



**MANYETİK KAYIT ORTAMLARI İÇİN
FERROMANYETİK MALZEMELERİN
ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİ**

Sultan ÖZDEMİR



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MANYETİK KAYIT ORTAMLARI İÇİN FERROMANYETİK
MALZEMELERİN ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİ**

Sultan ÖZDEMİR

Prof. Dr. Mürsel ALPER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK KAYIT ORTAMLARI İÇİN FERROMANYETİK MALZEMELERİN ELEKTRODEPOZİSYONU, YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Sultan ÖZDEMİR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mürsel ALPER

Bu tez çalışmasında CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmler, elektrokimyasal depozisyon tekniği ile kendi iyonlarını içeren çözeltilerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alttabaka üzerine film kalınlığına, çözelti pH'ına, depozisyon potansiyeline ve Cu iyon derişimine bağılı olarak büyütüldü ve karakteristik özellikleri incelendi. Filmlerin depozisyon potansiyelleri, dönüşümlü voltametri (CV) metodu ile referans elektroda (doymuş kalomel elektrot SCE) göre, -1,4 V olarak belirlendi. Depozisyon sırasında akım-zaman geçişleri kaydedilerek büyüme mekanizmaları incelendi. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin birbirinden farklı büyüme mekanizmasına sahip olduğu saptandı. Potansiyele bağılı olarak büyütülen CoNiFe filmlerin ve farklı derişimlerde Cu iyonu içeren çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu filmlerin yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapıldı. Genel olarak, filmlerin XRD spektrumlarında yüzey merkezli kübik (fcc) yapının (111), (200), (220) ve (311) yansımalarından kaynaklanan pikler gözlemlendi. Filmlerin manyetik özellikleri farklı parametreler göz önünde tutularak titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ile araştırıldı. En yüksek manyetizasyon ($M_s=5195 \text{ emu/cm}^3$) 0,005 M Cu iyon derişimine sahip çözeltiden büyütülen CoNiFe-Cu filmine ve en düşük koersivitenin ($H_c=25,5 \text{ Oe}$) -1,8 V'ta büyütülen CoFeNi filmine ait olduğu bulundu. Numunelerin manyetorezistans (MR) ölçümleri, depozisyon parametrelerine bağılı olarak, van der Pauw tekniği ile yapıldı. Hazırlanan filmlerin, 0,03 ve 0,04 M Cu iyon derişimine sahip çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu filmler hariç, anizotropik magnetorezistans (AMR) davranış gösterdiği tespit edildi. Hem CoNiFe hem de CoNiFe-Cu filmlerinin MR değerlerinin depozisyon şartları ile önemli ölçüde etkilendiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, manyetik kayıt, nanomanyetizma, MR

2021, ix + 85 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

ELECTRODEPOSITION OF FERROMAGNETIC MATERIALS FOR MAGNETIC RECORDING MEDIA: SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Sultan ÖZDEMİR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Mürsel ALPER

In this study, CoNiFe and CoNiFe-Cu alloy films were grown on polycrystalline Ti (hcp) substrates from electrolytes containing their ions by the electrodeposition technique. The properties were investigated as a function of the deposition potentials, the film thickness, the electrolyte pH and the Cu concentration. The deposition potentials of films vs saturated calomel electrode (SCE) were determined as -1.4 V by the cyclic voltammetry (CV) method. During deposition, the current-time transients were recorded to investigate growth mechanisms of films. CoNiFe and CoNiFe-Cu films were found to have different growth mechanisms from each other. The structural characterisations of CoNiFe films without Cu and with Cu produced under different deposition conditions such as the Cu concentration, the deposition potential was studied using X-ray diffraction (XRD). In XRD patterns of films, the reflection peaks came from (111), (200), (220) and (311) planes of face centered cubic (fcc) structure were clearly observed. By considering different parameters, the magnetic properties of samples were measured by the vibrating sample magnetometer (VSM) technique. CoNiFe-Cu films grown from electrolyte containing 0,005 M Cu ion were found to have the highest magnetization value ($M_s=5195$ emu/cm³) and CoNiFe film grown at -1,8 V had the lowest coercivity ($H_c=25,5$ Oe). The magnetoresistance (MR) measurements of the samples were carried out by the van der Pauw technique. All films, except for films produced from the electrolytes having 0,03 and 0,04 M Cu ion concentration showed anisotropic magnetoresistance (AMR) behaviour. It was observed that MR ratios of both CoNiFe and CoNiFe-Cu films were significantly affected by the deposition conditions.

Key words: Electrodeposition, magnetic recording, nanomagnetism, MR

2021, ix + 85 pages.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının, başından sonuna, her aşamasında gerek teorik gerekse laboratuvar çalışmalarında deneyimlerini, bilgilerini ve yorumlarını benden esirgemeyen ve beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mürsel ALPER'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana imkân sağlayan, pozitif düşünceleri ile beni motive eden, fikirleri ve tavsiyeleri ile bana yardımcı olan ve beni her zaman destekleyen hocam Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarda, VSM ve MR ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden Araş. Gör. Zafer GÜLTEKİN'ne teşekkür ederim. Ayrıca filmlerin XRD ölçümlerinin alındığı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)' a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca beni daima destekleyen ve her ne zaman ihtiyacım olursa olsun bana yardımcı olan aileme teşekkür ederim.

Sultan ÖZDEMİR
09/12/2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	5
2.1. Elektrokimyanın Temel Kavramları	5
2.2. Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler.....	12
2.3. Dönüşümlü Voltametri.....	13
2.4. Kristal yapılar.....	15
2.5. Manyetizma ve Manyetik Özellikler.....	16
2.6. Manyetik Kayıt Ortamları	20
2.7. Manyetorezistans (MR).....	25
2.8. Co, Ni, Fe ve Cu Metalleri	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Çözelti içerikleri.....	29
3.2. Çözelti Karakterizasyonu	29
3.3. Elektrodepozisyon.....	31
3.3.1. Alttabakanın hazırlanması.....	31
3.3.2. Manyetik Filmlerin Üretilmesi.....	32
3.3.3. Filmlerin Alttabakadan Kaldırılması	33
3.4. Akım-Zaman Grafikleri	34
3.5. Kristal Yapı Analizi	34
3.6. Manyetik Karakterizasyon	37
3.7. Van der Pauw (VDP) Metodu	39
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	42
4.1. Çözelti Karakterizasyonu	43
4.2. Akım-Zaman Geçişleri.....	45
4.3. XRD Analizleri	50
4.4. Manyetik Özellikler	57
4.5. Manyetorezistans Özellikler.....	69
5. SONUÇ	78
KAYNAKLAR	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Yüzey alanı, Amper
B	Yarı yükseklikteki pik genişliği, manyetik akı yoğunluğu
C	Metal iyon konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
d	Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
E	Denge elektrot potansiyeli
E	Elektrik alan
e^-	Elektron
E^0	Standart elektrot potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
H	Manyetik alan şiddeti
H_c	Koersivite
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pc}	Katodik pik akımı
J	Akım yoğunluğu
M	Metal atomu, mıknatıslanma
m	Toplam manyetik moment, kütle
M_a	Bağıl atomik kütle
M^{n+}	Metal iyonu
m_o	Yörünge manyetik moment
M_r	Kalıcı manyetizasyon
M_s	Doyum mıknatıslanması
m_s	Spin manyetik moment
n	Değerlik elektron sayısı
N	Mol sayısı
q	Elektrik yükü
R	İdeal gaz sabiti
$R_{AB;CD}$	Van der Pauw direnci
T	Mutlak sıcaklık
t	Tane büyüklüğü, kalınlık
V	Potansiyel farkı, hacim
v	Hız
μ	Manyetik geçirgenlik
σ	İletkenlik
τ	Ortalama serbest zaman
ρ	Özdirenç, yoğunluk
ϕ	Manyetik akı
μ_o	Boşluğun manyetik geçirgenliği
θ	Bragg açısı
2θ	Difraksiyon açısı
λ	X-ışını dalgaboyu
χ	Alınganlık

Kısaltmalar	Açıklama
ADC	Analog dijital çevirici
AMR	Anizotropik manyetorezistans
BMR	Boyuna manyetorezistans
CV	Dönüştürücü voltmetri
Ç.E.	Çalışma elektrotu
DAC	Dijital analog çevirici
EMR	Enine manyetorezistans
GMR	Giant manyetorezistans
HP	Helmholtz düzlemi
MBE	Moleküler demet epitaksi
MEMS	Mikroelektromekaniksel sistemler
MR	Manyetorezistans
NHE	Normal hidrojen elektrotu
NMR	Normal manyetorezistans
P/G	Potentiostat/galvanostat
R.E.	Referans elektrot
SCE	Doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode)
SEP	Standart elektrot potansiyeli
SHE	Standart hidrojen elektrotu
VDP	Van der Pauw
VSM	Titreşen örnek manyetometresi (Vibrating sample magnetometer)
XRD	X-ışını difraksiyonu
Y.E.	Yardımcı elektrot

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede redoks tepkimeleri.....	6
Şekil 2.2.	İkili katman Helmholtz modeli, q_M arafazın bulk metal kenarındaki yük yoğunluğu, q_S arafazın bulk çözelti kenarındaki yük yoğunluğu.....	7
Şekil 2.3.	Üç elektrotlu kimyasal hücre.....	11
Şekil 2.4.	a) Ördek biçimli voltamogram b) Zamanın bir fonksiyonu olarak uygulanan potansiyel, A başlangıç noktası, D tarama yönünün ters çevrildiği nokta, G bir devirin sona erdiği nokta (Elgrshi ve ark 2018)....	15
Şekil 2.5.	a) Üzerinden akım geçen bir iletkenin çevresinde oluşturduğu manyetik alan b) Akım halkasının manyetik dipol momenti c) Çekirdeğin etrafında r yarıçaplı yörüngede, v hızıyla hareket eden elektronun açılal momentumu ve manyetik dipol momenti.....	17
Şekil 2.6.	a) Boylamasına manyetik kayıt (LMR) b) Dik manyetik kayıt (PMR) (Tannous ve Comstock 2017).....	23
Şekil 3.1.	Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesi sırasında uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	30
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal hücre, üç elektrotlu P/G cihazı, DAC-ADC cihazı ve bilgisayar.....	31
Şekil 3.3.	Bragg yansıması.....	35
Şekil 3.4.	VSM'nin şematik diyagramı (Lopez-Dominguez ve ark 2018).....	39
Şekil 3.5.	Van der Pauw Metodu a) BMR ve b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için temas noktaları.....	40
Şekil 4.1.	Oda sıcaklığında, pH=2,5 değerinde a) Ç2 b) Ç3 c) Ç5 d) Ç6 çözeltilerinin ilk iki döngüsü için elde edilen CV eğrileri.....	45
Şekil 4.2.	$V=-1,4$ V'ta, pH=2,5'te farklı kalınlıklarda üretilen CoNiFe filmlerin akım-zaman geçişleri.....	47
Şekil 4.3.	pH=2,5'ta, $t=1$ µm kalınlıkta farklı potansiyellerde büyütülen CoNiFe filmlerin akım-zaman eğrileri.....	48
Şekil 4.4.	$V=-1,4$ V'ta, $t=1$ µm'de farklı pH'larda üretilen CoNiFe filmlerin akım-zaman eğrileri.....	49
Şekil 4.5.	$t=1$ µm, pH=2,5 ve $V=-1,4$ V depozisyon koşullarında farklı derişimlerde Cu iyonu içeren çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşımlarının akım-zaman grafikleri.....	50
Şekil 4.6.	$t=1$ µm kalınlığında, pH=2,5 değerinde a) -1,2 V b) -1,4 V c) -1,6 V depozisyon potansiyellerinde üretilen CoNiFe filmlerin XRD spektrumları.....	52
Şekil 4.7.	$t=1$ µm kalınlığında, pH=2,5 değerinde, $V=-1,4$ V depozisyon potansiyelinde ve a) 0M b) 0,01M c) 0,02M d) 0,03M bakır iyonu içeren çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin XRD spektrumları....	54
Şekil 4.8.	CoNiFe-Cu alaşım filmlerin a) ortalama tane boyutunun b) ortalama örgü sabitinin $[Cu^{2+}]$ derişimine bağlı değişimi.....	55
Şekil 4.9.	Farklı $[Cu^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden büyütülen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin, manyetik alanın paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histeresis eğrileri.....	58
Şekil 4.10.	Farklı kalınlıklarda üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri.....	60
Şekil 4.11.	CoNiFe filmler için a) M_s ve M_r 'nin b) H_c ve S 'nin kalınlığa göre değişimi.....	61

Şekil 4.12.	Farklı pH'larda üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri.....	62
Şekil 4.13.	Farklı pH'larda üretilen CoNiFe filmlerin a) M_s ve M_r 'nin b) H_c ve S 'nin pH değerlerine göre değişimi.....	63
Şekil 4.14.	Farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri.....	64
Şekil 4.15.	CoNiFe filmlerin potansiyele bağlı a) M_s ve M_r b) H_c ve S değerlerinin değişimi.....	65
Şekil 4.16.	CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin farklı $[Cu^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden büyütülen filmlerin histeresis eğrileri.....	66
Şekil 4.17.	Farklı $[Cu^{2+}]$ derişimlerinde elde edilen CoNiFe-Cu filmlerin a) M_s ve M_r b) H_c ve S değerlerinin değişimi.....	67
Şekil 4.18.	Ç1 çözeltilisinden üretilen a) 0,5 μm b) 1 μm c) 2 μm d) 3 μm kalınlığa sahip CoNiFe filmlerin MR eğrileri.....	70
Şekil 4.19.	CoNiFe filmlerin kalınlığa bağlı MR(%) değişimi.....	71
Şekil 4.20.	$t=1 \mu m$, $V=-1,4 V$ 'ta a) pH=1,5 b) pH=2,5 c) pH=3,5 d) pH=4,5 değerlerinde Ç1 çözeltilisinden üretilen CoNiFe filmlerin MR eğrileri.....	72
Şekil 4.21.	CoNiFe filmlerin pH değerlerine bağlı MR(%) değişimi.....	72
Şekil 4.22.	$t=1 \mu m$, pH=2,5 değerinde farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin MR grafikleri.....	73
Şekil 4.23.	$t=1 \mu m$, pH=2,5'ta CoNiFe filmlerin potansiyele bağlı MR değişimi.....	74
Şekil 4.24.	Cu iyon derişimi a) 0,005M b) 0,01M c) 0,015M d) 0,02M olan çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin MR grafikleri....	75
Şekil 4.25.	CoNiFe-Cu alaşım filmlerin $[Cu^{2+}]$ derişimine bağlı MR değişimi.....	75
Şekil 4.26.	$[Cu^{2+}]$ derişimi a) 0,03M b) 0,04M olan çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerin MR grafikleri.....	76

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1.	25°C' de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP).....	8
Tablo 4.1.	CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmleri büyötmek için kullanılan çözelti derişimleri	43
Tablo 4.2.	CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin depozisyon koşulları.....	46
Tablo 4.3.	t=1 µm kalınlığında, pH=2,5 değesinde üretilmiş CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin depozisyon potansiyeline ve [Cu ²⁺] derişimine bağı olarak elde edilen XRD sonuçları.....	56
Tablo 4.4.	pH=2,5'ta, t=1 µm, V=-1,4 V'ta farklı derişimlerde [Cu ²⁺] içeren çözeltiilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin dik ölçüm sonuçları...	59
Tablo 4.5.	CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin manyetik alanın film düzlemine paralel olduğı durumda histeresis ilmeklerinden hesaplanan manyetik özellikleri	68
Tablo 4.6.	CoNiFe filmlerin ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin depozisyon koşullarına bağı olarak MR eğrilerinden bulunan EMR ve BMR değeri.....	77

1. GİRİŞ

Demir grubu metallerini (Fe, Ni ve Co) içeren ferromanyetik filmler okuma/yazma kafaları, manyetosensörler ve manyetik veri depolama cihazlarındaki uygulamalarından dolayı yoğun araştırmaların konusu olmuştur (Schwarzacher ve Lashmore 1996, Rhen ve Roy 2008, Sundaram ve ark 2011a). Son yıllarda, bu tür filmlerin yumuşak manyetik özelliklerini ortaya çıkarmak için birçok araştırma yapılmıştır. Bugüne kadar bilgisayar okuma/yazma kafaları, giant manyetorezistans (GMR), spin valf okuma kafaları için püskürtme ve MBE gibi fiziksel depozisyon teknikleri kullanılırken yazma kafalarının imalatı için elektrodepozisyon tekniği kullanılmıştır. MBE tekniği ile mükemmel yakın kristaller elde edilmesine rağmen yüksek vakum ve yüksek sıcaklık gerektirmesi, maliyetinin yüksek olması ve depozisyon süresinin uzun olması bu tekniğin dezavantajlarıdır. Püskürtme yönteminde ise maddeler yüksek vakum altında asal gaz ile bombardıman edilerek bir alttabaka üzerine büyütülür. Bu teknik daha ucuz ve hızlı olduğu için daha yaygın kullanılmaktadır. Fakat üretilen filmlerin kalitesi daha düşüktür. 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 ve gerekli cihazlar oldukça ekonomiktir. Elektrodepozisyonla üretilen ferromanyetik filmlerin özellikleri hem fiziksel hem de kimyasal parametrelere göre değişebilir ve kontrol edilebilir. Film kalınlığı, alttabaka, kristallografik yönelim gibi fiziksel parametreler ve çözelti konsantrasyonu, pH'ı, depozisyon potansiyeli, katkı maddeleri gibi kimyasal parametrelerin en uygun olduğu değerler belirlenerek istenen özelliklere sahip malzemeleri üretebilmek mümkün olabilmektedir. Ancak elektrodepozisyon tekniğinin zayıf noktası iletken bir alttabaka gerektirmesidir. 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.

Demir grubu alaşım filmlerin manyetik kayıt ortamlarında ve mikroeletromekanik sistemlerde (MEMS) yaklaşık 1 T'lık doyum manyetizasyonu ve düşük koersivitelerinden dolayı potansiyel uygulamalara sahip olduğu çok iyi bilinmektedir. Bununla birlikte bilgisayar sürücülerinde hızla artan alansal yoğunluk, çok ileri düzeyde boyutlarda

küçülme (minyatürleşme) ve MEMS'lerdeki yüksek kapasiteli elektromanyetik cihazlar arzu edildiğinden daha yüksek performansa sahip yeni yumuşak malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Yumuşak ferromanyetik alaşımların elektronik cihazlara uygulaması son on yıl içerisinde önemli ölçüde büyüme göstermiştir, örneğin özellikle yüksek doyum manyetizasyonlarından dolayı okuma/yazma manyetik araçlar için NiFe ve NiFeCo alaşımlarının kullanılması (Kim ve ark 2003), bu maddelere manyetik olmayan bakır (Cu) ilavesi veya manyetik katmanlı yapılarda ferromanyetik tabakalar arasında ayraç tabaka olarak kullanılması özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. Örneğin, alaşımlarda Cu içeriğine veya ferromanyetik katmanlı yapılarda Cu tabaka kalınlığına göre, anizotropik manyetorezistans (Şafak 2005) veya giant manyetorezistans (GMR) (Péter ve ark 2007a) etki gösterebilir. Bu etki ilk defa 1988 yılında keşfedilmiş ve 2007 yılında araştırmacılarına Nobel ödülü verilmiştir. Diğer taraftan Ag ve Cu gibi ferromanyetik olmayan maddeler hem alaşımların hem de ferromanyetik katmanlı yapıların kristal örgüsünün değişiminde ve ortalama örgü sabitleri üzerinde de önemli rol oynar (Pereira ve ark 2017).

Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen NiCo/Cu ferromanyetik katmanlı yapıların (Alper ve ark. 1993) ve Co/Cu gibi nanotellerin (Ide ve ark 2021) önemli ölçüde GMR özelliğine sahip olması, bu yöntemle üretilen ferromanyetik filmler üzerindeki araştırmaların artmasına yol açmıştır. Özellikle teknik yumuşak manyetik filmlerin geliştirilmesi için okuma/yazma kafaları olarak kayıt ortamlarında ve mikroeletromekaniksel sistemlerde (MEMS) uygulamaları ile teşvik görmüştür. Permalloy filmler kayıt kafalarında ve MEMS uygulamalarında 1 T lık manyetik doyum ve 40 A/m (0,5 Oe) lik düşük koersivitelerinden dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte hard disk sürücülerindeki (HDD) bilgi yoğunluğunu artırmak için daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip daha yumuşak ferromanyetik malzemelere ihtiyaç vardır ve MEMS aygıtlarında minyatürleşmeyle birlikte daha iyi performans beklenir. Bu yüzden CoFe tabanlı alaşımlar CoFeCu, CoFeB, CoFeP incelenmiştir. Bu tür alaşımlar arasında CoFeNi alaşımı yüksek doyum manyetizasyonu (2T gibi) ve düşük koersivite (2 Oe gibi) ye sahip olmasından dolayı potansiyel bir malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. Yumuşak CoFeNi ferromanyetik malzemeleri hazırlamak için organik ve inorganik katkı maddelerinin ilavesi ve kaplama şartlarının kontrolü dâhil çeşitli yaklaşımlar

kullanılmıştır. C, S ve B gibi inorganik maddelerin ilavesi malzemenin direncini artırmak için kullanılırken Cu ve Ag gibi inorganik maddelerin ilavesi gerilimi (stress) düşürmek ve filmin görünüşünü geliştirmek için kullanılmaktadır. Katkı maddelerini içeren elektrolitlerden deposit edilen filmlerin doyum manyetizasyonunun azaldığı ve koercivitenin arttığı bulunmuştur (Rhen ve ark 2008).

Son yıllarda bilgi depolama uygulamaları ve okuma/yazma kafaları için önemli ısısal kararlılık gösteren CoNiFe'in manyetik özelliklerini araştırmaya çaba harcanmıştır (Budi ve ark 2019, Tikhonov 2021). Bunun sebebi, bilgisayarlar, portatif müzik aletleri, cep telefonları, araçların navigasyon sistemleri gibi birçok elektronik cihazlardaki uygulamalar için manyetik bilgi saklama ortamlarının çok gerekli olması gerçeğine dayanmaktadır. Geliştirilmiş manyetik özelliklere sahip CoNiFe alaşımlarının sentezlenmesi yüksek depolama kapasitesine sahip ve hızlı bilgi transferi yapabilen cihazlara olan artan talebi karşılayabilmek amacıyla daha çok önem kazanmaktadır. Daha yüksek bilgi saklama yoğunluğuna sahip manyetik depolama cihazları daha yüksek doyum manyetizasyon değerine ve çok düşük koersiviteye sahip malzemeleri gerektirir. Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri ferromanyetik alaşımları üretmek için yaygın şekilde kullanılan ferromanyetik metallerdir. Bunların manyetik özellikleri düşük koersivite ve yüksek doyum manyetizasyonu ile karakterize edilirler. Uzun yıllardan beri, araştırmacılar mekaniksel alaşımlama gibi konvensiyonel metodu kullanarak yumuşak mıknatıs yapımları için CoNiFe alaşımlarını kullandılar. Bununla birlikte bu teknik uygun olmayan CoNiFe tozunu üretebilir oysa yumuşak manyetik malzemeyi gerektiren manyetik bilgi depolama uygulamaları için en uygunu ince film formudur. Deposit veya bir film formunda bir metali veya alaşımı sentezlemek için elektrodpozisyon tekniği diğer tekniklere kıyasla daha avantajlı olduğundan daha yaygın kullanılmaktadır. Elektrodpozisyon tekniğinde uygulanan akım ve potansiyel depozisyon sürecinin kinetiğini kontrol etmek için ayarlanması gereken zorunlu değişkenlerdir. Elektrodpozisyon potansiyelini değiştirerek CoNiFe, CoNiFeCu gibi geçiş metal alaşımlarının mikroyapısını ve kimyasal bileşimini değiştirebilmek mümkün olabilmektedir. Bu şart manyetik özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilir. Aynı zamanda CoNiFe özellikleri mikroyapısına ve bileşimine de bağlı olduğundan bu elektrokimyasal parametrelerin ve Cu'nun CoNiFe filmlerin üzerindeki etkisi araştırmaya

değer bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı, bölümümüzde geliştirilen elektrodpozisyon tekniği ile manyetik kayıt malzemesi olarak kullanılan CoNiFe filmlerini ve Cu konsantrasyonun fonksiyonu olarak CoNiFe-Cu filmlerini Titanyum (Ti) alttabaka üzerine sentezlenmesi, yapısal, manyetik ve manyetorezistans özelliklerinin incelenmesidir. Tezin içeriği, Giriş, Kuramsal Bilgiler, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç olmak üzere beş kısımdan meydana gelmektedir. Giriş bölümünde tez konusu ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve tezin bölümleri kısaca açıklanmıştır. İkinci bölümde, elektrokimyanın temel kavramları, elektrodpozisyon sürecini etkileyen parametreler, kristal yapılar, manyetizma ve manyetik özellikler, manyetik kayıt ortamları, manyetorezistans, Co, Ni, Fe ve Cu metalleri hakkında kuramsal bilgiler verilmiştir. Bölüm 3 Materyal ve yöntem kısmında deneysel tekniklere yer verilmiştir. Çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği, numunelerin hazırlanması, alttabakadan kaldırılması ve akım-zaman geçişleri gibi süreçler materyal ve yöntem kısmında açıklanmıştır. Yapısal özellikleri incelemek için X-ışınları difraksiyon (XRD) tekniği kullanılırken manyetik özellikleri incelemek için Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ve manyetorezistans (MR) ölçümleri için Van der Pauw (VDP) metodu kullanılmıştır. Dördüncü bölümde, sentezlenen CoNiFe ve CoNiFeCu filmlerinden elde edilen sonuçlar grafikler ve tablolarla gösterilip yorumlanmıştır. Beşinci bölüm, bu tez kapsamında yapılan çalışmaların ve sonuçların özeti halinde verilen Sonuç bölümüdür.

2. KURAMSAL BİLGİLER

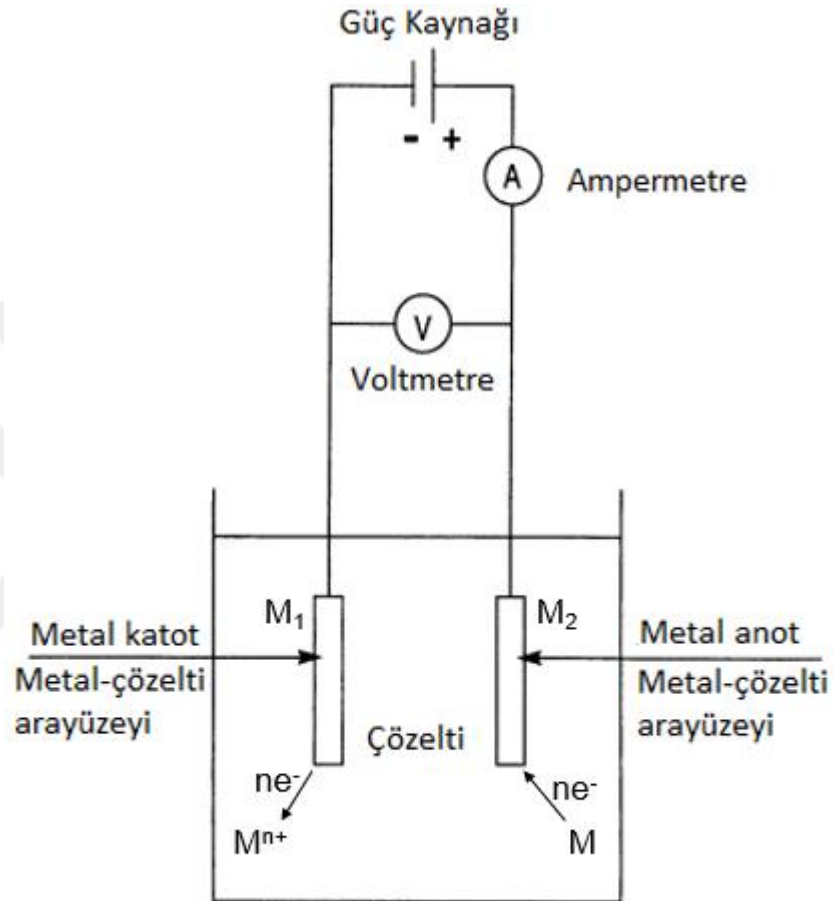
2.1. Elektrokimyanın Temel Kavramları

Elektrokimya, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile elektriksel ve kimyasal enerjilerin birbirine dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal hücre adı verilen bir kapta gerçekleşen bu tepkimelerde indirgenmenin olduğu elektrot katot, yükseltgenmenin olduğu elektrot anottur. Elektrotlar, iyon alışverişini sağlamak için kendi iyonlarını içeren bir çözelti (elektrolit) içine batırılarak bir dış devre ile birbirine bağlanır. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri istemli ise kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşür ve bu tepkimeler voltaik hücrelerde gerçekleşir. Voltaik hücrelerde herhangi bir güç kaynağına ihtiyaç yoktur. Çünkü bu hücrelerde yükseltgenme indirgenme tepkimeleri kendiliğinden oluşur ve iki elektrodu birbirine bağlayan devreden elektrik akımı geçer. Katot potansiyeli anoda göre daha pozitifdir. Bir volta hücresine dışarıdan enerji verilirse hücre tepkimesi ve elektron akışının yönü tersine çevrilir. Bu hücreler elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren elektrolitik hücrelerdir. İndirgenme yükseltgenme tepkimeleri istemsizdir. Elektrolitik hücrelerde katot potansiyeli anoda göre negatifdir.

Elektrokimyasal hücrede indirgenme yükseltgenme (redoks) tepkimeleri bir iletken elektrot ile iyonik bir iletken olan elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilere elektrolit denir. Elektrolitler, içerdikleri maddenin iyonlarına tamamen ayrışiyorsa kuvvetli elektrolit, çok az ayrışiyorsa zayıf elektrolit olmak üzere ikiye ayrılır. Bir elektronun elektrottan çözelti içindeki türe akışı katot akımı olarak adlandırılırken, çözeltiden elektrota akışı anot akımı olarak tanımlanır. Elektrokimyasal hücrede redoks tepkimeleri;



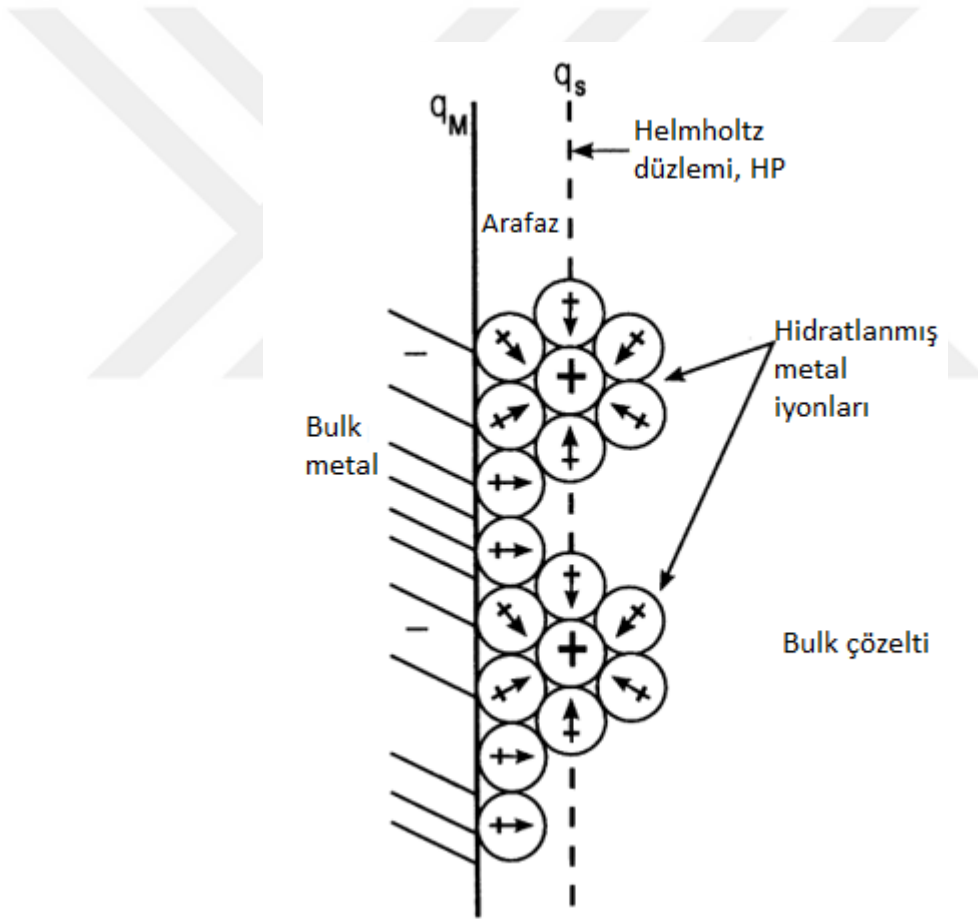
şeklinde. Burada M^{n+} , metal iyonlarını, M , metal atomunu, e^{-} , bir elektronu ve n atom başına aktarılan elektron sayısını (değerlik) temsil eder. Şekil 2.1.'den görüldüğü



Şekil 2.1. İki elektrotlu elektrokimyasal hücrede redoks tepkimeleri

Elektrodepozisyon katot yüzeyine çok yakın ve ince bir bölgede gerçekleşir. Bu bölgede çok yüksek bir elektrik alan vardır. Elektrodepozisyon süreci bir dış güç kaynağı ile kontrol edilebilen bu yüksek elektrik alanda yürür. Arafaz denilen bu yüksek alan bölgesi, metal ile iyonik çözelti arasında yer alır ve bulk metal ile bulk çözeltiden farklı bir kompozisyona sahiptir. Arafaz bölgesinin yapısı hakkında ileri sürülen modeller bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi Helmholtz Yoğun İkili tabaka modelidir (1879). Bu modele göre, arafazın çözelti kenarındaki bütün yükler, elektrota olan mesafesi sabit kalacak şekilde, aynı düzlemde dizilmiştir. Bu düzlem Helmholtz düzlemi, HP, olarak

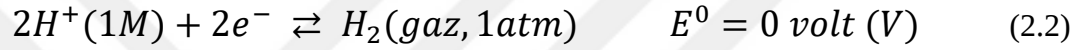
adlandırılır ve hidratlanmış pozitif yüklü metal iyonlarının oluşturduğu kürelerin merkezinden geçmektedir (Şekil 2.2.). Bu model arafazın, biri metal yüzeyinde diğeri HP düzleminde eşit ve zıt yüklü tabakalardan oluştuğunu, arafazın paralel plakalı kapasitöre eşdeğer ve sığasının da potansiyelden bağımsız olduğunu varsaymaktadır. Fakat deneyler, ikili katman sığasının potansiyelin bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Stern modeline göre (1924), ikili katman yoğun ve dağılmış olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yoğun ikili katman elektrot ile HP arasında kalan bölge, dağılmış ikili katman HP'den bulk çözeltiye doğru uzanan bölgedir. Dolayısıyla arafazın sığasına iki ayrı bölgeden katkı geldiğini ve seri bağlı iki kapasitöre eşdeğer olduğunu önermektedir (Paunovic ve Schlesinger 2006).



