

T.C.
KILIS 7 ARALIK UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CO VE Nİ DEN OLUŞAN İNCE FİLM ALAŞIMLARIN ELEKTRODEPOLAMA
İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cuma Ali KORKMAZ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Rasim ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
HAZİRAN 2019
KİLİS

“Bu yüksek lisans çalışması, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi BAP-2014/02/LTP/05 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CO VE Nİ DEN OLUŞAN İNCE FİLM ALAŞIMLARIN ELEKTRODEPOLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cuma Ali KORKMAZ
Kilis 7 Aralık Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Rasim ÖZDEMİR

Yıl: 2019 Sayfa: 133

Kobalt, nikel ve CoNi alaşım ince film kaplamalar elektrodepolama yöntemiyle elektrolit içerisindeki kobalt ve nikel madde miktarı oranları değiştirilerek alüminyum altlıklar üzerine depolandı. Üretime etki eden pH, sıcaklık, üretim süresi, üretim akımı, karıştırma gibi parametreler sabit alındı. Yapısal ve manyetik özelliklerin bulunması için, dönüşümlü voltametri (CV), indüktif eşleşmiş plazma (ICP), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) deneyleri yapıldı. ICP analizleriyle CoNi alaşım film içeriğindeki kobalt nikel madde miktarı oranları belirlendi ve anormal depolanma davranışı sergilendiği görüldü. XRD analizlerinde; kobaltın kristal yapısının hacim merkezli kübik (hcp) yapıda ve α fazında, nikelin (fcc) yapıda ve β fazında, CoNi alaşımların (fcc) yapıda ve β fazında oldukları tespit edildi. Film içeriğindeki kobalt ve nikel madde miktarının, ince filmlerin kristal yönelimleri, tane büyüklükleri ve latis parametrelerine büyük etki ettiği görüldü. Manyetik ölçüm (VSM) sonuçları grafik olarak gösterildiğinde histerezis eğrileri elde edildi ve bütün filmlerin ferromanyetik malzeme davranışı sergilediği tespit edildi. Histerezis eğrilerinden, koersivite (H_c), doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerleri bulundu. Kobalt madde miktarı ve tane büyüklüğünün koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon üzerine büyük etki ettiği görüldü. CoNi alaşım film içerisindeki kobalt ve nikel madde miktarının banyo kompozisyonu ile kontrol edilerek, istenilen sert manyetik ve yumuşak manyetik özelliğe sahip malzemelerin üretilebileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler: İnce film, CoNi alaşım, elektrodepolama, manyetizasyon, VSM.

ABSTRACT

MSc. Thesis

PRODUCTION OF THIN FILM ALLOYS COMPOSED OF CO AND NI BY ELECTRODEPOSITION AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURAL PROPERTIES

Cuma Ali KORKMAZ

Kilis 7 Aralık University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Rasim ÖZDEMİR

Year: 2019 Page:133

Cobalt, nickel and CoNi alloy thin film coatings were deposited on aluminum substrate by varying the ratio of cobalt and nickel content in electrolyte by electrodeposition method. Affecting production; The parameters such as pH, temperature, production time, production current and mixing were fixed. In order to find the structural and magnetic properties, cyclic voltammetry (CV), inductively coupled plasma (ICP), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM) experiments were performed. The ratio of cobalt nickel content in CoNi alloy film was determined by ICP analysis and it showed abnormal deposited behavior. The XRD analysis revealed that the cobalt crystal structure was in the volume-centered cubic (hcp) and α phase, nickel (fcc) structure and β phase, CoNi alloys (fcc) and β phase. It was observed that the amount of cobalt and nickel material in the film had a great effect on the crystal orientations, grain sizes and lattice parameters of thin films. When the magnetic measurement (VSM) results were shown graphically, hysteresis curves were obtained and all films were found to show ferromagnetic material behavior. From the hysteresis curves, coercivity (H_c), saturation magnetization (M_s) and permanent magnetization (M_r) values were found. The amount of cobalt material and grain size were found to have a major effect on coercivity, saturation magnetization, and permanent magnetization. It was seen that the amount of cobalt and nickel material in CoNi alloy film was controlled by the bath composition, and the desired hard magnetic and soft magnetic properties could be produced.

Key Words: Thin film, CoNi alloy, electrodeposition, magnetization, VSM.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde bana her anlamda desteklerini esirgemeyen, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Rasim ÖZDEMİR'e, gösterdiği ilgi, alaka, hoşgörü ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Filmlerin özelliklerinin incelenmesi aşamasında, ICP analizleri için Kilis 7 Aralık Üniversitesi Toprak Analiz Laboratuvar sorumlusu Uzm. Ahmet Kılıç' a ve CV ölçümleri esnasında desteğini esirgemeyen Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Evrim BARAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

DeneySEL malzeme ve analizlerin yapılmasında finans katkı sağlayan Kilis 7 Aralık Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimine (BAP-2014/02/LTP/05 nolu proje) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Haziran 2019
Cuma Ali KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------|
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT..... | iv |
| TEŞEKKÜRLER | v |
| İÇİNDEKİLER | vi |
| ŞEKİLER DİZİNİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xvi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM | 10 |
| 2.1. İnce Filmler | 10 |
| 2.2. Cobalt- Nikel Alaşımlar | 10 |
| 2.2.1. Cobalt..... | 10 |
| 2.2.2. Cobaltın kullanım alanları..... | 11 |
| 2.2.3. Nikel..... | 12 |
| 2.2.4. Nikelin kullanım alanları..... | 12 |
| 2.3. Kobalt ve Nikel için Genel Özellikler..... | 13 |
| 2.3.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri | 13 |
| 2.3.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri..... | 13 |
| 2.3.3. Fiziksel özellikleri | 13 |
| 2.3.4. Kimyasal Özellikleri | 14 |
| 2.4. Elektrokimyasal depolama | 15 |
| 2.4.1. Alaşımların Depolanması | 19 |
| 2.4.2. Standart elektrot potansiyeli..... | 22 |
| 2.4.3. CoNi alaşımı standart depolanma potansiyeli | 23 |
| 2.5. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler | 24 |
| 2.5.1. Depozisyon potansiyeli..... | 24 |
| 2.5.2. Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı..... | 24 |
| 2.5.3. Çözeltinin pH'ı | 24 |
| 2.5.4. Akım yoğunluğu..... | 25 |
| 2.5.5. Elektrolit sıcaklığı | 25 |

| | |
|--|----|
| 2.5.6. Kimyasal katkı maddeleri..... | 25 |
| 2.5.7. Elektrokimyasal depolama sistemi..... | 26 |
| 2.5.8. Referans elektrot..... | 27 |
| 2.5.9. Çalışma elektrotu..... | 27 |
| 2.5.10. Yardımcı (karşıt) elektrot..... | 28 |
| 2.5.11. Potansiyostat..... | 28 |
| 2.5.12. Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry)..... | 28 |
| 2.6. Manyetizmanın Temel Kavramları..... | 30 |
| 2.6.1. Manyetik alan..... | 30 |
| 2.6.2. Atomların manyetik momentleri..... | 32 |
| 2.7. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması..... | 39 |
| 2.7.1. Diyamanyetizma..... | 39 |
| 2.7.2. Paramanyetizma..... | 40 |
| 2.7.3. Ferromanyetizma..... | 42 |
| 2.8. Manyetik Malzemeler..... | 45 |
| 2.8.1. Yumuşak manyetik malzemeler..... | 46 |
| 2.8.2. Sert manyetik malzemeler..... | 46 |
| 2.8.3. Doyum mıknatıslanması..... | 47 |
| 2.8.4. Manyetik bölgeler..... | 48 |
| 2.8.5. Manyetik döngü (Histerezis Eğrisi) ve manyetik özellikler..... | 49 |
| 2.8.6. Geçirgenlik..... | 53 |
| 2.8.7. Zorlayıcı alan (Coercivity)..... | 54 |
| 2.8.8. Curie Sıcaklığı..... | 56 |
| 2.9. Elektrokimyasal Depolama Sistemi Deney Düzenegi..... | 57 |
| 2.9.1. Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin elektrodepolama ile üretim çalışmaları ... | 57 |
| 2.9.2. Co, Ni ve CoNi alaşımı üretiminde kullanılan deney gereçleri..... | 58 |
| 2.9.3. Altlıkların hazırlanması..... | 59 |
| 2.9.4. Banyo kompozisyonunun hazırlanması ve depolama şartlarının oluşturulması..... | 59 |
| 2.10. Yüzey ve Yapı Analizi..... | 60 |
| 2.10.1. X-Işını kırınımı yöntemi (XRD)..... | 60 |
| 2.10.2. Kristal yapıların belirlenmesi..... | 62 |

| | |
|--|----|
| 2.10.3. CoNi alaşım ince filmlerin XRD ölçümleri | 63 |
| 2.10.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)..... | 63 |
| 2.10.5. CoNi alaşım ince filmlerin SEM analiz ölçümleri..... | 64 |
| 2.10.6. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) | 64 |
| 2.10.7. Titreşimli numune manyetometresi (VSM)..... | 66 |
| 3. BULGULAR VE TARTIşMA | 70 |
| 3.1. Co, Ni ve CoNi Alaşım İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu | 70 |
| 3.1.1. Elektrodepolama ile kobalt (Co) ince film üretimi | 71 |
| 3.1.2. Elektrodepolama ile nikel (Ni) ince film üretimi | 71 |
| 3.1.3. CoNi alaşım ince film üzerine elektrolitteki kobalt miktarı değişiminin etkisi ve film üretimi..... | 72 |
| 3.1.4. CoNi alaşım ince film üzerine elektrolitteki nikel miktarı değişiminin etkisi ve film üretimi..... | 73 |
| 3.1.5. CoNi alaşım ince filmlerin dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry) deneyleri | 74 |
| 3.1.6. Saf sudan oluşan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 74 |
| 3.1.7. Saf kobalt için hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 75 |
| 3.1.8. Saf nikel için nikel sülfat (NiSO ₄ .6H ₂ O) banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 75 |
| 3.1.9. Saf nikel için nikel (II) klorür (NiCl ₂ .6H ₂ O) banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi..... | 76 |
| 3.1.10. Saf nikel; nikel (II) klorür ve nikel sülfat banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 77 |
| 3.1.11. CoNi alaşım ince film üretiminde elektrolitteki kobalt konsantrasyonu değişiminin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 77 |
| 3.1.12. CoNi alaşım ince film üretiminde elektrolitteki nikel konsantrasyonu değişiminin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi | 81 |
| 3.2. CoNi Alaşım İnce Filmlerin SEM ve ICP Analizleri ile İncelenmesi | 84 |
| 3.2.1. Saf kobalt ve saf nikel ince filmlerin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi | 84 |
| 3.2.2. CoNi alaşım ince film üretiminde elektrolitteki kobalt miktarı değişiminin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi | 85 |
| 3.2.3. Elektrolit içerisindeki nikel miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmlerin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi | 88 |
| 3.3. CoNi Alaşım İnce Filmlerin XRD Analizleri ile İncelenmesi | 91 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.1. Elektrodepolama ile üretilen saf kobalt ince filmin XRD analizi ile incelenmesi..... | 92 |
| 3.3.2. Elektrodepolama ile üretilen saf nikel ince filmin XRD analizi ile incelenmesi..... | 93 |
| 3.3.3. Elektrolit içerisindeki Co miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmlerin üzerindeki etkisinin XRD analizleri ile incelenmesi | 94 |
| 3.3.4. Kobalt miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve latis parametrelerinin bulunması..... | 97 |
| 3.3.5. Elektrolitteki Ni miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmleri üzerindeki etkisinin XRD analizleri ile incelenmesi..... | 98 |
| 3.3.6. Nikel miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve latis parametreleri | 102 |
| 3.4. CoNi Alaşım İnce Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi | 104 |
| 3.4.1. Kobalt ince filmin manyetik özelliklerinin VSM analizi ile incelenmesi..... | 104 |
| 3.4.2. Nikel İnce Filmin Manyetik Özelliklerinin VSM Analizi ile İncelenmesi..... | 106 |
| 3.4.3. Saf nikel ve kobalt ince filmlerin histerezis eğrilerinin karşılaştırılması..... | 108 |
| 3.4.4. Elektrolitteki Co miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerinin VSM analizleri ile incelenmesi | 109 |
| 3.4.5. Elektrolitteki Ni miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerinin VSM analizleri ile incelenmesi | 113 |
| 3.4.6. Co, Ni ve CoNi alaşımların doyum manyetizasyonu, koersivite ve kalıcı manyetizasyon değerlerinin karşılaştırılması..... | 117 |
| 4. SONUÇLAR | 120 |
| 5. KAYNAKÇA | 124 |
| 6. ÖZGEÇMİŞ | 132 |

ŞEKİLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Tipik bir elektro depolama düzeneği [35] | 16 |
| Şekil 2.2. Farklı iki metal Alaşımın depolanması için polarizasyon eğrisi [8]..... | 19 |
| Şekil 2.3. Elektrodepolama düzeneği [25]..... | 26 |
| Şekil 2.4. Elektrodepolama hücresi ve referans elektrot [25]..... | 27 |
| Şekil 2.5. Döngüsel voltammetride kullanılan potansiyel sinyalinin zamanla değişim grafiği, (üçgen dalga potansiyel sinyali) | 29 |
| Şekil 2.6. Tipik bir döngüsel voltammogram [34]..... | 30 |
| Şekil 2.7. Maddenin basit atomik modeli [49]..... | 31 |
| Şekil 2.8. Elektronun kendi eksenini etrafında dönerken meydana getirdiği manyetik alan [49]..... | 32 |
| Şekil 2.9. Çekirdeğin etrafında r yarıçaplı yörüngede 9 hızıyla hareket eden elektron [48]..... | 33 |
| Şekil 2.10. Mıknatıslanma eğrisi [50]..... | 36 |
| Şekil 2.11. Diyamanyetik malzemenin atomları..... | 39 |
| Şekil 2.12. Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 40 |
| Şekil 2.13. Paramanyetik bir malzemenin dış alan yokken ki rastgele olan manyetik düzenlenimi..... | 41 |
| Şekil 2.14. Dış manyetik alan altında Paramanyetik bir malzemenin alabileceği en düzenli hal..... | 41 |
| Şekil 2.15. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 42 |
| Şekil 2.16. Ferromanyetik bir malzemedeki domain yapısı [64]..... | 43 |
| Şekil 2.17. Geçiş sıcaklığı T_c 'nin altındaki ferromanyetik bir malzemenin en düzenli manyetik dizilişi..... | 44 |
| Şekil 2.18. Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir malzemenin manyetik dizilenimi..... | 44 |
| Şekil 2.19. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği | 45 |
| Şekil 2.20. Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz eğrileri [69] | 46 |
| Şekil 2.21. Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$) | 48 |
| Şekil 2.22. Bir malzemedeki manyetik bölgeler..... | 49 |
| Şekil 2.23. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi [72] | 50 |
| Şekil 2.24. Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri [75]..... | 52 |
| Şekil 2.25. Birinci bölgede tipik bir histerisiz [75]..... | 54 |
| Şekil 2.26. Ferromanyetik malzemeler için mıknatıslanma eğrisi..... | 55 |
| Şekil 2.27. Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği bağlantı şeması [25].... | 57 |
| Şekil 2.28. Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar [15] | 61 |
| Şekil 2.29. X - ışını difraktometresinin şematik gösterimi [81] | 61 |
| Şekil 2.30. ICP kaynağının temel bileşenleri [52] | 66 |
| Şekil 2.31. VSM cihazının bir fotoğrafı | 67 |
| Şekil 2.32. VSM'in şematik gösterimi [41]..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1. pH değeri 4.5 olan saf suyun alüminyum altlıkla ölçülen CV grafiği..... | 74 |
| Şekil 3.2. Elektrolit içeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ saf kobalttan (CoSO ₄ .7H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği..... | 75 |
| Şekil 3.3. Elektrolit içeriği 0.10 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfattan (NiSO ₄ .6H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği..... | 76 |
| Şekil 3.4. Elektrolit içeriği 0.20 Mol.Lt ⁻¹ nikel klorürden (NiCl ₂ .6H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği..... | 76 |
| Şekil 3.5. Elektrolit içeriği 0.10 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat (NiSO ₄ .6H ₂ O) ve 0.20 Mol.Lt ⁻¹ nikel klorürden (NiCl ₂ .6H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği..... | 77 |
| Şekil 3.6. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.04 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 78 |
| Şekil 3.7. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.06 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 78 |
| Şekil 3.8. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.08 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 79 |
| Şekil 3.9. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.10 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 79 |
| Şekil 3.10. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.12 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 79 |
| Şekil 3.11. Elektrolitteki 0.1 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat (NiSO ₄ .6H ₂ O) ve 0.2 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür (NiCl ₂ .6H ₂ O) banyosuna; sırasıyla 0.04 Mol.Lt ⁻¹ , 0.06 Mol.Lt ⁻¹ , 0.08 Mol.Lt ⁻¹ , 0.10 Mol.Lt ⁻¹ ve 0.12 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması..... | 80 |
| Şekil 3.12. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.04 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat+ 0.14 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 81 |
| Şekil 3.13. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.06 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat+ 0.16 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 82 |
| Şekil 3.14. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.08 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat+ 0.18 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 82 |
| Şekil 3.15. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.10 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat+ 0.20 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 82 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Şekil 3.16. | Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.12 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat+ 0.22 Mol.Lt ⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği..... | 83 |
| Şekil 3.17. | Elektrolitteki 0.08 Mol.Lt ⁻¹ kobalt sülfat (CoSO ₄ .7H ₂ O) banyosuna; sırasıyla 0.18 Mol.Lt ⁻¹ , 0.22 Mol.Lt ⁻¹ , 0.26 Mol.Lt ⁻¹ , 0.30 Mol.Lt ⁻¹ ve 0.34 Mol.Lt ⁻¹ nikel sülfat + nikel (II) klorür (NiSO ₄ .6H ₂ O + NiCl ₂ .6H ₂ O) katılarak yapılan deneylerin CV deney grafikleri ve karşılaştırılması..... | 83 |
| Şekil 3.18. | İnce filmlerin SEM görüntüleri; a) saf kobalt (Co ₁₀₀), b) saf nikel (Ni ₁₀₀)..... | 85 |
| Şekil 3.19. | Elektrolitteki kobalt miktarı 0.04 mol.lt ⁻¹ ile 0.10 mol.lt ⁻¹ arasında değiştirilerek üretilen ince film alaşımların SEM görüntüleri a) Co ₅₂ Ni ₄₈ (0.04 mol.lt ⁻¹) b) Co ₆₄ Ni ₃₆ (0.06 mol.lt ⁻¹) c) Co ₇₂ Ni ₂₈ (0.08 mol.lt ⁻¹) d) Co ₇₅ Ni ₂₅ (0.10 mol.lt ⁻¹)..... | 86 |
| Şekil 3.20. | Elektrolit içerisindeki kobalt oranı (%) değişiminin film içerisindeki kobalt (%) miktarına etkisi | 87 |
| Şekil 3.21. | ICP analizlerine göre; elektrolit içerisindeki kobalt (%) değişiminin ince film alaşımı içerisinde depolanan kobalt ve nikel madde miktarı oranına (%) etkisinin grafik olarak gösterimi | 88 |
| Şekil 3.22. | Elektrolitteki nikel miktarı 0.18 ile 0.34 mol.lt ⁻¹ arasında değiştirilerek üretilen ince film alaşımların SEM görüntüleri a) Co ₇₉ Ni ₂₁ (0.18 mol.lt ⁻¹) b) Co ₇₄ Ni ₂₆ (0.22 mol.lt ⁻¹) c) Co ₇₃ Ni ₂₇ (0.26 mol.lt ⁻¹) d) Co ₆₈ Ni ₃₂ (0.30 mol.lt ⁻¹) e) Co ₆₅ Ni ₃₅ (0.34 mol.lt ⁻¹)..... | 89 |
| Şekil 3.23. | Elektrolit içerisindeki nikel oranı (%) değişiminin film içerisindeki nikel (%) miktarına etkisi | 91 |
| Şekil 3.24. | ICP analizlerine göre; elektrolit içerisindeki nikel (%) değişiminin ince film alaşım içerisindeki kobalt (%) ve nikel (%) oranına etkisinin grafik gösterimi..... | 91 |
| Şekil 3.25. | Kobalt içeren çözeltiden üretilen ince filmin XRD analiz grafiği..... | 93 |
| Şekil 3.26. | Nikel içeren çözeltiden üretilen Ni ₁₀₀ ince filmin XRD analiz grafiği | 94 |
| Şekil 3.27. | İçeriği 0.04 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği..... | 95 |
| Şekil 3.28. | İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği..... | 95 |
| Şekil 3.29. | İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği..... | 96 |
| Şekil 3.30. | İçeriği 0.10 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği..... | 96 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.31. İçeriği 0.04 Mol.Lt ⁻¹ (Co ₅₂ Ni ₄₈), 0.06 Mol.Lt ⁻¹ (Co ₆₄ Ni ₃₆), 0.08 Mol.Lt ⁻¹ (Co ₇₂ Ni ₂₈) ve 0.10 Mol.Lt ⁻¹ (Co ₇₅ Ni ₂₅) CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen CoNi ince filmlerin XRD grafikleri | 97 |
| Şekil 3.32. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı (%) değişiminin CoNi ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) üzerine etkisinin grafik olarak gösterimi | 98 |
| Şekil 3.33. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.04 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.14 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen Co ₇₉ Ni ₂₁ ince filmin XRD grafiği..... | 99 |
| Şekil 3.34. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.06 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.16 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen Co ₇₄ Ni ₂₆ ince filmin XRD grafiği..... | 99 |
| Şekil 3.35. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.08 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.18 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen Co ₇₃ Ni ₂₇ ince filmin XRD grafiği..... | 100 |
| Şekil 3.36. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.10 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.20 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen Co ₆₈ Ni ₃₂ ince filmin XRD grafiği..... | 100 |
| Şekil 3.37. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.12 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.22 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen Co ₆₅ Ni ₃₅ ince filmin XRD grafiği..... | 101 |
| Şekil 3.38. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O, 0.04 Mol.Lt ⁻¹ , 0.06 Mol.Lt ⁻¹ , 0.08 Mol.Lt ⁻¹ , 0.10 Mol.Lt ⁻¹ ve 0.12 Mol.Lt ⁻¹ NiSO ₄ .6H ₂ O, 0.14 Mol.Lt ⁻¹ , 0.16 Mol.Lt ⁻¹ , 0.18 Mol.Lt ⁻¹ , 0.20 Mol.Lt ⁻¹ ve 0.22 Mol.Lt ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, pH=0.45, sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen CoNi ince filmlerin XRD grafikleri..... | 102 |
| Şekil 3.39. Elektrolit içerisindeki Nikel (%) oranı değişimine göre Co _x Ni _{1-x} ince filmlerin tane büyüklüğünün (nm) değişim grafiği..... | 103 |
| Şekil 3.40. Saf kobalt (Co) ince film üzerine uygulanan +75000 ile -75000 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 105 |
| Şekil 3.41. Saf kobalt (Co) ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 105 |
| Şekil 3.42. Saf kobalt (Co) ince film üzerine uygulanan +150 ile -150 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 106 |
| Şekil 3.43. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +75000 ile -75000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 107 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.44. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +250 ile -250 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 107 |
| Şekil 3.45. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +25 ile -25 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 108 |
| Şekil 3.46. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +500 ile -500 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 109 |
| Şekil 3.47. $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 110 |
| Şekil 3.48. $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 110 |
| Şekil 3.49. $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 110 |
| Şekil 3.50. $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 111 |
| Şekil 3.51. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değiştirilerek üretilen $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$, $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$, $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ ve $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım ince filmler üzerine +75000 ile -75000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin grafik olarak gösterimi. | 111 |
| Şekil 3.52. CoNi alaşım ince film üzerine +200 ile -200 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin grafik olarak gösterimi..... | 112 |
| Şekil 3.53. $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ alaşım ince film üzerine +1600 ile -1600 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 113 |
| Şekil 3.54. $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$ alaşım ince film üzerine +2400 ile -2400 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 114 |
| Şekil 3.55. $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ alaşım ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 114 |
| Şekil 3.56. $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ alaşım ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... | 114 |

