



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CoNiCu İNCE FILM ALAŞIMLARININ XRD VE XRF İLE
İNCELENMESİ**

ÇAĞRI DÖNÜK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2012

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CoNiCu İNCE FILM ALAŞIMLARININ XRD VE XRF İLE
İNCELENMESİ**

ÇAĞRI DÖNÜK

**Bu tez,
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2012

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Çağrı DÖNÜK tarafından hazırlanan “CoNiCu İnce Film Alaşımlarının XRD ve XRF İle İncelenmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 27.01.2012 tarihinde oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT (DANIŞMAN)

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Ümit ALVER (ÜYE)

Fizik Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Mükerrerem KURTOĞLU (ÜYE)

Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Çağrı DÖNÜK

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No:2011/3-14 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**CoNiCu İNCE FILM ALAŞIMLARININ XRD VE XRF İLE İNCELENMESİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

ÇAĞRI DÖNÜK

ÖZ

Bu çalışmada, CoNiCu, NiCu ve NiCu-a ince film alaşım serileri hem XRF hemde XRD ile incelenmiştir. Numunelerin atomik yüzde konsantrasyonları EDX sisteminde ölçülmüştür. Ek olarak, ince film numunelerin SEM fotoğrafları da incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: X-Işını, XRD, XRF, EDX, SEM, ince film, alaşım, elektrokimyasal depolama

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı, Ocak / 2012

Danışman: Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Sayfa sayısı: 80

**EXAMINATION OF CoNiCu THIN FILM ALLOYS BY USING XRD AND XRF
(M.Sc. THESIS)**

ÇAĞRI DÖNÜK

ABSTRACT

In this study, the series of CoNiCu, NiCu and NiCu-a alloy thin film was examined by both XRF and XRD. The EDX system was used to determine the concentrations of the atomic percent of the samples. In addition, the thin-film samples were examined in the SEM images.

Key words: X-ray, XRD, XRF, EDX, SEM, thin film, alloy, electro chemical deposition

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of of Physics, January/ 2012

Supervisor: Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT

Page number: 80

CoNiCu İNCE FILM ALAŞIMLARININ XRD VE XRF İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, elektrodpozisyon yöntemi ile üretilen CoNiCu, NiCu ve NiCu-a ince film alaşım serileri, X-ışını flüoresans (XRF) sistemi, X-ışını difraksiyonu (XRD) sistemi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ek olarak, filmlerin atomik yüzde konsantrasyonlarını belirlemek için Enerji Dispersive X-ışını (EDX) spektroskopisi kullanılmıştır.

CoNiCu, NiCu ve NiCu-a ince film numuneleri 100mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışınları yayımlayan ²⁴¹Am radyoaktif kaynağı ile uyarılmıştır. Numunelerden yayımlanan K X-ışınlarının sayılmasında rezülasyonu 5.96 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGe dedektörü kullanılmıştır. Filmlerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yapılmıştır ve ince film alaşımının yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip oldukları bulunmuştur. Ek olarak, filmlerin yüzey morfolojileri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şayet ince film alaşım numunelerinin SEM fotoğrafları incelenirse, genel olarak kristal ve homojen bir yapıda oldukları görülür. Bulunan sonuçlar tablo ve grafikler halinde verilmiştir.

EXAMINATION OF CoNiCu THIN FILM ALLOYS BY USING XRD AND XRF

SUMMARY

In this study, the series of the alloy thin-film of CoNiCu, NiCu and NiCu-a produced by electrodeposition method have been examined by X-ray fluorescence (XRF) system, X-ray diffraction (XRD) system and a scanning electron microscope (SEM). Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was used to determine the concentrations of the atomic percent in the films.

CoNiCu, NiCu and NiCu-a thin film samples were excited by gamma-rays with 59.5 keV energy photons from 100 mCi ^{241}Am radioisotope source. K X-rays emitted by samples were counted by an Ultra-LEGe having a resolution of 150 eV at 5.9 keV. Structural analyses of the films have been done by X-ray diffraction (XRD) technique and thin-film alloys was found to be face-centred cubic (fcc) structure. In addition, surface morphologies of the films have been analysed by the Scanning Electron Microscope (SEM). If one examines the SEM images of thin-film alloy samples, it is seen that the samples of the thin film alloys have a homogeneous distribution and a crystal structure. The obtained results were presented in the tables and graphics.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca katkılarıyla beni yönlendiren, tez konusunun verilmesinde ve yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer SÖĞÜT'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

İnce film numunelerin hazırlanmasında katkılarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ömer Faruk BAKKALOĞLU'na ve numunelerin XRD analizlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Musa GÖĞEBAKAN'a, SEM fotoğraflarının incelenmesindeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Ümit ALVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan ve beni destekleyip gözetten aileme çok teşekkür ederim.

Çağrı DÖNÜK

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. İnce Filmler	3
1.2. İnce Film Depolama Teknikleri	6
1.2.1. Buhar depolama teknikleri	6
1.2.1.1. Fiziksel buhar depolama (PVD)	6
1.2.1.1.1. Vakumda buharlaştırma	6
1.2.1.1.2. Püskürtme	7
1.2.1.2. Kimyasal buhar depolama (CVD)	7
1.2.2. Kimyasal banyo depolama yöntemi	8
1.2.3. Elektrokimyasal depolama	8
1.3. Alaşım Oluşumu	13
1.3.1. Alaşımlandırma ve içyapı oluşumu	13
1.3.2. Katı eriyikler (karışım kristalleri)	14
1.4. X Işınları	15
1.4.1. X ışınlarının tanımı ve özellikleri	15
1.4.2. X-ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri	16

1.4.3. X ışınlarının oluşumu	16
1.4.3.1. Sürekli X ışınları	16
1.4.3.2. Karakteristik X-ışınları	18
1.4.4. X-ışınlarının optik özellikleri	19
1.4.5. X-ışınları spektrumları	19
1.4.6. Dedektör (sayaç) çeşitleri	22
1.4.6.1. Yarı iletken dedektörler	22
1.4.6.1.1. Yarı iletken Si (Li) dedektörünün avantajları	25
1.4.6.1.2. Si (Li) dedektörünün dezavantajları	26
1.5. XRF (X-Işını Flüoresans)	27
1.5.1. XRF spektrometri	27
1.5.1.1. EDXRF	28
1.5.1.2. WDXRF	28
1.6. X-Işını Kırınımı (XRD)	29
1.7. Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi	31
1.8. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi	32
1.8.1. İletkenlik ölçümleri	32
1.9. Filmlerin Elektriksel Özdirençlerini Ölçme Yöntemleri	33
1.9.1. İki nokta kontak metoduyla özdirenç ölçme	33
1.9.2. Dört nokta kontak metodları	34
1.9.2.1. Dört nokta prob metodu	34
1.9.2.2. Van Der Pauw metodu	36
1.10. Elektrokimyanın Temelleri	37
1.11. Elektrodpozisyonu Etkileyen Faktörler	41
1.12. Elektrot Kinetiği	42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	45

3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Numunelerin Hazırlanması	47
3.2. İnce Filmlerin XRF Ölçülerinin Alınması	47
3.3. XRD Analizi	48
3.4. EDX (Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi) Analizi	50
3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
3.6. Elektriksel Direnç Ölçüm Sistemi	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	52
4.1. XRD Bulguları	52
4.2. XRF Bulguları	59
4.3. EDX Bulguları	62
4.4. İnce Film Alaşımlarının Yüzey Morfolojisi	68
4.5. İnce Film Numunelerin Direnç Bulguları	74
5. SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

γ	: Gama ışını
XRF	: X ışını flüoresans
XRD	: X ışını kırınımı
EDX	: Enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Å	: Angstrom
FET	: Alan etkili transistör

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Temel büyütme işlemleri (a) island (ada) (b) layer-by-layer (tabaka), ve (c) Stranski-Krastanov tipi (K. L. Chopra,1983).....	5
Şekil 1.2. Tipik bir elektro depolama düzeneği (Karahan, 1997).....	10
Şekil 1.3. Elektrokimyasal depolama hücresi ve hücre ile ilgili temel kavramlar (Karahan,2002).....	12
Şekil 1.4. Alaşımelerde "bileşenler- üretim-sonuç" özellikleri. (Demirci, 2004).....	13
Şekil 1.5. Elektromanyetik spektrum.....	15
Şekil 1.6. X Işınlari Oluşumu.....	17
Şekil 1.7. X-ışınları spektrumları (Söğüt, 2000).....	20
Şekil 1.8. Bazı Detektörlerin Ayırma Güçleri (Bertin, 1975).....	23
Şekil 1.9. Si (Li) Detektörünün Şematik Gösterimi.....	24
Şekil 1.10. EDXRF (Brouwer, 2003).....	28
Şekil 1.11. WDXRF(Brouwer, 2003).....	29
Şekil 1.12. Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları.....	30
Şekil 1.13. Amorf Yarıiletkenlerde DOS ve Mobilitenin enerjiye göre dağılımı (Davis ve Mott, 1979).....	33
Şekil 1.14. İki-problu metotla öz direnç ölçme devresi.....	33
Şekil 1.15. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası.....	35
Şekil 1.16. Van Der Pauw Metodu ölçme şekilleri.....	36
Şekil 1.17. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	37
Şekil 1.18. Elektrokimyasal hücre a : İki elektrotlu b : Üç elektrotlu.....	41
Şekil 1.19. Üç elektrotlu hücrede potansiyel gradientinin sistematik gösterimi (Peter T. Kissinger, William R. Heineman, 1984).....	43
Şekil 1.20. Çift tabakanın yapısı (Yıldız A. ve Genç Ö. 1993).....	43
Şekil 1.21. Taban üzerinde film oluşum adımları (R.Greef, R.Peat, L.M.Peter, D.Pletcher, J.Robinson, 1985).....	44
Şekil 3.2. EDXRF deney sistemi.....	48
Şekil 3.3.a. Philips X`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının genel görünümü.....	49
Şekil 3.3.b. Philips X`Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının iç görüntüsü.....	49
Şekil 3.4. LEO Evo 40 EDX cihazı.....	50
Şekil 3.5. SEM Cihazı.....	51
Şekil 3.6. Dört Nokta Yönteminin Cihazları [soldaki: Lucas Labs Pro4 ve sağdaki: Keithley 2400 Sourcemeter (güç kaynağı)].....	51
Şekil 4.1. NiCoCu-1 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	52
Şekil 4.2. NiCoCu-2 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	53
Şekil 4.3. NiCoCu-3 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	53
Şekil 4.4. NiCoCu-4 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	54
Şekil 4.5. NiCoCu ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları.....	54
Şekil 4.6. NiCu-1 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	55
Şekil 4.7. NiCu-2 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	55
Şekil 4.8. NiCu-3 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	56
Şekil 4.9. NiCu-4 alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	56
Şekil 4.10. NiCu ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları.....	57
Şekil 4.11. NiCu-1a alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	57
Şekil 4.12. NiCu-2a alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.13. NiCu-3a alaşım ince filminin XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.14. NiCu-a ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları.....	59

Şekil 4.15. NiCoCu ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu.....	60
Şekil 4.16. NiCu ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu	61
Şekil 4.17. NiCu-a ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu	61
Şekil 4.18. (a) CoNiCu-1, (b) CoNiCu-2, (c) CoNiCu-3, (d) CoNiCu-4 ince film numunelerinin EDX spektrumları.....	64
Şekil 4.19. (a) NiCu-1, (b) NiCu-2, (c) NiCu-3, (d) NiCu-4 ince film numunelerinin EDX spektrumları.....	66
Şekil 4.20. (a) NiCu-1a, (b) NiCu-2a, (c) NiCu-3a ince film numunelerinin EDX spektrumları.....	68
Şekil 4.21. NiCoCu-1 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	69
Şekil 4.22. NiCoCu-2 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	69
Şekil 4.23. NiCoCu-3 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	70
Şekil 4.24. NiCoCu-4 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı	70
Şekil 4.25. NiCu-1 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	71
Şekil 4.26. NiCu-2 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	71
Şekil 4.27. NiCu-3 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.28. NiCu-4 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.29. NiCu-1a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 4.30. NiCu-2a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 4.31. NiCu-3a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı.....	74

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kuantum sayıları ve seçim kuralları.....	18
Tablo 1.2. 25°C' de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980)	39
Tablo 3.1. NiCu ve NiCoCu filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin içerikleri ve çözelti pH' ları.....	47
Tablo 4.1. CoNiCu serisi ince filmlerinin EDX sonuçları	62
Tablo 4.2. NiCu serisi ince filmlerinin EDX sonuçları.....	62
Tablo 4.3. NiCu-a serisi ince filmlerinin EDX sonuçları.....	62
Tablo 4.4. İnce film alaşımlarının direnç ölçümleri (Alüminyum altlıkla birlikte).....	74

1. GİRİŞ

Son yıllarda en fazla araştırma yapılan alanlar arasında ince film teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilen filmlerin özelliklerinin incelenmesi günümüzde de büyük önem taşımaktadır. İnce filmler, malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başına sağlayamadıkları birçok özellikleri onlara kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstri alanlarında ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıkları için elektronik devre elemanları olarak da kullanılabilirler. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları güneş pilleri üretiminde kullanılacak birçok yarıiletken ince film malzemenin düşük maliyetlerde cam, metal ya da plastik folyo gibi tabakalar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabileceğini göstermiştir. Günümüzün elektronik sanayisi, ileri teknolojinin kullanıldığı ve üretildiği birimlerin başında gelmektedir (Kılınç, 2006).

İnce film, altlık olarak katı bir malzeme üzerine atomik, moleküler ya da iyonik türlerin yoğunlaştırılmasının kontrol edilerek hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddelerin özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar görülür. Çeşitli ince film üretme yöntemleri vardır. Bunlardan biride elektrodepozisyon yöntemidir. Elektrodepozisyon yöntemi, ince film ve katmalı yapıların üretiminde 1948 yılından beri kullanılmaktadır (Brenner, 1963). Bu teknik ile depozisyon işlemi hem çift elektrolit hem de tek elektrolit kullanılarak yapılabilmektedir (Yahalom ve Zadok, 1987). Elektrodepozisyon en basit, ucuz, büyük alanların depozisyonuna imkân sağlaması ve vakum sistemine gerek duymayan özelliklerinden dolayı daha yaygın bir kullanım alanına sahip olan ince film elde etme yöntemlerinden biridir. Bu teknik ile μm kalınlık mertebesinde filmler üretilebileceği gibi 1.5 nm kadar tabaka kalınlıklarına sahip katmanlı yapıların üretiminde de oldukça başarılı sonuçlar alınmaktadır (Schwarzacher ve Lashmore, 1996).

Doğal ve yapay olmak üzere iki tür malzeme bulunmaktadır. Bu malzemelerin özellikleri; XRF tekniği, X-ışınları kırınımı (XRD), diferansiyel termik analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), kızılötesi spektroskopisi (IR) gibi yöntemlerle belirlenebilmektedir.

X-ışınları ile ilgili yapılan çalışmalar başta numune analizi olmak üzere atom içerisinde elektronların dizilişi tabakalara bölünüşümü ile ilgili çalışmalarla giderek artmıştır. Günümüzde, X-ışını flüoresans (XRF) tekniği; meteorolojide, alaşım analizlerinde, endüstri problemlerinde, sanat ve arkeolojide, kalite kontrollerinde, jeolojik cevher analizlerinde ve daha birçok sahadaki katı veya sıvı fazlı numune analizlerinde kullanılmaktadır (Mantler Schrenier, 2000). XRF, elementlerin kantitatif ve kalitatif analizler için çok kullanılan ve önemli avantajları olan bir nükleer analitik tekniktir. XRF, maddelerin bütün çeşitlerinin kimyasal bileşimlerini tanımlamak için kullanılan analitik bir metottur. Bu maddeler katı, sıvı, toz, filtreden geçirilmiş veya diğer formlarda olabilir. XRF, bazı durumlarda tabakalar ve kaplamaların, kalınlık ve bileşimini tanımlamak için de kullanılabilir. XRF metodu hızlı, doğru ve tahribatsızdır. Bu metotta, numunenin hazırlanması çok az zaman alır. XRF, atık mineralleri, suyun çevresel analizleri, madencilik, maden bilimi ve jeoloji ile birlikte gıda endüstrisi, metal, çimento, polimer ve plastiği kapsayan geniş bir uygulama alanı vardır. Ayrıca XRF, eczacılık ve araştırmalar için çok kullanışlı bir analiz tekniğidir. XRF spektrometre sistemleri; Enerji ayrımlı (EDXRF) ve Dalga ayrımlı (WDXRF) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. (Brouwer, 2003; Söğüt, 2006). Ayrıca, X-Ray Flüoresans Spektrometresi ince film analizleri ve ince filmin kalınlığının ölçülmesinde de kullanılmaktadır. XRD sistemi ise; çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir aletsel yöntemdir. Yöntem; süper iletkenler, seramikler, metaller, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, kaplama malzemeleri, maden analizleri, toprak analizleri, böbrek ve mesane taşları, bazı adli konularda, pigmentler, çimentolar, doğal veya yapay mineraller herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin v.s analizlerinde de kullanılmaktadır.

Teorikte, XRF tekniği periyodik sistemde hidrojen ve helyum elementi dışında tüm elementlere uygulanabilmektedir. Buda yaklaşık 1-100 keV enerji aralığını kapsamaktadır. XRF tekniğinin günümüzde yaygın olarak kullanılma sebeplerinden biri numuneye zarar vermeden tahribatsız olarak kısa sürede ölçüm yapılabilmesidir. (Demirci ve Yalçınkaya, 1992).

Gelişen teknolojiye bağlı olarak, hem XRF hem de XRD çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi sağlıktan tekstile kadar çeşitli alanlarda XRF ve XRD kullanılmaktadır. Hem XRF hem de XRD'nin uygulama alanlarında alaşım etkileri hesaba katılmazsa, elde edilen verilerde önemli ölçüde hatalara sebep olabilirler. Örneğin; ince film yöntemiyle yapılan kaplamalarda, kaplamanın kalınlığı XRF yöntemiyle ölçülmektedir. Bu yöntem, kaplamadaki elementlerin bir radyoizotop kaynak ya da X-ışını tüpü ile bombardıman edilmesi sonucu karakteristik K X-ışınları yayımlanır. Bu ışınlar uygun bir dedektörle sayılarak spektrumları elde edilir. Bu spektrumlar kullanılarak kaplamaların kalınlıkları ölçülebilir.

Bu araştırmanın amacını; CoNiCu, NiCu ve NiCua serileri ince film alaşımlarının XRF ve XRD ile incelenmesi oluşturmaktadır.

1.1. İnce Filmler

İnce film, altlık olarak katı bir malzeme üzerine atomik, moleküler ya da iyonik türlerin yoğunlaştırılmasının kontrol edilerek hem doğrudan bir fiziksel işlemle hem de bir kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulur. Yalnız başına atomik, moleküler ya da iyonik durumlar hem buharlaştırma hem de sıvı formunda oluşturulabilir. İnce filmler oluşurken bunu oluşturan maddelerin özellikleri ile ince film oluştuktan sonraki özellikleri arasında sapmalar görülür (Kılınç 2006).

İnce filmin oluşumu çekirdek büyütme işlemi şeklinde gerçekleşir. Genel olarak çeşitli deneylerle ve teorik çalışmalarla büyütme işlemlerinin ortaya çıkması aşağıdaki gibi sıralanabilir.

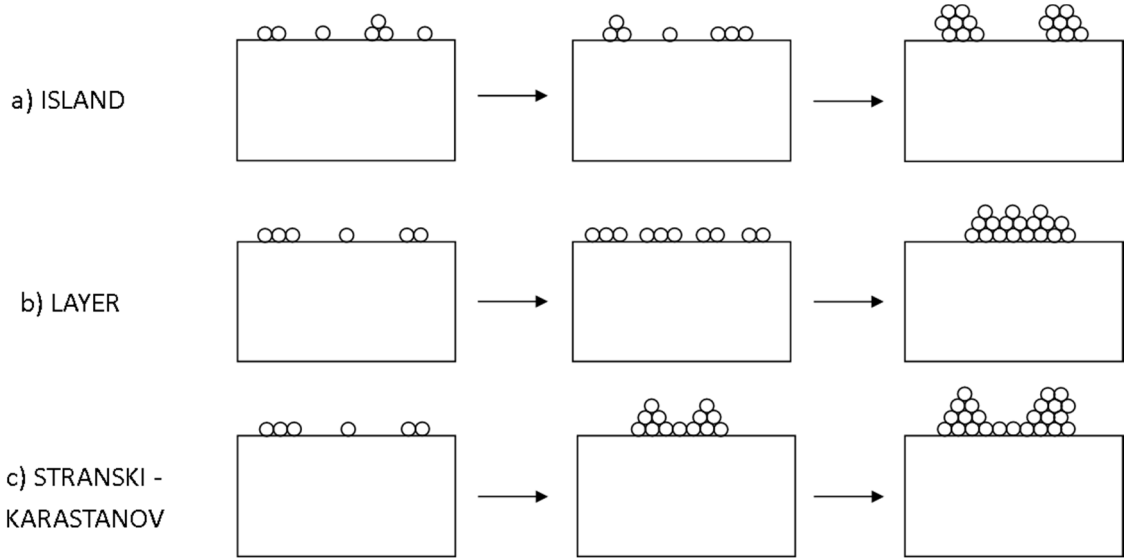
1. Altlık ile etkileşecek olan madde, hız bileşenlerini altlıkta normale düşürürler (çarpışma enerjisinin çok yüksek olmaması sağlanır) ve bu maddeler fiziksel olarak altlık yüzeyinde soğurulurlar.
2. Soğurulmuş malzemeler başlangıçta altlık ile ısısal dengede değildirler ve altlığın yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece düzenlenim daha büyük kümeleri oluşturur.
3. Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen düzenlenme termodinamik olarak kararlı değildir ve depolama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet katılama parametrelerine bağlı olarak böyle bir küme yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yaparsa, kümenin büyüklüğü artmaya başlar. Belirli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra küme

termodinamik olarak kararlı olmaya başlar. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik-büyüküklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır.

4. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü, türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısıl difüzyon, sıcaklık ve altyapının kimyasal doğası gibi parametrelerine bağlıdır. Bir çekirdek hem altlık yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi altlığa dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki yanal (paralel) büyüme oranı dik olan büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır.
5. Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle yüzey alanını küçültmek üzere birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi "topluluk" olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak altlık sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir.
6. Daha büyük adalar kaplanmamış altlıkların delikleriyle ve kanalların ayrılmasıyla birlikte büyür. Bu evredeki filmlerin yapısı tümüyle sürekli film deliklerinin ve kanalların doldurulması şartıyla sürekli olmayan ada tipilerinden gözenekli ağ tiplerine kadar değişir. Büyütme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film vermesi için bunun en sonunda doldurulması olarak özetlenebilir. Katkılanmanın ve altlığın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak;
 - a. Tabaka (layer) tipi
 - b. Adacık (island) tipi
 - c. Karışık (Stranski-Krastanov)

tip olarak üç grupta betimlendirilebilir.

Bu evreler Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyütme ada oluşumunu meydana getirerek oluşur.



Şekil 1.1. Temel büyütme işlemleri (a) island (ada) (b) layer-by-layer (tabaka), ve (c) Stranski-Krastanov tipi (K. L. Chopra,1983).

Özel durumların dışında kristalografik düzenlenim ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağıtılmıştır. Böylece, büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenimlerin ve kristalografik düzenlenimlerin yanlış eşleşmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Eğer taneler rasgele düzenlenirlerse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Ancak, eğer tane genişliği (20 \AA ' dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri halo tipi (ışık halkası) olan çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan) yapıya benzer. Eğer farklı adaların düzenlenimleri uygun tek kristalli altlık üzerinde özel katkılama içererek aynı devam ediyorsa, bu filmim bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial/tek-kristal film olarak adlandırılır.

Tane sınırları yanında, epitaxial filmlerde ayrılma hattı, istifleme hatası, mikroçiftler ve çift sınırlar, çoklu yer alan sınırlar (multiple-positioning boundaries) ve nokta hatalarının toplamından oluşmuş önemsiz hatalar (örneğin ayrılma halkaları, istifleme hatası ve küçük nokta hataları) gibi diğer yapısal bozuklukları içerir. İstifleme hatası ve çift sınırlar gibi bozukluklar aşağı yukarı polikristallerde de oluşmaktadır. İnce filmde boşlukların artmasına neden olabilecek diğer mekanizmalar;

- ✓ Altlık- film yapısının uygun olmaması
- ✓ İnce filmin doğasında olan büyük gerilimler
- ✓ Filmin altlık yüzeyine kadar boşlukların devam etmesi

Sürekli bir film oluşturulduktan sonra, izotropik olmayan büyüme altlığın normalinde silindirik kolonlar şeklinde yer alır. Her şeyden önce filmin yanal tane büyüklüğüne (ya da kristal kalınlığına) başlangıç çekirdek yoğunluğuna bakılarak karar verilir. Ancak yeniden kristalleşme, birleşme evresi boyunca oluşuyorsa, yanal tane büyüklüğü başlangıçtaki çekirdekten ortalama ayırımından büyük olur ve altlık üzerindeki tane büyüklüğü film kalınlığı küçük kalınlıklar için filmin kalınlığına eşittir. Daha kalın filmler için, yeniden çekirdek oluşumu öncelikle büyütülmüş tanelerin yüzeyinde oluşur ve her bir dikey sütun normal büyütmeden mümkün olan sapmalarla birlikte çoklu tanelerle büyür (K. L.Chopra,1983).

1.2. İnce Film Depolama Teknikleri

1.2.1. Buhar Depolama Teknikleri

Buhar katkılama teknikleri iki kategoriye ayrılabilir:

- ✓ Fiziksel Buhar Depolama (PVD)
- ✓ Kimyasal Buhar Depolama (CVD)

1.2.1.1. Fiziksel Buhar Depolama (PVD)

PVD tekniğinin en önemli özelliği fiziksel yardımla buharın kaynaktan altlığa geçmesidir. Aslında bu, katkılama ortamına çıkan bir vakum ortamındaki gaz moleküllerinin ortalama serbest yolunun büyüklüğünün depolama haznesinin boyutundan ve kaynak-altlık uzaklığından daha büyük olmasıyla başlar. Böyle düşük basınç ortam şartları altında molekül hazneleri olarak malzemenin kaynaktan altlığa geçişi gerçekleşir. Katı bir malzemenin buhar türleri hem ısısal buharlaştırmayla hem de mekanik olarak enerjik ağır parçalar kullanarak yüzeyden atomları ya da molekülleri düşürerek yaratılabilir. Bu teknikte kendi içinde ikiye ayrılır;

1.2.1.1.1. Vakumda Buharlaştırma

Vakumda buharlaştırma en geniş şekilde kullanılan tekniklerden biridir. İsminden de anlaşıldığı gibi bu teknik katı malzemenin yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla buharlaştırılması ve bir film oluşması için daha soğuk olan altlık üzerine yoğunlaşmasından oluşur.

Vakumda buharlaştırmanın diğer çok önemli türü molekül haznesinin tabakalaştırılmasıdır (MBE). İsminden de anlaşıldığı gibi MBE, bir yüksek vakum (UHV) sistemi içinde kontrollü olarak her bir nokta kaynaktan ortaya çıkan bir veya daha fazla atomik yada molekül demetlerinin yönlendirilmesiyle epitaxial (tabaka) filmleri büyütmeyi içerir. MBE,

çok karmaşık ve pahalı bir işlemdir. Özellikle bileşikli malzemeler örneğin II-IV ve III-V bileşikli yarıiletkenler epitaxial büyüme çalışmaları için önemlidir.

1.2.1.1.2. Püskürtme

Isısal buharlaştırma yanında, buhar türleri mekaniksel olarak bir katı malzemenin yüzeyinin reaksiyona girmeyen enerjik iyonlarla bombardıman edilerek atomların ya da moleküllerin düşürülmesiyle de yaratılabilir. Püskürtme olarak bilinen bu dışarı atma işlemi bombardıman edilen iyonların hedef atomlarla etkileşerek momentum transferi yapması sonucunda oluşur. Püskürtülen türler bir ince film formu oluşturmak için bir altlık üzerine yoğunlaştırılır. Bir katılama tekniği olan püskürtme işleminin özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir: Genellikle, püskürtülen türlerin çoğunluğu nötrdür. Her bir çarpışan iyon başına kaçan türlerin sayısı olarak tanımlanan püskürtülen ürün, bombardıman edilen iyonların kütlesiyle ve enerjisiyle birlikte artar. Hedef -altlık sisteminin geometrisine ve iyon geçiş yoluna (tarzına) bağlı olarak çok çeşitli püskürtme şekli vardır.

- a) Parlamalı boşalımla püskürtme
 - ✓ Diyod püskürtme
 - ✓ Ön gerilim püskürtme
 - ✓ İyonların anot olarak tutulmasıyla püskürtme
 - ✓ Gaz giderici püskürtme
 - ✓ Magnetron püskürtme
 - ✓ Triod püskürtme
- b) İyon-hazne püskürtme

1.2.1.2. Kimyasal Buhar Depolama (CVD)

Katılama için altlık yüzeyinde vakum gerekmeden homojen olmayan bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi CVD tekniğinin en önemli özelliğidir. CVD tekniğinin en önemli avantajları:

1. Genellikle, düşük vakum içeren tesisler istenir ve böylece nispeten basit düzenekler kurulur ve hızlı geri dönüşüm mümkün olur.
2. Yüksek $\sim\mu\text{m}/\text{min}$ katılama oranı mümkündür.
3. Katılama bileşiklerini stokimetri (stoichiometry) ile kolayca kontrol etmek mümkündür.
4. Safsızlıkların miktarı kontrol edilerek katılanmaları nispeten kolaydır.
5. Çoklu bileşik alaşımları katılamak mümkündür.

