

**CoNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİNİN
ELEKTRODEPOZİSYONU
ve
MAGNETOREZİSTANS ÖZELLİKLERİ**

Elif ŞENTÜRK



**T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CoNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİNİN ELEKTRODEPOZİSYONU ve
MAGNETOREZİSTANS ÖZELLİKLERİ**

Elif ŞENTÜRK

Prof. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2011
Her Hakkı Saklıdır

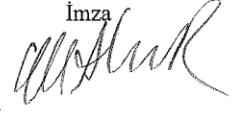
TEZ ONAYI

Elif ŞENTÜRK tarafından hazırlanan "CoNi/Cu Süperörgülerinin Elektrodepozisyonu ve Magnetorezistans Özellikleri" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliğı/oy çokluğı ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mürsel ALPER

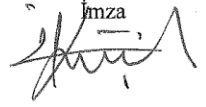
Başkan: Prof. Dr. Mürsel ALPER
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Katihal Fizigi Anabilim Dalı

İmza



Üye: Doç. Dr. İlker KÜÇÜK
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Katihal Fizigi Anabilim Dalı

İmza



Üye: Yrd. Doç. Dr. Ali KARA
Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım


Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü

.../.../.....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

05/09/2011

İmza

Adı ve Soyadı
Elif ŞENTÜRK

ÖZET

Yüksek Lisans

CoNi/Cu SÜPERÖRGÜLERİNİN ELEKTRODEPOZİSYONU ve MAGNETOREZİSTANS ÖZELLİKLERİ

Elif ŞENTÜRK

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mürsel ALPER

CoNi/Cu süperörgüleri polikristal Ti (hcp) alttabaka üzerine, kendi iyonlarını içeren çözeltilerden elektrodepozisyon tekniği ile büyütüldü. Üretilen süperörgülerin özellikleri, çözelti pH'ı, Ni konsantrasyonu ve Cu tabaka kalınlığı değişimlerine bağlı olarak incelendi. Çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yapıldı. CV eğrilerinden, ferromanyetik (CoNi) ve manyetik olmayan (Cu) tabakaların depozisyon potansiyelleri referans elektroda (doymuş kalomel elektrot-SCE) göre sırasıyla -1.5 V ve -0.4 V olarak belirlendi. Elektrodepozisyon sırasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden süperörgülerin büyüme süreçleri incelendi.

Numunelerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapıldı. Bütün numunelerin XRD spektrumlarında, yüzey merkezli kübik (fcc) yapının karakteristik yansıma pikleri olan (111), (200), (220) ve (311) yansımaları sırasıyla 44°, 51°, 75° ve 91° civarında gözlemlendi. Numunelerin hepsinin (111) yönelimine sahip olduğu bulundu. SEM görüntülerine göre, pH değeri yüksek olan çözeltilerden üretilen numunelerin düşük pH' da kılere kıyasla daha homojen ve pürüzsüz yüzeyleri olduğu tespit edildi.

Filmlerin manyetik ölçümleri, titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ile yapıldı. Histerisis eğrilerinden numunelerin doyum manyetizasyonu (M_s) ve koersivite alanları (H_c) hesaplandı. pH değeri arttıkça üretilen numunelerin manyetizasyon değerlerinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca manyetizasyon değerlerinin artan Cu tabaka kalınlığı ile birlikte arttığı saptandı.

Manyetorezistans (MR) ölçümleri Van der Pauw (VDP) metoduyla, ± 12 kOe arasındaki manyetik alanlarda yapıldı. pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden üretilen 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin MR eğrilerinde, pH=2.5 ve 3.0 olan numunelerde GMR etki gözlenirken pH=3.5 olan numunede AMR etki gözlemlendi. Bunun yanında artan Ni oranının da küçük Cu tabaka kalınlıklarında (0.5 nm, 1 nm)- AMR etkinin oluşmasına neden olduğu saptandı. Ni konsantrasyonu 0.02 M' dan 0.2 M' a çıkarıldığı zaman süperörgülerin hem MR değerlerinin hemde GMR hassasiyetinin arttığı bulundu. Son olarak, farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip numuneler incelendiğinde, 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilen numunelerin hepsinde GMR etki gözlenirken, 1 M Ni içeren çözeltilerden büyütülen numunelerde ise ince Cu tabaka kalınlıklarında (0.5, 1 ve 2 nm) AMR etkinin baskın olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, CoNi/Cu süperörgüleri, GMR, AMR 2011, xiii + 84 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

ELECTRODEPOSITION and MAGNETORESISTANCE PROPERTIES OF CoNi/Cu SUPERLATTICES

Elif ŞENTÜRK

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Solid State Physics

Supervisor: Prof. Dr. Mürsel ALPER

CoNi/Cu superlattices were grown on Ti (hcp) substrates from electrolytes containing their own ions by the electrodeposition technique. The properties of the produced superlattices were examined as a function of electrolyte pH, Ni concentration and the Cu layer thickness. Electrochemical characterizations of the electrolytes were carried out by the cyclic voltammetry (CV) technique. Deposition potentials of ferromagnetic (CoNi) and non-magnetic (Cu) layers vs reference electrode (saturated calomel electrode-SCE) were determined to be -1.5 V and -0.4 V, respectively. The deposition processes of superlattices were examined from the current-time transients recorded during the deposition.

The structural analyses were made by X-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM). The (111), (200), (220) and (311) peaks which are the characteristic reflection peaks of face centred cubic (fcc) structure, were observed around 44°, 51°, 75° and 91°, respectively. All the samples have (111) orientation. According to the SEM images, the samples grown from the electrolytes with high pH values have more homogen and smoother surfaces than those grown at low pH.

The magnetic measurements of the films were made by vibrating sample magnetometer (VSM). Saturation magnetizations (M_s) and coercivities (H_c) were calculated from the hysteresis curves. It was found that the magnetizations of the samples increase as the pH value increases. Also, the magnetization values increase with increasing Cu layer thickness.

The magnetoresistance (MR) measurements were made by Van der Pauw (VDP) method in ± 12 kOe magnetic fields. 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] superlattices grown from the electrolytes with 2.5 and 3.0 pH values have the giant magnetoresistance (GMR) behavior, since the longitudinal (LMR) and transverse magnetoresistance (TMR) decrease as the applied field increases, while the ones with pH=3.5 has AMR effect, so the LMR increases and the TMR decreases with increasing applied field. Furthermore, for the superlattices with thin Cu layer thicknesses (0.5 nm, 1 nm), increasing Ni concentration caused to occur AMR effect. On the other hand, when the Ni concentration in the electrolyte is increased from 0.02 M to 0.2 M, the MR values and also the GMR sensitivity of the superlattices are increased. Finally, for the samples with different Cu layer thicknesses, all superlattices produced from the electrolyte containing 0.02 M Ni have GMR effect, while the superlattices grown from the electrolyte containing 1 M Ni have AMR only for thin Cu layer thicknesses (0.5, 1 and 2 nm).

Key words: Electrodeposition, CoNi/Cu superlattices, GMR, AMR 2011, xiii + 84 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında fikir ve yorumlarıyla beni yönlendirerek desteğini benden esirgemeyen, değerli danışmanım Prof. Dr. Mürsel ALPER' e gösterdiği sabır ve ilgiden dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlarında çalışmama imkan sağlayarak beni destekleyen değerli Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR hocama teşekkür ederim.

Huzurlu bir çalışma ortamının tüm koşullarını sağlayarak, numunelerin depozisyonundan tezin yazılımı dahil her aşamasında tecrübe ve bilgisi ile bana destek olan değerli hocam Araş. Gör. Dr. Mürşide (ŞAFAK) HACIİSMAİLOĞLU' na teşekkür ederim.

Elektrodepozisyon sisteminin kurulmasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a, XRD, MR ve VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarına, SEM ve EDX ölçümleri için Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)' ne teşekkür ederim.

MR sistemini tanıtarak ölçümlerimi almama yardımcı olan Ali KARPUZ' a ve numunelerin VSM ölçümleri için Araş. Gör. Öznur KARAĞAÇ' a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim süresince benden manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Araş. Gör. Dr. Fatma KOÇAK' a ve sevgili arkadaşlarım Turgut ŞAHİN, Atakan TEKGÜL, Sonser KALSEN ve Münevver MUTLU' ya teşekkür ederim.

Son olarak, hayatıma anlam katarak bana maddi manevi her türlü desteği sağlayan önce arkadaşım sonra annem olan canım Annem' e herşey için çok teşekkür ederim.

Elif ŞENTÜRK

13/06/2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemeler	4
2.2. İnce Film Büyümesinin Temelleri	5
2.3. Elektrokimyasal Depozisyon Tekniği	7
2.4. Çözelti pH' ının Elektrodepozisyon Üzerindeki Etkisi.....	11
2.5. Malzemelerin Manyetik Özellikleri	13
2.6. Manyetorezistans (MR).....	16
2.6.1. Normal Manyetorezistans (NMR)	18
2.6.2. Anizotropik Manyetorezistans (AMR)	18
2.6.3. Devasa Manyetorezistans (Giant Magnetoresistance, GMR)	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği	26
3.2. Süperörgülerin Elektrokimyasal Depozisyonu	29
3.2.1. Alttabakanın hazırlanması.....	29
3.2.2. Süperörgünün depozisyonu	29
3.2.3. Süperörgünün alttabakadan kaldırılması.....	31
3.3. Yapısal Karakterizasyon	31
3.3.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	31
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	36
3.4. Manyetik karakterizasyon - Titreşken numune manyetometresi (VSM).....	38
3.5. Manyetorezistans (MR) karakterizasyon	39
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Giriş.....	42
4.2. CoNi/Cu Süperörgülerinin Elektrodepozisyonu	42
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	43
4.4. Yapısal Karakterizasyon	47
4.4.1. X-ışını difraksiyonu	47
4.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX).....	51
4.5. Manyetik Özellikler	58

4.5.1. Çözelti pH değişiminin manyetik özellikler üzerine etkisi	58
4.5.2. Cu tabaka kalınlığı değişiminin manyetik özellikler üzerine etkisi	61
4.6. Manyetorezistans (MR).....	64
4.6.1. Çözelti pH' ının manyetorezistansa etkisi	64
4.6.2. Ni konsantrasyonunun manyetorezistansa etkisi	66
4.6.3. Manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığının manyetorezistansa etkisi	70
5. SONUÇ	74
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ.....	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Yüzey Alanı, Amper
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği, manyetik akı yoğunluğu
C	Metal iyonu konsantrasyonu, Curie sabiti
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_{uyg}	Hücre gerilimi
$E(I)$	Akım geçtiğinde elektrot 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, molarite
M^{+n}	Metal iyonu
M_a	Bağlı atomik kütle
M_S	Doyum manyetizasyonu
M_r	Kalıcı manyetizasyon
MR(%)	Rezistanstaki yüzde değişim
N	Mol sayısı, tekrarlanma sayısı
n	Yansıma mertebesi, değerlik elektron sayısı
R	İdeal gaz sabiti
R_s	Çözelti direnci
R_E ve R_B	Van der Pauw direnci
ΔR	Dirençteki değişim
q	Elektronun yükü
T	Mutlak sıcaklık
T_c	Curie sıcaklığı
t	Tane büyüklüğü
V	Potansiyel fark, hacim
v	Hız
v_F	Fermi enerji seviyesindeki hız
η	Aşırı potansiyel
η_y	Yük transferi aşırı potansiyeli
η_d	Difüzyon aşırı potansiyeli
η_t	Kimyasal tepkime aşırı potansiyeli

η_k	Kristallenme aşırı potansiyeli
α	Spin asimetri parametresi
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	Alınganlık

Kısaltmalar	Açıklama
ADC	Analog-dijital çevirici
AF	Antiferromanyetik
AMR	Anizotropik manyetorezistans
BMR	Boyuna manyetorezistans
CV	Dönüşümlü voltammetri
CVD	Kimyasal buhar depozisyonu
Ç.E.	Çalışma elektrotu
DAC	Dijital-analog çevirici
EMR	Enine manyetorezistans
FM	Ferromanyetik
GMR	Devasa manyetorezistans

MBE	Moleküler demet epitaksi
MR	Manyetorezistans
NHE	Normal hidrojen elektrot
NM	Manyetik olmayan
NMR	Normal manyetorezistans
PVD	Fiziksel buhar depozisyonu
P/G	Potentiostat/galvanostat
R.E.	Referans elektrot
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEP	Standart elektrot potansiyeli
SHE	Standart hidrojen elektrot
VDP	Van der Pauw
VSM	Titreşken numune manyetometresi
XRD	X-ışını difraksiyonu
Y.E.	Yardımcı elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Süperörgünün şematik gösterimi	4
Şekil 2.2.	Film büyümesinde başlangıç çekirdeklenme modelleri. (a) Ada Büyümesi, (b) Tabaka Büyümesi, (c) Ada-Tabaka Büyümesi	6
Şekil 2.3.	Ferromanyetik bir malzemenin histerisis eğrisi (Jiles 1991)	16
Şekil 2.4.	pH=2.9 olan çözeltiden depozit edilmiş Co-Fe filminin MR eğrileri (Köçkar ve ark. 2010)	18
Şekil 2.5.	(a) Spin yörünge etkileşmesinin olmadığı ve (b) etkin olduğu durumlar için şematik devre gösterimi	20
Şekil 2.6.	GMR etkisinin şematik gösterimi. (a) Süperörgülerde manyetik alan uygulanmadığı ($H=0$) ve uygulandığı ($H>H_s$) durumlar için tabakaların yönelimi, (b) Manyetik alan uygulanan süperörgünün direncindeki değişim	21
Şekil 2.7.	Çok katmalı yapılarda elektron saçılmaları ve bu saçılmaların devre üzerindeki şematik gösterimi. (a) Ardışık ferromanyetik tabakaların manyetizasyonlarının birbirlerine göre paralel olduğu durum (b) Ardışık ferromanyetik tabakaların manyetizasyonlarının birbirlerine göre antiparalel olduğu durum	23
Şekil 3.1.	Dönüşümlü voltammetride çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	26
Şekil 3.2.	0.04 M CuSO ₄ çözeltilisinin oda sıcaklığındaki dönüşümlü voltamogramı	27
Şekil 3.3.	CoNi/Cu süperörgülerinin elektrodepozisyonu ve çözeltilerin CV' si için kullanılan sistem	28
Şekil 3.4.	X-ışını spektrometresinin şematik gösterimi	32
Şekil 3.5.	Gelen X-ışını demetinin kristal tarafından difraksiyona uğratılması	33
Şekil 3.6.	Mükemmel olmayan bir kristalin XRD spektrumu	34
Şekil 3.7.	Tek kristal Cu (100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003)	35
Şekil 3.8.	Titreşken numune manyetometresi (VSM)' nin şematik gösterimi	39
Şekil 3.9.	Manyetik direnç ölçümlerinde kullanılan sistem	40
Şekil 3.10.	(a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları	41
Şekil 4.1.	S1 (pH=2.5) çözeltilisinden elde edilen CV eğrisi	44
Şekil 4.2.	(a) pH=2.5, (b) pH=3.0 ve (c) pH=3.5 olan çözeltilerden üretilen 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)] süperörgülerinin akım zaman geçişleri	46
Şekil 4.3.	0.2 M Ni içeren ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülmüş 375[CoNi(4nm)/Cu(4nm)] süperörgülerinin XRD spektrumları	47
Şekil 4.4.	Tane boyutunun pH'a göre değişimi	48

Şekil 4.5.	Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N[CoNi(4nm)/Cu(tCunm)] süperörgülerinin XRD spektrumları: (a) 0.5 nm, (b) 1 nm, (c) 2 nm, (d) 3 nm ve (e) 4 nm.....	49
Şekil 4.6.	N [CoNi (4 nm)/ Cu (tCu nm)] süperörgü serisinde, örgü sabitinin Cu tabaka kalınlığına bağlı değişimi	51
Şekil 4.7.	(a) 0.02M Ni konsantrasyonuna sahip, pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülen 667 [CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin, (b) 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip, pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülen 667[CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri	52
Şekil 4.8.	0.02M Ni ve 0.2M Ni içeren çözeltilerden büyütülen (a) 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)], (b) 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri	54
Şekil 4.9.	pH=3.5 olan ve 0.02M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden büyütülen, Cu tabaka kalınlığı değiştirilen N [CoNi (4nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri	55
Şekil 4.10.	0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip ve pH=3.0 olan çözeltiden büyütülen N[CoNi (4nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri.....	56
Şekil 4.11.	667 [CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin, çözelti pH'ına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri.....	57
Şekil 4.12.	600 [CoNi (4 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüsünün, manyetik alan numune düzlemine dik ve paralel uygulandığı zaman elde edilen histerisis eğrileri	59
Şekil 4.13.	0.2 M Ni konsantrasyonuna ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülmüş 600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin histerisis eğrileri	59
Şekil 4.14.	600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin doyum manyetizasyon değerlerinin pH' a göre değişimi.....	60
Şekil 4.15.	375 [CoNi (4 nm) /Cu (4 nm)] süperörgülerinin koersivite değerlerinin pH' a göre değişimi	61
Şekil 4.16.	Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin histerisis eğrileri	62
Şekil 4.17.	N [CoNi (4 nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin doyum manyetizasyon değerlerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi	63
Şekil 4.18.	N [CoNi (4 nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin koersivite alanının Cu tabaka kalınlığına göre değişimi	63
Şekil 4.19.	Farklı pH değerlerindeki çözeltilerden üretilen (a) 375[CoNi(4nm)/Cu(4nm)] ve (b) 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin MR eğrileri	65
Şekil 4.20.	429 [CoNi (4 nm) /Cu (3 nm)] ve 375 [CoNi (4 nm) /Cu (4 nm)] süperörgülerinin EMR değerlerinin pH' a göre değişimi	66
Şekil 4.21.	(a) pH=2.5 değerinde olan 667 [CoNi (4nm) / Cu (0.5nm)] süperörgülerinin ve (b) pH=3.0 değerinde olan 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)] süperörgülerinin, Ni konsantrasyonu değişimine bağlı olarak MR eğrileri.....	67

Şekil 4.22.	667 [CoNi (4 nm)/ Cu (0.5 nm)] süperörgülerinin EMR ve BMR değerlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi	68
Şekil 4.23.	pH= 3.0 olan çözeltilerden üretilen 375 [CoNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin Ni konsantrasyonu değişimine bağlı MR eğrileri.....	69
Şekil 4.24.	0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden büyütülen (a) 0.5 nm, (b) 1nm, (c) 2 nm, (d) 3 nm ve (e) 4 nm kalınlığında Cu tabakalarına sahip N[CoNi(4nm)/Cu(tCunm)] süperörgülerinin MR eğrileri.....	71
Şekil 4.25.	1 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden büyütülen N[CoNi(4nm)/Cu(tCunm)] süperörgülerin MR eğrilerinin, Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak değişimleri	72
Şekil 4.26.	N [CoNi (4 nm) /Cu (tCu nm)] süperörgülerinin EMR ve BMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı değişimi	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	25°C' de sulu çözelti içindeki bazı metaller için volt (V) olarak SHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980).....	9
Çizelge 4.1.	CoNi/Cu süperörgülerini büyötmek için kullanılan çözeltiler	43
Çizelge 4.2.	Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm)/ Cu (tCu nm)] süperörgülerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar	50
Çizelge 4.3.	Film bileşimindeki % Co, % Ni ve % Cu oranları ve ferromanyetik tabaka içindeki % Cu miktarı	57

1. GİRİŞ

Nanoyapıların tasarlanması, üretilmesi ve uygulamasını kapsayan bilim dalı nanoteknoloji olarak adlandırılır (Ca0 2005). Nanoyapılar, boyutlarından en az biri nanometre ($1\text{nm}= 10^{-9}$ m) mertebesinde olan malzemelerdir. Bu boyut aralığındaki malzemeler; kendilerine has, külçe (bulk) yapısından çok farklı olan özellikler gösterirler. Örneğin; nanometre boyutundaki malzemeler düşük erime noktalarına (külçe yapıdaki malzeme ile arasında 1000°C kadar fark olabilir) sahiptir. Yarıiletkenler nanometre boyutunda yalıtkan özellik gösterebilir. Ancak bu özellikler arasında en göze çarpanı; ilk defa 1988 yılında Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) yöntemi ile hazırlanan Fe/Cr süperörgülerinde gözlenen devasa manyetorezistans (Giant Magnetoresistance-GMR) etkidir (Baibich ve ark. 1988). GMR, manyetik alan uygulandığı zaman malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen büyük değişimdir. Bu etki daha sonraki yıllarda, elektrokimyasal depozisyon (elektrodepozisyon) yöntemiyle üretilen NiCoCu/Cu süperörgülerinde de gözlenmiştir (Alper ve ark. 1993).

Fe, Ni, Co veya bunların alaşımlarından oluşan ferromanyetik malzemelerin ardışık olarak manyetik olmayan (Cu, Cr, Mn...vb) tabakalarla birbirinden ayrılmasıyla oluşan süperörgüleri değişik tekniklerle üretmek mümkündür. Bu tekniklerden en yaygın olanları; Moleküler Demet Epitaksi (MBE), Buharlaştırma, Püskürtme (Sputtering) ve Elektrodepozisyonudur. Bu yöntemler arasında nanoboyutlu metalik çok katmanlı yapıların üretilmesi için elektrodepozisyon en basit yöntemlerden biri olarak düşünülür (Csik ve ark. 2010). Çünkü; elektrodepozisyon tekniği, oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında herhangi bir vakum sistemine gerek duyulmadan, istenilen geometride, hızlı ve ekonomik bir üretim sürecine sahiptir (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Liu ve ark. 2000, Zhang ve ark. 2005). Elektrodepozisyon, ince film ve katmanlı yapı üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda, alaşım filmlerin ve katmanlı yapıların üretimindeki başarısından dolayı diğer tekniklere kıyasla daha çok tercih edilmektedir.

Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen ferromanyetik süperörgülerin özellikleri; film kalınlığı, tabaka kalınlıkları, alttabaka seçimi, kristal yönelimi gibi fiziksel parametre değişimleri yanında çözelti pH'ı, sıcaklığı, konsantrasyonu, katkı maddeleri ve depozisyon potansiyelleri gibi kimyasal parametre değişimlerinden de etkilenmektedir. Bu parametreler değiştirildikçe üretilen filmlerin kalitesi değişir ve uygun seçimler sonucu aranan niteliklere sahip numuneler elde edilebilir. Üretilen filmlerin kalitesinin değişmesi, teknolojik uygulamalardaki kullanımlarını da yaygınlaştırır.

Alaşım ve çok katmanlı yapılar olmak üzere manyetik ince filmlerin gelişimi, manyetik sensörler gibi mikro elektromekanik (MEMS) sistemlerdeki önemli rolleri nedeniyle, son yıllarda hız kazanmıştır (Myung ve ark. 2003). Elektrodepozisyon tekniği ile depozit edilmiş demir grubu metallere (Fe, Ni, Co) veya onların alaşımlarından oluşan manyetik ince filmler, bilgisayar okuma yazma kafalarında ve manyetik bilgi depolama cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Takata ve Sumodjo 2007). Düşük manyetik alanlarda yüksek GMR gösteren yani GMR hassasiyeti fazla olan malzemeler, az enerji harcamaları ve daha yüksek bilgi depolama kapasitesine sahip olmalarından dolayı teknolojik uygulamalarda tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, elektrodepozisyon tekniği ile Ti alttabaka üzerine büyütülen CoNi/Cu süperörgüleri konu edilmiştir. Üretilen süperörgülerin elektrokimyasal, yapısal, manyetik karakterizasyonları ile manyetorezistans özellikleri, Ni konsantrasyonuna, çözelti pH'ına ve manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığına göre incelenmiştir.

Tezin kapsamı; Giriş, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünde, manyetik ince filmlerin teknolojik uygulama alanları yanında, yapılan çalışmalar hakkında bazı bilgiler verilmiş ve tezin bölümleri tanıtılmıştır. Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler, ince film büyütme teknikleri, elektrokimyasal depozisyon işlemi, çözelti pH'ının elektrodepozisyon üzerindeki etkisi, manyetik özellikler ve manyetorezistans başlıklarından oluşan teorik bilgiler, Bölüm 2' de verilmiştir. Üçüncü bölümde, süperörgülerin üretildiği çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu için kullanılan dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği, numune hazırlama ve alttabakadan kaldırma

işlemleri ele alınmıştır. Bunun yanında, filmlerin yapısal karakterizasyonu için gereken X-ışını difraksiyonu (XRD)' ndan, numunelerin yüzey morfolojilerini incelemeye kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM)' ndan, manyetik özellikleri tayin etmede gereken titreşken numune manyetometresi (VSM)' nden ve son olarak üretilen numunelerin manyetorezistans (MR) karakterizasyonları için kullanılan Van der Pauw (VDP) tekniğinden kısaca bahsedilmiştir. Dördüncü bölüm olan Bulgular ve Tartışma bölümünde, değişik depozisyon koşulları altında üretilen süperörgülerden elde edilen veriler ve analiz sonuçları ile bu sonuçların yorumları yer almaktadır. Sonuç bölümünde ise yapılan çalışma sonucu elde edilen bulgular kısaca özetlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ferromanyetik Nanoyapılı Malzemeler

Boyutlarından en az biri nanometre (nm) ölçeğinde olan malzemelere, nanoyapılı malzemeler denir. Co, Ni, Fe ya da bunların alaşımları gibi demir grubu metallerini içeren malzemelere ise ferromanyetik nanoyapılı malzemeler denir. Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler, bulk (külçe) metalinin elektriksel ve manyetik özelliklerinden çok farklı özellikler gösterdiklerinden, son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik uygulamaları bakımından ilgi odağı olmuştur. Ferromanyetik nanoyapılı malzemelere örnek olarak; süperörgüler, çok katmanlı yapılar (multilayer), nanoteller ve nanokontaktlar verilebilir. Nanokontaktlar, bütün boyutları nanometre ölçeğinde olan boyutsuz yapılardır. Nanoteller, iki boyutu nanometre mertebesinde bir boyutu makroskopik ölçekte olan yapılardır. Süperörgüler ve katmanlı yapılar ise bir boyutu nanometre mertebesinde, iki boyutu makroskopik ölçekte olan yapılardır.

Süperörgüler, nanometre mertebesindeki manyetik olmayan tabaka ile birbirinden ayrılmış ardışık ferromanyetik tabakaların üstüste dizilmesiyle oluşur ve periyodiklik söz konusudur. Şekil 2.1' de, süperörgünün yapısı gösterilmiştir. Çok katmanlı yapıları süperörgülerden ayıran en önemli özellik, çok katmanlı yapılarda periyodiklik şartı aranmamasıdır.



Şekil 2.1. Süperörgünün şematik gösterimi

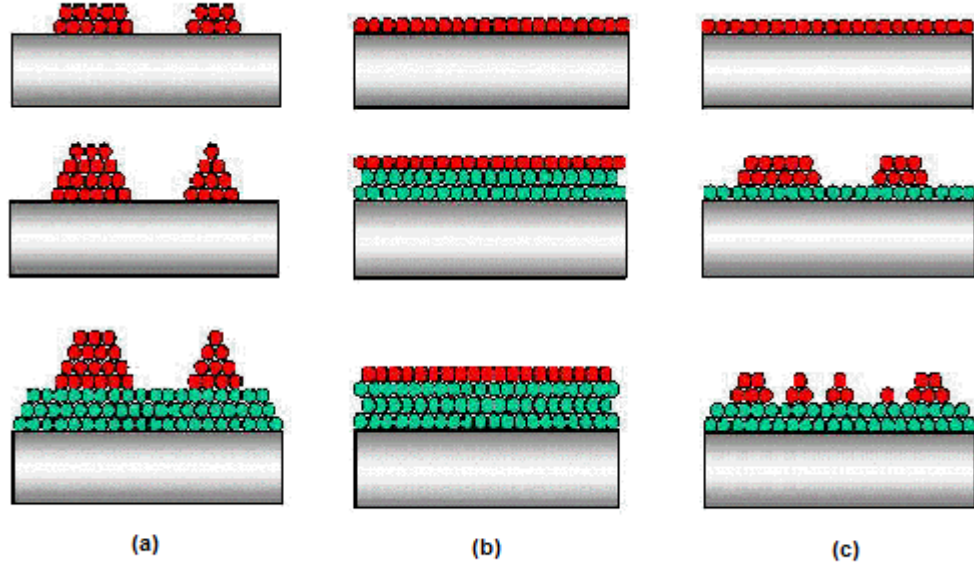
2.2. İnce Film Büyümesinin Temelleri

Metal ince filmlerin uygun bir alt tabaka üzerine büyütülme işlemi birkaç aşama da gerçekleşir. Bu aşamalar; çekirdeklenme, çekirdeklerin büyümesi ve kristalleşme olarak sıralanır. Çekirdeklenme, herhangi bir çözeltiden, sıvıdan ya da buhardan meydana getirilen ve sınırlı sayıda atom, iyon ya da molekülün düzenli şekilde sıralandığı, kristalin ilk oluşma aşamasıdır (<http://www.britannica.com/EBchecked>, 2011). Bir alttabaka üzerine film büyümesinin temeli çekirdeklenmeye dayanır. Çok küçük boyutlardaki malzemelerin yapısını belirlemede çekirdeklenme işleminin önemli rolü vardır. İnce filmlerin büyütülmesinde ise film boyutları nanometre ölçeğine kadar indiğinden çekirdeklenmenin önemi daha da artmaktadır.

Çekirdeklenme türleri; Ada (Volmer-Weber) , Tabaka (Frank- van der Merwe) ve Ada-Tabaka (Stranski-Krastonov) büyümeleri olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır. Şekil 2.2, çekirdeklenmenin bu üç ana türünü göstermektedir. Ada büyümesi, büyüme türleri (atomlar) birbirlerine, alttabakaya olduklarından daha kuvvetli bağlı oldukları zaman meydana gelir (Şekil 2.2.a). Ortaya çıkan atom grupları daha sonra birleşerek filmi oluşturur. Yalıtkan alttabaka üzerine büyütülen metal, grafit ve mika gibi malzemeler bu tip çekirdeklenme gösterir. Tabaka büyümesi ise ada büyümesinin tam tersidir, yani büyüme türleri alttabakaya birbirlerine olduklarından çok daha kuvvetli bağlıdır. İkinci tabakanın depozisyonu başlamadan önce birinci tabaka eksiksiz bir şekilde oluşur (Şekil 2.2.b). Tabaka büyümesinin en önemli örneği, tek kristal filmlerin epitaksiyel büyümesidir (Paunovic ve Schlesinger 2006). Şekil 2.2.c' de gösterilen ada-tabaka büyümesi, ada büyümesi ile tabaka büyümesinin bir kombinasyonudur.