Şekil 2.2. İkili katman Helmholtz modeli, q_M arafazın bulk metal kenarındaki yük yoğunluğu, q_s arafazın bulk çözelti kenarındaki yük yoğunluğu

Bir metalin elektrodpozisyonu, metal iyonları içeren elektrokimyasal hücrenin katodunda metallerin indirgenmesiyle gerçekleşir (Eşitlik 2.1). Elektrodpozisyon, anot

ve katot olmak üzere iki elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilebilir. Çözeltiden akım geçtiği zaman elektrot potansiyelleri değişir. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülebilir ancak yarı hücre potansiyelleri ölçülemez. Tüm metallerin çözelti içindeki iyon derişimine bağı bir indirgenme potansiyeli vardır. Her metalin kendi iyonlarını içeren, molaritesi 1 olan çözeltisi içinde, 25°C’de, ölçülen potansiyeline standart elektrot potansiyeli (SEP) denir. Keyfi olarak seçilen bir yarı hücrenin SEP’i, elektrot potansiyeli sıfır kabul edilen standart hidrojen elektrota göre ölçülür. Standart hidrojen elektrotu (SEH) veya normal hidrojen elektrotu (NHE); hidrojen iyonları ile hidrojen gazının dengede olduğu durumda Pt gibi etkinlik göstermeyen bir metal yüzeyinde ölçülen potansiyel keyfi olarak sıfır alınır (Eşitlik 2.2) (Petrucchi ve ark 2010).



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

Reaksiyon	NHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP (V)
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,68	1,4385
$Pt^+ + e^- \rightarrow Pt$	1,2	0,9585
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,7996	0,5581
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.3402	0.0987
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,23	-0,4715
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,28	-0,5215
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,409	-0,6505
$2H^{2+} + 2e^- \rightarrow H_2$	0,0000	-0,2415
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg^- + 2Cl^-$	0,2415	0,0000

İdeal bir referans elektrot, kullanımı pratik ve çözelti bileşiminden hiç etkilenmeyen bir elektrottur. Hazırlanması kolay, belli akım aralığında tersinir ve küçük akımlar geçerken sabit potansiyele sahip olmalıdır. SHE’de elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve tepkimeye giren maddelerin aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan zorluklar bu elektrotun yeteri kadar pratik olmadığını gösterir. Bu nedenle hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan elektrotlar SHE’nin yerini almıştır. Bunlar doymuş kalomel elektrot

(saturated calomel electrode, SCE) ve gümüş/gümüş klorür elektrottur. Doymuş kalomel elektrot (SCE), doymuş (yaklaşık 3,5 M) KCl çözeltisi ile temas halinde kalomel (Hg_2Cl_2) ile kaplanmış Hg'dan oluşur. SCE'nin potansiyeli, 25°C'de NHE'na göre 0,242V'tur. Gümüş/gümüş klorür elektrot SCE'ye benzer bir yapıdadır. Doymuş AgCl çözeltisi içinde gümüş tel elektrot, doymuş KCl çözeltisine batırılır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25°C'de NHE'na göre 0.197 V'tur. Tablo 2.1'de bazı metaller için NHE ve SCE'ye göre standart elektrot potansiyelleri verilmiştir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

İki yarı hücre arasındaki gerilim farkı elektronlar için sürükleyici güçtür. Bir metalin standart elektrot potansiyeli ne kadar pozitif ise indirgenme eğilimi o kadar yüksek olur. SEP daha pozitif olan metal daha soy metal olarak bilinir (Alper 1995). Tablo 2.1'de verilen elektrot potansiyellerine göre Cu; Ni, Fe ve Co' dan daha soy bir metaldir. Birden çok metal iyonu içeren elektrolitlerde daha soy olan metallerin iyonları daha az soy iyonlara göre daha fazla indirgenir. Dolayısıyla daha soy olan metallerin çözelti içindeki konsantrasyonları, daha az soy olanlara kıyasla düşük bile olsa depozit içindeki konsantrasyonları daha yüksek olabilir. Ancak demir grubu elementlerinde (Ni, Co ve Fe) görülen anormal ko-depozisyon durumunda Ni, Co ve Fe'den daha soy olduğu halde depozitteki Ni içeriği Co ve Fe'den daha az olabilir. Anormal ko-depozisyonu açıklayan girişimler olmasına rağmen, hala evrensel olarak kabul edilen teori yoktur. Brenner'ın tanımına göre demir grubu metallerin ko-depozisyonu anormal bir elektrokaplama tipidir. Anormal ko-depozisyon katot yüzeyinde metal indirgenmesinin yan reaksiyonundan dolayı hidrojen oluşumuna atanır. Demir grubu alaşımların hidrojen oluşturmaları protonları tüketir ve hidroksil iyonlarının yerel konsantrasyonunu artırır. Hidroksil iyonlarının konsantrasyonundaki bu artış, demir grubu alaşımların katot yüzeyinde metal hidroksit iyonlarının oluşumuna ve yüzeye tutunmasına sebep olur. Yüzeye tutunma yeteneği sırasıyla $\text{Ni(OH)}^+ < \text{Co(OH)}^+ < \text{Fe(OH)}^+$ şeklindedir. Daha az soy metalin hidroksiti, elektrot yüzeyine tutunarak daha soy metalin katot metali üzerine indirgenmesine engel olur (Brenner 1963). FeCo alaşım filmlerinin elektrolitteki mol oranları 0,5/0,5 olduğu halde film içinde Fe içeriğinin Co'tan daha fazla olduğu görülmektedir (Qiang ve ark 2010).

İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının dengede olduğu durumda (Eşitlik 2.1.) elektrot potansiyeli Nernst eşitliği ile verilir. Elektrot potansiyeli ile çözelti derişimi arasındaki bu ilişki eşitlik (2.3)'teki gibidir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}][e]^n}{[M]} \quad (2.3)$$

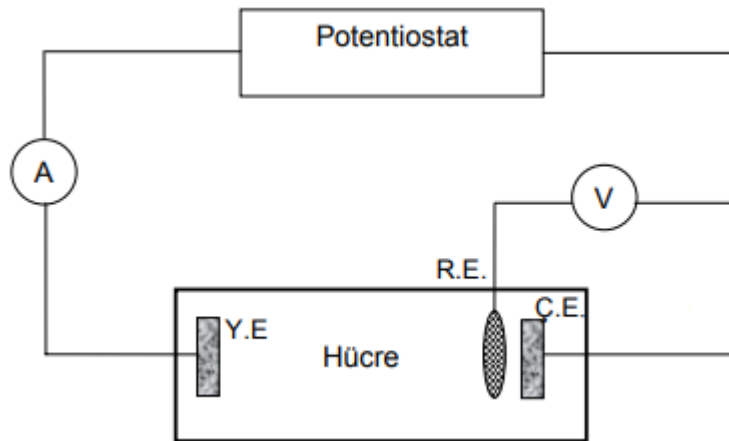
Eşitlikte E^0 , standart elektrot potansiyeli (Volt), T , mutlak sıcaklık (K), n , değerlik elektron sayısı, F , Faraday sabiti (96500 Coulomb/mol), R , ideal gaz sabiti (8,314 J/mol K)'dir. Köşeli parantezler genel olarak parantez içindeki ürünlerin aktivitelerini ifade eder. Fakat çözelti konsantrasyonu düşük olduğu zaman aktivite yerini ürünlerin molariteleri (mol/L) alınabilir. Bir elektrot, akımın aktığı bir elektrokimyasal hücrenin bir parçası haline getirildiğinde potansiyeli denge potansiyelinden farklı olur. Elektrotun denge potansiyeli (dış akım yokluğunda potansiyel) E ise ve harici akımın sonucu olarak elektrotun potansiyeli $E(I)$ ise bu iki potansiyel arasındaki fark aşırı potansiyeli, η , verir. Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler de olduğu gibi akıma karşı direnç, R_s , gösterirler. Dolayısıyla çözeltide potansiyel düşmesi, iR_s , olur (Alper 1995). Bu durumda hücre voltajı:

$$E(I) = E + \eta + iR_s \quad (2.4)$$

şeklinde olur. $E(I)$, denge potansiyelinden daha negatifse katodik akım geçer ve elektrodpozisyon olayı gerçekleşir. $E(I)$, denge potansiyelinden daha pozitifse anodik akım geçer. Aşırı potansiyel, bir dizi kısmi reaksiyondan oluşan elektrot reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereklidir. Dört olası kısmi reaksiyon vardır; ikili tabaka boyunca iyonların ve elektronların transferi (bu transfer elektrot ve bir iyon veya molekül arasında gerçekleşir), elektrot reaksiyonu sırasında tüketilen veya oluşan maddelerin bulk çözeltiden arafaza veya arafazdan bulk çözeltiye difüzyonu, elektrotta veya çözeltide oluşan kimyasal reaksiyonlar ve atomların kristal kafes içerisine dahil edildiği veya çıkarıldığı reaksiyonlardır. Bu işlemlerin hızı aşırı potansiyel, η , ile sonuçlanır ve yük transferi aşırı potansiyeli, η_{ct} , difüzyon aşırı potansiyeli, η_d , reaksiyon aşırı potansiyeli, η_r , kristallenme aşırı potansiyeli, η_c , toplamından oluşur (Paunovic ve Schlesinger 2006).

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_c \quad (2.5)$$

Elektrodepozisyon anot ve katottan oluşan iki elektrotlu bir sistem ile yapılabildiği gibi üç elektrotlu bir sistem (Şekil 2.3) daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrotlu sistemde anot (yardımcı elektrot, YE) ve katot (çalışma elektrotu, ÇE) yanında referans elektrot (RE) mevcuttur. Referans elektrot, R_s çözelti direncini azaltmak amacıyla çalışma elektrotuna mümkün olduğunca yakın yerleştirilir (Alper 1995). Çalışma elektrodu ile referans elektrot birbirine potansiyel ölçen bir cihazla bağlanır ve çalışma elektrodunun potansiyeli kontrol edilir. Referans elektrottan çok küçük bir akım geçtiğinden diğer elektrotlardan geçen akım değişse bile bu elektrot deney süresince değişmeyen sabit bir potansiyel sağlar. Çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot birbirine güç kaynağı ile bağlanır ve akım bu iki elektrot arasından geçer. Elektrokimyasal hücredeki potentiostat, ÇE ve YE arasındaki potansiyelin değişimi ve kontrolü için kullanılır (Alper 1995).



Şekil 2.3. Üç elektrotlu kimyasal hücre

Elektrodepozisyon ile katot yüzeyinde büyütülen filmin kalınlığı Faraday yasasından yararlanılarak bulunabilir. Filmde biriken yük miktarı devreden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır. Bu oran:

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

şeklinde verilir. Burada q devreden geçen yük miktarı, N depozit edilen maddenin mol sayısı, n metalin değeriği ve F Faraday sabitidir. Depozit edilen metalin mol sayısı, m/M_a , kütle (m) ve bağıl atomik kütle (M_a) ile ifade edilerek film kalınlığı bulunabilir. Buna göre kalınlık (t) ifadesi eşitlik (2.7)'deki gibidir.

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

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

2.2. Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler

Elektrodepozisyon koşulları ince filmlerin yapısal, manyetik ve kimyasal özelliklerini oldukça etkiler. İstenen özelliklere sahip filmler sentezlemek için depozisyon koşulları ayarlanabilir. Çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı, depozisyon potansiyelleri, çözelti sıcaklığı, katkı maddeleri gibi kimyasal parametrelerin yanında film kalınlığı, kristal yönelimi, alttabaka seçimi gibi fiziksel parametreler de ayarlanarak istenen özellikler sağlanabilir. Ayrıca, elektrodepozisyon sırasında dışarıdan uygulanan manyetik alan da elektrodepozite edilen filmlerin kimyasal ve manyetik özelliklerinde değişiklikler yapmaktadır (Long ve ark 2020, Yang ve ark 2020).

Depozite edilecek filmlerin çözelti içindeki derişimi, filmlerin özelliklerini önemli derecede etkiler. Farklı Fe iyon konsantrasyonlu çözeltilerden büyütülen CoFeCu filmlerin, yapısal ve manyetik özelliklerinin etkilendiği gösterilmektedir (Kockar ve ark 2014). Genellikle demir grubu elementlerinde (Co, Ni, Fe) görülen anormal kodepozisyonda, film içeriği ve çözelti içindeki konsantrasyon tutarlı olmayabilir.

Çözelti pH'ı, film özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir. pH, bir çözeltildeki hidrojen iyonlarının derişiminin eksi logaritması alınarak belirlenir ve

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

ifadesi ile verilir. Düşük pH, katot yüzeyinde hidrojen gazı oluşumuna yol açar ve bu da filmde boşluklara dolayısıyla düşük akım verimliliğine sebep olur. Yüksek pH'ta metal hidroksit iyonları artar. Metal hidroksitlerin çözünürlüğü azaldığı için çökelmeye yol açar. Filmlere karışan hidroksit çökeleği filmlerin özelliklerini etkiler.

Önemli parametrelerden bir diğeri de depozisyon potansiyelleridir. Depozisyon potansiyeli filmin kompozisyonunu, mikroyapısını ve manyetik özelliklerini doğrudan etkiler. Yüksek potansiyel filmin hızlı büyümesine, düşük potansiyel filmin yavaş büyümesine sebep olur. Bu yüzden, istenilen özellikte filmler üretebilmek için uygun depozisyon potansiyeli seçilmelidir.

Depozisyon sıcaklığı diğer parametrelere göre en az etkili olanıdır. Düşük sıcaklıklarda ($<40^{\circ}\text{C}$) oluşturulan kaplamalar yüksek sıcaklıklarda ($40-80^{\circ}\text{C}$) depozite edilenlerden daha pürüzsüz ve daha parlak olma eğilimindedir (Karimzadeh ve ark 2019). Yüksek sıcaklıkta depozite edilen NiFe filmlerde düşük sıcaklıktakilere göre daha az anormal ko-depozisyon gösterdiği belirtilmiştir (Sarac ve ark 2021).

Kaplamaların içeriğini, tane büyüklüğünü, mikroyapısını ve mekanik özelliklerini ayarlamak için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır (Karimzadeh ve ark 2019). Ayrıca pH'ı dengede tutabilmek için depozisyon banyosuna tampon çözeltiler ilave edilir. Asetik asitin borik asitten daha etkili bir pH tamponu olduğu Cooper ve ark (2002) tarafından rapor edilmiştir (Shao ve ark 2010).

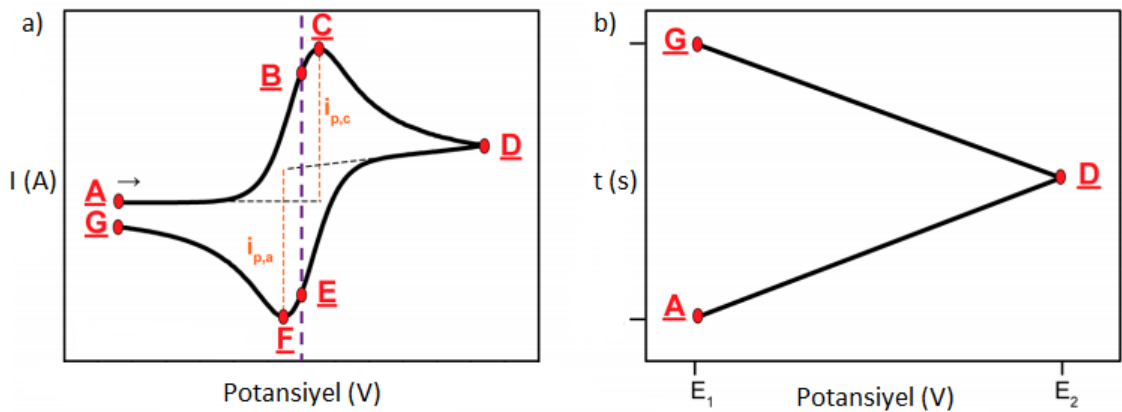
2.3. Dönüşümlü Voltametri

Bir sistemin elektrokimyasal davranışı, zamanla değişen potansiyel taramasıyla kaydedilen akım zaman eğrilerinden incelenebilir. Genellikle potansiyel zamana göre (10 mV/s) lineer olarak değiştirilir. Ancak sadece akım zaman eğrilerinden, sistemin elektrokimyasal özellikleri hakkında yeterince bilgi edinilemediği için akım uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen akım potansiyel eğrilerine voltamogram denir ve lineer tarama voltametri (LSV) tekniği olarak adlandırılır. Potansiyel taraması, belli bir tarama hızında, denge potansiyelinden (E) daha pozitif bir

değerde başlatılıp daha negatif bir değere ulaştıktan sonra aynı şekilde tersine çevrilirse bu tekniğe dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry, CV) tekniği denir. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyel üçgen dalga biçimindedir (Şekil 2.4. b). Dönüşümlü voltametri tekniği ile sistemin elektrokimyasal özellikleri hakkında birçok bilgi edinilebilir (Bard ve Faulkner 2001). İndirgenme ve yükseltgenme (redoks) tepkimelerinin kaç basamakta, hangi potansiyellerde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıkları CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir (Elgrshi ve ark 2018).

Şekil 2.4. a) ördek biçimli voltamogram gösterir. Katodik tarama, negatif doğrultuda A noktasında başlangıç potansiyeli E_1 'den D noktasında değiştirme potansiyeli E_2 'ye doğrudur. D noktasında potansiyel ters çevrilir ve pozitif doğrultuda, E_2 'den G noktasında E_1 'e doğru anodik taramadır. Potansiyel A'dan D'ye katodik doğrultuda taranırken metal iyonları indirgendiği için elektrot yüzeyine yakın bölgede metal iyonları tükenir. C noktasında, katodik akım pikinin (i_{pc}) gözlemlendiği yerde, bulk çözeltiden iyon difüzyonundan dolayı akım zorlanır ve pik yapar. İndirgenen iyonları içeren elektrot yüzeyinde difüzyon katmanı (çözelti hacmi) taramadan dolayı büyümeye devam eder. Bu elektrotta bulk çözeltiden iyon (kütle) transferini yavaşlatır. Böylece, C'den D'ye doğru, daha negatif potansiyeller bulk çözeltiden elektrot yüzeyine iyon difüzyon hızını azaltır ve tarama devam ederken akımda düşmeye sebep olur. D noktasında potansiyel E_2 'ye ulaştığı zaman ters çevrilir ve pozitif (anodik) doğrultuda tarama başlar. Uygulanan potansiyel daha pozitif olurken elektrot yüzeyinde indirgenen iyonlar tekrar yükseltgenir. F noktasında anodik pik (i_{pa}) yani yükseltgenme piki görülür. B ve E noktalarında, elektrot yüzeyinde indirgenme yükseltgenme tepkimeleri denge durumundadır ve bu noktalar iki pik arasında yarıyol potansiyeline ($E=E_{1/2}$) karşılık gelir. i_{pc} ve i_{pa} pikleri arasındaki potansiyel farkı (ΔE_p) redoks tepkimelerinin tersinir olduğunu gösterir. Elektrokimyasal olarak tersinirlik, elektrot ile analiz edilen madde arasındaki elektron transfer kinetiği ile ilgilidir. Elektron transfer reaksiyonları yavaş ise, hücreden akımın akması ve redoks tepkimeleri için daha negatif ve daha pozitif potansiyellere ihtiyaç duyulur. Daha büyük potansiyeller daha büyük ΔE_p 'ye yol açar.

Elektrokimyasal bir hücrede, elektrolit çözelti doğasında var olan bir dirence sahiptir. Bazı potentiostat/galvanostat (P/G) cihazları çözelti direncinin çoğunu giderebilir fakat ÇE ile RE arasındaki direncin bir kısmı kalır. Bu direncin sebep olduğu potansiyel düşmesi omik düşme olarak adlandırılır. Omik düşme voltamogramlarda ΔE_p 'yi artırır. Omik düşme üç metod ile giderilebilir; (1) ÇE'nin boyutunun azaltılmasıyla veya yavaş tarama hızlarıyla hücreden geçen akım azalır dolayısıyla direnç düşer, (2) yüksek elektrolit konsantrasyonlu çözeltilerle iletkenlik artırılarak çözelti direnci azaltılır (3) ÇE ile RE arasındaki mesafe azaltılarak çözelti direnci düşürülebilir (Elgrshi ve ark 2018).



Şekil 2.4. a) Ördek biçimli voltamogram b) Zamanın bir fonksiyonu olarak uygulanan potansiyel, A başlangıç noktası, D tarama yönünün ters çevrildiği nokta, G bir devirin sona erdiği nokta (Elgrshi ve ark 2018)

2.4. Kristal yapılar

Kristal yapılar atom, iyon veya moleküllerin üç boyutta, uzun mesafede periyodik düzenlenmesiyle oluşan katılardır. Kristal yapı içinde atom, iyon veya moleküllerin konumları kendini düzenli ve sürekli tekrar eden noktalar üzerindedir. Bu noktalar dizisine kristal örgü, noktalara eşlik eden atom, iyon veya moleküllere baz (birim hücre) denir. Her noktanın koordinatlarının orijinden uzaklığı hücre boyutlarının (örgü sabitlerinin) birimleri cinsinden yazılarak herhangi bir örgü noktasının yeri (konumu) belirlenebilir (Kittel 2005). Belli bir yöne doğru aynı atom kümelerini kesen düzlemlerin üç küçük tam sayı ile tanımlanabildiğini ifade eden William Hallows Miller'dir. Bu üç küçük tam sayıya (hkl) Miller indisleri denir (Glusker ve ark 1994).

Metal ve yarı iletkenler kristal yapıya sahiptir. En çok karşılaştığımız kristal yapılar kübik sistemlerdir. Doğada metallerin çoğunluğu yüzey merkezli kübik yapı (fcc), cisim merkezli kübik yapı (bcc) ya da hekzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) yapıdadır. fcc yapı atomların kübün her köşesinde ve her yüzeyin tam ortasında bulunduğu yapıdır. Metaller içinde en sık rastlanan örgü çeşididir. Al, Ca, Ni, Cu, Ag, Au, fcc yapıya sahip bazı metallerdir. bcc yapıda ise kübün her köşesine birer atom ve tam merkezine bir atom yerleşir. Li, Na, Cr, Fe, Ba ve W bcc yapıdadır. hcp yapıdaki elementlerden birkaçı Mg, Ti, Co ve Zn'dir. hcp yapıda örgü noktaları taban düzleminin her bir köşesinde ve bu düzlemin merkezinde bulunur. Taban düzleminin bir kenarı ve genliği olmak üzere iki örgü sabiti vardır.

Kristal yapıları incelemek için difraksiyon teknikleri kullanılır. X-ışınları yapısal analiz teknikleri için en önemlisidir. X-ışınları, Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895'te keşfedilmiştir (Glusker 1994). X-ışınları, ivmeli yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak yavaşlamasıyla veya bu çarpışmalarla atomların iç yörüngedeki elektronlarının elektronik geçişleriyle oluşan, durgun kütlesi olmayan kısa dalga boylu elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının dalga boyu 0,1 Å-100 Å aralığında olup elektromanyetik spektrumda γ -ışınları ile morötesi bölge arasında kalırlar. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerindeki değişim sürekli değerlere sahip olduğunda sürekli bir X-ışını spektrumu oluşur. Elektronların kinetik enerjileri kullanılan hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerin üstüne yükseltirse, belirli bazı dalga boylarında sürekli spektruma ilave olarak keskin şiddet çizgileri görülür. Buna karakteristik spektrum adı verilir. Karakteristik spektrum; yeterli kinetik enerjiye sahip elektronların, hedef atomun iç yörünge elektronlarını sökmesiyle oluşur (Cullity ve Stock 2014).

2.5. Manyetizma ve Manyetik Özellikler

Manyetizmadaki en temel kavramlardan biri manyetik alan kavramıdır. Manyetik alan elektrik yüklerinin hareketi sonucu ortaya çıkan fiziksel bir etkidir. İlk defa 1819'da üzerinden akım geçen bir telin çevresinde oluşturduğu manyetik alan (Şekil 2.5. a) Oersted tarafından keşfedilmiştir. Elektrik akımı geçen bir iletkenin yapılmış dairesel

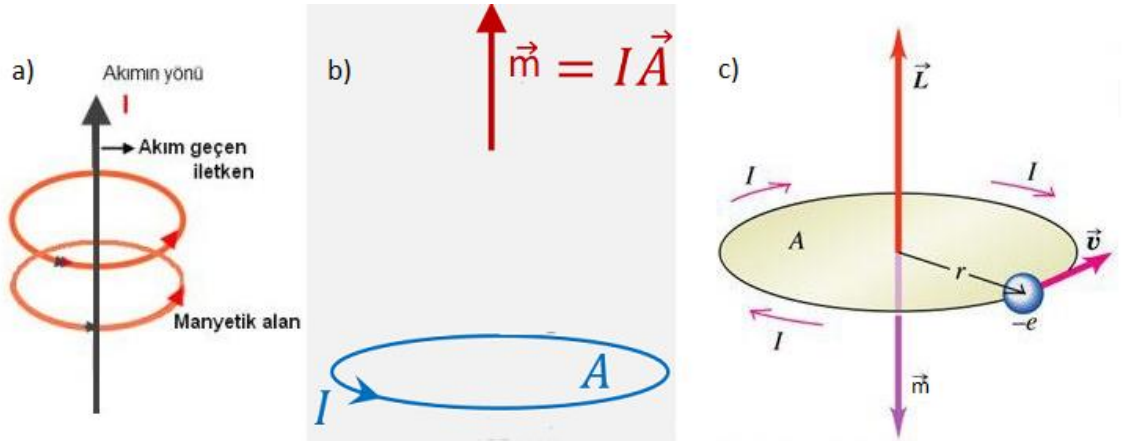
bir halka manyetik alan üreten en basit bir devredir. Eğer iletken, halka şeklinde ve A alanına sahipse ve üzerinden i akımı geçiyorsa, manyetik dipol momenti, m , Eşitlik 2.9'daki gibi olur (Şekil 2.5. b).

$$m = iA \quad (2.9)$$

Atomlar, pozitif yüklü bir çekirdek ve çekirdek etrafında, belli yörüngelerde dolanan negatif yüklü elektronlardan oluşur. Elektronların dairesel yörüngeleri bir akım halkası gibi düşünülürse, yörüngesel manyetik momenti;

$$m = \frac{1}{2} e v r \quad (2.10)$$

şeklindedir. Burada e elektron yükü, v elektronun hızı ve r yörünge yarıçapıdır. Elektronların yörüngeleri direnci olmayan ve sürekli devam eden akım devreleridir. Elektronlar negatif yüklü oldukları için L (yörüngesel açısal momentum) ve m (yörüngesel manyetik moment) vektörleri ters yönlü ve yörünge düzlemine diktirler (Şekil 2.5. c).



Şekil 2.5. a) Üzerinden akım geçen bir iletkenin çevresinde oluşturduğu manyetik alan b) Akım halkasının manyetik dipol momentini c) Çekirdeğin etrafında r yarıçaplı yörüngede, v hızıyla hareket eden elektronun açısal momentumu ve manyetik dipol momentini

Elektronların çekirdek etrafında dönmesinden kaynaklanan yörüngesel açısal momentumu (L) ve kendi etrafında dönmesinden kaynaklanan spin açısal momentumu

(s) Planck sabitinin ($\hbar$) tam katlarına eşittir. Dolayısıyla elektronun yörüngesel manyetik momentini ile spin manyetik momentini aynı mertebededir. Elektronun net manyetik momentini elektronun yörüngesel hareketiyle, spin olarak tanımlanan iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir.

Herhangi bir malzeme üzerine dışarıdan manyetik alan uygulandığında manyetik dipol momentini (m) değişir. Bir atomun toplam manyetik momentinden bahsetmek gerekirse spin ve yörüngesel manyetik momentlerinin vektörel toplamıdır (Eşitlik 2.11) (Jiles 2015).

$$m = m_s + m_o \quad (2.11)$$

Birim hacimdeki (V) manyetik moment mıknatıslanmayı (M) verir.

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.12)$$

Mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla ilişkisi;

$$M = \chi H \quad (2.13)$$

eşitliğine göre verilir. χ manyetik alınganlığı temsil eder. Boyutsuz bir çarpandır ve maddenin mıknatıslanabilme yeteneğini ifade eder. Üzerinden akım geçen bir iletken çevresinde manyetik alan (H) indüklediği zaman ortamın tepkisi manyetik indüksiyon (B) (manyetik akı yoğunluğu) olarak tanımlanır. Toplam manyetik indüksiyon hem uygulanan manyetik alana (H) hem de maddenin mıknatıslanmasına (M) bağlı olarak Eşitlik 2.14'teki gibi olur.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.14)$$

Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliğidir ve değeri $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am'dir (Jiles 2015). H makroskobik bir büyüklüktür ve M ise H 'den etkilenen maddenin mikroskobik bir özelliğidir. Mikroskobik seviyede manyetik momentin iki kaynağı vardır. Bunlardan biri elektronun çekirdek etrafında yörünge hareketi ve diğeri kendi eksenini etrafındaki spin hareketidir. Malzemelerin sahip olduğu manyetik davranışlar bu etkiler ile açıklanır.

Manyetik maddeler alınganlıklarına (χ) göre diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik olarak sınıflandırılır. Diamanyetikler (Cu, Ag, Au, Bi, ...), uygulanan bir alan içinde negatif manyetizma gösteren maddelerdir. Diamanyetik maddelerde, atomların net bir manyetik momentleri yoktur ve atomlar birbirlerinden bağımsızdır. Manyetik momentler uygulanan manyetik alana zıt olarak yönelirler ve alan şiddetini azaltırlar. Diamanyetik alınganlık değeri negatif ve 10^{-5} mertebesinde. Paramanyetiklerde (Al, Mn, U, Pt, ...) bir atomun net manyetik momentleri sıfırdan farklıdır fakat atomlar madde içinde birbirinden bağımsız olarak rasgele yönelirler için bulk maddenin net manyetizasyonu sıfırdır. Bir alan uygulandığı zaman, her atomik moment alan doğrultusuyla aynı yönde olma eğilimindedir. Fakat ısısal etkiler, momentlerin yönelmesini engellediği için kısmen bir dizilme ile sonuçlanır. Bu yüzden alınganlık pozitif ve küçüktür ($10^{-3} - 10^{-5}$ arasındadır). Tam bir yönelim için manyetik alanın çok büyük, ısısal etkileri en aza indirebilmek için sıcaklığın düşük olması gerekir (Cullity ve Graham 2011).