6. Kırılgan malzemeler vakumda buharlaştırma ile kıyaslandığında nispeten daha düşük sıcaklıkta katkılanabilir.
7. Çok iyi ve düşük safsızlıklar içeren epitaxial tabakala kolaylıkla büyütülebilirler (Chopra, 1983).

1.2.2. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

Kimyasal banyo yöntemi kabaca, uygun stökiyometriye sahip sulu çözeltisi hazırlanan kimyasal maddeleri kullanılarak uygun sıcaklıkta uygun altlıklar üzerinde film üretme yöntemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntemde altlık hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılır ve film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynar ve film oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı aynı tutulmak zorundadır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem özellikle bazı sülfütlü ve selenitli filmlerin üretilmesinde başarılı ile kullanılmıştır.

Bu teknik diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, düşük altlık sıcaklıklarına sahip olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir. Buna karşılık kimyasal banyo yönteminin de reaksiyon kinetiklerinin izahı çok karmaşık ve çok zordur ve film üretimi sırasında zehirli veya patlayıcı gazlar oluşabilir.

1.2.3. Elektrokimyasal Depolama

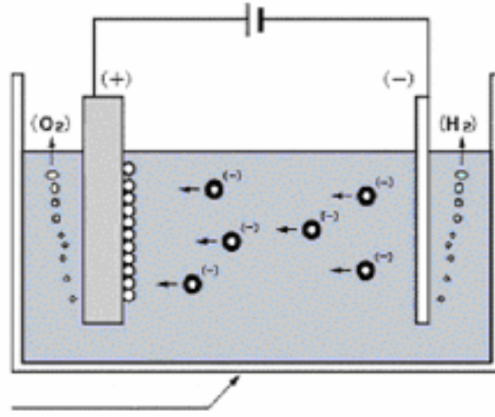
19. yüzyılın ortalarında, elektrolizle şekillendirme banknotlar için yazma düzlemlerinin üretimi için uygulanıyordu (Safranek ve ark., 1988). Elektrokimyasal teknoloji elektronik endüstrisine düşük, sonlu yazı devre tahtaları uygulamaları için 50 yıl önce girdi. Sert magnetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. CoNi, CoNiP, CoW, CoWP, CoMnP, CoPtP ve CoP (Luborsky, 1970) gibi teknolojik uygulamaya sahip magnetik maddelerin yapımında kullanılır. Bu yüzden mikro sistem ve elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır. Elektro depolamayı oluşturan banyo kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, çalkalama gibi parametreler magnetik özellikleri değiştirebilir.

Elektro depolama bir elektrolitik çözeltiden metal iyonlarının katot üzerinde indirgenerek depolanması olayıdır. Elektrokimyasal depolama yöntemi, elektrokimyasal mikro fabrikasyon diye genelleştirebileceğimiz bir dizi işlem grubundan biridir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon, kendisine alternatif diğer teknolojiler üzerine bazı avantajlara sahiptir.

Bugün elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler dâhil, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır (Romankiw, 1997).

Elektrokimyasal mikro fabrikasyon işlemlerinin temel prensiplerinin (akım dağılımı, kütle transferi, elektrot kinetikleri, büyütme oranları, asitlik dereceleri, elektro depolamanın yapıldığı altlık özellikleri) teorik olarak anlaşılması ve aynı zamanda madde bilimi ve mühendislik, deneysel ve teorik aletleri elektrokimyasal bir şekilde üretilen maddelerin özellikleriyle ilişkilendirilmesine izin vermesidir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir kesinlik oranıyla başarılabilmesi sayesinde, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde rol oynayacağı bilinmektedir. Ek olarak elektro depolama işlemi çevre dostu olarak israfı minimize etme açısından tercih edilmektedir. Etkili bir elektrokimyasal depolama sisteminin gelişmesi, elektrot yüzeyinde arzulanan akım dağılımı ve kütle transferini sağlayan bir tasarımın dikkatlice dizayn ve üretimini gerektirir. Elektro depolamanın en önemli aşamasında arzu edilen filmin üretilebilmesini sağlayacak elektrolit kompozisyonunun oluşturulması gelir. Çok çeşitli elektrokimyasal depolama sistemleri mevcuttur. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; kanal akışlı, elektrolitik jet, yarılmış jet, çok ağızlı sistemlerdir. Numune yönlendirme, filtreleme koşulları, elektriksel kontak, elektrolitin ısıtılması, kararlı durum banyo kontrolü elektro-depolama aleti dizayn ederken hesaba katılması gereken önemli ayrıntılardır. Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde cereyan eden olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir.

Elektrokimyasal hücrenin tipik şekli, Şekil 1.2.'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Tipik bir elektro depolama düzeneği (Karahan, 1997)

Michael Faraday'ın 19. Yüzyılım başlarında, elektrolizin temellerini tanımaya başlaması yeni uygulamalara yol açtı. Faraday'ın iki kanunu şöyle özetlenebilir.

Elektroliz ile elektrotta şekillendirilen temel ürünün kütlesi, direkt olarak geçen elektriğin miktarına bağlıdır. Sabit akım şartları altında;

$$\begin{aligned} m &\propto I \cdot t \\ m &= z \cdot I \cdot t \end{aligned} \quad (1.1)$$

Burada m , temel ürünün kütlesi (g); I , akım (A); t , zaman (s) ve z , orantı sabitini (elektrokimyasal eşdeğer) temsil etmektedir. z , 1 amper saniyede elektroliz sırasında serbest kalan madde miktarı olarak tanımlanır. (1 Coulomb olarak da isimlendirilir) Uygunluk için daha pratik bir birim, 1 amper-saat veya 3600 Coulomb'tur.

Aynı elektrik yükünün çeşitli elektrolitlerden geçirilmesi durumunda, katotta toplanan madde miktarları, çözeltilerin elektrokimyasal eşdeğer gramları ile doğru orantılıdır.

$$\begin{aligned} m_1 &\propto \frac{M_1}{n_1} \propto z_1 \\ m_2 &\propto \frac{M_2}{n_2} \propto z_2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Burada m_1 ve m_2 ana ürünün kütlesi (g), M_1 ve M_2 molar kütle (g mol^{-1}), n_1 ve n_2 reaksiyondaki elektronların sayısı, z_1 ve z_2 elektrokimyasal eşdeğerleri gösterir.

(1.1) ve (1.2) kanunlar birleştirilerek bir tek formül çıkarılabilir.

$$\begin{aligned} m &= k \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \\ m &= \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \end{aligned} \quad (1.3)$$

F, Faraday sabitidir. Faraday kanununun en önemli kullanımı elektro depolama parametreleri ile film kalınlığının önceden hesaplanabilmesidir.

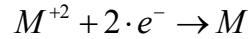
Sabit akımda (1.1) denklemi (burada V, hacim ve ρ, yoğunluk);

$$V \cdot \rho = I \cdot t \cdot \frac{M}{n} \cdot F \quad (1.4)$$
$$V = I \cdot t \cdot \frac{M}{n} \cdot F \cdot \frac{1}{\rho}$$

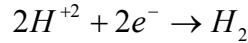
$V = A \cdot X$ (A, kaplama alanı ve X, depolamanın derinliği) yerine konulursa buradan X;

$$X = I \cdot \frac{t}{A} \cdot \frac{M}{n} \cdot F \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1.5)$$
$$X = j \cdot t \cdot \frac{M}{n} \cdot F \cdot \frac{1}{\rho}$$

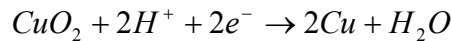
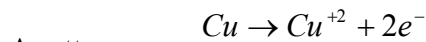
Bu %100'lük bir akım verimi için geçerlidir. Verim düştükçe depolanan miktarda düşer. Elektro depolama işlemi için katodik reaksiyon büyük bir öneme sahiptir. Metal depolamanın genel eşitliği;



Buna hidrojen açığa çıkması da eşlik eder.



Katotta oluşan diğer reaksiyonlarda olabilir. Örneğin;



Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır. Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etme, örneğin depolanan metalin tabakaları farklı şekillerde, elektronik veya mühendislik özelliklerinde olabilir. Bir oksit veya diğer bir inorganik bileşen anodize edilmiş yeni fiziksel özellikleri olan ürün elde edilmesine yarar.

Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesi, istenmeyen bir oksit filmin kaldırılması veya mikron boyutta aşındırma yapılmasını sağlar.

Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektro depolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.

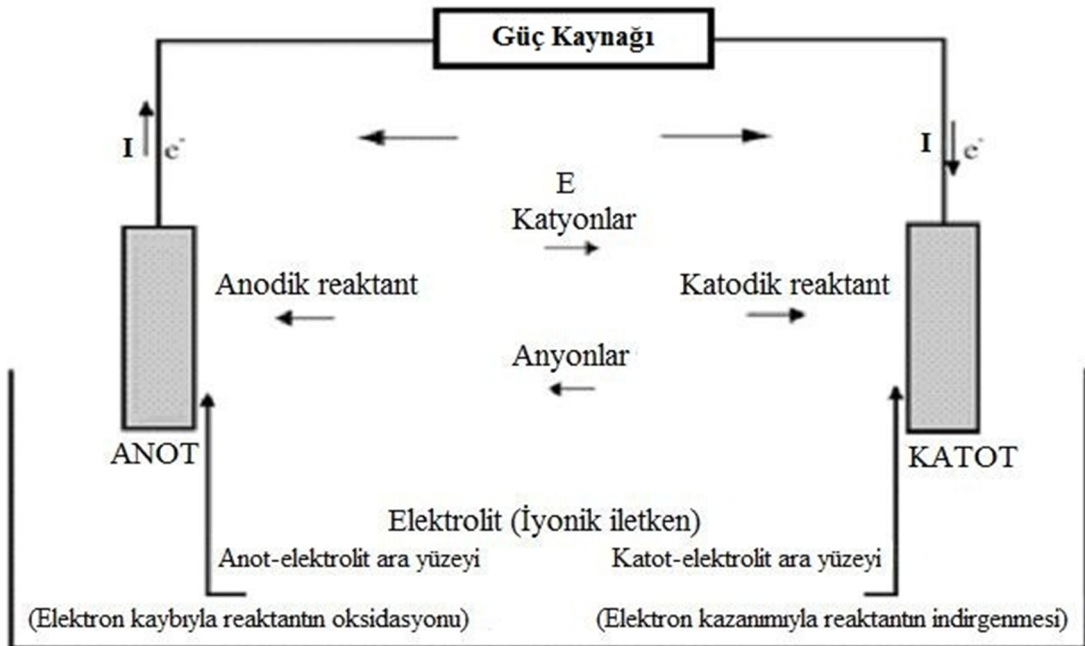
Seçici bir şekilde iş parçalarından metali açık devre çözeltisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır

Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.

Elektrokimyasal depolama hücresinin temel parçaları, bir elektrolitle kontak kurabilen bir anot ve bir katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi gerçekleşir. Diğer bir deyişle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin oksidasyonu söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Her iki elektrotta etkili elektron ileticisi ve genelde metal olmalıdır. (Karbon, özel seramikler, iletken polimerler ve yarı iletkenlerde olabilir) Elektro depolama işlemlerinde genelde dikkat edilen hususlar şunlardır:

- Akım akışı elektron akısıyla aynı yönlüdür.
- Ara yüzey bölgelerinde yük transferi çok küçüktür ($=10^{-9}$ m)

Elektrolitler organik tuzların asit veya bazların yeterli iletkenliği sağlayan sulu çözeltilerini içerirler. Belli durumlarda erimiş tuzlar sulu olmayan çözeltiler ve hatta katı hal elektrolitleri özel uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 1.3. Elektrokimyasal depolama hücresi ve hücre ile ilgili temel kavramlar (Karahana,2002)

Şekille ilgili şu yorumlar yapılabilir.

Anot, katot ve elektrolite ilaveten anodik reaktant ve katodik reaktant öğeleri de elektrokimyasal depolamanın bir parçasıdır.

Elektrolitteki akım; pozitif yüklü katyonların (Katoda doğru yol alırlar) ve negatif yüklü anyonların (anoda doğru yol alırlar) iki doğrultuda hareketi ile sağlanır.

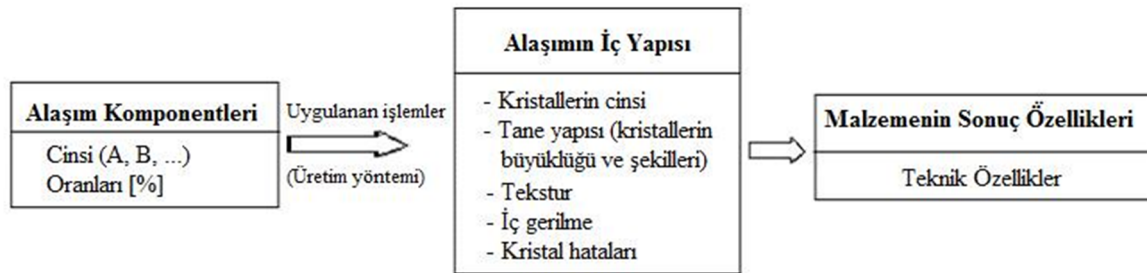
Elektrotlardaki ve dış elektrik devresindeki akım doğrudan ve elektron hareketi ile sağlanır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar iki elektrotun reaksiyonlarının bileşenidir. Sistem elektriksel olarak nötrdür. Toplam katodik akım anodik akıma eşittir ve terstir.

Elektrot reaksiyonları elektrolit ve elektrot arasındaki çok sınırlı bir ara yüzeyde cereyan eder. Bu yüzden bir elektronik ve iyonik iletken arasındaki yük transferi gibi elektrot reaksiyonlarının belirlenmesi mümkündür. Böyle reaksiyonlar doğada heterojendir (Karahan, 2002).

1.3. Alaşım Oluşumu

İki farklı metalin belirli oranlarda karıştırılmasıyla oluşan yeni yapıya alaşım adı verilir. İki metalden alaşım oluştururken alaşım özelliklerini anlayabilmek için, alaşımı oluşturan elementlerin cinsi, miktarı (oranı) ve tane yapısını anlamak oldukça önemlidir.



Şekil 1.4. Alaşımlarda "bileşenler- üretim-sonuç" özellikleri. (Demirci, 2004)

1.3.1. Alaşımlandırma ve İçyapı Oluşumu

Herhangi bir alaşım oluşturacak A ve B elementlerinin cinslerine bağlı olarak, oluşturabilecekleri içyapıyı (katı halde alaşımın içyapısını) ikiye ayrılmaktadır:

İlk seçenek olarak tek bir cins kristal oluşabilir. Bu durumda yapı, bir kristal cinsinden oluşur ama çok kristal (polikristal) yapıdadır. Bu kristal cinsi alaşım elementlerinden birinin kristal şekli olabilir (katı eriyik) veya her iki elemente ait atomlar alaşım

elementlerinin her birinin kristal cinsinden tamamen farklı bir kristal kafesi ve atom yerleşim biçimi ile başka bir kristal türü oluşturabilirler.

Alaşımı oluşturan metaller alaşım içerisinde her biri ayrı ayrı kendi kristalini oluşturabilirler (kristal karışımı). Bu kristaller diğer elementi sınırlı oranda eritebilir; belli oranda eritilmiş olarak yapı içerisinde katı eriyik kristalleri halinde bir arada bulunabilirler. Alaşımın içyapısının hangi fazlardan oluşacağı alaşım elementlerinin:

- Kimyasal özelliklerine (elektron konfigürasyonu, elektronegatiflik gibi),
- Atom çaplarının büyüklüğüne (atom çapı oranlarına),
- Büyük ölçüde her bir metalin kendi kafes yapılarına,

bağlı olarak ortaya çıkar (Demirci, 2004).

1.3.2. Katı Eriyikler (Karışım Kristalleri)

Bir kristalin (sözgelimi A-metal) başka bir kristali (B-metal) hangi orana kadar eritebileceğine (eritme yeteneği) veya sonuçta hangi cins bir karışım olacağına ilişkin tayin edici etkenleri önemine göre özellikle iki noktaya indirmek mümkündür:

- Kafes yapılan benzerliği
- Atom yarıçapı farkı

Metallerin (A ve B) birbirlerini her oranda eritebilen katı eriyik oluşturabilmeleri için, bu metallere ait kristallerin aynı kafes yapılarına sahip olmaları ve kafes parametrelerinin (atom çaplarının) yakın olması gerekir; bu yakınlık derecesi eritebilme mertebesini (eritme sınırını) belirleyecek en önemli etkidir. İyon yarıçaplarının bir birine çok yakın olması bu iki metalin iyi bir alaşım oluşturabileceklerinin bir kanıtıdır. Alaşım oluşmasında diğer bir önemli parametre olan malzemenin kristal yapılarıdır (Kittel, 1996; Sümer, 1966). Kristal yapıları birbirinden tamamen farklı olan iki element alaşım yapmaz denebilir.

Bu iki husus gerekli ancak sonucun belirlenmesinde yeterli değildir; diğer büyüklükler de (valans elektronu yoğunluğu, elektronegatiflik gibi.) katı eriyik oluşumuna etki gösterirler.

Atom yarıçap farkı ne kadar küçükse (kafes parametreleri ne kadar yakınsa) elementlerin katı halde birbirlerini eritebilme yetenekleri o kadar büyür. Ancak iki metalin alaşımlanıp alaşımlanmayacağı tek bir özellik ile anlaşılacak kadar kolay değildir. Atom çapları farkı %8'den az olan elementler birbirlerini her oranda eritebilir, aynı kristal içerisinde her iki A ve B atomları her oranda yer alabilirler. Atomlar arasındaki çap farkının artması ile katı eriyik alanı daralır, eritme yeteneği düşer; A ve B atom çapları farkının %14-15'ten daha

fazla olması durumunda her iki element katı halde birbirlerini eritemez kabul edilebilir (Demirci, 2004).

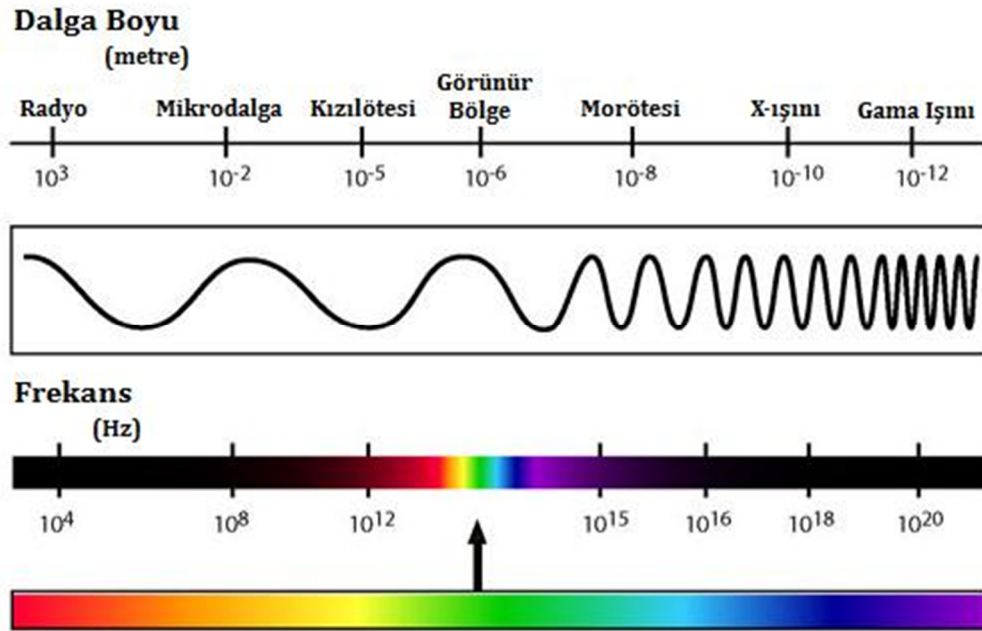
1.4. X Işınları

1.4.1. X Işınlarmın Tanımı ve Özellikleri

Yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleriyle oluşan, 10^{-2} Å ile 100 Å dalga boylu elektromanyetik dalgalar (Şahin, 1999).

Fotonların, elektronlara enerji aktarabileceğini fotoelektrik olayı göstermektedir. Bu olayın tam karşıtı, yani, hareket eden bir elektronun ivmelenmesi sonucu kinetik enerjisinin bir kısmının veya tamamının fotona dönüşmesi sürekli X ışınlarının oluşum mekanizmasını vermektedir.

Elektromanyetik ışımadan dolayı X ışınları çift karakterlidir. Dalga ve tanecik özelliği gösterirler. Fotoelektrik, incoherent (Compton) saçılma, gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Coharent saçılma dalga özellikleridir (Bertin, 1975).



Şekil 1.5. Elektromanyetik spektrum.

1.4.2. X-ışınlarının Elektromanyetik Spektrumdaki Yeri

X-ışınları; sürekli ve karakteristik olmak üzere iki kısımda incelenir. Her ikisinde de üretim mekanizması farklıdır. Sürekli X-ışınları, yüklü parçacıkların ivmelendirilmesi sonucu oluşurken, karakteristik X-ışınları atomların uyarılması sonucu, elektronik seviyeler arasındaki geçişler sırasında yayımlanır. Yüksek enerjili bir elektron, bir α parçacığı bu vazifeyi görebilirler. X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyunun daha kısa, dolayısıyla frekansı ve enerjisinin yüksek olmasıdır. X-ışınlarının ait olduğu bölüm 0.01 ile 100 Å arasında denilebilir. Bir X-ışını kaynağı, bir taraftan γ -ışınları frekanslarına, diğer taraftan ise UV bölümü ışınlarına kadar yayın yapar. Aslında X-ışınları UV 'nin alt sınırı olan 1000 Å'dan başlarlar, fakat 2 ile 1000 Å'luk dalga boyları arasındaki ışınlar çok çabuk soğurmaya uğrarlar, bunlara çok yumuşak X-ışınları denebilir. 2 ile 0.8 Å arası yumuşak X-ışınlar; 0.8 Å'dan küçük dalga boylulara sert X-ışınları denir.

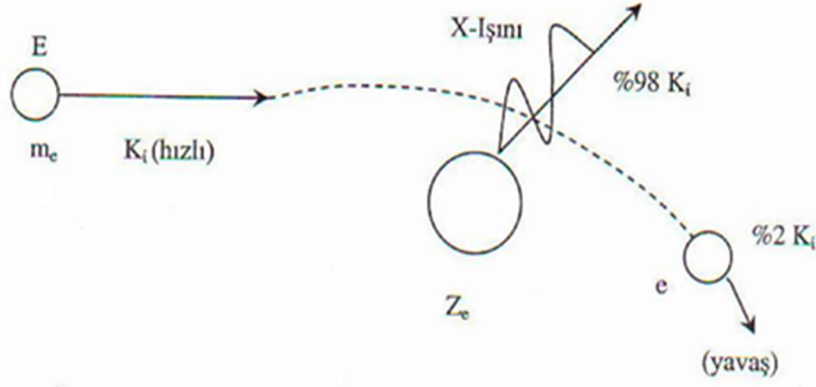
Kristalografide 0.5-2.5 Å (yumuşak), hâlbuki radyolojide 0.5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyük ve X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha enerjilidir. Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjidir. X-ışınlarının, geometrik ve fiziksel optik nitelikleri, adi ışığınki ile yaklaşık aynıdır. Fakat yukarıda belirtilen iki özelliği gereği, X-ışınlarının madde ile karşılaşması görünür ışığına nazaran farklı olmaktadır. Örneğin, X-ışınlarının dalga boyu, atomların büyüklüklerine yaklaşıktır, üstelik X-ışınları fotonlarının enerjileri atomun iç elektronik katlarının bağ enerjisine, hâlbuki adi ışığın fotonlarıysa atomun dış elektronlarının (optik elektronlar) bağ enerjisine yaklaşıktır (Yalçın, 2005).

1.4.3. X Işınlarının Oluşumu

1.4.3.1. Sürekli X Işınları

Sürekli X ışını, hızlandırılmış elektronların ağır çekirdek yakınından geçerken yavaşlayarak enerjisinin önemli bir kısmını X ışınına dönüştürmesi ile oluşur. Sürekli X ışınları, elektronlar, protonlar veya α parçacıkları gibi yüksek enerjili, yüklü parçacıkların ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken coulomb çekimi nedeniyle enerji kaybetmeleri sonucu meydana gelirler. Bu etkileşimde elektronun ısıdığı enerji, sürekli spektrum veya Bramstrahlung (frenleme radyasyonu) spektrumu olarak isimlendirilir.

Sürekli X-ışınlarının enerjisi üç faktöre bağlıdır. Bunlar; yüksek hızlı elektronun enerjisi, hedef malzemenin yoğunluğu ve elektronun hareket doğrultusu ile frenleyici çekirdek arasındaki uzaklık çekim kuvveti, artan uzaklıkla azalır (Aygün ve Zengin, 1993).



Şekil 1.6. X Işınları Oluşumu

Sürekli X ışını spektrumları geniş bir frekans aralığını kapsayan sürekli bir ışımaya karşılık gelmektedir. Bu nedenle sürekli X ışınlarına beyaz X ışınları denilir.

Klasik elektromanyetik teoriye göre; 'ivmeli hareket eden yükler elektromanyetik ışımada bulunurlar. Yüksek enerjili elektronlar bir hedefe çarptıkları zaman bu elektronların enerjilerinin % 1' i sürekli X ışınlarının oluşmasına yol açar. Hedefe (bir X ışını tüpünde anot hedef numunesidir) çarpan elektronlardan çok az bir kısmının enerjilerinin tamamı soğurular' şeklindedir. Soğurulan enerji karakteristik X ışını olarak yayımlanır. Bu elektronlar maksimum frekanslı veya minimum dalga boyulu ışımalara sebep olurlar. Bunun dışında, enerjisi kademeli olarak X ışınlarına dönüşenler de sürekli spektrumun diğer dalga boyu ve frekanslarının oluşumuna yol açar. (Aygün ve Zengin, 1993).

Kuantum teorisinde, bir X ışını tüpünde elektronlarla meydana getirilen sürekli X ışını spektrumu, uyarıcı elektronların maksimum enerjilerine karşılık gelen, λ_{\min} kısa dalga boyu sınırıyla karakterize edilir;

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V_0} \quad (1.6)$$

burada h Planck sabiti ($6.62 \cdot 10^{-27}$ erg.s.), c ışık hızı, e elektronun yükü ve V_0 ise tüpe uygulanan potansiyeldir.

Bir X ışını tüpünde elektronlar tarafından meydana getirilen sürekli X ışını spektrumu aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir.

- Kısa dalga boyu limiti λ_{\min} altında dalga boyu gözlenemez.
- Maksimum şiddetin dalga boyu λ_{\max} yaklaşık olarak $\lambda_{\min} / 2$ 'dir.
- Toplam şiddet, tüp voltajı ve hedef maddesinin atom numarası (Z) ile orantılıdır.

1.4.3.2. Karakteristik X-Işınları

Pauli dışarlama ilkesine göre atomlardaki elektronlar belli yörüngelerde bulunabilirler. Pauli prensibi "Bütün kuantum sayıları aynı olan iki elektron bir atomda bulunamazlar". n baş kuantum sayısı olup yörüngenin ve enerjinin büyüklüğünü belirler. Bu değerlere karşılık gelen kabuklar K, L, M, N, ... olarak isimlendirilirler. Kabuklar arasındaki elektron geçişlerinin uymak zorunda olduğu seçim kuralları vardır. Seçim kuralları ise; $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 1$, ve $\Delta m = 0, \pm 1$ dir. Burada Δl yörünge açısız momentum kuantum sayısı ve Δm ise magnetik kuantum sayısıdır (Tablo 1. 1).

Bir elementin karakteristik spektrumu, atomun iç yörüngelerinden elektronların koparılmasıyla oluşur (Semat, 1967). Üst yörüngeden alt yörüngeye olan geçişlerin her birinde iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar enerjili bir X ışını fotonu yayınlanır. Bu fotonlara karakteristik X ışını flüoresans fotonu denir (Bertin ve Eugene, 1975).

Tablo 1.1. Kuantum sayıları ve seçim kuralları

Sembölü	Kuantum Sayısı	Anlamı	Aldığı Değerler	Geçiş Kuralları
n	Baş	Enerjinin ve yörüngenin büyüklüğünü belirler.	1,2,...,n K,L,M,N,...	$\Delta n \neq 0$
l	Açısız	Orbitalin açısız momentumunu ve orbital şeklini belirler.	0,1,2,...,(n-1) s,p,d,f	$\Delta l \neq \mp 1$
m	Manyetik	Manyetik alan üzerinde (l) açısız momentumunun izdüşümüdür. Orbitalin dönme yönü ve atomun dış alanla etkileşmesini belirler.	-1, 0, +1	-
s	Spin	Spin yönünü işaret eder.	$\pm 1/2$	-
j	Toplam	l ve s'nin vektör toplamıdır.	$1 \pm 1/2, J=0,$ $-1/2$	$\Delta J = \pm 1, 0$

Karakteristik X ışınlarının oluşması için çeşitli yöntemler vardır;

- Hedefi; elektronlarla, protonlarla, alfa parçacıkları veya hızlandırıcılardan gelen diğer iyonlar ile bombardıman etmek.
- X-ışını tüplerinde oluşan birincil X-ışınları ile bombardıman etmek.
- Radyoizotoplardan yayınlanan alfa, beta, gama parçacıkları ile bombardıman etmek.
- Hedef elementten yayınlanan ikincil X-ışınları ile bombardıman etmek.
- Doğal (iç dönüşüm, K yakalama, P bozunumu) radyoaktif oluşum.