Alttabaka üzerinde bir çekirdeklenme oluştuğundan sonra bu çekirdekler büyüyerek birbirleri ile birleşir ve ince bir film tabakası haline gelir. Oluşan filmin kristal yapısı alttabaka ile uyumlu olduğu gibi kendi kristal yapısını da meydana getirebilir. Depozitin, tek kristal, polikristal ya da amorf olması büyüme koşullarına ve malzemenin cinsine bağlıdır. Büyüme koşulları arasında, depozisyon sıcaklığı ve büyüme türlerinin çarpışma hızı en önemli iki faktördür. Örneğin; tek kristal malzemeyi büyütme için yüksek depozisyon sıcaklığı ve küçük çarpışma hızı gerekirken, amorf filmlerin

depozisyonunda düşük sıcaklık, polikristal filmlerin büyütülmesinde ise orta dereceli sıcaklık gerekir (Cao 2005).



Şekil 2.2. Film büyümesinde başlangıç çekirdeklenme modelleri. (a) Ada Büyümesi, (b) Tabaka Büyümesi, (c) Ada-Tabaka Büyümesi

İnce film büyütme teknikleri, işlemin fiziksel yada kimyasal oluşuna göre; fiziksel buhar depozisyonu (Physical Vapor Deposition-PVD) ve kimyasal buhar depozisyonu (Chemical Vapor Deposition-CVD) olmak üzere ikiye ayrılır. PVD teknikleri; buharlaştırma, moleküler demet epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) ve püskürtme (sputtering) gibi tekniklerin genel adıdır. Bu tekniklerde filmi oluşturmak için kaynaktan veya bir hedeften koparılan atomlar alttabaka üzerine depozit olur ve kimyasal tepkime içermez. CVD ise, ıslak ve kuru kimyasal yöntem olarak ikiye ayrılan ve kimyasal tepkimelerle depozitlerin oluşmasını sağlayan film büyütme tekniğidir. CVD tekniklerine örnek olarak; elektrokimyasal depozisyon, Langmuir-Blodgett filmleri ve kendiliğinden oluşan tek katmanlı yapılar verilebilir. Bu tez kapsamında kullanılan elektrodepozisyon tekniği, CVD metodunun ıslak kimyasal yöntem çeşitlerinden biridir. Elektrodepozisyon tekniği, vakum gerektirmemesi, kolay

uygulanabilir olması, depozisyon hızının yüksek olması ve ekonomik olması gibi birçok nedenden dolayı diğer film büyütme tekniklerine göre daha avantajlıdır (Ross 1994, Bird ve Schlesinger 1995, Jyoko ve ark. 1997).

2.3. Elektrokimyasal Depozisyon Tekniği

Elektrodepozisyonun temelini oluşturan elektrokimya bilim dalı, elektrik enerjisi ile birlikte yürüyen kimyasal olayları inceler. Elektrik akımının madde ile etkileşmesi sonucu yeni maddelerin açığa çıktığı tepkimelere elektrokimyasal tepkime adı verilir (Zeren 1997). Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından oluşan bu tür tepkimeler, elektrokimyasal hücre adı verilen bir kapta gerçekleşir. Elektrokimyasal hücre; elektriksel iletkenlik gösteren çözelti diğer adıyla elektrolit, iki veya daha fazla elektrot ve bu elektrotları birbirine bağlayan dış bir devreden oluşur. Yükseltgenme reaksiyonunun meydana geldiği elektrota anot, indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği elektrota katot denir.

Elektrokimyasal hücreler, galvanik ve elektrolitik olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrolitik hücrelerde reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bir elektrik enerji kaynağına ihtiyaç duyulurken, galvanik hücrelerde kimyasal reaksiyonlar kendiliğinden meydana gelir ve bunun sonucunda elektrik akımı üretilir.

Çözelti içindeki metal iyonlarının, elektron alarak metale indirgenmesi sonucu elektrodepozisyon olayı gerçekleşir. Katotta gerçekleşen bu tepkime;



şeklindedir. Bu ifadede; M^{n+} metal iyonunu, n elektron sayısını, e^{-} bir elektronu, M metal atomunu temsil eder.

Bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içine daldırılırsa; çözelti içindeki metal iyonları elektron alarak metale indirgenirken, metal atomları da elektron vererek metal iyonu haline gelir ve çözeltiliye karışır. Elektrokimyasal denge halinde, kristale yerleşen metal iyonlarının sayısı ayrılan metal iyonlarının sayısına eşittir. Bu durumda metal ile çözelti arasında bir potansiyel oluşur. Elektrokimyasal denge halindeki bir elektrotun sahip olduğu değişmeyen elektriksel potansiyele elektrot potansiyeli denir (Yalçın ve Koç 1991). Elektrot potansiyelini ölçebilmek için elektrokimyasal hücreye referans elektrot bağlanır. Uluslararası kabul gören referans elektrot, standart elektrot potansiyeli sıfır olarak kabul edilen Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) ya da Normal Hidrojen Elektrotu (NHE)' dur. İdeal bir referans elektrot, kolay hazırlanabilmeli ve çözelti bileşiminden etkilenmeyecek sabit bir potansiyele sahip olmalıdır. Uygulamadaki zorluklarından dolayı SHE' nin ideal bir referans elektrot olduğu söylenemez. Bu nedenle pratikte hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan doymuş kalomel elektrot (SCE) tercih edilir. 25°C' de, SCE' nin potansiyeli SHE' ye göre 0,242 volt (V)' tur (Yıldız ve ark. 1997).

Çizelge 2.1' de bazı metaller için SHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri verilmiştir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soy metal olarak bilinir. Çizelge 2.1' de verilen SEP' lere göre; Cu, Ni ve Co' tan daha soy, ancak Ag' den daha az soy bir metaldir. Birbirinden farklı metal iyonu içeren çözeltilerde, daha çok soy olan metalin iyonları daha az soy olan metalin iyonlarına kıyasla daha fazla indirgenir. Bu nedenle, daha soy olan metallerin çözelti içindeki konsantrasyonları daha az olsa bile, depozit edilen numune içerisindeki konsantrasyonlarının daha yüksek olma ihtimali vardır. Ancak demir grubu metallerinden (Co, Ni, Fe) birini veya daha fazlasını içeren elektrolitlerden büyütülen filmlerde, daha soy olan metalin daha fazla indirgenmesi beklenirken, daha az soy olan metalin miktarının daha fazla olduğu görülür (Brenner 1963). Bu olay anormal birlikte depozisyon olarak adlandırılır. Anormal birlikte depozisyon; depozisyon sırasında hidrojen gazı (H₂) çıkışına bağlı olarak metal-çözelti ara yüzeyindeki pH' ın artmasından dolayı, daha az soy metalin hidroksitinin elektrot yüzeyine tutunarak daha soy metalin depozisyonunu engellemesine atfedilir (Dahms ve Croll 1965).

Çizelge 2.1. 25°C’ de sulu çözelti içindeki bazı metaller için volt (V) olarak SHE 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
$Ni^{++} + 2e^- = Ni$	-0.23	-0.4715
$Co^{++} + 2e^- = Co$	-0.28	-0.5215
$Fe^{++} + 2e^- = Fe$	-0.409	-0.6505
$Zn^{++} + 2e^- = Zn$	-0.7628	-1.0043
$Au^+ + e^- = Au$	1.68	1.4385
$Pt^+ + e^- = Pt$	1.2	0.9585
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	-0.2415

Bir metalin denge elektrot potansiyeli, çözültideki iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak değişebilir. Elektrot potansiyeli ile çözültideki iyonların konsantrasyonu arasındaki bu ilişki Nernst denklemiyle (2.2) verilir:

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

Burada, E° standart elektrot potansiyeli, R ideal gaz sabiti, T sıcaklık, n değerlik elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 coulomb/mol), C metal iyonlarının molar konsantrasyonu, f_a ise metal iyonunun aktiflik katsayısıdır. Elektrokimyasal hücre içerisinde net bir akım gözlemlemek için, elektrota denge potansiyelinden farklı bir değerde potansiyel uygulanmalıdır.

Bir elektrokimyasal hücredeki elektrotlar (anot ve katot) arasına uygulan gerilim hücre gerilimi olarak isimlendirilir ve hücre gerilimi (E_{uyg});

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

şeklinde verilir. Burada, iR_s çözeltideki potansiyel düşmesi (ohmik polarizasyon), η ise aşırı potansiyeldir. R_s , elektrotlar arasındaki çözelti direnci, i ise net akım yoğunluğudur. Aşırı potansiyel olarak adlandırılan η , elektrottan akım geçtiğinde oluşan potansiyel ($E(I)$) ile denge potansiyeli arasındaki farktır:

$$\eta = E(I) - E \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4) ile verilen aşırı potansiyel değerinin, elektrotta meydana gelen bütün kısmi tepkimelerin oluşmasına izin verecek bir değer olması gerekmektedir. Bu kısmi tepkime potansiyelleri; yük transferi (η_y), difüzyon (η_d), kimyasal tepkime (η_t) ve kristallenme (η_k) olarak sıralanabilir. Bu durumda aşırı potansiyel, $\eta = \eta_y + \eta_d + \eta_t + \eta_k$, olarak verilebilir. Aşırı potansiyel terimi 1899 yılında Caspari tarafından tanımlanmıştır. Aşırı potansiyel ile akım yoğunluğu (A/cm^2) arasındaki deneysel ilişki ise 1905 yılında Tafel tarafından sunulmuştur. Tafel denklemi olarak bilinen bu ilişki;

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (2.5)$$

şeklindedir. Burada, a ve b sabitleri, $|i|$ akım yoğunluğunun mutlak değerini ve \pm işareti ise akımın anodik ya da katodik olduğunu gösterir. Katodik akım olduğu zaman (+), anodik akım olduğu zaman (-) işareti alınır (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Elektrodepozisyon sırasında depozit edilen madde miktarı Faraday Yasası kullanılarak bulunabilir. Faraday Yasası' na göre elektrotlardan ayrılan madde miktarı, devreden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır:

$$q = nF \quad (2.6)$$

Burada, q devreden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n metalin değeri ve F Faraday sabitidir. Depozit edilen filmin kalınlığı ise (2.7) bağıntısı ile bulunabilir;

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (2.7)$$

bu ifadedeki M_a bağıl atomik kütle, A filmin yüzey alanını, n elektron sayısını ve ρ ise depozit edilecek metalin yoğunluğunu gösterir. Filmin kalınlığını etkileyen en önemli parametre akım verimliliğidir. Filmin kalınlığı her zaman Faraday Yasası'yla hesaplanan değerde olmayabilir. Akım verimliliği, depozit edilen metalin gerçek miktarının Faraday Yasası'na göre hesaplanan değere oranı şeklinde tanımlanır.

2.4. Çözelti pH'ının Elektrodepozisyon Üzerindeki Etkisi

Elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülen filmlerin özellikleri, depozisyonun gerçekleştiği koşullara bağlı olarak değişim gösterebilir. Çözelti pH'ı, akım yoğunluğu, katkı maddeleri, depozisyon (katot) potansiyelleri, çözelti sıcaklığı, çözeltinin depozisyon sırasında karıştırılması ve depozit edilecek metal iyonlarının çözelti içindeki konsantrasyonu, elektrodepozisyonu etkileyen önemli değişkenlerdir. Yüksek kaliteli film elde etmek amacıyla bu parametrelerden bazıları, özellikle potansiyel ve metal iyonlarının konsantrasyonu, optimum koşullar sağlanana kadar değiştirilmelidir (Wright 1975, Bard ve Faulkner 1980).

Çözelti pH'ı, elektrodepozisyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Çözeltideki hidrojen iyonlarının derişiminin bir ölçüsü olan pH değeri;

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilir. pH, çözeltilerin asitlik veya bazlık derecesini belirtir. Hidrojen iyonu $[H^+]$ konsantrasyonu fazla olan çözelti asidiktir ve pH değeri 7' den küçüktür. Hidroksil iyonu $[OH^-]$ konsantrasyonu fazla olan çözelti ise baziktir ve pH değeri 7' den büyüktür (Zeren 1997).

Çözeltiden film depozit edildikçe, çözeltinin pH değeri düşer. Bu değişim depozisyon sırasında suyun elektrolizinden kaynaklanmaktadır. Suyun elektrolizinde anotta H^+ iyonları açığa çıkarken, katotta hidrojen gazı (H_2) çıkışı olur. Özellikle düşük pH ve yüksek potansiyelde meydana gelen H_2 çıkışı, filmin yapısını ve akım verimliliğini etkileyebilir (Brenner 1963). Çözeltide borik asit (H_3BO_3) kullanılması, pH' ın daha yavaş değişmesine neden olabilir (Alper ve ark. 1997, 2004, Abd El-Rehim ve ark. 2000, Golodnitsky ve ark. 2002).

Elektrolit pH' ının, elektrodepozit edilen filmin mikroyapısını önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir (Ebrahimi ve Ahmed 2003). Örneğin, elektrodepozit edilen Co'nun kristal yapısı üzerinde pH' ın etkisi şöyle verilebilir: Organik katkı içermeyen sülfat çözeltisinin pH değeri 2.5' tan küçük olduğunda yüzey merkezli kübik (fcc) yapı gözlenirken, daha yüksek pH değerleri hekzagonal sıkı paket (hcp) yapının oluşmasına neden olmuştur (Dini 1993, Nakahara ve Mahajan 1980). Elektrolit pH' ı, elektrodepozit edilen filmlerin manyetik ve manyetorezistans özelliklerini de etkilemektedir. Elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülen CoNi/Cu süperörgülerinde; düşük pH' ta yüksek GMR değerleri gözlenirken, pH değeri arttığında GMR değerleri azalmıştır veya anizotropik manyetorezistans (AMR) gözlenmiştir (Alper ve ark. 1997). Ayrıca farklı pH değerlerindeki çözeltilerden üretilen süperörgülerde; pH değeri daha düşük olan çözeltilerden büyütülen filmlerin daha yüksek manyetizasyona sahip oldukları bulunmuştur (Alper ve ark. 1997).

2.5. Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Manyetizma, madde içinde ve çevresinde oluşan itme veya çekme kuvvetlerinden doğar. Manyetizma bütün maddelerin sahip olduğu bir özelliktir. Bazı maddeler yüksek manyetizasyon (mıknatıslanma) gösterirken bazıları ise manyetik olmayan malzeme denebilecek kadar az manyetizasyon gösterir. 1819 yılında bir iletkenin elektrik akımı geçtiğinde manyetik alan oluştuğunu gören Oersted, manyetik alanın kaynağının elektrik yüklü parçacıkların hareketi olduğunu keşfetmiştir (Jiles 1991).

Malzemelerin manyetik özelliklerini, atomik seviyede sahip oldukları manyetik momentleri (m) oluşturur. Manyetik moment, elektronun kendi ekseninde yaptığı spin hareketi ile çekirdek etrafında yaptığı yörünge hareketinden kaynaklanır. Spin manyetik momentini (m_s) ile yörünge manyetik momentinin (m_o) toplamı, toplam manyetik momentini verir:

$$m = m_o + m_s \quad (2.9)$$

Bir katının birim hacmindeki manyetik momente manyetizasyon (M) denir ve denklem (2.10) ile ifade edilir.

$$M = \frac{V}{m} \quad (2.10)$$

Manyetik alan (H) ile manyetizasyon arasındaki ilişki;

$$M = \chi H \quad (2.11)$$

ifadesiyle verilir. Burada χ , manyetik alınganlığı temsil eder. Manyetik alan içerisine konulan bir malzemenin bu alana karşı gösterdiği tepkiye o malzemenin manyetik alınganlığı denir. Manyetik alınganlığın yanında, manyetik geçirgenlik (μ) kavramı da manyetik malzemeler için ayırt edici özelliktir. Manyetik akı yoğunluğu (B), malzemenin boşluktaki manyetik indüksiyonu ($\mu_o H$) ile manyetizasyonundan kaynaklanan manyetik indüksiyonun ($\mu_o M$) toplamına eşittir;

$$B = \mu_0 (H+M) \quad (2.12)$$

bu ifadedeki μ_0 , boşluğun manyetik geçirgenliğidir ve değeri $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am' dir.

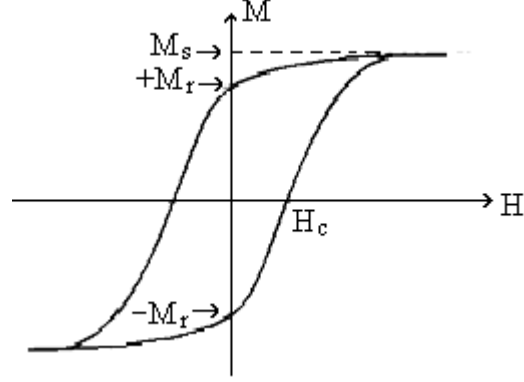
Maddelerin sahip oldukları manyetik alınganlık ve manyetik geçirgenlik değerleri, hangi tür manyetik malzeme olduklarını belirlemede önemli yer tutar. Buna göre manyetik malzemeler; diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Diamanyetik malzemelerin alınganlıkları genellikle negatif ve 10^{-5} mertebesindedir. Manyetik geçirgenlikleri ise boşluğun manyetik geçirgenliğinden küçüktür. Manyetik alan yokluğunda, çekirdek etrafındaki iki elektron birbirine zıt yönde döndüklerinden, bu iki elektronun spin ve açısal momentinden kaynaklanan etkiler birbirini yok eder ve net manyetik moment sıfırdır. Dış bir manyetik alan uygulandığında ise bu iki elektrondan birinin dönme hızı artarken, diğerinin azalır. Bu durumda Lenz yasasına göre, indüklenen akım uygulanan dış manyetik alanın tersi yönünde manyetik akı üretir ve uygulanan manyetik alanın tersi yönünde net bir manyetik moment oluşur. Bakır, gümüş, kurşun, antimon, bizmut vb. metaller, bütün yarı metaller ve organik maddelerin çoğu diamanyetiklerdir. Paramanyetik maddelerin alınganlıkları $10^{-3} - 10^{-5}$ arasındadır ve manyetik geçirgenlikleri boşluğun manyetik geçirgenliğinden biraz büyüktür. Manyetik alan yokluğunda, manyetik momentler rastgele dizilmişlerdir ve net bir manyetik momente sahiptirler. Birçok paramanyetik malzemede alınganlığın sıcaklıkla ters orantılı olduğu, Curie tarafından bulunmuştur ve Curie Yasası olarak bilinen bu bağıntı $\chi = C/T$ şeklindedir. Burada, C Curie sabitini ve T sıcaklığı gösterir. Düşük sıcaklıkta, yüksek bir manyetik alan uygulandığında, manyetik momentler uygulanan manyetik alan yönünde yönelirler. Oksijen, alüminyum ve platin, paramanyetik malzemelere örnek olarak gösterilebilir (Jiles 1991).

Manyetik malzemelerin en önemli sınıfını ferromanyetik maddeler oluşturmaktadır. Co, Ni, Fe ve bunların alaşımlarından oluşan malzemeler ferromanyetik maddelerdir ve manyetik alınganlıkları ile manyetik geçirgenlik değerleri çok yüksektir. Bu maddeler, manyetik alan uygulanmadığı durumda bile birbirine paralel olarak yönelmeye çalışan manyetik momentlere sahiptirler. Komşu spinler arasındaki bu kuvvetli etkileşimden

dolayı, kendiliğinden mıknatıslanma özellikleri vardır. Ferromanyetik malzemeleri diğer manyetik malzemelerden ayıran bir diğer önemli özellik ise domain adı verilen bölgelerin varlığıdır. Domainler birbirine paralel olarak yönelmiş manyetik momentlerin oluşturduğu bölgelerdir. Domain bölgelerini birbirinden ayıran sınırlara domain duvarları denir. Dış bir manyetik alan uygulandığında, bütün domainler uygulanan manyetik alanın yönünde yönelmeye çalışırlar. Bu yönelme Curie sıcaklığına (T_c) kadar devam eder, örneğin Ni için $T_c = 358^\circ \text{C}$ ' dir. Bu kritik sıcaklık değerinin üstüne çıkıldığında ise, manyetik momentler gelişigüzel dizilirler ve ferromanyetik madde kalıcı manyetizasyonunu kaybederek paramanyetik madde haline gelir.

Ferromanyetik malzemelerin; doyum manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), karelik derecesi, koersivite (H_c), başlangıç geçirgenliği, maksimum geçirgenlik ve histerisis kaybı gibi manyetik özellikleri, Şekil 2.3' te örneği verilen histerisis eğrilerinden elde edilir. Bu eğriler, malzemenin uygulanan manyetik alana karşı oluşturduğu manyetizasyonunu gösterir. Şekilden de görüldüğü gibi, manyetik alan arttırılmaya devam edilirse belirli bir değerden sonra manyetizasyon değeri değişmez. Bu maksimum manyetizasyon değerinde, bütün manyetik momentler manyetik alan yönünde dizilmişlerdir ve bu değer doyum manyetizasyonu olarak adlandırılır. Manyetik alanın sıfır olduğu durumda, malzemede kalan manyetizasyon değerine kalıcı manyetizasyon denir. Karelik derecesi ise histerisis eğrisinden bulunan M_r değerinin M_s değerine oranıdır. Doyuma ulaşmış manyetizasyonu sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alana koersivite denir ve koersivite malzemenin bulunduğu koşullardan (sıcaklık uygulanması, deformasyon) etkilenir (Jiles 1991).

Manyetik malzemeler koersivite alanının büyüklüğüne göre yumuşak ya da sert manyetik malzemeler olarak sınıflandırılırlar. Koersivite değeri 12.5 Oe' nin altında olan malzemelere yumuşak manyetik madde, koersivite değeri 125 Oe' nin üzerinde olan malzemelere ise sert manyetik madde denir. Yumuşak manyetik maddeler; jeneratör gibi elektriksel uygulamalarda kullanım alanı bulurken, sert manyetik maddeler ise kalıcı mıknatıslık özelliklerinden dolayı elektriksel güç üretmenin zor olduğu durumlarda kullanılırlar.



Şekil 2.3. Ferromanyetik bir malzemenin histerisis eğrisi (Jiles 1991)

2.6. Manyetorezistans (MR)

İletken bir maddenin herhangi iki noktası arasında potansiyel fark uygulandığı zaman, iletken içindeki yüklerin elektrik akımına karşı gösterdikleri zorlayıcı etkiye elektriksel direnç denir. Elektriksel direncin kaynağını, madde içindeki kusurlar (yabancı atom, örgü kusurları) ve örgü titreşimleri (fonon) oluşturur.

Uygulanan \vec{E} elektrik alanı içinde elektronların hareket ederek birbirleriyle çarpıştıkları düşünülürse; bu alan, madde içindeki her elektrona $-e\vec{E}/m$ ivmesi kazandırır ve bu ivme ortalama τ (iki çarpışma arasında geçen zaman) süresince etkili olur. Bu durumda elektronların hızı,

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir. Burada, e elektronun yükü, m elektronun kütlesi, τ ortalama serbest zamandır. Elektriksel alanda, birim hacimde n tane elektron varsa, elektrik akım yoğunluğu;

$$\vec{J} = -nev = \frac{ne^2\tau\vec{E}}{m} \quad (2.14)$$

eşitliği ile ifade edilir. Ohm yasasına göre $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ olduğundan, (2.14) eşitliğinden elektriksel iletkenlik (σ) değeri:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.15)$$

bulunur. İletkenliğin birimi $ohm^{-1}m^{-1}$ mertebesindedir. Elektriksel direnç (ρ), elektriksel iletkenliğin tersi olduğundan;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.16)$$

ifadesi elde edilir. Denklemden de görüldüğü gibi, ortalama zamanın kısa olması malzemenin direncini artırır. Ferromanyetik metal ve alaşımlardaki manyetik etkiler de elektriksel özdirence katkı sağlar (Kittel 1986, Dikici 1993).

Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisindeki maddenin elektriksel direncinde meydana gelen değişime manyetorezistans (MR) adı verilir. Uygulanan manyetik alanla birlikte malzemenin direnci artıyorsa pozitif MR, azalıyorsa negatif MR elde edilir. Manyetik alan akıma dik uygulandığı zaman enine manyetorezistans (EMR), paralel uygulandığında ise boyuna manyetorezistans (BMR) ölçülür. Yani bir madde için ölçülen MR değeri, manyetik alanın şiddeti ile birlikte maddeden geçen akımın manyetik alana göre yönüne de bağlıdır.

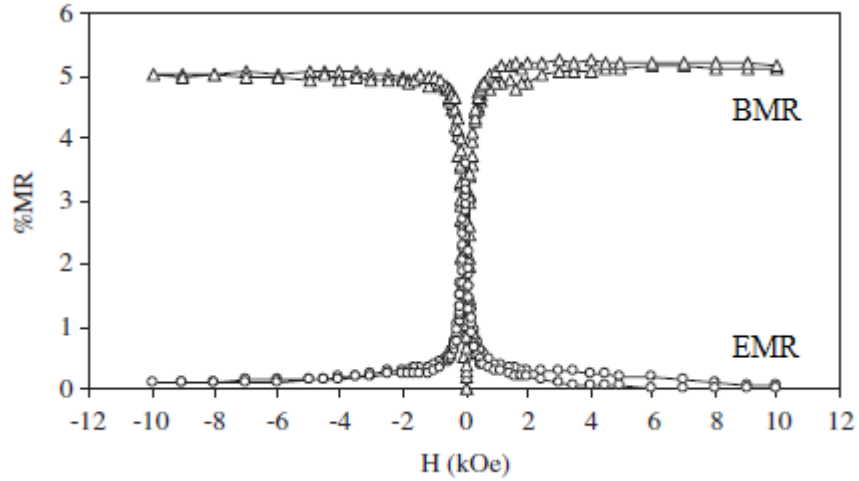
Manyetik olmayan metallerde normal manyetorezistans (NMR) gözlenirken, ferromanyetik metallerde ve bunların alaşımlarında anizotropik manyetorezistans (AMR) gözlenir. Ferromanyetik süperörgülerde ise devasa manyetorezistans (Giant Magnetoresistance, GMR) gözlenir.

2.6.1. Normal manyetorezistans (NMR)

Cu, Ag, Au gibi manyetik olmayan metaller, normal manyetorezistans (MR) davranışına sahiptirler. Dış bir manyetik alan uygulandığı zaman, uygulanan manyetik alanla birlikte direnç artar; pozitif MR gözlenir. Normal manyetorezistansın ölçülebilmesi için 10 kOe' dan daha büyük manyetik alan uygulanması gerekir (O'Handley 2000, Tsymbal ve Pettifor 2001).

2.6.2. Anizotropik manyetorezistans (AMR)

AMR etki gözlemlendiği durumda; manyetik alan akıma paralel uygulandığında (BMR) pozitif MR ölçülürken, yani uygulanan manyetik alanla direnç artar, manyetik alan akıma dik uygulandığında (EMR) negatif MR ölçülür, artan manyetik alanla azalan bir direnç gözlenir. Şekil 2.4' te anizotropik davranış gösteren bir alaşım filminin MR eğrisi verilmiştir.



Şekil 2.4. pH=2.9 olan çözeltilerden depozit edilmiş Co-Fe filminin MR eğrileri (Köçkar ve ark. 2010)

AMR etki, spin-yörünge etkileşmesi göz önüne alınarak açıklanabilir: Ferromanyetik metallerin 3d bandı 4s bandına göre daha geniştir. d bandında daha fazla elektron bulunduğu için durum yoğunluğu daha fazladır. 4s bandındaki elektronların mobiliteleri

daha yüksek olduğu için iletkenlikten bu elektronlar sorumludur. İletkenliği sağlayan elektronlar, spin yukarı ve spin aşağı elektronlardır (manyetizasyona paralel ve antiparalel spinli) ve akım, birbirine paralel olan spin yukarı ve spin aşağı bandlar tarafından taşınır. Spin yukarı elektronlarının bulunduğu band neredeyse dolu olduğu için 4s spin yukarı elektronları yalnızca 4s durumlarına saçılabilirler. Spin aşağı elektronları ise hem 3d hem de 4s durumlarına saçılabilirler. Bu da spin aşağı elektronların, spin yukarı elektronlara göre daha büyük dirence sahip olmasına neden olur. Dirençteki bu anizotropinin kaynağını spin yörünge etkileşmesi oluşturur (Smit 1951, Mathon 1991).

Şekil 2.5' te, spin yörünge etkileşmesinin olmadığı ve etkin olduğu durumlar için şematik devre gösterimi verilmiştir. Spin yörünge etkileşmesinin olmadığı durum (Şekil 2.5.a) için öz direnç:

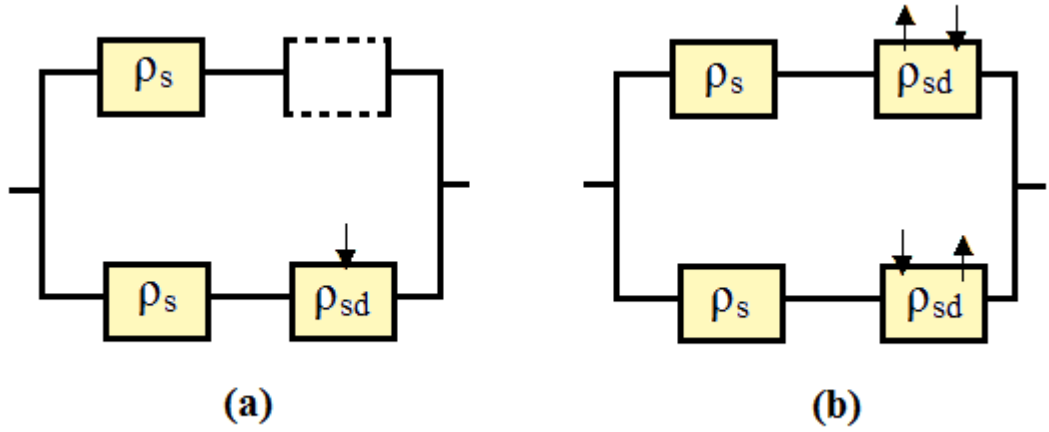
$$\rho = \frac{\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow}}{2\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow}} \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir. Burada ρ_s , s yörüngelerinden saçılma ile oluşan direnç, ρ_{sd} ise s-d yörüngelerinden saçılma ile oluşan direnci temsil etmektedir.

Spin yörünge etkileşmesinin etkin olduğu durumda (Şekil 2.5.b) ise öz direnç aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\rho = \frac{(\rho_s + \rho_{sd}^{\uparrow})(\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow})}{2\rho_s + \rho_{sd}^{\downarrow} + \rho_{sd}^{\uparrow}} \quad (2.18)$$

Bu durumda, s^{\uparrow} elektronları $3d^{\downarrow}$ durumlarına saçılarak toplam dirence katkı sağlar. Spin yörünge etkileşmesinin, d^{\uparrow} elektronlarının s^{\downarrow} durumlarına geçişine izin vermesi; boş $3d^{\uparrow}$ durumlarının oluşmasına olanak sağlar. Böylece s^{\uparrow} ve s^{\downarrow} elektronları için daha fazla s-d saçılması imkanı oluşur (O'Handley 2000).



