



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co/Cu SÜPERÖRGÜLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ÜRETİLMESİ ve
YAPISAL ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mürşide ŞAFAK HACIİSMAİLOĞLU

Prof.Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2010

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co/Cu SÜPERÖRGÜLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ÜRETİLMESİ ve
YAPISAL ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mürşide ŞAFAK HACIİSMAİLOĞLU

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 04/06/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Mürsel ALPER Prof. Dr. Cevdet DEMİR Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR
(Danışman)

Doç Dr. Muhitdin AHMETOĞLU

Doç. Dr. İlker KÜÇÜK

ÖZET:

Co/Cu süperörgüler, polikristal Ti ve Cu alttabakalar üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle potansiyel kontrollü büyütüldü. Ti üzerine üretilen süperörgülerin özellikleri çözelti pH' ı ve Cu tabaka kalınlığına göre incelenirken, Cu alttabaka üzerine depozit edilen numunelerin özellikleri toplam kalınlık, Co ve Cu tabaka kalınlıkları değiştirilerek araştırıldı. Süperörgüleri büyütmek için kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltammetri (CV) tekniği ile yapıldı. CV eğrilerinden Co ve Cu tabakalarının depozisyonu için uygun depozisyon potansiyel aralıkları tahmin edildi. Süperörgülerin elektrodepozisyonu sırasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden büyüme süreçleri incelendi. Çözelti pH değerinin süperörgülerin büyümesini etkilediği bulundu. Süperörgülerin yapısal analizleri X ışını difraksiyon (XRD) tekniği ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yapıldı. Kimyasal analizleri SEM' e monte edilmiş enerji ayırmalı x ışını dedektörü (EDX) ile gerçekleştirildi. Manyetik özellikleri titreşken numune manyetometresi (VSM) ile incelendi. Manyetorezistans (MR) ölçümleri oda sıcaklığında, ± 12 kOe' lik manyetik alanlarda Van der Pauw (VDP) metoduyla yapıldı.

Ti üzerine büyütülen süperörgülerin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristallendiği bulundu. Bu süperörgülerde yüksek pH değerinde fcc yapıya ait (111), (200), (220) ve (311) pikleri gözlenirken düşük pH değerinde (200) ve (311) pikinin kaybolarak (222) pikinin açığa çıktığı görüldü. Bunun yanında SEM resimlerine göre düşük pH' da üretilen numunelerin yüksek pH değerlerinde büyütülenlere göre daha mat yüzeylere sahip olduğu ve yüzeydeki kristal dağılımının daha düzgün olduğu gözlemlendi. EDX ile yapılan kimyasal analizlere göre beklenildiği gibi Cu tabaka kalınlığı arttıkça numune içindeki Cu miktarı artmaktadır. pH azaldıkça Co miktarı artıp, Cu miktarının azalması yüksek ve düşük pH' larda farklı kimyasal reaksiyonların meydana gelmesine atfedilebilir. MR ölçümlerine göre ince Cu tabaka kalınlığına sahip numuneler düşük manyetik alanlarda anizotropik manyetorezistans (AMR) gösterir. Daha kalın Cu tabakalarındaki süperörgülerde giant manyetorezistans (GMR) daha baskındır. Bunun yanında çözelti pH' ı azaldıkça GMR değerinin artması farklı örgü oluşumu, yüzey/ara yüzey kabalığı ve ferromanyetik tabakadaki Cu miktarı gibi farklı mikroyapısal değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Alttabaka olarak Cu' ın kullanıldığı süperörgüler de fcc yapıdadır. XRD spektrumlarına göre; gözlenen pik sayısı, toplam kalınlık ve Co tabaka kalınlığı arttıkça artmakta, Cu tabaka kalınlığından etkilenmemektedir. SEM resimlerine göre Cu tabaka kalınlığının artmasıyla daha mat yüzeyler elde edildi. Numunelerin manyetik alanın film düzlemine dik ve paralel uygulanarak VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden kolay eksenin film düzlemine paralel olduğu bulundu. Histeresis eğrilerinden doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon, koersivite alanı ve karelik derecesi hesaplandı. Toplam kalınlığı küçük olan numunelerde düşük manyetik alanlarda AMR etki görülürken kalınlığın artmasıyla GMR daha baskın hale gelmektedir. Co tabakaları kalınlaştıkça MR' ın daha düşük alanda doyuma ulaşmasının sebebi süperparamanyetik bölgelerin azalması ve elektronların ferromanyetik bölgelerden spine bağlı saçılma yapmasıdır. Cu tabakalarının kalınlığının artmasıyla MR' ın hassasiyetinin artması, Co tabakaları arasındaki antiferromanyetik etkileşmenin kuvvetlenmesinden kaynaklanır.

Anahtar Kelimeler: Co/Cu süperörgüler, elektrodepozisyon, manyetorezistans, giant manyetorezistans, XRD, VSM

ABSTRACT:

Co/Cu superlattices were grown on polycrystalline Ti and Cu substrates under potentiostatic control by electrodeposition. The properties of Co/Cu superlattices grown on Ti were investigated as a function of Cu layer thickness and the electrolyte pH. Co/Cu superlattices produced on Cu substrates were studied depending on the total thickness (bilayer number) and both Co and Cu layer thicknesses. The electrochemical characterizations of the electrolytes used for deposition were carried out by the cyclic voltammetry (CV) technique. The appropriate deposition potential ranges for Co and Cu layer deposition were estimated from CV curves. The deposition processes were characterized by the current-time transients recorded during deposition. The transients showed that the superlattices have the different growth processes for high end low pH values. The structural analyses were made by x ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscopy (SEM). The chemical analyses were studied by the energy dispersive x ray spectroscopy (EDX). Vibrating sample magnetometer (VSM) was used to investigate the magnetic properties. Magnetoresistance (MR) measurements were made at room temperature in the magnetic fields of ± 12 kOe using the Van der Pauw (VDP) method.

XRD patterns of the Co/Cu superlattices grown on Ti revealed that all samples have face centered cubic (fcc) structure. At high pH, the (111), (200), (220) and (311) peaks were clearly seen, but at low pH the (200) and (311) peaks disappeared and the (222) reflection occurred. According to SEM images, when the superlattices were grown at low pH they have smoother surfaces and more uniform crystalline distribution compared to those deposited at high pH. EDX results showed that the amount of Cu increases as the Cu layer gets thicker. On the other hand, the Co amount in the superlattices increases as the electrolyte pH decreases. The superlattices exhibited either anisotropic magnetoresistance (AMR) or giant magnetoresistance (GMR) depending on the Cu layer thickness. The GMR magnitude decreased as the electrolyte pH increased. Besides possible structural differences such as the texture degree and the surface roughness, this may be arises from the variation in the Cu content of the ferromagnetic layers, caused by the electrolyte pH.

Co/Cu superlattices on Cu substrates were also found to have the main Bragg peaks of fcc structure. The SEM images showed that the superlattices with thicker Cu layers have smoother surfaces than those of the superlattices with thinner Cu layers. The magnetic characterizations studied by VSM revealed that the easy axes of the superlattices are parallel to the film plane. Saturation magnetization (M_S), remanent magnetization (M_r), coercivity (H_C) and squareness (S) were calculated from the hysteresis curves of superlattices. All samples exhibited giant magnetoresistance (GMR). The shape of MR curves changes depending on the combination of Co and Cu layer thicknesses. The superlattices with thin Co or Cu layers have broad and non-saturating curves, indicating the predominant contribution of the superparamagnetic (SPM) region in the ferromagnetic layers. As the Co or Cu layers get thicker, the MR curves saturate in magnetic fields smaller compared to thinner Co or Cu layers. It is probably due the decrease of the SPM regions and the increase of spin dependent scattering of electrons from ferromagnetic regions.

Key Words: Co/Cu superlattices, electrodeposition, magnetoresistance, giant magnetoresistance, XRD, VSM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	6
2.1. Nanoyapılar	6
2.1.1. Ferromanyetik nanoyapılar	6
2.1.2. Nanoyapıları büyütme teknikleri	9
2.2. Elektrodepozisyon	11
2.2.1. Temel kavramlar	11
2.2.2. Süperörgülerin elektrodepozisyonu	18
2.2.3. Elektrodepozisyonu etkileyen elektrokimyasal parametreler.....	20
2.3. Manyetik Olmayan ve Ferromanyetik Geçiş Metallerinin Bant Yapıları ve Elektriksel Transport Özellikleri	23
2.4. Manyetik Özellikler	29
2.5. Değişim Çiftlenmesi (Exchange Coupling)	31
2.6. Manyetorezistans (MR)	33
2.6.1. Normal manyetorezistans (NMR)	34
2.6.2. Anizotropik manyetorezistans (AMR)	35
2.6.3. Devasa Manyetorezistans (Giant manyetorezistans-GMR)	39
2.6.3.1. GMR' ın mekanizması.....	39
2.6.3.2. GMR' ı etkileyen faktörler	43

	Sayfa
3. MATERYAL VE YÖNTEM	49
3.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği	49
3.2. Numunelerin Elektrodepozisyonu	53
3.2.1. Alttabakanın hazırlanması	53
3.2.2. Süperörgülerin deposisyonu	54
3.2.3. Süperörgülerin alttabakadan kaldırılması	55
3.3. X ışını Difraksiyon (XRD) Tekniği	56
3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X ışını (EDX) Spektrometresi	62
3.5. Titreşken Numune Manyetometresi (VSM)	64
3.6. Manyetorezistans (MR) Ölçümü	67
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	71
4.1. Giriş	71
4.2. Saf Co ve CoCu Alaşım Filmler	72
4.2.1. Saf Co ve CoCu alaşım filmlerin elektrodepozisyonu	72
4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	73
4.2.3. Yapısal analiz	75
4.2.4. Manyetik özellikler	79
4.2.5. Manyetorezistans özellikler	81
4.3. Ti Alttabaka Üzerine Büyütülen Co/Cu Süperörgüler	82
4.3.1. Süperörgülerin elektrodepozisyonu	82
4.3.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	83
4.3.3. Yapısal analiz	86
4.3.4. Kimyasal analiz	89
4.3.5. Manyetorezistans özellikler	91
4.4. Cu Alttabaka Üzerine Büyütülen Co/Cu Süperörgüler	95
4.4.1. Süperörgülerin elektrodepozisyonu	95
4.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	97
4.4.3. Yapısal analiz	98
4.4.4. Kimyasal analiz	108

	Sayfa
4.4.5. Manyetik özellikler.....	109
4.4.6. Manyetorezistans özellikler.....	122
KAYNAKLAR	131
TEŞEKKÜR	141
ÖZGEÇMİŞ	142

KISALTMALAR DİZİNİ

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
GMR	Devasa Manyetorezistans (Giant magnetorezistans)
TMR	Tünelleme manyetorezistans
CMR	Colossal manyetorezistans
BMR	Balistik manyetorezistans
MBE	Moleküler demet epitaksi
CVD	Kimyasal buhar depozisyonu
ALD	Atomik tabaka depozisyonu
CIP	Akım film düzlemine uygulandığında ölçülen GMR
CPP	Akım film düzlemine dik uygulandığında ölçülen GMR
CV	Dönüşümlü voltammetri
XRD	X ışını difraksiyonu
EDX	Enerji dağılım x ışını dedektörü
VSM	Titreşken numune manyetometresi (Vibrating sample magnetometer)
MR	Manyetorezistans
FM	Ferromanyetik
NM	Manyetik olmayan
MRAM	Manyetik rastgele erişimli bellek (magnetic random access memory)
SWNT	Tek katmanlı karbon nanotüp
MWNT	Çok katmanlı karbon nanotüp
LACVD	Lazer ayrıştırmalı kimyasal buhar depozisyonu
SHE	Standart hidrojen elektrotu
NHE	Normal hidrojen elektrotu
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SEP	Standart elektrot potansiyeli
AV	Akım verimliliği
IHP	İç Helmholtz düzlemi
OHP	Dış Helmholtz düzlemi
P	Potentiostatik
G	Galvanostatik
RKKY	Ruderman- Kittel- Kasuya- Yosida etkileşmesi
EMR	Enine manyetorezistans
BMR	Boyuna manyetorezistans
NMR	Normal manyetorezistans
AMR	Anizotropik manyetorezistans
P/G	Potentiostat/galvanostat
ADC	Analog dijital çevirici
DAC	Dijital analog çevirici
Ç.E.	Çalışma elektrotu
Y.E.	Yardımcı elektrot
R.E.	Referans elektrot
VDP	Van der Pauw

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı metallerin 25 °C de, sulu çözeltideki NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri	13
Çizelge 4.1 Saf Co, CoCu alaşım filmlerini ve Co/Cu süperörgüleri büyötmek için kullanılan çözeltiler	72
Çizelge 4.2 Hacimli Co' ın, hacimli Cu' ın, saf Co filmin ve CoCu alaşım filminin fazları ve düzlemler arası uzaklık değerleri	78
Çizelge 4.3 Saf Co ve CoCu alaşım filmler için manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik olduğu durumlarda histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikler	79
Çizelge 4.4 Ti üzerine büyötülen Co/Cu süperörgüleri büyötmek için kullanılan çözeltilerin bileşimleri ve pH değerleri	82
Çizelge 4.5 Toplam kalınlığı değiştirilerek büyötölmüş N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar	102
Çizelge 4.6 Co tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar	105
Çizelge 4.7 Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar	107
Çizelge 4.8 Toplam kalınlığı değiştirilerek büyötölmüş N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri	115
Çizelge 4.9 Co tabaka kalınlığı değiştirilerek depozit edilen N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1 nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri	118
Çizelge 4.10 Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek depozit edilen N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri	121

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	(a) Bir süperörgü ve (b) bir spin valfin şematik yapıları.....	7
Şekil 2.2	(a) Gözenekli bir kalıp içinde büyütülen nanotelin ve (b) çeşitli şekillerde üretilmiş karbon nanotüpün şematik yapıları	8
Şekil 2.3	(a) Bir nanokontakt ve (b) bir taneli alaşımın şematik yapıları	9
Şekil 2.4	Üç elektrotlu elektrokimyasal depozisyon sisteminin şematik diyagramı	20
Şekil 2.5	(a) Manyetik olmayan metallerin ve (b) ferromanyetik geçiş metallerinin durum yoğunluklarının şematik yapısı	23
Şekil 2.6	(a) Cu' ın (b) Co' ın spin yukarı (majority) ve (c) Co' ın spin aşağı (minority) durumları için bant yapıları (sol tarafta) ve durum yoğunlukları (sağ tarafta)	27
Şekil 2.7	. Manyetik olmayan bir metal için uygulanan alanın fonksiyonu olarak çizilen % MR	35
Şekil 2.8	Bir CoCu alaşım filminin MR eğrisi.....	36
Şekil 2.9	(a) Spin-yörünge etkileşmesinin olmadığı ve (b) etkin olduğu durumlarda şematik devre gösterimi.....	38
Şekil 2.10	(a) Süperörgüde manyetik alanın uygulandığı ve uygulanmadığı durumlar için tabakaların yönelimi (b) süperörgüdeki direnç değişimi ve (c) süperörgünün manyetik davranışı	40
Şekil 2.11	(a) Birbirine göre paralel (sol taraf) ve antiparalel (sağ taraf) yönelmiş iki ferromanyetik tabakadan spin yukarı ve spin aşağı elektronların saçılmaları (b) bu saçılmaların devre üzerindeki şematik diyagramı.....	42
Şekil 3.1	Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesi sırasında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	50
Şekil 3.2	0.04 M CuSO ₄ içeren çözeltinin CV eğrisi (Şafak 2005)	50
Şekil 3.3	CV için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı	52
Şekil 3.4	X ışını demetinin mükemmel bir kristalden difraksiyonu	57
Şekil 3.5	Tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003).....	60

	Sayfa
Şekil 3.6 Bir X ışını difraktometresinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.7 SEM' in şematik diyagramı	63
Şekil 3.8 VSM' in şematik diyagramı.....	65
Şekil 3.9 Şerit şeklindeki bir ince filmin dört nokta prob metoduyla direnç değerinin ölçülmesi	67
Şekil 3.10 Yüzey alanı düzgün olmayan bir numunenin VDP metodu ile direnç değerinin ölçülmesi	68
Şekil 3.11 Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin şematik yapısı	69
Şekil 3.12 (a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları.....	70
Şekil 4.1 (a) S2 ve (b) S1 çözeltilerinin CV eğrileri	74
Şekil 4.2 Saf Co ve CoCu alaşım filmlerinin akım zaman grafiği	75
Şekil 4.3 Polikristal Cu alttabakanın XRD spektrumu.....	76
Şekil 4.4 (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmlerinin XRD spektrumları	77
Şekil 4.5 CoCu alaşım filminin SEM resmi	78
Şekil 4.6 (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmler için manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik olduğu durumlarda histeresis eğrileri	80
Şekil 4.7 (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmlerin MR eğrileri	81
Şekil 4.8 S4 çözeltisinin CV eğrisi.....	83
Şekil 4.9 50 ohm' luk bir direnç üzerindeki akım zaman geçişi.....	84
Şekil 4.10 (a) S5 (pH=3.0) ve (b) S3 (pH=2.0) çözeltilerden büyütülmüş süperörgülerin akım zaman geçişleri	85
Şekil 4.11 Parlatma işleminden sonra çekilen polikristal Ti alttabakanın XRD spektrumu	86
Şekil 4.12 Farklı pH seviyelerinde depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin XRD spektrumları.....	88

Şekil 4.13	(a) pH=3.0 ve (b) pH= 2.0 olan çözeltilerden depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin SEM resimleri	88
Şekil 4.14	N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimi	90
Şekil 4.15	Farklı pH değerlerinde üretilen 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] ve 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] serilerinde film bileşiminin % değişimi	90
Şekil 4.16	Cu tabaka kalınlıklarının (a) 0.6 nm, (b) 1 nm ve (c) 2.5 nm olduğu N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin MR eğrileri.....	92
Şekil 4.17	Cu tabaka kalınlıkları değiştirilerek üretilen N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin MR değişimi.....	93
Şekil 4.18	(a) pH= 3.0 ve (b) pH= 2.0 olan çözeltilerden üretilen 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin MR eğrileri	93
Şekil 4.19	833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] ve 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüleri için EMR değerlerinin pH ile değişimi.....	94
Şekil 4.20	(a) 250[Co(4nm)/Cu (0)] ve (b) 250[Ni(4 nm)/Cu (0)] numunelerinin akım zaman geçişleri	96
Şekil 4.21	Bir Co/Cu süperörgününün akım zaman grafiği	98
Şekil 4.22	(a) 0.31 μ m (b) 0.53 μ m (c) 1.0 μ m (d) 4.2 μ m (e) 6.3 μ m (f) 10.4 μ m kalınlığındaki N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin XRD spektrumları.....	100
Şekil 4.23	N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisinde örgü sabitinin süperörgü kalınlığı ile değişimi.....	101
Şekil 4.24	Co tabaka kalınlığı (a) 4 nm (b) 6 nm (c) 8 nm (d) 11 nm (e) 15 nm olan N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerin XRD spektrumları	104
Şekil 4.25	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisinde örgü sabitinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi.....	105
Şekil 4.26	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde örgü sabitinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi.....	106
Şekil 4.27	(a) 1 μ m kalınlığa sahip CoCu alaşım filminin, N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde (b) t_{Cu} =1.4 nm, (c) t_{Cu} =1.9 nm ve (d) t_{Cu} =2.4 nm Cu tabaka kalınlığına sahip süperörgülerin SEM görüntüleri.....	108

Şekil 4.28	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimi	109
Şekil 4.29	333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeresis eğrileri	111
Şekil 4.30	N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durum için histeresis eğrileri.....	111
Şekil 4.31	Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_S) değerleri	112
Şekil 4.32	Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri	112
Şekil 4.33	Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin kuarsivite alan (H_C) değerleri	114
Şekil 4.34	Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin S değerlerinin değişimi.....	114
Şekil 4.35	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durum için histeresis eğrileri	116
Şekil 4.36	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_S) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerlerinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi.....	116
Şekil 4.37	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin kuarsivite alanının (H_C) Co tabaka kalınlığı ile değişimi	117
Şekil 4.38	N [Co (6 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin karelik derecesinin (S) Co tabaka kalınlığı ile değişimi.....	118
Şekil 4.39	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin Cu tabaka kalınlığına göre elde edilmiş histeresis eğrileri.....	119
Şekil 4.40	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_S) ve kalıcı manyetizasyonun (M_r) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi	120
Şekil 4.41	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin kuarsivite alanın (H_C) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi.....	120

Şekil 4.42	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serilerindeki süperörgülerin karelik derecesinin (S) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi	121
Şekil 4.43	(a) 0.31 μ m (b) 1.0 μ m (c) 3.2 μ m (d) 5.2 μ m (e) 8.4 μ m (f) 10.4 μ m kalınlığındaki N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin MR eğrileri.....	123
Şekil 4.44	333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün ± 3 kOe' lik manyetik alanlardaki (a) BMR ve EMR eğrileri (b) histeresis eğrileri.....	124
Şekil 4.45	N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerinin BMR ve EMR değerlerinin toplam kalınlık ile değişimi	125
Şekil 4.46	Co tabaka kalınlığı (a) 4 nm (b) 6 nm (c) 8 nm (d) 10 nm (e) 12 nm (f) 15 nm olan N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin MR eğrileri.....	127
Şekil 4.47	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinde BMR ve EMR değerlerinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi	128
Şekil 4.48	N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin MR eğrilerinden GMR değerinin maksimum olduğu manyetik alan değerleri (H_p) ile histeresis eğrilerinden bulunun H_C değerleri.....	128
Şekil 4.49	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinde EMR eğrilerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi	130
Şekil 4.50	N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinde BMR ve EMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi	130

SİMGELER DİZİNİ

Λ	Modülasyon dalgaboyu
N	Tekrarlama sayısı
t_{FM}	Ferromanyetik tabaka kalınlığı
t_{NM}	Manyetik olmayan tabaka kalınlığı
$M_{\text{çözeltili}}^{n+}$	Metal iyonu
$M_{\text{örgü}}$	Metal atomu
e^-	Elektron
n	Değerlik elektron sayısı
E	Denge elektrot potansiyeli
E_0	Standart elektrot potansiyeli
T	Mutlak sıcaklık
F	Faraday sabiti
$a(M^{n+})$	İyon aktivitesi
R	İdeal gaz sabiti
$E_{\text{hücre}}$	Hücre voltajı
E_{katot}	Katot potansiyeli
E_{anot}	Anot potansiyeli
I	Akım
R	Elektrolit direnci
iR	Ohmik polarizasyon
η	Aşırı potansiyel
$E(I)$	Akım geçtiğinde elektrot potansiyeli
η_y	Yük transferi aşırı potansiyeli
η_d	Difüzyon aşırı potansiyeli
η_r	Kimyasal reaksiyon aşırı potansiyeli
η_k	Kristallenme aşırı potansiyeli
H^+	Hidrojen atomu
\dot{I}	Katodik ve anodik akım
i_0	Değişim akım yoğunluğu
α	Transfer katsayısını temsil
a ve b	Sabitler
$ i $	Akım yoğunluğunun mutlak değeri
q	Elektronun yükü
m	Kütle
M_a	Atomik kütle
t	Film kalınlığı
A	Alan
ρ	Yoğunluk
M_g	Gerçekte elde edilen madde miktarı
M_t	Faraday yasasından hesaplanan madde miktarı
AV	Akım verimliliği
$d(E)$	Ferromanyetik geçiş metallere durum yoğunlukları
E_F	Fermi enerji seviyesi
e	Elektron yükü
m^*	Elektronun etkin kütlesi
τ	Ortalama serbest zaman

σ	İletkenlik
ρ	Özdirenç
V_s	Saçılma potansiyelinin şiddeti
$N(E_F)$	E_F ' deki saçılma durumlarının yoğunluğu
σ_{\downarrow}	Spin aşağı elektronlar
σ_{\uparrow}	spin yukarı elektronlar
α	Spin asimetri katsayısı
H	Uygulanan manyetik alan
m	Manyetik dipol momenti
V	Hacim
M	Manyetizasyon
χ	Alınganlık
B	Manyetik akı yoğunluğu
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenlik
M_s	Doyum manyetizasyonu
M_r	Kalıcı manyetizasyon
H_C	Koersivite
S	Karelik derecesi
R_j	Spin konumu
S_j	Spin
E_{RKKY}	RKKY etkileşme enerjisi
$J(R)$	Değişim sabiti
$\Delta\rho$	Özdirenç değişimi
$\rho_{//}$	Manyetik alana paralel özdirenç
ρ_{\perp}	Manyetik alana dik özdirenç
θ	Akım yoğunluğu ile manyetizasyon arasındaki açı
ρ_s	s yörüngelerinden saçılma ile oluşan direnç
ρ_{sd}	s-d yörüngelerinden saçılma ile oluşan direnç
δ	s^{\uparrow} - d^{\downarrow} saçılma etkinliği
R_p	Manyetik mometlerin birbirine paralel olduğu durumdaki direnç
R_{AP}	Manyetik mometlerin birbirine antiparalel olduğu durumdaki direnç
I_p	Pik akımı
I_p^C	Katodik pik akımı
I_p^A	Anodik pik akımı
D	Difüzyon katsayısı
V	Potansiyel tarama hızı
C_0	Çözeltideki maddelerin konsantrasyonu
E_{pa}	Anodik tarafta akımların maksimum olduğu sırada uygulanan potansiyel
E_{pc}	Katodik tarafta akımların maksimum olduğu sırada uygulanan potansiyel
n	Yansıma mertebesi, değerlik elektron sayısı
θ	Bragg açısı
2θ	Difraksiyon açısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
I	Şiddet
λ	X-ışını dalga boyu
B	Difraksiyon pikinin orta noktasının radyan cinsinden genişliği
N_{Co}	Co tabakalarındaki atomsal düzlemlerin sayısı

N_{Cu}	Cu tabakalarındaki atomsal düzlemlerin sayısı
d_{Co}	Co tabakalarındaki düzlemler arası uzaklık
d_{Cu}	Cu tabakalarındaki düzlemler arası uzaklık
d_{SL}, d_t	XRD spektrumundaki pik konumlarından hesaplanan düzlemler arası uzaklık değeri
d_d	Deneysel düzlemler arası uzaklık değerleri
Δd	Bağıl hata
$\theta_{\pm n}$	Uydu piklerin açısal konumları
a	Örgü sabiti
(hkl)	Düzlemin miller indisleri
F_{hkl}	Süperörgü yönelimi
I_{hkl}	Ölçülen şiddet değerleri
I_{hkl}^R	Teorik şiddet değerleri
G	Bobinlerin geometrik faktörü
A	Titreşimin genliği
ω	Açısal frekansı
s	Proplar arasındaki uzaklık
F	Düzeltilme faktörü
V	Potansiyel
$ V_c - V_d $	c ve d noktaları arasındaki potansiyel farkı
$ I_{ab} $	a-b noktaları arasından geçen akımı
$R_{ab,cd}, R_{bd,ca}$	Film direnci
R_b, R_c	Van der Pauw direnci
$R(H)$	Uygulanan herhangi bir manyetik alandaki direnç,
R_{min}	Direncin en küçük olduğu değer
$MR(\%)$	Rezistanstaki yüzde değişim

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji en yaygın tanımıyla; 100 nm' ye kadar olan boyutları kaplayabilecek atom ya da molekül içeren malzemelerin üretildiği ve özelliklerinin incelenerek günlük hayatta insanlığın yararına sunulabildiği bir bilimdir. 1959 yılında Richard Feynman' ın Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü' nde Fizik Topluluğu' na yaptığı "*There's Plenty of Room at the Bottom*" başlıklı konuşmasının nanoteknoloji için bir kıvılcım olduğu söylenebilir. Çünkü bu konuşmada Feynman, Britannica Ansiklopedisinin tüm ciltlerini toplu iğne başı genişliğinde bir yere sığdırmaktan (yazmaktan) bahsetmektedir. Yalnızca yazmak yetmez, ihtiyaç duyulduğunda bu kadar küçük alana yazılmış bilgiler okunabilmelidir. Daha sonraki yıllarda nanometre boyutundaki malzemeleri üretebilecek ve özelliklerini inceleyebilecek teknolojinin gelişmesiyle Feynman' ın öngördüğü nanoteknoloji ilerlemeye başlamıştır. Bilhassa nanomalzemeleri inceleyebilecek elektron mikroskoplarının geliştirilmesi buna büyük katkı sağlamıştır. Bilindiği gibi elektron mikroskopları optik mikroskoplardan çok çok daha gelişmiş cihazlardır. Örneğin bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) herhangi bir görüntüyü optik mikroskoba göre 300 kez daha büyük gösterebilir. Bunun yanında 1 nm çözünürlüğe sahiptir.

Nanometre mertebesinde üretilen malzemeler sağlık, savunma, tekstil, elektronik, fotonik, enerji, tarım, uzay araştırmaları, bilgisayar teknolojileri ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda hayatı kolaylaştıracak ve ihtiyaçları karşılayacak gelişmeler vaat etmektedir. Sağlık alanında yapılan çalışmalar kanserli hücrelerin sağlıklı hücrelere zarar verilmeden nanoparçacıklar yardımıyla tedavi edilebileceğini göstermektedir. Bunun yanında tasarlanacak nano ölçekteki cihazlar (nanorobot) ile hastalıkların teşhis ve tedavisi sağlanabilir. Su tutmama (hidrofobik) özelliği sayesinde kirlenmeyen ve kendini temizleyebilen yüzeyler, buharlanmayan ayna ya da camlar üretilebilir. Savunma sanayinde kullanılmak üzere kıyafetlerin içine yerleştirilecek nanosensörler ile duyan, gören, hisseden, ısıya ve ışığa duyarlı giysiler yapılabilir. Son yılların en önemli

sorunlarından biri olan enerjinin üretilmesinde ve kullanılmasında çözümler geliştirilebilir. (Bilim ve Teknik 2006, Bayındır 2007)

Boyutlarından en az biri nanometre mertebesinde olan malzemelere nanoyapı denir. Nanoyapı olarak üretilmiş bir malzeme, mikroskobik ya da makroskobik (bulk) özelliklerinden çok farklı özellikler gösterebilmektedir. Örneğin donma noktaları makroskobik boyutlara kıyasla daha düşüktür. Yapıdaki atom sayısının çoğunluğunu yüzeydeki atomlar oluşturduğundan örgü sabiti küçülmektedir ve yüzey enerjisi daha önemli hale gelir. Bazı yapılar ferroelektrik ya da ferromanyetik özelliklerini kaybedebilir. Yarıiletkenler düşük boyutlarda yalıtkan özellik gösterebilir. Karbon atomlarından oluşan elmas, makroskobik boyutta iyi bir yalıtkan olmasına rağmen bir boyutlu karbon zinciri, altın ya da gümüşten çok daha iyi bir iletken olabilir. Bunun yanında boyutları, metal içinde hareket eden elektronun ortalama serbest yolundan kısa olduğu için makroskobik malzemelerde gözlenmeyen, devasa manyetorezistans (giant manyetorezistans-GMR), tünelleme manyetorezistans (TMR), colossal manyetorezistans (CMR) ve balistik manyetorezistans (BMR) gibi manyetik alanda çok büyük direnç değişimleri elde edilebilir (Cao 2005).

Nanoyapıları üretmek için kullanılan teknikler, yapıyı elde etme yoluna göre iki temel grupta toplanabilir. Bunlar; yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) büyütme teknikleridir. Yukarıdan aşağıya büyütmede, makroskobik ya da mikroskobik boyutlardaki bir malzeme nanometre ölçeğine kadar küçültülür. Litografi ve bilyeli öğütme tekniklerinde nanoyapılar bu şekilde elde edilir. Aşağıdan yukarıya büyütmede nanoyapı, uygun bir ortamda atomların ya da moleküllerin birleşmesiyle elde edilir. Moleküler demet epitaksi (MBE), püskürtme, buharlaştırma, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), atomik tabaka depozisyonu (ALD) ve elektrodpozisyon teknikleri aşağıdan yukarıya nanoyapı üretme teknikleridir (Cao 2005). Bu tekniklere 2. bölümde daha geniş yer verilecektir.

Nanoyapılar, ferromanyetik madde olan Co, Ni, Fe ya da CoNi, CoFe, NiFe, CoNiFe, gibi alaşımları içerirse ferromanyetik nanoyapılar olarak adlandırılır. Bu yapılar arasında en yaygını, boyutlarından biri nanometre, diğer ikisi makroskobik

mertebede olan ferromanyetik süperörgülerdir. Ferromanyetik süperörgüler ferromanyetik tabaka ve manyetik olmayan (Cu, Mn, Cr, Ag, Au...) tabakaların periyodik olarak sıralanmasıyla elde edilir. Bu yapılar MBE ve Püskürtme gibi vakum gerektiren teknikler ile ya da vakum gerektirmeyen elektrodepozisyon tekniği ile üretilebilir. Elektrodepozisyon tekniğinin diğer tekniklere kıyasla pek çok avantajı vardır. Oda sıcaklığında ve basıncında, istenilen geometride ve büyüklükte depozisyon yapılabilir. Diğer tekniklere göre daha hızlı çalışır. Kullanılan aletler oldukça ekonomiktir. Elektrodepozisyonla üretilen ferromanyetik süperörgülerin özellikleri fiziksel ve kimyasal parametrelere göre incelenebilir. Tabaka kalınlıkları, tekrarlamaya sayısı (toplam kalınlık), alttabaka, kristallografik yönelim gibi fiziksel parametreler ve çözelti konsantrasyonu, pH' ı, depozisyon potansiyeli, katkı maddeleri gibi kimyasal parametrelerin en uygun olduğu (optimum) değerler belirlenerek istenen özelliklere sahip numune üretilebilir. Ancak elektrodepozisyon tekniğinde kullanılan alttabaka iletken olmalıdır. Yarıiletken ya da yalıtkan alttabakalar üzerine buharlaştırma veya püskürtme tekniği ile 10 nm kalınlığına kadar metal kaplandığında elektrodepozisyon için gerekli akım sağlanarak bu sorun da giderilebilir.

Tabaka kalınlıkları metal içinde hareket eden elektronun ortalama serbest yolundan daha kısa olan ferromanyetik süperörgüler, manyetik alanda büyük direnç değişimi gösterirler. Manyetik alandaki bu direnç değişimine GMR adı verilir. GMR, ilk olarak Albert Fert ve ark. tarafından MBE tekniği ile büyütülen Fe/Cr süperörgülerde ve Peter Grünberg ve ark. tarafından üretilmiş Fe/Cr/Fe üçlü tabakalarda keşfedilmiştir (Baibich ve ark. 1988, Binash ve ark. 1989). Fert' in çalışmasında Fe/Cr süperörgülerde GMR değeri 4.2 K (helyum) sıcaklığında % 80, oda sıcaklığında % 20 olarak ölçülmüştür. Fert ve Grünberg yaptıkları bu çalışmalarla 2007 yılında Nobel Fizik ödülünü kazanmışlardır. 1990' da Parkin ve ark. MBE tekniğine göre daha hızlı olan püskürtme yöntemiyle Co/Ru, Co/Cr, ve Fe/Cr süperörgülerini büyütmüşlerdir (Parkin ve ark. 1990). Daha sonra Co/Cu süperörgüler üzerine yapılan çalışmada GMR' ın Cu tabaka kalınlığı ile osilasyon yaptığı bulunmuştur (Parkin ve ark. 1991a). Püskürtme yöntemiyle üretilen Co/Cu süperörgülerde oda sıcaklığında % 65, 4.2 K' de % 120 civarında GMR değeri elde etmiştir (Parkin ve ark. 1991b). 1993 yılında Alper ve ark. elektrodepozisyonla büyütülmüş CoNi/Cu süperörgülerde % 15 civarında GMR değeri

ölçmüştür (Alper ve ark 1993). Bundan sonra, diğer tekniklere göre pek çok avantajı olan elektrodepozisyon ile süperörgülerin büyütülmesi hız kazanmıştır. Elektrodepozit edilmiş Co/Cu süperörgülerde en yüksek GMR değeri % 55' tir (Bird ve Schlesinger 1995). Ancak bu değer henüz diğer araştırmacılar tarafından doğrulanmamıştır. Genellikle elektrodepozisyonla üretilen ferromanyetik süperörgülerde GMR değeri % 30' un altındadır. Şimdiye kadar oda sıcaklığında en yüksek değeri Co/Cu süperörgüler gösterdiğinden bu yapılara ilgi daha fazladır. Literatürdeki elektrodepozisyonla üretilen Co/Cu süperörgülerin depozisyon şartları ve özellikleri Bakonyi ve Peter tarafından bir makalede geniş şekilde ele alınmıştır (Bakonyi ve Peter 2010).

Süperörgülerde akım film düzlemine uygulandığında CIP (current in plane) GMR, düzleme dik uygulandığında CPP (current perpendicular plane) GMR ölçülür. Harddisk sürücülerindeki okuma başlıklarında CIP GMR özelliğinin kullanılması süperörgüler ile yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinin buna yoğunlaşmasına sebep olmuştur. İki boyutu nanometre, bir boyutu makroskobik ölçekte olan nanotellerde ise CPP GMR ölçülmektedir. CPP ve CIP GMR arasındaki temel fark, ölçek boyundan kaynaklanır. Çünkü CIP GMR, saçılan elektronların ortalama serbest yoluna, CPP GMR ise spin difüzyon uzunluğuna yani saçılan elektronun spininin değişmeden kaldığı ortalama mesafeye bağlıdır. Spin difüzyon uzunluğu ortalama serbest yolun neredeyse 10 katı olduğundan CPP GMR CIP GMR' a göre daha büyük değerdedir. Nanotellerde elde edilen yüksek GMR' ın sebebi de budur (Barthelemey ve ark. 2002, Tang ve ark. 2006). CPP GMR ilk olarak 1994 yılında Co/Cu katmanlı yapı biçiminde elektrodepozisyonla üretilmiş nanotellerde ölçülmüştür (Piroux ve ark. 1994, Blondel ve ark. 1994).

Yapılan çalışmalara göre taneli alaşım filmleri de GMR etkiye sahiptir. Bu yapılarda GMR ilk kez birbirine yakın tarihlerde iki ayrı grup tarafından püskürtme ile büyütülmüş Co-Cu filmlerinde bulunmuştur (Berkowitz ve ark. 1992, Xiao ve ark 1992). Ueda ve Ito elektrodepozisyon yöntemiyle Co-Cu alaşım filmlerinin GMR davranışlarını incelemiştir (Ueda ve Ito 1994). Taneli alaşım filmlerinin GMR eğrileri geniştir ve bazı filmlerde 15 kOe' lik manyetik alanda bile doyuma ulaşmayabilir. Elektrodepozisyonla büyütülen taneli alaşım filmleri için GMR değeri oda sıcaklığında % 5 civarında ölçülse

de tavlama gibi çeşitli etkiler yardımıyla bu değer biraz daha yükseltilebilir (Schwarzacher ve Lashmore 1996).

Bu tez kapsamında Co/Cu ferromanyetik süperörgüler Ti ve Cu alttabaka üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle büyütüldü. Ti üzerine üretilen süperörgülerin özellikleri Cu tabaka kanlılığına ve çözelti pH değerine göre incelendi. Cu alttabaka üzerine büyütülen süperörgülerin özellikleri ise toplam kalınlık, ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları değiştirilerek incelendi. Depozisyon sırasında kullanılan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltammetri (cyclic voltammetry-CV) tekniği ile yapıldı. Elde edilen CV eğrilerinden Co ve Cu için depozisyon potansiyeli ve geri çözünme aralıkları belirlendi. Süperörgülerin depozisyonu sırasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden büyüme süreçleri incelendi. Numunelerin yapısal özellikleri x ışını difraksiyon (x ray diffraction-XRD) tekniği ve taramalı elektron mikroskopuyla (scanning electron microscopy-SEM) gerçekleştirildi. XRD spektrumlarından yola çıkarak yansımalara ait pik konumları, düzlemler arası uzaklık değerleri, örgü sabiti, yansımaların şiddet değerleri, örgü katsayıları ve yönelimleri hesaplandı. SEM resimlerinden yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinildi. Enerji dağılım x ışını dedektörü (Energy Dispersive X ray Spectrometer-EDX) ile kimyasal analizleri yapıldı. Manyetik özellikleri titreşken numune manyetometresi (vibrating sample magnetometer-VSM) ile incelendi. Elde edilen histeresis eğrilerinden numunelerin doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon, koersivite değerleri ve karelik derecesi hesaplandı. Manyetik alanın film düzlemine dik ve paralel uygulandığı durumlar için manyetorezistans (MR) ölçümleri yapıldı.

Bu tez Giriş bölümü dahil dört kısımdan oluşmaktadır. Kuramsal Temeller bölümünde tez çalışmaları için gerekli olan temel bilgiler yer almaktadır. Nanoyapıların çeşitleri, elektrodepozisyon, malzemelerin bant yapıları, değişim çiftlenmesi, manyetik ve manyetorezistans özellikleri ele alınmıştır. Materyal ve Yöntem kısmında çalışmalar sırasında kullanılan CV tekniği, numunelerin üretilmesi, XRD tekniği, SEM, EDX, VSM ve MR cihazları anlatılmıştır. Araştırma Sonuçları ve Tartışma kısmında ise Ti ve Cu alttabaka üzerine büyütülen Co/Cu süperörgülerin gerçekleştirilen ölçümleri, elde edilen sonuçları ve bunların yorumları verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoyapılar

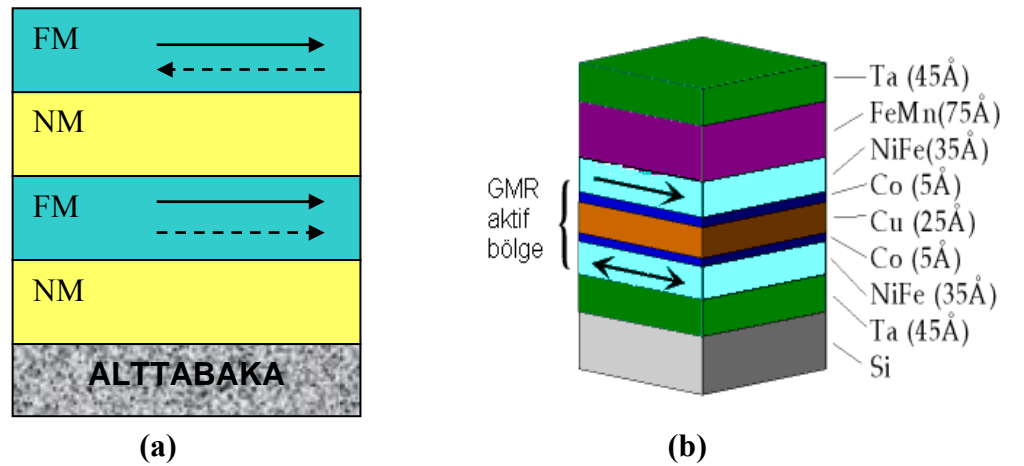
2.1.1. Ferromanyetik nanoyapılar

Boyutlarından en az biri nanometre (nm) mertebesine olan malzemeler, nanoyapı olarak isimlendirilir. Eğer nanoyapılar Co, Ni, Fe ya da bunların alaşımları gibi ferromanyetik madde içerirse, bu yapılara ferromanyetik nanoyapılar denir. Nanoyapılar boyutlarına göre üç grupta toplanabilir. Bunlar kuantum tabakaları; kuantum telleri ve kuantum noktalarıdır. Kuantum tabakaları bir boyutu nanometre mertebesinde iki boyutu makroskopik ölçekte olan yapılardır. Kuantum telleri; iki boyutu nanometre mertebesinde bir boyutu makroskopik ölçekte olan yapılardır. Bütün boyutları nanometre mertebesinde olan (boyutsuz) yapılar ise kuantum noktalarıdır.

İnce filmler, süperörgüler, katmanlı yapılar (multilayer), sandviç yapılar ve spin valfler en yaygın kuantum tabakalarıdır. Süperörgü periyodik tabakaların ardı ardına büyütülmesi ile elde edilirken, katmalı yapılarda periyodiklik şartı aranmaz. Şekil 2.1 (a) ve (b) sırasıyla bir süperörgü ve spin valfi göstermektedir. Görüldüğü gibi her iki yapı da uygun bir alttabaka üzerine büyütülmüş tabakalardan oluşmaktadır. Manyetik süperörgüler Co, Ni, Fe ya da bunların alaşımları gibi ferromanyetik (FM) ve Cu, Mn, Cr, Ag gibi manyetik olmayan (NM) tabakaların ardı ardına sıralanmasıyla elde edilir. Bir süperörgü yapısı $N [FM (t_{FM} \text{ nm}) / NM (t_{NM} \text{ nm})]$ formundadır. Burada N tekrarlamaya sayısı, t_{FM} ferromanyetik tabaka kalınlığı, t_{NM} manyetik olmayan tabaka kalınlığıdır. Ardı ardına bir ferromanyetik ve bir manyetik olmayan tabakanın toplam kalınlığına modülasyon dalgaboyu (Λ) denir ve Eşitlik (2.1)' deki gibi yazılabilir.

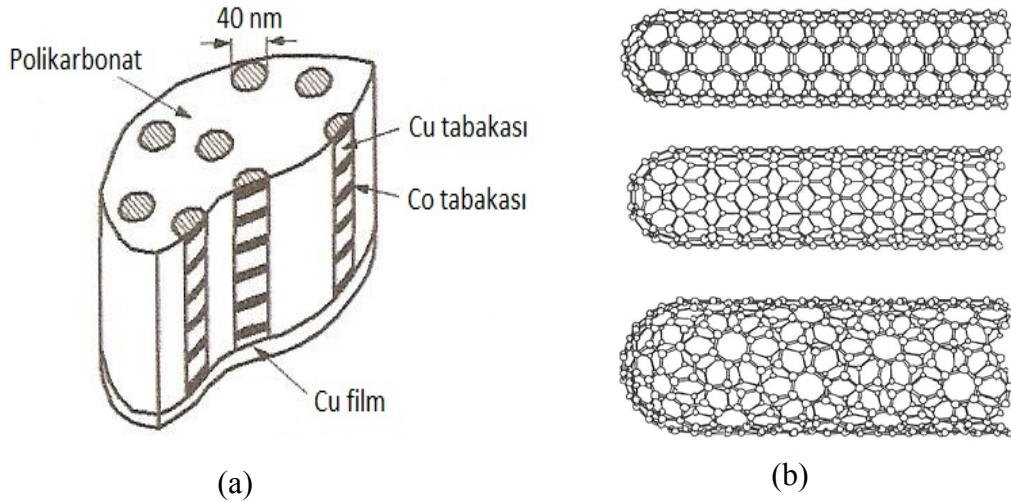
$$\Lambda = t_{FM} + t_{NM} \quad (2.1)$$

Modülasyon dalgaboyu ve tekrarlama sayısı süperörgülerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Bu yapılara manyetik alan uygulandığında komşu ferromanyetik tabakalardaki manyetik momentler, manyetik olmayan tabaka kalınlığına bağlı olarak birbirlerine göre ferromanyetik ya da antiferromanyetik etkileşme yapabilirler. Ferromanyetik etkileşimde komşu ferromanyetik tabakalardaki manyetik momentler, Şekil 2.1 (a)' da düz çizgili oklar ile gösterildiği gibi birbirine paralel, antiferromanyetik etkileşimde ise kesikli oklar ile belirtildiği gibi antiparalel olarak sıralanırlar. Spin valflerde, bir antiferromanyetik maddeden büyütülen tabaka (FeMn), komşu yumuşak ferromanyetik tabaka (NiFe) ile değişim etkileşmesi yapar ve bu tabakadaki manyetizasyonu kendi manyetizasyonuna göre sabitler. İkinci yumuşak ferromanyetik tabaka, birinci ferromanyetik tabaka ile daha zayıf etkileşim halindedir. Dolayısıyla manyetizasyonu, uygulanan alana göre paralel ya da antiparalel yönelebilir. Bu durumda birinci ferromanyetik tabaka bağlı, ikinci ferromanyetik tabaka serbest tabaka olarak isimlendirilir. Süperörgüler ve spin valfler uygulanan manyetik alanda çok büyük direnç değişimine (devasa manyetorezistans, giant magnetoresistance-GMR) sahip olabilirler. Bu özellikleri nedeniyle sensörlerde, okuma başlıklarında ve manyetik rastgele erişimli belleklerde (magnetic random access memory- MRAM) kullanılırlar. Süperörgüler daha büyük GMR değerlerine sahip olmasına rağmen spin valfler, direncin değiştirilebilmesi için küçük manyetik alanlara ihtiyaç duyduğundan daha fazla tercih edilir. Bunun yanında katmanlı yapılar, nötron saçılma teknolojisinde monokromatör, polarizatör ve reflektör olarak kullanılır. (Pardavi-Horvath 1994, O'Handley 2000, Tsymbal ve Pettifor 2001).



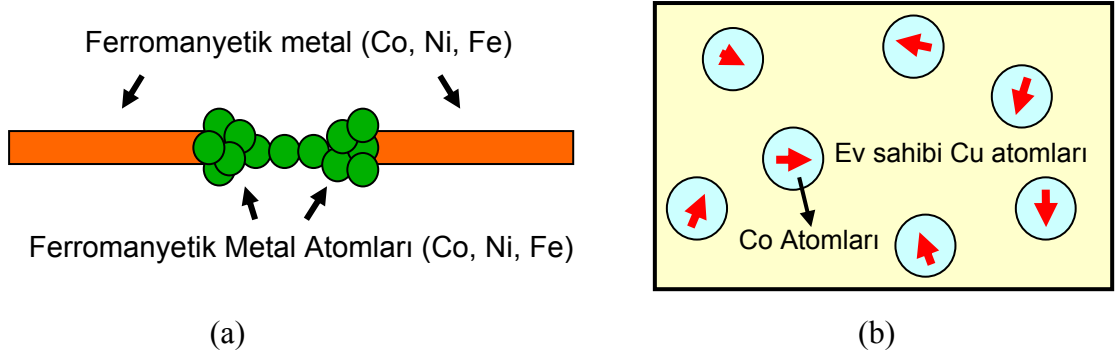
Şekil 2.1. (a) Bir süperörgü ve (b) bir spin valfin şematik yapıları

Kuantum tellerine örnek olarak nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler ve karbon nanotüpler verilebilir. Bir nanotel ve karbon nanotüpün şematik yapısı sırasıyla Şekil 2.2 (a) ve (b)' de verilmiştir. Nanoteller, şekilde gösterildiği gibi gözenek boyutları nm mertebesinde olan uygun bir kalıp içine tek katmanlı ya da çok katmanlı olarak büyütülebilirler. Çok katmanlı nanotellerin yapısı süperörgülere benzer şekilde ferromanyetik ve manyetik olmayan tabakaların periyodik olarak büyütülmesi ile elde edilir. Nanoteller, film düzlemine dik olan akımda (CPP), GMR ölçümüne olanak sağlamaktadır. Sensör uygulamaları için uygun sistemlerdir (Fert ve Piraux 1999, Tourillon ve ark. 2000, Tang ve ark. 2006). Karbon nanotüpler ferromanyetik madde içermemesine rağmen ferromanyetik maddeler ile kullanıldığında tünelleme manyetorezistans (TMR) gibi ilginç özellikler gösterebildiğinden ve yapı olarak diğer kuantum tellerinden daha farklı olduğundan bu yapılara burada kısaca değinilmiştir (Sahoo ve ark. 2005). Karbon nanotüpler, Şekil 2.2 (b)' de görüldüğü gibi karbon allotropundan silindirik, kapalı bir kabuk şeklinde üretilmiş nanoyapılardır. Bu silindir şeklindeki yapılar, tek katmanlı (SWNT) ya da iç içe çok katmanlı (MWNT) yapılar halinde büyütülebilir. Karbon nanotüplerin elektriksel ve ısısal iletkenlikleri çok yüksektir. Ayrıca gerilme kuvvetleri ve Young modülleri büyüktür. Bu yapılar, yüksek hızlı elektronik cihazlarda ve bilgisayarlarda kullanılır (Poole ve Owens 2003, Wolf 2006, Seetharamappa ve ark. 2006).



Şekil 2.2. (a) Gözenekli bir kalıp içinde büyütülen nanotelin ve (b) çeşitli şekillerde üretilmiş karbon nanotüpün şematik yapıları

Nanokontaklar ya da taneli (granular) alaşım filmleri kuantum noktalarıdır. Şekil 2.3 (a) ve (b)' de sırasıyla bu yapılar gösterilmiştir. Nanokontaklar iki ferromanyetik telin birkaç ferromanyetik atomla birbirine değmesiyle elde edilen yapılardır. Ferromanyetik malzemeler tek bir atom boyutuna indirildiğinde sıra dışı manyetik özellikler gösterebilmektedir. Uygulanan manyetik alanda çok büyük balistik manyetorezistans değerlerine (% 3000) sahip olduğundan bu yapılar ilgi çekmektedir (Garcia ve ark. 1999, Tataru ve ark. 1999). Taneli alaşım filmleri ise manyetik olmayan bir madde (Cu, Ag) içine depozit edilmiş ferromanyetik madde (Co, Fe)' den oluşur. Burada kullanılan maddeler, homojen yarı kararlı (metastabil) alaşımların ve taneli manyetik katıların oluşturulabildiği, birbiri içine tam olarak karışamaz elementler olmalıdır. Taneli alaşım filmleri GMR etkiye sahiptir ve GMR' ın, ferromanyetik maddelerin varlığına, manyetik domain büyüklüğüne ve manyetik yönelime nasıl bağlı olduğunu araştırmak için üretilmiştir (Xiao ve ark. 1992, Berkowitz ve ark. 1992).



Şekil 2.3. (a) Bir nanokontakt ve (b) bir taneli alaşımın şematik yapıları

2.1.2. Nanoyapıları büyütme teknikleri

Nanoyapıları büyütme teknikleri, büyütme ortamına (buhar, sıvı, katı ve hibrit), nanoyapıların boyutlarına, büyümenin kendiliğinden ya da dışarıdan bir etki ile gerçekleşmesine ve aşağıdan yukarıya (bottum-up), yukarıdan aşağıya (top-down) olmasına göre sınıflandırılabilir. Burada aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya sınıflandırması baz alınarak büyütme tekniklerinden bahsedilecektir.