Ferromanyetiklerin alınganlıkları paramanyetiklere göre çok yüksektir (50-10000 arasında). Atomların manyetik momentleri arasındaki etkileşme kuvvetli olduğundan dış manyetik alanın olmadığı durumda bile atomik momentler uzun mesafelerde birbirlerine göre paralel yönelebilir. Bu, ferromanyetik maddelerin kendiliğinden mıknatıslanma özelliğine sahip olduğunu gösterir. Manyetik momentler domain adı verilen bölgeler içinde birbirine paralel yönelirler. Domainlerin yönelimi diğer domainlerdekine göre rastgeledir ve net manyetizasyon sıfırdır. Manyetik alan uygulandığında ise tüm domainler alan yönünde yönelmeye çalışır. Domainler tek bir domain durumuna dönüşerek mıknatıslanma doyumuna ulaşır. Ferromanyetiklerde, Curie sıcaklığı adı verilen kritik bir sıcaklığın üzerinde momentler rastgele yönelir ve madde paramanyetik olur. Kendiliğinden mıknatıslanma özellikleri kaybolur. 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 manyetizasyon grafiğinden belirlenebilir. 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, $S=M_r/M_s$ oranından hesaplanır. Koersivite (H_c) manyetizasyonu doyum değerinden sıfıra indirmek için gerekli olan alandır. Başlangıç manyetizasyon eğrisinin orijinindeki eğim başlangıç geçirgenliğini verir. Manyetizasyonun sıfıra düştüğü koersivite alanlarında yani histeresis eğrisinin manyetik alan eksenini kestiği noktalarda geçirgenlik maksimumdur. Bir histeresis eğrisi oluşturmak için ferromanyetik madde üzerine yapılan toplam iş (W_h) histeresis kaybıdır (Cullity ve Graham 2011).

2.6. Manyetik Kayıt Ortamları

İnsan sesinin analog manyetik kaydı 1898 yılında Danimarkalı bir mühendis Poulsen tarafından yapılmıştır. Poulsen ses sinyallerini, bir mikrofona bağlı elektromıknatıs kullanarak, ferromanyetik bir tel üzerine kaydetmiştir. Fakat yükseltici olmadığı için kayıt kalitesi çok zayıftı. Daha sonra yükselticilerin gelişmesiyle, kaydedilen ses sinyalleri duyulabilir hale gelmiş olmasına rağmen, sinyal gürültü oranının düşük olmasından dolayı ses kalitesi de düşük olmuştur. Yaklaşık yirmi yıl kadar bu gelişmeden faydalanılamamıştır. 1927 yılında, Amerika’da ve Almanya’da eşzamanlı olarak manyetik bantlar icat edilmiştir. 1947 yılına kadar manyetik bantlar 3M şirketi tarafından geliştirilmiş ve hemen sonra ses ve video kaydı için ticari kullanımı erişilebilir olmuştur. Manyetik bantlar ilk defa 1951’de dijital bilgisayar verilerini kaydetmek için kullanıldı. Mümkün olduğu kadar küçük bir alana büyük miktarda bilgi depolama isteği vardır ve kayıt endüstrisinde veri depolama yoğunluğunu arttırma isteği manyetik kayıt ortamlarının devamlı olarak geliştirilmesine yol açar. Depolama yoğunluğu geleneksel olarak inç kare başına bit olarak ölçülür. 1956’da veri depolama yoğunluğu 2000 bit in⁻²

(3 bit mm⁻²) olan hard disk sürücüsü RAMAC (Random Access Method of Accounting and Control) IBM tarafından geliştirilmiştir. 2012’de, Seagate 1 Tbit in⁻² depolama yoğunluğuna (RAMAC’tan 500 milyon kat daha fazla) ulaşmıştır. Artan depolama yoğunluğu ile birlikte veri transfer hızı da 70 kbit s⁻¹’den 1 Gbit s⁻¹’e çıkmıştır (Jiles 2015).

Bilgi depolama teknikleri; optik depolama (CD, VCD ve DVD), yarıiletken depolama (Flash bellekler ve SD kartlar), manyetik optik depolama (MO disk) ve manyetik depolama (manyetik bant, floppy disk ve hard disk) olmak üzere dört kategoride sınıflandırılabilir. Dört veri depolama teknikleri arasında, manyetik depolamada hard disk sürücüleri (HDD) en yüksek alan yoğunluğu ve en yüksek veri transfer hızı gösterir ve dolayısıyla günümüz veri depolama endüstrisinde ve ayrıca insanların günlük hayatlarında önemli bir rol oynar. Hard disk sürücülerinin depolama yoğunluğundaki hızlı artış, ürünlerin minyatürleşmesine ve maliyetinin düşmesine olanak sağlar. Bilgisayar hard disk bellekleri, tüketici elektronikleri (video kameraları, yüksek kapasiteli cep telefonları, ev aletleri) gibi HDD’lerin geniş çapta uygulamaları vardır. HDD’lerin kayıt yoğunluğundaki büyük artışı, iki önemli bileşeni olan manyetik başlık ve manyetik ortamların harmonik gelişiminden dolayıdır. Genel olarak manyetik başlıklarda indüktif başlıklar, MR başlıklar, AMR başlıklar ve GMR başlıklar görülmektedir (Qin ve ark 2009).

Güçlü bir fiber dokuya sahip orijinal Ampex demir tel kayıt sistemi tek eksenlidir ve yeterince büyük koersivitesi (birkaç yüz Oersted) vardır. Bilgi tel boyunca manyetizasyon biçiminde depolanır. Genlik ve frekans kaydedilen sesi kopyalar. Manyetizasyon deseni, hareket eden tele girişim alanı sağlayan bir boşluğa sahip küçük bir halka başlığı ile yazılır. Tel, durgun başlık boşluğu üzerinden geçirildiği zaman bir voltaj indüklenir. Kaydedilen ses bir hoparlörle akustik olarak okunabilir. Manyetik kaydın temel prensibi, bir kayıt ortamının oldukça yakınında bir manyetik alan yaratmak için akımla sürülen bir manyetik yapıyı (yazma başlığı) kullanmaktır. Manyetik başlığın yarattığı manyetik alan manyetik kayıt ortamının manyetizasyon durumunu değiştirir ve bu kaydedilmiş verileri temsil eder. Aynı prensipler günümüzde de kullanılır ancak dijital kayıtlarla manyetik kayıt ortamlarına daha fazla bilgi depolanır. Dijital verileri kodlamak için yazma başlığına

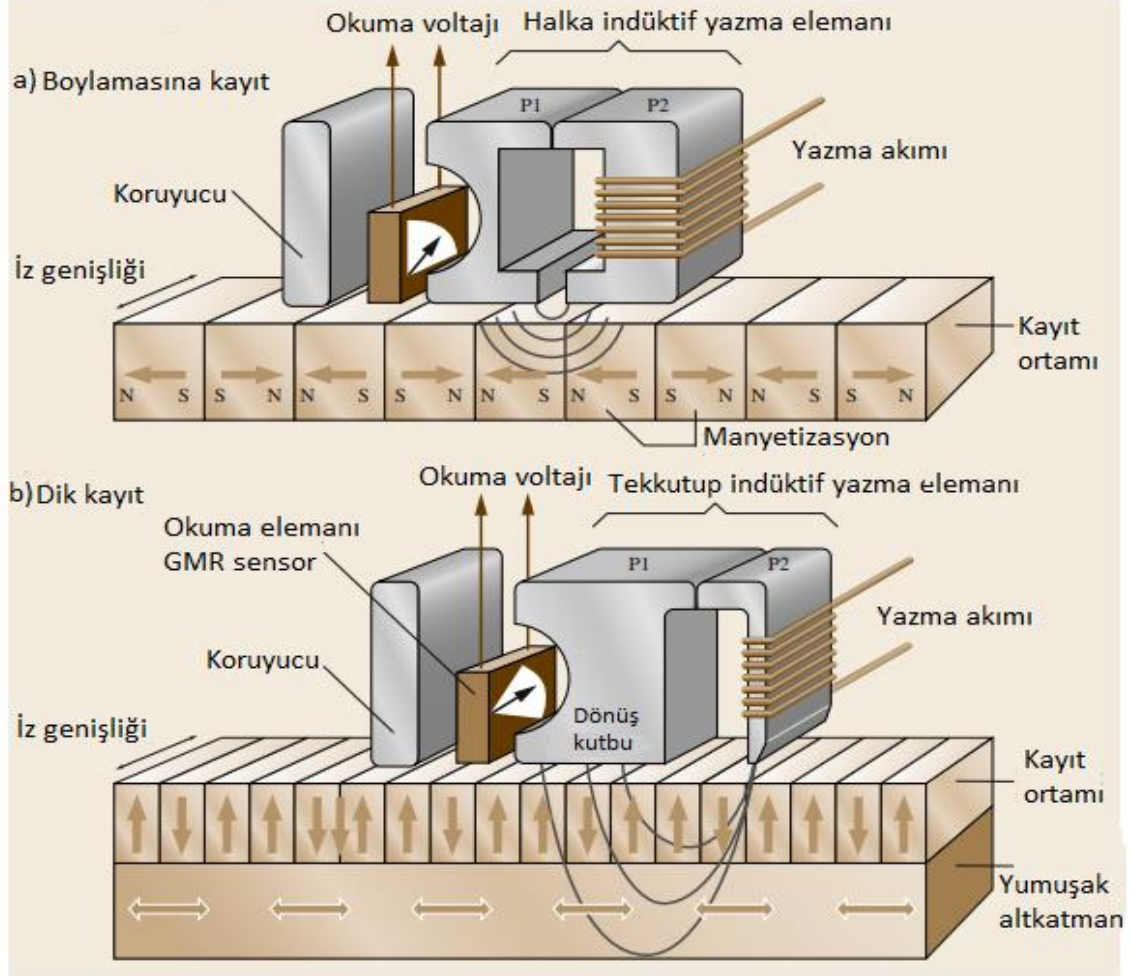
uygulanan akım titreşim (vuru) biçimindedir ve kodlama 1 veya 0 şeklindedir Şematik olarak Şekil 2.6. a)'da boylamasına manyetik kayıt (LMR), b)'de dik manyetik kayıt (PMR) gösterilmektedir.

Başlığın etrafındaki sarımlar üzerinden akım geçirilirken başlık mıknatıslanır ve başlık boşluğunda bir manyetik alan (girişim alanı) oluşur. Yazma sürecinde girişim alanı, v hızıyla hareket eden ortamı, birbirine zıt doğrultularda alternatif olarak manyetize eder çünkü sürücü akım kutuplanmayı değiştirir. Bilgi, başlık çerçevesinde zamansal, ωt , değişkeni ile, ortam çerçevesinde uzaysal, kx , değişkeni ile tanımlanır. Analog kayıta, uzaysal dalga formu (kx) zamansal dalga formunu (ωt) kopyalar. Dijital kayıta, manyetize olan bitlerin uzaysal sırası akım darbelerinin zamansal sırasını kopyalar. Bir geçişin meydana geldiği yeri ve zamanı gösteren bir saat, sistemin frekansını ayarlar. Beklenen aralarda, geçişin varlığı veya yokluğu sırasıyla, ikili kodlanan bilgiyi temsil eden, 1 veya 0 olarak okunur. Bu geçiş aralıkları bit olarak adlandırılır.

Veriler, kayıt ortamındaki manyetizasyona duyarlı okuma başlığında bir çıkış voltajı yaratılarak ortaya çıkar. Kayıt ortamı, pasif bir manyetik devrenin boşluğunda, bir uçtan diğer uca hareket ettirildiği zaman, yazılan bitlerin üzerinde bir manyetik alan (girişim alanı) oluşur ve bu alan başlık içinde manyetik akı değişimi meydana getirir. Uzaysal manyetizasyona karşılık gelen akı değişimi, başlık içinde okuma başlığının alıcı sarımlarında orantılı bir voltaj indükler. Çıkış voltajının değeri Faraday kanunu ($V = N \frac{d\phi}{dt}$) ile hesaplanır. İndüklenen voltaj yükseltilir ve kaydedilen bilgi (ses veya veri) elektronik bir sinyal işlemcisi ile okunur. Disk sürücülerinde, yazma ve okuma başlıkları farklı ince film yapılarına sahiptir (O'handley 2000, Tannous ve Comstock 2017).

Boylamasına bir kayıt ortamında, bir manyetizasyon doğrultusu zıt olarak yönelmiş bir domainle hemen bitişik yazılırsa, iki bit birbirlerinin manyetostatik alanlarını görür. Ortamın koersivitesi küçükse, bitler birbirlerini demanyetize edebilir ve bilgi silinir. Harici bir alanın varlığında veya yokluğunda, bozulmayan bilgi saklayabilmek için, yüksek koersiviteli kayıt ortamlarına ihtiyaç duyulur. Bundan başka, bitleri ayıran domain duvarları demanyetizasyona karşı yeterince dayanıklı olmalıdır. Yüksek frekanslı analog kayıt için ya da yüksek yoğunluklu dijital kayıt için, domain duvarları okuma başlığına

göre keskin geçişli olmalıdır, ard arda domainler arasında testere dişli biçim olmamalıdır. Yazma akımı sıfır olsun ya da olmasın, yazma başlığı yüksek akı yoğunluğu üretmelidir ve $\mu \gg 1$, $M_r = 0$ ve M_s büyük olmalıdır. Okuma başlığı, düşük alanlarda, çok yüksek geçirgenliğe sahip olmalı ve başlangıç geçirgenliği, $\mu_i \gg 1$ ve $H_c = 0$ olmalıdır (O'handley 2000).



Şekil 2.6. a) Boylamasına manyetik kayıt (LMR) b) Dik manyetik kayıt (PMR) (Tannous ve Comstock 2017)

Enlemesine (dik) kayıt ortamlarında (Şekil 2.6. b), manyetizasyonun tercihli yönelimi kayıt ortamına diktir. Dik kayıt ortamında, bitler demanyetizasyona karşı daha fazla bilgi yoğunluğunu istikrarda tutabilir. Dik ortamda, kaydedilen bilgi yoğunluğu boylamasına kayıt ortamındakinden daha fazladır. Bit boyutları azaltılabildiği için birim alana daha fazla bit kaydedilebilir. Okuma başlığının yapısı boylamasına kayıttaki gibi aynıdır.

Ancak, artan yoğunluklarda ortamın yarattığı girişim alanın ortama daha yakın bir bölgede sınırlı olması dik ortamların okunmasını daha zor yapar. Yazma başlığı ise farklı yapıya sahiptir. Kayıt ortamı yüksek geçirgenlikli yani yumuşak bir katman ile kaplanır ve böylece kayıt ortamında kutuplanma yaratır. Yazma başlığında P2 kutbu (Şekil 2.6. b) ortama dik manyetik alan üretmek için daha incedir ve ucunda oluşan akı yumuşak altkatman sayesinde P1 kutbuna geri döner. P1 kutbunun kesit alanının daha büyük olması akının depolanan bilgiye karışmasını engellemek ve direnci azaltmak içindir (O'handley 2000, Tannous ve Comstock 2017).

1980'lerden beri HDD ortamları için sadece CoCr tabanlı alaşımlar uygulanabilir sistemler olarak görüldü. CoCr ikili alaşımlar üzerine çalışmalar genişletildi ve 1990'larda CoCrPt ve CoCrTa boylamasına kayıt ortamları için; 2000'lerde CoCrPtSiO₂ metal oksit granüllü filmler dik kayıt ortamları için geliştirildi. Cr, CoCr alaşım sistemlerinin korozyona karşı direncini artırır. Bundan başka, bu sistemler yeterince yüksek manyetokristal anizotropi enerjisine ve iki ayrı manyetik faz yapısına sahiptir. Co'tan gelen yüksek manyetik anizotropi Pt eklenmesi ile zenginleştirilir. Nanoyapılı CoCr filmlerde, hcp yapılı Co ferromanyetik faz, bcc yapılı Cr paramanyetik faz ile çevrilir. CoCr filmlerde görülen iki manyetik fazın iyi izolasyonundan dolayı hem sinyal gürültü oranında hem de alan yoğunluğunda artış görüldü (1990-2000). Manyetik olarak indüklenen faz ayrılması FeCrCo filmlerde de gösterilmiştir (Qin ve ark 2009). Bu alaşımlar dört veya beş element içeren CoPtCrX (X, Ta ya da B) filmler de olabilir. Co₆₄Cr₂₄Pt₈B₄ mikroyapılı alaşım sistemi, manyetik olmayan bir faz, Cr, ile izole edilmiş küçük manyetik tanelerden oluşmuştur. Manyetik tanelerin izolasyonu, taneler arasında daha az değiş-tokuş çiftlenmesine ve gürültünün azalmasına, Pt daha yüksek kristal anizotropisine, B tane sınırlarının büyümesine katkıda bulunur (Tannous ve Comstock 2017).

Hard disk sürücüler için yazma ve okuma başlıkları iki önemli bileşendir. Yazma başlıkları yumuşak ferromanyetik ince alaşım filmlerden oluşur. Başlıklar elektrodpozisyon yöntemiyle üretilir. Geçmişte en çok kullanılan filmler Ni₈₀Fe₂₀ (permalloy) ($4\pi M_s = 10 \text{ kG} = 1,0T$) alaşımlarıydı. Elektrodpozisyon ile üretilen ve Ni₈₀Fe₂₀'den daha yüksek doyum manyetizasyonu ile ($4\pi M_s = 16 \text{ kG} = 1,6T$) Ni₄₅Fe₅₀

alaşımı en yaygın kullanılan materyaldir. Ayrıca, $4\pi M_s \geq 20 \text{ kG}$ doyum manyetizasyona sahip NiFeCo üçlü alaşım sistemleri elektrokaplama ile büyütülebilir. Doyum manyetizasyonunun en büyük değeri ve yüksek geçirgenlik, $\text{Co}_{48-56}\text{Fe}_{30-31}\text{Ni}_{22-13}$ kompozisyon aralığında bulunmaktadır. Yazma başlıkları için elektrokaplama yöntemiyle üretilen, herhangi bir katkı maddesi içermeyen çözeltilerden hazırlanan $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{35}\text{Co}_{45}$ üçlü alaşımlarının doyum manyetizasyonu ve koersivitesi, $4\pi M_s = 21 \text{ kG}$ ve $H_c = 20 \text{ e}$ değerlerine ulaşmaktadır. Okuma ve yazma başlıklarının büyük manyetorezistans (MR) değerlerine sahip olmaları istenir. Özellikle MR etkisine sahip ince filmlerin, kayıt ortamlarında oluşan manyetik alan değişimine karşı duyarlılığının yüksek olması avantajlıdır. Ferromanyetik malzemeler ve alaşımlar, anizotropik manyetorezistans (AMR) etkisi gösterdikleri için, giant manyetorezistans (GMR) keşfedilene kadar okuma başlıklarında kullanılmıştır. GMR'nin keşfiyle, okuma başlıklarında GMR etkiye sahip süperörgüler kullanılmaya başlanmıştır (Tannous ve Comstock 2017).

2.7. Manyetorezistans (MR)

Manyetorezistans, üzerinden akım geçen bir maddenin (genellikle ferromanyetik maddeler) dışarıdan uygulanan bir manyetik alan içinde elektriksel direncindeki değişimdir. Metallerin son yörüngelerinde 2 veya 3 elektron bulunur. Kuantum serbest elektron modeline göre, bu elektronlar değerlik elektronları veya iletim elektronlarıdır ve metal içinde serbestçe hareket ederek iletimi sağlarlar. Geriye metal iyonları kalır. Serbest elektronlar, dalga özelliğinden dolayı, periyodik yapıda hiç saçılma yapmadan ve Pouli ilkesine uydukları için birbirleriyle çarpışmadan uzun mesafelere kadar ilerleyebilirler. Ancak doğada hiçbir kristal mükemmel değildir. Kristal yapılarda elektronlar madde içindeki kusurlardan ve örgü titreşimlerinden (fononlar) dolayı saçılmaya uğrarlar. Elektriksel direncin iki temel kaynağı kusurlar ve örgü titreşimleridir. İnce filmlerde, film kalınlığı elektronların ortalama serbest yolundan daha kısa olduğu zaman, elektronlar yüzey sınırları ile çarpışarak oluşan yüzey saçılmaları ve gerilmeler de elektriksel öz dirence katkı sağlarlar.

Bir madde içinde saçılmaya uğrayan iletim elektronları elektrik alanının varlığında elektriksel kuvvetin etkisiyle sürüklenirler. İki saçılma olayı arasında elektronların sürüklenme hızı;

$$v_d = -\frac{eE\tau}{m} \quad (2.15)$$

şeklinde olur. e elektron yükü, m elektron kütlesi ve τ ortalama serbest zamandır. Akım yoğunluğu, $J=I/A$, yani birim alandan geçen akım;

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

bağıntısıdır. $n=N/V$ birim hacimdeki elektron sayısıdır. Eşitlik (2.16) Ohm kanunu olarak bilinir. Bu durumda öz direnç, iletkenliğin, σ , tersi olduğundan;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (2.17)'den görüldüğü gibi öz direnci belirleyen ana faktör ortalama serbest zamandır. Ortalama serbest zamanın kısa olması filmin direncini artırır. (Kittel 2005, McGuire ve Potter 1975)

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

Manyetik olmayan metaller (Cu, Ag, Au, ...) için, manyetorezistans etkisi yüksek manyetik alanlarda daha büyük olmasına rağmen düşük manyetik alanlarda çok küçüktür. Özdirençteki değişim, uygulanan manyetik alanın akım yönüne hem paralel hem dik olduğu durumda pozitifdir. Her iki durumda da manyetorezistansın pozitif olması normal manyetorezistans (NMR) olarak adlandırılır. NMR'ın aksine, ferromanyetik metallerde (Co, Ni, Fe,...) uygulanan manyetik alan akıma paralel olduğu durumda pozitif MR, dik olduğu durumda negatif MR etkisi görülür. Bu etkiye anizotropik magnetorezistans (AMR) denir (Nickel 1995).

Manyetorezistans (MR) ilk defa 1856'da William Thomson (Lord Kelvin) tarafından keşfedilmiştir. Thomson demir numuneleri üzerinde yaptığı deneyde akım ve manyetik alan aynı doğrultudayken direncin arttığını, akım ve manyetik alan birbirine dik iken direncin azaldığını gözlemlemiştir. Hemen sonra aynı deneyi nikel için yapmış ve nikel üzerindeki MR etkisinin daha büyük olduğunu bulmuştur. Bu etki sonradan AMR olarak adlandırılmıştır. Ferromanyetik katmanların manyetik olmayan metallerle ayrıldığı süperörgülerde görülen MR etkisi literatürde giant manyetorezistans (GMR) olarak adlandırılır. GMR, 1988 yılında, düşük sıcaklıkta ve MBE tekniği ile üretilen Fe/Cr katmanlı yapılarda manyetorezistansın %50'ye ulaştığı keşfedilmiştir (Baibich 1988).

2.8. Co, Ni, Fe ve Cu Metalleri

Oda sıcaklığında, sadece üç element (Fe, Co, Ni) ferromanyetizma gösterir. Manyetik alaşımların çoğu, bu elementlerin bir veya daha fazlasını içerir. Bu üç ferromanyetik elementin (Fe, Co ve Ni) atom numarası sırasıyla 26, 27 ve 28'dir ve 3d kabuğunda 4, 3 ve 2 tane eşleşmemiş elektronları bulunur. Bu durumda 3d kabuğundaki eşleşmemiş elektronlar manyetik özelliklerden sorumludur. Spine ait manyetik moment Bohr manyetonuna eşit ise Fe, Co ve Ni'in manyetik momentinin sırasıyla 4, 3 ve 2 Bohr manyetonu, μ_B , olması beklenir. Ancak gerçekte 0K'de, Fe, Co ve Ni metallerinin manyetik momentler sırasıyla 2,2 μ_B , 1,7 μ_B ve 0,6 μ_B 'dur (Chikazumi ve Graham 2009).

Kobalt (Co), 1735 yılında George Brandt tarafından keşfedilmiştir. Oda koşullarında metalik gri renkli, doğadaki kristal yapısı hekzagonal (hcp) yapıdır (örgü sabiti $a = 0.251$

nm ve $c = 0.407$ nm). Co aynı zamanda, fcc yapı da gösterir ($a = 0.355$ nm). Sert ferromanyetik grubunda, yoğunluğu 8.90 g/cm^3 ve 20°C 'deki elektriksel direnci $62.4 \text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.28 V 'tur. Demir (Fe), yumuşak ferromanyetik olup, kristal yapısı cisim merkezli kübik (bcc) yapı ($a = 0.287$ nm), yoğunluğu 7.86 g/cm^3 ve 20°C 'deki elektriksel direnci $96.1 \text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.409 V 'tur. Nikel (Ni), ilk defa 1751 yılında, A. Fredrik Cronstedt tarafından saf metal olarak elde edilmiştir. Oldukça sert bir yapıya sahiptir. Doyum manyetizasyonu Co ve Fe kadar yüksek değildir fakat koersivitesi Co'tan ve Fe'den daha yüksektir. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır ($a = 0.352 \text{ Å}$). Yoğunluğu 8.908 g/cm^3 ve 20°C 'deki elektriksel direnci $69.3 \text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.23 V 'tur. Bakır (Cu), metali de 3d geçiş metali ve atom numarası 29'dur. Diamanyetik özellik gösterir. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır ($a = 0.362 \text{ Å}$). Yoğunluğu 8.96 g/cm^3 ve 20°C 'deki elektriksel direnci $16.78 \text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli 0.3402 V 'tur ve Co, Fe ve Ni'ye göre daha pozitif ve daha soy metaldir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çözelti içerikleri

CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmler her biri kendi iyonlarını içeren, damıtılmış su (iyonsuzlaştırılmış) ile hazırlanan 50 mililitrelik sülfat banyolarından polikristal Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alttabaka üzerine büyütülmüştür. Tampon çözelti olarak borik asit kullanılmıştır. Çözeltiler herhangi bir arıtma işlemi yapılmaksızın analitik saflıkta kimyasallardan hazırlanmıştır ve bu kimyasallar kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Riedel), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck), demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Riedel), bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Riedel) ve borik asit (H_3BO_3 , Riedel)'tir. Çözelti pH değerlerini ayarlamak için herhangi bir katkı maddesi (H_2SO_4 veya NaOH gibi) kullanılmamıştır. Bu tez kapsamında istenen pH değerlerine depozisyon yaparak ulaşılmıştır. pH ayarlamak için kullanılan katkı maddeleri elektrodpozisyon reaksiyonlarını etkileyebileceği için tercih edilmemektedir (Hacıismailoglu ve Alper 2011).

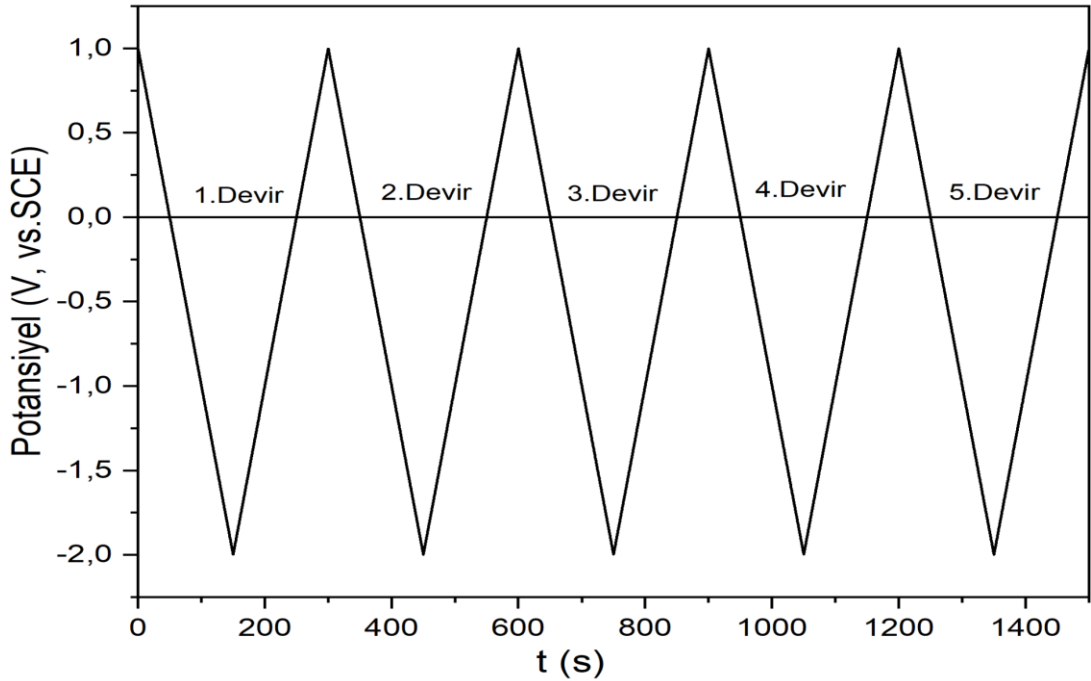
3.2. Çözelti Karakterizasyonu

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği elektrokimyasal bir hücrede indirgenme yükseltgenme tepkimelerini incelemek için yaygın bir şekilde kullanılır. Dönüşümlü voltamogramlarda, x-ekseni sistemin üzerine uygulanan potansiyeli (E), y-ekseni uygulanan potansiyelin sonucu olarak hücreden geçen akımı (I) gösterir. CV tekniğinde en önemli parametrelerden biri tarama hızıdır. Tarama hızı, deney sırasında potansiyelin çizgisel olarak birim saniyedeki değişimidir. Yüksek tarama hızları difüzyon katmanının boyutunda düşmeye sebep olur ve bunun sonucu olarak daha yüksek akım gözlenir ve çözelti direncini artırır. Yüksek akım pik şiddetlerini artırır (Elgrshi ve ark 2018). Nernst denkleminde yararlanılarak pik akımları Amper cinsinden yazılabilir. Eşitlik 3.1. (25°C 'de) pik akımının potansiyel tarama hızının kareköküyle orantılı olduğunu göstermektedir (Hibbert 1993).

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

Eşitlik 3.1.'de n reaksiyona katılan elektron sayısı, A (m^2) elektrot alanı, D (m^2s^{-1}) difüzyon katsayısı, v (Vs^{-1}) potansiyel tarama hızı ve C_0 ($mol\ m^{-3}$) tepkimeye katılan maddenin konsantrasyonudur. Pik akımlarına karşılık gelen pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır. Anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasındaki fark, ΔE_p , Eşitlik 3.2.'deki gibi yazılabilir (Hibbert 1993).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2,303 RT/nF = 0,059/n \quad (3.2)$$



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

Bu çalışmada CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmleri sentezlemek için kullanılan çözeltilerin karakterizasyonları CV tekniği ile incelendi. Deneysel çalışmalar, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Nanomalzemeler Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Deneysel düzenek üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre, taramalı potentiostat/galvanostat (P/G) cihazı (EGG model 362), analog dijital çevirici (ADC) dijital analog çevirici (DAC) ve bilgisayardan oluşmaktadır (Şekil 3.2.). CV deneylerinde, referans elektrot (RE) olarak SCE, anot (YE) olarak 25mm x 25mm x 0,2mm boyutlarında platin levha ve kotot (ÇE) olarak 2 mm çaplı dairesel alan hariç

kalacak şekilde yalıtkan bant ile kaplanan platin levha kullanıldı. Platin soy metaldir ve kral suyu hariç diğer asitlere karşı dayanıklıdır. Pt'nin çözelti içinde reaksiyona girmemesi elektrot olarak kullanılmasına imkân verir. CV ölçümleri için potansiyel taraması SCE'ye göre, negatif yönde +1 V'tan -2V'a, pozitif yönde -2 V'tan +1 V'a doğru 0,02 V/s tarama hızıyla 5 devir olarak yapıldı. Uygulanan potansiyel üçgen dalga biçimindedir. Şekil 3.1. potansiyelin zamana göre çizgisel olarak değişimini göstermektedir. Her bir devir +1 V'ta başlar, -2 V'ta ters çevrilerek +1 V'ta son bulur.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre, üç elektrotlu P/G cihazı, DAC-ADC cihazı ve bilgisayar

3.3. Elektrodepozisyon

Hazırlanan çözeltilerden CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin elektrodepozisyonu üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

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

3.3.1. Alttabakanın hazırlanması

Elektrodepozisyon tekniği ile büyütülen filmlerde alttabaka yüzeyinin mümkün olduğu kadar çiziksiz, parlak ve temiz olması pürüzsüz ve homojen filmler üretmek için gereklidir. Bakır altkatman üzerine büyütülen CoNiFe filmlerin kalınlığı, mekanik

sertliği, altkatmana bağlanma kuvveti ve korozyon direnci altkatman kabalığına göre incelenmiştir (Kong ve ark 2018). Bu tez kapsamında alttabaka olarak polikristal Ti seçilmiştir. Ti iyi bir elektriksel temas sağlar ve filmlerin depozite edilmesi ve alttabakadan kaldırılması kolaydır. Depozisyondan önce altkatmanın bir yüzeyi, sırasıyla, 1000, 1500 ve 2000 kumluk zımpara kağıtlarıyla daireler çizerek zımparalandı. Burada kalın zımpara kâğıdı yüzeydeki atıkları temizlemek, ince zımpara kağıtları çizikleri gidermek ve parlatmak için kullanılır. Ardından sabunlu su ile yıkandı ve damıtılmış suyla durulandı. Hava üfleyen bir pompa ile kurulandı. Parlatılan yüzeyi yağdan arındırmak için %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile tekrar yıkandı ve damıtılmış suyla durulanarak hava ile kurulandı. Son olarak 1,0 cm x 1,0 cm alan açık kalacak şekilde asitlere dayanıklı bir bant ile kaplandı ve tekrar saf su ile durulanıp hava ile kurulandı. Bant kaplanırken iletkenliği sağlamak için arka yüzeye bir bakır şerit tutturulur.