- Şekil 3.57.** $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ alaşım ince film üzerine +1200 ile -1200 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... 115
- Şekil 3.58.** $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ alaşım ince film üzerine +2000 ile -2000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... 115
- Şekil 3.59.** $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ alaşım ince film üzerine +500 ile -300 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi..... 116



SİMGELER VE KISALTMALAR

1.Simgeler

| | |
|--------------------|--|
| $^{\circ}\text{C}$ | Celcius derece (santigrat) |
| A | Akım birimi, Amper, Kaplama alanı |
| e | Elektron yükü |
| F | Faraday sabiti |
| J | Akım yoğunluğu |
| M | Molar kütle |
| m | Kütle |
| x | Film kalınlığı |
| α | CoNi dönüşüm fazı |
| β | CoNi dönüşüm fazı |
| H | Manyetik Alan Şiddeti (A/m) |
| B | Manyetik indüksiyon (manyetik akı yoğunluğu) |
| T_c | Curie Sıcaklığı (C) |
| M_s | Doyum manyetizasyon |
| M_r | Kalıcı Mıknatıslanma |
| H_C | Koersivite |
| T | Periyot, sıcaklık |
| t | Zaman |
| ϑ | Çizgisel hız |
| ε | İndüksiyon elektromotor kuvveti |
| ω | Açısal hız |
| μ | Manyetik moment |
| Φ | Manyetik Akı |
| Å | Angström |
| χ | Manyetik alınganlık |
| μ | Maddenin Manyetik Geçirgenliği |
| M | Mıknatıslanma Vektörü, manyetizasyon |
| e^- | Elektron |
| E^0 | Standart elektrot potansiyeli |
| E_{katot} | Katot potansiyeli |
| E_{anot} | Anot potansiyeli |
| E | Elektrot potansiyeli |
| fa | Metal iyonun aktiflik katsayısı |
| c | Metal iyonlarının molaritesi |
| η_d | Difüzyon aşırı gerilimi |
| η_{ya} | Yük aktarımı aşırı gerilimi |
| η_f | Fiziksel aşırı gerilimi |
| η | Aşırı potansiyel |
| R | İdeal gaz sabiti |
| q | Yük miktarı |
| N | Mol sayısı |
| L_o | Yörünge açısal momentum |
| L_s | Spin açısal momentum |

| | |
|-----------|---|
| μ_o | Yörünge manyetik momenti, |
| μ_s | Spin manyetik momenti |
| μ_o | Serbest uzayın manyetik geçirgenliği |
| θ | Bragg açısı |
| 2θ | Difraksiyon açısı |
| d | Tane büyüklüğü, Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık |
| β | Yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) |
| i | Akım şiddet |
| M_a | Bağıl atomik kütle |
| n | Yansıma mertebesi, değerlik elektron sayısı |
| V | Potansiyel farkı, hacim |
| λ | X-ışını dalga boyu |

2.Kısaltmalar

| | |
|--------------------------------------|---|
| Ag | Gümüş |
| Co | Kobalt |
| Ni | Nikel |
| Cu | Bakır |
| Al | Alüminyum |
| Ni | Nikel |
| Fe | Demir |
| CoNi | Kobalt-nikel alaşım |
| pH | Asitlik |
| CV | Dönüşümlü Voltametri (cyclic voltammetry) |
| CoSO ₄ .7H ₂ O | Kobalt sülfat |
| NiSO ₄ .6H ₂ O | Nikel sülfat |
| NiCl ₂ .6H ₂ O | Nikel klorür |
| HCl | Hidroklorikasit |
| NaOH | Sodyum hidroksit |
| H ₃ BO ₃ | Borik asit |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| XRD | X ışını difraksiyonu |
| VSM | Titreşken numune manyetometresi (Vibrating sample magnetometer) |
| DKE | Doymuş kalomel elektrotu |
| SHE | Standart hidrojen elektrotu |
| NHE | Normal hidrojen elektrotu |
| SEP | Standart elektrot potansiyeli |
| P/G | Potentiostat/galvanostat |
| Ç.E. | Çalışma elektrotu |
| Y.E. | Yardımcı elektrot |
| R.E. | Referans elektrot |
| ICP | İndüktif eşleşmiş plazma |
| Oe | Oersted |
| AC | Alternatif akım |
| DC | Doğru akım |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|-----|
| Çizelge 2.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri | 13 |
| Çizelge 2.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri..... | 13 |
| Çizelge 2.3. 25 °C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve DKE’ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) [41] | 23 |
| Çizelge 2.4. Manyetizmada kullanılan tanımların birimleri | 33 |
| Çizelge 2.5. Kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri [70]..... | 47 |
| Çizelge 2.6. Bazı ferromanyetik malzemelerin doyum manyetizasyonu değerleri [53]..... | 48 |
| Çizelge 2.7. Bazı ferromanyetik maddelerin Curie sıcaklıkları [79]..... | 56 |
| Çizelge 3.1. Elektrodepolama ile üretilen kobalt ince filmin banyo içeriği ve deney verileri | 71 |
| Çizelge 3.2. Elektrodepolama ile üretilen saf nikel ince filmlerin banyo içerikleri ve deney verileri | 72 |
| Çizelge 3.3. Kobalt oranı değiştirilerek elektrodepolama ile üretilen CoNi ince film alaşımların banyo içerikleri ve deney verileri..... | 72 |
| Çizelge 3.4. Nikel oranı değiştirilerek elektrodepolama ile üretilen CoNi ince film alaşımların banyo içerikleri ve deney verileri..... | 73 |
| Çizelge 3.5. Elektrolitteki kobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşımı ince film ICP Analiz sonuçları | 86 |
| Çizelge 3.6. Elektrolitteki nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşımı ince film ICP Analiz sonuçları | 90 |
| Çizelge 3.7. Elektrodepolama yöntemiyle üretilen kobalt (Co) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi, tane büyüklüğü ve örgü parametreleri | 93 |
| Çizelge 3.8. Elektrodepolama yöntemiyle üretilen nikel (Ni) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi, tane büyüklüğü ve örgü parametreleri | 94 |
| Çizelge 3.9. Kobalt oranı değiştirilerek üretilen CoNi ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri | 98 |
| Çizelge 3.10. Nikel oranı değiştirilerek üretilen CoNi ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri | 103 |
| Çizelge 3.11. Kobalt miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin VSM analizleri sonucu bulunan koersivite, kalıcı manyetizasyon ve doyum manyetizasyon değerleri. | 113 |
| Çizelge 3.12. Nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin VSM analizleri sonucu bulunan koersivite, kalıcı manyetizasyon ve doyum manyetizasyon değerleri. | 117 |

1. GİRİŞ

İnce film teknolojisi ve elektrodepolama tekniğiyle üretilen filmlerin özelliklerinin incelenmesi son yıllarda en fazla araştırma yapılan alanlar arasında büyük önem taşımaktadır. İnce filmler, malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başına sağlayamadıkları birçok avantajlı özellikleri onlara kattıklarından dolayı elektronik, optik, kimyasal, mekanik ve manyetik özellikleri ilgilendiren endüstri alanlarında ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılabilir. 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.

Katıhal fiziği ile ilgili çalışan birçok bilim insanı, nanoyapılı malzemeler ve bunların teknolojiye uygulamalarını geliştirmek için yoğun çalışmalar yapmışlardır. Co, Ni, Fe gibi ferromanyetik maddeler, bunların alaşımları veya katmanlı yapıları bilim insanlarının ilgilerini bu tip konulara çekmiştir.

Elektrodepozisyon yöntemi; basit, uygulanması kolay, büyük maliyetler gerektirmeyen, büyük alanların depozisyonuna imkân sağlaması ve vakum sistemine gerek duyulmayan özelliklerinden dolayı diğer tür yöntemlere göre daha yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemle ile μm kalınlık mertebesinde filmler üretilebileceği gibi 1,5 nm kadar tabaka kalınlıklarına sahip katmanlı yapıların üretiminde de oldukça başarılı sonuçlar alınabilmektedir [1]. Yüksek depolama hızlarına ulaşmak ve film kompozisyonu üzerinde iyi bir kontrol sağlamak mümkündür [2]. Seri üretime ve çok değişik parametreler ile üretim yapılmasına imkân tanıyan bir yöntemdir. Alaşım kompozisyonunun banyo koşulları sayesinde kontrol altında tutulabilmesi, ince alaşım tabakalarının oluşturulabilmesi ve metalürjik yöntemlerle elde edilen alaşımlardan farklı özellikler gösterebilmesi elektrodepolamanın avantajlarından bazılarıdır [1,3-4].

Co, Ni, Fe veya bunların alaşımlarından oluşan ferromanyetik malzemelerin ardışık olarak manyetik olmayan (Cu, Cr, Mn, Al vb.) tabakalarla birbirinden ayrılmasıyla oluşan süper örgüleri değişik tekniklerle üretmek mümkündür. Bu tekniklerden en yaygın olanları; Moleküler Demet Epitaksi (MBE), Buharlaştırma, Püskürtme (Sputtering) ve Elektrodepozisyonudur. Bu yöntemler arasında nanoboyutlu metalik çok

katmanlı yapıların üretilmesi için elektrodpozisyon en basit yöntemlerden biri olarak düşünülür [5]. Çünkü elektrodpozisyon tekniği, oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında, istenilen geometride, hızlı ve ekonomik bir üretim sürecine sahiptir [1,6-7]. Elektrodpozisyon, ince film ve katmanlı yapı üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda, alaşım filmlerin ve katmanlı yapıların üretimindeki başarısından dolayı diğer tekniklere kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Elektrodpozisyon üzerine yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Alaşımın depolanması tek metallerin depolanmasında olduğu gibi eski bir sanat ve bilimdir. Ve tek metallerin kaplanmasında olduğu gibi aynı bilimsel prensiplere sahiptir [8].

Elektrokimyasal depolama tekniği günümüz teknolojisinde kapsamlı bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin imalatında kullanılmaktadır. Yüksek uç kaplamaları, bakır çipler, iç bağlantılar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılabilmektedir [9].

Manyetik filmlerin üretimi daha çok Fe, Ni, Co ile bunların alaşımları dikkate alınarak yapılmaktadır. Özellikle Co-Ni alaşımlarının elektrodpozisyon tekniği ile üretimi oldukça geniş bir ilgi odağıdır. Co-Ni filmlerinin tüm dünyada büyük bir araştırmacı kitlesi tarafından ele alınması çok geniş alanlardaki kullanım alanı ile açıklanabilir. Co-Ni alaşımlarının kendine özgü manyetik, sertlik ve yüksek dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı elektronik, elektrik, manyetik, mekanik, petrokimyasal ve tıbbi alanlarda teknolojik uygulamalara sahiptir. Co-Ni alaşımları bilgisayar sabit disklerinin kayıt kafalarında ve mikro elektriksel mekaniksel sistemlerde kullanılan önemli bir malzemedir. Bunların yanı sıra aşınmalara karşı dayanıklı ve iyi bir ısı iletkeni olduğu için mühendislik alanında da sıkça tercih edilen bir malzeme çeşididir.

Sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı bilgi-işlem ve sensör uygulamalarının temel elemanı olan manyetik filmler, hızla artan öneminden ve uygulama alanlarındaki ihtiyaçlarından dolayı gün geçtikçe daha fazla ilgiyi üzerine çekmektedir.

Manyetik kayıt cihazları, okuma yazma sensör uygulamaları ve manyetik sensör uygulamaları ile hafıza depolamada kullanılan spintronik aletler üzerine yapılan birçok çalışma, manyetik filmlere olan bu ilginin başlıca göstergelerindedir. Bu nedenle

bilimsel çalışmalarda kolay, hızlı ve kaliteli bir şekilde üretim, araştırmalara oldukça olumlu bir katkı sağlamaktadır. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda bu şekilde üretim, elektrodepozisyon tekniği ile sıkça gerçekleştirilmiştir. Elektrodepozisyon ile üretim yapılırken başlıca elektrolit konsantrasyonu ve pH'ı, film kalınlığı ve depozisyon potansiyeli gibi parametreler, üretilecek olan malzemenin özelliklerini yakından etkilemektedir. Belirtilen parametreler dikkate alınarak üretilen filmlerin özellikleri birçok çalışmada detaylı olarak araştırılmış ve sonuçları tartışılmıştır [10].

Manyetik maddelerin en önemli sınıfı olan ferromanyetikler hem uygulama hem de teorik açıdan oldukça önemlidirler. Bu maddelerin uygulamaları çok geniş alanlara yayılmıştır. Mühendislik açısından ferromanyetik maddeler, yüksek manyetik geçirgenliğe sahip olmalarından dolayı kullanılır. Bu yüksek geçirgenlik, düşük manyetik alanlarda bile yüksek manyetik indüksiyonların elde edilebilmesini mümkün hale getirir.

Ferromanyetikler kalıcı manyetizasyona sahip olmalarından dolayı bir manyetik alan kaynağı gibi davranabilirler. Ayrıca manyetik alan içindeki bir manyetik dipol üzerine etkiyen moment nedeniyle de elektrik motorlarının en temel parçalarıdır. Periyodik cetveldeki demir (Fe), nikel (Ni), kobalt (Co) ve lantanitler grubundan bazı elementler ferromanyetik maddelere örnek olarak verilebilir. Bir ferromanyetik malzemenin özelliklerini karakterize etmek için, şiddeti düzenli değişen bir manyetik alan uygulayarak, manyetik indüksiyonu, manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçmek gerekir. Bir ferromanyetik malzemenin manyetik özelliklerini göstermenin yolu, farklı şiddetlerdeki alanlar için manyetik indüksiyonun veya manyetizasyonun grafiğini yani, histerezis eğrisini elde etmekle mümkündür [10].

Ferromanyetiklerin bir manyetik alana maruz bırakılması, B 'nin alan yönünde artmasına sebep olur ve manyetizasyon M_s ile göstereceğimiz gibi bir değerde doyuma ulaşır. Doyum manyetizasyonu denilen bu değer, madde içindeki bütün manyetik dipollerin manyetik alan yönünde sıralandığı durumu temsil eder. M_s değerleri, sadece atomik manyetik momentlerin büyüklüğüne ve birim hacimdeki atom sayısına bağlıdır. Remenans, ferromanyetik bir madde M_s değerine ulaşıncaya kadar mıknatıslandıktan sonra, alan kaldırıldığı zaman geriye kalan indüksiyonun ya da manyetizasyonun

değerini tanımlamak için kullanılır. Artık mıknatısiyet (Remanent indüksiyon veya manyetizasyon), malzemeyi keyfi bir değere kadar mıknatıslandıktan sonra alan kaldırıldığı zaman kalan indüksiyonu veya manyetizasyonu tanımlamak için kullanılır. Manyetik indüksiyon, ters bir manyetik alan şiddeti uygulayarak sıfıra düşürülebilir. Bu alan şiddetine koersivite denir ve H_c ile gösterilir. H_c , ısı işlemi veya deformasyon gibi dış etkenlere bağıllık gösterir. Koersivite alan (koersivite kuvvet) manyetizasyonu keyfi bir değerden sıfıra düşürmek için gerekli manyetik alan iken, koersivite manyetizasyonu doyum durumundan sıfıra indirgemek için gerekli alandır [10].

Literatürde elektrodepolama yöntemiyle Co, Ni ve CoNi alaşımlarının üretimi ve bunların yapısal ve manyetik özellikleri üzerine yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Karahan, İ.H. (1998) $Cu_{1-x}Co_x$ alaşım ince filmi elektrokimyasal depolama yöntemi ile üretmiş, elektrolit içerisindeki kobalt miktarını değiştirerek üretilen ince filmlerin elektriksel öz direnci ve mıknatıslanma özelliklerini incelemiştir. Elektriksel öz direnç değerini dört nokta kontak tekniği ile ve bir kryostat yardımıyla öz direncin sıcaklıkla değişimini ölçmüş, sıcaklık arttıkça öz direncin sıcaklığa bağlı olarak arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca XRD analizlerine göre elektrolit içeriğindeki kobalt değişiminin latis parametresi değişimine etkisini incelemiş, elektrolitteki kobalt konsantrasyonu arttıkça latis parametre değerinin küçüldüğünü tespit etmiştir [11].

Lupi C. ve Pilone, D. (2001) yaptıkları çalışmalarında; Co-Ni filmlerinin tüm dünyada büyük bir araştırmacı kitlesi tarafından ele alınması çok geniş alanlardaki kullanım alanı ile açıklanabilir. Co-Ni alaşımlarının kendine özgü manyetik, sertlik ve yüksek dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı elektronik, elektrik, manyetik, mekanik, petrokimyasal ve tıbbi alanlarda teknolojik uygulamalara sahip olduğunu bildirmişlerdir [12].

Şafak, M. (2005) Co/Cu alaşım ince filmlerin elektrodepozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi konulu tez çalışmalarında Co ve Co-Cu filmler her biri kendi iyonlarını içeren çözeltilerden Ti (hekzagonal sıkı paket, hcp) alt tabaka 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 bulmuştur. Filmlerin yapısal analizlerini X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile yaparak yüksek ve düşük pH'da üretilmiş Co filmler yüzey merkezli kübik (fcc) yapı gösterdiğini gözlemlemiştir [13].

Kaya, H. (2005) CoNiFe ince film alaşımların elektrokimyasal olarak üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi konulu çalışmalarında 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. Birçok manyetik ince filmin yanında CoNiFe manyetik ince filmleri manyetik özelliklerinden dolayı mikro elektronikte, manyetik kayıt depolama ve okuma sistemlerinde, yazma ve okuma kafalarının oluşturulmasında kullanılması amaçlanan yeni bir manyetik alaşımdır. Manyetik kayıt sistemlerinde yumuşak manyetik maddeler kilit özellikler taşıdığı için bu sistemlerde manyetik kayıt kapasitesini arttırmak için bu ince filmlerin manyetik özelliklerinin geliştirilmesi gereklidir. Ayrıca manyetik sensörlerde kullanılabilen bu ince filmler yüksek manyeto-empedans (GMI) etki göstermektedirler [14].

Şahin, T. (2006) yaptıkları yüksek lisans tez çalışmalarında elektrodopolama yöntemiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyeto direnç özelliğini incelemişler ve 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. Manyeto direnç 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 manyeto direnç gözlemlemiştir [15].

Lodhi, Z.F. ve arkadaşları (2007) ZnCo ve ZnCoFe alaşımlarını klorür banyolarından elektrodpozisyon tekniği ile elde etmişlerdir. Elektrolitte Fe^{+2} iyonlarının artışının Co

içeriğini artırdığını ve Zn birikimini azalttığını bulmuşlardır. Ayrıca Fe^{+2} iyonlarının artışı sonucu geçiş akım yoğunluğunun daha düşük bir değere kaydığını ve depozisyondaki Co azalmasının ise daha yüksek bir akım yoğunluğu oluşturduğunu belirlemişlerdir [16].

Karahan, İ.H. (2008) alüminyum ve çelik altlıklar üzerine potansiyostatik depolama ile 4 tane ZnFeNi alaşım filmi oluşturmuş, dönüşümlü voltametri ve SEM tekniklerini kullanarak korozyon özellikleri, yapısı ve elektrolitteki Fe_2SO_4 konsantrasyonunun fonksiyonunu incelemiştir. Yapılan analizler bütün numunelerin aynı kristal yapıda olduğunu fakat farklı kristal yönelimlerinin nedeninin demir ve nikelin küçük miktarlarda film içerisinde yer alması sonucu olduğunu göstermiştir. $Zn_{88}Fe_{10}Ni_2$ alaşımının en büyük korozyon direncine sahip olduğunu bulmuştur [17].

Karahan, İ.H. ve Ekicibil, A. (2008) elektrodepolanan ZnFeNi alaşımlarının yapısını ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. ZnFeNi filmlerini Alüminyum alt tabaka üzerine elektrodepozisyon tekniği ile üretmişler ve filmlerin Fe konsantrasyonunun banyo elektrolitlerinin demir içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. XRD analizinde depolanan Fe içeriği azalmasıyla birlikte tane büyüklüğünün küçüldüğünü görmüşlerdir. Titreşimli magnetometre yardımıyla filmlerin manyetik özelliklerini ölçmüşler ve filmlerin ferromanyetik olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca filmlerin yüksek bir Zn içeriği oluşturduğunu ve altıgen şekline yakın, hcp yapısını gösterdiğini bulmuşlardır [18].

Toth, B.G. ve arkadaşları (2010) Co-Ni alaşımları elektrodepolama yoluyla değişik banyo konsantrasyonlarında üretmişlerdir. Banyo içerisindeki Co (%) değişimi ile dört nokta prob ile ölçtükleri öz direncin değiştiğini bulmuşlardır. Banyo içerisindeki Co oranı % 45'e kadar çıktığında film öz direncinin arttığı % 45'den sonra filmin öz direncinin düşmeye başladığını ve sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir. Tane büyüklüğünü Scherrer eşitliği ile hesaplamışlar ve Co (%) oranı artışıyla tane büyüklüğünün küçüldüğünü bulmuşlardır [19].

Hashim, M. ve arkadaşları (2012) Ni-Zn ferrite nano parçacıklar içerisine Al katmış ve örgü parametreleri ile tane büyüklüklerini Debye-Scherrer yöntemiyle

incelemişlerdir. Alüminyum katkılanmasıyla örgü parametresi ve tane büyüklüğünün küçüldüğünü tespit etmişlerdir [20].

Sharma, A. ve arkadaşları (2017) CoNi alaşımları elektrodopolama yöntemiyle puls şeklinde enerji uygulayarak üretmişler; yapısal ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. XRD analizleriyle kobalt ve nikel miktarını değiştirerek ürettikleri ince filmlerin mikro yapısını, örgü yapısını ve tane büyüklüğünü araştırmışlardır. Ayrıca sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler ve manyetik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Film içerisindeki kobalt miktarı artışının koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır [21].

Noori, F. ve arkadaşları (2018) CoNi ve CoNiFe nanotelleri, elektrodopolama yöntemiyle, değişken puls (darbeli) şeklinde enerji uygulayarak elektrolit içerisindeki madde miktarı konsantrasyonunu değiştirerek üretmişlerdir. Üretilen filmlerin yapısal özelliklerinden faz yapılarını ve manyetik özelliklerini araştırmışlardır. Histerezis eğrilerini elde ederek koersivite değerini bulmuşlar ve ürettikleri filmlerin sert manyetik malzeme olduğunu göstermişlerdir. Banyo içeriğine göre sert manyetik veya yumuşak manyetik özelliğinin değişebileceğini ifade etmişlerdir [22].

Barati Darband, Gh. ve arkadaşları (2019) CoNi alaşımları Cu altlık üzerine elektrodopolama yöntemiyle elektrolit içerisindeki nikel sülfat ve kobalt sülfat oranlarını değiştirerek üretmişlerdir. Üretilen filmlerin depolanma potansiyelleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektro katalitik kararlılık gibi özelliklerini çalışmışlardır. Depolanma sırasında meydana gelen elektrolit içerisindeki hidrojen enerji dönüşümü (HER) kütle transferini incelemişlerdir [23].

Son yıllarda Co, CoNi alaşımları ve çok katlı kaplamaların elektrodopolanması ilgiyle artmaktadır. Özellikle nano boyutlardaki Co alaşımlarına ilgi manyetik algılama teknolojisi ve boyutların küçültülmesi amacıyla manyetoelektronik uygulamaları artmaktadır. CoNi alaşımları yüksek sertlik, dişli direnci, dayanımı ve korozyon direncinden dolayı geniş olarak tıpta, nükleer güç sistemlerinde, kimyasal ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. CoNi kaplamalar sülfat ve klorür elektrolitlerinden depolanabilmektedir. Ancak literatürde bu alaşımların depolama şartları ve oluşumları ile ilgili ayrıntılı veriler elde edilememektedir. Ayrıca sülfat banyosu ile birlikte

kaplamaların parlaklığı için çeşitli katkı maddeleri (kumarin, gliserin, tiyoüre, borik asit vb.) kullanılmaktadır.