1.4.4. X-Işınlarının Optik Özellikleri

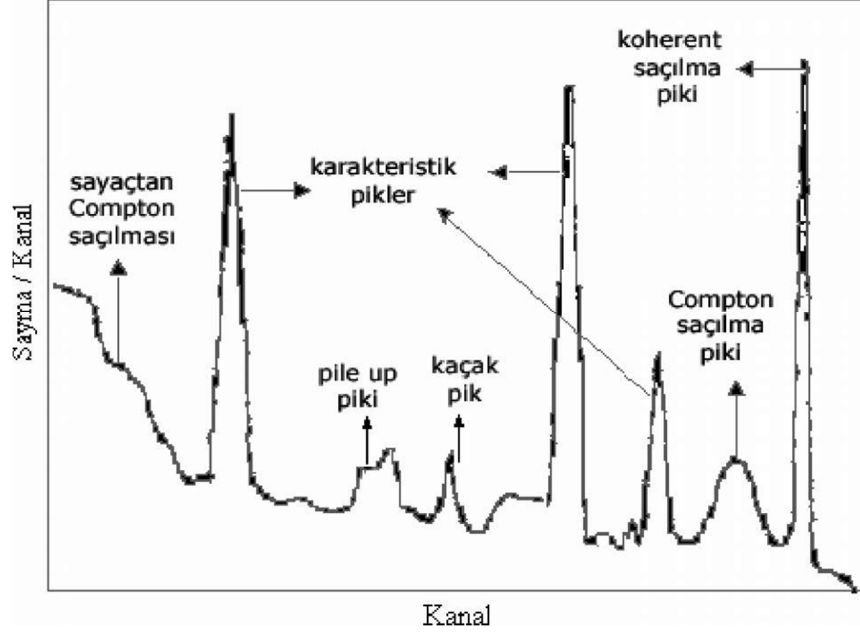
X-ışınları için optik geometri oldukça basit bir durum gösterir, çünkü bu ışınlar homojen veya homojen olmayan ortamlarda daima ışığın boşluktaki hızına çok yakın bir hızla yayılırlar. Bu ışınların maruz kaldığı kırılma ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu durumda X-ışınlarını mercekler vasıtasıyla odaklaştırmanın imkânı yoktur. Buna rağmen X-ışınlarını tam yansımaya uğratma imkânlarından yararlanılarak bir X-ışınları mikroskobu yapılabilmektedir. Ancak, bu cihazın kullanılışı oldukça zahmetlidir. Tam yansıma, X-ışınlarının oldukça yatay bir açıyla parlak yüzeyler üzerine düşmesiyle gerçekleşir. Bu amaçla kullanılan aynaların meridyen kesitleri elips şeklindedir.

Normal ışınlar gibi X-ışınları da polarizasyona uğrarlar. Birbirine dik iki polarizörden geçen bir X-ışını demeti tam olarak söndürülebilir. X-ışınlarının maddeyi geçişi polarize ışığın titreşim düzlemi üzerine etki etmez (Yalçın, 2005).

1.4.5. X-Işınları Spektrumları

X-ışını spektrometresi ile elde edilen spektrumlar piklerden ibarettir. Şekil 1.7.' de X-ışınları spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrum, incelenen numunenin elementlerinden gelen karakteristik pikler haricinde farklı pikler de içerir. Bunlar:

- ✓ Karakteristik X-ışını pikleri
- ✓ Koherent saçılma pikleri
- ✓ İnkohherent saçılmadan kaynaklanan Compton pikleri
- ✓ Kaçak pikler
- ✓ Üst üste binme pikleridir (Landis ve ark., 1972).



Şekil 1.7. X-ışınları spektrumları (Söğüt, 2000)

Karakteristik X-ışınları pikleri: İncelenen numunenin elementlerinden gelen $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\gamma$, $M\zeta_1$, $M\zeta_2$, $M\beta$ vb. piklerdir. Bu pikler ayrıca, elementlerin içeriği hakkında bilgi verip, onların tespiti için kullanılır.

Koherent Saçılma pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde atomlardan, enerjisini kaybetmeden saçılması sonucu, dedektörde sayılmaları ile oluşan piklerdir.

Compton Pikleri: Kaynaktan numuneye gelen birincil gama ışınlarının, numune içerisinde inkoherent saçılmaya uğradıkları zaman enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri ve dedektörde sayılmaları ile bu pikler oluşur. Enerji kaybı yüzünden Compton piki, koherent pikinden daha düşük enerji bölgesinde oluşur. İnkoherent saçılma birden fazla olduğu gibi, dedektör içerisinde de inkoherent saçılma olabilir. Birincil gama ışınlarının enerjisinin artmasıyla Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkı da artar. Bu da numune elementlerinin atom numaralarının küçülmesinin, Compton ve koherent pikleri arasındaki enerji farkını büyüttüğünü gösterir.

Kaçak pikler: İncelenen numuneden salınan, karakteristik X-ışınları fotonları dedektöre ulaştıklarında, dedektör atomlarının birinden elektronunu sökerek elektron çifti oluşturur. Bu sırada, numuneden sayılan karakteristik X-ışınları, dedektöre ulaşamayıp, bir etkileşme yapmadığı zaman, dedektördeki fotonlar gerçek enerjisinden daha az enerji ile sayılırlar. Böylelikle düşük enerji bölgesinde pikler meydana gelir. Bu piklere kaçak pikler denilir.

Üst üste binme pikleri: Dedektöre aynı anda gelen iki veya daha fazla karakteristik X- ışını fotonunun, bir tek foton gibi sayılması sonucu oluşan piklerdir. Ayrıca, X-ışınları spektrumunda, bu piklerden başka kolimatör maddesinden yayımlanan karakteristik X-ışınları pikleri de meydana gelir.

X-Işını Spektrumunun Avantajları: Optiksel spektrumunun tersine X-ışını spektrumu basit ve düzensizdir. Seçim kuralları birçok elektron geçişini içerir ve izinli geçişlerin çoğu önemli sayılabilecek kadar zayıf çizgilerle sonuçlanır. Genellikle her element optik çizgilerinden daha zayıf X-ışını çizgilerine sahiptir. Ancak bu zayıf geçişler spektrokimyasal analitin temelini oluşturur. Her element aynı K, L ve M çizgilerini içerir (Söğüt, 2000).

X-ışınları maddeyle etkileştiğinde aşağıdaki olaylar gerçekleşebilir;

1. Gelen ışınla aynı dalga boyunun üretildiği uyumlu (coherent) saçılma gerçekleşir. Diğer bir deyişle saçılan ışınlardaki fotonların enerjisi gelen ışınla karşılaştırıldığında değişmeden kalır.
2. Uyumlu olmayan (Compton) saçılma gerçekleşir. Burada saçılan ışının dalga boyu, elektronlarla çarpışmanın sonucunda foton enerjisindeki kısmi azalmadan dolayı artar.
3. X-ışınlarının soğrulması olayı gerçekleşir. Soğrulma olayı; bazı fotonların saçılmadan dolayı rastgele yönlerde dağılmalarıyla ve bazı fotonların da atomdan elektron çıkartarak enerjilerini kaybetmesidir.

Kristal örgüyle X-ışınlarının etkileşmesi düşünüldüğünde, koharent olmayan saçılma düşünülmez ve genelde de ihmal edilir. Soğurma önemli olduğu zaman ayrı bir etki olarak hesaba katılmalıdır. Genel olarak X-ışınlarının bir kristalle etkileşmesi karmaşıktır. Kırınımın kinematik ve dinamik olmak üzere iki farklı seviyesi vardır. Kinematik etkileşmede saçılan bir ışın, ikincisinin veya kırınıma uğramış ışının tekrar atomla etkileşmesine izin vermez. Böylece kırınımın kinetik teorisi, kristalle kırınıma uğramış ışının etkileşmesinin ihmal edilecek kadar küçük olduğunu varsayar. Bu varsayım bazı postülalar gerektirir;

- ✓ Bir kristal, birbirleriyle düzenli yapı oluşturmayan kristal blokları içerir.
- ✓ Kristalin boyutu küçüktür,
- ✓ Kristallerin yanlış hizalanması mümkündür.

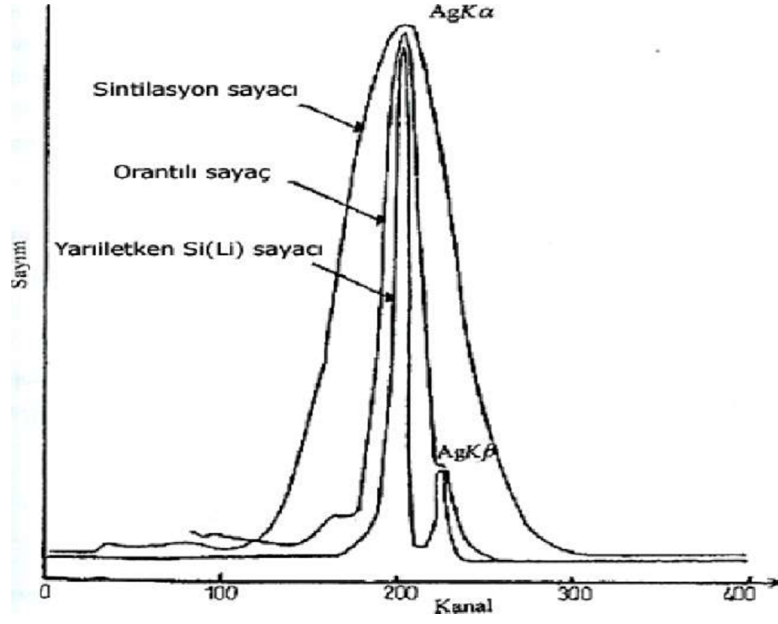
Bu yüzden mozaik blokların boyutunu aşan uzunluk skalasındaki materyallerle X-ışınlarının etkileşmesi ihmal edilir. Tersine dinamik teori kırımına uğramış ışınların saçılmasını ve kristal içindeki diğer dalgaların etkileşmesini hesaba katar bundan dolayı teoremin matematiksel yaklaşımı oldukça karmaşıktır. Kristal hemen hemen mükemmel olduğunda ve radyasyonla materyallin etkileşmesi iyi olduğunda dinamik teori önem kazanır. Fakat dinamik etkileşme kristalin tamamı düşünüldüğünde küçüktür. Büyük dinamik etkileşmeler (birincil ve ikincil uyarılmalar, eş zamanlı kırınım, termal difüzyon saçılma ve diğerleri) kinematik kırınım teoriyle bağlantılı olarak uygulanır. Kinematik teori basittir ve doğru olarak mozaik kristallerden X-ışınlarının kırınımını tanımlar. Bu özellikle kristal boyutunun küçük olduğu polikristal materyaller için doğrudur.

1.4.6. Dedektör (Sayaç) Çeşitleri

Karakteristik X ışınları sintilasyon, katıhal ve orantılı dedektörler ile sayılırlar. Bu dedektörlerin ayırma gücü (rezülasyonu) birbirinden farklıdır. Katıhal dedektörleri, ayırma gücü en iyi ve elektron-boşluk çifti meydana getirmek için gerekli en düşük enerjili dedektörlerdir. Bu dedektörler aynı zamanda verimi en büyük olan ve en yaygın kullanılan dedektörlerdir. Dedektör kendisine gelen foton enerjisinin tamamını, bu enerji ile doğru orantılı olan elektrik pulsuna dönüştürülürler (Bertin, 1975).

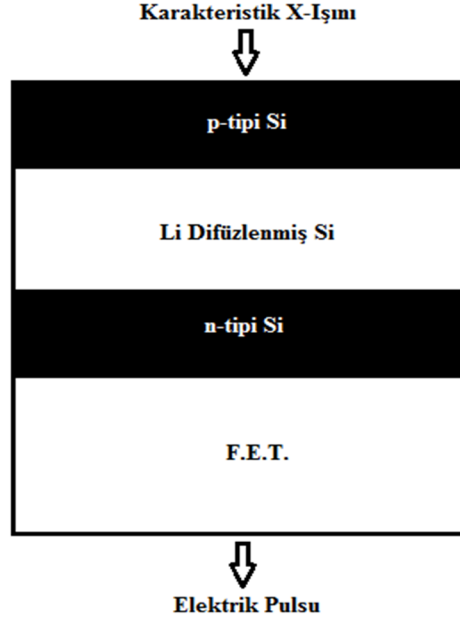
1.4.6.1. Yarı İletken Dedektörler

X ışınları spektrum çizgilerinin sayılması değişik araştırma alanları için çok önemlidir. X ışınları sayılmasında farklı dedektör tipleri kullanılmaktadır. Dedektör seçiminde; dedektör tipi, duyarlı olduğu enerji bölgesi, ayırma gücü (rezülasyon) gibi faktörlere dikkat edilmelidir. Bazı dedektörlerin ayırma güçleri Şekil 1.8.'de verilmiştir. Karakteristik X ışınlarının enerjilerinin birbirine yakın ve genel olarak düşük enerji bölgesinde olmalarından dolayı bu enerji bölgesinde dedektör verimliliği ve ayırma gücü en iyi olan dedektörler yarı iletken dedektörlerdir (Bertin, 1975).



Şekil 1.8. Bazı Dedektörlerin Ayırma Güçleri (Bertin, 1975)

Lityum sürüklenmiş yarı iletken dedektörler, bir pozitif (p-tipi) bölge ve bir negatif (n-tipi) bölgeler arasında intrinsik (i-tipi) bölgeye sahip bir kristalden ibarettir. İntrinsik bölge, uygun şartlar altında p-tipi silisyum (veya germanyum) içerisine lityum sürüklenmesi ile meydana gelir. Dolayısıyla böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyottur ve en önemli fiziksel iki özelliği kalınlığı ve alanıdır. Dedektör yüzeyinin ince p-tipi tabakası aktif değildir. Yani sayma işlemine katkısı olmayan bu tabakaya ölü tabaka denilir. Sayım için önemli olan faktörlerden biri de geometrik verimliliktir (Bertin, 1975). Geometrik verimlilik, dedektörün alanı arttıkça artar fakat bu da ayırma gücünü azaltır. (Bowman ve ark., 1966). Soğurma verimliliği de kalınlık arttıkça artar. Elektrotlar, lityum sürüklenmesi ile elde edilmiş silisyum veya germanyum yüzeyine yaklaşık 200 Å kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilir. Dedektörün yüksek kazançlı olmasını sağlayan, üzerine yerleştirilen alan etkili transistör (F.E.T) dür (Bertin, 1975). Si (Li) dedektörünün şematik gösterimi şekil 1.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Si (Li) Dedektörünün Şematik Gösterimi

Katıhal dedektörleri, en uygun ayırma gücünü elde etmek, oda sıcaklığında kolayca buharlaşan lityumun buharlaşmasını önlemek ve elektronik gürültüyü azaltmak için sıvı azot sıcaklığında (-196 °C) tutulmalıdır. Sayaç sıvı azot ile sürekli termal temas halindedir. Dedektör dış ortamdan gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek ve kristali vakumda tutmak için 25 µm kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır (Canberra, 1995).

Katıhal sayaçlarında, 300-1000 volt arasında bir ters besleme voltajı ile meydana getirilen alan, sayaçta oluşan elektron-boşluk çiftlerinin, ön amplifikatöre sürüklenmesini ve hassas bölgenin genişlemesini sağlar. Bu sayaçlarda; elektrotlar Au ile kaplanmış 200 Å kalınlığındadır. ≥10µm kalınlığında berilyum pencereyle dedektör çarpmalara ve darbelere karşı koruma altındadır. Dedektör -196 °C sıvı azot sıcaklığında tutularak en uygun rezülasyonu sağlanır ve gürültü azaltılır. Ayrıca oda sıcaklığında lityum buharlaştığı için (çünkü lityum oldukça yüksek difüzyon oranına sahiptir) sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Bu dedektör çalışırken ve çalışmazken değişmeyen bir durumdur. Ayrıca yarı iletken teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak sıvı azot sıcaklığına ihtiyaç duymayan Si(Li) dedektörler geliştirilmiştir ve bunlar oda sıcaklığında çalışabilir ve kullanırken soğutulmaları gerekmez. Ancak vakum uygulaması her zaman gereklidir. Çünkü uzun dalga boylu uygulamaları yapmak, dedektör üzerinde nem yoğunlaşmasını azaltmak ve puls üretiminde puls dedektör gürültüsünün dışında tutmak için vakum uygulaması yapılmalıdır (Söğüt,1995).

Bu dedektörlerde iç yükseltme eksikliği nedeniyle düşük gürültülü yüksek kazanç yük hassasiyetli ön yükseltici toplam biriktirilen yükü akım pulsuna katmak için gereklidir. Bu fonksiyon için bir alan etkili transistor (FET) kullanılır. Gürültü seviyesinin azaltılması ve FET'in dedektörün gerçek bir parçası olması için sıvı azot sıcaklığında tutulmalıdır. Akım pulsusu sonradan yükseltir ön yükseltici kısmına ek olarak potansiyel pulsuna dönüştürülür (Bertin, 1975).

Si'nin 3mm tabakası 30kV'da yüklü fotonların %50'sini soğurur. Ancak fotoelektrik soğurma foton enerjisinin artmasıyla hızlı bir şekilde azalır. Si(Li) dedektörlerinin bir avantajı kaçak piklerin az olmasıdır. Bunun nedeni, düşük floresans veriminin Si dedektörlerin kullanım alanı dışında olmasıdır. Bunlardan ilki Compton kaçak pikidir. Enerji ayırmalı spektrometrelerde kaynak-numune-dedektör düzenlenmesi X-ışını tüpünden birincil X-ışınlarının, ikincil hedef ya da radyoizotop kaynaktan dedektöre saçıcılar için uygundur. Genellikle numune düşük atom numaralı bir destekleyici ile desteklenir ve numune dedektör mesafesi küçüktür. Şayet birincil X-ışınları genellikle spektral çizgileri oluşturuyorsa azaltılmış ya da azaltılmamış saçılan birincil X-ışınları Si(Li) dedektör çıkışında puls dağılımı verir. Bununla beraber, genellikle Compton saçılması olmak üzere kendileri de dedektörden saçılır. Sonuç olarak yayılmış geniş bir temel sayma spektrumunun düşük enerjili bölgesinde görünür ki buna Compton-kaçak pik sürekliliği denir. Ancak az veya çok yüksek enerjili bölgenin kenarında da Compton kaçak kenarı iyi tanımlanmalıdır.

Diğer bir kaçak pik ise dedektör üzerine gelen X-ışınları Si'nin K X-ışınlarını uyarabilir ve ölü tabakada soğurulma oluşur. Si'nin K X-ışınlarını uyarabilecek gelen X-ışınları için ($\lambda < \lambda_{Si}$, 6,74Å', $E_x > V_{Si}$, 1,84keV). Kaçak pik şiddeti dalga boyunun artmasıyla artar (Söğüt, 2000).

1.4.6.1.1. Yarı İletken Si (Li) Dedektörünün Avantajları

Lityum drift edilmiş silisyum dedektörlerinin altı temel avantajı vardır (Bertin, 1975).

1. Enerji dönüşümü çok yeterlidir. Bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için sırasıyla Si'de 3.8 eV ve Ge'de 2.9 eV gereklidir. Bu gazlı dedektörler (NbI sintilasyon dedektörü) ile karşılaştırıldığında bir elektron-boşluk çifti oluşturmak için 20-26 eV gereklidir.

2. Puls yükseklik dağılımının FWHM'mumu 6-8 keV foton enerjisinde 130 eV kadar küçülür. Art arda gelen atom numaraları için aynı serinin spektral çizgileri çözülebilir.
3. Dedektör şayet uygun kalınlıktaysa (~3mm) kullanışlı spektral bölgenin çoğu üzerinde %100 kuantum (sayma) verimine sahiptir.
4. Si(Li) dedektörü yaklaşık 10000 sayma/s'nin üzerindeki şiddetlerde puls yükseklik kayması ve genişlemelerden bağımsızdır.
5. Yarı iletken dedektörler genellikle Ge(Li) sıradan kristal spektrometrelerle yapılandan daha yüksek verim ve rezülasyonla en ağır elementlerin K çizgilerinin ölçülmesini sağlar.
6. Bu dedektörlerin küçük olmasının diğer bir avantajı da geometri oluşumunda kolaylıklar sağlamasıdır.

1.4.6.1.2. Si (Li) Dedektörünün Dezavantajları

1. Li'nin yüksek değişkenliği sebebiyle oda sıcaklığında kolayca buharlaşabilmesi ve sürekli sıvı azot sıcaklığında tutulması.
2. Sıvı azot sıcaklığında 6keV'den küçük enerjiler için gürültü seviyesi bağıl olarak yüksektir. Bu %1 analit konsantrasyonu için, 11 'den (sodyum) daha küçük olmayan atom numaralarını dedektör uygulamalarını sınırlar.
3. Dedektör bağıl düşük şiddetlerde sınırlandırılır. 20000 sayım/s 'den daha fazla değil, rezülasyon şiddeti artarken hızla bozulur. Dedektörler 50000 sayma/s kadar yüksek şiddetlerde kullanılabilir. Bununla beraber bu şiddetlerde dahi düşük konsantrasyonda hazırlanan bir analitten çizgi şiddetinin ölçümü kabul edilebilir. İstatistiksel doğruluk için uzun sayma zamanı gerektirir. Örneğin, 5mg/cm (alt) sistemdeki numunedeki analitin 50ng/cm² 'si 10ppm oluşturur ve her analit çizgi fotonu için 10⁵ fotonun toplanması gereklidir. 20000 sayma/s 'de %100 için 100 analit çizgi sayımının toplanması 500s (~8 dakika) alır. Gerçek sayma zamanı elektronik akımlar bir puls oluşturuyorken oluşabilecek ölü zamanlar nedeniyle 2-3 faktör kadar live time (canlı zaman) alabilir. Sonuç olarak, orantılı ya da sintilasyon sayaçları 10⁵ sayma/s kadar yüksek şiddetleri alabilir ve yüksek analit konsantrasyonlarında bu bütün analit X-ışımında tutarlı olabilir.

4. Uzun dalga boylarında rezülasyon (düşük enerjilerde) orantılı sayaca göre mükemmeldir. En iyi ticari Si(Li) dedektörleri (~150 eV rezülasyon) 17-28 atom numaralı elementler için (Cl'dan Ni'e kadar) Z-1 elementin K çizgilerinden Z elementin K α çizgilerini ayıramaz ve tipik dedektörler Cl'nin altındaki elementlerin K β çizgileri için zayıf rezülasyon vardır. Bunun gibi elementlerde kabul edilebilir benzer şiddetin olması için matematiksel ayırma gerektirir. Si(Li) ve Ge(Li) dedektörleri atom numarası 40'dan büyük olan elementlerin K çizgileri ve en ağır elementlerin L çizgileri için bir kristal spektrometrelere göre en yüksek rezülasyona sahiptir.
5. Yüksek rezülasyonlu Si(Li) dedektörünün etkin alanı 12,5-30 mm² 'dir.
6. Penceresiz Si(Li) dedektörleri, atom numarası 6'dan küçük elementlerin K çizgileri için kullanırken, bunun gibi dedektörler yüzey kirlenmesine hassas oldukları için, belirli şartlarda kullanılmalıdır (Bertin, 1975).

Günümüzde Si(Li) dedektörleri şiddetin düşük olduğu yerlerde dahi birçok uygulama alanı bulunur. Bu uygulamalar; iz ve mikroanaliz, taramalı elektron mikroskobu ve sınırlamalı düşük seviye uyarması gerektiren yerlerdeki analizi içerir.

1.5. XRF (X-Işını Flüoresans)

XRF uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine ya da dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Kullanılan materyalin katı, sıvı, gaz veya başka bir halde bulunmasının bir öneminin olmaması XRF'nin en önemli avantajlarından biridir. XRF tekniği, hızlı olması, uygulanmasının kolay olması, hasarsız olması ve numune miktarının az olması gibi son derece önemli özelliklere sahiptir.

XRF'de kullanılan spektrometre sistemleri iki gruba ayrılır. Enerji Dağılımlı Sistem (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) ve Dalgaboyu Dağılımlı sistem (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF).

1.5.1. XRF Spektrometri

Bütün XRF spektrometreleri temel olarak 3 ana bölümden oluşur.

- ✓ Uyarıcı Kaynak
- ✓ Numune
- ✓ Dedektör

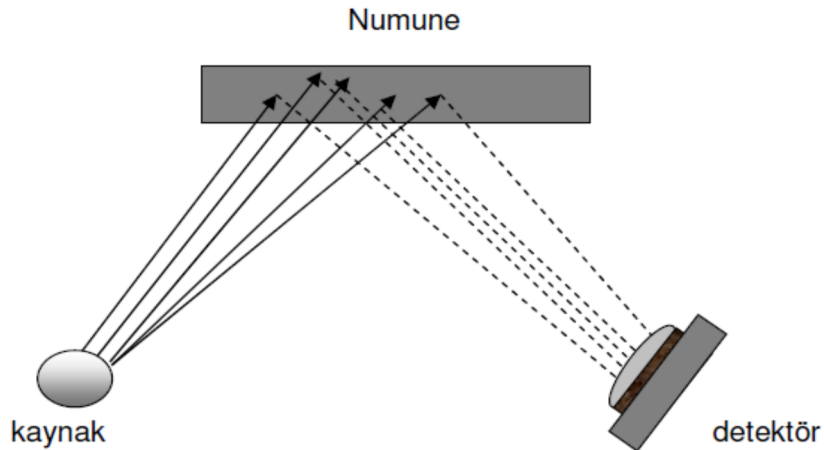
Kaynak, numuneyi uyararak ve karakteristik X- ışınlarının yayınlanması için kullanılır. Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınları ise dedektör yardımıyla ölçülür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, temel özellikleri aynı olmakla beraber, XRF spektrometreleri iki gruba ayrılmaktadır.

- ✓ EDXRF
- ✓ WDXRF

1.5.1.1. EDXRF

EDXRF spektrometreleri numuneden gelen farklı enerjili karakteristik X-ışınlarını ölçebilen bir dedektöre sahiptir. Dedektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ışınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dispersiyonu (ayırımı) denir.

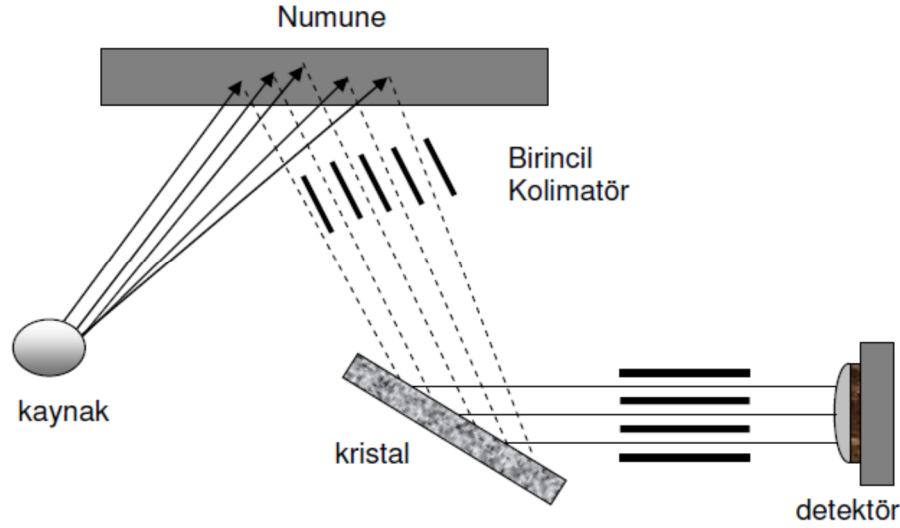
EDXRF' şematik gösterimi Şekil 1.10.'da verilmiştir.



Şekil 1.10. EDXRF (Brouwer, 2003)

1.5.1.2. WDXRF

Numuneden yayımlanan karakteristik X- ışınlarını dalga boyuna göre ölçen bir sistemdir. WDXF'nin temel kısımları EDXRF ile aynıdır. Yani uyarıcı kaynak, numune ve dedektörden oluşur. Fakat ölçüm sisteminde belirgin farklılıklar vardır.



Şekil 1.11. WDXRF(Brouwer, 2003)

WDXRF, gelen karakteristik ışınları dalga boylarına göre ayırabilmek için bir kolimatör seti ve bir kırılma kristali kullanır. Numuneden yayımlanan karakteristik ışınlar kristal üzerine düşürülerek dalga boylarına göre ayrılmaları sağlanır. Kırılan ışınlar farklı doğrultularda yayılacaklarından belirli açılarda yerleştirilen dedektörler, belirli doğrultularda yayımlanan karakteristik ışınların ölçümleri yapılır. WDXRF'nin şematik gösterimi Şekil 1.11.'de verilmiştir (Brouwer, 2003).