3.3.2. Manyetik Filmlerin Üretilmesi

CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmleri büyötmek için Şekil 3.2.'de gösterilen düzenek kullanıldı. Sistem üç elektrotlu elektrokimyasal hücre, P/G cihazı, DAC-ACD cihazı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Deneyler bilgisayar kontrollü yapılmıştır. DAC-ADC bilgisayar ile P/G arasındaki iletişimi sağlar. DAC, bilgisayardan gelen sinyali bir analog sinyale (voltaja) çevirir ve bu sinyali P/G'ye gönderir. ADC, P/G'den gelen analog sinyali (voltajı) dijital sinyallere çevirerek bilgisayara gönderir. Bilgisayar, Pascal dilinde M. Alper tarafından yazılmış bir program ile elektrodpozisyonu kontrol eder (Alper 2002) ve hücrenin anodu ve katodu arasında geçen yük miktarını elde etmek üzere akımı toplar. Bu yük miktarından yola çıkarak bulunan filmin kalınlığı, istenilen değere ulaştığında bilgisayar potansiyel uygulamasını durdurur.

Filmler, CV deneylerindeki gibi üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede sentezlenmiştir. Burada Ç.E. olarak (katot) 30mm x 30mm x 0,2mm boyutlarında Ti alttabaka, Y.E. olarak (anot) 25mm x 25mm x 0,2mm boyutlarında Pt levha ve R.E. olarak SCE kullanıldı. Y.E.'nin amacı, Ç.E. yüzeyi üzerindeki akım dağılımını sağlamasıdır. Homojen bir akım ve potansiyel dağılımı için Y.E., Ç.E.'nin mümkün olduğu kadar uzağına ve tam karşısına yerleştirilir. R.E. katot (Ç.E.) potansiyelini kontrol eder ve filmler potansiyel

(potentiostat) kontrollü üretildiğinden deney süresince P/G, katotun potansiyelini R.E.'a göre sabit bir değerde tutulmasını sağlar. R.E. ile Ç.E arasındaki potansiyel düşmesini azaltmak için birbirlerine olabildiğince yakın yerleştirilir (Alper 1995). Yapılan deneylerde çalışma elektrotunun yardımcı elektrota uzaklığı yaklaşık 5,5 cm civarında, referans elektrota uzaklığı yaklaşık 0,5 cm civarında tutuldu.

Elektrodepozisyona başlamadan önce çözeltilerin pH değerleri ve sıcaklıkları kontrol edilir. Eşitlik 2.7.'den istenen kalınlıkta numuneler için yük miktarı hesaplanır. CV eğrilerinden çözeltilerin en uygun depozisyon potansiyelleri belirlenir. Hesaplanan yük miktarı ve belirlenen potansiyel bilgisayara girilir. Ti alttabaka hazırlanır hazırlanmaz oksitlenmeyi önlemek için hemen çözelti içine yerleştirilir ve elektrot bağlantıları hızlı bir şekilde yapılarak deney başlatılır. Depozisyon süresi film kalınlığına, uygulanan katot potansiyeline ve çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişir. Depozitte biriken yük miktarı girilen değere ulaştığında bilgisayar potansiyel uygulamasını durdurur. Ç.E. hemen çözeltiden çıkarılır ve saf su ile durulanır.

Faraday kanunundan (Eşitlik 2.6.) hesaplanan film kalınlıkları için akım verimliliği %100 kabul edilir. Ancak uygulanan potansiyel, depozisyon sırasında katot yüzeyinde gerçekleşen yan reaksiyonlar için de harcanır. Dolayısıyla akım verimliliğini düşürür. Gerçek tabaka kalınlıkları, hesaplanan (nominal) tabaka kalınlıkları ile akım verimliliğinin çarpımından bulunur.

3.3.3. Filmlerin Alttabakadan Kaldırılması

Sülfat banyolarından Ti alttabaka üzerine büyütülen filmlerin kaldırılması oldukça kolaydır. Ti üzerine büyütülen numune depozisyon çözeltisinden çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanır ve yalıtkan bantlar çıkartılır. Kurumasına izin verilmeden jiletle kazınır. Sökülen numunenin alttabaka ile temas eden yüzeyi bir bant üzerine yapıştırılır ve kurulama kağıdının arasında saklanabilir. Ölçümler için gerekirse, ince filmler bir cam lamel üzerine de yapıştırılabilir.

3.4. Akım-Zaman Grafikleri

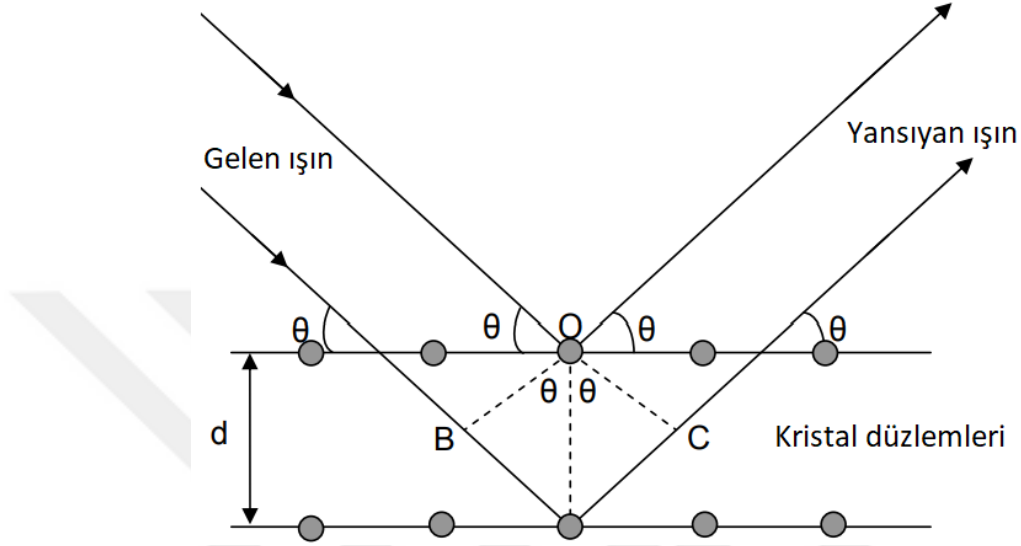
Elektrodepozisyon tekniğinin en önemli avantajlarından biri depozisyon sırasında akım-zaman (I-t) grafiklerinden büyüme mekanizmasının incelenebilmesidir. Büyüme şekli çözeltinin içeriğine, pH'ına, katot potansiyeline ve sıcaklığına göre değişir. Potansiyel kontrollü olarak sentezlenen ince filmlerin akım-zaman geçişlerinde başlangıçta görülen anlık değişimler, katot yüzeyine yakın bölgede metal iyon konsantrasyonunun tükenmesinden kaynaklanır. Daha sonra bulk çözeltiden arafaz bölgesine sınırlı iyon difüzyonundan dolayı akım dengeye ulaşır. Akımın sabit bir değerde kalması büyümenin sağlıklı olduğunu gösterir. Uygulanan potansiyel depozisyon süresini ve akım değerlerini doğrudan etkiler. Başlangıçta görülen anlık değişimler yüksek potansiyelerde düşük potansiyellere göre daha belirgin ve akım değerleri daha yüksektir. Çözelti pH'ının düşmesi depozisyon sırasında H₂ çıkışını artırır dolayısıyla akımda artışa sebep olur. Büyüme modunu değiştirebilir. Çözelti konsantrasyonu ve içeriği çözeltinin iletkenliğini etkilediği için akım değerlerinde artışa veya azalışa sebep olabilir. Akım-zaman geçişlerinden çözelti içeriğinin uygun olup olmadığı kontrol edilebilir. Sıcaklık katot yüzeyinde H₂ çıkışını etkilediği için akım değerlerini ve dolayısıyla büyüme modunu değiştirebilir.

3.5. Kristal Yapı Analizi

X-ışınlarının bulunmasından (1895) sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedilmiş ve kristal yapı analizlerinde kullanılmaya başlanmıştır. X-ışınlarının keşfi ile kristal yapılar hakkında çok şey öğrenilmiştir. X-ışını kırınım (difraksiyon) deneylerinde monokromatik (tek dalga boylu) ışına kullanılması gerekir. Kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiş olan atomlar, X-ışınları için birer saçıcı merkez olarak davranmaktadır. Atomlar arası uzaklıkla aynı mertebede dalga boyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılırlar. Kırınım olayı esas itibariyle iki veya daha fazla dalga arasındaki girişimden ve faz bağıntılarından ileri gelir. Kırınıma uğramış bir demet, birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan oluşan bir demet olarak tanımlanabilir. İngiliz fizikçi W. H. Bragg tarafından kırınım için gerekli koşul, matematiksel olarak basit bir formda ifade edilmiştir. Bragg yasası;

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

şeklinde yazılır. Burada; λ , gelen ışının dalga boyunu, d düzlemler arası uzaklığı, θ ise gönderilen demetin kristal yüzeyine gelme açısını göstermektedir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Bragg yansıması

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen x-ışınlarının kırınıma uğrayabilmesi için, $\sin\theta$ birden daha büyük olamayacağı için, kullanılacak ışığın dalga boyu kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde $\lambda \leq 2d$ şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılamadığını açıklar.

Elektron sayısı Z olan bir atomda Z tane saçılma olması beklenir. Atomdaki elektronlar arasındaki uzaklık ile X-ışını dalga boyu birbiriyle orantılıdır. Elektronların her biri dalgalara engel olur ve saçılma gözlenir. Bir atomun, X-ışınını belli bir yönde saçma yeteneği atomik saçılma faktörü olarak bilinir ve bir atomun saçtığı dalga genliğinin bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranı atomik saçılma faktörü ile orantılıdır. Atomik saçılma faktörünün değeri; atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. X-ışınlarının N atomlu bir yapıda kırınıma uğradığı düşünülürse, her bir atomun saçılma faktörlerinin toplamı yapı faktörünü oluşturur. Kristal yapılar birim hücrenin tekrarı olduğundan sadece birim hücreyi ele almak yeterlidir. Birim hücrenin bütün atomları tarafından saçılan dalga genliğinin bir elektron

tarafından saçılan dalga genliğine oranı yapı faktörüyle orantılıdır. Yapı faktörü;

$$F = \sum_1^N f_n e^{i\phi_n} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad n = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.4)$$

olarak verilir. hkl Miller indisleri, u_n, v_n, w_n birim hücredeki atom konumları, f_n atomik saçılma faktörü ve N birim hücredeki atom sayısıdır. hkl düzlemleri arasındaki boşluk örgü parametreleri abc cinsinden yazılabilir (Eşitlik 3.5).

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (3.5)$$

Bilinmeyen bir yapının XRD spektrumu (deseni), mümkün olduğu kadar geniş bir 2θ aralığını kapsamalıdır. Spektrum difraksiyon (2θ) açısının fonksiyonu olarak oluşur. Piklerin açısal konumlarından d (düzlemler arası mesafe) değeri Bragg yasasından (3.3) hesaplanabilir. Kristal yapılar genelde kübik yapıda ($a = b = c$) olduğu için Eşitlik (3.5) $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ şeklinde olur. Eşitlikte $h^2 + k^2 + l^2$ terimi tamsayılar kümesini gösterir. Deneme yanılma yoluyla uygun tamsayılar bulunarak Miller indisleri ve örgü sabiti bulunabilir. Kristal yapıların (bcc, fcc ve hcp) spektrumlarında karakteristik çizgi sıraları vardır. Buradan yararlanılarak kristal yapı tayin edilebilir.

Birim hücrenin biçimi ve boyutu bulunduktan sonra birim hücre hacmi hesaplanır ve birim hücrenin önce kütlesi sonra atom sayısı hesaplanır. Atom konumları difraksiyon demetlerinin bağıl şiddetlerinden bulunur. Çünkü pik şiddetleri atom konumları ile tayin edilir ve her bir pike karşılık gelen düzlemin sayısını gösterir. Pik şiddeti, I , yapı faktörünün $|F|$, karesiyle doğru orantılıdır. Eşiklik (3.4.)'te u_n, v_n, w_n atom konumları yine deneme yanılma yolu ile bulunur. Bir takım atom konumları kabul edilir. Bu konumlara karşılık gelen şiddetler hesaplanır. Hesaplanan şiddetler ile gözlenen şiddetler uyum içinde ise atom konumları belirlenmiş olur. Bu süreçte çözümü yapılmış benzer yapılardan faydalanarak özellikleri karşılaştırabiliriz.

Bragg yasası ideal şartlar altında türetilmiştir ve ideal şartlar altında difraksiyon piklerinin bir çizgi şeklinde olması beklenir. Ancak doğada hiçbir kristal mükemmel değil ve gelen demet mükemmel paralel ve monokromatik değildir. İdeal durumdan sapmalar difraksiyonun Bragg açısının biraz altından başlayıp biraz üstünde son bulmasına sebep olur. Gerçek kristallerde spektrum çizgileri daha geniş eğriler biçimindedir. Pikteki bu genişlemeden yararlanarak kristal yapı içindeki farklı yönelime sahip tanelerin büyüklüğü hesaplanabilir.

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.6) Scherer Formülü olarak bilinir. t tane büyüklüğü, λ gelen ışığın dalga boyu, B difraksiyon pikinin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği ve θ_B Bragg açısıdır (Cullity ve Stock 2014).

Numunelerin XRD ölçümleri, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)' da bulunan Bruker D8 Advance marka cihaz ile, difraksiyon açısı (2θ) 40° ile 100° arasında $0,08^\circ$ adım aralıkları ile Cu K_α ($\lambda=0,1540598$ nm) ışıması kullanılarak alındı.

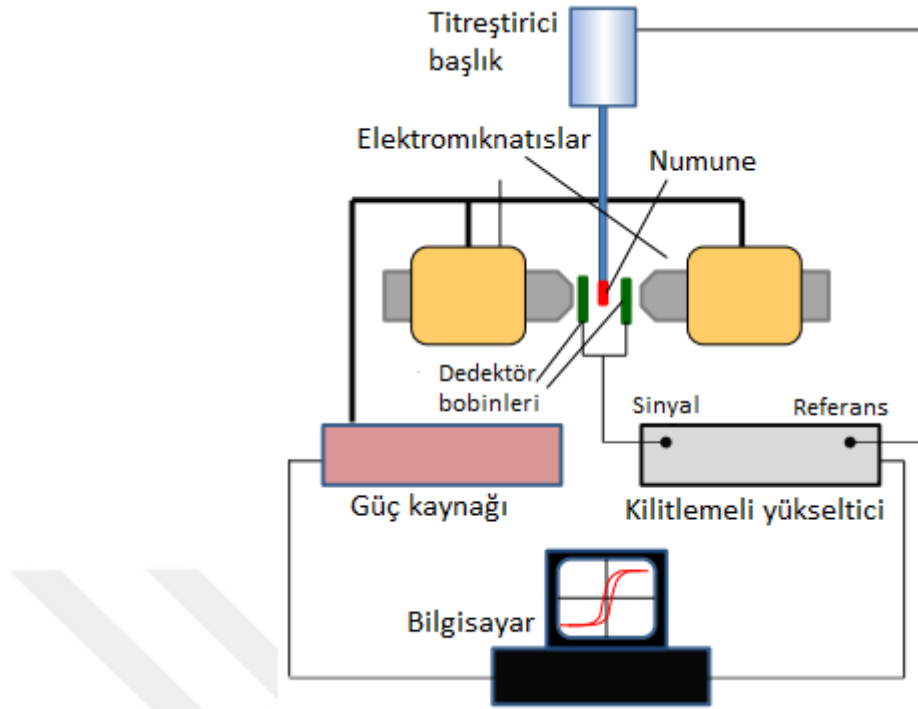
3.6. Manyetik Karakterizasyon

Manyetik materyaller yüksek sıcaklıklara, yüksek elektrik akımlarına veya dışarıdan bir manyetik alana maruz kaldıkları zaman manyetize veya demanyetize olabilirler. Manyetik maddeleri karakterize etmek için, mıknatıslanmalarına ve manyetik alınganlıklarına dayanan farklı metotlar vardır. Bu tez kapsamında filmlerin manyetik ölçümleri, Faraday indüksiyon kanununa dayanan metotlardan biri olan Titreşen Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) ile yapılmıştır. Faraday indüksiyon kanununa göre, bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir voltaj indükler ve bu voltaj indüksiyon elektromotor kuvveti (e.m.k) olarak adlandırılır. Manyetik akıdaki değişim, zamanla değişen manyetik alan uygulamasıyla, devre konumunun veya incelenecek numune konumunun değişimiyle yaratılabilir. VSM,

materyallerin manyetizasyonunu belirlemek için, kullanımı kolay ve çok yönlü, düşük maliyetli olmasından dolayı en çok kullanılan ölçüm tekniğidir. Ayrıca, hassasiyetinin (10^{-2} ile 10^{-7} arasında) yüksek olması ve diğer ölçüm metotlarına göre hata kaynaklarını en aza indirmesi daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar. Simon Foner tarafından geliştirilmiş ve 1959'da yayınlanmıştır. VSM, değişmeyen bir manyetik alan içinde, alana dik olarak titreşen bir numunenin manyetik momentini uygulanan manyetik alanın, sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçer.

VSM'nin temel bileşenleri Şekil 3.4.'te gösterilmektedir. Elektromıknatıslar güç kaynağı ile mıknatıslanır. İki kutup arasında sabit ve yatay bir manyetik alan yaratır. Yüksek alan değerlerinin üretilmesi sonucu ısınan elektromıknatıslar su akışı ile soğutulur. İncelenen numune, titreştirici başlığının ucuna takılır ve elektromıknatısların arasına dedektör bobinlerinin tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilir. Mıknatıslanan numune kendi manyetik alanını yaratır ve uygulanan manyetik alana dik olacak şekilde aşağı-yukarı titreştirilir. Titreşim hareketinden dolayı çevresinde manyetik akı değişimi oluşur. Manyetik akıdaki değişim dedektör bobinlerinde elektrik akımı indükler. İndüklenen akım ve numunenin titreşim frekansı arasındaki faz farkı yükselticide giderilerek bilgisayara gönderilir. Uygulanan manyetik alana (H) bağlı olarak manyetik moment (m) değerleri elde edilir ve histeresis eğrisi çizilir.

Numune ölçümlerine geçilmeden önce, doyum manyetizasyonu bilinen bir başka numune ile VSM kalibre edilmelidir. Numune VSM'de yerine yerleştirilir ve doyuma ulaşması için yeterince güçlü manyetik alan uygulanır. Bobinlerde indüklenen sinyal yükselticide ölçülür ve kalibrasyon faktörü elde edilir. Kalibrasyon faktörü numune ölçümlerinde okunan sinyalleri moment değerine çevirmek için kullanılır. Elektromıknatıs kutuplarının arasındaki boşluğun azaltılması ve dolayısıyla numunenin dedektör bobinlerine yakın olması kalibrasyon faktörünün hassasiyetini artırır (Lopez-Dominguez ve ark 2018, Piedra Marin 2020).



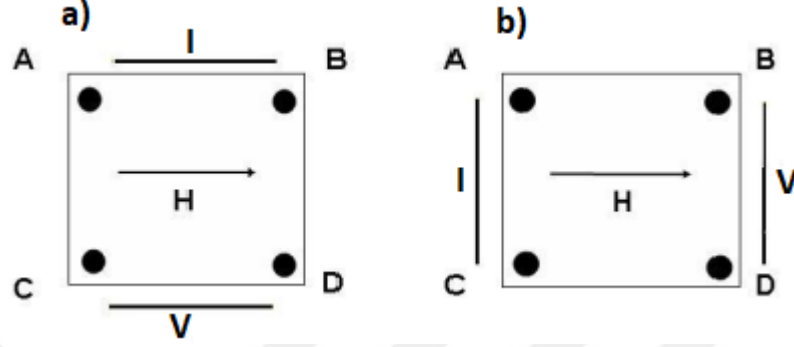
Şekil 3.4. VSM'nin şematik diyagramı (Lopez-Dominguez ve ark 2018)

Numunelerin VSM ölçümleri Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Manyetik Ölçüm Laboratuvarında yapılmıştır. Film düzlemine paralel ve dik uygulanan manyetik alana bağlı olarak alınan manyetik moment değerleri, numunelerin hacmine bölünerek ($M=m/V$, emu/cm³) mıknatıslanma değerleri bulunmuş ve histeresis eğrileri çizilmiştir. Numunelerin manyetik özellikleri (bkz. Bölüm 2.5.) histeresis eğrilerinden tayin edilmiştir.

3.7. Van der Pauw (VDP) Metodu

VDP metodu ince filmlerin öz direncini ve Hall katsayısını ölçmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Numunenin çevresine yerleştirilen dört nokta prob ile herhangi bir şekle sahip numunelerin ortalama öz direnci ölçülebilir. Numune kalınlığının homojen ve numunenin genişliğinden çok daha ince olması, prob temas noktalarının numunenin kenarlarında bulunması ve temas noktalarının numune düzleminden çok daha küçük olması şartıyla tam olarak doğru ölçüm yapılabilir. VDP metodunda birbirine komşu iki noktadan akım uygulanırken diğer iki noktadan potansiyel farkı ölçülebilir ve numunenin direnci Ohm kanunundan hesaplanır. Doğru ölçümler elde etmek için, akım AB

noktalarından (Şekil 3.6.) geçerken ölçülen potansiyele karşılık gelen direnç ile, tersine, akım CD noktalarından geçerken hesaplanan direnç birbirine eşit olmalıdır (Kateb ve ark 2018).



Şekil 3.5. Van der Pauw Metodu a) BMR ve b) EMR ölçümleri sırasında akım ve potansiyel için temas noktaları

İnce filmlerin manyetorezistans ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu ile yapılabilir. MR ölçümleri BMR ve EMR (bkz. Bölüm 2.7.) olmak üzere iki şekilde yapılır. Bu çalışmada MR ölçümleri için kare şeklinde numuneler seçilmiştir Şekil 3.5.’ten görüldüğü gibi birbirine komşu iki köşeden akım uygulanırken, bunların karşısında bulunan diğer iki köşe arasından potansiyel farkı ölçülür. Manyetik alan elektromıknatıslarla sağlanır. Bir akım kaynağı ile numunenin komşu iki köşesinden geçirilen akım, manyetizasyona zarar vermemesi için yeterince düşük olmalıdır. Nanovoltmetre ile diğer iki komşu köşe arasından potansiyel farkı ölçülür. Bilgisayar kontrolü altında manyetik alan değiştirilirken nanovoltmetrenin çıkış sinyalleri kaydedilir. Şekil 3.5.a)’da Van der Pauw direnci;

$$R_{AB,CD} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} \quad (3.7)$$

eşitliği ile verilir. Şekil 3.5.b)’de Van der Pauw direnci Eşitlik (3.8) ile hesaplanır.

$$R_{AC,BD} = \frac{V_B - V_D}{I_{AC}} \quad (3.8)$$

Bu eşitliklerden yararlanılarak filmlerin direncindeki yüzde değişim, $MR(\%)$, Eşitlik (3.9) ile hesaplanabilir.

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

Bu eşitlikte $R(H)$ uygulanan herhangi bir manyetik alandaki direnç, R_{min} direncin en küçük olduğu değerdir (Şafak 2005).

Bu çalışmadaki numunelerin MR ölçümleri, Bursa Uludağ Üniversitesi'nde VDP metoduyla çalışan VSM cihazıyla, ± 10 kOe arasındaki manyetik alanlarda ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmler farklı depozisyon koşullarında üretildi ve özellikleri incelendi. Fe yumuşak bir ferromanyetik madde olduğundan, manyetik ince filmlerde düşük manyetik alanlarda hassasiyeti arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Co doyum manyetizasyonu yüksek olmasına rağmen sert ferromanyetiktir. CoFe alaşımlarının saf Co ve saf Fe'den daha farklı manyetik özelliklere sahip olduğuna dair birçok araştırma vardır (Kockar ve ark 2014, Ghaferi ve ark 2017). Ancak, CoFe alaşımları kırılgandır ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için Ni, V (vanadyum), W (tungsten veya volfram) katkı maddeleri ile alaşımlayarak çalışmalar yapılmıştır (Tabakovic ve Venkatasamy 2018, Liu ve ark 2020, Liu ve ark 2021). Düşük oranda Ni ve Cu içeren CoNiFeCu ince filmlerin korozyon direnci ve manyetik özellikleri (yüksek M_s , düşük H_c) iyileşmiş fakat Ni ve Cu içeriğinin daha fazla artırılmasıyla H_c ve M_s düşmüştür (Mehrizi ve ark 2011). Co doğada hcp yapıda olmasına rağmen elektrodpozisyon yöntemiyle Ni, Fe ve Cu ile fcc yapı oluşturur. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmler, Fe içeriğine bağlı olarak kristal yapıları tek faz (fcc) veya karışık faz (bcc + fcc) gösterebilir (Mehrizi ve ark 2011, Péter ve ark 2018). CoNiFe ve CoNiFeCu filmler tek katman biçiminde üretildikleri zaman anizotropik manyetorezistans (AMR), çok katmanlı (multilayer) üretildikleri zaman çok büyük magnetorezistans değişimi (giant magnetorezistans, GMR) gösterirler (Huang ve ark 2003, Milyaev ve ark 2021).

Bu çalışmada CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmler Ti alttabaka kullanılarak metal iyonlarını içeren bir çözeltiden bilgisayar kontrollü elektrodpozisyon yöntemiyle büyütüldüler. Ti alttabaka iyi bir elektriksel bağlantı sağlaması ve depozit filmlerin alttabakadan kolay sökülebilmelerinden dolayı tercih edilmiştir. Bu bölümde çözeltilerin karakterizasyonu için CV eğrileri, filmlerin büyüme mekanizmaları, yapısal analizleri, manyetik ve manyetorezistans özellikleri depozisyon potansiyelleri, çözelti pH'ı, film kalınlığı ve çözeltideki Cu^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Bütün deneysel çalışmalarda (CV ölçümleri ve elektrodpozisyon) sözü edilen potansiyel değerleri SCE'ye göredir. Tekrardan kaçınmak için, aksi belirtilmedikçe, bütün potansiyel değerlerinin SCE'ye göre olduğu anlaşılmalıdır. Elektrodpozisyon deneyleri potansiyel kontrollü

(Potansiyostatik) olarak yapıldı. Bütün filmler oda sıcaklığında ve 1.0 cmx1.0 cm boyutlarında hazırlandı.

4.1. Çözelti Karakterizasyonu

Hazırlanan çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonu Bölüm 3.2.'de bahsedildiği gibi dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yapıldı. CV deneyleri üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre (Şekil 2.3.), taramalı P/G cihazı, ADC, DAC ve bilgisayardan oluşan (Şekil 3.2.) sistemle oda sıcaklığında gerçekleştirildi. RE olarak SCE, YE olarak 25mm x 25mm x 0,2mm boyutlarında platin levha ve ÇE olarak 2 mm çaplı dairesel alan hariç kalacak şekilde yalıtkan bant ile kaplanan platin levha kullanıldı. Pt çözelti içinde reaksiyona girmediği için tercih edildi. CV ölçümleri için potansiyel taraması SCE'ye göre, negatif (katodik) yönde +1V'tan -2V'a, pozitif (anodik) yönde -2 V'tan +1V'a doğru ve 0,02 V/s tarama hızıyla 5 devir olarak yapıldı. Uygulanan potansiyel üçgen dalga biçimindedir (Şekil 3.1).

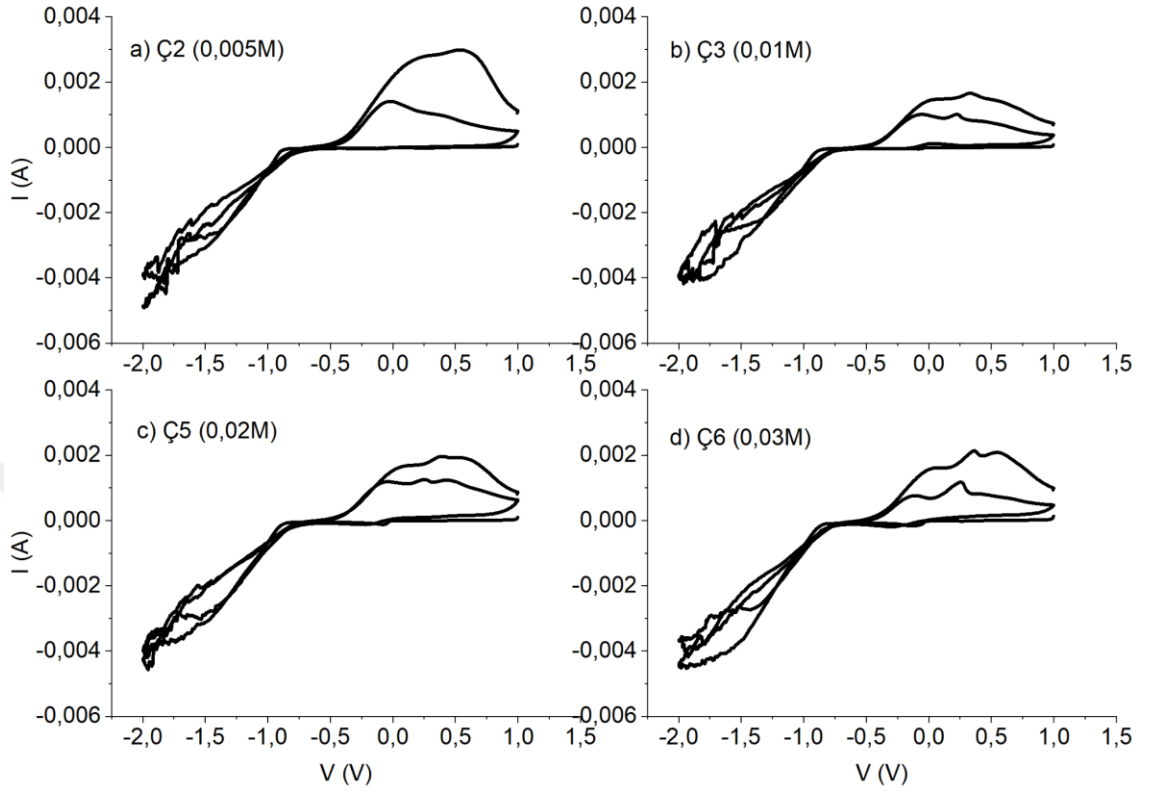
Tablo 4.1. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmleri büyötmek için kullanılan çözelti derişimleri

Çözelti	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)
Ç1	0	0,2	0,2	0,01	0,5
Ç2	0,005				
Ç3	0,01				
Ç4	0,015				
Ç5	0,02				
Ç6	0,03				
Ç7	0,04				
Ç8	0,05				
Ç9	0,07				

Tablo 4.1’de hazırlanan çözeltilerin içerikleri verilmiştir ve bu çözeltilerden dört tanesinin CV eğrileri ilk iki devir için Şekil 4.1.’de gösterilmiştir. Şekil 4.1.a)’da Ç2 çözeltisinin CV eğrisi incelendiği zaman, katodik yönde +1 Volttan -0,9 Volta kadar akım hemen hemen sıfır kalmaktadır. Bu aralıkta metal depozisyonunun gerçekleşmediği anlaşılr. Katodik akım -0.9 V’tan sonra sürekli olarak artmaya başlar. Akımdaki artış metal depozisyonundan ve muhtemelen H₂ çıkışından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık -1,8 V’ta akım en yüksek değerine ulaşır. Tarama -2 V’ta anodik yöne çevrildiği zaman, yaklaşık -1 V’ta kadar Co, Ni, Fe ve Cu’nın depozisyon potansiyellerinin farklı olmasından dolayı bir çekirdeklenme ilmeği ortaya çıkar. -0,8 V ile -0,5 V arasında akım gözlenmez. -0,5 V’tan sonra anodik akım artmaya başlar. Anodik pikin geniş olması metal iyonlarının geri çözünme piklerinin birleşmesinden kaynaklanır. -0,03 V civarında anodik akım maksimum değerini alır. İkinci devirde -0,5 V ile -0,7 V arasında akım gözlenmez ve ilk devire göre katodik pik daha negatif, anodik pik daha pozitif potansiyelde en yüksek değerine ulaşır. Ç3 çözeltisinin (Şekil 4.1.b) CV eğrisinde, akımın sıfır olduğu, çekirdeklenme ilmeğinin gözleendiği ve anodik akımın başladığı potansiyel değerleri hemen hemen Ç2’ninki ile aynıdır. Burada anodik akım geçerken akım iki farklı noktada maksimum değerine ulaşır. Bunun sebebi çözeltideki Cu iyon derişiminin daha fazla olmasına atfedilebilir. Cu iyon derişiminin daha fazla arttırılması ile (Şekil 4.1.c ve d) anodik akım bölgesinde görülen geri çözünme pikleri (maksimum noktaları) daha belirgin hale gelir. Cu iyonu içermeyen Ç1 çözeltisinin CV eğrisinde (burada gösterilmemiştir) bu pikler görülmez. Ç5 ve Ç6’nın ve Cu iyon derişiminin daha fazla olduğu diğer çözeltilerin (Ç7, Ç8 ve Ç9) CV eğrilerinde -0,2 V ile -0,9 V arasında düşük değerli bir akım platosu meydana gelmektedir. Bu plato bölgesi Cu’nın sınırlı difüzyonundan kaynaklanır. Cu’nın depozisyon potansiyeli diğerlerine göre daha pozitifdir ve çözeltilerdeki derişiminin artmasıyla plato bölgesi daha belirgin hale gelir.

