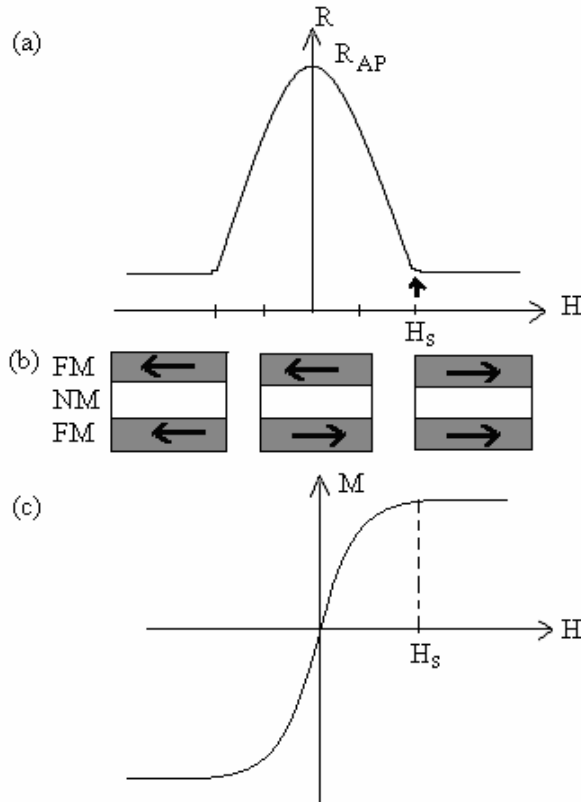
Bir maddeye manyetik alan uygulandığında, maddenin elektriksel direncinde bir değişim meydana gelir ve buna manyetorezistans (MR) denir. Bu etki ilk defa 1856'da William Thomson tarafından keşfedilmiştir. Thomson Fe ile yaptığı deneylerde; akım manyetik kuvvete paralelken direncin arttığını, manyetik kuvvetle 90°'lik açı yaparken de azaldığını gözlemiştir. Yaptığı deneylerde malzemenin elektriksel direncini en fazla % 5 oranında azaltabilmiştir. Bu durum daha sonraki çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Daha sonra, farklı manyetik özelliklere sahip maddelerin de kombinasyonları ile farklı boyutlarda üretilen malzemelerin, uygulanan manyetik alana gösterdikleri tepkinin aynı olmadığı görülmüştür. Gözlenen bu tepkilerden birkaçı; normal manyetorezistans (NMR), anizotropik manyetorezistans (AMR) ve giant manyetorezistans (GMR)'tir (McGuire ve Potter 1975, Wolf 2006).

MR'ın işareti ve büyüklüğü ölçülen malzemeye göre değişir. Direnç, artan manyetik alan ile birlikte azabilir ya da artabilir. Herhangi bir metal için ölçülen MR, uygulanan manyetik alanın şiddetinin yanı sıra, metalden geçen akıma göre uygulanan manyetik alanın yönüne de bağlıdır. Bir malzemedeki manyetik alan akıma dik uygulandığında ölçülen direnç, enine manyetorezistans (EMR), manyetik alan akıma paralel uygulandığında ölçülen direnç ise boyuna manyetorezistans (BMR) olarak adlandırılır. NMR manyetik olmayan (Cu, Ag, Au, ...) maddelerde, AMR; Fe, Co, Ni ya da bunların alaşımlarından üretilmiş ince filmlerde ve GMR da ferromanyetik süperörgülerde etkisini göstermektedir. MR' ın büyüklüğü ve işareti ölçülen malzemenin türüne farklılık gösterir (Garcia ve ark. 1999, Tsymbal ve Pettifor 2001).

NMR etkisi; EMR ve BMR' nin, malzemeye uygulanan manyetik alanın artmasıyla çok az ve pozitif yöndeki artışıyla gözlenir. Uygulanan manyetik alan sebebiyle elektron yörüngelerindeki Lorentz Kuvveti'nin etkisi NMR'ye sebep olur.

NMR doyum alanında doyuma gelmez. AMR ise BMR, malzemeye uygulanan manyetik alanın artışıyla artarken (pozitif MR), EMR alanın artışıyla azalır (negatif MR).

Süperörgü yapıda iki ferromanyetik tabaka arasında bir manyetik olmayan tabaka bulunur. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi; eğer, ferromanyetik tabakalar manyetik olmayan tabakalar yardımı ile düzgün bir şekilde ayrılırsa, bu ferromanyetik tabakaların manyetizasyon vektörleri birbirine göre paralel (ferromanyetik çiftlenme) ya da antiparalel (antiferromanyetik çiftlenme) şekilde yönelebilir. Ferromanyetik yönelimde, direnç düşük olurken; antiferromanyetik yönelimde daha yüksektir. Şayet, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan antiferromanyetik yönelimi yenecek kadar büyük olursa, direnç ferromanyetik yönelimdeki değerine düşer ve bu iki durum arasında ortaya çıkan farka GMR denir (Pardavi-Horvath 1994).



Şekil 2.4 GMR etkisinin şematik gösterimi. (a) Süperörgüde manyetik alanın uygulandığı ve uygulanmadığı durumlar için tabakaların yönelimi. (b) Süperörgüdeki direnç değişimi. (c) Süperörgünün manyetik davranışı (Tsymbal ve Pettifor, 2001).

Şekil 2.4.b'de de görüldüğü gibi, bir malzeme üzerine manyetik alan uygulanmadığında antiferromanyetik çiftlenme meydana gelir, çünkü tabakalar birbirilerine göre antiparalel yönelir. Şayet manyetik alan uygulandığında, uygulanan alan doyum manyetizasyonundan büyük olursa, ferromanyetik çiftlenme oluşur ve tabakalar ferromanyetik yönelime sahip olur. Komşu ferromanyetik tabakaların manyetik momentleri antiferromanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçtiği sırada, direnç Şekil 2.4.b'de görüldüğü gibi maksimumdan minimuma geçer. GMR'ın büyüklüğü, bu iki durum arasındaki (ΔR) direncin bağıl değişimine bağlıdır. Bahsi geçen süperörgünün, uygulanan manyetik alana göre direnç değişim değeri ve manyetik davranışı sırasıyla Şekil 2.4.a ve c'de gösterilmiştir. Uygulanan manyetik alan film düzlemine hem paralel (BMR) hem de dik (EMR) olduğunda direnç azalır (Tsymbal ve Pettifor 2001).

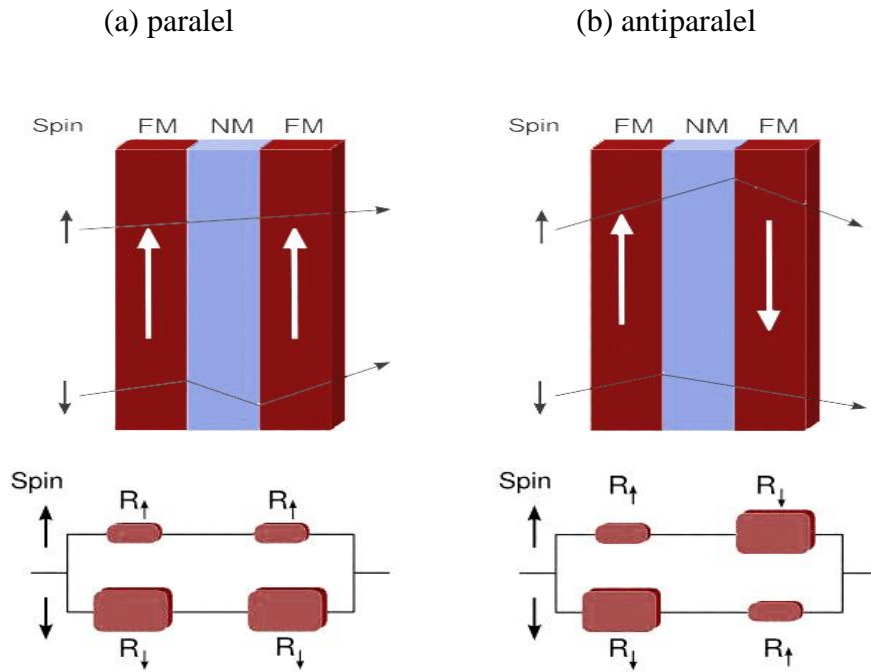
Fe, Ni, Co gibi manyetik tabakalar ve onların alaşımlarından oluşan çok katmanlı filmlerdeki GMR, elektron saçılması ile açıklanabilir. Bu elektronlar, spin yukarı ve spin aşağı elektronlardır. GMR, çok katmanlı manyetik yapıda birbirini izleyen ferromanyetik tabakalardaki manyetizasyonların yönelimlerindeki değişiklikler ile alakalıdır ve temel mekanizması şöyledir: Ferromanyetik tabakaların aynı yönelime sahip olduğu Şekil 2.5.a'daki paralel duruma göre; birbirini izleyen ferromanyetik tabakalar paralel olduğunda, spin aşağı elektronlar ferromanyetik tabakalardan geçerken güçlü bir şekilde saçılır. Spin yukarı elektronlar ise, ferromanyetik tabakalardan geçerken zayıf bir şekilde saçılır. Devrenin şematik gösterimindeki büyük dirençler kuvvetli saçılmayı, küçük dirençlerle de zayıf saçılmayı göstermektedir. Böyle bir durumda, katmanlı yapının toplam direnci R_p , şu şekilde verilir.

$$R_p = N \frac{R_{\uparrow} R_{\downarrow}}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}} \quad (2.11)$$

Burada, N tekrarlama sayısıdır. Birbirini izleyen ferromanyetik tabakaların manyetizasyonun Şekil 2.5.b' deki gibi antiparalel olduğu durumda ise, spin yukarı ve spin aşağı yönelimli elektronlar, birbirini takip eden ferromanyetik tabakalarda alternatif olarak güçlü ve zayıf bir şekilde saçılırlar. Spin yukarı elektron, ilk ferromanyetik

tabakadan geçerken zayıf; ikinci ferromanyetik tabakadan geçerken kuvvetli bir saçılmaya uğrar. Spin aşağı elektron ise, ilk ferromanyetik tabakadan geçerken kuvvetli; ikinci ferromanyetik tabakadan geçerken zayıf bir saçılmaya uğrar. Bu durumdaki katmanlı yapının toplam direnci R_{AP} 'dir ve eşitlik (2.12) ile ifade edilir;

$$R_{AP} = N \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{2} \quad (2.12)$$



Şekil 2.5 GMR mekanizmasının ve spin aşağı, spin yukarı elektron saçılmalarının devre üzerindeki şematik gösterimi. (a) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu paralel durumda. (b) Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu antiparalel durumda.

Denklem (2.11) ve denklem (2.12)'den de görüldüğü gibi, $R_{AP} > R_P$ 'dir. MR oranı ise;

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{(R_{\downarrow} - R_{\uparrow})^2}{4R_{\downarrow}R_{\uparrow}} \quad (2.13)$$

eşitliğiyle verilir (White 1992, Fert ve ark. 2006).

GMR, süperörgülerdeki tabakaların bileşimi, ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları, toplam kalınlık, ara yüzeydeki pürüzlülük (kabalık), safsızlıklar, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenebilir. Ayrıca elektrodpozisyonla üretilmiş süperörgülerdeki GMR; çözelti pH'ı, sıcaklığı, konsantrasyonu, depozisyon modu, depozisyon potansiyelleri, katkı maddeleri, akım verimliliği gibi parametrelerden etkilenebilmektedir. Örneğin, çözelti pH' ı süperörgülerin yüzeyinde veya ara yüzey kabalığında, kristal boyutlarında, ferromanyetik tabaka içindeki manyetik olmayan metal miktarında ve çekirdeklenme hızında değişikliğe sebep olmaktadır. pH değeri düşük olduğunda, ara ürünün yüzeyi kaplama miktarı az olduğundan daha keskin ara yüzeyler elde edilir ve bu nedenle, GMR değeri büyük olur. pH değeri büyük olduğunda da ise, GMR düşer. Sıcaklığın artması da, süperörgülerdeki GMR değerini düşürür. GMR'ı etkileyen bir diğer faktör de, süperörgünün toplam kalınlık (tekrarlama sayısı) değeridir. Genellikle toplam kalınlık arttıkça GMR artar ve belli bir kalınlıkta da sabit bir değere ulaşır. Bunun nedeni; başlangıçta alttabaka üzerinde depozit olan tabakaların düzgün olmaması ve alttabaka ile süperörgü arasındaki uyumu sağlamaya çalışan tabakalar gibi davranmasıdır. Bu nedenle küçük kalınlık değerlerinde GMR değeri azalabilir ve kalınlık değeri arttıkça da, süperörgünün yapısal kalitesinin artmasından dolayı GMR değeri artar (Tsymbal ve Pettifor 2001).

2.4.1 Ferromanyetik tabaka kalınlığı

GMR değeri, Co, Fe, Ni ve bunların alaşımlarından oluşan ferromanyetik tabakanın kalınlığı belirli bir değere kadar arttıkça, yükselir. Çok ince ferromanyetik tabakalarda düşük bir değere sahiptir, kalınlık arttıkça artar ve bir maksimum değere ulaşır. GMR'ın maksimum olduğu ferromanyetik tabakanın kalınlığı, daha büyük değerlere ulaştıkça tekrar azalır. Çünkü, ara yüzeylerdeki spine bağlı saçılmalar daha çok, ferromanyetik tabaka içindeki bulk saçılmalar artar ve bu artış da GMR'ı düşürür. Çok ince ferromanyetik tabaka kalınlıklarında ise, tabakalar sürekli olmadıklarından, elektronlar tabakalar içinde düşük ortalama serbest yollar alıp, yetersiz saçılma yaparlar. Spine bağlı ara yüzey saçılmalarında ise ferromanyetik ve ferromanyetik olmayan tabakalar arasındaki yüzeyde, elektronik özelliklerin kurulacağı kritik bir ferromanyetik

tabaka kalınlığı değeri vardır. GMR değeri, bu kritik kalınlık değerlerinde de düşüktür (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Tsymbal ve Pettifor 2001).

2.4.2 Ferromanyetik olmayan tabaka kalınlığı

Manyetik olmayan tabakanın kalınlığı arttıkça, iletim elektronlarının ferromanyetik tabakalar arasındaki geçiş ihtimali azalacağından ferromanyetik tabakalar arasındaki etkileşme zayıflar, bu nedenle GMR değerinde düşüş gerçekleşir. Diğer taraftan, manyetik olmayan tabaka içindeki elektronların ortalama serbest yoluna göre tabaka kalınlığının büyük olması da GMR'ın düşmesine neden olabilir. Manyetik olmayan tabaka kalınlığının çok ince olması halinde ise, tabaka içinde ufak delikler (pinhol) oluşur. Bu pinholler, komşu ferromanyetik tabakalar arasında bir köprü oluşturup, kuvvetli ferromanyetik etkileşmeye yol açar. Bu nedenle, antiferromanyetik dizilme engellenir ve GMR değeri düşer. GMR'ın manyetik olmayan tabaka kalınlığına bağlı olarak azalması; manyetik olmayan tabaka kalınlığının artmasıyla ferromanyetik tabakalar arasındaki etkileşmenin zayıflamasından ve elektronların spine bağlı saçılma yaptıkları ara yüzey yoğunluğunun azalmasından kaynaklanır (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Tsymbal ve Pettifor 2001).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

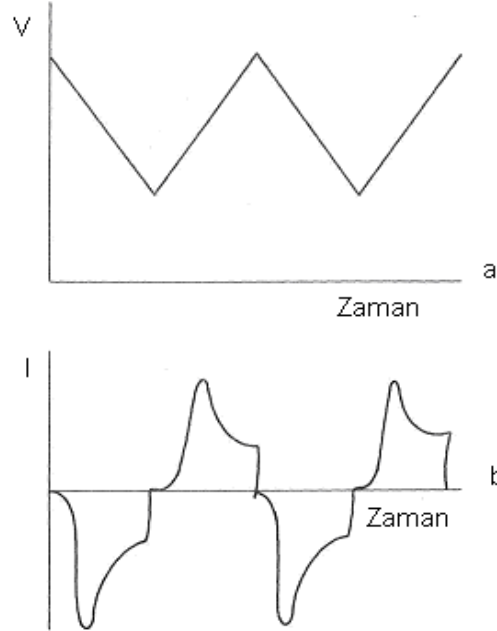
3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Voltametri, herhangi bir çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılır ve voltaj, akım, derişim ilişkilerini inceleyen bir yöntemdir. Bu yöntem, yüzey alanı birkaç milimetrekare veya mikrometrekare olan bir çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak, akımın ölçülmesinden yararlanılarak yapılır. Elektrokimyasal bir hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkime tekrar denge haline dönmeye çalışır ve bu sırada sistemden akım geçer. Bu potansiyel ve akım değişimlerine karşılık çizilen grafiklere voltamogram denir. Eğer bu potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse, bu yönteme dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametry-CV) denir. Bu yöntemde, uygulanan potansiyel üçgen dalga şekilli bir potansiyeldir (Kılıç ve ark. 1998).

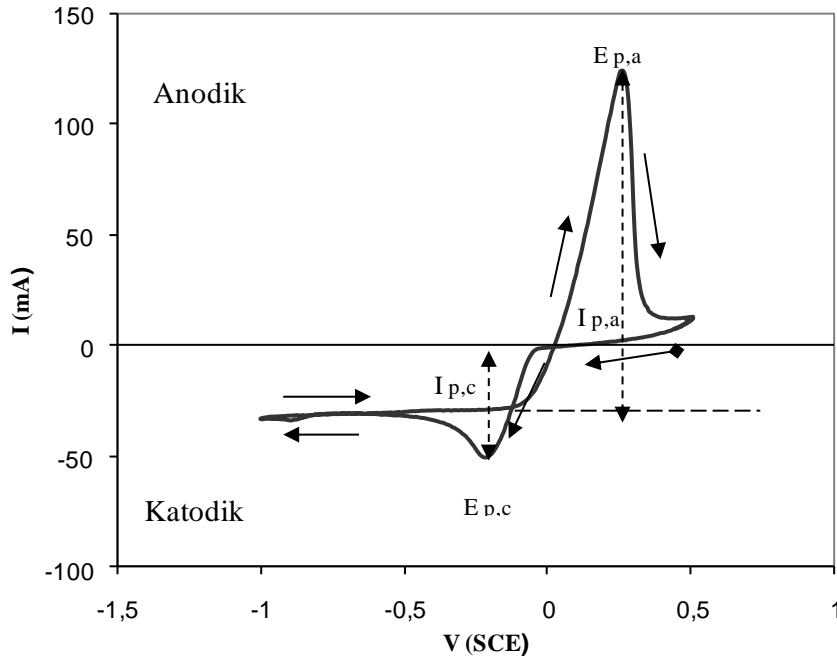
Dönüşümlü voltametricde ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir (Carlierz ve ark. 2005). Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez ya da birçok kez yapılabilir. Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesi elektrokimyasal sistem hakkında 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, elde edilen CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir.

Şekil 3.1.a'da dönüşümlü voltamogram elde etmek için uygulanan potansiyel biçimi ve Şekil 3.1.b'de potansiyele karşılık gelen akım değişimi verilmiştir. Bu yöntemle elde edilen potansiyeller üçgen dalga şeklindedir. Şekil 3.2, 0.04 M CuSO₄ 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.



Şekil 3.1 (a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi. (b) Bu potansiyele karşılık gelen akım değişimi (Hibbert 1993).



Şekil 3.2 Oda sıcaklığında, 0.04 M CuSO_4 çözeltisinin dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.