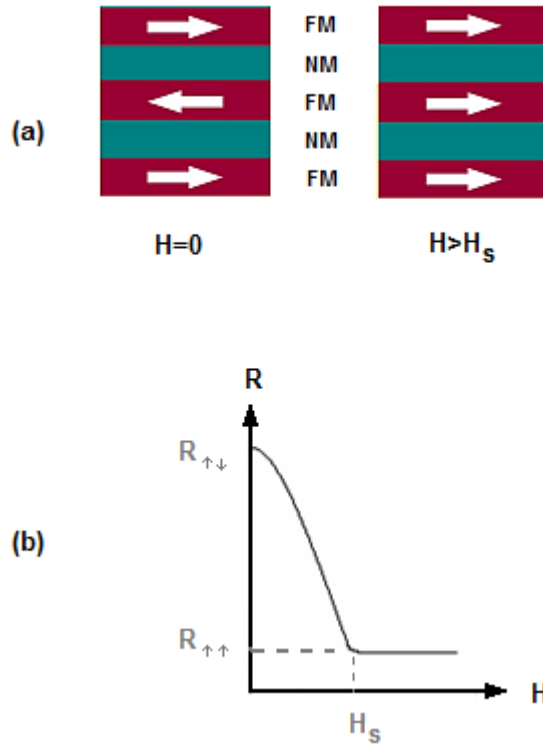
Şekil 2.5. (a) Spin yörünge etkileşmesinin olmadığı ve (b) etkin olduğu durumlar için şematik devre gösterimi

2.6.3. Devasa Manyetorezistans (Giant Magnetoresistance, GMR)

1988 yılında, Fe/Cr ferromanyetik katmanlı yapılarda Albert Fert ve Peter Grünberg tarafından keşfedilen devasa manyetorezistans (giant magnetoresistance-GMR), diğer manyetorezistans etkiler gibi dış bir manyetik alana maruz kalmış malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen değişimdir. Ancak bu etki, NMR ve AMR' ye kıyasla çok daha büyük olduğundan devasa manyetorezistans olarak adlandırılmıştır.

Fe/Cr, Co/Cu gibi ferromanyetik süperörgüler, nanometre boyutunda manyetik olmayan tabakalarla birbirinden ayrılmış ardışık ferromanyetik tabakaların üstüste dizilmesiyle oluşur. Üstüste dizilen bu ferromanyetik tabakaların manyetizasyon vektörlerinin birbirlerine göre paralel olarak yöneldikleri durum; ferromanyetik (FM) çiftlenme, antiparalel olarak yöneldikleri durum ise antiferromanyetik (AF) çiftlenme olarak adlandırılır (Şekil 2.6.a). FM olarak çiftlenmiş sistemin direnci, AF olarak çiftlenmiş aynı sistemin direncinden daha küçüktür. Manyetik alan yokluğunda antiparalel olan manyetizasyon vektörleri, yeterli büyüklükte bir manyetik alan uygulanmasıyla birbirlerine göre paralel yönelirler. Manyetizasyon vektörlerinin paralel yönelimi, süperörgünün elektriksel direncinin düşmesine neden olur (Şekil 2.6.b). Bu iki durum arasındaki fark GMR olarak adlandırılır (Pardavi-Horvart 1994, Tsymbal ve Pettifor 2001).

Şekil 2.6.a' dan da görüldüğü gibi, süperörgü üzerine herhangi bir manyetik alan uygulanmazsa ($H=0$), tabakalar birbirlerine antiparalel olarak dizilir ve AF çiftlenim gözlenir. Aynı süperörgü doyum manyetizasyon değerinin üzerinde bir manyetik alana ($H>H_s$) maruz bırakıldığında ise, tabakalar birbirlerine göre paralel dizilerek FM çiftlenim gözlenir. AF çiftlenimde süperörgünün direnci ($R_{\downarrow\uparrow}$) maksimum değerde iken, manyetik alan uygulanmasıyla birlikte; birbirine göre paralel yönelen manyetik momentler direncin azalmasına neden olur. Şekil 2.6.b' den de görüldüğü gibi, FM çiftlenim sağlandığı durumda süperörgünün direnci minimum değere ($R_{\uparrow\uparrow}$) ulaşır. Uygulanan manyetik alan, film düzlemine hem paralel (BMR) hem de dik (EMR) olduğunda direnç değerinde azalma gözlenir (Tsymbal ve Pettifor 2001).



Şekil 2.6. GMR etkisinin şematik gösterimi. (a) Süperörgülerde manyetik alan uygulanmadığı ($H=0$) ve uygulandığı ($H>H_s$) durumlar için tabakaların yönelimi (b) Manyetik alan uygulanan süperörgünün direncindeki değişim

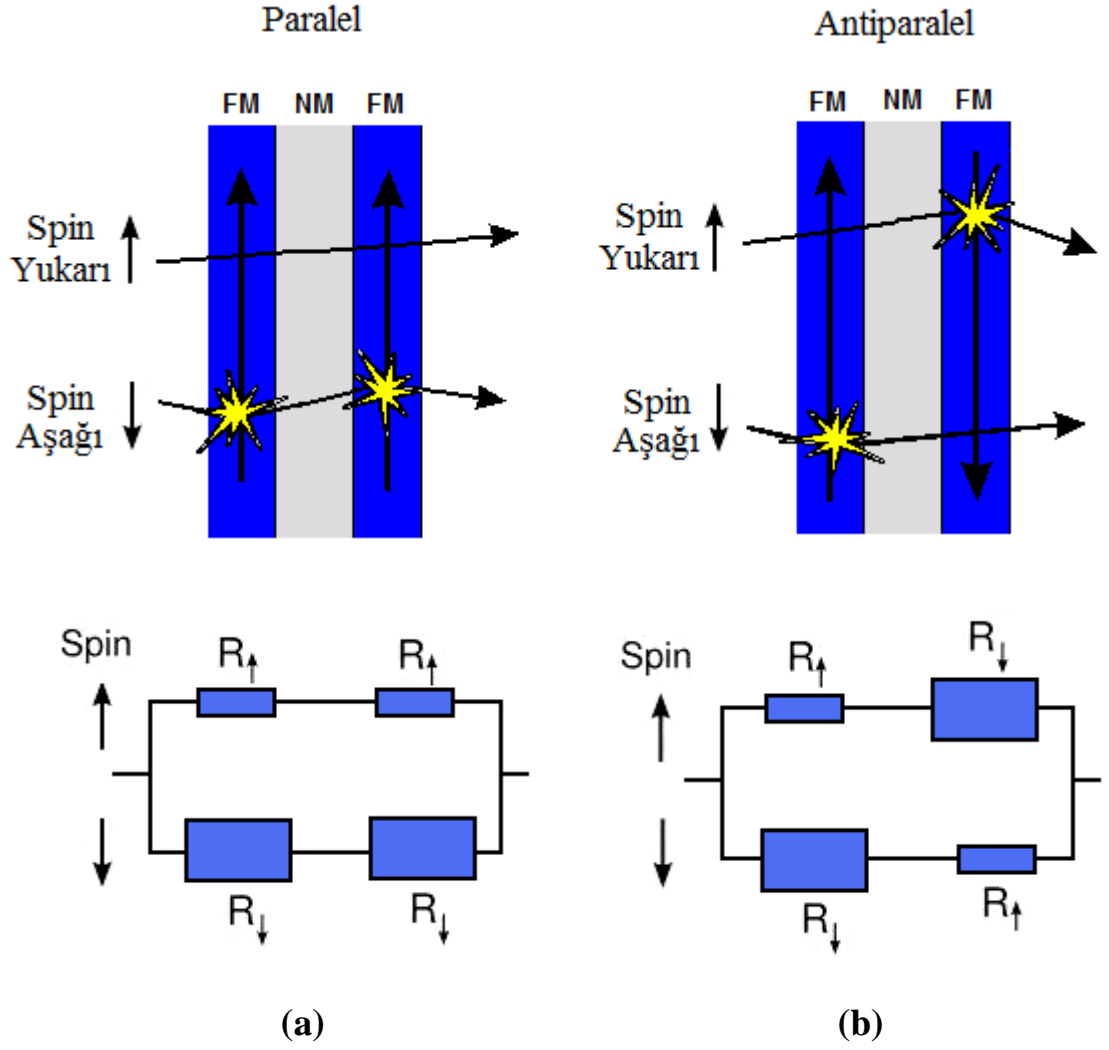
Curie sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılan ferromanyetik metallerin direncindeki ani artışı açıklamak için ileri sürülen Mott modeline göre; ferromanyetik metallerde elektriksel iletkenlik elektron saçılması ile açıklanır (Mott 1936, 1964). Fermi seviyesindeki yukarı spin ve aşağı spin elektronlarının durum yoğunlukları eşit değildir. Bu durumların saçılma olasılıkları yoğunlukları ile bağlantılı olduğundan, saçılma hızları spine bağlıdır.

Mott' un aynı görüşü manyetik çok katmanlı yapılarda GMR etkisini açıklamada da kullanılabilir. Şekil 2.7.a' daki gibi ferromanyetik tabakaların yönelimi birbirine paralel olduğu durumda; yukarı spin elektronları, spinleri tabakaların manyetizasyon yönüne paralel olduğundan, ferromanyetik tabakalardan neredeyse hiç saçılmadan ya da çok az saçılmaya uğrayarak geçerler. Aşağı spin elektronları ise, spinleri tabakaların manyetizasyonuna antiparalel olduğundan, bütün ferromanyetik tabakalardan geçerken güçlü bir şekilde saçılırlar. Yukarı spin elektronları daha küçük bir direnç oluşumuna neden olarak elektrik akımının büyük bir bölümünü karşılarken, aşağı spin elektronları ise yüksek bir direnç meydana getirerek elektrik akımına çok az bir katkıda bulunur. Devrenin şematik gösterimindeki büyük dirençler kuvvetli saçılmayı, küçük dirençler ise zayıf saçılmayı temsil etmektedir (Şekil 2.7). Bu durumda, çok katmanlı yapının toplam direnci;

$$R_p = N \frac{R_{\uparrow} R_{\downarrow}}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}} \quad (2.19)$$

olarak verilir. Burada N, tekrarlama sayısıdır.

Ferromanyetik tabakaların Şekil 2.7.b' deki gibi antiparalel olarak dizildikleri durumda; yukarı spin elektronları ilk ferromanyetik tabakadan geçerken zayıf, ikinci ferromanyetik tabakadan geçerken kuvvetli saçılmaya uğrarlar. Aşağı spin elektronları ise; ilk ferromanyetik tabakadan geçerken kuvvetli, ikinci ferromanyetik tabakadan geçerken zayıf saçılmaya uğrarlar. Bu durumdaki çok katmanlı yapının toplam direnci;



Şekil 2.7. Çok katmanlı yapılarda elektron saçılmaları ve bu saçılmaların devre üzerindeki şematik gösterimi. (a) Ardışık ferromanyetik tabakaların manyetizasyonlarının birbirlerine göre paralel olduğu durum (b) Ardışık ferromanyetik tabakaların manyetizasyonlarının birbirlerine göre antiparalel olduğu durum

$$R_{AP} = N \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{2} \quad (2.20)$$

olarak verilir.

Denklem (2.19) ve (2.20) karşılaştırıldığında, $R_{AP} > R_P$ olduğu görülür. Bu iki durum arasındaki MR oranı, eşitlik (2.21) ile verilmiştir:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{(R_{\downarrow} - R_{\uparrow})^2}{4R_{\downarrow}R_{\uparrow}} \quad (2.21)$$

GMR' ın spin asimetrisinden kaynaklandığı denklem (2.21) yardımıyla ispatlanabilir: Ferromanyetik tabakaların çoğunluk (spin yukarı elektronlar) ve azınlık (spin aşağı elektronlar) spin öz dirençleri birbirlerine eşit değildir ve sırasıyla ρ_{\uparrow} , ρ_{\downarrow} şeklinde gösterilir. Manyetik olmayan tabakaların direncinin, ferromanyetik tabakaların direnciyle mukayese edilemeyecek kadar küçük olduğu düşünülürse, GMR ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow})^2}{4\rho_{\downarrow}\rho_{\uparrow}} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4\alpha} \quad (2.22)$$

burada, α spin asimetri parametresidir ve $\alpha = \rho_{\downarrow} / \rho_{\uparrow}$ olarak tanımlanır. Eşitlik (2.22)' den de görüldüğü gibi; GMR' ın büyüklüğü, ferromanyetik tabakalardaki iki spin iletim kanalının öz direncindeki asimetriye bağlıdır. Asimetrinin büyük olması ($\alpha \gg 1$) yüksek GMR değerlerinin gözlenmesine neden olur. İki spin kanalının dirençleri arasında asimetri yoksa $\alpha=1$ olur ve GMR değeri sıfır olur (Tsymbal ve Pettifor 2001).

Çok katmanlı manyetik yapılarda GMR, tabaka bileşimi, ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları, toplam kalınlık, ara yüzeydeki pürüzlülük (kabalık), safsızlıklar ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir. Ayrıca elektrodepozisyonla üretilmiş süperörgülerin GMR davranışı, çözelti pH'ı, sıcaklığı, konsantrasyonu, depozisyon potansiyelleri, katkı maddeleri ve akım verimliliği gibi faktörlerden de etkilenir.

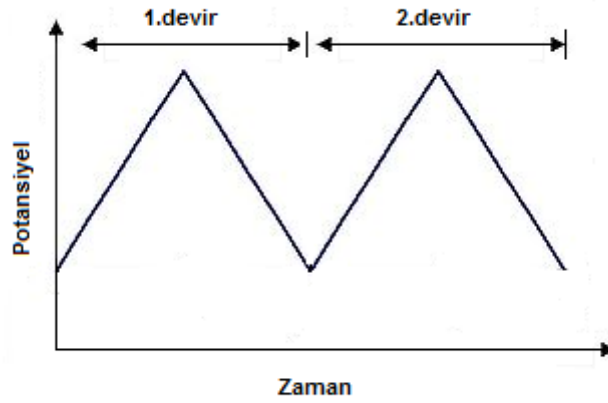
Çok katmanlı yapılarda, manyetik olmayan (NM) tabaka kalınlığı arttıkça GMR değerinin azaldığı gözlenmiştir (Parkin ve ark. 1991). NM tabaka kalınlığının artması, iletim elektronlarının ferromanyetik tabakalar arasında geçişini zorlaştırarak bu tabakalar arasındaki etkileşimin zayıflamasına neden olur. Ayrıca bu durum elektronların spine bağlı saçılma yaptıkları ara yüzey yoğunluğunun azalmasından

kaynaklanır. Ferromanyetik çok katmanlı yapılarda, FM tabakanın kalınlığı genellikle birkaç nm mertebesinde olduğu zaman maksimum GMR değeri gözlenmiştir. Örneğin, Cu/NiFe çok katmanlı yapılar için en yüksek GMR değerleri permalloy tabakaların kalınlığı 1-3 nm olduğunda gözlenmiştir (Sato ve ark. 1993). Ancak GMR değeri, çok ince FM tabaka kalınlıklarında da düşüktür. FM tabaka kalınlığı arttıkça artar ve bir maksimum değere ulaşır. Bu değerden sonra tabaka kalınlığının artması devam ederse GMR değerinde düşüş gözlenir. Çünkü, FM tabaka kalınlığının artmasıyla ara yüzeylerdeki spine bağlı saçılmalardan daha çok ferromanyetik tabakalardaki bulk saçılmalar (komşu ferromanyetik tabakalardan saçılma) artar, bu da GMR değerinin düşmesine neden olur. Ferromanyetik tabaka kalınlığının çok ince olması durumunda ise tabakalar süreksizdir ve elektronlar tabakalar içinde düşük ortalama serbest yollar olarak, yetersiz saçılma yaparlar. Bu da iletkenlikte spin asimetrisini düşürür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği

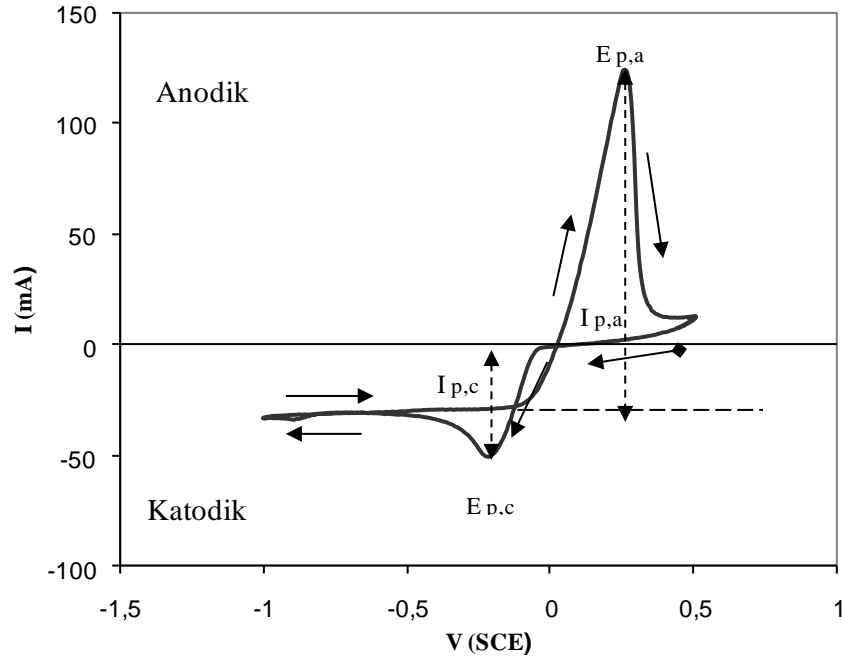
Voltammetri tekniklerinde, elektrokimyasal hücreye dışarıdan potansiyel uygulayarak hücreden geçen akımın bu potansiyele bağlı değerleri ölçülür. Bu teknikle elde edilen akım-zaman grafiklerine voltamogram adı verilir. Voltamogramlar, incelenmek istenen malzemelerin depozisyon süreçlerinin karakterizasyonunda kullanılır. Voltammetri tekniklerinden biri olan dönüşümlü voltammetri (Cyclic Voltammetry-CV) tekniğinde, çalışma elektroduna aynı tarama hızıyla ileri ve geri yönde (bir tam devir) potansiyel uygulanırken akım değerleri kaydedilir. Yapılacak olan analize göre bir tam devir, yarım devir veya birden fazla devir olabilir (<http://www.prenhall.com/settle/ch37.pdf>, 2011). CV tekniğinde uygulanan potansiyelin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 3.1’de verilmiştir. Tarama istenilen hızda negatif veya pozitif potansiyel değerlerinde yapılabilir. Negatif potansiyel yönünde yapılan taramaya ileri tarama, ters yönde yapılan ise geri tarama denir.



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltammetride çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

Şekil 3.2’de, 0.04 M CuSO₄ içeren bir çözeltinin dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Bu voltamogram, katot potansiyeli SCE’ye göre 20 mV/s tarama hızı ile taranarak elde

edilmiş ve tarama yönü oklarla gösterilmiştir. Katodik bölgede -0.05 V değerinden sonra artan akım, -0.2 V civarında $I_{p,c}$ pik değerine ulaşır. Bu $I_{p,c}$ piki Cu' ın deposizyonuna karşılık gelir. Cu iyonlarının indirgenerek depozit olmasından dolayı elektrot yüzeyine yakın yerlerdeki Cu iyonları azalır ve akım düşer. -0.5 V ve -1.0 V değerleri arasında akımın sabit kalması ise Cu iyonlarının sınırlı difüzyonundan kaynaklanır. Daha sonra tarama ters yöne çevrildiğinde, -0.1 V civarında anodik akımın artmaya başladığı gözlenir ve +0.25 V ($E_{p,a}$) civarında $I_{p,a}$ piki ile gösterilen maksimum değere ulaşır. Bu pik Cu' ın geri çözünmesine karşılık gelir ve Cu tamamen geri çözüldükten sonra anodik akım da azalır (Hibbert 1993).

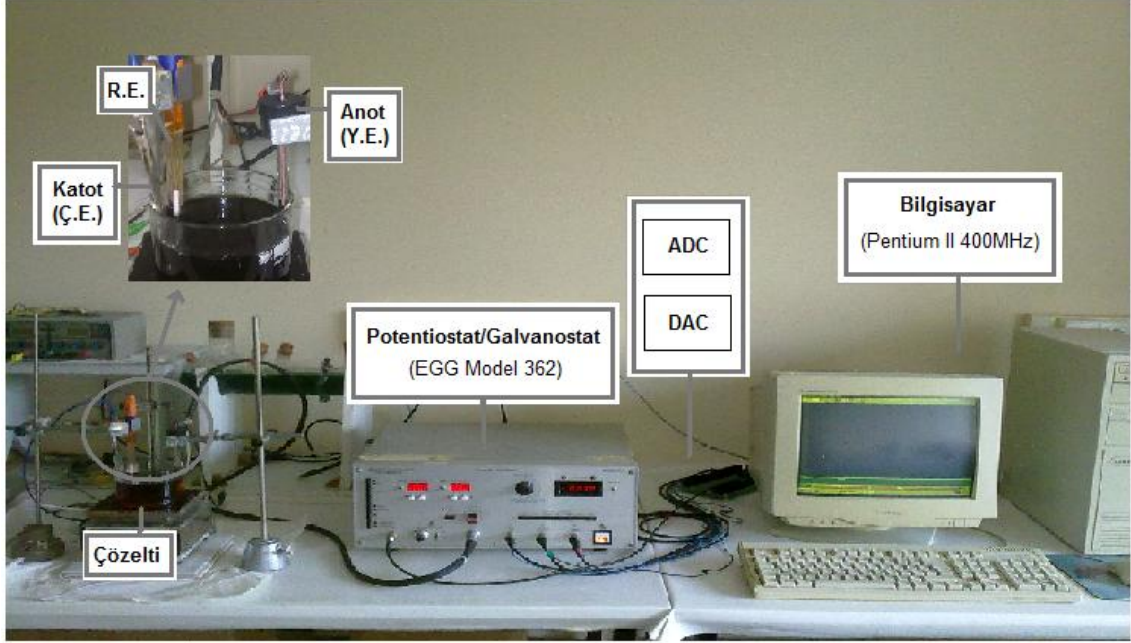


Şekil 3.2. 0.04 M CuSO₄ çözeltisinin oda sıcaklığındaki dönüşümlü voltamogramı

Voltamogramlardan elde edilen $I_{p,a}$ ve $I_{p,c}$ pik değerleri önemli büyüklüklerdir. Nernst denkleminde yararlanılarak, 25°C' deki pik akım değeri (3.1) bağıntısından elde edilir.

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

Burada, n reaksiyondaki elektronların sayısını, C metal iyonlarının konsantrasyonunu, D difüzyon katsayısını ve v tarama hızını temsil eder.



Şekil 3.3. CoNi/Cu süperörgülerinin elektrodepozisyonu ve çözeltilerin CV' si için kullanılan sistem

Bu tez kapsamındaki CoNi/Cu süperörgülerini büyütme için hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltammetri tekniği ile yapılmıştır. Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvar' ında bulunan ve CV elde etmek için kullanılan sistem Şekil 3.3' te gösterilmiştir. Bu sistem; üç elektrotlu elektrokimyasal hücre, potansiyostat/galvanostat (P/G), dijital-analog çevirici (DAC) ve analog dijital çevirici (ADC) 'den oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücrede, kimyasal tepkimenin gerçekleştiği çalışma elektrodu (Ç.E.) yani katot; platin tel elektrot, yardımcı elektrot (Y.E.) yani anot; platin levha elektrot ve referans elektrot (R.E.) doymuş kalomel elektrot (SCE) bulunmaktadır. Platinin tercih edilmesinin sebebi; çözültideki iyonlarla kimyasal tepkimeye girmemesidir. P/G, elektrokimyasal hücre için gerekli potansiyel kaynağını oluşturur. Bilgisayar, potansiyel ve akım değerlerini kaydeder. ADC ve DAC ise, bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. Deney, bilgisayarda Pascal programlama dilinde M. Alper tarafından geliştirilmiş bir program ile kontrol edilir (Alper 2002).

3.2. Süperörgülerin Elektrokimyasal Depozisyonu

Bu çalışmada, CoNi/Cu süperörgüleri titanyum (Ti) alttabaka üzerine, kendi iyonlarını içeren çözeltiler kullanılarak büyütüldüler. Çok katmanlı yapıların elektrokimyasal depozisyon işlemi; alttabakanın hazırlanması, süperörgünün depozisyonu ve süperörgünün alttabakadan kaldırılması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilir.

3.2.1. Alttabakanın hazırlanması

Elektrodepozisyon işleminde alttabaka seçimi ve alttabakanın özenli bir şekilde temizlenmesi, filmin büyümesinde ve özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada, alttabaka olarak polikristal titanyum (Ti) seçilmiştir. Ti alttabaka ilk önce zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak temizlenir, daha sonra normal su ve saf su ile durulanır ve bir peçete yardımıyla kurulanır. Temizlenen alttabaka, depozisyon olacak 2.88 cm^2 ($1.2\text{cm} \times 2.4\text{cm}$)' lik alan boş kalacak şekilde yalıtkan bant ile kaplanır. Son olarak bantla kaplanmış alttabaka olası kirlenmelere karşı önlem olarak %10 luk H_2SO_4 (sülfirik asit) banyosundan geçiririlir, tekrar saf su ile durulanarak depozisyon çözeltisi içerisine yerleştirilir.

3.2.2. Süperörgünün depozisyonu

CoNi/Cu süperörgülerini üretmek için Şekil 3.3' teki elektrodepozisyon sistemi kullanıldı. Bu sistem, TÜBİTAK tarafından desteklenen TBAG-1771 proje kapsamında M. Alper tarafından geliştirilmiştir. Şekil 3.3' ten görüldüğü gibi depozisyon sistemi; çözeltilerin bulunduğu üç elektrotlu elektrokimyasal hücre, P/G, DAC, ADC ve bilgisayardan oluşmaktadır. Depozisyon için hazırlanmış olan alttabaka Ç.E.' ye bağlanır. Y.E. olarak, kimyasal açıdan aktif olmaması nedeniyle (inert malzeme) platin seçilmiştir. Y.E ' nin görevi; Ç.E. için gereken akımı sağlamaktır. Bu nedenle, Ç.E. 'nin yüzeyi üzerindeki akım dağılımını sağlaması amacıyla, $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ yüzey alanına sahip platin levha anot (Y.E.) olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücrede, homojen bir akım ve potansiyel dağılımı için, Ç.E. ve Y.E. karşılıklı ve mümkün olduğu kadar

birbirlerinden uzağa yerleştirilmelidir. Referans elektrot (R.E.) olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılır ve R.E. ile Ç.E. arasındaki mesafe mümkün olduğunca az olmalıdır. Ç.E. ve R.E. arasındaki mesafe, bu iki elektrot arasında IR_s kadar bir potansiyel düşmesine sebep olur ancak meydana gelen bu potansiyel düşmesi Y.E. ile Ç.E. arasındaki potansiyel farkından çok daha küçüktür. Bu çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücrenin çapı 9.5 cm, Y.E. ile Ç.E. arasındaki mesafe yaklaşık 8 cm ve R.E. ile Ç.E. arasındaki mesafe yaklaşık olarak 1,5 cm' dir.

Depozisyon işlemi bilgisayar kontrollü veya bilgisayar kontrolsüz olarak yapılabilir. Bu çalışmada bilgisayar kontrollü elektrodepozisyon yapılmıştır. DAC ve ADC, bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. DAC, bilgisayardan gelen sayısal sinyali bir analog sinyale (voltaja) çevirir ve bu değer R.E.' ye göre Ç.E.' nin potansiyeli olarak P/G ye gönderilir. ADC, P/G den gelen analog sinyalleri dijital sinyallere çevirir ve bilgisayara gönderir. Bilgisayar deneyi kontrol eder ve aynı zamanda hücrenin anodu ve katodu arasındaki yük miktarını hesaplar. Bu yük miktarı, denklem (2.7)' de yerine konularak tabaka kalınlığı hesaplanır. Bu hesaplamada akım verimliliği %100 kabul edilir. Bu şekilde hesaplanan tabaka kalınlığına o metalin nominal (varsayılan) kalınlığı denir. Ancak gerçekte akım verimliliği birçok nedenden dolayı (hidrojen gazı çıkışı, uygulanan potansiyel vb.) %100 değerinden daha küçük olabilir. Filmin gerçek kalınlığı, nominal kalınlık ile akım verimliliğinin çarpılması ile bulunur.

Süperörgünün depozisyonuna başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı ve pH' ı ölçülür. Hazırlanan alttabaka oksitlenmemesi için hızlı bir şekilde çözelti içerisine daldırılır ve gerekli elektrot bağlantıları yapılır. Çözeltinin pH' ı ve sıcaklığı, depozisyon potansiyelleri, tabaka kalınlıkları gibi gerekli parametreler bilgisayara girilerek depozisyon işlemi başlatılır. Depozisyon süresi, tabaka kalınlığı ve uygulanan katot potansiyellerine göre değişir. Bu tez kapsamında üretilen süperörgülerin depozisyon süreleri bir ile bir buçuk saat arasında değişmektedir. Süperörgünün depozisyonu tamamlandıktan sonra film çözüldükten çıkartılarak saf su ile yıkanır.

3.2.3. Süperörgünün alttabakadan kaldırılması

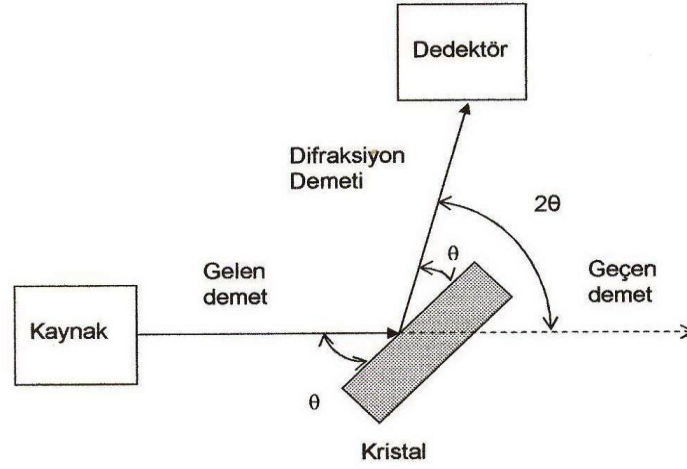
Ti alttabaka üzerine büyütülen ve saf su ile durulanan numune bir jilet yardımıyla alttabakadan kazınır ve kurulama kağıdı içerisinde saklanır. Ancak pH değeri yüksek ($\text{pH}=3.5\pm 0.1$) olan çözeltilerden büyütülmüş numuneler alttabaka üzerinden jilet yardımıyla çıkarılamadı. Bu nedenle bu filmler bir bant yardımıyla alttabaka üzerinden kaldırılmışlardır.