Günümüzde elektronik devrelerin ve malzemelerin nano boyutlara düşürülmesi bilimsel araştırmaların alt yapısını oluşturmaktadır. Bu çerçevede yapılan çalışmalar her geçen gün artmakta ve elde edilen neticeler büyük önem arz etmektedir. Daha işlevsel elektronik sistemler geliştirmek ve daha küçük boyuta sahip elektronik cihazlar elde etmek ve bu cihazların bileşenlerinin minyatürize edilmesine bağlıdır. Bu konuda yapılan çalışmaların tümü nano boyutlu malzemelerle bu cihazları tasarlama üzerine yoğunlaşmıştır. Özellikle Fe ve Co içerikli manyetik malzemeler, manyetik okuma kafaları, nano/mikro elektromekanik sistemler, manyetik kayıt kafaları, veri depolama alanları gibi manyetik cihazların üretiminde daha çok kullanılmaktadır. Manyetik nano yapıları malzemeler yüksek kapasiteli ve hızı yüksek tasarlanan bilgisayarlarda kullanılan hard disklerin en önemli parçalarındandır. Yüksek manyetik doyum noktasına ve düşük koersivitede yumuşak mıknatıslık özelliklerine sahip manyetik okuma-yazma kafalarının geliştirilmesi, yeni nesil kapasitesi yüksek kayıt cihazlarının tasarımının ilk aşamasını oluşturmaktadır. Bu amaçla günümüzde yapılan araştırmalarda genellikle yumuşak mıknatıslık özelliğine sahip malzemeleri geliştirmeye yönelik bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Daha fazla hız ve yüksek kapasiteli manyetik kayıt cihazların geliştirilmesi için Co ve Fe içerikli malzemeler üretmek ve geliştirmek son zamanlarda hız kazanmış araştırma alanlarından biridir. Co ve Fe içerikli malzemeler yüksek geçirgenlik, yüksek doyum manyetizasyon ve düşük anizotropi değerleri gibi olumlu özelliklerin yanında koersivite değerleri yüksektir. Co ve Fe içerikli malzemelerin koersivite değerini düşürmek için Ni gibi koersivitesi düşük elementlerle katılarak veya farklı üretim metotları geliştirmek için araştırma yapılmaktadır. Bu uygulamaların dışında FeNiCo alaşımları yakıt pillerinde katalizör olarak ve manyetik özelliklerinden dolayı hipotermik ve kanserin bölgesel tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca soğutma sistemlerinde manyetokalorik malzeme olarak kullanımı çok fazla çalışılmaktadır [24].

Bu tez çalışmasında; Co, Ni ve CoNi'den oluşan alaşım malzemeler elektrokimyasal depolama yöntemi ile alüminyum altlıklar üzerine ince film şeklinde üretildi. Bu ince filmlerin üretimine etki eden parametreler değiştirilerek karakterizasyon çalışmaları yapıldı. CoNi ince film içeriğine etki eden parametrelerle ilgili karakterizasyon

çalışmalarının yapılabilmesi için, elektrolitteki kobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.04 Mol.Lt^{-1} ile 0.12 Mol.Lt^{-1} arasında, nikel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.04 Mol.Lt^{-1} ile 0.12 Mol.Lt^{-1} arasında, nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.14 Mol.Lt^{-1} ile 0.22 Mol.Lt^{-1} arasında, etken madde olarak kullanılan borik asit (H_3BO_3) konsantrasyonu 0.25 Mol.Lt^{-1} de sabit tutuldu ve elektrolitin pH değeri 4.5, sıcaklığı 50°C , üretim akımı 50 mA, üretim süresi 50 dakikada sabit tutularak ince filmler üretildi.

Üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin yapısal ve yüzeysel karakterizasyon çalışmaları için incelemeler yapıldı. Bu amaçla; bir potansiyostat-galvanostat yardımıyla depolanma potansiyellerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, filmin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, filmlerin yapısı hakkında bilgi edinebilmek için X-ışını difraksiyon spektrometresi kullanılarak yapı parametreleri ve örgü sabitleri tespit edildi. Film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı indüktif eşleşmiş plazma (ICP) analizi ile incelendi.

XRD ölçümlerinde elde edilen sonuçlardan yararlanarak Debye-Scherrer eşitliği ile ince filmlerin tane büyüklüğü değeri hesaplandı. XRD sonuçlarına göre ince filmlerin kristal yapıları ve yönelimleri miller indisleri belirlendi ve latis parametreleri hesaplandı. Deneysel verilerden tane büyüklüğü ve latis parametreleri değişimi grafik olarak çizilerek incelendi.

İnce film üretimi sırasında değiştirilen parametrelerin her birinin sonuca ayrı ayrı etki ettiği tespit edildi ve film içerisinde depolanan kobalt ve nikel miktarları oranlarına büyük oranda etkilerinin olduğu görüldü. Üretime etki eden parametrelerin değiştirilmesiyle film içerisindeki kobalt ve nikel oranının değiştirilebileceği ve istenilen oranlarda CoNi alaşımlarının elde edilebileceği görüldü.

CoNi alaşımların manyetik özellikleri titreşen örnek manyetometre (VSM) ölçme deneyleri ile araştırıldı. VSM ölçümleri 300 K sabit sıcaklıkta -75 kOe ve $+75 \text{ kOe}$ manyetik alan aralığında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümlerde üretilen ince filmlerin histerezis eğrileri elde edildi. Histerezis eğrileri yardımıyla CoNi alaşımların, manyetizasyon (M_s), kalıcı mıknatısiyet (M_r) ve koersivite (H_c) değerleri ölçülerek tespit edildi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. İnce Filmler

Son zamanlarda bilim ve teknolojiadaki araştırma ve gelişmeler diğer alanlarda ki gibi ince film üretiminde de çeşitli değişimlere sebep olmuştur. İnce filmlerle ilgili yapılan bilimsel çalışmalar 1950'li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemlerle yapılmaya çalışılmıştır. İnce film üretmek için kullanılan ilk yöntem elektroliz yöntemidir. İnce filmlerin üretilmesinde kullanılan çeşitli yöntem ve metotlar vardır. Kalınlıkları 100 Angstrom (Å) ile birkaç mikrometre (µm) arasında değişen kaplamalar ince film olarak adlandırılır. Atomların veya moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanmaktadır. Yarı iletken filmlerin kalınlığı 1µm ve daha az ise “ince film” (Thin film), kalınlığı 1µm den daha fazla ise “kalın film” (Thick film) olarak isimlendirilir [25].

İnce filmler, altlık olarak kullanılan malzeme üzerine moleküler, atomik veya iyonik türlerin yoğunlaştırılması kontrol edilerek fiziksel işleme, kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla oluşturulur. İnce filmi oluşturan maddelerin özellikleri ile ince film elde edildikten sonraki özellikler arasında bazı farklılıklar görülmektedir [26].

İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başlarına sağlayamadıkları birçok özelliklerinden dolayı elektronik, optik, manyetik, mekanik ve kimyasal alanlarında teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler.

2.2. Cobalt- Nikel Alaşımlar

2.2.1. Cobalt

Normal şartlar altında metalik gri renkli olan 3d geçiş metallere biridir. Ferromanyetik bir madde olan Co'nun atom numarası 27 dir. Kristal yapısı hekzagonal (hcp) yapı örgü sabiti ($a=2.51\text{Å}$ ve $c=4.07\text{Å}$) Co aynı zamanda fcc yapıda da kristalleşebilir (fcc yapı için örgü parametresi $a=3.55\text{Å}$). Yoğunluğu 8.90 g/cm^3 (Çizelge 2.2.) ve $20\text{ }^\circ\text{C}$ deki elektriksel direnci

62.4 nΩm olan Co sert bir yapıya sahiptir. Elektrokimyasal açıdan sülfat tuzlarından indirgenmeleri kolaydır ve SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.28 V'tur [27].

Kobalt esas itibariyle cevherlerinden bakır, çinko, nikel ve kurşun ekstraksiyonundan bir yan ürünü olarak elde edilir. Kobalt ve nikelin genellikle cevherlerinde bir arada bulunması, bu metallerin benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması ve uygulamalarında yüksek saflık derecesine ihtiyaç duyulması, kobalt ve nikel ayrılması ile ilgili yoğun araştırmalara yol açmıştır [28-29].

2.2.2. Kobaltın kullanım alanları

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, takım çeliklerinde, yüksek hız çeliklerinde, kesici uçlarda ve elmas takımlarında alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiye engeller.

Genel olarak kobalt, cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklığa, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, cıvata, egzost çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır. İçerisinde % 20 – % 65 arasında kobalt bulunan alaşımlar şiddetli korozyon etkilerine, aşınmaya ve oksitlenmeye direnç gösterirler. Bu bakımdan dişçilik ve cerrahi takımları (bıçak, pens, neşterler vb.) ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı çelikler kullanılır. Bu çelikler genel olarak kobalt yanında krom, volfram veya nikel ihtiva ederler [30].

Kobaltın bu kullanım alanlarından dışında başka bir çok kullanım alanları vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir;

- a. Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak,
- b. Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde,
- c. AlNiCo alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı artırdığı için bir çok üretimde,

- d. Yüksek hızlı tekerleklerde,
- e. Oksitlenmeye karşı dirençli ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta
- f. Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak,
- g. Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile Co_{60} izotopu kanser tedavisinde kullanılır [30].

2.2.3. Nikel

Nikel, milattan önceki medeniyetlerde alaşım halinde kullanılmıştır ve ilk defa 1751 yılında, A. Fredrik Cronstedt tarafından saf metal olarak elde edilmiştir. Sembolü Ni şeklindedir. Nikel, 8B grubu ve 3d geçiş metalleri arasındadır ve atom numarası 28'dir. Nikel gibi ferromanyetik olan diğer elementler, periyodik cetvelde nikelde yakın olan demir ve kobalttır. Oldukça sert ve ağır bir yapıya sahip olup, zayıf metal grubundadır.

Nikel, oda sıcaklığında manyetik olan birkaç elementten biridir. Nikel parlatılabilir ve korozyona karşı dayanıklıdır. Aynı zamanda elektrik ve ısı konusunda iyi bir kondüktördür. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdır (örgü sabiti $a= 0.352 \text{ \AA}$). Yoğunluğu 8.908 g/cm^3 (Çizelge 2.2), ve $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki elektriksel direnci $69.3 \text{ n}\Omega\text{m}$ 'dir. SHE'ye göre standart elektrot potansiyeli -0.23 V 'tur.

Demirin ardından Dünya'nın çekirdeğindeki en çok bulunan ikinci elementtir. Bazen yeşil bir renk vermek için cama eklenir. Standart koşullar altında nikel, oldukça sert, ancak dövülebilir olan gümüşsü beyaz bir metaldir.

2.2.4. Nikelin kullanım alanları

Nikel, geniş bir kullanım alanına sahiptir. Nikel elementinin kullanım alanları şunlardır.

- a. Çeliğin dayanıklılığını arttıran bir özelliğe sahip olduğu için paslanmaz çelik üretiminde,
- b. Uçak, jet motorlarında ve gaz tribünlerinde,
- c. Demir yolu ulaşımında ve pillerin ve akülerin yapımında,
- d. Motor parçalarının yapımında, otomotiv ve gemi sanayinde,
- e. Ev araçlarının yapımında ve kimya endüstrisinde,
- f. Isı ve paslanmaya karşı dayanıklı malzeme üretiminde,
- g. Geri dönüşüm sistemlerinin kurulu olduğu tesislerde,

- h. Süper alaşımlar oluşturmak ve teknik parça üretiminde ve bilgisayarlarda,
- i. Kaplama alanlarında ve koruyuculuk gerektiren alanlarda,
- j. Ferromagnetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında kullanılmaktadır.

2.3. Kobalt ve Nikel için Genel Özellikler

2.3.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri

Çizelge 2.1. Kobalt ve nikel elementlerinin temel özellikleri

| | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| İsim, Sembol ve Atom Numarası | Kobalt, Co, 27 | Nikel, Ni, 28 |
| Kimyasal Grup | Geçiş Metalleri | Geçiş Metalleri |
| Grup, Periyot, Blok | 9,4,d | 10,4,d |
| Atom Ağırlığı | 58,933 g/mol | 58,71 g/mol |
| Elektron Konfigürasyonu | [Ar]3d ⁷ 4s ² | [Ar]3d ⁸ 4s ² |

2.3.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri

Çizelge 2.2. Kobalt ve nikel elementlerinin fiziksel özellikleri

| Özellikler | Co | Ni |
|----------------------|--|---|
| Faz | Katı | Katı |
| Yoğunluk | 8,900 g/mL | 8,908 g/mL |
| Erime Noktası | 1495 °C (1768 K) | 1455 °C (1728 K) |
| Kaynama noktası | 2927 °C (3200 K) | 2913 °C (3186 K) |
| Molar hacmi | 6,67 ml/mol | 6,59 ml/mol |
| Buharlaşma Entalpisi | 375 kJ mol ⁻¹ | 378 kJ mol ⁻¹ |
| Özgül ısı | 0,42 J g ⁻¹ K ⁻¹ | 0,440 J g ⁻¹ K ⁻¹ |

2.3.3. Fiziksel özellikleri

Kobalt; sert, gümüş renginde, özellik bakımından demir ve nikel benzeyen bir elementtir. Erime noktası 1495 °C (1768 K) ve kaynama noktası da 2927 °C (3200K) civarındadır. Yoğunluğu (273 K) 8,90 g/ml olan kobaltın mineral sertliği 5.0'dır. Molar hacmi 6.67 ml/mol, özgül ısı 0.42 j/gK, ısı iletkenliği 1 W/cmK'dır. Kobaltın

buharlaşma entalpisi 375 kJ/mol, atomlaşma entalpisi ise 426 kJ/mol'dür. Kobalt, bilhassa elektrolizle, diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. [31].

Hava elikleri içinde % 5 ile % 12 arasında kobalt bulunur. Kobalt, çeliklere % 40 kadar ilave edildiği zaman mıknatıslanma özelliğini artırır. Bundan dolayı kobalt, mıknatısların vazgeçilmez bir alaşım elementidir.

Nikel; oldukça sert bir yapıya, hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş bir görünüme sahip, özellik bakımından demir ve kobalta benzeyen bir elementtir. Erime noktası 1455 °C (1728 K) ve kaynama noktası da 2913°C (3186K) civarındadır. Yoğunluğu (273 K) 8,908 g/ml olan kobaltın mineral sertliği 4.0'dır. Molar hacmi 6.59 ml/mol, özgül ısısı 0.440 j/gK, ısı iletkenliği (300K) 0.907 W/cmK'dır. Nikelin buharlaşma entalpisi 378 kJ/mol, atomlaşma entalpisi ise 431 kJ/mol'dür. Nikel, özellikle elektrolizle, diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Fakat nikelaj daha ucuz olduğu için kobalt kaplama fazla kullanılmamaktadır [31].

2.3.4. Kimyasal Özellikleri

Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 olan kobalt bir geçiş metali olup, periyodik cetvelin 4. sırası 8-B grubunda yer alır. Kobaltın elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ şeklinde olup kabuk yapısı 2.8.15.2'dir. Elektronegatifliği Pauling birimine göre 1.88 ve Sanderson birimine göre 2.56'dır. Elektron ilgisi 63.7 kJ/mol, atomik yarıçapı 135 pm (hesaplanan 152 pm) dir. Atomik hacmi $6.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, kovalent yarıçapı 1.16 Å, kristal yapısı ise hekzagonaldır. Kobaltın iyonik yarıçapı 0.745 Å ve iyonizasyon potansiyeli ise sırasıyla 7.86 (I. İyonizasyon potansiyeli), 17.06 (II. iyonizasyon potansiyeli) ve 33.5 (III. iyonizasyon potansiyeli) dir. Kobaltın asidik ortamda indirgenme potansiyeli sırasıyla 1.42 V (+4'ten +3'e), 1.92 V (+3'ten +2'ye) ve -0.28 V (+2'den 0'a), bazik ortamdaki indirgenme potansiyeli ise sırasıyla 0.7 V (+4'ten +3'e), 0.42 V (+3'ten +2'ye) ve -0.73 V (+2'den 0'a) dir [30].

Atom numarası 28, atom ağırlığı 58.6934 g/mol olan nikel bir geçiş metali olup, periyodik cetvelin 4. sırası 8-B grubunda yer alır. Nikelin elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ şeklinde olup kabuk yapısı 2.8.16.2'dir.

Elektronegatifliği Pauling birimine göre 1.91 ve Sanderson birimine göre 1.94'dır. Elektron ilgisi 112 kJ/mol, atomik yarıçapı 135 pm (hesaplanan 149 pm) dir. Atomik hacmi 6.59 cm³/mol, kovalent yarıçapı 1.15 Å, kristal yapısı ise kübik merkezli yüzey dır. Nikelin iyonik yarıçapı 69 (+2) Å ve iyonizasyon potansiyeli ise sırasıyla 7.6398 V (I. İyonizasyon potansiyeli), 7.6398 V (II. iyonizasyon potansiyeli) ve 35.17 V (III. iyonizasyon potansiyeli) dir.

2.4. Elektrokimyasal depolama

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüyen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının tümünü içine alan kimya anabilim dalıdır [32].

Bir elektrokimyasal hücre, bir elektrolitle temas halinde bulunan iki elektrot içerir. Elektrolit, depozit edilecek maddelerin iyonlarını içeren sulu çözeltidir. Elektrotlar anot ve katot olarak adlandırılır. Anot, yükseltgenmenin, katot ise indirgenmenin meydana geldiği elektrottur. Anot ve katot arasında dıştan bir bağlantı yapıldığında elektrokimyasal hücre tamamlanır. Elektrokimyasal hücreler, galvanik ve elektrolitik hücre olmak üzere ikiye ayrılır. Galvanik hücre, bir dış etki olmaksızın çözelti içindeki reaksiyonların gerçekleşmesi ile elektrik üretilen hücredir. Elektrolitik hücre, çözelti içindeki reaksiyonların gerçekleşmesi için bir dış etkinin kullanıldığı elektrokimyasal hücredir [33].

Elektrodepozisyon, elektrokimyasal hücre adı verilen bir kapta gerçekleştirilir. Elektrokimyasal hücre, depozit edilecek maddeyi içeren ve elektrolit olarak adlandırılan bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Elektrokimyasal hücreye bir potansiyel uygulandığında, çözeltide iyon halinde bulunan madde, katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Hücrede bu indirgenme reaksiyonu ile birlikte birde yükseltgenme tepkimesi yrr. Yükseltgenme tepkimesi, anotta iyon halinde maddenin ya da elektrotun kendisinin elektron vermesi ile meydana gelir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur ve elektrik yükünün geçişi nedeniyle bir elektrik akımı oluşur [34].

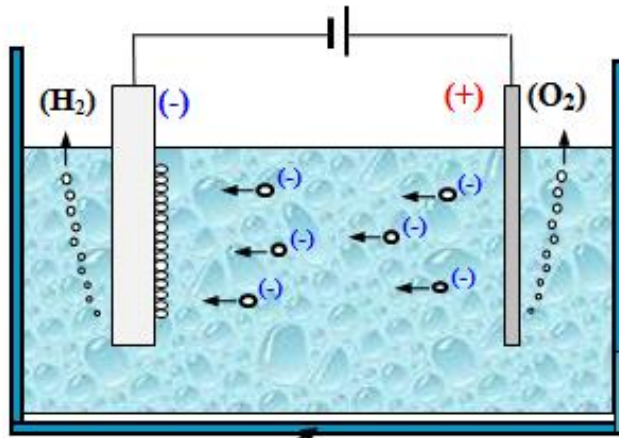
Elektrodepolama; bir elektrolitik çözelti içerisindeki metal iyonlarının katot üzerine indirgenerek depolanması veya iletken bir banyo içerisinden bir akım geçirmek şartıyla

metallerin iletken bir yüzey üzerinde indirgenmesi prensibine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrokimyasal mikro fabrikasyon diye genelleştirilebilecek bir dizi işlem gruplarından biri olup, kendisine alternatif diğer teknolojilere göre bir çok avantaja sahiptir.

Kaplama için vazgeçilmez bir yöntem olan elektrodepozisyon tekniğinin endüstrideki kullanımında genel amaç; malzemelerde daha sonra meydana gelebilecek olan aşınma, paslanma gibi dış etkilere karşı dayanıklılığını artırmak ve sert yüzeyler elde etmektir. Sert manyetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. Mikro sistem ve elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstride en çok kullanılan metaller örnek olarak bakır, çinko, altın, krom, kadmiyum, nikel, gümüş, kalay ve bu metallerin alaşımları örnek verilebilir.

Elektrodepolamayı oluşturan banyo içeriğini, akım yoğunluğu, pH, üretim sırasında sıcaklığı, üretim süresi ve karıştırma gibi parametre değerlerinin değişimi üretilen ince filmin manyetik özelliklerini değiştirmektedir.

Günümüzde elektrodepolama teknolojisi yaygın bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Yüksek uç kaplamaları, bakır çipler ve iç bağlantılar, ince film manyetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır [9]. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin uygun avantajı ve yüksek bir doğrulukta yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde her geçen gün önemli rol oynamaktadır [35].



Şekil 2.1. Tipik bir elektro depolama düzeneği [35]

Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde meydana gelen olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. Basit bir elektrokimyasal depolama sistemi Şekil 2.1’de verilmiştir.

Elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik hücreler olmak üzere iki guruba ayrılır. Galvanik hücreler içinde bulunan elektrotlar bir iletken yardımı ile dıştan bağlandığı zaman, kendiliğinden elektrotlar ile elektrolit arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Elektrolitik hücrelerde ise kimyasal reaksiyon oluşması için harici bir güç kaynağından elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.

Faraday’ın 19. yy. başlarında, elektrolizin temellerini tanımaya başlaması yeni uygulamalara yol açtı. Faraday’ın konu ile ilgili iki yasası kısaca şöyle özetlenebilir;

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

$$m \propto I.t \text{ ya da } m = z.I.t \quad (2.4.1)$$

yukardaki ifadede m temel ürünün kütlesini gram(g), I akım şiddetini Amper(A), t zaman (s), z orantı sabitini (elektrokimyasal eşdeğer) temsil etmektedir. z, 1 amper saniyede elektroliz sırasında serbest kalan madde miktarı olarak tanımlanır. (1 Coulomb olarak isimlendirilir.) Uygunluk için daha pratik bir birim, 1 amper-saat veya 3600 Coulomb’tur.

- Aynı elektrik yükleri farklı elektrolitlerden geçirildiğinde, katotta toplanan madde miktarlarının, çözeltilerin elektrokimyasal eşdeğer gramları ile doğru orantılıdır.

$$\frac{m_1 \cdot M_1}{n_1 \cdot z_1} \text{ ve } \frac{m_2 \cdot M_2}{n_2 \cdot z_2} \quad (2.4.2)$$

Denklem 2.4.2’de; m_1 ve m_2 ana ürünün kütlesi (g),

M_1 ve M_2 Molar kütle ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), n_1 ve n_2 reaksiyondaki elektronların sayısını, z_1 ve z_2 elektrokimyasal eşdeğerleri gösterir.

Denklem 2.4.1 ve 2.4.2’deki kanunlar birleştirilerek bir tek bağıntı çıkarılabilir. Denklem 2.4.2’deki z yi çekip, Denklem 2.4.1’deki $m = z.I.t$ eşitliğinde z yerine yazılırsa,

$$m = \frac{k.M}{n.I.t} \quad (2.4.3)$$

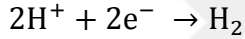
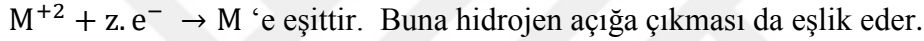
denklemini elde edilir. Burada k bir sabittir. Bu ifade $m = 1/F.M/n.I.T$ şeklinde de yazılabilir. Burada F, Faraday sabitidir. Faraday kanununun en önemli kullanımını elektrodopolama parametreleri ile film kalınlığının önceden hesaplanabilmesidir.