1.6. X-Işını Kırınımı (XRD)

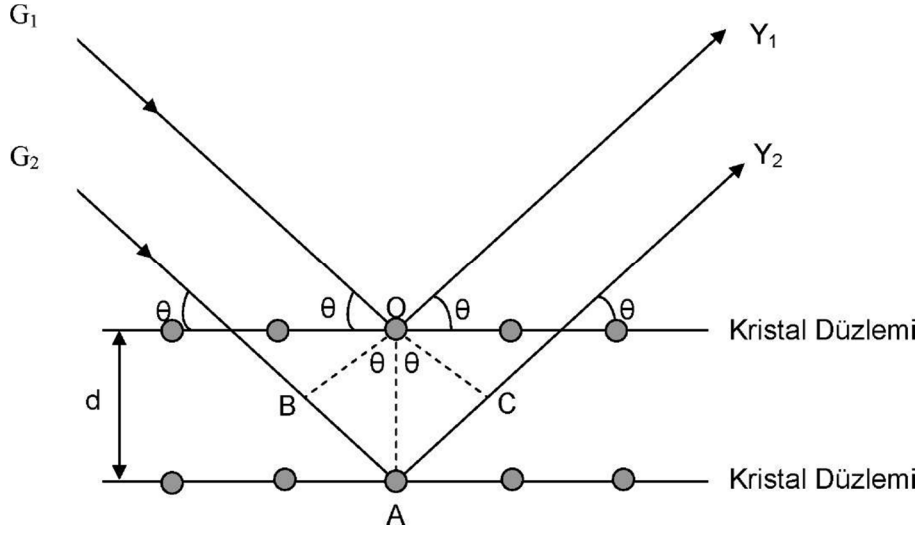
X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile maddenin kristal yapısı, kristal bölgelerinin şekli ve boyutu, atomlar ya da düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilir. Birçok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalgaboyu mertebesinde olması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

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

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1.7)$$

Burada d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ gelen X-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. $n=0$ değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez. n'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Şekil 1.12 de

görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ 'dır. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür.



Şekil 1.12. Kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınları

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

Alaşım oluşumunda, malzeme içindeki atomların bireyselliğini bozup alaşımlandırılmaları isteniyorsa bir birinin yerini her oranda alabilen atomlara sahip olan maddeler seçilmelidir. Buna en iyi örnek NiCu alaşımlarıdır. Bu iki maddeden alaşım oluşturulduğunda bir birlerini çok iyi örtmelerinin sebebi hem Ni hem de Cu atom yarıçaplarının birbirine çok yakın olması ve kristal yapılarının aynı olmasıdır. Bir X-ışını kırınım deseni atomların dizilmiş olduğu düzlemleri göstermektedir. İşte bu düzlemler yardımıyla alaşımımızın hangi yapıda kristalleştiğini bulmak mümkün olmaktadır (Cullity,1966).

1.7. Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi

Çok küçük cisimlerin büyük görüntülerini oluşturmak için elektron mikroskopları kullanılır. Yüksek ayırma gücüne sahip bir teknik olan taramalı elektron mikroskobu katı yüzeyinin çok ince bir tabakasının incelenmesi için geliştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (www.mos.org/sln/sem 11.11.2011).

Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Yüksek çözünürlüğe sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır (www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm. 09.12.2011).

EDX analizinde iletken örnek üzerine elektron demeti gönderilir. İletken üzerine gönderilen elektron demetinin enerjisi 10-20keV civarındadır. Bunun sebebi iletken maddede ki atomlardan yayımlanan x-ışınlarıdır. X- ışınları madde ile 2 mikron kalınlık civarında etkileşirler. Filmdeki her bir elementin madde içerisindeki resmi elektron demetinin taşınmasıyla SEM e benzer bir davranış elde edilir.

Elektron demeti bir katı içerisine gönderildiğinde bu katı içindeki elektronlar ile saçılmalara uğrayabilirler. Eğer katı içerisine verilen elektronlar, elektronların orbitallere bağlanma enerjilerinden daha büyükse atom içerisinden bir elektronu söker. Sonuç olarak burada boşalan elektron yörüngesine bir üst yörüngeden başka bir elektronun bu boşalan yere geçmesiyle bir X-ışını yayılır. Her bir elementin elektronik yapısı birbirinden farklı olacağından oluşan X-ışını fotonu her elementten soğurulacak olan X-ışınlarına bağlıdır. İşte EDX de bu soğurulan X-ışınlarına göre elementler tayin edilmektedir.

1.8. Filmlerin Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi

1.8.1. İletkenlik Ölçümleri

David ve Mott un 1970 yılındaki çalışmasına göre genelde amorf bir yarıiletkenin iletim bandı yakınındaki ve değerlik bandı bitimindeki, elektron enerji durumları ve elektron deşik mobiliteleri Şekil 1.13'de gösterildiği gibi olmalıdır. Şekildeki E_A ve E_B enerji değerleri sırası ile iletim bandı uzantısı elektron enerji durumlarının yok sayılacak kadar küçüldüğü enerji değerleridir. Böyle bir sistemde elektrik akımı üç değişik mekanizmayla gerçekleşebilir.

E_C durumlarına uyarılan elektronların ya da E_V durumuna uyarılan deşiklerin oluşturduğu akım, E_A ya uyarılan elektronların ya da E_B ye uyarılan deşiklerin oluşturduğu hopping türü akım,

Enerjileri fermi enerjisine yakın elektronların oluşturduğu akım.

E elektrik alanı, J akım olmak üzere birinci tür iletim mekanizmasında elektron akımı;

$$J = \sigma E = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F) / kT] E \quad (1.8)$$

dir. İletim deşiklerle olduğundan (1.8) denklemindeki $(E_C - E_F)$ değeri $(E_F - E_V)$ olur. İkinci tür iletim mekanizması elektronlar için;

$$J = \sigma_1 \exp[-(E_A - E_F + \Delta W_1) / kT] E \quad (1.9)$$

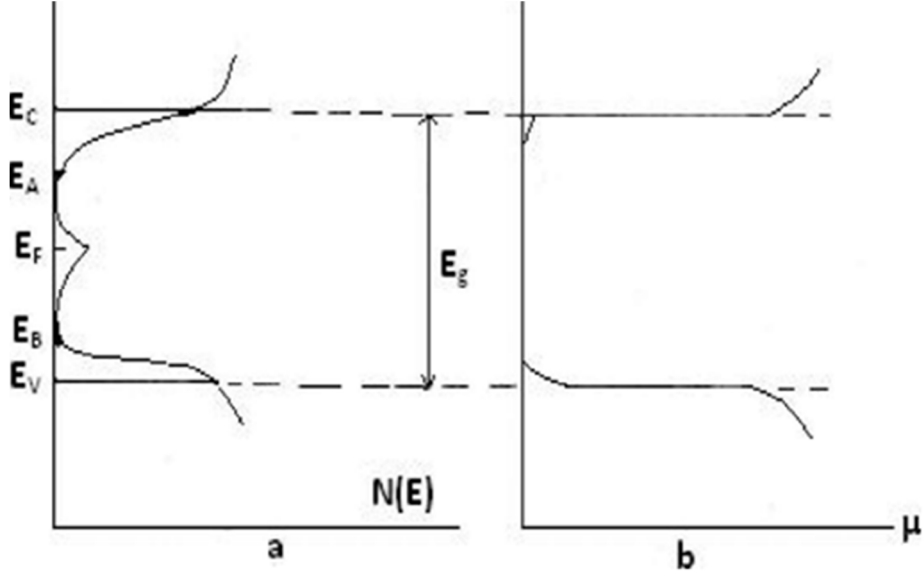
Eşitliğine uyan bir akım verir. Akımın deşiklerle olması halinde ise (1.9) eşitliğindeki $(E_A - E_F)$ değeri $(E_A - E)$ şeklini alır. Enerji fermi enerjisine eşit elektronların, hopping tipi bir iletimle vereceği akım ise:

$$J = \sigma_2 E \exp(-\Delta W) / 2kT \quad (1.10)$$

dir. Düşük sıcaklıklarda A, B iki sabit olmak üzere (1.10);

$$J = \sigma_2 E \exp(A - BT^{-1/4}) \quad (1.11)$$

olmalıdır. Davis ve Mott un açıklanana teorik yaklaşımı kullanılarak akımın logaritmasının $1/T$ ye göre grafikleri çizilerek bu eğrilerden aktivasyon enerjileri hesaplanabilir (Esen, 1986).

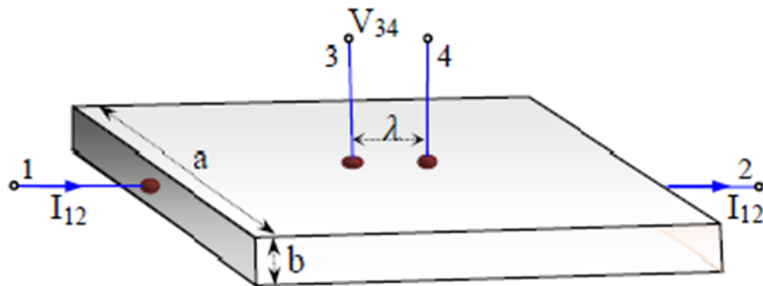


Şekil 1.13. Amorf Yarıiletkenlerde DOS ve Mobilitenin enerjiye göre dağılımı (Davis ve Mott, 1979).

1.9. Filmlerin Elektriksel Özdirençlerini Ölçme Yöntemleri

1.9.1. İki Nokta Kontakt Metoduyla Özdirenç Ölçme

İki nokta kontakt metodu özdirenç ölçümlerinde kullanılan bir metot (Schroder, 1990) olup, ölçme yapılacak örneklerin şekli düzgün dikdörtgen ve geometrik şeklinde, sabit bir kesit alanına sahip olmalıdır. Ölçmede kullanılan örnek üzerinde Şekil 1.14'de görüldüğü gibi akım için kullanılan 1 ve 2 nolu omik kontaklar bulunmakta, gerilim ölçümleri (V_{34}) için akım çizgileri üzerine yerleştirilen 3 ve 4 nolu küçük alanlı, birbirinden λ uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır. Homojen bir örneğin özdirenç değeri; aşağıdaki formül ile hesaplanır. Burada I_{12} , 1 ve 2 nolu kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} 3 ve 4 nolu kontaklar (problar) arasında oluşan gerilim, λ ise 3 ve 4 nolu kontakları arasındaki uzaklıktır.



Şekil 1.14. İki-problu metotla özdirenç ölçme devresi

Akımın birimi (A), gerilim birimi (V), örnek boyutlarının birimi (cm) olduğunda, hesaplanan özdirenç birimi (Ohm.cm) dir.

$$\rho = \frac{S.V_{34}}{\lambda.I_{12}} \quad (\text{Ohm.cm}) \quad (1.12)$$

1.9.2. Dört Nokta Kontak Metodları

Dört nokta probe metodu İlk olarak 1916 yılında Wenner tarafından toprak özdirencinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir (Wenner, 1915). Bu yöntemde toprağa çakılan iki paslanmaz metal-çelik elektrot aracılığı ile yer içine elektrik akımı gönderilir.

Yeryüzündeki diğer iki noktada yerleştirilen iki elektrot yardımı ile de oluşan gerilim farkı ölçülür. Elde edilen Akım (I) ve Gerilim (V) değerinden özdirenç hesap edilir. Bu yöntem jeofizikte Wenner metodu olarak bilinmektedir. Yer altının sismik araştırmalarında da kullanılmaktadır. 1954 yılında Valdes yarıiletkenlerin özdirençlerinin ölçülmesi amacıyla bu metodu elektroniğe uygulamıştır (Lewis vd., 2003).

İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin özdirençlerinin ölçülmesinde genellikle dört nokta kontak metotları kullanılır (Dieter, 1990). İki nokta kontak metodunda kontak dirençleri etkisi yok edilememekte ancak dört nokta kontak metoduyla bu etki en az düzeye indirilebilmekte ve hassas ölçme yapılabilmektedir (Valdes, 1954). Bu nedenle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Dört nokta kontak metodu iki grupta incelenebilir. Bunlar;

- ✓ Dört nokta prob metodu
- ✓ Van Der Pauw metotlarıdır.

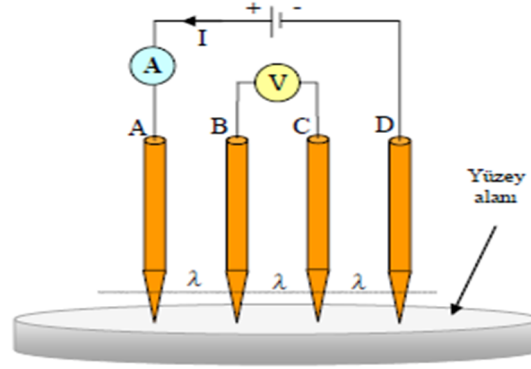
Dört Nokta (Four Probe) Kontak ve Van Der Pauw Metodu birbirine benzeyen metotlardır. Ölçülecek örnekten akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu metotların temelidir. Bu metotlarla ince film malzemelerin ve yarıiletkenlerin; özdirenç, iletkenlik, manyeto rezistans direnci, Seebeck etkisi ve Hall ölçümleri yapılabilmektedir.

Dört nokta kontak tekniği; yarıiletken endüstrisinde, elektronik devrelerin üretimi sırasında çeşitli adımlarda devre kontrollerinde ve test ölçümlerinde, fizik, kimya ve biyoloji alanlarında yüzey dirençlerinin bulunmasında kullanılmaktadır. Ayrıca nano ve mikro boyutlu devrelerde elektriksel ölçümler yapılabilmektedir.

1.9.2.1. Dört Nokta Prob Metodu

Dört nokta prob metodu, genellikle ince film malzemelerin veya yarıiletken maddelerin iletkenlik ve özdirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. En az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak boyutlarından daha büyük olmalıdır.

Dört nokta prob metodu ile öz direnç ölçme de ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlıdır. Ölçümü yapılacak malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller (kare, dikdörtgen ve daire) halinde hazırlanmalıdır. Böylece yapılacak ölçmenin doğruluğu arttırılır.



Şekil 1.15. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası

Dört nokta kontak metodunda, Şekil 1.15.'de görülen ölçme sisteminde olduğu gibi dıştaki iki proba (A ve D) akım kaynağı bağlanır. İçteki iki uçtan (B ve C) potansiyel fark ölçülür. Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile Denklem 1.13' deki formül yardımıyla elektriksel öz direnç değeri hesaplanarak bulunmaya çalışılır. Kontaklar aynı düzlem üzerinde ve eşit aralıklarda olmalıdır (Schroder, 1990). Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci,

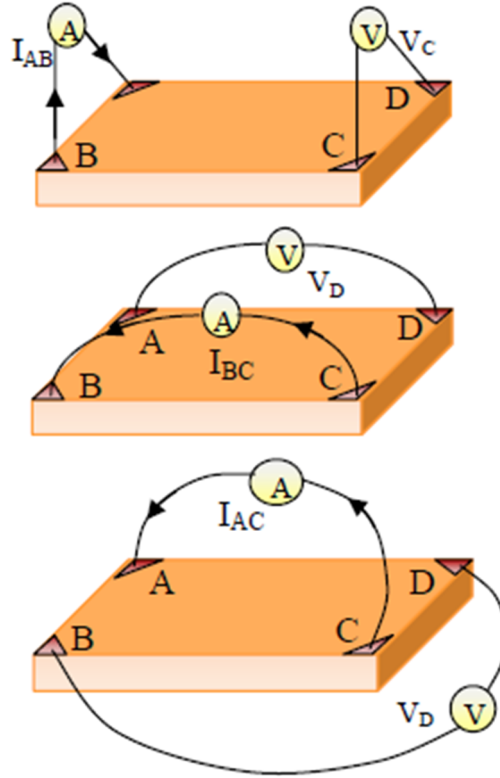
$$\rho = G \cdot \frac{V}{I} (\Omega \text{ cm}) \quad (1.13)$$

ile bulunur.

Burada I, A ve D isimli kontaklardan geçen akımı, V; B ve C isimli kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Düzeltme faktörü numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve geometrik öz direnç düzeltme katsayısı olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir. Ölçme sırasında Problar ölçülen şeklin tam ortasına temas ediyorsa düzeltme faktörü hesaba katılmaz. Ortasında değil ise geometrik faktör bulunarak hesaplamaya dahil edilir (Vadbaek, 1966).

1.9.2.2. Van Der Pauw Metodu

Dört nokta prob tekniğinde olduğu gibi kontakların ikisine akım uygulanırken diğer iki kontak arasındaki potansiyel fark ölçülür (Leblebici, 1983). Dört nokta prob metodu ile öz direnç ölçme de ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlı olup malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller halinde hazırlanmaktadır. Van Der Pauw tekniğinde ise serbest formlu düzlemsel levha şeklindeki malzemelerin öz direnç ölçümleri yapılabilmektedir. Bu ölçümler için numunenin kenarının dört noktasına omik kontaktlar yapılır (Nist home, 2009).



Şekil 1.16. Van Der Pauw Metodu ölçme şekilleri

Van der Pauw metoduyla dört nokta kontak ölçümünde, öz direnci hesaplamak için, Şekil 1.16'da görüldüğü gibi A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir. $R_{AB,CD}$ direnci, A ve B noktaları arasındaki akıma karşılık gelen D ve C noktaları arasındaki $V_D - V_C$ potansiyeli olarak tarif edilir. $R_{BC,DA}$ direnci de benzer şekilde tarif edilir. Aşağıdaki denklem (1.14) ile öz direnç bulunur (Berger, 1958).

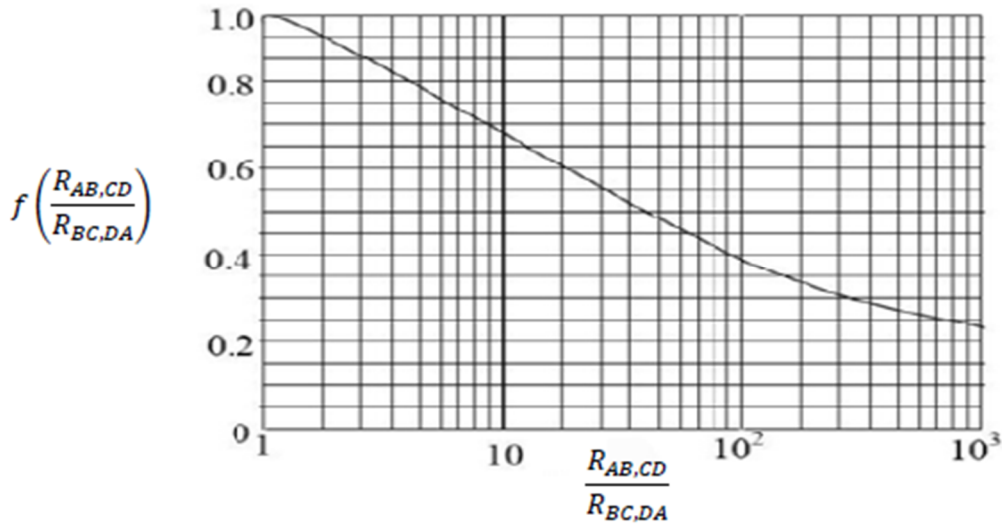
$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (1.14)$$

Formüldeki “d” numunenin kalınlığıdır. $R_{AB,CD}$ direnci; A ve B temas noktaları arasındaki akıma karşı, C ve D temas noktaları arasında oluşan dirençtir. Formülde verilen “f”

değeri ise $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ değerlerinin farklı çıkması durumundaki düzeltme faktörüdür ve denklem (1.15) ile hesaplanır (Xu vd.,2000).

$$f = \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right] = 1 - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^2 \left[\frac{\ln 2}{2} \right] - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} \right] - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^4 - \left[\frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (1.15)$$

$f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$ düzeltme fonksiyonudur. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 1.17’de gösterilmektedir.



Şekil 1.17. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği

$R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ oranının birden çok az ($\pm\%10$) farklı olduğu durumda, bu metotla örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir. Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için özel geometrik formülü örnekler kullanılmaktadır (Demirci, 2006).

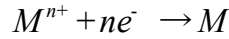
1.10. Elektrokimyanın Temelleri

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

içerirken zayıf elektrolitler çok az iyonlaşmaya uğrar. Elektrokimyasal hücrelerde indirgenme reaksiyonunun olduğu elektroda katot ve yükseltgenmenin meydana geldiği elektroda anot denir.

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

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



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

İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen ve çözelti bileşiminden hiç etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. Ayrıca hazırlanması kolay, belli akım aralığında tersinir ve küçük akımlar geçerken sabit potansiyele sahip olmalıdır. SHE'de elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve tepkimeye giren maddelerin aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan zorluklar bu elektrotun yeteri kadar pratik olmadığını gösterir. Bu nedenle hazırlanması ve kullanımı daha kolay olan elektrotlar SHE'nin yerini almıştır. Bunlar doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) ve gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Doymuş kalomel elektrot (SCE), kalomel (Hg_2Cl_2) ve Hg'dan oluşturulmuş bir karışım ile metalik Hg ve KCl çözültisinden yapılır. SCE'nin potansiyeli, 25°C'de NHE'na göre 0,242V'tur.

Gümüş/gümüş klorür elektrot SCE'ye benzer bir yapıdadır. Gümüş elektrot hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25°C'de 0.199 V'tur. Tablo 1.2.'de bazı metaller için NHE ve SCE'ye göre standart elektrot potansiyelleri verilmiştir (Kılıç ve Köseoğlu 1996, Paunovic 2000).

Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metal daha soy metal olarak bilinir. Tablo 1.2.'de verilen elektrot potansiyellerine göre Cu; Ni 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.

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log C f_a \quad (1.16)$$

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

$$E_{uyg} = E_{denge} + \eta + iR_s \quad (1.17)$$

Tablo 1.2. 25°C' de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve SCE' ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Bard ve Faulkner 1980)

Reaksiyon	NHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,3402	0,0987
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,23	-0,4715
$Co^{2+} + 2e = Co$	-0,28	-0,5215

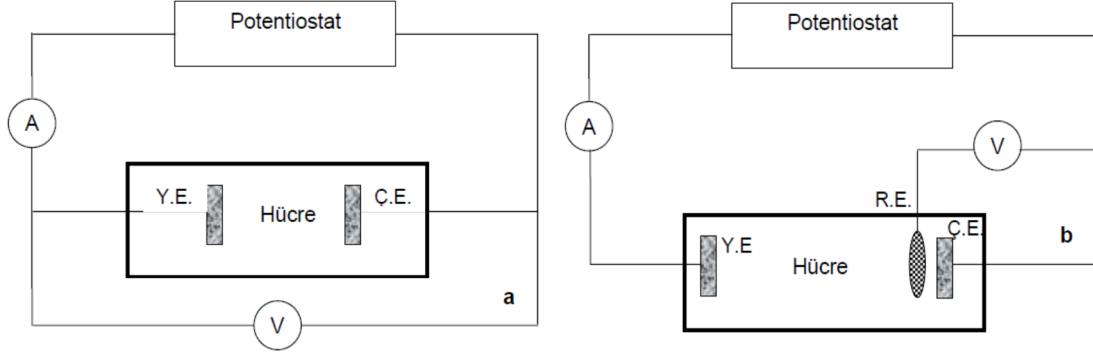
şeklinde verilir. Burada η , aşırı potansiyel, iR_s , çözeltideki potansiyel düşmesi (ohmik polarizasyon)'dir. Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler de olduğu gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Burada R_s elektrotlar arasında çözelti direncidir. Aşırı potansiyel, elektrot potansiyelinin denge değerinden sapması ve elektrotun polarizasyon derecesi olarak tanımlanır. Aşırı potansiyel, elektrottaki elektron aktarımı tepkimelerinin yavaş olması, (yük aktarımı aşırı gerilim, η_{ya}), elektroda ulaşması gereken maddelerin yeterince hızlı gelmemesi (kütle aktarımı aşırı gerilim, η_{ka}), ve elektrotta tepkimeye girecek maddenin bazen yavaş bir çözelti tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim, η_{kt}) nedenleriyle ortaya çıkar. Denklem (1.18)' de kullanılan η bütün bunların toplamına eşittir. (Yıldız ve ark 1997, Alper 1995, Paunovic 2000).

$$\eta = \eta_{ya} + \eta_{ka} + \eta_{kt} \quad (1.18)$$

Metal depozisyonunda sadece anot ve katottan oluşan iki elektrotlu bir sistem (Şekil 1.18.a) kullanıldığı gibi üç elektrotlu bir sistemin (Şekil 1.18.b) kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Üç elektrotlu sistemde anot (yardımcı elektrot, Y.E.) ve katot (çalışma elektrotu, Ç.E.) yanında referans elektrot (R.E.) mevcuttur. Referans elektrot, R_s çözelti direncini azaltmak amacıyla çalışma elektrotuna mümkün olduğunca yakın yerleştirilir. Referans elektrottan çok küçük bir akım geçtiğinden diğer elektrotlardan geçen akım değişse bile bu elektrot deney süresince değişmeyen sabit bir potansiyel sağlar. Bu metotta akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasından geçer. Potentiostat çalışma ve yardımcı elektrotlar arasındaki potansiyeli değiştirerek çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyeli kontrol etmek için kullanılır (Alper 1995, Greef ve ark 1990).

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

$$q = N \cdot n \cdot F \quad (1.19)$$



Şekil 1.18. Elektrokimyasal hücre **a:** İki elektrotlu **b:** Üç elektrotlu

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

$$t = \frac{q \cdot M_a}{A \cdot \rho \cdot F \cdot n} \quad (1.20)$$

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

1.11. Elektrodepozisyonu Etkileyen Faktörler

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

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

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (1.21)$$

ifadesi ile verilir. Çözeltiden film depozit edildikçe pH düşer yani çözeltideki H^+ iyonlarının konsantrasyonu artar. Bunun sebebi suyun yükseltgenmesi sonucu anotta hidrojen iyonlarının oluşmasıdır. Elektrolit pH'ı değiştikçe hidrojen elektrot potansiyeli değişir. Bu olay ise hidrojen ve metal depozisyonlarının bağıl hızlarını değiştirir. Aynı zamanda pH çözeltideki ve elektrottaki metal iyonlarının koordinasyonunu etkiler.

Özellikle düşük pH ve yüksek potansiyelde meydana gelen hidrojen çıkışı, metal iyonları ile birlikte depozisyona katılacağından filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir (Brenner 1963).

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

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

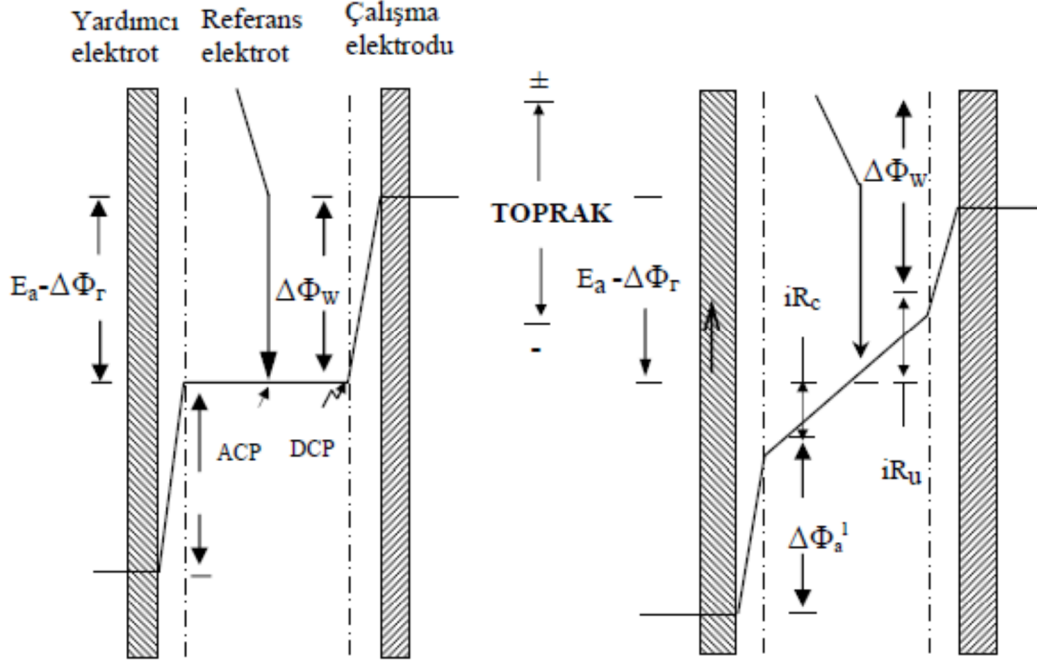
Depozisyonun gerçekleştiği katot potansiyeli filmin metalik parlaklıktaki görünümünü sağlayana kadar değiştirilmelidir.