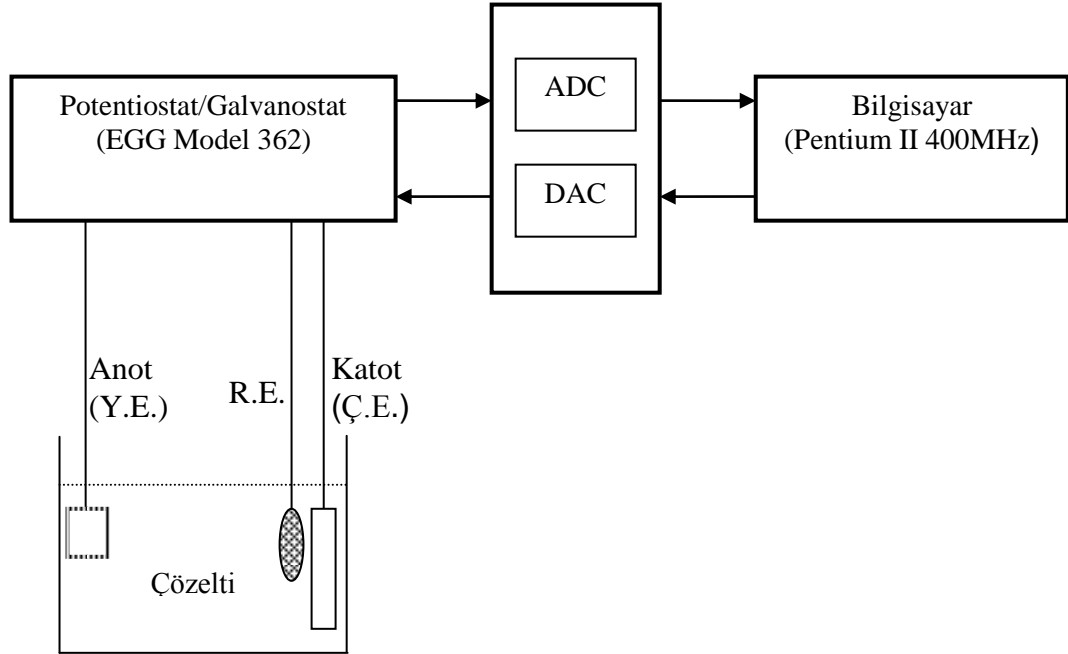
Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, katodik bölgede -0.05 V’tan sonra akım artmaya başlar ve -0.2 V civarında bir $I_{p,c}$ pik değerine ulaşır. Bu pik, Cu iyonlarının indirgenerek, depozit olmalarına karşılık gelir. -0.2V ($E_{p,c}$)’tan sonra elektrot yüzeyine yakın Cu iyonlarının azalması sonucu akım düşer ve -0.5 V ve -1.0 V arasında sabit bir değerde kalır. Bu sabitliğin nedeni, Cu iyonlarının sınırlı difüzyonudur. -1.0 V’tan sonra tarama yönü ters çevrilmiştir. Akım -1.0 V’tan -0.1 V’a kadar olan bölgede, aynı potansiyel değerde kalmayı sürdürür. -0.1 V civarında anodik akım artmaya başlar ve +0.25 V ($E_{p,a}$) civarında $I_{p,a}$ ile gösterilen maksimum değerine ulaşır. Anodik bölgedeki bu pik Cu’ nun geri çözünmesine karşılık gelir ve Cu tamamen çözünene kadar anodik akım geçişi devam eder. Cu’nun tamamen çözünmesiyle birlikte anodik akım da azalır (Hibbert 1993).

Şekildeki katodik akım piki $I_{p,C}$ ile 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 (3.1) bağıntısı ile verilir.

$$I_p = -(2,69.10^5) n^{3/2} C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.1)$$

CoFe/Cu ve CoFeNi/Cu süperörgülerinin depozit edilerek büyütülmesinde kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. Şekil 3.8, bu elektrokimyasal karakterizasyon için geliştirilen sistemi göstermektedir. Bu sistem üç elektrotlu potentiostat/galvanostat (P/G), bilgisayar, digital-analog çevirici (DAC), analog-digital çevirici (ADC) ve elektrokimyasal hücreden oluşan bir çözelti kabından oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücre; katot (çalışma elektrotu, Ç.E.) platin tel elektrot, anot (yardımcı elektrot, Y.E.) platin levha elektrot ve referans elektrot (R.E.) doymuş kalomel elektrot (SCE)’tan oluşmaktadır. Platin, çözeltideki iyonlarla reaksiyona girmediği için tercih edilmiştir. P/G, elektrokimyasal hücreye istenen aralıkta potansiyel değerleri uygulanmasını sağlar. Bilgisayar da, potansiyel ve akım değerlerini kaydetmeye yardımcı olur. P/G ile bilgisayar arasındaki iletişimi ADC ve DAC sağlar. Deney, bilgisayarda Pascal

programlama dilinde M. Alper tarafından geliştirilmiş bir program ile kontrol edilir (Alper 2002).



Şekil 3.3 CoFe/Cu ve CoFeNi/Cu süperörgülerinin elektrokimyasal deposiyonu ve CV' si için kullanılan sistemin şematik diyagramı.

3.2 Süperörgülerin Hazırlanması

CoFeNi/Cu süperörgülerini büyötmek için, Co, Fe, Ni ve Cu metallerinin iyonlarını içeren çözeltilerinden yararlanılmıştır. Bu süperörgülerin elektrokimyasal deposiyon süreci üç aşamada gerçekleşir; alttabakanın hazırlanması, elektrokimyasal deposiyon işlemi ve çok katmanlı yapıların alttabakadan kaldırılması.

3.2.1 Alttabakaların hazırlanması

Bu çalışmada, alttabaka olarak polikristal titanyum (Ti) seçilmiştir. Ti alttabaka zımpara ile mekaniksel olarak temizlendikten sonra saf su ile yıkanıp kurutulur. Çözelti içine yerleştirilmeden önce deposiyon yapılacak bölge belirlenerek bunun dışında kalan bölge yalıtkan bant ile kaplanır ve saf su ile yıkanır.

3.2.2 Elektrokimyasal depozisyon işlemi

CoFe/Cu ve CoFeNi/Cu süperörgülerini üretmek için kullanılan sistemin şematik diyagramı, Şekil 3.8'de verilen düzenekteki gibidir. Şekilden de görüldüğü üzere, bu depozisyon işlemi için üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılır ve bu nedenle hücre içindeki Ç.E. elektroduna, platin tel yerine depozisyon için hazırlanmış alttabaka kullanılır. Süperörgülerin potansiyel kontrollü üretilmesinden dolayı, sistemdeki P/G potentiostat olarak çalışır ve bu sayede Ç.E.'nin potansiyelinin R.E.'ye göre seçilen sabit bir değerde tutulmasını sağlar. Ç.E. Depozisyon sırasında üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabında Ç.E. elektrotuna platin tel elektrot yerine depozisyon için hazırlanmış alttabaka bağlanır. Ç.E.'nin gerektirdiği akım için, yüzey alanı 2.5 cm×2.5 cm olan bir platin Y.E. kullanılır. Y.E., Ç.E.'nin yüzey, üzerindeki akım dağılımını sağlar. Bu nedenle homojen bir akım ve potansiyel dağılımı için Y.E., mümkün olduğunca Ç.E.'nin uzağına ve karşısına yerleştirilmelidir. Deney sırasında, Ç.E. ile Y.E. arasındaki mesafe ~7 cm iken, Ç.E. ile R.E. arasındaki mesafe ~2 cm' dir. R.E. olarak doymuş kalomel elektrot kullanılır ve olabildiğince Ç.E.'nin yakınına yerleştirilir. DAC ve ADC bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlamak için kullanılır. Bilgisayardan gelen bir sayısal sinyal, DAC tarafından bir analog sinyale (voltaja) çevrilir ve bu sinyal değeri, Ç.E.'nin R.E.'ye göre potansiyeli olarak P/G'ye gönderilir. ADC ise P/G'den gelen analog sinyalleri sayısal sinyale çevirir ve bilgisayara gönderir. Bilgisayar, Pascal programlama dilinde M. Alper tarafından yazılmış bir program ile elektrodepozisyonu kontrol eder (Alper 2002) ve Ç.E. ile Y.E. arasında geçen yük miktarını elde etmek üzere akım değerlerini toplar. Eşitlik (2.4)'te, yük miktarını yerine koyarak tabaka kalınlığını hesaplar. Bilgisayar, bir tabaka için istenen kalınlığa ulaştığında, bu tabaka için uygulanan potansiyel uygulamasını durdurur ve diğer tabakanın depozisyonu için girilen potansiyel değerini uygulamaya başlar. Böylece süperörgü için istenen toplam kalınlığa ulaşıncaya kadar bu döngü devam eder.

Tabaka kalınlıklarının hesaplamaları, % 100 akım verimliliğine göre yapılır. Bu kalınlıklara beklenen (nominal) tabaka kalınlıkları denir. Ancak akım verimliliği; depozisyon sırasında uygulanan potansiyel, hidrojen çıkışı ve ara ürün oluşumu gibi

istenmeyen olaylar için de harcandığından düşer. Bu nedenle gerçek tabaka kalınlıkları, nominal tabaka kalınlıkları ile akım verimliliğinin çarpımından bulunmalıdır.

Süperörgünün depozisyonuna başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı ve pH değeri ölçülür. Bu bilgiler ile birlikte; tabaka kalınlıkları, depozisyon potansiyelleri ve istenen diğer parametreler bilgisayara girilir. Hazırlanan alttabaka, oksitlenmeye izin verilmeden çözelti içine yerleştirilir ve gerekli bağlantılar yapılarak deney başlatılır. Depozisyon işlemi bittiğinde ise, zaman kaybetmeden çözeltiden çıkartılır ve saf sudan geçirilir.

3.2.3 Süperörgülerin alttabakadan kaldırılması

Ti altabaksı üzerine depozit edilmiş ve saf suyla yıkanmış numune, kurumasına izin verilmeden jilet yardımıyla alttabaka üzerinden dikkatlice kazınır. Daha sonra bir kurutma kağıdı arasına saklanır.

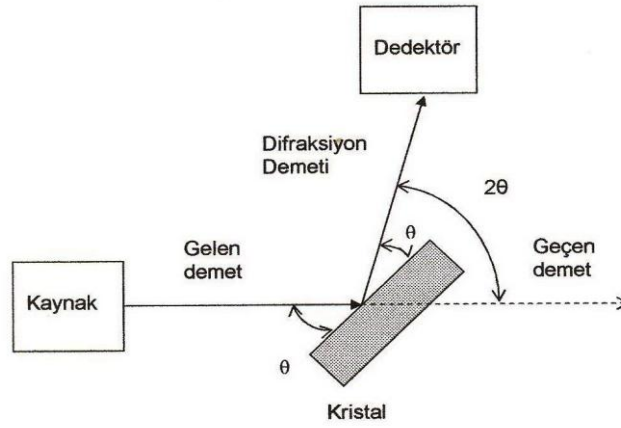
3.3 Yapısal Karakterizasyon

3.3.1 X-Işını difraktometresi (XRD)

Kristal yapı, atomların veya atom gruplarının düzenli bir şekilde dizilmesi ile oluşur. Elektrodepozisyon ile üretilen malzemeler genellikle, üç kristal yapıdan birini gösterirler. Bunlar; yüzey merkezli kübik (fcc), cisim merkezli kübik (bcc) yapı ve nadiren de olsa altıgen sıkı paketli (hcp) yapıdır.

Süperörgüler, periyodik tabakalardan oluşan yapılardır ve kristal yapısındaki atomlar arası uzaklığı, X-ışını dalgaboyu mertebesinde dir. Kristale gönderilen ışının dalgaboyu, kristalin örgü sabitine eşit ya da daha küçükse gelen ışın kırınıma uğrar (Dikici 1993) ve kristalin yapısıyla kristalle etkileşen ışının dalgaboyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelir. Bu yüzden, kristal yapı tayini için X-ışını difraksiyonu (XRD) ideal bir tekniktir. Ayrıca uygulanan numunelere zarar vermemesi de bir avantajdır. 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. Bu teknikte kullanılan XRD cihazı, şematik olarak Şekil 3.4' te gösterilmiştir. Bir kaynaktan çıkan tek dalgaboylu (monokromatik) X-ışını demeti, kristal düzlemi ile θ açısı yapacak şekilde kristal üzerine gönderilir. Gelen demetin bir kısmı kristalden geçerken bir kısmı yine θ açısı yaparak dedektöre gider. Hareket edebilen dedektör, difraksiyona (kırınım) uğrayan X-ışınlarının şiddetini, difraksiyon açısının (2θ) fonksiyonu olarak ölçer. Farklı θ açıları için bu ölçümler yapılarak bir X-ışını kırınım deseni elde edilebilir (Cullity ve ark. 2001).



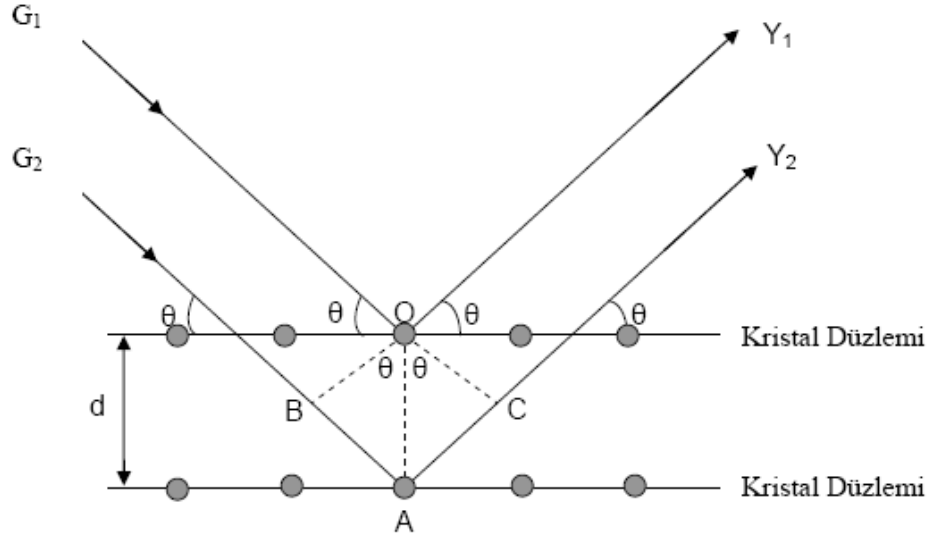
Şekil 3.4 X-ışını difraktometresinin şematik gösterimi.

Kristal yapı üzerine gönderilen bir X-ışını demeti, atomlar tarafından bütün yönlerde saçılır. Bu saçılma sırasında belli yönlerdeki ışıklardan bazıları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazı ışınlar birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluştururlar. Difraksiyon yalnızca, Bragg Yasasını (3.2) sağlayan geliş açılarında meydana gelir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)'de d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. n 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır çünkü, $n=0$ olursa hiçbir yansıma

gözlenmez. Bu denklemle, kristal yapıya bilinen bir dalgaboyunda ışın gönderilip θ açısı ölçülerek, kristal düzlemleri arasındaki d uzaklığı bulunabilir.



Şekil 3.5 Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar.

Şekil 3.5'te görüldüğü gibi kristal yapı üzerine gelen G_1 ve G_2 ışınları, kristal düzlemiyle θ açısı yapmaktadırlar. Bu ışınlar, kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları olarak saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dir. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür. Pikler, 2θ 'nın fonksiyonu olarak oluşur ve şiddetleri ölçülüp, indislenerek kristal yapı analizi yapılabilir. Kristal yapısı belirlenen bir maddenin örgü sabiti de bulunabilir (Cullity 1978).

Bir kristalin XRD deseninden kristal düzlemleri ve bu düzlemler arası uzaklıkları bulmak için Bragg Yasası kullanılırken, kristal düzlemlerine ait tane büyüklüklerini bulmak için Scherrer formülü (3.3) kullanılır

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

Burada t tane büyüklüğünü, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliğini belirtir (Cullity 1978).

Süperörgüler için XRD spektrumunda; modülasyon dalgaboyu, tabakaların periyodikliği, ara yüzeylerin keskinliği ve gerilme gibi bilgiler elde edilirken, süperörgü piki ile uydu pikler olmak üzere iki çeşit pik gözlemlenebilir. Süperörgü piki, temel Bragg piki olarak isimlendirilen sıfırıncı mertebe ($n=0$) pikidir ve atomal düzlemlerinin ortalama mesafesine karşılık gelir. Uydu piki ise temel Bragg pikinin sağında ve solunda bulunan, süperörgünün periyodikliğini belirleyen piklerdir ve süperörgü oluşumunu ispatlar. Uydu pikleri, her zaman gözlemlenemeyebilir; tabakalar uyumlu ve güçlü bir Bragg difraksiyon desenini sağlamak için yeterli sayıda ise oluşabilir (Fujii 1987, Jin ve Ketterson 1989).

Süperörgünün XRD deseninde, temel Bragg pikinin sağındaki ve solundaki uydu piklerin sinüsleri arasındaki fark,

$$\sin \theta_{+n} - \sin \theta_{-n} = \frac{n\lambda}{\Lambda} \quad (3.4)$$

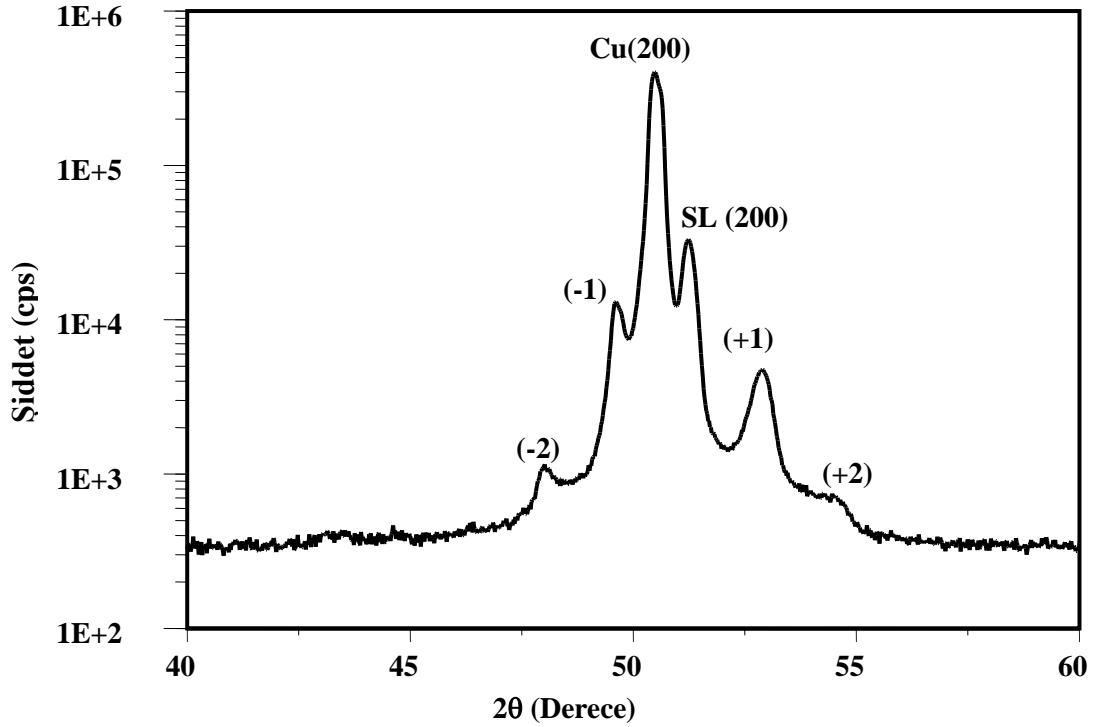
(3.4) eşitliği ile verilir. Burada Λ süperörgünün tekraralama periyodudur ve

$$\Lambda = N_A d_A + N_B d_B \quad (3.5)$$

eşitliği ile hesaplanır. Denklem (3.5)'teki N_A ve N_B , ikili tabakadaki A ve B maddelerinin atomal düzlemlerinin sayısını, d_A ve d_B ise A ve B maddelerinin düzlemler arası uzaklığını belirtir (Alper ve ark 1993, Schlesinger ve ark. 2000).