Sabit akımda Denklem 2.4.3 eşitliğinden $m = \frac{I.t.M}{n.F}$ elde edilir. Burada $m = V.\rho$ denirse, (V=hacim, ρ =yoğunluk) olmak üzere; $V.\rho = \frac{I.t.M}{n.F}$ olur. Buradan $V.\rho = I.t.M/n.F$ 'ye bu eşitlikten de $V = \frac{I.t.M}{n.F} \cdot \frac{1}{\rho}$ elde edilir. Fakat burada $V = A.x$ (A = kaplama alanı, x=depolamanın derinliği) olmak üzere

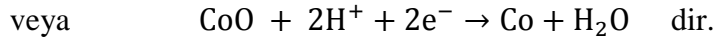
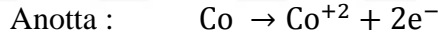
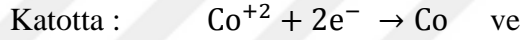
$$A.x = I.t.M/m.F.1/\rho$$

$$x = I.t/A.M/m.F.1/\rho \text{ veya } x = j.t.M/n.F. 1/\rho \text{ elde edilir.}$$

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



Katotta oluşan diğer reaksiyonlarda olabilir. Örneğin;



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

- Bir metalin yüzeyinin yapısını kontrolünü sağlamada,
- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için onarımı veya temizlenmesi,
- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektrodopolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardımcı olur.
- Seçici bir şekilde iş parçalarından metali açık devre çözeltisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.
- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesini sağlar.
- Çevre dostudur.

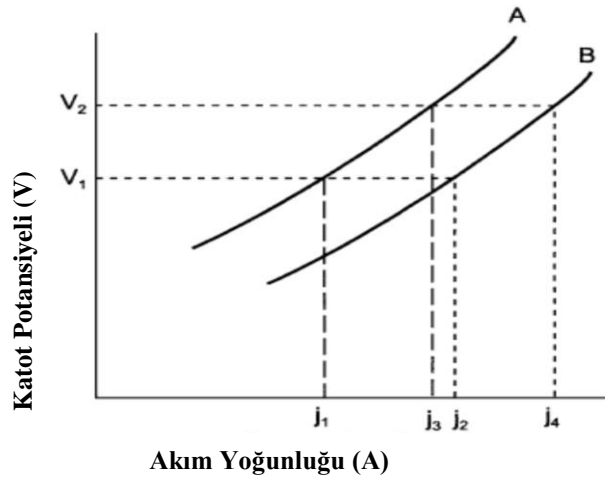
Elektrokimyasal depolama hücresinin temel bileşenleri bir elektrolitle kontak kurabilen anot ve katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi

gerçekleşir. Başka bir ifadeyle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin yükseltgenmesi söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Her iki elektrotta etkili elektron ileticisi ve genelde metal olmalıdır. (Özel seramikler, karbon, iletken polimerler ve yarı iletkenlerde olabilir) Elektrodepolama sırasında genel olarak dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır:

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

2.4.1. Alaşımların Depolanması

Tanım olarak bir alaşımın elektrodepolanması iki veya daha fazla metalin birlikte bir araya gelmesini gerektirir. Diğer bir ifadeyle, bireysel depolama potansiyelinin aynı veya yakın olabildiği yerlerde, katot film oluşturan bir elektrotta metallerin iyonları bulunmalıdır.



Şekil 2.2. Farklı iki metal Alaşımın depolanması için polarizasyon eğrisi [8]

Şekil 2.2'de farklı iki tane A ve B metaline ait ayrı ayrı tipik bir polarizasyon eğrisi görülmektedir. A ve B metalinin depolama potansiyeli akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak değişmektedir. A metalinin depolanması J_1 akım yoğunluğunda V_1 potansiyelinde, B metalinin depolanması J_2 akım yoğunluğunda V_1 potansiyelinde olması gerektiği görülmektedir. Bu eğrilerden, A ve B metalinin metal iyonları içeren bir banyodan, j_3/j_4 akım yoğunluğu oranında iki metalin birlikte depolanabilmesi için V_2 potansiyelinde olması gerektiği sonucu çıkarılır. Tek metal veya alaşımların katodik depolanması üç adımda gerçekleşir

1. İyonik hareket, difüzyon ve konveksiyondaki gibi elektrolitte hidrat iyonlarının uygulanan potansiyel etkisi altında katoda doğru hareketi anlamına gelmektedir.
2. Elektron transferi, hidrat su moleküllerinin difüzyon yoluyla çift tabakadaki zayıf alan etkisiyle hizalandığı yerde hidratlanmış metal iyonları katot yüzeylerine hareket eder. Sıralı şekilde, metal iyonlar sabit çift katmana girer. Yüksek alan etkisinden dolayı hidrat kabuğu kaybolur. Sonra katot yüzeyinde, bireysel iyon nötralize olur ve emilir.
3. Birleşme, emilen atomun katottaki oluşun noktaya doğru hareket etmesi ve büyüyen örgüde birleşmesi anlamına gelir. Genelde, bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırıldığı zaman metal örgüsündeki bazı yüzey atomları hidratlaşır ve çözeltide çözünür. Aynı zamanda, çözeltinin iyonları elektrotta depolanır. Bu iki karşıt işlem metal-çözelti ara yüzündeki potansiyel farklarla kontrol edilir. Bu iki reaksiyon oranlarının eşit olduğu belli potansiyeller (standart potansiyeller) genelde oda sıcaklığındaki (25°C) ve birleşim etkinlik değerindeki çözeltiler için literatürde verilmektedir.

Brenner'e göre alaşımların depolanma sistemi düzenli depolanma, düzensiz depolanma, dengeli depolanma, anormal depolanma ve uyarımlı depolanma olmak üzere beş grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlardan ilk üç tanesi; düzenli, düzensiz ve dengeli depolama normal depolama sınıfına girer.

Normal tip depolamada, elektodepolanan alaşımlardaki metallerin bağıl oranları bilinebilir ya da elektrolitteki metallerin denge potansiyeline dayanarak tahmin edilebilir. Dengeli alaşım depolama aslında tam normal bir depolama iken, oysa düzenli ve düzensiz alaşım depolama ise daha fazla pozitif olan metallerin tercihli olarak depolanmasıdır [36].

Tercihli depolamada, depolanan alaşım içerisindeki metal oranı (A/B) elektrolit içerisindeki metal iyon konsantrasyonu oranından (C_A/C_B) daha büyüktür.

$$\frac{[A]}{[B]} > \frac{C_A}{C_B}$$

Burada [A] ve [B] depolanan metaller, C_A ve C_B çözelti içerisindeki metal iyon konsantrasyonları anlamındadır. Düzenli alaşım depolamada, alaşım difüzyon kontrol şartları altında depolanır. Bu durumda, alaşımdaki daha asal (soy) metalin miktarı solüsyondaki toplam metal iyon konsantrasyonunun artması, akım yoğunluğunda ki azalma, sıcaklık artışı ve karıştırma hızının artışı ile birlikte artar. Düzenli depolama genelde

metallerin potansiyelleri birbirinden uzakken ve metaller katı çözeltili oluşturmadıkları zaman gerçekleşir. Bi-Cu, Mn-Ni, Cd-Zn ve Ag-Cu düzenli depolamanın tipik örnekleridir.

Düzensiz alaşım depolama, depolamanın difüzyon kontrolü altında gerçekleşmediği sistemlerle alakalıdır. Bu sistemlerde depolama solüsyondaki metal potansiyellerinin düzensizlikleri ile kontrol edilir. Bu tip depolama katı çözeltili oluşturan metallerde ve depolanan metal potansiyelleri birbirine yakın iken gerçekleşir. Cd-Cu, Cu-Zn, Sn-Zn düzensiz depolamaya bazı örneklerdir.

Dengeli depolama ana metallerin dengede oldukları depolama ile karakterize edilir. Bu tip depolama, depolanan metal oranının (düşük akımdaki kaplama) çözeltideki metallerin oranlarına eşit olduğu tek depolama tipidir. Dengeli depolama nadir bir durumdur ve sadece Cu-Bi ve Pb-Sn (asidik solüsyonlardan depolanmış) gibi birkaç kaplama sistemlerinde araştırılmıştır. Birlikte eşdeğer dengeye sahip olmayan metaller, düzenli ya da düzensiz kaplama sistemlerine ait alaşımlardır.

Anormal ve endüktif depolama normal olmayan elektro depolama alaşımları olarak sınıflandırılır. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metallere soy metal denir. Soy metaller kendilerinden daha az soy olan metallerden daha fazla birikirler. Bu yüzden soy metallerin çözeltili içerisindeki miktarları azda olsa film içerisindeki miktarlarından daha fazla olabilmektedir. Fakat demir grubu metallerin üçünden birini (Ni, Co, Fe) veya daha fazlasını içeren çözeltilerde genellikle anormal depolama gözlenir. Anormal depolanma daha az soy olan metalin depozisyonunun tercih edilmesidir. Bu olay Fe-Ni, Co-Ni, Ni-Zn, Fe-Co ve Co-Zn gibi çeşitli alaşım depozisyon sistemlerinde görülebilir. Anormal depolanmanın bazı alaşımlarda gözlenme derecesi $CoNi > NiFe > CoFe$ olacak şekildedir. Örneğin; Fe-Ni depolanmasında Ni, Fe' den daha soydur ve depolanmada tercih edilmesi beklenir fakat tam tersi gerçekleşir ve depolanan Ni' in Fe'e göre konsantrasyon oranı çözeltidekinden daha düşük olur. Anormal depolanmada elektrot yüzeyi yakınında pH değerindeki bölgesel yükselme depozisyon sırasında hidrojen çıkışına bağlı olarak meydana gelir ve daha az soy metalin hidroksiti elektrotun çevresinde absorblanır. Bu da daha soy metalin depolanmasının engellenmesi ama daha az soy olan metalin depolanmasına izin verilmesi şeklinde tanımlanmaktadır [37].

Tungsten (W), molibden (Mo), germanyum (Ge) ve fosfor (P) gibi Bu türdeki elementler bazı sulu çözeltilerden, tek başına depolanamaz. Yine de, onlar kolayca bir alaşım oluşturan, demir-gurubu elementlerle birlikte depolanabilir. Daha önce bu olayı uyarımlı (indüklenmiş) depolamayla ilk açıklayanlardan birisi Abner Brenner'dir [38]. İşlemin bu tür iyi bilinen bir örneği, uyarımsız olarak depolanma esnasında Ni-P ve P-Co alaşımların oluşumudur.

Vegard kanununa göre katı çözeltili içerisinde çözünen element miktarı ile matriks elementin kristal sabiti doğru orantılı olarak azalır [35]. İki ya da daha fazla bileşenden oluşan bir karışımdan üretilen A_xB_{1-x} alaşımının örgü sabiti, ayrı ayrı her bir bileşenin örgü sabitlerinin ağırlıklı ortalamasından oluşur [39]. Alaşımların örgü sabiti (a), Vegard kanunu ile hesaplanabilir. Vegard yasasına göre üçlü alaşımların örgü sabiti $A_{\text{alloy}}=x.a_A+(1-x).a_B$ 'deki gibi ifade edilebilir. Eşitlikteki a_A ve a_B değeri A ve B'den oluşan ikili alaşımın örgü sabitleridir [40].

2.4.2. Standart elektrot potansiyeli

Her metal çözeltili içerisindeki iyonlarının konsantrasyonuna bağlı belirli bir indirgenme potansiyeline sahiptir. Referans elektroda göre kıyaslanabilen elektrot potansiyeline standart elektrot potansiyeli denir. Elektrot potansiyellerini belirleyebilmek için standart bir referans elektrot kullanılır.

Çözeltili içerisindeki metalin denge elektrot potansiyeli, çözeltideki iyonların derişimine göre değişebilir. Elektrot potansiyeli ile çözeltili derişimi ilişki Nernst denklemiyle verilir [13].

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log c f_a \quad (2.4.4)$$

Denklemin 2.4.4'de verilen ifadedeki E^0 standart elektrot potansiyelini, T sıcaklığı, n değerlik elektron sayısını, F Faraday sabitini (96485 coulomb/mol), R ideal gaz sabitini (8.314 J/K mol), f_a metal iyonun aktiflik katsayısını, c ise metal iyonlarının molaritesini belirtmektedir. Net bir akım gözlemlemek için elektrotta, denge değerinden farklı bir potansiyel uygulamak gerekir. Şayet uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha negatifse katodik akım geçer ve elektrodpozisyon olayı gerçekleşir. Uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha pozitifse anodik akım geçer. Hücre voltajı bu durumda, Denklem 2.4.5 "deki gibi verilir (E_{uyg});

$$E_{uyg.} = E_{denge} + \eta + iR_s \quad (2.4.5)$$

Burada η aşırı potansiyel, iR_s çözeltideki gerilim düşümüdür. 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 yavaş bir çözelti tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim, η_{kt}) nedenleriyle ortaya çıkar. Tüm bu etkiler göz önüne alındığında, η aşırı potansiyeli denklem 2.4.6 daki gibi bütün bunların toplamına eşittir [13].

$$\eta = \eta_{ya} + \eta_{ka} + \eta_{kt} \quad (2.4.6)$$

2.4.3. CoNi alaşımı standart depolanma potansiyeli

Standart elektrot potansiyelleri Çizelge 2.3’de görüldüğü gibi E^0 değeri kobalt için -0.280 Volt, nikel için -0.230 Volttur. Co ve Ni’nin potansiyel değerine göre alaşım olarak depolanması çok zor gözükmemektedir. Ancak bu farklılık ortadan kaldırılarak yeniden düzenlenebilir, değerler tersine çevrilebilir [8]. Potansiyel değeri farklı olan iki element bir hücre içerisine konularak bu farklılıktan faydalanılabilir.

Çizelge 2.3. 25 °C’de sulu çözelti içindeki bazı metaller için Volt (V) olarak NHE ve DKE’ye göre standart elektrot potansiyelleri (SEP) [41]

| Reaksiyon | NHE’ye göre SEP | DKE’ye göre SEP |
|---|-----------------|-----------------|
| $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ | 0.7996 | 0.5581 |
| $Cu^{+2} + 2 e^- \rightarrow Cu$ | 0.3402 | 0.0987 |
| $Ni^{+2} + 2 e^- \rightarrow Ni$ | -0.23 | -0.4715 |
| $Co^{+2} + 2 e^- \rightarrow Co$ | -0.28 | -0.5215 |
| $Fe^{+2} + 2 e^- \rightarrow Fe$ | -0.409 | -0.6505 |
| $Zn^{+2} + 2 e^- \rightarrow Zn$ | -0.7628 | -1.0043 |
| $Au^+ + e^- \rightarrow Au$ | 1.68 | 1.4385 |
| $Pt^+ + e^- \rightarrow Pt$ | 1.2 | 0.9585 |
| $2H^+ + e^- \rightarrow H_2$ | 0.000 | -0.2415 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$ (DKE) | 0.2415 | 0.000 |

2.5. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler

Elektrokimyasal depolama tekniğinde ince filmin kalitesini etkileyen parametreleri değiştirerek istenilen özellikte ince filmler üretmek mümkündür. Aşağıda elektrodepolamayı etkileyen parametreler verilmiştir.

- a) Depozisyon potansiyeli
- b) Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı
- c) Çözelti pH'ı
- d) Akım yoğunluğu
- e) Elektrolit sıcaklığı
- c) Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri

Yukarıda elektrodepolamayı etkileyen önemli faktörler verilmiştir. Bu etkenlerin dışında; üretim sırasında veya öncesinde çözeltinin karıştırılması, çözeltinin iletkenliği, seçilen elektrotların cinsleri, elektrotların mesafesi, depolanacak maddelerin çözelti içindeki molar konsantrasyonları, depolama alanı ve çözeltinin konulduğu kabın şekli depolanmayı etkileyen diğer parametrelerdir.

2.5.1. Depozisyon potansiyeli

İnce filmlerin elde edilmesinde depozisyon potansiyeli önemli rol oynamaktadır. Uygulanacak olan potansiyel aralığı dönüşümlü voltmetri ile belirlenir. Uygulanan potansiyelin değeri filmin oluşturulabilmesi ve kalitesi için çok önemlidir. Bu tez çalışması içerisinde dönüşümlü voltmetri (CV) deneyi ile potansiyel belirleme işlemi yapılan bütün deneyler için gerçekleştirilmiştir. Kobalt için standart depozisyon potansiyeli -0.280 Volt, nikel değeri için -0.230 Volttur.

2.5.2. Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı

Elde edilen ince film içeriğinin ne tür özelliklere sahip olacağı elektrolite katılan maddelerin cinsi ve konsantrasyonuyla doğrudan ilişkilidir.

2.5.3. Çözeltinin pH'ı

Çözeltinin içerdeği iyonların her konsantrasyon değerinde kaliteli film üretmek mümkün olmayabilir. Optimum bir çözelti konsantrasyonu bulunmalıdır. Çözelti pH'ı filmlerin özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Fe grubu

metallerinin depozisyonu sırasında metal çözelti ara yüzeyindeki pH değeri bulk çözeltininkinden genellikle daha yüksektir. pH' ın yüksek olması ara yüzeydeki H⁺ iyonlarının daha az olduğunu gösterir. H⁺ iyonlarının azalması ise film depozisyonu sırasında hidrojen gazının (H₂) çıkmasından kaynaklanır. H₂ çıkışı akım verimliliğini düşürür ve filmlerin istenen kalınlıklarına göre daha ince olmasına sebep olur. Sülfat çözeltilerinde elektrot yüzeyine yakın pH değişikliği sülfat ve klorit çözeltilerine göre daha karardır. Bunun yanında çözeltide borik asit (H₃BO₃) kullanılması pH' ın daha yavaş değişmesine vesile olabilir. Çözelti sıcaklığı, elektrodpozisyonun kararlı olabileceği uygun bir değerde seçilmelidir. Depozisyon sıcaklığı, optimum sıcaklıktan 5 °C sapma gösterdiğinde numune kalitesi, depozisyon hızı gibi özellikler değişebilir [42].

2.5.4. Akım yoğunluğu

Kaliteli bir numune elde edebilmek için depozisyon parametrelerine bağlı olan akım yoğunluğunun uygun bir değerde olması gerekir. Düşük akım değeri, numune yüzeyinde oluşabilecek boşlukların ya da kusurların kapatılmamasına ve düşük depozisyon hızına sebep olur. Ancak yüksek akım değeri de numunenin yanmasına neden olabilir. Çünkü yüksek akım yoğunluklarında hidrojen çıkışı meydana gelerek katot yüzeyinde pH' ın artmasını sağlar ve depozit edilen numunenin metal hidroksitini içermesine yol açar [8].

2.5.5. Elektrolit sıcaklığı

Elektrodpozisyon oda sıcaklığında üretilmesine karşılık, elektrolit sıcaklığında meydana gelebilecek ufak tefek değişimler film kalitesini, pH, depozisyon potansiyeli veya akım yoğunluğunun etkilediği büyüklükte olmasa da sonucu etkilemektedir.

2.5.6. Kimyasal katkı maddeleri

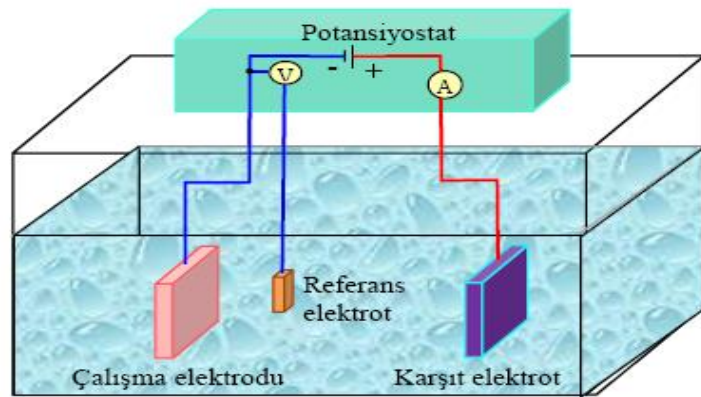
Elektrodpozisyon çözeltisinin içinde, depozit edilmek istenen metalin iyonları dışında bileşenler vardır. Çözelti içinde bulunan, metalin iyonları dışındaki bileşenlere katkı maddeleri denir. Örneğin çözeltinin nötr olmasını sağlayan anyonlar (Cl⁻, SO₄⁻²) en basit katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri, elektrot yüzeyine tutunarak elektrokimyasal reaksiyonu etkiler. Organik katkı maddelerinin

hızlandırıcı ve yavaşlatıcı etkileri vardır. Hızlandırıcı katkı maddeleri depozisyon sırasında katalizör görevi görür ve akım yoğunluğunu (elektrot yüzeyinde birim alandan geçen akım değeri) artırır. Yavaşlatıcı maddeler ise elektrot yüzeyine tutunarak depozisyonu önlemeye çalışır. Büyüme konumlarında atomların birbirine tutunmalarını engeller. Katkı maddeleri, tanelerin büyüme mekanizmalarını değiştirebilir. Mikro yapıdaki kristal yönelimi, yüzey pürüzlülüğü ve tane büyüklüğüne etki edebilir. Bunun yanında bazı katkı maddeleri kediliğinden tavlama etkisi gösterir [42].

Depolama işleminde çözelti içine bazen farklı katkı maddeleri katmak gerekmektedir (kumarin, tiyoüre, glisin, jelatin ve bazı organik maddeler). Ortama katılan katkı maddeleri üretilen ince film kalitesini arttırmak, tane büyüklüklerini düzenlemek ve bazen de depolama potansiyelini ayarlamak için kullanılır. Alaşımların ve metallerin elektrokimyasal depolanmasında kullanılan çoğu çözeltilerdeki bir veya daha fazla organik ve inorganik katkılar depolama işlemi içerisinde özel işlevlere sahiptir. Bu katkı maddeleri depolanma potansiyeli, kristal yapı oluşum işlemlerini ve katodun yüzeyine tutunmayı etkiler [8].

2.5.7. Elektrokimyasal depolama sistemi

Basit bir elektrokimyasal depolama sistemi düzeneği Şekil 2.3'te verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Elektrodopolama düzeneği [25]

2.5.8. Referans elektrot

Bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli, katot potansiyeli ile anot potansiyeli arasındaki farktır. Mutlak potansiyeller bir referans elektroda karşı ölçülen bağıl yarı hücre potansiyellerinden elde edilir. Bağıl yarı hücre potansiyellerini (elektrot potansiyellerini) ifade etmek için referans elektrot olarak standart hidrojen elektrot veya normal hidrojen elektrot kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak, genellikle deneylerde kullanımı daha pratik olan gümüş/gümüş klorür elektrot veya potansiyeli +0.24 V olan doymuş kalomel elektrot (DKE) tercih edilmektedir [34].

Referans elektrot, sabit bir potansiyele sahiptir. Karşılaştırma amacıyla kullanılır. Ag/AgCl veya Hg/HgCl den yapılmıştır. Yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır.



Şekil 2.4. Elektrodepolama hücresi ve referans elektrot [25]

Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır [43]. Şekil 2.4'te örnek bir elektrodepolama hücresi ve referans elektrot verilmiştir.

2.5.9. Çalışma elektrotu

Yüzeyinde çözeltideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır.

2.5.10. Yardımcı (karşıt) elektrot

Yardımcı ya da karşıt elektrot, hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlar. Çalışma elektrotu ile çift oluşturur. Soy bir maddeden yapılır. Karşıt elektrotun fonksiyonu devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal tepkimelerde karşıt (yardımcı) elektrot olarak genellikle gümüş, grafit, platin, altın, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak grafit elektrot kullanıldı.

2.5.11. Potansiyostat

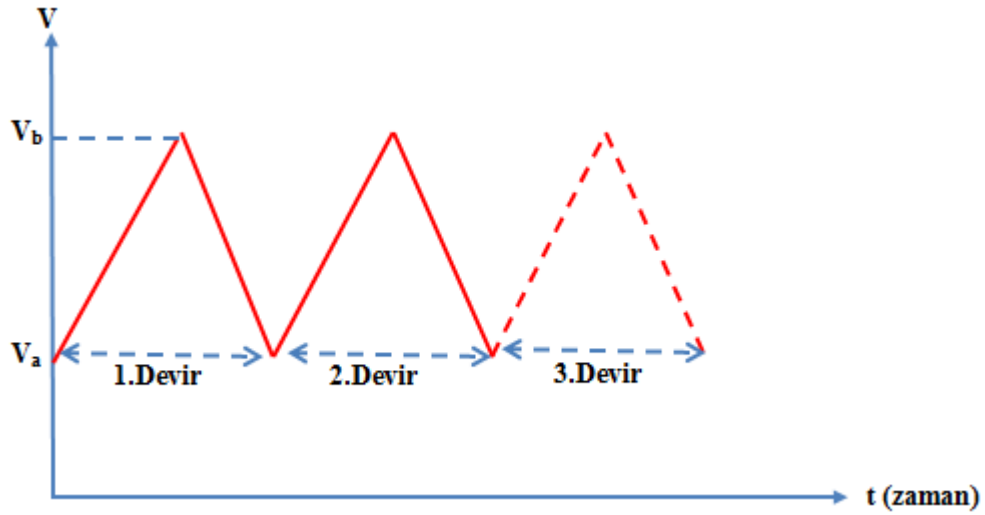
Bir potansiyostat çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki voltaj farkını kontrol eden elektronik cihazdır. Her iki elektrot da elektrolit içerisinde bulunur. Gerilim denetleme işlemi elektrolit içerisine yerleştirilen bir karşıt elektrot veya yardımcı elektrot yardımıyla yapılır.