Aşağıdan yukarıya büyütme tekniklerinde malzemeler atom atom ya da molekül molekül bir araya getirilerek nanoyapı oluşturulur. Moleküler demet epitaksi (MBE), püskürtme, buharlaştırma, kimyasal buhar depozisyonu (CVD) ve elektrodepozisyon gibi teknikler aşağıdan yukarıya büyütme tekniklerinin başlıcalarıdır. MBE tekniğinde nanoyapılar, aşırı yüksek vakum ortamında buharlaştırma ile uygun bir alttabaka üzerine büyütülür. Bu teknik ile kuantum tabakaları ve noktaları üretilebilir. Örneğin MBE ile büyütülen süperörgülerde ara yüzeyler oldukça keskindir. Ancak bu teknikte kullanılan cihazlar pahalıdır ve nanoyapıyı büyütme süresi uzundur. Püskürtme tekniğinde de depozit edilecek madde hedefe yerleştirilir ve hedef argon gibi bir asal gaz ile dövülür. Hedeften püskürtülen atomlar alttabaka üzerine yerleşir. Süperörgüler bu yöntemler ile depozit edilebilir. Püskürtme yöntemiyle üretilen süperörgülerin ara yüzeyleri MBE ile büyütülenlere göre daha kabadır ancak süperörgü MBE'ye göre daha kısa sürede elde edilir. Buharlaştırma tekniğinde metal, çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak atomların fırlatılabileceği bir buhar basıncına ulaşır. Böylece metalden fırlatılan atomlar kaplanacak yüzeye yerleşir. Kimyasal buhar depozisyonunda, CVD reaktörü içinde depozit edilmek istenen elementleri içeren bir taşıyıcı gaz, kaplanacak yüzeye doğru hareket eder. Bu yüzey, taşıyıcı gazın bozunmasına ve gaz içindeki depozit edilecek atomların hareketine izin verecek bir sıcaklığa ısıtılır. Depozit edilen atomların hareket etmesi iyi bir kristal yapı elde edilmesini sağlar. Eğer taşıyıcı gazın bozunması için lazer ışığı kullanılırsa teknik lazer ayrıştırımlı kimyasal buhar depozisyonu (LACVD) adını alır ve bu teknik ile nanotel üretilebilir (Cao 2005, Wolf 2006). Bir sonraki Bölüm 2.2' de ayrıntılı şekilde anlatılacak olan elektrodepozisyon, üretilmek istenen malzemenin iyonlarını içeren çözeltide elektroliz yoluyla iyonların indirgenmesi sonucu nanoyapıların elde edildiği tekniktir. Elektrodepozisyon tekniği ile hemen hemen her tür nanoyapı üretilebilir. Giriş kısmında da anlatıldığı gibi diğer tekniklere göre basit, hızlı, ekonomik olması, oda sıcaklığında ve basıncında uygulanabilmesi, nanoyapının özelliklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelere göre incelenebilmesi gibi pek çok avantajı vardır. Bunun yanında özellikle nanotel ve nanokontaktların üretiminde en çok tercih edilen bir tekniktir.

Yukarıdan aşağıya büyüme tekniğinde ise makroskopik ya da mikroskobik ölçekteki malzemenin boyutları kademeli olarak nm mertebesindeki boyutlara

indirgenir. Litografi ve bilyeli öğütme (ball-milling) teknikleri yukarıdan aşağıya büyümenin en yaygın örnekleridir. Litografi tekniğinde alttabaka üzerine nanoyapıyı üretmek için gerekli malzeme yerleştirilir ve alttabaka ile birlikte radyasyona dayanıklı bir madde ile kaplanır. Diğer bölgeler korunarak nanoyapının oluşturulmak istendiği bölge radyasyona maruz bırakılır. Radyasyon ile oyulmuş bu bölge bir maske ile kaplanarak diğer bölgelerdeki radyasyona dayanıklı madde yok edilir ve en son maske de çıkarılarak istenen nanoyapı elde edilmiş olur. Litografi tekniği kullanılan radyasyona göre, elektron demet litografi, iyon demet litografi, STM litografi, X-ışını litografi gibi çeşitlere sahiptir (Poole ve Owens 2003, Cao 2005). Bilyeli öğütme tekniğinde mekaniksel aşındırma ile makroskobik boyutlardaki malzeme nano boyutlu malzemeye dönüştürülür. Bu teknik ile üretilen nanoparçacıkların çapları birkaç nm' den birkaç yüz nm'ye kadar değişebilir ve her bir parçacık farklı şekil ya da geometriye sahip olabilir. Öğütme işlemi sırasında pek çok kusur da oluşabilir. Bu teknikle hazırlanmış nanoparçacıklar, nanokompozit üretimde kullanıldığından, bu uygulamalar için nanoparçacıklardaki kusurlar önemsizdir (Koch 1989, Cao 2005).

2.2. Elektrodepozisyon

2.2.1. Temel kavramlar

Elektrokimyasal depozisyon (elektrodepozisyon) tekniği, ilk defa 1800' lü yıllarda, altın ve gümüş kaplamak için kullanıldı. Sonraki zamanlarda, bilimdeki gelişmelerle birlikte malzemeleri korozyondan korumak için ve dekoratif amaçlı yapılan elektrodepozisyon, yaygın şekilde uygulanır oldu. 1900' den sonra ise elektrodepozisyon sırasında gerçekleşen kimyasal, kinetik ve termodinamik olayların araştırılması hız kazandı. Günümüzde de bu teknik, sağladığı avantajlardan dolayı teknoloji alanlarında ihtiyaç duyulan malzemeleri üretimde tercih edilen bir tekniktir. Elektrodepozisyonun uygulandığı alanlar, entegre devreler için metal depozisyonu, manyetik kayıt cihazları için kullanılan metalik filmlerin ve çok katmanlı yapıların üretimi olarak sıralanabilir. Entegre devreler için gerekli olan Cu' in elektrodepozisyonu 1997' den beri başarılı şekilde sağlanmaktadır. Kayıt başlıklarında ve manyetik

depolama cihazlarında kullanılan ince filmlerin elektrodepozisyonu önemli yer tutmaktadır. Çok katmanlı yapılara, nanometre ölçeğindeki elektronik devrelerde ve sensörlerde sık rastlandığından, bunların elektrodepozisyonları önem taşımaktadır (Schwarzacher 2006, Paunovic ve Schlesinger 2006, Andricos 1999).

Çözeltideki iyonların, çözelti içine daldırılmış metalden (elektrot) aldıkları elektron ile metale indirgenmesi olayına elektrodepozisyon denir. Kimyasal tepkime



biçiminde meydana gelir. Burada $M_{\text{çözelti}}^{+n}$ ve $M_{\text{örgü}}$ sırasıyla çözelti içindeki metal iyonu ve elektrota yerleşen metal atomunu simgeler, e^{-} elektronu, n ise atom başına transfer edilen elektron sayısını (metal değerliğini) temsil eder. Eşitlik (2.2)'deki tepkime tersinirdir. Yani elektrolit içindeki metal iyonları metale indirgenerek kristal örgü içine yerleşir. Metal atomları da elektron vererek metal iyonu haline gelir ve elektrolit içine karışır. Belli bir zaman sonra metal ve elektrolit içindeki iyonlar Eşitlik (2.2)'deki gibi dinamik dengeye ulaşır. Dinamik dengede kristale yerleşen metal iyonlarının sayısı, ayrılan metal iyonlarının sayısına eşittir. Bu durumda metal ile çözelti arasında belli bir potansiyel oluşur. Bu potansiyel, elektrot potansiyeli olarak isimlendirilir. Elektrot potansiyelini ölçebilmek için yalnızca bir elektrot yetmez. Bunun için ikinci bir elektrot (referans elektrot) bağlanarak elektrokimyasal hücre elde edilir ve metal ile çözelti arasındaki ara fazın potansiyeli bağıl olarak ölçülür. Bu potansiyel değerinin en doğru şekilde ölçülebilmesi için ölçüm aletinin (voltmetre) mümkün olduğunca büyük direnç değerine sahip olmasına ve referans elektrotun ölçüm sırasında potansiyel değerinin değişmemesine dikkat edilmelidir. Genellikle referans elektrot olarak standart hidrojen elektrotu (SHE) ya da diğer adıyla normal hidrojen elektrotu (NHE) kullanılır. NHE' un potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır olarak kabul edilir. Ancak deneylerde kullanım kolaylığı bakımından çoğunlukla doymuş kalomel elektrot (SCE) tercih edilir. Bu elektrotun 25°C' de NHE' a göre potansiyeli 0.242 V' dur. SCE, KCl çözeltisi içine daldırılmış, cıva klorid (kalomel, Hg_2Cl_2) kaplı metalik cıvadan oluşur. Kendi iyonlarını içeren çözelti içinde bulunan bir metalin bir referans elektrota göre ölçülen indirgenme potansiyeline o metalin bağıl standart elektrot potansiyeli (E_0)

denir. Bağıl standart elektrot potansiyeli, çözelti konsantrasyonundan etkilenir. Çözelti konsantrasyonu 1 molar olduğunda ölçülen elektrot potansiyeli standart elektrot potansiyeli (SEP) olarak adlandırılır. Çizelge 2.1’ de bazı metallerin NHE ve SCE’ a göre E_0 değerleri verilmiştir. Elektrot potansiyelinin işareti referans elektrota göre indirgenmenin kendiliğinden olup olamayacağını belirtir. Bir elektrot potansiyelinin referans elektrotun değerine göre daha negatif olması o metalin kendiliğinden indirgenemeyeceği, indirgenmesi için dışarıdan bir enerjiye ihtiyaç duyduğu anlamına gelir. Yüksek (pozitif) standart elektrot potansiyeline sahip metaller daha çabuk indirgenirken düşük (negatif) standart elektrot potansiyeline sahip metaller daha çabuk yükseltgenir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan (daha kolay indirgenen) bir metal daha soydur. Çizelge (2.1)’ den görüldüğü gibi Cu’ ın indirgenme potansiyeli Co ve Ni’ e göre daha pozitiftir. Dolayısıyla Cu, Co ve Ni’ den daha soy bir metaldir. Aynı kıyaslama Co ve Ni arasında yapılacak olursa Ni, Co’ a göre daha pozitif E_0 değerine sahip olduğundan daha soy bir metaldir (Paunovic ve Schlesinger 2006, Skoog ve ark. 1998).

Çizelge 2.1. Bazı metallerin 25 °C’ de, sulu çözeltideki NHE ve SCE’ ye göre standart elektrot potansiyelleri

Metal/Metal iyonu	Reaksiyon	NHE’ye göre E_0 (V)	SCE’ye göre E_0 (V)
Ag/Ag ⁺	Ag ⁺ +e ↔Ag	0.7996	0.5581
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ +2e ↔Co	-0.28	-0.5215
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ +2e ↔Cu	0.3402	0.0987
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ +2e ↔Fe	-0.409	-0.6505
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ +2e ↔Ni	-0.23	-0.4715
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ +2e ↔Zn	-0.7628	-1.0043
Au/Au ⁺	Au ⁺ +e ↔Au	1.68	1.4385
Pt/Pt ⁺	Pt ⁺ +e ↔Pt	1.2	0.9585
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ +3e ↔Al	-1.662	
H/H ⁺	2H ⁺ +2e ↔H ₂	0.0000	-0.2415
Hg ₂ Cl ₂ /HgCl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ +2e=2Hg+2Cl ⁻ (SCE)	0.2415	0.0000

KAYNAK: Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Bard ve Faulkner, 1980, s.699-701.

Demir grubu elementlerinin (Fe, Co ve Ni) bir ya da daha fazlasını içeren çözeltilerden depozit edilen alaşımlarda anormal birlikte depozisyon gözlenir. Anormal birlikte depozisyon olayı sırasında daha soy metalin depozisyonunun fazla olması beklenirken, daha az soy olan metal daha fazla depozit olur (Brenner 1963a). Bu olay, NiCo, FeNi, FeCo, CoZn, NiZn gibi alaşımlarda gözlenir (Dahms ve Croll 1965, Zech ve ark. 1999, Peter ve ark. 2004). Örneğin Ni, Co'a göre daha soy olmasına rağmen çözeltideki miktarı fazla olsa da depozit edilen yapı içinde daha az olabilir. Dahms ve Croll' un geliştirdiği modele göre anormal birlikte depozisyon şöyle açıklanabilir; depozisyon sırasında hidrojen gazı (H₂) çıkışına bağlı olarak metal-çözelti ara yüzeyindeki pH' da bir artma olur. Böylece daha az soy metalin hidrositi elektrot yüzeyine tutunarak daha soy metalin depozisyonunu engeller (Dahms ve Croll 1965).

Nernst denkleminde göre bir elektrotun denge potansiyeli ile çözelti içindeki iyon aktivitesinin logaritması arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu, aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}) \quad (2.3)$$

Denkleminde R, T, n, F değerleri sırasıyla gaz sabiti, mutlak sıcaklık, reaksiyona katılan elektron sayısı ve Faraday sabitini (bir mol elektronun sahip olduğu yük miktarı, 96.500 Coulomb) simgeler. $a(M^{n+})$ ise iyon aktivitesidir. İyon aktivitesi çözelti içindeki iyon konsantrasyonuna bağlı bir büyüklüktür. Düşük çözelti konsantrasyonlarında aktivite yerine iyon konsantrasyonu kullanılabilir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda iyon-iyon etkileşmelerinden dolayı konsantrasyon ile aktivite arasındaki doğrusallıktan sapma gözlenir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Elektrokimyasal hücrede bir akım oluşturabilmek için iyonların katot ya da anoda doğru yapacakları harekete karşı gösterdikleri direncin yenilebilmesi gerekir. Bu direnç, metallerdeki benzer şekilde Ohm yasasına uyar. İyonların direnç göstermesi hücre içinde bir IR düşmesine (ohmik potansiyel) sebep olur. Burada I, akım ve R, elektrolit içinde bulunan iyonların cinsine ve konsantrasyonuna bağlı oluşan elektrotlar

arasındaki dirençtir. Buna göre hücre voltajı ($E_{\text{hücre}}$), katot potansiyelinden (E_{katot}) anot potansiyeli (E_{anot}) ve ohmik potansiyel çıkartılarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR \quad (2.4)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre sabit elektrot potansiyellerinde hücre voltajı ile akım arasında doğrusal bir ilişki vardır. Ancak bazı durumlarda bu doğrusallıktan sapmalar olabilir. Bu takdirde hücrenin polarize olduğu söylenir. Polarizasyon bir ya da her iki elektrotta meydana gelebilir. Bir elektrotun polarizasyon derecesi aşırı potansiyel ya da aşırı gerilim (η) ile belirlenir. Elektrotun denge potansiyeli E ve akım geçtiğinde potansiyeli $E(I)$ ise bu iki potansiyel arasındaki fark, aşırı potansiyel olarak Eşitlik (2.5)' e göre tanımlanır.

$$\eta = E(I) - E \quad (2.5)$$

Aşırı potansiyel, elektrodepozisyon sırasında meydana gelen bütün elektrot reaksiyonlarının gerçekleştiği bir potansiyel değeridir. Bu elektrot potansiyelleri yük transferi (η_y), difüzyon (η_d), kimyasal reaksiyon (η_r) ve kristallenmedir (η_k). Buna göre aşırı potansiyel aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\eta = \eta_y + \eta_d + \eta_r + \eta_k \quad (2.6)$$

Yük transferi aşırı gerilimi sırasında, iyon ve elektron gibi yük taşıyıcıları elektrotta yakın bölgeye doğru hareket eder ve iyon ya da molekül ile elektrot arasında yük transferi meydana gelir. Difüzyon aşırı gerilimi, difüzyon nedeniyle oluşan kütle taşınması ile elde edilir. Elektrot reaksiyonları sırasında tüketilen ve elde edilen madde, çözeltilerden elektrot yüzeyine ya da elektrot yüzeyinden çözeltilere geçebilir. Kimyasal reaksiyon aşırı potansiyeli, çözelti içinde oluşan homojen ya da elektrot yüzeyinde oluşan heterojen reaksiyonlardan kaynaklanır. Atomların kristal örgüye yerleşmesi ya da örgüden kopması ise kristallenme aşırı gerilimine sebep olur. Buna örnek olarak hidrojen aşırı gerilimi incelenebilir. Öncelikle çözelti içinde bulunan H^+ iyonları elektrot yüzeyine doğru hareket eder (difüzyon). Elektrottan elektron alarak H atomuna

indirgenir (yük transferi) ve yüzeye tutunur. H atomuna indirgenen diğer atomlar ile elektrotta H molekülü oluşturur (kimyasal reaksiyon). Hidrojen molekülü yüzeyde tutunmayacak kadar fazla miktarda oluştuğunda (kristallenme) gaz çıkışı meydana gelir. Bahsedilen reaksiyonlardan herhangi biri yavaşlarsa katotta harcanan elektron sayısı azalacağından katot potansiyeli negatif yönde artar. Diğerlerine göre daha yavaş ilerleyen herhangi bir aşırı gerilim reaksiyonu elektredepozisyonun hızını belirler (Skoog ve ark. 1998, Paunovic ve Schlesinger 2006, Yalçın ve Koç 1999).

Aşırı potansiyelin çok büyük negatif değerlerinde akım yoğunluğu (katodik akım) aşırı potansiyel ile üstel olarak Eşitlik (2.7)' deki gibi artar.

$$i = -i_0 e^{-\alpha f \eta} \quad (2.7)$$

Aşırı potansiyel çok büyük pozitif değerler (anodik akım) aldığıında ise akım yoğunluğu aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$i = -i_0 e^{(1-\alpha)zf\eta} \quad (2.8)$$

Bu eşitliklerde i_0 değişim akım yoğunluğu, α transfer katsayısını temsil eder. F Faraday sabiti, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklık olmak üzere f değeri $f = F/RT$ olarak yazılabilir. Yukarıdaki eşitliklerin logaritmaları alınıp gerekli işlemler tamamlandıktan sonra Tafel denkleminde ulaşılır.

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (2.9)$$

Bu denklemde a ve b sabitler, $|i|$ akım yoğunluğunun mutlak değeridir. \pm işareti akımın anodik ya da katodik olduğunu gösterir (Paunovic 2000).

Bir elektrotta elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan madde miktarı, Faraday yasalarına göre elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarı ve maddelerin eşdeğer kütleleri ile doğru orantılıdır. Buna göre depozit edilecek maddenin kalınlığı;

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (2.10)$$

bağıntısı ile verilebilir. Bu eşitlikte q hücreden geçen yük miktarını, M_a , A ve ρ sırasıyla depozit edilecek maddenin atomik kütlelerini, yüzey alanını ve yoğunluğunu, F Faraday sabitini ve n reaksiyona katılan elektron sayısını temsil eder (Paunovic 2000).

Gerçekte elektrotta toplanan madde miktarı Faraday yasasına göre hesaplanan madde miktarından daha az olabilir. Bu durumda hücreden geçen yük miktarı, olması beklenen elektrokimyasal tepkimeler (katotta madde oluşması) dışında fark edilmeyen ya da istenmeyen tepkimeler (hidrojen çıkışı gibi) için de harcanır. Gerçekte elde edilen madde miktarının (M_g) Faraday yasasından hesaplanan madde miktarına (M_t) oranına akım verimliliği (AV) denir. Yüzde akım verimliliği aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir (Zeren 1997, Paunovic 2000, Paunovic ve Schlesinger 2006).

$$AV = 100 * M_g / M_t \quad (2.11)$$

Elektrodepozisyon, metal ile çözelti ara yüzeyinde meydana geldiğinden metal-çözelti ara yüzeyi oldukça önemlidir. Bu ara yüzeyde elektrodepozisyon sırasında meydana gelen olaylar çeşitli modeller ile açıklanmaya çalışılmıştır. Geliştirilen Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern ve Grahame modellerinden elde edilen sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Modeller arasında deneysel verilere en yakın olanı Grahame üçlü tabaka modelidir. Bundan önceki modellerde, potansiyelin uzaklık ile değişimi ve metal ile çözelti arasında oluştuğu kabul edilen kapasitörün kapasitansının potansiyele bağıllığı incelenir. Ara yüzeydeki iyonlar valans elektronlarına göre değerlendirilir. Grahame modelinde metal çözelti ara yüzeyinin üç tabakaya ayrıldığı varsayılmıştır. Birinci tabaka elektrot yüzeyidir. Bu modele göre metal çözelti ara yüzeyine çekilen anyonlar su moleküllerinden uzaklaşarak dehidrasyona uğrar ve

elektrota (metale) yaklaşır. Her anyon bunu farklı boyutta yapar. Farklı seviyelerdeki dehidrasyon ve iyon boyutları anyonların farklı davranışlar göstermesine sebep olur. Tamamen ya da kısmen dehidrasyona uğramış iyonlar elektrot ile temas halindedir yani yüzeye tutunurlar. Bu olay elektrot ile iyon arasında Coulomb kuvveti yanında kısa menzilli kuvvetler oluşturur. Grahame modelinde ikinci tabaka elektrotta en yakın tabaka olan iç Helmholtz düzlemidir (IHP). Bu tabaka dehidrasyona uğrayarak yüzeye tutunmuş iyonların merkezlerinin düzlemidir. Üçüncü tabaka ise tamamen hidratlaşmış iyonların bulunduğu yüzey, dış Helmholtz düzlemidir (OHP). Tamamen hidratlaşmış iyonlar elektrotta OHP' den daha yakın olamazlar (Paunovic ve Schlesinger 2006).

2.2.2. Süperörgülerin elektrodepozisyonu

Süperörgüler, iki ya da tek çözelti tekniği ile elektrodepozit edilebilirler. İki çözelti metodunda tabakaların üretilebilmesi için iki ayrı çözelti hazırlanır. Alttabaka sırayla bu iki çözeltilere daldırılır ve uygun potansiyel ya da akım uygulanarak depozit edilir. Bu metotla saf tabakalar elde edilebilir. Ancak alttabaka çözeltiler arasında değiştirildiği sırada kirlenmeye maruz kalabilir. Bu nedenle fazla tercih edilmez. Tek çözelti metodunda depozit edilmek istenen maddelerin iyonlarını içeren tek bir çözelti hazırlanır. Alttabaka bu çözeltilere daldırılır ve uygun potansiyel ya da akımlar uygulanarak süperörgü büyütülür. Tek çözelti metodundan süperörgü üretmek için indirgenme potansiyellerinin farkından yararlanılır. Örneğin Co/Cu süperörgülerde Co ve Cu' ın standart indirgenme potansiyelleri Çizelge 2.1' de verildiği gibi birbirinden oldukça farklıdır. Cu' ın indirgenme potansiyeli Co' a göre daha pozitif olduğundan Cu tabakalarının büyütülmesi sırasında uygulanan potansiyelin Cu' ın indirgenme potansiyelinden daha negatif, Co' ın kinden daha pozitif olması gerekir. Co tabakalarının depozit edilmesi için uygulanan potansiyel sırasında ise Cu iyonları da indirgenir. Dolayısıyla Co tabakaları bir miktar Cu' da içereceğinden CoCu alaşım tabakası elde edilmiş olur. Ancak çözelti içindeki Cu miktarı mümkün olduğunca az tutularak Co tabakaları içine depozit olan Cu' ın da miktarı azaltılabilir. Böylece CoCu alaşım tabakaları Co tabakası olarak adlandırılır (Dariel ve ark. 1994, Alper 2002).

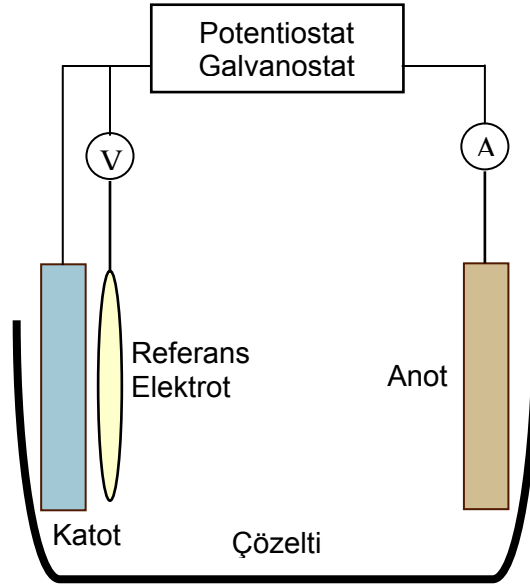
Süperörgülerin tek çözeltiden elektrodepozisyonları sırasında yer değiştirme reaksiyonları meydana gelebilir. Yer değiştirme reaksiyonunda elektrotta depozit olmuş daha az soy bir metal, daha soy metalin depozisyonu sırasında geri çözünür. Böylece, daha az soy metalin atomlarının yerini daha soy metalin atomları alır. Örneğin Co-Cu'ın yer değiştirme reaksiyonu aşağıdaki gibi verilir.



Burada Cu^{+2} iyonları indirgenerek Cu metaline dönüşürken Co metali yükseltgenir ve Co^{+2} iyonu haline gelir. Cu atomları, yükseltgenen Co atomlarının yerini alır. Bu durumda süperörgüde daha az soy metalin tabaka kalınlığı (Co) beklenen değerinden daha az, daha soy metalinki (Cu) ise daha fazla olacaktır. Bu probleme ilk defa Despic ve Jovic tarafından incelenen Pb/Cu süperörgülerde rastlanmıştır (Despic ve Jovic 1987). Pb/Cu süperörgülerde uygulanan akım kapatıldığında Pb geri çözünür ve Cu atomları ile yer değiştirir. Ni/Cu süperörgülerin depozisyonu sırasında 5-10 Cu tek tabakasından sonra yer değiştirme reaksiyonunun durduğu gözlenmiştir (Bradley ve Landolt 1997). Benzer araştırmalar Co/Cu süperörgüleri için yapıldığında Co'ın geri çözünmesinin daha büyük tekrarlama sayılarında bile devam ettiği tespit edilmiştir. Co içeren sistemlerde geri çözünme, Co'ın sütun ve dentritik büyümesinden kaynaklanır (Bradley ve Landolt 1999). Co atomlarının yerini alan Cu atomları süperörgünün ara yüzeyinde tabakaların birbirinden keskin şekilde ayrılmamasına sebep olur. Bazı katkı maddeleri yardımıyla Co'ın geri çözünmesi engellenerek yer değiştirme reaksiyonunu önleme yoluna gidilir.

Süperörgüleri üretirken iki elektrotlu ve üç elektrotlu sistem kullanılabilir. İki elektrotlu sistemde çözeltiden akım geçirildiğinde elektrot potansiyelleri değişeceğinden genellikle üç elektrotlu sistem tercih edilir. Şekil 2.4 bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücrenin şematik yapısını göstermektedir. Alttabaka hücrenin katoduna (çalışma elektrotu) bağlanır ve metallerin indirgenmesi bu elektrotta gerçekleşir. Anot (yardımcı elektrot), akım geçişinin düzenli ve kararlı olabilmesi için katodun tam karşısına ve mümkün olduğunca uzağa yerleştirilir. Sabit bir potansiyel sağlayan ve elden geldiğince katoda yakın yerleştirilen üçüncü elektrot, referans elektrottur. Katotta indirgenme

olayının gerçekleşebilmesi için uygulanan depozisyon potansiyeli kullanılan referans elektrota göre belirlenir (Alper 2003).



Şekil 2.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal depozisyon sisteminin şematik diyagramı

İki çözelti yöntemiyle ilk kez saf Ni ve Cu tabakalar ardışık şekilde Blum tarafından depozit edilmiştir (Blum 1921). Daha sonra Cu/Bi katmanlı yapılar Brenner tarafından tek çözelti yöntemiyle üretilmiştir (Brenner 1963b). Sonraki yıllarda tabaka kalınlıkları birkaç nm olan süperörgüler tek çözelti kullanılarak büyütülmüştür (Yahalom ve Zadok 1987, Lashmore ve Dariel 1988). Co/Cu süperörgüler ise ilk kez 1987 yılında Dariel tarafından tek çözelti yöntemi ile depozit edilmiştir (Dariel ve ark. 1987). 1993 yılında elektrodepozisyon ile üretilen CoNi/Cu süperörgülerde GMR' ın keşfinden sonra elektrodepozisyon tekniği süperörgüleri üretmek için yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Alper ve ark. 1993).

2.2.3. Elektrodepozisyonu etkileyen elektrokimyasal parametreler

Elektrodepozisyonla üretilen malzemelerin özellikleri farklı depozisyon şartlarına göre değişebilir. Çözelti konsantrasyonu, pH' ı, sıcaklığı, katkı maddeleri ya da yabancı maddeler, depozisyon modu (galvanostatik ya da potentiostatik), depozisyon potansiyelleri, akımın puls ya da sürekli uygulanması, akım verimliliği ve depozisyon

sırasında çözeltinin karıştırılması süperörgülerin elektrodepozisyonunu etkileyen elektrokimyasal parametrelerdir.

Çözeltinin içerdiği iyonların her konsantrasyon değerinde kaliteli film üretmek mümkün olmayabilir. Optimum bir çözelti konsantrasyonu bulunmalıdır (Peter ve ark. 2001). Çözelti pH' ı filmlerin özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Fe grubu metallerinin depozisyonu sırasında metal çözelti ara yüzeyindeki pH değeri bulk çözeltininkinden genellikle daha yüksektir. pH' ın yüksek olması ara yüzeydeki H⁺ iyonlarının daha az olduğunu gösterir. H⁺ iyonlarının azalması ise film depozisyonu sırasında hidrojen gazının (H₂) çıkmasından kaynaklanır. H₂ çıkışı akım verimliliğini düşürür ve filmlerin istenen kalınlıklarına göre daha ince olmasına sebep olur. Sülfamate çözeltilerinde elektrot yüzeyine yakın pH değişikliği sülfat ve klorit çözeltilerine göre daha kararlıdır. Bunun yanında çözeltide borik asit (H₃BO₃) kullanılması pH' ın daha yavaş değişmesine vesile olabilir (Alper ve ark. 1997, 2004, Abd El-Rehim ve ark. 2000, Golodnitsky ve ark 2002,). Çözelti sıcaklığı, elektrodepozisyonun kararlı olabileceği uygun bir değerde seçilmelidir. Depozisyon sıcaklığı, optimum sıcaklıktan 5 °C sapma gösterdiğinde numune kalitesi, depozisyon hızı gibi özellikler değişebilir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Elektrodepozisyon çözeltisinin içinde, depozit edilmek istenen metalin iyonları dışında bileşenler vardır. Çözelti içinde bulunan, metalin iyonları dışındaki bileşenlere katkı maddeleri denir. Örneğin çözeltinin nötr olmasını sağlayan anyonlar (Cl⁻, SO₄⁻², ...) en basit katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri, elektrot yüzeyine tutunarak elektrokimyasal reaksiyonu etkiler. Organik katkı maddelerinin hızlandırıcı ve yavaşlatıcı etkileri vardır. Hızlandırıcı katkı maddeleri depozisyon sırasında katalizör görevi görür ve akım yoğunluğunu (elektrot yüzeyinde birim alandan geçen akım değeri) artırır. Yavaşlatıcı maddeler ise elektrot yüzeyine tutunarak depozisyonu önlemeye çalışır. Büyüme konumlarında atomların birbirine tutunmalarını engeller. Katkı maddeleri, tanelerin büyüme mekanizmalarını değiştirebilir. Mikro yapıdaki kristal yönelimi, yüzey pürüzlülüğü ve tane büyüklüğüne etki edebilir. Bunun yanında bazı katkı maddeleri kediliğinden tavlama etkisi gösterir (Kelly ve ark. 2000, Schwarzacher 2004, Hong ve ark. 2006).

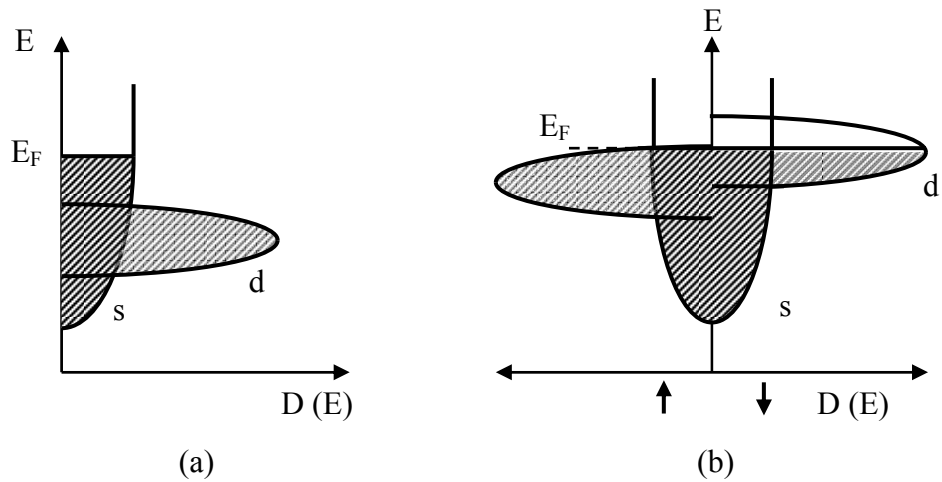
Elektrodepozisyon, potentiostatik (potansiyel kontrollü) ve galvanostatik (akım kontrollü) olmak üzere iki ayrı modda gerçekleştirilebilir. Potentiostatik büyümede uygulanan potansiyel sabit tutulur ve akımın potansiyele göre değişmesi sağlanır. Galvanostatik büyümede ise sabit bir akım uygulanır ve potansiyel uygulanan akıma göre değişir. Süperörgülerde, tabakalardan her ikisi de potentiostatik (P/P) ve galvanostatik (G/G) ya da tabakalardan biri potentiostatik, diğeri galvanostatik (P/G, G/P) modda üretilebilir. Genellikle P/P modunda üretilen süperörgülerin diğeri büyümelere göre daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur (Peter ve ark. 2001, Weihnach ve ark. 2003).

Metallerin elektrodepozisyonu sırasında sürekli ya da puls akım uygulanabilir. Puls elektrodepozisyonunda, elektrot potansiyel dalgası (puls genliği), akım yoğunluğu ve depozisyon zamanı (puls genişliği) değiştirilerek filmin ya da tabakanın bileşimi ve kalınlığı atomik seviyede kontrol edilebilir. Süperörgülerin depozisyonu için ikili puls çeşitleri kullanılır. Puls akımının çeşidi numune kalitesini etkiler. Pulsun diğeri bir puls uygulanıncaya kadar kapatıldığı sürede (puls-off time) Co/Cu süperörgülerde Co' ın geri çözünmesi artabilir. Dolayısıyla daha kaba ara yüzeyler elde edilir. Puls kapatma süresinin arttırılması Ni/Cu süperörgülerde daha keskin yüzeylerin oluşmasını sağlar (Lashmore ve Dariel 1988, Yamada ve ark. 2002, Kockar ve ark. 2004, Pradhan ve ark. 2008).

Kaliteli bir numune elde edebilmek için depozisyon parametrelerine bağlı olan akım yoğunluğunun uygun bir değerinde olması gerekir. Düşük akım değeri, numune yüzeyinde oluşabilecek boşlukların ya da kusurların kapatılmamasına ve düşük depozisyon hızına sebep olur. Ancak yüksek akım değeri de numunenin yanmasına neden olabilir. Çünkü yüksek akım yoğunluklarında hidrojen çıkışı meydana gelerek katot yüzeyinde pH' ın artmasını sağlar ve depozit edilen numunenin metal hidroksitini içermesine yol açar (Paunovic ve Schlesinger 2006). Sonuç olarak kaliteli bir numune depozit edebilmek için başlangıçta uygun depozisyon parametreleri araştırılmalıdır.

2.3. Manyetik Olmayan ve Ferromanyetik Geçiş Metallerinin Bant Yapıları ve Elektriksel Transport Özellikleri

Elektriksel transport özellikleri, malzemelerin değerlik elektronları ile açıklanır. Geçiş metallerindeki s ve p yörüngelerini işgal eden elektronlar iletkenliği sağlarken, d yörüngelerindeki elektronlar bazı durumlarda iletkenliğe katkı sağlar ve manyetik özelliklerden sorumludur, f yörüngeleri ise yerleşik elektronlara sahip olduğundan iletkenliğe katkı sağlamazlar. Manyetik olmayan (Cu, Ag, Au, ...) ve ferromanyetik geçiş metallerinde (Co, Ni, Fe) s ve d yörüngelerindeki durum yoğunluğu ile elektriksel özdirenç yakından ilgilidir. Şekil 2.5 (a) ve (b)' de sırasıyla manyetik olmayan ve ferromanyetik geçiş metallerinin durum yoğunluklarının $[d(E)]$ şematik yapısı verildi. Manyetik olmayan geçiş metalleri $d^{10}s^1$ elektron yapısına sahiptir ve özdirençleri oldukça düşüktür, iyi iletkenlik gösterirler. Fermi enerji seviyesi (E_F) yakınındaki valans elektron yapıları, serbest elektron bandı ile açıklanır. Ferromanyetik geçiş metallerinde ise $d^{n\uparrow} d^{n\downarrow} s^1$ elektron yapısı vardır. E_F seviyesinde s ve d yörüngeleri bulunur. d yörüngesi spin yukarı (\uparrow) ve spin aşağı (\downarrow) elektronların yerleştiği iki duruma ayrılmıştır. Spin yukarı elektronlar önce d yörüngesindeki 5 dejenere duruma yerleşir. Daha sonra spin aşağı elektronlar boş durumları doldurur. Bu, Pauli dışarlama ilkesine göre elektron etkileşmelerinin en yüksek toplam spin düzenini ya da en yüksek manyetik moment değerini tercih etmesinden kaynaklanır. Spin yukarı ve spin aşağı elektronların durum yoğunlukları birbirine eşit değildir. Genellikle spin aşağı



Şekil 2.5. (a) Manyetik olmayan metallerin ve (b) ferromanyetik geçiş metallerinin durum yoğunluklarının şematik yapısı

elektronların yerleşebileceği daha fazla boş durum vardır. Bu boş durum yoğunlukları, iletkenliğe ve manyetik özelliklere katkı sağlar (Mathon 1991, O' Handley 2000).

Drude modeline göre serbest elektronların elektriksel özdirenci

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (2.13)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte n , serbest taşıyıcıların birim hacimdeki konsantrasyonu, e , elektron yükü, τ , durulma zamanı ve m^* yük taşıyıcılarının etkin kütlesini temsil eder. σ ise iletkenliği göstermektedir. Anlaşıldığı gibi özdirenç ve iletkenlik birbirinin tersidir. v_F , Fermi seviyesinde iletim elektronlarının hızı ve l_0 ortalama serbest yolu olmak üzere durulma zamanı $\tau = v_F/l_0$ olarak da tanımlanabilir. Elektron, mükemmel bir kristal örgüde dirençle karşılaşmadan, serbestçe hareket edebilir. Saf metalde örgünün termal titreşimlerine (fonon) çarpan elektronların ortalama serbest yolları atomik mesafeye göre oldukça büyüktür ve sıcaklığın düşmesiyle artar (Sondheimer 1952, Kittel 1986).

Eşitlik (2.13), s yörüngelerindeki iletkenliği ve E_F ' yi kesen d yörüngelerinin iletkenliğe katkısını açıklayabilir. E_F ' deki s ve d yörüngelerinin üst üste binmesi bu yörüngelerin hibritleşmesine sebep olur. Dolayısıyla s yörüngesindeki serbest elektronlar kısmi olarak yerleşik duruma geçer (n azalır). d elektronları ise serbest kalır (n artar). Bu durumda serbest elektron konsantrasyonu çok değişmez. Aynı zamanda s ve d yörüngeleri hibritleştiğinde, parabolik s yörüngeleri, katmanlı d yörüngelerine benzer ve iletkenlik elektronlarının etkin kütlesi artar. Etkin kütle artması, ferromanyetik geçiş metallerde taşıyıcıların mobilitesini (μ) serbest elektronu olan metallerdeki nazaran azaltır. s ve d yörüngelerinin hibritleşmesindeki en önemli etki serbest elektronların aynı enerji seviyesindeki yerleşik d yörüngelerine saçılmasına imkan sağlamasıdır. Fermi enerjisi yakınlarında d yörüngelerinin fazla olması bu saçılma olasılığını artırır. Böylece durulma zamanı artar ve mobilite azalır. sd ve diğer saçılmalardan etkilenen saçılma potansiyelinin (V_s) şiddeti, durulma zamanını kontrol eder ve aralarındaki bağıntı Fermi altın kuralı ile Eşitlik (2.14)' deki gibi ifade edilir.

$$\tau^{-1} = |V_s|^2 N(E_F) \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte $N(E_F)$, E_F ' deki saçılma durumlarının yoğunluğudur. d yörüngelerinin Fermi seviyesini kesmesi ile τ/m^* oranı düşer ve özdirenç artar. Hacimli (bulk) malzemelerde özdirenç fononlardan, örgü kusurlarından ya da yabancı atomlardan saçılmalarından kaynaklanır (O' Handley 2000, Tsymbal ve Pettifor 2001).

İnce filmlerde tane sınırları, atomsal kusurlar (stacking faults), gerilme ve yüzey saçılmaları özdirenç sebepleri olabilir. İnce filmin kalınlığı elektronların ortalama serbest yolundan daha kısa olduğunda elektronlar yüzey sınırları ile çarpışarak elastik (specular) ya da inelastik (diffuse) saçılmaya uğrar. Elastik saçılmada elektronlar ayna yansıması yapar. Yani yüzeye çarpan her elektron aynı açı değeri ile yüzeyden ayrılır. Böylece enerjileri ve hızları korunur. Sonuç olarak boyut etkisi görülmez ve elektriksel iletkenlik bulk malzemeninki ile aynı kalır. Eğer elektronlar inelastik saçılma yaparsa, ortalama serbest yolları yüzeye çarpmalarıyla sona erer. Çarpmadan sonraki elektron yörüngesi, çarpma yüzeyinden bağımsızdır ve saçılma rastgele açılarda meydana gelir. Saçılan elektron iletim yönündeki hızını kaybederek iletkenliğin düşmesine sebep olur. Thomson, film yüzeyine çarpan tüm elektronların inelastik saçılma yaptığını farz ederek bir model geliştirmiştir. Daha sonra Fuch ve Sondheimer, Boltzmann eşitliğinden yararlanarak film yüzeyine çarpan elektronların bir kısmının elastik, diğer kısmının inelastik saçılma yapabileceğini göz önünde tutarak geliştirilmiş bir model öne sürmüştür. Bundan yararlanarak, film kalınlığının ortalama serbest yoldan büyük ve küçük olduğu değerler için filmin özdirenç değeri bulunmuştur (Fuch 1937, Sondheimer 1952, McGuire ve Potter 1975). Süperörgülerin özdirençini anlamak için kullanılan teorik modeller Fuch-Sondheimer teorisinin geliştirilmesi ile elde edilmiştir. Bu yapılar da tabaka kalınlıkları elektronun ortalama serbest yolundan daha kısa olduğundan özdirenç değeri bulk malzemelere göre artar. Özdirençin artması elektronların, hem ferromanyetik tabakalar içinden (bulk saçılma) hem de FM/NM ara yüzeyinden (ara yüzey saçılması) saçılmasından kaynaklanır. Elektronların tabakalar içindeki kusurlar ya da kirlilikten saçılmasıyla bulk saçılma meydana gelir. Mükemmel ara yüzeylerde elektronlar elastik saçılma yapacağından önemli bir direnç değişimi gözlenmez. Direnç, ara yüzeylerdeki iki farklı atomun birbiri içine karışması sonucu oluşan pürüzlülüğünden

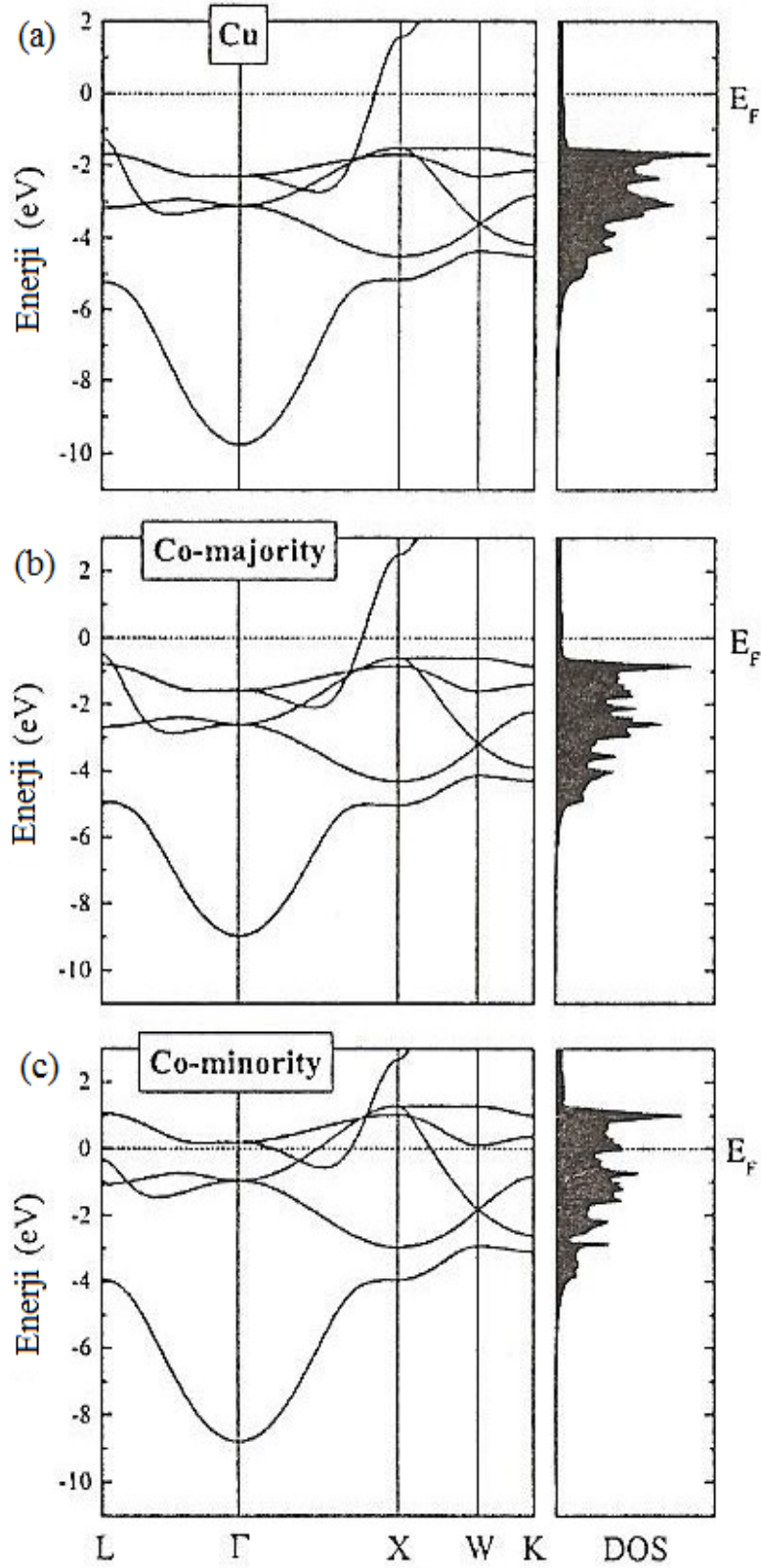
saçılma ile elde edilir. Baskın saçılma merkezleri olan ara yüzey saçılmaları GMR' ın temel kaynağıdır. (Baibich ve ark. 1988, Fert 1990, Skomski ve ark. 1992).

s elektronlarının spin yukarı ve spin aşağı durumların da saçılma sırasında, saçılma potansiyeli spine bağlı değilse spin korunur ve iletkenlik birbirinden bağımsız iki ayrı kanal ile sağlanır. Aynı zamanda ferromanyetik metallerdeki iletkenlik de spin yukarı ve spin aşağı elektronların iletkenliklerinin (σ) toplamı ile Eşitlik (2.15)' e göre ifade edilir.

$$\sigma = \sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow} \quad (2.15)$$

Mott tarafından bulunan bu modele iki alt bant modeli ya da iki akım modeli denir. İki alt banttaki spin yukarı ve spin aşağı elektronların iletkenlikleri ya da özdirençleri birbirine eşit değildir. Bu nedenle $\alpha = \rho_{\downarrow} / \rho_{\uparrow}$ olmak üzere bir spin asimetri katsayısı tanımlanabilir. Burada ρ_{\downarrow} ve ρ_{\uparrow} elektronların s, d, hibritleşmiş sp ve sd yörüngelerinden ve diğer saçılma olaylarından kaynaklanan özdirençlerdir (O'Handley 2000, Tsymbal ve Pettifor 2001).

Süperörgülerin elektron bant yapıları, spine bağlı saçılma ve dolayısıyla GMR' ın gözlenmesinde önemli rol oynar. Bu tez kapsamında Co/Cu süperörgüler çalışıldığından Cu ve Co' ın elektron bant yapılarını inceleyelim. Şekil 2.6 (a), (b) ve (c)' de sırasıyla Cu' ın, Co' ın spin yukarı (spin majority) ve spin aşağı (spin minority) durumları için elektron bant yapıları (sol tarafta) ve durum yoğunlukları (sağ tarafta) verilmiştir. İletkenlik, Fermi enerji seviyesinin, d yörüngesine göre konumu ile belirlenir. Cu' ın bant yapısından görüldüğü gibi d yörüngeleri doludur ve Fermi seviyesi sp yörüngesini keser. sp yörüngesindeki durum yoğunluğu düşük olduğundan elektronların hızları yüksektir ve ortalama serbest yolları uzundur. Dolayısıyla Cu iyi bir iletkenidir. Ferromanyetik geçiş metali olan Co' da Fermi seviyesine yakın yerde d yörüngesi yarıdır. Spin yukarı d yörüngesi tamamen dolu, spin aşağı d yörüngesi kısmen doludur. Fermi seviyesi spin yukarı durum için sp bandında, spin aşağı durum için d bandındadır. Spin yukarı elektronların bant yapısına göre iletkenlik, Fermi seviyesindeki sp yörüngelerine saçılan elektronlar tarafından sağlanır ve yüksektir. Spin



Şekil 2.6. (a) Cu' ın (b) Co' ın spin yukarı (majority) ve (c) Co' ın spin aşağı (minority) durumları için bant yapıları (sol tarafta) ve durum yoğunlukları (sağ tarafta)

aşağı elektronların bant yapısında ise Fermi seviyesinde sp ve d yörüngeleri hibritleşir ve durum yoğunluğu oldukça yüksektir. Yani elektronların ortalama serbest yolları çok kısadır ve iletkenlik düşüktür. Bu durum, spin-polarize bant yapısına dayanır ve Co' ın iletkenliğindeki spin asimetrisini açıklar.

Co/Cu süperörgüler düşünüldüğünde, farklı bant yapılarına sahip Co ve Cu tabakalarının bir ara yüzey oluşturması bu ara yüzeyde bir potansiyel basamağına ve elektronların tabakalar arası geçiş olasılığının 1' den küçük olmasına sebep olur. Bu geçiş, ara yüzeydeki Co ve Cu birbiri içine karışmamış ise Co' ın bant yapısının spine bağlı olması nedeniyle spine bağlıdır. Şekil 2.6' dan da görüldüğü gibi Cu' ın bant yapısı, spin yukarı Co' ın bant yapısı ile benzerlik gösterirken spin aşağı Co' ın bant yapısı ile uyumsuzdur. Bu durumda Co/Cu ara yüzeyinde spin yukarı elektronların geçiş olasılığı yüksek, spin aşağı elektronların geçişi ise zayıftır. Böylece Co/Cu süperörgünün ara yüzeyi spin filtresi gibi davranır. Yani, filtre yönlendirildiğinde spin yukarı elektronlar rahatça geçer, zıt yönlendirildiğinde her iki spindeki elektronlar ara yüzeylerden birinde geri yansıtılır. Bu spine bağlı geçiş GMR davranışı için önemli bir özelliktir (Bölüm 2.6.3.1' de anlatılacaktır). Ara yüzeye yakın yerlerde atomların birbirine karıştığı durumda bant uyumu, spine bağlı saçılmada önemli rol oynar. Atomların kimyasal durumlarındaki değişiklik ihmal edilecek olsa yani komşu tabakalarda atomik enerji seviyeleri ve manyetik momentlerin bulk malzeme ile özdeş olduğu düşünülse bile ara yüzeyde atomların birbirine karışması spine bağlı rastgele bir potansiyel oluşturur. Spine bağlılık Co/Cu ara yüzeyinde spin yukarı elektronlar için iyi bant uyumunun sonucudur ve küçük saçılma potansiyeli ile sonuçlanır. Spin aşağı durumda ise bant uyumsuzluğu vardır ve büyük saçılma potansiyeli görülür. Sonuç olarak bant uyumu ya da uyumsuzluğu ferromanyetik ve manyetik olmayan metallerin düzensiz ara yüzeylerinde spine bağlı saçılma potansiyeli meydana gelmesine sebep olur. Bu saçılmalar da GMR' a katkı sağlar (Tsymbal ve Pettifor 2001).

2.4. Manyetik Özellikler

Herhangi bir malzeme üzerine dışarıdan manyetik alan (H) uygulandığında manyetik dipol momenti (m) değişir. Bir katı maddenin birim hacmi (V) başına düşen manyetik moment değerine manyetizasyon ($M=m/V$) denir ve manyetik alan ile ilişkisi

$$M=\chi H \quad (2.16)$$

eşitliğine göre verilir. Eşitlik (2.16)' da χ manyetik alınganlığı temsil eder. Alınganlık, uygulanan manyetik alan ile malzemenin alana gösterdiği tepki arasındaki ilişkiyi anlatır. Manyetik akı yoğunluğu (B), M ve H' ye bağlı olarak

$$B= \mu_0(H+M) \quad (2.17)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte $\mu_0=\mu/\mu_r$ manyetik geçirgenliği simgeler. H makroskobik bir büyüklüktür ve M, H' den etkilenen maddenin mikroskobik bir özelliğidir. Atomik seviyede manyetik momentin (manyetizmanın) iki kaynağı vardır. Bunlardan biri elektronun çekirdek etrafında yörünge hareketi ve diğeri kendi ekseni etrafındaki spin hareketidir. Malzemelerin sahip olduğu manyetik davranışlar bu etkiler ile açıklanır. Bazı maddelerde atomların yörünge ve spin hareketinin etkisi birbirini tamamen, bazılarında kısmen yok eder. Bazı maddelerde ise bu etki güçlü şekilde hissedilir (Chikazumi ve Charap 1964, Cullity 1972).

Maddeler, manyetik alınganlıklarına göre üç temel manyetik davranış gösterirler. Bunlar; diamanyetizma, paramanyetizma ve ferromanyetizmadır. Diamanyetik maddeler (Cu, Ag, Au, Bi, ...) zayıf bir manyetizasyona sahiptir. Alınganlıkları genellikle negatif ya da 10^{-5} mertebesinde. Diamanyetik maddelerde manyetik alan yokluğunda iki elektron, çekirdek etrafında birbirine zıt yönlerde döner ve etkileri, birbirini yok eder. Atomun net manyetik momenti sıfırdır. Manyetik alan uygulandığında bu elektronlardan birinin dönme hızı artarken diğerininki azalır. Dolayısıyla net manyetik moment sıfırlanmaz. Elektronların bu hareketinden dolayı indüklenen akım manyetik akı üretir ve bu akı Lenz yasasına göre dış manyetik alana

karşı koyacak şekilde davranır. Aslında doğadaki tüm maddeler diamanyetik özellik gösterir ancak diğer etkiler daha kuvvetli olduğundan diamanyetiklik hissedilmez. Paramanyetik maddelerin (Al, Mn, U, Pt, ...) alınganlıkları 10^{-3} - 10^{-5} arasındadır. Paramanyetik malzemeler, genellikle çiftlenmemiş bir elektron spinine sahiptir ve bu, net manyetik momente sebep olur. Momentler birbirleri ile zayıf etkileşimde bulunurlar ve manyetik alan uygulanmadığında rastgele yönelmişlerdir. Manyetik alan uygulandığında manyetik momentler ısısal etkileri yenerek alan doğrultusunda yönelmeye çalışırlar. Tam bir yönelim için manyetik alanın çok büyük, ısısal etkileri en aza indirebilmek için sıcaklığın düşük olması gerekir (Chikazumi ve Charap 1964, Cullity 1972, Jiles 1991).