Şekil 3.6' daki, tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumunda, Bragg piki ve uydu pikleri gözlemlenmiştir (Alper 2003). $2\theta=50.4^\circ$ 'de oluşan ve Cu(200) ile ifade edilen pik Cu alttabakanın (100) düzlemlerinden kaynaklanan temel Bragg pikidir. Bu pikin hemen sağında, $2\theta=51.2^\circ$ 'de yer alan ve SL(200) olarak ifade edilen pik ise, süperörgünün temel Bragg pikidir. Süperörgünün temel Bragg piki SL(200)'ın yan taraflarındaki

küçük ve büyük açı değerlerinde yer alan (-2), (-1) ve (+1) (+2) işaretli pikler süperörgünün uydu pikleridir. Süperörgünün periyodik olarak büyüdüğü, bu piklerden anlaşılabilir.



Şekil 3.6 Tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003)

Süperörgülerin tercihli kristal örgü yönelimini hesaplamak için,

$$F_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^R}{\frac{1}{n} \sum I_{hkl} / I_{hkl}^R} \quad (3.6)$$

(3.6) eşitliği kullanılır. Bu denklemde I_{hkl} ve I_{hkl}^R sırasıyla ölçülen şiddet ve teorik şiddet değerlerini, n ise XRD deseninde gözlenen pik sayısını temsil eder. F_{hkl} değeri 1 ise, numunede rastgele bir yönelimin gerçekleştiğini, 1'den küçükse bastırılmış yönelime sahip olduğunu ve son olarak da, 1'den büyükse tercihli yönelimin olduğunu gösterir (Vicenzo ve Cavallotti 2004).

Bu çalışmadaki numunelerin XRD ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki X-ışını difraktometresi ile alındı. Co, Fe Ni ve Cu'nun K_{α} ($\lambda= 0,15406$ nm) ışımalarının gözlemlendiği bölgede olması için $2\theta = 40^{\circ} - 100^{\circ}$ seçildi ve ölçümler 0.02'lik adımlar halinde alındı.

3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), nanomalzemelerin ve nanoyapıların karakterizasyonlarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Elektron mikroskoplarında kullanılan elektronların, yüksek enerjilere ulaşmasından dolayı çözünürlükleri yüksektir ve dalga boyları ışığın dalga boyundan önemli ölçüde daha kısadır. Bu nedenle, ayırma güçleri optik mikroskoplara göre daha yüksek olmaktadır.

Yüksek potansiyel altında hızlandırılmış elektronlardan oluşan bir elektron demeti, görüntüsü alınacak numune üzerine gönderilir ve yüzey üzerinde bir tarama yaptırılır. Yüksek enerjili elektron demeti, numune yüzeyindeki atom veya elektronlarla çarptıktan sonra bazı elektronlar geri saçılırlar. Bu saçılmalarda yüzey atomları ve elektronlar arasındaki elastik olmayan fiziksel etkileşmeler sonucu; Auger elektronları, X-ışını floresans elektronları, geri saçılma elektronları, ikincil elektronlar ve katot lüminesanstan bir veya bir kaç oluşabilir. Bu elektronlar dedekte edilerek, sinyale çevrilir ve bu sinyaller bir katot tüpünün ekranına görüntü olarak aktarılır. Böylece numune yüzeyinin bir haritası elde edilir. SEM sadece topografik bilgi değil, aynı zamanda numunenin yüzeye yakın yerlerindeki kimyasal bileşiminin bilgisini de verir (Cao 2005).

Bazı SEM'ler, elementsel analizler için kullanılmak üzere ek bir aparat olarak enerji ayırmalı X-ışını (EDX) spektrometresi içerirler. Numune, yüksek enerjili elektron demetiyle bombardıman edildiğinde karakteristik X-ışınları yayınlar. Gelen yüksek enerjili elektronlarla, numunenin elektronları etkileşmeye girerek yerlerinden ayrılırlar. Boşalan bu yerlere, üst yörüngelerden daha yüksek enerjili elektronlar gelir ve aradaki enerji fazlalığı bir X-ışını olarak yayınlanır; bu olay lüminesans olarak

adlandırılır. Her metal kendine özgü bir karakteristik X-ışınına sahip olduğundan, numune içindeki metallerin konsantrasyonu bu ışınların şiddetleri ile belirlenebilir ve böylece numune içindeki maddeler ve bu maddelerin miktarları tespit edilir.

SEM’de incelenecek numunenin iletken olması gerekir, eğer iletken değilse altın gibi bir iletkenle kaplanır ve bu şekilde ölçümü alınır. Bu ölçümde gaz dolu bir ortamda elektron demeti üretilip korunamamasından dolayı vakum sistemi kullanılır, ölçümlerden önce vakum sürecinin tamamlanması beklenir.

Bu çalışma kapsamında, Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM)’nde bulunan FEI™ , NOVA NANOSEM 430 model SEM cihazıyla, üretilen numunelerin yüzey görüntüleri alınırken, GENESIS APEX 4- EDAX, AMETEK’ le de EDX analizleri yapıldı.

3.4 Manyetik Karakterizasyon

3.4.1 Titreşimli örnek magnetometresi (VSM)

Titreşimli örnek magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer-VSM), titreştirilen bir malzemeye manyetik alan uygulayarak, malzemenin bu alana karşı verdiği tepkiyi ölçer ve bu sayede manyetik özelliklerini belirleyen bir sistemdir (Şekil 3.7). İndüksiyon yasasına göre çalışır. Faraday indüksiyon kanununa göre, bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede indüksiyon elektromotor kuvveti (e.m.k) oluşturur. Oluşan bu indüksiyon e.m.k, manyetik akının zamanla değişimidir. Manyetik akı değişimi, zamanla değişen manyetik alan uygulaması ve DC manyetik alanda bulunan numunenin titreştirilmesi olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

VSM, DC manyetik alanda numuneyi titreştirerek manyetik akı değişimini oluşturur ve bu manyetik akı değişimi sonucunda oluşan indüksiyon e.m.k.’ sını ölçer. VSM yardımıyla mıknatıslanma doğrudan ölçülür.



Şekil 3.7 Manyetik ölçümlerde kullanılan titreşimli örnek magnetometresi (VSM).

VSM 'de, algılayıcı bobinler arasındaki boşlukta numune varken ve yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır (David 1996). Bu ölçüm sonucu elde edilen veriler yalnızca, uygulanan manyetik alana göre oluşan mıknatıslanma değişimini gösterir. Bu nedenle, ölçülen gerçek mıknatıslanma değerini bulmak için sistemin kalibre edilmesi gerekir. Bu kalibrasyondan sonra, ölçümü yapılacak numune titreştiriciye yerleştirilir. Manyetik alan numune yüzeyine paralel veya dik olacak şekilde ya da numune döndürülerek farklı açılarda tutucuya yerleştirilebilir. Böylece ölçülen numunenin gerçek manyetik moment değerlerinin, uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği değişim elde edilir ve histeresis eğrileri çizilir (Jiles 1991).

Bu çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin manyetik ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde 2005K120170 nolu DPT projesi ile kurulan ADE EV9 Model VSM ile yapılmıştır.

3.5 Manyetorezistans Karakterizasyonu

3.5.1 Manyetorezistans (MR)

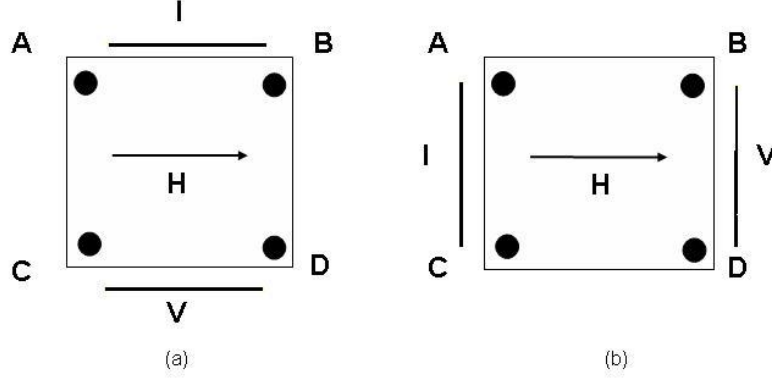
Manyetik ince filmlerin ve katmanlı yapıların manyetorezistans (MR) ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu kullanılarak yapılabilir. 1958 yılında, Van der Pauw tarafından malzemelerin öz direncini ve Hall katsayısını ölçmek için geliştirilmiş bir tekniktir. Bu metotta, uygun ebatlarda kesilmiş numuneler, prob olarak adlandırılan bir numune tutucu üzerine yerleştirilir ve probun iğneye benzeyen uçları yardımıyla, numunenin dört noktasıyla ohmik bir bağlantı kurulur. Bu dört noktadan ikisine akım kaynağı; diğer ikisine de nanovoltmetre bağlanır. Daha sonra bu prob, manyetik alan oluşturan elektromıknatısların ortasına yerleştirilir ve MR ölçümleri başlatılır. Bu ölçüm sırasında, numune üzerinden geçen akım sabit tutulur ve voltaj değeri, manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Akım sabit bir değerde tutulduğunda, voltaj direnç ile doğru orantılı olur. Direnç değişimi, numunenin MR değerlerini hesaplamak için kullanılır. Bu nedenle MR hesaplamaları kaydedilen voltaj değeri ile yapılabilir.

MR ölçümleri; Boyuna Manyetorezistans (BMR) ve Enine Manyetorezistans (EMR) olmak üzere iki şekilde yapılır. (BMR) değerleri, manyetik alan uygulanan akıma paralel olduğunda; (EMR) değerleri ise, manyetik alan uygulanan akıma dik olduğunda elde edilir (Şekil 3.8). MR ölçümü alınacak bir numuneye, Şekil 3.8.a'daki gibi A ve B uçlarına akım uygulanır. C ve D uçlarından ise potansiyel ölçülür. Buna boyuna manyetorezistans (BMR) denir ve direnç değerleri (3.7) denklemi ile hesaplanabilir.

$$R_B = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \quad (3.7)$$

Şekil 3.8.b' deki gibi; akım A ve C uçlarına uygulanıp, potansiyel B ve D uçlarından ölçülürse buna da enine manyetorezistans (EMR) denir. Direnç değerleri denklem (3.8) ile hesaplanabilir.

$$R_E = \frac{V_B - V_D}{I_{AC}} \quad (3.8)$$



Şekil 3.8 Van der Pauw Tekniği. (a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları.

Bu sonuçlara göre numunenin MR'ındaki değişim, elde edilen değerler yardımıyla denklem (3.9)'da hesaplanır.

$$\Delta R(\%) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (3.9)$$

Burada $R(H)$ manyetik alan uygulandığı zaman ölçülen direnç; $R(0)$ ise manyetik alan uygulanmadığı zaman ölçülen dirençtir.

Bu çalışmadaki numunelerin MR ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi'ndeki VDP metoduyla çalışan MR ölçüm cihazıyla, ± 12 kOe arasındaki manyetik alanlarda ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA VE SONUÇLAR

4.1 Giriş

Co, Fe, Ni ve Cu'nun farklı standart elektrot potansiyellerine (bkz.Tablo 2.1) sahip olmaları nedeniyle tek bir çözeltiden depozit edilebilmeleri mümkündür. Bölüm 2.2.2'de de değinildiği gibi Co, doğadaki kristal yapısı hcp ($a=0.2507$ nm ve $c=0.4069$ nm)'dir ve Cu, Fe ve Ni ile fcc yapı oluşturabilir. Ni ($a= 0.3524$ nm), fcc yapıda kristalleşen Co ($a=0.3545$ nm) ve Cu ($a=0.3615$ nm)'nun örgü sabitleri birbirilerine çok yakındır (Cullity 1978). Fe (bcc) hariç, Co, Ni ve Cu'nun kristal yapıları fcc yapıdadır. Bu nedenle, Co, Ni ve Cu kendi kristal yapılarını bozmadan, %30' a kadar Fe'yi kabul edebilirler. Fe yumuşak bir ferromanyetik madde olduğundan, süperörgü yapılarında GMR hassasiyetini arttırmak, yani daha düşük manyetik alanlarda daha yüksek GMR değerleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Araştırmanın temel amacı, Ni ilavesinin süperörgülerin yapısal kalitesini arttırması beklenildiğinden, Ni konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmeleridir.

Bu bölümde, Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nde geliştirilen elektrokimyasal depozisyon tekniği ile CoFeNi/Cu filmler Ti alt tabaka üzerine büyütülmeleri ve bunların elektrokimyasal, yapısal, manyetik karakterizasyon ve manyetorezistans özellikleri, Ni konsantrasyonuna göre incelenmiştir.

4.2 CoFeNi/Cu süperörgülerinin elektrokimyasal depozisyonu

CoFeNi/Cu süperörgülerinin elektrodpozisyonu için kullanılan çözeltiler Tablo (4.1)'de verilmiştir. 300 ml olarak hazırlanan çözeltilerin (29 ± 2) °C sıcaklığında ilk pH değerleri 2.6 ± 0.1 'dir. Elektrokimyasal depozisyon işlemi için kurulan üç elektrotlu sistemde, anot ve katot olarak sırasıyla platin ve titanyum (Ti); referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Elektrotlar çözelti içine daldırılmadan önce saf suyla yıkandı. CoFeNi tabakaları SCE'ye göre -1.5 V'ta, Cu tabakaları ise SCE'ye göre -0.3 V'ta depozit edildi. Ti alttabaka üzerine depozit edilen süperörgülerin toplam

kalınlığı 3 μm olacak şekilde, N tekrarlanma (bilayer) sayıları ayarlandı. Tablo 4.1'deki çözeltilerden üretilen süperörgülerde, Ni konsantrasyonunun, manyetik tabaka kalınlığının (t_{CoFeNi}) ve manyetik olmayan tabaka kalınlığının (t_{Cu}), manyetorezistans üzerindeki etkisi araştırıldı. 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] yapısına sahip süperörgülerde Ni konsantrasyonunun etkisi incelendi. Manyetik tabaka kalınlığının etkisini incelemek için, F çözeltisinden, N [CoFeNi (t_{CoFeNi} nm)/ Cu (4 nm)] olan süperörgüleri üretildi ve burada, ferromanyetik tabaka kalınlığı (t_{CoFeNi}), 2 nm'den 15 nm ye kadar değiştirildi. Manyetik olmayan tabaka kalınlığının etkisi için, yine F çözeltisi kullanılarak üretilen N [CoFeNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerde Cu tabaka kalınlığı (t_{Cu}), 0.5, 1, 2 ve 4 nm olarak değiştirildi.

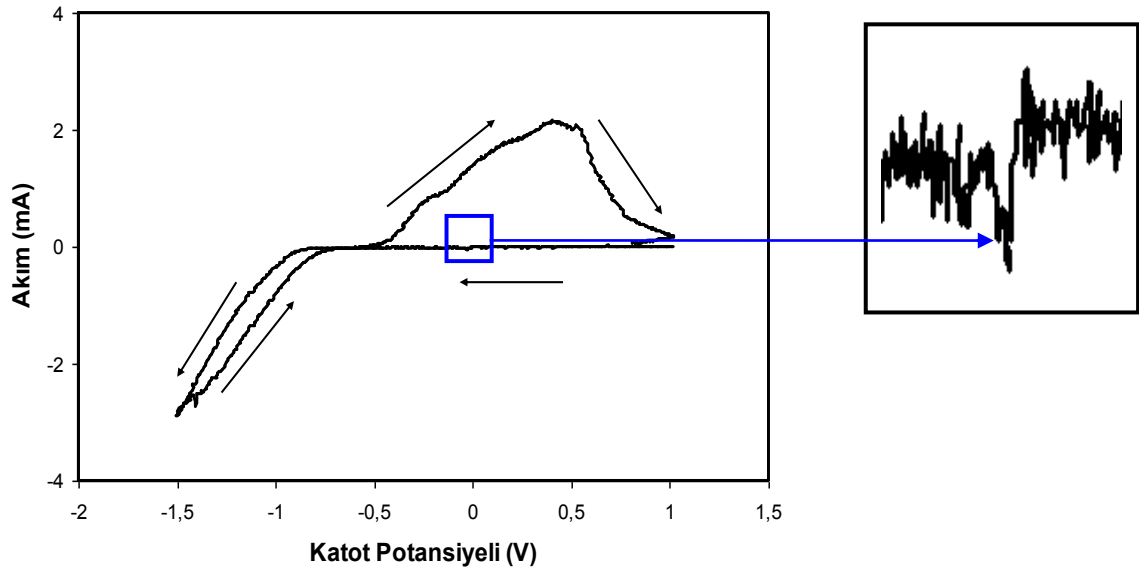
Tablo 4.1 CoFeNi/Cu süperörgülerini büyütmek için kullanılan çözeltiler.