2.5.12. Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry)

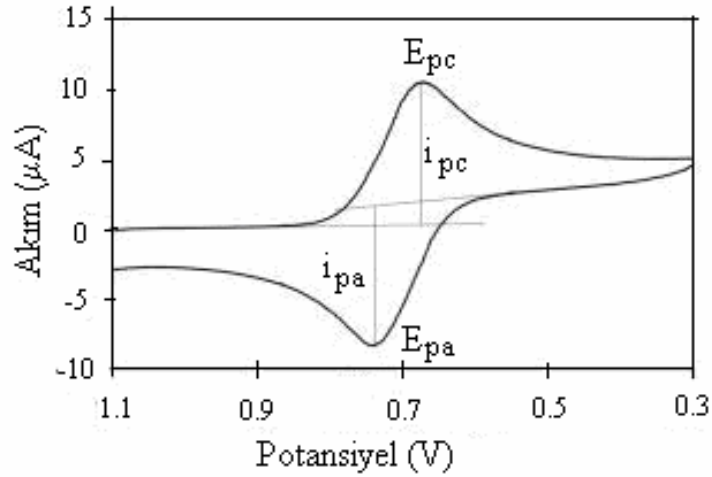
Voltametri yöntemi, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlerin genel adıdır. Voltametrenin kullanıldığı deneyler yapılırken genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır. Potansiyeli değişen elektroda çalışma elektrotu denir. Voltametride cıva (Hg), platin (Pt), altın (Au) ve grafit gibi çok farklı türde çalışma elektrotu kullanılabilir [44]. Kullanılan ikinci elektrot çeşidi referans elektrottur ve potansiyeli deney süresince sabit kalır. Referans elektrot olarak genellikle doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag/AgCl elektrot kullanılır. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise yardımcı veya karşıt elektrottur [45]. Voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarda meydana gelen yükseltgenme indirgenme olaylarının araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının incelenmesi gibi birçok uygulamada kullanılır [46].

Voltametride elektrokimyasal hücreye farklı tiplerde değişen potansiyel sinyalleri uygulayarak analiz için gereken akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Uygulanan uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı voltametri, diferansiyel puls voltametresi, kare dalga voltametresi ve döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) tekniği olmak üzere dört farklı voltametri çeşidi vardır. Voltametri çeşitleri arasında yaygın olarak, bu çalışmada da olduğu gibi CV tekniği kullanılır. CV tekniğinde üçgen dalga

potansiyel sinyali (Şekil 2.5) uygulanarak akım-potansiyel eğrileri elde edilir [44]. CV tekniğinde (V_a) gibi bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir hızda başka bir potansiyel (V_b) değerine kadar tarama yapılır (Şekil 2.5) V_b potansiyeline ulaşıldığında ters yönde taramaya geçilerek aynı tarama hızıyla V_a potansiyeline geri dönlür. Böylelikle bir devir tamamlanmış olur. Devir sayısı araştırma amacına göre istenildiği kadar tekrarlanabilir. CV tekniğinde tarama hızı çok küçük değerlerden çok büyük değerlere kadar değiştirilebilir. Yapılan tarama sonucunda çalışma elektrotunda meydana gelen akımın, uygulanan potansiyele karşı grafiği (voltammogram eğrileri) (Şekil 2.6) elde edilir. Burada katodik pik potansiyeli (E_{pc}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pc}), anodik pik akımı (I_{pa})'dır. Voltammogram eğrileri kullanılarak depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri, limit akım bölgeleri belirlenebilir [10].



Şekil 2.5. Döngüsel voltammetride kullanılan potansiyel sinyalinin zamanla değişim grafiği, (üçgen dalga potansiyel sinyali)



Şekil 2.6. Tipik bir döngüsel voltammogram [34]

Bu çalışmada Co-Ni filmlerini üretmek için hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal karakterizasyonunda CV tekniği kullanılmıştır. Karakterizasyon, elektrodepozisyon ile film üretme aşamasından hemen önce, üç elektrotlu bir sistem kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde çalışma elektrotu olarak alüminyum (Al) elektrot, yardımcı elektrot olarak Platin (Pt) levha elektrot ve referans elektrot olarak DKE kullanılmıştır.

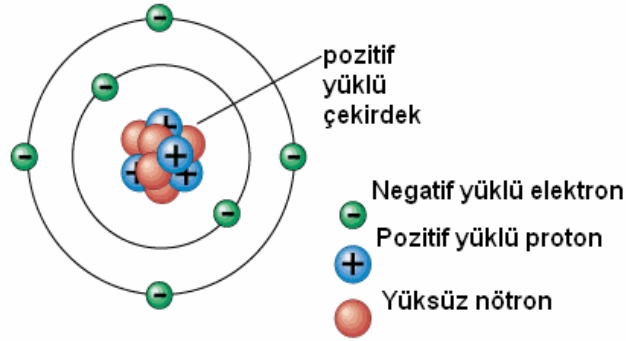
2.6. Manyetizmanın Temel Kavramları

Boyutlarından en az biri nanometre (nm) ölçeğinde olan malzemelere, nanoyapılı malzemeler denir. Co, Ni, Fe, Gd (Gadolinium), Dy (Disprozyum) ya da bunların alaşımları gibi demir grubu metallerini içeren malzemelere ise ferromanyetik nanoyapılı malzemeler denir. Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler, bulk (külçe) metalinin elektriksel ve manyetik özelliklerinden çok farklı özellikler gösterdiklerinden, son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik uygulamaları bakımından ilgi odağı olmuştur. Ferromanyetik nanoyapılı malzemelere örnek olarak; süper örgüler, çok katmanlı yapılar (multilayer), nanoteller ve nanokontaklar verilebilir [47].

2.6.1. Manyetik alan

Ampere'e göre mıknatıslanmış maddenin manyetik özelliğinin küçük kapalı devre akımlardan meydana gelmektedir. Ampere' nin ileri sürdüğü bu yaklaşıma göre, elektrik yüklü parçacıklar hareket halinde ise ortamda bir değişiklik meydana gelir. Akım

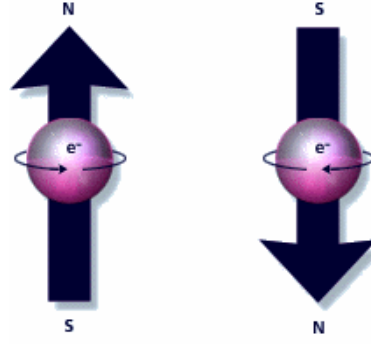
taşıyan bir bobinin ya da mıknatısın bulunduğu bir ortamda manyetik kuvvet olarak ortaya çıkan bu değişikliğe, “manyetik alan” denir. Manyetik alan, elektrik yüklerinin hareketi sonucunda ortaya çıkan fiziksel bir etkidir. Maddenin basit atomik modeline göre Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bütün maddeler pozitif yüklü bir çekirdek ve negatif yüklü elektron yörüngelerinden oluşmuştur [48].



Şekil 2.7. Maddenin basit atomik modeli [49]

Manyetik alan, doğrultusu, yönü ve büyüklüğü ile belirlenen vektörel bir niceliktir. Herhangi bir ortamdaki manyetik alan etkisi, kuvvet çizgileri ya da manyetik akı çizgileri ile gösterilmektedir. Kuvvet çizgileri kapalı bir çevrim oluşturur. Aynı zamanda manyetik alan vektörü bu çizgilere teğettir. Pozitif yüklü çekirdek etrafında yörüngede dolanım hareketi yapan elektron bir akım meydana getirir. Direnci olmayan ve sürekli devam eden bu akım devreleri atomlardaki negatif yüklü elektronların dönmesinden ileri gelir. Elektronun bu hareketinden dolayı bir manyetik alan meydana gelir. Meydana gelen bu alanın yönü Şekil 2.8’de görüldüğü gibi elektronun dönme yönüne bağlıdır. Negatif yüklü olan elektronlar, çekirdek etrafında yörüngesel bir dolanım yaptıkları gibi kendi eksenleri etrafında da bir dönme hareketi (spin) gerçekleştirir.

Atomlardaki elektronlar dönerken manyetik moment oluşturur. Kendisinden belirli bir uzaklıkta bulunan demir, çelik, nikel, kobalt gibi iletkenler ile bu iletkenlerin alaşımlarını kendine çekme özelliği gösteren maddelere “Mıknatıs” denir. Bazı maddeler mıknatıs özelliği taşımadıkları halde bir takım yöntemlerle mıknatıslık özelliği kazandırılabilir. Mıknatıslanma vektörü birim hacim, birim mol, birim kütle başına manyetik momenti gösterir, SI deki birimi A/m dir. Mıknatıslanma vektörünün şiddeti, birim hacimdeki maddenin toplam manyetik momentini verir [50].



Şekil 2.8. Elektronun kendi eksenini etrafında dönerken meydana getirdiği manyetik alan [49]

Mıknatıslanmamış bir madde de bu hareketler düzensizdir. Bunun sonucu olarak da bu etkiler birbirini yok ettiklerinden bileşke etki sıfıra çok yakındır. Madde içeresine konulduğu zaman manyetik alanda bu etkileri bir düzene girdiğinden mıknatıslanır [48].

2.6.2. Atomların manyetik momentleri

Atomik boyutta, çiftlenmemiş elektronları olan her bir atom manyetik momente sahiptir. Bu manyetik momentler, çiftlenmemiş elektronların yörüngesel açısal momentum ve spin açısal momentumları nedeniyle meydana gelir. Katıların manyetik davranışları; her bir atomun manyetik momentinin komşu atomların manyetik momentleriyle nasıl etkileştiğine ve bu manyetik momentlerin bir dış manyetik alana nasıl tepki verdiklerine bağlıdır.

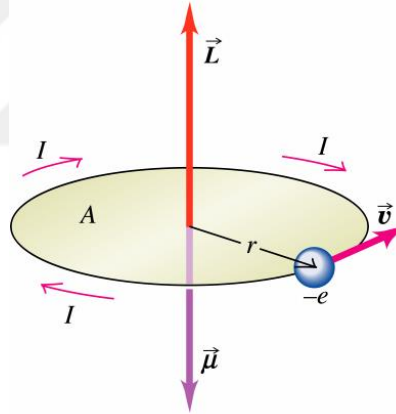
Herhangi bir akım ilmeği manyetik alana ve buna karşılık gelen manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanırlar. Bu akımların, elektronların çekirdek etrafında ve çekirdekdeki protonların birbirleri etrafında dolanımlarından ileri geldikleri söylenir. Elektronlardan kaynaklanan manyetik momentler, daha açık olarak elektronun net manyetik momenti elektronun yörüngesel hareketiyle, spin denen iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir. Bu manyetik dipol momentlerinin aralarındaki karşılıklı etkileşim kuvvetleri ve dış manyetik alan etkileşimleri, manyetik maddelerin özelliklerini anlamak için önemlidir. Bundan dolayı maddeler, paramanyetik, ferromanyetik ve diyamanyetik olmak üzere üç çeşit madde tanımlanır. Paramanyetik ve ferromanyetik sürekli dipol momentli atomlara sahiptir. Diyamanyetik maddelerin atomları ise sürekli dipol momente sahip değildir [51-53].

Maddelerin manyetik özelliklerinin kaynağı atomik manyetik momentlerdir. Atomik manyetik moment başlıca aşağıdaki üç sebepten kaynaklanabilir:

- 1) Elektronların sahip oldukları spinden,
- 2) Elektronların çekirdek etrafındaki yörünge açısal momentumundan,
- 3) Elektronların dış manyetik alanda kazandıkları yörünge momentinden [54].

Bir maddedeki manyetik momentler iç atomik akımlardan meydana gelirler. Bu akımlar manyetik alan bölümünde açıklandığı gibi elektronların pozitif çekirdek etrafında ve çekirdekteki protonların birbirleri etrafında donanımlarından ileri gelir. Elektronlardan kaynaklanan manyetik momentler daha açık bir ifadeyle elektronun net manyetik momenti elektronun yörüngesel hareketiyle, spin olarak tanımlanan iç özelliğinin birleşiminden meydana gelir.

Maddenin basit atom modeline göre elektron Şekil 2.9'da görüldüğü gibi ağır bir çekirdek etrafında r yarıçaplı bir yörüngede ϑ hızıyla hareket etmektedir.



Şekil 2.9. Çekirdeğin etrafında r yarıçaplı yörüngede ϑ hızıyla hareket eden elektron [48]

Manyetizmada kullanılan tanımların bazılarının birimleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Manyetizmada kullanılan tanımların birimleri

| Sembol | Tanım | SI | CGS |
|--------|-----------------------|-------|---------------------|
| H | Manyetik alan şiddeti | A/m | Oe |
| B | Akı yoğunluğu | Tesla | Gauss |
| M | Manyetizasyon | A/m | Emu/cm ³ |
| ϕ | Akı | Weber | Maxwell |

Atomların manyetik momentleri elektronların yörünge ve spin hareketinden yola çıkılarak incelenir. Elektrik yüklü cismin kapalı bir yörüngedeki hareketi sonucu oluşan manyetik moment:

$$\mu_o = i A \quad (2.6.1)$$

dır. i akımı, A kapalı yörünge yüzey alanını ifade eder. Bir elektronun yörünge hareketi sonucu sahip olduğu manyetik moment benzer şekilde elektronun çekirdek etrafındaki yörüngesinin yüzey alanı ile elektronun yörünge hareketi sonucu oluşan akımın çarpımıdır. Bir elektronun hareketinin şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmektedir. Çekirdek etrafında $2\pi r$ 'lik dairesel yörüngede dolanan bir elektronun oluşturduğu akım:

$i = \frac{q}{t}$ ile bulunur. q yükü elektron için e , t zaman bir tam dolanım için periyot alındığında ifade,

$$i = \frac{e}{T} \quad (2.6.2)$$

olur. e elektronun yükü, T elektronun yörünge etrafındaki hareketi için periyottur.

$$T = \frac{2\pi}{\omega}$$

$$\omega = \vartheta . r$$

ifadeleri yazıldığında oluşan akım:

$$i = \frac{e\vartheta}{2\pi r} \quad (2.6.3)$$

olur. ϑ elektronun yörünge etrafındaki sabit hızı, r yörünge yarıçapıdır. Akım ilmeğinin oluşturduğu manyetik moment:

$$\mu_o = i A$$

$$A = \pi r^2$$

$$\mu_o = \frac{e\vartheta r}{2} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} e\vartheta r^3 \quad (2.6.4)$$

dir. Bu manyetik momenti başka bir şekilde ifade etmek için elektronun yörünge açısız momentumunu ele alınır. Elektronun yörünge açısız momentumu:

$$L_0 = m\vartheta r^2 \quad (2.6.5)$$

dir. m elektron kütlesidir. Buradan,

$$\mu_o = \frac{e}{2m} L_0 \quad (2.6.6)$$

olur. Bu manyetik moment ifadesi klasik yaklaşım sonucu elde edilmiş olmakla beraber kuantum fiziğinin önerdiği yaklaşım ile uyum içindedir [51].

Bir elektronun sahip olduğu net manyetik moment, elektronun yörünge etrafındaki hareketinden kaynaklanan manyetik moment ile spin hareketinden kaynaklanan manyetik momentin bileşkesidir (toplamıdır). Yörünge manyetik momentine benzer şekilde spin manyetik momentini:

$$\mu_s = \frac{e}{m} L_s \quad (2.6.7)$$

olan bir elektronun toplam manyetik momentini:

$$\mu = \mu_o + \mu_s \quad (2.6.8)$$

ile verilir. Maddenin manyetizasyonunun kaynağında manyetik moment kavramı olup manyetizasyon (M), maddenin birim hacmindeki net manyetik moment olarak tanımlanır:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (2.6.9)$$

M manyetizasyon, μ net manyetik moment, V maddenin hacmidir. Manyetik alan, hareketli elektrik yükleri tarafından oluşturulur ve manyetizmanın temel kavramlarından biridir. Manyetik alan bir mıknatıstan veya bir iletkenin geçen elektrik akımından kaynaklanabilir. Manyetik indüksiyon (manyetik akı yoğunluğu), manyetik alan tarafından oluşturulur ve ortamın manyetik alana karşı davranışını ifade eder. Manyetik alan (H) ve manyetik indüksiyon (B) birbirine manyetik geçirgenlik (permabilite) (μ) ile bağlıdır. Manyetik indüksiyon ile manyetik alan ilişkisi (2.6.10) bağıntısıyla verilebilir [53].

$$B = \mu H \quad (2.6.10)$$

Maddenin manyetizasyonu manyetik indüksiyonu etkiler. Madde bir dış alana maruz kalırsa toplam (net) manyetik indüksiyon (2.6.11) ifadesiyle de verilebilir:

$$B = \mu_o (H + M) \quad (2.6.11)$$

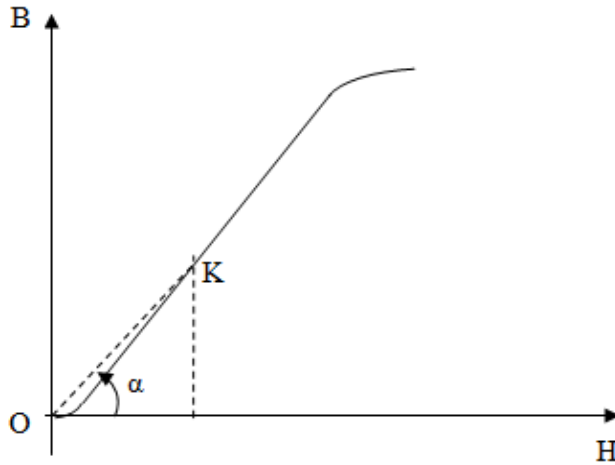
Burada $\mu_o = 4 \cdot 10^{-7}$ Wb/Am olup serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir. H dış manyetik alan, M maddenin manyetizasyonudur. Maddenin manyetik halini anlatım amacıyla mıknatıslanma vektörü (M) denen bir niceliğin kullanılması kolaylık sağlamaktadır. M birim hacim başına manyetik momentini gösterir. Mıknatıslanma vektörünün şiddeti, birim hacimdeki maddenin toplam manyetik momentini verir.

Manyetizasyon kavramından başka manyetik alınganlık (χ) ve manyetik geçirgenlik (μ) de maddelerin manyetik özelliklerini açıklamakta kullanılan kavramlardır. Manyetik alınganlık (χ), maddenin uygulanan manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik geçirgenlik (μ) de manyetik alınganlık gibi manyetik maddelerin karakteristik bir özelliğidir. Manyetik geçirgenlik (permeability), malzemenin akıyı iletme yeteneğidir. Belli bir akı yoğunluğundaki manyetik geçirgenliğin genliği, bu noktadaki kolay mıknatıslanmanın bir ölçütüdür.

Aynı boyutlara sahip değişik malzemelerden yapılmış bir takım çekirdeklerin (nüve) bir bobin içine sırayla yerleştirilmeleri durumunda, çekirdeklerden geçecek manyetik kuvvet çizgilerinin sayıları herhangi bir malzeme için farklı değerlerde gerçekleşecektir. Bu bağlamda manyetik geçirgenlik herhangi bir malzemedan manyetik kuvvet çizgilerinin ne ölçüde kolaylıkla geçtiğini gösteren bir büyüklüktür ve μ sembolü ile gösterilir. Diğer bir tanımla ise; Manyetik alanla manyetik indüksiyon arasındaki bağıntıya ortamın geçirgenliği (permeability) denir. Ferromanyetik bir cisimde manyetik geçirgenlik, sabit değerli değildir; manyetik akı yoğunluğu (B) veya manyetik alan şiddeti (H) değerine bağlı olarak değişir ve

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.6.12)$$

2.6.12 bağıntısı ile tanımlanır. Manyetik geçirgenlik ya mıknatıslanma eğrisi yada B-H eğrisi olarak adlandırılan eğrilerle verilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Mıknatıslanma eğrisi [50]

Eğri üzerinde herhangi bir noktadaki (K) manyetik geçirgenlik, manyetik akı yoğunluğunun alan Şiddetine olan oranı ile hesaplanır. Bu değer, eğri üzerinde alınan noktanın O noktası ile bileŐtirilerek elde edilen doğrunun, yatay H eksenini ile yaptığı aının (α) tanjantı ile orantılıdır. Orantı katsayısı, B ve H için seçilen ölçeklere bağlıdır. O'dan eğriye çizilen teğetin eğriye değdiği noktada manyetik geçirgenlik maksimumdur. Manyetik alınganlık; maddenin uygulanan manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsü olup, uygulanan manyetik alan başına mıknatıslanma;

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.6.13)$$

Şeklinde tanımlanır [50].

Bir maddenin toplam manyetik alanı, maddenin mıknatıslanmasına ve ona uygulanan dış alana bağlıdır. İçinden akım geçen içi boş bir toroid sargısının içinde akım tarafından oluŐturulan manyetik alan B_0 olsun. Eğer bu sargım içi bölgeye manyetik bir çekirdek madde konursa ve bu çekirdek maddenin oluşturduğu manyetik alan da B_m ise, bu kez oluŐturulan toplam manyetik alan değerini $B = B_0 + B_m$ olacaktır. Diğer taraftan M mıknatıslanma vektörü cinsinden $B = \mu_0 M$ olarak ifade edilir. Buna göre maddedeki toplam alan ,

$$B = B_0 + \mu_0 M \quad (2.6.14)$$

dir. B 'yi veren tüm bağıntılarda boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı μ_0 , i akım Şiddeti ve akımın Şekline bağlı geometrik çarpanlar bulunmaktadır. Bu bağıntılarının μ_0 'a bölünmesiyle oluşan bağıntıya manyetik alan Şiddeti denir ve bu alan H sembolüyle gösterilir. Buna göre boşlukta yani manyetik maddelerin bulunmadığı bir ortam için veya bir bobin içinde bir çekirdek madde yoksa,

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} \quad (2.6.15)$$

olur. Daha kullanışlı olabilmesi amacıyla

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} - M$$

Şeklinde yazabiliriz. Buradan içinde manyetik maddeden çekirdek bulunan bir kangalın oluşturduğu toplam manyetik alan akı yoğunluğu,

$$B = \mu_0 (H+M) \quad (2.6.16)$$

bağıntısı elde edilir. SI birim sisteminde H ve M' in boyutları A/m dir.

Genellikle paramanyetik ve diyamanyetik maddelerde ve maddelerin çoğunda M mıknatıslanması, H alan şiddetiyle orantılıdır. Buna göre bu tür maddelerde,

$$M = H\chi \quad (2.6.17)$$

bağıntısı geçerli olur. Burada χ niceliğine maddenin alınganlığı (süseptibilite veya duygunluk) denir ve boyutsuzdur. Paramanyetik maddelerde χ pozitifdir ve M vektörüyle H vektörü aynı yönlüdürler. Madde diyamanyetik ise χ negatifdir ve M ile H ters yöndedirler ve

$$\mu = \mu_0(1+\chi) = BH \quad (2.6.18)$$

olarak alınır, (2.6.10) deki denklem $B = \mu H$ elde edilir.

μ sabitine maddenin geçirgenliği adı verilir. Maddelerin μ geçirgenlikleri, μ_0 serbest uzayın geçirgenliği olmak üzere göre aşağıdaki gibi ,

Paramanyetik maddelerde $\mu > \mu_0$

Diyamanyetik maddelerde $\mu < \mu_0$

Ferromanyetik maddelerde $\mu \gg \mu_0$

ayrılırlar. Paramanyetik ve diyamanyetik maddeler için χ çok küçük olduğundan bunların μ değeri yaklaşık olarak μ_0 a eşittir. Ferromanyetik maddelerde M, H ' ın lineer fonksiyonu değildir. Bunun nedeni μ nün maddenin karakteristik özelliği olmaması ve onun önceki durumuna ve geçirdiği işlemlere bağlı olmasıdır. Bazı koşullar altında paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasının alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Bu bağıntı,

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.6.19)$$

şeklinde olup, mıknatıslanmanın artan alanla ve azalan sıcaklıkta arttığını göstermektedir [56-61].