Co, Ni, Fe, Gd, Dy ve bunların alaşımlarından oluşan maddeler ferromanyetik malzemelerdir ve alınganlıkları çok yüksektir. Ferromanyetizma, elektronların yörüngesel hareketlerine değil spin hareketlerine bağlı bir özelliktir. Komşu spinler arasındaki etkileşme kuvvetli olduğundan dış manyetik alanın olmadığı durumda bile atomik momentler uzun mesafelerde birbirlerine göre paralel yönelebilir. Yani bir manyetizasyon sağlanır. Bu, ferromanyetik maddelerin kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahip olduğunu gösterir. Kendiliğinden mıknatıslanma özelliği manyetik alanın olmadığı durumda manyetik momentlerin birbiri ile etkileşerek oluşturdukları etkileşme alanı ile açıklanır. Manyetik momentler domain adı verilen bölgeler içinde birbirine paralel yönelirler. Domainlerin net yönelimi diğer domainlerdekine göre rastgeledir. Manyetik alan uygulandığında ise tüm domainlerdeki manyetik momentler alan yönünde yönelmeye çalışır. Bu durum Curie sıcaklığı adı verilen bir kritik sıcaklığa kadar devam eder. Bu sıcaklığın üstünde manyetik momentler paramanyetik maddelerde olduğu gibi rastgele yönelir. Yani kalıcı manyetizasyon özelliğini kaybederek paramanyetik hale gelir. Curie sıcaklığında termal enerji manyetik momentler arasındaki etkileşmeyi önleyerek manyetik düzeni bozmaya çalışır. Ferromanyetik malzemelerin özellikleri, histeresis eğrisi olarak isimlendirilen ve uygulanan manyetik alana karşı çizilen manyetik akı grafiğinden elde edilebilir. Bu özellikler; doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyon, karelik derecesi, koersivite, başlangıç geçirgenliği, maksimum geçirgenlik, histeresis kaybıdır. Madde içindeki tüm manyetik momentlerin manyetik alan yönünde sıralandığında elde edilen değere doyum

manyetizasyonu (M_s) denir. Ferromanyetik madde mıknatıslandıktan sonra alan sıfıra indirildiğinde kalan manyetizasyon değerine kalıcı manyetizasyon (M_r) adı verilir. Histeresis eğrisinde karelik derecesi, M_r değerinin M_s değerine oranı olarak hesaplanır. Koersivite ise manyetizasyonu doyum değerinden sıfıra indirmek için gerekli olan alandır. Koersivite değeri 10 kA/m (125 Oe)' nin üzerinde olan maddeler sert manyetik madde, 1 kA/m (12.5 Oe)' nin altında olan maddeler ise yumuşak manyetik maddedir. Histeresis eğrisinin çevrelediği alan değerinden hesaplanan enerjiye histeresis kaybı denir (Chikazumi ve Charap 1964, Cullity 1972, Jiles 1991). Manyetik özellikler, makroskobik ferromanyetik malzemeler ile bu malzemelerin yüzeyinde, ince filmlerde ya da süperörgü yapısında üretilmiş malzemelerin ara yüzeylerinde biraz farklılık gösterebilir. Çünkü yüzeyde ya da ara yüzeydeki atomun komşu atomları daha az dolayısıyla koordinasyon sayısı daha küçüktür. Özellikle süperörgülerin ara yüzeylerinde komşu atomlar diğer tabakanın atomları da olabilir. Bundan dolayı maruz kalabileceği etkiler simetrik değildir. (Chikazumi ve Charap 1964, O'Handley 2000, Aktaş 2002).

2.5. Değişim Çiftlenmesi (Exchange Coupling)

Metallerin pek çok özelliğinin osilasyon yaparak değişmesi Fermi yüzeyinde elektronların işgal ettiği durumların keskin şekilde kesilmesinden kaynaklanır. Uygulanan manyetik alanın fonksiyonu olarak indüklenen manyetizasyonun osilasyon yaptığı de Haas van Alphen etkisi ya da metal yüzeyine yakın yerde elektron yoğunluğunun osilasyon gösterdiği Friedel etkisi metallerde osilasyonun bilinen örnekleridir. Bunun yanında diğer bir örnek metal içinde iki yerleşik manyetik yabancı atom kümesinin etkileşmeleridir. Bu etkileşme yabancı atomlar arasındaki mesafe değiştikçe manyetik momentlerinin paralel ya da antiparalel yönelmesi ile osilasyon yapar. Bu etkiye Ruderman- Kittel- Kasuya- Yosida (RKKY) etkileşmesi denir. RKKY etkileşmesi, çok katmanlı yapılarda ferromanyetik tabakalar arasındaki değişim çiftlenmesinin mekanizmasını açıklar ve çiftlenmenin osilasyonu için bir periyot değeri öngörür. Ancak osilasyonun büyüklüğünü ve fazını doğru tahmin edemeyebilir. Bu eksiklik, sanal bağlı durum teorisi ile giderilmeye çalışılır (Stiles 2006, Bruno ve

Chappert 1993). Ferromanyetik süperörgüler için önemli bir davranış olan değişim etkileşmesini açıklamadan önce RKKY etkileşmesine değinmek gerekir.

Manyetik olmayan bir metal içine, aralarındaki uzaklık $z=(N+1)d$ olacak şekilde F1 ve F2 ferromanyetik tek tabakaları yerleştirilsin. Burada d , atomik düzlemler arasındaki mesafe ve N , atomik düzlemlerin sayısıdır. Tabakalar arasındaki değişim çiftlenmesi genellikle ferromanyetik tabakanın kalınlığına bağlı olmadığından ferromanyetik tabakaların tek atomik düzlem içerdiği varsayılmıştır. Ferromanyetik tabakanın S_i spinleri, manyetik olmayan metal içinde R_i konumuna yerleşmiştir. Buldukları konumda spinler manyetik olmayan metalin iletim elektronları ile değişim etkileşmesi (exchange interaction) yaparak çevrelerinde bir spin polarizasyonu indükler. Bu polarizasyon R_j konumunda bulunan diğer ferromanyetik tabakanın spinlerini (S_j) de etkiler. Böylece F1 ve F2 tabakaları arasında spin polarizasyon yardımıyla bir RKKY etkileşmesi meydana gelir. İletim elektronlarındaki spin-yörünge etkileşmesi ihmal edilerek RKKY etkileşme enerjisi;

$$E_{RKKY} = -2 J(R) S_i S_j \quad (2.18)$$

ifadesi ile verilir. Eşitlikte $J(R)$ değişim sabiti ve R ($=R_j-R_i$) ferromanyetik maddenin spinleri arasındaki uzaklıktır. Bu etkileşme, süperörgülerde farklı tabakalardaki paralel spinli atomik düzlemler arasında, büyüme yönünde uzun menzilli bir düzene sebep olur (Bruno ve Chappert 1991, 1993, Yafet 1994, Stiles 2006).

Değişim çiftlenmesi, süperörgülerde birbirine komşu iki ferromanyetik tabakanın manyetik momentlerinin bağıl yönelimini açıklar. Ferromanyetik tabakaları ayıran manyetik olmayan tabakanın kalınlığı komşu ferromanyetik tabakalardaki spinlerin etkileşebileceği değerde olmalıdır. Komşu ferromanyetik tabakalarda spin yönelimi birbiri ile aynı ise ferromanyetik-ferromanyetik çiftlenme, yönelim antiparalel ise ferromanyetik-antiferromanyetik çiftlenme oluşur. Çiftlenmenin ferromanyetik ya da antiferromanyetik olması anizotropi ya da dışarıdan uygulanan alan gibi etkilere bağlıdır. Uygulanan alan yeterince büyükse süperörgüdeki tüm tabakaların birbirine göre paralel yönelmesini sağlayabilir (O'Handley 2000).

Tabakalar arası değişim çiftlenmesi (interlayer exchange coupling), manyetik olmayan tabakanın iletim elektronları vasıtasıyla gerçekleşen dolaylı değişim etkileşmesidir (indirect exchange interaction). Bu çiftlenme RKKY etkileşmesi, serbest elektronların yarılmış bant yapıları ve bu elektronların ara yüzeylerde spine bağlı yansımaları ile açıklanabilir. Elektronun spin yönelimi, çarptığı tabaka ile paralel ise zayıf, antiparalel ise kuvvetli yansıma yapar. Ara yüzey, elektron için bir kuantum kuyusu gibi davranmış olur. İki ferromanyetik tabakası olan bir süperörgüde manyetizasyonun yönelimine bağlı olarak dört mümkün kuantum kuyusu tipi vardır. Bunlar; her iki tabakanın paralel ya da antiparalel manyetizasyonu, tabakalardan birinin paralel (antiparalel) ve diğerinin antiparalel (paralel) manyetizasyonudur. Tabakalar arası değişim çiftlenmesinde enerji, manyetizasyon yönelimine bağlı olarak

$$E = - J A m_i m_j \quad (2.19)$$

yazılabilir. Burada A tabakaların alanı, J RKKY etkileşmesindeki benzer şekilde bir etkileşme sabitidir. Eğer $J < 0$ ise tabakalar antiparalel yönetime sahiptir ve antiferromanyetik çiftlenme oluşur, $J > 0$ ise tabakalar paralel yönelim gösterdiğinden ferromanyetik çiftlenme meydana gelir. Çiftlenmenin ferromanyetik ya da antiferromanyetik olması manyetik olmayan tabakanın kalınlığına bağlı olarak değişir. Değişim çiftlenmesi, manyetik olmayan tabakanın kalınlığı ile osilasyon yapar. Uygun bir kalınlık seçilerek ferromanyetik tabakalarda antiferromanyetik çiftlenme oluşturulabilir. Daha sonra manyetik alan uygulanarak manyetik momentler tekrar yönlendirilir. Ara yüzeydeki yüzey pürüzlülüğü, örgü uyumsuzluğundan kaynaklanan dislokasyonlar gibi yapısal kusurlar çiftlenimi zayıflatabilir ya da engelleyebilir (Yafet 1994, Stiles 2006).

2.6. Manyetorezistans (MR)

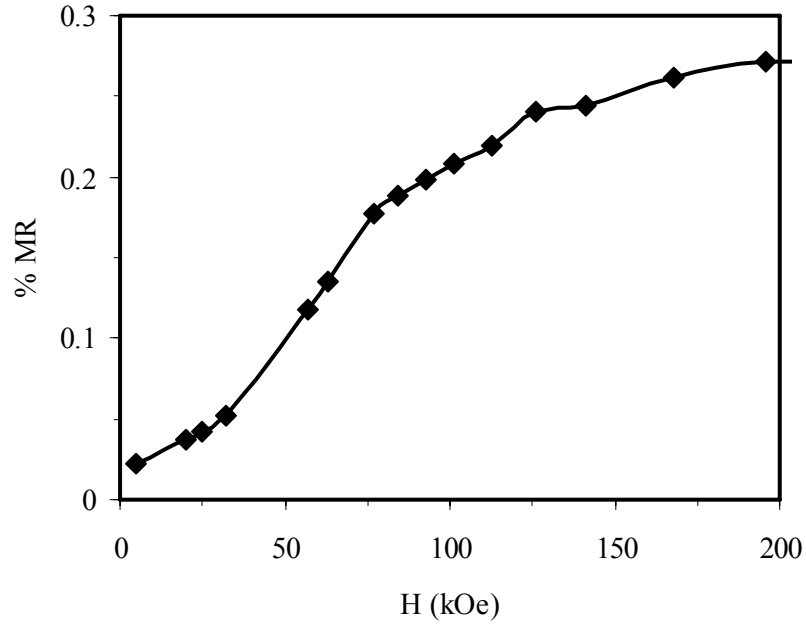
Uygulanan manyetik alanın etkisi ile maddenin elektriksel direncinde meydana gelen değişmeye manyetorezistans (MR) denir. Maddenin direnci, uygulanan manyetik alanın artmasıyla artarsa pozitif MR, azalırsa negatif MR elde edilir. Bir malzeme için

ölçülen MR değeri, uygulanan manyetik alanın şiddetine ve maddeden geçen akıma göre manyetik alanın yönüne bağlıdır. Manyetik alan akıma dik olduğunda enine manyetorezistans (EMR), paralel olduğunda boyuna manyetorezistans (BMR) ölçülür.

MR, ilk defa 1856 yılında William Thomson tarafından Fe üzerinde yapılan deneyler sırasında keşfedilmiştir. Thomson, yaptığı deneylerde malzemenin elektriksel direncini % 5 oranından daha fazla azaltmayı başaramamıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda maddelerin manyetik özelliğine ya da ferromanyetik malzemelerin farklı şekillerde, kombinasyonlarda ve boyutlarda üretilmesine göre, uygulanan manyetik alandan farklı etkilendikleri görülmüştür. Manyetik olmayan maddeler normal manyetorezistans (NMR), Fe, Co, Ni ya da bunların alaşımlarından üretilmiş ince filmler anizotropik manyetorezistans (AMR), ferromanyetik süperörgüler literatüre yerleşmiş adıyla giant manyetorezistans (GMR), yalıtkan veya yarıiletken bir maddenin ayırdığı ferromanyetik tabakalardan oluşan süperörgüler tünelleme manyetorezistans (TMR), hibrit sistemler (taneli alaşım filmi yapısındaki bir tabaka ile yumuşak ferromanyetik tabakanın sandviç şeklinde büyütülmesi ile elde edilen yapılar) colossal manyetorezistans (CMR) ve nanokontaklar balistik manyetorezistans etkiye sahiptir. Biz burada çalışmalarımız ile ilgili olan NMR, AMR ve GMR etki üzerinde duracağız (McGuire ve Potter 1975, Garcia 1999, Tsymbal ve Pettifor 2001, Poole ve Owens 2003, Wolf 2006).

2.6.1. Normal manyetorezistans (NMR)

Manyetik olmayan metallerde (Cu, Ag, Au, Zn,) maddenin direnci uygulanan manyetik alan ile Şekil 2.7' de görüldüğü gibi çok az bir artış gösterir. Yani bu metaller NMR olarak adlandırılan pozitif MR davranışına sahiptir. Manyetik olmayan metallerde manyetik alan akıma dik uygulandığında, akıma ve manyetik alana dik, Hall voltajı indüklenir. Hall etkisi ile oluşan klasik Lorentz kuvveti, yük taşıyıcılarının akım doğrultusundan farklı bir yöne sapmasına sebep olur. Yük taşıyıcı, manyetik alan etrafında dönmeye başlar ve saçılmaya uğrayıncaya kadar akım yoğunluğuna katkı sağlamaz. Saçılmaya uğradığında kazandığı ilk hızla helis çizerek diğer yöreğe geçer. Durulma zamanı ne kadar uzunsa (özdirenci düşük) manyetik



Şekil 2.7. Manyetik olmayan bir metal için uygulanan alanın fonksiyonu olarak çizilen % MR

alanın direnç üzerine etkisi o kadar büyüktür. Burada direnç değişimi Eşitlik (2.20)' de verildiği gibi Kohler yasasına göre uygulanan manyetik alanın (H) karesi ile doğru orantılıdır.

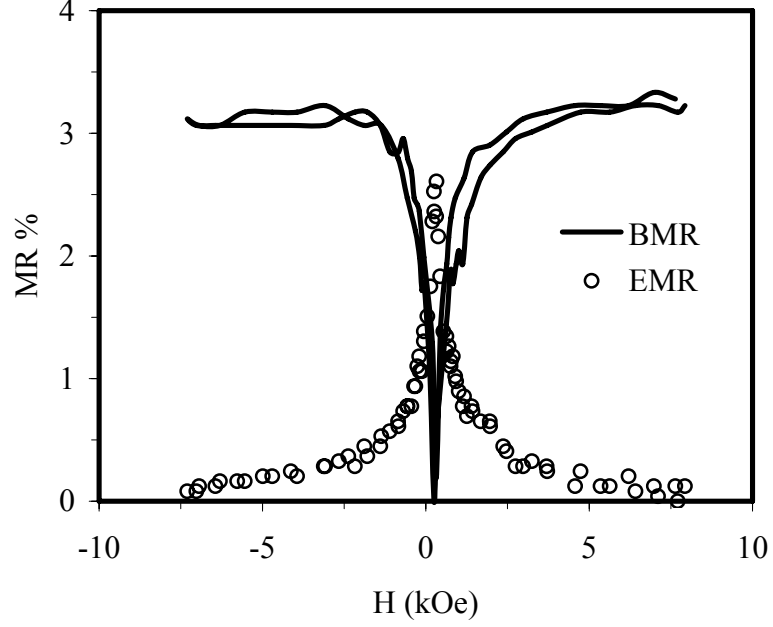
$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho} \right)^2 \quad (2.20)$$

Eşitlikte $\Delta \rho$ öz direnç değişimi, ρ öz direnci simgeler. Buradan anlaşıldığı gibi ve Şekil 2.7' den de görüldüğü gibi NMR' nin ölçülebilmesi için çok büyük (>10 kOe) manyetik alan gerekir (McGuire ve Potter 1975, O'Handley 2000, Tsymbal ve Pettifor 2001).

2.6.2. Anizotropik manyetorezistans (AMR)

Fe, Co, Ni ve bunların alaşımlarından üretilen ferromanyetik ince filmlerin direncinde manyetik alanın uygulanmasıyla, NMR etki yanında geometrik yapıya ya da simetriye bağlı olan ve NMR' den daha güçlü olan bir değişim görülür. Bu anormal veya sıra dışı davranış AMR olarak adlandırılır. AMR etkide BMR, manyetik alan arttıkça artar (pozitif MR), EMR azalır (negatif MR). Şekil 2.8' de 5 μm kalınlığında bir

CoCu alařım filminin MR davranıřı verilmiřtir. Őekilde dűz çizgi BMR, yuvarlaklar ise EMR' yi gűstermektedir.



Şekil 2.8. Bir CoCu alaşım filminin MR eğrişi

Bu etki, spin-yűrűnge etkileřmesi ile Őűyle açıklanır: Ferromanyetik malzemede bulunan manyetik momentler (manyetizasyon, M) uygulanan dıř manyetik alana (H) karřı tepki gűsterir. M ile orantılı mikroskobik i alan, akım yođunluđu ile etkileřir ve yűnű deđiřir. Burada spin, manyetizasyonu; yűrűnge ise akımı oluřturan elektron yűrűngesini temsil eder. Dolayısıyla NMR klasik, AMR ise kuantum mekaniksel bir etkidir. Yani NMR' de akı yođunluđunun (B) yalnızca makroskobik kısmı olan $\mu_0 H$ etkinken, AMR' de mikroskobik manyetik kısım olan $\mu_0 M$ hakimdir. Daha űnce manyetik olmayan malzemeler için Eřitlik (2.20)' de verilen Kohler yasası ferromanyetik malzemeler için ařađıdaki yazılabilir.

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \propto a \left(\frac{H}{\rho} \right)^2 + b \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \quad (2.21)$$

Burada ilk terim NMR' yi, ikinci terim ise AMR' yi temsil eder. Eřitlikte kullanılan tűm simgeler daha űnceki anlamlardadır, a ve b sabittir. Ferromanyetik malzemede

manyetizasyon, akım yoğunluğuna dik olduğunda, elektron M yakınlarında helis şeklindeki yörüngelerde yerleşik duruma geçebilir ve dolayısıyla direnç artar. Ancak AMR’ de manyetizasyon, akım yoğunluğuna dik ise direnç azalır, negatif MR gözlenir. Bu durumda Eşitlik (2.21)’ deki b değeri negatif olmalıdır. Pek çok sistemde AMR,

$$\frac{\Delta \rho (H)}{\rho_{ort}} = \frac{\Delta \rho}{\rho_{ort}} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (2.22)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte $\rho_{||}$ ve ρ_{\perp} sırasıyla manyetik alana paralel ve dik öz dirençleri temsil etmek üzere $\Delta \rho = \rho_{||} - \rho_{\perp}$, $\rho_{ort} = (\rho_{||} + 2\rho_{\perp})/3$ ve $\Delta \rho(H) = \rho(H) - \rho_{ort}$ ’ dir. θ ise akım yoğunluğu ile manyetizasyon arasındaki açıyı simgeler (McGuire ve Potter 1975, O’ Handley 2000).

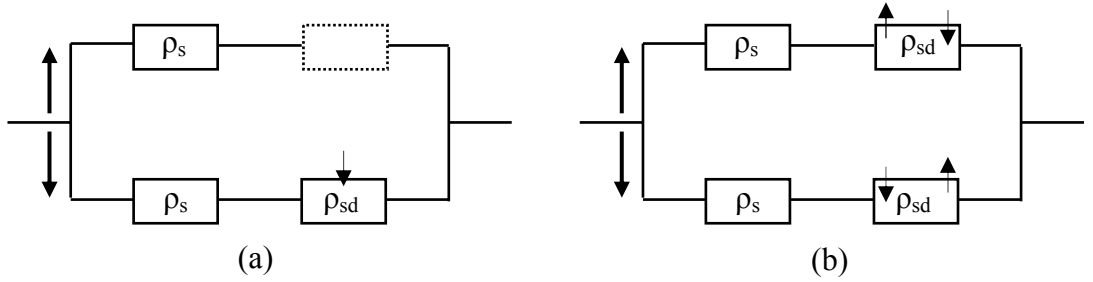
İletim elektronlarının örgü potansiyeli ve kusurlarla etkileşmesi çeşitli yollarla gerçekleşir. İletim elektronlarının iyonlar ile yaptığı Coulomb etkileşmesi en güçlü etkileşmedir. Bunun yanında spin-yörünge ve değişim etkileşmeleri de sayılabilir. Spin-yörünge etkileşmesi AMR’ yi yöneten saçılma merkezidir. 3d geçiş metallere spin yörünge etkileşmesi incelenirken Mott’ un iki akım modeli kullanılmalıdır. Ferromanyetik metallere 3d[↑] durumları hemen hemen doludur. Dolayısıyla spin yukarı durumlarında s-d saçılması çok küçük, spin asimetri katsayısı (α) çok büyüktür. Genellikle α değeri büyük olan ferromanyetik malzemeler büyük ve pozitif MR gösterir. Bu, spin yukarı durumlarında ihmal edilebilecek s-d saçılmalarında öz direnç (ρ_{sd}^{\uparrow}) değerindeki küçük artışın, net direnci önemli ölçüde etkileyebilmesi olarak açıklanmıştır. Spin yörünge etkileşmeleri spin aşağı ve spin yukarı durumları karıştırarak s yörüngesindeki spin aşağı elektronun boş d yörüngelerine saçılmasını sağlar. Şekil 2.9 (a) ve (b)’ de sırasıyla spin yörünge etkileşmesinin olmadığı ve etkileşmenin etkin olduğu durumları temsil eden şematik devreler gösterilmektedir. Spin yörünge etkileşmesinin olmadığı yani spin yukarı kanalında s-d saçılmasının olmadığı durumda öz direnç aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\rho = \frac{\rho_s (\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow)}{2\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow} \equiv \rho_0 \quad (2.23)$$

Burada ρ_s ve ρ_{sd} sırasıyla s ve s-d yörüngelerinden saçılma ile oluşan dirençtir. Spin yörünge etkileşmesinin etkin olduğu durumda [Şekil 2.9. (b)] s^\uparrow elektronları $3d^\downarrow$ durumlarına saçılarak toplam dirence katkı sağlar. Spin yörünge etkileşmesinin d^\uparrow - s^\downarrow geçişine izin vermesi $3d^\uparrow$ boş durumlarının oluşmasını sağlar. Böylece s^\uparrow ve s^\downarrow elektronları için daha fazla s-d saçılması yolu açılmış olur. δ , s^\uparrow - d^\downarrow saçılma etkinliği ve $\rho_{sd}^\uparrow = \delta \cos^2 \theta$ olmak üzere Şekil 2.9. (b)' deki devrede direnç;

$$\rho = \frac{(\rho_s + \rho_{sd}^\uparrow)(\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow)}{2\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow + \rho_{sd}^\uparrow} = \frac{(\rho_s + \delta \cos^2 \theta)(\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow)}{2\rho_s + \rho_{sd}^\downarrow + \delta \cos^2 \theta} \quad (2.24)$$

olarak yazılabilir (O'Handley 2000).



Şekil 2.9. (a) Spin-yörünge etkileşmesinin olmadığı ve (b) etkin olduğu durumlarda şematik devre gösterimi

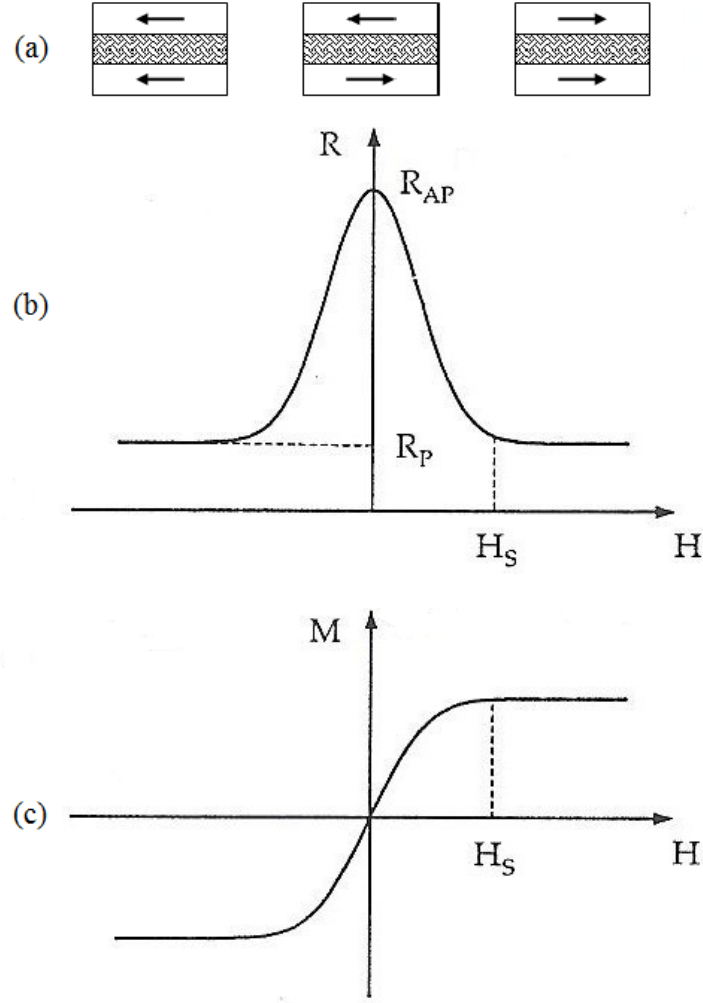
AMR etki dünyanın manyetik alanını ölçen sensörlerde, iletkenin çevresinde oluşan manyetik alandan yararlanarak elektriksel akımın ölçülmesinde, trafikte radarla tespitlerde, konum ve açı belirlemede kullanılır.

2.6.3. Devasa manyetorezistans (Giant manyetorezistans - GMR)

2.6.3.1. GMR' ın mekanizması

Süperörgü yapıda iki ferromanyetik tabaka manyetik olmayan tabaka ile düzgün şekilde ayrılmışsa bu ferromanyetik tabakaların manyetizasyon vektörleri birbirine göre paralel (ferromanyetik çiftlenme) ya da antiparalel (antiferromanyetik çiftlenme) yönelebilir. Direnç, ferromanyetik yönelimde düşük, antiferromanyetik yönelimde ise daha yüksektir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan antiferromanyetik yönelimi yenecek kadar büyük olduğunda direnç ferromanyetik yönelimdeki değerine düşer. İki durum arasındaki bu fark GMR olarak adlandırılır ve bazen % 100' e yakın olabilir. Şekil 2.10 (a)' ya dikkat edilirse manyetik alan uygulanmadığı durumda tabakalar birbirine göre antiparalel yönelir ve antiferromanyetik çiftlenme meydana gelir. Uygulanan alan doyum manyetizasyonundan büyükse ferromanyetik çiftlenme oluşur ve tabakalar ferromanyetik yönelim gösterir. Bu süperörgünün, uygulanan manyetik alana göre direnç değişim değeri ve manyetik davranışı sırasıyla Şekil 2.10 (b) ve (c) gösterilmiştir. Uygulanan manyetik alan film düzlemine hem paralel (BMR) hem de dik (EMR) olduğunda direnç azalır (Pardavi-Horvath 1994, Tsymbal ve Pettifor 2001).

Katmanlı yapılarda GMR' ı elde edebilmek için gereken antiferromanyetik çiftlenmenin oluşturulabilmesi için bazı mekanizmalar kullanılmaktadır. Bunlardan ilki Şekil 2.10 (a)' da gösterildiği gibi uygulanan manyetik alan ile yönelimi değiştirilebilen süperörgülerdeki antiferromanyetik çiftlenimdir. Diğer Şekil 2.1 (b)' de şematik yapısı verilen spin valflerde görülen mekanizmadır. Burada sert ferromanyetik tabaka ile değişim çiftlenmesi yapan iki yumuşak ferromanyetik tabakadan, sert manyetik tabakaya yakın olanın yönelimi sabitlenir. Diğer tabakanın yönelimi manyetik alan uygulanarak değiştirilebilir. Sözde spin valflerde de GMR davranışı gözlenir. Bu yapılarda koersivitesi düşük ve yüksek iki ferromanyetik tabaka manyetik olmayan bir tabaka ile birbirinden ayrılmıştır. Böylece uygulanan manyetik alan ile tabakalardan birinde yönelim değiştirilebilirken diğerinde sabit kalır. Katmanlı yapılar yanında, şematik yapısı Şekil 2.3 (a)' da verilen taneli alaşım filmleri de GMR etkiye sahiptir.



Şekil 2.10. (a) Süperörgüde manyetik alanın uygulandığı ve uygulanmadığı durumlar için tabakaların yönelimi (b) süperörgüdeki direnç değişimi ve (c) süperörgünün manyetik davranışı

Manyetik olmayan madde içine yerleştirilmiş rastgele yönelimli ferromanyetik tanelerin manyetik momentleri, manyetik alan uygulandığında paralel yönelir. Böylece GMR etki meydana gelir (Pardavi-Horvath 1994, Schwarzacher ve Lashmore 1996, Barthelemy ve ark. 2002)

GMR, RKKY etkileşmesi ile birbirlerine göre yönelimi değişebilen komşu ferromanyetik tabakalardan (bulk saçılma) ve ara yüzeylerden (ara yüzey saçılması) spine bağlı saçılma ile açıklanabilir. AMR etkide görülen spin yörünge etkileşmesi burada daha önemsizdir. Saçılmalar, iki akım modeline göre spin yukarı ve spin aşağı elektronlar olmak üzere iki ayrı kanal ile gerçekleşir. Yani spin yukarı ve spin aşağı

elektronlar spin yörünge saçılmalarındaki zıt olarak birbiri ile karışmaz. Bunun yanında saçılma olayının meydana gelme olasılığı, saçılma merkezinin etkinliğine ve elektronların saçılabilceği bir son durum olmasına bağlıdır. Spin yukarı ve spin aşağı elektronların saçılma hızları, saçılma merkezlerinin doğasından dolayı birbirinden farklıdır. Şekil 2.11 (a)' da birbirine göre paralel ve antiparalel yönelmiş iki ferromanyetik tabakadan spin yukarı ve spin aşağı elektronların saçılmaları görülmektedir. Şekil 2.11 (b)' de ise bu saçılmaların devre üzerindeki şematik diagramı verilmiştir. Yönelimin paralel olduğu durumda, spin yukarı elektronlar her iki tabakadan da zayıf saçılmaya uğrayarak geçerler, spin aşağı elektronlar ise kuvvetli saçılmaya uğrar. Yönelimin birbirine göre antiparalel olduğu durumda, spin yukarı elektron paralel yönelimli tabakadan geçerken zayıf, antiparalel yönelimli tabakadan geçerken kuvvetli saçılmaya uğrar. Spin aşağı elektron ise paralel yönelimli tabakadan geçerken kuvvetli, antiparalel yönelimli tabakadan geçerken zayıf saçılır. Devrenin şematik gösteriminde kuvvetli saçılma büyük, zayıf saçılma küçük direnç ile verilmiştir. Saçılmanın kuvvetli olması, elektronların iki saçılma arasındaki ortalama serbest yollarının kısa ve dolayısıyla direncin büyük olması anlamına gelir. Zayıf saçılmada ise ortalama serbest yol uzun olduğundan direnç daha küçüktür. N tekrarlama sayısı olmak üzere paralel yönelime sahip süperörgüde toplam direnç;

$$R_p = N \frac{R_{\uparrow} R_{\downarrow}}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}} \quad (2.25)$$

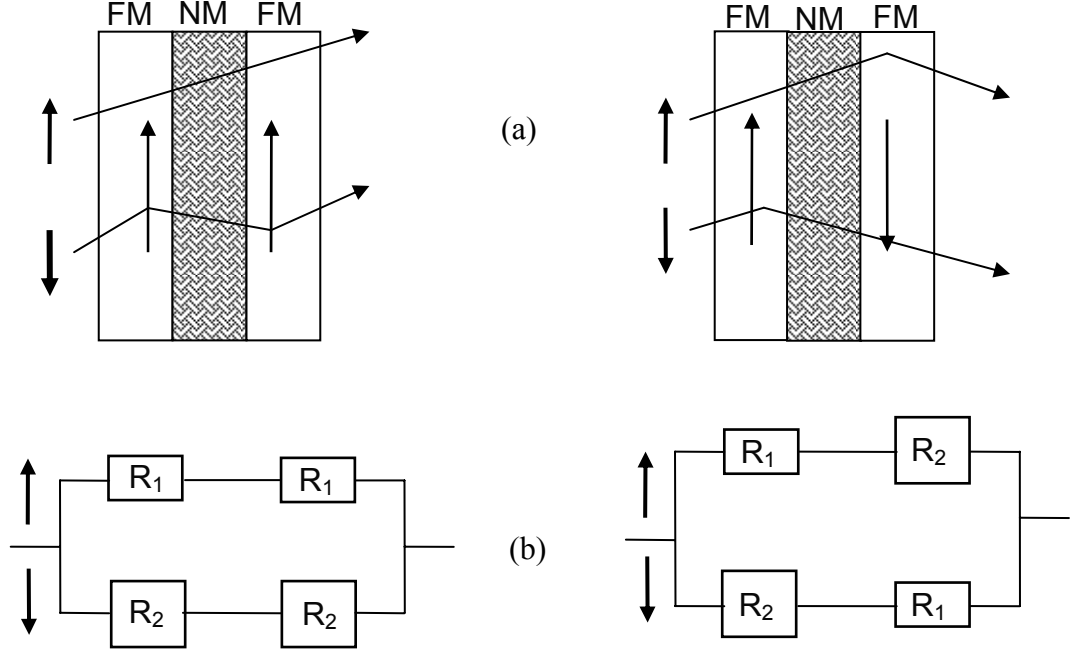
olarak verilir. Yönelimin antiparalel olduğu durumda ise direnç;

$$R_{AP} = N \frac{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}}{2} \quad (2.26)$$

eşitliği ile yazılır. Eşitlik (2.25) ve (2.26) karşılaştırıldığında paralel yönelime sahip süperörgüde direncin daha küçük olduğu görülür. Bu durumda MR oranı aşağıdaki gibidir.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{(R_{\downarrow} - R_{\uparrow})^2}{4R_{\downarrow}R_{\uparrow}} \quad (2.27)$$

(White 1992, Fert ve ark. 2006).



Şekil 2.11. (a) Birbirine göre paralel (sol taraf) ve antiparalel (sağ taraf) yönelmiş iki ferromanyetik tabakadan spin yukarı ve spin aşağı elektronların saçılmaları (b) bu saçılmaların devre üzerindeki şematik diagramı

GMR'ın mikroskobik temeli iletim elektronları için tabakaların bir potansiyel engeli gibi davranmasıyla açıklanabilir. Bu potansiyelin iç ve dış potansiyel olmak üzere iki temel kaynağı vardır. İç potansiyel; FM/NM arasındaki bant uyumunun çok iyi olduğu mükemmel katmanlı yapılarda oluşur. İç potansiyel periyodik katmanlı yapılarda periyodiktir ve periyodu katmanlı tabakanın tekrarlamaya sayısına (N) bağlıdır. Kronig-Penney potansiyeli ile açıklanan iç potansiyel, d bandının yarılmasından dolayı spin yukarı ve spin aşağı elektronlar için farklı yüksekliktedir. Şekil 2.11. (a)'da tabakaların birbirine göre paralel olduğu durumda her tabaka için potansiyel yüksekliği

aynıdır, ancak bu yükseklik spin yukarı ve spin aşağı durumları için birbirinden farklıdır. Periyodu katmanlı yapının N değerine eşittir. Antiparalel yönelimde ise spin yukarı ve spin aşağı durumlar için bir yüksek bir alçak potansiyel görülür. Bu durumda periyot $2N$ kadardır. Dış potansiyel ise tabakalar içindeki kusurlardan ya da ara yüzeydeki pürüzlülüğünden kaynaklanır. Ferromanyetik metallere saçılma spine bağlı olduğundan spin yukarı ve spin aşağı elektronlar için farklı saçılma potansiyelleri vardır. Bu iç ve dış potansiyeller, GMR'ın üretilmesine sebep olur ve etkilerini ayırt etmek oldukça zordur (Vouille ve ark. 1999, Barthelemy ve ark. 2002)

2.6.3.2. GMR'ı etkileyen faktörler

Süperörgülerde GMR, tabakaların bileşimi, ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları, toplam kalınlık, ara yüzeydeki pürüzlülük (kabalık), safsızlıklar, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir. Bunun yanında iki ferromanyetik tabakanın manyetizasyonlarının yönelimleri arasındaki açığa bağlıdır. Aynı zamanda çözelti pH'ı, sıcaklığı, konsantrasyonu, depozisyon modu, depozisyon potansiyelleri, katkı maddeleri, akım verimliliği gibi parametreler yalnızca elektrodpozisyonla üretilmiş süperörgülerin GMR davranışını etkiler.

Süperörgülerde yüksek GMR'ın elde edilebilmesinde d bandının yarılmasından kaynaklanan spin asimetrisi, FM/NM metal çiftinin band ve örgü uyumu önemli rol oynar. Bölüm 2.3' de bahsedildiği gibi tabakalar arasındaki bant uyumu herhangi bir spin yönelimine sahip elektronlar için yüksek geçiş sağlarken, zıt spinli elektronlar için zayıf geçişe yol açar. Atomik potansiyeller rastgele olduğundan, ara yüzeyde tabakaları oluşturan atomların birbirine karışması ya da kusurlar, spine bağlı saçılmaya sebep olur. Spine bağlı saçılmanın kuvvetli olması süperörgüdeki iki tür atomun potansiyellerinin bir spin yönelimi için uyumlu, diğer spin yönelimi için uyumsuz olmasından kaynaklanır. Örgü uyumu da bant uyumu kadar önemlidir. Çünkü uyumsuzluk durumunda ara yüzeyde dislokasyonlar ve diğer yapısal kusurlar meydana gelir. Manyetik olmayan tabakalardaki kusurlardan saçılma, spine bağlı değildir ve GMR'ı düşürür. Ferromanyetik tabakadaki kusurlardan saçılmanın spine bağlı olması spin asimetrisine göre değişir. Band ve örgü uyumuna örnek olarak Co/Cu ve Fe/Cr

süperörgüleri verilebilir. Cu' ın kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır ve Co, Cu ile birlikte fcc yapı oluşturabilmektedir. Bu iki elementin örgü sabitleri birbirine çok yakındır. Şekil 2.6' da da gösterildiği gibi aralarında iyi bir bant uyumu vardır. Dolayısıyla Co/Cu süperörgülerde 4.2 K' de % 120, oda sıcaklığında % 65 GMR değeri ölçülmüştür. Benzer şekilde Fe ve Cr cisim merkezli kübik yapıda kristallenir, örgü sabitleri birbirine çok yakındır ve band yapıları uyumludur. Fe/Cr süperörgülerde de 1.5 K' de % 220 GMR değeri elde edilmiştir (Tsymbal ve Pettifor 2001).

GMR etkisi, manyetik olmayan tabaka kalınlığı ile tabakalar arası değişim çiftlenmesinden dolayı osilasyon davranışı gösterir. Manyetik olmayan tabakanın kalınlığı arttıkça, iletim elektronlarının ferromanyetik tabakalar arasında geçiş olasılığı azalacağından ferromanyetik tabakalar arasındaki etkileşme zayıflar ve osilasyon düşer. Aynı zamanda osilasyondaki düşme, manyetik olmayan tabaka içindeki elektronun ortalama serbest yoluna göre tabaka kalınlığının büyük olmasından da kaynaklanabilir. Bunun yanında manyetik olmayan tabaka kalınlığının çok ince olması bu tabaka içinde ufak deliklerin (pinhol) oluşmasına sebep olur. Pinholler ise komşu ferromanyetik tabakalar arasında bir köprü gibi davranarak kuvvetli ferromanyetik etkileşmeye yol açar. Antiferromanyetik dizilmenin engellenmesi GMR' ı düşürür. Yapılan çalışmalarda özellikle elektrodepozisyonla üretilen süperörgülerde GMR değerinin manyetik olmayan tabaka kalınlığı arttıkça, osilasyon yapmaksızın değiştiği de görülmüştür. Osilasyon davranışının gözlenememesi, manyetik olmayan tabaka kalınlığı ferromanyetik çiftlenmeyi tercih ederken, süperörgünün bazı bölgelerinde antiferromanyetik çiftlenmenin görülmesine atfedilir. GMR' ın manyetik olmayan tabaka kalınlığının fonksiyonu olarak monoton azalması tabaka kalınlığının artmasıyla ferromanyetik tabakaların etkileşmesinin zayıflamasından ve elektronların spine bağlı saçılma yaptıkları ara yüzey yoğunluğunun azalmasından kaynaklanır (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Tsymbal ve Pettifor 2001).

GMR değeri, çok ince ferromanyetik tabakalarda düşüktür, kalınlık arttıkça artar ve bir maksimum değere ulaşır, daha büyük tabaka kalınlıklarında tekrar azalır. Çok ince ferromanyetik tabaka kalınlıklarında, tabakalar süreksizdir. Elektronlar tabakalar içinde düşük ortalama serbest yollar ile yetersiz saçılma yapar. Bu da iletkenlikte spin

asimetrisini düşürür. Spine bağlı ara yüzey saçılmalarında ise FM/NM ara yüzeyinde elektronik özelliklerin kurulacağı kritik bir ferromanyetik tabaka kalınlığı değeri vardır. Bu kritik kalınlık değerlerinde GMR düşüktür. Tabaka kalınlığı arttıkça GMR değeri de artar. Daha büyük tabaka kalınlıklarında, özellikle Co ve Fe için, ara yüzeylerdeki spine bağlı saçılmalardan ziyade ferromanyetik tabakanın kendi içindeki bulk saçılmaların artması GMR' ı düşürür (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Tsymbal ve Pettifor 2001).

GMR' ı etkileyen diğer faktör süperörgünün toplam kalınlık (tekrarlama sayısı) değeridir. Genellikle toplam kalınlık arttıkça GMR artar ve belli bir kalınlıkta sabitlenir. Alttabaka üzerine başlangıçta büyütülen ilk birkaç ikili tabakanın yapısı bozuk olduğundan daha üsttekiler için bir buffer (alttabaka ile süperörgünün yapısal uyumunu sağlayan çok ince tabaka) gibi davranır. Küçük toplam kalınlık değerlerinde GMR' ın düşük olması, ferromanyetik tabakalar arasındaki zayıf antiferromanyetik çiftlenimden kaynaklanabilir. Toplam kalınlık arttıkça GMR' ın artması süperörgünün yapısal olarak daha kaliteli hale gelmesine ve dolayısıyla ara yüzeylerde spine bağlı saçılmaların artmasına atfedilir. Bunun yanında süperörgünün en dış yüzeyinden elektronların inelastik saçılması GMR' ı etkiler. En dış yüzeyden inelastik saçılan elektronların en uzun ortalama serbest yolu süperörgünün toplam kalınlığından büyükse, bu saçılma iletkenlik kanallarındaki iletkenliği düşürür ve GMR' ın azalmasına yol açar (Plaskett ve McGuire 1993, Tsymbal ve Pettifor 2001, Paul ve ark. 2003).

Süperörgülerin ara yüzeylerinde tabakaları oluşturan iki farklı atomun birbirine içine karışması ara yüzeyde bir pürüzlülük (kabalık) meydana getirir. Pürüzlülük süperörgüde GMR' ı etkileyen bazı faktörlerden bağımsız düşünülemez. Yani pürüzlülük, tekrarlama sayısı (N), modülasyon dalga boyu (Λ , Eşitlik 2.1), t_{FM} ve t_{NM} ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları olmak üzere t_{FM}/Λ veya t_{NM}/Λ oranı ile değişir. Tabaka kalınlıkları sabit tutularak toplam kalınlık değiştirildiğinde ve tabakaların kalınlıkları artırılarak aynı toplam kalınlığa ulaşıldığında farklı pürüzlülük elde edilir. Bu, tabakalar arasındaki örgü uyumu ve büyüme sırasındaki yüzey enerjisinin iki durumda farklılık göstermesinden kaynaklanır. Ayrıca çoğunlukla pürüzlülüğün artması, yanal dalgaboyuna (yanal korelasyon uzunluğu), tabakaların termodinamik özelliklerine, depozit edilen atomların kinetik özelliklerine, büyütme

teknikine ve şartlarına bağlıdır. GMR, bazı süperörgülerde (Fe/Cr) ara yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla artarken bazılarında (Co/Cu) azalır. Co/Cu süperörgülerde ara yüzey pürüzlülüğünün artmasıyla GMR'ın düşmesi, atomların birbirine karıştığı bölgede Co atomlarının manyetik durumlarının önemli ölçüde değişmesinden kaynaklanır. Bu atomların manyetik momentlerinin değeri düşer ve Co tabakasının manyetizasyonu tarafından zıt yönlendirilebilir. Bu atomlar tarafından yapılan saçılmanın spin asimetrisi azalır ve GMR'ın da düşmesine neden olur (Tsymbal ve Pettifor 2001, Paul ve ark. 2003).

GMR'ın büyüklüğü iki iletim kanalındaki saçılma hızlarına bağlı olduğundan ferromanyetik tabaka içine ya da ara yüzeye uygun bir yabancı madde (safsızlık) depozit edilerek spine bağlı saçılma ayarlanabilir. Dolayısıyla GMR değeri değiştirilebilir. Örneğin Şekil 2.1 (b)'de şematik yapısı gösterilen bir spin valfin NiFe ve Cu tabakaları arasında büyütülmüş çok ince Co tabakaları bu yapıda GMR'ın artmasına sebep olur. Literatürde buna benzer çalışmalar yapılmış ve GMR'ın bazı durumlarda arttığı bazılarında ise azaldığı bulunmuştur. Aynı zamanda bu çalışmalar ile ara yüzeylerin GMR için baskın saçılma merkezleri olduğu ispatlanmıştır (Tsymbal ve Pettifor 2001).

Süperörgülerde GMR değeri sıcaklığın artmasıyla düşer. Bunun en göze çarpan örneği Co/Cu süperörgülerde GMR'ın helyum sıcaklığında % 120 ölçülürken oda sıcaklığında % 65'e düşmesidir. GMR'ın sıcaklık ile etkilenmesi elektron-fonon ve elektron-magnon saçılmalarına bağlıdır. Elektronların fononlardan inelastik saçılması sıcaklık ile önemli derecede değişir. Elektron-fonon saçılmasında spin korunur ve bu süperörgünün öz direnç doyumunu arttırdığından GMR'ı negatif etkiler. Bunun yanında sıcaklığın artması manyetik olmayan tabaka içinde elektronun ortalama serbest yolunu kısaltır, ferromanyetik tabakalar arasındaki elektron geçişini önler ve GMR'ın düşmesine sebep olur. Elektron-magnon saçılması da GMR'ı etkileyen önemli faktörlerden biridir. Elektronların magnonlardan saçılması sırasında spin flip etkisi görülür. Yani spin yukarı ve spin aşağı akım kanalları birbirine karıştığından spin korunmaz. Yüksek sıcaklıklarda spin dalgalanması önemli hale geldiğinden elektron-magnon saçılması GMR'ın düşmesine sebep olur (Tsymbal ve Pettifor 2001).

Çözelti pH' ı süperörgülerin yüzeyinde veya ara yüzey kabalığında, kristal boyutlarında, ferromanyetik tabaka içindeki manyetik olmayan metal miktarında ve çekirdeklenme hızında değişikliğe sebep olur. Bu faktörler ise GMR' ı etkiler. Bilindiği gibi iki değerlikli geçiş metallerinin kompleks olmayan çözeltilerden depozisyonu ve geri çözünmesi ara ürün içerir. Fe grubu metallere de depozisyon ve geri çözünme sırasında benzer olay yaşanır. Bu ara ürün reaksiyonu her metalde, ara ürünün doğasına, kimyasal reaksiyonlara ve sayısına, reaksiyonun katalitik/otokatalitik olmasına göre değişir. Kompleks olmayan çözelti içindeki iyonlar su molekülleri ile kompleks oluşturarak elektrot yüzeyine tutunan bir hidroksil ara ürününe sahiptir. Ara yüzeylerin keskinliğinin ya da kabalığının pH' a göre değişmesi, yüzeye tutunan ara ürünün yüzeyi kaplama miktarı ve yüzeyde kalma süresi ile açıklanır. Düşük pH değerlerinde ara ürünün yüzeyi kaplama miktarı az olduğundan daha keskin ara yüzeyler elde edilir ve GMR değeri yüksektir. Yüksek pH' da ara ürünün yüzeyi geniş şekilde ve uzun süre kaplaması GMR' ın düşmesine sebep olur. Bunun yanında elektrodepozisyon sırasındaki çekirdeklenme hızı pH' ın fonksiyonu olarak değişir. Düşük pH' da büyütülen süperörgüler düşük çekirdeklenme hızına sahiptir. Düşük hızda kristalin kenarları ve basamakları boyunca epitaksiyel büyüme sağlanır. Hatta ilk tabakalardan itibaren kristal örgü oluşmaya başlar. Kristal yapıdaki bu düzen GMR' ın yüksek değerde olmasını sağlar. Yüksek pH değerlerinde yüzeye tutunan ara ürün, metalin katotta indirgenmesini engeller. Bu, kristal yöneliminin kaybolmasına ve örgünün rastgele olmasına sebep olur. pH değerinin optimum değerler (1-3) arasındakinden daha düşük olması, yoğun hidrojen çıkışı nedeniyle kristal yapıları düzgün süperörgülerin üretilmesini zorlaştırır. Bu pH değerlerinde üretilen süperörgülerde de GMR düşüktür (Alper ve ark. 1997, 2004, Weihnacht ve ark. 2003, Şafak ve ark. 2008, Bakonyi ve Peter 2010).

Süperörgülerin ferromanyetik ve manyetik olmayan tabakalarının elektrodepozisyonu potentiostatik ya da galvanostatik modda yapılabilir. Depozisyon modu, yer değiştirme reaksiyonunu etkileyeceğinden ara yüzeyin yapısını ve bileşimini değiştirebilir. Yapılan çalışmalarda P/P modunda üretilen süperörgülerin P/G ve G/G modlarında büyütülenlerinkine göre daha yüksek GMR değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Weihnacht 2003). Bunun yanında elektrodepozisyon sırasında

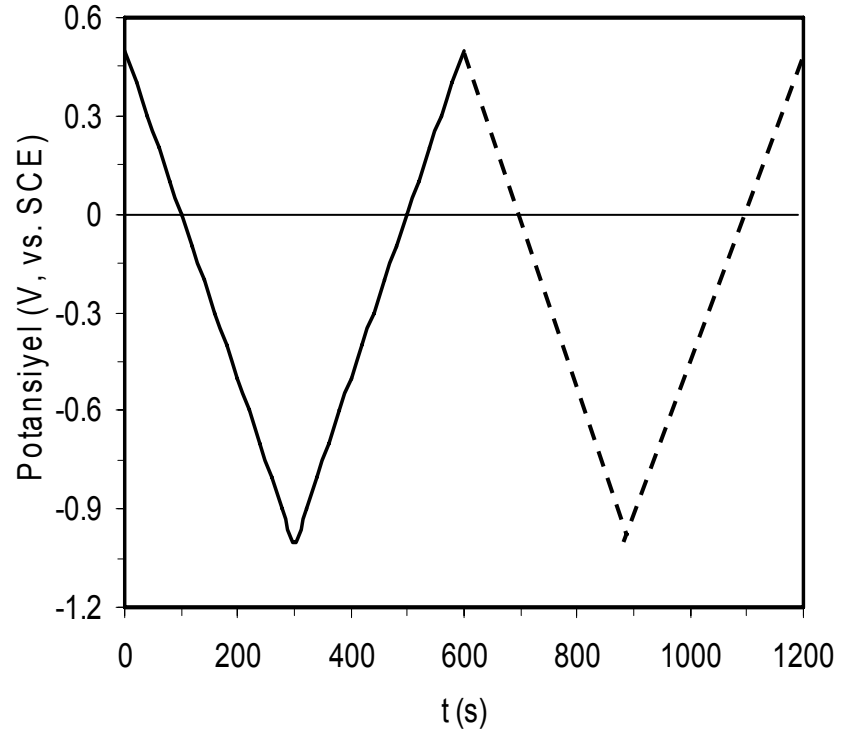
ferromanyetik ve manyetik olmayan tabakalara uygulanan potansiyel ya da akım değerleri de GMR' ı etkilemektedir. Örneğin Chassaing ve ark.' nın Co/Cu süperörgüler üzerine yaptığı bir çalışmaya göre Cu tabakasının depoizasyon potansiyeli -250 mV' ken GMR değeri düşüktür. Daha negatif potansiyelerde GMR artar ve sonra tekrar azalır. Düşük potansiyel değerlerinde GMR' ın düşük olması potansiyel değışimi sırasında Co' ın bir miktar geri çözünmesi ile açıklanır. Yüksek potansiyel değerlerinde ara yüzey kabalığının artması yine GMR' ın düşmesine neden olur (Chassaing ve ark. 1999).

Sakarın, sodyum dedosil sülfat (SDS), triton 100, tiyoüre (thiourea) ve NaCl gibi katkı maddelerinin süperörgülerin yapısını ve GMR' ı nasıl değıştirdiği incelenmiştir (Lenczowski ve ark. 1995, Kelly ve ark. 2000, Chassaing 2001, Peter ve ark. 2001). Bu katkı maddelerini içeren çözeltilerden büyütölen Co/Cu süperörgülerin GMR değerinin katkı maddesi içermeyen çözeltilerden büyütölenlere göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Triton 100 ve tiyoüre içeren çözeltilerden büyütölen süperörgülerde GMR' ın düşüşü kristal yapının bozulmasına atfedilmiştir (Lenczowski ve ark. 1995). SDS içeren Co/Cu süperörgülerin morfolojileri değışir, yani Co içeren sütunlar Cu ile çevrenir. Bu da tabakalar içinde pinholler oluşturarak GMR' ın düşmesine sebep olur (Kelly ve ark. 2000).