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

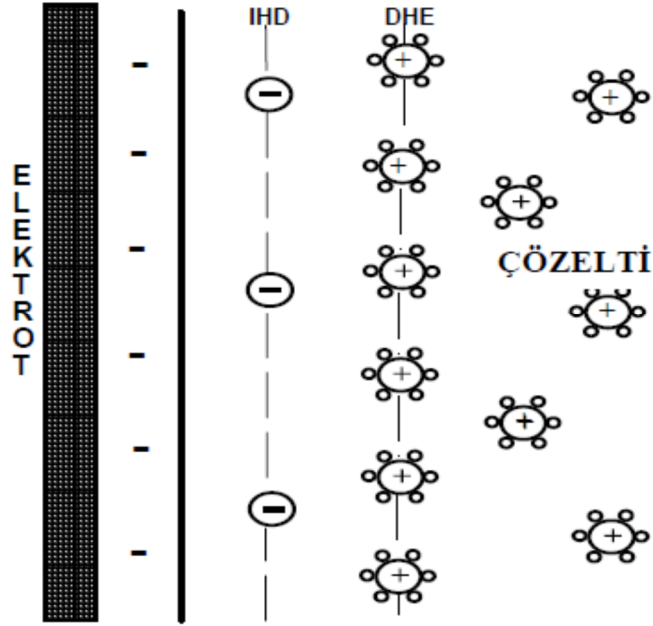
Film büyümesi esnasında akımın puls biçiminde uygulanması depozit dağılımını etkiler, yüzeydeki pürüzleri mümkün olduğunca giderir ve filmin parlak olmasını sağlar (Paunovic, 2000).

1.12. Elektrot Kinetiği

Bir elektrolit çözeltisine metal elektrodun daldırılması ve metalin negatif yükle yüklenmesi sonucu, çözeltideki pozitif yüklü iyonlar elektroda çekilir ve böylece arayüzeyde bir $\Delta\phi$ iç potansiyel farkı, yani, bir elektriksel alan oluşur (Şekil 1.19.). Aynı şekilde çözeltiyle temas halindeki ikinci elektrot içinde bu geçerlidir. Ters işaretli yüklerin böylece arayüzeyin iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir elektriksel çift tabaka oluşur. $\Delta\phi$ potansiyel farklı bu geçiş bölgesi "elektriksel çift tabaka" olarak tanımlanır (Yıldız A. ve Genç Ö. 1993, Peter T. Kissinger, William R. Heineman, 1984) ve tüm elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yüksek gradiyent bölgesi ($\sim 10^6$ V) bu bölgededir. Çift tabaka iki bölgeye ayrılır. Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ve seçimli olarak yüzeye tutunmuş iyonlar bulunur. İç Helmholtz (IHD) tabakası adını alan bölgede çözücü molekülleri ile sarılmamış iyonlar yüzeye tutunmuş halde bulunurlar (Şekil 1.20.).



Şekil 1.19. Üç elektrotlu hücrede potansiyel gradiyentinin sistematik gösterimi (Peter T. Kissinger, William R. Heineman, 1984)

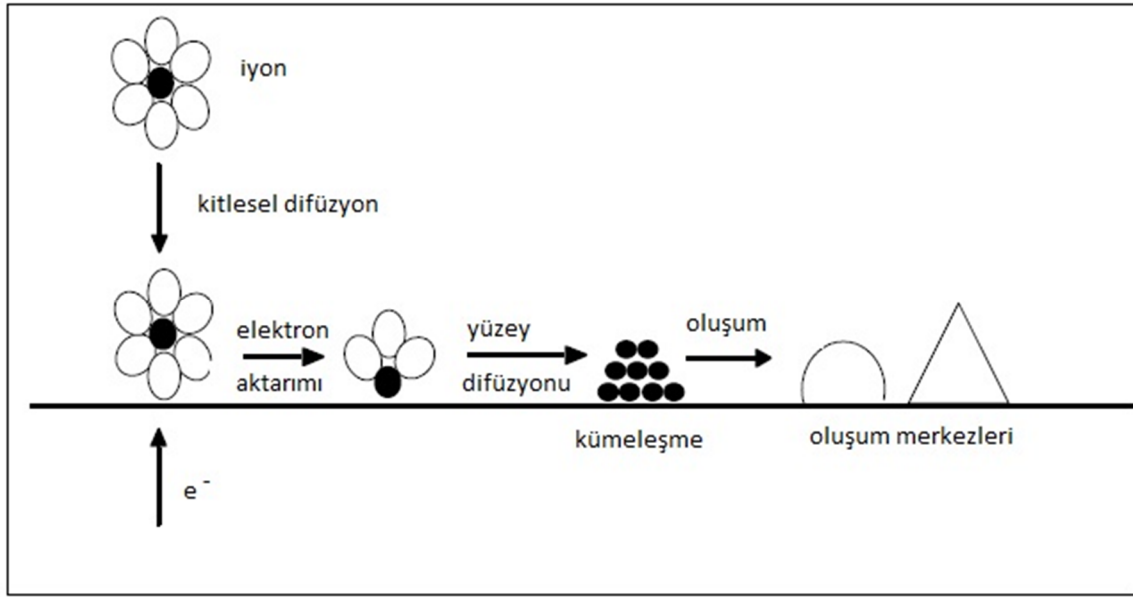


Şekil 1.20. Çift tabakanın yapısı (Yıldız A. ve Genç Ö. 1993)

Arayüzeyin çözelteye doğru olan iç kısımda ise çözelte molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan yüklü anyon veya katyonlar yer alır. Bu bölgeye de dış Helmholtz tabakası denir. Metal yüzeyi ile dış Helmholtz yüzeyi (DHE) arasında kalan ve bir potansiyel farkının bulunduğu bölge bilinen kondansatörlerle aynı özelliği taşır ve genellikle "çift tabaka kapasitansı" olarak bilinir.

Elektrot yüzeyinde film oluşumunun (elektrokristalleşme) aşağıdaki basamakları kapsadığı düşünülmektedir (Şekil 1.21.) (Bard A.J. ve L.R. Faulkner, 1980).

- ✓ Elektrot arayüzeyine çözültedeki iyonların difüzyonu,
- ✓ Elektron aktarımı,
- ✓ Elektrot yüzeyi kenarındaki tüm çözülmüş iyonların, elektrot yüzeyinde indirgenerek iyonların yüzeye tutunması,
- ✓ Yüzeye tutunan atomların yüzey difüzyonu,
- ✓ Yabancı bir taban ya da düzgün bir yüzey üzerinde çekirdeği oluşturmak üzere yüzeye tutunan atomların kümeleşmesi,
- ✓ Örgü kenarlarında yüzeye tutunmuş atomların birleşmesi,
- ✓ Kristalografik büyüme ve filmlerin yüzey karakteristiklerinin oluşması.



Şekil 1.21. Taban üzerinde film oluşum adımları (R.Greef, R.Peat, L.M.Peter, D.Pletcher, J.Robinson, 1985)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bakkaloğlu ve ark., elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen $Cu_{1-x}Co_x$ alaşım, filmlerinin magnetik özelliklerini ölçmüşlerdir (Bakkaloğlu ve ark., 1998).

Söğüt ve ark., Fe_xZn_{1-x} ince film alaşımında XRF ve XRD incelemelerini yapmışlardır. XRF incelemelerinde Fe ve Zn'nin ince film aşımındaki $K\beta/K\alpha$ X-ışını şiddet oranlarının değişimlerini araştırmışlardır. (Söğüt ve ark., 2008)

Karahan İ.H., iki farklı çalışmasında elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen Co-Cu alaşım ince filmlerinin farklı birçok yapısal özelliklerini araştırmıştır (Karahan 1997 ve 2002).

Söğüt, elektro-depolama metodu ile yapılan Fe_xZn_{1-x} ince film alaşımlarında K kabuğundan L_2 , L_3 alt kabuklarına ve L kabuğuna boşluk geçiş ihtimaliyetlerini ölçmüştür. Numuneleri uyarmak için 50 mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışını yayımlayan ^{241}Am radyoizotop kaynağı kullanılmıştır. Yayımlanan K X-ışınları, rezülasyonu 5.9 keV'de 150 eV olan Ultra-LEGE dedektörü ile sayılmıştır. Ölçülen sonuçlar teorik değerlerle uyum içinde bulunmuştur (Söğüt, 2009).

Söğüt ve ark., Cr_xNi_{1-x} ve Cr_xAl_{1-x} alaşımlarında $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarına alaşım etkisini çalışmışlardır. Bu araştırmada numuneleri uyarmak için 100 mCi şiddetinde 59.5 keV enerjili gama ışını yayımlayan ^{241}Am kaynağı ile uyarmışlar ve numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarını saymak için rezülasyonu 5.9 keV'de 160 eV olan Si (Li) yarıiletken dedektörü kullanmışlardır. Alaşımlardaki analit konsantrasyonları değiştikçe, $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının da değiştiğini gözlemlemişlerdir. (Söğüt ve ark., 1995).

Kaya, CoNiFe ince film alaşımların elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında NiFe ve CoNiFe manyetik alaşımları değişik elektrokimyasal banyo şartlarında çok ince Cu tel üzerine elektrokimyasal kaplama yöntemi ile elde ettikleri ince filmleri çeşitli kalınlıklarda kaplanmış, NiFe/Cu tellerde manyeto-empedans (MI) etkisi araştırmıştır. EDX spektrum analiz sonuçlarından film kompozisyonu, % 22.14 Co, % 59.94 Ni, % 17.92 Fe olarak hesaplanmış ve filmde hiçbir safsızlık olmadığını gözlemlemiştir. (Kaya, 2005).

Şafak, Co/Cu alaşım filmlerinin elektrodepozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında Co ve Co-Cu filmler her biri kendi iyonlarını içeren çözeltilerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alttabaka üzerine elektrodepozisyon yöntemiyle büyüttükleri filmlerin depozisyon potansiyellerini dönüşümlü voltametri (CV)

metoduyla -1.6 V olarak ölçmüştür. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) metoduyla yapılan kimyasal analizlerden filmlerin %90 civarında Co, %10 civarında Cu içerdiğini bulmuş ve filmlerin yapısal analizleri X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yaparak yüksek ve düşük pH'da üretilmiş Co filmler yüzey merkezli kübik (fcc) yapı gösterdiğini gözlemlemiştir.(Şafak, 2005).

Şahin, elektrodpozisyon tekniğiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi konulu yüksek lisans tez çalışmasında, yapısal analizde X-ışını kırınımı ile pH değişkenine bağlı olarak Co filmlerin karışık faz (hcp+fcc) ve fcc, CoFe filmlerin fcc ve fcc+bcc yapıya sahip olduklarını bulmuştur. Filmlerin kompozisyon analizleri enerji ayırmalı X-ışını Spektroskopisi (EDX) kullanılarak tayin edilmiş ve filmlerin yüzey Morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelemiştir. Manyetodirenç ölçümleri Van der Pauw (VDP) metodu kullanılarak oda sıcaklığında ± 1 Tesla manyetik alan değerleri arasında yapılmıştır. Co ve CoFe filmler de ortalama 5.7% ve 8.8% değerinde anizotropik manyetodirenç gözlemlemiştir. (Şahin, 2006).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Numunelerin Hazırlanması

Dört farklı konsantrasyonlarda CoNiCu ve NiCu ile üç farklı konsantrasyondaki NiCu-a serisi ince film numuneleri Gaziantep Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. İnce filmleri depozit etmek amacıyla hazırlanan çözeltilerin bileşimleri ve bazı depozisyon şartları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. NiCu ve NiCoCu filmlerin depozisyonunda kullanılan çözeltilerin içerikleri ve çözelti pH' ları

NiCu filmleri: 0.7M NiSO ₄ + 0.25M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
No	Süre (saniye)	Akım yoğunluğu mA/cm ²	CuSO ₄ (M)	pH
1a	1800	5	0.06M	6
2a	2700	6.6	0.06M	6
3a	9000	2	0.06M	6
NiCu filmleri: 0.7M NiSO ₄ + 0.25M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
No	Süre (saniye)	Akım yoğunluğu mA/cm ²	CuSO ₄ (M)	pH
1	1800	10	0.025	6
2	1800	10	0.06	6
3	1800	10	0.1	6
4	1800	10	0.3	6
CoNiCu filmleri: 0.7M NiSO ₄ + 0.25M Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ +0.3M CuSO ₄				
No	Süre (saniye)	Akım yoğunluğu mA/cm ²	CoSO ₄ (M)	pH
1	1200	10	0.1	6
2	1200	10	0.225	6
3	1200	10	0.33	6
4	1200	10	0.7	6

3.2. İnce Filmlerin XRF Ölçülerinin Alınması

İnce film numunelerin XRF ölçümleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Numuneler 50 mCi şiddetinde ²⁴¹Am radyoizotop kaynağından çıkan 59.543 keV'lik gama ışınları ile uyarıldı ve numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının sayılmasında 5.9 keV'de yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) 150 eV, aktif alanı 30mm² ve kalınlığı 5mm, berilyum pencere kalınlığı 30µm olan bir Canberra Ultra-LEGe dedektör kullanılmıştır.

Saymadan gelen hataları en aza indirmek için, numuneler 5000 saniye gerçek sayma zamanı ile sayılmıştır. Sayımların yapıldığı deney sistemi Şekil 3.2. de verilmiştir. İnce film numunelerinin ölçümlerden elde edilen spektrumlar ise Şekil 4.4.,4.5.,4.6'da verilmiştir.



Şekil 3.2. EDXRF deney sistemi

3.3. XRD Analizi

X- ışını analizi malzemelerin incelenmesinde önemli ve kolay bir tekniktir. Bu çalışmada elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi ince film alaşımlarının yapı analizi, KSÜ Fizik Bölümü XRD Laboratuvarı'ndaki Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı, 40kV ve 30mA olarak ayarlı, monokromatik $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 0.154056$ nm) yayımlayan XRD sisteminde yapıldı. Tüm numuneler için XRD analizleri; oda sıcaklığında, 2θ : 40° - 100° , adım aralığı: 0.02° ve her adımda 0.5 saniye beklenerek yapıldı. Kullanılan X- ışını difraksiyonu cihazının dış ve iç görünümü sırasıyla Şekil 3.3.a,b' de görülmektedir.



Şekil 3.3.a. Philips X'Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının genel görünümü



Şekil 3.3.b. Philips X'Pert PRO marka X- ışını difraksiyonu cihazının iç görüntüsü

3.4. EDX (Enerji Ayırmalı X-ışınları Spektrometrisi) Analizi

EDX sistemi, numunede yer alan atomların yüzde oranının belirlenmesinde kullanıldı. Filmlerin EDX analizleri Malatya İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Fizik Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan LEO Evo 40 marka ve modelindeki cihaz üzerinde faaliyet gösteren 125 eV hassasiyetli dedektöre sahip Bruker sinyal işleme ünitesi ile yapılmıştır. Kullanılan EDX cihazının görünümü Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. LEO Evo 40 EDX cihazı

3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların, numune yüzeyine çarptırılıp yansıtılması prensibi ile çalışmaktadır. SEM analiz yönteminde numune yüzeyinden yansıyan elektronlar bir dedektör yardımıyla tutulur ve uygun bilgisayar yazılımları kullanılarak numunenin yüzey özellikleri, grain boyutları gibi özellikler belirlenir.

SEM analizleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM Merkez Laboratuvarı'nda JEOL Neoscope JCM-5000 marka ve modelde elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı. Kullanılan SEM cihazının görünümü Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. SEM Cihazı

3.6. Elektriksel Direnç Ölçüm Sistemi

İnce film alaşımların dirençleri, oda sıcaklığında Lucas Pro 4 marka dört nokta (Four Probe) yöntemiyle ölçüldü. Kullanılan dört nokta yöntemi Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.

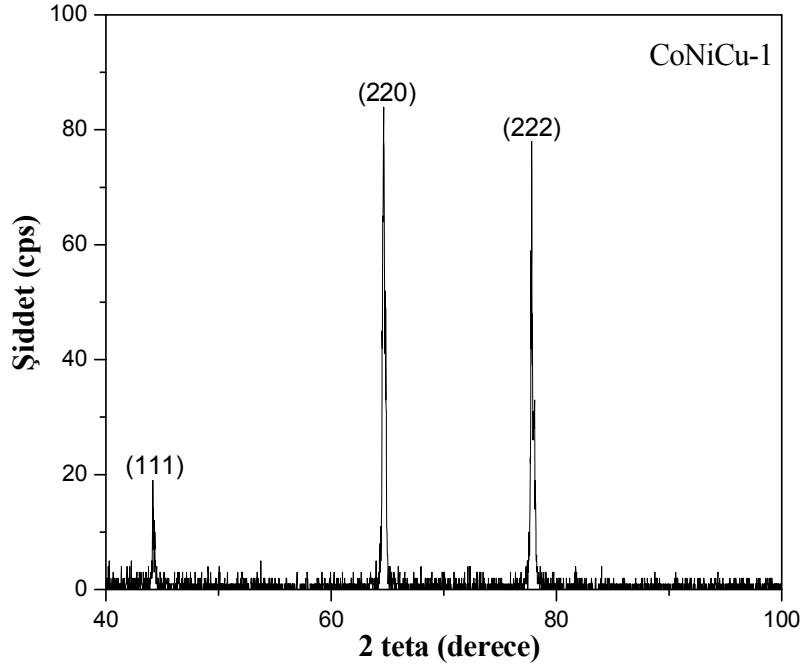


Şekil 3.6. Dört Nokta Yönteminin Cihazları [soldaki: Lucas Labs Pro4 ve sağdaki: Keithley 2400 Sourcemeter (güç kaynağı)]

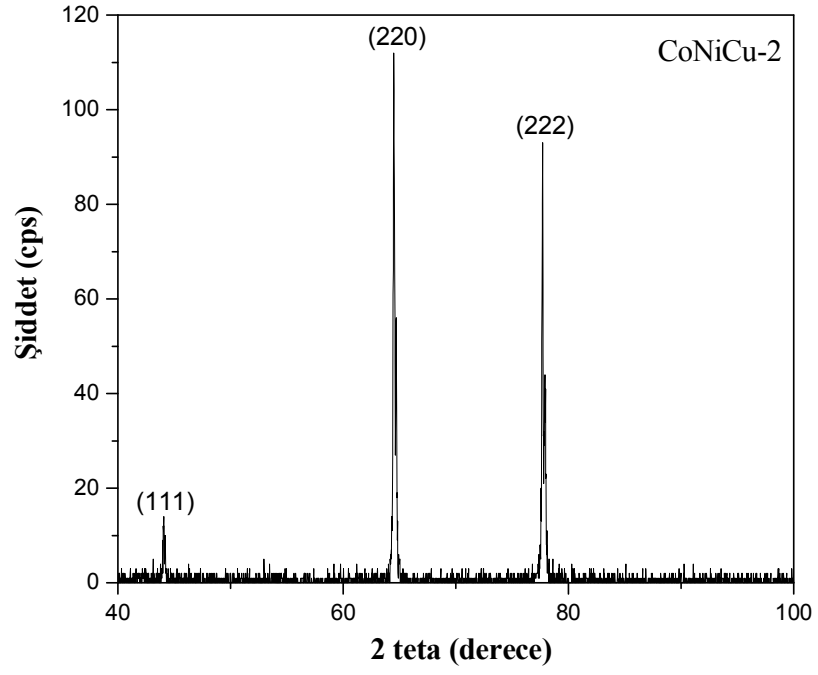
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD Bulguları

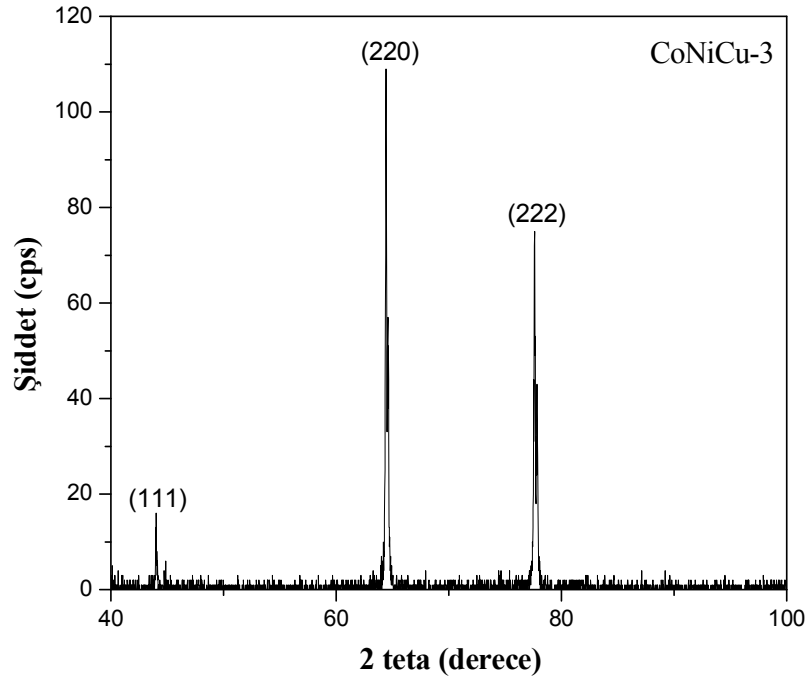
Alüminyum altlık üzerine farklı parametreler altında büyütülen CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi alaşım ince filmlerinin yapısal analizi için X-ışınları difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılmıştır. Filmler için elde edilen X-ışını kırınım desenleri kullanılarak, filmlerin yapıları belirlenmiştir. İnce film alaşımların XRD spektrumları Şekil 4.1- 4.14'te verilmiştir. Örnek olarak; Şekil 4.1 'de görüldüğü gibi fcc yapının (hkl) düzlemine karşılık gelen pikler, Co (111), Cu (220) ve Ni (222), sırasıyla 45, 65 ve 77 derece civarında ortaya çıkmaktadır. Bu, oluşturulan filmin fcc yapıya sahip olduğunu göstermektedir. İncelenen X-ışınları kırınım desenlerinin literatürdeki değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.



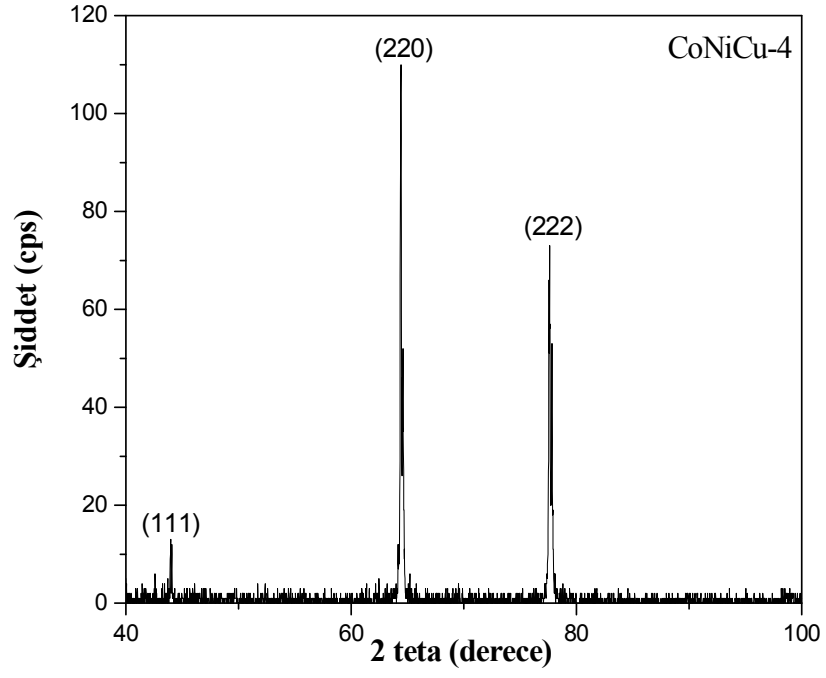
Şekil 4.1. NiCoCu-1 alaşım ince filminin XRD spektrumu



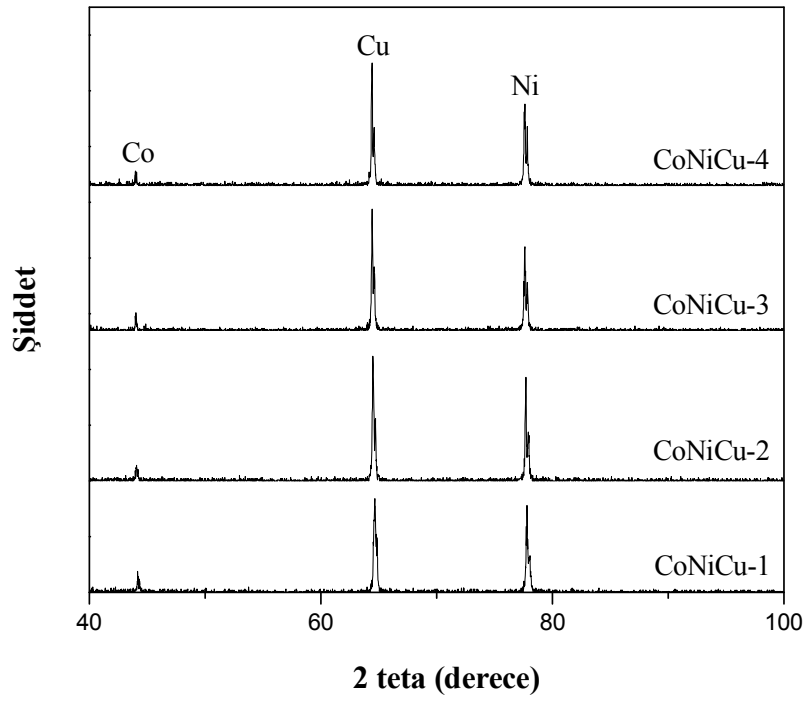
Şekil 4.2. NiCoCu-2 alaşım ince filminin XRD spektrumu



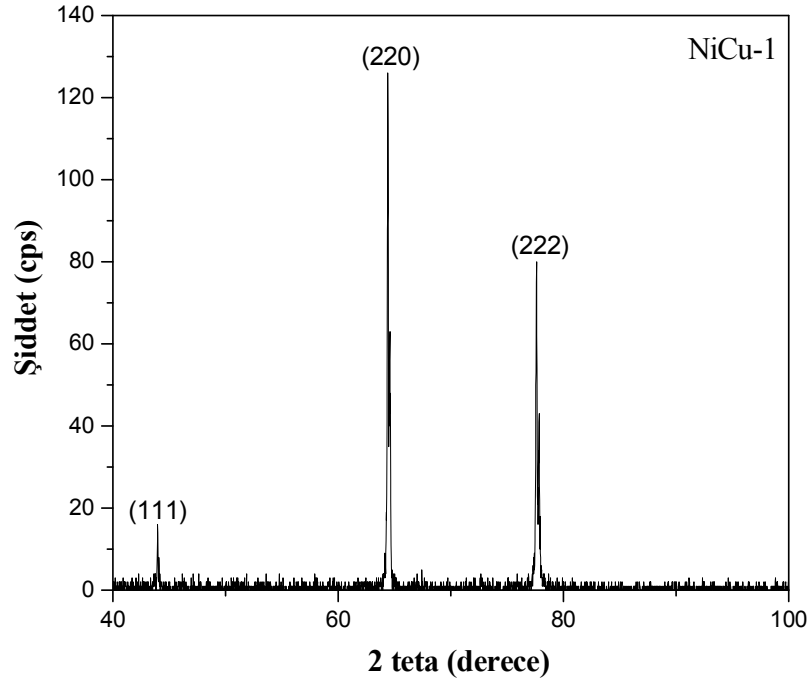
Şekil 4.3. NiCoCu-3 alaşım ince filminin XRD spektrumu



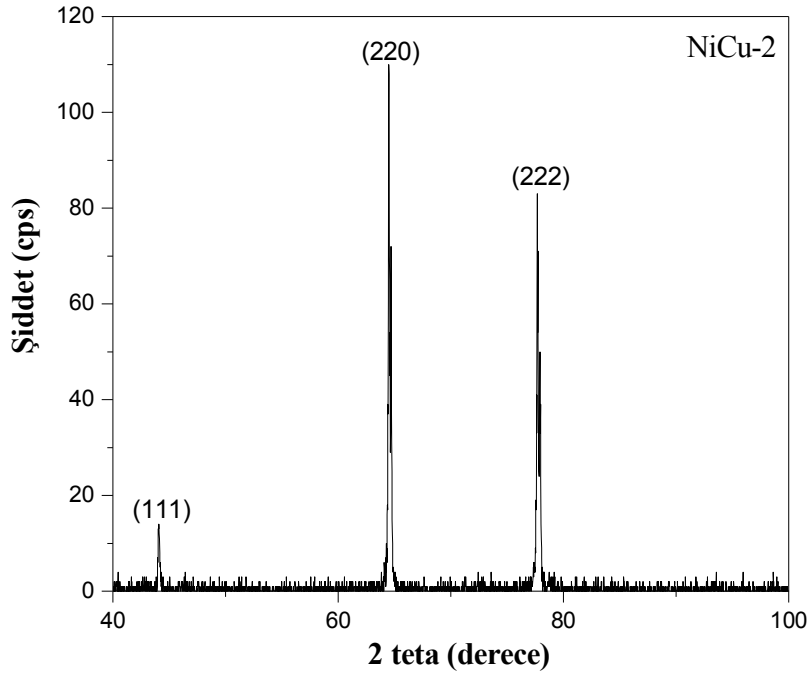
Şekil 4.4. NiCoCu-4 alaşım ince filminin XRD spektrumu