3.3. Yapısal Karakterizasyon

3.3.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda en küçük yapı elemanları (atom veya atom grupları) periyodik bir düzen içerisinde sıralanmış olan homojen katı maddelere verilen isimdir. Kristal yapı tayininde kullanılan en önemli tekniklerden birisi X-ışını difraksiyon (XRD) tekniğidir. Işının dalgaboyu, kristalin örgü sabitine eşit veya ondan daha kısa olduğunda, gelen ışının doğrultusundan tamamen farklı doğrultularda kırınımına uğramış demetler elde edilir. Bu yüzden, yapısı tayin edilmek istenen kristalin örgü sabitine bağlı olarak uygun dalgaboyunda ışının seçimi önemlidir. 10-50 keV arasındaki enerjilere sahip X-ışını fotonları, 1 angstrom (\AA) basamağında dalgaboylarına sahip olduklarından, bu basamaktaki örgü sabitli kristallerin yapılarının tayininde kullanılırlar (Dikici 1993). X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi ile numunenin kristal yapısı, örgü sabiti, düzlemler arası uzaklığı, tane boyutu ve tercihli yönelimi gibi bilgiler elde edilir.

Şekil 3.4' de X-ışını difraktrometresinin şematik gösterimi verilmiştir. Burada kristal, kaynaktan çıkan X-ışını demeti ile θ açısı yapacak şekilde yerleştirilir. Gelen ışının bir kısmı kırınımına uğramadan kristalden geçer, bir kısmı ise kristalle θ açısı yapacak şekilde kırınımına uğrayarak dedektöre gider. Hareketli dedektör, gelen demetle difraksiyon demeti arasında 2θ ' lık (difraksiyon açısı) açı farkının olduğu konumda sabitlenerek, kırınımına uğramış X-ışını demetlerinin şiddetini difraksiyon açısının fonksiyonu olarak ölçer.

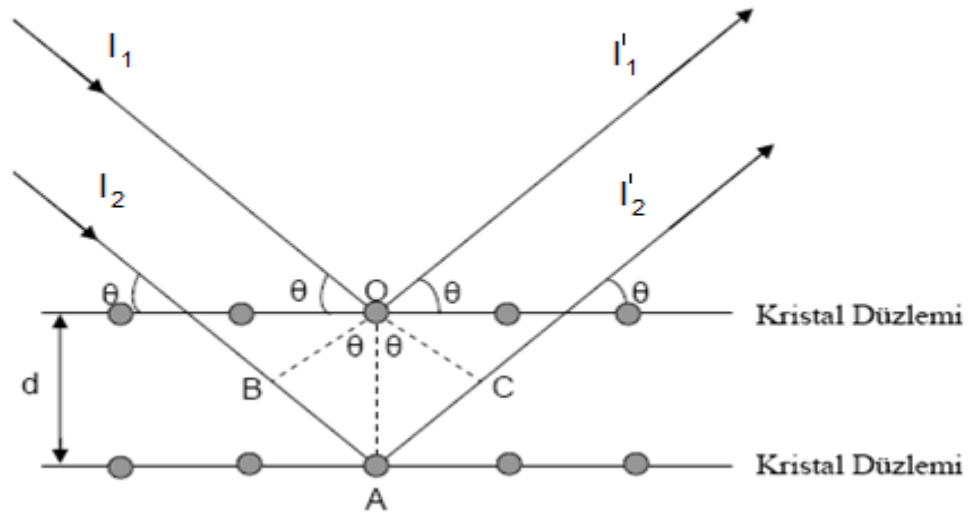


Şekil 3.4. X-ışını spektrometresinin şematik gösterimi

1912 yılında, W.L.Bragg kristal tarafından kırınıma uğratılan X-ışınlarının açısal dağılımını açıklamak için bir öneride bulunmuş ve kristaldeki atomik düzlemlerin, bir ayna gibi, X-ışınlarını yansıttığını ve bu nedenle gelme açısı ile yansıma açısının birbirine eşit olduğunu ortaya atmıştır (Tepe 2008). X-ışını bir kristal üzerine gönderildiği zaman, kristalin atomları tarafından her yönde saçılır. Saçılma sırasında ışınlar birbirini yok ettiği zaman yıkıcı girişim, kuvvetlendirdiği zaman ise yapıcı girişim (difraksiyon) oluşur. Şekil 3.5' te bir kristalin, X-ışınlarını nasıl difraksiyona uğrattığı gösterilmiştir. Burada I_1 ve I_2 gelen ışınlar, I_1' ve I_2' kristal atomları tarafından kırınıma uğratılmış ışınlardır. Gelen ışın ile yansıyan ışın arasındaki $2\theta'$ lık açı değerine difraksiyon açısı denir. Difraksiyonun gerçekleşebilmesi için herhangi bir atom tarafından yansıtılan ışınların aynı fazda olması gerekir ve X-ışınları arasındaki yol farkı, dalgaboyunun tam katlarına eşit olmalıdır. Bragg Yasası olarak bilinen bu ifade eşitlik (3.2)' de verilmiştir.

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

Burada, n yansıma mertebesini, λ gelen x-ışınının dalgaboyunu, d atomik düzlemler arasındaki mesafeyi ve θ gelen ve yansıyan ışınlar ile kristal düzlemi arasındaki açıyı ifade eder. Bragg Yasası ile kristal düzlemleri ve aralarındaki mesafe belirlenebilir.



Şekil 3.5. Gelen X-ışını demetinin kristal tarafından difraksiyona uğratılması

İncelenen numuneler, mükemmel kristal yapıdaysa XRD pikleri düz bir çizgi halinde gözlenir. Numune mükemmel kristal değil ve kullanılan X-ışını monokromatik değilse, difraksiyon tek bir θ açı değerinde gerçekleşmez. Bunun yerine difraksiyon Şekil 3.6' da gösterildiği gibi, θ açısından biraz daha küçük bir açıda başlar (θ_1) ve biraz daha büyük bir açıda (θ_2) son bulur. Yani XRD piklerinde bir genişleme meydana gelir. Bu genişlemeden yola çıkarak Scherrer Formülü (3.3) yardımıyla numune içerisindeki kristal düzlemlerine ait tane büyüklükleri hesaplanır.

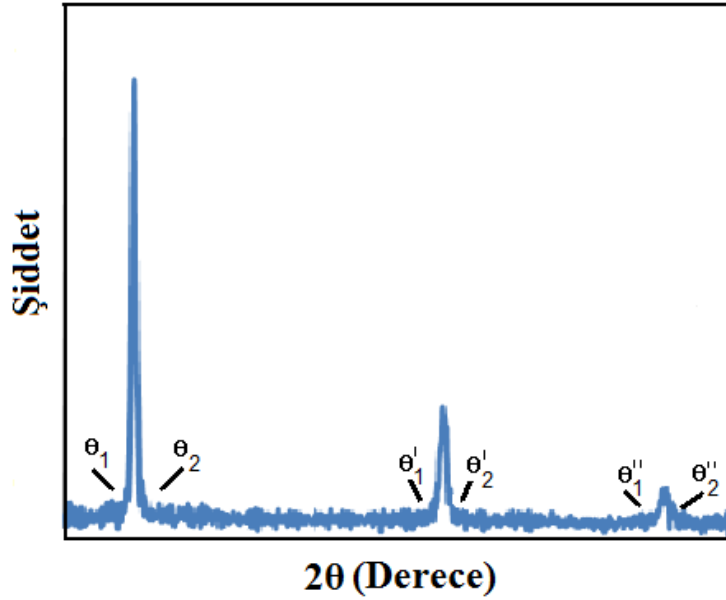
$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

Burada t tane büyüklüğünü, B difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki pik genişliğini belirtir (Cullity 1978).

Bir süperörgünün kristal örgü yönelimini hesaplamak için,

$$F_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^R}{\frac{1}{n} \sum I_{hkl}/I_{hkl}^R} \quad (3.4)$$

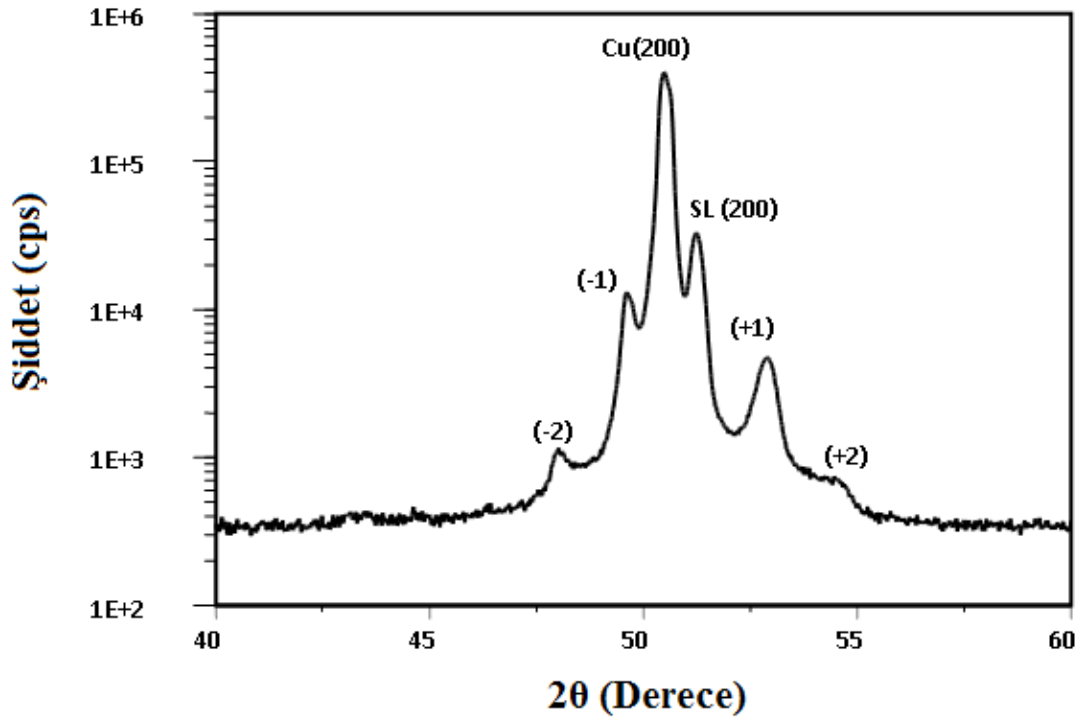
denklem (3.4) kullanılır. Bu eşitlikteki I_{hkl} ve I_{hkl}^R değerleri sırasıyla ölçülen şiddet ve teorik şiddeti, n ise gözlenen pik sayısını gösterir.



Şekil 3.6. Mükemmel olmayan bir kristalin XRD spektrumu

Bir süperörgünün XRD spektrumunda, süperörgü piki ve uydu piki olmak üzere iki çeşit pik vardır. Süperörgü piki, temel Bragg piki olarak isimlendirilen sıfırıncı mertebe pikidir. Uydu piki ise temel Bragg pikinin sağında ve solunda bulunan, süperörgünün periyodikliğini belirleyen piklerdir. Ancak uydu pikleri, tabakalar uyumlu ve güçlü bir Bragg difraksiyon desenini sağlamak için yeterli sayıda ise oluşabilir, her zaman gözlemlenmeyebilirler (Fujii 1987, Jin ve Ketterson 1989).

Şekil 3.7’ de, tek kristal Cu(100) alttabaka üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, bu süperörgünün XRD spektrumunda Bragg piki ve uydu pikleri gözlenmiştir. $2\theta=50.4^\circ$ ’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 oluşan ve SL(200) olarak gösterilen pik ise süperörgünün temel Bragg pikidir. Süperörgünün temel Bragg piki SL(200)’ın yan taraflarındaki küçük ve büyük açıda değerlerinde yer alan (-2), (-1) ve (+1), (+2) işaretli pikler süperörgünün uydu pikleridir. Süperörgünün XRD spektrumunda bu piklerin görülmesi; süperörgünün periyodik olarak büyüdüğünün göstergesidir (Alper 2003).



Şekil 3.7. Tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003)

Süperörgünün XRD deseninde, temel Bragg pikinin her iki tarafındaki uydu piklerin sinüsleri arasındaki fark,

$$\sin\theta_{+n} - \sin\theta_{-n} = \frac{n\lambda}{\Lambda} \quad (3.5)$$

denklemleri ile verilir. Burada Λ süperörgünün tekrarlamaya periyodudur ve eşitlik (3.5) ile hesaplanır:

$$\Lambda = N_A d_A + N_B d_B \quad (3.6)$$

Burada; N_A ve N_B , ikili tabakadaki A ve B maddelerinin atomsal düzlemlerinin sayısını, d_A ve d_B ise A ve B maddelerinin düzlemler arası uzaklığını belirtir (Alper ve ark 1993, Schlesinger ve ark. 2000).

Bu çalışmadaki numunelerin XRD spektrumları, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarı'ndaki X-ışını difraktometresi ile alınmıştır. Ölçümler, $2\theta = 40^\circ - 100^\circ$ arasındaki açılarda ve $0,02^\circ$ lik adımlar halinde Cu K_α ($\lambda=0,15406$ nm) ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu açıların seçilmesinin nedeni; Co, Ni ve Cu'nun beklenen yansımalarının bu bölgede olmasıdır.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

1930'lu yıllarda geliştirilen taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibine bağlı olarak çalışır. Numune yüzeyine odaklandırılan elektron demetinin enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar ulaştığından çözünürlükleri yüksektir ve dalgaboyları ışığın dalgaboyundan çok daha kısadır. Büyütmeleri $\times 10^4$ 'den $\times 300.000$ 'e kadar kolayca ayarlanabildiğinden, nanometre mertebesindeki numunelerden görüntü almak için elektron mikroskopları tercih edilir.

Yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle numune yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. SEM'de görüntü, elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı

fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin katot ışın tüpünde (Cathode Ray Tube-CRT) toplanmasıyla elde edilir (<http://www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/486> taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir-.html, 2011).

SEM' de elde edilen başlıca 3 tip görüntü vardır. Bu görüntü tipleri; ikincil elektron görüntüleri, geri saçılmış elektron görüntüleri ve elementel X-ışını haritaları olarak sıralanabilir (Cao 2005). Yüksek enerjili elektronlar numune yüzeyi ile elastik olmayan saçılmaya uğradıklarında; ana elektron enerjisinin bir kısmını diğer elektrona taşır ve yeterli enerji taşıdığı zaman diğer elektron numuneden yayınlanır. Yayınlanan elektronun enerjisi 50 eV' tan daha az ise bu elektron ikincil elektron olarak adlandırılır. Geri saçılmış elektronlar ise elastik olarak saçılmış yüksek enerjili elektronlardır. Geri saçılma olasılığı malzemenin atom numarası arttıkça artar.

SEM sadece topografik bilgi vermez, elementel X-ışını haritaları olarak adlandırılan görüntüler sayesinde numunenin yüzeyine yakın yerlerdeki kimyasal kompozisyon hakkında da bilgi edinmemizi sağlar. Bu durumda, numuneye çarpan elektron numunedeki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olur. Enerjinin dengelenmesi için bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerkende ortama bir X-ışını yayar, buna da karakteristik X-ışını adı verilir. Her metalin kendine özgü bir karakteristik X-ışını olduğundan, bu ışınların şiddetlerine bakarak numunenin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilir. Kimyasal analiz için kullanılmak istenen SEM' e enerji ayırmalı x-ışını spektrometresi (Energy dispersive X-ray spectroscopy-EDX) monte edilmelidir.

Bu çalışmada üretilen numunelerin SEM görüntüleri, Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)' da bulunan FEITM, NOVA NANOSEM 430 model, SEM cihazıyla alınmıştır. Kimyasal analizleri ise GENESIS APEX 4 – EDAX, AMETEK marka EDX cihazıyla yapılmıştır.

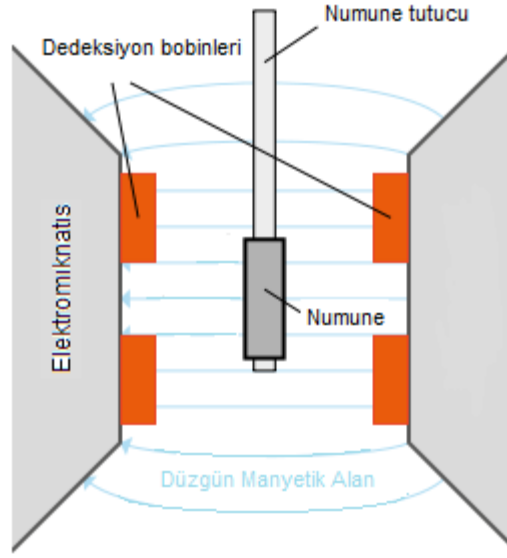
3.4. Manyetik karakterizasyon - Titreşken numune manyetometresi (VSM)

1956 yılında Simon Foner tarafından bulunan titreşken numune manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer-VSM) tekniği, birçok malzemenin manyetik özelliklerini belirlemesi nedeniyle çok geniş bir kullanım alanına ulaşmıştır. VSM, malzemelerin manyetik özelliklerini manyetik alan, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak karakterize eder. Manyetik alan değişiminin bir elektrik alan üretilmesine neden olduğunu söyleyen Faraday indüksiyon yasasına göre çalışır. Üretilen elektrik alan ölçülerek değişen manyetik alan hakkında bilgi edinilir (<http://uweb.txstate.edu/vsm.pdf> 2011, http://www.nanomagnetism.org/instrumentation_and_characterization/vsm.php, 2011).

VSM cihazının Şekil 3.8' de şematik diyagramı verilmiştir. Manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmek istenilen numune, numune tutucusuna yerleştirilir. Bu numune, paralel veya dik uygulanan düzgün manyetik alan içerisinde titreştirilerek manyetik domainlerin mıknatıslanmasına neden olur. Numunenin titreşmesiyle değişen manyetik akı değeri dedeksiyon bobinleri sayesinde elektriksel sinyal üretir ve bu sinyal bilgisayara gönderilir. Bu işlem sonunda numunenin manyetik özellikleri belirlenmiş olur.

Uygulanan manyetik alanla değişen mıknatıslanma değerini hesaplamak için; numuneyi cihaza yerleştirmeden önce dedeksiyon bobinleri arasında numune yokken manyetik indüksiyon değeri ölçülür, bu değer ile numune varken ölçülen değer arasındaki fark hesaplanır (David 1996). Hesaplanan bu fark ile VSM' in kalibrasyonundan elde edilen standart katsayı değeri birlikte değerlendirilerek ölçüm sonuçları elde edilir.

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.



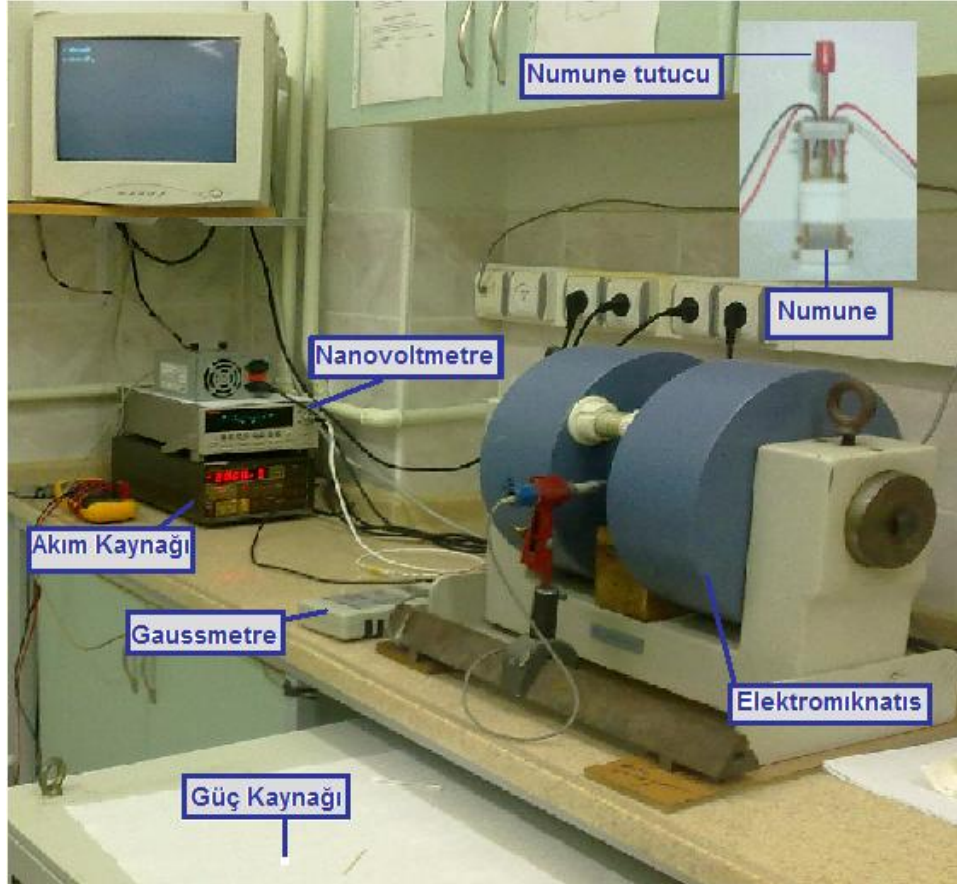
Şekil 3.8. Titreşken numune manyetometresi (VSM)' nin şematik gösterimi

3.5. Manyetorezistans (MR) karakterizasyon

Süperörgülerin manyetorezistans ölçümleri, 1958 yılında Van der Pauw tarafından geliştirilen Van der Pauw (VDP) metodu ile yapılabilir. Bu metod, malzemelerin öz direncini ve Hall katsayısını ölçmek amacıyla geliştirilmiştir. Akım ve potansiyel kontakları numunenin çevresinde olacak şekilde, herhangi bir geometriye sahip numuneye uygulanabilir.

Bu tez kapsamında üretilen numunelerin MR ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezinde bulunan ve Şekil 3.9' da gösterilen MR ölçüm cihazıyla, ± 12 kOe manyetik alan aralığında yapılmıştır. Sistem; nanovoltmetre, numune tutucu, akım kaynağı, gaussmetre, elektromıknatis ve bilgisayardan oluşmaktadır. $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ boyutlarında kesilen numune, numune tutucuya yerleştirilir ve probun dört ucu numunenin köşelerine gelecek şekilde ayarlanır. Bu sayede numunenin dört noktası arasında ohmik bağlantı sağlanır ve numune sisteme yerleştirilmeden önce iletken kontaklar avometre yardımıyla kontrol edilir. Numune tutucu, elektromıknatislerin ortasına yerleştirilir ve kontak sağlanan dört noktadan ikisi akım kaynağına, diğer ikisi ise nanovoltmetreye bağlanır. Güç kaynağı ile elektromıknatislere

potansiyel fark uygulanarak kutuplar arasında manyetik alan oluşturulur, oluşan manyetik alanın büyüklüğü gaussmetreden takip edilir. Manyetik alan içindeki numunenin elektriksel direnç değeri, manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedilen voltaj değerinden elde edilir. Çünkü; ölçüm sırasında akım sabit tutulduğundan, voltaj değeri direnç ile doğru orantılı olur.



Şekil 3.9. Manyetik direnç ölçümlerinde kullanılan sistem

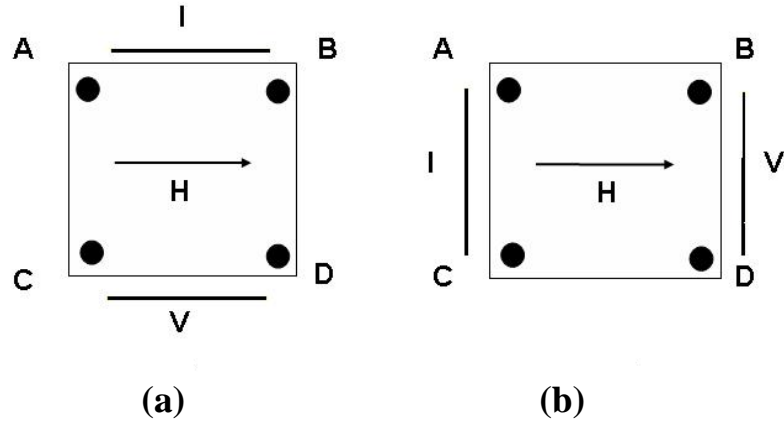
Manyetik alan, numuneden geçen akıma hem paralel (BMR) hem de dik (EMR) olacak şekilde iki ayrı MR ölçümü yapılır (Şekil 3.10).

Şekil 3.10.a' daki gibi, numunenin A ve B uçlarına akım uygulanıp, C ve D uçlarından potansiyel ölçüldüğünde BMR ölçümü yapılmış olur ve direnç değerleri denklem (3.7) yardımıyla hesaplanır.

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

Şekil 3.10.b' deki gibi, numunenin A ve C uçlarına akım uygulanıp, B ve D uçlarından potansiyel ölçüldüğünde EMR ölçümü yapılmış olur ve direnç değerleri denklem (3.8) yardımıyla hesaplanır.

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



Şekil 3.10. (a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları

Numunenin direncindeki yüzde değişim miktarı;

$$MR(\%) = \frac{R(H) - R_{\min}}{R_{\min}} \times 100 \quad (3.9)$$

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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Co' ın doğadaki kristal yapısı, hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıdır ve örgü sabiti $a=0.251\text{nm}$ ve $c=0.407\text{nm}$ ' dir. Ancak Co, doğada yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristallenen Ni ($a=0.3524\text{nm}$) ve Cu ($a=0.3615\text{nm}$) ile fcc yapı oluşturabilir. fcc yapıda kristallenen Co' ın örgü sabiti 0.3545nm ' dir. Örgü sabitlerinin birbirine yakın olması bu çalışmada Co, Ni ve Cu metallerinin seçilme nedenlerinden biridir. Bu metallerin seçilmesinin diğer bir nedeni ise; SHE' ye göre farklı elektrot potansiyellerine (bkz. Çizelge 2.1) sahip olmalarıdır. Bu sayede süperörgü tek çözültiden kolayca depozit edilebilir.

Bu bölümde, elektrodepozisyon tekniği ile büyütülen CoNi/Cu süperörgülerinin; elektrokimyasal, yapısal, manyetik karakterizasyonları ile manyetorezistans özellikleri, Ni konsantrasyonuna, çözelti pH' ına ve manyetik olmayan tabaka kalınlığına göre incelenmiştir.

4.2. CoNi/Cu Süperörgülerinin Elektrodepozisyonu

CoNi/Cu süperörgülerini elektrokimyasal depozisyon metoduyla büyütme için, $(28\pm 2)^\circ\text{C}$ sıcaklığında ve 300 ml olarak hazırlanan çözültüler Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çözültüler, Hacıismailoğlu ve ark. (2010) makalelerinde maksimum GMR değerinin gözlemlendiği 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözelti baz alınarak hazırlanmıştır. İlk olarak 0.02 M Ni içeren çözelti hazırlandı ve pH değeri 2.5 ± 0.1 olarak ölçüldü. Bu çözültiden (S1), manyetik olmayan tabaka kalınlıkları (t_{Cu}); 0.5, 1, 2, 3 ve 4 nm olacak şekilde değişen ve toplam kalınlığı 3 μm olan N [CoNi(4 nm) / Cu (t_{Cu} nm)] süperörgü serisi üretildi. Burada N, tekrarlanma (bilayer) sayısıdır. Daha sonra, aynı Ni konsantrasyonuna sahip fakat farklı pH değerlerinde olan çözültülerden yine Cu tabaka kalınlığı değişecek şekilde CoNi/Cu süperörgü serileri üretildi. Çözelti pH' ı, çözültiye

3M'lık NaOH damlatılarak arzu edilen değere ayarlandı. Bu işlemler aynı sırayla, 0.2 M ve 1M Ni konsantrasyonlarına sahip çözeltiler için de yapıldı.

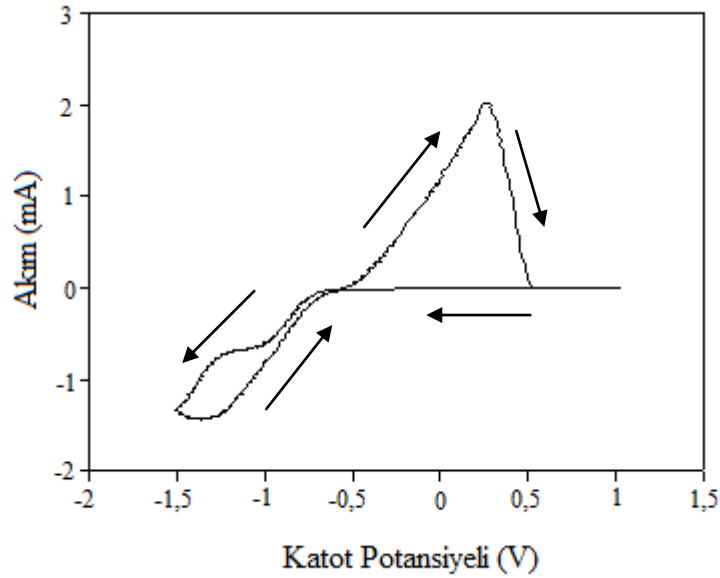
Çizelge 4.1. CoNi/Cu süperörgülerini büyütmek için kullanılan çözeltiler

Çözelti	pH (±0.1)	Nikel Sülfamet $H_4N_2NiO_6S_24H_2O$ (M)	Bakır Sülfat $CuSO_45H_2O$ (M)	Kobalt Sülfat $CoSO_47H_2O$ (M)	Borik Asit H_3BO_3 (M)	Sülfamik Asit NH_2SO_3H (M)
S1	2.5	0.02	0.022	0.27	0.22	0.01
	3.0					
	3.5					
S2	2.5	0.2				
	3.0					
	3.5					
S3	2.5	1				
	3.0					
	3.5					

4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

CoNi/Cu süperörgülerini üretmek amacıyla hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak yapıldı. Bu teknikle elde edilen voltamogramlar yardımıyla, Co, Ni ve Cu tabakalarının deposisyon potansiyel aralıkları belirlendi. Voltamogramları elde etmek amacıyla yapılan potansiyel taraması, pozitif potansiyelden (SCE'ye göre +1.0 V) negatif potansiyele (SCE'ye göre -1.5 V) doğru dört tam devir olacak şekilde ve 20 mV/s hızla yapılmıştır. Deney, 0.5 mm çaplı platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1' de, S1 (pH=2.5) çözeltisinin bir tam devir potansiyel taraması sonucu elde edilen CV eğrisi verilmiştir. Oklar, tarama yönünü gösterir. Şekilden de görüldüğü gibi +1.0 V ile -0.2 V potansiyel aralığında akım değeri sıfırdır, yani bu aralıkta herhangi bir tepkime meydana gelmez ve dolayısıyla depozisyon gerçekleşmez. Yaklaşık olarak -0.3 V değerinde gözlenen küçük pik Cu' ın depozisyonuna karşılık gelir. Pozitif potansiyelden negatif potansiyele doğru devam eden katodik tarama sırasında -0.7 V değerinden sonra akımda meydana gelen hızlı artışın nedeni; Co ve Ni' in depozisyonunun başlamasından kaynaklanır. -1.5 V değerine ulaşıldığında ise katodik tarama sona erer ve negatif potansiyelden pozitif potansiyele doğru olan anodik tarama başlar. Anodik taramada akım, potansiyel değeri -0.6 V olana kadar azalır ve bu değerden sonra artmaya başlar. Yaklaşık olarak +0.3 V değerinde gözlenen pik ise Co ve Cu' ın geri çözümlerinden dolayı oluşan piktir. CV eğrisinden elde edilen bu bilgiler ışığında, Co, Ni ve Cu için depozisyon potansiyel aralıkları belirlendi. Bu potansiyel aralıklarında üretilen numunelerin metalik parlaklığına bakılarak gerçek depozisyon potansiyelleri tahmin edildi. Co ve Ni için depozisyon potansiyeli -1.5 V olarak seçilirken, Cu' ın depozisyon potansiyeli ise -0.4 V olarak seçildi.