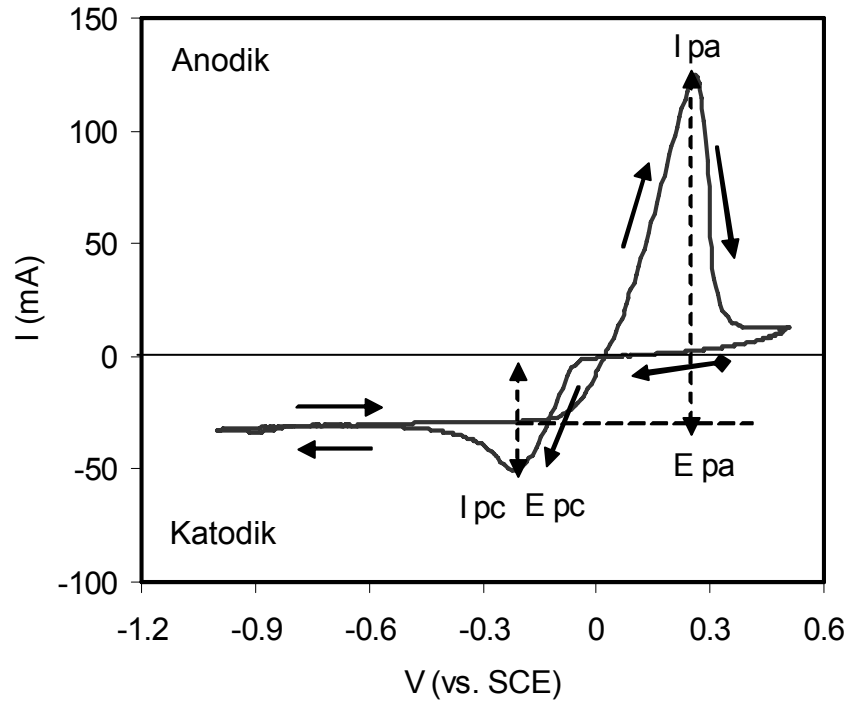
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV) Tekniği

Voltametri, incelenmek istenen maddenin bazı elektrokimyasal özelliklerini araştırabilmek için, uygulanan voltajın fonksiyonu olarak ölçülen akıma dayanan bir tekniktir. Bu teknikle elde edilen grafiklere voltamogram denir. Genellikle teknik, farklı ortamlarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının temeli, yüzeye tutunma olayı ve elektron taşınma mekanizmaları için kullanılır. Voltametrimin çeşitlerinden biri olan dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry, CV) tekniğinde, voltamogramlardan depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri, limit akım bölgeleri belirlenebilir. CV tekniğinde uygulanan potansiyel bir değerden başlar, ileri yönde devam eder ve diğer değerde son bulur. Daha sonra tarama terslendirilir ve potansiyel ters yönde uygulanmaya devam edilerek başlangıç değerine ulaşılır. Böylece tam bir devir yapılmış olur. İstenildiği takdirde tarama sürdürülerek daha fazla devir elde edilebilir. Şekil 3.1' de bu teknikte uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir. Grafikte, düz çizgi ile çizilen ilk üçgen potansiyel değişimi birinci devirde, kesikli çizgi ile çizilen üçgen ise ikinci devirde uygulanan potansiyele karşılık gelir. Potansiyel SCE' ye göre -1.0 V ile +0.5 V arasında değiştirilmiştir. Tarama seçilen bir hızda, pozitif değerden negatif değere doğru ya da negatif değerden pozitif değere doğru yapılabilir. Negatif potansiyel yönünde yapılan tarama ileri tarama, ters yönde yapılan tarama ise geri tarama olarak adlandırılır. Şekil 3.2' de, Şekil 3.1' de zamanla değişimi verilen potansiyel, 0.04 M CuSO₄ içeren bir çözeltiliye uygulandığında elde edilen CV eğrisi verilmiştir. Voltamogram çizilirken potansiyel değeri sağa doğru artırıldığından pozitif akım tarafı anodik, negatif akım tarafı ise katodiktir. Tarama ileri ve ters yönde 20 mV/s hızla, 0.5 mm çapa sahip platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çizilen oklar tarama yönünü göstermektedir. Şekilden görüldüğü başlangıç potansiyelinde (+0.5 V) bir akım değeri ölçülür. Potansiyel azaldıkça akım azalır ve yaklaşık +0.15 V ile -0.05 V arasında sıfırdır. -0.05 V' tan sonra katodik akım artmaya başlar ve -0.2 V (E_{pc}) civarında I_{pc} pik değerine ulaşır. Akımdaki bu artış çözeltideki Cu iyonlarının



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesi sırasında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi



Şekil 3.2. 0.04 M CuSO_4 içeren çözeltinin CV eğrisi (Şafak 2005)

indirgenerek Cu metali haline gelmesinden kaynaklanır. Uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılmaya devam edildiğinde akım, -0.5 V değerine kadar düşer ve -1.0 V' a kadar sabit kalır. Akımın düşmesi, elektrot yüzeyine yakın Cu iyonlarının azalmasına ve sabit kalması Cu' in sınırlı difüzyonuna atfedilir. -1.0 V' tan sonra tarama ters yöne çevrilir. Akım yaklaşık -0.1 V' a kadar sabit kalmaya devam eder ve daha sonra anodik akım artmaya başlar. +0.25 V (E_{pa}) civarında pik değerine (I_{pa}) ulaşır. Anodik akımdaki artış katodik akım sırasında depozit olan Cu' in geri çözünmesine karşılık gelir. Cu' in tamamen geri çözünmesi ile birlikte akım da azalır (Hibbert 1993, Skoog ve ark. 1998).

CV eğrilerinde I_{pa} , I_{pc} , E_{pa} ve E_{pc} değerleri oldukça önemlidir. I_{pa} ve I_{pc} sırasıyla anodik ve katodik taraftaki akımların en yüksek olduğu değerleri yani pik değerlerini verir. Pik akımı, 25°C' de Nernst denkleminde yararlanılarak amper cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad (3.1)$$

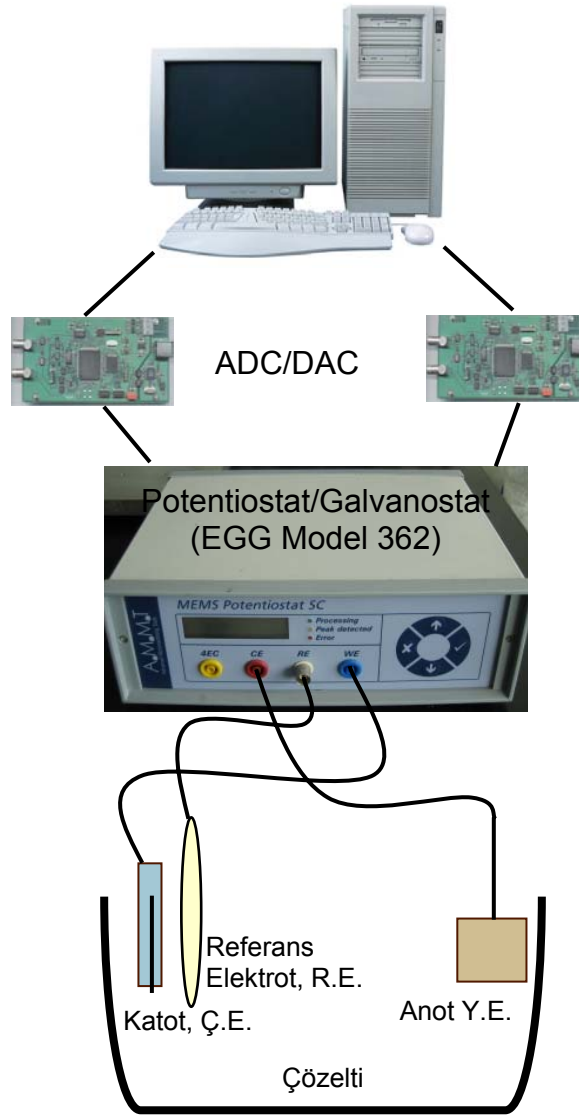
Burada n reaksiyondaki elektronların sayısını, A elektrotun yüzey alanını (m^2), D difüzyon katsayısını (m^2/s), ν potansiyel tarama hızını (V/s) ve C_0 çözeltideki maddelerin konsantrasyonunu (m^{-3}) temsil eder. E_{pa} ve E_{pc} sırasıyla anodik ve katodik tarafta akımların maksimum olduğu sırada uygulanan potansiyel değerleridir. Pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır. E_{pa} ve E_{pc} arasında Eşitlik (3.2)' deki gibi bir bağıntı vardır.

$$E_{pa} - E_{pc} = 2.303 R T / n F = 0.059/n \quad (3.2)$$

Burada R, T, n ve F sırasıyla ideal gaz sabiti, mutlak sıcaklık, reaksiyondaki elektronların sayısı ve Faraday sabitini simgeler (Bard ve Faulkner 1980, Hibbert 1993).

Co/Cu süperörgüleri büyötmek için hazırlanan Co ve Cu iyonlarını içeren çözeltilerin ve pikleri ayırt edebilmek için sadece Co iyonlarını içeren çözeltilerin elektrokimyasal karakteristikleri CV tekniği ile incelenmiştir. TÜBİTAK tarafından desteklenen TBAG-1771 projesi kapsamında laboratuvarımızda kurulan ve CV elde

etmek için kullanılan deneysel düzeneğin şematik yapısı Şekil 3.3’ de verilmiştir. Deneysel düzenek, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabı, potentiostat/galvanostat (P/G), analog dijital çevirici (ADC)- dijital analog çevirici (DAC) ve bilgisayar ile kurulur. Elektrokimyasal hücre kabı içinde bulunan katot (çalışma elektrotu, Ç.E.) platin tel elektrot, anot (yardımcı elektrot, Y.E.) platin levha elektrot ve referans elektrot (R.E.) doymuş kalomel elektrot (SCE)’ dur. Platin inert olduğu ve çözeltideki iyonlar ile reaksiyona girmediği için tercih edilmiştir. P/G yardımıyla elektrokimyasal hücreye istenen aralıkta potansiyel değerleri uygulanır. P/G ile bilgisayar arasındaki iletişimi ADC ve DAC sağlar. Deney, bilgisayarda Pascal programlama dilinde M. Alper tarafından geliştirilmiş bir program ile kontrol edilir (Alper 2002).



Şekil 3.3. CV için kullanılan deney düzeneğinin şematik diyagramı

3.2. Numunelerin Elektrodepozisyonu

3.2.1. Alttabakanın hazırlanması

Elektrodepozisyon tekniğinde alttabakanın seçimi ve hazırlanması süperörgülerin büyümesinde ve özellikleri üzerinde etkin rol oynamaktadır. Bu nedenle süperörgünün elektrodepozisyonuna başlamadan önce kullanılacak alttabakanın dikkatlice ve hassas şekilde temizlenmesi gerekir. Bu tez kapsamında büyütülen numuneler için alttabaka olarak polikristal titanyum (Ti) ve polikristal bakır (Cu) kullanılmıştır. Ti alttabakanın temizlenme süreci Cu alttabakaya göre daha kolay ve hızlıdır. Ti alttabaka önce zımpara kağıdı ile mekaniksel olarak parlatılır. Daha sonra normal ve saf su ile yıkanarak kurulama kağıdı ile iyice kurulur. Parlatılan yüzey üzerine depozisyon yapılacak alan hariç olmak üzere özel bir yalıtkan bant ile kaplanır. Alttabaka olası kirlenmelerden temizlenmesi için tekrar % 10 luk sülfürik asit (H_2SO_4) ve saf su ile yıkanarak depozisyon çözeltisine yerleştirilir.

Cu alttabakalar önce mekaniksel daha sonra elektrokimyasal olarak parlatılır. Mekaniksel parlatmada 240, 800 ve 1200 dereceli zımparalar verilen sıraya göre kullanılır. Kalın zımpara kağıtları alttabakanın yüzeyi üzerindeki kirleri temizler, ince zımpara kağıtları ise kalın zımparanın yüzeyde oluşturduğu çizikleri gidermeye çalışır. Daha sonra alttabaka depozit edilecek yüzey hariç asitlere dayanıklı bir bant ile kaplanır. Bant kaplanırken alttabakayı çalışma elektroduna bağlayabilmek için arka yüzeye bir bakır tel tutturulur. Bundan sonra elektroparlatma işlemine geçilir. Elektroparlatma çözeltisi olarak % 50' lik ortofosforik asit (H_3PO_4) kullanılır. Yeni hazırlanan bir parlatma çözeltisi, yaklaşık 1 saat parlatma işlemine maruz bırakılan ve çözelti içine karışan Cu alttabakanın Cu^{+2} iyonları sayesinde yeşil bir renk alır. Elektroparlatma, çözelti içine yerleştirilmiş Cu alttabaka ve karbon olmak üzere iki elektrotlu bir sistemde elektrotlar arasına uygun bir potansiyel uygulanarak yapılır. Cu alttabaka güç kaynağının pozitif çıkışına, karbon elektrot ise negatif çıkışına bağlanır. Burada Cu alttabakaya uygulanacak potansiyelin iyi ayarlanması gerekir. Çünkü potansiyel, olması gereken değerden az ise mat bir yüzey, fazla ise yüzey üzerinde gözenekler oluşur. Uygulanacak potansiyel, parlatılacak yüzey alanına ve

elektroparlatma çözeltilerinin kullanım süresine bağlıdır. Parlatılacak alan küçükse potansiyel değeri küçüktür. Kullanım süresi uzadıkça çözelti içindeki Cu^{+2} iyonları da artacağından potansiyelin artırılması gerekir. Parlatma sırasında çözelti 2-3 devir/s' lik bir hızla manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. İstenen parlaklık elde edilince numune hemen dışarı çıkarılır. Elektroparlatma işleminden sonra depozit edilecek yüzeyin kirlenmesini ve oksitlenmesini önlemek için numune sırasıyla % 25' lik H_3PO_4 , % 10' luk H_3PO_4 , saf su, % 10' luk H_2SO_4 ve tekrar saf suyla birkaç saniye süreyle çalkalanır. Bu işlemler bittiğinde alttabaka hemen depozisyon çözeltisine daldırılır.

3.2.2. Süperörgülerin depozisyonu

Co/Cu süperörgüleri üretmek için kullanılan sistemin şematik diyagramı Şekil 3.3' de verilen düzeneğe benzemektedir. Depozisyon sırasında üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kabında Ç.E. elektrotuna platin tel elektrot yerine depozisyon için hazırlanmış alttabaka bağlanır. Süperörgüler potansiyel kontrollü üretildiğinden sistemdeki P/G, potentiostat olarak çalışır ve Ç.E.' nin potansiyelinin R.E.' ye göre seçilen sabit bir değerde tutulmasını sağlar. 2.5 cm×2.5 cm yüzey alanına sahip platin Y.E., Ç.E.' nin gerektirdiği akım için kullanılır. Yapılan deneyler sırasında Ç.E. ile Y.E. arasında ~9 cm ve Ç.E. ile R.E. arasında ~2 cm mesafe vardır. DAC ve ADC bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi kurar. DAC bilgisayardan gelen sayısal sinyali bir analog sinyale (voltaja) çevirir. Bu sinyal değeri Ç.E.' nin R.E.' ye göre potansiyeli olarak P/G' ye gönderilir. ADC ise P/G' den gelen analog sinyalleri sayısal sinyale çevirir ve bilgisayara gönderir. Bilgisayar, Pascal dilinde M. Alper tarafından yazılmış bir program ile elektrodpozisyonu kontrol eder (Alper 2002). Aynı zamanda Ç.E. ile Y.E. arasında geçen yük miktarını elde etmek üzere akım değerlerini toplar. Yük miktarını, Eşitlik (2.10)' da yerine koyarak tabaka kalınlığını hesaplar. Bir tabaka için istenen kalınlığa ulaştığında bilgisayar, diğer tabakanın depozisyonu için girilen potansiyel değerini uygular. Böylece süperörgü için istenen toplam kalınlığa ulaşıncaya kadar bu döngü devam eder. Burada tabaka kalınlıkları % 100 akım verimliliğine göre hesaplanır. Bu kalınlıklara beklenen (nominal) tabaka kalınlıkları denir. Ancak depozisyon sırasında uygulanan potansiyel, hidrojen çıkışı ve ara ürün oluşumu gibi istenmeyen olaylar için de harcanır, bu yüzden akım verimliliği düşer. Dolayısıyla gerçek tabaka

kalınlıkları, nominal tabaka kalınlıkları ile akım verimliliğinin çarpımından bulunmalıdır. Süperörgünün depozisyonuna başlamadan önce çözeltinin sıcaklığı kontrol edilir, pH değeri ölçülür. Bu bilgiler, tabaka kalınlıkları, depozisyon potansiyelleri ve istenen diğer bilgiler ile birlikte bilgisayara girilir. Gerekli bağlantılar yapılarak deney başlatılır. Bittiğinde ise zaman kaybetmeden çözülden çıkartılmalıdır.

3.2.3. Süperörgülerin alttabakadan kaldırılması

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

Cu alttabaka üzerine büyütülen filmler elektrokimyasal olarak soyulur. Öncelikle uygun boyutlardaki bir cam levhanın kenarlarına yapışkan sürülür ve cam, alttabakada bulunan filmin üzerine yapıştırılır. Cu alttabaka, arka tarafındaki yapıştırılmış cama karşılık gelen (soyulacak olan) alan hariç bant ile kaplanır. İletkenliği sağlayabilmek için arka yüzeye bakır bir tel tutturulur. Soyulma işlemi için 900 g/L kromik asit (CrO_3) ve 9 g/L H_2SO_4 içeren bir çözelti kullanılır. Hazırlanmış olan numune, soyulma çözeltisine daldırılır ve Ç.E.'ye bağlanır. Y.E. olarak kullanılan karbon elektrot Ç.E.'nin karşısına yerleştirilir. R.E. ise % 0.5 H_2SO_4 içeren bir kap içine koyulur. R.E.'nin diğer elektrotlar ile bağlantısı % 0.5 H_2SO_4 dolu, bir ucu soyulma çözeltisinde diğer ucu R.E.'nin bulunduğu kap içinde olan tuz köprüsü yardımı ile yapılır. Burada amaç kromik asit çözeltisinin R.E.'ye zarar vermesini önlemektir. SCE'ye göre + 0.8 V civarında uygulanan potansiyel Cu'ın soyulması için yeterlidir. Ancak uygulanan bu potansiyelde soyulma işlemi oldukça uzun sürmektedir. Bu nedenle alttabakanın küçük bir kısmından film görününceye kadar daha yüksek potansiyeller uygulanabilir. Film görüldüğünde potansiyel değeri + 0.8 V' u geçmemelidir. Y.E. ile Ç.E. arasında geçen akım sıfıra yaklaşıncaya kadar süreç devam eder. Soyulma işlemi tamamlandıktan sonra numune, asit çözeltisinden tamamen temizlenmesi için dikkatli bir şekilde saf su ile

birkaç kez yıkanır. Alttabakaya bağlı olan filmin kenarları keskin bir bıçakla kesilir. Böylece numune ölçüm için hazırlanmış olur.

3.3. X ışını Difraksiyon (XRD) Tekniği

Metal ve yarıiletken gibi katı madde atomlarının düzenli ve periyodik olarak dizilmesi bunların bir kristal yapıya sahip olduğunu gösterir. Metaller çoğunlukla kübik ve hekzagonal (hcp) yapının değişik Bravais örgülerinde kristallenir, ortorombik ve tetragonal kristal yapılara ise daha az rastlanır. Al, Cu, Ni, Ag ve Au gibi maddeler yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya, Li, Na, Cr, Fe, Ba ve W cisim merkezli kübik (bcc) yapıya ve Co, Zn, Ti ise hcp yapıya sahiptir (Kittel 1986).

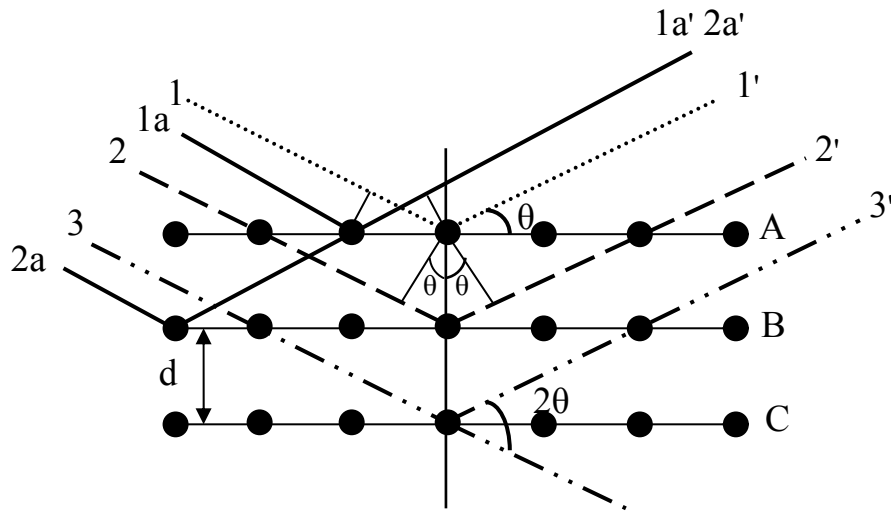
Katıların kristal yapıları ve yapısal özellikleri, dalgaboyu atomlar arası mesafe mertebesinde olan bir ışımının, kristalin atomlarından difraksiyona uğraması ile tayin edilir. Kristal yapı tayininde kullanılan üç teknik nötron, elektron ve x ışını difraksiyonlarıdır. Nötronlar yüksüz ve elektronlara göre kütleleri büyük olduğundan manyetik olmayan bir katı içinde yalnızca çekirdek ile etkileşir. Bu etkileşme sonucunda nötronlar uyumlu (koherent) ve uyumsuz elastik ya da inelastik saçılma yaparlar. Uyumlu elastik saçılma sonucunda difraksiyon deseni elde edilir. İnelastik saçılmadan ise kristaldeki örgü titreşimleri hakkında bilgi edinilebilir. Nötronlar bir manyetik momente sahip olduğundan manyetik madde ile etkileştiklerinde maddenin manyetik özellikleri incelenebilir. Elektronlar, katı içinde birkaç atomik mesafe kadar ilerleyebilir. Bu nedenle daha ziyade kristal yapıların yüzey incelemelerinde kullanılır. X ışınları 10 keV ile 100 keV arasında enerjiye sahiptir ve yüzeyden oldukça derinlere inebilirler. Bu nedenle x ışını difraksiyon (x ray diffraction-XRD) tekniği, kristal yapı, düzlemlerden yansıyan ışımalara ait pik konumları, düzlemler arası uzaklık değerleri, örgü sabiti, tercihli yönelim, tane büyüklüğü gibi özelliklerin tayininde yaygın şekilde kullanılan geleneksel ve tahribatsız bir tekniktir. XRD tekniğinde pik şiddetleri atom numarası (Z) ile orantılı olduğundan atom numarası küçük olan elementlerde şiddet düşüktür. Bu, XRD' nin elektron difraksiyonuna göre bir dezavantajıdır. İlk defa XRD

tekniki ile kristal yapı incelemesi 1912 yılında Bragg tarafından gerçekleştirilmiştir (Cullity 1978, Blakemore 1985, Cao 2005).

Kristal yapı içindeki herhangi bir atoma gelen x ışını bütün yönlerde saçılır. Saçılan ışınlar bazı yönlerde aynı fazdadır ve birbirini kuvvetlendirerek (yapıcı girişim) difraksiyon oluşturur. Şekil 3.4' de, mükemmel bir kristal yapıda, aralarındaki uzaklığın d olduğu A, B, C düzlemlerindeki atomlarda difraksiyonun şematik gösterimi verilmiştir. Dalgaboyu λ olan monokromatik bir x ışını demeti (1a), kristal düzlemi ile θ açısı (Bragg açısı) yapacak şekilde atomik düzleme gönderilmiştir. Bu düzlemdeki herhangi bir atomdan yansıyan 1a' ışını ile başka bir atomdan yansıyan 2a' ışını aynı fazdadır ve bir difraksiyon demeti oluştururlar. Difraksiyonun gerçekleşebilmesi için x ışınları arasındaki yol farkı dalgaboyunun tam katına eşit olmalıdır. 1-2, 1-3 ve 1-4 demetleri arasındaki yol farkı hesaplandığında dalgaboyunun tam katına eşit olduğu görülür. Buradan yola çıkarak Bragg yasası Eşitlik (3.3)' deki gibi yazılır.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Difraksiyon sırasında gelen ışın, yansıtıcı düzlemin normali ve difraksiyon demeti her zaman aynı düzlemde. Bunun yanında difraksiyon demeti ile geçen ışın arasındaki açı 2θ ' dir. Bu açı değerine difraksiyon açısı denir.



Şekil 3.4. X ışını demetinin mükemmel bir kristalden difraksiyonu

Mükemmel bir kristalden elde edilen XRD spektrumundaki pikler bir çizgi gibidir. Eğer incelenmek istenen kristal mükemmel değil ve kullanılan x ışını monokromatik değilse difraksiyon Bragg açısının biraz altındaki bir açı değerinde (θ_1) başlayıp biraz üstündeki açı değerinde (θ_2) biter. Bu durumda spektrumda görülen pikler ince bir çizgi gibi değil genişlemiş bir eğri gibidir. Pikteki bu genişlemeden yararlanarak kristal yapı içindeki farklı yönelime sahip tanelerin büyüklüğü (t) Scherrer Formülü ile Eşitlik (3.4)' deki gibi hesaplanabilir:

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte B difraksiyon pikinin orta noktasının rad cinsinden genişliğidir ve $B = \theta_2 - \theta_1$ ile ifade edilir. θ_B ise difraksiyonun meydana geldiği açı değeridir (Cullity 1978).

Kristal örgü yönelimini hesaplamak için

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

denklemini kullanılır. Bu denklemden I_{hkl} ve I_{hkl}^R sırasıyla ölçülen şiddet ve teorik şiddet değerleri, n ise gözlenen pik sayısıdır (Vicenzo ve Cavallotti 2004)

Süperörgülerin yapısal analizleri de XRD tekniğinden yararlanılarak yapılabilir. Bir süperörgünün XRD spektrumundan modülasyon dalgaboyu, tabakaların periyodikliği, ara yüzeylerin keskinliği ve gerilme bilgileri elde edilebilir. Süperörgünün XRD spektrumunda süperörgü piki ve uydu pikler 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. Uydu pikler her zaman gözlenemeyebilir. Bir Co/Cu süperörgüde, süperörgünün ortalama düzlemler arası mesafesi (d_{SL}):

$$d_{SL} = \frac{N_{Co}d_{Co} + N_{Cu}d_{Cu}}{N_{Co} + N_{Cu}} = \frac{\Lambda}{N_{Co} + N_{Cu}} \quad (3.6)$$

ile hesaplanır. Eşitlikte N_{Co} ve N_{Cu} sırasıyla Co ve Cu tabakalarındaki atomal düzlemlerin sayısı, d_{Co} ve d_{Cu} sırasıyla Co ve Cu tabakalarındaki düzlemler arası uzaklık değerleri, Λ modülasyon dalgaboyudur. Burada, t_{Co} Co tabaka kalınlığı olmak üzere $N_{Co} = t_{Co}/d_{Co}$ ve t_{Cu} Cu tabaka kalınlığı olmak üzere $N_{Cu} = t_{Cu}/d_{Cu}$ formülünden hesaplanabilir. Eşitlik (3.6)' dan teorik olarak hesaplanan düzlemler arası uzaklık değerleri ($d_{SL}=d_t$) ile spektrumdaki pik konumlarının Eşitlik (3.3)' de yerine koyularak hesaplanan deneysel düzlemler arası uzaklık değerleri (d_d) karşılaştırılır. Bu değerler arasındaki % bağıl hata

$$\Delta d = \left| \frac{d_d - d_t}{d_t} \right| * 100 \quad (3.7)$$

denklemden hesaplanır (Cullity 1978, Fuji 1987, Piecuch ve Nevot 1990). Temel Bragg piki etrafında yer alan uydu piklerin konumları:

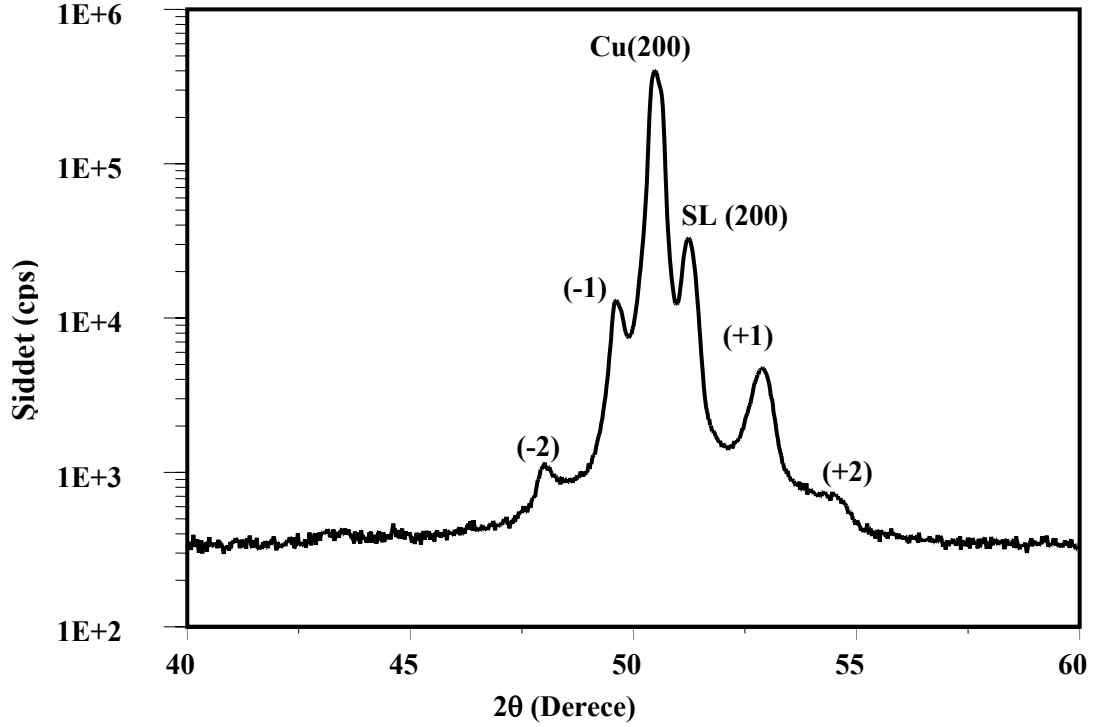
$$2 \frac{\sin \theta_{\pm n}}{\lambda} = \frac{1}{d_{SL}} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (3.8)$$

bağıntısı ile verilir. Burada n temel Bragg piki etrafındaki uydu piklerin mertebesini gösteren bir tam sayı ve $\theta_{\pm n}$ uydu piklerin açılal konumlarıdır. Bu denklemden modülasyon dalga boyu, aynı mertebeye sahip büyük (+ n) ve küçük (- n) açılardaki piklerin konumlarını kullanarak;

$$\Lambda = \frac{n\lambda}{\sin \theta_{+n} - \sin \theta_{-n}} \quad (3.9)$$

bağıntısından hesaplanabilir (Fullerton ve ark 1992). Şekil 3.5' de laboratuvarımızda tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu verilmiştir. Şekilde $2\theta=50.4^\circ$ deki Cu(200) ile işaretli

pik Cu alttabakanın (100) düzlemlerinden kaynaklanan temel Bragg pikidir. Bu pikin hemen sağında, $2\theta=51.2^\circ$ de yer alan ve SL(200) olarak isimlendirilen pik, süperörgünün temel Bragg pikidir. Süperörgünün temel Bragg piki SL(200)' ın yan taraflarındaki küçük ve büyük açı değerlerinde yer alan (-2), (-1) ve (+1) (+2) işaretli pikler süperörgünün uydu pikleridir. Bu piklerin görülmesi süperörgünün periyodik büyüdüğünü gösterir. Birinci mertebeden daha büyük mertebedeki uydu piklerin ölçülebilmesi ise yapının mükemmel bir süperörgü olarak büyüdüğünü ispatlar. Bu numune için modülasyon dalgaboyu Eşitlik (3.9)' de aynı mertebe uydu piklerin açisal konumları yerine konarak hesaplanmıştır. Birinci [(+1) ve (-1)] ve ikinci [(+2), (-2)] mertebe uydu piklerden yapılan hesaplamalara göre modülasyon dalga boyları sırasıyla 6.02 nm ve 5.88 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, modülasyon dalgaboylarının kendi aralarında iyi bir uyuma sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, tabaka kalınlıkları toplanarak bulunan gerçek modülasyon dalgaboyuna (6 nm) da oldukça yakındır.



Şekil 3.5. Tek kristal Cu(100) üzerine büyütülen 334[Ni(3 nm)/Cu(3 nm)] nominal kalınlıklı bir süperörgünün XRD spektrumu (Alper 2003)

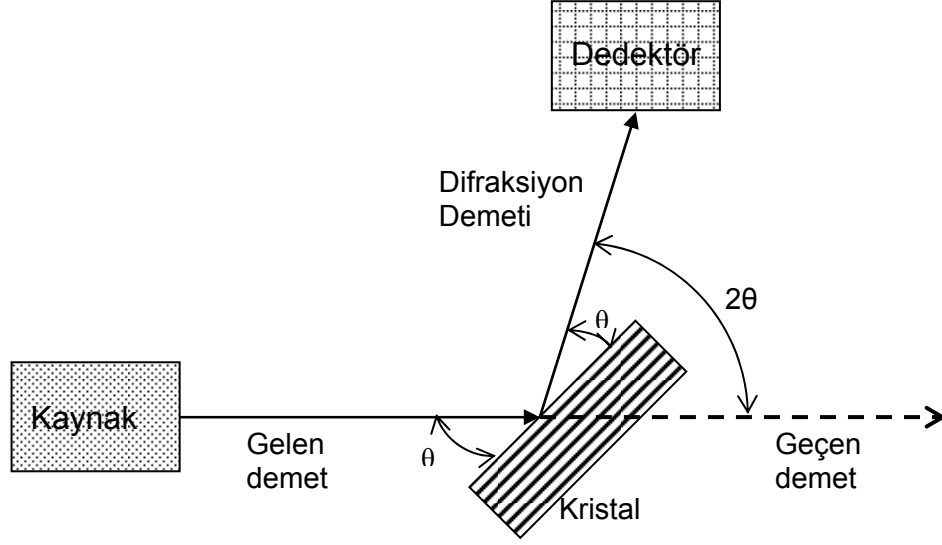
Kübik yapılarda, kristaldeki düzlemler arası uzaklık ile örgü sabiti (a) arasında

$$a = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.10)$$

bağıntısı vardır. Burada (hkl) düzlemin miller indislerini belirtir. XRD spektrumunda görülen temel Bragg pikleri 1 ya da 2 tane ise süperörgünün örgü sabiti Eşitlik (3.10)' dan direkt olarak bulunabilir. Burada d yerine Eşitlik (3.3)' den hesaplanan değer konulur. Genellikle literatürdeki değere en yakın değer, gözlenen piklerden en yüksek açı konumunda bulunan ile hesaplanandır. Eğer gözlenen pik sayısı 3 ve 3' den fazla ise örgü sabitinin en doğru değeri en küçük kareler yöntemiyle hesaplanır. Bunun için piklerin s ($=h^2+k^2+l^2$) değerinin $\sin^2 \theta$ ' ya bağlı grafiği çizilerek bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi hesaplanarak (3.3) ve (3.10) eşitliklerinde yerine konur ve örgü sabiti bulunur (Cullity 1978).

Şekil 3.6' de bir x ışını difraktometresinin şematik yapısı verilmiştir. Tungsten metalinin ısıtılması ile elde edilen elektronlar yüksek hızlarda bir metal hedef üzerine gönderilerek x ışını elde edilir. Bu hedef difraktometrede kaynak olarak kullanılır. Şekilden görüldüğü gibi kaynaktan çıkan x ışınları kristal üzerine θ açısı yaparak düşer. Gelen ışının bir kısmı kristalden geçer bir kısmı yansır. Gelen ışın ile yansıyan ışın arasındaki açı değeri 2θ , difraksiyon açısı kadardır. Düzlemlerle θ açısı yaparak yansıyan ışınlar bir difraksiyon oluşturur. Dedektör yardımıyla difraksiyona uğrayan demetlerin şiddeti difraksiyon açısının fonksiyonu olarak ölçülür (Cullity 1978).

Bu tez kapsamında numunelerin XRD spektrumları Balıkesir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı' ndaki Philips Analytical marka x ışını difraktometresi ile elde edildi. Co ve Cu' ın beklenen yansımaları 40° - 100° arasında olduğundan ölçümler $2\theta = 40^\circ$ - 100° arasındaki açılarda, $0,02^\circ$ adımlar halinde, Cu K_α ($\lambda = 0,15406$ nm) ışınması kullanılarak gerçekleştirildi.

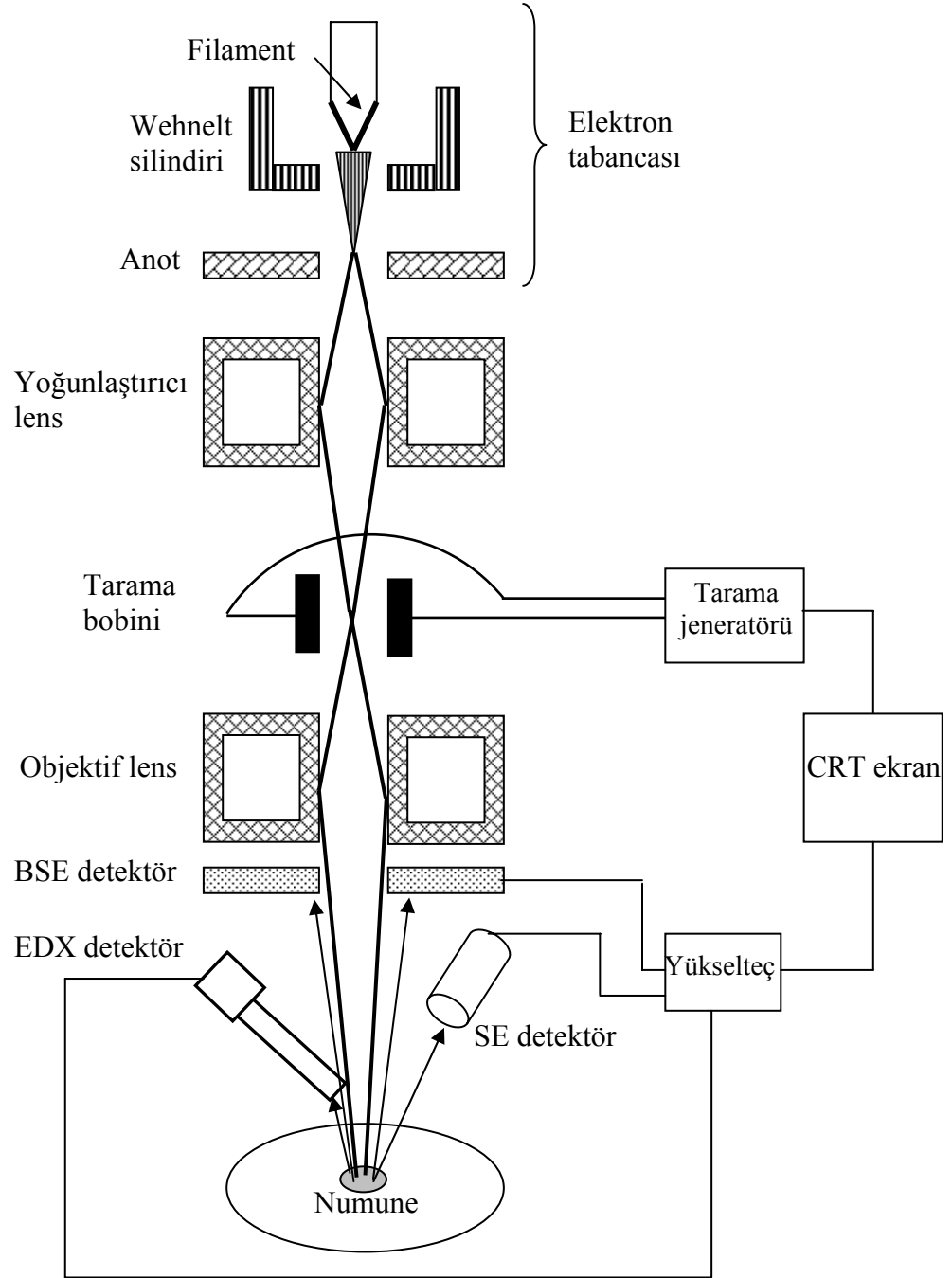


Şekil 3.6. Bir X ışını difraktometresinin şematik gösterimi

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı X-ışını (EDX) Spektrometresi

Malzemelerin topografik özellikleri, morfolojisi, faz dağılımı, kristal yapısı, kristal yönelimi ve kusurları Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) ile tayin edilebilir. Bunun yanında SEM' e x ışını ya da elektron spektrometresi monte edilerek malzemelerin içerikleri ve bunların miktarları hakkında bilgi elde edilir. Malzemelerin mikro yapısal analizleri için elektron demeti kullanıldığından yüzeyden daha derinlerde yüksek çözünürlükle inceleme yapılır. SEM' de özellikleri incelenecek malzeme iletken olmalı ya da ölçümler sırasında çeşitli işlemler ile iletken hale getirilmelidir. Şekil 3.7' de SEM' in şematik yapısı verilmiştir. Çoğunlukla tungstenden yapılan filament, katot olarak kullanılır. Elektron demeti oluşturabilmek için filamente akım uygulanarak ısıtılır. Anot, ısınan elektronları kuvvetli bir şekilde kendine çeker. Wehnelt silindiri, hızlanan elektronları odaklar ve yayılma miktarlarını kontrol eder. Elektron demeti, elektron tabancasını terk ettikten sonra elektromanyetik ya da elektrostatik alanlar yardımıyla odaklanır. Yoğunlaştırıcı lensler elektron demetinin çapını azaltarak yoğunlaşmasını sağlar. Yoğunlaşan demet objektif lensler tarafından numunenin istenen noktasına odaklanır. Lensler SEM' de

büyütmenin sınırlarını ve görüntünün derinliğini ayarlar. Tarama bobinleri, objektif lenslerin yakınına ya da içine yerleştirilir. Bunlara tarama jeneratörü yardımıyla değişken voltajlar uygulanır ve demeti ileri geri yönde saptıran bir manyetik alan oluşturulur. Böylece bobinler numune üzerindeki demetin konumunu kontrol ederek yüzeyde tarama yapmasını sağlar. SEM' de görüntü elde edilirken vakum ortamında



Şekil 3.7. SEM' in şematik diyagramı

çalışılır. Çünkü gaz dolu bir ortamda elektron demeti üretilemez ve korunamaz. Gaz, elektron demeti ile reaksiyona girerek yanmaya sebep olur ya da demetteki elektronlar iyonize olur. Numune yüzeyine çarpan elektron demeti numune ile elastik ya da inelastik etkileşme yapar. İnelastik etkileşmede enerji demetten numuneye aktarılırken elastik etkileşmede elektron demeti enerji kaybına uğramadan yön değiştirir. Elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu geri saçılma elektronları, ikincil elektronlar, x ışını, auger elektronları ve katotliminisans açığa çıkar. Geri saçılma ve ikincil elektronlar yüzey topografisi hakkında bilgi verir. Çoğunlukla SEM' de bu elektronlar dedektörler yardımıyla dedekte edilir ve bir sinyale çevrilerek ekrana gönderilir (Chandler 2003, <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/home.html> 2010). Numuneden yayınlanan x ışınları SEM' e monte edilmiş bir enerji dağılım x ışını dedektörü (EDX) ile toplanır. Bir malzemeye yüksek hızla bir elektron demeti gönderildiğinde o malzeme karakteristik bir x ışını yayınlamaktadır. Bu da numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

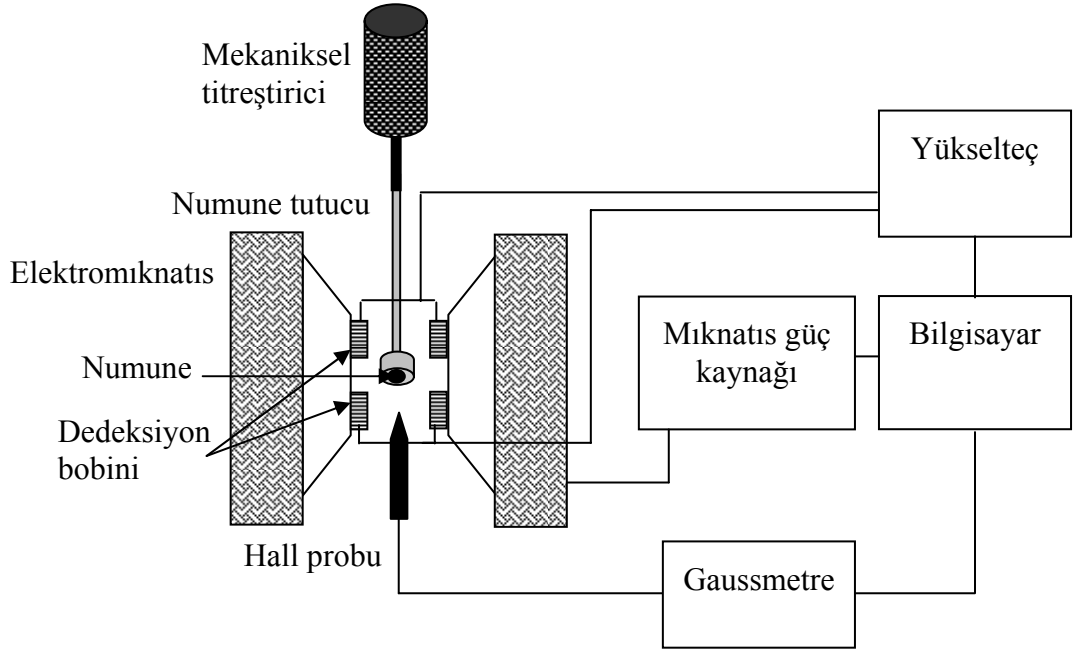
Bu tez kapsamında numunelerin SEM ve EDX çalışmaları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü' nde bulunan enerji dağılım x ışını dedektörünün (EDX, Oxford Instruments Inca Energy) bağlı olduğu taramalı elektron mikroskobu (Zeiss 50 VP) ile yapılmıştır. Ölçümler her bir numunenin üç farklı alanından alınarak, % atomik (% at.) ortalama bir değer hesaplanmıştır.

3.5. Titreşken Numune Manyetometresi (VSM)

1956 yılında Foner tarafından bulunan Titreşken Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) malzemelerin manyetik özelliklerini incelemek için kullanılan bir cihazdır. Bir malzeme düzgün bir manyetik alana konulduğunda alınganlık ve uygulanan manyetik alanın çarpımıyla (χH) orantılı bir dipol momenti indüklenir. Bu malzeme sinusoidal olarak titreştirildiğinde Faraday yasasına göre numune yakınlarındaki manyetik akı değişimi elektriksel sinyal üretir. Bu sinyal,

$$V = Gm\omega A \cos(\omega t) \quad (3.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada G bobinlerin geometrik faktörü, m numunenin momenti, A ve ω sırasıyla titreşimin genliği ve açısal frekansıdır. Şekil 3.8’ de bir VSM’ in şematik yapısı gösterilmiştir. İncelenmek istenen numune, numune tutucuya takılır ve elektromıknatısların arasına dedektör bobinlerinin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Mekaniksel titreştirici numunenin yatay ekseninde titreşmesini sağlar. Elektromıknatıslar güç kaynağı yardımıyla ortamda gereken manyetik alanı üretir ve bu alan istenen şekilde değiştirilir. Mıknatıs güç kaynağı, elektromıknatıslardaki alanı kontrol edebilmek için bilgisayara bağlanmıştır. Yüksek alan değerlerinin üretilmesi sonucu ısınan elektromıknatıslar su akışı ile soğutulur. Ortamdaki manyetik alan, mıknatıslar arasına yerleştirilmiş gaussmetrenin probu ile ölçülür. Dedeksiyon bobinleri, numunenin titreşmesiyle değişen akıya bağlı olarak sinyal voltajı oluşturur. Elde edilen sinyaller yükselteç aracılığıyla çevredeki gürültülerden arındırılarak bilgisayara gönderilir. Böylece uygulanan manyetik alana (H) bağlı olarak manyetik moment (m) değerleri elde edilir. VSM, numune ölçümlerine geçilmeden önce yuvarlak, küçük ve saf Ni standart ile kalibre edilir. Ni standardın doyum noktasındaki manyetik moment değeri kütesinden yola çıkarak bulunur ve bobinlerde indüklediği



Şekil 3.8. VSM’ in şematik diyagramı

voltaj değeri ölçülür. Bu iki değerden yola çıkarak bir kalibrasyon sabiti elde edilir. Numunelerin ölçümleri sırasında bu sabit, okunan voltaj değerlerini moment değerine çevirmek için kullanılır (Lindemuth ve ark 2001, Guertin ve Foner 2003, <http://uweb.txstate.edu/~ab35/manuals/VSM/vsm.pdf> 2010, <http://family-held.org/Rudy/publications/unpublished/papers/vsm/VMS%20Paper.htm> 2010).

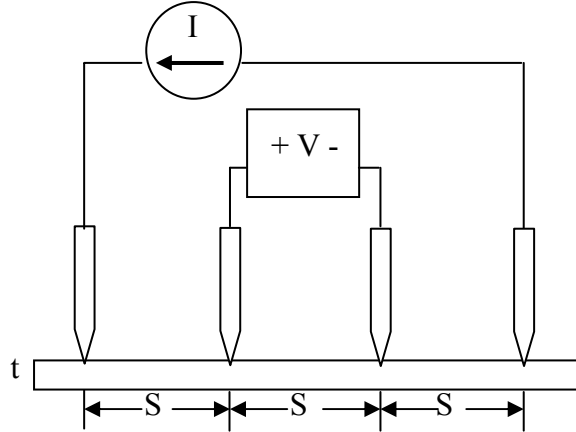
Bu tez kapsamında üretilen numunelerin manyetik özellikleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne 2005K120170 nolu DPT projesi ile kurulan ADE EV9 Model VSM ile yapılan ölçümlerden yararlanılarak incelenmiştir. Manyetik alan film düzlemine paralel ve dik uygulanmıştır. Öncelikle paralel ölçüm için bir kalibrasyon yapılarak numune, elektromıknatıslar arasına Şekil 3.8' deki gibi yerleştirilmiştir. Uygulanan alana bağlı olarak manyetik moment değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra dik ölçümler için tekrar kalibrasyon yapılmıştır. Lolipop şeklindeki bir numune tutucuya numune tutturularak elektromıknatıslar arasına yerleştirilmiştir. Böylece manyetik alanın film düzlemine dik gelmesi sağlanmıştır. Bu ölçümlerden yararlanarak manyetik alanın film düzlemine hem paralel hem de dik olduğu durum için histeresis eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yola çıkarak her numune için kolay eksen, zor eksen, doyum manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), koersivite (H_c) ve kalıcı manyetizasyonun doyum manyetizasyonuna oranı olarak ifade edilen karelik derecesi ($S=M_r/M_s$) gibi özellikleri tayin edilmiştir. Bilindiği gibi manyetizasyon manyetik moment değerinin hacme bölünmesiyle elde edilir ($M=m/V$). Bu nedenle numunelerde de M_s değerinin bulunabilmesi için doyum noktasındaki manyetik momentin hacme bölünmesi gerekir. Üretilen ince filmlerde hacim alanın (A) kalınlıkla (t) çarpılmasıyla elde edilir ($V=A*t$). Süperörgülerde ise bir ferromanyetik tabaka kalınlığı (t_{Co}) tekraralama sayısı (N) çarpılarak toplam manyetik tabaka kalınlığı hesaplanır. Hesaplanan değer alan ile çarpılarak hacim bulunur ($V=t_{Co}*N*A$). Benzer şekilde M_r değeri de uygulanan manyetik alanın sıfırlandığı noktada ölçülen manyetik moment değerinin hesaplanan hacme bölünmesiyle elde edilir. Koersivite değeri ise histeresis eğrilerinden tayin edilir.

3.6. Manyetorezistans (MR) Ölçümü

İnce filmlerin iletkenliklerini ya da dirençlerini ölçmek için yaygın olarak iki teknik kullanılır. Bunlar dört nokta prob metodu ve Van der Pauw (VDP) metodudur. Her iki teknikte de numune yüzeyindeki dört noktadan prob uçları yardımıyla ohmik kontakt sağlanır. İki noktaya akım kaynağı, diğer iki noktaya voltmetre bağlanır. Şerit şeklindeki filmlerin direnç değerlerini ölçmek için dört nokta prob metodu kullanılır. Şekil 3.9’ da şerit şeklindeki bir ince filmin dört nokta probuyla direnç ölçümü verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi film yüzeyinde, aynı çizgide, eşit aralıklarla dört nokta belirlenir. Genellikle filmin iki ucunda bulunan dış noktalara yerleştirilen problara akım kaynağı, içte bulunan iki noktaya yerleştirilen problara da voltmetre bağlanır. Böylece direnç

$$\rho = 2\pi s F V / I \quad (3.12)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada s , problar arasındaki uzaklık, F düzeltme faktörü, V potansiyel ve I akımı temsil eder. Prob uçlarının çapı, problar arasındaki s mesafesinden küçük olmalıdır. Aksi takdirde ölçüm hataları ile karşılaşılır (Wentworth 2003).



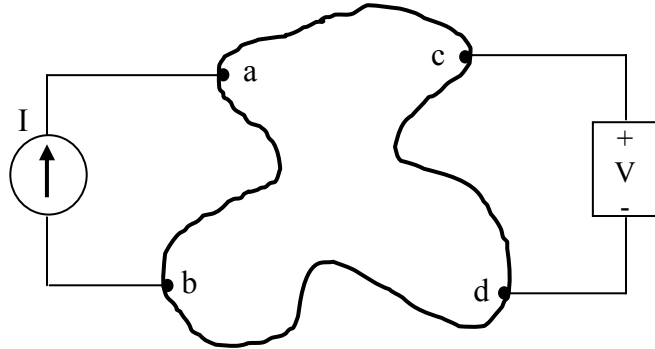
Şekil 3.9. Şerit şeklindeki bir ince filmin dört nokta prob metoduyla direnç değerinin ölçülmesi

VDP metodu 1958 yılında Van der Pauw tarafından malzemelerin öz direncini ve Hall katsayısını ölçmek için geliştirilmiş bir tekniktir. Bu teknik yardımıyla Şekil 3.10’ da verildiği gibi şekilleri düzgün olmayan numunelerin ölçümleri rahatlıkla yapılabilir.

Genellikle dört nokta prob metoduna göre daha az film alanı gerektirir. Kontakt yerleri malzemenin kenarlarında, nokta şeklinde, keyfi olarak belirlenebilir. Şekil 3.10' da görülen film yüzeyinde akım a-b noktalarından uygulanırken, potansiyel farkı c-d noktalarından ölçülür. Filmin direnç değeri

$$R_{ab,cd} = \frac{|V_c - V_d|}{|I_{ab}|} \quad (3.13)$$

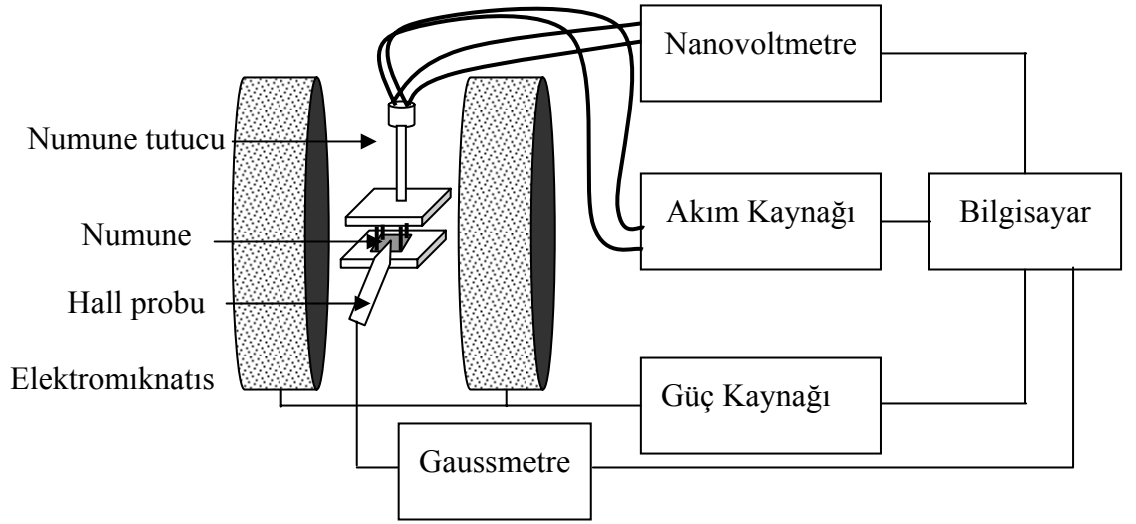
olarak hesaplanır. $|V_c - V_d|$ c ve d noktaları arasındaki potansiyel farkı, $|I_{ab}|$ a-b noktaları arasından geçen akımı belirtmektedir. VDP metodunda birbirine komşu iki noktadan akım uygulanırken diğer iki noktadan potansiyel fark ölçülebilir. Numune yüzeyi düzgün ve kontaktlar iyi sağlanmışsa örneğin şekle göre $R_{ab,cd}$ direnci ile $R_{bd,ca}$ direnci birbirine eşit olmalıdır (Pauw 1958a, 1958b, Wentworth 2003).