CV eğrilerinden yola çıkarak CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmleri için en uygun depozisyon potansiyelleri belirlenebilir. Bu potansiyellerin -1 V ile -2 V arasında seçilmesinin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle CoNiFe filmler için depozisyon potansiyelleri -1,2 V, -1,4 V, -1.6 V ve -1,8 V olarak belirlendi. CoNiFe-Cu alaşım filmleri için -1,4 V seçildi. Cu diğerlerine göre daha soy metal olduğundan seçilen potansiyelde Co, Ni ve Fe ile birlikte depozit olabilir. Elde edilen filmler CoNiFe-Cu

alaşımı olacaktır.



Şekil 4.1. Oda sıcaklığında, pH=2,5 değerinde a) Ç2 b) Ç3 c) Ç5 d) Ç6 çözeltilerinin ilk iki döngüsü için elde edilen CV eğrileri

4.2. Akım-Zaman Geçişleri

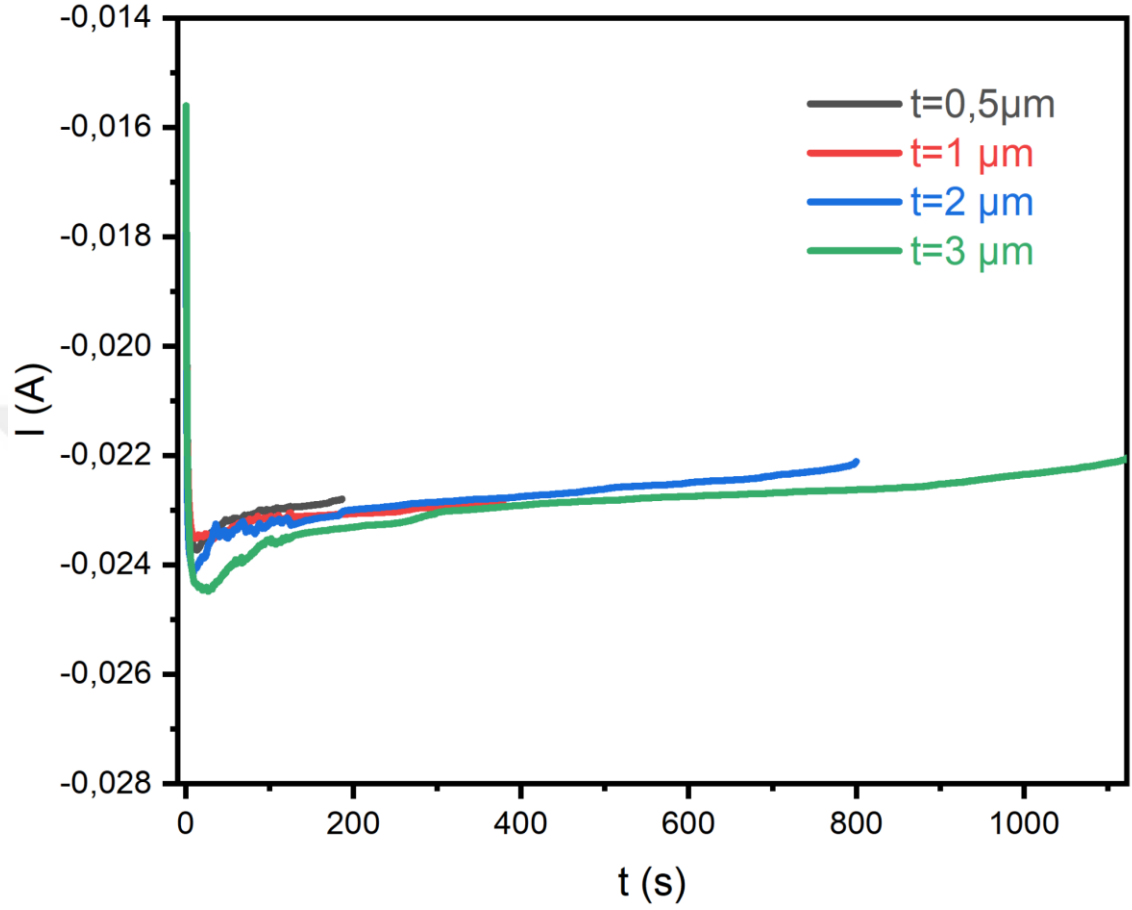
İnce filmlerin isimleri ve bu filmleri büyütmek için belirlenen depozisyon koşulları Tablo 4.2.'de verilmiştir. Filmlerin büyüme mekanizmaları, büyüme sırasında kaydedilen akım zaman geçişleri ile incelendi. Bütün filmlerde bir parametre değiştirilirken diğer bütün parametreler sabit tutuldu. Böylece filmlerin özellikleri tek bir parametreye bağlı olarak incelendi.

Tablo 4.2. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin depozisyon koşulları

Numune adı	[Cu ²⁺] (mol/L)	t (μm)	pH	V (Volt)	Çözelti adı
N1	0	0,5	2,5	-1,4	Ç1
N2		1			
N3		2			
N4		3			
N5		1	1,5	-1,4	Ç1
N6			3,5		
N7			4,5		
N8		1	2,5	-1,2	Ç1
N9				-1,6	
N10				-1,8	
N11	0,005	1	2,5	-1,4	Ç2
N12	0,01				Ç3
N13	0,015				Ç4
N14	0,02				Ç5
N15	0,03				Ç6
N16	0,04				Ç7
N17	0,05				Ç8
N18	0,07				Ç9

CoNiFe filmlerin özelliklerini kalınlığın fonksiyonu olarak inceleyebilmek için Ç1 çözeltisi hazırlandı. Farklı kalınlıklarda hazırlanan CoNiFe filmlerin akım zaman geçişleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Akım başlangıçta negatif değerlere doğru hızlı bir artış gösterir ve bir pik değerine ulaştıktan sonra kararlı bir değere ulaşır ve bu noktadan sonra hemen hemen sabit kalır. Akımın başlangıçta hızlı artışı elektrot yüzeyine yakın metal iyonların yüksek konsantrasyonundan dolayıdır. Zamanla elektrot yüzeyine yakın metal iyonlarının azalmasına bağlı olarak akım da azalır ve sonunda bir sabit değere ulaşır.

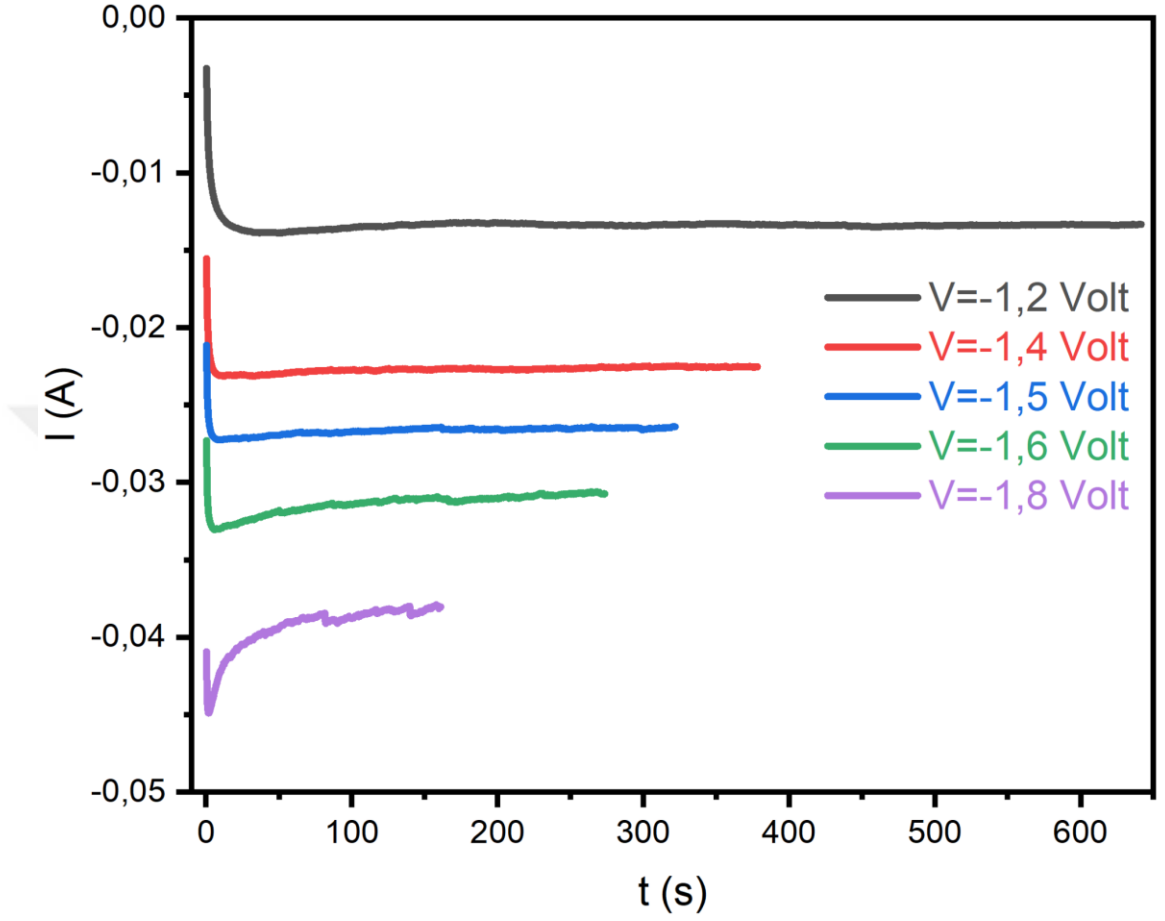
Grafikten akımın film kalınlıklarından bağımsız olduğu fakat depozisyon film kalınlığı arttıkça depozisyon süresinin artacağı bir gerçektir.



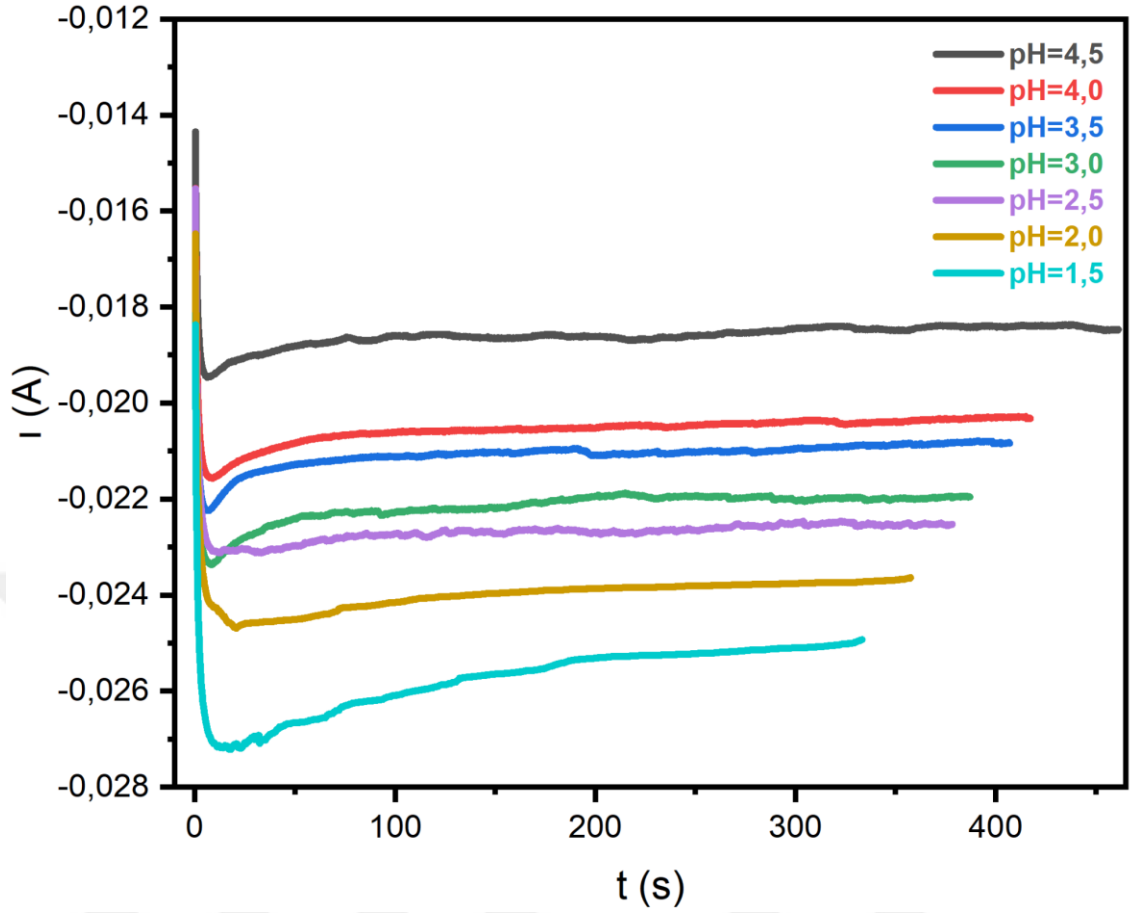
Şekil 4.2. $V=-1,4$ V'ta, $pH=2,5$ 'te farklı kalınlıklarda üretilen CoNiFe filmlerin akım-zaman geçişleri

Şekil 4.3.'te $pH=2,5$ değerinde, $t=1$ μm kalınlığında farklı potansiyellerde $Ç1$ çözeltisinden büyütülen CoNiFe filmlerin akım-zaman grafiği verilmiştir. Potansiyelin artmasıyla akım değerleri artmış dolayısıyla büyüme hızı da artmıştır. Bu artan potansiyelle birlikte depozisyon sürelerinin kısaldığı anlamına gelmektedir. Şekil 4.4. $V=-1,4$ V'ta farklı pH'larda üretilen $t=1$ μm kalınlığına sahip CoNiFe filmlerin akım-zaman grafiklerini gösterir. pH değerlerinin düşmesi ile akım değerlerinde artış görülür fakat akım potansiyel serisindeki gibi pH'la önemli ölçüde değişmemiştir. Akımdaki artışın nedeni, pH azaldıkça çözelti içindeki hidrojen iyonlarının konsantrasyonunun artması ve H_2 gazı çıkışının akımda bir artışa yol açmasıdır. Genel olarak, CoNiFe filmlerin akım-zaman grafiklerinde başlangıçta akım daha pozitif bir değerden daha negatif bir değere

doğru ani bir artış gösterir. Akım, bir pik değere ulaştıktan sonra bir kararlı duruma gelir ki bu depozisyonun hemen hemen sabit bir akımda gerçekleştiğini gösterir.



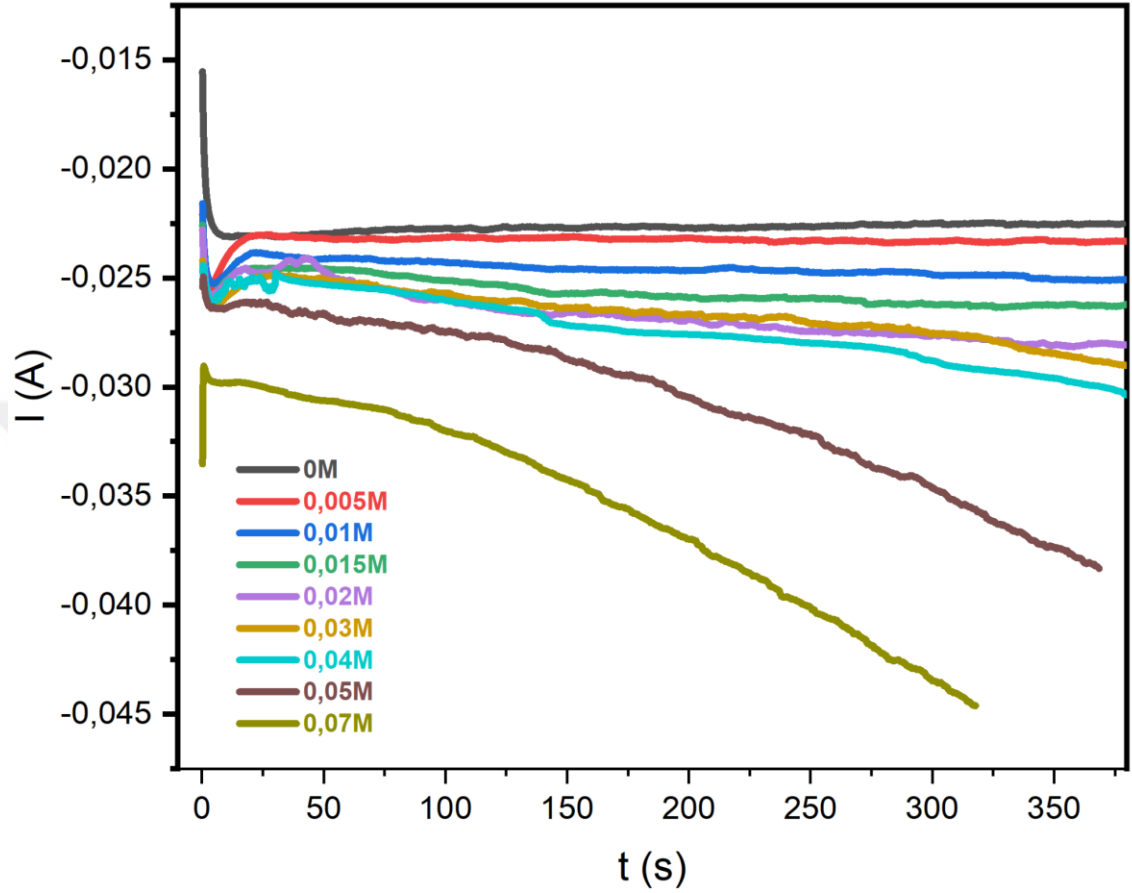
Şekil 4.3. pH=2,5'ta, $t=1$ μm kalınlıkta farklı potansiyellerde büyütülen CoNiFe filmlerin akım-zaman eğrileri



Şekil 4.4. $V=-1,4$ V'ta, $t=1$ μm 'de farklı pH'larda üretilen CoNiFe filmlerin akım-zaman eğrileri

Şekil 4.5. depozisyon koşulları $V=-1,4$ V, $t=1$ μm , $\text{pH}=2,5$ olan ve farklı molaritelerde $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerden (bkz. Tablo 4.1.) hazırlanmış filmlerin akım-zaman grafiklerini gösterir. Filmlerin büyüme mekanizması çözeltideki Cu iyon derişiminin artmasıyla değişmektedir. Cu iyon derişiminin 0,0M, 0,005M 0,01M, 0,015M, 0,02M ve 0,03M olduğu durumda, depozisyon daha pozitif bir akım değerinden başlar daha negatif değerlere doğru bir pik yapar ve derişimin daha fazla artması bu pik şiddetini azaltır. Cu iyon derişiminin 0,04M, 0,05M ve 0,07M olduğu durumda, depozisyon daha negatif bir akım değerinden başlar daha pozitif değerlere doğru küçük bir pik yapar. Özellikle Cu iyon derişimi 0,05M ve 0,07M iken, geçiş değerlerinden sonra akım negatif yönde artarak depozisyon gerçekleşir. Diğer taraftan düşük Cu ($<0,02$ M) konsantrasyonlarda akım zamanla hemen sabit kalırken, Cu konsantrasyonu arttıkça akımın da arttığı yani kararlı bir akım geçmediği görülmektedir. Bu muhtemelen zamanla Cu iyonlarının elektrot

yüzeyine doğru sürüklenerek katot civarında artmasından ve/veya filmin adacıklar biçiminde büyümesinden kaynaklanmaktadır.



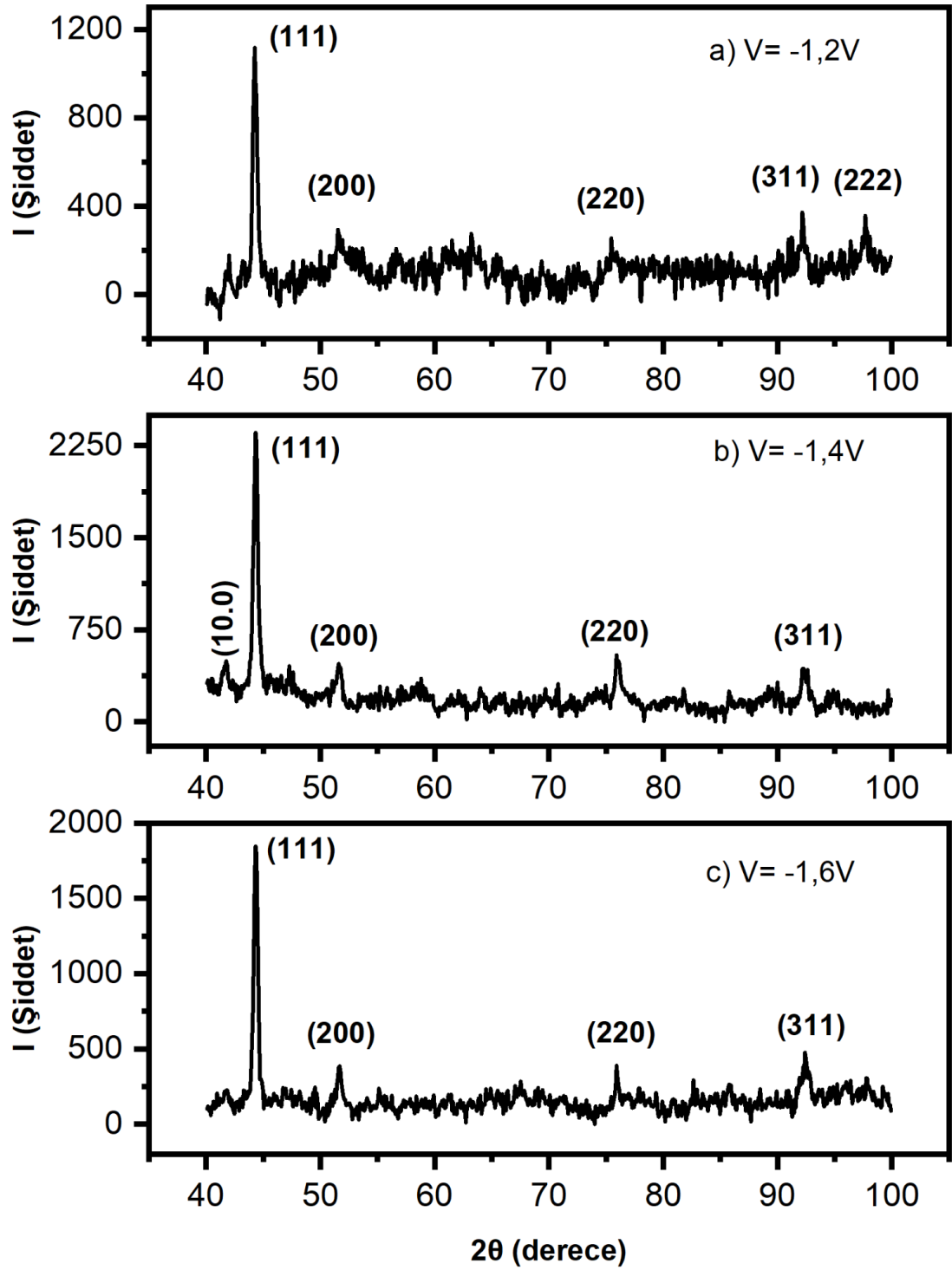
Şekil 4.5. $t=1\ \mu\text{m}$, $\text{pH}=2,5$ ve $V=-1,4\text{V}$ depozisyon koşullarında farklı derişimlerde Cu iyonu içeren çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşımlarının akım-zaman grafikleri

4.3. XRD Analizleri

Bu çalışmada üretilen CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin kristal yapısını incelemek için X-ışınları difraksiyon (XRD) tekniği kullanıldı. Ti alttabaka üzerine büyütülen filmlerin her biri, sağlıklı ölçümler alabilmek için, cam lamel üzerine yapıştırılmıştır. Buradaki amaç tam düz yüzey sağlayabilmektir. Grafiklerde görülen amorf yapı cam lamellerden kaynaklanmaktadır. Filmlerde beklenen yansımalar 40° - 100° açılar arasında olduğu için, ölçümler $2\theta=40^\circ$ - 100° arasındaki açılarda, $0,08^\circ$ adım aralıkları ile Cu K_α ($\lambda=0,1540598\ \text{nm}$) ışıması kullanılarak gerçekleştirildi. Gözlenen yansımalar için açılal konumlar kullanılarak düzlemler arası mesafeler Bragg yasasından (Eşitlik 3.3), örgü

sabitleri Eşitlik 3.5'ten ve tane boyutları piklerin yarı yükseklikteki genişliklerinden Scherer Formülüne göre (Eşitlik 3.6) hesaplanmıştır.

CoNiFe filmlerin kristal yapıları depozisyon potansiyeline bağlı olarak incelendi. Şekil 4.6. farklı depozisyon potansiyellerinde üretilen CoNiFe filmlerin XRD desenlerini gösterir. Genel olarak CoNiFe filmler, fcc yapının dört karakteristik pikini, (111), (200), (220) ve (311), sırasıyla 44, 52, 76 ve 92 derece civarında göstermektedir. Bu nedenle, filmler tek bir fazda kristalleşerek fcc yapı oluşturmaktadır. Şekil 4.6. a)'da 97,68 derece civarında fcc yapının (222) piki de gözlenmektedir. (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri için ortalama örgü sabiti $a = (0,355312 \pm 0,000475)$ nm, ortalama tane boyutu $t = 14,2$ nm'dir. JCPDS kartlarında fcc yapıdaki Co'nin örgü sabiti 0,35447 nm, Ni'nin örgü sabiti 0,35238 nm'dir. Görüldüğü gibi numunenin ortalama örgü sabiti Co'inkine daha yakındır ki bu film bileşiminde Co'nin Ni'den daha fazla olduğunu ispatlamaktadır. Şekil 4.6. b)'de dört karakteristik pikin yanında Co'nin hcp yapısından kaynaklanan (10.0) piki de ortaya çıkmış, (222) piki kaybolmuştur. Ancak şekildeki fcc ve hcp yapıya ait piklerin toplam alanları karşılaştırıldığında filmin ağırlıklı olarak fcc yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. fcc yapının ortalama örgü sabiti $a = (0,354559 \pm 0,000316)$ nm, ortalama tane boyutu $t = 14,2$ nm'dir. hcp yapı için örgü sabiti $a_{10.0} = 0,249561$ nm, düzlemler arası mesafe $d_{10.0} = 0,216126$ nm ve bu değerler Co'nin JCPDS kartına göre % 0,3'ten daha az bir hata ile uyumludur. Tane boyutu $t = 6,1$ nm'dir. Şekil 4.6. c)'de hcp yapıya ait pik ve (222) piki görülmemektedir. Ortalama örgü sabiti $a = (0,354184 \pm 0,00016)$ nm, ortalama tane boyutu $t = 17,5$ nm'dir. CoNiFe filmlerin kristalleşmesinde fcc yapının daha baskın olduğu anlaşılmaktadır. XRD desenlerinden CoNiFe alaşım filmlerin tercihli yönelimi fcc yapının (111) yönünde olduğu tayin edildi. Farklı depozisyon potansiyellerinde üretilmiş CoNiFe filmlerin yöneliminin uygulanan potansiyel ile değişmediği sonucu çıkarılabilir. Yapısal analiz ile ilgili veriler Tablo 4.3.'te verilmiştir. Farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin ortalama örgü sabitleri ve düzlemler arası mesafeler potansiyelin artması ile azalmış, difraksiyon açıları biraz artmıştır. Buradan yola çıkarak potansiyelin arttırılması ile filmlerdeki Co içeriğinin azaldığı sonucunu çıkarabiliriz. Zira fcc yapıda Co'nin örgü sabiti ve düzlemler arası mesafeleri Ni'inkinden daha büyük, difraksiyon açıları daha küçüktür.

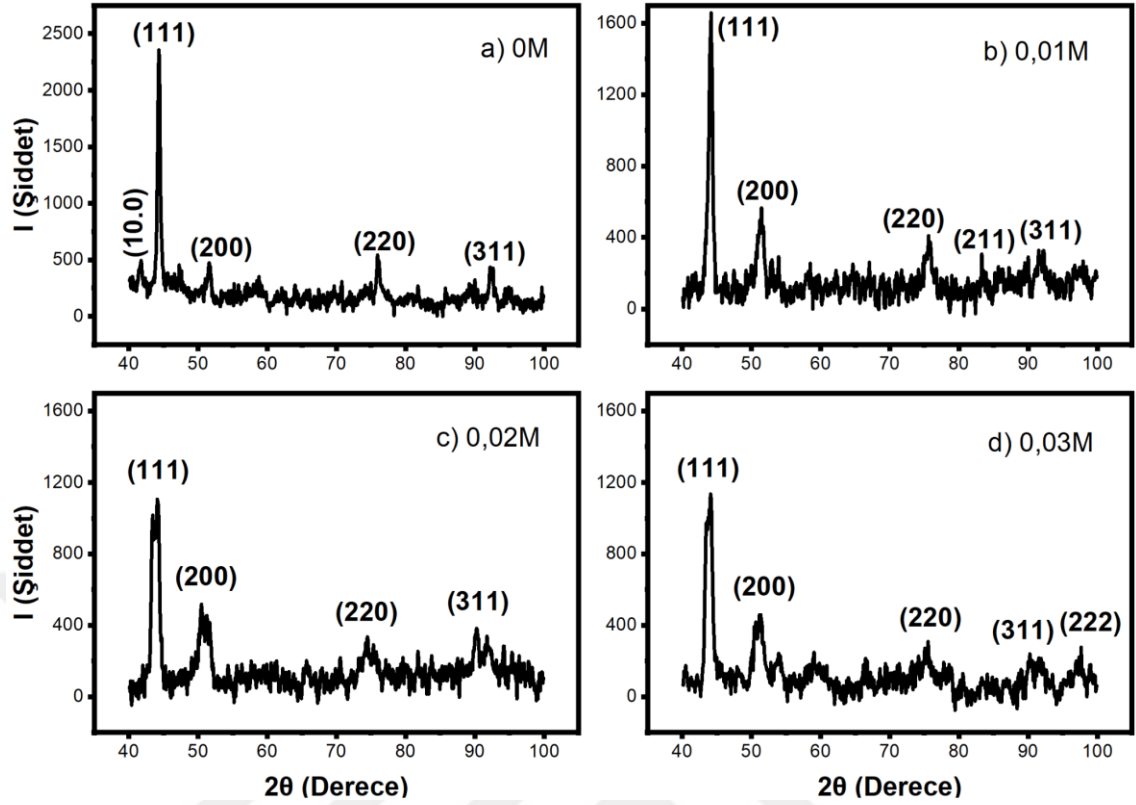


Şekil 4.6. $t=1 \mu m$ kalınlığında, $pH=2,5$ değerinde a) $-1,2 V$ b) $-1,4 V$ c) $-1,6 V$ depozisyon potansiyellerinde üretilen CoNiFe filmlerin XRD spektrumları

Şekil 4.7.'de farklı Cu iyon derişimine sahip çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için XRD spektrumları verildi. Karşılaştırma

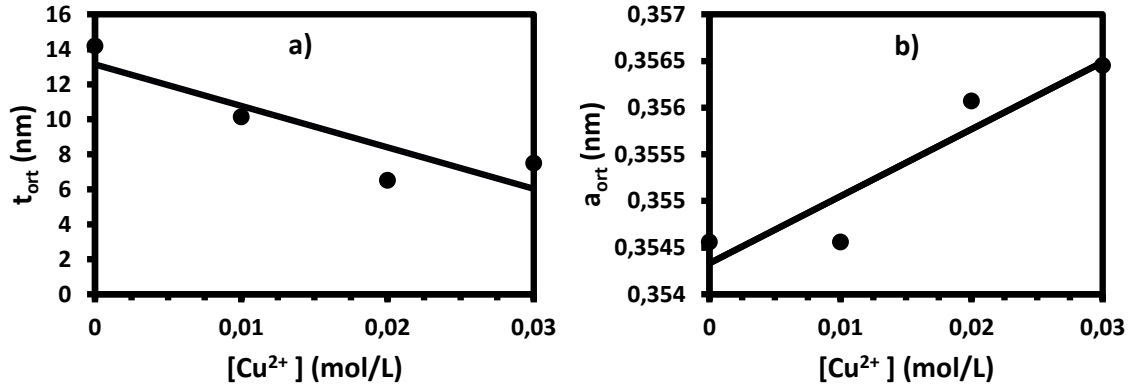
yapabilmek için Cu iyonu içermeyen fakat aynı depozisyon koşullarında üretilen CoNiFe filminin XRD deseni Şekil 4.7. a)'da gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde piklerin integre şiddetlerinden, Cu içerikli numunelerin de kristal yapısının fcc olduğu ve tercihli yönelimin (111) yönünde olduğu görülür. Zira Cu da fcc yapıda kristalleşir. Çözeltilerdeki Cu konsantrasyonuna bağlı olarak CoNiFe-Cu filmlerin (111) düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinde biraz azalma olmasına rağmen kristal yönelimini etkilemediği görülmektedir. Şekil 4.7. b)'de 0,01 M Cu iyonu içeren çözeltiden hazırlanan CoNiFe-Cu filmin spektrumunda gözlenen, fcc yapıya ait (111), (200), (220) ve (311) piklerin yanında Fe'nin bcc yapısından kaynaklanan (211) piki de görülmektedir ve örgü sabiti $a_{211}=0,283971$ nm, düzlemler arası mesafe $d_{211}=0,115930$ nm'dir. Bu değerler Fe'nin JCPDS kartına göre %0,1 oranında uyumludur. Şekildeki fcc ve bcc yapıya ait piklerin toplam alanları karşılaştırıldığında filmin ağırlıklı olarak fcc yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. fcc yapı için ortalama örgü sabiti ve tane boyutu, sırasıyla, $a=(0,354559\pm0,000277)$ nm ve $t=10,1$ nm'dir. Şekil 4.7. c)'de, 0,02 M Cu iyon derişimine sahip çözelti, fcc yapının (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalar görülmektedir. Ortalama örgü sabiti $a=(0,356071\pm0,000194)$ nm ve ortalama tane boyutu $t=6,5$ nm'dir. Fe'nin bcc yapısından kaynaklanan (211) düzlemlerinden gelen yansıma burada görülmemektedir. Şekil 4.7. d), 0,03 M Cu iyonu içeren çözeltiden hazırlanan filmin spektrumunda, fcc yapının (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımaların açısall konumlarından hesaplanan ortalama örgü sabiti $a=(0,356452\pm0,000372)$ nm, ortalama tane boyutu $t=7,5$ nm'dir. Burada görülen (222) piki diğer Cu'lu numunelerde ortaya çıkmamıştır.