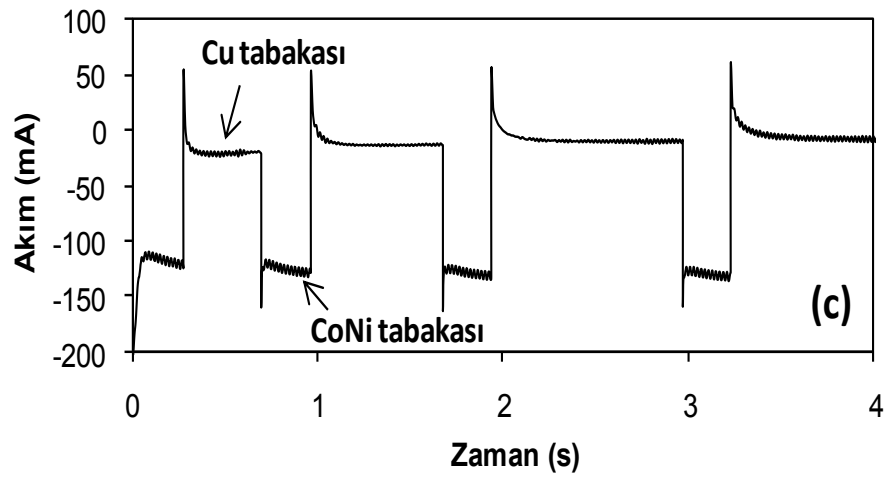
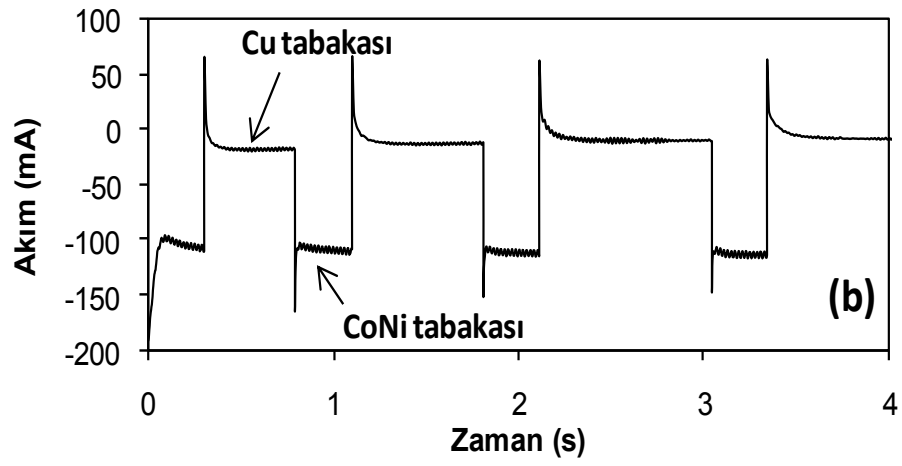
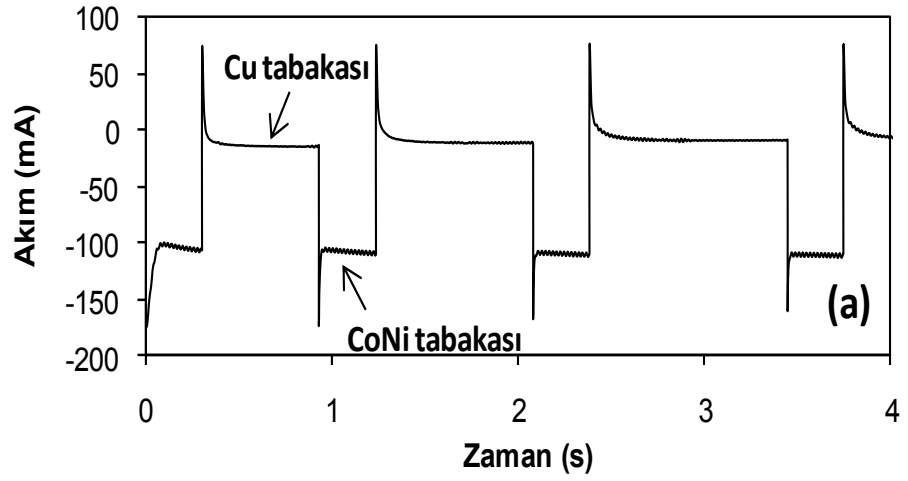


Şekil 4.1. S1 (pH=2.5) çözeltisinden elde edilen CV eğrisi

0.2 M Ni ve pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden üretilen 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)] süperörgülerinin depozisyon süreçlerini incelemek amacıyla kaydedilen akım zaman geçişleri Şekil 4.2' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, negatif yöndeki yüksek akım pulsları CoNi tabakasının depozisyonuna, düşük akım pulsları ise Cu tabakasının depozisyonuna karşılık gelir. Bunun nedeni; CoNi tabakalarının depozisyonu için daha yüksek potansiyel uygulanmasıdır. Ayrıca CoNi tabakalarının depozisyon potansiyelinin daha yüksek olmasından ve toplam Co, Ni iyonlarının çözelti içindeki konsantrasyonunun Cu'dan daha fazla olmasından dolayı, CoNi tabakalarının Cu tabakalarına kıyasla daha kısa sürede depozit olduğu gözlenmiştir. Anodik taraftaki yüksek akım pulsları ise ferromanyetik tabakanın geri çözünmesinden kaynaklanır ve Co' ın geri çözünme potansiyeli Cu' ın depozisyon potansiyeline yakın olduğundan, Cu tabakasının depozisyonundan önce yüksek piklerin oluşmasına neden olur.

Çözelti pH değişimi Cu tabakalarının depozisyonunu etkilemezken, CoNi tabakalarının depozisyon sürecini etkilemiştir. pH değeri 3.5 olan çözeltiden üretilen numunede (Şekil 4.2.c), CoNi tabakalarının akım değerinin başlangıçta yüksek bir pik değerine ulaşır sonra azaldığı ve daha sonra ise tekrar arttığı gözlenmiştir. pH değeri 2.5 (Şekil 4.2.a) ve 3.0 (Şekil 4.2.b) olan çözeltilerden üretilen numunelerde ise akım değeri başlangıçta görülen pikin ardından azalır, daha sonra sabit kalmıştır.

Numunelerin hepsinde tabaka sayısı arttıkça Cu tabakasının depozisyon süresinin arttığı görülmüştür. Cu tabakalarının depozisyon sürelerinin uzamasının nedeni; katoda yakın Cu iyonlarının zamanla azalmasıdır.

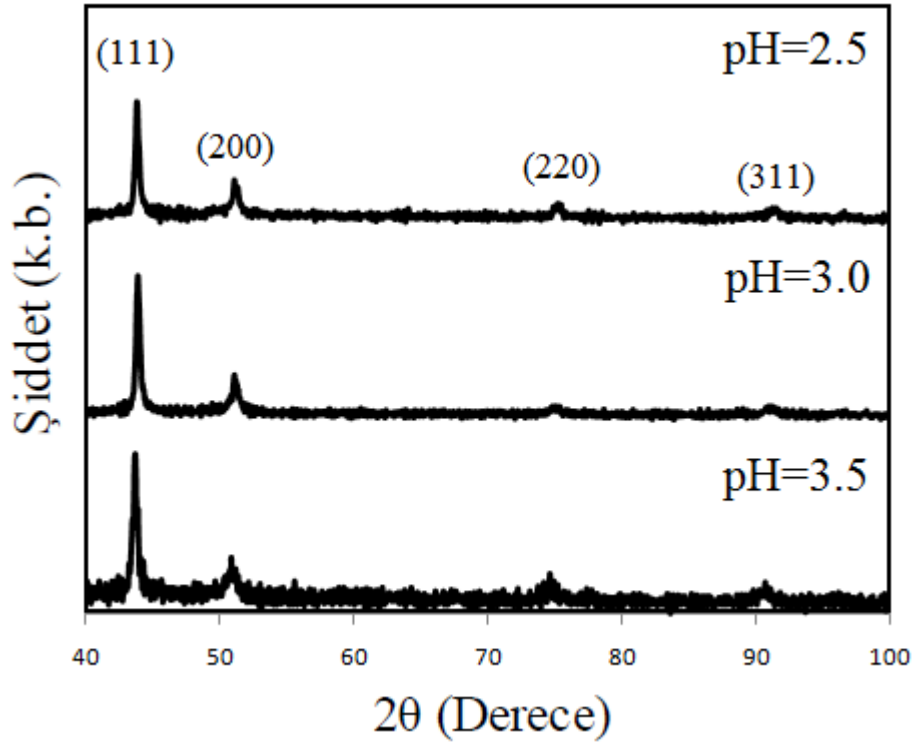


Şekil 4.2. (a) pH=2.5, (b) pH=3.0 ve (c) pH=3.5 olan çözeltilerden üretilen 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)] süperörgülerinin akım zaman geçişleri

4.4. Yapısal Karakterizasyon

4.4.1. X-ışını difraksiyonu

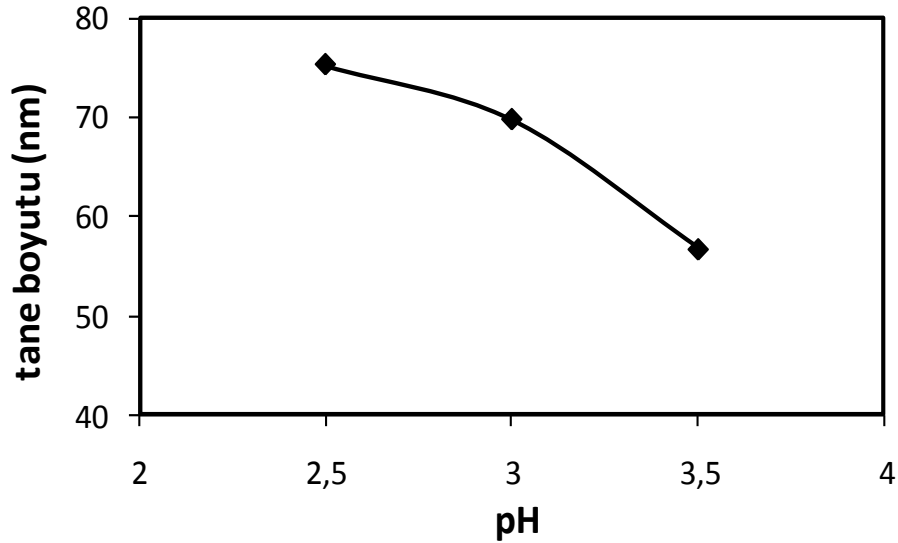
CoNi/Cu süperörgülerinin kristal yapı analizi XRD tekniği kullanılarak yapıldı. Şekil 4.3' te, 0.2 M Ni içeren ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilen 375[CoNi(4nm)/Cu(4nm)] süpeörgülerinin XRD spektrumları verildi. Spektrumlardaki pik konumları göz önüne alınarak numunelerin fcc yapıya sahip olduğu saptandı. pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülmüş numunelerin XRD spektrumlarına bakıldığında; fcc yapının karakteristik yansıma pikleri olan (111), (200), (220) ve (311) yansımaları sırasıyla 44°, 51°, 75° ve 91° civarında gözlenmiştir. Bu pikler, süperörgünün kendi yapısından kaynaklanan temel pikleridir. pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülen numuneler için, en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanan örgü sabitleri sırasıyla; 0.3574 nm, 0.3566 nm ve 0.3583 nm olarak bulundu. Bu değerler Co, Ni ve Cu' ın örgü sabitleri arasındadır. Eşitlik (3.4) ile



Şekil 4.3. 0.2 M Ni içeren ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülmüş 375[CoNi(4nm)/Cu(4nm)] süpeörgülerinin XRD spektrumları

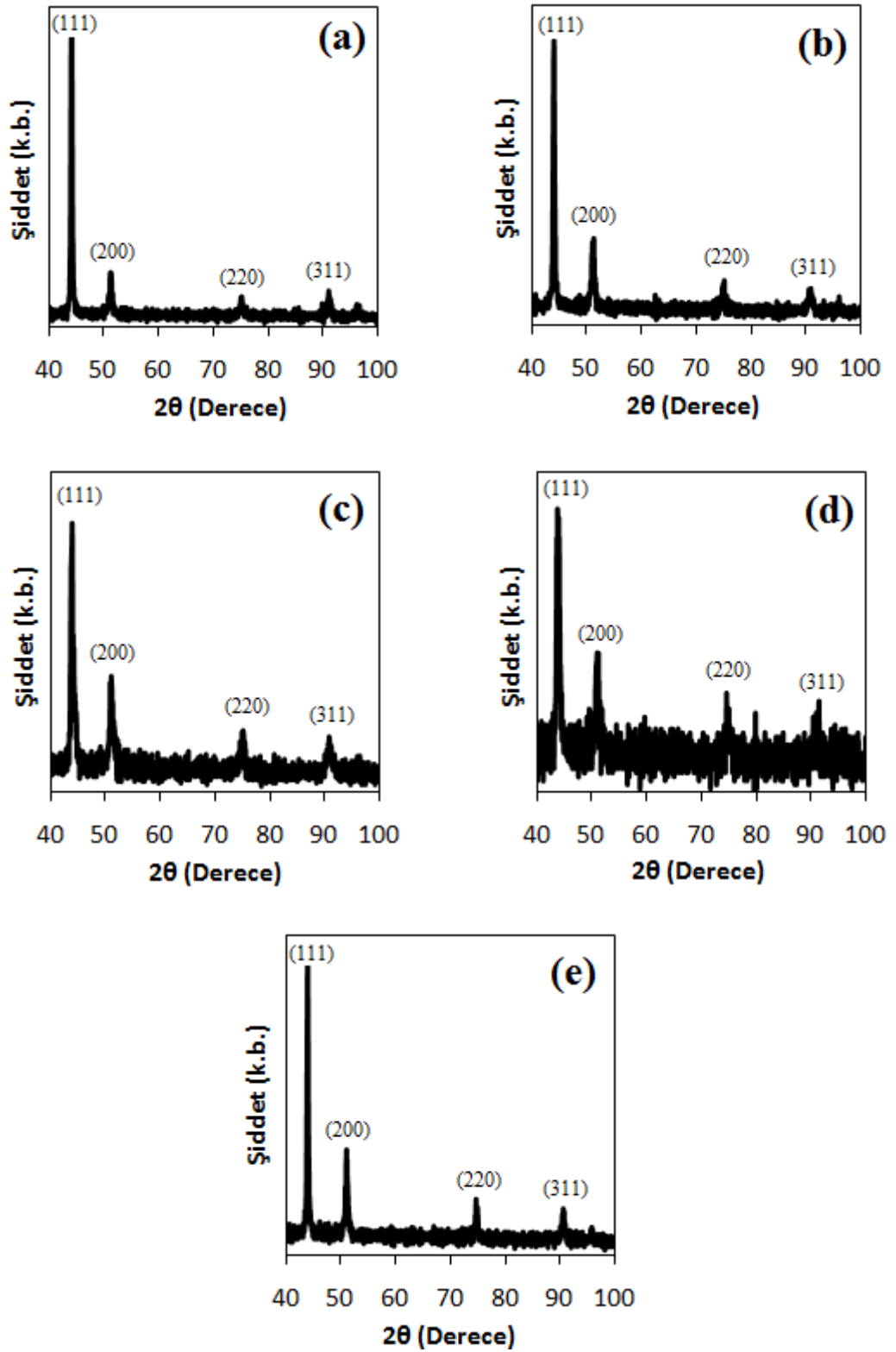
yapılan şiddet hesaplamaları sonucunda, farklı pH değerlerinde üretilen numunelerin hepsinin (111) yönelimine sahip olduğu tayin edildi. Eşitlik (3.3) ile hesaplanan tane boyutlarının pH' a göre değişimi ise Şekil 4.4' te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, pH değeri arttıkça tane boyutlarında azalma gözlenmiştir. Bu değişimin sebebi; farklı pH değerlerinde farklı büyüme süreçlerinin meydana gelmesinden kaynaklanabilir (Alper ve ark. 2008).

Numunelerin XRD spektrumlarında, yapının periyodikliğini gösteren, uydu pikleri dedekte edilemedi. Bunun nedeni, numunelerin toplam kalınlığının fazla olması ile birlikte süperörgünün tabakalarının girişim yapmasından kaynaklanabilir (Peter ve ark. 2001). Ancak bu numunelerin MR eğrilerine bakıldığında; GMR davranışına sahip olmaları, yapıların süperörgü olduklarının göstergesidir.



Şekil 4.4. Tane boyutunun pH' a göre değişimi

Şekil 4.5, 0.02 M Ni içeren ve pH=3.0 olan çözeltiden (S1) üretilen, farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin XRD spektrumlarını göstermektedir. Piklerin konumlarından, numunelerin tümünün fcc yapıda olduğu tayin edilmiştir. Numunelerin hepsinde, fcc yapının karakteristik yansıma pikleri olan (111), (200), (220) ve (311) yansımaları sırasıyla 44°, 51°, 75° ve 91° civarında gözlenmiştir.



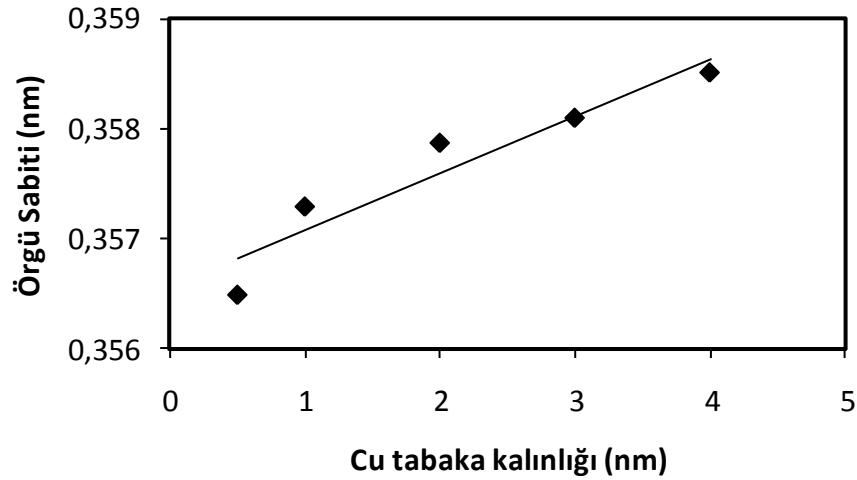
Şekil 4.5. Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N[CoNi(4nm)/Cu(t_{Cu} ,nm)] süpeörgülerinin XRD spektrumları: (a) 0.5 nm, (b) 1 nm, (c) 2 nm, (d) 3 nm ve (e) 4 nm

Çizelge 4.2 ' de, Cu tabaka kalınlığı değiştirilen numunelerin XRD spektrumlarından elde edilen; kristal yapıları, örgü sabitleri (a), düzlemler arası mesafeleri (d), örgü katsayıları (F_{hkl}) ve yönelimleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, hem teorik hemde deneysel olarak verilen düzlemler arası mesafe değerleri, çok küçük bir hata payı ile birlikte, birbirleriyle oldukça uyumludur. Bu numunelerin örgü katsayıları göz önüne alındığında, tüm numunelerin (111) yönelimine sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar

Cu tabaka kalınlığı (nm)		0.5	1	2	3	4
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0.3565	0.3573	0.3579	0.3581	0.3585
d_{111} (nm)	deneysel	0.2051	0.2057	0.2063	0.2077	0.2063
	teorik	0.2051	0.2055	0.2060	0.2064	0.2067
d_{200} (nm)	deneysel	0.1777	0.1780	0.1790	0.1786	0.1790
	teorik	0.1776	0.1779	0.1784	0.1787	0.1790
d_{220} (nm)	deneysel	0.1262	0.1265	0.1263	0.1267	0.1269
	teorik	0.1256	0.1251	0.1261	0.1263	0.1265
d_{311} (nm)	deneysel	0.1080	0.1083	0.1082	0.1076	0.1084
	teorik	0.1071	0.1075	0.1076	0.1077	0.1079
Örgü Katsayısı	$F_{(111)}$	1.91	1.78	1.22	1.17	1.46
	$F_{(200)}$	0.53	0.81	0.86	1.00	0.92
	$F_{(220)}$	0.54	0.80	0.88	0.71	0.75
	$F_{(311)}$	1.02	0.62	1.04	1.11	0.87
Yönelim		(111)	(111)	(111)	(111)	(111)

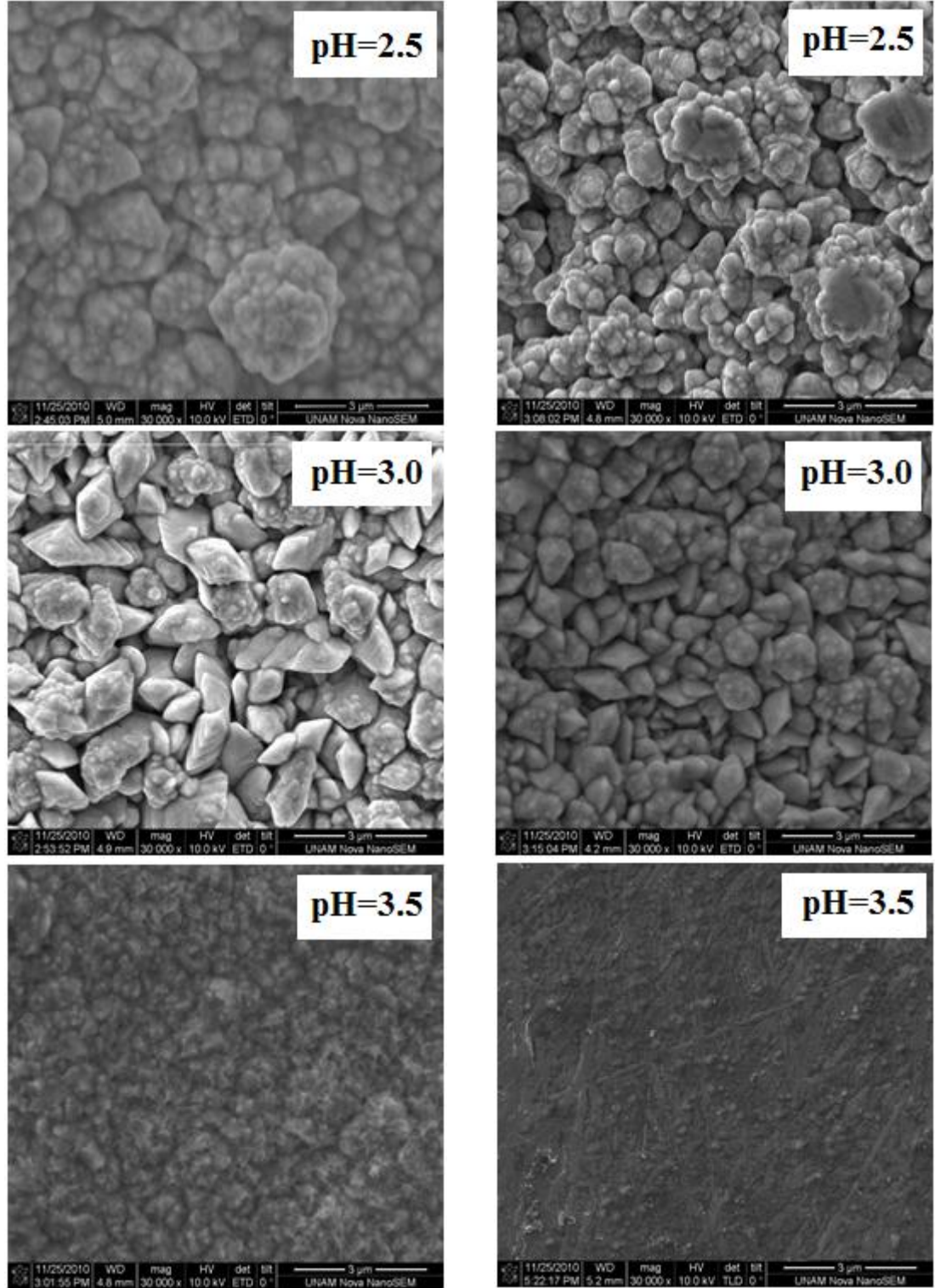
Şekil 4.6, Cu tabaka kalınlığı değişen süperörgü serisinin örgü sabitlerinin, Cu tabaka kalınlığına göre değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, Cu tabaka kalınlığı arttıkça örgü sabiti de artmıştır. Bu beklenen sonuç, filmdeki Cu miktarının artmasıyla birlikte, süperörgünün örgü sabitinin Cu' ın örgü sabitine (0.3615 nm) yaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve Vegard kanunu ile uyumludur (Cullity 1978). Filmdeki Cu miktarı artışı EDX sonuçları ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. N [CoNi (4 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgü serisinde, örgü sabitinin Cu tabaka kalınlığına bağlı değişimi

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

Farklı Ni konsantrasyonu ve pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülen ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilen numunelerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Çözelti pH' ının etkisini incelemek için, Şekil 4.7.a' da 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip, pH=2.5, pH=3.0 ve pH=3.5 olan çözeltilerden büyütülmüş 667 [CoNi (4 nm) /Cu (0.5 nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.7.a' da görüldüğü gibi, pH=2.5 olan numunede tanelerin bir araya gelerek kümeler halinde büyüdüğü gözlenirken, pH=3.0 olan numunede daha küçük olan çakıl taşı şeklindeki taneler göze çarpmaktadır. pH=3.5 olan numunede ise tanelerin daha da küçüldüğü görülmektedir. Şekil 4.7.b' de ise 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip, pH=2.5, pH=3.0 ve pH=3.5 olan çözeltilerden büyütülmüş



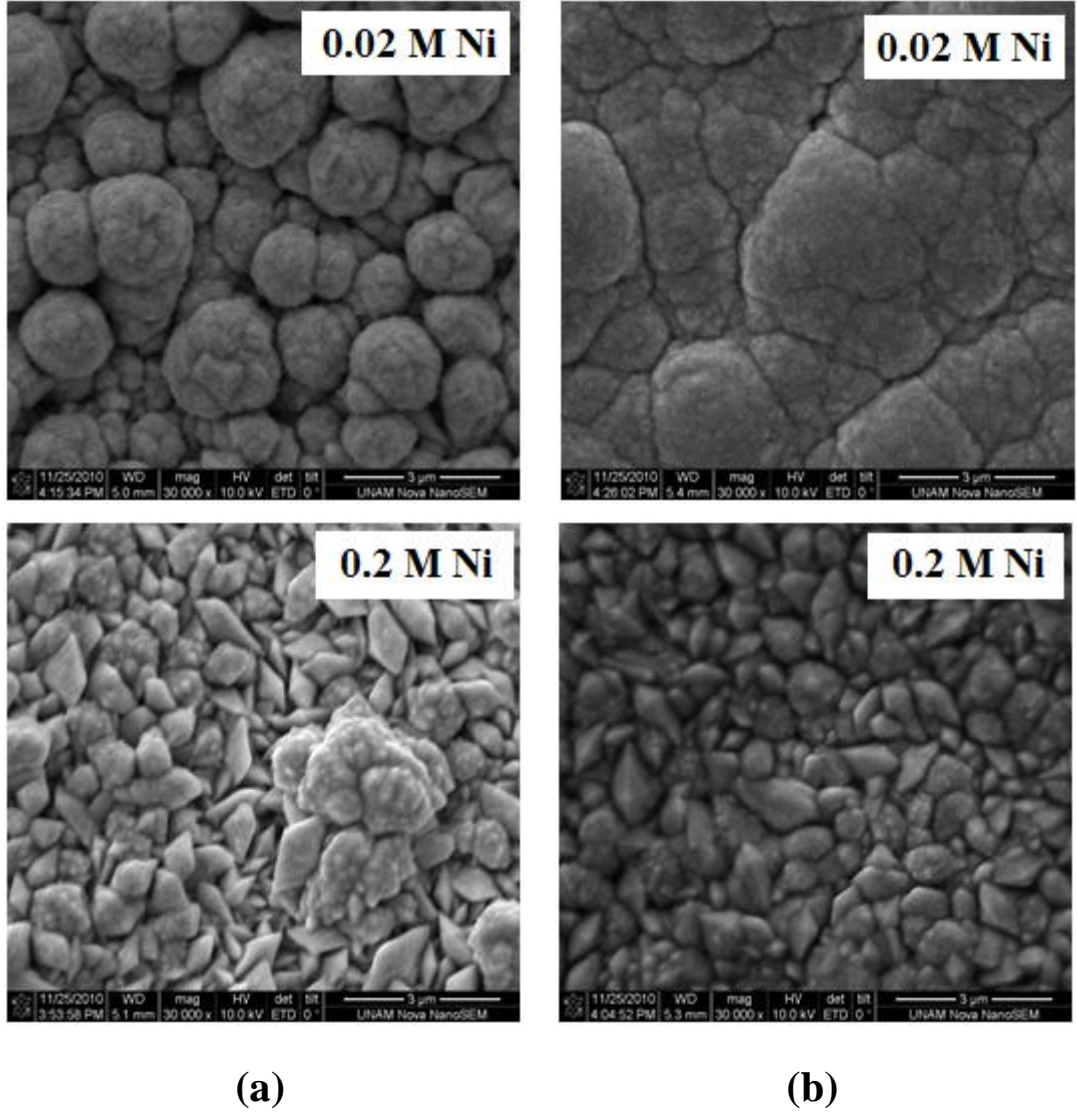
(a)

(b)

Şekil 4.7. (a) 0.02M Ni konsantrasyonuna sahip, pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülen 667 [CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin, (b) 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip, pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülen 667[CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri

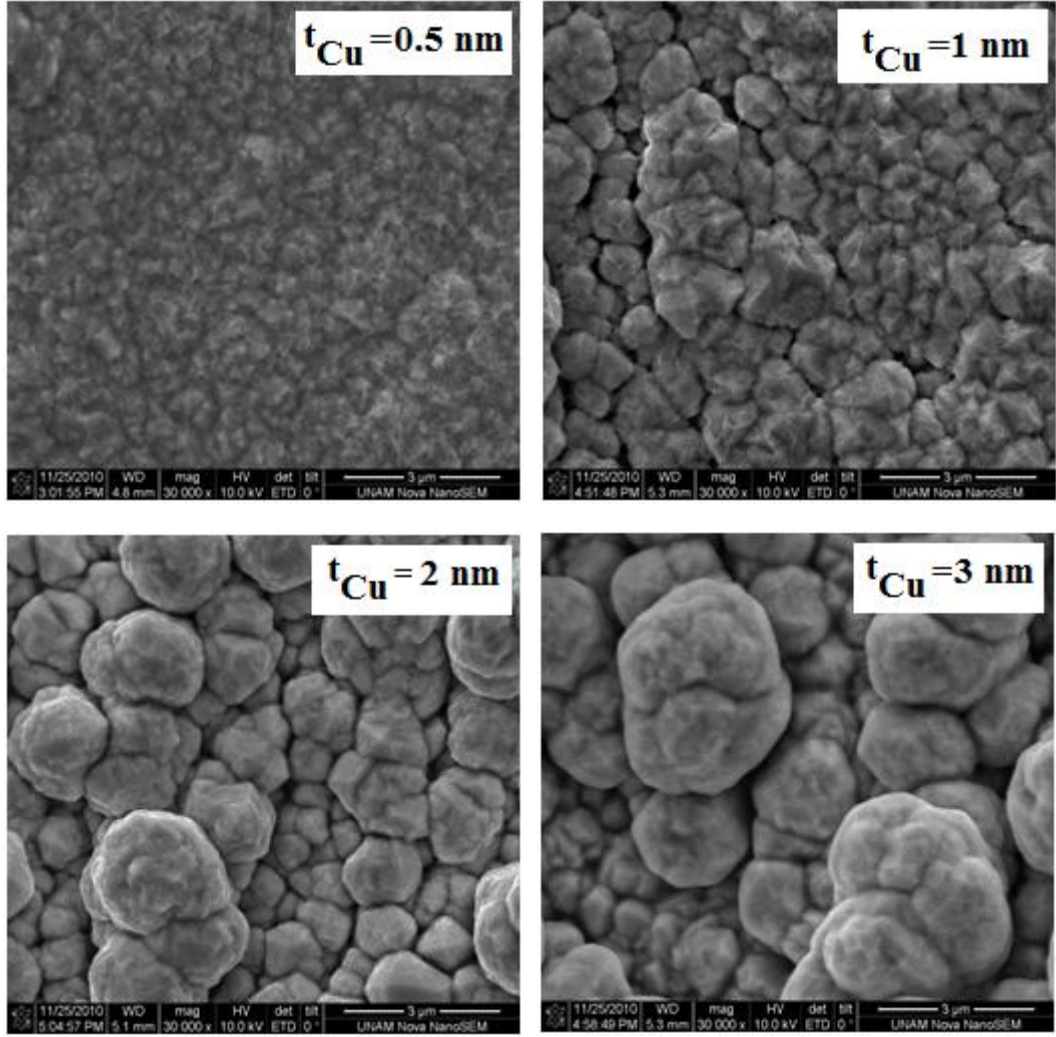
667 [CoNi (4 nm) /Cu (0.5 nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüldüğü gibi, pH=3.0 olan numune pH=2.5 olan numuneye göre daha küçük taneli morfolojik yapıya sahiptir. pH=3.5 olan numunede ise, taneler daha da küçülerek, yapı homojen ve pürüzsüz bir yüzeye dönüşmektedir. Yani her iki durumda da pH artışı, daha küçük taneli yapıda büyümeye neden olmuştur. SEM görüntülerinden elde edilen tane boyutunun pH arttıkça küçülmesi sonucu, XRD spektrumlarından elde edilen bilgiler ışığında hesaplanan (Eşitlik 3.3) tane boyutunun pH ile değişimini doğrulamaktadır (bkz. Şekil 4.4). Ayrıca, yüksek pH değerlerindeki çözeltilerden üretilen numunelerin, düşük pH' dakilere kıyasla daha homojen ve pürüzsüz yüzeyleri olduğu bulunmuştur.