Şekil 3.10. Yüzey alanı düzgün olmayan bir numunenin VDP metodu ile direnç değerinin ölçülmesi

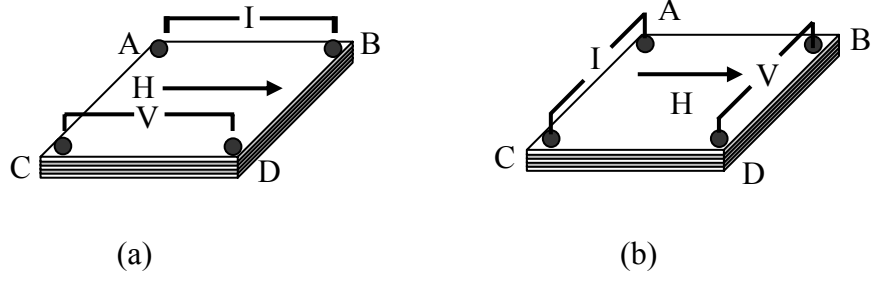
Bu tez kapsamındaki numunelerin MR ölçümler oda sıcaklığında, $\pm 12\text{kOe}$ arasındaki manyetik alanlarda ve VDP metodu ile Balıkesir Üniversitesi'nde geliştirdiğimiz MR ölçme sistemiyle yapılmıştır. Şekil 3.11' de MR ölçümleri için kullanılan sistemin şematik yapısı görülmektedir. MR ölçümü için hazırlanan numune, numune tutucuya yerleştirilir. Numunenin yüzeyine, numune tutucunun iğneleri değiştirilerek dört noktadan kontakt sağlanır. Manyetik alan oluşturan elektromıknatısların ortasına yerleştirilir. Önce bir avometre yardımıyla kontaktlar

kontrol edilir. Sonra bir birine komşu iki nokta nanovoltmetreye, diğer iki nokta akım kaynağına bağlanır. MR ölçümü sırasında akım sabit tutulur, voltaj değeri manyetik alanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Akım sabit bir değerde tutulduğunda voltaj direnç ile doğru orantılıdır. Numunenin MR değeri için direnç değişimi gerekli olduğundan kaydedilen voltaj değeri ile işlem yapılabilir. Bir güç kaynağına bağlı olan elektromıknatıslar tarafından üretilen manyetik alanın şiddeti Hall probu ile ölçülür ve değeri gaussmetreden okunur. Ölçümü kontrol edebilmek için akım kaynağı, nanovoltmetre, gaussmetre ve güç kaynağı bilgisayara bağlanır.



Şekil 3.11. Manyetorezistans ölçümleri için kullanılan deneysel sistemin şematik yapısı

Şekil 3.12 (a)' dan görüldüğü gibi numune yüzeyinde akım, A ve B noktaları arasında uygulanırsa potansiyel C ve D noktalarından, akım C-D noktaları arasında uygulanırsa potansiyel A-B noktalarından ölçülür. Manyetik alan, uygulanan akıma paralel olduğundan boyuna manyetorezistans (BMR) değerleri elde edilir. Bu durumda VDP direnci $R_b = V_C - V_D / I_{AB}$ olarak hesaplanır. Eğer akım Şekil 3.12 (b)' deki gibi A ve C noktaları arasında uygulanırsa, potansiyel B ve D noktalarından, akım B-D noktaları arasında uygulanırsa potansiyel A-C noktalarından ölçülür. Manyetik alan, uygulanan akıma dik olduğundan enine manyetorezistans (EMR) değerleri bulunur. Direnç, $R_e = V_B - V_D / I_{AC}$ denklemiyle hesaplanır.



Şekil 3.12. (a) BMR ve (b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için kontakt noktaları

Filmin direncindeki yüzde değişim miktarı MR (%)

$$MR(\%) = \frac{R(H) - R_{\min}}{R_{\min}} \times 100 \quad (3.14)$$

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

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Co/Cu süperörgüler değişik depoziyon şartlarında üretildi ve özellikleri incelendi. Co/Cu süperörgü çalışmamızın nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir: Co, doğada hcp yapıda ($a=0.2507$ nm ve $c=0.4070$ nm) kristallenir. Ancak Cu ile fcc yapı oluşturabilmektedir. fcc yapıdaki Co ($a=0.35447$ nm) ile Cu ($a=0.36148$ nm)' in örgü sabitleri birbirine çok yakındır (Cullity 1978). Co ve Cu' in standart elektrot potansiyelleri (Co: -0.28 V NHE, Cu: $+0.34$ V NHE) birbirinden çok farklı olduğundan tek çözüldüden süperörgü kolayca elektrodepozit edilebilmektedir. Co ile Cu' in elektron bant uyumları, yüksek GMR değerlerinin elde edilmesi için oldukça elverişlidir. Bölüm 2.3' de anlatıldığı gibi Co/Cu süperörgülerde arayüzey bir spin filtresi gibi davranır. Bu durum GMR' in temel kaynağı olan elektronların spine bağlı saçılmasını etkiler. Şimdiye kadar en yüksek MR değerleri Co/Cu süperörgülerde gözlenmiştir. Elektrodepozisyon tekniği ile üretilmiş süperörgülerin yapısal, kimyasal, manyetik özellikleri ve MR davranışları çözelti konsantrasyonu, sıcaklığı, pH' ı, katkı maddeleri, depoziyon potansiyeli gibi kimyasal parametrelere ve ferromanyetik ve manyetik olmayan tabaka kalınlıkları, toplam kalınlık (tekrarlama sayısı), alttabaka, kristal yönelimi gibi fiziksel parametrelere bağlı olarak değişir. Elektrodepozisyonla büyütülen Co/Cu süperörgülerin GMR değerleri optimize edilmemiştir.

Çalışmada, ilk önce polikristal Cu alttabaka üzerine büyütülmüş saf Co ve CoCu alaşım filmlerinin yapısal, kimyasal, manyetik ve MR özellikleri, süperörgülerin özellikleri ile karşılaştırabilmek amacıyla incelendi. Elde edilen sonuçlar bu bölümün 2. kısmında verilmiştir. 3. kısımda polikristal Ti üzerine çözelti pH' ı ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş Co/Cu süperörgülerin elektrodepozisyonları, yapısal, kimyasal ve MR özellikleri anlatıldı. 4. kısımda ise Cu üzerine üretilen Co/Cu süperörgülerin depoziyon şartları vurgulandı. Toplam kalınlığın, Co ve Cu tabaka

kalınlıklarının süperörgülerin yapısal, kimyasal, manyetik ve MR özelliklerini nasıl etkilediği araştırıldı.

4.2. Saf Co ve CoCu Alaşım Filmleri

4.2.1. Saf Co ve CoCu alaşım filmlerin elektrodepozisyonu

Saf Co filmi üretmek için kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3) ve sülfamik asitten ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) oluşan bir S1 çözeltisi hazırlandı. CoCu alaşım filmleri ise S1 çözeltisinde kullanılan kimyasal maddelere ilaveten bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içeren bir S2 çözeltisinden büyütüldüler. Çözeltilerin içerdiği maddeler ve kullanılan miktarlar Çizelge 4.1’ de verildi. Çözeltiler ilk hazırlandığında $\sim 28^\circ\text{C}$ sıcaklığında ve pH değerleri ~ 2.50 olarak ölçüldü. Filmler, kuvvetli (100) yönelimine sahip polikristal Cu alttabaka üzerine SCE’ ye göre -1.5 V ’ luk depozisyon potansiyelinde üretildi. -1.5 V depozisyon potansiyelinin kullanılmasının sebebi Bölüm 4.4’ de anlatılan Cu üzerine büyütülen Co/Cu süperörgülerin Co tabakalarını üretmek için bu değer kullanılmasıdır. -1.5 V ’ luk potansiyel değeri seçilirken önce Bölüm 4.2.2’ de bahsedilen CV eğrilerinden yola çıkarak bir potansiyel aralığı belirlendi, sonra bir seri numune üretilerek metalik parlaklıkları karşılaştırılarak uygun depozisyon potansiyelinin seçimine karar verildi. Filmler süperörgüler ile uyumlu olması için $1 \mu\text{m}$ toplam kalınlığında büyütüldü. Böylece saf Co ve CoCu alaşım filmlerinin özellikleri Co/Cu süperörgülerin özellikleri ile uygun şekilde karşılaştırılması amaçlandı.

Çizelge 4.1. Saf Co, CoCu alaşım filmlerini ve Co/Cu süperörgüleri büyütmek için kullanılan çözeltiler

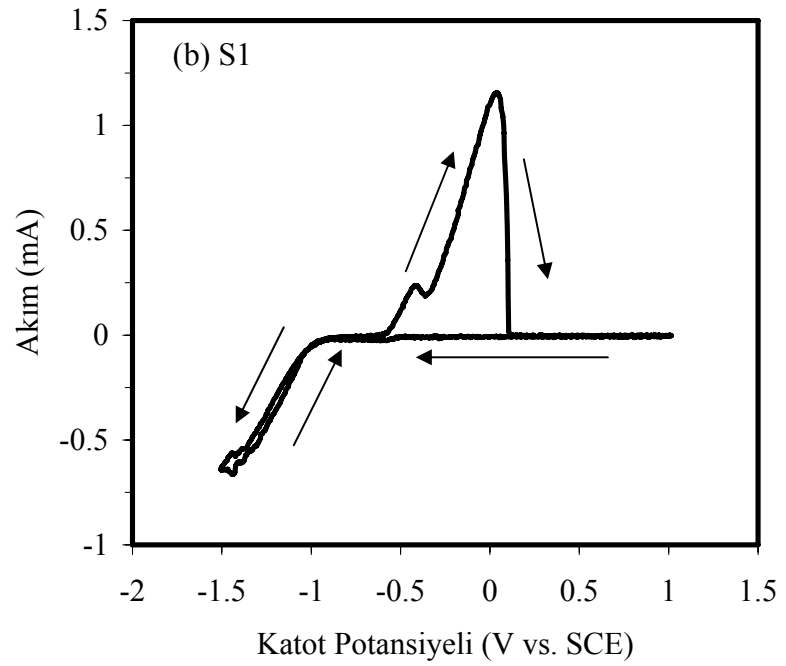
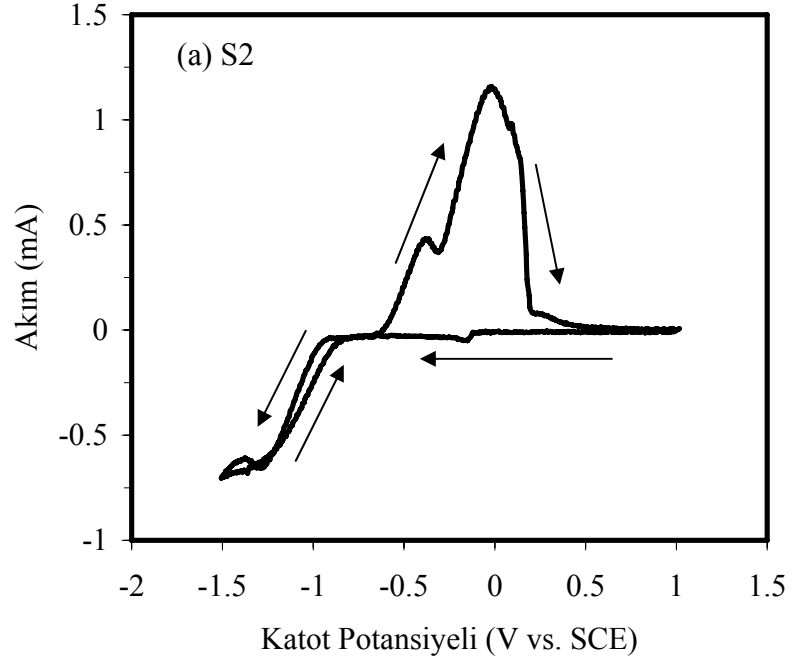
Çözelti adı	Kobalt Sülfat (M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	Bakır Sülfat (M) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	Borik Asit (M) H_3BO_3 (Merck)	Sülfamik Asit (M) $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Riedel de Haen)
S1 (saf Co)	0.27	-	0.022	0.01
S2 (CoCu alaşım filmi ve Co/Cu süperörgüler)	0.27	0.022	0.022	0.01

4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

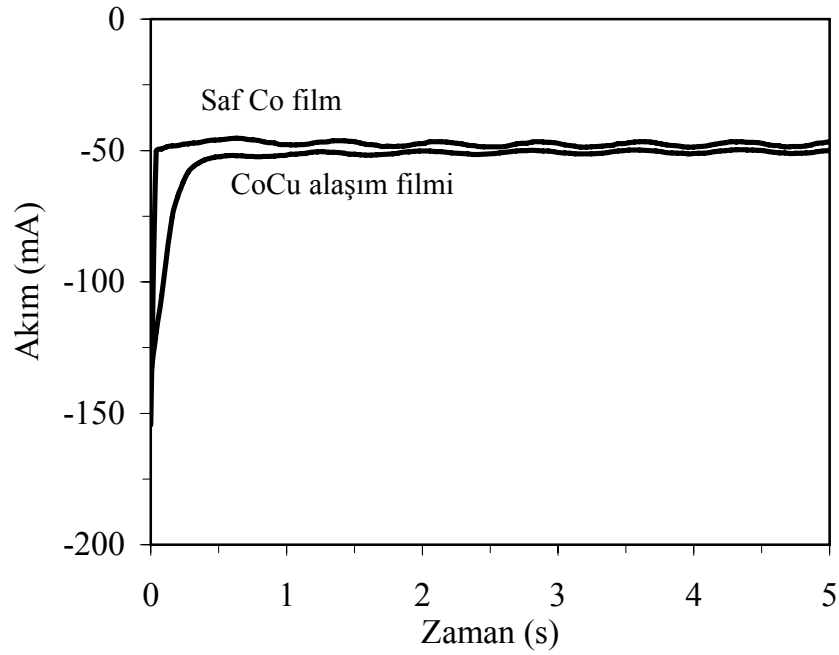
CoCu alaşım filmini ve Co/Cu süperörgüleri üretmek için hazırlanan S2 çözeltilisinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniği ile incelendi. Şekil 4.1 (a)' da S2 çözeltilisinin CV eğrisi, (b)' de ise Co ve Cu' dan kaynaklanan pikleri ayırt edebilmek amacıyla S1 çözeltilisinin CV eğrisi verildi. Voltamogramları, potansiyel taraması 20 mV/s hızla, SCE' ye göre +1.0 V ile -1.5 V arasında, 0.5 mm çaplı platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirilen deneylerde akım potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilerek elde edildi. Oklar tarama yönünü göstermektedir. Şekil 4.1 (a)' dan görüldüğü gibi +1.0 V ile -0.2 V arasında bir reaksiyon olmadığından akım değeri sıfırdır. -0.2 V civarında gözlenen küçük pik Cu depozisyonuna karşılık gelir. Çünkü bu pik Cu içermeyen çözeltilinin CV eğrisini gösteren Şekil 4.1 (b)' de ortaya çıkmaz. -0.2 V ile -0.8 V arasında Cu' ın sınırlı difüzyonundan kaynaklanan bir limit akım bölgesi oluşur, çünkü Cu' ın çözeltideki konsantrasyonu Co' a göre düşüktür. -0.8 V' dan itibaren Co' ın da Cu ile depozit olmaya başlamasıyla birlikte akımda daha hızlı bir artış gözlenir. Bu potansiyelde, Co ve Cu' ın depozisyonuna H₂ gaz çıkışı da eşlik eder. Akım -1.5 V' a kadar hemen hemen doğrusal bağımlılığını sürdürür. Katodik tarafta -1.5 V' a ulaşıldığında tarama ters yöne (anodik tarafa) çevrilir. Anodik yönde tarama yapılırken -0.8 V' a kadar akım azalmaya başlar ve aynı potansiyel bağımlılığı devam eder. Yaklaşık -0.6 V' dan itibaren anodik akım artmaya başlar. -0.3 V civarında bir pik ve +0.02 V civarında ikinci bir pik değerine ulaşır. Bu pikler Co' ın iki aşamada geri çözüldüğünün bir göstergesidir. Şekil 4.1 (a)' daki +0.02 V civarında gözlenen pikin (b)' dekine göre daha geniş olması Co ile Cu' ın çözünme piklerinin birleşmesinden kaynaklanır. Bu voltamogramdan elde edilen verilere göre Cu ve Co' ın depozisyonu sırasıyla -0.2 V ve -0.8 V üzerindeki potansiyellerde yapılabilir.

Şekil 4.2' de saf Co ve CoCu alaşım filmlerin akım zaman geçişleri verildi. Saf Co filminin büyüme sürecinde başlangıçta akım değerinde kısa sürede ani bir düşüş gözlenir. Daha sonra film hemen hemen kararlı bir akım değerinde depozit olmaya devam eder. CoCu alaşım filminin kararlı duruma geçmesi saf Co filme göre daha uzun sürer. Çünkü depozisyon potansiyelinin uygulandığı ilk anda daha soy olan Cu iyonları

elektrota doğru hareket eder. Ancak çözeltideki Cu konsantrasyonu düşük olduğundan akımın kararlı duruma ulaşması zaman alır.



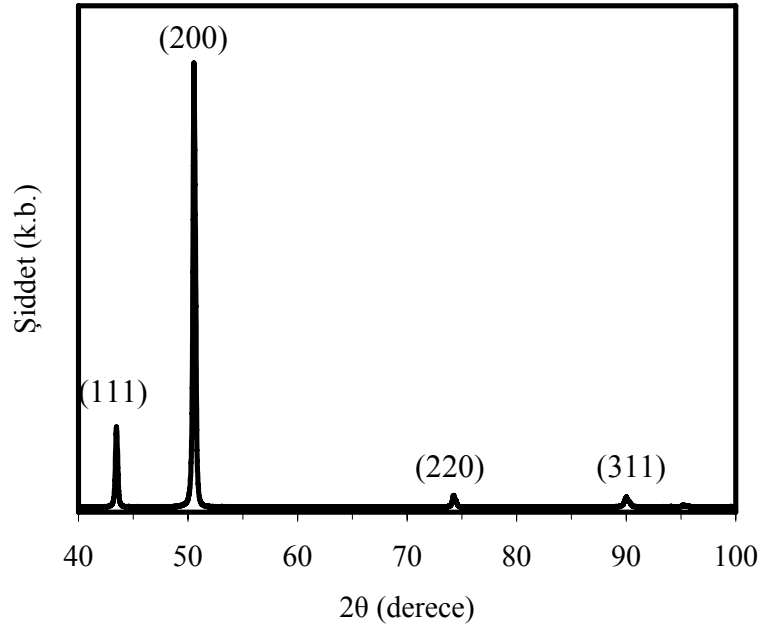
Şekil 4.1. (a) S2 ve (b) S1 çözeltilerinin CV eğrileri



Şekil 4.2. Saf Co ve CoCu alaşım filmlerinin akım zaman grafiği

4.2.3. Yapısal analiz

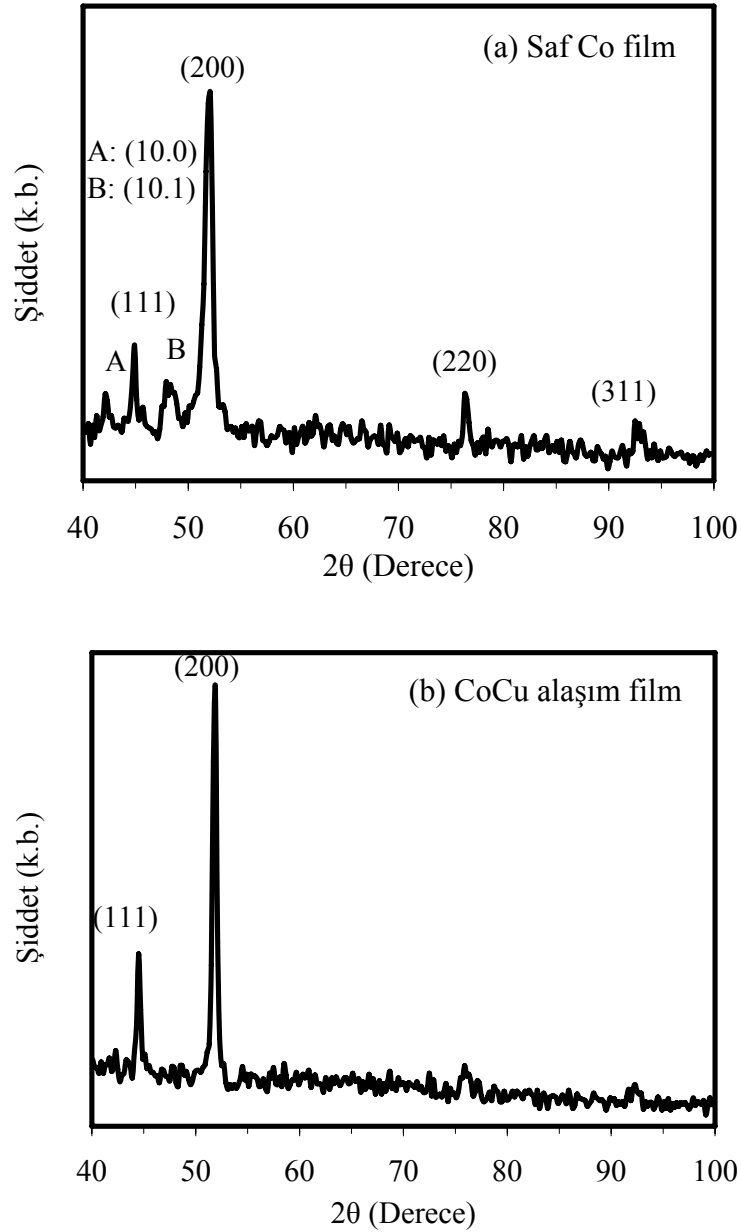
Şekil 4.3.' de saf Co ve CoCu alaşım filmler için alttabaka olarak kullanılan Cu'ın XRD spektrumu verildi. Şekilde 43° civarında (111), 51° civarında (200), 74° civarında (220) ve 90° civarında (311) pikleri görülmektedir. Bu pikler fcc yapıya ait karakteristik pikler olduğundan Cu alttabaka fcc yapıya sahiptir. Bu piklerin şiddet değerleri literatürde verilen rastgele yönelimli polikristal Cu toz numunesinin şiddet değerleri ile karşılaştırıldığında Cu alttabakanın kuvvetli (100) örgüsüne sahip olduğu anlaşılmaktadır. Piklerin açısal konumlarından yararlanarak hesaplanan düzlemler arası uzaklıklar (111) için $d_{(111)}=0.20806$ nm, (200) için $d_{(200)}=0.18045$ nm, (220) için $d_{(220)}=0.12764$ nm ve (311) için $d_{(311)}=0.10892$ nm' dir. Bu değerler literatürde Cu için verilen değerler [$d_{(111)}= 0.20833$ nm, $d_{(200)}= 0.18025$ nm, $d_{(220)}= 0.12770$ nm ve $d_{(311)}= 0.10894$ nm] ile oldukça iyi uyum göstermektedir (Cullity 1978).



Şekil 4.3. Polikristal Cu alttabakanın XRD spektrumu

Şekil 4.4 (a)' da saf Co ve (b)' de CoCu alaşım filmlerinin XRD spektrumları yer almaktadır. Saf Co filmde, fcc yapının 44° civarında (111), 52° civarında (200), 76° civarında (220) ve 93° civarında (311) pikleri yanında hcp yapıya ait 42° civarında (10.0) ve 48° civarında (10.1) piklerinden gelen yansımalar da gözlemlendi. Dolayısıyla saf Co film karışık (fcc+hcp) faza sahiptir. fcc ve hcp yapıya ait piklerin integre şiddetlerinin toplamı oranlandığında $I_{fcc}/I_{hcp}=6.57$ sonucu elde edildi. Bu, filmin kuvvetli fcc yapıya sahip olduğunu göstermektedir, yani fcc fazı % 87 civarındadır. Saf Co filmin piklerinin şiddet değerleri literatürde verilen rastgele yönelimli polikristal fcc Co toz numunesinin şiddet değerleri ile karşılaştırıldı. Eşitlik (3.5)' e göre yapılan şiddet hesaplamalarına göre $F_{(200)}=2.665$ bulunduğundan saf Co filmin Cu alttabaka ile uyumlu olarak kuvvetli (100) yönelimine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Piklerin açıl konumlarından yararlanarak hesaplanan düzlemler arası uzaklık değerleri hacimli Co' ın düzlemler arası uzaklık değerleri ile oldukça uyumludur. Hesaplanan değerler Çizelge 4.2' de verildi. Numunenin örgü sabiti en küçük kareler yöntemiyle 0.35474 nm olarak bulundu. Bu değer hacimli Co' ın örgü sabiti değerine oldukça yakındır. Piklerin yarı genişlik değerlerinden Eşitlik (3.4)' e göre hesaplanan tane büyüklüğü ortalama 23.04 nm olarak bulundu.

CoCu alaşım filmin Şekil 4.4 (b)' de verilmiş XRD spektrumuna göre numune yalnızca fcc yapının 44° civarında (111) ve 52° civarında (200) karakteristik piklerinden gelen yansımalara sahiptir. Eşitlik (3.5)' e göre yapılan Şiddet hesaplamalarından $F_{(200)}=1.762$ değeri elde edildi. Bu nedenle CoCu alaşım filmin alttabaka ile uyumlu olarak (100) yönelimindedir. CoCu alaşım filmin bileşimini belirleyebilmek için EDX analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre film içinde % 74 Co ve % 26 Cu bulunmaktadır. Bu nedenle Şiddet hesaplamalarında teorik Şiddet değerleri için rastgele yönelimli polikristal Co toz numunesinin Şiddet değerleri kullanıldı. Spektrumda



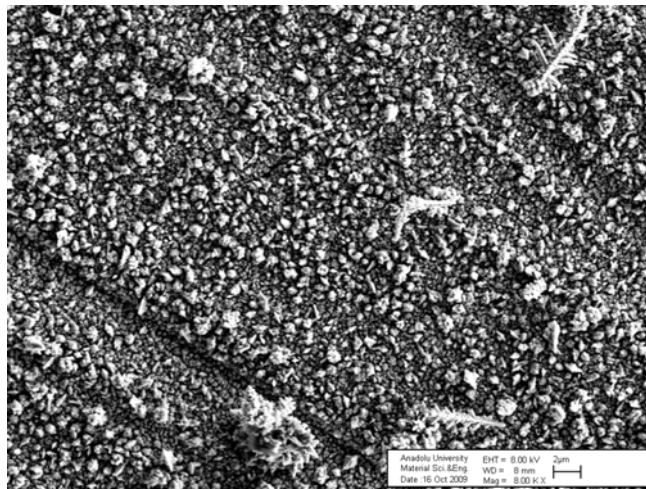
Şekil 4.4. (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmlerinin XRD spektrumları

gözlenen yansımalar için açısız konumlarından bulunan düzlemler arası uzaklık değerleri Çizelge 4.2' de verildi. Piklerin açısız konumları kullanılarak örgü sabiti 0.35652 nm bulundu. EDX analizindeki film bileşimi dikkate alınarak örgü sabiti hesaplandığında 0.35629 nm elde edilir. XRD spektrumundan bulunan değer ile oldukça uyumludur. Piklerin yarı genişliklerinden Eşitlik (3.4)' e göre hesaplanan tane büyüklüğü ortalama değeri 29.82 nm olarak hesaplandı.

Çizelge 4.2. Hacimli Co' ın, hacimli Cu' ın, saf Co filmin ve CoCu alaşım filminin fazları ve düzlemler arası uzaklık değerleri

	Faz	Düzlemler arası uzaklık (nm)-fcc			
		d ₁₁₁	d ₂₀₀	d ₂₂₀	d ₃₁₁
Hacimli Co	fcc, hcp	0.20467	0.17723	0.12532	0.10688
Hacimli Cu	fcc	0.20833	0.18025	0.12770	0.10894
Saf Co film	fcc, hcp	0.20226	0.17596	0.12467	0.10635
CoCu alaşım filmi	fcc	0.20360	0.17639	-	-

Şekil 4.5' de CoCu alaşım filmine ait 8.00 KX defa büyütülen SEM resmi verildi. Şekilden görüldüğü gibi numune yüzeyi taneli bir yapıya sahiptir. Bazı bölgelerde dentritik büyüme görülmektedir. Yüzeydeki beyazlıklar oksitlenmeden kaynaklanır.



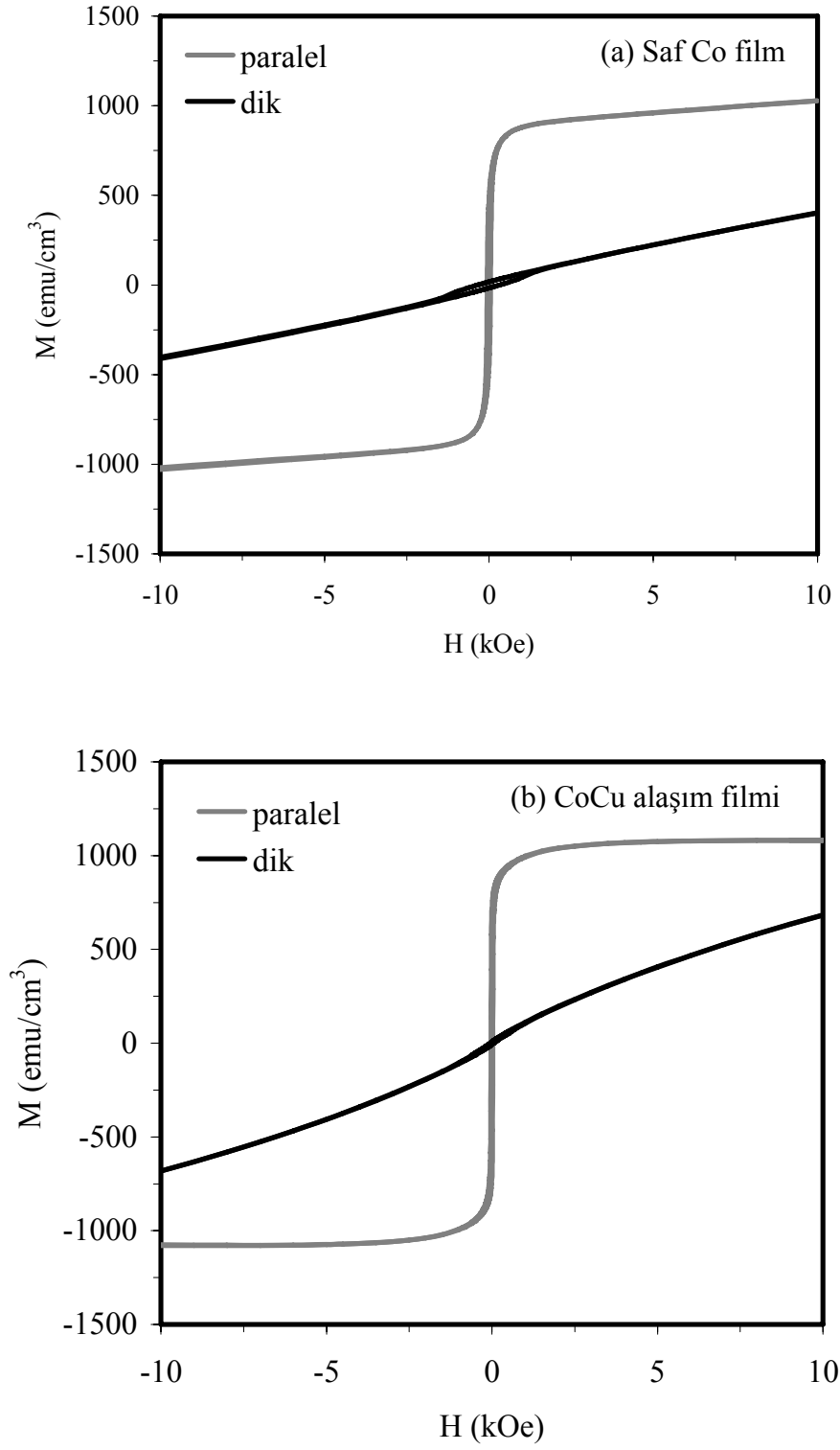
Şekil 4.5. CoCu alaşım filminin SEM resmi

4.2.4. Manyetik özellikler

Şekil 4.6 (a) ve (b)' de sırasıyla saf Co ve CoCu alaşım filmlerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrileri verildi. Her iki film de manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında çok yüksek olmayan alanlarda doyuma ulaşırken dik uygulandığında 15000 kA/m değerinde bile doyuma ulaşmaz. Dolayısıyla kolay eksen film düzlemine paraleldir. Bu eğrilerden yola çıkarak saf Co ve CoCu alaşım filmler için doyum manyetizasyonu (M_S), kalıcı manyetizasyon (M_r), koersivite değeri (H_C) ve karelik derecesi (S) hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.3' de verildi. Saf Co ve CoCu alaşım filmlerin paralel ve dik ölçümler için M_S değerleri literatürde verilen değerden (1420 kA/m) daha küçüktür. M_r değerleri her iki numune için de manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında dik uygulandığı duruma göre 10 kat daha büyüktür. Bu, kolay eksenin film düzlemine paralel olmasından kaynaklanır. Saf Co filmin koersivite alanı 52 Oe, CoCu alaşım filmin koersivite alanı 28 Oe' dir. Filmlerin paralel durumdaki H_C değerleri hacimli Co' ın H_C değerinden (20 Oe) büyüktür. Çünkü numunelerdeki tane boyutları nm mertebesinde olduğundan sonlu boyut etkisi (finite size effect) görülür. S değeri saf Co film için 0.46, CoCu alaşım filmi için 0.67 olarak hesaplandı.

Çizelge 4.3. Saf Co ve CoCu alaşım filmler için manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik olduğu durumlarda histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikler

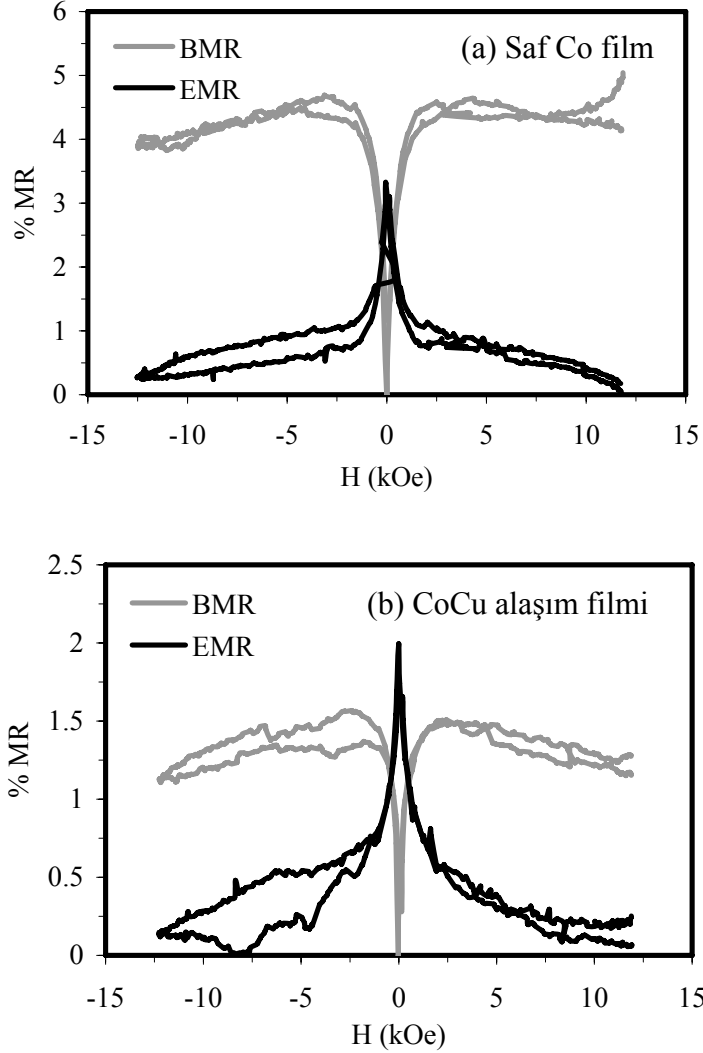
		Saf Co film	CoCu alaşım filmi
PARALEL	M_S (emu/cm ³)	101.43	108.05
	M_r (emu/cm ³)	46.81	71.87
	H_C (Oe)	52	28
	S	0.46	0.67
DİK	M_S (emu/cm ³)	60.99	94.57
	M_r (emu/cm ³)	1.722	0.738
	H_C (Oe)	342	52
	S	0.028	0.01



Şekil 4.6. (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmler için manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik olduğu durumlarda histeresis eğrileri

4.2.5. Manyetorezistans özellikler

Şekil 4.7 (a)' da saf Co filmin ve (b)' de CoCu alaşım filminin MR eğrileri verildi. Şekillerden görüldüğü gibi BMR manyetik alan arttıkça artarken EMR azalmaktadır. Dolayısıyla filmler AMR etkiye sahiptir. Saf Co filmde EMR % 3, BMR % 4 civarında ölçüldü. CoCu alaşım filminde EMR' nin % 2, BMR' nin % 1.5 civarında olduğu görülmektedir. Cu' ın diamanyetik etkisinden dolayı CoCu alaşım filminde AMR değeri daha düşüktür. AMR etki 3 kOe civarında doyuma ulaşmaktadır. Grafiklerde BMR' nin minimum, EMR' nin maksimum olduğu düşük manyetik alan değerlerinde, koersivite alan ($\pm H_c$) civarında ikişer pik görülür. Bu pikler, ferromanyetik malzemenin histeresis özelliğinden kaynaklanır.



Şekil 4.7. (a) Saf Co ve (b) CoCu alaşım filmlerin MR eğrileri

4.3. Ti Alttabaka Üzerine Büyütülen Co/Cu Süperörgüler

4.3.1. Süperörgülerin elektrodepozisyonu

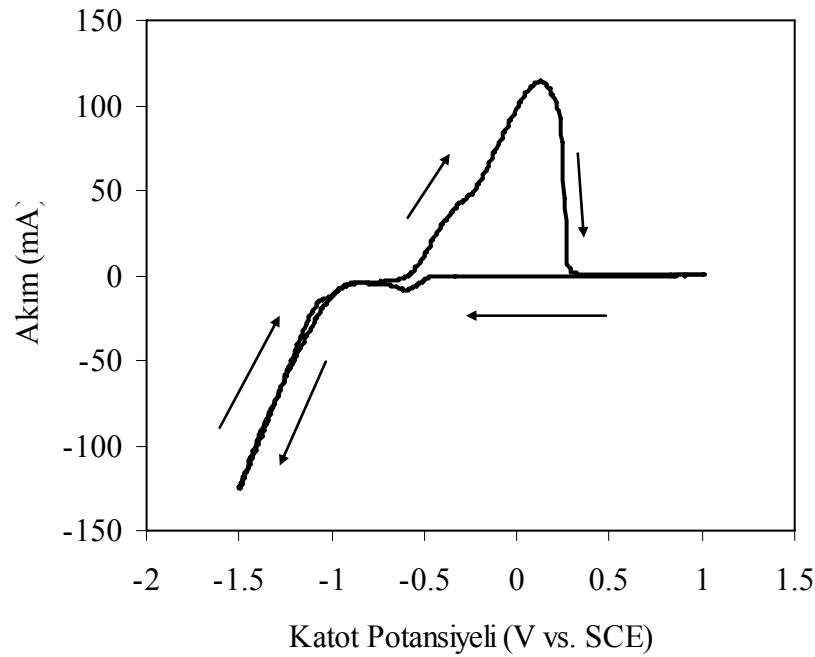
Alttabaka olarak Ti' un kullanıldığı Co/Cu süperörgüleri üretmek için hazırlanan çözeltiler Çizelge 4.4' de verildi. Bu çözeltiler kobalt sülfat, bakır sülfat, borik asit, sülfamik asit ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) içermektedir. Çözelti içindeki sodyum sülfat, iyonları yardımıyla çözeltinin iletkenliğini arttırdığı için kullanıldı. Çözeltilere arzulan pH değerine ulaşmaya kadar sodyum hidroksit (NaOH) ilave edildi. pH değerleri 2.0, 2.5 ve 3.0 olan çözeltiler sırasıyla S3, S4 ve S5 olarak isimlendirildi. Süperörgüler oda sıcaklığında, tekrarlama sayısı, toplam kalınlığın 5 μm olacağı şekilde ayarlanarak büyütüldü. Depozisyon potansiyelleri SCE' ye göre Co tabakaları için -1.3 V, Cu tabakaları için -0.4 V olarak kullanıldı. pH' ın etkisini inceleyebilmek için Cu tabaka kalınlığının 1 nm olduğu iki ayrı seri numune üretildi. İlk seride Co tabaka kalınlığı 5 nm' de sabit tutularak 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] formundaki, ikinci seride Co tabaka kalınlığı 3 nm' de sabit tutularak 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] formundaki süperörgüler büyütüldü. Bunun yanında Cu tabaka kalınlığının etkisini inceleyebilmek amacıyla S5 çözeltisinden bir seri numune üretildi. Bu seride Co tabaka kalınlığı 3 nm' de sabit tutularak Cu tabaka kalınlığı 0.6 nm' den 2 nm' ye kadar değiştirildi.

Çizelge 4.4. Ti üzerine büyütülen Co/Cu süperörgüleri elektrodepozit etmek için kullanılan çözeltilerin bileşimleri ve pH değerleri

	S3	S4	S5
pH	2.0	2.5	3.0
Kobalt Sülfat (M) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	0.75		
Bakır Sülfat (M) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	0.02		
Borik Asit (M) H_3BO_3 (Merck)	0.25		
Sülfamik Asit (M) $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Riedel de Haen)	0.25		
Sodyum Sülfat (M) Na_2SO_4 (Merck)	0.30		

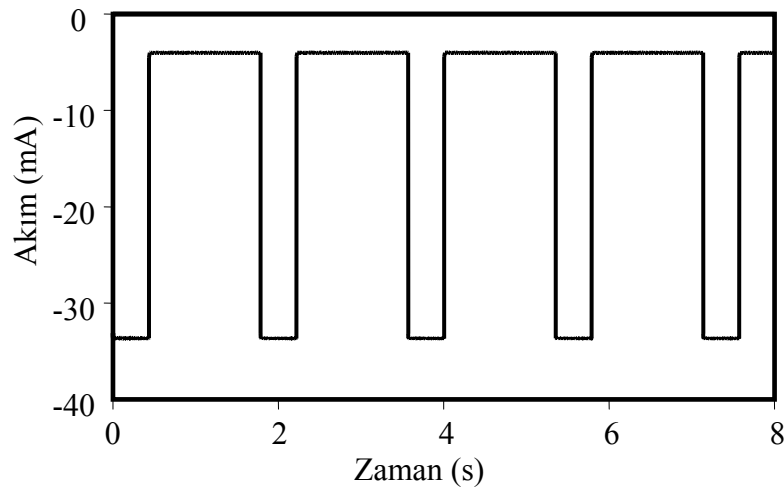
4.3.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Süperörgüleri üretmek için hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniği ile yapıldı. Şekil 4.8' de S4 çözeltilisinden elde edilen CV eğrisi verildi. Potansiyel taraması 20 mV/s hızla, SCE' ye göre +1.0 V ile -1.5 V arasında, altabaka olarak kullanılan Ti elektrot üzerinde yapıldı. Şekildeki oklar tarama yönünü göstermektedir. Başlangıçta +1.0 V ile -0.5 V arasında akım değeri sıfırdır. -0.5 V' tan sonra Cu depozit olmaya başladığından akımda küçük bir artış gözlenir. Akım değeri -0.7 V ile -1.0 V arasında hemen hemen sabittir. Çünkü Cu' ın sınırlı difüzyonu bir limit akım bölgesi oluşturur. -1.0 V' tan sonra ise Cu ile birlikte Co' ın da depozisyonuna bağlı olarak akım değerinde hızlı bir artış meydana gelir. -1.5 V' a ulaşıldığında tarama terslendirilir ve akım yaklaşık -1.0 V' a kadar aynı potansiyel bağımlılığını gösterir. Anodik tarafta -0.5 V' tan itibaren akımdaki artış Co ve Cu' ın geri çözünmesine karşılık gelir. Bu CV eğrisinden yola çıkarak Ti üzerine büyütülen süperörgülerin Co ve Cu tabakaları için bir depozisyon potansiyel aralığı elde edildi. Depozisyon için gerçek değerler üretilen numunelerin parlaklığına bakılarak belirlendi. Co' ın geri çözünmesini en düşük seviyede tutabilmek için Cu' ın depozisyon potansiyeli -0.4 V olarak seçildi.

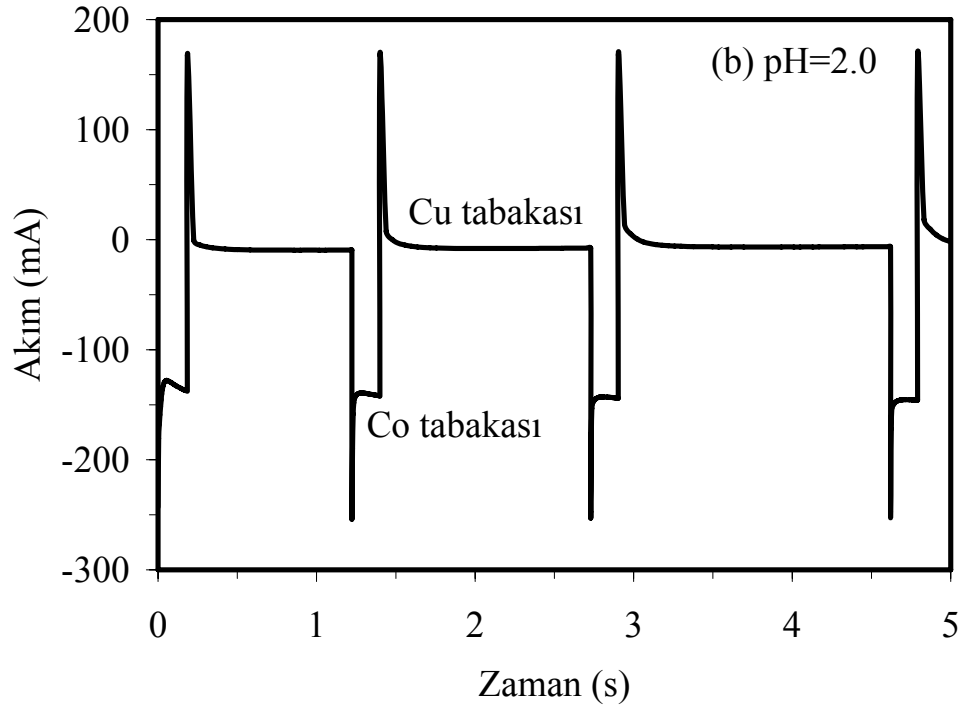
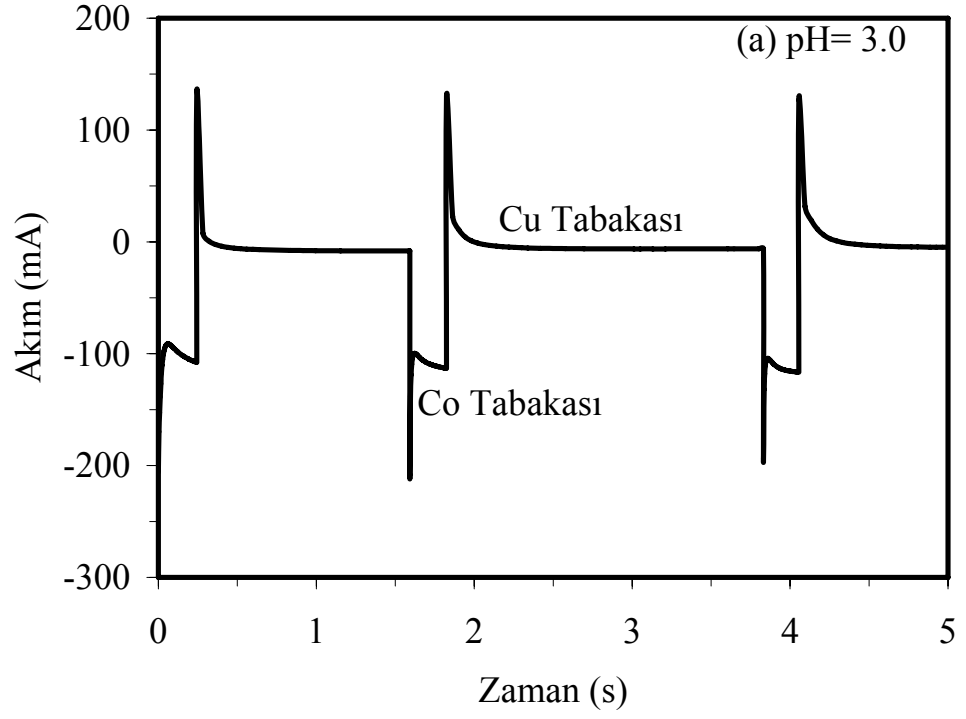


Şekil 4.8. S4 çözeltilisinin CV eğrisi

Süperörgülerin depozisyonu esnasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden büyüme süreçleri incelendi. Ancak öncelikle süperörgüleri büyütürken potansiyellerin değişimi sırasında instrumental geçişin (cihazın potansiyel değişikliklerine karşı tepki gösterme zamanı) etkisini inceleyebilmek amacıyla 50 ohm' luk bir dirence belli sürelerde Co ve Cu' ın depozisyon potansiyelleri uygulandı. Elde edilen akım zaman geçişi Şekil 4.9' da görülmektedir. Bu şekilde göre instrumental geçiş, veri okuma aralığından daha kısadır. Şekil 4.10 (a) ve (b)' de sırasıyla pH değeri 3.0 olan S5 ve pH değeri 2.0 olan S3 çözeltilerinden üretilmiş 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin ilk birkaç tabakası için akım zaman geçişleri verildi. Katodik (negatif) tarafta dar ve yüksek akım pulsları Co' ın, geniş ve düşük akım değerleri Cu' ın depozisyonuna karşılık gelir. Co tabakaları Cu tabakalarına göre daha kısa sürede depozit olur. Çünkü hem Co tabakalarının büyümesi için uygulanan potansiyel Cu tabakalarınınkinden büyük hem de çözelti içindeki Co konsantrasyonu Cu' kinden fazladır. Şekillerden görüldüğü gibi tekrarlama sayısı arttıkça Cu tabakalarının depozisyonu için geçen süre artmakta ve Cu akımı azalmaktadır. Bu, katoda yakın Cu iyonlarının azalmasından kaynaklanır. Katot potansiyeli, -1.3 V' tan -0.4 V' a değiştirildiğinde, anodik tarafta Cu tabakalarının depozisyonundan önce yüksek akım pulsları gözlemlendi. Bu yüksek akım değerleri Co' ın geri çözünmesinden ve Co atomları ile Cu atomlarının yer değiştirme reaksiyonundan kaynaklanır. Zira CV eğrisinde görüldüğü gibi Co' ın geri çözünme potansiyeli Cu' ın depozisyon potansiyeline oldukça yakındır. Şekildeki Co ve Cu



Şekil 4.9. 50 ohm' luk bir direnç üzerindeki akım zaman geçişi

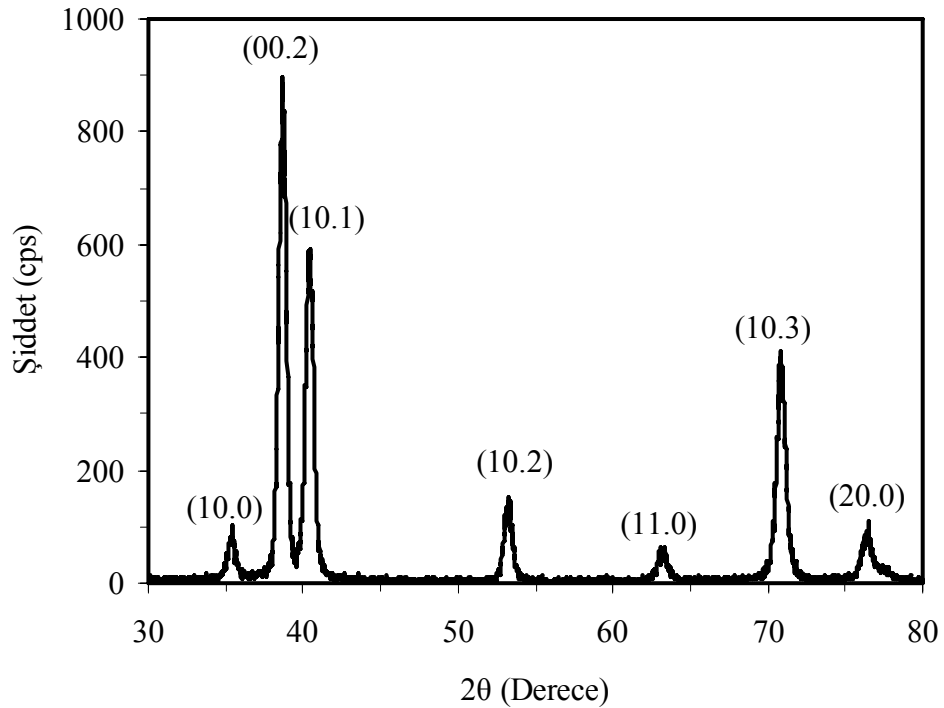


Şekil 4.10. (a) S5 (pH=3.0) ve (b) S3 (pH=2.0) çözeltilerinden büyütülmüş süperörgülerin akım zaman geçişleri

Cu tabakalarının büyüme süreçleri karşılaştırıldığında farklı pH' larda üretilmiş süperörgülerin Cu tabakalarının büyümesinde bir değişim görülmezken, Co tabakalarının büyümesi pH' dan etkilenir. pH değeri 3.0 olan çözeltilerden depozit edilmiş süperörgüde Co tabakalarının akımı değeri başlangıçta bir pik oluşturarak azalır ve daha sonra artmaya başlar. pH' ı 2.0 olan çözeltilerden üretilmiş süperörgüde ise başlangıçta görülen pikin ardından zamanla azalmaya devam eder.