Çözelti	Nikel Sülfamet (M) $H_4N_2NiO_6S_24H_2O$	Demir Sülfat (M) $FeSO_47H_2O$	Kobalt Sülfat (M) $CoSO_47H_2O$	Bakır Sülfat (M) $CuSO_45H_2O$	Borik Asit (M) H_3BO_3	Sülfamik Asit (M) NH_2SO_3H
A	0.0	0.05	0.75	0.05	0.25	0.01
B	0.05					
C	0.1					
D	0.2					
E	0.3					
F	0.5					
G	0.8					
H	1.0					

4.3 Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

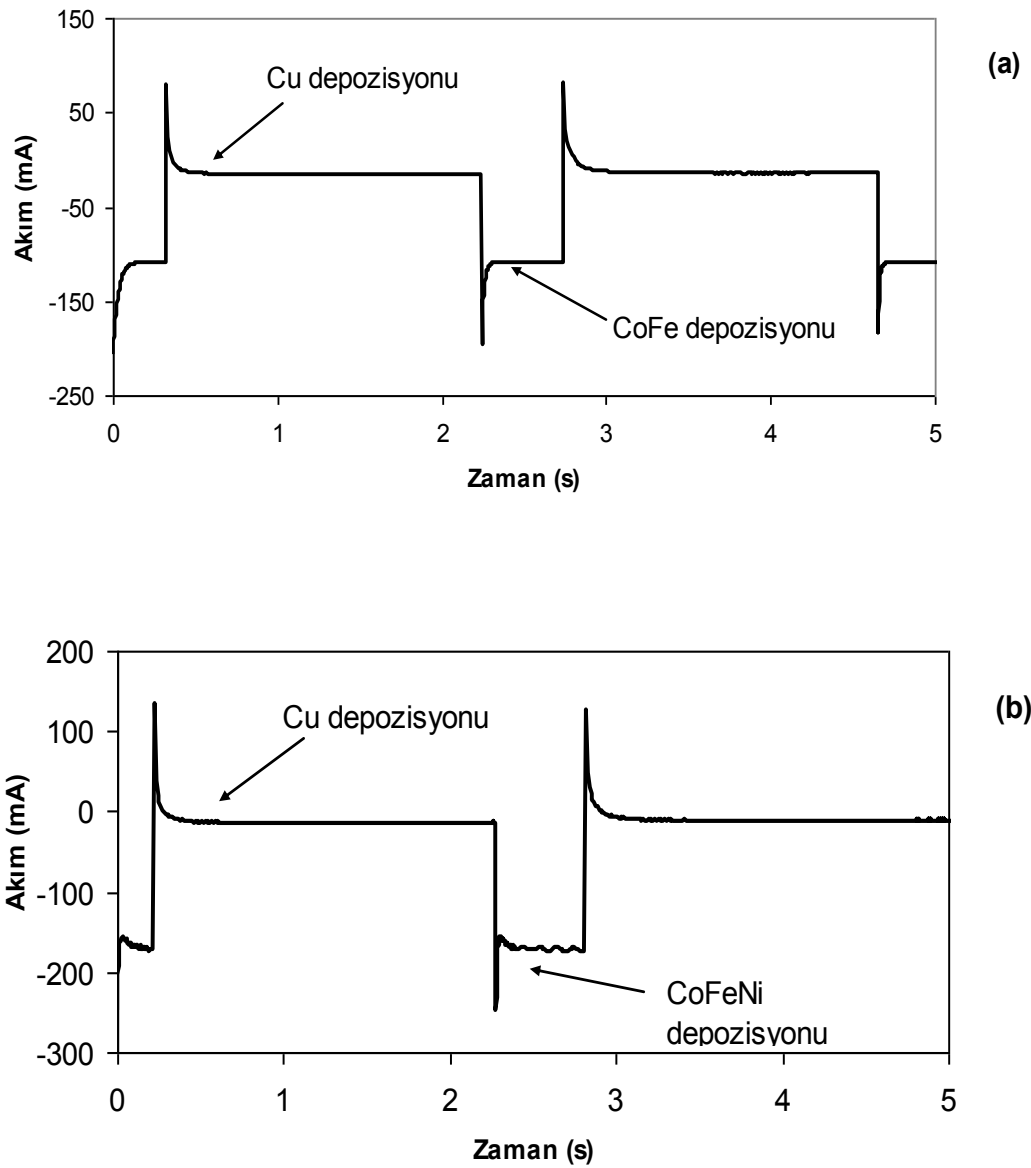
CoFeNi/Cu süperörgülerini üretmek için kullanılan çözeltinin elektrokimyasal karakterizasyonları Bölüm 3.1'de anlatılan dönüşümlü voltametri (cyclic voltametri-CV) tekniği kullanılarak yapıldı. Dönüşümlü voltamogramlarını elde etmek için yapılan potansiyel taraması, 0.5 mm çaplı platin bir tel elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Bu potansiyel taraması, 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 yapıldı.

Şekil 4.1'de, örnek olarak D çözeltisinden elde edilen CV grafiği verilmiştir ve şekil üzerindeki oklar da, potansiyel taramasının yönünü göstermektedir. Şekilde, +1.0 V ile -0.1 V arasında herhangi bir reaksiyonun meydana gelmemesinden dolayı metal depozisyonu gerçekleşmez ve bu nedenle, iki değer arasındaki akım değeri sıfırdır. -0.1 V civarında küçük bir pik gözlemlendi. Bu pik Cu'nun depozisyonuna karşılık gelir ve -0.1 V ve -0.7 V arasında, Cu'nun sınırlı difüzyonundan dolayı düşük değerli bir akım bölgesi oluşur. -0,7 V' tan sonra, Co Fe ve Ni'nin de depozit olmasıyla birlikte, akımda bir artış görülür. Akımdaki bu artışta, metal iyonlarının depozisyonu yanında hidrojen gazının çıkışı da etkin rol oynar. -1.5 V'tan sonra, katodik alandaki tarama biter ve ters yöne, yani anodik bölgeye doğru devam eder. Anodik yönde yapılan taramadaki akım değeri, -0.7 V'a kadar azalma gösterir ve bu anodik akım, 0,5 V'tan sonra artmaya başlar. +0.4 V civarında ise; Co ve Cu gibi bazı metal iyonlarının geri çözünmesinden dolayı oluşan bir pik gözlenir. D çözeltisinin voltamogramından elde edilen verilere göre; Co, Fe ve Ni' nin depozisyonu için potansiyel aralığı -1.3 V ve -1.5 V iken; Cu'nun potansiyel aralığı da, -0.1 V ile -0.5 V'tur. Kesin bir potansiyel değeri belirlemek için ise, bu potansiyel aralıklarından çeşitli değerler seçilerek numuneler üretildi. Bu numunelerin yüzeylerinin düzgünlüğü ve metalik parlaklığı gibi özellikleri incelenerek, ideal potansiyel değerleri belirlendi. Bu değerler SCE'ye göre sırasıyla Co, Fe ve Ni depozisyonu için -1.5 V; Cu depozisyonu için ise -0.3 V olarak seçildi.



Şekil 4.1 D çözeltisinden elde edilen dönüşümlü voltametri (CV) eğrisi.

Şekil 4.2’de, CoFe/Cu ve CoFeNi/Cu numunelerinden elde edilen akım-zaman geçişleri görülmektedir. Katodik tarafta oluşmuş ani akım düşüşlerini izleyen kararlı akım değerleri, CoFe (Şekil 4.2.a) ve CoFeNi (Şekil 4.2.b) deposizyonuna karşılık gelir. Düşük katodik akım pulsları ise, Cu tabakasının deposizyonu gösterir. Anodik taraftaki yüksek akım pulsları da, CoFe ve CoFeNi’nin geri çözüldüğüne işaret eder. Bunun nedeni, ferromanyetik tabakayı oluşturan metallerin geri çözünme potansiyelinin Cu’nun deposizyon potansiyeline yakın olmasıdır.



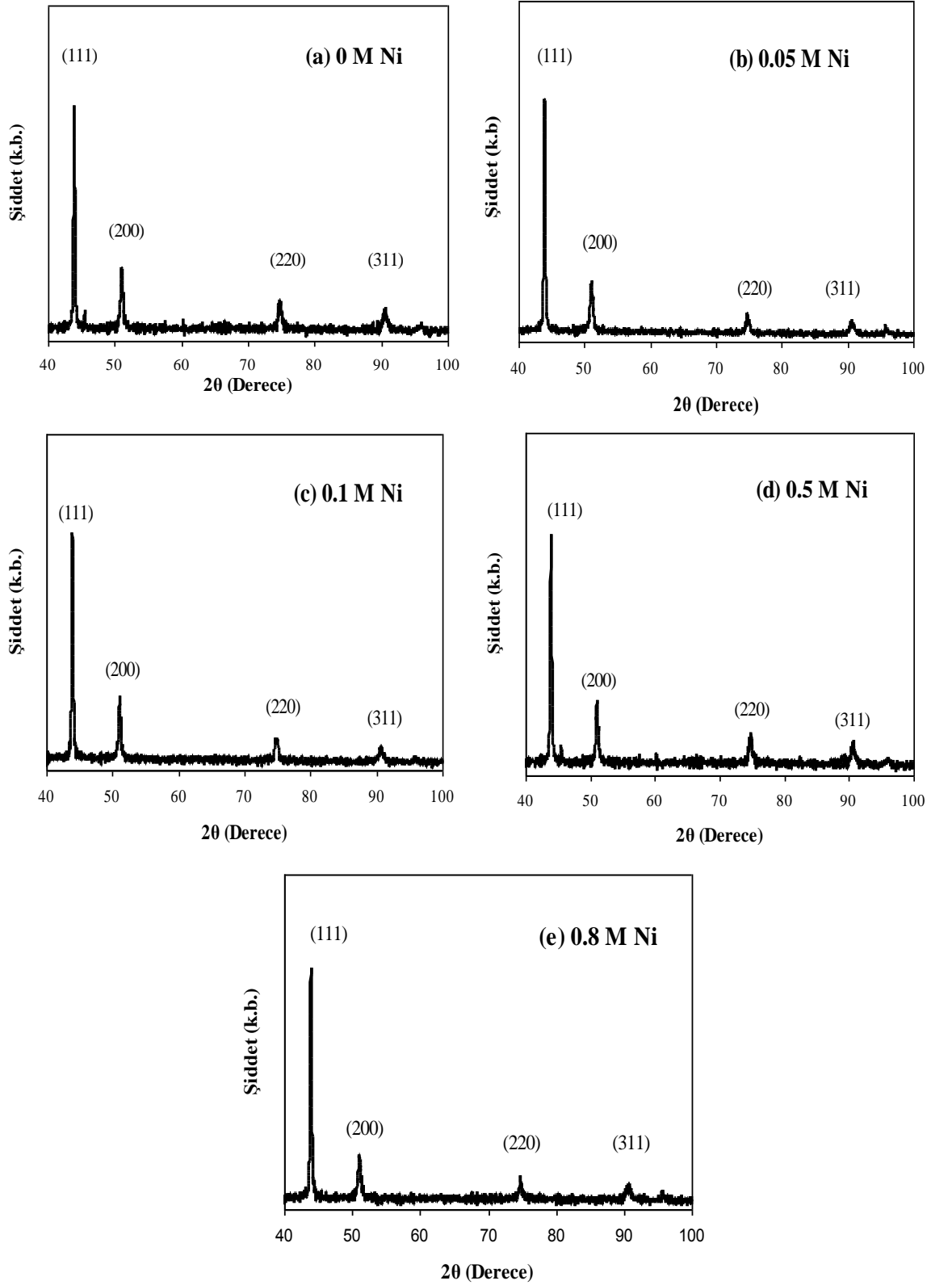
Şekil 4.2 (a) CoFe/Cu ve (b) CoFeNi/Cu numuneleri için akım-zaman geçişleri.

4.4 Yapısal Karakterizasyon

4.4.1 X-ışını difraksiyonu

CoFeNi/Cu süperörgülerinin kristal yapıları, Ni içeriğine bağlı olarak XRD tekniği ile analiz edildi. Şekil 4.3, farklı Ni konsantrasyonlarına sahip 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin XRD spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda, fcc yapıya ait karakteristik (111), (200), (220) ve (311) yansıma pikleri sırası ile 43° , 51° , 74° ve 90° civarında ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, süperörgüler tek bir fazda kristalleşerek fcc yapıda oluşmaktadır. Bunun yanında XRD spektrumları incelendiğinde herhangi bir uydu pikine rastlanmadı. Bunun nedeni birkaç sebepten kaynaklanabilir: Bunlardan birincisi, süperörgülerin toplam kalınlıklarının 3 μm gibi çok kalın olması ki bu süperörgünün yapısının bozmuş olabilir; ikincisi ise ferromanyetik tabakanın geri çözünmesinden dolayı manyetik ve manyetik olmayan tabakaların girişim yapması ki bu da tabakalar arasındaki ara yüzeyin kabalığını arttıracaktır (Peter ve ark. 2001). Bununla birlikte, daha sonra göreceğimiz gibi, numunelerin GMR etki göstermesi bu yapıların süperörgü olduğuna işaret eder.

Tablo 4.2’de; Ni konsantrasyonuna bağlı olarak numunelerin örgü sabitleri (a), düzlemler arası mesafeleri (d), örgü katsayıları (F_{hkl}) ve yönelimleri verilmiştir. Numunelerin örgü sabitleri en küçük kareler yöntemiyle hesaplandı. Tablodan da görüldüğü üzere, her konsantrasyon değeri için hesaplanan d_{111} , d_{200} , d_{220} , ve d_{311} düzlemler arası mesafeler, %1 den daha az bir hata içinde teorik değerleri ile uyumludur. Numunelerin tercihli yönelimleri, eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplandı ve bu hesaplamalarda fcc yapının (111) tercihli yönünde olduğu tayin edildi. Numunelerin (111) yönünü tercih etmesi, bulk Cu ve Ni’ nin tercihli yönelimlerinin (111) yönünde olmasından kaynaklanmaktadır.

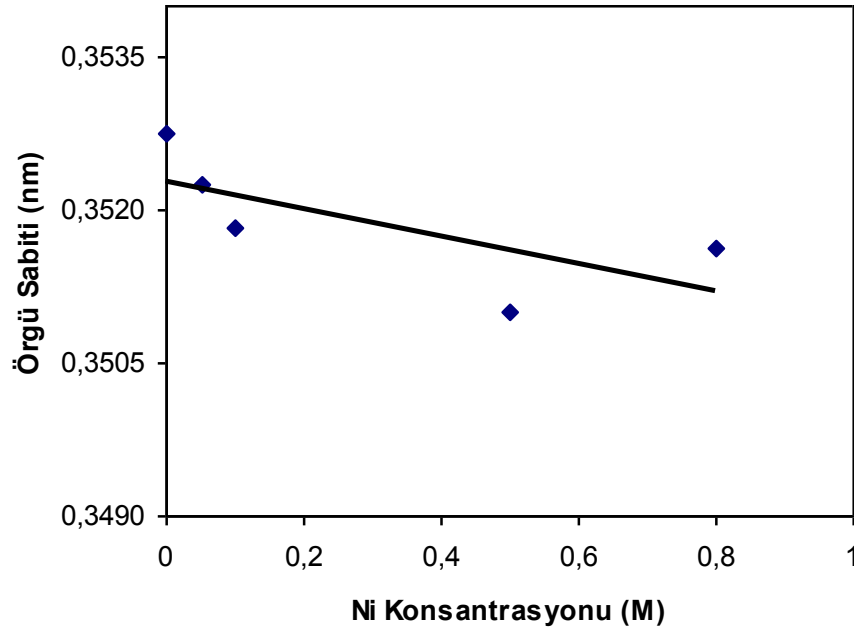


Şekil 4.3 Ni konsantrasyonu (a) 0 M (b) 0.05 M (c) 0.1 M (d) 0.5 M (e) 0.8 M olan 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] numunelerin XRD spektrumları.

Tablo 4.2'deki CoFeNi/Cu numunelerine ait örgü sabitlerinin, süperörgüleri üretmek için kullanılan Ni (0.3524 nm) ve Cu (0.3615 nm) atomlarının örgü sabitleri ile karşılaştırıldığında Ni atomunun değerine doğru yaklaşmaktadır. Bu da, Şekil 4.4'te örgü sabitlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı olan değişimi olarak verilmiştir. Çözelti içindeki Ni konsantrasyonu 0.0 M'dan 0.8 M'a kadar arttırıldığı zaman, bu farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerden üretilen numunelerin örgü sabitlerinin genel olarak azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.2 Farklı Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden büyütülen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] numunelerin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar.

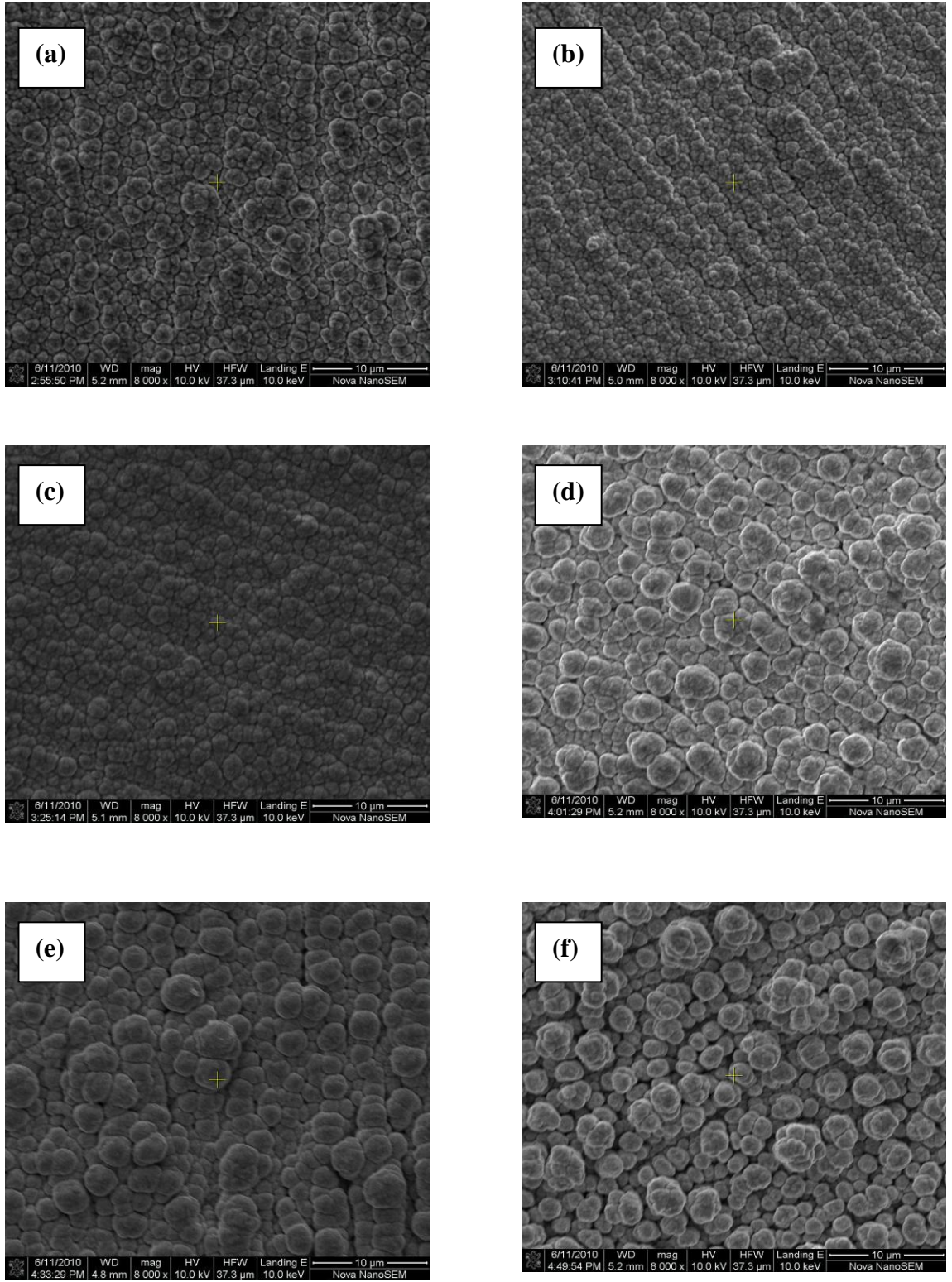
Ni Konsantrasyonu (M)		0.0	0.05	0.1	0.5	0.8
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0,35275	0.35225	0,35183	0.35275	0.35161
d ₁₁₁ (nm)	deneysel	0.20585	0.20585	0.20593	0.20595	0.20588
	teorik	0.20665	0.20665	0.20665	0.20665	0.20665
d ₂₀₀ (nm)	deneysel	0,17867	0.17864	0.17852	0.17820	0.17877
	teorik	0.17897	0.17897	0.17897	0.17897	0.17897
d ₂₂₀ (nm)	deneysel	0,12673	0.12681	0.12699	0.12683	0.12679
	teorik	0.12655	0.12655	0.12655	0.12655	0.12655
d ₃₁₁ (nm)	deneysel	0.10856	0.10841	0.10827	0.10805	0.10828
	teorik	0.10792	0,10792	0.10792	0.10792	0.10792
Örgü Katsayısı	F ₍₁₁₁₎	1.53140	1,88146	1.67092	1.18868	1.87997
	F ₍₂₀₀₎	0.90918	0.86752	0.94988	0.98531	0.75853
	F ₍₂₂₀₎	0.84686	0.66886	0.76194	1.00860	0.84505
	F ₍₃₁₁₎	0.71255	0.58214	0.61725	0.81739	0.51644
Yönelim		(111)	(111)	(111)	(111)	(111)



Şekil 4.4 Örgü sabitinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi.