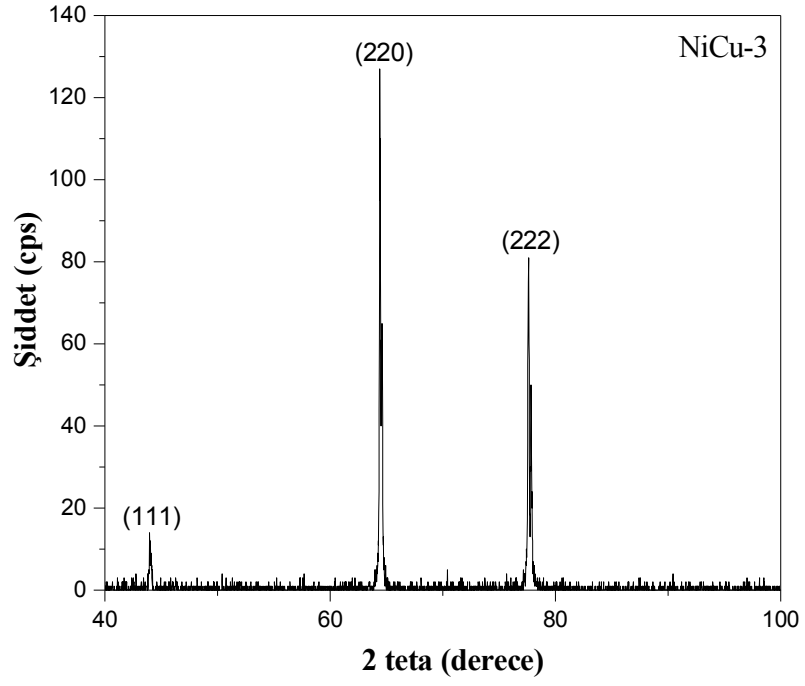
Şekil 4.5. NiCoCu ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları



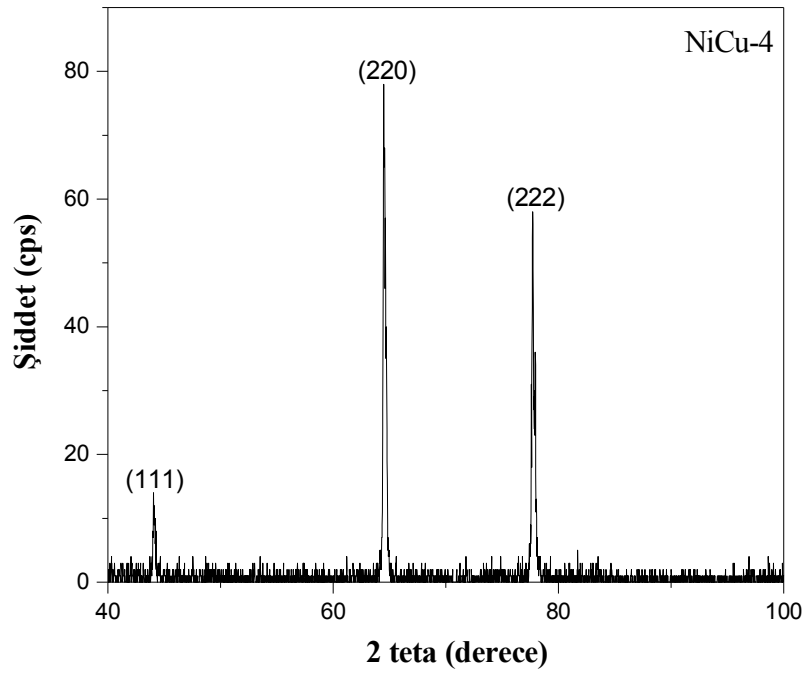
Şekil 4.6. NiCu-1 alaşım ince filminin XRD spektrumu



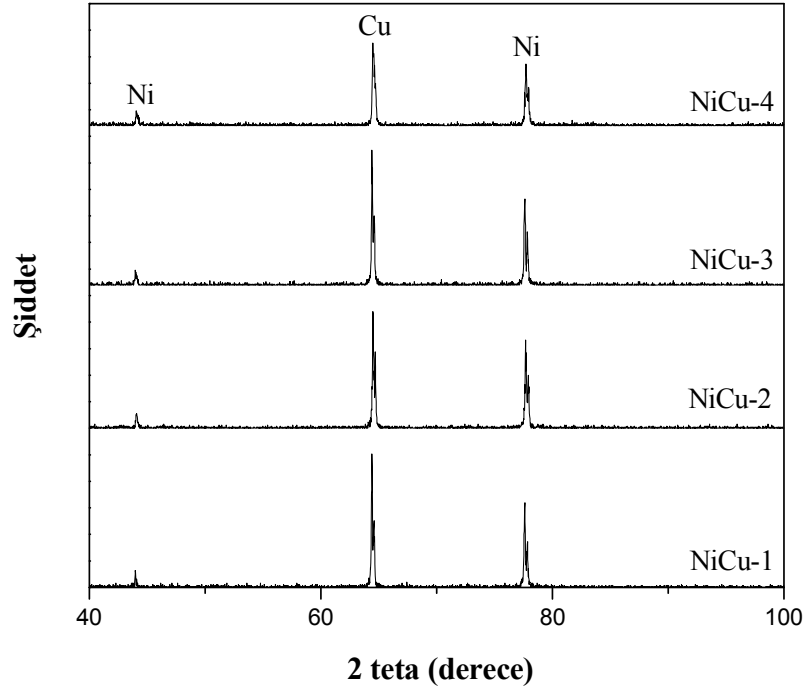
Şekil 4.7. NiCu-2 alaşım ince filminin XRD spektrumu



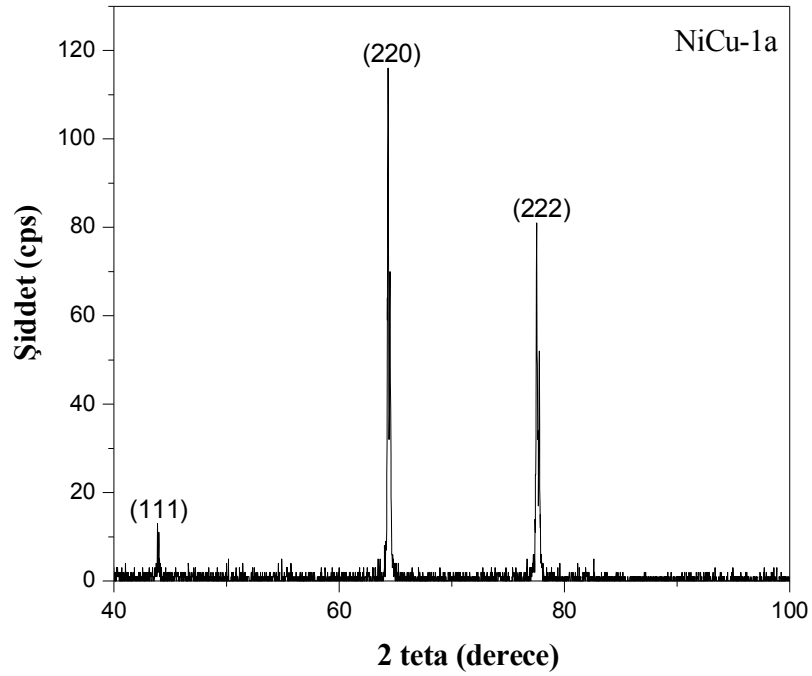
Şekil 4.8. NiCu-3 alaşım ince filminin XRD spektrumu



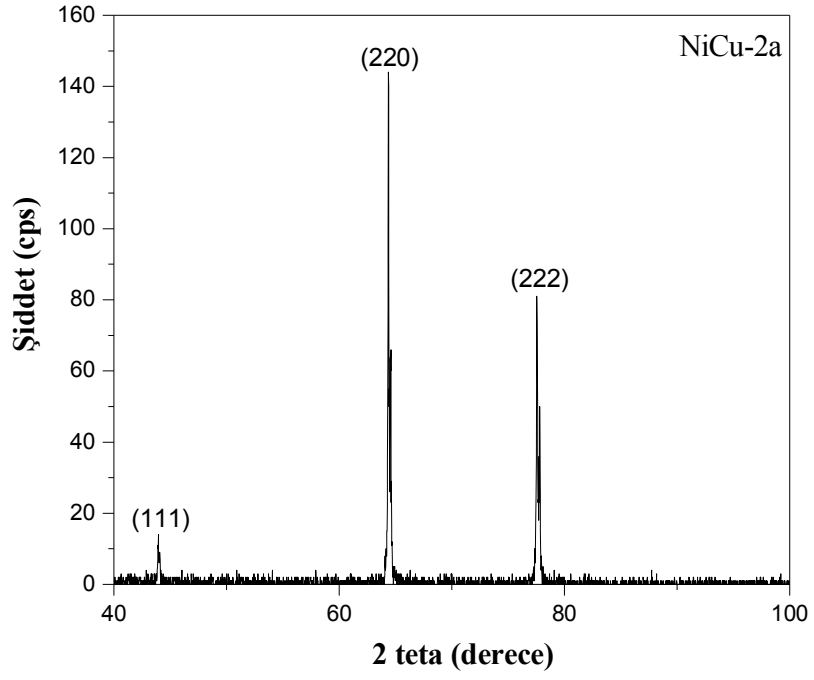
Şekil 4.9. NiCu-4 alaşım ince filminin XRD spektrumu



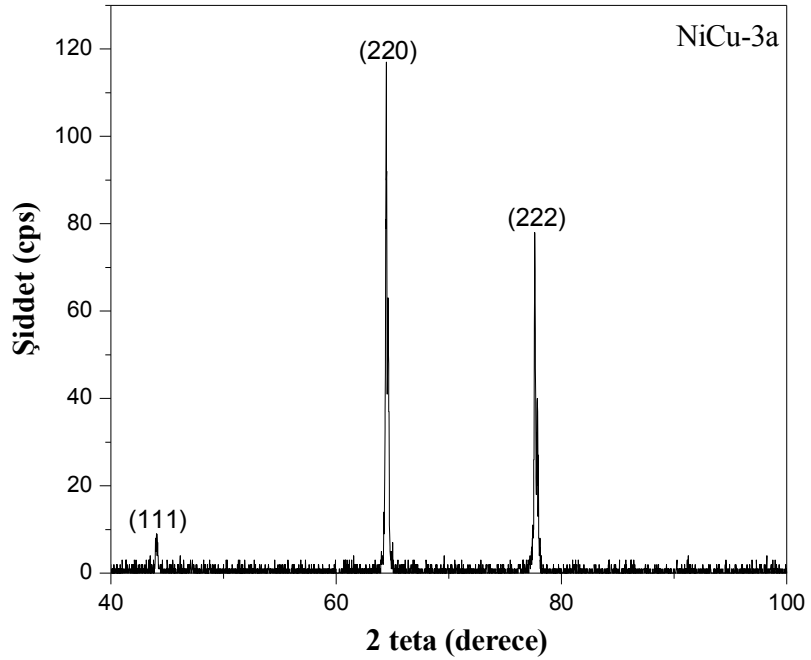
Şekil 4.10. NiCu ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları



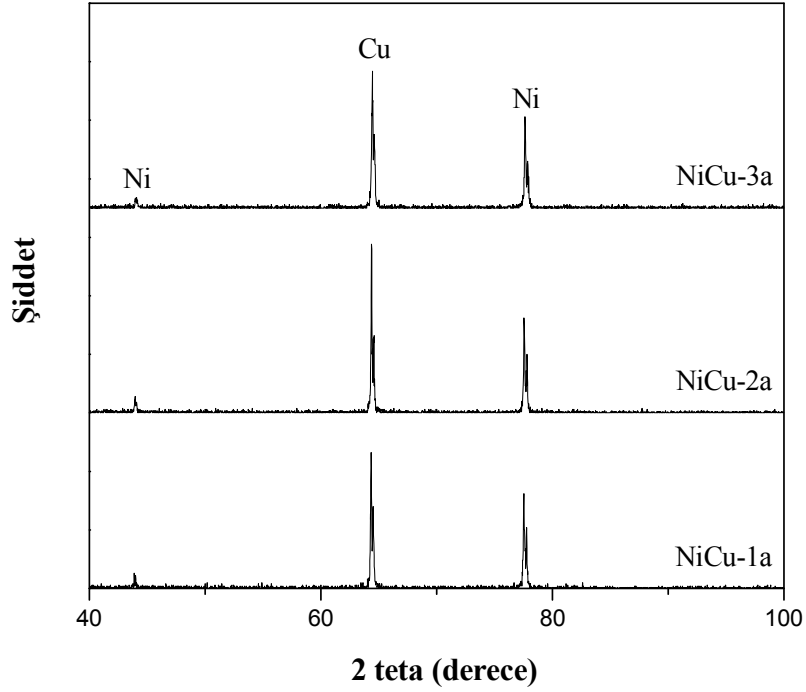
Şekil 4.11. NiCu-1a alaşım ince filminin XRD spektrumu



Şekil 4.12. NiCu-2a alaşım ince filminin XRD spektrumu



Şekil 4.13. NiCu-3a alaşım ince filminin XRD spektrumu



Şekil 4.14. NiCu-a ince film alaşım serilerinin XRD spektrumları

4.2. XRF Bulguları

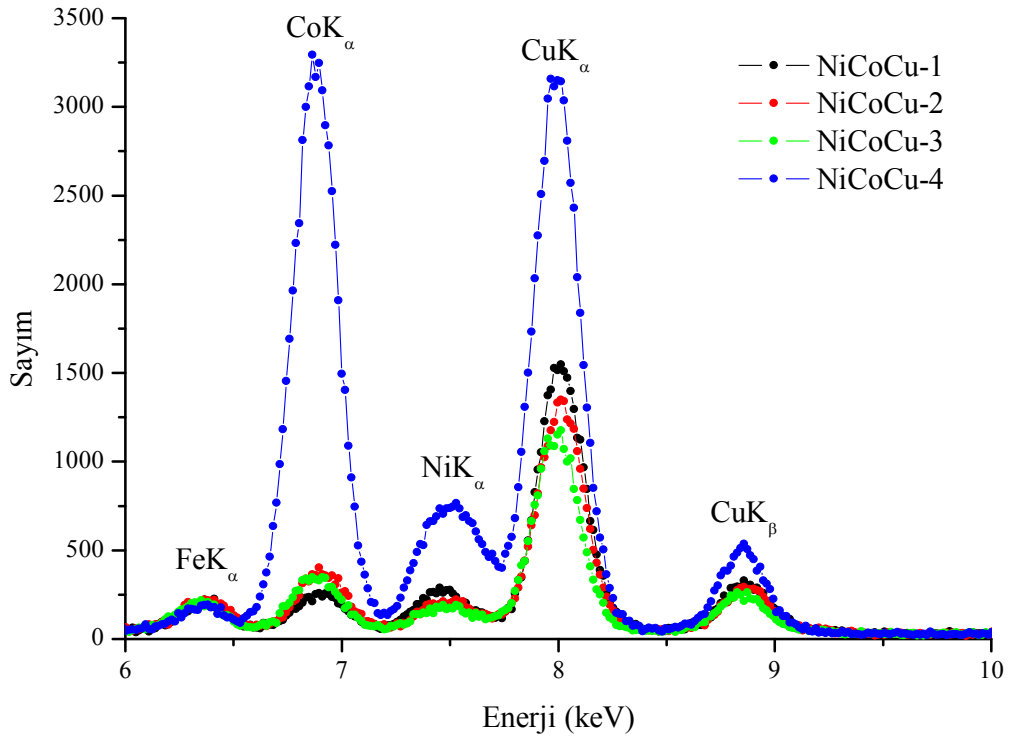
CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi ince film numunelerindeki elementlerin atom numaraları ardışık olduğu için, XRF spektrumlarındaki karakteristik pikler üst üste binmiştir. Numunelerin XRF spektrumları Şekil 4.15-4.17’de verilmiştir. Numunelerdeki elementlerin pikleri ayrılmadığı için, elemental konsantrasyon ölçümleri de XRF sistemi ile yapılamamıştır. Bu nedenle numunelerdeki elementlerin elemental konsantrasyon analizleri EDX sistemi ile yapılmıştır. İnce film alaşım numunelerinin EDX sonuçları Tablo 4.1- 4.3’de verilmiştir.

Şekil 4.15’ten görüldüğü gibi CoNiCu ince film alaşımlarının spektrumları Tablo 4.1’de verilen atomik yüzde miktarları ile numunelerin spektrumdaki pik yükseklikleri doğru orantılı olarak değişmektedir. Örneğin; CoNiCu-1 numunesinin spektrumundaki Co piki oldukça küçükken, Ni piki Co’dan biraz daha büyük ve Cu piki ise en büyüktür. Bu numunedeki Co, Ni ve Cu’nun atomik yüzde miktarları ise sırasıyla 0.627, 23.951 ve 75.422’dir.

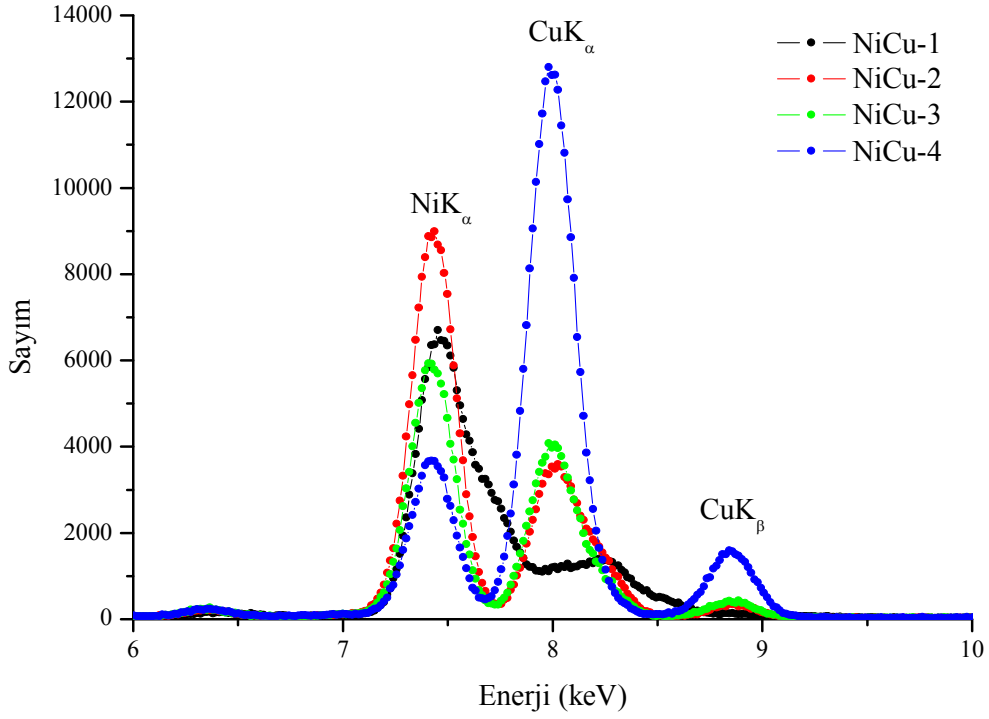
Şekil 4.16’dan görüldüğü gibi NiCu ince film alaşımlarının spektrumları Tablo 4.2’de verilen atomik yüzde miktarları ile numunelerin spektrumdaki pik yükseklikleri doğru orantılı olarak değişmektedir. Örneğin; NiCu-1 numunesinin spektrumundaki Cu piki

küçükken Ni piki büyüktür. Bu numunedeki Ni ve Cu'nun atomik yüzde miktarları ise sırasıyla 88.017, 11.983'tür.

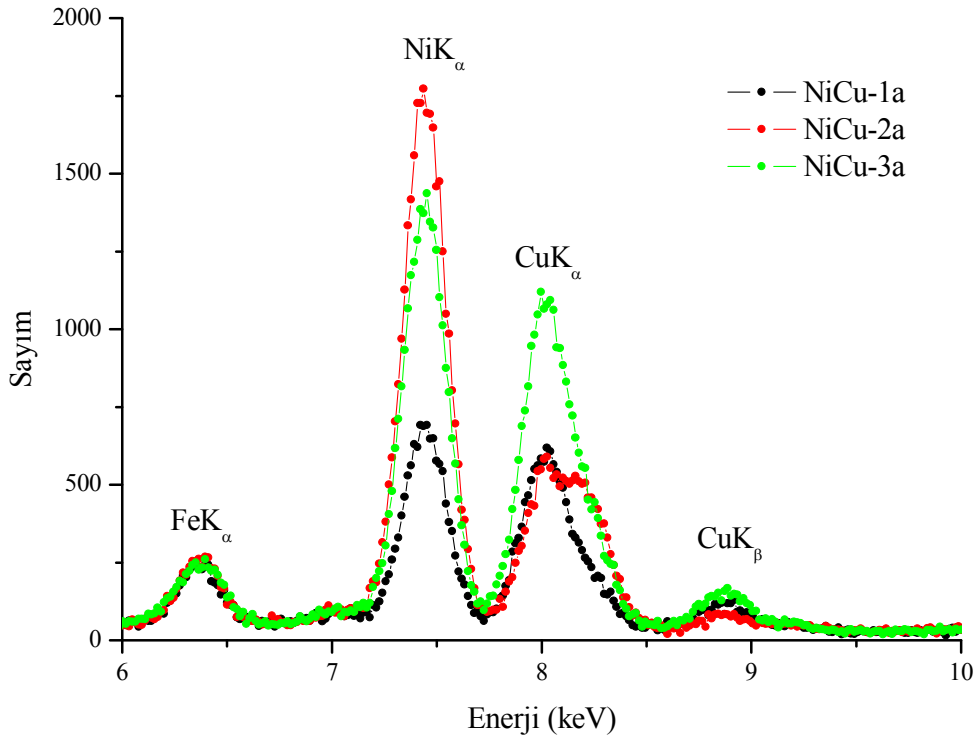
Şekil 4.17'den görüldüğü gibi NiCu-a ince film alaşımlarının spektrumları Tablo 4.3'de verilen atomik yüzde miktarları ile numunelerin spektrumdaki pik yükseklikleri doğru orantılı olarak değişmektedir. Örneğin; NiCu-2a numunesinin spektrumundaki Cu piki küçükken Ni piki büyüktür. Bu numunedeki Ni ve Cu'nun atomik yüzde miktarları ise sırasıyla 84.646, 15.354'tür.



Şekil 4.15. NiCoCu ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu



Şekil 4.16. NiCu ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu



Şekil 4.17. NiCu-a ince film alaşım serilerinin XRF spektrumu

4.3. EDX Bulguları

Elde edilen numunelerin EDX spektrumları Şekil 4.18- 4.20’de ve bunlardan elde edilen atomik yüzde oranları Tablo 4.1- 4.3’de verilmiştir. CoNiCu filmlerinin EDX sonuçlarına bakıldığında, Tablo 3.1’deki depozisyon esnasında kullanılan çözeltideki CoSO_4 miktarının artması ile Tablo 4.1’de görüldüğü gibi filmdeki Co miktarı artmakta, Ni miktarı önemli ölçüde azalmaktadır. CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi ince film alaşım numunelerinin EDX sisteminde ölçülen atomik yüzde oranları ile XRF spektrumlarındaki pik yüksekliklerinin doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Tablo 4.1. CoNiCu serisi ince filmlerinin EDX sonuçları

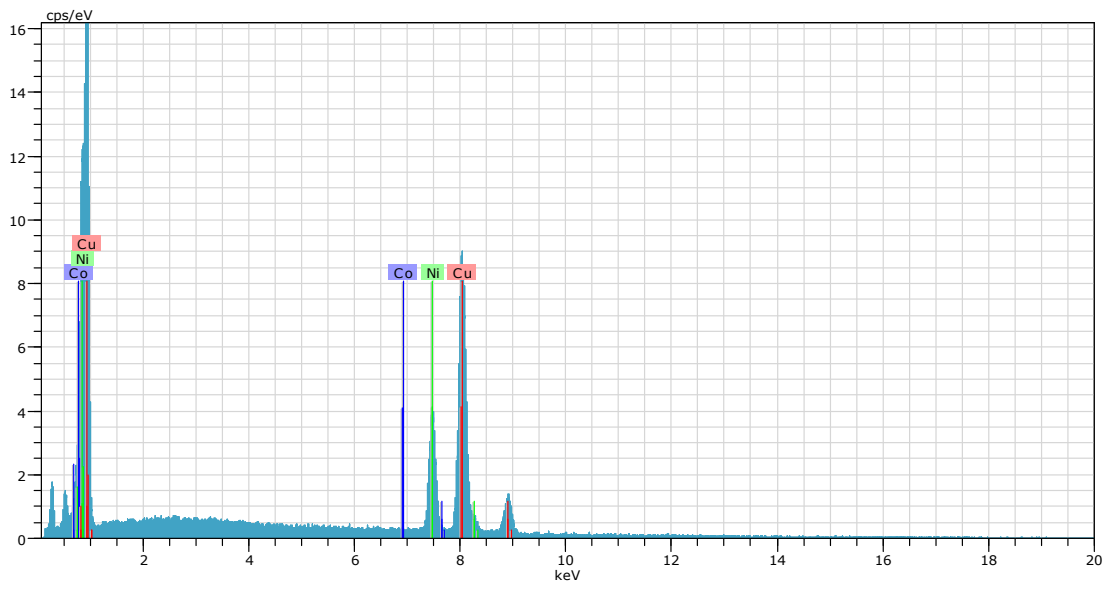
Numune Adı	Atomik Yüzde Oranları		
	Co	Ni	Cu
CoNiCu-1	0.627	23.951	75.422
CoNiCu-2	17.516	4.852	77.628
CoNiCu-3	20.002	4.031	75.967
CoNiCu-4	16.575	2.322	81.103

Tablo 4.2. NiCu serisi ince filmlerinin EDX sonuçları

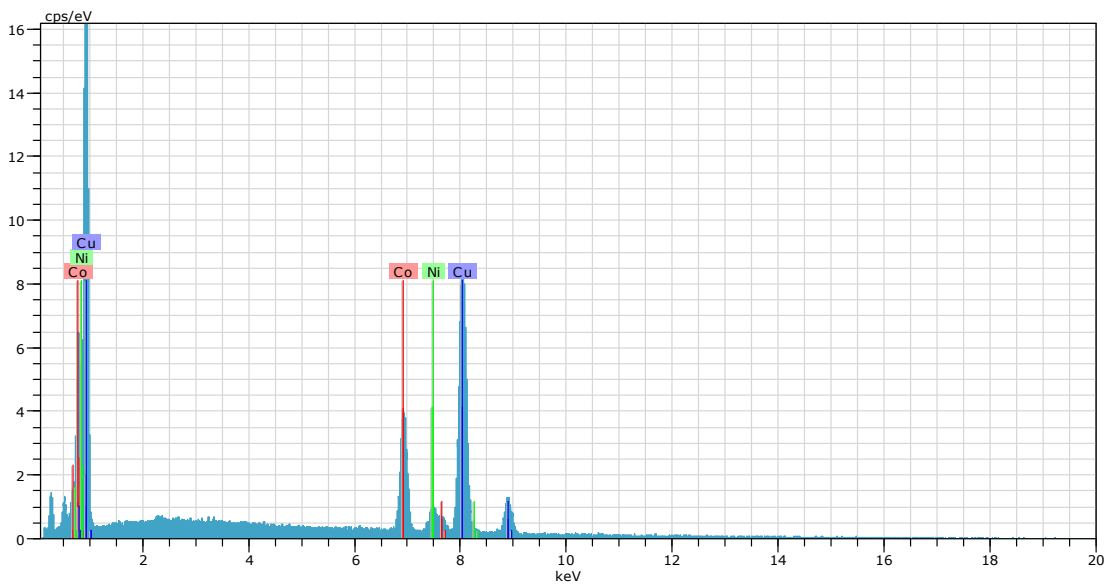
Numune Adı	Atomik Yüzde Oranları	
	Ni	Cu
NiCu-1	88.017	11.983
NiCu-2	73.946	26.054
NiCu-3	55.812	44.188
NiCu-4	20.748	79.252

Tablo 4.3. NiCu-a serisi ince filmlerinin EDX sonuçları

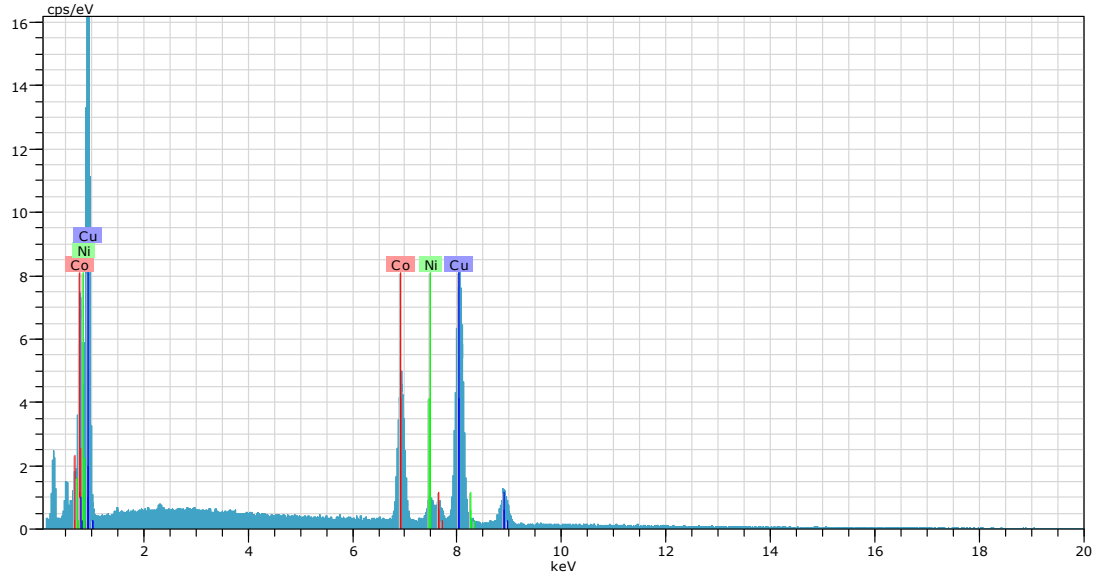
Numune Adı	Atomik Yüzde Oranları	
	Ni	Cu
NiCu-1a	77.814	22.186
NiCu-2a	84.646	15.354
NiCu-3a	71.382	28.628