Şekil 4.8' de ise Ni konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir. Bunun için pH=3.0 olan, 0.02 M Ni (S1) ve 0.2 M Ni (S2) konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden büyütülen süperörgülerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.8.a' da bu çözeltilerden büyütülmüş 600 [CoNi (4 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri görülmektedir. 0.02 M Ni içeren çözeltiden büyütülen numunede karnabahar şeklinde büyüme gözlenirken, 0.2 M Ni içeren numunede tanecikli yapının baskın hale geldiği görülmektedir. Şekil 4.8.b' de ise aynı çözeltilerden üretilmiş 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi, bu numunelerde de artan Ni konsantrasyonu ile birlikte daha küçük taneli yapının oluştuğu gözlenmiştir. Her iki durum için de 0.2 M Ni içeren çözeltiden büyütülen numunenin 0.02 M Ni içeren çözeltiden büyütülen numuneye göre, film bileşiminde daha fazla Ni oranına sahip olduğu kimyasal analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Ayrıca bu numuneler için de, XRD spektrumlarından elde edilen bilgilerden tane boyutları hesaplanmış ve tane boyutunun artan Ni konsantrasyonu ile birlikte azaldığı desteklenmiştir. Bu durumda artan Ni oranının, daha taneli halde bir büyümeye neden olduğu söylenebilir ve bu sonuç diğer çalışmalarla uyumludur (Alper ve ark. 2004).



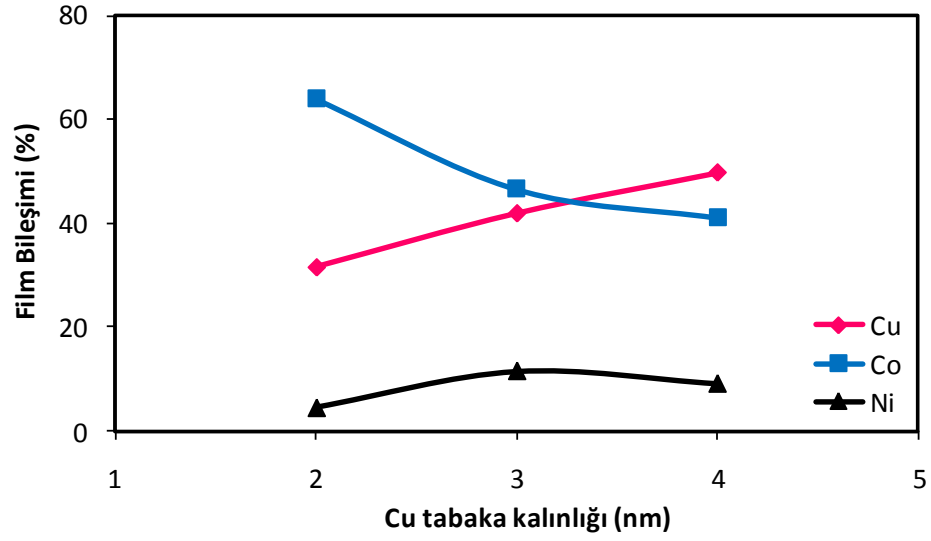
Şekil 4.8. 0.02M Ni ve 0.2M Ni içeren çözeltilerden büyütülen (a) 600[CoNi(4nm)/Cu(1nm)], (b) 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri

Son olarak, Şekil 4.9'da pH=3.5 olan ve 0.02M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden büyütülen N [CoNi (4 nm)/Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin, Cu tabaka kalınlığı değişimine bağlı olarak SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, artan Cu tabaka kalınlığı tanecikli yapıdan ziyade tanelerin bir araya gelerek kümeler halinde büyümesine neden olmuş ve karnabahar şeklindeki yapının daha belirgin hale gelmesine yol açmıştır.



Şekil 4.9. pH=3.5 olan ve 0.02M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden büyütülen, Cu tabaka kalınlığı değiştirilen N [CoNi (4nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin SEM görüntüleri

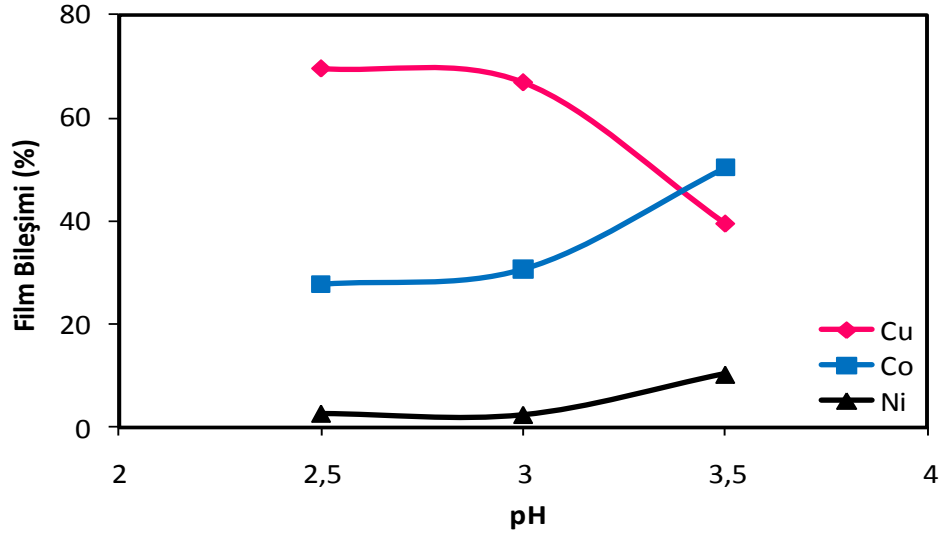
Şekil 4.10' da, pH=3.0 olan ve 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden büyütülmüş N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] serisinin, değişen Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak % film bileşiminin değişimi gösterildi. Sonuçlar EDX ile elde edilmiştir. Şekilde; pembe çizgi film bileşimindeki % Cu, mavi çizgi % Co ve siyah çizgi % Ni oranlarını göstermektedir. $t_{Cu}=2$ nm olan numunede Cu miktarı % 32 iken, $t_{Cu}=4$ nm olan numunede film bileşimindeki Cu miktarı % 50' ye ulaşmıştır. Yani -beklenildiği gibi- Cu tabaka kalınlığı arttıkça filmdeki Cu miktarı artmıştır. Bunun yanında Cu tabaka kalınlığının artmasıyla filmdeki Ni oranının arttığı, Co oranının ise azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.10. 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip ve pH=3.0 olan çözeltiden büyütülen N[CoNi (4nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri

Şekil 4.11' de, 0.2 M Ni konsantrasyonuna ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülen 667 [CoNi (4nm)/ Cu (0.5nm)] süperörgülerinin, pH'a göre % film bileşiminin değişimi verilmiştir. Şekilde; pembe çizgi film bileşimindeki % Cu, mavi çizgi % Co ve siyah çizgi % Ni oranlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi, pH değeri arttıkça filmdeki Cu miktarı azalmış, Ni ve Co miktarları artmıştır. Ancak Co artışı Ni artışına kıyasla, Bölüm 2.3' te tanımlanan anormal birlikte depozisyon olayının gerçekleşmesinden dolayı, daha fazladır. pH değeri arttıkça Cu miktarının azalması, FM tabaka içindeki Cu miktarının azalmasından kaynaklanır (Dulal ve Charles 2008).

Çizelge 4.3, Ni konsantrasyonu ve Cu tabaka kalınlığı değişen süperörgülerin EDX sonuçlarını göstermektedir. Ferromanyetik tabakaların depozisyonu için uygulanan potansiyel (-1.5 V), Cu tabakalarının depozisyonu için uygulanan potansiyelden (-0.4 V) daha büyük olduğundan, ferromanyetik tabakaların depozisyonu sırasında bir miktar Cu' da depozit olur. Bu nedenle, Çizelge 4.3' te film bileşimindeki % Co, % Ni ve % Cu oranları yanında, bu oranlardan yola çıkarak hesaplanan ferromanyetik tabaka içindeki % Cu miktarı da verilmiştir. Artan Ni konsantrasyonu ile birlikte -genel olarak- FM tabaka içindeki Cu miktarının azaldığı gözlenmiştir ve bu sonuç diğer çalışmalarla uyumludur (Dulal ve Charles 2008).



Şekil 4.11. 667 [CoNi(4 nm) /Cu(0.5 nm)] süperörgülerinin, çözelti pH'ına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimleri

Çizelge 4.3. Film bileşimindeki % Co, % Ni ve % Cu oranları ve ferromanyetik tabaka içindeki % Cu miktarı

Ni Konsantrasyonu (M)	Cu tabaka kalınlığı (nm)	EDX Sonuçları			FM tabaka içindeki Cu miktarı (%)
		Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	
0.02	0.5	25.6	9.4	65.0	%60.7
	1	20.6	10.2	69.2	%61.2
	2	36.5	7.3	56.2	%34.3
	3	21.7	10.8	67.5	%43.2
	4	14.9	10.5	74.6	%49.2
0.2	0.5	30.7	2.4	66.9	%62.8
	1	34.4	14.8	50.8	%38.5
	2	64.1	4.4	31.5	-
	3	46.6	11.5	41.9	-
	4	41.1	9.1	49.8	-

4.5. Manyetik Özellikler

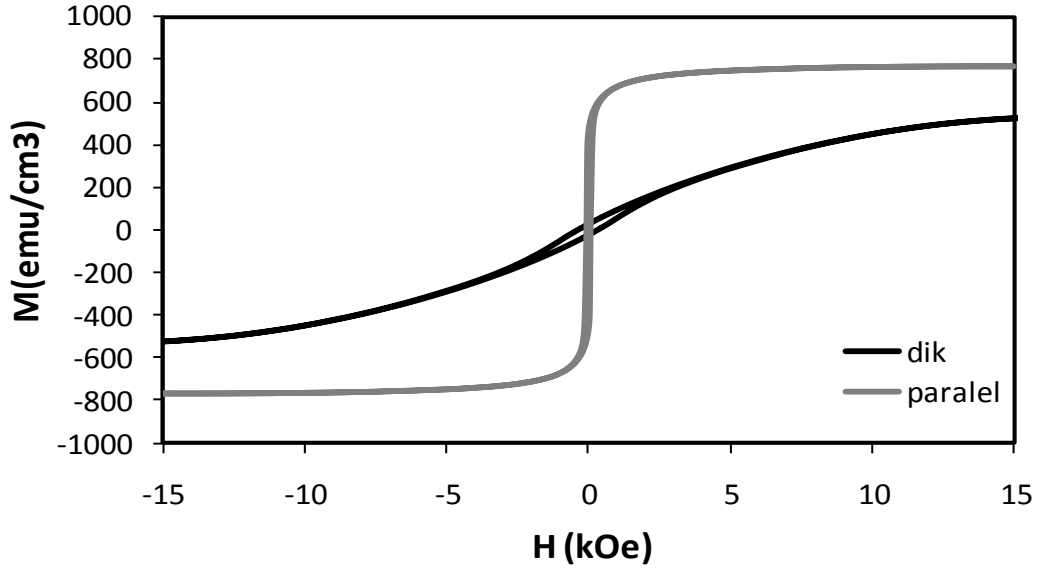
CoNi/Cu süperörgülerinin manyetik özellikleri, çözelti pH değişimine ve manyetik olmayan tabaka kalınlığına (t_{Cu}) bağlı olarak incelendi. Manyetik özellikleri incelemek amacıyla Bölüm 3.4' te anlatılan titreşken numune manyetometresi (VSM) tekniği kullanıldı. ± 15 kOe' lik manyetik alan aralığında, manyetik alan film düzlemine paralel ve dik uygulanarak histerisis eğrileri elde edildi.

4.5.1. Çözelti pH değişiminin manyetik özellikler üzerine etkisi

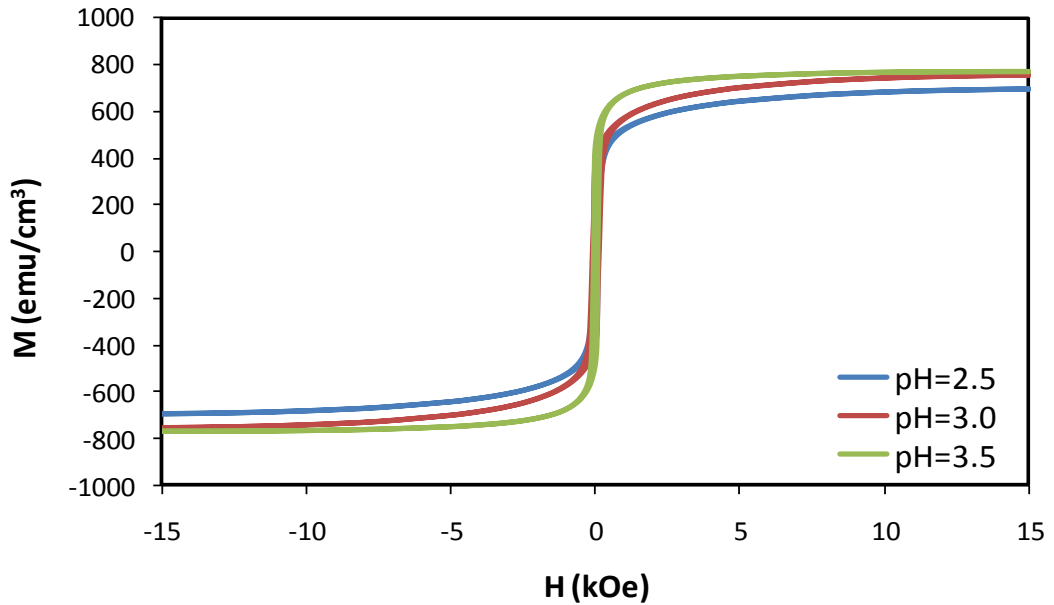
Çözelti pH değişiminin manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden numuneler hazırlandı ve VSM tekniği ile elde edilen histerisis eğrilerinden manyetik karakterizasyonları incelendi. Şekil 4.12' de 0.2 M Ni içeren ve pH=3.5 olan çözeltilerden üretilen 600 [CoNi (4 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüsünün, manyetik alan numune düzlemine dik ve paralel olduğu durumlardaki histerisis eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, manyetik alan numune düzlemine paralel olduğunda, numune 5 kOe civarında doyuma ulaşmıştır. Ancak manyetik alan numune düzlemine dik olduğu durumda, numunenin 15 kOe' ta bile doyuma ulaşmadığı gözlenmiştir. Manyetik alanın numune düzlemine dik olduğu durumda paralel olduğu duruma göre, çok daha büyük manyetik alanlarda doyuma ulaşması; kolay eksenin numune düzlemine paralel olduğunun bir göstergesidir. Bütün numunelerden elde edilen histerisis eğrilerinde benzer sonuçlar bulunmuştur. Külçe (bulk) Ni ve Co' ın literatürdeki koersivite (H_c) değerleri sırasıyla; 150 Oe, 20 Oe ve doyum manyetizasyon (M_s) değerleri de sırasıyla 480 emu/cm³ ve 1420 emu/cm³ dir (Jiles 1991).

Şekil 4.13, 0.2 M Ni konsantrasyonuna ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülen 600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin, paralel ölçümler sonucu elde edilen histerisis eğrilerini göstermektedir. pH=2.5 olan çözeltilerden büyütülen numunenin manyetizasyon değeri, pH=3.0 olan çözeltilerden büyütülen numunenin manyetizasyon değerinden daha küçüktür. Aynı şekilde; pH=3.0 olan çözeltilerden büyütülen numunenin manyetizasyon değeri, pH=3.5 olan çözeltilerden büyütülen numunenin manyetizasyon

değerinden daha küçüktür. Bu verilerden; pH değeri arttıkça manyetizasyonun da arttığı sonucu çıkarılabilir. Bu sonuç diğer çalışmalarla uyumludur (Alper ve ark. 2006).

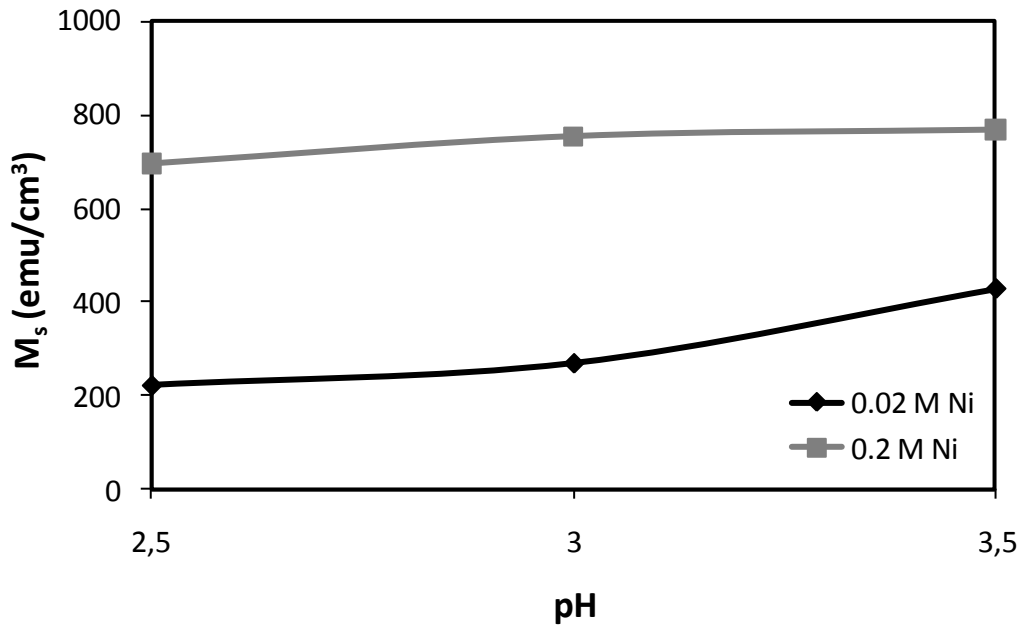


Şekil 4.12. 600 [CoNi (4 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüsünün, manyetik alan numune düzlemine dik ve paralel uygulandığı zaman elde edilen histerisis eğrileri



Şekil 4.13. 0.2 M Ni konsantrasyonuna ve farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden büyütülmüş 600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin histerisis eğrileri

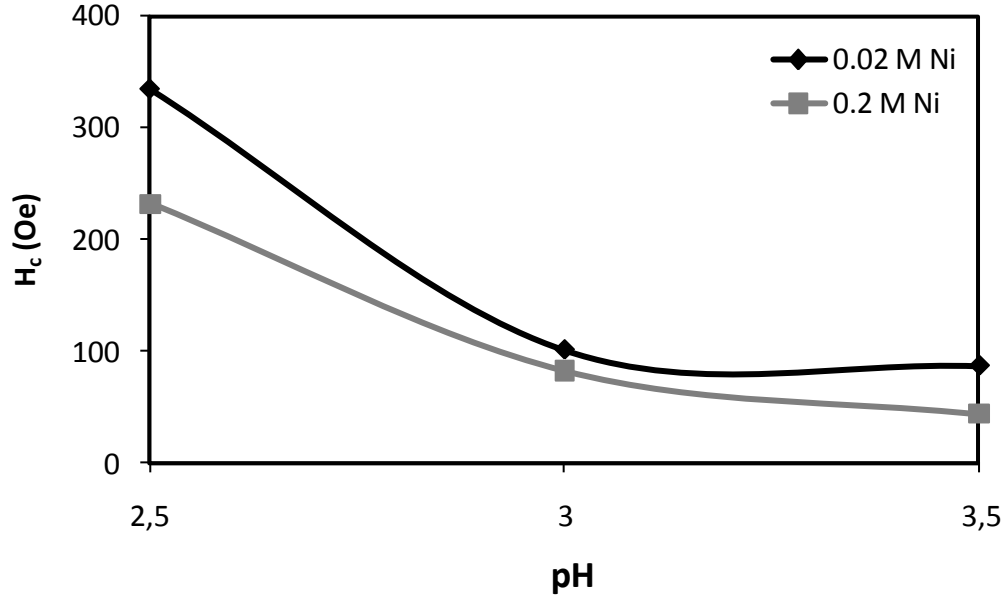
Şekil 4.14’ te, 0.02 M Ni ve 0.2 M Ni içeren çözeltilerden farklı pH değerlerinde üretilmiş 600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin doyum manyetizasyon (M_s) değerlerinin pH’ a göre değişimi verilmiştir. Her iki Ni konsantrasyonu için de, pH arttıkça doyum manyetizasyon değerinin arttığı bulunmuştur. EDX analizi ile elde edilen sonuçlara göre; pH arttıkça film bileşimindeki Co ve Ni oranı da artmaktadır. Ancak Co artışı Ni artışına göre daha fazladır (bkz. Şekil 4.11). Co’ ın doyum manyetizasyon değerinin Ni’ in doyum manyetizasyon değerinden daha büyük olduğu bilindiğinden, pH arttıkça film bileşimindeki Co oranı artışının doyum manyetizasyon değerinin artmasına neden olduğu söylenebilir (Jiles 1991).



Şekil 4.14. 600 [CoNi (4 nm) /Cu (1 nm)] süperörgülerinin doyum manyetizasyon değerlerinin pH’ a göre değişimi

0.02 M Ni ve 0.2 M Ni içeren çözeltilerden farklı pH değerlerinde büyütülen 375[CoNi(4 nm)/ Cu(4 nm)] süperörgülerinin koersivite (H_c) değerlerinin pH’ a göre değişimi Şekil 4.15’ te gösterilmiştir. 0.02 M Ni içeren ve pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülmüş numunelerin koersivite değerleri sırasıyla, ~334, ~101 ve ~86 Oe’ dir. 0.2 M Ni içeren ve pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden büyütülmüş numunelerin koersivite değerleri ise sırasıyla; 232, 83 ve 44 Oe civarındadır. Görüldüğü gibi her iki Ni konsantrasyonunda da, pH değerinin artması

koersivite değerlerinin azalmasına neden olmuştur. EDX analizi ile elde edilen sonuçlara göre; film bileşimindeki Co oranı çözelti pH' ı arttıkça artmıştır (bkz. Şekil 4.11). Bu nedenle pH değeri arttıkça film bileşimindeki Co artışı; numunelerin koersivite değerlerinin Co' ın koersivite değerine yaklaşmasına neden olur. Çünkü Co' ın koersivite alanı 20 Oe ve Ni' inki 150 Oe' dir (Jiles 1991).

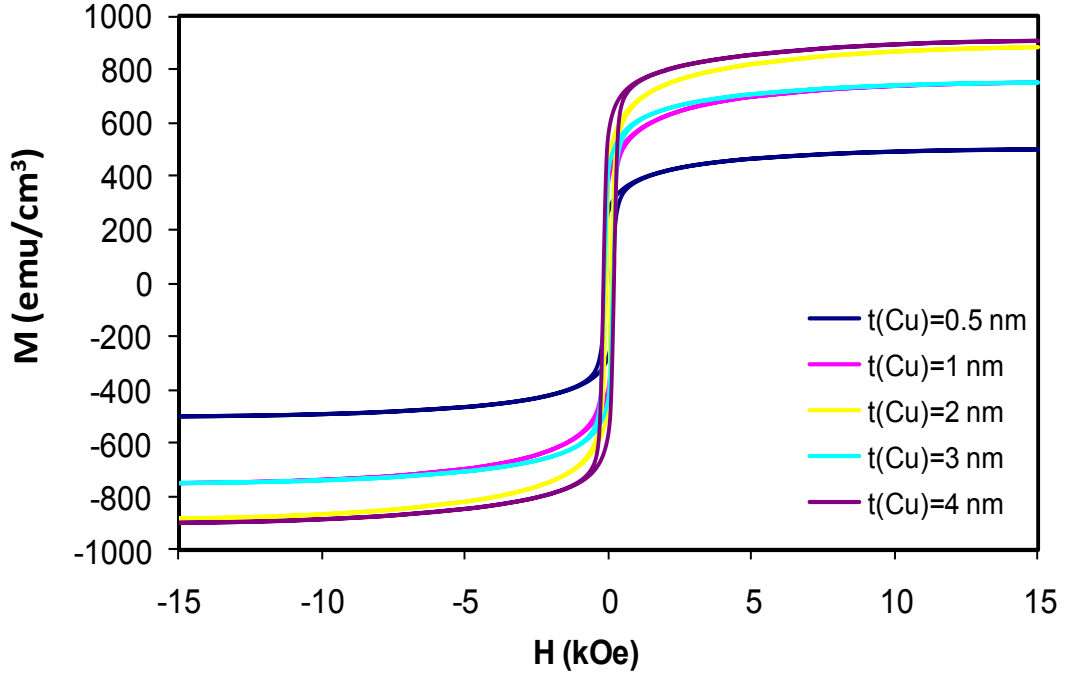


Şekil 4.15. 375 [CoNi (4 nm) /Cu (4 nm)] süperörgülerinin koersivite değerlerinin pH' a göre değişimi

4.5.2. Cu tabaka kalınlığı değişiminin manyetik özellikler üzerine etkisi

Manyetik olmayan Cu tabaka kalınlığı (t_{Cu}) değişiminin manyetik özellikler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, pH=3.0 ve 0.2 M Ni içeren çözülden büyütülen, farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin histerisis eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.16, manyetik alan film düzlemine paralel uygulanarak elde edilen histerisis eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, Cu tabaka kalınlığı (t_{Cu}) arttıkça manyetizasyon değerinde genel olarak bir artış gözlenmektedir. Manyetizasyondaki bu artışın iki ayrı nedeni vardır: Bunlardan ilki; Cu tabaka kalınlığı arttıkça ferromanyetik tabakalar arasındaki ferromanyetik çiftlenimin zayıflamasıdır. İkinci nedeni ise, Cu tabaka kalınlığı arttıkça, EDX sonuçlarından yola çıkarak

hesaplanan ve Çizelge 4.3' te verilen, ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarının – genel olarak- azalmasından kaynaklanabilir. Çünkü; ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarı azaldığı zaman ferromanyetik çiftlenim zayıflar ve ferromanyetik çiftlenimin zayıflaması da manyetizasyon değerinde artışa neden olur (Paul ve ark. 2003).