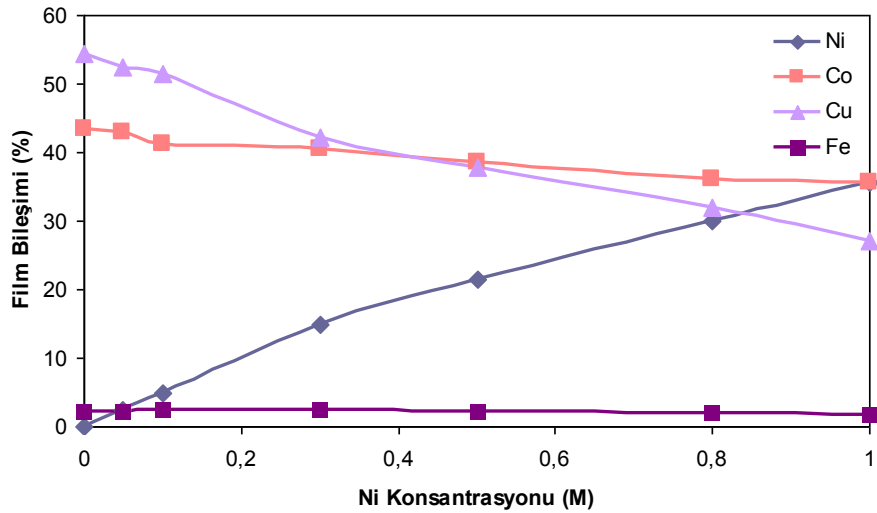
4.4.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımı X-ışını (EDX).

Ni konsantrasyonuna bağlı olarak büyütülen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] numunelerin yüzey morfolojilerini incelemek için, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) kullanıldı. Farklı Ni konsantrasyonları içeren numunelerin 10 μm 'lik alanlarından çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Hiç Ni içermeyen, CoFe/Cu süperörgülerinin Şekil 4.5.a'da görüldüğü üzere numune yüzeyinde küçük taneler mevcuttur. Ni konsantrasyonu 0 M' dan 0.1 M'a (Şekil 4.5.a-c) kadar arttırıldığında numunelerin yüzey görünümünde çok belirgin değişiklikler yoktur. Buna karşın, Ni konsantrasyonu 0.1 M'dan 0.3 M'a (Şekil 4.5.c,d) arttırıldığı zaman, tanecikli yapılar daha belirgin bir hale gelmeye başladı. Ni taneli halde bir büyümeye neden olur (Alper ve ark. 2004). Bu nedenle, çözelti içindeki Ni konsantrasyonu –ki dolayısıyla numune içindeki Ni miktarı- arttıkça, yüzeydeki taneler de daha belirgin hale geldi ve bu taneler bir araya gelerek, kümelenildiler. (Şekil 4.5.f). Ayrıca, konsantrasyonun artmasıyla birlikte, tanelerin birleşmesiyle oluşan kümelenmeler arasındaki mesafeler de daha belirgin hale geldi.

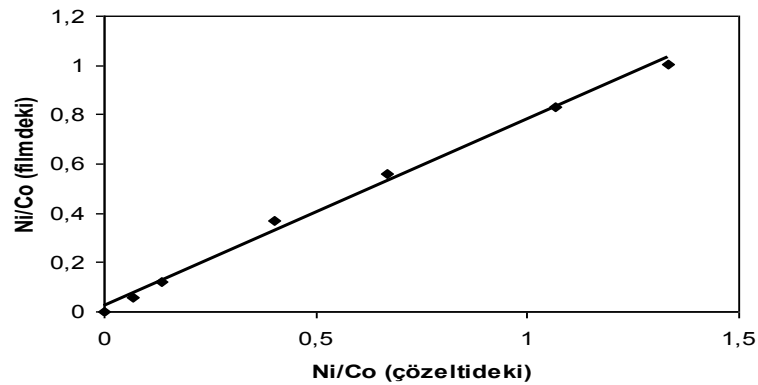


Şekil 4.5 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] serisi için (a) 0 M, (b) 0.05 M, (c) 0.1 M, (d) 0.3 M, (e) 0.8 M ve (f) 1.0 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilmiş numunelerin SEM görüntüleri.

Şekil 4.6'da, film bileşimindeki Ni, Co, Cu ve Fe' nin, çözeltideki Ni konsantrasyonuna göre değişimi verilmiştir. EDX ile elde edilen bu sonuçlara göre, çözeltideki Ni konsantrasyonu arttıkça, film içine depozit olan Ni konsantrasyonu da beklendiği gibi artmakta, Co ve Cu miktarı azalmakta, Fe ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Şekil 4.6'dan, Ni içermeyen A çözeltisinden elde edilen numune, depozit olmuş Co miktarının yaklaşık olarak %45 olduğu anlaşılmaktadır. Ni konsantrasyonu arttıkça bu değer %35'e düşmektedir. Numune içindeki Cu miktarı, %54'den %27'ye düşmektedir; Fe miktarı ise %2 civarında kalmaktadır. Şekil 4.7'de, filmdeki Ni/Co oranının çözeltideki Ni/Co oranına göre değişimi verildi. Filmdeki Co oranının çözeltideki Co oranından fazla olması anormal birlikte depozisyon kaynaklanır. Yani Ni, Co'nun geri çözünmesini önleyerek filmde daha fazla Co olmasını sağlar (Dulal ve Charles, 2008).



Şekil 4.6 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin, Ni konsantrasyonuna bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri.



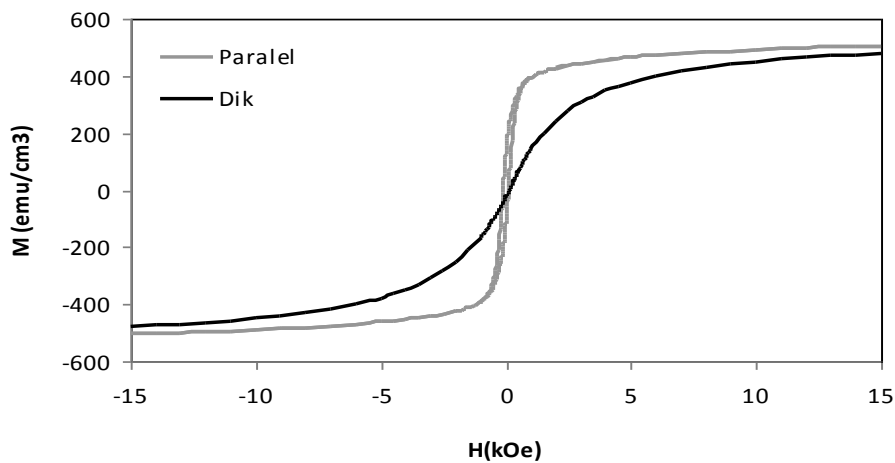
Şekil 4.7 Çözelti ve numune içindeki Ni/Co oranının değişimi.

4.5 Manyetik Özellikler

CoFeNi/Cu süperörgülerinin manyetik özellikleri; Ni konsantrasyonuna, ferromanyetik tabaka kalınlığına ve manyetik olmayan tabaka kalınlığına bağlı olarak incelendi ve bunun için, Bölüm 3.4.1’de anlatılan VSM tekniği kullanıldı.

4.5.1 Ni konsantrasyonunun manyetik özellikler üzerine etkisi

Farklı Ni konsantrasyonları içeren çözeltilerden büyütülen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin, manyetik alana hem paralel, hem de dik yapılan ölçümler sonucunda, histeresis eğrileri elde edildi. Kolay eksen numune düzlemine paraleldir, çünkü manyetik alan numune düzlemine paralel uygulandığı zaman, dik uygulandığı duruma göre daha düşük alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Örnek olarak, Şekil 4.8’de E çözeltilisinden üretilen bir numunenin dik ve paralel histeresis eğrileri görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi numune; manyetik alan paralel uygulandığı zaman 5 kOe’den küçük alanlarda (<5 kOe) doyuma ulaşırken, dik uygulandığı zaman 10 kOe’den daha büyük manyetik alanlarda (> 10 kOe) doyuma ulaşmaktadır. Diğer numunelerden elde edilen histeresis eğrileri de, bu eğriyle benzer özellikler taşımaktadırlar. Bulk Ni, Co ve Fe’nin doyum mıknatıslanma değerleri sırasıyla, 480, 1420 ve 1707 emu/cm³ iken; koersivite değerleri 150, 20 ve 1.01 Oe’dir (Jiles, 1991).

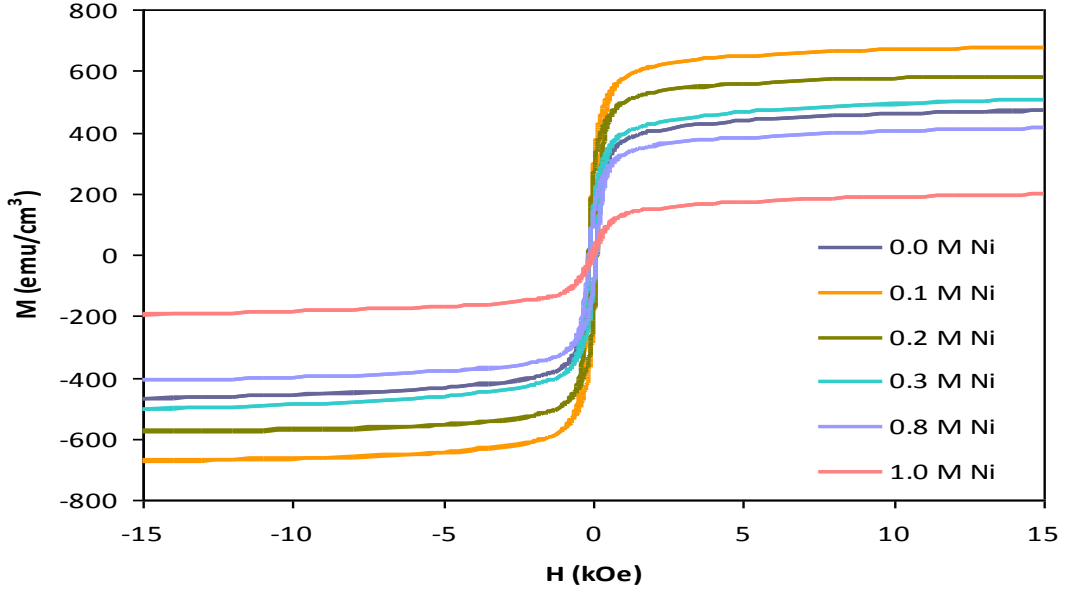


Şekil 4.8 E çözeltilisinden üretilen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsünün, manyetik alanın numune düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumdaki histeresis eğrileri.

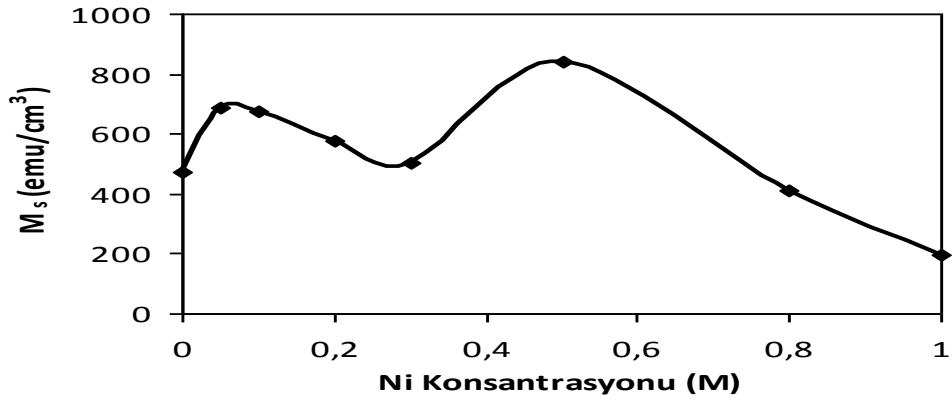
Şekil 4.9'da ise, çeşitli Ni konsantrasyonlarındaki numunelerin paralel ölçümleri sonucu elde edilen histeresis eğrileri verilmiştir. Şekildeki histeresis eğrileri incelendiğinde, mıknatıslanma değerinin genel olarak azaldığı görülmektedir. 0.0 M'luk A çözeltilisinden üretilen numunede, deneysel hatalardan ötürü meydana gelen bir uyumsuzluk olsa da, Ni molaritesi artışının, mıknatıslanma değerini düşürdüğü söylenebilir.

Numunelerin doyum mıknatıslanması (M_S) değerinin, Ni konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Ni konsantrasyonunun 0.0 M'dan 1.0 M'a kadar artmasıyla birlikte, doyum mıknatıslanması değerinde genel bir azalış görüldü. Deneysel hatalardan kaynaklanabilecek durumlardan dolayı, 0.5 M'luk çözeltiliden üretilen numune aksi yönde bir davranış göstermektedir. EDX analizi sonuçlarından elde edilen verilere göre; Ni'nin konsantrasyonu artarken, film bileşimindeki miktarı da artmakta. Diğer taraftan, Co' da kısmi bir azalma gerçekleşirken, Fe içeriği hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durum, doyum manyetizasyonu değerini etkilemektedir. Zira Ni'nin doyum manyetizasyon değeri daha küçüktür. Bu nedenle de, artan Ni konsantrasyonuyla doyum manyetizasyonunun düşerek, 480 emu/cm^3 değerine yaklaşma eğiliminde olması beklenen bir durumdur.

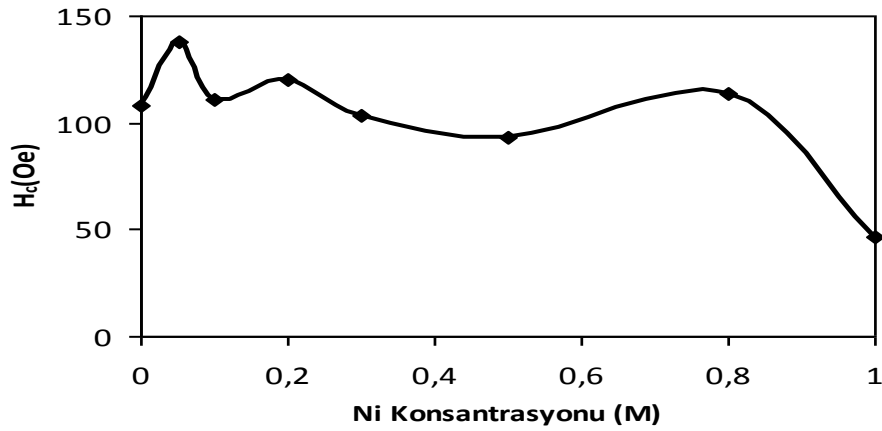
Şekil 4.11'de, koersivitenin (H_C) Ni konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir. Ni konsantrasyonu 0.0 M iken (yani Ni içermeyen), koersivite değeri de, yaklaşık 108 Oe'tir. Konsantrasyon 0.1 M'a çıkarıldığı zaman, koersivite de, Ni'nin bulk koersivite değeri olan 150 Oe'e yaklaşmakta ve 137 Oe civarına ulaşmaktadır. 0.1 M'dan sonra ise, hafif bir azalışa geçmektedir. Bunun nedeni, Ni'nin Co geri çözünmesini engellemesidir. Bu nedenle koersivite, Co'nun koersivite değeri olan 20 Oe'e doğru düşmeye çalışır. Bu azalış, 0.8 M' dan sonra daha iyi görülmektedir ve 1.0 M'da, yaklaşık olarak 45 Oe olmaktadır. Grafik incelendiği zaman, elde edilen koersivite değerlerinin genel olarak, 12.5 Oe yumuşak ferromanyetik madde sınırı ve 125 Oe sert ferromanyetik madde sınırları arasında kaldığı görülür. Beklenenin tersine, artan Ni içeriği ile koersivitenin düşmesi; ferromanyetik tabaklar arasındaki Cu tabakasının yapmış olduğu bir etkiden kaynaklanabilir ve bunun nedeni, Ni konsantrasyonunun artmasıyla ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka arasında, manyetiklik bakımından bir ölü alan oluşmasına atfedilebilir (Miyachi ve Araki 1995).



Şekil 4.9 Çeşitli Ni konsantrasyonlarından üretilen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüleri için histeresis eğrileri.



Şekil 4.10 Doyum mıknatıslanmasının Ni konsantrasyonuna göre değişimi.

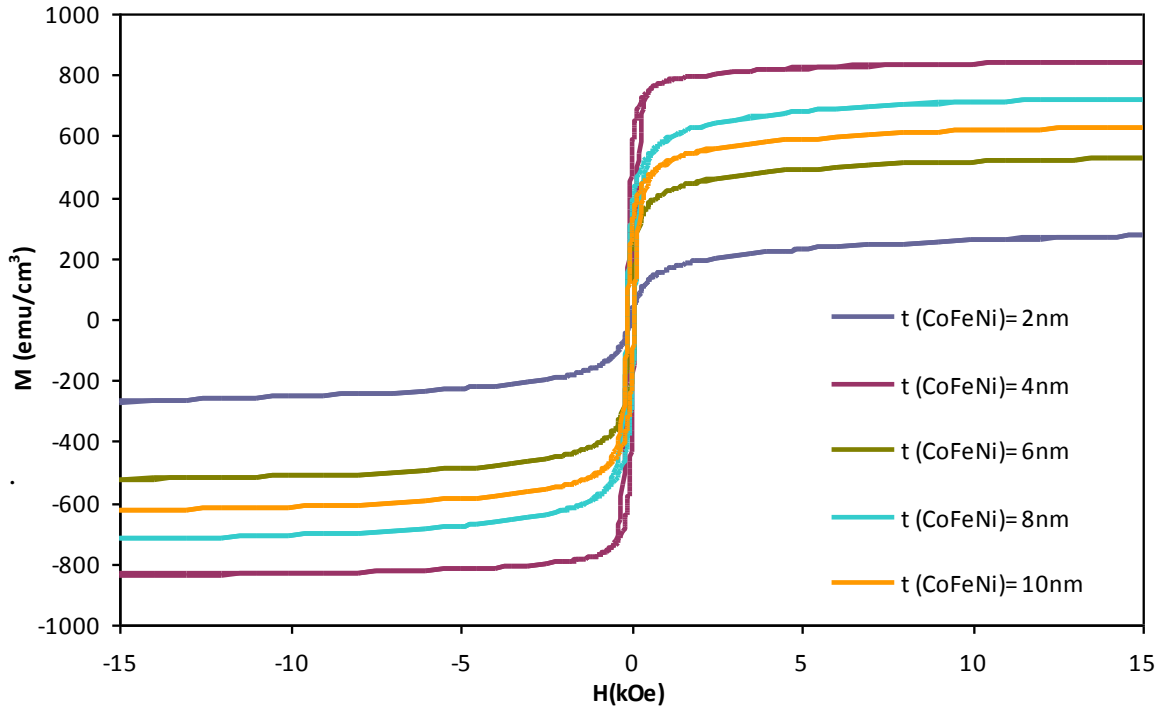


Şekil 4.11 Koersivitenin Ni konsantrasyonu ile değişimi.