Dikkat edilirse Cu içeren numunelerde piklerin çatal halinde olması ve yanlarında daha küçük piklerin varlığı, Cu'ın ayrı fazda ortaya çıktığının bir göstergesi olabilir. Şekil 4.7. a) diğer spektrumlarla karşılaştırıldığında, fcc yapıya ait pikler genişlemektedir. Cu, Ni ve Co'nun JCPDS kartlarına göre, Cu'ın difraksiyon açıları Ni ve Co'nun difraksiyon açılarından daha küçüktür ve dolayısıyla Cu'ın Co ve Ni'den ayrı fazda çıkıyor olması piklerin genişlemesine sebep olabilir. Çözeltilerdeki Cu derişimine bağlı olarak pik genişliklerinin ve örgü sabitinin artması, filmlerdeki Cu içeriğinin arttığını gösterir.



Şekil 4.7. $t=1\ \mu\text{m}$ kalınlığında, $\text{pH}=2,5$ değerinde, $V=-1,4\text{V}$ depozisyon potansiyelinde ve a) 0M b) 0,01M c) 0,02M d) 0,03M bakır iyonu içeren çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin XRD spektrumları

CoNiFe-Cu filmlerin ortalama tane boyutları çözeltideki $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine bağılı olarak değışimi Şekil 4.8. a)'da gösterilmektedir. XRD desenlerinde görüldüğü gibi, piklerin genişlemesi ve dolayısıyla yarı yükseklikteki genişliklerinin artması (Scherer Formülüne göre) tane boyutlarında azalmaya yol açmıştır. Şekil 4.8. b)'de ortalama örgü sabitinin $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine göre değışimi görülmektedir. Derişimin artmasıyla filmlerdeki Cu içeriğinin artması pik konumlarının daha küçük açılara doğru kaymasına sebep olmuştur. Bu beklenen bir sonuçtur, zira çözeltideki Cu molaritesinin artışı filmin Cu içeriindeki artışa yol açacaktır. Buna bağılı olarak, filmlerin Cu içeriğı artarken kristal boyutları küçülmekte ve örgü sabitleri de Cu ın bulk örgü sabitine doğru yaklaşmaktadır.



Şekil 4.8. CoNiFe-Cu alaşım filmlerin a) ortalama tane boyutunun b) ortalama örgü sabitinin $[Cu^{2+}]$ derişimine bağı değışimi

Kolay şekilde karşılaştırmak açısından numunelerin yapısal analiz verileri Tablo 4.3'te özetlenmiştir. Tablo hazırlanırken XRD spektrumlarından (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalar değerlendirilmiştir. Bunlar da kristal yapı tayini için genellikle yeterli olmuştur. Piklerin açısıl konumları ve Miller indisleri kullanılarak düzlemler arası mesafeler ve örgü sabitleri hesaplanmıştır. Herbir pik için elde edilen örgü sabitlerinden en küçük kareler yöntemi kullanılarak numunelerin ortalama örgü sabitleri bulunmuştur. CoNiFe filmlerde potansiyelin artması ile ortalama örgü sabitinde azalma, CoNiFe-Cu filmlerde Cu derişimine bağı olarak artış görölmektedir. Ayrıca piklerin yarı yükseklikteki genişlikleri ve açısıl konumlarından film içinde bu yönelimlere ait tane boyutları hesaplanmış ve ortalaması verilmiştir. Tane boyutları bakırlı numunelerde daha küçüktür.

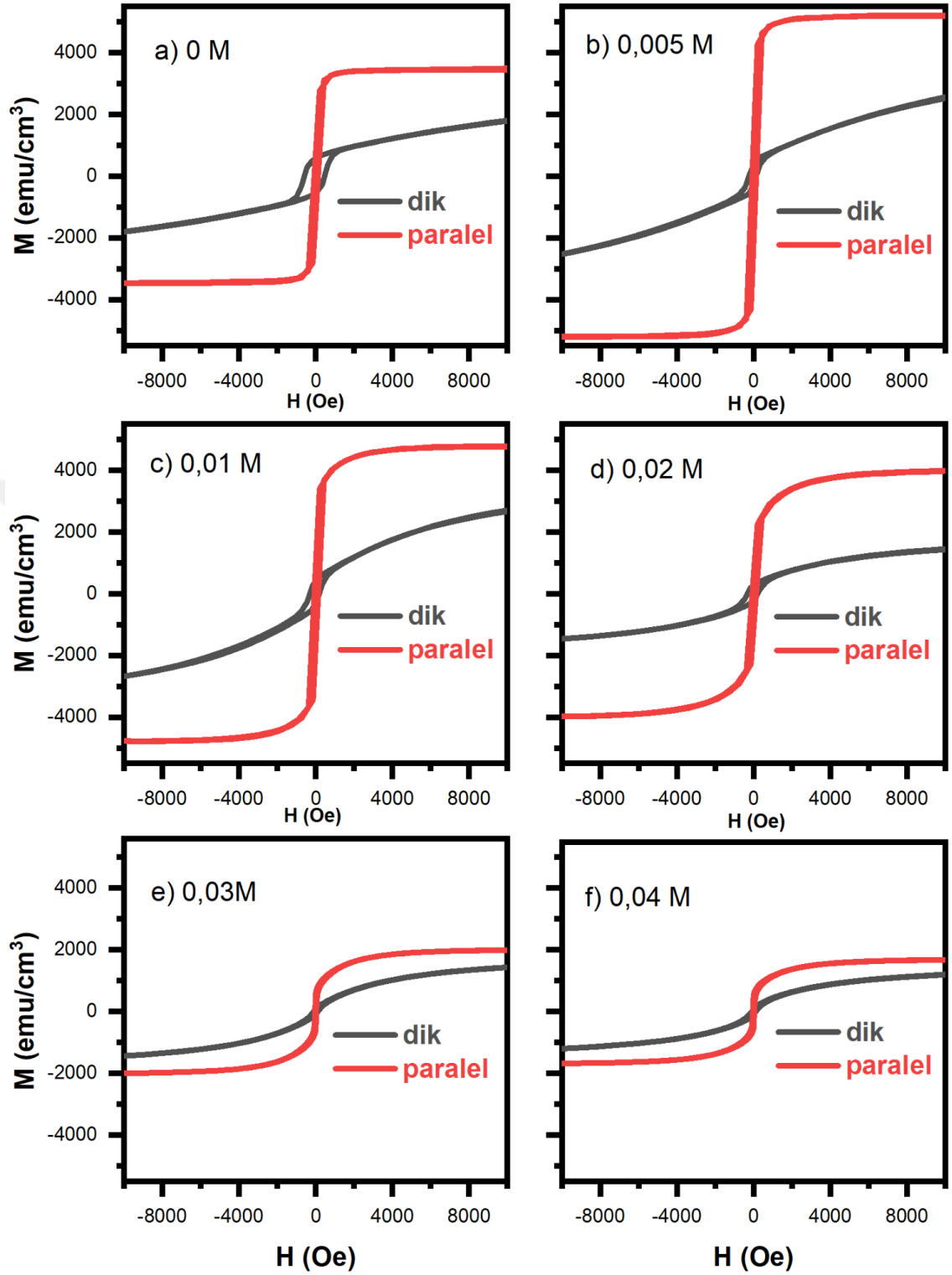
Tablo 4.3. $t=1$ μm kalınlığında, $\text{pH}=2,5$ değerinde üretilmiş CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin depozisyon potansiyeline ve $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine bağlı olarak elde edilen XRD sonuçları

Numune adı		N8	N2	N9	N12	N14	N15
$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)		0	0	0	0,01	0,02	0,03
Depozisyon potansiyeli		-1,2	-1,4	-1,6	-1,4		
Kristal yapı		fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
a_{ort} (nm)		0,355312	0,354559	0,354184	0,354559	0,356071	0,356452
t_{ort} (nm)		14,21297	14,18688	17,51678	10,13725	6,50624	7,49547
1.pik	2θ (der)	44,24	44,32	44,32	44,16	44,08	44,08
	hkl	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)	(111)
	d (nm)	0,204568	0,204218	0,204218	0,204920	0,205274	0,205274
2.pik	2θ (der)	51,52	51,60	51,68	51,44	51,28	51,12
	hkl	(200)	(200)	(200)	(200)	(200)	(200)
	d (nm)	0,177242	0,176986	0,176731	0,177499	0,178015	0,178535
3.pik	2θ (der)	75,44	75,92	75,92	75,64	75,36	75,52
	hkl	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)	(220)
	d (nm)	0,125906	0,125229	0,125229	0,125623	0,126020	0,125793
4.pik	2θ (der)	92,16	92,24	92,40	92,24	91,76	91,52
	hkl	(311)	(311)	(311)	(311)	(311)	(311)
	d (nm)	0,106940	0,106868	0,106725	0,106868	0,107301	0,107520

4.4. Manyetik Özellikler

Bu bölümde CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için VSM tekniği ile elde edilen manyetik ölçümler verildi. Filmler, manyetik alanın film düzlemine paralel uygulandığı durumda çok yüksek olmayan alanlarda doyuma ulaşırken manyetik alanın film düzlemine dik uygulandığı durumda filmlerin doyuma ulaşması için ± 10000 Oe'ten daha yüksek alanlara ihtiyaç vardır. Paralel ölçümlerle elde edilen histeresis eğrilerinin M_r değerleri dik ölçümlerden daha yüksektir. Buradan kolay eksenin film düzlemine paralel olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Literatürde kolay eksenin film düzlemine paralel olduğunu gösteren çalışmalar vardır (Soundararaj ve Mohanty 2020, Ledwig ve ark 2021). M değerleri, Bölüm 3.6' da anlatıldığı gibi manyetik moment değerlerinin filmlerin hacmine bölünmesiyle elde edildi. Histeresis eğrilerinden yola çıkarak alaşım filmlerin doyum manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), koersivite değeri (H_c) ve karelik derecesi (S) hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Tablo 4.5' te verildi.

Örnek olarak bazı filmlerin paralel ve dik ölçümlerinden elde edilen histeresis eğrileri Şekil 4.9.'da karşılaştırma yapabilmek için birlikte verilmiştir. pH=2,5 değerinde, $t=1$ μm kalınlığında, $V=-1,4$ V'ta ve farklı $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden üretilen filmler anizotropik davranış göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi $[\text{Cu}^{2+}]$ derişiminin artmasıyla anizotropik davranış azalmaktadır, izotropik bir davranışa doğru bir eğilim göstermektedir. Bu davranış çözeltideki $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine bağlı olarak filmlerdeki Cu içeriğinin arttığını gösterir. XRD desenlerinde $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine bağlı olarak örgü sabitinin ve pik genişliklerinin artması bunu doğrulamaktadır. Filmlerin dik ölçümlerden hesaplanan M_r değerleri paralel ölçümlere göre daha düşük, H_c değerleri daha yüksektir. Tablo 4.4.'te histeresis eğrilerinin dik ölçümlerinden hesaplanan M_r ve H_c değerleri ve paralel ölçüm sonuçları ile aralarındaki farklar (ΔM_r ve ΔH_c) verilmiştir. ΔM_r 'nin en yüksek değeri Şekil 4.9. b)'deki histeresis eğrilerinde görülür. $[\text{Cu}^{2+}]$ derişiminin daha fazla artmasıyla ΔM_r azalmaktadır. ΔH_c 'nin en büyük değeri Şekil 4.9. a)'daki eğrilerde görülür. Şekil 4.9. b), c) ve d)'de ΔH_c artış gösterir, e) ve f)'de azalış gösterir. ΔM_r ve ΔH_c 'nin azalması anizotropik özelliğin azaldığına işaret eder.

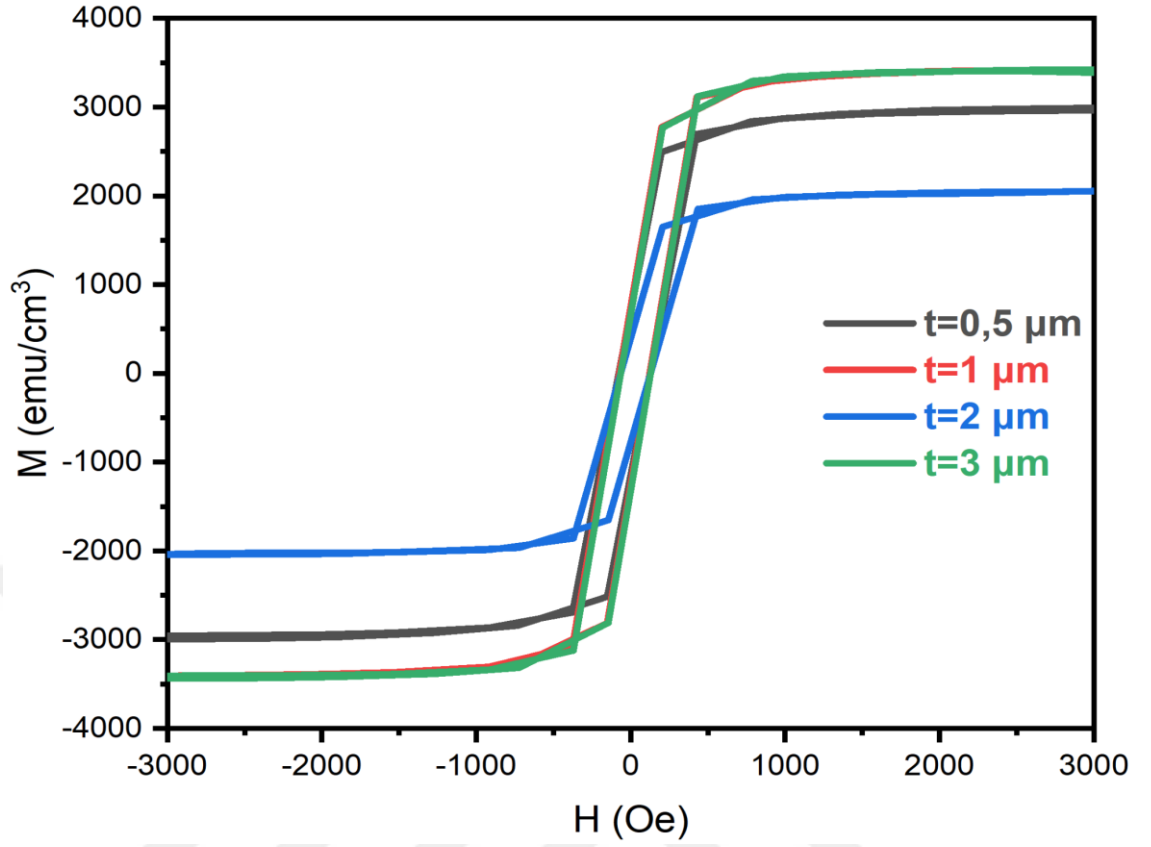


Şekil 4.9. Farklı $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden büyütülen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin, manyetik alanın paralel ve dik uygulandığı durumlarda elde edilen histeresis eğrileri

Tablo 4.4. pH=2,5'ta, t=1 µm, V=-1,4 V'ta farklı derişimlerde [Cu²⁺] içeren çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin dik ölçüm sonuçları

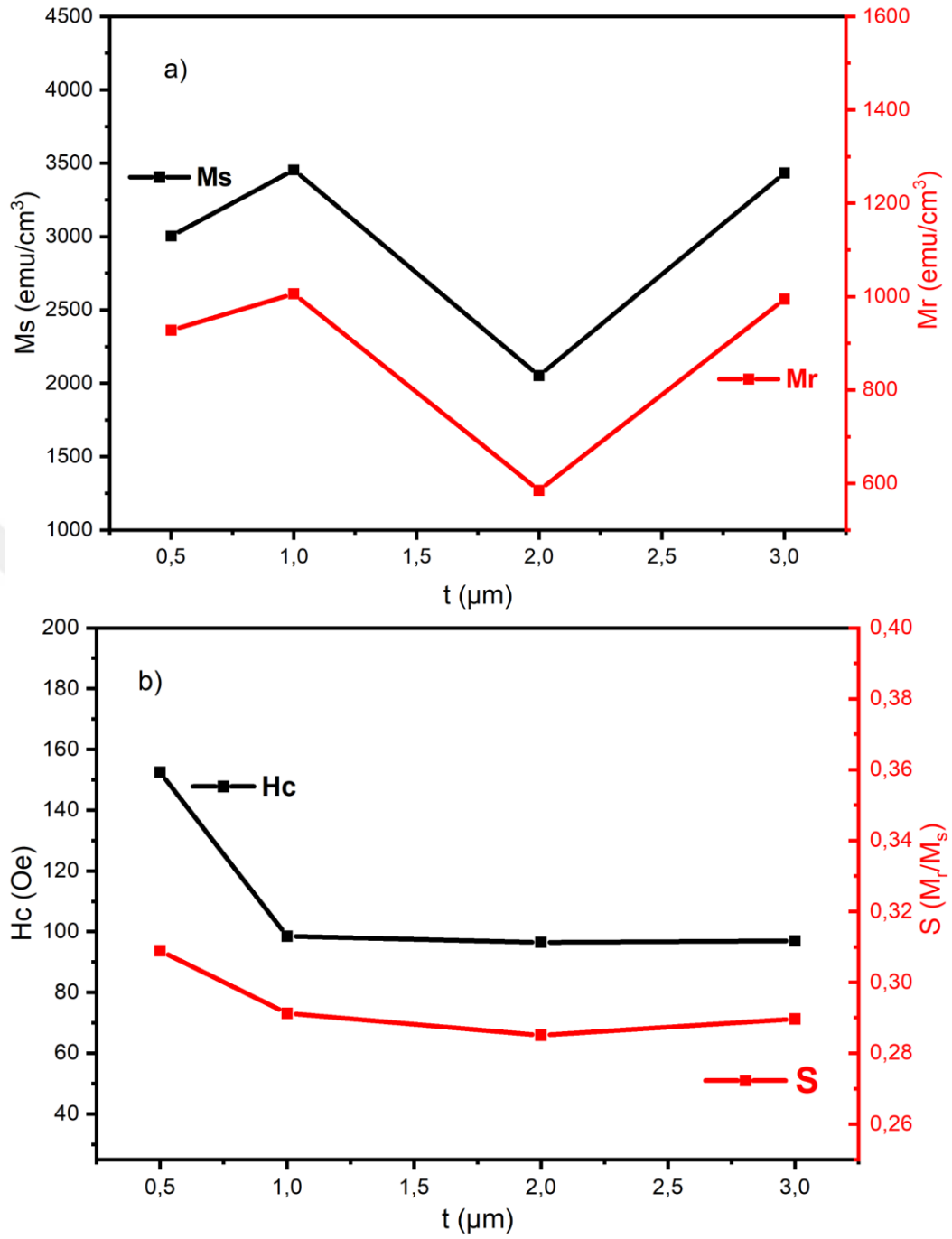
[Cu ²⁺] (mol/L)	M _r (emu/cm ³)	ΔM _r (emu/cm ³)	H _c (Oe)	ΔH _c (Oe)
0	552	454	530	431,2
0,005	296	1301	187	84
0,01	360	904	250	148
0,02	245	593	272	170
0,03	87,4	508	111,3	78,3
0,04	105,4	458	99	60,3

-1,4 katot potansiyelinde, pH değeri 2,5 olan Ç1 çözeltilisinden üretilen, 0,5 µm ile 3 µm arasında kalınlığa sahip CoNiFe filmlerin manyetik alanın film düzlemine paralel olduğu durumda ölçülen histeresis eğrileri Şekil 4.10.'da gösterilmektedir. Filmler 2000-2500 Oe arasında doyuma ulaşmıştır. Kalınlık serisinde M_s'nin en büyük değeri 3454 emu/cm³, H_c'nin en küçük değeri 96,5 Oe'tir. Bu değerler bulk Ni, Co, ve Fe'nin M_s ve (değerleri sırasıyla 480, 1420 ve 1707 emu/cm³) H_c değerlerinden (sırasıyla 150, 20 ve 1,01 Oe) oldukça farklıdır. Kalınlığı 2 µm olan numunede deneysel hatalardan ötürü bir uyumsuzluk olsa da eğrilerden CoNiFe filmlerin belli bir kalınlıktan sonra manyetik özelliklerinin değişmediği sonucunu çıkarabiliriz.



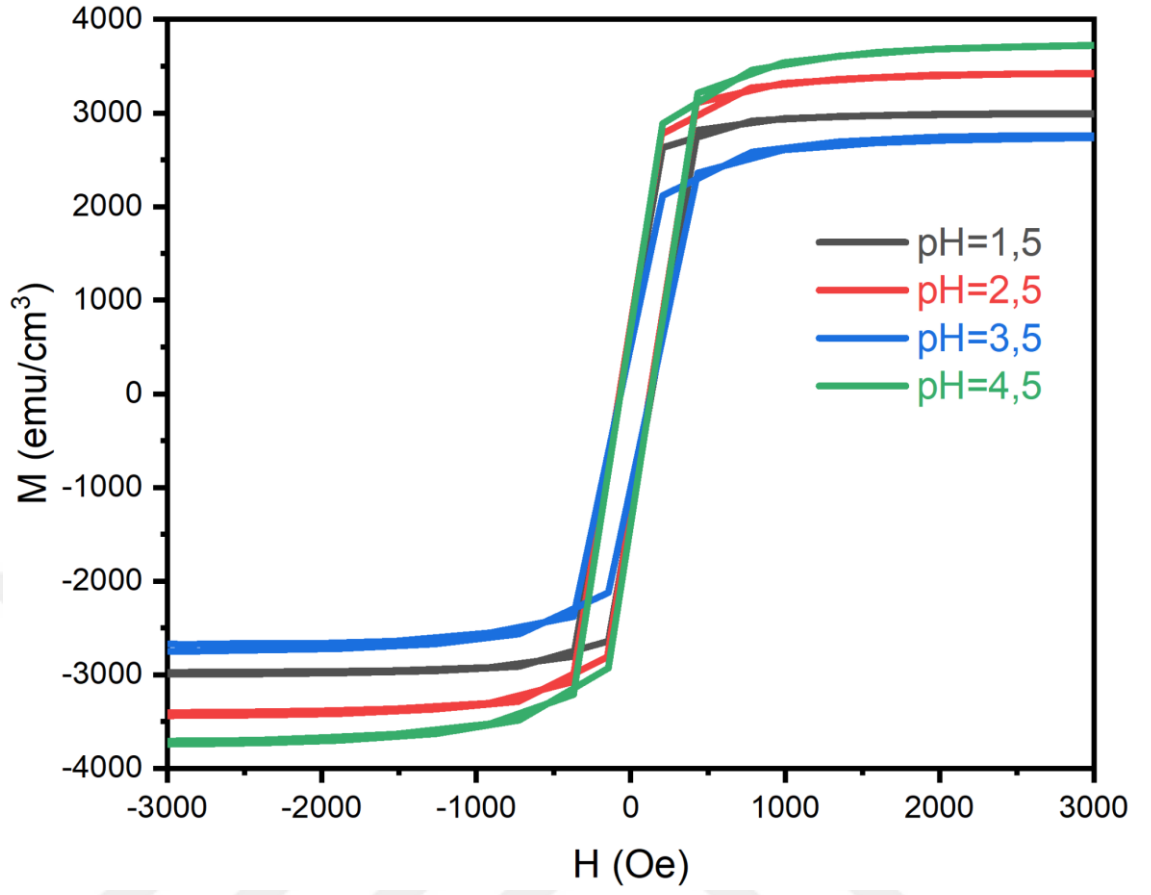
Şekil 4.10. Farklı kalınlıklarda üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri

Şekil 4.11.'de CoNiFe filmlerin manyetik özelliklerinin kalınlığa göre değişimi görülmektedir. Şekil 4.11. a)'da M_s ve M_r değerlerinde $t=2 \mu\text{m}$ noktasında bir sapma görülse de $t=1$ ve $t=3 \mu\text{m}$ noktalarında M_s ve M_r hemen hemen aynı değerdendir. $t=0,5 \mu\text{m}$ noktasında biraz daha düşüktür. Şekil 4.11. b)'de $t=0,5 \mu\text{m}$ noktası hariç H_c 'nin ve S 'nin kalınlıkla değişmediği görülür. Literatürde numune kalınlığı tane boyutları ile aynı mertebede olduğu zaman koersivite alanının arttığı gösterilmektedir (Rhen ve Roy 2008, Hanafi ve ark 2017, Tabakovic ve Venkatasamy 2018). Burada H_c 'nin artması kalınlığın azalması ile ilgili olabilir.



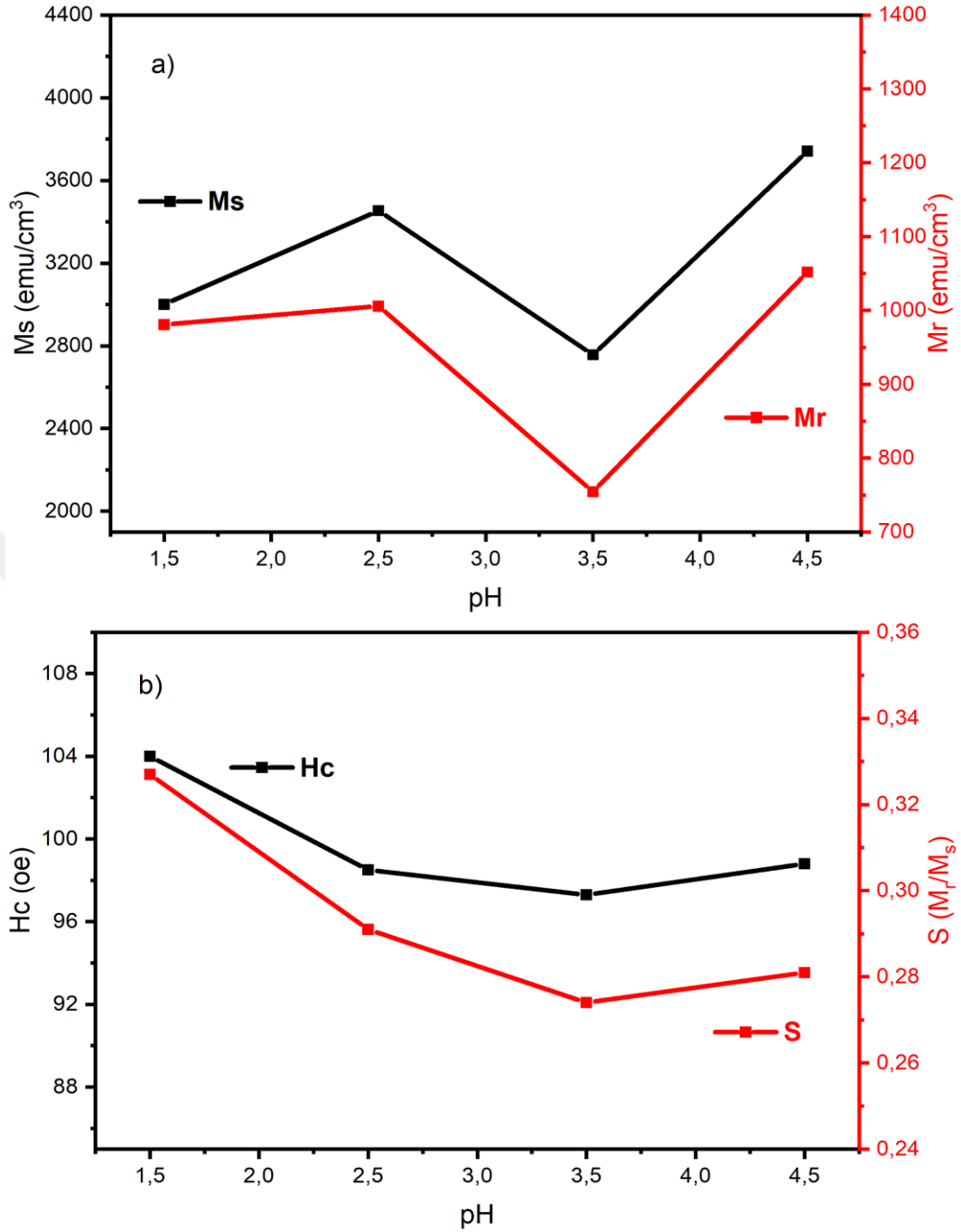
Şekil 4.11. CoNiFe filmler için a) M_s ve M_r 'nin b) H_c ve S 'nin kalınlığa göre değişimi

Şekil 4.12.'de $V=-1,4$ V'ta, $t=1$ μm kalınlığında, 1,5 ve 4,5 arasında farklı pH değerlerinde Ç1 çözeltisinden üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri verilmiştir. t serisinde olduğu gibi filmler 2500 Oe'ten daha düşük alanlarda doyuma ulaşmıştır. Genel olarak, pH=3,5 hariç, pH değerinin artmasıyla manyetizasyon değerlerinin de arttığı söylenebilir.



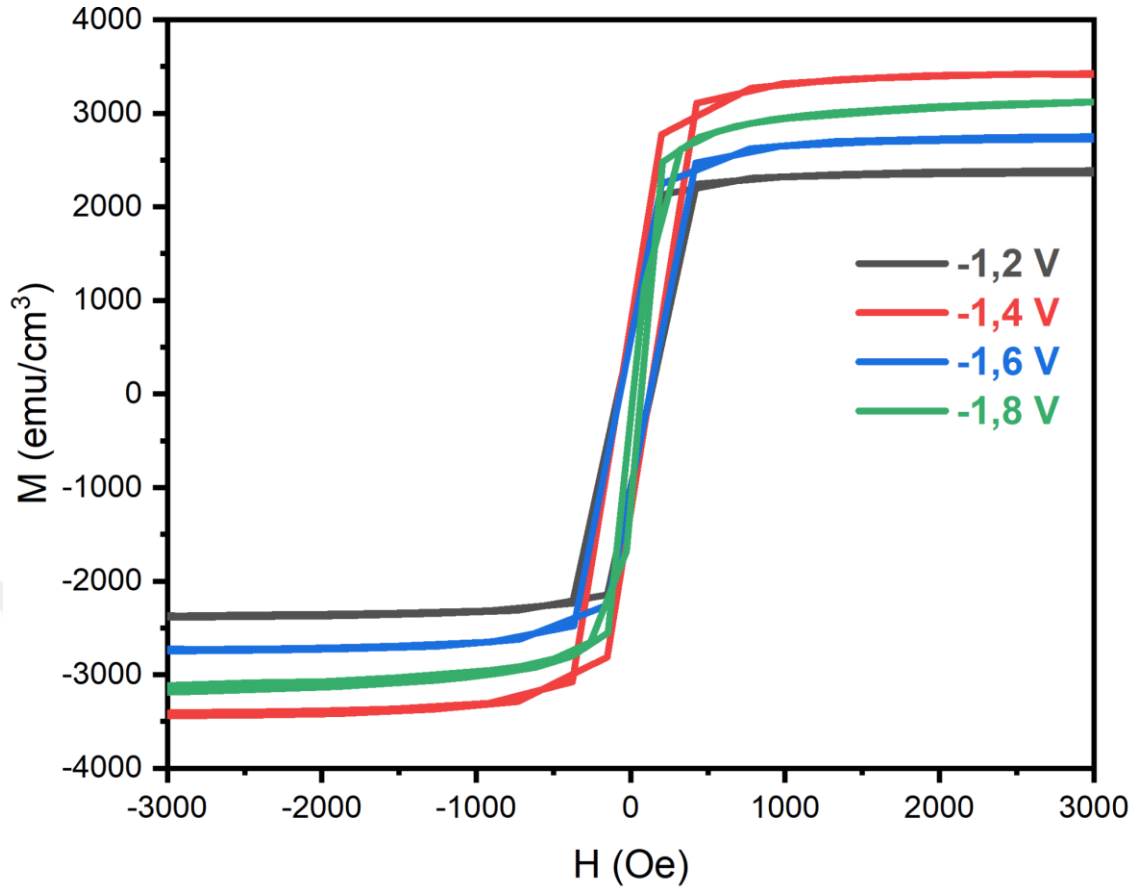
Şekil 4.12. Farklı pH’larda üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri

CoNiFe filmlerin M_s ve M_r değerlerinin pH’a göre değişimi Şekil 4.13. a)’da, H_c ve S değerlerinin pH’a göre değişimi Şekil 4.13. b)’de gösterilmiştir. M_s ve M_r değerleri genel olarak artan pH ile artmaya meyillidir. Bununla birlikte pH=3,5 noktasında M_s ve M_r değerlerindeki sapma deneysel hatalardan kaynaklanıyor olabilir. H_c ve S değerleri pH=1,5 noktasında en büyüktür, diğer noktalarda hemen hemen değişmemiştir. Metal depozisyonu ile birlikte hidrojen gazı çıkışı pH’ın düşmesiyle artar. Depozisyon sırasında depozite karışan hidrojen gazı kabarcıkları koersivitenin artmasına ve mıknatıslanmanın düşmesine sebep olur. pH=1,5’ta hidrojen gazı çıkışının daha yüksek olması, koersivitenin daha yüksek ve mıknatıslanmanın daha düşük olmasına yol açabilir.