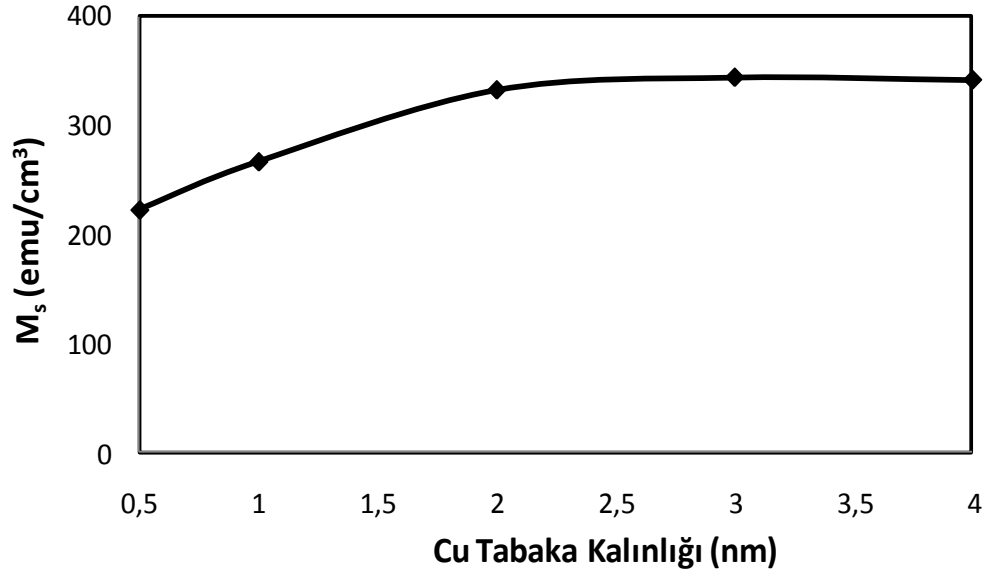


Şekil 4.16. Farklı Cu tabaka kalınlıklarına sahip N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin histerisis eğrileri

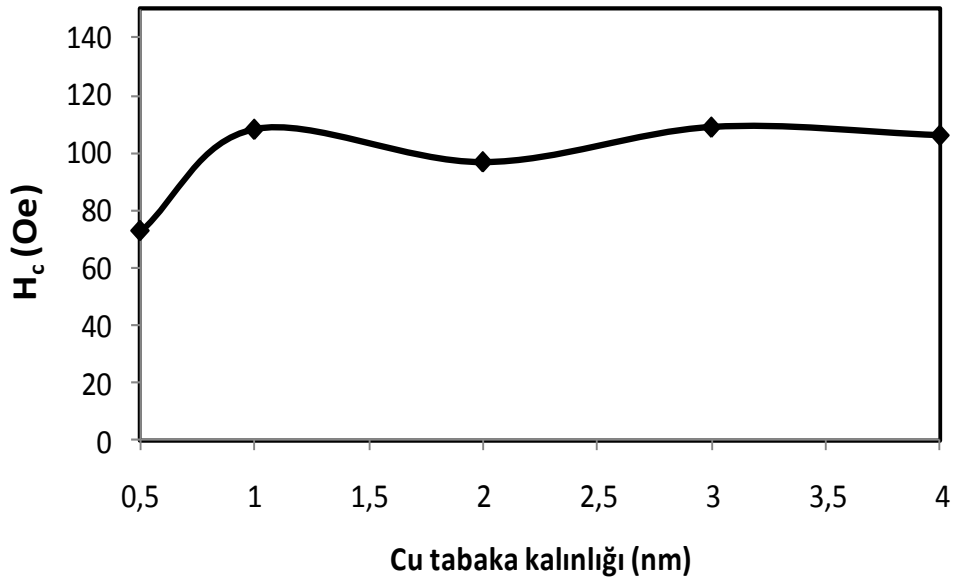
Doyum manyetizasyonunun Cu tabaka kalınlığına göre değişimi Şekil 4.17' de verilmiştir. Doyum manyetizasyonu, $t_{Cu}=0.5$ nm kalınlık için ~ 223 emu/cm³ iken, $t_{Cu}=2$ nm için ~ 332 emu/cm³ değerine ulaşmış ve bu değerden sonra hemen hemen sabit kalmıştır.

Şekil 4.18, N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin koersivite alanının Cu tabaka kalınlığına göre değişimini temsil etmektedir. $t_{Cu}=0.5$ nm olan numunenin koersivite alanı ~ 73 Oe iken, $t_{Cu}=1$ nm olan numunenin koersivite alanı ~ 110 Oe değerine ulaşmıştır. $t_{Cu}=0.5$ nm için koersivitenin düşük olması; komşu ferromanyetik tabakalar arasındaki ferromanyetik etkileşimin kuvvetli olmasından kaynaklanır. Deneysel hatalardan kaynaklanabilen kısmi dalgalanmalar göz ardı edilirse, $t_{Cu}=1$ nm' den sonra,

artan Cu tabaka kalınlığı ile birlikte koersivite alanının genel olarak sabit kaldığı söylenebilir.



Şekil 4.17. N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin doyum manyetizasyon değerlerinin Cu tabaka kalınlığına göre değişimi



Şekil 4.18. N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin koersivite alanının Cu tabaka kalınlığına göre değişimi

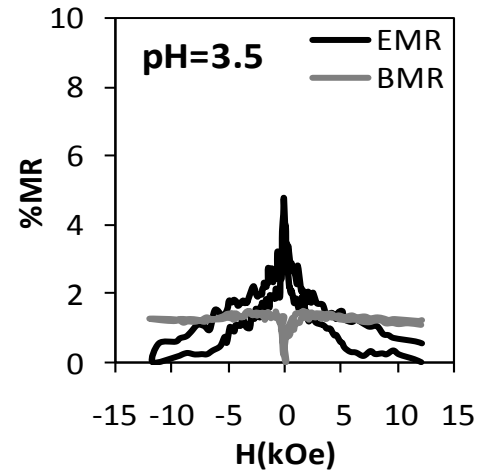
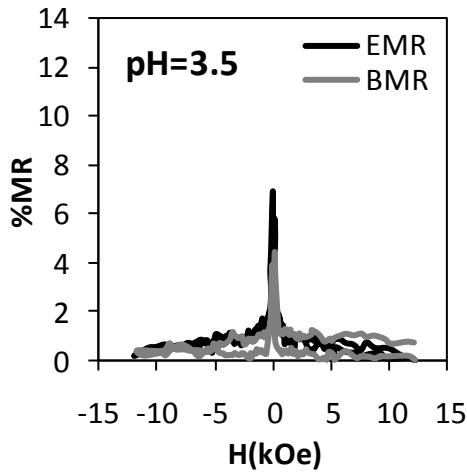
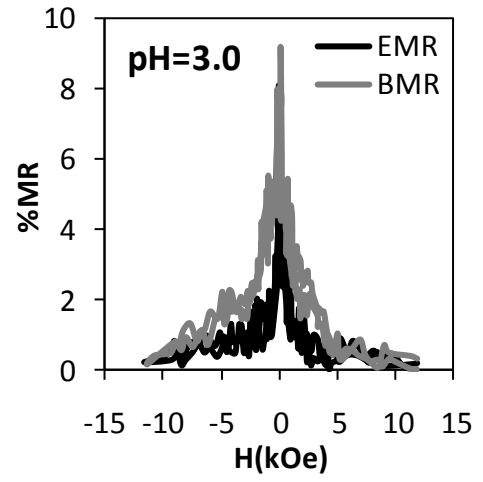
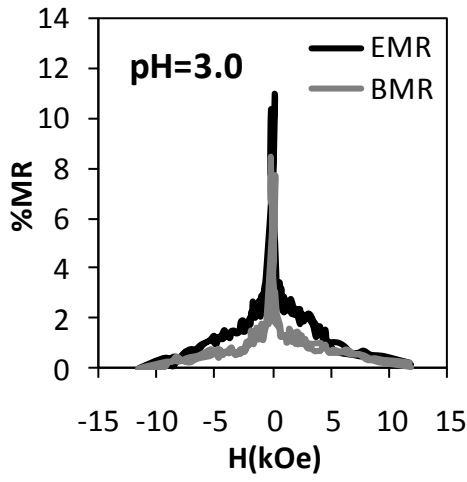
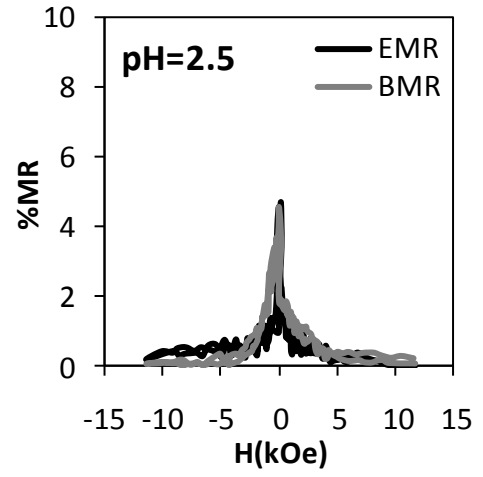
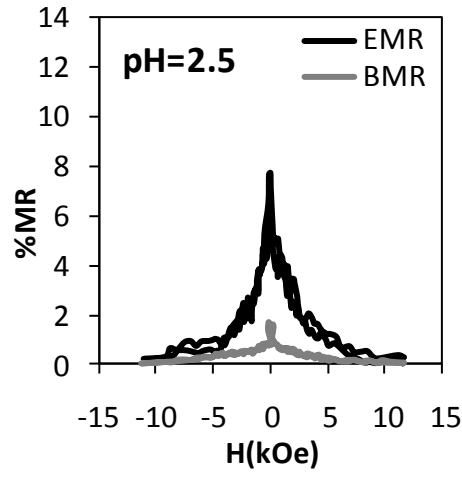
4.6. Manyetorezistans (MR)

Numunelerin manyetorezistans eğrileri Bölüm 3.5' te anlatılan Van der Pauw tekniği ile elde edildi. Bu bölümde elektrodepozit edilen süperörgülerin manyetorezistans özellikleri sırasıyla; çözelti pH değişimine, Ni konsantrasyonuna ve Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak incelendi.

4.6.1. Çözelti pH' ının manyetorezistansa etkisi

Çözelti pH' ının etkisini incelemek amacıyla; pH değeri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden üretilen 375 [CoNi(4 nm) /Cu(4 nm)] ve 429[CoNi(4 nm)/Cu(3 nm)] süperörgülerinin MR eğrileri Şekil 4.19' da verilmiştir. $t_{Cu}=4nm$ Cu kalınlığı için, Şekil 4.19.a' da MR eğrileri görülen numunelerin hepsinde, hem EMR hem de BMR değerlerinin manyetik alan arttırıldığı zaman azalması, numunelerin GMR özelliğine sahip olmasının göstergesidir. Şekil 4.19.b' de ise, $t_{Cu}=3nm$ Cu kalınlığı için, pH=2.5 ve pH=3.0 olan çözeltilerden büyütülen numunelerde GMR özelliği gözlenirken, pH=3.5 olan numunede AMR etki gözlenmiştir. Yani pH=3.5 olan numunede, EMR değeri uygulanan manyetik alanla birlikte azalırken, BMR değeri artar. Yüksek pH değerine sahip çözeltilerden depozit edilen numunelerde AMR etkinin gözlenmesi, Co' ın yüksek pH' da daha fazla geri çözünmesine atfedilir. Çünkü Co' ın geri çözünmesi arttıkça Co' ın yerine Cu depozit olur böylece ara yüzeylerin pürüzlülüğü artar ve ferromanyetik çiftlenim kuvvetlenir (Alper ve ark. 2004). Ferromanyetik çiftlenimin kuvvetlenmesi ise GMR' ı zayıflatır. Bu sonuç diğer çalışmalarla da uyumludur (Alper ve ark. 1997).

Ayrıca yüksek pH değerine sahip çözeltilerden depozit edilen numunelerdeki GMR hassasiyetinin düşük pH değerlerindeki çözeltilerden depozit edilenlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Şekil 4.19.a' da verilen numuneler karşılaştırıldığında, pH=2.5 ve pH=3.0 olan çözeltilerden üretilen süperörgüler daha yüksek manyetik alanlarda ($H>5kOe$) doyuma ulaşırken, pH=3.5 olan çözeltilerden üretilen süperörgünün $\sim 2 kOe$ değerinde doyuma ulaştığı görülür.

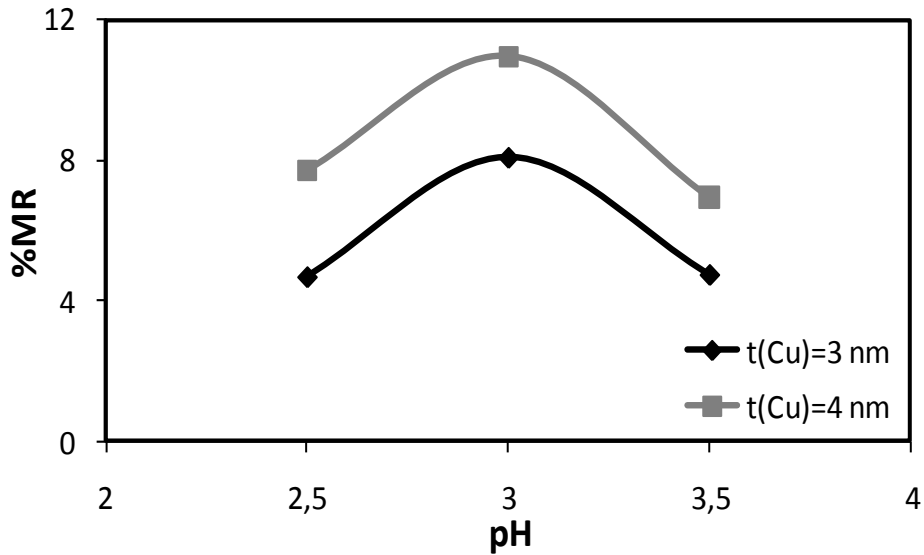


(a)

(b)

Şekil 4.19. Farklı pH değerlerindeki çözeltilerden üretilen (a) 375[CoNi(4nm)/Cu(4nm)] ve (b) 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgülerinin MR eğrileri

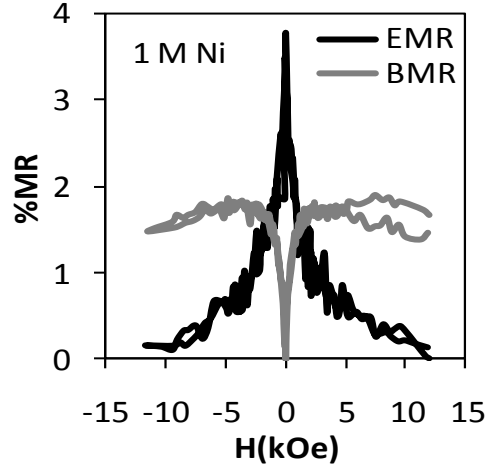
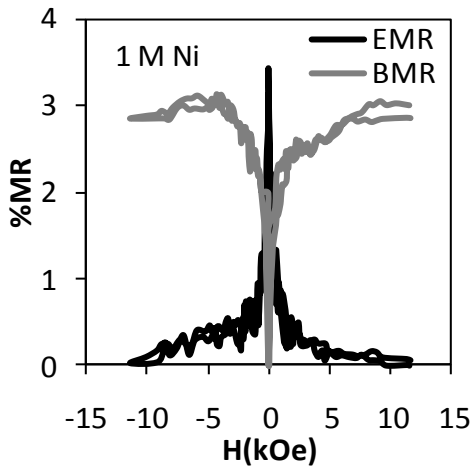
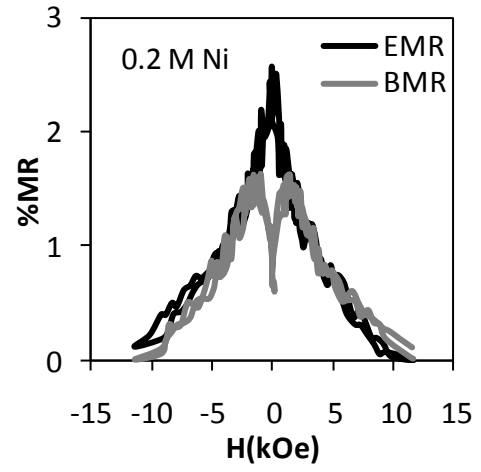
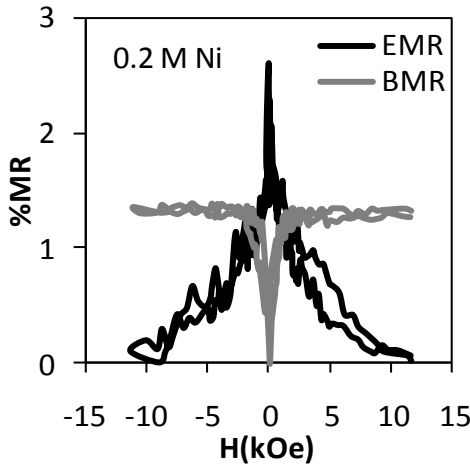
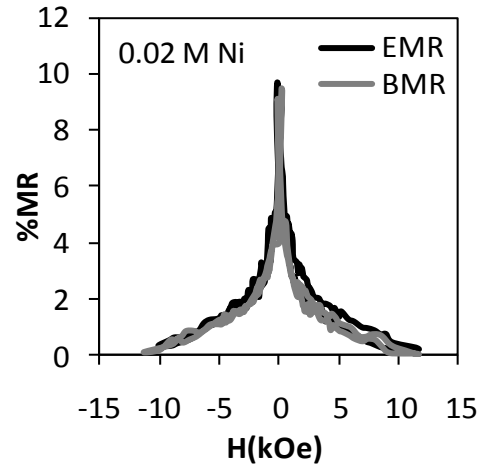
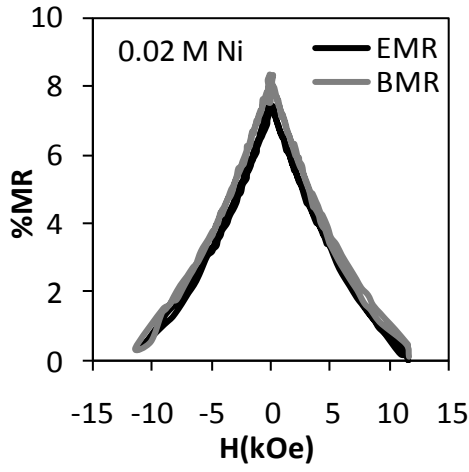
Şekil 4.20’ de, 429 [CoNi (4 nm) /Cu (3 nm)] ve 375 [CoNi (4 nm) /Cu (4 nm)] süperörgülerinin EMR değerlerinin pH’ a göre değişimi verilmiştir. Siyah çizgi 3 nm Cu tabaka kalınlığına sahip numuneyi, gri çizgi ise 4 nm Cu tabaka kalınlığına sahip numuneyi temsil etmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki numunede EMR değerleri, pH=3.0 olan çözeltilerden üretilen numunelerde maksimum değerine ulaştıktan sonra pH=3.5 olan çözeltilerden üretilen numunelerde ise tekrar azalmıştır. Farklı pH değerlerindeki çözeltilerden üretilen numunelerin MR değerlerinin değişmesi; farklı örgü oluşumu, ara yüzey kabalığı ve ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarının değişmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.20. 429 [CoNi (4 nm) /Cu (3 nm)] ve 375 [CoNi (4 nm) /Cu (4 nm)] süperörgülerinin EMR değerlerinin pH’ a göre değişimi

4.6.2. Ni konsantrasyonunun manyetorezistansa etkisi

Ni konsantrasyonunun manyetorezistansa etkisini incelemek amacıyla Ni molaritesi 0.02, 0.2 ve 1 M olan çözeltilerden numuneler üretildi. Şekil 4.21.a’ da pH=2.5 olan çözeltilerden üretilen 667 [CoNi (4nm)/ Cu (0.5nm)] süperörgülerinin ve Şekil 4.21.b’ de ise pH=3.0 olan çözeltilerden üretilen 600 [CoNi (4nm)/ Cu (1nm)] süperörgülerinin, çözeltideki Ni içeriğine bağlı olarak MR eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi



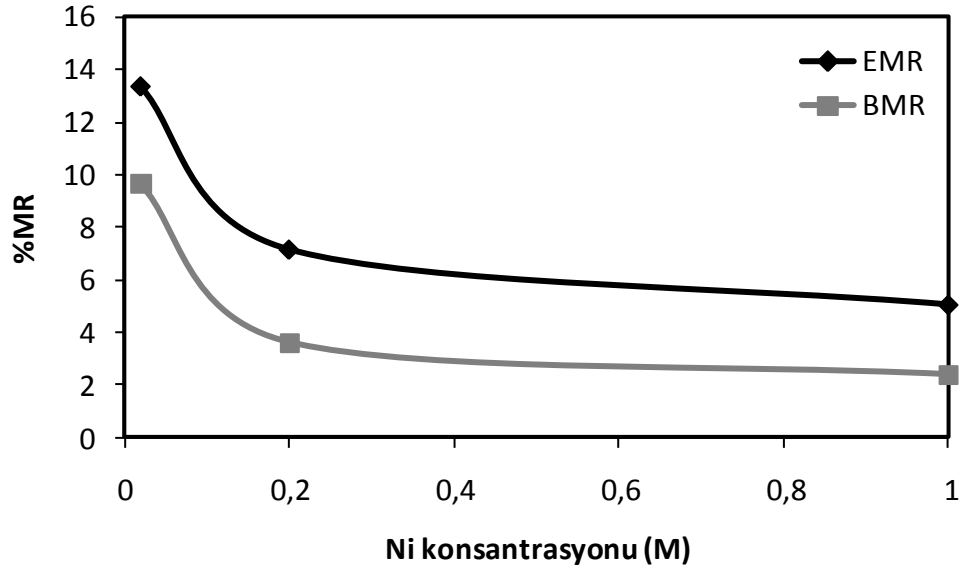
(a)

(b)

Şekil 4.21. (a) pH=2.5 değerinde olan 667 [CoNi (4nm)/ Cu (0.5nm)] süperörgülerinin ve (b) pH=3.0 değerinde olan 600 [CoNi (4nm)/ Cu (1nm)] süperörgülerinin, Ni konsantrasyonu değişimine bağlı olarak MR eğrileri

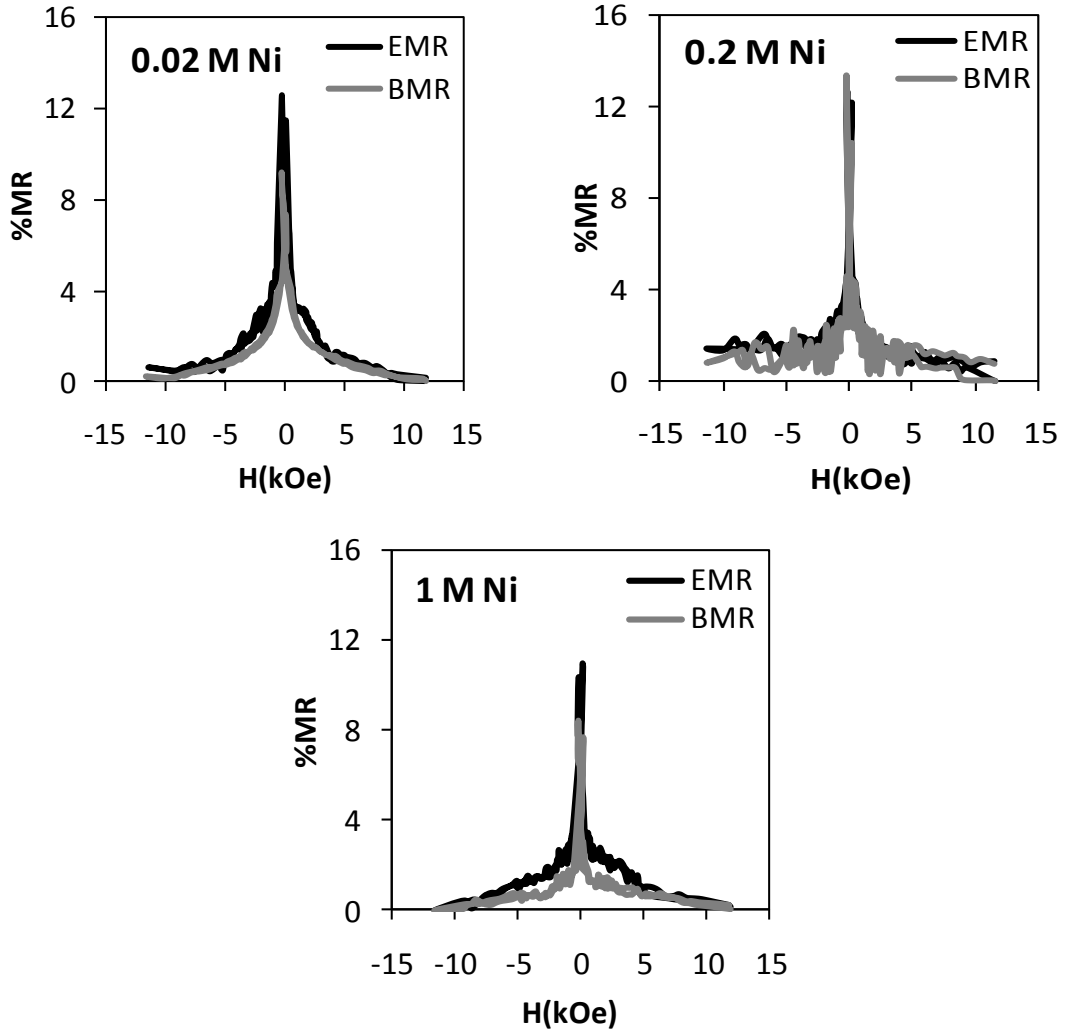
0.02 M Ni içeren çözeltilerden büyütülen numunelerde her iki durumda da GMR davranışı tespit edilmiştir. Ancak Ni konsantrasyonu artırıldıkça, Şekil 4.21.a' da gösterilen 0.2 M Ni içeren numunede AMR etki gözlenirken, Şekil 4.21.b' de gösterilen 0.2 M Ni içeren numunede kısmi AMR etki gözlenmiştir. Ni konsantrasyonu 1 M olan numunelerde ise AMR etki tamamen baskın duruma gelmiştir. Bunun sonucunda artan Ni oranının –küçük Cu tabaka kalınlıklarında (0.5 nm, 1 nm)- AMR etki gözlenmesine neden olduğu söylenebilir. Nedeni ise, Ni tabakaları arasındaki ferromanyetik çiftlenimin, Co tabakaları arasındaki ferromanyetik çiftlenime göre daha kuvvetli olmasıdır (Hacıismailoğlu ve ark. 2010).

Şekil 4.22, pH=3.0 olan çözeltilerden üretilen 667 [CoNi (4 nm)/ Cu (0.5 nm)] süperörgülerinin, EMR ve BMR değerlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini temsil etmektedir. Ni konsantrasyonu arttıkça hem EMR hem de BMR değeri azalmıştır.



Şekil 4.22. 667 [CoNi (4 nm)/ Cu (0.5 nm)] süperörgülerinin EMR ve BMR değerlerinin Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi

Şekil 4.23' te pH= 3.0 olan çözeltilerden üretilen 375 [CoNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin Ni konsantrasyonu değişimine bağlı MR eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bu numunelerin hepsinde GMR davranışı gözlenmektedir. Ni konsantrasyonu 0.02 M' dan 0.2 M' a çıkarıldığı zaman süperörgülerin hem %MR değerleri hem de GMR hassasiyeti artmaktadır. Yani 0.2 M Ni konsantrasyonuna sahip numune daha küçük manyetik alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Bunun nedeni; Ni' in, depozit olmuş Co' ın geri çözünmesini engellemesidir (Oriňáková ve ark. 2006). Ni depozit olmuş Co' ı tutarak, geri çözünmesini engeller. Co' ın geri çözünmesi azaldıkça ferromanyetik tabakanın kalınlığı nominal kalınlık değerine yaklaşır ve geri çözünmeden dolayı oluşan dalgalı ferromanyetik tabakalar düzgünleşir. Bunun



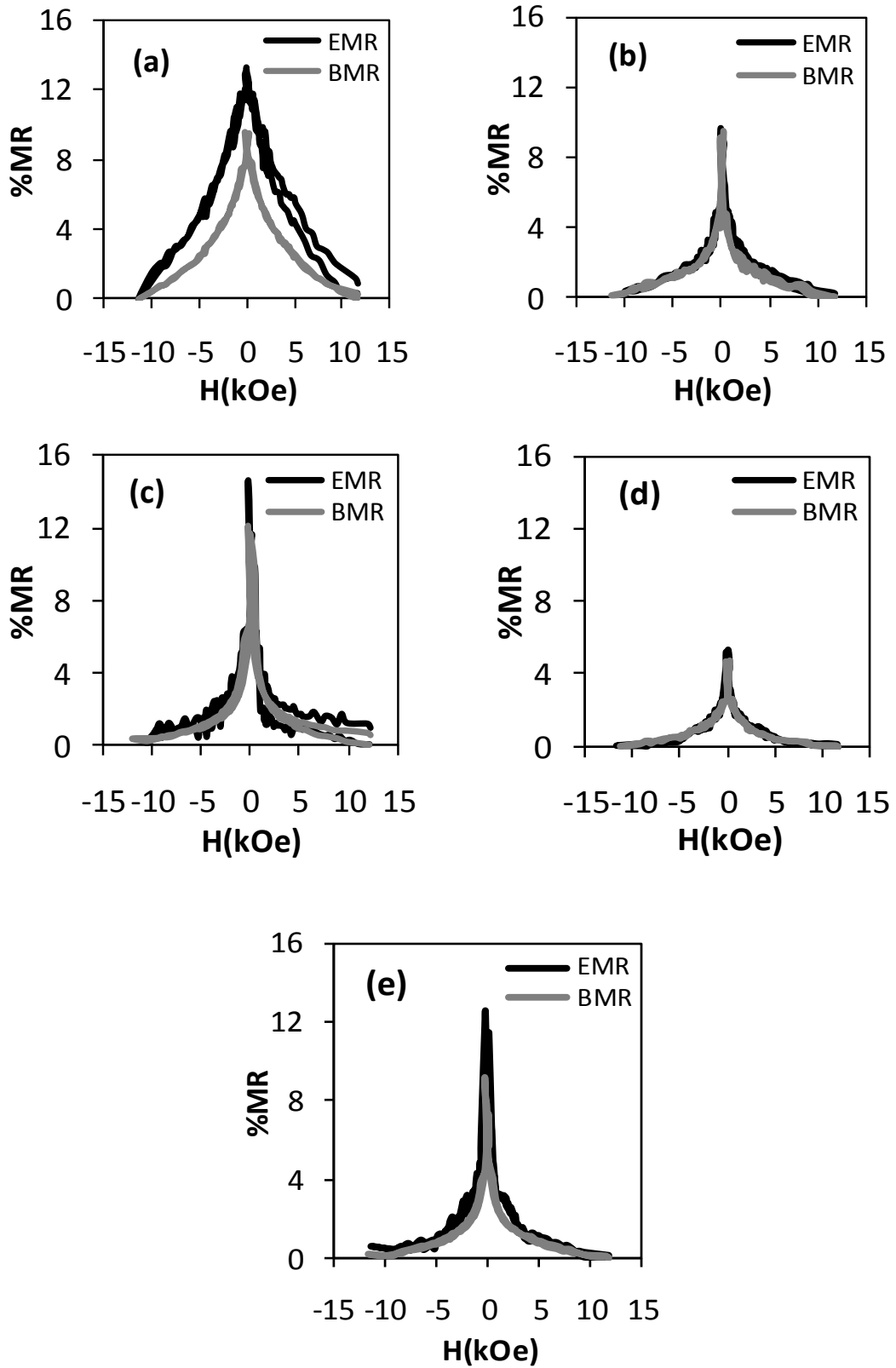
Şekil 4.23. pH= 3.0 olan çözeltilerden üretilen 375 [CoNi (4 nm)/ Cu (4 nm)] süperörgülerinin Ni konsantrasyonu değişimine bağlı MR eğrileri

sonucunda da, Ni konsantrasyonu arttıkça GMR değeri ile hassasiyet artar ve numune daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşır (Zhang ve ark. 2005, Davis 2005).