4.3.3. Yapısal analiz

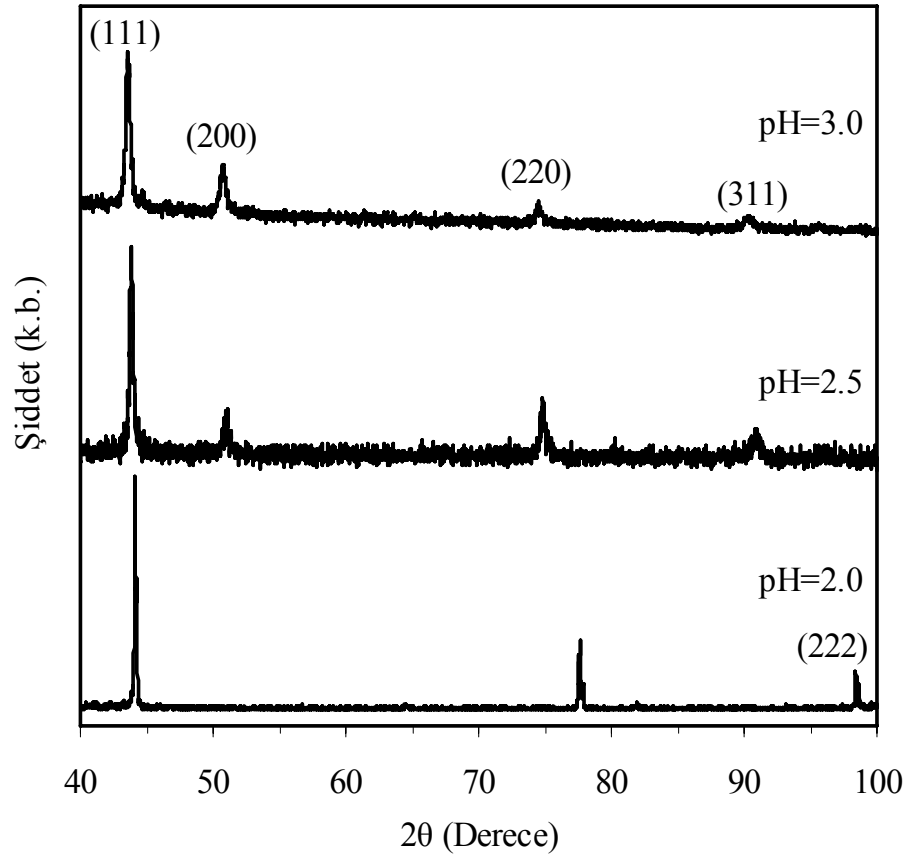
Şekil 4.11' de alttabaka olarak kullanılan polikristal Ti' un XRD spektrumu verildi. Spektrumda 35° , 39° , 40° , 53° , 63° , 71° , 76° civarında hcp yapının karakteristik pikleri gözlemlendi ve bu pikler şekil üzerinde isimlendirildi. Buradan Ti' un hcp yapıya sahip olduğu tespit edildi. En şiddetli iki yansıma ait (00.2) ve (10.1) piklerinin konumlarından örgü sabiti değerleri hesaplandı. $a=0.29434$ nm ve $c=0.46642$ nm olarak bulundu. Bu değerler Ti' un literatürdeki $a=0.29512$ nm ve $c=0.46845$ nm değerleri ile oldukça uyumludur (Cullity 1978).



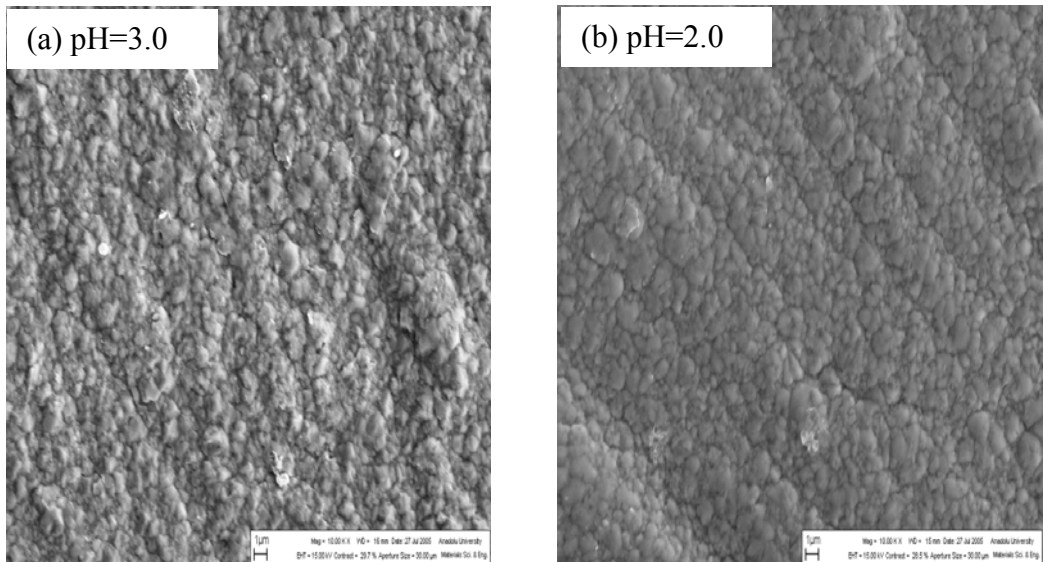
Şekil 4.11. Parlatma işleminden sonra çekilen polikristal Ti alttabakanın XRD spektrumu

Şekil 4.12' de farklı pH seviyelerinde Ti alttabaka üzerine depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin XRD spektrumları verildi. Spektrumda gözlenen pik konumlarına göre farklı pH değerlerinde büyütülmüş 3 numunenin de fcc yapıya sahip olduğu saptandı. Ti alttabaka hcp yapıya sahip olmasına rağmen Cu fcc yapıda olduğundan ve Co, Cu ile birlikte fcc yapıda kristallendiğinden süperörgüler fcc yapıdadır. pH=3.0 ve 2.5 olan çözeltilerden üretilen süperörgülerde 44°, 51°, 75° ve 90° civarında fcc yapının karakteristik pikleri olan sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) yansımaları gözlemlendi. pH değeri 2.0 olan çözeltiden büyütülmüş numunede (111) ve (200) pikleri görülürken (200) piki kaybolmuş ve 99° civarında (222) piki açığa çıkmıştır. Her bir numune için en küçük kareler yöntemiyle örgü sabitleri hesaplandı. pH=3.0, 2.5 ve 2.0 olan çözeltilerden büyütülen numuneler için örgü sabiti sırasıyla 0.3591 nm, 0.3568 nm ve 0.3549 nm olarak bulundu. Bu değerler literatürdeki Co ve Cu' ın örgü sabitleri arasındadır. pH değeri azaldıkça örgü sabitinin azalması Co' ın örgü sabitine yaklaşması süperörgü içindeki Co miktarının artmasının bir sonucudur. Bölüm 4.3.4' de anlatılan EDX analizlerine göre pH azaldıkça süperörgü içindeki Co miktarı artmaktadır. XRD spektrumlarında süperörgülerin uydu pikleri dedekte edilememiştir. Bu Cu' ın depozisyonu sırasında Co' ın geri çözünerek Co tabaka kalınlıklarının beklenenden daha ince olmasına ve toplam kalınlığının 5 µm ulaşmaya kadar süperörgü yapının bir miktar bozulmasına atfedilebilir (Peter ve ark. 2001). Ancak Bölüm 4.3.5' de anlatılan MR ölçüm sonuçlarına göre numunelerin GMR göstermesi yapının süperörgü olduğunu doğrulamaktadır. Eşitlik (3.5)' den yararlanılarak yapılan şiddet hesaplamalarına göre pH= 3.0 ve 2.5 olan çözeltilerden büyütülen numunelerde sırasıyla $F_{(220)}=1.158$ ve $F_{(220)}=1.674$ bulunduğu süperörgüler (110) yönelimine sahiptir. pH= 2.0 olan çözeltiden üretilen numune için $F_{(111)}=1.172$ olarak hesaplandığından süperörgü (111) yönelindedir.

Şekil 4.13 (a) pH=3.0 ve (b) pH= 2.0 olan çözeltilerden depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin SEM resimleri gösterildi. Düşük pH değerlerinde büyütülen süperörgüler yüksek pH değerlerinde büyütülenlere göre daha mat yüzeylere sahiptir ve yüzeydeki kristal dağılımı daha düzgündür.



Şekil 4.12. Farklı pH seviyelerinde depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin XRD spektrumları

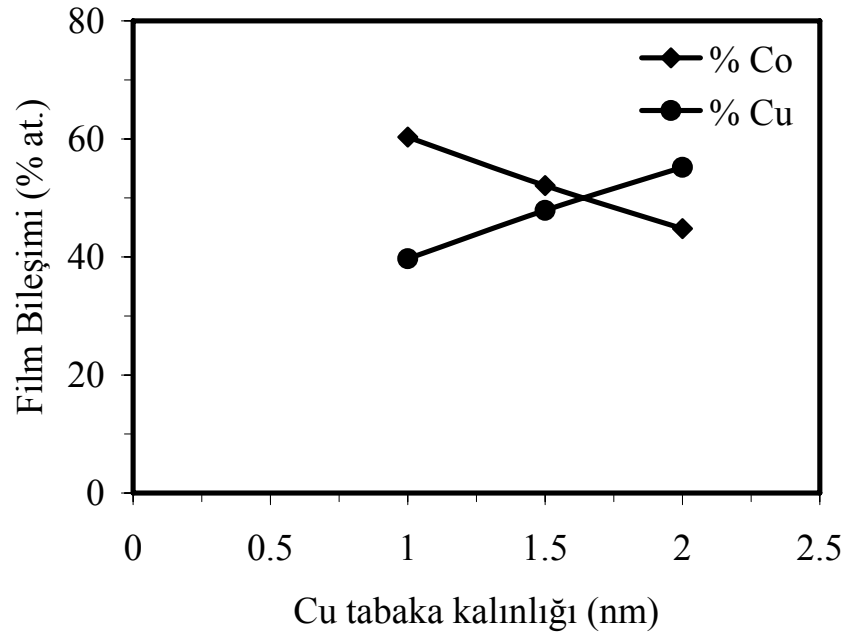


Şekil 4.13. (a) pH=3.0 ve (b) pH= 2.0 olan çözeltilerden depozit edilmiş 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin SEM resimleri

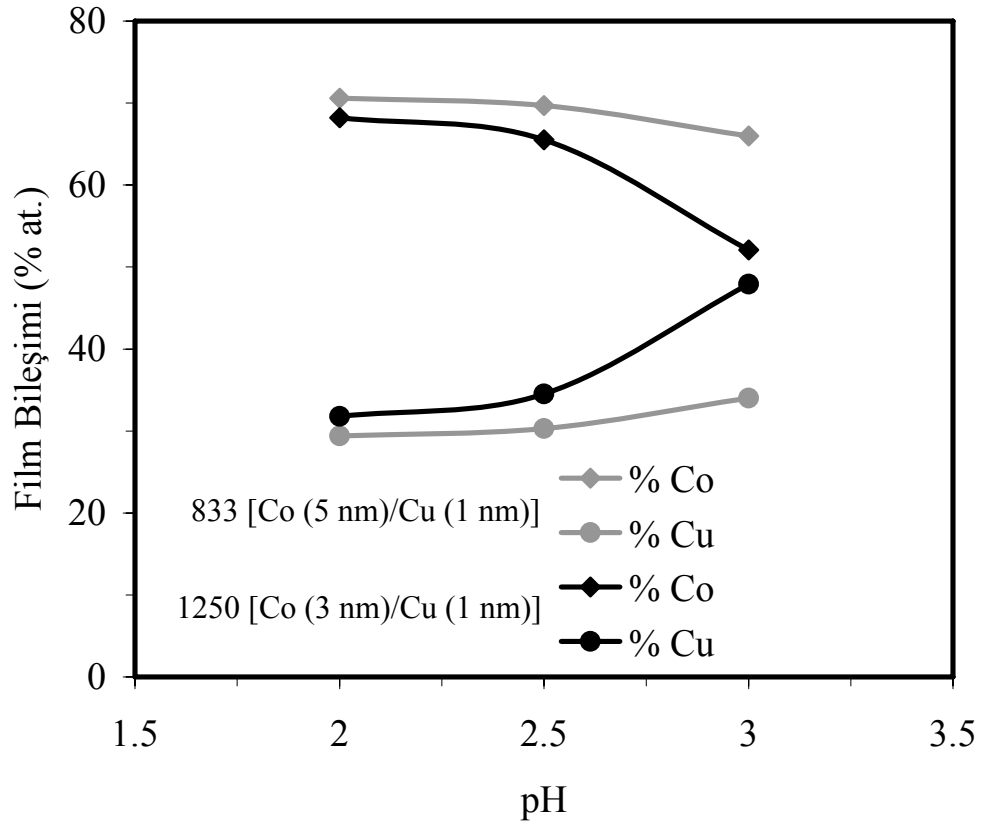
4.3.4. Kimyasal analiz

Şekil 4.14' de N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinin farklı Cu tabaka kalınlıklarında üretilmiş numunelerden elde edilen % film bileşiminin değişimi verildi. Cu tabaka kalınlığının artmasıyla filmdeki Cu miktarı % 39.7' den % 55.2' ye artarken, Co miktarı % 60.3' den % 44.8' e azalmıştır. Tabakaların % 100 Co veya Cu içerdiği düşünülerek her bir süperörgüdeki Co ve Cu miktarları teorik olarak hesaplandı. Bu değerler EDX sonuçları ile karşılaştırıldı. Her bir numunede Cu miktarı teorik olarak hesaplanan değerden ~ % 15 daha fazladır. Çünkü daha önce bahsedildiği gibi tek çözültiden elektrodpozisyonla üretilen süperörgülerde Co tabakası bir miktar Cu da içerir. Bunun yanında Cu' ın depozisyonu sırasında Co' ın geri çözünerek Cu atomlarının Co atomlarının yerini alması süperörgü içinde beklenenden daha fazla Cu elde edilmesine sebep olur.

Şekil 4.15' de farklı pH değerlerinde üretilen iki seri süperörgünün % film bileşiminin değişimi verildi. Gri renkli çizgiler 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] serisine ait % Co ve Cu değerlerini, siyah renkli çizgiler 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] serisine ait % Co ve Cu değerlerini göstermektedir. Birinci seride çözülti pH değerinin değişmesiyle Co miktarı % 66' dan % 70.6' ya yükselirken, Cu miktarı % 34' den % 29.4' e düşmektedir. İkinci seride ise Co miktarı % 52.1' den % 68.2' ye artarken, Cu miktarı % 47.9' dan % 31.8' e azalmaktadır. Çözülti pH' ının artmasıyla süperörgüdeki Co miktarının artması yüksek ve düşük pH' larda farklı kimyasal reaksiyonların meydana gelmesine atfedilebilir (Alper ve ark. 1997, 2004).



Şekil 4.14. N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimi



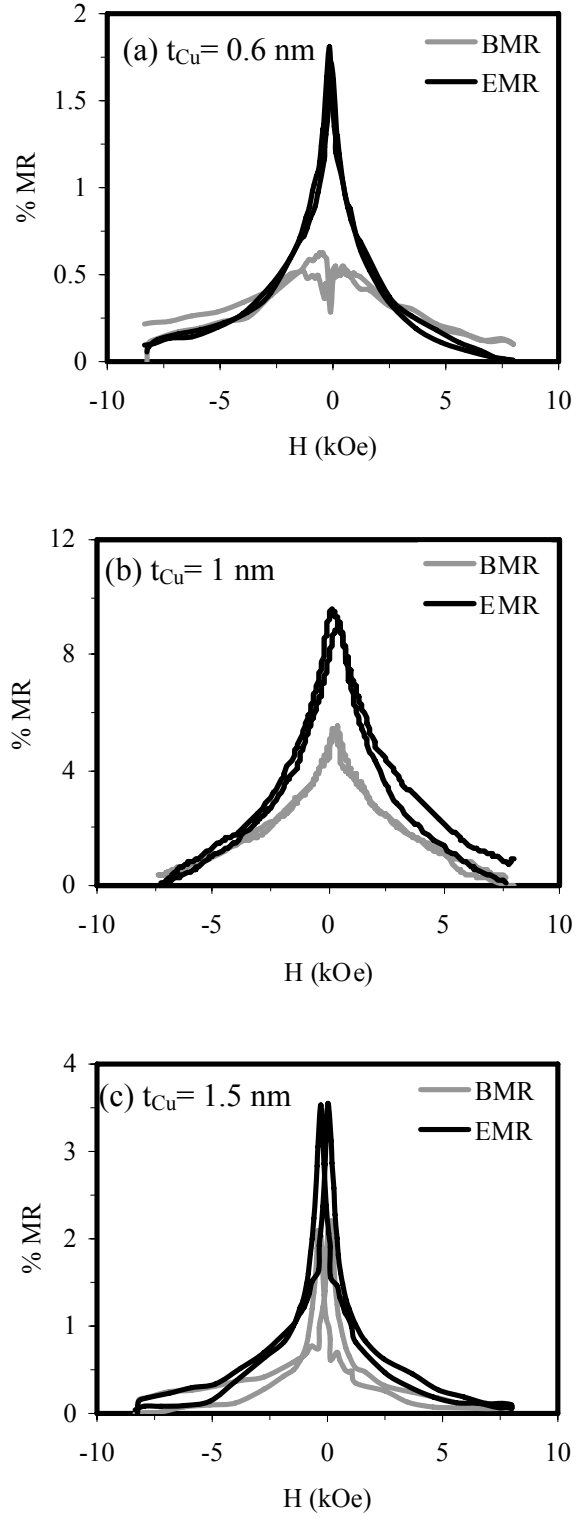
Şekil 4.15. Farklı pH değerlerinde üretilen 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] ve 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] serilerinde film bileşiminin % değişimi

4.3.5 Manyetorezistans özellikler

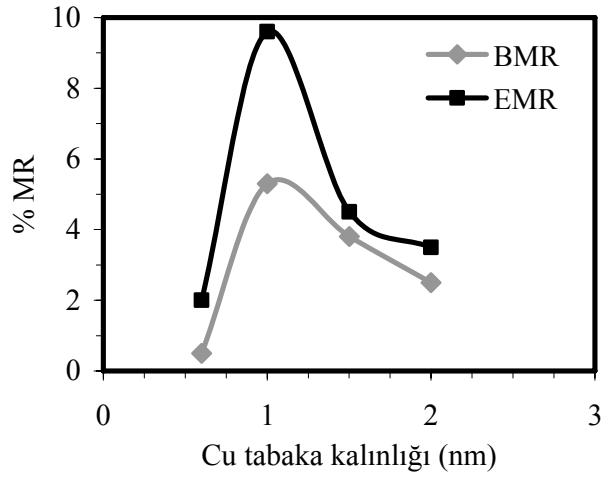
Şekil 4.16' de pH= 2.5 değerindeki çözeltilerden üretilen, Co tabaka kalınlığı 3 nm' de sabit tutularak Cu tabaka kalınlığı değiştirilen süperörgülerin MR eğrileri gösterildi. Gri ile çizilen eğri BMR' yi, siyah ile çizilen eğri EMR' yi temsil etmektedir. Her iki değerde Eşitlik (3.14)' den yararlanılarak bulundu. Cu tabaka kalınlığı 0.6 nm olan süperörgüde düşük manyetik alanda AMR gözlenmektedir. Bu, Cu tabakalarının kalınlığının Co tabakalarını ayırabilmek için yetersiz kalması nedeniyle tabakalar arasındaki ferromanyetik etkileşmenin kuvvetli olmasına atfedilebilir. Cu tabaka kalınlığı 1 nm olduğunda hem BMR hem de EMR değeri bir maksimum noktaya ulaşır. Daha kalın Cu tabakaları için MR değeri azalmaktadır. Şekil 4.17' de MR değerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak değişimi verildi. Bu değerler literatürde gözlenen sonuçlar ile uyumludur (Alper ve ark. 1994, Lenczowski 1995). Şekillerden görüldüğü gibi MR değerleri 8 kOe' lik manyetik alanlarda bile doyuma ulaşmaz. Bu, ferromanyetik tabakalar içindeki süperparamanyetik (SPM) bölgelerin varlığına atfedilebilir (Shima ve ark 2002, Bakonyi ve ark. 2004)

Şekil 4.18 (a) ve (b)' de sırasıyla pH= 3.0 ve 2.0 olan çözeltilerde üretilen 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin MR eğrileri verildi. Şekillerden görüldüğü gibi hem BMR hem de EMR düşük pH değerinde yüksek pH' da kine göre daha büyüktür. Şekil 4.19' da 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] ve 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüleri için EMR değerlerinin pH ile değişimi verildi. Yuvarlak çizgiler 1. seriyi, kare çizgiler 2. seriyi temsil etmektedir. Her iki seride de pH azaldıkça MR değeri artmaktadır. Benzer sonuçlar BMR için de bulundu. pH' ın azalmasıyla MR değerinin artması farklı örgü oluşumu, yüzey/ ara yüzey kabalığı ve ferromanyetik tabakadaki Cu miktarı gibi farklı mikroyapısal değişikliklerden kaynaklanabilir. EDX sonuçlarına göre, incelenen süperörgülerde pH azaldıkça Cu miktarı da azalmaktadır. Bu, düşük pH değerlerinde Co' ın geri çözünmesinin azalmasından kaynaklanabilir. Dolayısıyla Co' ın geri çözünmesi azaldıkça ara yüzeylerin pürüzlülüğü de azalacağından Co tabakaları arasındaki ferromanyetik çiftlenim kuvvetlenir ve MR değeri yükselir. Ara yüzey kabalığının pH ile değişimi Şekil 4.10 (a) ve (b)' de gösterilen yüksek ve düşük pH

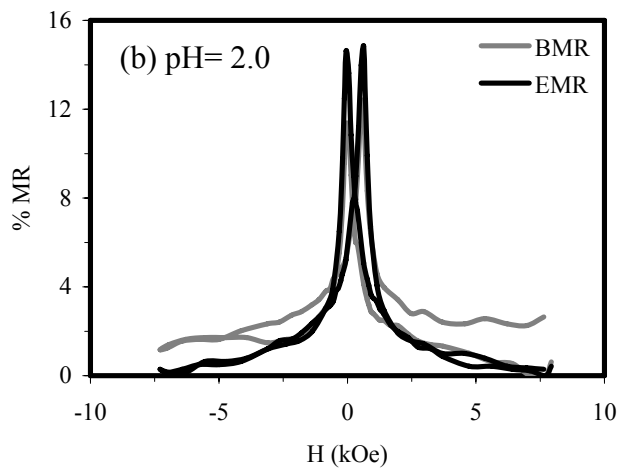
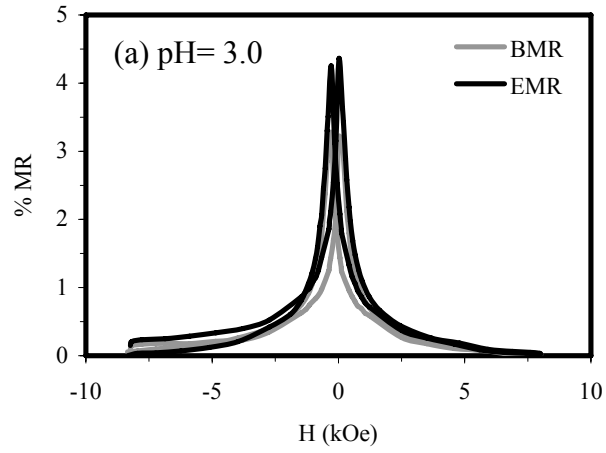
değerlerinde üretilen süperörgülerin Co tabakalarının akım zaman geçişlerinden de anlaşılabilir.



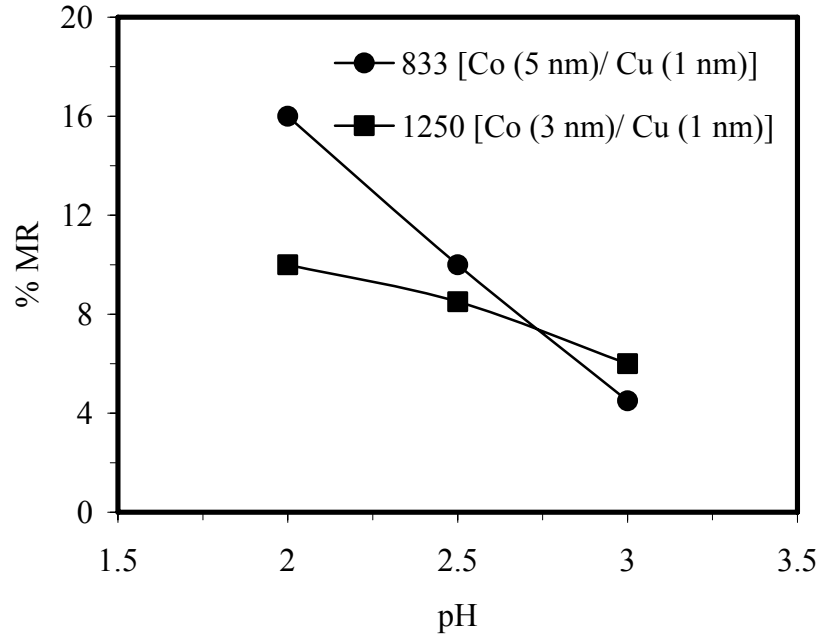
Şekil 4.16. Cu tabaka kalınlıklarının (a) 0.6 nm, (b) 1 nm ve (c) 1.5 nm olduğu N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin MR eğrileri



Şekil 4.17. Cu tabaka kalınlıkları değiştirilerek üretilen N [Co (3 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin MR değişimi



Şekil 4.18 (a) pH= 3.0 ve (b) pH= 2.0 olan çözeltilerden üretilen 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgülerin MR eğrileri



Şekil 4.19. 833 [Co (5 nm)/ Cu (1 nm)] ve 1250 [Co (3 nm)/ Cu (1 nm)] süperörgüleri için EMR değerlerinin pH ile değişimi

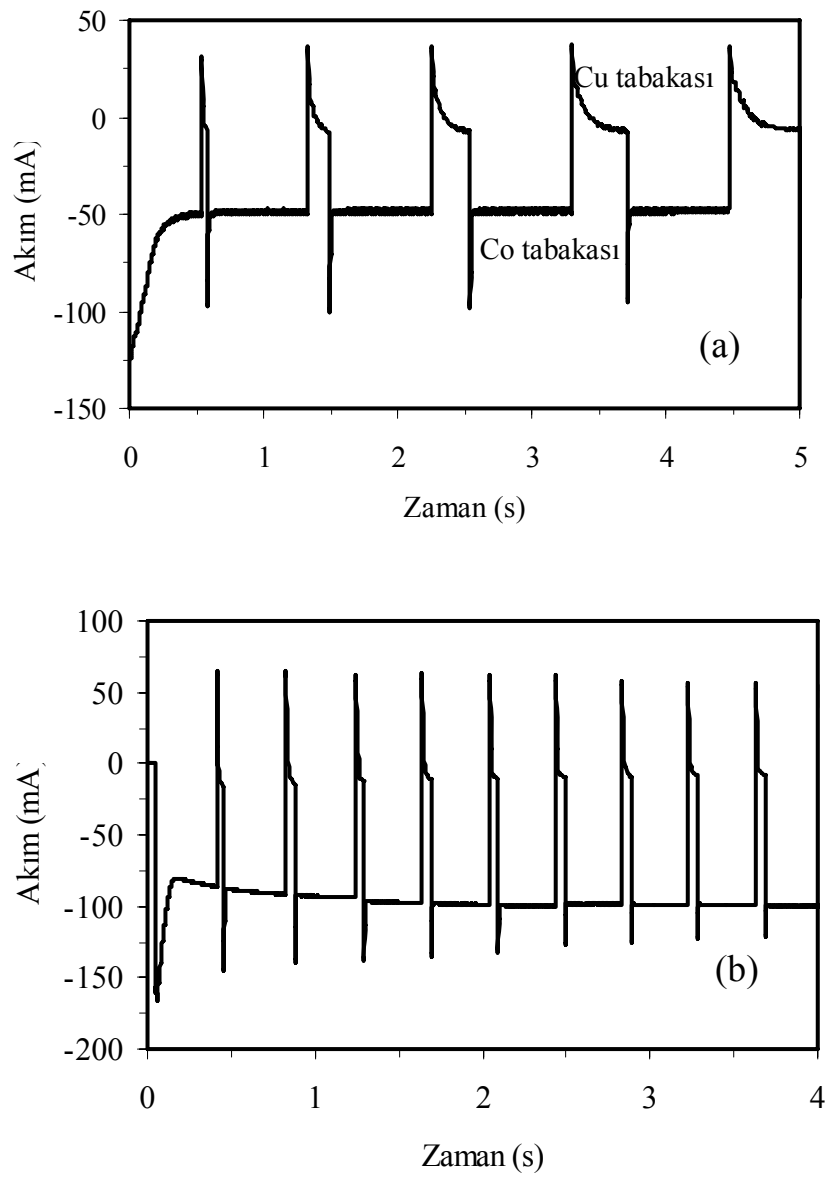
4.4. Cu Alttabaka Üzerine Büyütülen Co/Cu Süperörgüler

4.4.1. Süperörgülerin elektrodepozisyonu

Alttabaka olarak Cu' in kullanıldığı Co/Cu süperörgüler S2 çözeltisinden üretildi. Cu üzerine büyütülen süperörgüler Bölüm 4.2.1' de anlatılan saf Co ve CoCu alaşım filmleri ile aynı depoziyon şartlarına sahiptir. Öncelikle çözeltilerin Şekil 4.1' de gösterilen CV eğrilerinden Co ve Cu tabakalarını büyütmek için kullanılan depoziyon potansiyel aralıkları belirlendi. Belirlenen potansiyel aralıkları içinde, önce Co' in depoziyon potansiyeli sabit tutularak Cu için, sonra Cu' in depoziyon potansiyeli sabit tutularak Co için uygun potansiyeller denendi. Numunelerin metalik parlaklığına bakılarak Cu' in depoziyonu için SCE' ye göre -0.4 V, Co' in depoziyonu için SCE' ye göre -1.5 V' luk potansiyeller uygulanmasına karar verildi. Süperörgülerin özellikleri toplam kalınlık, Co ve Cu tabaka kalınlıklarına göre incelendi. Toplam kalınlığın etkisini inceleyebilmek için Cu tabaka kalınlığı 1 nm' de, Co tabaka kalınlığı 8 nm' de sabit tutularak süperörgülerin toplam kalınlığı 0.3 µm' den 10 µm' ye değişecek şekilde tekrarlama sayısı artırıldı. N [Co (8 nm)/ Cu (1 nm)] formunda süperörgüler elde edildi. Co tabaka kalınlığının etkisini inceleyebilmek amacıyla Cu tabaka kalınlıkları 1.0 nm' de sabit tutularak, toplam kalınlıkları 1 µm olacak şekilde tekrarlama sayısı ayarlanmış N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1 nm)] yapısında numuneler üretildi. Bu seride Co tabaka kalınlığı 4 nm' den 15 nm' ye kadar değiştirildi. Cu tabaka kalınlığının etkisini inceleyebilmek için Co tabaka kalınlığı 6 nm' de sabit tutulan, toplam kalınlıkları 1 µm olan N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] formunda süperörgüler büyütüldü. Cu tabakasının kalınlığı 0' dan 2.5 nm' ye kadar değiştirildi. Numuneler yapısal, kimyasal ve MR özelliklerinin incelenebilmesi için elektrokimyasal olarak alttabakadan soyuldu ve cam üzerine yapıştırıldı. SEM görüntüleri ve manyetik ölçümler alttabaka üzerinde alındı.

Yukarıda bahsedilen tabaka kalınlıkları nominal kalınlık değerleridir. Şekil 4.20 (a)' da bilgisayara Cu tabaka kalınlığı 0 nm, Co tabaka kalınlığı 4 nm girilerek üretilmiş bir numunenin akım zaman grafiği verildi. Bu şekil, Cu tabaka kalınlığı 0 nm olmasına rağmen Şekil 4.2' de gösterilen filmlerin akım zaman geçişine benzemediği, yani bir

ince film değil bir süperörgü geçişi elde edildiği görüldü. Bu durum, Co ve Cu' ın deposizyonu için uygulanan potansiyeller arasında geçiş sırasında geri çözünen Co atomlarının yerini alan Cu atomlarının belli kalınlıkta bir tabaka meydana getirmesi olarak dikkate alındı. Çünkü Şekil 4.9' da gösterilen direnç üzerinde yapılan ölçümlerde potansiyel geçişleri sırasında herhangi bir etki görülmemektedir. Bunun yanında Ni ve Cu içeren bir çözeltiden Cu tabaka kalınlığı 0, Ni tabaka kalınlığı 4 nm girilerek, Co/Cu süperörgüler ile aynı deposizyon potansiyellerinde büyütülmüş numunenin akım zaman grafiği Şekil 4.20 (b)' de verildi. Bu akım zaman geçişinden yola çıkarak yapılan



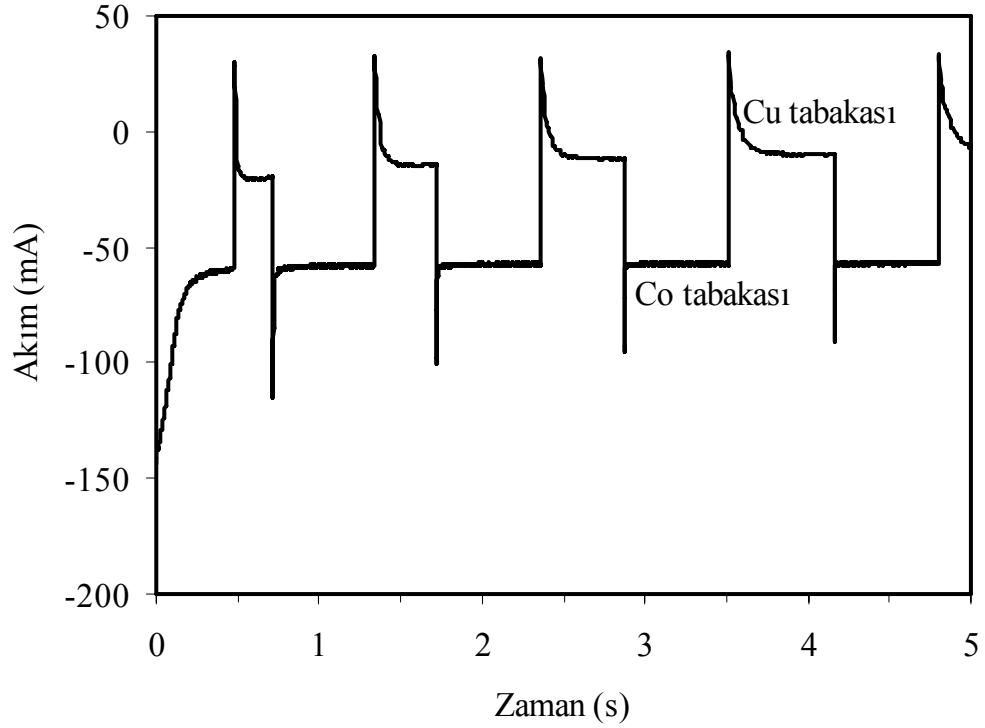
Şekil 4.20. (a) 250[Co(4nm)/Cu(0)] ve (b) 250[Ni(4nm)/Cu(0)] numunelerinin akım zaman geçişleri

hesaplamalara göre Ni tabakaları arasında oluşmuş bir Cu tabakasından bahsedilemez. Bu sonuç yapılan kimyasal analiz ve manyetorezistans ölçümleri ile doğrulandı. Süperörgülerde Cu tabaka kalınlığını kalibre edebilmek için Cu tabaka kalınlığı 0 nm alınarak, Co tabaka kalınlığı 2 nm ile 8 nm arasında değiştirilen numuneler üretildi. Bu süperörgülerin akım zaman geçişlerinden Cu tabakalarının ortalama 0.4 nm kalınlığında büyüdüğü hesaplandı. Aslında Cu tabaka kalınlığı 0 nm' den daha büyük olan tabaka kalınlıklarına 0.4 nm değerini eklemek gerekir. Bu bölümde daha önce bahsedilen serilerdeki süperörgülerin Cu tabaka kalınlıkları bu kalibrasyon değerine göre verilecektir. Yani N [Co (8 nm)/ Cu (1 nm)] yapısındaki süperörgüler N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] formunda olduğundan toplam kalınlık değerleri de 0.31 μm ile 10.4 μm arasında değişir. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1 nm)] formundaki numuneler ise N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] yapısını alır. Bu durumda toplam kalınlıkta ihmal edilebilecek bir artış meydana gelir. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde ise 0' dan 2.5 nm' ye kadar değiştirilen Cu tabakasının kalınlığının 0.4 nm ile 2.9 nm arasında değişmiş olduğu belirtilmelidir.

4.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Süperörgüleri üretmek için hazırlanan S2 çözeltisinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniği ile incelendi. Elde edilen CV eğrisi Şekil 4.1 (a)' da verildi. Bu voltamogramın özellikleri Bölüm 4.2.2' de anlatıldı.

Cu alttabaka üzerine büyütülen Co/Cu süperörgülerin depozisyonu esnasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden büyüme süreçleri incelendi. Şekil 4.21' de Cu alttabaka üzerine büyütülen bir Co/Cu süperörgünün ilk birkaç tabakası için akım zaman grafiği verildi. Bu grafik Şekil 4.10' da verilen Ti üzerine büyütülen süperörgülerin akım zaman geçişlerine benzemektedir. Bu geçişte de yüksek akım pulsları Co tabakalarının, düşük akım pulsları ise Cu tabakalarının depozisyonuna karşılık gelmektedir.



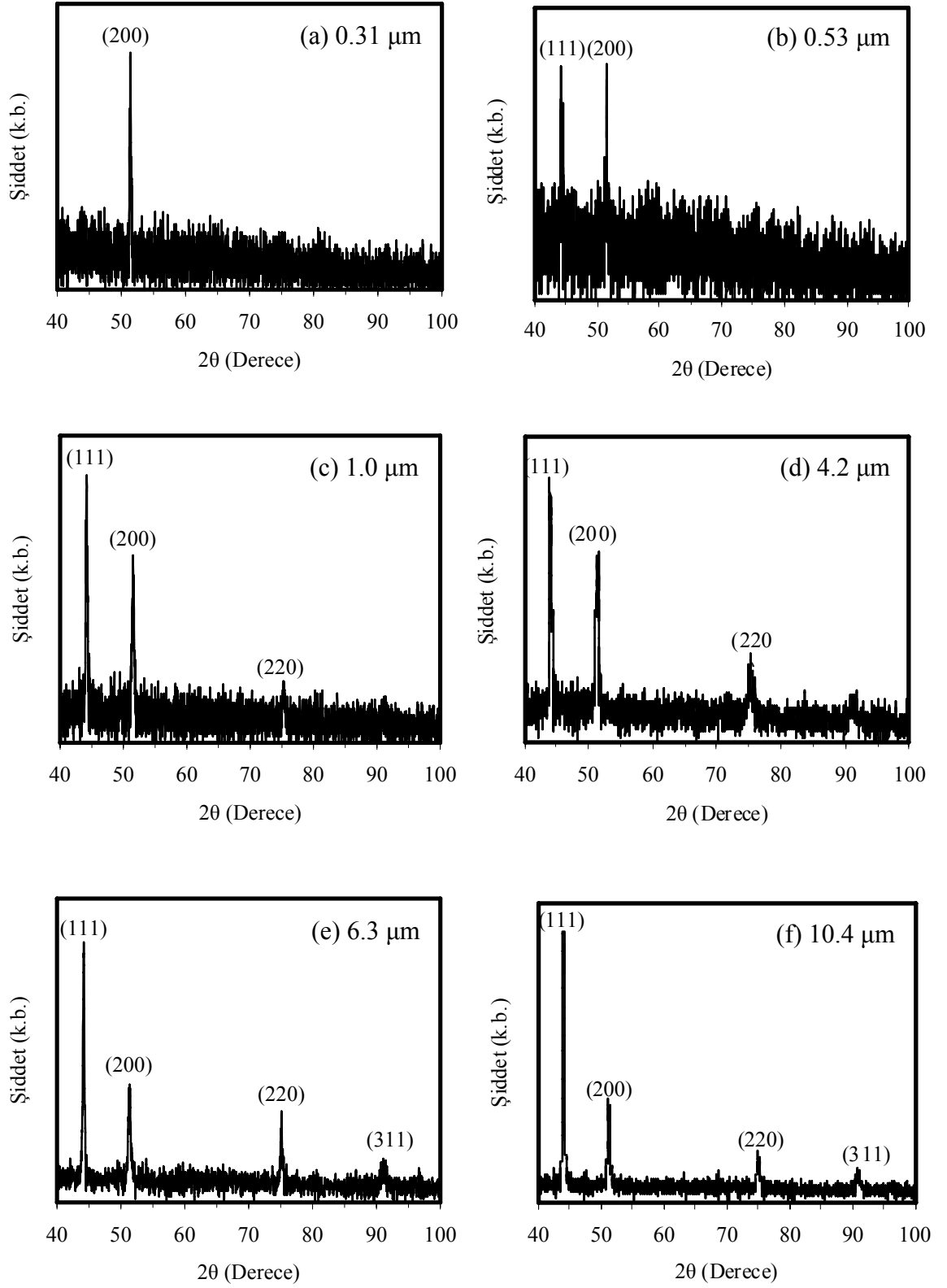
Şekil 4.21. Bir Co/Cu süperörgünün akım zaman grafiği

4.4.3. Yapısal analiz

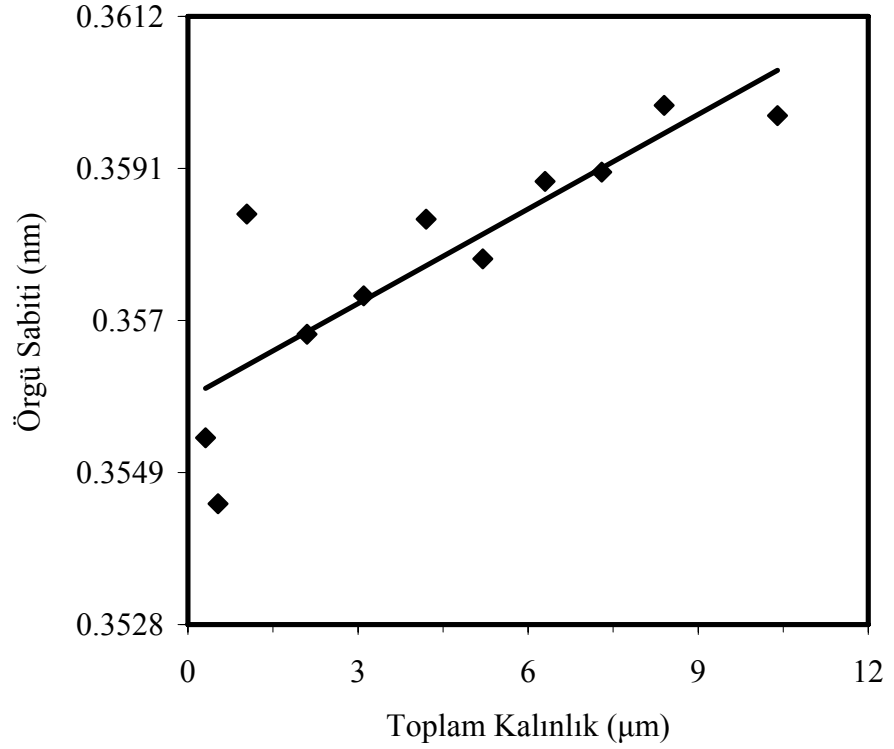
(a) N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

Toplam kalınlıkları farklı olan N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinden elde edilen XRD spektrumlarından bazıları Şekil 4.22' de verildi. Spektrumlarda gözlenen yansımaların konumlarından bütün numunelerin fcc yapıda olduğu tayin edildi. Şekil 4.22 (a)' da 0.31 μm toplam kalınlığına sahip süperörgünün XRD spektrumunda yalnızca 51° civarında (200) yansıması gözlemlendi. Dolayısıyla süperörgü, Cu alttabaka ile uyumlu olarak kuvvetli (100) yönelimine sahiptir. Bu yansıma ait pikin konumundan düzlemler arası uzaklık değeri $d_{(200)}=0.17769$ nm ve örgü sabiti $a=0.35538$ nm olarak hesaplandı. Şekil 4.22' den görüldüğü gibi toplam kalınlık arttıkça spektrumda gözlenen pik sayısı da artmaktadır. N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin XRD spektrumlarından bulunan kristal yapıları, örgü sabitleri (a), Eşitlik (3.6)' dan bulunan teorik düzlemler arası uzaklık değerleri ve açılardan

bulunan deneysel düzlemler arası uzaklık değerleri (d_{hkl}), bunların Eşitlik (3.7)' den hesaplanan bağıl hataları ($\% \Delta d$), Eşitlik (3.5)' den bulunan örgü katsayıları (F_{hkl}) ve yönelimleri Çizelge 4.5' de özetlendi. Çizelgeden görüldüğü gibi 0.31 μm kalınlığındaki numunede alttabaka ile uyumlu olarak yalnızca (200) yansıması görülürken 0.53 μm kalınlığındaki numunede bu yansımasının yanında 51° civarında (111) yansıması da ortaya çıktı. 1.0 μm kalınlığındaki süperörgüde (200), (111) ve 75° civarında (220) pikleri gözlemlendi. 4.2 μm ' den daha kalın numunelerde ise bu piklerin yanında 93° civarında (311) piki de görülmektedir. XRD spektrumlarından deneysel olarak bulunan düzlemler arası uzaklık değerleri, teorik olarak hesaplanan değerler ile oldukça uyumludur. $\%$ bağıl hata değerleri bu serideki numuneler için $\% 2$ ' den daha azdır. Kalınlığı 4.2 μm ' den az olan numuneler (100) yönelimine sahiptir. 5.2 μm ve 6.3 μm kalınlığındaki numunelerin (110) yöneliminde olduğu bulundu. Daha kalın numuneler ise (111) yönelimine sahiptir. Numune kalınlığı arttıkça süperörgüdeki Cu miktarı arttığından ve Cu' ın tercihli yönelimi (111) olduğundan yönelim (111) doğrultusunda değişmektedir. Spektrumunda gözlenen pik sayısı 1 ve 2 olan süperörgülerde örgü sabiti, en büyük açı değerinden Eşitlik (3.10)' a göre hesaplandı. Pik sayısı 3' ün üstünde olan numuneler için ise yansımaların açısız konumlarından ve Miller indislerinden yararlanarak en küçük kareler yöntemiyle bulundu. Örgü sabiti değerleri literatürdeki Co ve Cu' ın örgü sabiti değerleri arasındadır. Örgü sabitinin toplam kalınlık ile değişimi Şekil 4.23' de gösterildi. Numune kalınlığının artmasıyla örgü sabiti değerinin Cu' ın örgü sabitine yaklaşması numune içindeki Cu miktarının artmasından kaynaklanır. Kalınlık arttıkça elektrot yüzeyine yakın Co iyonları azalacağından süperörgüdeki Cu miktarının artması beklenir. XRD spektrumlarında süperörgülerin uydu pikleri dedekte edilememiştir. Bu, düşük toplam kalınlığa sahip süperörgülerde Cu' ın depozisyonu sırasında Co' ın geri çözünerek Co tabaka kalınlıklarının beklenenden daha ince olmasına atfedilir. Kalın süperörgülerde ise hem Co' ın geri çözünmesine hem de süperörgü yapının bir miktar bozulmasından kaynaklanabilir (Peter ve ark. 2001). Ancak Bölüm 4.4.6' da anlatılan MR ölçüm sonuçlarına göre numunelerin GMR göstermesi yapının süperörgü olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.22. (a) 0.31 μm (b) 0.53 μm (c) 1.0 μm (d) 4.2 μm (e) 6.3 μm (f) 10.4 μm kalınlığındaki N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerin XRD spektrumları



Şekil 4.23. N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisinde örgü sabitinin süperörgü kalınlığı ile değişimi

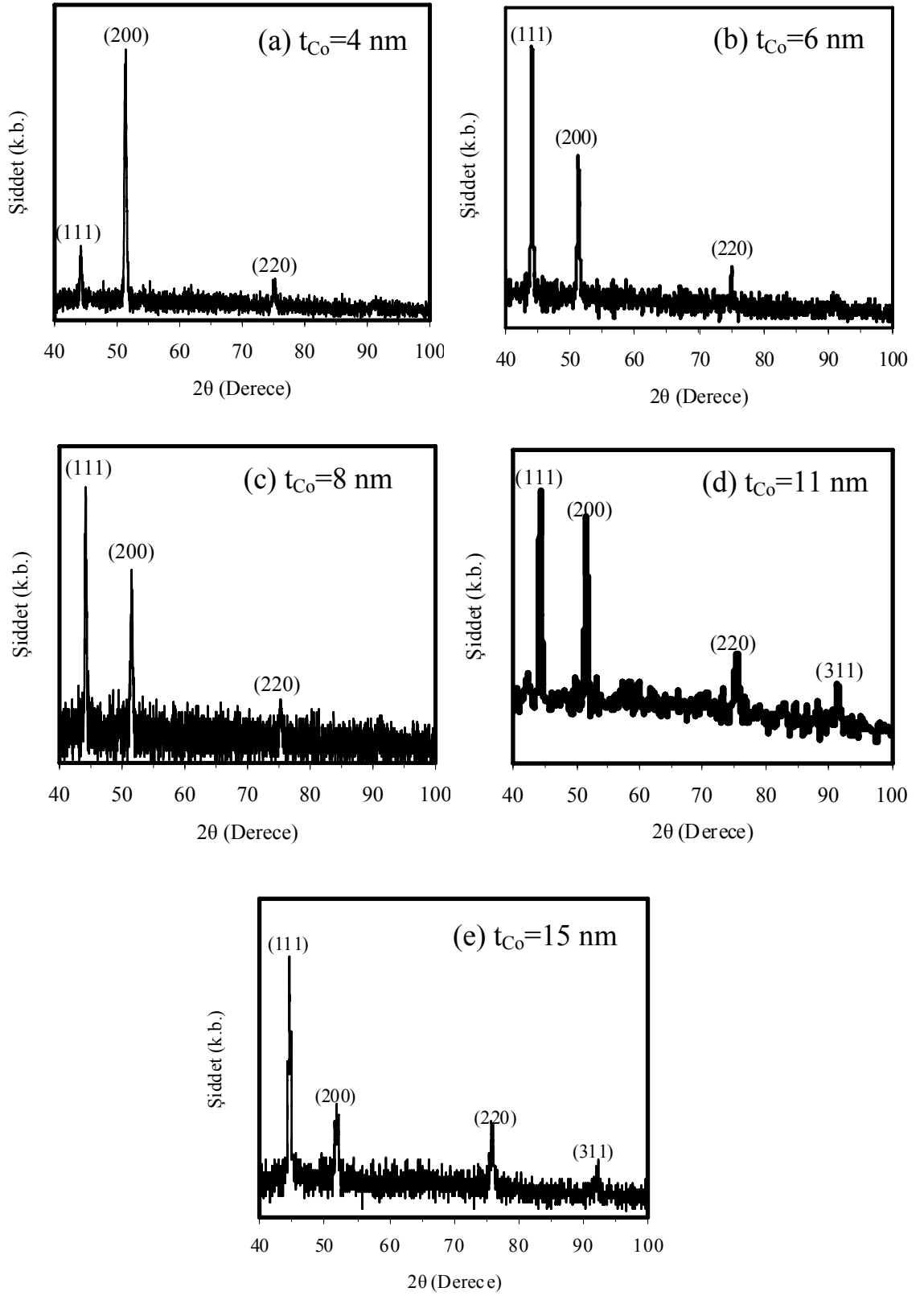
(b) [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

Şekil 4.24' de N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki numunelerden elde edilen XRD spektrumları görülmektedir. Spektrumlarda gözlenen yansımaların konumlarından bütün numunelerin fcc yapıya sahip olduğu tayin edildi. Şekil 4.24 (a)' da Co tabaka kalınlığı 4 nm olan numunenin XRD spektrumunda 44° , 51° ve 75° civarında sırasıyla fcc yapının (111), (200) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımaları gözlemlendi. Bu düzlemler için düzlemler arası uzaklıklar sırasıyla $d_{(111)}=0.20481$ nm, $d_{(200)}=0.17833$ nm, ve $d_{(220)}=0.12644$ nm' dir. Bu numune için spektrumdaki piklerin integre şiddetleri kullanılarak Eşitlik (3.5)' e göre hesaplanan örgü katsayısı $F_{(200)}=2.25$ ' dir. Bu değer tamamen rastgele yönelmiş Cu' ın aynı düzlemler için beklenen değerinden büyük olduğundan süperörgü (100) yönelimine sahiptir. Spektrumda görülen üç düzlemin açılal konumları ve Miller indisleri kullanılarak numunenin örgü

Çizelge 4.5. Toplam kalınlığı değiştirilerek büyütülmüş N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar

T. kalınlığı (µm)		0.31	0.53	1.0	2.1	3.1	4.2	5.2	6.3	7.3	8.4	10.4
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0,35538	0.35447	0.35847	0.35681	0.35734	0.35840	0.35785	0.35892	0.35905	0.35600	0.35983
d ₁₁₁ (nm)	deneysel	-	0.20442	0.20487	0.20157	0.20156	0.20585	0.20474	0.20469	0.20520	0.20549	0.20543
	teorik	0.20521										
% Δd		-	0.38497	0.16568	1.77379	1.77867	0.31188	0.22903	0.25340	0.00487	0.13645	0.10721
d ₂₀₀ (nm)	deneysel	0.17769	0.17723	0.17716	0.17597	0.17590	0.17719	0.17707	0.17790	0.17798	0.17812	0.17800
	teorik	0.17772										
% Δd		0.01688	0.27571	0.31510	0.98470	1.02408	0.29822	0.36574	0.10128	0.14630	0.22507	0.15755
d ₂₂₀ (nm)	deneysel	-	-	0.12617	0.12517	0.12626	0.12615	0.12616	0.12557	0.12628	0.12645	0.12638
	teorik	0.12567										
% Δd		-	-	0.39787	0.39787	0.46948	0.38195	0.38991	0.07957	0.48540	0.62067	0.56497
d ₃₁₁ (nm)	deneysel	-	-	-	-	-	-	0.10754	0.10786	0.10797	0.10821	0.10817
	teorik	0.10717										
% Δd		-	-	-	-	-	-	0.34525	0.64384	0.74648	0.97042	0.93310
Örgü Katsayısı	F ₍₁₁₁₎	-	0.36604	0.93725	0.37357	0.25898	0.75777	1.01852	1.04929	1.48745	1.04786	1.63663
	F ₍₂₀₀₎	1	1.63396	1.25062	1.66757	1.74033	1.18969	0.81504	0.77989	1.30798	0.81482	0.89801
	F ₍₂₂₀₎	-	-	0.81213	0.95885	1.0007	1.05254	1.30370	1.74864	0.41797	1.14740	1.05235
	F ₍₃₁₁₎	-	-	-	-	-	-	0.86274	0.42218	0.78660	0.98992	0.41301
Yönelim		(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(110)	(110)	(111)	(111)	(111)

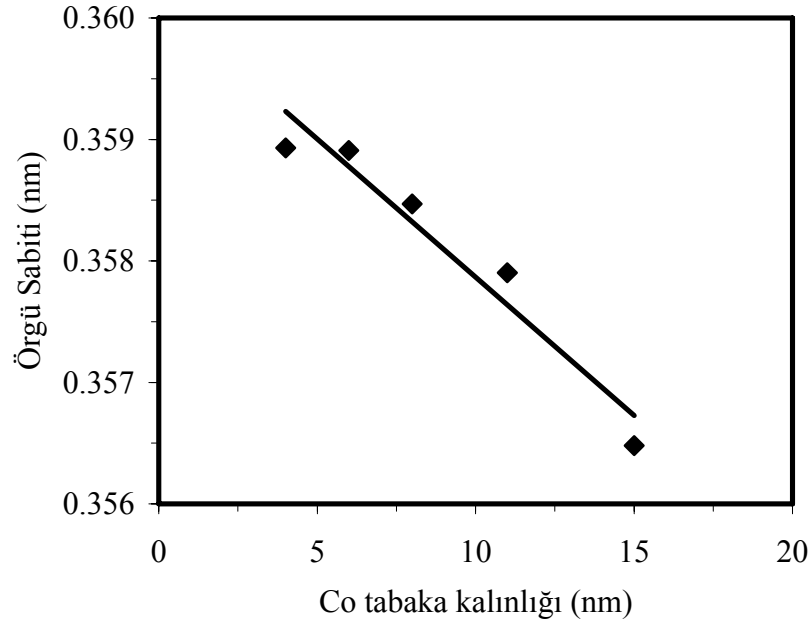
sabiti en küçük kareler yöntemiyle $a = 0.35893$ nm olarak hesaplandı. Şekil 4.24 de spektrumları verilen diğer numuneler için de benzer hesaplamalar yapıldı. Çizelge 4.6' da N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki numuneler ait XRD spektrumlarından elde edilen kristal yapıları, örgü sabitleri (a), deneysel ve teorik düzlemler arası uzaklık değerleri (d_{hkl}), örgü katsayıları (F_{hkl}) ve yönelimleri verildi. Co tabaka kalınlığı 4 nm, 6 nm ve 8 nm olan numunelerde (111), (200) ve (220) pikleri görülürken, 11 nm ve 15 nm olan numunelerde bu piklerin yanında 91° civarında (311) yansıması da açığa çıktı. Deneysel olarak bulunan düzlemler arası uzaklık değerleri ile Eşitlik (3.6)' dan hesaplanan düzlemler arası uzaklık değerleri birbiri ile oldukça uyumludur. Eşitlik (3.7)' ya göre hesaplanan bağıl hata % 1' den daha azdır. Bu serideki numuneler (100) yönelimine sahiptir. Co tabaka kalınlığı 15 nm olan numunenin örgü katsayısı hesaplama sonuçlarına dikkat edilirse (200), (220) ve (311) yansımalarına ait değerler birbirine oldukça yakındır. Ancak bu değerler arasında en yüksek olanı $F_{(200)} = 1.13$ olduğundan bu süperörgünün de (100) yöneliminde olduğu söylenebilir. XRD spektrumlarından, numunelerin örgü sabiti değerleri literatürdeki Co ve Cu' ın örgü sabiti değerleri arasında bulundu. Co tabaka kalınlığına bağlı olarak örgü sabitinin değişimi Şekil 4.25' de verildi. Beklendiği gibi, Co tabaka kalınlığı arttıkça örgü sabiti azalarak hacimli Co' ın örgü sabiti değerine yaklaşmaktadır, zira Co' ın örgü sabiti Cu' ın kinden daha küçüktür.