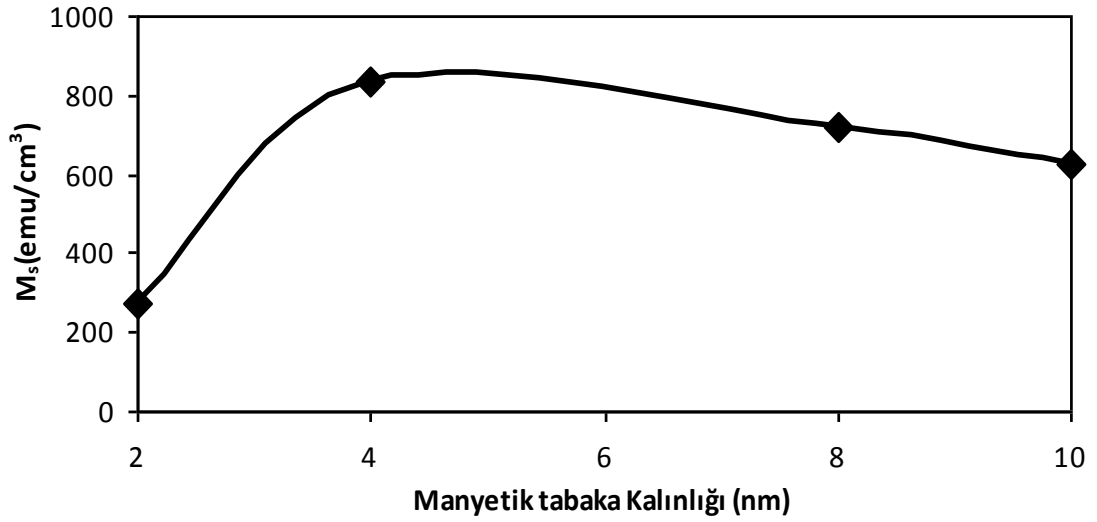
4.5.2 Ferromanyetik tabakanın (CoFeNi) manyetik özellikler üzerine etkisi

Şekil 4.12’de, mıknatıslanma değerinin ferromanyetik tabaka ile değişimi verilmektedir. 2 ve 6 nm kalınlıklarında görülen sapmalar dışında, genel olarak ferromanyetik tabaka ile mıknatıslanma değerinin düştüğü söylenebilir.

Şekil 4.13’te görüldüğü üzere, CoFeNi tabaka kalınlığı 2nm iken doyum mıknatıslanma değeri de 271 emu/cm^3 ’tür. Tabaka kalınlığının 4nm’ye çıkmasıyla M_S değerinde de ani bir artış meydana gelir ve 840 emu/cm^3 civarına ulaşır. Bu artıştaki diğer bir neden, geri çözünmesi engellenen Co’ nun yüksek M_S değeri olabilir, çünkü ferromanyetik tabaka kalınlığının artışı demek, tabaka içine depozit olan Co ve Ni miktarının da artışı anlamına gelir. Her ne kadar, daha yüksek kalınlıklarda çok hafif bir azalış göstererek 640 emu/cm^3 civarına gelse de, M_S genel olarak; Co ve Ni’nin bulk değerleri arasındadır ve –neredeyse- sabit bir görünüme sahiptir..

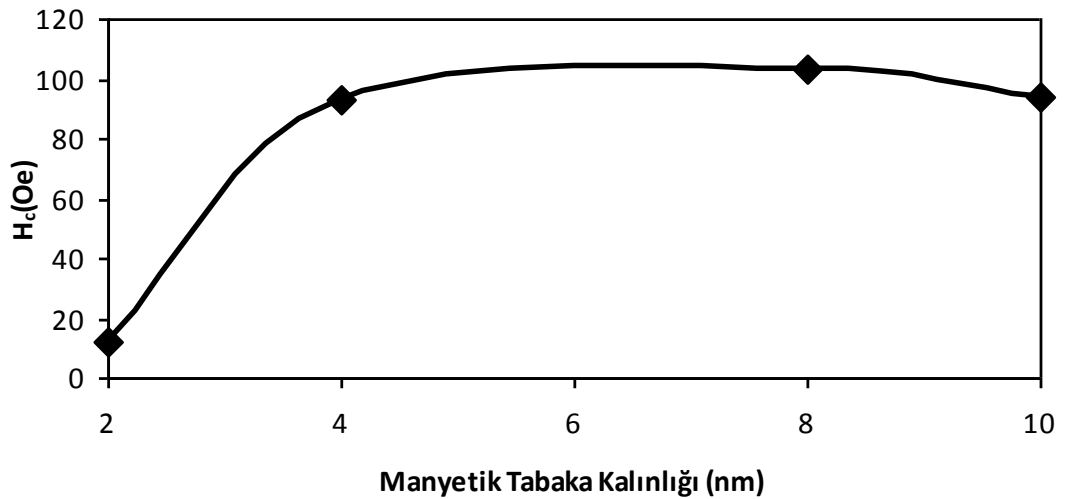


Şekil 4.12 F çözeltisinden (0.5 M Ni) üretilen N [CoFeNi (tCoFeNi nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüleri için bazı histeresis eğrileri.



Şekil 4.13 Doyum mıknatıslanmasının CoFeNi tabakasına göre değişimi.

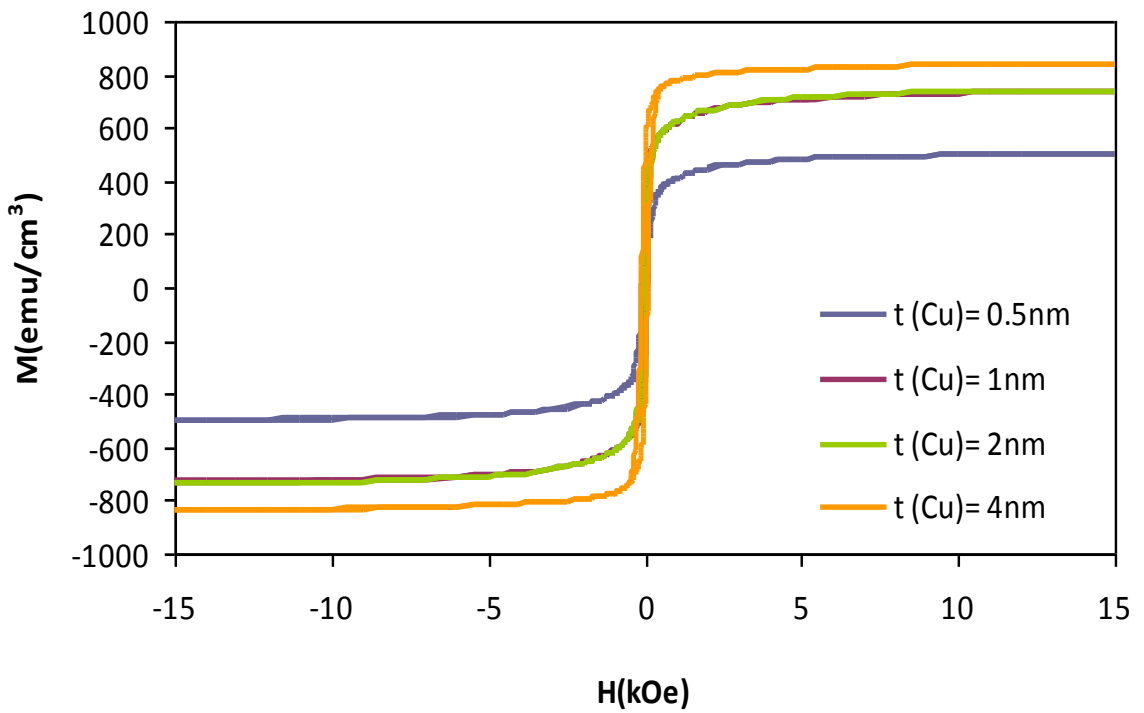
Şekil 4.14' te ise, manyetik tabakanın koersiviteyle olan değişimi görülmektedir. Ferromanyetik tabaka kalınlığı 2 nm' den 4nm'ye çıkarıldığında, koersivite değeri de – yaklaşık olarak- 12 Oe' ten, 93 Oe' e çıkmaktadır. 8 nm' de, yaklaşık 103 Oe değerindedir ve 10 nm' de de hemen hemen sabit kalarak 94 Oe olmaktadır. Ferromanyetik tabakanın artışıyla, depozit olan Ni ve Co miktarındaki artışın etkileri koersivite değerinde de görülmektedir ve koersivite değerleri, -genel olarak- sert ile yumuşak manyetik madde sınırları içinde kalmaktadır.



Şekil 4.14 Koersivitenin manyetik tabaka kalınlığı ile değişimi.

4.5.3 Manyetik olmayan tabakanın (Cu) manyetik özellikler üzerine etkisi

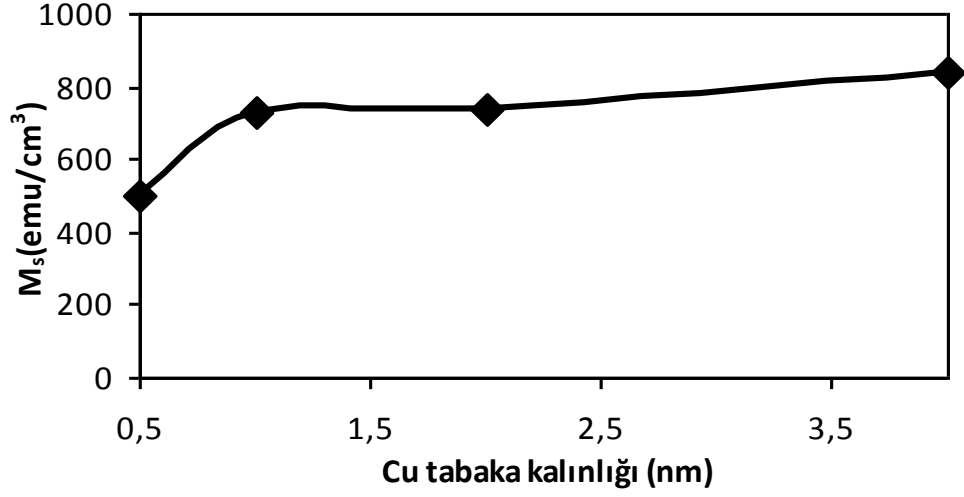
Şekil 4.15'te, 0.5 M Ni içeren F çözeltilisinden üretilen N [CoFeNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgüleri için elde edilen bazı histeresis eğrileri verilmiştir. Burada, Cu tabaka kalınlığı 0.5, 1, 2 ve 4 nm olarak değiştirildi. t_{Cu} , 0.5'ten ve 1 nm'ye çıkarıldığında, mıknatıslanma değeri artmakta; 1 ve 2 nm kalınlıklarında ise aynı değere sahip olmaktadır. Bu, Cu tabaka kalınlığının arttıkça ferromanyetik çiftlenmenin kuvvetlendiğini göstermektedir (Miyachi ve Araki 1995).



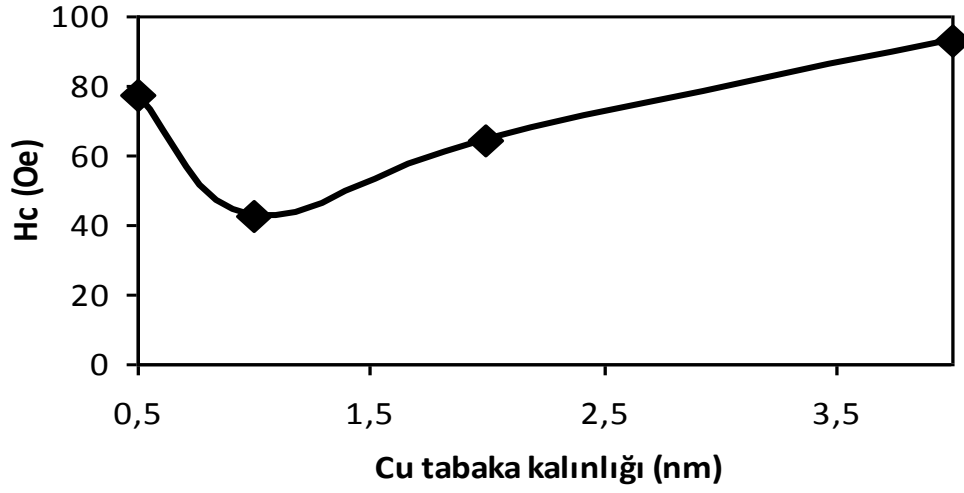
Şekil 4.15 F çözeltilisinden üretilen N [CoFeNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgüleri için elde edilen bazı histeresis eğrileri.

Şekil 4.16, doyum manyetizasyonu ile Cu tabaka kalınlığının değişimini göstermektedir. Cu tabaka kalınlığının 0.5 nm'den 1 nm'ye çıkarılmasıyla beraber M_s değeri de, ~ 498 emu/cm³ iken, ~ 732 emu/cm³'e yükseldi. 1 nm üzerindeki kalınlıklarda ise, hemen hemen aynı değerlerdir. Şekil 4.17' den görüldüğü gibi, artan Cu tabaka kalınlığı ile beraber, koersivite değerlerinde kısmi bir dalgalanma görülmektedir. Deneysel hatalardan kaynaklanabilecek bu kısmi dalgalanmalar göz ardı edilirse, Cu

tabakasının artışıyla beraber koersivite değerinin de -genel olarak- sabit kaldığı söylenebilir.



Şekil 4.16 Doyum mıknatıslanma değerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi.



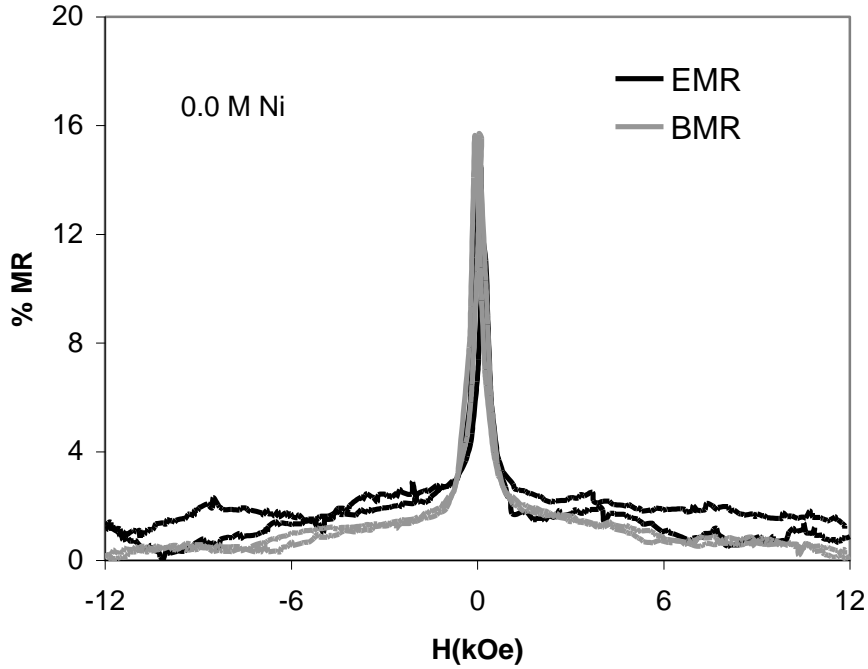
Şekil 4.17 Koersivite değerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi.

4.6 Manyetorezistans

4.6.1 Ni konsantrasyonunun manyetorezistansa etkisi

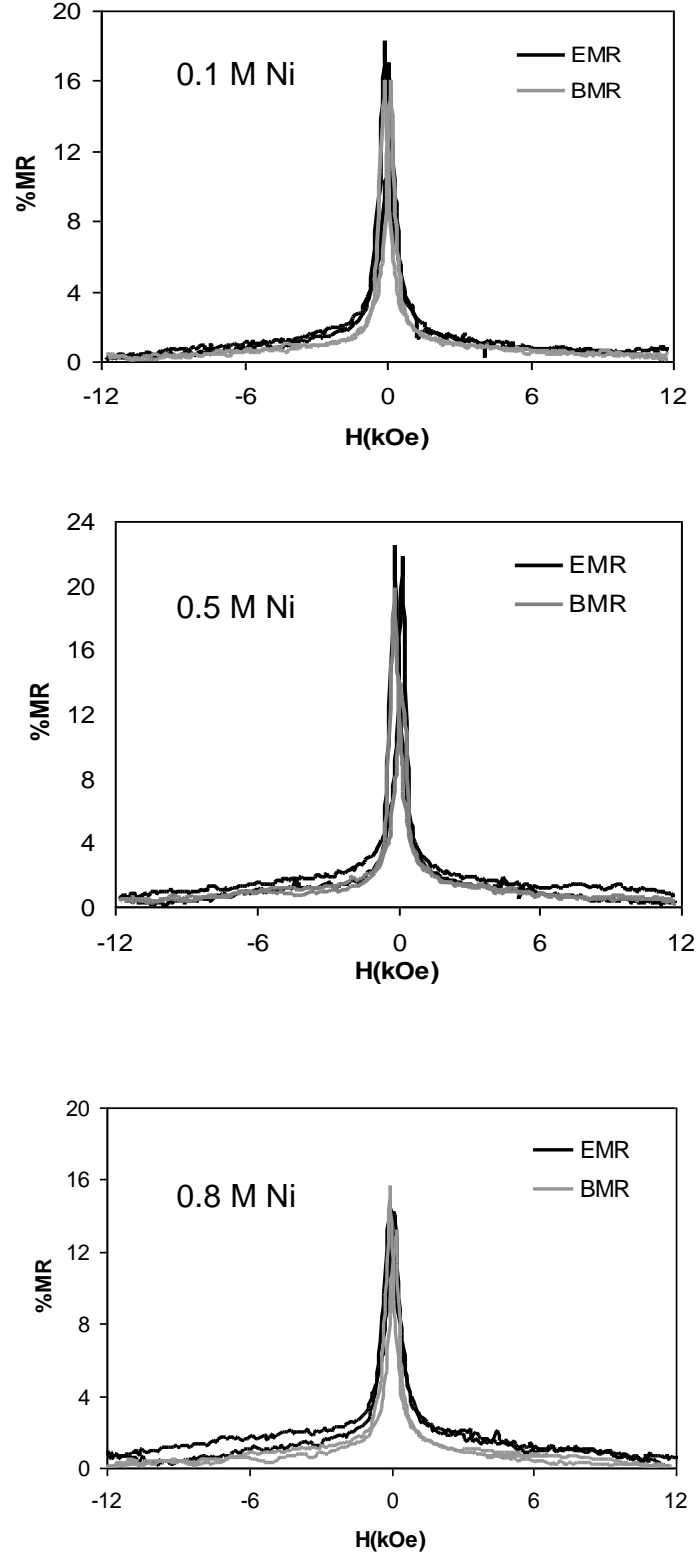
Ni konsantrasyon değişiminin etkisini incelemek için, çeşitli Ni içeriğine sahip çözeltilerden (bkz. tablo (4.1)), 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüleri üretilerek manyetorezistans özellikleri, Bölüm 3.4.2’de anlatılan Van der Pauw Tekniği ile incelendi.

İlk olarak, Ni içermeyen (0.0 M) A çözeltilisinden 375 [CoFe (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsü üretildi. Şekil 4.18, bu süperörgünün MR (%) değişimi göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi hem EMR hem de BMR, manyetik alan arttıkça azalmaktadır. Bu da süperörgünün GMR özelliğine sahip olduğunu gösterir ve değeri yaklaşık olarak %16’dır.



Şekil 4.18 A çözeltilisinden üretilen 375 [CoFe(4 nm)/Cu(4 nm)] süperörgüsünün MR (%) değişimi.