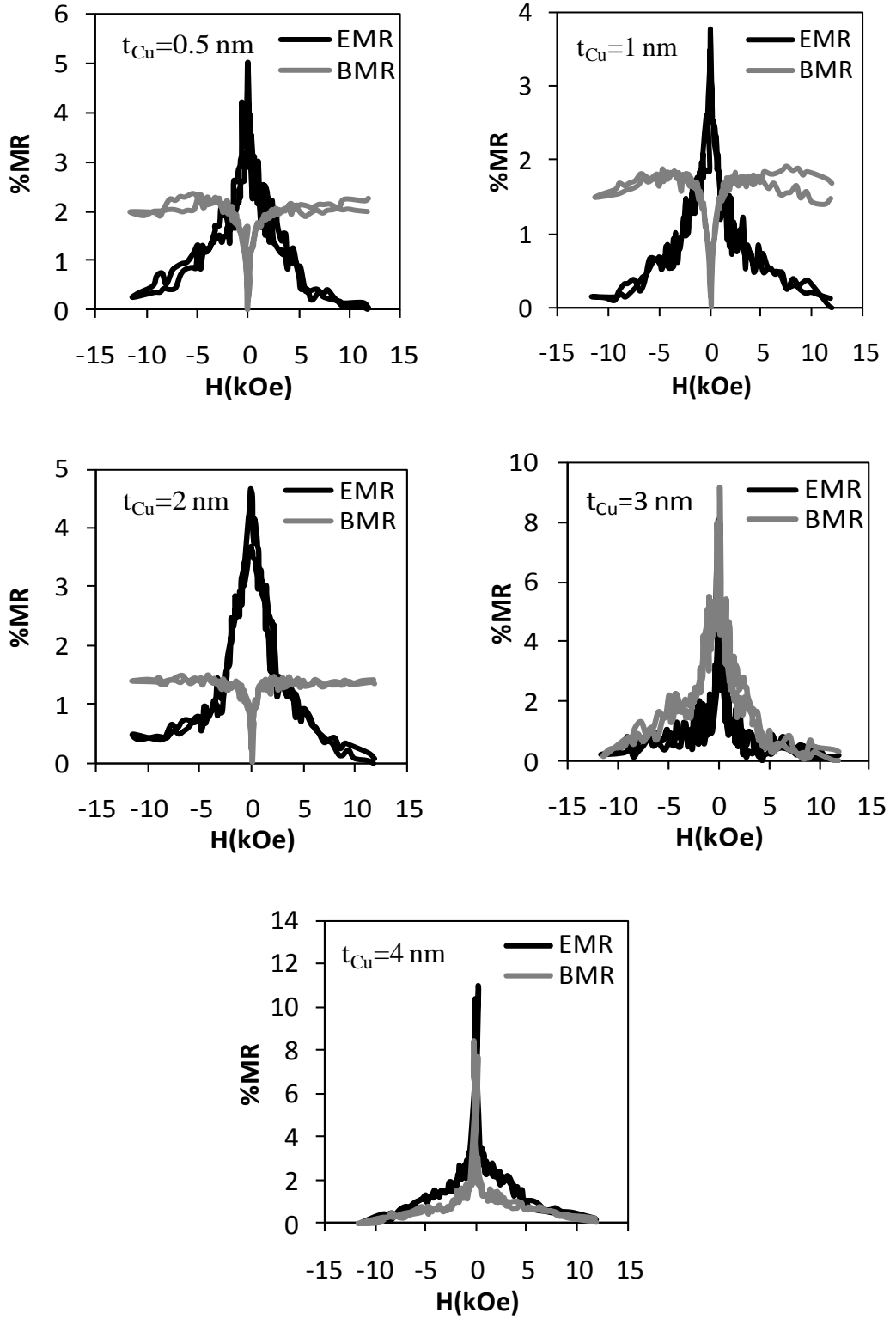
4.6.3. Manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığının manyetorezistansa etkisi

Manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığının manyetorezistansa etkisini incelemek amacıyla, pH=3.0 ve 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden üretilen N[CoNi(4nm)/Cu(t_{Cu} nm)] süperörgülerinin MR eğrileri Şekil 4.24' te verilmiştir. CoNi tabakalarının kalınlığı sabit tutularak, Cu tabakalarının kalınlığı 0.5, 1, 2, 3 ve 4 nm olmak üzere değiştirilmiştir. Bu serideki bütün numunelerde, manyetik alan arttırıldıkça EMR ve BMR değerlerinin azalması bu süperörgülerin GMR özelliği gösterdiğini kanıtlamaktadır. Şekil 4.24 dikkate alındığında Cu tabakasının artmasıyla –genel olarak numunelerin hassasiyetinde de bir artış olduğu gözlenmektedir. Yani Cu tabaka kalınlığı arttırıldıkça süperörgülerde GMR daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşmaktadır. Bunun nedeni; Cu tabaka kalınlığı arttıkça ferromanyetik tabakaların birbirinden ayrılmasıyla, ferromanyetik etkileşmenin zayıflamasıdır (Hua ve ark. 1994).

Cu tabaka kalınlığı değişiminin manyetorezistans üzerindeki etkisini farklı bir seride incelemek amacıyla 1 M Ni konsantrasyonu ve pH=3.0 olan çözeltiden üretilen N[CoNi(4 nm)/Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin MR eğrileri Şekil 4.25' te verilmiştir. Bu seride Cu tabaka kalınlığı 0.5, 1 ve 2 nm olan numunelerin AMR etki gösterdiği gözlenmiştir. İnce Cu tabaka kalınlığına sahip numunelerde AMR etkinin gözlenmesi beklenen bir sonuçtur ve diğer çalışmalarla uyumludur (Alper ve ark. 1997, Tô th ve ark. 1999, Kazeminezhad ve Schwarzacher 2004). İnce Cu tabaka kalınlıklarına sahip numunelerin tek katmanlı ferromanyetik yapılar gibi AMR etki göstermesinin sebebi; Cu tabaka kalınlıklarının ferromanyetik tabakaları birbirinden ayırmak için yetersiz kalmasıdır. Bu numunelerde, tabakalar birbirinden keskin olarak ayrılamadığı ve tabakalar arası karışım fazla olduğu için külçe (bulk) bağımlı saçılmalar gözlenenebilir (Brenner, 1963). Cu tabaka kalınlığı 3 ve 4 nm olan numunelerin ise GMR davranışına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.25). $t_{Cu}=4$ nm olan numunenin $t_{Cu}=3$ nm olan numuneye kıyasla daha yüksek GMR değerine sahip olduğu bulunmuştur.

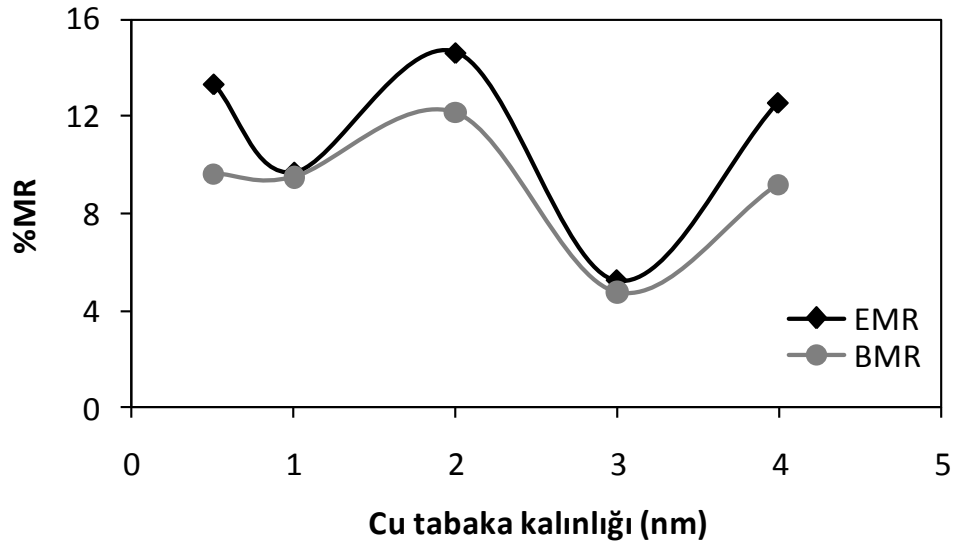


Şekil 4.24. 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltilerden büyütülen (a) 0.5 nm, (b) 1 nm, (c) 2 nm, (d) 3 nm ve (e) 4 nm kalınlığında Cu tabakalarına sahip N[CoNi(4nm)/Cu(t_{Cu} nm)] süperörgülerinin MR eğrileri



Şekil 4.25. 1 M Ni konsantrasyonuna sahip çözültiden büyütülen N[CoNi(4nm)/Cu(t_{Cu} nm)] süperörgülerin MR eğrilerinin, Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak değişimleri

Şekil 4.26, N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin EMR ve BMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı değişimlerini temsil etmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, EMR ve BMR değerleri Cu tabaka kalınlığı artışı ile birlikte osilasyon yapmaktadır. En yüksek MR değeri, Cu tabaka kalınlığı 2 nm olan süperörgüde elde edilmiştir. Cu tabaka kalınlığı arttıkça GMR değerinin azalması, elektronların spine bağlı saçılma yapacakları ara yüzey yoğunluğunun azalmasından kaynaklanır (Liu ve ark. 2005).



Şekil 4.26. N [CoNi (4 nm) /Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin EMR ve BMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı değişimi

5. SONUÇ

Bu çalışmada, CoNi/Cu süperörgüleri kendi iyonlarını içeren çözeltilerden elektrodepozisyon tekniği ile Ti alttabaka üzerine büyütüldüler. Üretilen süperörgülerin özellikleri; çözelti pH' ı (2.5, 3.0 ve 3.5), Ni konsantrasyonu (0.02 M, 0.2 M ve 1 M) ve manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığı (0.5, 1, 2, 3 ve 4 nm) parametrelerine bağlı olarak incelendi.

Çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği kullanılarak yapıldı. Bu teknikle elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak, ferromanyetik (CoNi) ve manyetik olmayan (Cu) tabakaların depozisyon potansiyelleri sırasıyla, -1.5 V ve -0.4 V olarak belirlendi. Süperörgülerin büyüme mekanizmaları, depozisyon sırasında kaydedilen akım zaman geçişleri ile incelendi. Tabaka sayısı arttıkça Cu tabakalarının depozisyon süresinin uzadığı görüldü. Bunun nedeni; zamanla katota yakın Cu iyonlarının azalmasıdır. Ayrıca çözelti pH değişiminin, Cu tabakalarının depozisyon sürecini etkilemezken CoNi tabakalarının depozisyon sürecini etkilediği gözlenmiştir. pH=3.5 olan çözeltiden üretilen numunede, CoNi tabakalarının akım değeri başlangıçta yüksek bir pik değerine ulaşır ve daha sonra ise tekrar artmıştır. Ancak pH değeri 2.5 ve 3.0 olan çözeltilerden üretilen numunelerde, akım değeri başlangıçta görülen pikin ardından azalır ve daha sonra sabit kalmıştır.

Filmlerin yapısal karakterizasyonları X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapıldı. Ölçümler, $2\theta = 40^\circ - 100^\circ$ arasındaki açılarda ve $0,02^\circ$ lik adımlar halinde Cu K_α ($\lambda=0,15406$ nm) ışınları kullanılarak gerçekleştirildi. Bu açıların seçilmesinin sebebi; Co, Ni ve Cu' ın beklenen yansımalarının bu bölgede olmasıdır. Bütün numunelerin XRD spektrumlarında, fcc yapının karakteristik yansıma pikleri olan (111), (200), (220) ve (311) yansımaları sırasıyla 44° , 51° , 75° ve 91° civarında gözlemlendi. Buradan yola çıkarak numunelerin, örgü sabitleri, kristal yönelimleri, düzlemler arası mesafeleri ve tane boyutları hesaplandı. Tüm numunelerin (111) yönelimine sahip olduğu bulundu. Bunun nedeni, külçe (bulk) Cu ve Ni' in tercihli yönelimlerinin (111) olmasıdır. Cu tabaka kalınlığı değişen numunelerin örgü sabitlerinin 0,356-0,358 nm arasında

değiştigi ve artan Cu tabaka kalınlığı ile birlikte örgü sabitlerinin de arttığı saptandı. Bu sonuç süperörgü büyümesinin eş uyumunu gösterir.

Numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilen topografik görüntülerle incelendi. İlk olarak farklı pH (2.5, 3.0, 3.5) değerlerine sahip çözeltilerden üretilen numunelerin görüntüleri değerlendirildi ve pH değeri daha yüksek olan çözeltilerden üretilen numunelerin düşük pH' dakilere kıyasla, daha küçük taneli yapıya sahip oldukları gözlemlendi. Ayrıca pH artışı daha homojen ve pürüzsüz yüzeylerin oluşmasına neden olmuştur. Ni konsantrasyonu değişiminin numune yüzeyi üzerine etkisi incelendiğinde; artan Ni oranının daha taneli halde bir büyümeye neden olduğu gözlemlendi. Son olarak manyetik olmayan tabaka (Cu) kalınlığının yüzey morfolojisine etkisi araştırıldı ve Cu tabaka kalınlığı arttıkça tanecikli yapıdan ziyade tanelerin bir araya gelerek kümeler halinde büyüdüğü tespit edildi.

Üretilen süperörgülerin kimyasal bileşimi enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi (EDX) ile tayin edildi. EDX ile yapılan analizlerde, Cu tabaka kalınlığı artışı ile filmdeki Cu (%) miktarının da arttığı doğrulandı. Bunun yanında Cu tabaka kalınlığının artmasıyla filmdeki Ni oranının arttığı, Co oranının ise azaldığı gözlemlendi. Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilen numunelerin % film bileşiminin değişimi incelendiğinde; pH arttıkça filmdeki Cu miktarının azaldığı, Ni ve Co miktarlarının ise arttığı saptandı. pH değeri arttıkça Cu miktarının azalması, ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Filmlerin manyetik ölçümleri, titreşken numune manyetometresi (VSM) ile yapıldı. Elde edilen histerisis eğrilerinden, tüm numuneler için, kolay eksenin numune düzlemine paralel olduğu bulundu. Yani manyetik alan, numune düzlemine paralel olduğu durumda dik olduğu duruma kıyasla çok daha küçük manyetik alanlarda doyuma ulaşır. Çözelti pH değişimi dışında bütün depozisyon parametreleri aynı olan süperörgülerin histerisis eğrileri karşılaştırıldığında; pH değeri arttıkça üretilen numunelerin manyetizasyon değerlerinin de arttığı tespit edildi. Yüksek pH değerindeki çözeltilerden depozit edilen numunelerin düşük pH' dakilere kıyasla, doyum manyetizasyon değerlerinin (M_s) de yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni; pH arttıkça

film bileşimindeki Co oranı artışının Ni artışına nispeten daha fazla olmasıdır. Çünkü; Co' in doyum manyetizasyonu ($M_s=1420 \text{ emu/cm}^3$) Ni' in doyum manyetizasyonundan ($M_s=480 \text{ emu/cm}^3$) büyüktür. Farklı pH' daki çözeltilerden üretilen numunelerin koersivite (H_c) değerlerine bakıldığında, pH arttıkça koersivite alanlarının azaldığı görüldü. pH arttıkça film bileşimindeki Co oranı artışı, numunelerin koersivite alanlarının Co' in koersivite değerine (20 Oe) yaklaşmasına neden olmuştur. Ayrıca üretilen süperörgülerin manyetik özellikleri Cu tabaka kalınlığı değişimine göre incelendi ve Cu tabaka kalınlığı (t_{Cu}) arttıkça manyetizasyon değerinde genel olarak bir artış görüldü. Bu artışın sebebi; ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarının azalmasından kaynaklanabilir. Ferromanyetik tabaka içindeki Cu miktarı azaldığı zaman ferromanyetik çiftlenim zayıflar ve ferromanyetik çiftlenimin zayıflaması da manyetizasyon değerinin artmasına neden olur. Cu tabaka kalınlığı değişiminde, $t_{Cu}=0.5 \text{ nm}$ kalınlık için doyum manyetizasyonu $\sim 223 \text{ emu/cm}^3$ iken, $t_{Cu}=2 \text{ nm}$ için $\sim 332 \text{ emu/cm}^3$ değerine ulaşmış ve bu değerden sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Koersivite değerlerinde ise Cu tabaka kalınlığı değişimi ile birlikte çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Deneysel hatalardan kaynaklanabilen kısmi dalgalanmalar göz ardı edilirse artan Cu tabaka kalınlığı ile birlikte koersivite alanının genel olarak sabit kaldığı söylenebilir.

Manyetorezistan ölçümler, Van der Pauw tekniği kullanılarak $\pm 12 \text{ kOe}$ arasında taranan manyetik alanlarda yapıldı. Manyetik alan akıma dik uygulandığı zaman enine manyetorezistans (EMR) ölçümler, paralel uygulandığında ise boyuna manyetorezistans ölçümler (BMR) alındı. Elektrodepozit edilen süperörgülerin manyetorezistans özellikleri, çözelti pH değişimine, Ni konsantrasyonuna ve Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak incelendi. Çözelti pH değişiminin etkisini araştırmak için pH değerleri 2.5, 3.0 ve 3.5 olan çözeltilerden numuneler üretildi. pH değerleri farklı olan çözeltilerden üretilen 375 [CoNi(4 nm) /Cu(4 nm)] süperörgülerinin MR eğrilerine bakıldığında, tüm numunelerin GMR davranışı gösterdiği bulundu. Maksimum EMR ve BMR değerleri, pH=3.0 olan çözeltiden üretilen numunede gözlemlendi. Ayrıca yüksek pH değerine sahip çözeltilerden depozit edilen numunelerdeki GMR hassasiyeti, düşük pH' dakilere göre daha büyüktür. Çözelti pH değişiminin etkisini başka bir seride incelemek amacıyla üç farklı pH değerinde (2.5, 3.0 ve 3.5), 429[CoNi(4nm)/Cu(3nm)] süperörgüleri üretildi.

Bu süperörgülerin MR eğrilerinden; pH=2.5 ve pH=3.0 olan çözeltilerden büyütülen numunelerin GMR etki, pH=3.5 olan numunenin ise AMR etki gösterdiği görüldü. Yüksek pH değerine sahip çözeltilerden depozit edilen numunelerde AMR etkinin gözlenmesi, Co' ın yüksek pH' da daha fazla geri çözünmesine atfedilir. Çünkü Co' ın geri çözünmesi arttıkça Co' ın yerine Cu depozit olur, böylece ara yüzeylerin pürüzlülüğü artar ve ferromanyetik çiftlenim kuvvetlenir. Ferromanyetik çiftlenimin kuvvetlenmesi ise GMR' ı zayıflatır.

Ni konsantrasyonunun manyetorezistans özellikler üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla; 0.02 M, 0.2 M ve 1 M Ni içeren çözeltilerden numuneler üretildi. Cu tabaka kalınlığı küçük olan ($t_{Cu}=0.5$ nm, $t_{Cu}=1$ nm) numunelerin MR eğrilerine bakıldığında, 0.02 M Ni içeren numunelerde GMR davranışı gözlenirken, 0.2 M ve 1 M Ni içeren numunelerde AMR etki gözlendi (Şekil 4.21). Yani artan Ni oranı –küçük Cu tabaka kalınlıklarında (0.5 nm, 1 nm)- AMR etkinin oluşmasına neden olmuştur. Bunun sebebi; Ni tabakaları arasındaki ferromanyetik çiftlenimin, Co tabakaları arasındaki ferromanyetik çiftlenime göre daha kuvvetli olmasıdır. Kalın Cu tabaka kalınlığına ($t_{Cu}=4$ nm) sahip numunelerin manyetorezistans özellikleri Ni konsantrasyonu değişimine göre irdelendiğinde ise; bu numunelerin tümünün GMR davranışı gösterdiği tespit edildi (Şekil 4.23).

Son olarak manyetik olmayan tabaka kalınlığının (t_{Cu}) manyetorezistans üzerindeki etkisi araştırıldı. Bunun için CoNi tabakalarının kalınlığı sabit tutularak, Cu tabakalarının kalınlığı 0.5, 1, 2, 3 ve 4 nm olmak üzere değiştirildi. pH=3.0 ve 0.02 M Ni konsantrasyonuna sahip çözeltiden üretilen süperörgülerin hepsinin GMR davranışına sahip olduğu saptandı (Şekil 4.24). Cu tabaka kalınlığı arttırıldıkça GMR daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşmıştır. GMR hassasiyetindeki bu artış; Cu tabaka kalınlığı arttıkça ferromanyetik tabakaların birbirinden ayrılmasıyla, ferromanyetik çiftlenimin zayıflamasından kaynaklanır. Cu tabaka kalınlığı değişiminin manyetorezistans üzerindeki etkisini farklı bir seride incelemek amacıyla 1 M Ni konsantrasyonu ve pH=3.0 olan çözeltiden numuneler üretildi. Bu seride, $t_{Cu}=0.5$, 1 ve 2 nm olan numunelerin AMR etki gösterdiği gözlendi (Şekil 4.25). İnce Cu tabaka kalınlıklarına sahip numunelerin tek katmanlı ferromanyetik yapılar gibi AMR etki

göstermesinin sebebi; manyetik olmayan tabaka kalınlıklarının (t_{Cu}) ferromanyetik tabakaları birbirinden ayırmak için yetersiz kalmasıdır. Cu tabaka kalınlığı 3 ve 4 nm olan numunelerin ise GMR davranışına sahip olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Adb El-Rehim, S.S., Abd El-Wahab, S.M., Rashwan, S.M., Anwar, Z.M. 2000.** Electroplating of a Co-Cu alloy from a citrate bath containing boric acid. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* 75:237-244.
- Alper, M., Attenborough, K.R. Hart, R., Lane, S.J., Lashmore, D.S., Younes, C., Schwarzacher, W. 1993.** *Appl. Phys.Lett.* 63, 2144.
- Alper, M., Aplin, P.S., Attenborough, K., Dingley, D.J., Hart, R., Lane, S.J., Schwarzacher, W. 1993.** *J. Magn. Magn. Mater.* 126, 8.
- Alper, M., Schwarzacher, W., Lane. S.J. 1997.** The effect of pH changes on the giant magnetoresistance of electrodeposited superlattices, *J Electrochem Soc*, 144:2346–2352.
- Alper, M. 2002.** Electrodeposition of Multilayered Nanostructures. In: D. Shi, B. Aktaş, L. Pust, F. Mikailov (Editors), *Nanostructured Magnetic Materials and their Applications*, Lecture notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p.111-128.
- Alper, M. 2003.** Manyetik Süperörgülerin Elektrokimyasal Olarak Sentezlenmesi. TÜBİTAK Raporu, No:TBAG-1771 (yayınlanmamış), Bursa. s. 10-53.
- Alper, M., BAYKUL, M.C, Peter, L., Toth, J., Bakonyi, I. 2004.** Preparation and characterisation of electrodeposited Ni–Cu/Cu multilayers. *J Appl Electrochem* 34:841–848.
- Alper, M., Kockar, H., Kuru, H., Meydan, T. 2006.** Influence of deposition potentials applied in continuous and pulse waveforms on magnetic properties of electrodeposited nickel–iron films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304 : e736–e738.
- Alper, M., Kockar, H., Safak, M., Baykul, MC. 2008.** Comparison of Ni–Cu alloy films electrodeposited at low and high pH levels, *Journal of Alloys and Compounds*, 453 (2008) 15–19.
- Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P. Creuzet, G., Friederich A., Chazelas J., 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.
- Bird, K.D., Schlesinger, M. 1995.** Giant magnetoresistance in electrodeposited Ni/Cu and Co/Cu multilayers, *J Electrochem Soc*, 142 (4): L65-l66.

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

Cao, G. 2005. Nanostructures & Nanomaterials, Imperial College Press, London, 433p.

Csik, A., Vad, K., Langer, G.A., Katona, G.L., Tóth-Kádár, E., Péter, L. 2010. Analysis of Co/Cu multilayers by SNMS reverse depth profiling. *Elsevier Vacuum.*, 84: 141-143.

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

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

David, J. 1996. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman&Hall, London.

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

Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun, 276 s.

Dini, J.W. 1993. Electrodeposition, Noyes, Park Ridge, NJ, p. 156.

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

Ebrahimi, F., Ahmed, Z. 2003. *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 733.

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.

Golodnitsky, D., Rosenberg, YU., Ulus, A. 2002. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochim. Acta*, 47:2707-2714.

Hacısmailoğlu, M., Alper M., Köçkar H. 2010. Dependence of Magnetoresistance in Electrodeposited CoNi/Cu Multilayers on Ni Composition, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 _10_ D538-D545.

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

Hua, S.Z., Lashmore, D.S., Salamanca-Riba, L., Schwarzacher, W., Swartzenruber, L.J., McMichael, R.D., Bennett, L.H., Hart, R. 1994. Giant magnetoresistance peaks in CoNi/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., Ketterson, J.B. 1989. Adv. in Phys., 38: 189.

Jyoko, Y., Kashiwabara, S., Hayashi, Y. 1997. *J. Electrochem. Soc.*, 144 L5.

Kazeminezhad, I., Schwarzacher, W. 2004. Giant magnetoresistance in electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers and anisotropic magnetoresistance in pulse-plated Ni_xCu_{1-x} alloy films, *J Solid State Electrochem*, 8: 187–189.

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

Köçkar, H., Alper, M., Şahin, T., Karaağaç, Ö. 2010. Role of electrolyte pH on structural and magnetic properties of Co–Fe films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:1095–1097.

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

Liu, Q.X., Peter, L., Padar, J., Bakonyi, I. 2005. Ferromagnetic and superparamagnetic contributions in the magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *J Electrochem Soc*, 152: C316–C323.

Mathon, J. 1991. Contemporary Physics, 32, 143p.

Mott, N.F. 1936. *Proc. Royal Soc.* 156: 368

Mott, N.F. 1964. *Adv. Phys.* 13: 325

Myung, N.V., Park, D.Y., Yoo, B.Y., Sumodjo, P.T.A. 2003. *J. Magn. Magn. Mater.* 265 (2003) 189.

Nakahara, S., Mahajan, S. 1980. *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 283.

O’handley, R.C. 2000. Modern Magnetic Materials Principles and Applications, JohnWiley&Sons, Inc. New York, 740 p.

Oriňáková, R., Turoňová, A., Kladeková, D., Gálová, M., Smith, R.G. 2006. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36:957–972.

- 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., Bhadra, R., Roche, K.P. 1991.** Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2152-2155.
- Paul, A., Damm, T., Brüglér, D.E., Stein, S., Kohlstedt, H., Grünberg, P. 2003.** Correlation of magnetotransport and structure in sputtered Co/Cu multilayers, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15: 2471-2491.
- Paunovic, M., Schlesinger, M. 2006.** *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons Inc. New York, 373 p.
- Peter, L., Cziraki, A., Pogány, L., Kupay, Z., Bakonyi, I., Uhlemann, M., Herrich, M., Arnold, B., Bauer, T., Wetzig, K. 2001.** Microstructure and giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *J Electrochem Soc*, 148:C168-76.
- Ross, C.A. 1994.** Electrodeposited multilayered thin films. *Ann Rev Mater Sci*. 24: 159-88.
- Sato M., Ishio S., Miyazaki T. 1993.** *J. Mag. Mag. Mat.*, 126, 460.
- Schlesinger, M., Paunovic, M. 2000.** *Modern Electroplating* (4. Edition), John Wiley & Sons, New York.
- Schwarzacher, W., Lashmore, D.S. 1996.** Giant magnetoresistance in electrodeposited films. *IEEE Trans. Magn.*, 32:3133-3153.
- Smit, J. 1951.** *Physica* XVII no:6, p.612.
- Takata, F.M., Sumodjo, P.T.A. 2007.** Electrodeposition of magnetic CoPd thin films: Influence of plating condition. *Electrochimica Acta*. 52: 6089-6096.
- Tepe, M. 2008.** *Yoğun Madde Fiziği* (Ders notları), Bornova, 86 s.
- Tóth, J., Kiss, L.F., Tóth-Kádár, E., Dinya, A., Pierron-Bohnes, V., Bakonyi, I. 1999.** Giant magnetoresistance and magnetic properties of electrodeposited Ni₈₁Cu₁₉/Cu multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 198}199: 243}245.
- Tsymbal, E.Y., Pettifor, D.G. 2001.** Perspectives of Giant Magnetoresistance. In: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Editors), *Solid State Physics*, Academic Press, p. 113-237.
- Wright, J.G. 1975.** Electrodeposition In: J.W. Mattheews, *Epitaxial Growth Part A*, Material Science Series, Academic Press, New York, p.73.
- Yalçın, H., Koç, T. 1991.** *Elektrokimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 223 s.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. 1997. Enstrümental Analiz. Hacettepe Yayınları A-64, s.96-247.

ZEREN, A. 1997. Elektrokimya, Birsen Yayınevi, İstanbul, 331 s.

Zhang, J., Moldovan, M., Young, D.P., Podlaha E.J. 2005. Electrochemical Inspection of Electrodeposited Giant Magnetoresistance CoNi/Cu Multilayer Films. *J. Electrochem. Soc.* 152 (9): C626-C630 p.

<http://www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/486-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir-.html>, Erişim tarihi: 03.02.2011, Konu: Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

<http://uweb.txstate.edu/~ab35/manuals/VSM/vsm.pdf>, Erişim tarihi:11.02.2011, Konu:VSM.

http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php, Erişim tarihi:11.02.2011, Konu:VSM.

Konu:VSM. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/421892/nucleation>, Erişim tarihi: 12.02.2011, Konu: Film Büyümesinde çekirdeklenme aşaması.

<http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch37.pdf>, Erişim tarihi: 15.03.2011, Konu: Dönüşümlü voltammetri tekniği.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif ŞENTÜRK
Doğum Tarihi : 13/03/1986
Doğum Yeri : Bursa
Yabancı Dili : İngilizce
e-posta : el_if_senturk@hotmail.com

Eğitim Bilgileri

Lise : Nilüfer Milli Piyango Anadolu Lisesi- Bursa
Fen Bilimleri / (2000-2004)
Üniversite : Ege Üniversitesi – İzmir
Fizik / (2004-2009)
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi – Bursa
Kathal Fiziği / (2009-2011)

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Elif ŞENTÜRK
Tez Adı	CoNi/Cu Süperörgülerinin Elektrodpozisyonu ve Magnetorezistans Özellikleri
Enstitü	FEN BİLİMLERİ
Anabilim Dalı	FİZİK
Tez Türü	Y.Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Mürsel ALPER
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasının ertelenmesini istiyorum 1 yıl <input type="checkbox"/> 2 yıl <input type="checkbox"/> 3 yıl <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin vermiyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih :05.07.11

İmza : 