$B=0$ da mıknatıslanma sıfırdır ve bu durumda dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Çok yüksek dış etkili alanlar ve düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma maksimum ve doyum değerine ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller dış alan yönünde dizilmiş olurlar.

Manyetizma, madde içinde ve çevresinde oluşan itme veya çekme kuvvetlerinden doğar. Manyetizma bütün maddelerin sahip olduğu bir özelliktir. Bazı maddeler yüksek manyetizasyon (mıknatıslanma) gösterirken bazıları ise manyetik olmayan malzeme denebilecek kadar az manyetizasyon gösterir. 1819 yılında bir iletkenin elektrik akımı

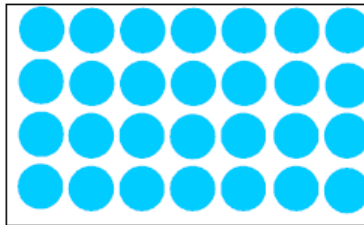
geçtiğinde manyetik alan oluştuğunu gören Oersted, manyetik alanın kaynağının elektrik yüklü parçacıkların hareketi olduğunu keşfetmiştir [55].

2.7. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması

Manyetizma veya manyetik malzemeler beş grupta incelenir. Bunlar, diyamanyetizma, paramanyetizma, ferromanyetizma, antiferromanyetizma, ferrimanyetizma. Manyetik maddelerin sınıflandırılması genellikle manyetik alınganlıklarına göre yapılmaktadır [41]. Bunlardan diyamanyetizma, paramanyetizma ve ferromanyetizmanın genel özelliklerini inceleyelim.

2.7.1. Diyamanyetizma

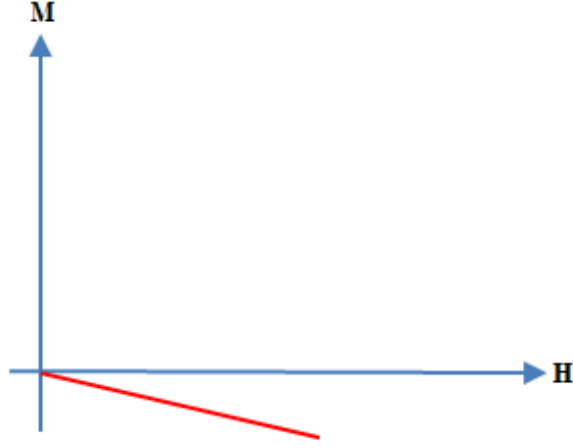
Diyamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanmaya sahip manyetik malzemeler olarak düşünülebilir. Diyamanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahip değildirler. Fakat malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörüngedeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Bu elektronlar bir teldeki akım gibi düşünülebilir, bir çembersel telde akım değiştirildiğinde bu akımı eski haline döndürmeye çalışan bir elektromotor kuvveti meydana gelir. Bu etki yörüngelerde dolaşan elektronlarda da meydana gelir ve dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan (mıknatıslanma) oluşur. Bu durumda malzeme dışarıdan uygulanan manyetik alanı yavaşça itmiş olur. İşte bu tip manyetik malzemelere "diyamanyetik" malzemeler denir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi eğer her bir daireyi bir atom olarak düşünürsek, bu atomların hiç birinin net manyetik momentleri yoktur, sadece harici bir manyetik alanla karşılaştıklarında tepki verirler.



Şekil 2.11. Diyamanyetik malzemenin atomları

Şekil 2.12'de ise diyamanyetik bir malzemenin dışarıdan uygulanan bir manyetik alana (H) nasıl bir tepki verdiği görülmektedir. Bu tepki görüldüğü gibi, malzemenin uygulanan alana zıt yönlü bir manyetik alan, yani, mıknatıslanma (M) meydana

getirmesidir. Ayrıca bu grafikten dış manyetik alan arttıkça, malzemenin meydana getirdiği alanında arttığı görülmektedir. Kısaca grafiğin $M = -\chi H$ ile verilen bir ilişkiyi temsil ettiği görülmektedir. Burada $-\chi$ diyamanyetik malzemenin manyetik duygunluğu adını alır ve negatif bir niceliktir.



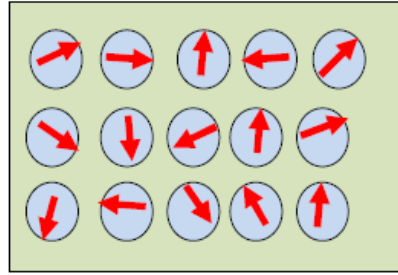
Şekil 2.12. Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği

2.7.2. Paramanyetizma

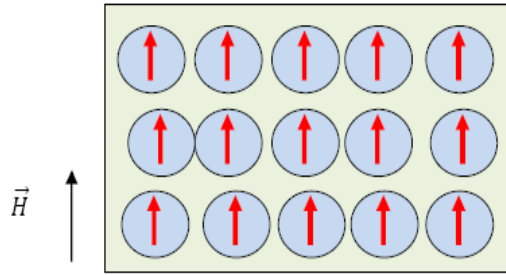
Maddenin manyetik alınganlığı pozitif ve çok küçük ($\chi \sim 10^{-3} - 10^{-5}$) ise paramanyetik madde olarak sınıflandırılır. Pozitif alınganlıklarından dolayı uygulanan manyetik alanla aynı yönde manyetizasyon oluştururlar. Paramanyetik maddelerde çiftlenmemiş elektron bulunur. Çiftlenmiş elektronlar Pauli dışarlanma ilkesi gereği spinleri zıt olacağından spin manyetik momentleri birbirini yok eder. Ancak çiftlenmemiş elektron için böyle bir sınırlandırma olmadığından uygulanan dış manyetik alana bağlı olarak bu manyetik momentler aynı yönde yönelerek manyetik alanı arttırıcı etki oluştururlar. Dış manyetik alan olmadığında bu manyetik momentler rastgele yöneldiğinden net bir manyetik moment oluşturmazlar [41].

Paramanyetik malzemelerde her bir atom bir net manyetik momente sahiptir, fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rastgele yönelmişlerdir. Bu rastgele yönelimden dolayı malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken bu malzemenin mıknatıslanması sıfırdır. Fakat dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu rastgele yönelmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye zorlanırlar ve hepsi birlikte uygulanan alanla paralel toplam bir manyetik alan, aslında mıknatıslanma oluşturur. Şekil 2.13'te dışarıdan bir manyetik alan uygulanmıyorken örgü içerisindeki

atomların manyetik momentlerinin rastgele yönelimleri görülürken, Şekil 2.14'te malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında atomların manyetik momentlerinin yaklaşık olarak nasıl dizildikleri görülmektedir. Aslında bu durum sistemin dış alanın etkisi ile alabileceği en son durumdur. Zayıf alanda bu yönelimler tam olmayabilir, kısmi yönelmeler alan arttıkça şekildeki biçimi alır.

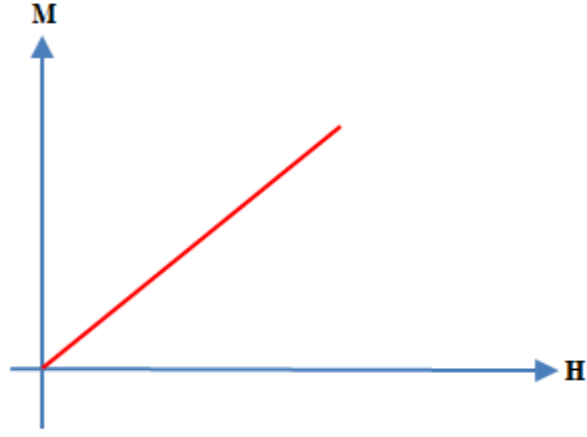


Şekil 2.13. Paramanyetik bir malzemenin dış alan yokken ki rastgele olan manyetik düzelenimi



Şekil 2.14. Dış manyetik alan altında Paramanyetik bir malzemenin alabileceği en düzenli hal

Şekil 2.15'te ise paramanyetik bir malzemenin üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisinde düzensiz olan atomik manyetik momentler H arttıkça alanla aynı yönde düzenlenmeye başlamış ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başlamışlardır. Ayrıca yine şekilden dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da orantılı (doğrusal) olarak arttığı görülmektedir. Bu, dış alanın daha fazla atomik manyetik momenti düzenlemesinden kaynaklanır. Başlangıçta H 'ın küçük değerleri için $M = \chi H$ (Burada χ , genelde sıcaklığa bağlı pozitif ve küçük bir nicelik olup manyetik alınganlık adını alır) ilişkisi geçerlidir.



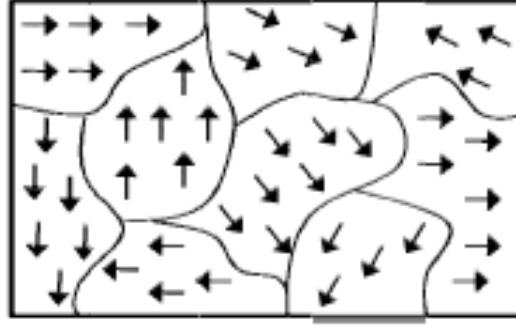
Şekil 2.15. Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği

2.7.3. Ferromanyetizma

Oldukça yüksek pozitif alınganlığa ($\chi \sim 50-104$) sahip maddeler ferromanyetik madde olarak sınıflandırılırlar. Manyetik maddelerin içerisinde en önemli olanlarıdır. Demir (Fe), Nikel (Ni), Kobalt (Co) ve Gadolinyum (Gd) ferromanyetik maddelerdir. Ferromanyetik maddeler mıknatıs yapımında kullanılırlar.

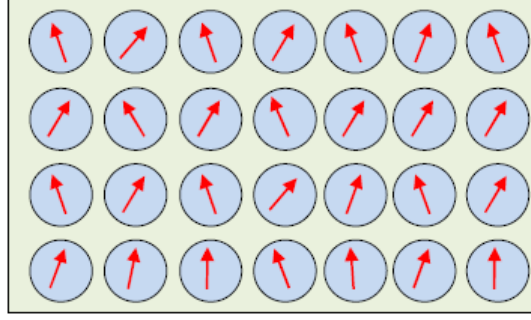
Ferromanyetik maddelerde de paramanyetik maddelerdeki gibi manyetik moment oluşturan çiftlenmemiş elektronlar bulunur. Bununla birlikte ferromanyetik maddelerde bu manyetik momentler sadece dış manyetik alanla değil, kendi aralarında da minimum enerji durumunu sağlamak için aynı yöne yönelme eğilimindedirler. Böylece dış manyetik alan kaldırılrsa bile maddede net bir manyetik momentin varlığı devam eder. Bütün ferromanyetik maddelerin kendilerine özel bir Curie sıcaklığı veya Curie noktası bulunmaktadır. Madde bu sıcaklığın üzerine çıkarıldığında ferromanyetik özelliklerini kaybeder [62].

Ferromanyetik malzemeler manyetik malzemelerin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Ferromanyetik davranış gösteren malzemeler büyük teknolojik öneme sahiptirler. Geçiş metali iyonları, demir, kobalt, nikel ve gadolinyum (Gd) gibi nadir toprak metallerinin bazıları bu özelliği göstermektedir. Ferromanyetik malzemelerde manyetik domainler her ne kadar aynı yöne yönelmiş manyetik momentlerden oluşsa da malzeme içerisindeki manyetik domainler rastgele yöneldiğinden net manyetizasyon paramanyetik malzemelerde olduğu gibi sıfırdır [63-66]. Şekil 2.16'da ferromanyetik malzemelerin domain yapısı verilmiştir.

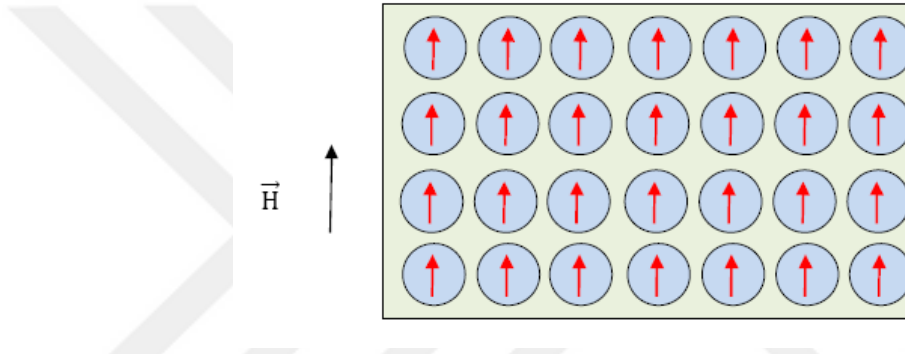


Şekil 2.16. Ferromanyetik bir malzemede domain yapısı [64]

Ferromanyetik malzemelerin dış manyetik alan uygulanmaksızın domain yapısı incelendiğinde, bu karaktere sahip malzemelere dış manyetik alan uygulandığında domain duvarları kaybolarak uygulanan alan yönünde yönlendiği gözlemlenmektedir. Malzemenin domainleri dış alana bağlı olarak yönelmiş durumdayken dış alan kaldırıldığında domainler eski haline dönmekte ve yapı içerisinde kalıcı manyetizasyon oluşmaktadır. Ferromanyetik malzemeler bu özelliklerini ancak kritik (T_c) bir sıcaklığın altında göstermektedirler. Curie sıcaklığının üzerinde domainlerin düzenlenişi bozulmakta ve kalıcı manyetizasyon kaybolmaktadır. Bu durumda malzeme paramanyetik davranış göstermektedir [63-66]. Bu özelliklerinden dolayı ferromanyetik maddeler mühendislik ve bilişim sektörlerinde geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır [41]. Ferromanyetik bir malzemede her bir atom net bir manyetik momente sahiptir ve bu atomların manyetik momentleri birbirleriyle etkileşirler. Bu durumda bütün manyetik momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlü bir yapı almaya çalışırlar. Bu etkileşme ilk kez Weiss tarafından moleküler alan teorisi olarak bulunmuştur. Bu teoriye her bir manyetik moment diğer manyetik momentlerin oluşturduğu tüm ortalama moleküller manyetik alan etkisindedir. Çünkü Curie-Weiss yasasındaki Q bu moleküler alanın etkisi ile oluşur. Kuantum mekanişel olarak, ferromanyetizmanın Heisenberg modelinde manyetik momentlerin paralel düzenlenmesi komşu manyetik momentler arasındaki değiş tokuş etkileşmeleriyle açıklanır. Şekil 2.17’de ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin dizilimleri verilmiştir. Şekil 2.18’de ise manyetik alan altındaki ferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin en düzenli dizilimleri verilmiştir.



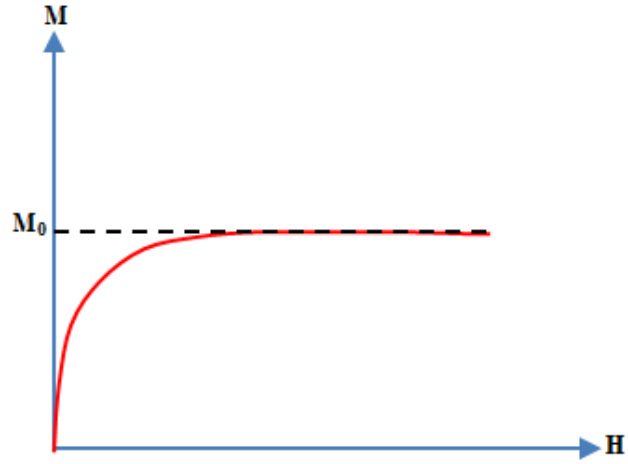
Şekil 2.17. Geçiş sıcaklığı T_c 'nin altındaki ferromanyetik bir malzemenin en düzenli manyetik dizilişi



Şekil 2.18. Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir malzemenin manyetik dizilimini

Şekil 2.19'da ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar daha fazla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını arttırırlar. Dış alan daha da arttırıldığında ise malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından toplam mıknatıslanma bir doyuma, M_0 ulaşır. Şekil 2.19'da ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği verilmiştir.

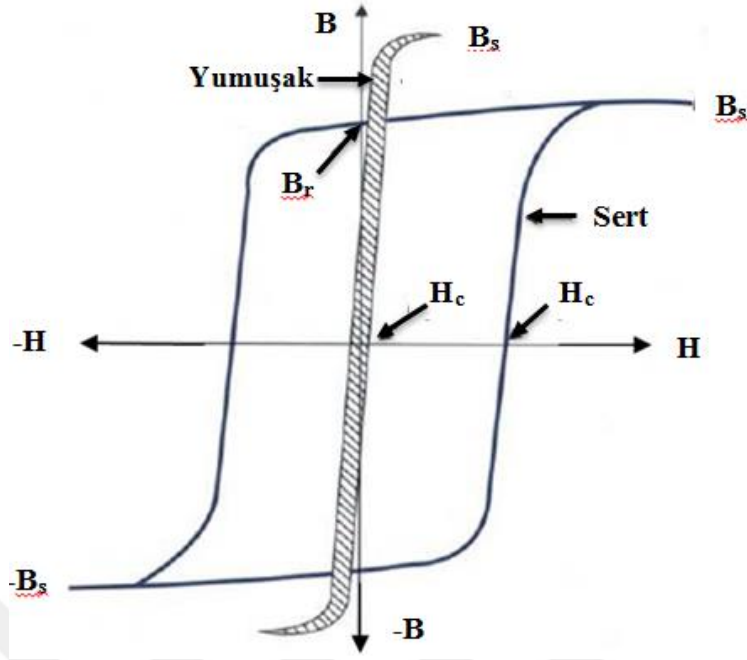
Weiss ayrıca moleküler alan teorisinde malzeme içindeki manyetik bölgelerden (domain) bahseder ve bu manyetik bölgeler içindeki manyetik momentlerin hepsinin aynı yönlü ve paralel olduğunu söyler. Manyetik bölgeler malzemenin uygulanan alan karşısında nasıl davranacağını belirler. Ferromanyetik malzemeler genelde doyma mıknatıslanmalarına bakılarak karşılaştırılırlar.



Şekil 2.19. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği

2.8. Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemeler genel olarak yumuşak ve sert manyetik malzemeler olarak iki gruba ayrılır. Bu ayrım H_C değerine ve Şekil 2.20’de görülen histerisiz eğrilerinin farklarına dayanmaktadır. Manyetik malzemeler koersivite alanının büyüklüğüne göre yumuşak ya da sert manyetik maddeler olarak sınıflandırılırlar. Koersivite değeri 12,5 Oe’nin üzerinde olan maddelere sert manyetik madde; 12,5 Oe’nin altında olan maddelere ise yumuşak manyetik madde denir. Sert manyetik malzemeler zor manyetize olur ve manyetiklikleri zor giderilir. Bu malzemelerin yüksek B ve H değerlerinden dolayı kalıcı mıknatıs olarak kullanılırlar. Diğer taraftan yumuşak manyetik malzemeler kolay manyetize olup aynı şekilde kolayca demanyetize olurlar. Yumuşak manyetik malzemelerin bu özellikleri elektrik akımının değişmesiyle transformatörlerde ve indüktanslarda manyetik akının kontrolüne imkan sağlamaktadır. Düşük koersiviteden dolayı oluşan yüksek geçirgenlik değeri yumuşak manyetik malzemelerde düşük enerji kaybını sağlamaktadır. Dar histerisiz çevriminin yanında yüksek B değeri yumuşak manyetik malzemelerin boyutunun küçülmesinde istenen bir özelliktir [67-68].



Şekil 2.20. Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz eğrileri [69]

2.8.1. Yumuşak manyetik malzemeler

Yumuşak manyetik malzemelerin en önemli özelliği yüksek geçirgenlik ve düşük koersivitedir. Bundan dolayı, manyetizasyon eksenine uygulanan manyetik alan yönüne kolayca yönlenebilir. Dolayısıyla, dağınık yapıdaki domenlerin yönlendirilmesi için gerekli olan zamanı ortadan kaldırır. Düşük koersivite, domen duvarlarının hareketini engelleyen empuritelere (safsızlık = alaşım), inklüzyonların (kalıntıların) ve tane sınırlarının ortadan kaldırılmasıyla olur.

2.8.2. Sert manyetik malzemeler

Manyetik sert malzemeler olarak da bilinen kalıcı mıknatısların koersif kuvveti genellikle 12,5 Oe'den büyüktür. Kalıcı mıknatıs malzemelerin tanımlanmaları için kullanılan başlıca manyetik özellikler:

Maksimum enerji değeri, $(BH)_{max}$, MGO

Artık indüksiyon, B_r , Gauss

Koersif kuvvet, H_c , Oersted'dir [69].

Kalıcı mıknatısların başlıca manyetik özellikleri Çizelge 2.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5'te Alnico, Ferrit, SmCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd₂Fe₁₄B manyetik olarak sert mıknatıslarının maksimum normal enerji üretimi ve koersivite sisteminde karşılaştırılmaları gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Kalıcı mıknatısların manyetik özellikleri [70]

| | B _r (T) | H _{cB} (kA/m) | (BH) _{maks} (kJ/m ³) |
|------------------------------------|--------------------|------------------------|---|
| AlNiCo | 1.4 | 100 | 43 |
| SrFe ₁₂ O ₁₉ | 0.47 | 230 | 34 |
| SmCo ₅ | 0.95 | 700 | 150 |
| Sm ₂ Co ₁₇ | 1.15 | 750 | 220 |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B | 1.54 | 860 | 350 |

Manyetik olarak sert mıknatıslar motorlar, jeneratörler, manyetik ayırıcılar, tutacaklar, elektron tüpleri ve manyetik rezonans görüntüleme sistemleri gibi sağlıktan elektroniğe, otomotivden madencilığe kadar pek çok alanda kullanılmaktadırlar.

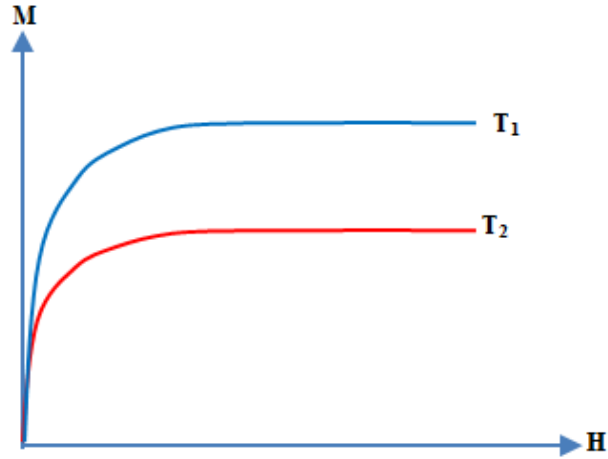
Kalıcı mıknatısların en önemli uygulama alanları elektrik motorları ve jeneratörlerdir. Güçleri kol saati motorlarında kullanılanlar için mikrowatt seviyesinden endüstriyel uygulamalarda kullanılanlar için yüzlerce kilowatt'a kadar çıkabilmektedir [70].

2.8.3. Doyum mıknatıslanması

Doyum mıknatıslanması bir manyetik malzemeden elde edilebilecek en büyük mıknatıslanma değeridir. En büyük mıknatıslanma değeri malzeme içerisindeki manyetik bölgelerin hepsinin paralel olması ve aynı yöne yönelmesiyle elde edilir. Mıknatıslanma daha fazla artmaz, çünkü malzemedeki tüm atomik manyetik momentler birbirine paralel yönelmiştir. Doyum mıknatıslanması sıcaklıktan etkilenen bir özelliktir. Sıcaklık arttığı zaman doyum mıknatıslanması değeri düşerken, sıcaklık azaldığı zaman artar. Bunun nedeni ısısal titreşimlerden dolayı atomların manyetik momentlerinin yönelimlerinin değişmesi ve toplam mıknatıslanmanın azalmasıdır.