Şekil 4.13. Farklı pH’larda üretilen CoNiFe filmlerin a) M_s ve M_r ’nin b) H_c ve S ’nin pH değerlerine göre değişimi

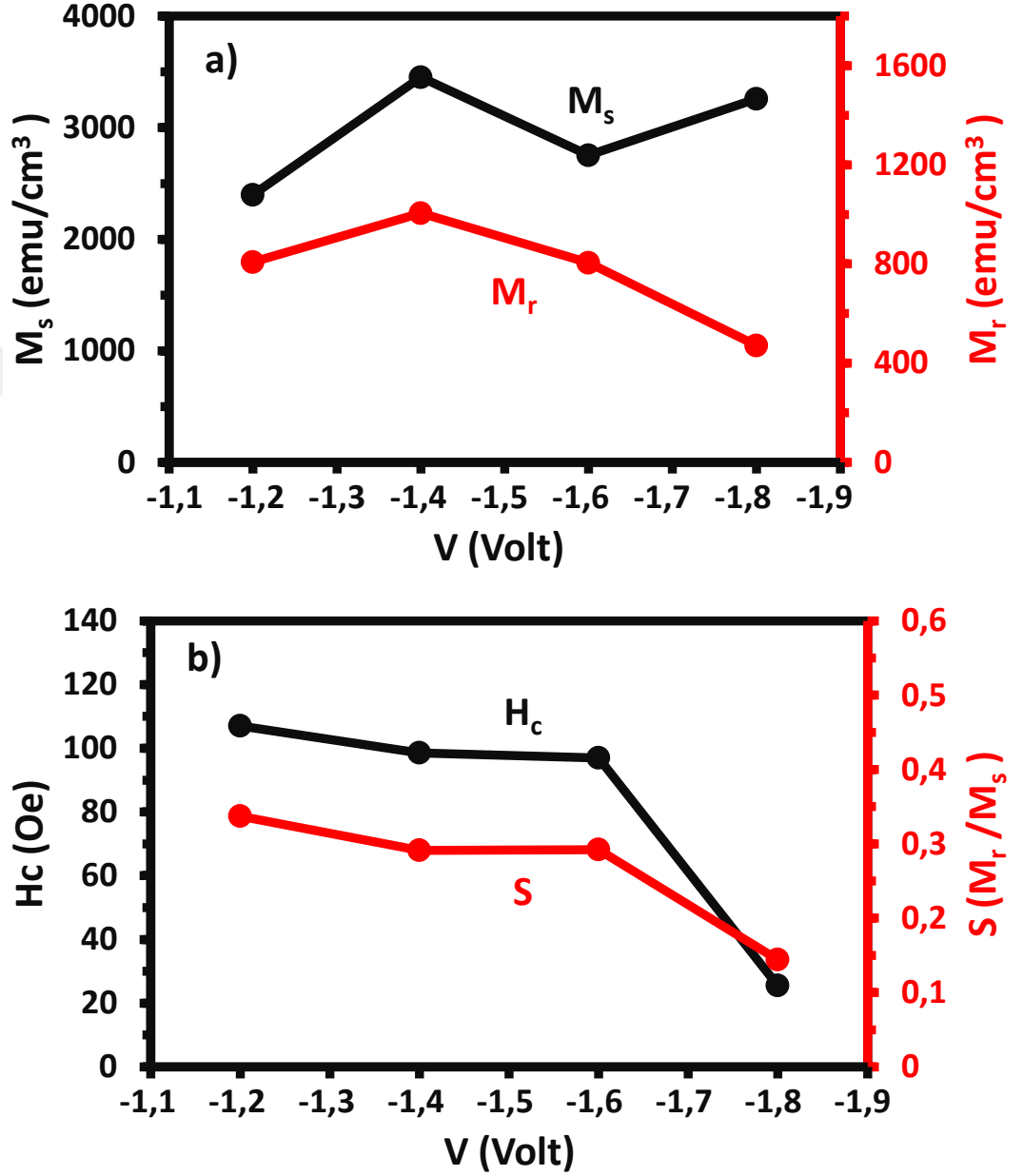
Farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrilerinden (Şekil 4.14.) hesaplanan M_s ve M_r değerleri sırasıyla 2400-3454 ve 470-1006 emu/cm³ arasındadır. -1,8 V’ta üretilen film en düşük H_c değerine (25,5 Oe), -1,2 V’ta üretilen film en yüksek H_c değerine (107 Oe) sahiptir.



Şekil 4.14. Farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin histeresis eğrileri

Şekil 4.15. CoNiFe filmlerin manyetik özelliklerinin potansiyele bağlı olarak değişimini gösterir. Şekil 4.15.a)'da M_s ve M_r 'nin potansiyele bağlı değişimi görülür. Elektrodepozisyon ile üretilen filmlerde uygulanan potansiyel, film kompozisyonunu ve kristal yapıyı önemli derecede etkileyen bir parametredir. XRD sonuçlarına göre artan potansiyel filmdeki Co içeriğini azaltmaktadır. Fakat demir grubu elementlerinde görülen anormal kodepozisyonundan dolayı film bileşenleri ile çözelti bileşenleri tutarlı olmayabilir. Bu durumda Ni ve Co iyon derişimi aynı olduğu halde filmlerde Co içeriği daha fazla olabilir. En yüksek M_s ve M_r değerlerinin -1,4 V'ta görülmesi filmdeki Co içeriğine atfedilebilir. CoNiFe filmlerde potansiyelin veya akım yoğunluğunun artması ile Co içeriğinin azaldığı gösterilmektedir (Kuru ve ark 2015, Péter ve ark 2018). Potansiyelin daha fazla artması filmdeki Co oranını daha fazla düşürmüş olabilir. Şekil 4.15.b)'de H_c ve S 'nin en düşük değeri -1,8 V noktasındadır. Bunun sebebi Fe'nin depozisyon potansiyeli Co ve Ni'den daha negatiftir ve anormal kodepozisyonundan dolayı daha negatif bir potansiyelde filmdeki Fe içeriği artmış olabilir. Fakat Fe iyon derişimi çok az olduğu

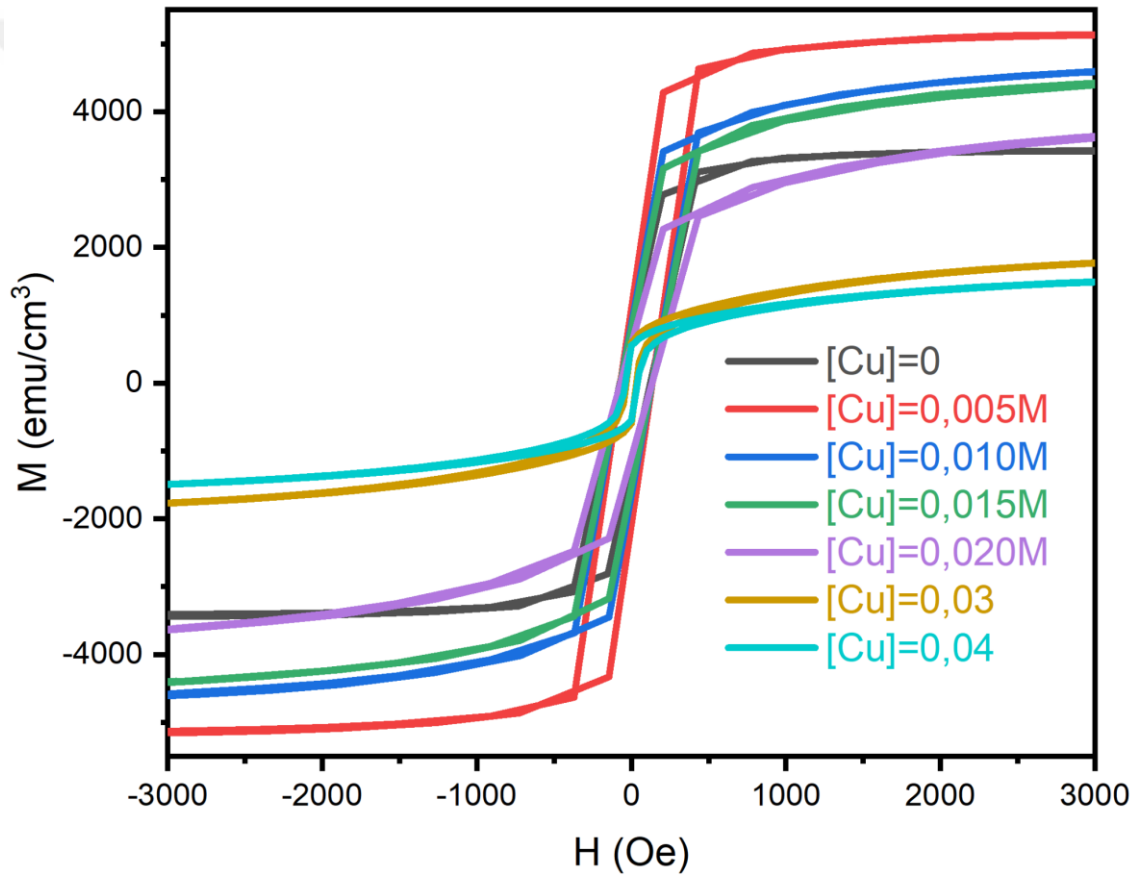
için, sınırlı difüzyonundan dolayı filmlerdeki oranı Co ve Ni'den daha azdır. Diğer noktalarda H_c ve S değerlerinde fazla farklılık yoktur. CoNiFe filmlerin özellikleri Fe iyon derişimine bağılı olarak incelenebilir.



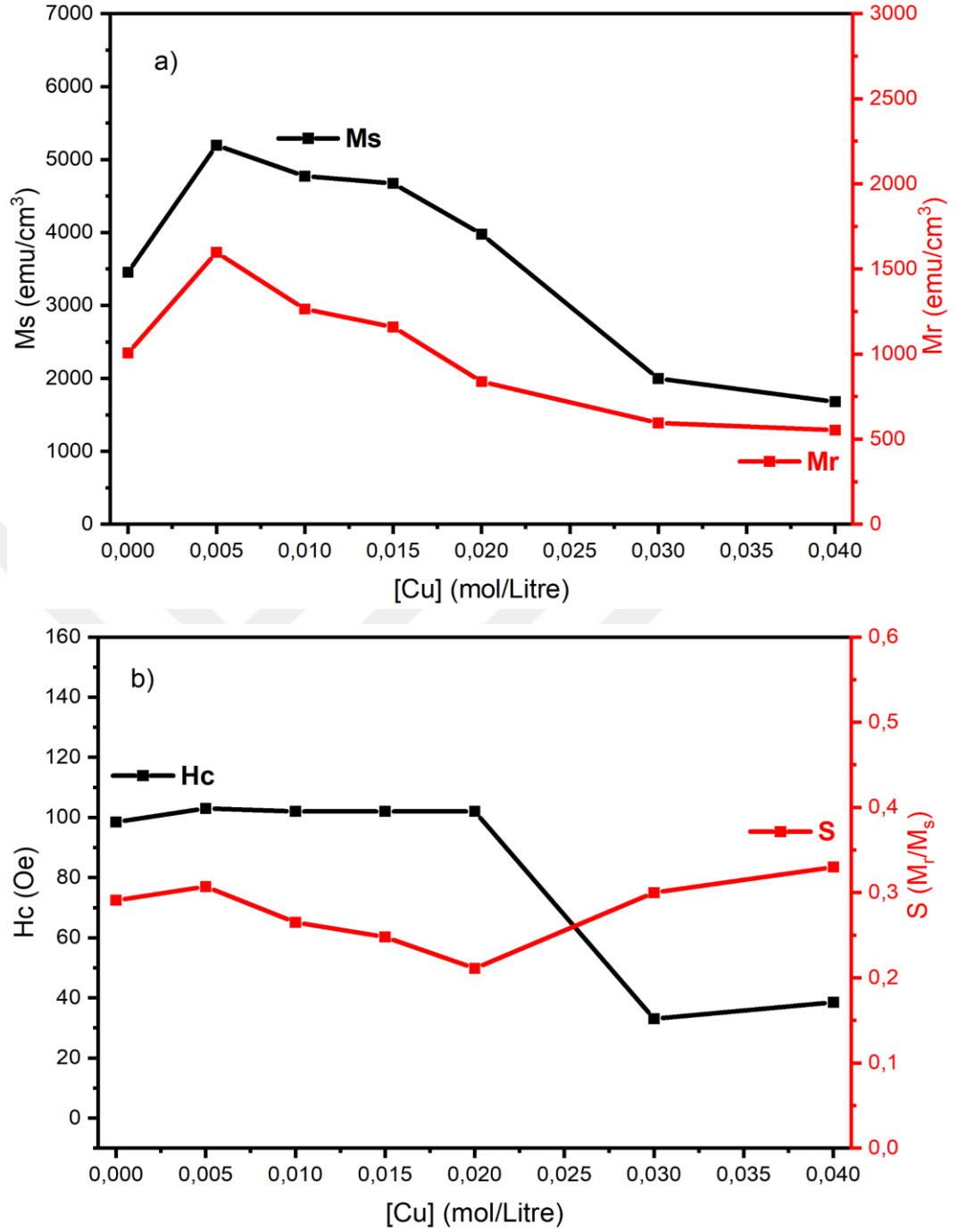
Şekil 4.15. CoNiFe filmlerin potansiyele bağılı a) M_s ve M_r b) H_c ve S değerlerinin değışimi

-1,4 V katot potansiyelinde, pH değeri 2,5 olan çözeltilerden 1 μm kalınlığa sahip CoNiFe-Cu alaşım filmlerin histeresis eğrileri Şekil 4.16.'te gösterilmektedir. Karşılaştırma yapabilmek için aynı depozisyon koşullarında hazırlanmış CoNiFe filmin

histeresis eğrisi de verilmiştir. Cu diyamanyetik özellik gösterir. Doğal olarak doyum manyetizasyonunu düşürmesi, koersiviteyi arttırması beklenir. Fakat Cu iyon derişiminin 0,005 M, 0,01 M, 0,015 M ve 0,02M olduğu durumda hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin M_s değerleri (5195-3976 emu/cm³ arasında) CoNiFe filminin M_s değerinden (3454 emu/cm³) daha yüksektir. 0,03 M ve 0,04 M iyon derişimine sahip çözeltilerden hazırlanan alaşım filmlerin M_s değerleri (1997 ve 1677 emu/cm³) diğerlerine göre oldukça düşüktür. Şekle göre bakırlı numunelerin doyuma ulaşması için gereken manyetik alan şiddeti Cu iyon derişimine bağılı olarak artmıştır ve yayvanlaşan histeresis eğrileri oluşmuştur.



Şekil 4.16. CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin farklı $[Cu^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden büyütülen filmlerin histeresis eğrileri



Şekil 4.17. Farklı $[Cu^{2+}]$ derişiminlerinde elde edilen CoNiFe-Cu filmlerin a) M_s ve M_r b) H_c ve S değerlerinin değışimi

Şekil 4.17. a)'da numunelerin M_s ve M_r değęerlerinin Cu derişimine göre değışimi verilmiştir. Cu derişiminin 0,005 M'dan 0,04 M'a kadar artmasıyla birlikte M_s ve M_r değęerlerinde genel bir azalış görüldü. Çözeltilerdeki Cu konsantrasyonu artarken, film içeriğindeki miktarında artış, diğęer bileşenlerinde azalma beklenir. Zira Cu diyamanyetik

Tablo 4.5. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin manyetik alanın film düzlemine paralel olduğu durumda histeresis ilmeklerinden hesaplanan manyetik özellikleri

Numune adı	[Cu ²⁺] (mol/L)	M _s (emu/cm ³)	M _r (emu/cm ³)	H _c (Oe)	S (M _r /M _s)
N1	0	3004	928	152,5	0,309
N2		3454	1006	98,5	0,291
N3		2052	585	96,5	0,285
N4		3433	994,5	97	0,290
N5		3001	981	104	0,327
N6		2757	754,6	97,3	0,274
N7		3741	1052	98,8	0,281
N8		2400	808	107	0,337
N9		2753	805	97	0,292
N10		3261	470,5	25,5	0,144
N11	0,005	5195	1597	103	0,307
N12	0,01	4772	1264	102	0,265
N13	0,015	4672	1159	102	0,248
N14	0,02	3976	838	102	0,211
N15	0,03	1997	595	33	0,3
N16	0,04	1677,5	553	38,5	0,33

olmasına rağmen düşük oranda Cu içeren filmlerin M_s ve M_r değerleri Cu içermeyen filminden daha yüksektir. Cu derişiminin daha fazla arttırılması M_s ve M_r değerlerinin daha düşük olmasına yol açmıştır. Şekil 4.17. b)'de koersivite ve karelik oranının çözelti derişimine göre değişimi verilmiştir. H_c 0,0M, 0,005M, 0,01M, 0,015M ve 0,02M noktalarında neredeyse değişmemiştir, 0,03M ve 0,04M noktalarında ani bir düşüş göstermiştir. Elde edilen koersivite değerlerinin genel olarak, 12,5 Oe yumuşak ferromanyetik madde sınırı ve 125 Oe sert ferromanyetik madde sınırları arasında kaldığı görülür. S değerleri başlangıçta azalarak devam etmiş son iki noktada artmıştır. CoNiFe-Cu alaşım filmleri, [Fe²⁺] derişimine bağlı olarak fcc fazdan fcc+bcc karışık faz veya [Co²⁺] derişimine bağlı olarak bcc fazdan bcc+fcc faz durumuna geçiş göstermekte ve

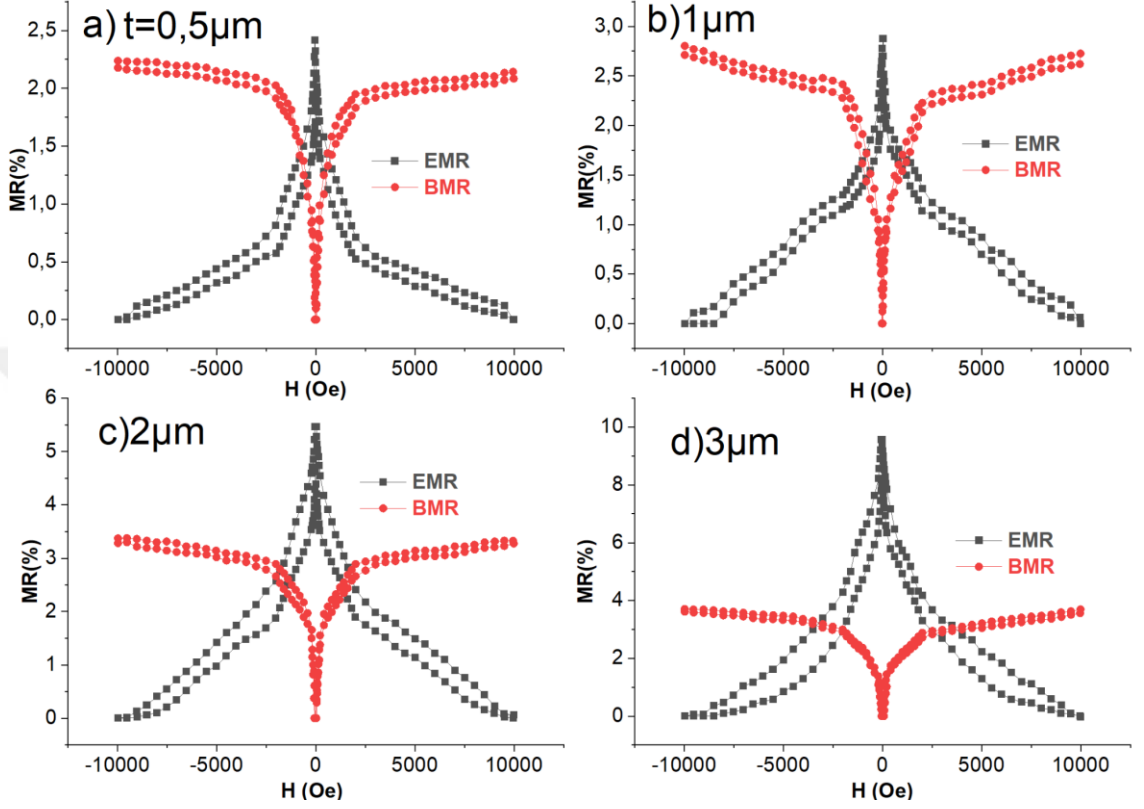
karışık faz durumunda daha yumuşak manyetik özelliklere sahiptir. (Mehrizi ve ark 2011).

4.5. Manyetorezistans Özellikler

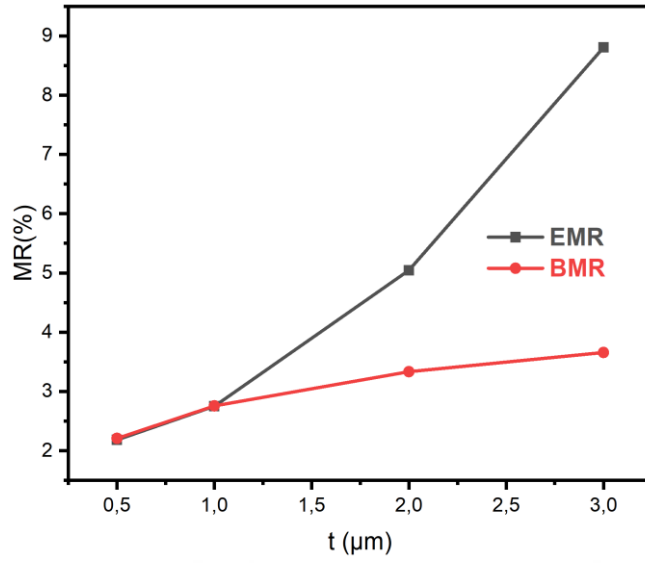
CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin MR özellikleri depozisyon potansiyeli, film kalınlığı, çözelti pH'ı ve Cu konsantrasyonuna bağlı olarak VDP metodu (bkz. Bölüm 3.7) ile incelendi. Oda sıcaklığında ve ± 10 kOe aralığında, film düzleminden geçen akıma manyetik alanın dik uygulanması ile EMR, paralel uygulanmasıyla BMR ölçümleri alınmıştır. MR grafiklerinden görüldüğü gibi genel olarak filmler AMR (anizotropik manyetorezistans) özellik göstermiştir. BMR artan manyetik alanla artmakta, EMR artan manyetik alanla azalmaktadır. 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. Filmler BMR ölçümlerinde EMR ölçümlerine göre daha düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşmıştır. Tablo 4.6.'da CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin EMR ve BMR oranları özet halinde verilmiştir.

Şekil 4.18.'de pH=2,5 değerinde, V=-1,4 V katot potansiyelinde ve t=0,5 μ m, 1 μ m, 2 μ m ve 3 μ m kalınlıklarında üretilen CoNiFe filmlerin MR eğrileri verildi. Kalınlık serisinde bütün filmler AMR özellik göstermektedir. Yani uygulanan manyetik alanın artmasıyla BMR artmış, EMR azalmıştır. Şekil 4.19.'da kalınlığa bağlı olarak filmlerin MR(%) değişimleri verilmiştir. 0,5 μ m ve 1 μ m noktalarında BMR ve EMR değerleri hemen hemen aynıdır. 2 μ m ve 3 μ m noktalarında EMR ile BMR arasındaki fark sırasıyla 1,72 ve 5,15'tir. Kalınlığı 100 nm'nin altında olan filmlerde manyetik dirençteki değişimin film kalınlığına, tane boyutuna ve kristal dokusuna bağlı olduğu, kalınlığın daha fazla artırılmasıyla sabit kaldığı gösterilmektedir (Kateb ve ark 2018). Bu tamamen doğru olsaydı bu çalışmada üretilen filmlerin BMR ve EMR değerlerinin aynı olması beklenirdi. Fakat kalınlığın artmasıyla özellikle 2 μ m ve 3 μ m noktalarında daha yüksek AMR görülmektedir. Farklı kalınlıklarda üretilen ve fcc yapıya sahip CoNi filmlerin kalınlığa bağlı olarak kristal yapısının ve içeriğinin değişmediği ancak tercihli yönelimin değiştiği ve bu değişimin AMR oranını değiştirdiği sonucu çıkarılmaktadır (Karpuz ve ark 2012).

Tercihli yönelimi (111) olan, 1 μm kalınlığında CoNiFe numunesinin (bkz. Şekil 4.6. b) kalınlığın artmasıyla kristal yönelimi değişmiş olabilir ve buradan AMR oranını arttırdığı sonucu çıkarılabilir.

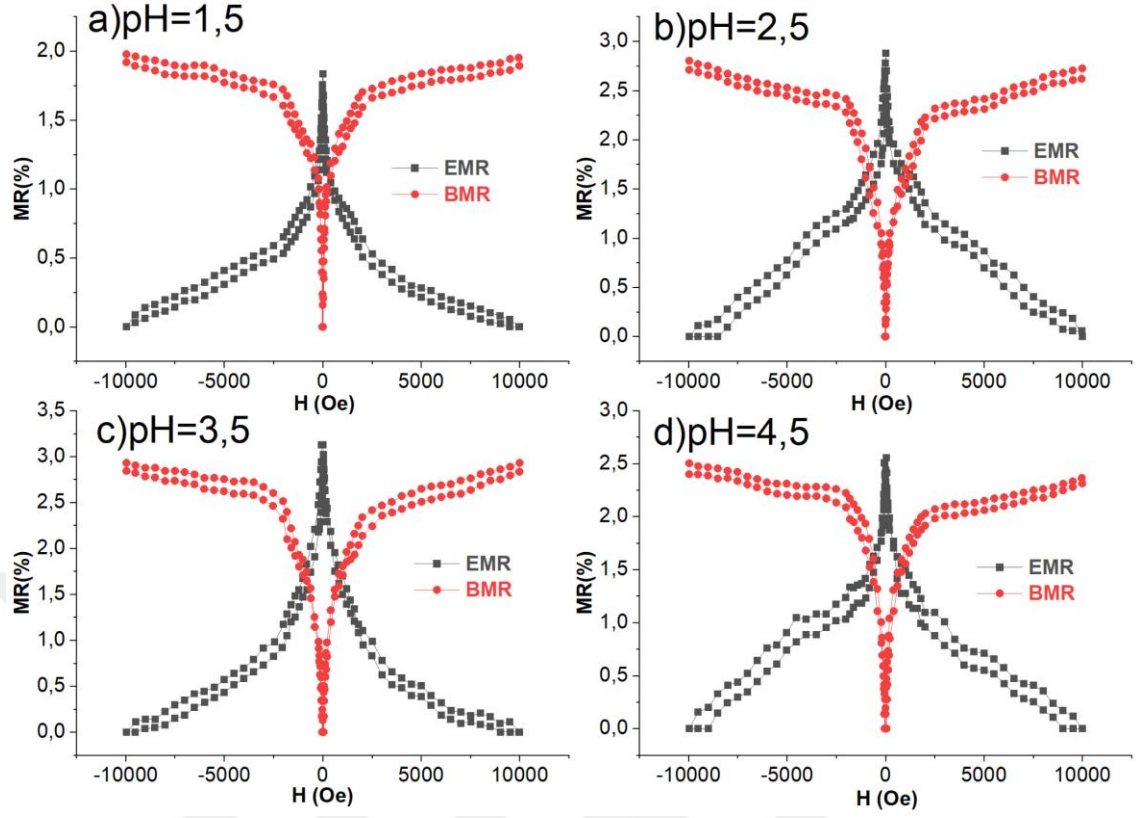


Şekil 4.18. Ç1 çözeltisinden üretilen a) 0,5 μm b) 1 μm c) 2 μm d) 3 μm kalınlığa sahip CoNiFe filmlerin MR eğrileri

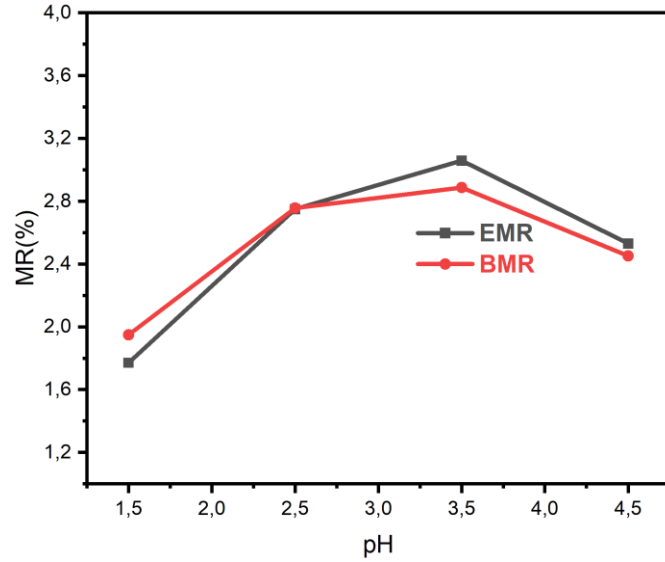


Şekil 4.19. CoNiFe filmlerin kalınlığa bağlı MR(%) değişimi

$V=-1,4$ V'ta, $t=1$ μm kalınlığında ve farklı pH değerlerinde üretilen CoNiFe filmlerin manyetik direnci AMR özellik göstermiştir (Şekil 4.20). Her bir filmin BMR ve EMR değerlerinin birbirine yakın olduğu bulundu (Şekil 4.21). Filmlerin artan pH ile birlikte BMR ve EMR değerleri de artmıştır (bkz Tablo 4.6). CoNiFe filmlerde pH'ın artmasıyla tek faz (fcc) durumundan karışık faz (fcc+hcp) durumuna geçiş görüldüğü ve film kompozisyonunun etkilendiği, özellikle Co içeriğinin arttığı ve Ni içeriğinin azaldığı gösterilmektedir (Kockar ve ark 2013). Çalışma altındaki filmlerde pH=2,5'te üretilen filmin XRD deseninde (bkz. Şekil 4.6. b) Co'nin hcp yapısından kaynaklanan (10.0) piki görülmesine rağmen film ağırlıklı olarak fcc yapıya sahiptir. Daha yüksek pH değerleri (3,5 ve 4,5), filmlerin hcp yapısının artmasına veya Co ve Ni içeriğinde değişikliğe yol açmış olabilir. Buradan filmlerin BMR ve EMR değerlerinin pH'a bağlı olarak değiştiğini söyleyebiliriz.