Şekil 4.24. Co tabaka kalınlığı (a) 4 nm (b) 6 nm (c) 8 nm (d) 11 nm (e) 15 nm olan N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerin XRD spektrumları

Çizelge 4.6. Co tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar

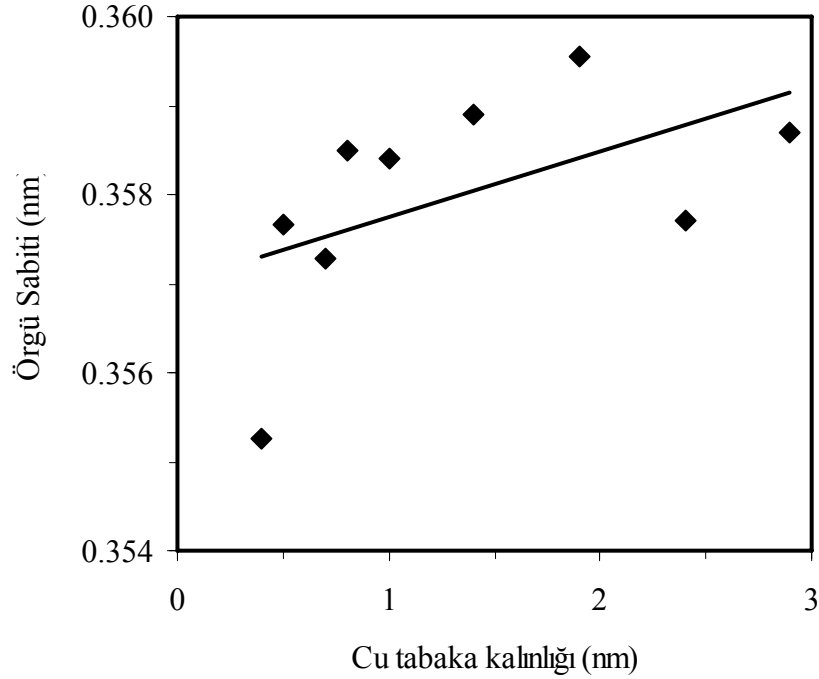
Co tabaka k. (nm)		4	6	8	11	15
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0.35893	0.35891	0.35546	0.35790	0.35648
d_{111} (nm)	deneySEL	0.20481	0.20528	0.20487	0.20436	0.20342
	teorik	0.20566	0.20537	0.20521	0.20507	0.20496
% Δd		0.41330	0.04382	0.16568	0.34622	0.75137
d_{200} (nm)	deneySEL	0.17833	0.17806	0.17716	0.17721	0.17596
	teorik	0.17810	0.17786	0.17772	0.17759	0.17750
% Δd		0.12914	0.11245	0.31510	0.21398	0.86761
d_{220} (nm)	deneySEL	0.12644	0.12643	0.12617	0.12601	0.12544
	teorik	0.12594	0.12577	0.12567	0.12558	0.12551
% Δd		0.39701	0.52477	0.39787	0.34241	0.05577
d_{220} (nm)	deneySEL	-	-	-	0.10754	0.10704
	teorik	-	-	-	0.10709	0.10703
% Δd				-	0.42021	0.00934
Örgü Katsayısı	$F_{(111)}$	0.25544	0.99872	1.00758	0.35790	0.35648
	$F_{(200)}$	2.25368	1.22278	1.79920	0.76189	1.35860
	$F_{(220)}$	0.49087	0.77850	0.75166	1.44594	1.03627
	$F_{(311)}$	-	-	-	1.10512	1.21567
Yönelim		(100)	(100)	(100)	(100)	(100)



Şekil 4.25. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisinde örgü sabitinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi

(c) N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisi

Benzer XRD spektrumları N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgü serisi için de elde edildi. Bu spektrumlardan bulunan, piklerin açısız konumları (2θ), düzlemler arası uzaklık değeri (d_{hkl}), kristal yapıları, örgü sabitleri (a), örgü katsayıları (F_{hkl}) ve yönelimleri Çizelge 4.7' de verildi. İncelenen bütün numunelerde fcc yapının karakteristik pikleri olan (111), (200) ve (220) yansımaları gözlemlendi. Deneysel ve teorik olarak düzlemler arası uzaklık değeri hesaplandı. Her bir numune için düzlemler arası uzaklıktaki bağıl hata % 1' den daha azdır. Bütün numuneler için Eşitlik (3.5)' den örgü katsayıları hesaplandı. Süperörgüler alttabaka ile uyumlu olarak (100) yönelimine sahiptir. Şekil 4.26' da Cu tabaka kalınlığı arttıkça örgü sabitinin arttığı görülmektedir. Bu süperörgü içinde Cu miktarının da arttığını gösterir. Sonuçlar kimyasal analiz ile uyumludur.

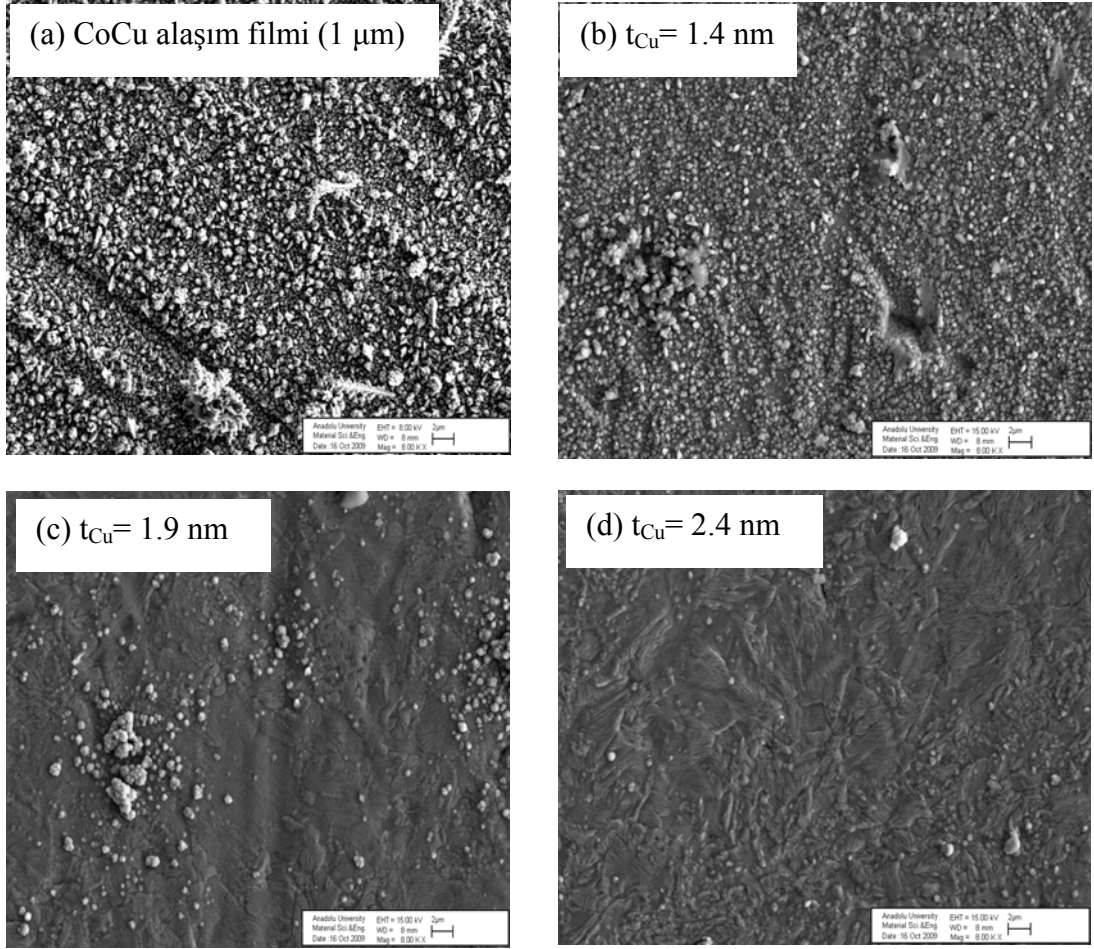


Şekil 4.26. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde örgü sabitinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi

Çizelge 4.7. Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinin XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlar

Cu tabaka k. (nm)		0.4	0.5	0.7	1.0	1.4	1.9	2.4	2.9
Kristal Yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Örgü Sabiti (nm) a		0.35525	0.35767	0.35728	0.35840	0.35891	0.35891	0.35771	0.35869
d₁₁₁ (nm)	deneysel	0.20353	0.20460	0.20476	0.20503	0.20528	0.20551	0.20476	0.20493
	teorik	0.20486	0.20492	0.20503	0.20518	0.20537	0.20558	0.20576	0.20592
% Δd		0.64922	0.15567	0.13169	0.07311	0.04431	0.03405	0.48600	0.48077
d₂₀₀ (nm)	deneysel	0.17626	0.17738	0.17743	0.17777	0.17806	0.17860	0.17771	0.17830
	teorik	0.17742	0.17747	0.17756	0.17770	0.17786	0.17804	0.17820	0.17834
% Δd		0.65382	0.05071	0.07321	0.03939	0.11076	0.31454	0.27497	0.02243
d₂₂₀ (nm)	deneysel	0.12525	0.12605	0.12600	0.12631	0.12643	0.12672	0.12608	0.12614
	teorik	0.12545	0.12549	0.12556	0.12565	0.12576	0.12589	0.12600	0.12610
% Δd		0.15943	0.44625	0.35043	0.52527	0.53276	0.65931	0.06349	0.03172
Örgü Katsayısı	F₍₁₁₁₎	0.99730	0.46695	0.24497	0.26956	0.99872	0.51031	0.99463	0.33460
	F₍₂₀₀₎	1.27416	1.39341	2.60920	2.48835	1.22278	1.77868	1.13258	2.35551
	F₍₂₂₀₎	0.72853	1.13964	0.14583	0.24209	0.77850	0.71101	0.87279	0.30989
Yönelim		(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

Numunelerin morfolojik yapılarını inceleyebilmek için SEM görüntüleri elde edildi. Şekil 4.27 (a)' da 1 μ m kalınlığındaki CoCu alaşım filminin, (b), (c) ve (d)' de N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinden sırasıyla 1.4 nm, 1.9 nm ve 2.4 nm Cu tabaka kalınlıklarına sahip numunelerin SEM resimleri verildi. CoCu alaşım filmi taneli bir yüzeye sahiptir. Cu tabaka kalınlığı 1.4 nm olan numunede bu taneler küçülmekte ve belli bölgelerde adacıklar oluşmaktadır. 1.9 nm Cu tabaka kalınlığına sahip numunede ise taneciklerden ziyade adacıklar görülmektedir. Cu tabaka kalınlığı 2.4 nm olan süperörgünün yüzeyinde taneler kaybolarak mat bir yüzey gözükmemektedir.

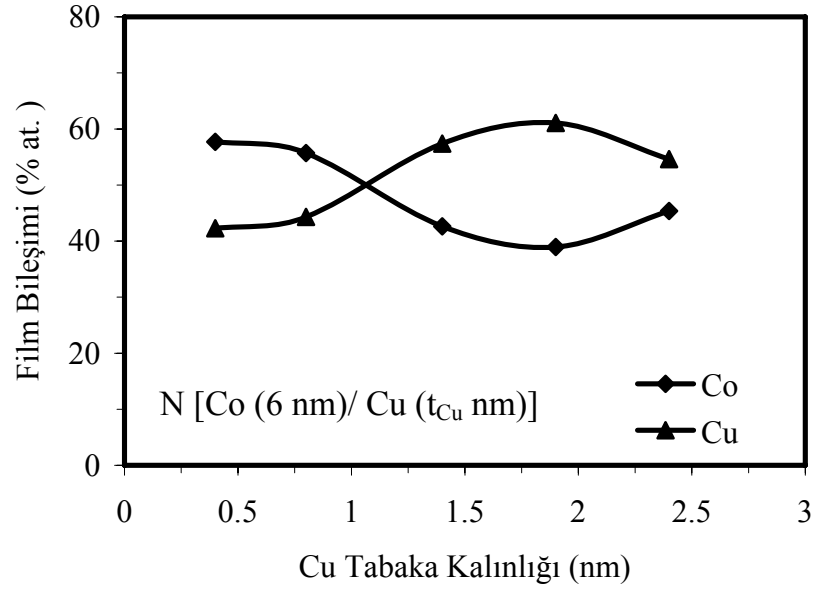


Őekil 4.27. (a) 1 μm kalınlıęa sahip CoCu alařım filminin, N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde (b) $t_{\text{Cu}} = 1.4 \text{ nm}$, (c) $t_{\text{Cu}} = 1.9 \text{ nm}$ ve (d) $t_{\text{Cu}} = 2.4 \text{ nm}$ Cu tabaka kalınlıęına sahip sűperoęgűlerin SEM gűrűntűleri

4.4.4. Kimyasal analiz

N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinde farklı Cu tabaka kalınlıklarında űretilen sűperoęgűlerin kimyasal analizleri SEM' e monte edilmiŐ EDX ile yapıldı. Őlçűmler her bir numunenin űç farklı alanından alınarak, % atomik (% at.) ortalama bir deęer hesaplandı. Őekil 4.28' de N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisinin farklı Cu tabaka kalınlıklarında űretilmiŐ numunelerden elde edilen % film bileŐiminin deęiŐimi verildi. Beklenildięi gibi Cu tabaka kalınlıęının artmasıyla filmdeki Cu miktarı artar, Co miktarı azalır. -1,5 V depozisyon potansiyelinde ve 1 μm kalınlıęında űretilen CoCu alařım filmi yaklaŐık % 74 Co, % 26 Cu iēermektedir. Alařım filmindeki bu deęerler baz alınarak, sűperoęgűlerde Co tabakalarının depozisyonu sırasında depozit olan Cu

miktarının % 26 civarında olduğu söylenebilir. Ancak Co tabaka kalınlığı 6 nm ve Cu tabaka kalınlığı 0.4 nm olan süperörgü yaklaşık % 58 Co ve % 42 Cu içermektedir. Bu durumda potansiyel geçişleri sırasında Co atomlarının geri çözündüğü ve Cu atomlarının bunların yerini alarak bir tabaka oluşturduğu sonucu, akım zaman geçişleri ile de desteklenerek çıkarılabilir.



Şekil 4.28. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin Cu tabaka kalınlığına bağlı olarak film bileşimindeki % değişimi

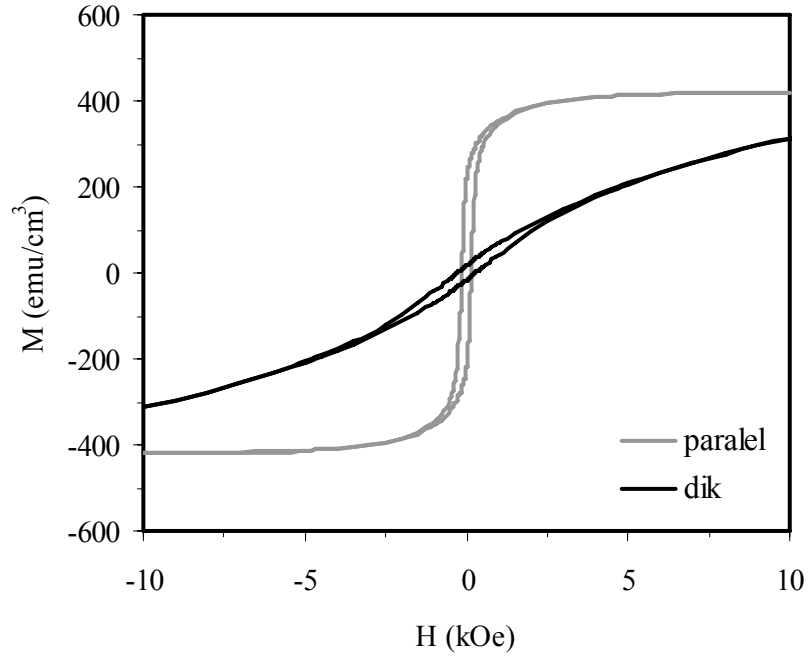
4.4.5 Manyetik özellikler

(a) N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

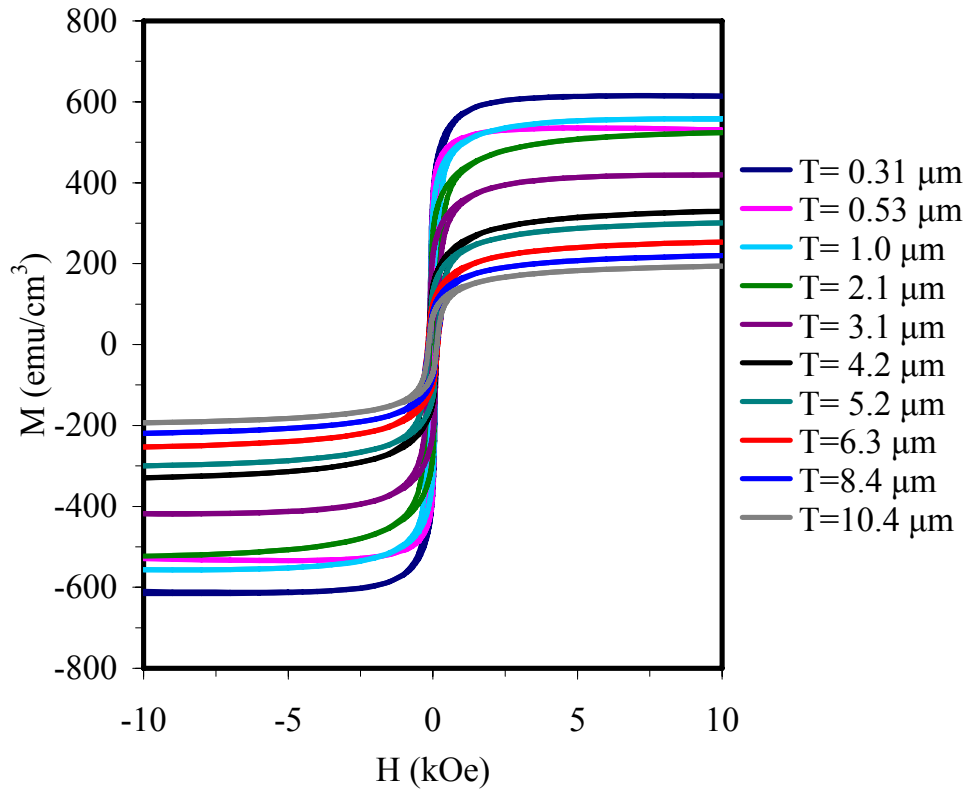
Süperörgülerin manyetik özellikleri numunenin toplam kalınlığı, Co tabaka kalınlığı ve Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek üretilmiş seriler üzerinde incelendi. Örnek olarak, Şekil 4.29' da 333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeresis eğrileri verildi. Manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında dik uygulandığı duruma göre daha düşük alanlarda doyuma ulaşır, yani doyum manyetizasyonu (M_S) daha düşüktür.

Bu da, numunenin kolay ekseninin film düzlemine paralel olduğunu gösterir. Bu serideki diğer süperörgüler için de benzer eğriler elde edildi.

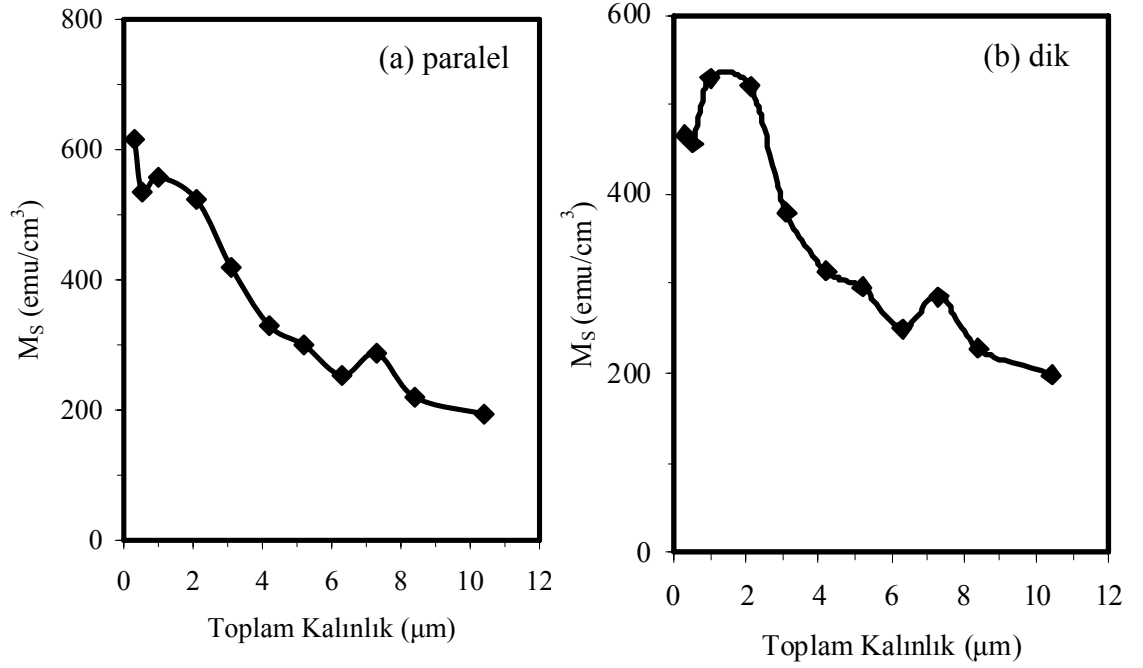
Şekil 4.30' da N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine paralel olduğu durum için histeresis eğrileri görülmektedir. Burada M değerleri Bölüm 3.5' de anlatıldığı gibi manyetik moment değerinin süperörgünün ferromanyetik tabakalarının hacmine bölünmesiyle elde edildi. Kalınlığın artmasıyla süperörgü içindeki ferromanyetik madde miktarı artmasına rağmen manyetik moment değerinde azalma görülür. Cu' ın deposiyonu sırasında Co atomlarının geri çözündüğü ve Cu atomlarının Co atomlarının yerini aldığı Bölüm 2.2.2' de anlatılmıştı. Bu, hem Bölüm 4.4.1' de akım zaman eğrileriyle hem de Bölüm 4.4.4' de kimyasal analiz sonuçlarıyla doğrulanmıştı. Co' ın geri çözünmesi ara yüzeydeki atomların birbirine karışmasına ve yüzey kabalığına sebep olur. Bu nedenle tabakalar birbirinden keskin şekilde ayrılmak yerine dalgalı bir yapı oluşturur. Ara yüzeyin bazı yerlerinde neredeyse Co tabakasından tamamen ayrılmış Co atomları bulunabilir. Bu atomların manyetik momentleri Co tabakası ile zayıf şekilde etkileşerek süperörgünün toplam manyetik moment değerine daha az katkı sağlar. Şekil 4.30' da gözlenen manyetik momentteki bu azalma ara yüzey kabalığının tekrarlamaya sayısına bağlı olarak artmasına atfedilebilir (Bakonyi ve ark. 2004). Şekil 4.31. (a) ve (b)' de N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine sırasıyla paralel ve dik uygulandığı durumlar için doyum manyetizasyonu değerleri verildi. Her iki durumda da süperörgünün toplam kalınlığı arttıkça M_S değeri azalmaktadır. Manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durumda M_S değerleri dik uygulandığı duruma göre daha büyüktür. Çünkü kolay eksen film düzlemine paraleldir. Şekil 4.32. (a) ve (b)' de N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine sırasıyla paralel ve dik uygulandığı durumlar için kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri verildi. Toplam kalınlık arttıkça M_r değerleri de azalmaktadır. Manyetik alanın paralel uygulandığı durumda elde edilen M_r değerleri, dik uygulandığı duruma göre neredeyse 10 kat daha büyük bulunması kolay eksenin film düzlemine paralel olmasından kaynaklanır. Şekil 4.33. (a) ve (b)' de N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine sırasıyla paralel ve dik uygulandığı



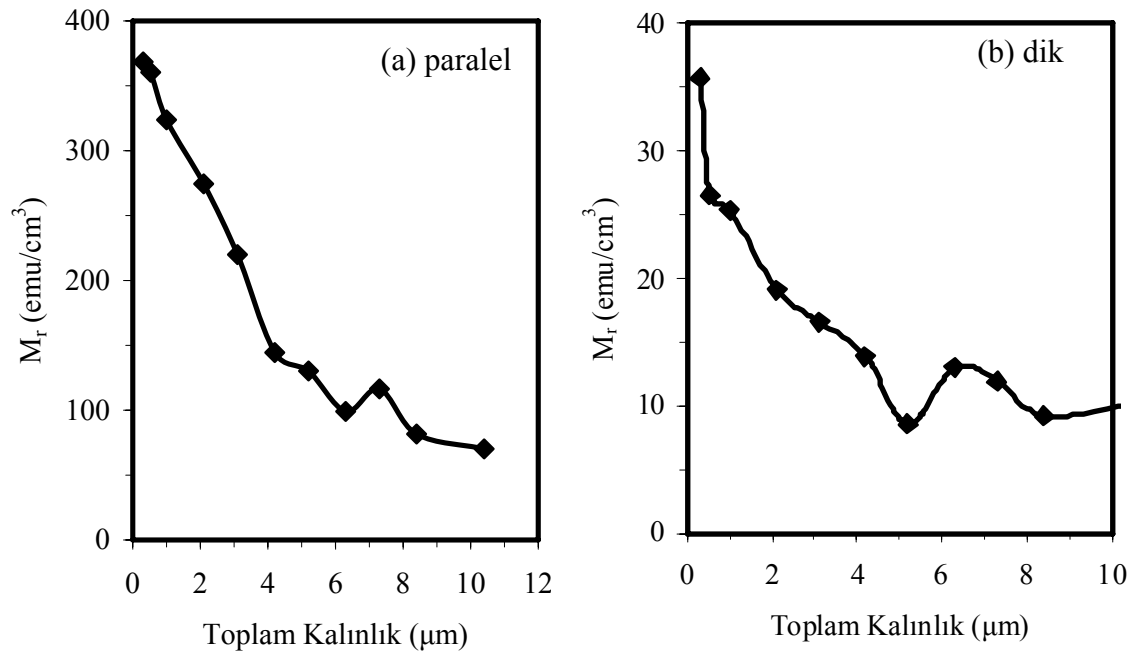
Şekil 4.29. 333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar histeresis eğrileri



Şekil 4.30. N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durum için histeresis eğrileri

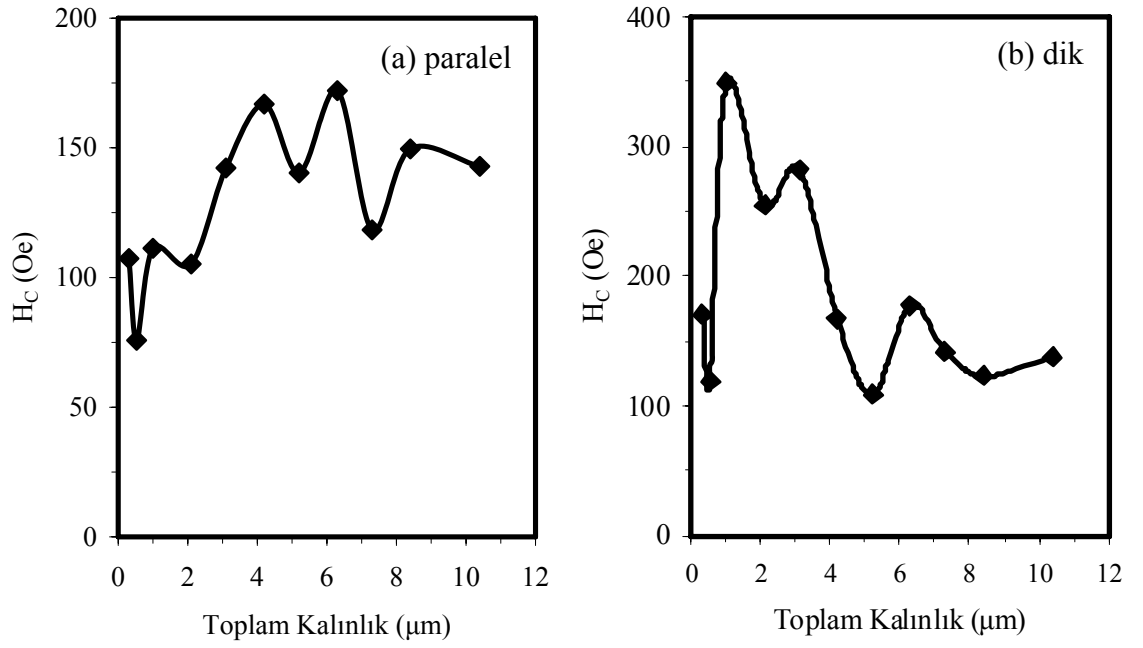


Şekil 4.31. Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_s) değerleri

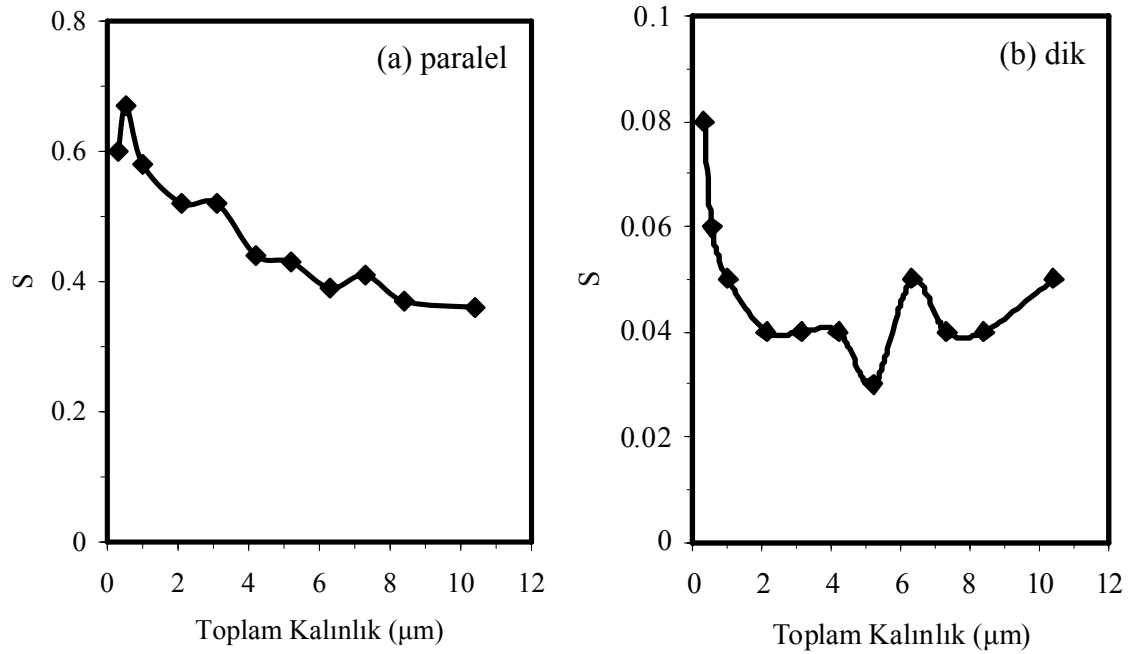


Şekil 4.32. Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri

durumlar için koersivite alanının (H_C) toplam kalınlık ile değişimi görülmektedir. Her iki durumda da koersivite alanı toplam kalınlık ile dalgalanma yapmaktadır. Hacimli Co, H_C değeri 20 Oe' dir. Kalınlığı 3.1 μm ' den daha fazla olan süperörgülerde koersivite değerleri 125 Oe' den büyük olduğundan bu numuneler sert ferromanyetik madde olarak adlandırılabilir. Daha ince numunelerin koersivite değerleri ise 75 Oe ile 111 Oe arasındadır. Cu atomları içine karışan Co atomları manyetiklik açısından ölü bir alan meydana getirir. Bu ölü alan numunenin daha sert olmasına yani koersivite değerinin daha büyük olmasına sebep olabilir (Miyachi ve Araki 1995). Süperörgülerin koersivite değerleri Çizelge 4.3' de saf Co ve CoCu alaşım filmleri için hesaplanan değerlerden büyüktür. Bilindiği gibi ince filmlerde kalınlık azaldıkça H_C değeri artar, yani sonlu boyut etkisi (finite size effect) görülür. Süperörgülerde manyetik tabakaların kalınlığı nm mertebesindeyken, film kalınlığı μm mertebesinde olduğundan süperörgülerdeki H_C değerlerinin daha büyük çıkması beklenir (Prutton 1964). Şekil 4.34. (a) ve (b)' de N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine sırasıyla paralel ve dik uygulandığı durumlar için karelik derecesinin (S) toplam kalınlık ile değişimi verildi. S değeri, manyetik alan film düzlemine paralel uygulandığında azalmaktadır, dik uygulandığında toplam kalınlığı az olan numunelerde kalınlık arttıkça azalmakta, daha kalın numuneler için sabit kalmaktadır. Numunelerde ilk tekrarlamada sayılarında süperörgü yapı kurulamayacağından komşu ferromanyetik tabakalar birbirinden tam olarak ayrılamaz. Bu nedenle toplam kalınlığı daha ince olan numunelerde S' nin daha büyük olması süperörgüde tabakalar arasında ferromanyetik etkileşmenin kuvvetli olmasından kaynaklanabilir (Paul ve ark. 2003). Paralel durumda S değerleri dik durumdakine göre 10 kat fazladır. Bu, manyetik alanın film düzlemine dik uygulandığında M_r değerinin 10 kat daha az olmasından kaynaklanır. Çizelge 4.8' de manyetik alanın film düzlemine hem paralel hem de dik uygulandığı durumlar için ölçülen ve hesaplanan manyetik özellikler özetlenmiştir.



Şekil 4.33. Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin koersivite alan (H_C) değerleri



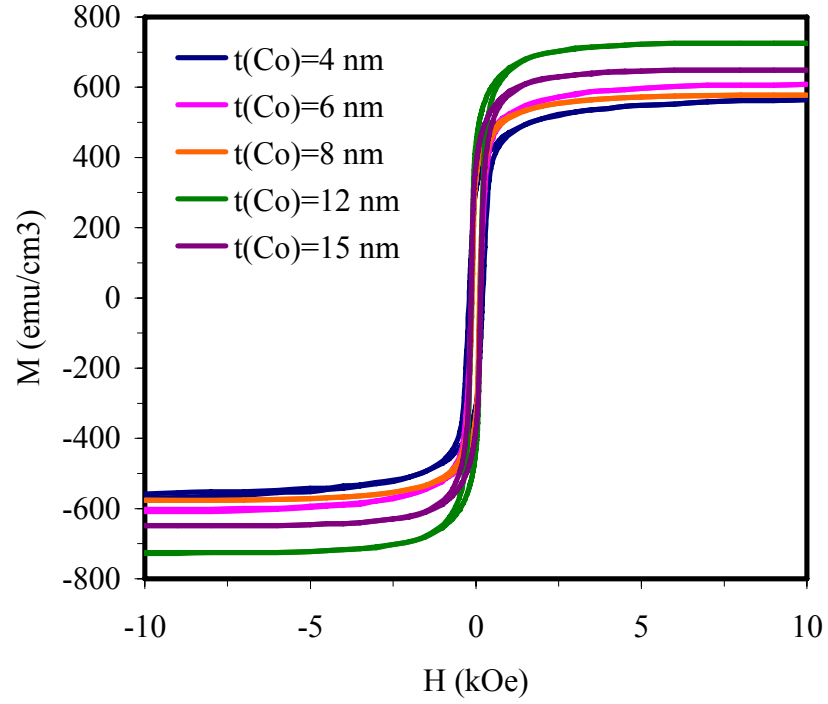
Şekil 4.34. Manyetik alanın film düzlemine (a) paralel ve (b) dik uygulandığı durumlar için N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin S değerlerinin değişimi

Çizelge 4.8. Toplam kalınlığı değiştirilerek büyütülmüş N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri

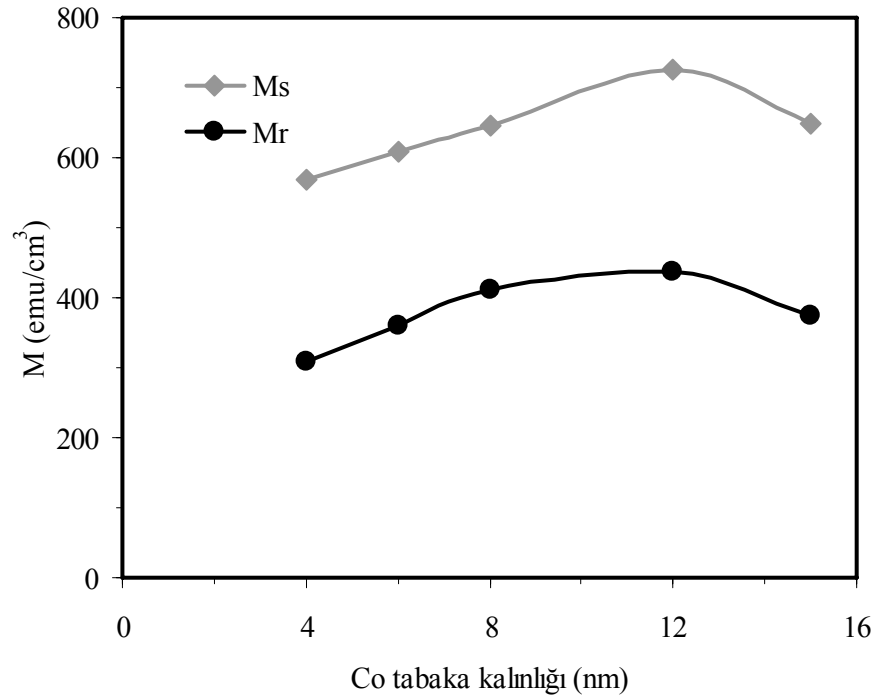
T. kalınlık (µm)	PARALEL				DİK			
	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S
0.31	615.7	368.4	107.3	0.60	465.8	35.75	170.1	0.08
0.53	534.7	360.4	75.8	0.67	456.1	26.50	119.4	0.06
1.0	557.5	323.8	111.2	0.58	530.3	25.40	349.3	0.05
2.1	523.4	274.4	105.2	0.52	520.5	19.13	254.6	0.04
3.1	419.1	219.9	142.2	0.52	379.8	16.59	282.6	0.04
4.2	329.6	144.4	166.9	0.44	314.1	13.92	167.4	0.04
5.2	300.2	130.3	140.4	0.43	295.9	85.30	108.5	0.03
6.3	253.2	99.0	172.1	0.39	250.5	13.02	177.9	0.05
7.3	287.2	116.4	118.3	0.41	286.3	11.93	141.8	0.04
8.4	219.7	81.66	149.6	0.37	227.2	9.19	122.8	0.04
10.4	193.7	70.17	142.9	0.36	198.2	10.02	137.1	0.05

(b) N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

Co tabaka kalınlığı değişiminin süperörgülerin manyetik özelliklerinin nasıl etkilediğini araştırabilmek için N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki numunelerin, manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeresis eğrileri incelendi. Elde edilen tüm histeresisler Şekil 4.29' dakine benzediğinden kolay eksen film düzlemine paraleldir. Şekil 4.35' de N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki numunelerin histeresis eğrileri görülmektedir. Beklenildiği gibi Co tabaka kalınlığı arttıkça süperörgüdeki Co miktarı artacağından manyetik moment değerinin bir artma eğiliminde olduğu söylenebilir. Şekil 4.36' da numunelerinin doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyonun Co tabaka kalınlığı ile değişimi verildi. Hem M_s hem de M_r değerleri Co tabaka kalınlığı ile artmaktadır. Yalnızca 15 nm Co tabaka kalınlığına sahip numunede biraz azalmıştır. M_s ve M_r değerlerindeki artış, ara yüzey kabalığının azalarak ara yüzeylerin daha keskin hale gelmesinden kaynaklanabilir. Elde edilen M_s değerleri hacimli Co' ın M_s değerinden (1420 emu/cm³) düşüktür (Jiles 1991).

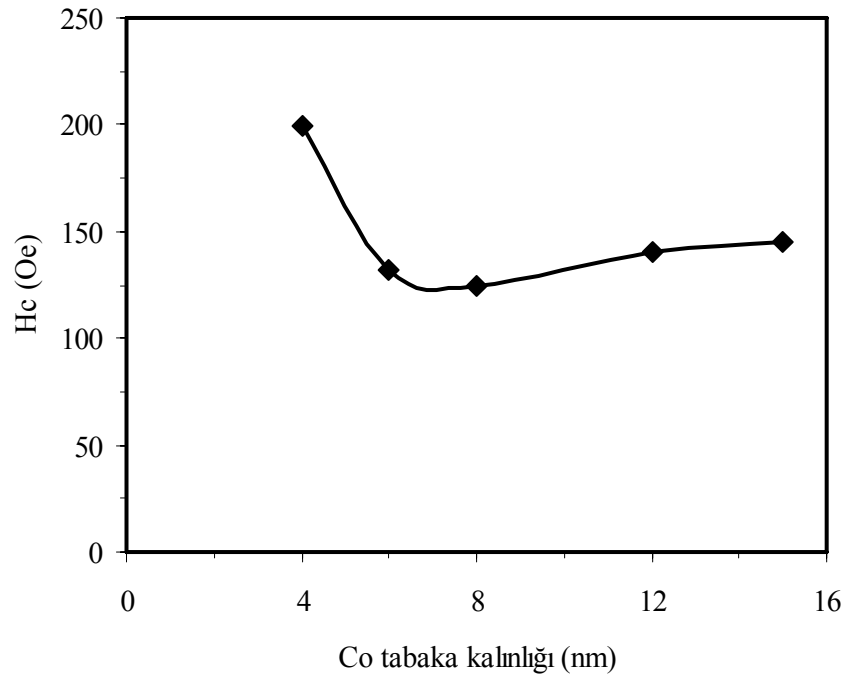


Şekil 4.35. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durum için histeresis eğrileri

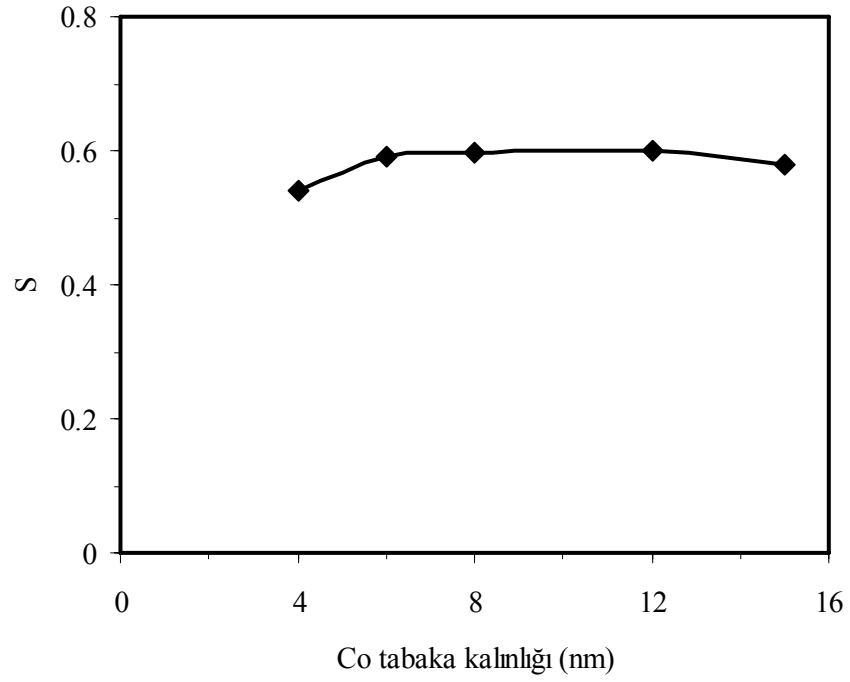


Şekil 4.36. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_S) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerlerinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi

Koersivite alanın Co tabaka kalınlığı ile değişimi Şekil 4.37’ de görölmektedir. H_C değeri 8 nm’ ye kadar azalmış daha kalın Co tabakaları için biraz artmıştır. Bu sonuç Chowdhury ve ark.’ nin bulduğu sonuç ile uyumludur. Bu çalışmada da Co tabaka kalınlığı 3 nm ile 10 nm arasında olan süperörgülerde H_C değeri dūřmektedir. H_C değerinin azalması birkaç mekanizmadan kaynaklanabilir. Co tabaka kalınlığı arttıkça ara yüzeydeki sabitlenmiş domain duvarı ve sıkıştırma etkisinin azalması H_C ’ nin dūřmesine sebep olabilir. Bunun yanında Neel tarafından tanımlanan domain duvarı hareketi etkisine göre t kalınlık olmak üzere $H_C t^{-4/3}$ ile orantılıdır (Chowdry ve ark. 2008). Şekil 4.38’ de iki ayrı seri için karelik derecesinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi verildi. Co tabaka kalınlığındaki değişim S değerini pek etkilememektedir. Co tabaka kalınlığı değiştirilerek depozit edilmiş bu süperörgülerde manyetik alan film düzlemine dik uygulandığında da M_s , M_r , H_C ve S değerleri için benzer sonuçlar elde edildi. Çizelge 4.9’ da manyetik alanın film düzlemine hem paralel hem de dik uygulandığı durumlar için ölçölen manyetik özellikler özetlenmiştir.



Şekil 4.37. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin koersivite alanının (H_C) Co tabaka kalınlığı ile değişimi



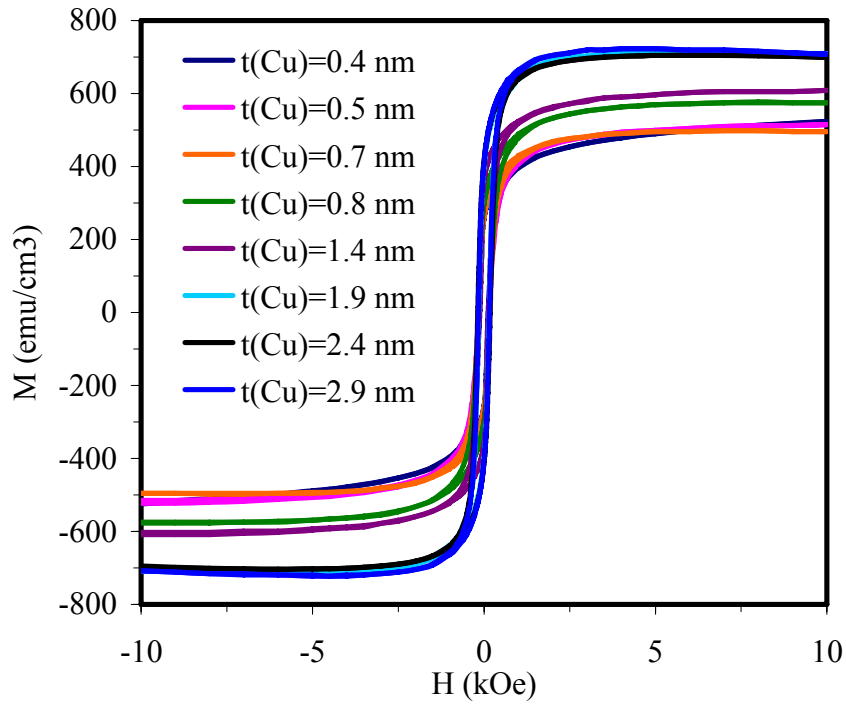
Şekil 4.38. N [Co (6 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin karelik derecesinin (S) Co tabaka kalınlığı ile değişimi

Çizelge 4.9. Co tabaka kalınlığı değiştirilerek depozit edilen N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1 nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri

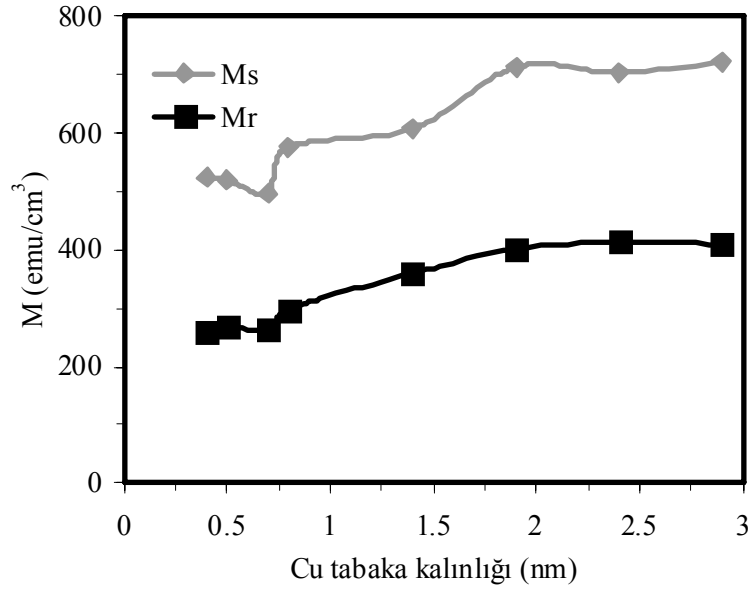
Co t. k. (nm)	PARALEL				DİK			
	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S
4	568.5	308.7	199.8	0.54	456.2	36.0	405.8	0.08
6	607.9	359.6	132.0	0.59	542.5	10.7	124.6	0.02
8	557.5	323.8	111.2	0.58	530.3	25.4	349.3	0.05
12	726.4	436.3	140.0	0.60	597.6	15.1	209.8	0.03
15	649.2	374.4	145.2	0.58	559.0	16.2	234.9	0.03

(c) N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisi

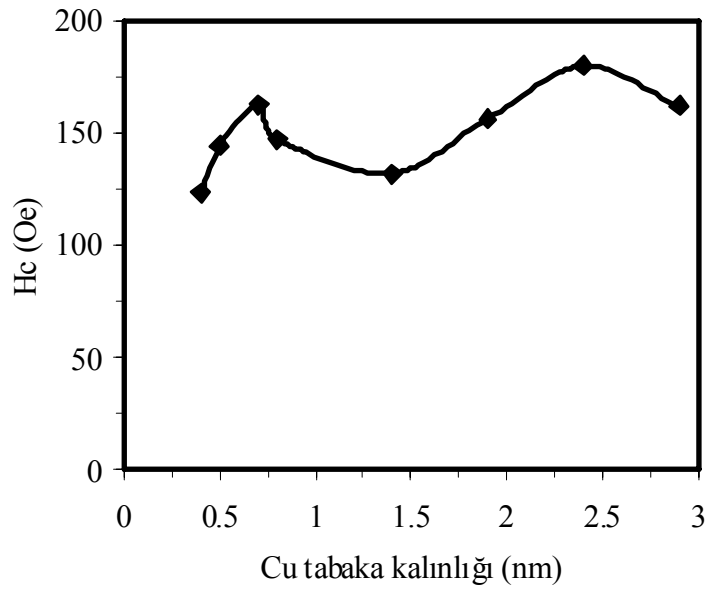
Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülmüş N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisindeki süperörgülerin manyetik özellikleri elde edilen histeresis eğrilerinden yola çıkarak incelendi. Bu serilerdeki süperörgülerin de histeresisleri Şekil 4.29' dakine benzemektedir. Dolayısıyla kolay eksen film düzlemine paraleldir. Şekil 4.39' da N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisindeki süperörgülerin histeresis eğrileri görülmektedir. Toplam kalınlık 1 μm ' de sabit olduğundan Cu tabaka kalınlığı arttıkça tekraralama sayısı düşeceğinden süperörgüdeki Co tabaka kalınlığı azalmaktadır. Ancak şekilde görüldüğü gibi Cu tabaka kalınlığı arttıkça (Co tabaka kalınlığı azaldıkça) manyetik moment değeri artmaktadır. Bu, Cu tabaka kalınlığının artmasıyla ara yüzey kabalığının azalmasına yani Cu tabakası içine karışan Co' ın azalmasına atfedilebilir. Şekil 4.40' da doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyonun Cu tabaka kalınlığı ile değişimi görülmektedir. Burada, M_s ve M_r değerlerinin Cu tabaka kalınlığı ile arttığı gözlemlendi. Hesaplanan M_s değerleri hacimli Co' ın M_s değerinden küçüktür. Koersivite alanının Cu tabaka kalınlığı ile değişimi her iki seri için Şekil 4.41' de gösterildi. H_C değeri başlangıçta bir artma gösterir, 0.7 nm Cu tabaka kalınlığından sonra hemen hemen sabit



Şekil 4.39 N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin Cu tabaka kalınlığına göre elde edilmiş histeresis eğrileri

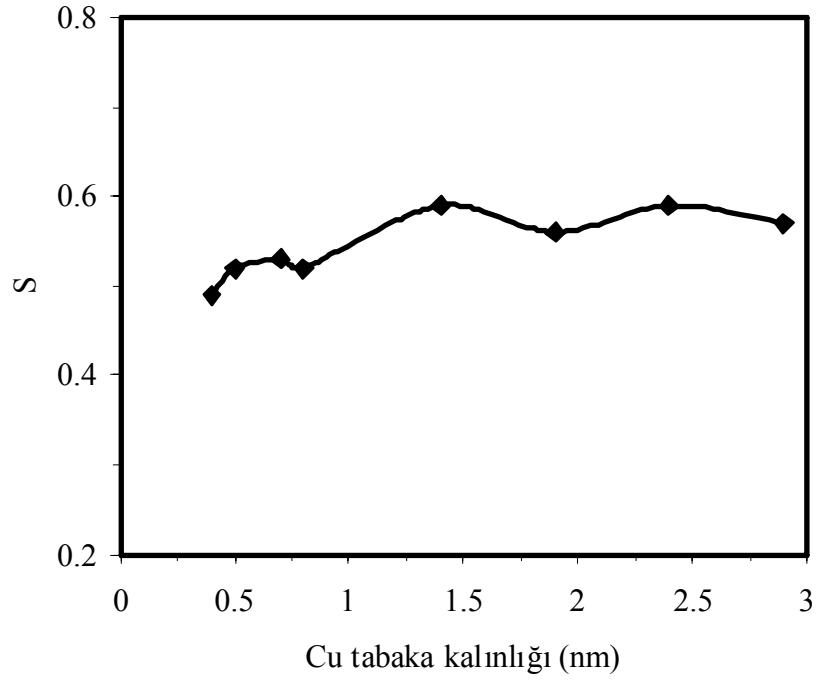


Şekil 4.40. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyonun (M_r) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi



Şekil 4.41. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin koersivite alanının (H_c) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi

kalır. Şekil 4.42' de gösterilen N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerin karelik derecesi Cu tabaka kalınlığı arttıkça artmaktadır. Manyetik alanın film düzlemine dik uygulanmasıyla elde edilen histeresis eğrilerinden de benzer hesaplamalar yapıldı. Çizelge 4.10' da manyetik alanın film düzlemine hem dik hem de paralel olduğu durumlar için yapılan hesaplamalar verildi.