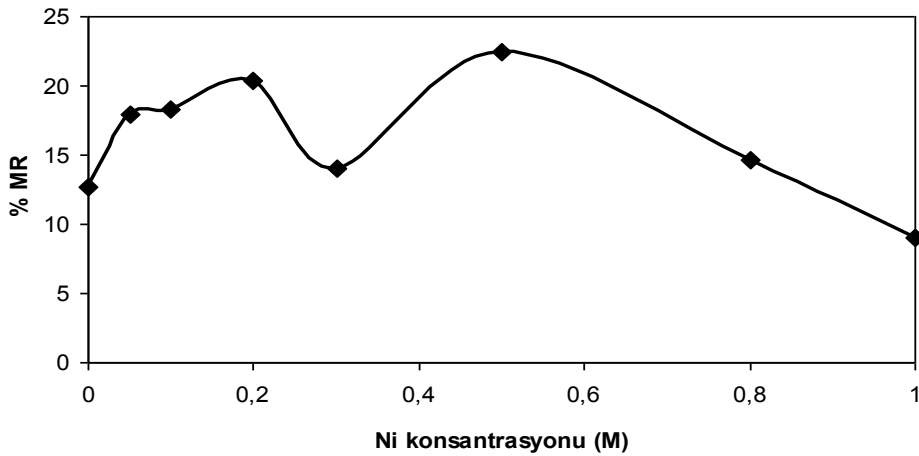
Farklı Ni konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden üretilen süperörgülerden birkaçının MR (%) değişimleri Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19 Ni konsantrasyonuna göre MR (%) değişimi.

Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi, Ni konsantrasyonu 0 M' dan 0.1 M' a çıkarıldığı zaman, numunenin hem MR (%) değeri hem de hassasiyeti artmakta ve daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Bunun nedeni Ni' nin, Co' nun geri çözünmesini engellemesidir (Zhang ve ark. 2005). Ni, depozit olmuş Co' yu tutar ve bir çimento görevi görür. Co' nun geri çözünmesi azaldıkça, ferromanyetik tabakanın kalınlığı da nominal kalınlık değerine yaklaşır ve geri çözünmeden dolayı oluşan dalgalı ferromanyetik tabakalar da düzgünleşir. Sonuç olarak, Ni konsantrasyonu arttıkça, GMR değerinde ve hassasiyette artış gözlenir ve bu sonuç, diğer çalışmalarla da uyumludur (Zhang ve ark. 2005, Davis 2005).

Şekil 4.20' de, MR (%)'ın farklı Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilen numunelerle olan değişimi verilmiştir. GMR değeri, 0.5M' a kadar genel bir artış göstermekte ve bu değerden sonra da azalışa geçmektedir. Buna rağmen, hassasiyette belirgin bir değişim gözlenmedi (Şekil 4.19). GMR değerindeki azalış, artan Ni konsantrasyonuyla devam etmektedir.



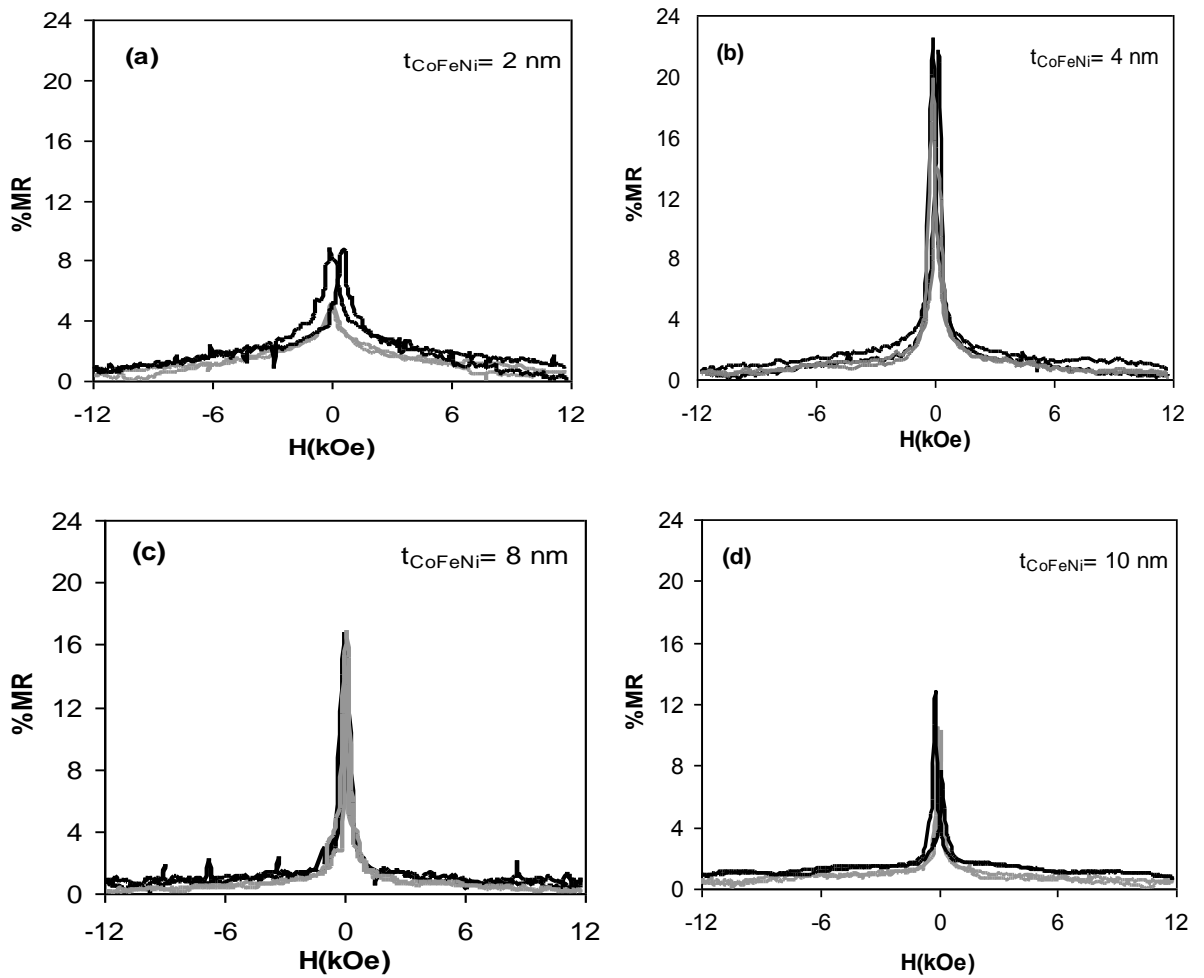
Şekil 4.20 MR(%)' ın Ni konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, Ni konsantrasyonu 0.5 M' un altında olan çözeltilerden üretilen numunelerin GMR değerleri genel olarak, %10 ve %20 arasındadır. 0.5 M' de maksimum değerine ulaşarak %20 nin üzerine çıkmıştır. 0.5 M' den daha yüksek Ni konsantrasyonlarında ise GMR değeri azalmakta ve %10' a kadar düşmektedir. Bu düşüş; Ni tabakaları arasındaki antiferromanyetik çiftlenimin, Co tabakaları arasındakine kıyasla daha zayıf olmasından kaynaklanır. (Hacıismailoğlu ve

ark.). Bu sonuçlardan yararlanılarak, çözeltideki Ni konsantrasyonunun ve dolayısıyla süperörgüdeki Ni içeriğinin, GMR üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

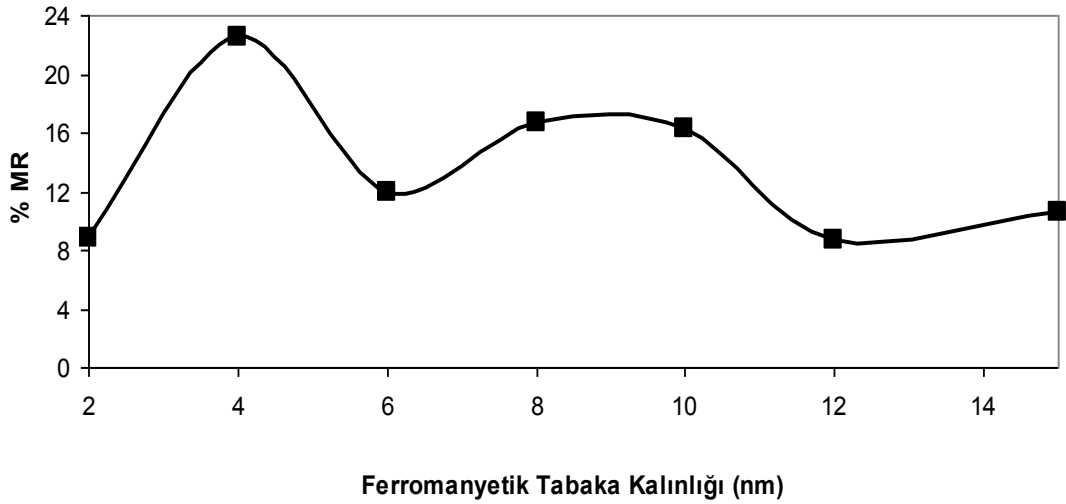
4.6.2 Ferromanyetik tabaka kalınlığının manyetorezistansa olan etkisi

Manyetik tabaka (CoFeNi) kalınlığının etkisini incelemek için F çözeltisinden, Cu tabaka kalınlığı 4 nm olan ve CoFeNi tabaka kalınlığı 2 nm'den 15 nm'ye kadar değiştirilen numuneler hazırlandı ve bunların manyetorezistans ölçümleri yapıldı. Şekil 4.21, bu numunelerden birkaçının MR (%) değişimini göstermektedir.



Şekil 4.21 CoFeNi/Cu süperörgüleri için CoFeNi kalınlığı 2 nm' den 15 nm' ye kadar değiştirilerek elde edilen MR (%) ölçümleri. Cu kalınlığı 4 nm için CoFeNi kalınlığı: (a) 2 nm (b) 4 nm (c) 8 nm (d) 15 nm.

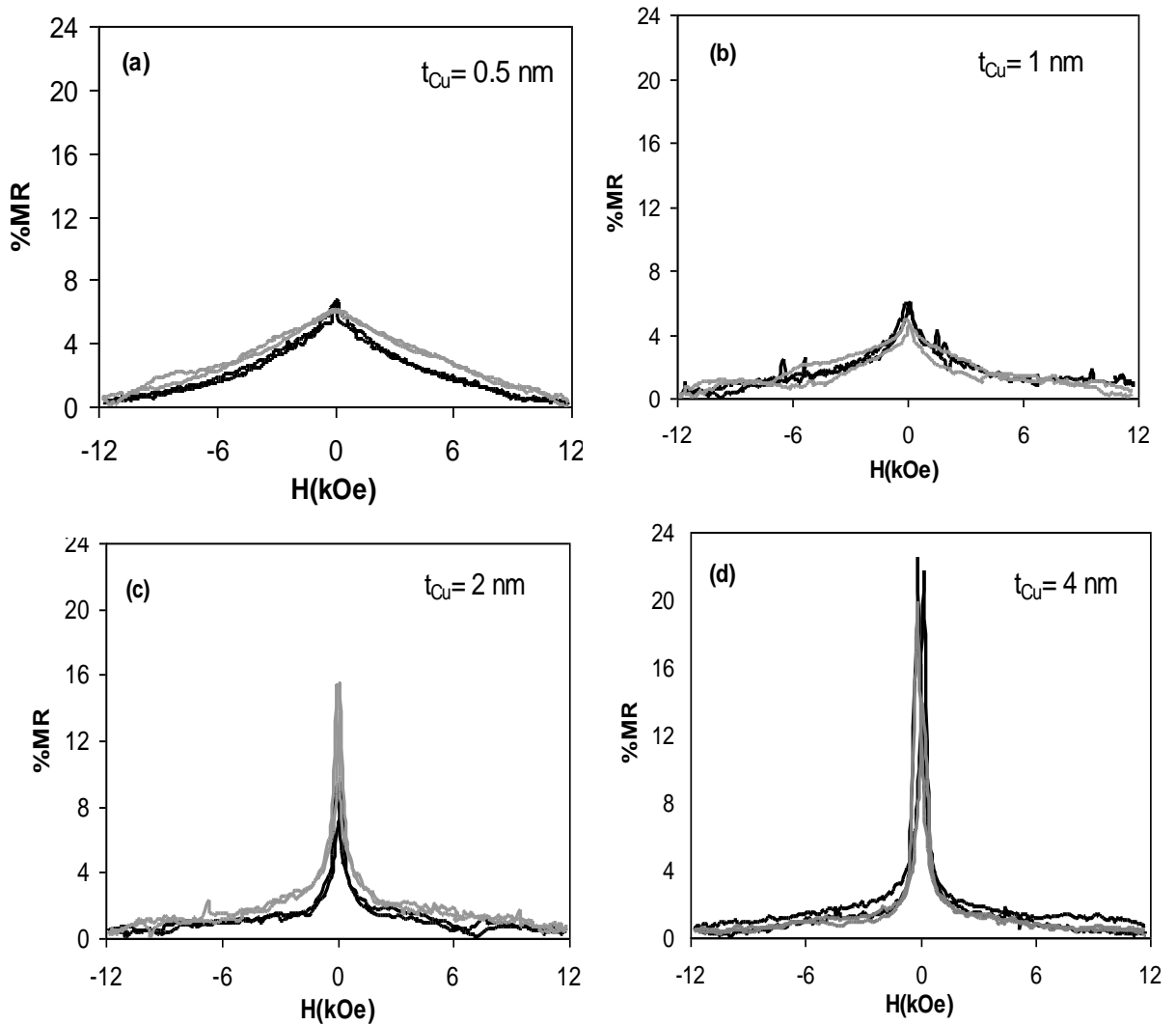
Şekillerden görüldüğü gibi bütün süperörgülerde hem BMR hem de EMR manyetik alan arttıkça azalmaktadır. Bu da, ferromanyetik tabaka kalınlığına bağlı olarak büyütülen tüm numunelerin, GMR etkiye sahip olduğunu ispatlar. Şekil 4.22 incelendiğinde, ferromanyetik tabaka kalınlığı 2 nm'den 4 nm değerine getirildiğinde, GMR değerlerinde belirgin bir artış meydana gelir. Bunun yanı sıra, GMR eğrilerinin kollarının da gittikçe birbirilerine doğru yaklaşarak daraldığı görülür. Bu değişim, ferromanyetik tabaka kalınlığının artışıyla, süperörgülerin daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşabildiğini ve hassasiyetlerinin arttığını gösterir. Ferromanyetik tabaka kalınlığı 4 nm üzerine çıkarıldığında, GMR değerinde bir düşüş meydana gelir (Şekil 4.21.c ve Şekil 4.21.d). Deneysel hatalar haricinde, gözlenen bu genel düşüş Şekil 4.22'de de görülebilir. Şekil 4.22, MR (%) değerinin ferromanyetik tabakaya göre olan değişimini vermektedir. 4 nm' lik CoFeNi tabaka kalınlığında, en büyük GMR değerine (%22), ulaşılmaktadır. 4 nm' nin üzerindeki kalınlıklarında GMR değerinin, artan CoFeNi kalınlığı ile azaldığı görülür. Bunun nedeni, ferromanyetik tabaka kalınlığının artmasıyla, CoFeNi-Cu ara yüzeyinde oluşan spine bağlı saçılmaların etkisinin azalması ve ferromanyetik tabaka içindeki bulk saçılmaların daha etkin hale gelmesidir. Ferromanyetik tabakaların kendi içindeki bu saçılmaların artması, GMR değerinde düşüşe neden olur. (Gong ve ark. 2005).



Şekil 4.22 MR (%) değerinin, ferromanyetik tabaka kalınlığı (CoFeNi)'na bağlı değişimi.

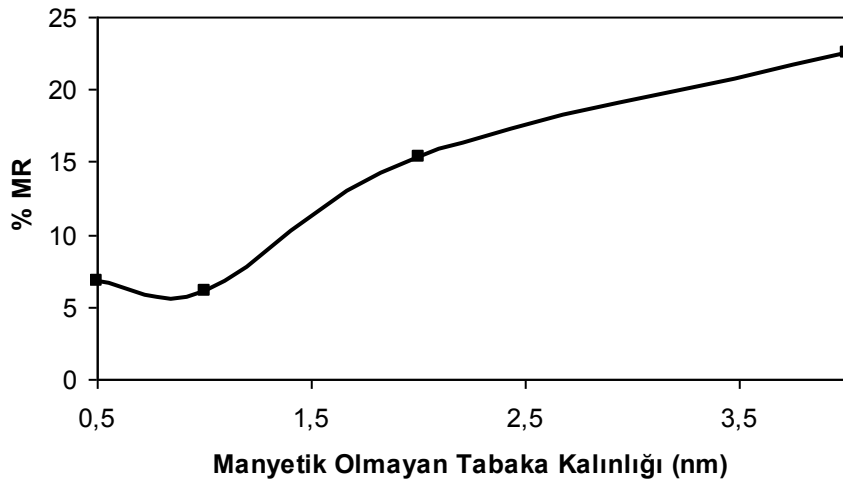
4.6.3 Manyetik olmayan tabaka kalınlığının manyetorezistansa olan etkisi

CoFeNi/Cu süperörgülerinde, manyetik olmayan tabakanın (Cu) MR üzerindeki etkisini görmek için, manyetik tabaka (CoFeNi) kalınlığı 4nm' de sabit tutularak; 0.5, 1, 2 ve 4 nm Cu kalınlığına sahip numuneler üretildi ve MR ölçümleri alındı (Şekil 4.23). EMR ve BMR değerlerinin, uygulanan manyetik alanın artışıyla birlikte azalması, bu süperörgülerin GMR özelliği gösterdiğini kanıtlar. t_{Cu} değerinin 0.5 nm'den, 4 nm'ye çıkarılmasıyla birlikte, GMR' daki hassasiyetin de arttığı görülür. t_{Cu} değerindeki bu artış devam ettikçe, GMR değerinde ve hassasiyetinde belirgin bir artış olur.



Şekil 4.23 CoFeNi/Cu süperörgüleri için, Cu kalınlığı 0.5 nm'den 4 nm' ye kadar değiştirilerek elde edilen MR (%) ölçümleri. CoFeNi kalınlığı 4 nm için Cu kalınlığı: (a) 0.5 nm (b) 1 nm (c) 2 nm (d) 4 nm.

Şekil 4.24'te, manyetik olmayan tabaka kalınlığının % MR değişimi üzerindeki etkisi verilmiştir. Bu grafikten de görüldüğü üzere, t_{Cu} değeri 4 nm'ye çıkarıldıkça, GMR değerinde genel bir artış meydana gelir. Cu tabakası ince olduğu zaman ferromanyetik tabakalar arasında, kuvvetli bir ferromanyetik etkileşme olur ve bu da GMR'ı zayıflatır. Cu tabakası kalınlaştıkça, ferromanyetik tabakaların ayırımı daha belirgin olur ve ferromanyetik tabakalar arasındaki etkileşme zayıflar, antiferromanyetik etkileşme kuvvetlenir. Bunun sonucu olarak da, GMR değeri artar (Hua ve ark. 1994).



Şekil 4.24 MR (%) değerinin, manyetik olmayan tabaka kalınlığı (Cu)' na bağlı değişimi.

5. TARTIŞMA

Süperörgüler, farklı iyonlar içeren tek bir çözültiden bir alttabaka üzerine elektrodepozisyon tekniği ile üretilen periyodik çok katmanlı nano yapılardır. Bu çalışmada; elektrodepozisyon tekniği ile üretilen CoFeNi/Cu süperörgüleri, kendi iyonlarını içeren çözültüler kullanılarak Ti (hcp) alttabaka üzerine büyütüldüler. Bu süperörgülerin özellikleri; çözülti içindeki Ni konsantrasyonu, filmin ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlığı gibi parametrelere göre incelendi.