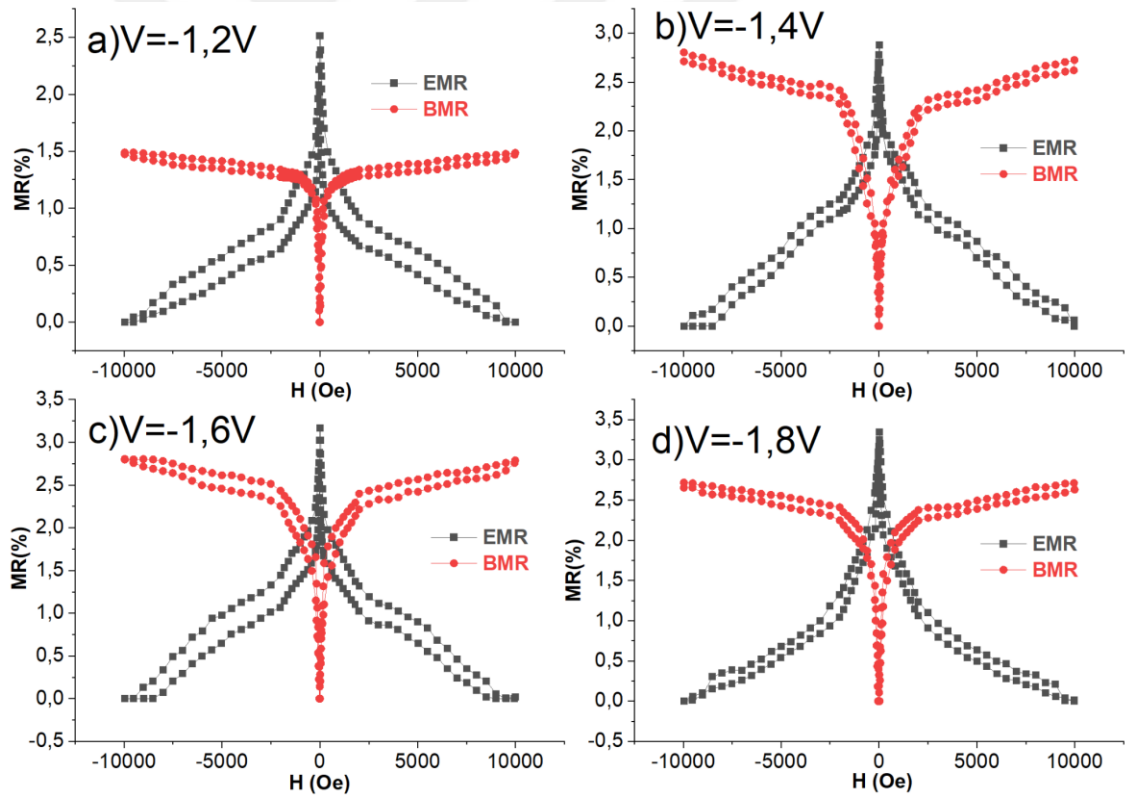
Şekil 4.20. $t=1\ \mu\text{m}$, $V=-1,4\ \text{V}$ 'ta a) pH=1,5 b) pH=2,5 c) pH=3,5 d) pH=4,5 değerlerinde Ç1 çözeltilisinden üretilen CoNiFe filmlerin MR eğrileri



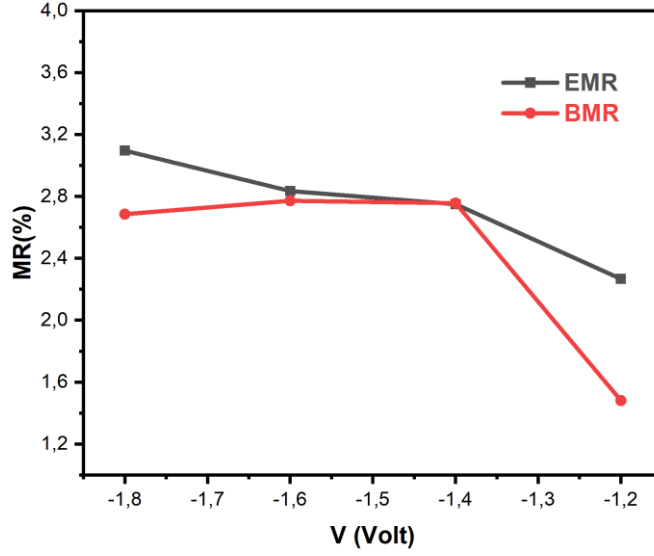
Şekil 4.21. CoNiFe filmlerin pH değerlerine bağlı MR(%) değişimi

Şekil 4.22. $t=1\ \mu\text{m}$, pH=2,5 değerinde farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin MR eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden BMR'nin doyuma ulaşması için gerekli alanın

EMR'ye göre daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Potansiyel serisinde de filmler maksimum ve minimum noktalarında ikiyeş pik göstermiştir. Şekil 4.23. BMR ve EMR'nin potansiyele bağlı değişimini gösterir. -1,2 Voltta üretilen filmin EMR (2,27) ve BMR (1,48) arasındaki fark diğerlerinden daha büyüktür. -1,4 ve -1,6 noktalarında EMR ve BMR neredeyse aynı, -1,8 noktasında biraz farklıdır. Filmlerin EMR yüzdeleri artan potansiyel ile artmış, BMR ise -1,2 V hariç diğer noktalarda hemen hemen sabit kalmıştır. Şekilden -1,2 V ve -1,8 V'ta üretilen filmlerin kompozisyonunun veya kristal yapısının potansiyele bağlı olarak değiştiği sonucuna varabiliriz. XRD desenlerinden hesaplanan ortalama örgü sabitinin artan potansiyelle azalması (Tablo 4.3) Co içeriğinin azaldığını gösterirken, öte yandan histeresis eğrilerinden hesaplanan koersivitenin -1,2 V'ta en yüksek (107 Oe), -1,8 V'ta en düşük (25,5 Oe) olması (Tablo 4.5) film kompozisyonunun değiştiğini doğrulamaktadır.

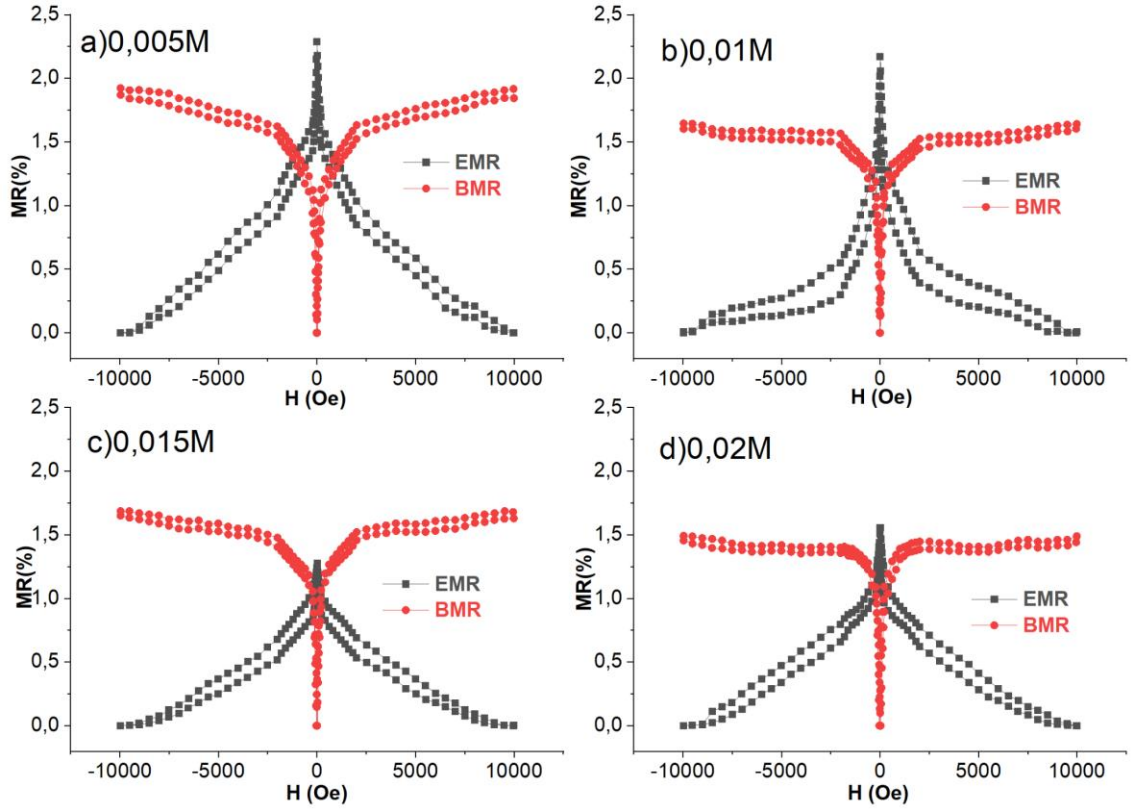


Şekil 4.22. $t=1 \mu m$, $pH=2,5$ değerinde farklı potansiyellerde üretilen CoNiFe filmlerin MR grafikleri

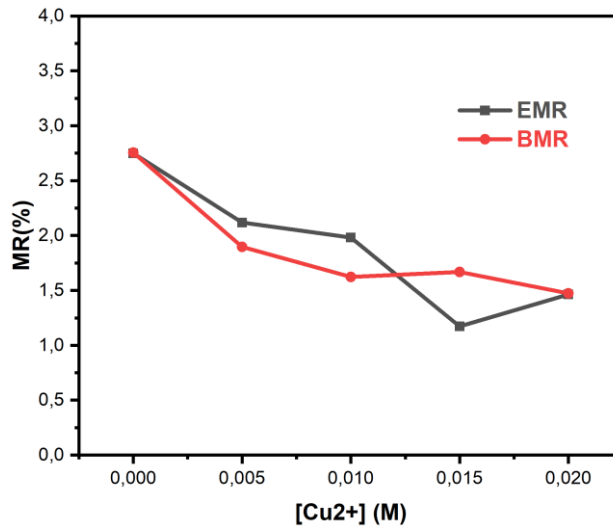


Şekil 4.23. $t=1\ \mu\text{m}$, $\text{pH}=2,5$ 'ta CoNiFe filmlerin potansiyele bağlı MR değişimi

$\text{pH}=2,5$ değerinde, $t=1\ \mu\text{m}$ kalınlığında, $V=-1,4\ \text{V}$ 'ta farklı Cu iyon derişimine sahip çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmlerin MR eğrileri Şekil 4.24.'te verildi. BMR daha düşük alanlarda doyuma ulaşmıştır. Şekilden görüldüğü gibi çözeltilerde Cu iyon derişiminin arttırılmasıyla filmlerin BMR ve EMR yüzdeleri azalmıştır. Bakırlı numunelerin XRD desenlerine göre piklerin çatal halinde olması ve yanlarında küçük piklerin varlığı, Cu derişimine bağlı olarak filmlerin amorf yapıda olduğunu gösterir. Cu diamanyetik özellik gösterir ve uygulanan manyetik alanın akım yönüne hem paralel hem dik olduğu durumda öz dirençteki değişim pozitifdir ve çok küçüktür. Bu yüzden filmlerdeki Cu miktarının artması MR hassasiyetini düşürmüştür. Çözeltilerdeki $[\text{Cu}^{2+}]$ derişimine bağlı olarak EMR ve BMR değişimi Şekil 4.25'te gösterilmiştir. 0,000 ve 0,020 noktalarında EMR ve BMR aynıdır. Diğer noktalarda biraz farklılık göstermektedir. Çözeltilerdeki iyon derişimine bağlı olarak filmlerin mikroyapısındaki değişim, numunelerin MR oranlarında farklılıklara sebep olabilir.



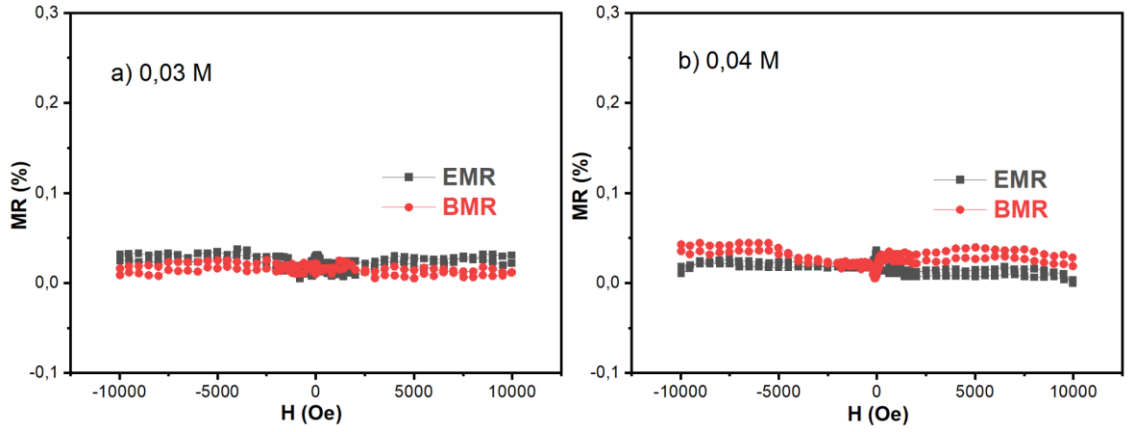
Şekil 4.24. Cu iyon derişimi a) 0,005M b) 0,01M c) 0,015M d) 0,02M olan çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerinin MR grafikleri



Şekil 4.25. CoNiFe-Cu alaşım filmlerin [Cu²⁺] derişimine bağlı MR değişimi

Şekil 4.26.'da pH=2,5 değerinde, t=1 µm kalınlığında, V=-1,4 V'ta a) 0,03 M b) 0,04 M Cu iyonu içeren çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerin uygulanan manyetik alana karşı gösterdiği EMR ve BMR oranları verildi. Şekilden görüldüğü gibi

her iki numunun de MR(%) değişimi hemen hemen sabittir. şekil 4.26. a)'da manyetik alanın film üzerinden geçen akıma dik ve paralel olduğu durumda EMR ve BMR, sırasıyla, 0,03 ve 0,016 civarında, şekil 4.26. b)'da manyetik alanın film üzerinden geçen akıma dik ve paralel olduğu durumda EMR ve BMR, sırasıyla, 0,02 ve 0,04 civarında sabit kalmaktadır. Cu iyon derişiminin daha fazla arttırılması ile numunelerin AMR zellikleri kaybolmuştur. Buradan numunelerdeki Cu oranının yüksek olduğu sonucuna varırız. Filmlerin şekil 4.8. e) ve f)'de görülen histeresis eğrileri bunu doğrulamaktadır.



şekil 4.26. $[Cu^{2+}]$ derişimi a) 0,03M b) 0,04M olan çözeltilerden hazırlanan CoNiFe-Cu alaşım filmlerin MR grafikleri

$[Cu^{2+}]$ derişimi 0,04 M'dan daha fazla olan çözeltilerden üretilen CoNiFe-Cu alaşım filmler çok kırılğan olduğu için ölçüm almak mümkün olmamıştır. Bunun sebebi Cu'ın çözeltideki derişimine bağlı olarak daha fazla depozite edilmesi olabilir. Filmler, içeriğindeki Cu oranını kontrol edebilmek için, akım yoğunluğuna veya depozisyon potansiyeline bağlı olarak incelenebilir.

Tablo 4.6. CoNiFe filmlerin ve CoNiFe-Cu alaşım filmlerin depozisyon koşullarına bağlı olarak MR eğrilerinden bulunan EMR ve BMR değerleri

t (μm)	pH	V (Volt)	Numune adı	[Cu ²⁺] (mol/L)	EMR	BMR
0,5	2,5	-1,4	CoNiFe	0	2,18	2,21
1					2,75	2,76
2					5,05	3,33
3					8,81	3,66
1	1,5	-1,4	CoNiFe	0	1,77	1,95
	3,5				3,06	2,89
	4,5				2,53	2,45
1	2,5	-1,2	CoNiFe	0	2,27	1,48
		-1,6			2,83	2,77
		-1,8			3,1	2,69
1	2,5	-1,4	CoNiFe-Cu	0,005	2,12	1,9
				0,01	1,98	1,62
				0,015	1,17	1,67
				0,02	1,46	1,47
				0,03	-	-
				0,04	-	-

5. SONUÇ

Oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren, demir grubu metallerinden Ni, Co ve Fe içeren alaşım filmler, yumuşak ferromanyetik özelliklerinden dolayı yoğun araştırmaların konusu olmuştur. Kayıt ortamları için artan alansal yoğunlukla beraber küçülme (minyatürleşme) isteği ve yüksek kapasiteli elektromanyetik cihazlar arzu edildiğinden, yeni yumuşak malzemelere ihtiyaç artmaktadır. Bu tez çalışmasında CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmler, bölümümüzde TÜBİTAK yardımıyla kurulan deneysel düzenek ile Ti alttabaka üzerine, kendi iyonlarını içeren çözeltilerden depozisyon koşullarına bağlı olarak büyütüldü. Elektrodepozisyonla üretilen ferromanyetik filmlerin özellikleri hem fiziksel hem de kimyasal parametrelere bağlı olarak değiştirilebilir, kontrol edilebilir ve bu teknikle istenen özelliklere sahip malzemeler üretebilmek mümkündür.

Elektrokimyasal karakterizasyon, CV (dönüşümlü voltametri) tekniği ve akım-zaman geçişleri esas alınarak yapıldı. CoNiFe ve CoNiFe-Cu alaşım filmleri üretmek için hazırlanan çözeltilerin özellikleri CV ile incelendi. CV eğrilerinden yola çıkarak depozisyon potansiyelleri belirlendi. Bütün filmlerde bir parametre değiştirilirken diğer bütün parametreler sabit tutuldu ve böylece özellikleri tek bir parametreye bağlı olarak incelendi. CoNiFe filmler depozisyon potansiyeline, film kalınlığına ve çözelti pH'ına bağlı olarak, CoNiFe-Cu filmler çözelti içindeki $[Cu^{2+}]$ derişimine bağlı olarak incelendi. Filmler büyütülürken bilgisayar yardımı ile kaydedilen akım-zaman geçişleri ile büyüme mekanizmaları incelendi. Farklı kalınlıklarda büyütülen CoNiFe filmlerde akımın kalınlıktan bağımsız olduğu, depozisyon süresinin kalınlığa bağlı olduğu görüldü. Akım değerlerinin artan potansiyelle arttığı ve dolayısıyla büyümenin daha hızlı olduğu görüldü. Çözelti pH'ının büyüme hızını ve akım değerlerini potansiyel kadar etkilemediği tespit edildi. CoNiFe-Cu filmlerde çözeltilerdeki $[Cu^{2+}]$ derişimi artarken büyümenin değiştiği ve düşük derişimlerde akım zamanla hemen hemen sabit kalırken, $[Cu^{2+}]$ derişimi arttıkça akımın da arttığı ve kararlı bir akım geçmediği gözlemlendi.

Filmlerin yapısal analizleri depozisyon potansiyelleri ve $[Cu^{2+}]$ derişimine bağlı olarak X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile incelendi. CoNiFe ve CoNiFe-Cu filmlerin

spektrumlarında genel olarak fcc yapının dört karakteristik piki olan, (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalar sırasıyla 44° , 52° , 76° ve 92° civarında gözlemlendi. Piklerin açısall konumlarından yararlanarak düzlemler arası mesafeler ve örgü sabitleri tayin edildi. Pik şiddetleri birbirine oranlandığında numunelerin kristal yönelimlerinin tercihli olarak (111) yönünde olduğu gözlemlendi. CoNiFe numunelerinde ortalama örgü sabitinin Co'ın örgü sabitine daha yakın olduğu fakat potansiyelin artması ile örgü sabitinin azaldığı bulundu. Bunun sebebi numunelerdeki Co içeriğinin artan potansiyel ile azalmasına atfedildi. CoNiFe-Cu alaşım filmlerin yapısal özelliklerini $[Cu^{2+}]$ derişimine bağı olarak incelemek için, 0.01, 0.02 ve 0.03 M $[Cu^{2+}]$ içeren çözeltilerden üretilmiş filmlerin XRD spektrumları alındı. XRD desenlerinden, $[Cu^{2+}]$ derişiminin artması ile piklerin çatal halinde ortaya çıkması ve yanlarında küçük piklerin varlığı film kompozisyonunda Cu içeriğinin arttığını ve ayrı fazda ortaya çıktığını gösterir. $[Cu^{2+}]$ derişime bağı olarak örgü sabitinin artması ve piklerin açısall konumlarının daha küçük açılara doğru kayması bunu doğrulamaktadır.

Numunelerin manyetik ölçümleri VSM (Titreşimli Örnek Magnetometresi) tekniğı ile yapıldı ve elde edilen histeresis eğrilerinden manyetik özellikler belirlendi. Filmlerin kolay eksenlerinin film düzlemine paralel olduğu bulundu. CoNiFe filmler çözelti pH'ına, depozisyon potansiyeline ve film kalınlığına bağı olarak incelendi. Farklı kalınlıklarda üretilen CoNiFe filmlerin manyetik özellikleri, 0,5 μm kalınlığındaki numune hariç, önemli ölçüde değişmedi. Literatür taramasında numune kalınlığının tane boyutları ile aynı mertebede olması durumunda, manyetik özelliklerin etkilendiğı bulundu. Buradan 0,5 μm kalınlığındaki numunenin koersivitesinin en yüksek, manyetizasyonun en düşük olması, filmin kalınlığı ile ilgili olduğu sonucu çıkarıldı. Farklı pH değerlerinde üretilen CoNiFe filmlerde en yüksek manyetizasyon pH=4,5'ta (3741 emu/cm^3), en düşük manyetizasyon pH=1,5'ta (3001 emu/cm^3) bulundu. Koersivite değerleri pH=2,5, 3,5 ve 4,5 değerlerinde neredeyse sabit kalmış, 1,5'ta artmıştır. Bunun sebebi düşük pH'larda depozisyon sırasında H_2 çıkışının daha fazla olmasına atfedildi. Potansiyel serisinde manyetizasyonun en yüksek değeri -1,4 V'ta (3454 emu/cm^3), koersivitenin en düşük değeri -1,8 V'ta (25,5 Oe) görüldü. XRD desenlerinden potansiyelin artmasıyla filmlerdeki Co miktarının azaldığı ve buradan film kompozisyonunun depozisyon potansiyeline bağı olarak değiştiğı dolayısıyla manyetik özelliklerin de etkilendiğı

sonucuna varıldı. CoNiFe-Cu alaşım filmlerde, dūřık oranda $[Cu^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden elde edilen filmlerin doyum manyetizasyonları CoNiFe numunelerine göre daha yūksekti. Koersivite değerlerinde fazla farklılık görülmedi. $[Cu^{2+}]$ derişiminin daha fazla arttırılması ile filmler, anizotropik davranıştan izotropik davranışa doğru eğilim gösterdi.

Filmlerin magnetorezistans (MR) lmleri oda sıcaklığında, ± 10 kOe arasında uygulanan manyetik alanlarda, Van der Pauw metoduyla yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre hazırlanan filmler çoğunlukla AMR özelliği göstermektedir. Filmlerin MR zellikleri kalınlık, pH, depozisyon potansiyeli ve Cu konsantrasyonu değişkenlerine bağlı olarak incelendi. CoNiFe filmlerin kalınlık serisinde, kalınlığın artması ile EMR ve BMR değerleri arasında fark görüldü. Buradan kalınlığa bağlı olarak, filmlerin kristal yapısında tercihli yönelimin değiştiği sonucu çıkarıldı. Farklı pH’larda üretilen filmlerde, her bir filmin EMR ve BMR değerleri arasında fazla farklılık yoktur. Fakat artan pH ile birlikte MR(%) değerlerindeki değişim, filmlerin kristal yapısının veya kompozisyonunun pH ile etkilendiğini gösterir. CoNiFe filmlerin EMR yüzdeleri artan potansiyel ile artmış, BMR ise -1,2 V hariç diğer noktalarda hemen hemen sabit kalmıştır. -1,2 V ve -1,8 V’ta üretilen filmlerin kompozisyonunun veya kristal yapısının potansiyele bağlı olarak değiştiği sonucuna varabiliriz. Cu konsantrasyonuna göre incelenen CoNiFe-Cu filmlerin MR eğrileri değerlendirildiğinde çözeltideki dolayısıyla filmdeki Cu konsantrasyonu arttıķa hem EMR hem BMR’nin azaldığı tespit edildi. Genel olarak filmlerde, EMR oranları 1,46-8,81 arasında ve BMR oranları 1,47-3,66 arasında bulundu. 0,03 M ve 0,04 M $[Cu^{2+}]$ derişimine sahip çözeltilerden büyütülen filmlerin MR(%) değişimi hemen hemen sabittir. Bu filmler anizotropik özellik göstermemiştir.

KAYNAKLAR

- Alper, M. (1995). *Electrodeposited Magnetic Supperlattices*. (unpublished Ph. D. Thesis), University of Bristol, Science Faculty, Physics, U.K.
- 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., Attenborough, K., Hart, R., Lane, S. J., Lashmore, D. S., Younes, C., & Schwarzacher, W. (1993). Giant magnetoresistance in electrodeposited superlattices. *Applied physics letters*, 63(15), 2144-2146.
- Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., ... & Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21), 2472.
- Bard A., J., & Faulkner L., R. (2001). *Electrochemical methods fundamentals and applications* (2. ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc., 226-227 p.
- Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys: Principles and practice* (Vol. 1). New York: Academic Press, Inc., 191 p.
- Budi, S., Muhab, S., Purwanto, A., Kurniawan, B., & Manaf, A. (2019). Effect of the electrodeposition potential on the magnetic properties of FeCoNi films. *Materials Science Poland*, 37(3), 389-394.
- Chikazumi, S., & Graham, C. D. (2009). *Physics of Ferromagnetism* (2. ed.). Oxford University Press on Demand, 173 p.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials* (2. ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 87-91, 18-20 p.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray Diffraction* (3. ed.). Harlow, U.K.: Pearson, 97-174 p.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206.
- Ghaferi, Z., Sharafi, S., & Bahrololoom, M. E. (2017). Characterization of Co-Fe Magnetic Films Fabricated by Galvano-Static Electrodeposition. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 14(2), 60-70.
- Glusker, J. P., Lewis, M., & Rossi, M. (1994). *Crystal structure analysis for chemists and biologists* (Vol. 16). New York: John Wiley & Sons, Inc., 53, 10 p.

Haciismailoglu, M., & Alper, M. (2011). Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni–Cu alloy films. *Surface and Coatings Technology*, 206(6), 1430-1438.

Hanafi, I., Daud, A. R., & Radiman, S. (2017). Potentiostatic Electrodeposition of Co–Ni–Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(1), 1-12.

Hibbert, D. B. (1993). *Introduction to electrochemistry*. London: The Macmillan Press Ltd., 158-161 p.

Huang, Q., Young, D. P., & Podlaha, E. J. (2003). Magnetoresistance of electrodeposited iron–cobalt–nickel–copper multilayers. *Journal of applied physics*, 94(3), 1864-1867.

Ide, T., Hayashida, M., & Ohgai, T. (2021). Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance in Co/Cu multilayered nanocylinders electrodeposited into anodized aluminum oxide nanochannels with ultra-large aspect ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-12.

Jiles, D. (2015). *Introduction to magnetism and magnetic materials* (3. ed.). New York: CRC press, 259-261, 3-40, 393-394 p.

Karimzadeh, A., Aliofkhazraei, M., & Walsh, F. C. (2019). A review of electrodeposited Ni–Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 372, 463-498.

Karpuz, A., Kockar, H., & Alper, M. (2012). Effect of film thickness on properties of electrodeposited Ni–Co films. *Applied surface science*, 258(12), 5046-5051.

Kateb, M., Jacobsen, E., & Ingvarsson, S. (2018). Application of an extended van der Pauw method to anisotropic magnetoresistance measurements of ferromagnetic films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(7), 075002.

Kim, D., Park, D. Y., Yoo, B. Y., Sumodjo, P. T. A., & Myung, N. V. (2003). Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. *Electrochimica Acta*, 48(7), 819-830.

Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (8. ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc., 3-4, 131-157p.

Kockar, H., Demirbas, O., Kuru, H., & Alper, M. (2013). Differences observed in properties of ternary NiCoFe films electrodeposited at low and high pH. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(6), 1961-1965.

Kockar, H., Ozergin, E., Karaagac, O., & Alper, M. (2014). Characterisations of CoFeCu films: influence of Fe concentration. *Journal of alloys and compounds*, 586, S326-S330.

Kong, A. N. G., Gong, B. K., Wang, G., & Cui, H. W. (2018). Influence of surface roughness of substrate on the properties of Ni–Co–Fe electrodeposition coating on copper. *Surface Review and Letters*, 25(08), 1850120.

Kuru, H., Kockar, H., Demirbas, O., & Alper, M. (2015). Characterizations of electrodeposited NiCoFe ternary alloys: influence of deposition potential. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6), 4046-4050.

Ledwig, P., Kac, M., Kopia, A., Falkus, J., & Dubiel, B. (2021). Microstructure and Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Co-Fe Coatings. *Materials*, 14(14), 3886.

Liu, W. J., Ou, S. L., Chang, Y. H., Chen, Y. T., Chiang, M. R., Hsu, S. C., & Chu, C. L. (2020). Adhesive characteristic, surface morphology, and optical properties of Co40Fe40V20 films. *Optik*, 216, 164587.

Liu, W. J., Ou, S. L., Chang, Y. H., Chen, Y. T., Liang, Y. C., Chang, C. Y., ... & Wu, T. H. (2021). Magnetic properties, adhesive characteristics, and optical properties of Co40Fe40W20 films. *Surface Engineering*, 37(4), 429-436.

Long, Q., Zhong, Y., & Wu, J. (2020). Effect of Magnetic Fields on the Behavior of Iron Electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 6955-6968.

Lopez-Dominguez, V., Quesada, A., Guzmán-Mínguez, J. C., Moreno, L., Lere, M., Spottorno, J., ... & García, M. A. (2018). A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples. *Review of Scientific Instruments*, 89(3), 034707.

McGuire, T., & Potter, R. L. (1975). Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *IEEE Transactions on Magnetism*, 11(4), 1018-1038.

Mehrizi, S., Sohi, M. H., & Ebrahimi, S. S. (2011). Study of microstructure and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline CoFeNiCu thin films. *Surface and Coatings Technology*, 205(20), 4757-4763.

Milyaev, M. A., Bannikova, N. S., Naumova, L. I., Proglyado, V. V., Patrakov, E. I., Glazunov, N. P., & Ustinov, V. V. (2021). Effective Co-rich ternary CoFeNi alloys for spintronics application. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 157171.

Nickel, J. (1995). *Magnetoresistance overview*. Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department.

O'handley, R. C. (2000). *Modern magnetic materials: principles and applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 676, 686-687 p.

Paunovic, M., Schlesinger, M., 2006. *Fundamentals of electrochemical deposition* (Vol.45). New York: John Wiley & Sons, Inc., 41-50, 59-69, 77-78 p.

Pereira, R., Camargo, P. C., de Oliveira, A. J. A., & Pereira, E. C. (2017). Modulation of the morphology, microstructural and magnetic properties on electrodeposited NiFeCu alloys. *Surface and Coatings Technology*, 311, 274-281.

Péter, L., Pádár, J., Tóth-Kádár, E., Cziráki, Á., Sóki, P., Pogány, L., & Bakonyi, I. (2007a). Electrodeposition of Co–Ni–Cu/Cu multilayers: 1. Composition, structure and magnetotransport properties. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3813-3821.

Péter, L., Rozman, K. Z., & Sturm, S. (2018). Structure and Composition of Electrodeposited Fe-Co-Ni Alloys Studied by Transmission Electron Microscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9), D384.

Petrucchi, R. H., Herring, F. G., & Madura, J. D. (2010). *General chemistry: principles and modern applications*. Pearson Prentice Hall, 863-869 p.

Piedra Marin, L. E. (2020). *Construction of an electromagnet for the development of a vibrating sample magnetometer* (Bachelor's thesis, Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay).

Qiang, C., Xu, J., Xiao, S., Jiao, Y., Zhang, Z., Liu, Y., ... & Zhou, Z. (2010). The influence of pH and bath composition on the properties of Fe–Co alloy film electrodeposition. *Applied Surface Science*, 257(5), 1371-1376.

Qin, G. W., Ren, Y. P., Xiao, N., Yang, B., Zuo, L., & Oikawa, K. (2009). Development of high density magnetic recording media for hard disk drives: materials science issues and challenges. *International Materials Reviews*, 54(3), 157-179.

Rhen, F. M., & Roy, S. (2008). Dependence of magnetic properties on micro-to nanostructure of CoNiFe films. *Journal of Applied Physics*, 103(10), 103901.

Rhen, F. M., McCloskey, P., O'Donnell, T., & Roy, S. (2008). High-frequency permeability of electroplated CoNiFe and CoNiFe–C alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(20), e819-e822.

Sarac, U., Kaya, M., & Baykul, M. C. (2021). THE ROLE OF DEPOSITION TEMPERATURE ON PARTICLE SIZE, ROUGHNESS PARAMETERS, MAGNETIC AND STRUCTURAL FEATURES OF ELECTROCHEMICALLY GROWN Ni-Fe/ITO SAMPLES. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 16(1).

Schwarzacher, W., & Lashmore, D. S. (1996). Giant magnetoresistance in electrodeposited films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 32(4), 3133-3153.

Shao, I., Romankiw, L. T., & Bonhote, C. (2010). Stress in electrodeposited CoFe alloy films. *Journal of crystal growth*, 312(8), 1262-1266.

Soundararaj, A., & Mohanty, J. (2020). Impact of Deposition Potential on Structural and Magnetic Properties of Nano-Crystalline CoFe Alloy Thin Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 56(2), 159-165.

Sundaram, K., Dhanasekaran, V., & Mahalingam, T. (2011a). Structural and magnetic properties of high magnetic moment electroplated CoNiFe thin films. *Ionics*, 17(9), 835-842.

Şafak, M. (2005). *Co-Cu alaşıım filmlerinin elektrodpozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis) Uludağ Üniversitesi.

Tabakovic, I., & Venkatasamy, V. (2018). Preparation of metastable CoFeNi alloys with ultra-high magnetic saturation ($B_s = 2.4\text{--}2.59\text{ T}$) by reverse pulse electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452, 306-314.

Tannous, C., & Comstock, R. L. (2017). Magnetic information-storage materials. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (pp. 1-1). Springer, Cham.

Tikhonov, R. D. (2021). Features of the Electrochemical Deposition of Films from a Triple System of CoNiFe. *European Journal of Engineering and Technology Research*, 6(2), 19-28.

Yang, L. L., Chen, C., Yuan, J., Gao, L. Y., Shang, Z., & Liu, Z. Q. (2020). Effect of applied magnetic field on the electroplating and magnetic properties of amorphous FeNiPGd thin film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 495, 165872.