Doyum mıknatıslanması kavramı sadece "ferromanyetik" ve ferrimanyetik malzemelerde görülmektedir. Diğer manyetik malzemelerde ise bu doyum halinin olmamasının nedeni ısısal titreşimler veya değiş tokuş etkileşimleri gibi etkilere bağlıdır. Çünkü bu tip etkileşimler örgü içerisindeki atomların manyetik momentlerinin aynı

yönelimde olmalarını izin vermemektedirler. Şekil 2.21’de ferromanyetik bir malzemenin iki farklı sıcaklıktaki M-H eğrileri verilmiştir. Bu şekilde T_2 sıcaklığı T_1 sıcaklığından yüksektir ve bu yüzden T_2 sıcaklığına ait doyum mıknatıslanması daha düşük bir değerdedir. Çizelge 2.6’da bazı ferromanyetik malzemelerin doyum manyetizasyonu değerleri verilmiştir.



Şekil 2.21. Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$)

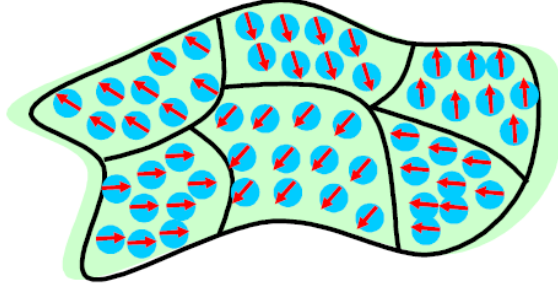
Çizelge 2.6. Bazı ferromanyetik malzemelerin doyum manyetizasyonu değerleri [53]

| Madde | M_S (10^6 A/m) |
|---|---------------------|
| Demir | 1.71 |
| Kobalt | 1.42 |
| Nikel | 0.48 |
| Permalloy (%78Ni,%22Fe) | 0.86 |
| Süpermalloy (%80Ni,%15Fe,%5M ₀) | 0.63 |
| Metglas 2605 (%80Fe, %20B) | 1.27 |

2.8.4. Manyetik bölgeler

Manyetik bölgeler çok sayıda atomik manyetik momentlerin bir araya gelerek oluşturdukları bölgelerdir. Bu bölgeler içindeki momentlerin hepsi birbirine paralel olarak aynı yönde (kolay eksen yönünde) yönelmiş durumdadırlar. Yani her bir manyetik bölge kendi doyum mıknatıslanma değerindedir. Şekil 2.22’de bir manyetik malzeme içerisindeki manyetik bölgeler ve bu bölgelerin manyetik yönelimleri görülmektedir.

Manyetik bölgeleri anlatırken bölge duvarlarından da bahsetmek gerekir. İki farklı yönelimli manyetik bölge alırsak, bu manyetik bölgeler arasındaki sınırda manyetik momentler bir bölgedeki değiş tokuş etkileşimleri nedeniyle tetrcici (bir süreç içerisinde) olarak geçiş yapar. Bu sınıra bölge duvarı denir. Bu yönelimler manyetik bölgelerin kolay eksen yönelimlerinden farklıdır ve bu yüzden de daha yüksek enerjiye sahiptirler.



Şekil 2.22. Bir malzemedeki manyetik bölgeler

2.8.5. Manyetik döngü (Histerezis Eğrisi) ve manyetik özellikler

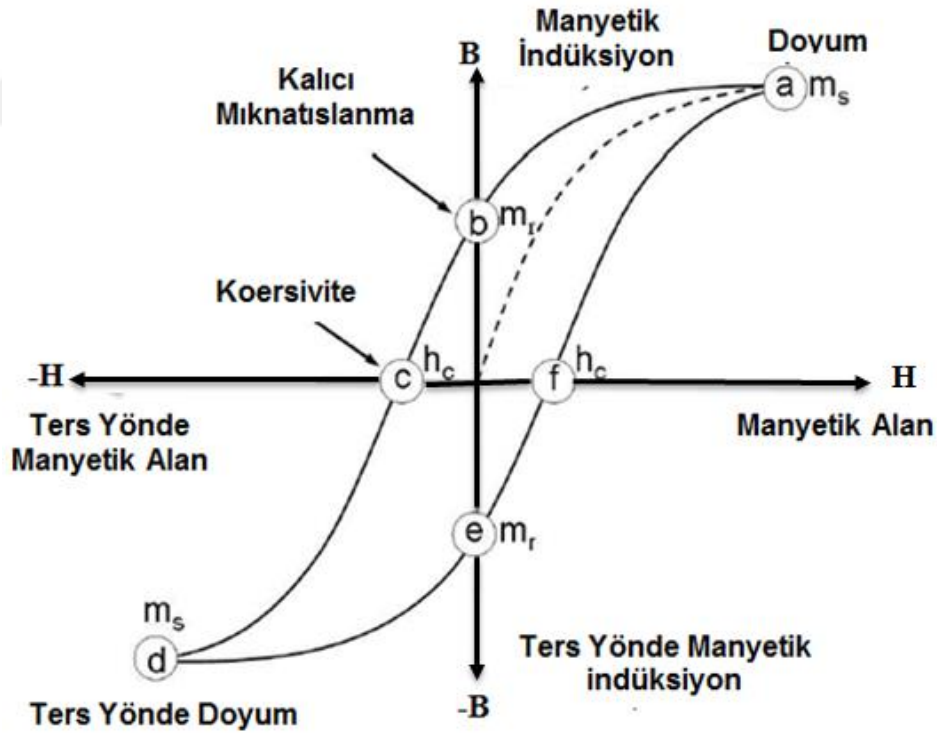
Manyetizasyon ölçümü (Histerezis eğrisi) maddelerin manyetik karakteristiklerinin tespit edilmesi için yaygın olarak yapılan ölçümlerden biridir. Manyetik maddenin kullanılacağı alanlara uygun manyetik özellikler taşıyıp taşımadığı histerezis eğrisi analiz edilerek anlaşılabilir. Ferromanyetik maddelerin; doyum manyetizasyonu, kalıcı manyetizasyonu, karelik derecesi, koersivitesi, manyetik geçirgenliği, histerezis kaybı(manyetik güç kaybı) gibi manyetik özellikler histerezis adı verilen eğrilerle elde edilir [41].

Histerisis çevrimi, tam bir mıknatıslanma periyodunda malzemenin manyetik alan şiddeti H ile manyetik akı yoğunluğu B arasındaki ilişkiyi gösterir.

Bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığında manyetizasyon meydana gelir. Histerezis eğrileri de, uygulanan manyetik alana karşı oluşan manyetizasyonu gösterir. Manyetik alan arttırıldıkça, belirli bir noktadan sonra manyetizasyon değişmez ve maksimum manyetizasyon değerine ulaşır. Bu değerde tüm manyetik momentler manyetik alan yönünde sıralandığından, buna doyum manyetizasyonu denir ve M_s olarak ifade edilir. Manyetik alan kaldırıldıktan sonra maddede kalan manyetizasyon ise, kalıcı manyetizasyon olarak belirtilen $+M_r$ ve $-M_r$ değerleriyle ifade edilir. Manyetizasyonu sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alana koersivite

(zorlayıcılık) alanı denir ve H_c ile gösterilir. Histerezis eğrisinin kareliği, M_r 'nin M_s 'ye oranı ile belirtilir. Histerezis eğrisinin çevrelediği alan değerinden hesaplanan enerjiye histerezis kaybı denir [55,71].

Histerezis eğrisi manyetik özellik gösteren bir malzemenin ferromanyetik veya paramanyetik davranış sergilediğini görmemizi sağlar. Eğride başlangıçta mıknatıslanması olmayan bir malzemeye bir dış manyetik alan uygulandığında malzeme bir noktada (M_s) doyum mıknatıslanmasına ulaşır. Bu noktadan sonra malzemeye uygulanan dış manyetik alanı azaltırsak eğri iki yol izleyebilir; malzeme paramanyetik ise eğri başlangıç eğrisi üzerinden geçer ferromanyetik ise şekilde görüldüğü gibi kalıcı bir mıknatıslanma (M_r) oluşur. Bu kalıcı mıknatıslanma remanans olarak adlandırılır ve doyum mıknatıslanmasıyla ilişkilidir. Daha sonra oluşan mıknatıslanmayı yok edebilmek için ters yönde dış manyetik alan uygulanır mıknatıslanmayı sıfırlayan bu alana koersif alan (H_c) denir. Bu işlem ters yönde doyuma ulaşınca kadar devam ettirilir.



Şekil 2.23. Ferromanyetik bir malzemenin histerezis eğrisi [72]

Histerezis eğrileri dış manyetik alan altındaki malzemenin manyetizasyonu ile uygulanan alan arasındaki ilişkiyi veren grafiklerdir.

Şekil 2.23'te verilen histerezis eğrisinde; eğride sıfırdan başlayarak malzemeye dışardan bir manyetik alan uygulandığında, malzeme içerisindeki manyetik momentler hemen uygulanan alan yönüne yönelmekte ve malzeme "a" noktasında doyum manyetizasyonu değerine ulaşmaktadır. Doyum manyetizasyonu malzeme içindeki bütün manyetik momentlerin dış alan yönünde yönelmesi durumu olarak tanımlanmaktadır. Histerezis eğrisinde manyetik alan altında numunenin manyetizasyonun değişimi, doyum manyetizasyonu (M_s) olarak tanımlanan değere kadar artar, sabit bir değere ulaşır ve bu değer üzerinde manyetik alan artırılrsa dahi manyetizasyon değeri değişmemektedir. Dış manyetik alan sıfıra doğru azaltılmaya başlandığında, manyetik momentler kolay eksenleri doğrultusunda düzenlenmeye başlar; fakat uygulanan alan sıfır olduğunda bazı manyetik momentler tam olarak kolay eksenleri doğrultusunu alamadan kalırlar; bu manyetik bölgelerde "b" noktasındaki kalıcı mıknatıslanma değerini veya artık manyetizasyon (M_r) oluşmaktadır. Bu noktada, manyetik alan sıfır olmasına rağmen madde içerisinde bir miktar manyetik akının hala var olduğunu gösterir. Bu grafik üzerindeki kalıcı mıknatıslık (remanence) B_r olarak ta bilinen artık (Retentivity) noktayı ifade etmektedir (bu noktada bazı manyetik domainlerin alan yönünden saparken bazılarının hala alan yönünde sıralı halde kaldığını göstermektedir. Dış alan ters yönde uygulanıp arttırılmaya devam edilirse "c" noktasında dış alan ters yönde uygulanmaya devam edilirse uygulanan alan değerinde malzemeden hiçbir mıknatıslanma elde edilemez, bu durumda dışarıdan bir etkiyle malzemenin mıknatıslanması "sıfır" yapılmış olur. Histerezis eğrileri üzerinde numuneyi manyetik doyumluğa ulaşmış durumdan sıfır manyetize olmuş duruma götürmek için ters yönde uygulanan alanın büyüklüğü koersivite değerini ifade etmektedir. Koersivite, manyetik malzemelerin yumuşak veya sert manyetik karaktere sahip olmasının en önemli ayırt edici parametresidir [73-74].

Manyetik alan ters yönde arttırılmaya devam ettirildiğinde malzeme içindeki manyetik bölgeler ters yönde (manyetik alan yönünde) yönelip "d" noktasında eksi olarak doyuma ulaşacaklardır. Yeniden azalan H değeri eğriyi (e) noktasına getirir. Bu noktada kalıcı indüksiyon pozitif yöndeki değerine eşittir. Artan alanla beraber eğri önceki yolunu izlemeden tekrar (f) noktasından geçerek tekrar (a) noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar.

Bu doyumdan sonra ters uygulanan alan azaltılıp daha sonra ilk yönelimle yeniden uygulandığında da üstteki eğrinin simetriği bir eğri elde edilmiş olacaktır. Aynı şekilde

artan ve azalan dış manyetik alan uygulanarak Şekil 2.23'teki eğri oluşur. Bu eğriye "histeresis eğrisi" denir.

Elde edilen histerisiz eğrileri malzeme hakkında şu bilgileri verir;

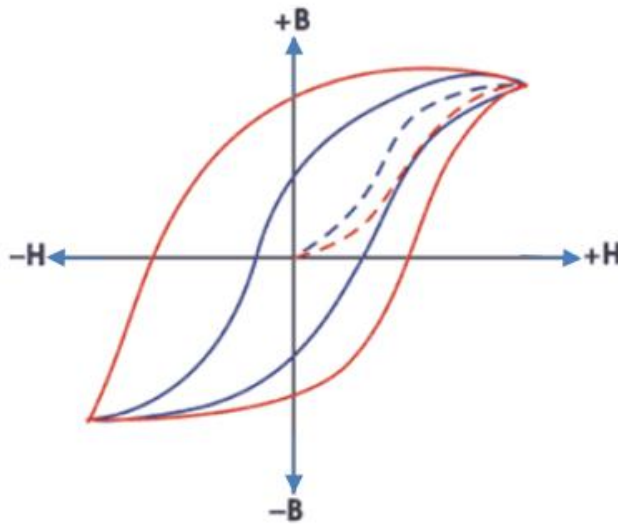
1- Çok ince manyetik filmlerde, histeresis eğrisi kareye benzer bir görünüm alır. M_r / M_s değeri, histerisiz eğrisinin kareselliği olarak adlandırılır. Eğri kareselleştikçe, oran 1'e yaklaşır.

2- Elde edilen histerisiz eğrisinin alanı küçükse yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük zorlayıcı kuvvete sahiptir. Bu tür malzemeler yumuşak mıknatıslardır. Bu tür malzemeler primer ve sekonder arasındaki akım değişen transformatör çekirdeklerinde kullanışlı bir özelliktir. Bunun dışında bilgisayarlardaki gibi yüksek anahtarlanma hızlı devrelerde de kullanışlıdır.

3- Büyük alanlı bir histerisiz eğrisi sert bir manyetik malzeme göstergesidir. Bu tür malzemelere sert mıknatıs denir. Bu mıknatıslar, manyetik kilit, hoparlör ve küçük motorlar için kullanılır.

Sonuç olarak; histeresis eğrisinin daralması malzemenin kolay mıknatıslanabileceğini ve düşük artık mıknatısa sahip olacağını, genişlemesi ise malzemenin zor mıknatıslana bileceğini ve daha kuvvetli bir artık mıknatıslığa sahip olacağını göstermektedir [48].

Histerisiz eğrisinin şekli manyetize olmuş madde hakkında oldukça geniş bir bilgi verir.



Şekil 2.24. Farklı iki materyal için histerisiz eğrileri [75]

Şekil 2.24'te farklı materyal için histerisiz eğrileri grafikleri verilmiştir. Bu grafikten şu bilgiler çıkarılır.

Daha geniş histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha düşük geçirgenliğe,
- Daha yüksek kalıcı mıknatıslanmaya,
- Daha yüksek zorlayıcı (Coercivity) alana sahiptir.

Daha dar histerisiz eğrisine sahip olan madde,

- Daha yüksek geçirgenliğe,
- Daha düşük kalıcı mıknatıslanmaya,
- Daha düşük zorlayıcı (Coercivity) alana sahiptir [76].

2.8.6. Geçirgenlik

Manyetik alana maruz kalan bir manyetik malzemede akı oluşumuna mıknatıslanma denir. Mıknatıslanmanın ölçüsü manyetik geçirgenliktir. Akı yoğunluğundaki değişimin manyetik alandaki değişime oranı olarak tanımlanan manyetik geçirgenliği ifadesi:

$$\mu = \frac{dB}{dH} \quad (2.8.1)$$

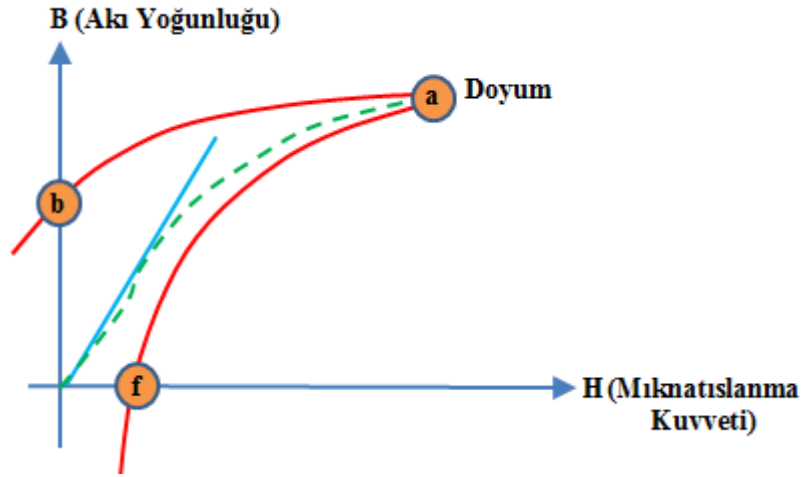
şeklindedir. Bu ifadede μ manyetik geçirgenlik (H/m), B akı yoğunluğu (T) ve H da manyetik alan şiddetidir (A/m). Manyetik geçirgenlik, boşluğun (hava olarak da alınır) manyetik geçirgenliği μ_0 ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m) ile malzemenin bağıl manyetik geçirgenliği μ_r 'nin çarpımıdır:

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (2.8.2)$$

Geçirgenlik (permeability), madde içerisine manyetik akının kolaylıkla yerleşebildiğini ifade eden bir özellik olup,

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.8.3)$$

eşitliğiyle belirlenir. Dikkat edilirse bu eşitlik histerisiz eğrisin herhangi bir noktasındaki eğimi ifade etmektedir.



Şekil 2.25. Birinci bölgede tipik bir histerisiz [75]

Genellikle, araştırma sonuçlarında maksimum geçirgenlik (permeability) ya da maksimum bağıl geçirgenlik verilir. Maksimum geçirgenlik, manyetize olmamış bir madde için B/H eğrisinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Bu nokta genellikle, orijinden düz bir doğru olarak tanımlanan ve B / H eğrisine teğet (Şekil 2.25) olan nokta olarak seçilir.

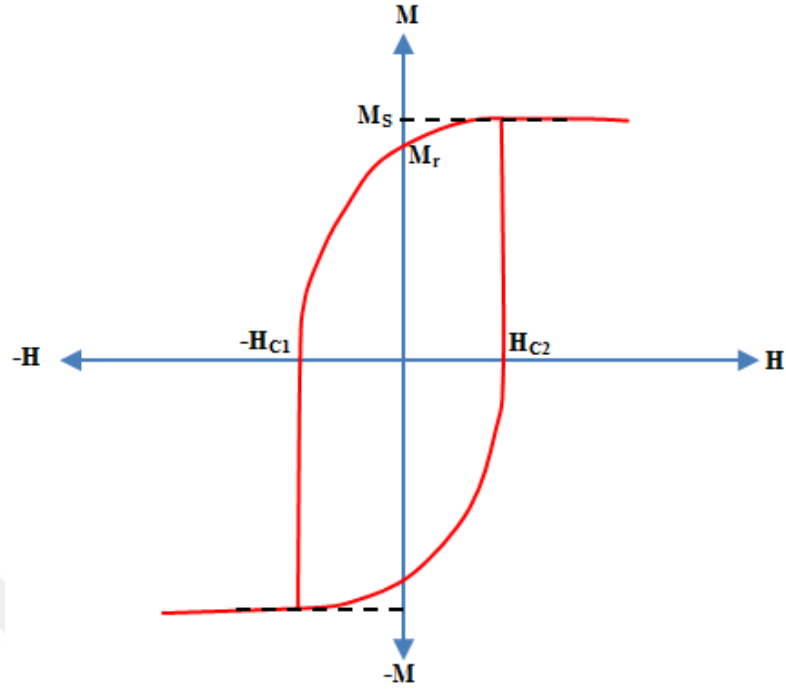
Bağıl geçirgenlik, maddenin geçirgenliğinin serbest uzayın (havanın) geçirgenliğine oranı olarak verilen

$$\mu_{\text{(bağıl)}} = \mu_{\text{(materyal)}} / \mu_{\text{(hava)}} \quad (2.8.4)$$

eşitlik ile tanımlanır, burada $\mu_{\text{(hava)}} = 1.256 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ ' dir.

2.8.7. Zorlayıcı alan (Coercivity)

Bir önceki kesimde söylediğimiz gibi zorlayıcı alan malzemenin mıknatıslanmasını sıfır yapmak için gerekli dışardan uygulanan manyetik alan değeridir. Manyetik malzemelerde genelde koersivite değeri 1000 A/m'nin üzerinde olanlar "sert manyetik malzemeler", koersivite değeri 1000 A/m'nin altında olanlar "yumuşak manyetik malzemeler" olarak adlandırılırlar. Sert manyetik malzemelerde manyetik bölgelerin kolayca düzenlenmemesi ve bölge duvarlarının kolayca hareket etmemesi istenir. Bunun için malzemenin güçlü bir manyeto kristalografik anizotropiye sahip olması gerekir. Ya da buna alternatif olarak malzemeler nano boyutlarda gözlenen "şekil anizotropisine" sahip olabilirler.



Şekil 2.26. Ferromanyetik malzemeler için mıknatıslanma eğrisi.

Mıknatıslanmasının sıfırlandığı manyetik alan değerleri zorlayıcı ya da sıfırlayıcı alan (coercive field) değerleri olarak tanımlanır. Zorlayıcı alan değerleri sıcaklığın azalmasına bağlı olarak genellikle artış göstermektedir. Şekil 2.26’da ferromanyetik bir malzemeye ait mıknatıslanma eğrisi üzerinde zorlayıcı alan değerleri, malzemenin doyum (M_s) ve kalıcı (M_r) mıknatıslanma değerleri gösterilmiştir.

Ferromanyetik ve antiferromanyetik tabakalardan oluşan bir sistemde, Néel sıcaklığının üzerinde alınan mıknatıslanma eğrisinin zorlayıcı alan değerleri birbirlerine eşittir. Ancak alan altında soğutma işlemi yapılarak Néel sıcaklığından daha düşük sıcaklık değerlerine inildiğinde zorlayıcı alan değerleri artar ve mıknatıslanma eğrisi genellikle uygulanan soğutma alanına zıt yönde kayar. H_{C1} ve H_{C2} zorlayıcı alan değerlerine göre, mıknatıslanma eğrisinin kayma miktarı H_{EB} ve toplam zorlayıcı alan değerleri H_C , Denklem (2.8.5) ve Denklem (2.8.6)’da verilen formüllere göre hesaplanır [77].

$$H_C = \frac{|-H_{C1} + H_{C2}|}{2} \quad (2.8.5)$$

$$H_{EB} = \frac{H_{C1} + H_{C2}}{2} \quad (2.8.6)$$

Tüm malzemeler atomik yapılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak manyetik davranış sergilemektedirler. [63-64].

Diyamanyetik malzemeler sürekli (dipol) manyetik momente sahip olmayıp dış manyetik alan arttıkça, bu alana zıt yönde bir manyetik moment kazanırlar. Dış manyetik alan kaldırıldığında eski durumlarına dönerler. Diyamanyetik malzemelerin manyetik alınganlıkları sıcaklıktan bağımsızdır [63-66].

Paramanyetizma çiftlememiş elektron spinleri olarak tanımlanmaktadır. Çiftleşmemiş elektron spinlerine sahip malzemeler sürekli manyetik momente sahip olmakla beraber dış manyetik alan uygulanmadığında net manyetik momente sahip değildir. Paramanyetizmanın bir örneği, metallerde iletim bandındaki elektronların düzenlenmesidir. Malzeme içerisinde oluşan manyetizasyon dış manyetik alanla orantılıdır ancak; diyamanyetik malzemelerden farklı olarak pozitif kalmaktadır [73-74,78].