Çözültülerin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanıldı. Çeşitli Ni konsantrasyonuna sahip çözültüler için, akım-potansiyel (CV) eğrileri çizildi. Bu CV eğrilerinden yararlanılarak, CoFe ve CoFeNi depozisyonu için potansiyel aralığının -1.3 V ve -1.5 V; Cu için de, -0.1 V ile -0.5 V olduğu belirlendi. Uygun bir potansiyel değerinin seçimi için, bu potansiyel aralıklarında çeşitli numuneler üretildi ve yüzey düzgünlüğü ile metalik parlaklıklarına bakıldı. Buna göre depozisyon potansiyelleri; CoFe, CoFeNi için -1.5 V, Cu için ise -0.3 V olarak tayin edildi ve bütün süperörgüler, bu potansiyel değerlerinde büyütüldü. Alttabaka üzerine büyütme esnasında bilgisayar yardımı ile kaydedilen akım-zaman geçişlerinden, CoFe ve CoFeNi süperörgülerinin benzer bir büyüme sürecine sahip olduğu görüldü ve çözülti içindeki Ni konsantrasyonunun artırılması ile akım değerinde bir artış meydana geldi.

Süperörgülerin yapısal karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği kullanıldı. Numunelerin elemental analizi enerji ayırmalı X-ışını (EDX) spektrometresi ile yapıldı. Numunelerin XRD spektrumları $2\theta = 40^\circ$ ve $2\theta = 100^\circ$ dereceler arasındaki difraksiyon açılarında alındı ve elde edilen bütün spektrumlarda, fcc yapıya ait (111), (200), (220) ve (311) yansıma pikleri sırası ile 43° , 51° , 74° ve 90° civarında gözlemlendi. Buradan yola çıkarak, numunelerin düzlemler arası mesafeleri ve kristal yönelimleri hesaplandı. Tüm numunelerin kristal yönelimlerinin (111) yönünde olduğu bulundu. Bunun nedeni, bulk Cu ve Ni' nin tercihli yönelimlerinin (111) olmasıdır. Numunelerin, en küçük kareler yöntemiyle hesaplanarak elde edilen örgü sabitlerinin, 0.352-0.351 nm aralığındaki değerlerde olduğu bulundu ve örgü sabitinin, Ni konsantrasyonunun artışıyla -genel olarak- azaldığı belirlendi. Bu azalışa, Ni' nin örgü sabitinin

(0.3524 nm) diğerlerine kıyasla daha küçük olması neden olmaktadır. Yapılan EDX analizinde, çözelti içindeki Ni konsantrasyonunun arttıkça, film bileşimdeki Ni içeriğinin de doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Aynı zamanda, Co miktarının da hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Bunun nedeni, Ni'nin Co geri çözünmesini engellemesidir. Ayrıca numune yüzeyinden, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) yardımıyla alınan görüntülerle de Ni içeriğinin yüzeyde yaptığı değişimler gözlemlendi. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre, Ni içeriği numune yüzeyinde değişikliklere neden olmaktadır. Ni taneli bir büyümeyle sahip olduğu için, Ni konsantrasyonunun –dolayısıyla film içindeki Ni içeriğinin- artışıyla, yüzeydeki tanelerin büyüüp birleşerek kümeler haline geldiği ve bu kümeler arasındaki mesafelerde artış olduğu gözlemlendi.

Numunelerin manyetik karakterizasyonlarını belirlemek için, VSM ile ölçümler alındı. Ni içermeyen çözülden üretilen CoFe/Cu süperörgüsünün, 108 Oe civarında bir koersiviteye sahip olurken, Ni içeren çözülden üretilen numunelerde, çözelti içinde artan Ni konsantrasyonuyla koersivite değerlerinde hafif bir azalış meydana gelmektedir. Elde edilen değerlerin yumuşak (12.5 Oe) ve sert ferromanyetik (125 Oe) madde sınırları arasında olduğu belirlendi. Koersivitedeki bu azalışın nedeni de, Ni'nin Co geri çözünmesini engellemesinden kaynaklanır, çünkü Co, 20 Oe gibi düşük bir koersiviteye değerine sahiptir. Co'nun geri çözünmesi engellendiğinden dolayı, filmlerdeki Co oranı daha fazla olur ve bu da koersivite değerini azaltır. Ni içeriğinin bu etkisi, doyum mıknatıslanması değerlerinde de benzer bir sonuca yol açmaktadır. Bundan dolayı, doyum mıknatıslanması Co ($M_s=1420 \text{ emu/cm}^3$) ile Ni ($M_s =480 \text{ emu/cm}^3$)'nin doyum mıknatıslanması değerleri arasında kalmaktadır. 0.5 M Ni içeren çözülden hazırlanan numunelerin ferromanyetik tabaka kalınlığının artırılmasıyla, doyum mıknatıslanması ve koersivite değerleri önce bir artış gösterdi, daha sonra da sabit bir seyir izledi. Bunun nedeni, ferromanyetik tabaka kalınlığının artışıyla birlikte, bu tabaka içindeki Ni ve Co miktarının da artmasıdır. Manyetik olmayan tabaka kalınlığının değişiminde koersivite, 72 Oe ve 93 Oe değerleri arasında kaldı ve bu değerler arasında, hemen hemen sabit bir görünüme sahip oldu. Doyum mıknatıslanma değeri de aynı şekilde önce bir artış gösterdi ve sonrasında, -genel olarak- sabit bir

değer civarında kaldı. Bu da, Cu tabaka kalınlığının arttıkça ferromanyetik çiftlenmenin kuvvetlendiğini göstermektedir.

Numunelerin manyetorezistans ölçümleri van der Pauw tekniği kullanılarak, ± 12 kOe arasındaki manyetik alanın, akıma paralel ve dik uygulanmasıyla yapıldı. Paralel durumda boyuna manyetorezistans (BMR); dik durumda ise, enine manyetorezistans (EMR) ölçümleri alındı ve artan manyetik alan ile her ikisinin de azaldığı tespit edildi. Bu da, filmlerde gözlenen etkinin GMR olduğunu göstermektedir ve bu etki, süperörgü yapılarında beklenen bir davranıştır. Numunelerdeki Ni içeriğinin manyetorezistans üzerindeki etkisini araştırmak için, Ni içermeyen çözümlerden başlayarak, çeşitli Ni konsantrasyonlarına sahip çözümler hazırlandı ve bu çözümlerden üretilen numunelerin manyetorezistans ölçümleri alınarak karşılaştırmalar yapıldı. Ni içermeyen 375 [CoFe (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsündeki GMR büyüklüğü, yaklaşık olarak %16 civarındadır. Ni içeriğinin 0.5 M' a kadar artırılmasıyla beraber, GMR değerinde bir artış gerçekleşti ve ayrıca, GMR eğrileri arasındaki mesafenin daralıp, birbirine yaklaşmasıyla numunelerdeki hassasiyetin de arttığı gözlemlendi. 0.5 M' lık çözümlerden üretilen 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsünde, maksimum GMR değeri %22 olarak elde edildi. Daha yüksek Ni içeriğine sahip çözümlerden (0.8 M ve 1.0 M gibi) üretilen numunelerde ise, GMR değerlerinin düştüğü gözlemlendi (Şekil 4.20). Bunun nedeni, Ni tabakaları arasındaki antiferromanyetik çiftlenimin, Co tabakaları arasındaki antiferromanyetik çiftlenime kıyasla daha zayıf kalmasıdır. Manyetorezistansın ferromanyetik tabaka ile değişimini incelemek için, 0.5 M Ni içeren çözümlerden üretilen N [CoFeNi (t_{CoFeNi})/ Cu (4 nm)] süperörgülerinde, CoFeNi tabaka kalınlığı 2 nm'den 15 nm'ye kadar değiştirildi. Bu numunelerden alınan manyetorezistans ölçümler sonucunda, ferromanyetik tabaka kalınlığının artmasıyla GMR değeri de artmaktadır. En yüksek GMR değeri (%22), yine 375 [CoFeNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgüsü için elde edildi. Ferromanyetik tabakanın 4 nm' den daha büyük olduğu kalınlıklarda, GMR değeri azaldı. CoFeNi-Cu ara yüzeyindeki spin saçılmalarından ziyade, ferromanyetik tabaka içindeki spin saçılmalarının artması, GMR' daki bu düşüşün sebebidir. Aynı çözümler kullanılarak üretilen N [CoFeNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu})] süperörgülerinde, Cu tabakasının kalınlığı 0.5 nm' den 4nm' ye kadar değiştirildi. Cu tabaka kalınlığı arttıkça, GMR değerlerinde de bir artış olmakta ve 4 nm' de maksimum değerine (%22)

ulaşmaktadır. GMR' daki bu artışın sebebi; çok ince Cu tabakalarında, ferromanyetik tabakalar arasında kuvvetli bir ferromanyetik etkileşmenin meydana gelmesi ve bunun da antiferromanyetik çiftlenime sebep olmasıdır. Bu etkileşim GMR değerinde düşüşe sebep olur. Tabaka kalınlığı arttıkça, ferromanyetik tabakalar arasında belirgin bir ayırım oluşur ve tabakalar arası etkileşme azalır. Azalan bu etkileşme, GMR' ın artmasına neden olur.

KAYNAKLAR

ALPER, M., K. R. ATTENBOROUGH, R. HART, S.J. LANE, D.S. LASHMORE, C. YOUNES and W. SCHWARZACHER. 1993. Appl. Phys.Lett. 63, 2144.

ALPER, M. 1995. Electrodeposited Magnetic Supperlattices. Ph. D Thesis, University of Bristol, U.K.

ALPER, M., APLİN P.S., ATTENBOROUGH K., DİNGLEY D.J., R. HART, S.J. LANE, and W. SCHWARZACHER. 1993. J. Magn. Magn. Mater. 126, 8.

ALPER, M., W. SCHWARZACHER, S.J. LANE. 1997. The effect of pH changes on the giant magnetoresistance of electrodeposited superlattices. J Electrochem Soc 144:2346–2352

ALPER, M., M.C. BAYKUL, L. PETER, J. TOTH, I. BAKONYI. 2004. Preparation and characterisation of electrodeposited Ni–Cu/Cu multilayers. J Appl Electrochem 34:841–848.

ATTENBOROUGH K., R. HART, S.J. LANE, ALPER, M., and W. SCHWARZACHER. 1995. J. Magn. Magn. Mater. 148, 335.

BAIBICH, M.N., J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, J. CHAZELAS, 1988. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. Phys. Rev. Lett., 61: 2472-2475.

BARD, A.J., FAULKNER L.R. 1980. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, p. 718.

BARTHELEMY, A., A. FERT, J-P. CONTOUR, M. BOWEN, V. CROS, J.M. DE TERESA, A. HAMZIC, J.C. FAINI, J.M. GEORGE, J. GROLLIER, F. MONTAIGNE, F. PILLOUX, F. PETROFF, C. VOUILLE. 2002. Magnetoresistance and spin electronics. J. Magn. Magn. Mater., 242-245:68-76.

BINASCH, G., P. GRÜNBERG, F. SAURENBACH, W. ZINN. 1989. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. Phys. Rev. B, 39:4828 4830.

BIRD K.D., M. SCHLESINGER. 1995. Giant magnetoresistance in electrodeposited Ni/Cu and Co/Cu multilayers. J Electrochem Soc., 142 (4): L65-l66.

BLUM W. 1921. The structure and properties of alternately electrodeposited metals. Trans. Amer. Electrochem. Chem. Soc., 40: 307-320.

BRADLEY, P., D. LANDOLT. 1997. A surface coverage model for pulse-plating of binary alloys exhibiting a displacement reaction. *Electrochim. Acta*, 42:993-1003.

BRADLEY, P., D. LANDOLT. 1999. Pulse-plating of copper-cobalt alloys. *Electrochim. Acta*, 45:1077-1087.

BRENNER, A. 1963. *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2, Academic Press, New York. 589 p.

BOZORTH R.M. 1951. *Ferromagnetism*, Van Nostrand, New York, 745 p.

CARLIERZ D., C. TERRIER, C. ARM and J. ANSERMET, 1964. Preparation and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanostructures Grown by Electrodeposition. *Electrochem. and Solid-State Letters*, 8: 43.

CHIKAZUMI, S., S.H. CHARAP. 1964. *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar-Florida, 553 p

CULLITY B.D., 1978. *Elements of X-Ray Diffraction* (2. ed.), Addison-Wesley, London, 555 p.

CULLITY B.D., S.R. STOCK, 2001. *Elements of X-Ray Diffraction* (3. ed.), Pearson Prentice Hall, New Jersey

DAHMS, H., I.M. CROLL. 1965. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 112 (8):771-775.

DARIEL, M.P., D.S. LASHMORE, L.H. BENNETT. 1994. Electrodeposited Magnetic Multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p.373-384.

DAVIS, D.M. 2005. *Electrodeposition of Magnetic Nanowires and Nanotubes*. Ms. Thesis, Texas Tech University. Texas, U.S.A.

DESPIC, A.R., V.D. JOVIC. 1987. Electrochemical Formation of Laminar Deposits of Controlled Structure and Composition, *J. Electrochem. Soc.* 134:3004-3011.

DİKİCİ, M., 1993. *Kathal Fiziğine Giriş*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.

DULAL, S.M.S.I., E.A. CHARLES, S. ROY. 2008. Electrodeposition and composition modulation of Co-Ni(Cu)/(Cu) multilayers. *Journal of Alloys and Compounds* 455: 274-279.

EVANS, P.R., G. YI, W. SCHWARZACHER, 2000. *Appl. Phys. Lett.* 76: 481.

ENE C. B., G. SCHMITZ, R. KIRCHHEIM, A. HUTTEN, 2005. *Acta Materialia*, 53: 3383.

FERT, A., L. PIRAUX. 1999. Magnetic Nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:338-358.

FUJII, Y. 1987. X ray diffraction studies on metallic superlattices. In: T. Shinjo and T. Takada (Editors), *Metallic Superlattices, Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Vol. 49, Elsevier, Amsterdam, p. 33-75.

GARCIA, N., M. MUNOZ, Y.W. ZHAO. 1999. Magnetoresistance in excess of 200% in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 100 Oe. *Phys. Rev. Lett.*, 82: 2923-2926.

GONG, J., W.H. BUTLER, G. ZANGARI. 2005. High magnetoresistive sensitivity in electrodeposited FeCoNi/Cu multilayers, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 0120505 1-3.

GUOZHONG, C., 2005. *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, Washington, 329-384 p.

HACIİSMAİLOĞLU, M., ALPER M., KÖÇKAR H. Dependence of Magnetoresistance in Electrodeposited CoNiCu/Cu Multilayers on Ni Composition (baskıda).

HIBBERT, D.B. 1993. *Introduction to Electrochemistry*. The Macmillan Pres Ltd., London, 350 p.

HUA, S.Z., D.S. LASHMORE, L. SALAMANCA-RIBA, W. SCHWARZACHER, L.J. SWARTZENRUBER, R.D. McMICHEAL, L.H. BENNETT, R. HART. 1994. Giant magnetoresistance peaks in CoNiCu/Cu multilayers grown by electrodeposition. *J. Appl. Phys.*, 76 (10):6519-6521.

JILES, D. 1991. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall Publishers, London and New York, First edition, 440 p.

JIN, B.Y., and J.B. KETTERSON, 1989. *Adv. in Phys.*, 38: 189.

JYOKO, Y., S. KASHIWABARA and Y. HAYASHI. 1997. *J. Electrochem. Soc.* 144 L5.

KITTEL, C. 1986. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley&Sons, New York. 646 p.

KILIÇ, E.,F. KÖSEOĞLU, H. YILMAZ. 1998. *Enstrümantal Analiz Teknikleri*. Bilim Yayıncılık, Ankara.565-657 s.

LASHMORE, D.S., M. P. DARIEL. 1988. Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices. *J. Electrochem. Soc.*, 135:1218-1221.

LIU, Q.X., P. EVANS, G. ZANGARI, 2000. Electrodeposited Co-Fe-Ni Alloy Films For Magnetic Recording Write Heads. *IEEE Transactions on Magnetics*, 5:36.

- MIYAUCHI, D., S. ARAKI. 1995. Magnetoresistance properties of Cu/Co/Cu/NiFe multilayers with a few stacking numbers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:L31-L34
- PARDAVI-HORVATH, M. 1994. Application of Magnetic Multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p.1-15.
- PARDAVI-HORVATH, M. 1994. Giant magnetoresistance (GMR) in multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p. 355-372.
- PARKIN, S.S.P., R. BHADRA, K.P. ROCHE, 1991. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2152-2155.
- POOLE, C.P., F.J. OWENS. 2003. *Introduction to Nanotechnology*, JohnWiley&Sons, Inc. New York, 387 p.
- PAUW, van der L.J. 1958. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.*, 13: 1-9.
- SCHWARZACHER, W., D.S. LASHMORE. 1996. Giant magnetoresistance in electrodeposited films. *IEEE Trans. Magn.*, 32:3133-3153.
- SCHLESINGER, M., PAUVONIC M., 2000. *Modern Electroplating* (4. Edition), JohnWiley & Sons, New York.
- SONDHEIMER, E.H. 1952. The mean free path of electrons in metals. *Philosophical Magazine*, Vol.1 (Advances in physics), p.1-42.
- TSYMBAL, E.Y., D.G. PETTIFOR. 2001. Perspectives of Giant Magnetoresistance. In: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Editors), *Solid State Physics*, Academic Press, p. 113-237
- VICENZO A., CAVALLOTTI P.L. 2004. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*, 49:4079-4089.
- WOLF, E.L., 2006. *Nanophysics and Nanotechnology An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, JohnWiley&Sons, Inc. Verlag, 292 p.
- YAHALOM, J., O. ZADOK. 1987. Formation of Composition-Modulated Alloys by Electrodeposition. *J. Mater. Sci.*, 22: 499-503
- ZHAO, Y.W., M. MUNOZ, G. TATARA, J. GARICA. 2001. *J. Magn. Mater.*, 223: 169.
- ZHANG, J., M. MOLDOVAN, D.P. YOUNG, E.J. PODLAHAA. 2005. Electrochemical Inspection of Electrodeposited Giant Magnetoresistance CoNiCu/Cu Multilayer Films. *J. Electrochem. Soc.* 152 (9): C626-C630 p.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında; fikir, yorum, katkı ve desteğini benden esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Mürsel ALPER' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Numunelerin VSM ve MR ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında çalışmama imkan sağlayan ve beni destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR' a ve XRD ölçümleri için, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü' nden Doç Dr. Halil GÜLER' e teşekkür ederim. Numunelerin üretim aşamasından, sonuçların yorumlanmasına kadar her daim; destek ve yardımlarını benden esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Mürşide (ŞAFAK) HACIİSMAİLOĞLU ile Atakan TEKGÜL' e teşekkür ederim. Numunelerin ölçümleri boyunca bana yardım eden Yrd. Doç. Dr. Hilal KURU ile Araş. Gör. Öznur KARAAĞAÇ' a ve çalışmalarım süresince, bana destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak; maddi, manevi tüm emek ve destekleri için, değerli aileme çok teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

12.09.1986 tarihinde Tunceli’ de doğdu. İlk öğrenimini, Tunceli Cumhuriyet ilköğretim Okulu’ nda (1992-2000); lise öğrenimini Tunceli Anadolu Lisesi’ nde (2000-2004) tamamladı. 2004 yılında, Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü’ nde, lisans öğrenimi görmeye hak kazandı ve 2008 yılında mezun oldu. Aynı sene içinde, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda, Prof. Dr. Mürsel ALPER danışmanlığında, “CoFeNi/Cu Süperörgülerin Özelliklerinin Ni içeriğine Bağlı Olarak İncelenmesi” konusu üzerine yüksek lisans programına başladı.