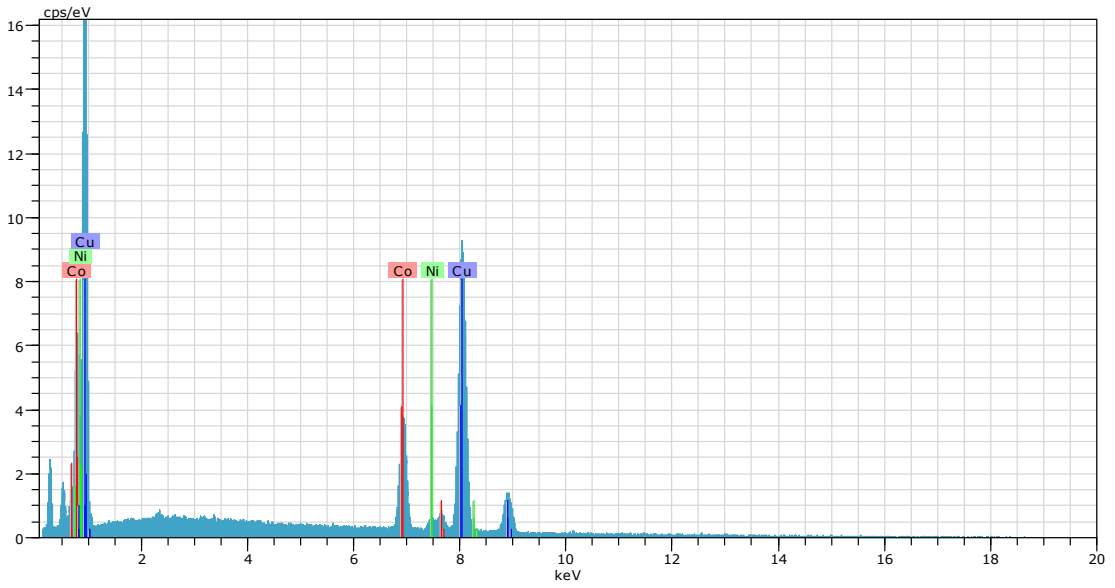
(a)



(b)

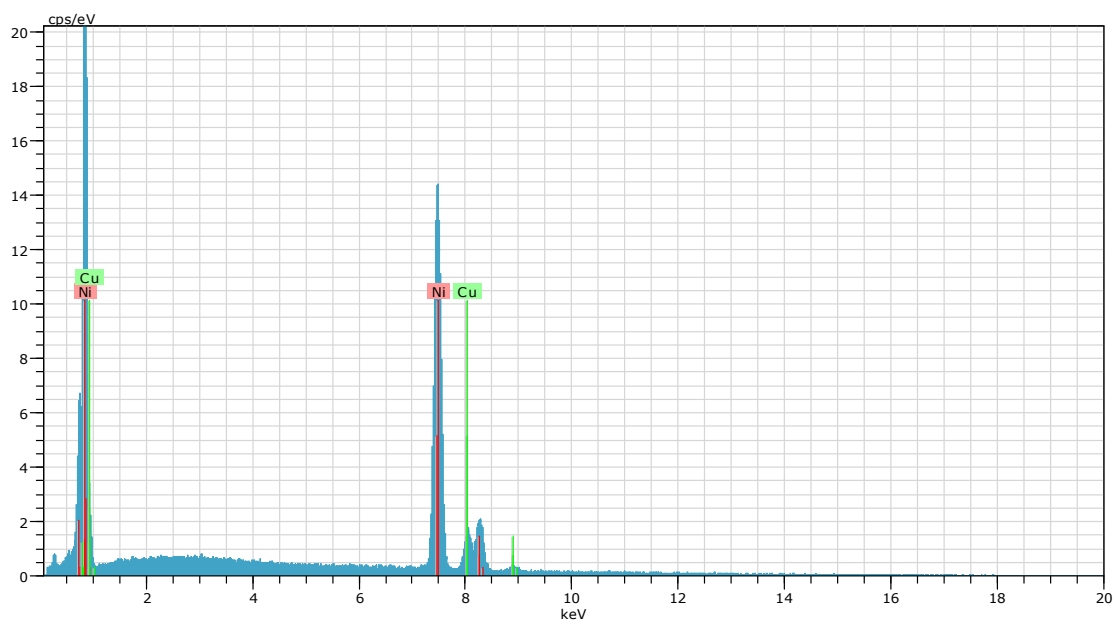


(c)

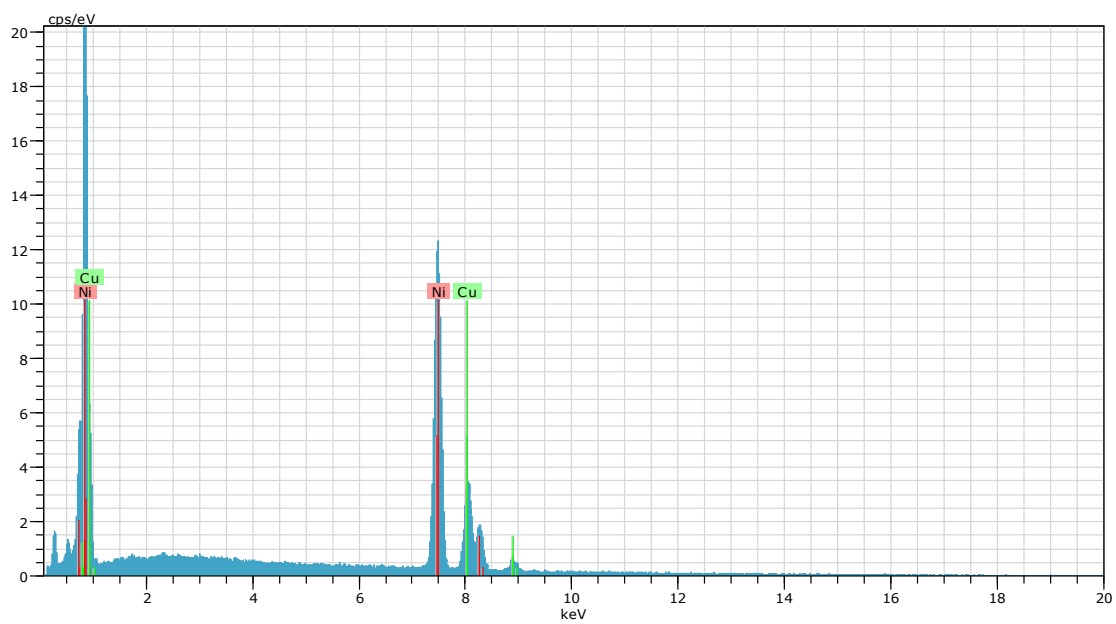


(d)

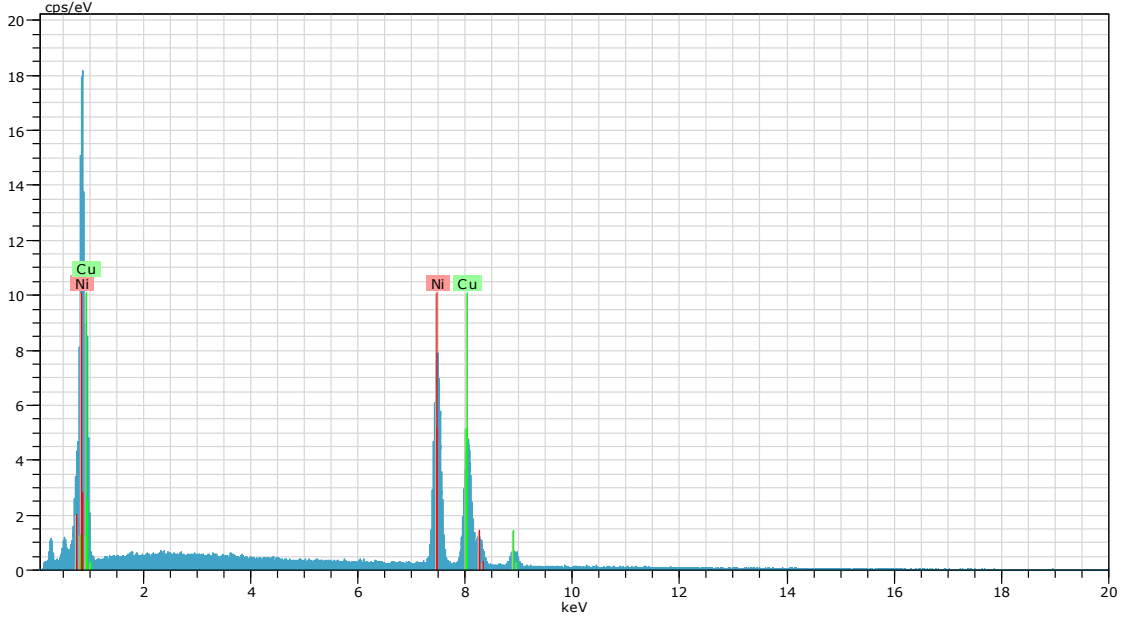
Şekil 4.18. (a) CoNiCu-1, (b) CoNiCu-2, (c) CoNiCu-3, (d) CoNiCu-4 ince film numunelerinin EDX spektrumları



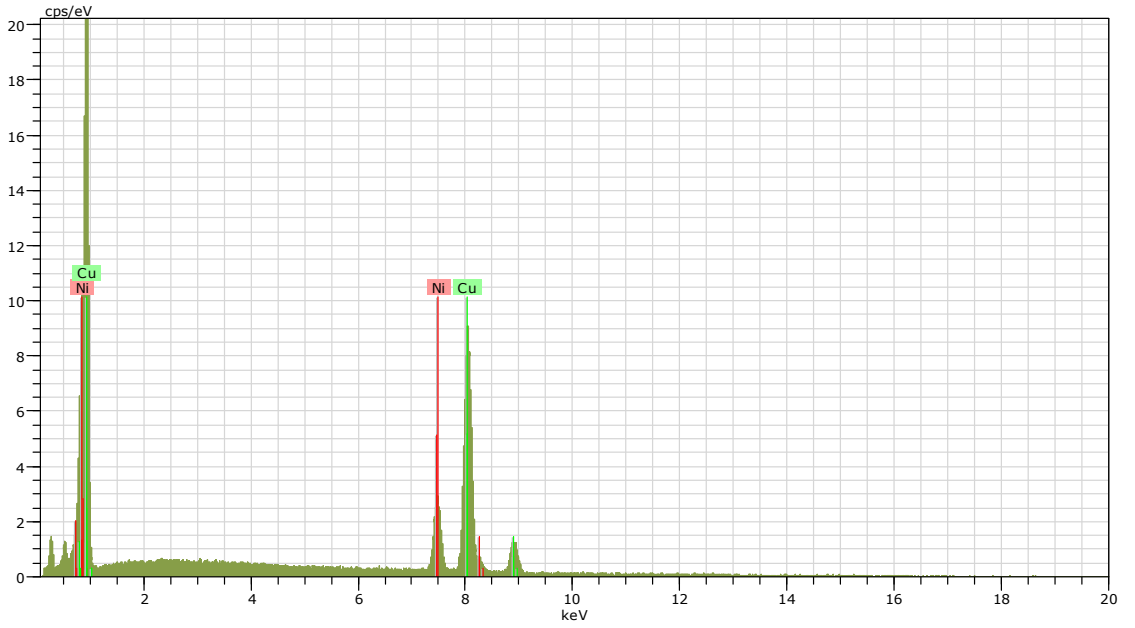
(a)



(b)

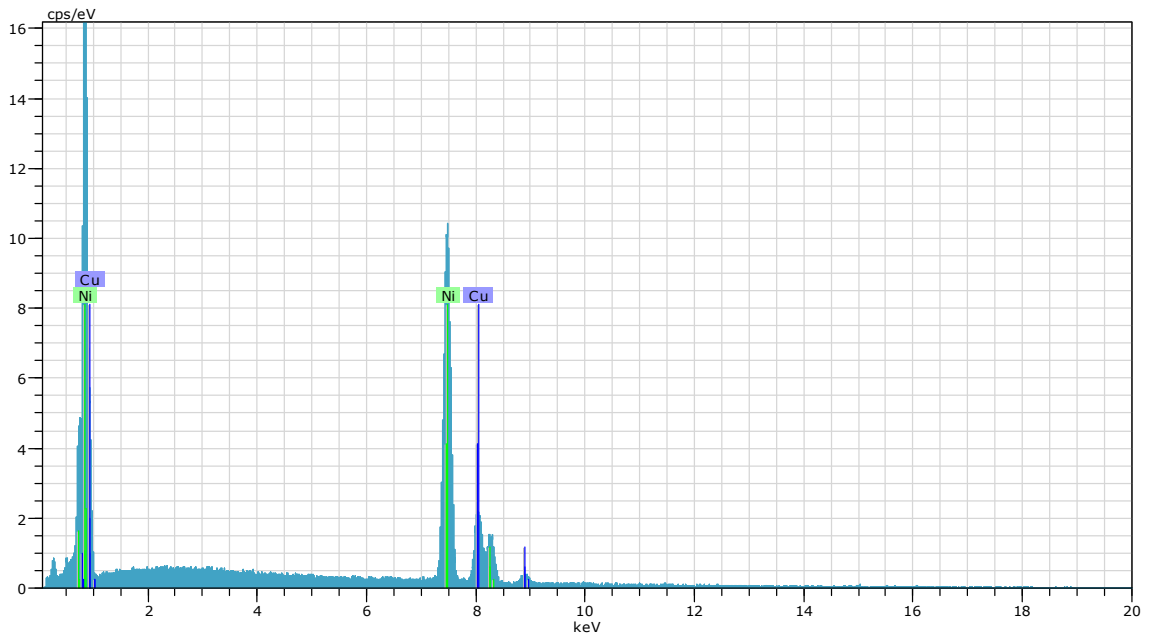


(c)

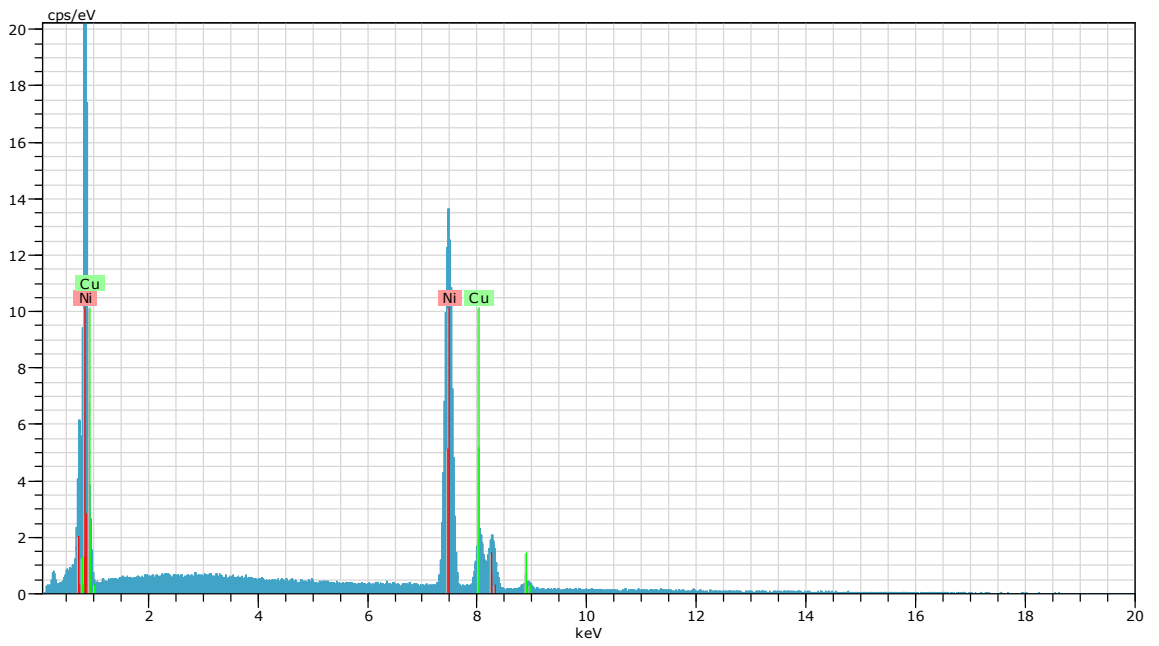


(d)

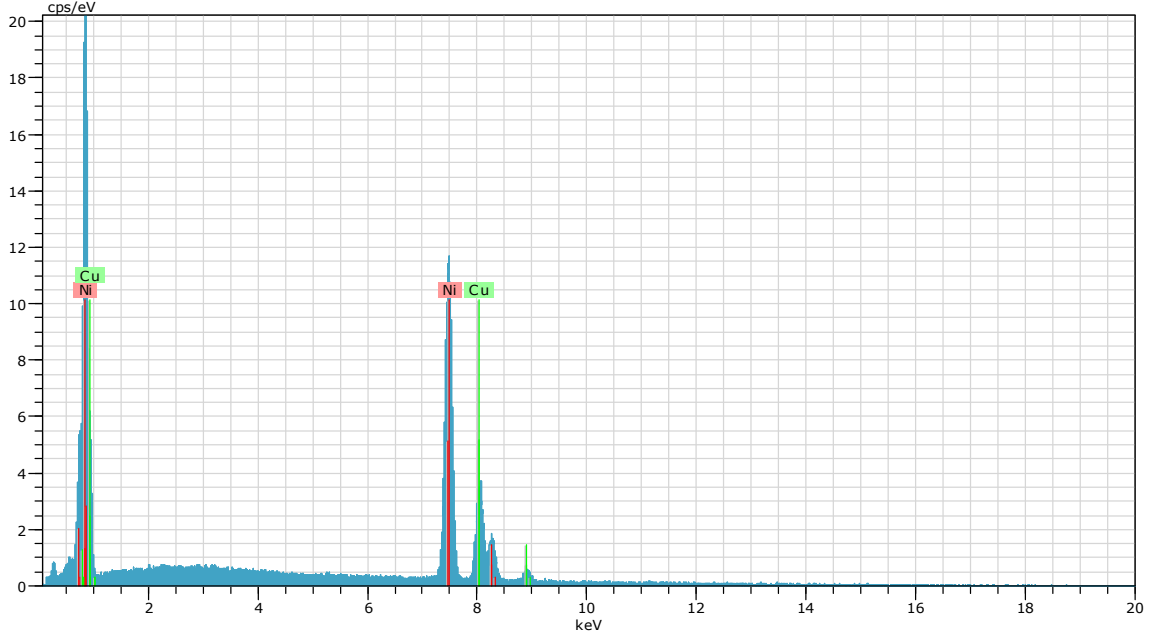
Şekil 4.19. (a) NiCu-1, (b) NiCu-2, (c) NiCu-3, (d) NiCu-4 ince film numunelerinin EDX spektrumları



(a)



(b)

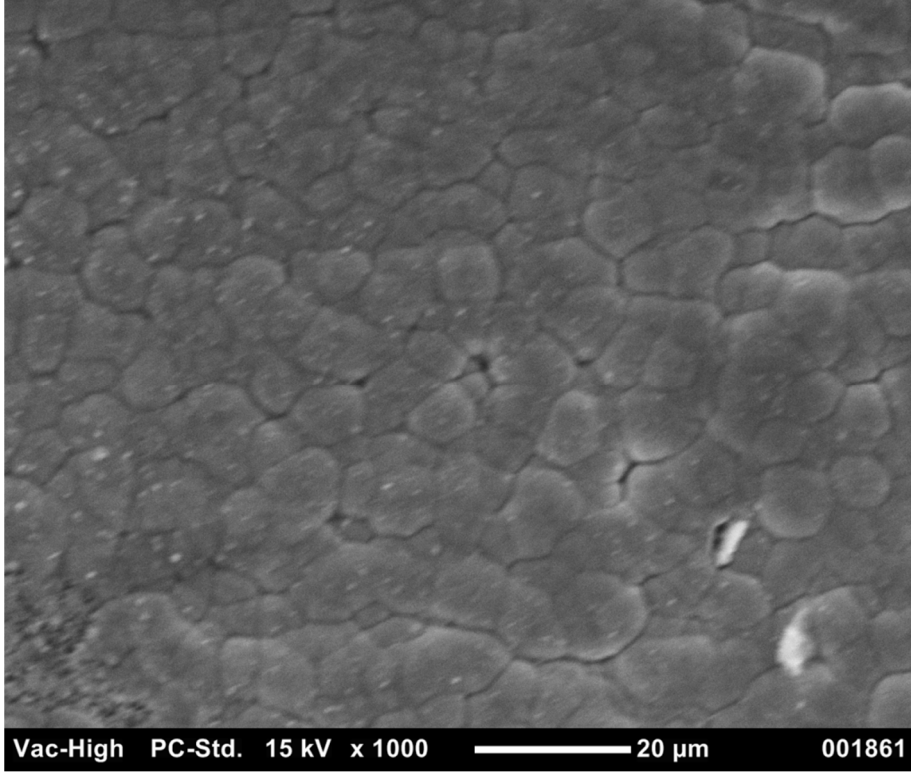


(c)

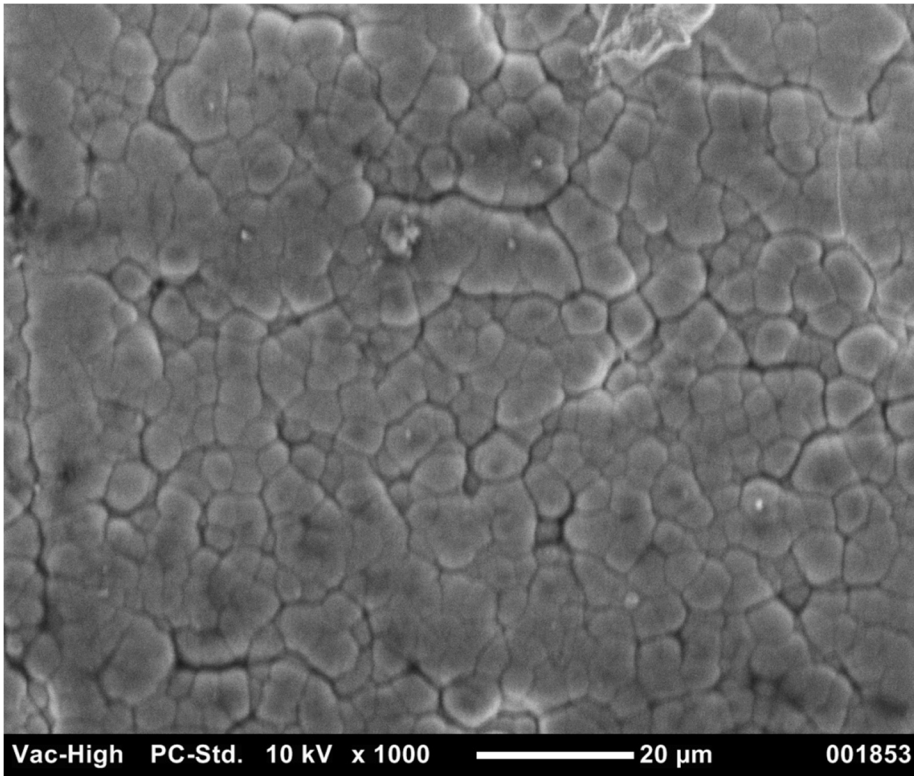
Şekil 4.20. (a) NiCu-1a, (b) NiCu-2a, (c) NiCu-3a ince film numunelerinin EDX spektrumları

4.4. İnce Film Alaşımlarının Yüzey Morfolojisi

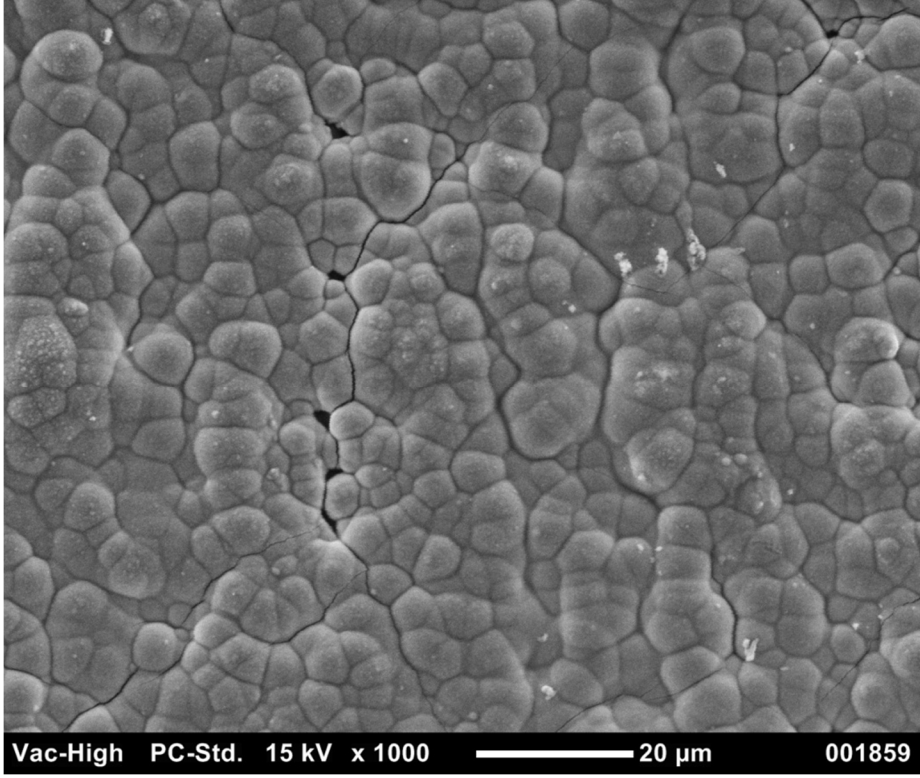
İnce film alaşımlarının yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. Şekil 4.21-24'ten görüldüğü gibi CoNiCu-1, CoNiCu-2, CoNiCu-3 ve CoNiCu-4 ince film alaşımlarının hemen hemen kristalleştiği ve homojen bir dağılımın olduğu görülmektedir. Şekil 4.25'te ise NiCu-1 ince film alaşımında henüz kristalleşmenin başlamadığı görülmektedir. Şekil 4.26-28'den görüldüğü gibi NiCu-2, NiCu-3 ve NiCu-4 ince film numunelerinde de kristalleşmenin olduğu ve homojen bir dağılımın gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.29, 4.31'den görüldüğü gibi NiCu-1a ve NiCu-3a ince film numunelerinin tamamen kristalleşip homojen bir yapıya ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.30'daki NiCu-2a ince film alaşımında kristalleşmenin yeni başladığı ve homojen bir yapıya doğru gittiği görülmektedir.