Şekil 4.42. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serilerindeki süperörgülerin karelik derecesinin (S) Cu tabaka kalınlığı ile değişimi

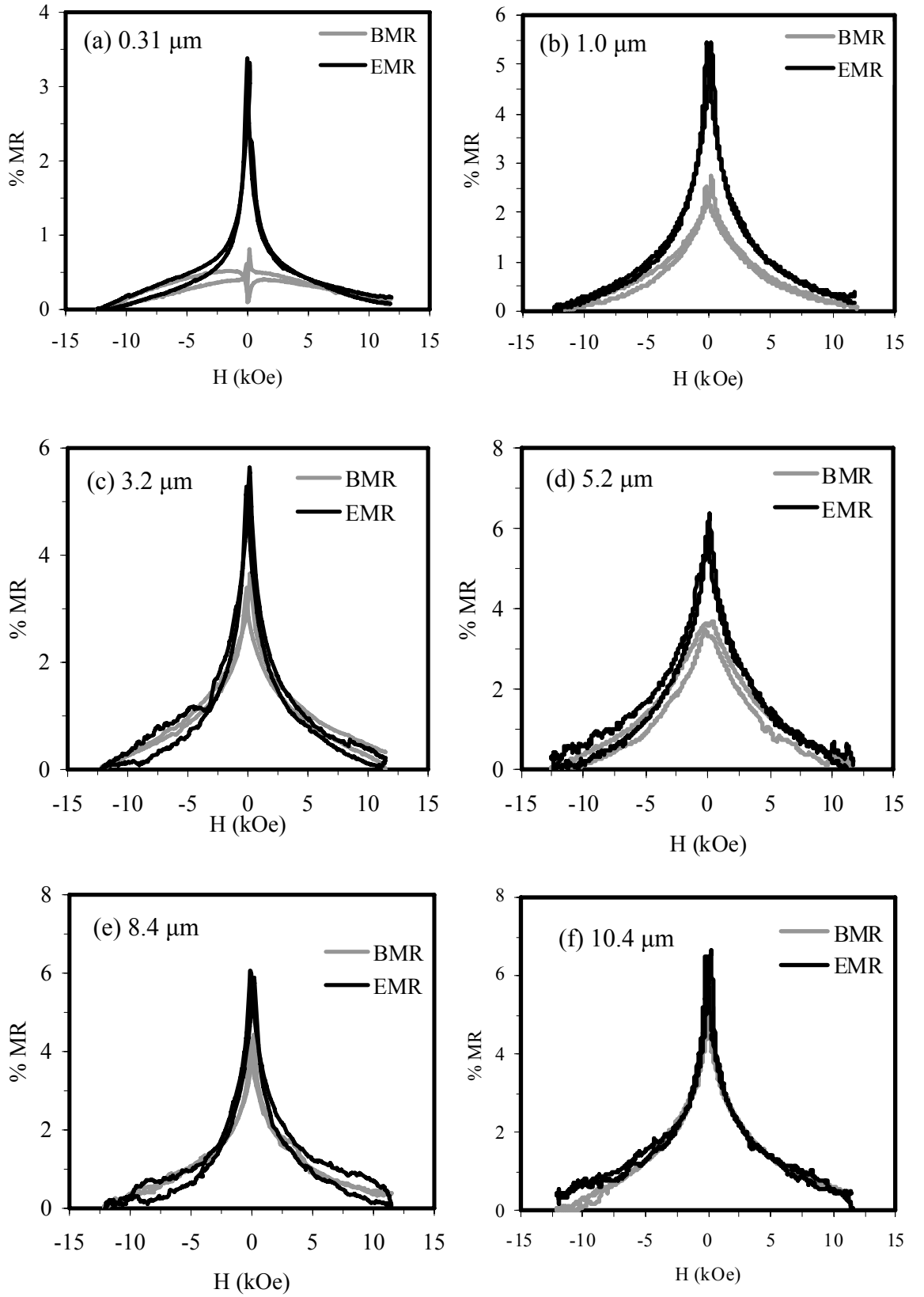
Çizelge 4.10. Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek depozit edilen N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM ile elde edilen histeresis eğrilerinden hesaplanan manyetik özellikleri

Cu t. k. (nm)	PARALEL				DİK			
	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	H_C (Oe)	S
0.4	523.6	257.7	123.3	0.49	431.1	23.3	267.8	0.05
0.5	519.0	268.7	144.6	0.52	409.4	15.8	240.2	0.04
0.7	497.2	261.9	162.6	0.53	443.8	10.3	152.2	0.02
0.8	576.4	298.0	147.1	0.52	513.9	23.5	221.2	0.05
1.4	607.9	359.6	132.0	0.59	542.5	10.7	124.6	0.02
1.9	713.1	401.0	156.4	0.56	568.6	27.5	301.4	0.05
2.4	704.4	413.2	179.9	0.59	609.5	35.5	404.1	0.06
2.9	721.6	409.4	162.0	0.57	581.1	10.3	153.0	0.02

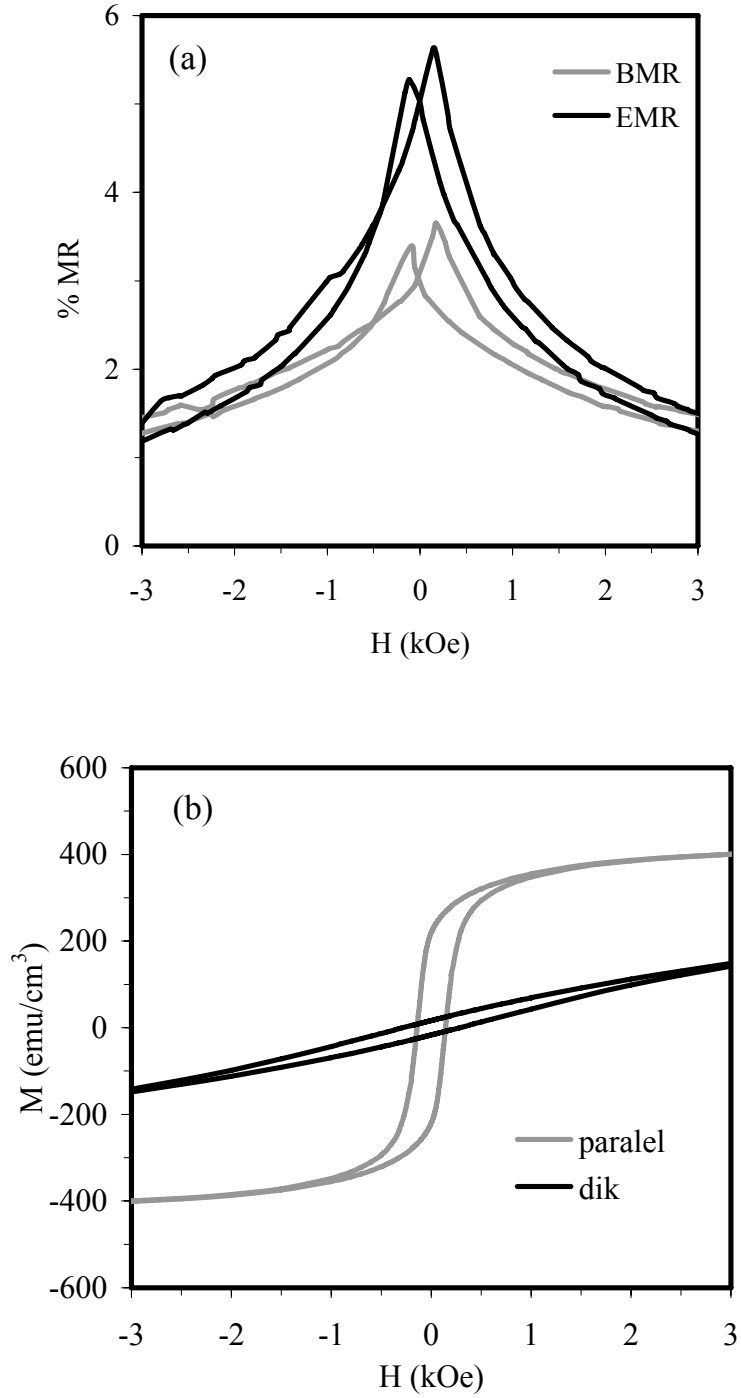
4.4.6. Manyetorezistans özellikler

(a) N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

Şekil 4.43' de (a) 0.31 μm , (b) 1.0 μm , (c) 3.2 μm , (d) 5.2 μm , (e) 8.4 μm ve (f) 10.4 μm kalınlıklarındaki N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerin MR eğrileri verildi. Bütün numunelerin MR değerleri Eşitlik (3.10)'dan yararlanılarak hesaplandı. 0.31 μm kalınlığa sahip süperörgüde düşük manyetik alanlarda BMR' deki azalma AMR etkiden kaynaklanır. Bilindiği gibi AMR' de EMR manyetik alan arttıkça azalırken BMR artar. Benzer davranış, kalınlığı 0.53 μm olan numunede de gözlemlendi. 0.53 μm ' den daha kalın numunelerde BMR ve EMR değerleri manyetik alan arttıkça azalır. Yani bu numuneler GMR davranışına sahiptir. BMR ve EMR eğrileri arasındaki fark AMR' nin varlığını yansıtır. Şekil 4.44 (a)' da 333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün ± 3 kOe' lik manyetik alanlarda MR eğrisi verildi. Şekilden görüldüğü gibi süperörgünün hem BMR ve hem de EMR eğrileri koersivite alan ($\pm H_c$) civarında iki maksimum değere ulaşır. Bu, süperörgünün sahip olduğu histeresis davranışından kaynaklanır (Lenczowski ve ark. 1995, Nabiyouni ve ark. 2002). Çünkü Şekil 4.44 (b)' de aynı süperörgünün ± 25 kA/m ($\approx \pm 3$ kOe)' lik manyetik alanlardaki histeresis eğrileri de pozitif ve negatif manyetik alanlarda koersivite değerlerine sahiptir. BMR' nin maksimum noktaya ulaştığı ortalama manyetik alan ~ 137 Oe ve histeresis eğrisinden bulunan H_c değeri ~ 142 Oe' dir. Bu değerler birbiri ile oldukça uyumludur. N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin BMR ve EMR değerlerinin toplam kalınlıkla değişimi Şekil 4.45' de görülmektedir. GMR değeri toplam kalınlığın 2.1 μm olduğu numuneye kadar artmaktadır. 2.1 μm kalınlığındaki numunenin EMR değeri % 7, BMR değeri % 4 civarındadır. Daha kalın süperörgülerde GMR önce azalır sonra biraz artar. Tekrarlama sayısı (N) küçük olduğu zaman süperörgü yapı tam olarak kurulamamış olabilir. Yani tabakalar birbirinden keskin olarak ayrılmadığı için Co tabakalarının bazı yerlerinde komşu Co tabakası ile kuvvetli ferromanyetik etkileşme meydana gelebilir. Böyle bir ferromanyetik etkileşmenin var olduğu Şekil 4.34' deki S değerinin ince süperörgülerde daha büyük olmasıyla da desteklenir. Dolayısıyla ferromanyetik etkileşme 2.1 μm ' den daha ince süperörgülerde GMR değerinin düşmesine sebep olur. Bunun yanında,



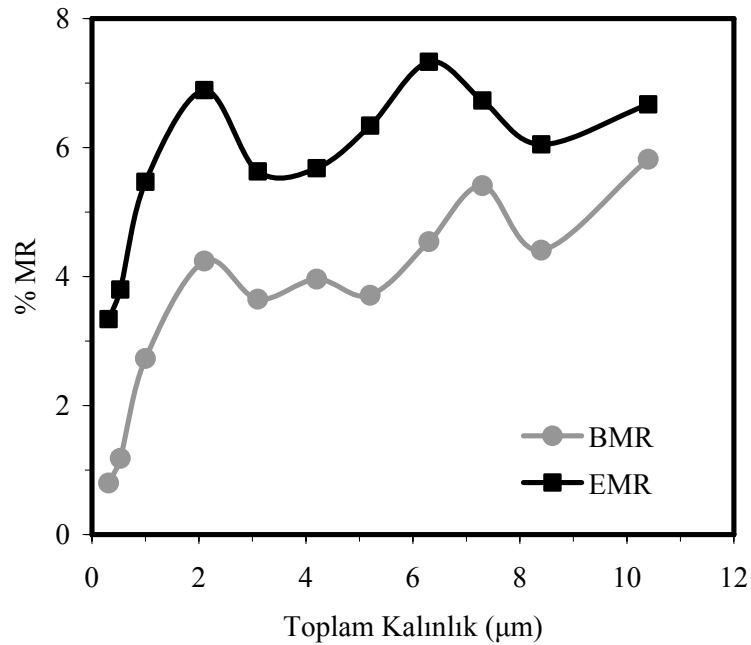
Şekil 4.43. (a) 0.31 μm (b) 1.0 μm (c) 3.2 μm (d) 5.2 μm (e) 8.4 μm (f) 10.4 μm kalınlığındaki N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin MR eğrileri



Şekil 4.44. 333 [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgüsünün ± 3 kOe' lik manyetik alanlardaki (a) BMR ve EMR eğrileri (b) histeresis eğrileri

kalınlığı 2.1 μm ' nin altında olan numunelerde GMR değerinin düşük olması yüzey saçılmalarının daha etkin olması ve süperörgünün ara yüzeylerinde yeterli spine bağlı saçılmanın gerçekleşmemesine atfedilebilir. 2.1 μm ' den daha kalın numunelerde GMR

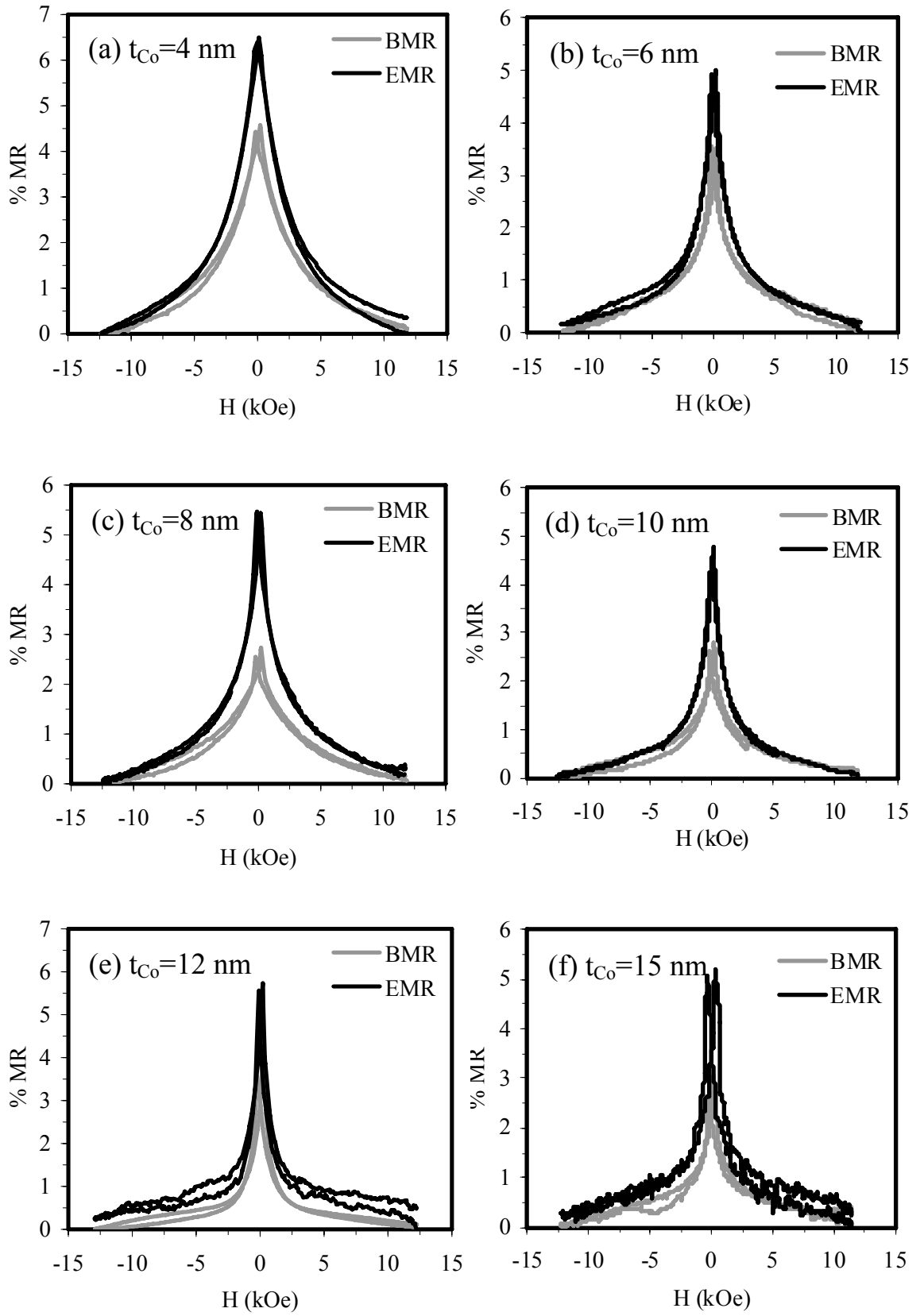
değerinin azalması, süperörgülerin periyodikliğinin bozulmasından kaynaklanabilir (Plaskett ve McGuire 1993, Miyauchi ve Araki 1995, Tsymbal ve Pettifor 2001). Literatürde değişik yöntemlerle üretilen Co/Cu süperörgülerin toplam kalınlığı (tekrarlama sayısı) değiştirilerek GMR özellikleri incelenmiştir. Genellikle bu süperörgülerde tekrarlama sayısı toplam kalınlık $2 \mu\text{m}$ ' nin altında olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre toplam kalınlık arttıkça GMR artmaktadır (Plaskett ve McGuire 1993, Paul ve ark. 2003, Marrows ve ark. 2006, Dulal ve Charles 2010). Şekil 4.45' deki sonuçlar da literatür ile uyumludur. Elektrodepozisyonla üretilen ve toplam kalınlıklar 12 nm ile 42 nm arasında değiştirilen Co/Cu süperörgülerin incelendiği başka bir çalışmada GMR değeri toplam kalınlık ile önce azalmış sonra artmıştır (Nallet ve ark. 1996). Peter ve ark.' nın 2001 yılında yaptığı bir çalışmada ise Co/Cu süperörgülerin toplam kalınlığı $8.5 \mu\text{m}$ ' den $18 \mu\text{m}$ ' ye kadar değiştirilerek incelenmiştir. Buna göre hem BMR hem de EMR toplam kalınlığın artmasıyla % 1' lik doğrusal bir artış göstermiştir. Kalın süperörgülerde GMR değerindeki bu değişim numunenin çözeltili tarafındaki yüzey kabalığına atfedildi (Peter ve ark. 2001, Cziraki ve ark. 2003). Şekil 4.45' de $2 \mu\text{m}$ ' den daha kalın süperörgülerin GMR değeri doğrusal olmasa da bir artış göstermektedir.



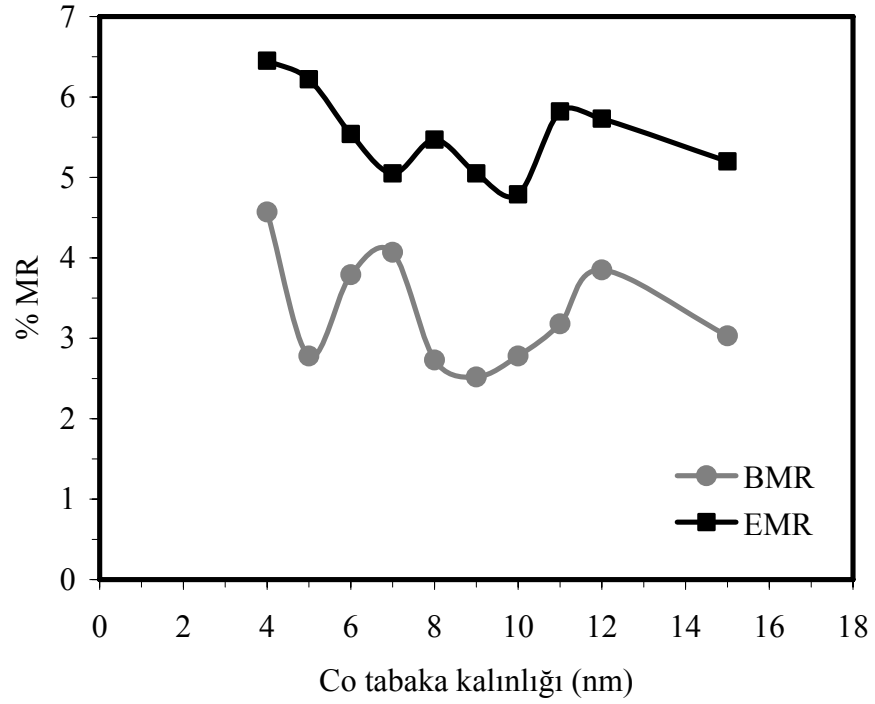
Şekil 4.45. N [Co (8 nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerinin BMR ve EMR değerlerinin toplam kalınlık ile değişimi

(b) N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisi

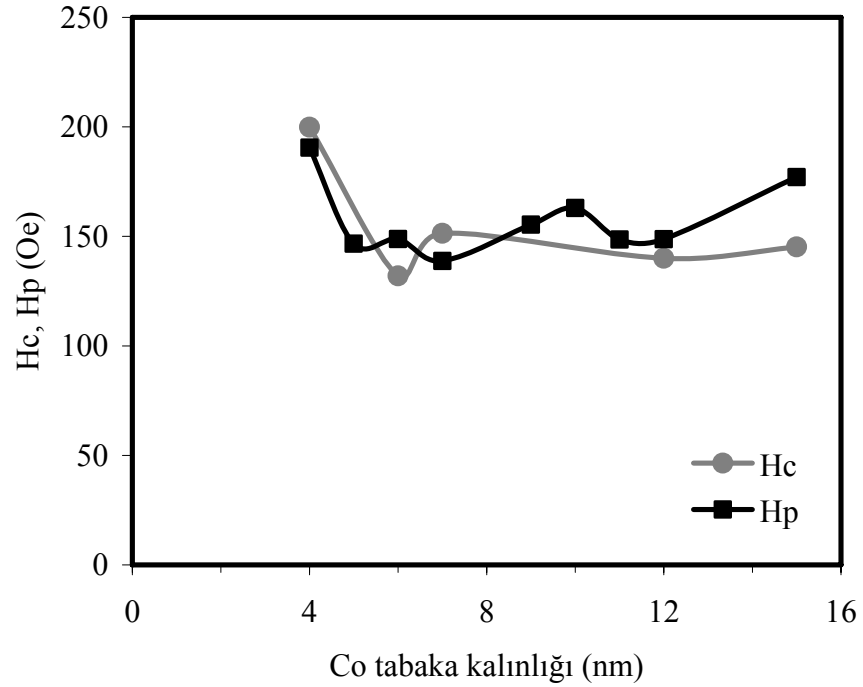
Şekil 4.46' da Cu tabaka kalınlığı 1 nm, Co tabaka kalınlığı (a) 4 nm, (b) 6 nm, (c) 8 nm, (d) 10 nm, (e) 12 nm ve (f) 15 nm olan N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerin MR eğrileri görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi bütün süperörgülerde hem BMR hem de EMR manyetik alan arttıkça azalmaktadır. Bu çalışılan Co kalınlıklarında tüm numunelerin GMR etkiye sahip olduğunu ispatlar. Şekil 4.46' ya dikkat edildiğinde Co tabaka kalınlığının artmasıyla süperörgüler daha düşük alanlarda doyuma ulaşmaktadır. GMR' ın daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşması Co tabakası içindeki SPM bölgelerinin azalmasına ve sürekli bir tabakanın oluşmasına atfedilebilir. Böylece elektronlar, SPM bölgelerden ziyade ferromanyetik (FM) davranış gösteren bölgelerden spine bağlı saçılma yaparak süperörgünün hassasiyetini artırır (Gong ve ark. 2005). Şekil 4.47' de N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinde GMR değerinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi verildi. Dikkat edilirse EMR ve BMR değerleri kendi aralarında karşılaştırıldığında özellikle EMR' nin çok farklı olmadığı görülür. Bunun yanında EMR ve BMR değerleri birbiri ile uyumsuz şekilde değişim gösterir. EMR değeri önce 6 nm' ye kadar azalır, 8 nm' ye kadar artar. Bu kalınlıktan sonra azalan EMR, 11 nm' de tekrar artar ve daha büyük kalınlıklar için yine azalır. BMR eğrisinde ise başlangıçtaki azalmayı 7 nm' deki artış izler. BMR değeri 7 nm' den daha büyük kalınlıklarda önce azalır ve 12 nm' de artar. Co tabaka kalınlığı değiştirilerek, üretilen süperörgüler üzerine yapılan çalışmalarda, kalınlık arttıkça GMR değerini ya arttığı ya da önce artarak bir maksimum noktaya ulaştığı ve daha sonra azaldığı bulunmuştur (Lenczowski ve ark. 1995, Liu ve ark. 2004, Chowdhury ve ark. 2008). Bu tez kapsamın Cu tabaka kalınlığı 1.4 nm' de sabit tutularak Co tabaka kalınlığı değiştirilen süperörgülerin GMR değerlerinde ise bir dalgalanma elde edildi. Şekil 4.48' de N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin MR eğrilerinden GMR değerinin maksimum olduğu manyetik alan değerleri (H_p) ile histeresis eğrilerinden bulunun H_C değerleri karşılaştırıldığında çok uyum gösterdikleri anlaşılmaktadır.



Şekil 4.46. Co tabaka kalınlığı (a) 4 nm (b) 6 nm (c) 8 nm (d) 10 nm (e) 12 nm (f) 15 nm olan N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] süperörgülerin MR eğrileri



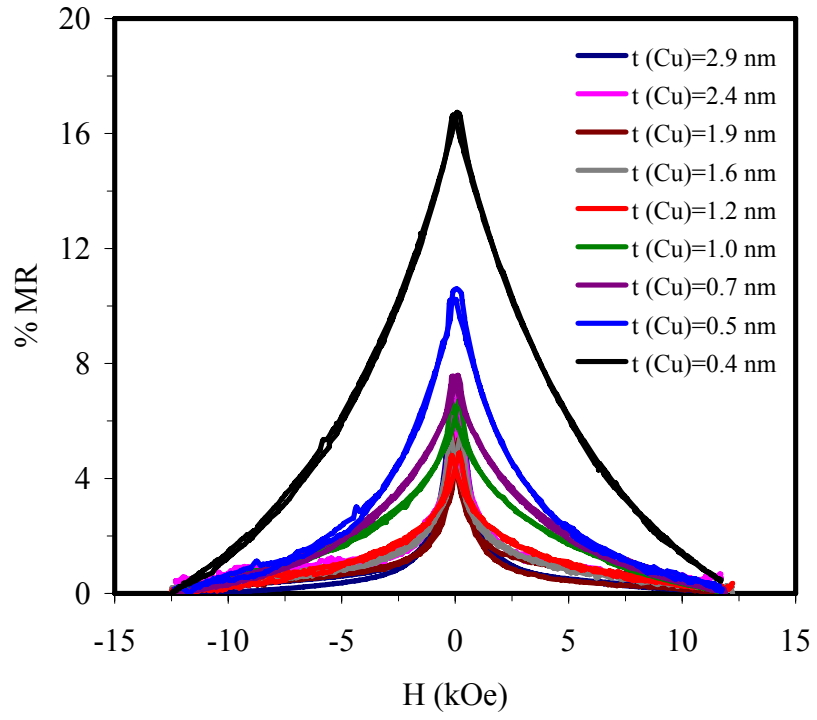
Şekil 4.47. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] numunelerinde BMR ve EMR değerlerinin Co tabaka kalınlığı ile değişimi



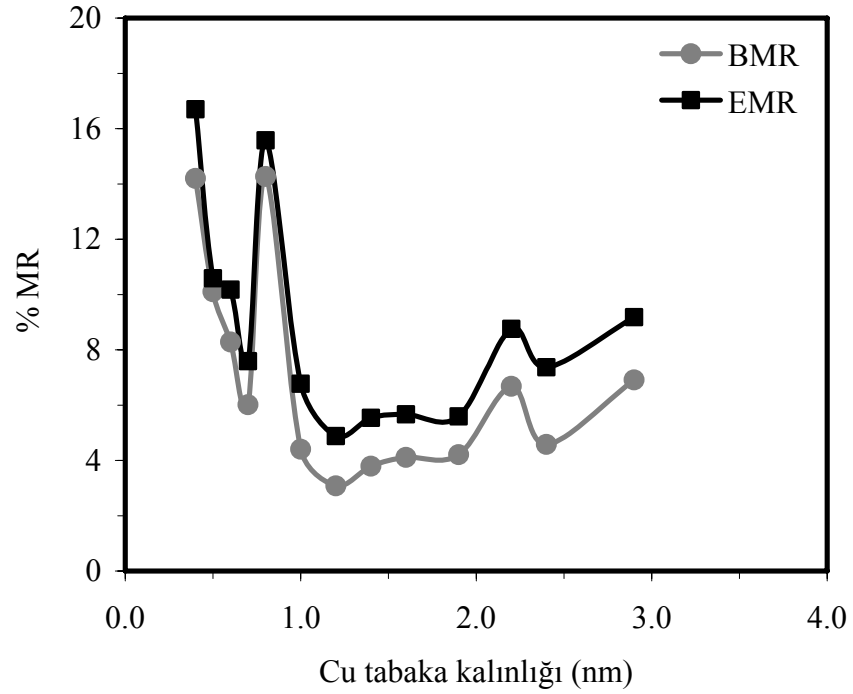
Şekil 4.48. N [Co (t_{Co} nm)/ Cu (1.4 nm)] serisindeki süperörgülerin MR eğrilerinden GMR değerinin maksimum olduğu manyetik alan değerleri (H_p) ile histeresis eğrilerinden bulunun H_c değerleri

(c) N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisi

Cu tabaka kalınlığı değiştirilerek büyütülen N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisindeki süperörgülerinde BMR ve EMR eğrileri incelendi. Bu serideki bütün numunelerin GMR davranışına sahip olduğu bulundu. Şekil 4.49' da N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] serisindeki süperörgülerden bazılarının EMR eğrileri verildi. Cu tabaka kalınlığı arttıkça EMR değerinin azalması, elektronların spine bağlı saçılma yapacakları ara yüzeylerin sayısının (yoğunluğunun) azalmasına atfedilebilir (Liu ve ark. 2005). Şekilden görüldüğü gibi GMR, ince Cu tabaka kanlılığına sahip numunelerde 12 kOe' lik manyetik alanlarda bile doyuma ulaşmazken daha kalın Cu tabakalarına sahip süperörgülerde düşük manyetik alanlarda doyuma gitmektedir. Bu, Cu tabaka kalınlığının artmasıyla Co tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak kuvvetli antiferromanyetik etkileşmesinin gerçekleşmesinden kaynaklanır. Bunun yanında kalın Cu tabaklarına sahip süperörgülerin SPM bölgelerin azalmasına ve elektronların spine bağlı saçılmalarının SPM bölgelerden ziyade ferromanyetik bölgelerden olmasına atfedilebilir. Sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyumludur (Hua ve ark. 1994). Şekil 4.50' de N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] süperörgülerinin BMR ve EMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi görülmektedir. MR değerleri Cu tabaka kalınlığı ile osilasyon yapmaktadır. En yüksek MR değerine Cu tabaka kalınlığının 0.8 nm olduğu süperörgüde ulaşılır.



Şekil 4.49. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinde EMR eğrilerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi



Şekil 4.50. N [Co (6 nm)/ Cu (t_{Cu} nm)] numunelerinde BMR ve EMR değerlerinin Cu tabaka kalınlığı ile değişimi

KAYNAKLAR

- ADB EL-REHIM, S.S., S.M. ABD EL-WAHAB, S.M. RASHWAN, Z.M. ANWAR, 2000. Electroplating of a Co-Cu alloy from a citrate bath containing boric acid. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 75:237-244.
- AKTAŞ, B., A survey of nanomagnetism. 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.1-21.
- ALPER, M., K. ATTENBOROUGH, R. HART, S.J. LANE, D.S. LASHMORE, C. YOUNES, W. SCHWARZACHER. 1993. Giant magnetoresistance in electrodeposited superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 63: 2144-2146.
- ALPER, M., K. ATTENBOROUGH, V. BARYSHEV, R. HART, D.S. LASHMORE, W. SCHWARZACHER. 1994. Giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Ni-Cu/Cu superlattices. *J. Appl. Phys.*, 75: 6543-6545.
- ALPER, M., W. SCHWARZACHER, S.J. LANE. 1997. The effect of pH changes on the giant magnetoresistance of electrodeposited superlattices. *J Electrochem Soc* 144:2346-2352.
- ALPER, M. 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., M.C. BAYKUL, L. PETER, J. TOTH, I. BAKONYI. 2004. Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers. *J Appl Electrochem* 34:841-848.
- ANDRICACOS, P. C., 1999. Copper on-chip interconnections. *Electrochem. Soc. Intreface* 8 (1):32-37.
- BAIBICH, M.N., J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN VAN DAU, F. PETROFF, P. ETIENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH, J. CHAZELAS, 1988. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61: 2472-2475.
- BARD, A.J., FAULKNER L.R. 1980. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, p. 718.
- BARTHELEMY, A., A. FERT, J-P. CONTOUR, M. BOWEN, V. CROS, J.M. DE TERESA, A. HAMZIC, J.C. FAINI, J.M. GEORGE, J. GROLLIER, F. MONTAIGNE,

F. PILLOUX, F. PETROFF, C. VOUILLE. 2002. Magnetoresistance and spin electronics. *J. Magn. Magn. Mater.*, 242-245:68-76.

BAKONYI, I, J. TOTH, L.F. KISS, E. TOTH-KADAR, L. PETER, A. DINIA. 2004. Origin of giant magnetoresistance contributions in electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 269:156-167.

BAKONYI, I, L. PETER. 2010. Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems. *Progress in Materials Science* 55:107-245.

BAYINDIR, M. 2007. Nanoteknoloji hayatımızda. *Bilim ve Ütopya*, 152:12-18.

BERKOWITZ, A.E., J.R. MITCHELL, M.J. CAREY, A.P. YOUNG, S. ZHANG, F.E. SPADA, F.T. PARKER, A.HUTTEN, G.THOMAS. 1992. Giant magnetoresistance in heterogenous Cu-Co alloys. *Phys. Rev.Lett.* 68 (25): 3745-3748.

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

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

BLAKEMORE, J.S. 1985. *Solid State Physics*, Cambridge Universty Press, Cambridge, p: 51-66.

BLONDEL, A., J. P. MEIER, B. DOUDIN ve J.-PH. ANSERMET. 1994. Giant magnetoresistance of nanowires of multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 65 (23):3019- 3021.

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

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

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

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

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

BRUNO, P., C. CHAPPERT. 1991. Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer. *Phys. Rev.Lett.* 67 (12):1602-1605.

BRUNO, P., C. CHAPPERT. 1993. Interlayer exchange coupling: RKKY theory and beyond, In: R.F.C. Farrow et al. (Editors), *Magnetism and Structure in Systems of Reduced Dimension*, Plenum press, New York, p.389-398.

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

CHANDLER, G.W. 2003. Electron techniques/ scanning electron microscopy. In: E.N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, Vol. 2, John Wiley&Sons, New Jersey, p.1049-1063.

CHASSAING, E., A. MORRONE, J.E. SCHMIDT. 1999. Nanometric Cu-Co multilayers electrodeposited on indium-tin oxide glass. *J Electrochem Soc* 146:1794–1797.

CHASSAING, E., 2001. Effect of organic additives on the electrocrystallization and the magnetoresistance of Cu-Co multilayers. *J Electrochem Soc* 148:C690–C694.

CHOWDHURY, P., S. K. GHOSH, A. DOGRA, G. K. DEY, Y. G. GOWDA, S. K. GUPTA, G. RAVIKUMAR, A. K. GROVER, A. K. SURI, 2008. Structural evolution and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *Phys. Rev. B*, 77 (134441): 1-9.

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

CULLITY, B.D., 1972. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading MA, p. 117-151.

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

CZIRAK, I. A., M. KOTELES, L. PETER, Z. KUPAY, J. PADAR, L. POGANY, I. BAKONYI, M. UHLEMANN, M. HERRICH, B. ARNOLD, J. THOMAS, H.D. BAUER, K. WETZIG. 2003. Correlation between interface structure and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *Thin Solid Films*, 433: 237-242.

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

DARIEL, M., L.H. BENNETT, D.S. LASHMORE, P. LUBITZ, M. RUBINSTEIN, W.L. LECHTER, M.Z. HARFORD. 1987. Properties of electrodeposited Co-Cu multilayer structures. *J. Appl. Phys.* 61(8):4067-4069.

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

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

DULAL, S.M.S.I., E.A. CHARLES, S. ROY. 2004. Dissolution from electrodeposited copper-cobalt-copper sandwiches. *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 151-158.

DULAL, S.M.S.I., E.A. CHARLES. 2010. Effect of interface number on giant magnetoresistance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71: 309-313.

FERT, A. 1990. Magnetic and transport properties of metallic multilayers, *Metaterials Science Forum*, Vol.59&60, Trans tech publications, p. 439-480.

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

FERT, A., A. BARTHELEMY, F. PETROFF. 2006. Spin transport in magnetic multilayers and tunnel junctions. In: D.L. Mills and J.A.C. Bland (Editors), *Nanomagnetism Ultrathin Films, Multilayers, and Nanostructures*, Elsevier B.V., Amsterdam, p. 153-225.

FUCHS, K. 1938. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Camb. Phil. Soc.* 34:100-108.

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.

FULLERTON, E.E., I.K. SCHULLER, H. VANDERSTRAETEN, Y. BRUYNSERAEDE. 1992. Structural refinement of superlattices from x ray diffraction, *Phys. Rev. B*, 45 (16): 9292-9310.

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

GHOSH S.K. 2008. Capacitance effect on Co-layer dissolution during pulse potentiostatic deposition of Co/Cu multilayers. *Electrochim. Acta*, 53:8070-8077.

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

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

GUERTIN, R.P., S. FONER. 2003. Magnetism and magnetic measurements/magnetometry. In: E.N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, Vol. 1, John Wiley&Sons, New Jersey, p.533-534.

- HIBBERT, D.B. 1993. Introduction to Electrochemistry. The Macmillan Pres Ltd., London, 350 p.
- HONG, K., J. LEE, J. LEE, Y.D. KO, J.S. CHUNG, J.G. KIM. 2006. Property changes of electroplated Cu/Co alloys and multilayers by organic additives. *J Magn Magn Mater* 304:60–63.
- HUA, S.Z., D.S. LASHMORE, L. SALAMANCA-RIBA, W. SCHWARZACHER, L.J. SWARTZENRUBER, R.D. McMICHEAL, L.H. BENNETT, R. HART. 1994. Giant magnetoresistance peaks in CoNiCu/Cu multilayers grown by electrodeposition. *J. Appl. Phys.*, 76 (10):6519-6521.
- JILES D. 1991. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall Publishers, London and New York, First edition, 440 p.
- KELLY, J.J., P. BRADLEY, D. LANDOLT. 2000. Additive effects during pulsed deposition of Co-Cu nanostructures. *J. Electrochem. Soc.*, 147:2975-2980.
- KITTEL, C. 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley&Sons, New York. 646 p.
- KOCH, C.C. 1989. Materials synthesis by mechanical alloying. *Annual Review of Mater. Sci.* 19 p.121-143.
- KOCKAR, H. M. ALPER, H. TOPCU. 2004. Effect of potentiostatic waveforms on properties of electrodeposited NiFe alloy films. *Eur. Phys. J. B*, 42:497-501.
- LASHMORE, D.S., M. P. DARIEL. 1988. Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices. *J. Electrochem. Soc.*, 135:1218-1221.
- LENCHZOWSKI, S.K.J, C. SCHÖNENBERGER, M.A.M. GIJS, W.J.M. DE JONGE. 1995. Giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 148:455-465.
- LINDEMUTH, J., J. KRAUSE, B. DODRILL. 2001. Finite Sample Size Effects on the Calibration of Vibrating Sample Magnetometer. *IEEE Trans. Magn.* 37 (4):2752-2754.
- LIU, Q.X., L. PETER, J. TOTH, L.F. KISS, A. CZIRAKI, I. BAKONYI. 2004. The role of nucleation in the evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 280:60-74.
- LIU, Q.X., L. PETER, J. PADAR, I. BAKONYI. 2005. Ferromagnetic and superparamagnetic contributions in the magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *J Electrochem Soc*, 152: C316–C323.
- MARROWS, C.H., M. PEREZ, B.J. HICKEY. 2006. Finite size scaling effects in giant magnetoresistance multilayers. *J. Phys.: Condens. Matter* 18: 243-252.

- MATHON, J. 1991. Exchange interactions and giant magnetoresistance in magnetic multilayers. *Contemporary Physics*, 32 (3):143-156.
- McGUIRE, T.R., R.I. POTTER. 1975. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Trans. Magn.*, 11 (4):1018-1038.
- MIYAUCHI, D., S. ARAKI. 1995. Magnetoresistance properties of Cu/Co/Cu/NiFe multilayers with a few stacking numbers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:L31-L34
- NABIYOUNI, G., W. SCHWARZACHER, Z. ROLIK, I. BAKONYI. 2002. Giant magnetoresistance and magnetic properties of electrodeposited Ni-Co-Cu/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 253: 77-85.
- NALLET, P., E. CHASSAING, M.G. WALLS, M.J. HYTCH. 1996. Interface characterization in electrodeposited Cu-Co multilayers. *J. Appl. Phys.*, 79 (9):6684-6689.
- O'HANDLEY, R.C. 2000. *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, JohnWiley&Sons, Inc. New York, 740 p.
- PARDAVI-HORVATH, M. 1994. Application of Magnetic Multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p.1-15.
- PARDAVI-HORVATH, M. 1994. Giant magnetoresistance (GMR) in multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p. 355-372.
- PARKIN, S.S.P., N. MORE, K.P. ROCHE. 1990. Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2304-2307.
- PARKIN, S.S.P., R. BHADRA, K.P. ROCHE, 1991a. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2152-2155.
- PARKIN, S.S.P., Z. G. LI, D.J. SMITH, 1991b. Giant magnetoresistance in antiferromagnetic Co/Cu multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 58:2710-2712.
- PAUL, A., T. DAMM, D.E. BRÜGLER, S. STEIN, H. KOHLSTEDT, P. GRÜNBERG. 2003. Correlation of magnetotransport and structure in sputtered Co/Cu multilayers. *J. Phys.: Condens. Matter* 15: 2471-2491.
- PAUNOVIC, M. 2000. *Electrochemical Aspects* In: M. Schlesinger, M. Paunovic (Editors) *Modern Electroplating*, John Wiley&Sons Inc. New York, p.1-56.
- PAUNOVIC, M., M. SCHLESINGER. 2006. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, JohnWiley&Sons Inc. New York, 373 p.

PAUW, van der L.J. 1958a. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape. Philips Res. Rep., 13: 1-9.

PAUW, van der L.J. 1958b. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips Tech. Rev., 20:220-224.

PETER L, A. CZIRAKI, L. POGANY L, Z. KUPAY, I. BAKONYI, M. UHLEMANN, M. HERRICH, B. ARNOLD, T. BAUER, K. WETZIG. 2001. Microstructure and giant magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. J Electrochem Soc, 148:C168-76.

PETER, L., Z. KUPAY, J. PADAR, A. CZIRAKI, Zs. KERNER, I. BAKONYI. 2004. Electrodeposition of Co-Cu-Zn/Cu multilayers: influence of anomalous codeposition on the formation of ternary multilayers. Electrochim. Acta;49:3613-3621.

PIECUCH, M., L. NEVOT, 1990. X ray and neutron characterization of multilayer systems. Materials Science Forum, Vol.59&60, Trans tech publications, p. 93-140.

PIRAUX, L., J.M. GEORGE, J.F. DESPRES, C. LEROY, E. FERAIN, R. LEGRAS, K. OUNADJELA, A. FERT, 1994. Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires. Appl. Phys. Lett., 65:2484-2486.

PLASKETT, T.S., T.R. McGUIRE. 1993. Magnetoresistance in $(\text{Co } 10 \text{ \AA}/\text{Cu } 10 \text{ \AA})_n$ multilayer films as n increases. J. Appl. Phys. 73(10):6378-6380.

POOLE, C.P., F.J. OWENS. 2003. Introduction to Nanotechnology, JohnWiley&Sons, Inc. New York, 387 p.

PRADHAN, D., T. SRIPADMINI, P. PRADHAN, M. KATIYAR, R. SHEKHAR. 2008. Effect of electrode configuration and mode of deposition on magnetoresistance in electrodeposited Co/Cu multilayers on n-Si by a fully electrochemical method. Electrochim. Acta;54:430-433.

PRUTTON, M. 1964. Thin ferromagnetic films. Butterwords, London, 269 p.

SAHOO, S., T. KONTOS, J. FURER, C. HOFFMANN, M. GRABER, A. COTTET, C. SHÖNENBERGER. 2005. Electric field control of spin transport. Nature Physics, Vol.1: 99-102.

SCHWARZACHER, W., D.S. LASHMORE. 1996. Giant magnetoresistance in electrodeposited films. IEEE Trans. Magn., 32:3133-3153.

SCHWARZACHER, W. 2004. Kinetic roughening of electrodeposited films. J. Phys.: Condens. Matter 16: R859-R880.

SCHWARZACHER, W. 2006. Electrodeposition: A Technology for the Future. Electrochem. Soc. Intreface, 15(1):32-33.

- SEETHARAMAPPA, J., S. YELLAPA, F. D'SOUZA. 2006. Carbon Nanotubes: Next Generation of Electronic Materials. *Electrochem. Soc. Intreface*, 15 (2): 23-25.
- SHIMA, M., L. SALAMANCA-RIBA, R.D. McMICHAEL, T.P. MOFFAT. 2002. Magnetic Properties of Ultrathin Laminated Co/Cu Films Prepared by Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 149:C439-C444.
- SKOMSKI, R., M. ENRECH, J.M.D. COEY. 1992. Resistance and structure of metallic multilayers, *Nanostructured Materials Vol.1*, Pergamon press, p. 337-345.
- SKOOG, D.A., F.J. HOLLER, T.A. NIEMAN. 1998. *Principles of Instrumental Analysis* (fifth edition), Thomson Learning Inc., California, p:563-672.
- SONDHEIMER, E.H. 1952. The mean free path of electrons in metals. *Philosophical Magazine*, Vol.1 (Advances in physics), p.1-42.
- STILES, M.D. 2006. Exchange coupling in magnetic multilayers. In: D.L. Mills and J.A.C. Bland (Editors), *Nanomagnetism Ultrathin Films, Multilayers, and Nanostructures*, Elsevier B.V., Amsterdam, p. 51-76.
- ŞAFAK, M. 2005. Co-Cu alaşım filmlerinin elektrodpozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi, Y.L. tezi (yayınlanmamış), s.11.
- ŞAFAK, M., M. ALPER, H. KÖÇKAR. 2008. Growth and characterisation of electrodeposited Co/Cu superlattices, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8: 854-860.
- TANG, X.T., G.C. WANG, M. SHIMA. 2006. Perpendicular giant magnetoresistance of electrodeposited Co/Cu multilayered nanowires in porous alumina templates. *J. Appl. Phys.*, 99 (033906):1-7.
- TATARA, G., Y.W. ZHAO, M. MUNOZ, N. GARCIA. 1999. Domain Wall Scattering Explains 300% Ballistic Magnetoconductance of Nanocontacts. *Phys. Rev. Lett.*, 83: 2030-2033.
- TOURILLON, G., L.PONTONNIER, J.P. LEVY, V. LANGLAIS. 2000. Electrochemically synthesized Co and Fe nanowires and nanotubes. *Electrochemical And Solid-State Letters*, 3 (1): 20-23.
- TSYMBAL, E.Y., D.G. PETTIFOR. 2001. Perspectives of Giant Magnetoresistance. In: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Editors), *Solid State Physics*, Academic Press, p. 113-237
- TÜBİTAK BİLİM ve TEKNİK 2006. Yeni ufaklar/ Türkiye' de nanoteknoloji, Aralık sayısı eki, 23 s.
- UEDA, Y., M. ITO, 1994. Magnetoresistance in Co-Cu alloy films formed by electrodeposition method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:L1403-L1405.

UEDA, Y., T. HOUGA, H.ZAMAN, A. YAMADA. 1999. Magnetoresistance effect of Co-Cu nanostructure prepared by electrodeposited method. *Journal of Solid State Chemistry*, 147: 274-280.

VICENZO A., CAVALLOTTI P.L. 2004. Growth modes of electrodeposited cobalt. *Electrochimica Acta*, 49:4079-4089.

VOUILLE, C., A. BARTHELEMY, F. ELOKAN MPONDO, A. FERT, P.A. SCHROEDER, S.Y. HSU, AREILLY, R. LOLOEE. 1999. Microscopic mechanisms of giant magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 60 (9): 6710-6722.

WEIHNACHT, V. L. PETER, J. TOTH, J. PADAR, Zs. KERNER, C.M. SCHNIDER, I. BAKONYI. 2003. Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition controls modes. *J. Electrochem. Soc.*, 150:C507-C515.

WENTWORTH, S.M. 2003. Electrical and electronic measurements/ conductivity measurement. In: E.N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, Vol. 1, John Wiley&Sons, New Jersey, p.405-406.

WHITE, R.L. 1992. Giant magnetoresistance: A Primer. *IEEE Trans. Magn.*, 28 (5): 2482-2487.

WOLF, E.L., 2006. *Nanophysics and Nanotechnology An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*, JohnWiley&Sons, Inc. Verlag, 292 p.

XIAO, J.Q., J.S. JIANG, C.L. CHIEN. 1992. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic system. *Phys. Rev. Lett.* 68 (25):3749-3752.

YAFET, Y. 1994. Magnetic coupling in metallic multilayers. In: L. H. Bennett, R. E. Watson (Editors), *Magnetic Multilayers*, World Scientific Publishing, Singapore, p. 19-49.

YAHALOM, J., O. ZADOK. 1987. Formation of Composition-Modulated Alloys by Electrodeposition. *J. Mater. Sci.*, 22: 499-503

YALÇIN, H. ve T. KOÇ 1999, *Elektrokimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 177 s.

YAMADA, A., T. HOUGA, Y. UEDA. 2002. Magnetism and magnetoresistance of Co/Cu multilayer films produced by pulse control electrodeposition. *J Magn Magn Mater* 239:272–275.

ZECH, N., E.J. PODLAHA, T.D. LANDOLT. 1999. Anomalous codeposition of iron-group metals. I. Experimental Results. *J Electrochem Soc.* 146:2892–2891.

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

<http://www.mse.iastate.edu/microscopy/home.html>, Erişim tarihi: 01.02.2010, Konu: Taramalı Elektron Mikroskobu.

<http://uweb.txstate.edu/~ab35/manuals/VSM/vsm.pdf>, Erişim tarihi: 02.02.2010, Konu: Titreşken Numune Manyetometresi

<http://family-held.org/Rudy/publications/unpublished/papers/vsm/VMS%20Paper.htm>, Erişim tarihi: 02.02.2010, Konu: Titreşken Numune Manyetometresi.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, bilimsel yorumları ve yardımları ile ufkumu açan değerli hocam Prof. Dr. Mürsel ALPER' e sabır ve ilgisinden dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana numunelerin karakterizasyonu için imkan sağlayan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR hocama teşekkür ederim.

Tez izleme raporlarım sırasında yapıcı eleştirileriyle tezin gelişimine katkıda bulunan Prof. Dr. Cevdet DEMİR ve Doç. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

XRD ölçümleri için Doç. Dr. Halil GÜLER hocama teşekkür ederim. Elektrodpozisyon sisteminin kurulmasında maddi destek sağlayan TÜBİTAK' a numunelerin MR ve VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi, Araştırma Laboratuvarına, SEM ve EDX ölçümleri için Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında fikir ve tecrübelerinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Hilal KURU, Araş. Gör. Fatma KOÇAK, Araş. Gör. Ayşegül KAHRAMAN, Araş. Gör. Öznur KARAAĞAÇ, Aylin ÖZTÜRK, Turgut ŞAHİN, Ali KARPUZ, Atakan TEKGÜL ve Sonser KALSEN arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yıllarca beni her türlü emek ve sabırla büyüten, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

Hayatıma anlam katan ve bana her türlü desteği sağlayan değerli eşim Araş. Gör. M. Cüneyt HACIİSMAİLOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

20.07.1981 tarihinde Bursa' da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini 1999 yılında Balıkesir' de tamamladı. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi, Fizik Bölümünden mezun oldu ve aynı bölümde yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Eylül 2005' de aynı bölümde doktora yapmaya başladı. Ocak 2005' de U.Ü. Fizik bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.