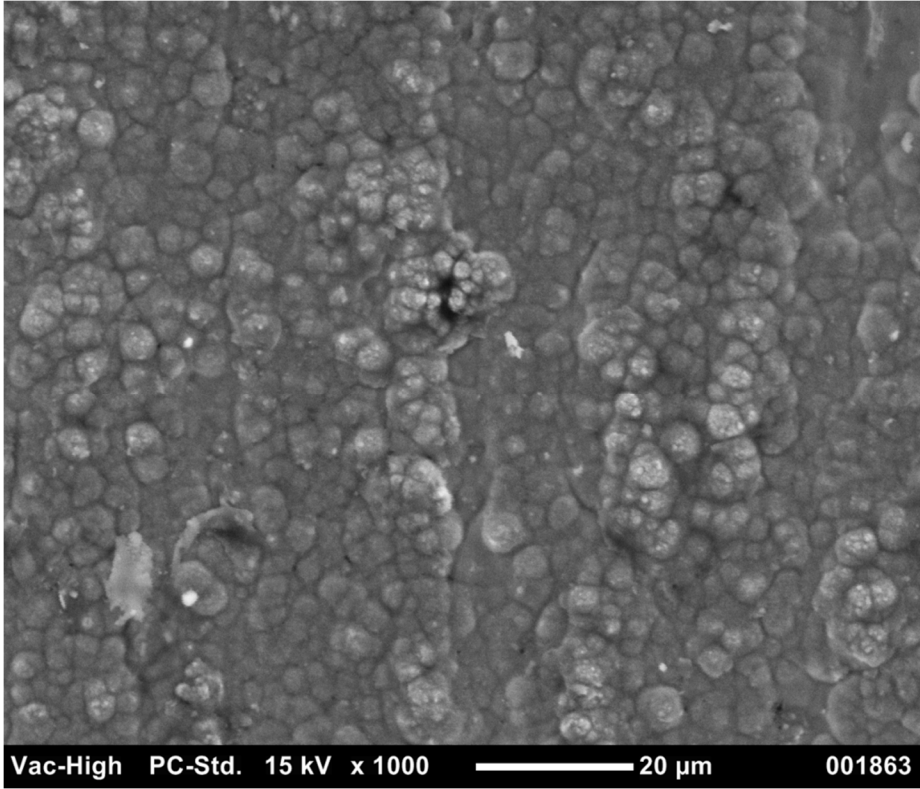
Şekil 4.21. NiCoCu-1 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



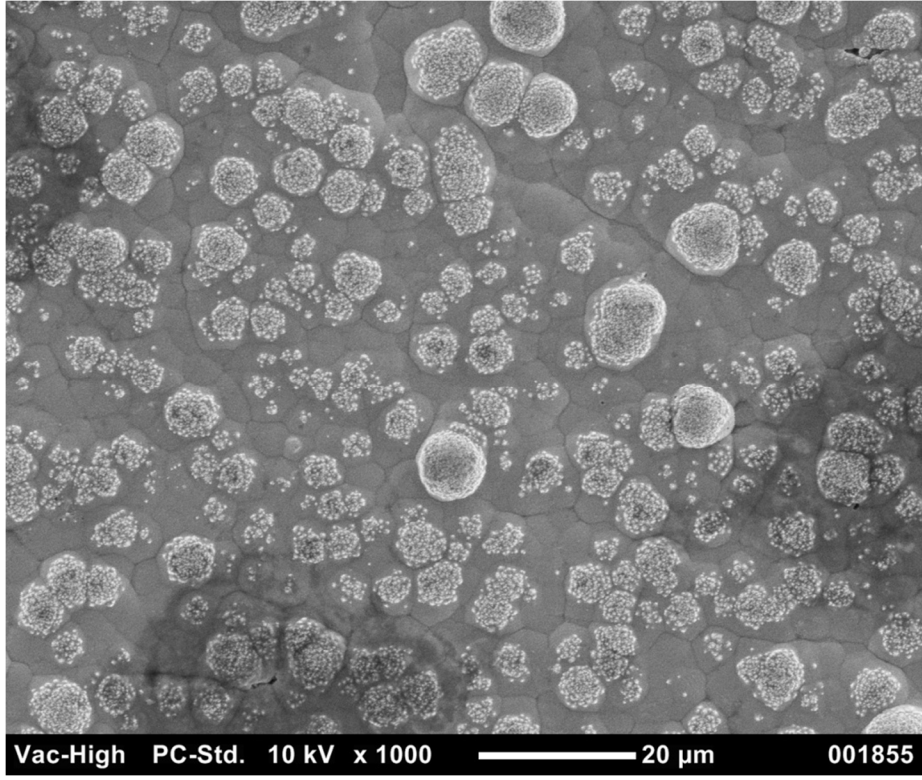
Şekil 4.22. NiCoCu-2 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



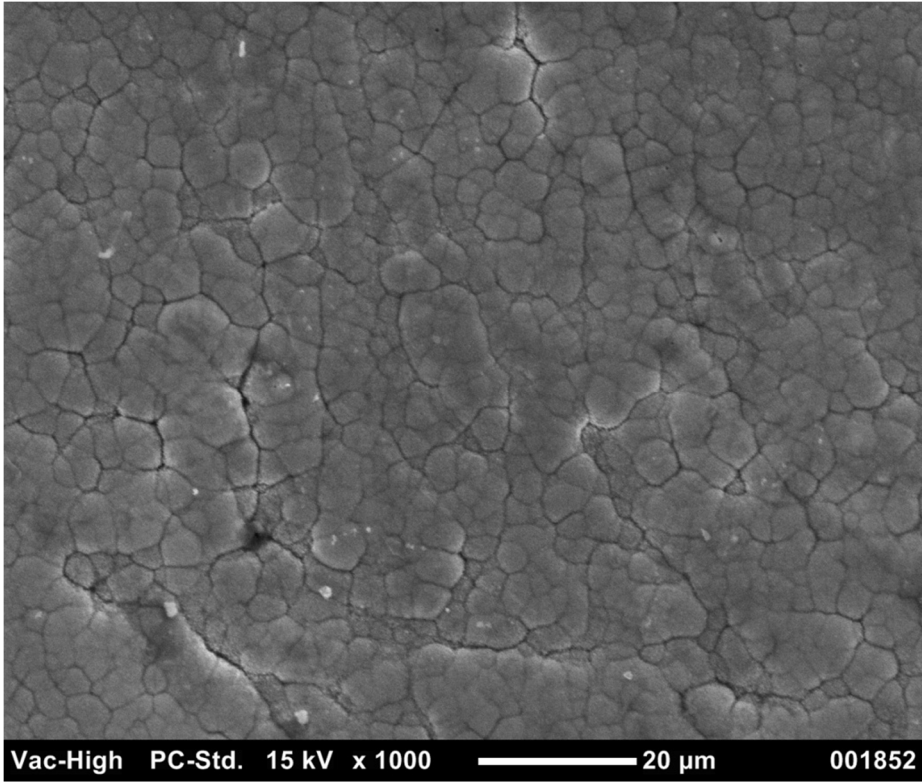
Şekil 4.23. NiCoCu-3 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



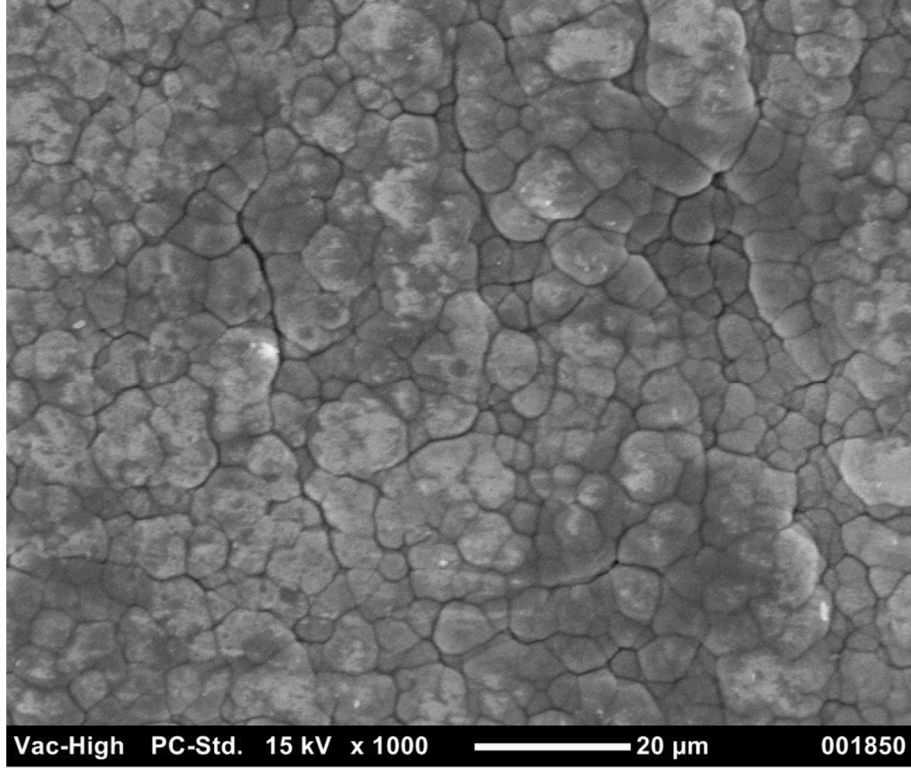
Şekil 4.24. NiCoCu-4 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



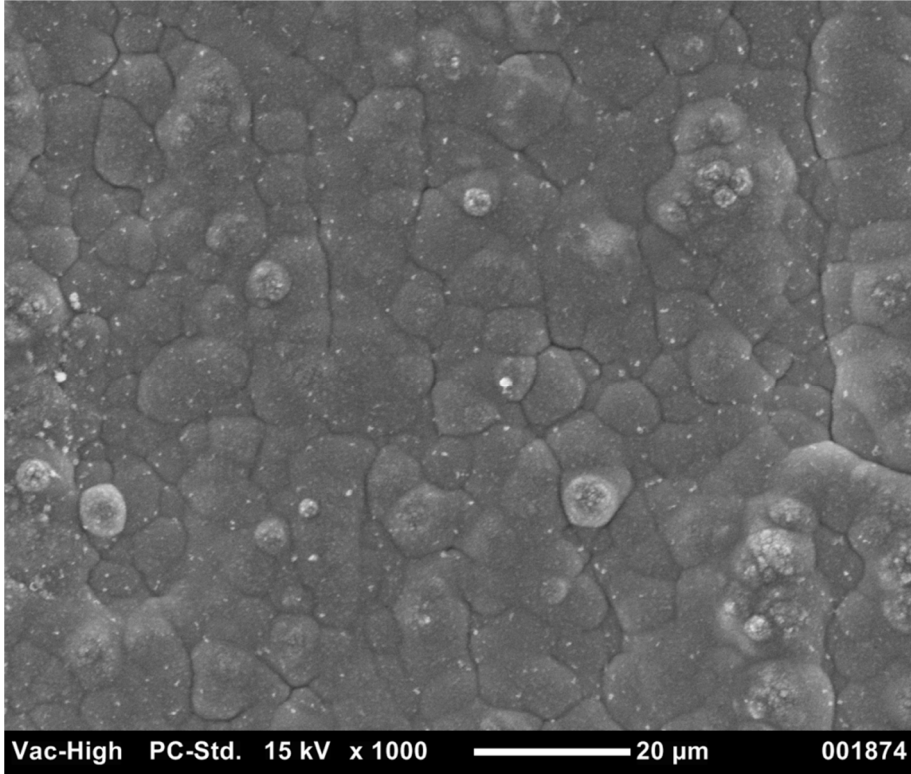
Şekil 4.25. NiCu-1 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



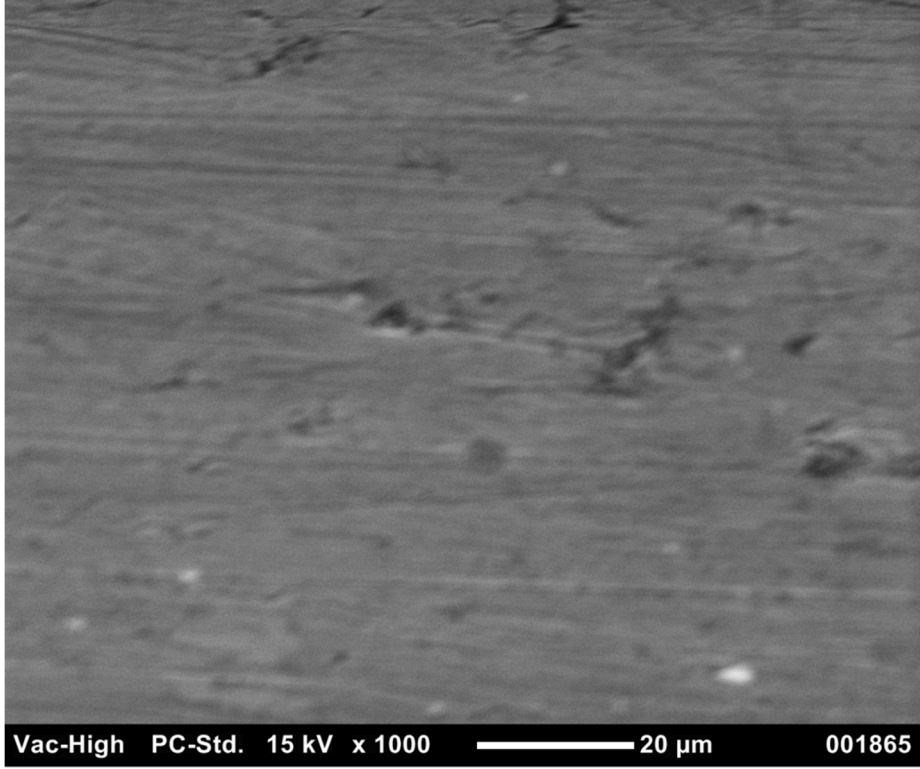
Şekil 4.26. NiCu-2 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



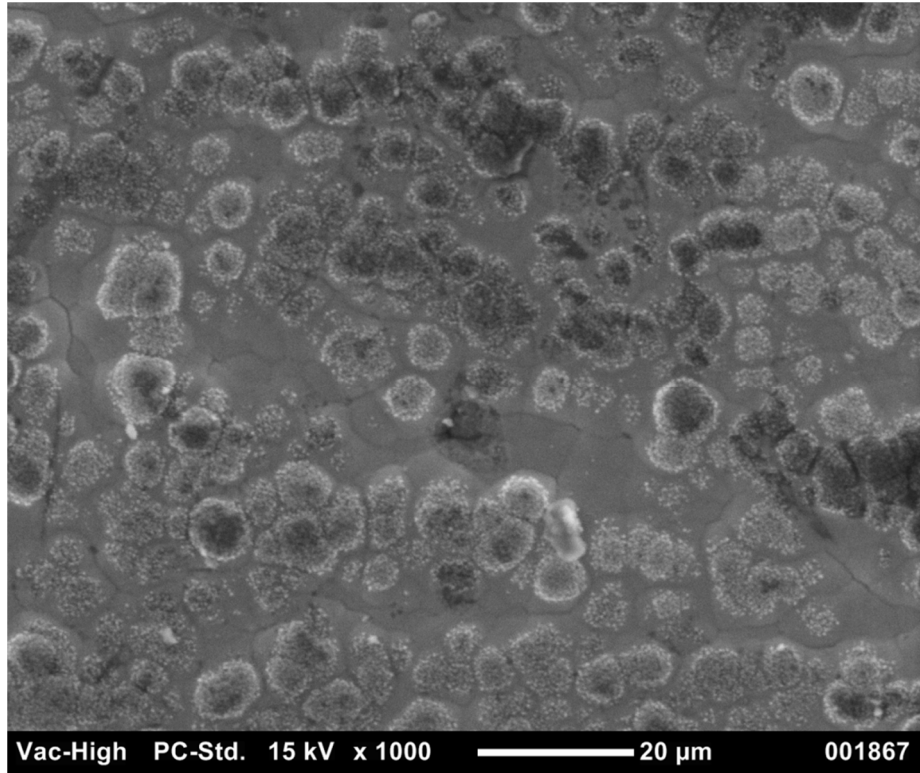
Şekil 4.27. NiCu-3 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



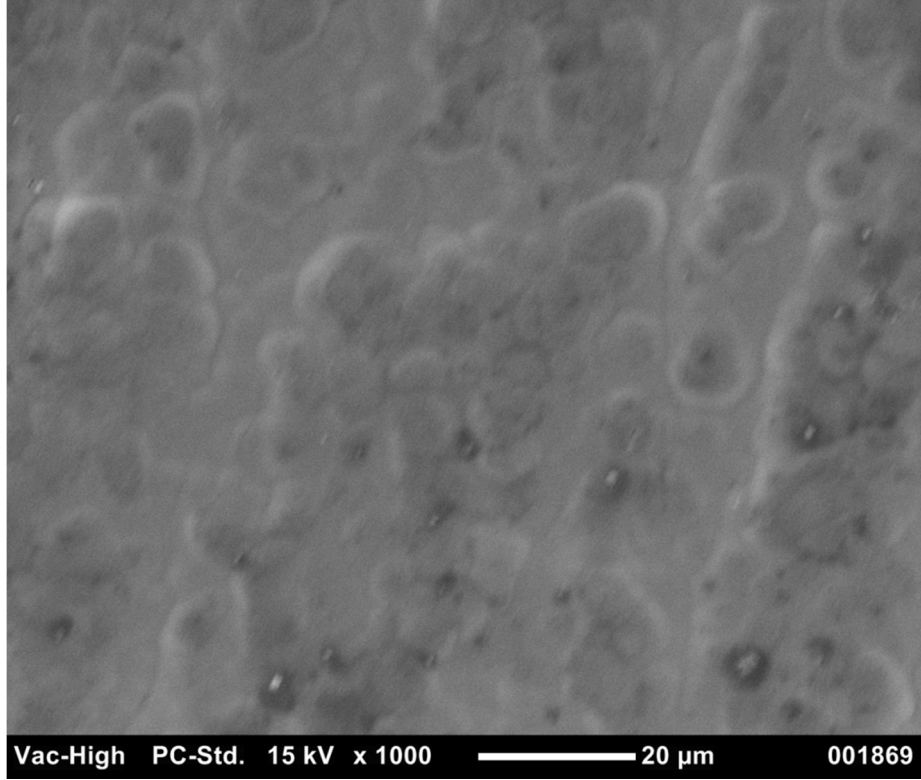
Şekil 4.28. NiCu-4 ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



Şekil 4.29. NiCu-1a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



Şekil 4.30. NiCu-2a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı



Şekil 4.31. NiCu-3a ince film alaşımının 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafı

4.5. İnce Film Numunelerin Direnç Bulguları

İnce film numunelerin oda sıcaklığında ölçülen direnç ölçümleri Tablo 4.4.'te verilmiştir. İnce film alaşım serilerinin dirençlerinin oldukça düşük olduğu ve iletkenlik özelliği gösterdikleri görülmüştür.

Tablo 4.4. İnce film alaşımlarının direnç ölçümleri (Alüminyum altlıkla birlikte)

NUMUNE ADI	1.Ölçüm (Ω)	2.Ölçüm (Ω)	3.Ölçüm (Ω)	ORTALAMA (Ω)
NiCoCu-1	4.10^{-5}	2.10^{-5}	3.10^{-5}	3.10^{-5}
NiCoCu-2	20.10^{-5}	70.10^{-5}	60.10^{-5}	50.10^{-5}
NiCoCu-3	21.10^{-5}	23.10^{-5}	23.10^{-5}	22.10^{-5}
NiCoCu-4	12.10^{-3}	10.10^{-3}	15.10^{-3}	$12,3.10^{-3}$
NiCu-1a	26.10^{-5}	27.10^{-5}	25.10^{-5}	26.10^{-5}
NiCu-2a	20.10^{-5}	22.10^{-5}	17.10^{-5}	20.10^{-5}
NiCu-3a	20.10^{-5}	22.10^{-5}	15.10^{-5}	19.10^{-5}
NiCu-1	15.10^{-5}	13.10^{-5}	12.10^{-5}	13.10^{-5}
NiCu-2	30.10^{-5}	28.10^{-5}	27.10^{-5}	28.10^{-5}
NiCu-3	29.10^{-5}	30.10^{-5}	30.10^{-5}	30.10^{-5}
NiCu-4	24.10^{-5}	26.10^{-5}	20.10^{-5}	23.10^{-5}

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada; alüminyum alttabaka üzerine, CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi alaşım ince filmler farklı elektrodepozisyon parametrelerine bağlı olarak üretilmiştir.

Filmlerin yapısal analizleri XRD tekniği ile incelendi. XRD spektrumları Şekil 4.1- 4.14'te verilmiştir. Sabit pH değerlerinde üretilmiş filmlerin XRD spektrumlarında fcc yapının Co (111), Cu (220) ve Ni (222) piklerinin, sırasıyla 45, 65 ve 77 derece civarında ortaya çıktığı görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak filmlerin fcc yapıda olduğuna karar verildi. Elde edilen değerler literatürdeki değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Filmlerin atomik yüzde oranlarını belirlemek için XRF tekniği kullanıldı. Fakat CoNiCu, NiCu ve NiCu-a serisi ince film numunelerindeki elementlerin atom numaraları ardışık olduğu için, XRF spektrumlarındaki karakteristik pikler üst üste bindi. Numunelerdeki elementlerin pikleri ayrılmadığı için, atomik yüzde oranları XRF sistemi ile yapılamadı. Bu nedenle numunelerdeki elementlerin atomik yüzde oranları EDX sistemi kullanılarak tespit edildi. Elde edilen EDX spektrumları Şekil 4.18- 4.20'de ve atomik yüzde oranları Tablo 4.1, - 4.3' te verilmiştir. CoNiCu serisi filmlerin EDX sonuçlarına bakıldığında, Tablo 3.1'deki depozisyon esnasında kullanılan diğer parametreler sabit tutularak çözeltideki CoSO₄ miktarının artması ile Tablo 4.1'de görüldüğü gibi filmdeki Co ve Cu miktarı artmakta, Ni miktarının ise önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. NiCu serisi filmlerin EDX sonuçlarına bakıldığında depozisyon esnasında kullanılan diğer parametreler sabit tutularak çözeltideki CuSO₄ miktarının artması ile Tablo 4.2'de görüldüğü gibi filmdeki Cu miktarı artmakta, Ni miktarının da azaldığı görülmektedir. NiCu-a serisi filmlerde ise, Tablo 3.1'de görüldüğü gibi çözeltideki diğer parametreler sabit tutularak akım yoğunluğu ve depozisyon süresinin değiştirilmesiyle üretilen filmlerin EDX sonuçlarına bakıldığında Tablo 4.3'de olduğu gibi Ni ve Cu oranlarının değişimi gözlemlenmiştir. EDX sisteminde ölçülen atomik yüzde oranları ile XRF spektrumlarındaki pik yüksekliklerinin doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Elektrokimyasal olarak elde edilen ince film alaşımlarının, yüzey görünüşlerinin, atomik yüzde oranlarının kaplama çözeltisinin parametreleri olan akım yoğunluğu ve diğer parametrelere göre değiştiği bu çalışmada gözlenmiştir.

Filmlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Sabit pH'da büyütülen CoNiCu, NiCu ve NiCu-a alaşım ince film serilerinin genellikle kristal yapıya ulaştıkları ve homojen bir dağılımın oldukları görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aygün, E., ZENGİN, M. 1998. Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi, Ankara, 273s.
- Atkins, P.W. 1994. Physical Chemistry. Oxford Universty, Oxford, p.
- Alper, M. 1995. Electrodeposited Magnetic Supperlattices. Ph. D. Thesis (unpublished), University of Bristol, p.1-62.
- Bertin, E. ve E.P. 1975. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.
- Bard, A.J. AND L.R. FAULKNER. 1980. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New York.
- Berger, L.I., 1958. Van Der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1-18.
- Brenner, A. 1963. Electrodeposition of Alloys, Vol. 1, Academic Press, New York. p.23-174
- Brouwer P., 2003, Theory of XRF, PANalytical, Lelyweg1, 7602 EA Almelo P.O. Box 13, 7600, AA Almelo, The Netherland, p.71.
- Bowman, H.R., HYDE, E.K., THOMPSON, S.G.1966. Application of High Resulation Semiconductor Dedectors in X Ray Emission Spectrography Science. 151, 562.
- Canberra, 1995. Edition Ten Product Catalog. Canberra Endustries, Inc. Connecticut, USA.
- Chopra K., KAUR I., 1983, Thin Film Device Applications, Plenum Pres, NewYork, 244s.
- Cullity 1966. X- Işınları Difraksiyonu Çeviri: Prof.Dr. Ali Sümer. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası Gümüşsuyu.
- Cullity B., 1967. Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company Inc. USA, 4-10.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 200s.
- Demirci, A. H., 2004 "Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi" Alfa Basım Yayım,İstanbul. 314syf.
- Demirci, B., 2006. İndiyum katkılı ZnO ince filmlerin bazı fiziksel özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Demirci Ş., YALÇINKAYA I. 1992. "Karain Mağarasından elde edilen bazı toprak ve sediment örneklerinin analizi". Arkeometri Sonuçları Toplantısı VIII. Ankara, 291-294.

- Esen, R., 1986. Amorf Silisyum Karbür Filmlerin Hazırlanması ve Çeşitli Fiziksel Özelliklerin Ölçümü. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-107.
- Greef, R., R. PEAT, L.M. PETER, D. PLETCHER, J. ROBINSON. 1990. Instrumental Methods and Electrochemistry. Ellis Horwood, London. p.15-387.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1985. Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Medhods in Electrochemistry", John Wiley&Sons, New York and Chichester.
- Karahan İ.H. 1997. "Elektro Kimyasal Depolama Metoduyla Elde Edilen Co-Cu Alaşım Filmlerinde Sıcaklığa Bağlı Boyuna Magnetorezistans ve Özdirenç" Yüksek lisans Tezi.
- Karahan İ.H. 2002. "Elektrokimyasal Depolama Yoluyla Elde Edilen CuCo ve Cu-Co-Ni Alasım Filmlerinin Yapısal ve Magnetorezistans Özellikleri" Doktora Tezi.
- Kaya H., 2005. CoNiFe ince film alaşımların elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Kılıç, E., F. KÖSEÖĞLU (Editörler), 1996, Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 303-327
- Kılınç, T. 2006. "Zn_{1-x}Fe_xS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin incelenmesi".Yüksek lisans tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Kahramanmaraş.
- Kittel, C., 1996. "Katıhal Fizigine Giriş" (Çeviren: Bekir Karaoglu). Biltek Yayıncılık, İstanbul.
- Landis, D. A., GOULD, F. S., JARKET, B. V., 1972. Same Aspects of X-Ray Fluorescence Spectrometers for Trace Elements Analysis. Nuclear Instruments Method, 101,127.
- Leblebici, D., 1983. Elektronik Devreler -1. İstanbul Teknik Üniversitesi, 234-43.
- Lewis W., Brown C., Wilhelmus, J., 2003. Geerts Department of Physics. Texas State University at San Marcos, San Marcos, Texas 78666, USA.
- Mantler M., SCHRENIER M., 2000. "X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology". X-Ray Spectrometry, 29:3-17.
- Moore, W.J. 1966, Physical Chemistry, Longmans, London p. 379-394.
- Mott, N. F., DAVIS, E. A., 1979. Electronic Process in Noncrystalline Materials. Clarendon Press, Inc. Oxford, pp 273-274.
- Nist., 2009. Resistivity and Hall Measurement <http://www.eeel.nist.gov/812/fig3.htm> (06.09.2011).

- Paunovic, M. 2000, Electrochemical Aspects In: M. Schlesinger, M. Paunovic (Editors) Modern Electroplating, John Wiley&Sons, p.1.56
- Peter T. Kissinger, William R. Heineman, 1984. "Laboratory Techniques in Eelectroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York ve Basel.
- Romankiw. L.T. 1997. "A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS" Electrochimica Acta, Volume 42, Issues 20-22, Pages 2985-3005.
- Safranek, J., WIEDEMANN, H.,WANFEN XIE ve OKUDA, S., 1988. "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 266, Issues 1-3, Pages 177-181.
- Semat, H. 1967. "Atom ve Çekirdek Fizığının Temelleri" (Nasuhođlu, R) Ankara Üniversitesi, 161.
- Söğüt, Ö. 1995. K ve L X-Işımı Şiddet Oranları Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 73s (yayınlanmamış).
- Söğüt Ö., 2006, Measurement of and vacancy transfer in CrxNi1-x and CrxAl1-x alloys, Physica Scripta 73, 466-470.
- Söğüt, Ö. 2000. Coster-Kronig Geçiş İhtimalleri, Floresans Tesir Kesitleri ve Floresans Verimler Üzerine Kimyasal Etkiler. Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi, Erzurum.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuđrul M. and Şimşek Ö., 1995. "Alloying Effect on Kβ/Kα Intensity Ratios in CrxNi1-x and CrxAl1-x Alloys", Applied Spectroscopy Reviews 30(3), 175-180.
- Söğüt Ö., Bütün H., Karahan İH., Tıraşoğlu E., and Apaydın G., 2008. "Investigation by XRF and XRD of Zn and Fe in Fe_xZn_{1-x} thin films", Physica Scripta 78 065701.
- Söğüt, Ö., 2009. Investigation of K to L shell/ subshell vacancy transitions of Zn and Fe_xZn_{1-x} thin film alloys. RadiochimicaActa 97 (12), 695-699.
- Sümer, A. 1966. "X-Işımları Difraksiyonu". (Originally: Cullity) İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu.
- Schroder, D.K., 1990. Eds Renewable Energy, 2 World Renewable Energy Congress, Pergamon Pres. Oxford, New York.
- Şahin, Y., 1999. Çekirdek Fizığının Esasları. Çeviri, Atatürk Üniversitesi Yayınları,Erzurum, 340 s.,416 s.
- Şahin T., 2006. Elektrodepozisyon tekniğiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

- Şafak M., 2005. Co/Cu alaşım filmlerinin elektrodpozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Valdes, L.B., 1954. Resistivity measurements on germanium for transistors. Proceedings of the institute of radio engineers, 42, 420–427.
- Yahalom J., ZADOK O. 1987. J.Mater, Sci Vol.22.p.499
- Yalçın, H. 2005. "Malzeme Analiz Teknikleri Ders Notları" Sivas
- Yıldız, A., Ö. GENÇ, S. BEKTAŞ. 1997. Enstrümental Analiz. Hacettepe Yayınları A-64, s.96-247
- Yıldız A. ve Genç Ö. 1993. “Enstrümental Analiz”, Ankara.
- Wenner, F., 1915. A method of measuring earth resistivity, Bull of Bureo of Standards, 12, 469–478.
- Xu, M., Chai, C., Luo, G., Yang, T., Mai, Z., Lai, W., 2000. Thin solid films. 375, 205-209.
- web1, (www.mos.org/sln/sem 11.11.2011)
- web2, (www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm 01.01.2012)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Çağrı DÖNÜK

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 1986/ Kahramanmaraş

Medeni hali : Bekar

Telefon : -

Faks : -

e-posta: fizikci1014@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	KSÜ / Fizik Bölümü	2012
Lisans	KSÜ / Fizik Bölümü	2009

Yabancı Dil

İngilizce