2.8.8. Curie Sıcaklığı

Ferromanyetik bir malzemenin sıcaklığı, Curie sıcaklığı (T_C) denilen kritik seviyeye ulaştığında veya bu değeri aştığında malzeme mıknatıslanma özelliğini yitirir ve paramanyetik karakteristik kazanır. Curie sıcaklık değerinin altında manyetik momentler yönelmiş halde bulunur ve malzeme ferromanyetikdir. Curie sıcaklığının üzerine çıkılmaya başlandığında ise malzemenin yapısındaki ısıl dalgalanmalar artarak manyetik momentlerin rastgele dizilmesine sebebiyet verir. Malzemenin paramanyetik yapıya geçmesi de bu nedendir. Çizelge 2.7’de bazı ferromanyetik malzemelerin Curie sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı ferromanyetik maddelerin Curie sıcaklıkları [79]

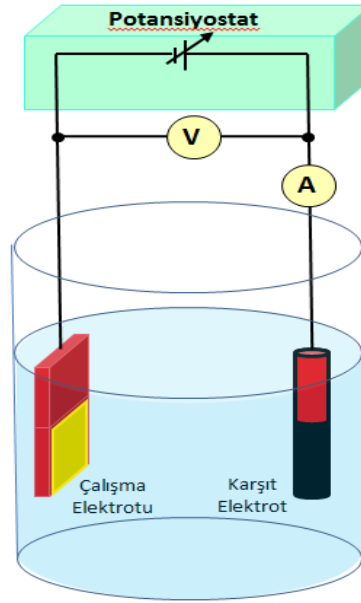
| Madde | Curie Sıcaklığı T_C (K) |
|------------|---------------------------|
| Demir | 1043 |
| Kobalt | 2394 |
| Nikel | 631 |
| Gadolinyum | 317 |
| Fe_2O_3 | 893 |

Maddenin manyetik özelliği kristal yapıda özellik gösteren ferromanyetik maddeler, manyetik alan içinde geçici olarak mıknatıslanmaktadırlar. Ancak bu maddelerin önemli

özelliği belirli bir sıcaklığın üstünde paramanyetik faza geçmeleridir. Fransız fizikçi Pierre Curie, Sarbonne Üniversitesini bitirdikten sonra bilimsel araştırmalara başladı.1893'te mıknatısın sıcaklığa bağlılığını açıklayan “Curie Yasası”nı buldu. 1895 yılında Pierre Curie tarafından O₂ ve N₀ gazlarının paramanyetik özelliklerini inceleme sırasında bulunan bu sıcaklığa “Curie Sıcaklığı” adı verilir [80].

2.9. Elektrokimyasal Depolama Sistemi Deney Düzenegi

Elektrokimyasal depolama sisteminde Şekil 2.27’de görülen deney düzenegiindeki bağlantı şeması kullanılmıştır. Bu sistem içerisinde karşıt elektrot olarak grafit, çalışma elektrotu olarak alüminyum altlık kullanılmıştır. Şekil 2.27’de elektrokimyasal depolama sistemi deney düzenegi verilmiştir. Deney sırasında çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçmek için dijital bir voltmetre, devre üzerinden geçen akımı ölçebilmek için dijital bir ampermetre bağlanmıştır. İnce film üretimi deneyi sırasında elektrotlar arası mesafe sabit tutulmuştur ve bütün deneylerde beher içerisindeki çözelti ince film üretimi sırasında sürekli bir karşırtıcıyla karşırtılmıştır.



Şekil 2.27. Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzenegi bağlantı şeması [25]

2.9.1. Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin elektrodepolama ile üretim çalışmalarını

Bu çalışmada; Co, Ni ve CoNi ince film alaşımların elektrolit içerisindeki kobalt Co²⁺ ve nikel Ni²⁺ metal iyon konsantrasyonu oranları değiştirilerek geniş bir bileşim

aralığına ait ince filmler üretilmeye çalışılmıştır. Üretim sırasında elektrolit sıcaklığı, elektrolit pH değeri, ince film üretim süresi ve akım büyüklüklerinden her bir parametre sabit alınmıştır. Elektrodepolama ile ince film üretiminde aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi. Bu işlemler;

- Altlıkların hazırlanması,
- Banyo kompozisyonunun hazırlanması ve depolama şartlarının oluşturulması,
- Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği ile ince film üretimi,
- Altlıklardan ince filmlerin sökülmesi işlemlerinden oluşmaktadır.

CoNi alaşım ince filmlerin elektrodepolama yöntemiyle üretiminde sülfat banyosu kullanılmıştır. İnce film üretimine etki eden parametreler 2.5 Elektrokimyasal depolamayı etkileyen parametreler başlığı altında açıklanmıştır. İnce film üretimine etki eden bu büyüklüklerin bulunabilmesi amacıyla aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

- Elektrolit içerisine sadece 0.08 Mol.Lt^{-1} kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) katılarak saf kobalt ince filmi üretilmiştir.
- Elektrolit içerisine sadece 0.10 Mol.Lt^{-1} nikel sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0.20 Mol.Lt^{-1} nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0.25 Mol.Lt^{-1} (H_3BO_3) katılarak saf nikel ince filmi üretilmiştir.
- Elektrolit içerisindeki kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.04 Mol.Lt^{-1} ile 0.10 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilmiş nikel sülfat ve nikel klorür sabit tutulmuş, borik asit (H_3BO_3) katılarak CoNi alaşım ince filmler üretilmiştir.
- Elektrolit içerisindeki nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel klorür konsantrasyonu içerisinde nikel madde miktarı toplamı 0.18 Mol.Lt^{-1} ile 0.34 Mol.Lt^{-1} (H_3BO_3) arasında değiştirilerek, kobalt sülfat, borik asit (H_3BO_3) katılarak CoNi alaşım ince filmler üretilmiştir.

Üretilen ince filmlerin her birinin banyo kompozisyonu içeriği, deney sırasında sağlanan şartlar, üretim sırasında yapılan işlemler ve analizler aşağıda konu başlıkları altında incelenmiştir.

2.9.2. Co, Ni ve CoNi alaşımı üretiminde kullanılan deney gereçleri

CoNi alaşımının üretiminde Co ve Ni maddelerinin potansiyelleri arasında büyük fark olmasından dolayı, üretimin yapılabilmesi için elektrolit içerisindeki potansiyel farkı azaltacak etken madde olarak borik asit kullanıldı. İnce filmlerin tamamının üretiminde

deney sırasında bir karıştırıcıyla beher içerisindeki elektrolit sürekli sabit bir hızda karıştırılmış ve alüminyum altlıklar üzerine depolanmıştır.

CoNi alaşımı ince film üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler; kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) dir. CoNi ince alaşım film üretimi deneylerinde MERC marka kimyasal malzemeler kullanılmıştır. Film üretimi sırasında pH değerini ayarlayabilmek için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorikasit (HCl) maddeleri kullanılmıştır. Banyo kompozisyonunun hazırlanması ve deneyin yapılması sırasında çeşitli cihaz ve gereçler kullanılmıştır. Malzemelerin tartımında PRECİSA XB 220A model hassas tartı cihazı kullanılmış, pH metre olarak HANNA marka görülen alet ve üretim sırasında çözeltiyi karıştırma ve gerekli sıcaklığı sağlamak için ısıtıcı karıştırıcı kullanılmıştır.

2.9.3. Altlıkların hazırlanması

Elektrokimyasal depolama tekniğinde filmin büyütülmesini, altlıkların (alt tabaka) seçimi ve üretime hazırlanması önemli ölçüde etkilemektedir. Depolama işleminde, altlık üzerinde bulunan kir, yağ ve oksit tabakası veya oluşabilecek oksitleşme, altlık üzerinde depolamanın oluşmamasına ve sonuçların hatalı çıkmasına neden olmaktadır. Bu tür karşılaşılan hataları azaltmak amacıyla altlıkların elektrokimyasal depolamaya hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle altlıklar üretim işleminden önce tamamen temizlenmiş olmalıdır.

Alüminyum altlıklar üzerinde depolanacak ince filmlerin depolama alanı 2.89 cm^2 ($2 \times 1.7 \text{ cm}$) olarak altlıkların bir taraf yüzeyi olarak belirlenmiş ve buna göre boyutları hazırlanmıştır. İnce film büyütme işleminin, altlığın bir yüzeyinde istenilen alanda depolanması için çözelti içerisinde kalacak altlığın diğer kısımları yalıtkan malzemelerle kaplanmıştır.

2.9.4. Banyo kompozisyonunun hazırlanması ve depolama şartlarının oluşturulması

İnce filmlerin tamamının üretiminde deney sırasında manyetik bir karıştırıcıyla beher içerisindeki elektrolit sürekli sabit bir hızda karıştırılarak ve alüminyum altlıklar üzerine depolanacaktır.

CoNi alaşımı ince film üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler; kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel (II) klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dır. Ek katkı malzemezi olarak; borik asit (H_3BO_3) kullanılarak ince filmler üretildi. Çözelti pH'nı ayarlamak için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorikasit (HCl) kullanıldı.

2.10. Yüzey ve Yapı Analizi

Bu konu içerisinde; Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan yüzey ve yapısal analizlerinde kullanılan yöntemler ve fiziksel olaylarla ilgili açıklamalar verilmiştir. Bu amaçla üretilen CoNi alaşımı ince filmlerin yüzey ve yapısal analizinde filmlerin kristal yapıları X-ışını difraksiyon spektrometresi XRD analizleri ile, morfolojik özellikleri Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) ile, ince film kaplamaların içeriğindeki nikel ve kobalt konsantrasyon oranları indüktif eşleşmiş plazma (ICP) deneyleri ile belirlendi. Kullanılan metotlar ve işlemler hakkında aşağıda konu başlıkları altında açıklamalar yapılmıştır.

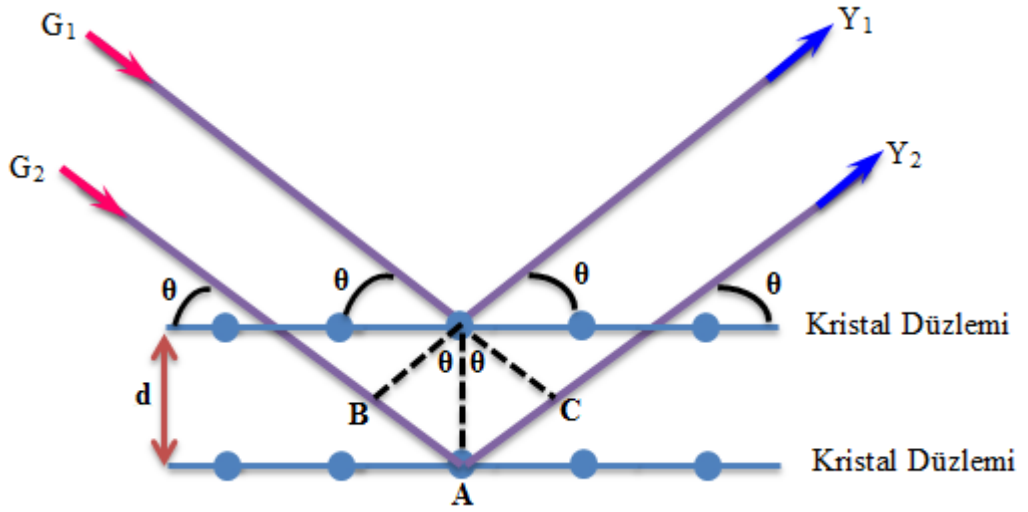
2.10.1. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD)

X-ışını kırınımı kristal yapı tayininde kullanılan önemli bir tekniktir. X-ışını kırınımı ile örneğe zarar vermeden [81] örgü noktalarındaki atomların cinsleri ve kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir. Örneğin kristal yapısı, atomla etkileşen dalgaların kırınım deseni incelenerek tayin edilir. Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalga boyuna bağılı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelir. Kristale gönderilen ışının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşit ya da daha küçükse gelen ışın kırınıma uğrar [82]. Kırınım, periyodik yapıdaki maddenin farklı tabakalarından yansıyan ışınların (Şekil 2.28) girişimi sonucu oluşur.

Kırınımın gerçekleşmesi için gereken şart, Bragg yasası ile verilir. Bragg yasası:

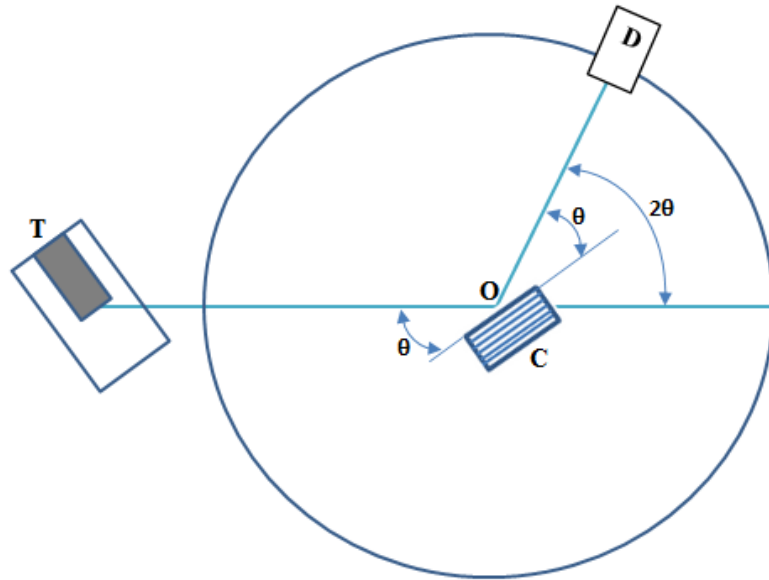
$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10.1)$$

dır. Denklem (2.10.1) deki, d kristal düzlemleri arası mesafe, gönderilen ışının düzlemlerle yaptığı gelme açısı, n kırınımın mertebesi, λ gönderilen ışının dalga boyudur [80].



Şekil 2.28. Kristal düzlemlerine gelen ve yansıyan ışınlar [15]

Bragg yasası, örneğe bilinen dalga boyunda ışın gönderilerek θ açısının ölçülmesiyle kristal düzlemleri arası d uzaklığının bulunmasında kullanılır. Bunun için kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 2.29'da gösterilmektedir. T tüpünden çıkan tek dalga boylu (monokromatik) X-ışınları, örneğin düzlemleriyle θ açısı yapacak şekilde gönderilir ve kırınımına uğrayan ışınların şiddeti, çember üzerinde hareket edebilen dedektör (D) tarafından 2θ konumunda ölçülür. Deneysel ölçümlerde 2θ değerinin difraksiyon açısı olarak ifade edilmesi bundan dolayıdır. Farklı θ açıları için bu ölçümler yapılarak örnek için x-ışını kırınım deseni elde edilir [81].



Şekil 2.29. X - ışını difraktometresinin şematik gösterimi [81]

Elde edilen kırınım deseninden, örneğe ait kristal düzlemleri ve bu düzlemler arası uzaklıklar Bragg yasası (Denklem 2.10.2) kullanılarak bulunur. Örnekteki kristal düzlemlerine ait tane büyüklükleri, Debye Scherrer formülü ile tayin edilir:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.10.2)$$

Denklemde; d; tane büyüklüğü, K; Scherrer sabiti (0.89), λ difraksiyonda kullanılan X-ışınının dalga boyu, β incelenen düzleme ait pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır [81].

2.10.2. Kristal yapıların belirlenmesi

X-ışını kırınımı ile kristallerin yapısı, saflığı, doğrultuları ve örgü sabitleri belirlenebilmektedir. Günümüzde kristallerde kırınım, kristal yapıların hemen hemen hepsinin yapısının bilinmesi nedeniyle, kristalin mükemmelliği ve doğrultularının belirlenmesinde kullanılmaktadır [83].

Kristal yapıların bilinmesi faz dönüşümü, alaşımın biçimi, şekil değiştirmenin anlaşılabilmesi için ön şarttır. Kristal yapı içerisinde piklerin şiddetleri birim hücre içerisindeki atomların dizilişini, yansıma pikleri açısız pozisyonları birim hücre şekli ve boyutu belirler. Bu yüzden difraksiyon piklerinin yoğunluklarından birim hücre içerisindeki atomların durumu ve piklerin açısız pozisyonlarından birim hücrenin biçimi ve şeklini hesaplamak mümkündür [84].

Bilinmeyen bir malzemenin kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır.

Bir kristalin yapısının belirlenmesi ampiriktir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezinden (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir. Bu veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller,

metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin (d) değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli (d) mesafelerine bir piknometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan (d) değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin (d) değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört (d) değeri bileşiğin şüphe bırakmayacak şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir.

Günümüzde bu işlemler bilgisayar tarama programları yardımıyla da yapılabilmektedir. Eğer numune iki veya daha fazla kristal halinde bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür [85].

2.10.3. CoNi alaşım ince filmlerin XRD ölçümleri

CoNi örnek numunelerin XRD ölçümleri, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan Rigaku-rint 2200 model X-ışını difraktometresi ile yapıldı. Ölçümler, Cu K α (1.54059 Å) ışınması kullanılarak 2 θ değeri 20° ile 90° arasındaki açılarda 0.05 derecelik adımlar halinde gerçekleştirildi. Bu aralıktaki tarama sebebi CoNi alaşımların beklenen yansımalarının bu bölgede bulunması nedeniyledir.

2.10.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Bir çok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için yüzey karakterizasyonu teknikleri kullanılmaktadır. Optik mikroskopi önemli bir teknik olmakla beraber son zamanlarda yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler: 1) Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 2) Taramalı tünelleme mikroskopu (STM) 3) Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)'dir.

Bu tekniklerden taramalı elektron mikroskopi (SEM), katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topolojik bilgi sağlar. SEM’de görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi hassas bir şekilde odaklanan yüksek enerjili elektron demetiyle (Raster düzeninde) taranır. Bu taramada elektron demetiyle, (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner, (3) aşağı yönde (y yönünde) belirlenmiş bir miktar kaydırılır ve bu işlem tüm yüzey alanı taranana kadar tekrarlanır. Tarama sırasında (z yönünde) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sistemine depolanır.

2.10.5. CoNi alaşım ince filmlerin SEM analiz ölçümleri

Üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin yüzeysel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. CoNi ince filmlerin yüzey morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla; taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) görüntüleri alınmıştır.

Co, Ni, CoNi alaşımı ince filmlere ait SEM analizleri ölçümleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL JSM-6390LV marka SEM analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. SEM ölçme işlemi örnek numune üzerinde bir yazılım programı yardımıyla bilgisayar kontrollü olarak SEM görüntüsü alınmaktadır.

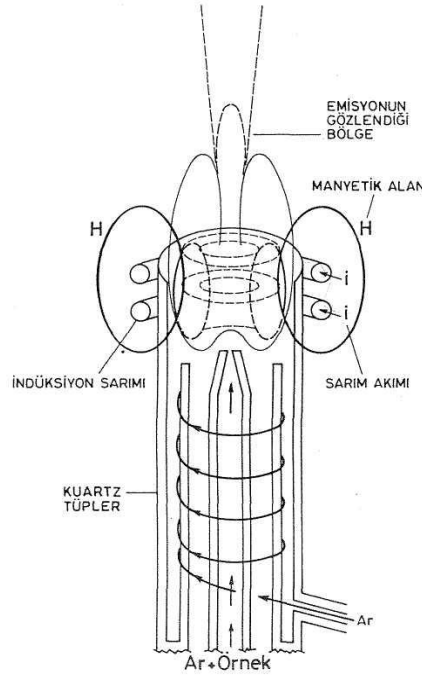
Cihaz içerisine yerleştirilen örnek numunelerin önce SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri 15 KV luk gerilimde 1000 kat büyütmede 10 µm, 5000 kat büyütmede 5 µm boyutlarında görüntüler alınmıştır.

2.10.6. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

ICP (Inductively Coupled Plasma), katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Teknik elektromanyetik indüksiyonla bir RF güç kaynağı vasıtasıyla quartz tüp içinde yaratılan 10.000 K (Kelvin) sıcaklığındaki argon plazmaya beslenen analiz edilecek çözeltilerde bulunan elementlerin iyonize edilmesi; iyonize elementlerin atomlarının yaydıkları

emisyunun belirlenmesi ve element değişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. [86].

Şekil 2.30'da görüldüğü gibi indüktif eşleşmiş plazma kaynağı birbiri içine girmiş, eş merkezli üç kuvarz silindirden oluşmaktadır. Bu silindirlere en iç kısımdakine argon (Ar) gazı ve numune pompalanır. Burada kolay iyonlaştığı ve diğer maddelerle tepkimeye girmediği (inert) için Ar (Argon) özellikle kullanılır. Silindirlerin en ucuna radyo frekans jeneratörü ile beslenen indüksiyon bobini sarılmıştır. Radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon bobininden geçen akım bir elektromanyetik alan oluşturur. En içteki silindire pompalan Ar gazı bir Tesla bobini kıvılcımı ile iyonlaştırılır. Elektromanyetik alandan etkilenen iyon ve elektronlar hızlanarak Ar atomları ile çarpışır, yeni iyon ve elektronlar oluştururlar. En içteki silindirde atom ve iyonların artırılmasıyla plazma elde edilmiş olur. Plazma oluşumu sırasında ulaşılan sıcaklık (6000- 10000 K) ortadaki silindirin yalıtımını gerektirir. Şekilde okla gösterildiği gibi ortadaki silindire, duvarlara teğet olacak şekilde Ar plazması pompalanır. Ar gazının duvarlara teğet olması plazma merkezini soğutur [52,87]. Plazma içinde çözelti halindeki numune önce kurur ve parçalanır. Daha sonra bu numunenin bir kısmı atomlaşır bir kısmı iyonlaşır. Uyarılan atom ve iyonların yaptıkları emisyon dalga boyu ayırıcılarına gönderilir. Spektrometrelerde dalga boyu ayırıcı olarak monokromatörler kullanılır. Monokromatörlerde bulunan çıkış aralıklarına kanal adı verilen dedektörler yerleştirilir. Dedektörler aracılığıyla elde edilen spektrumlardaki dalga boyları elementlerin karakteristik emisyon dalga boyları ile karşılaştırılarak numunenin içerdiği elementler tayin edilir. ICP yönteminin diğer yöntemlere göre pek çok üstünlükleri vardır. ICP'de çok yüksek sıcaklıklar sağlandığından en kararlı bileşikler bile bu plazma sıcaklığında atomlarına ayrışabilir. Plazma ortamı inert olduğundan oksitlenme gözlenmez. Ortamdaki yüksek elektron yoğunluğu analiz edilen numunenin iyonlaşmasını engeller. Atomların iyonlaşma durumunda dalga boyu ile nötral haldeki dalga boyu değerleri birbirinden farklıdır. Dolayısıyla numunenin fazla iyonlaşması istenmez. Son olarak plazma içinde her yerde sıcaklık hemen hemen aynı olduğundan self-absorbsiyon ve self-dönüşüm etkileri gözlenmez.



Şekil 2.30. ICP kaynağının temel bileşenleri [52]

2.10.7. Titreşimli numune manyetometresi (VSM)

1956 yılında Simon Foner tarafından bulunan titreşken numune manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer-VSM) tekniği, birçok malzemenin manyetik özelliklerini belirlemesi nedeniyle çok geniş bir kullanım alanına ulaşmıştır. VSM, malzemelerin manyetik özelliklerini manyetik alan, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak karakterize eder. Manyetik alan değişiminin bir elektrik alan üretilmesine neden olduğunu söyleyen Faraday indüksiyon yasasına göre çalışır. Üretilen elektrik alan ölçülerek değişen manyetik alan hakkında bilgi edinilir [47].

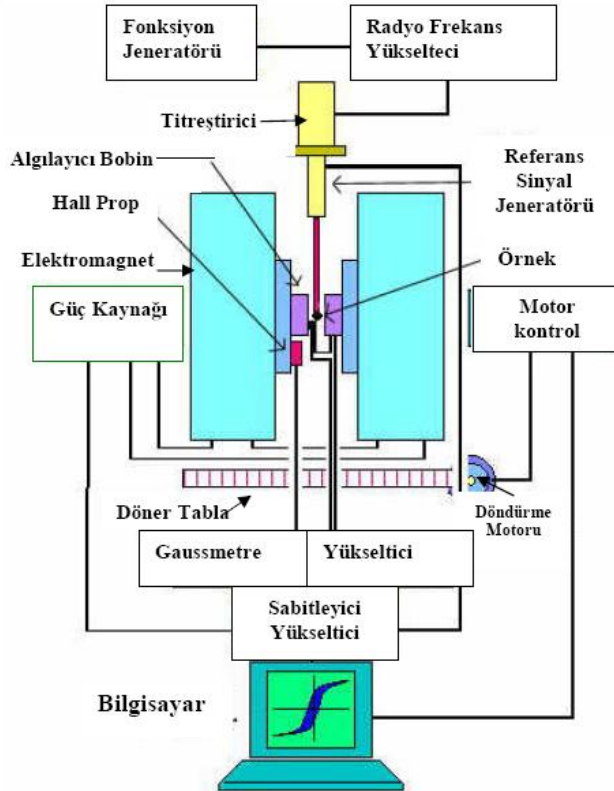
VSM sistemlerinde ince filmlerin ve toz örneklerin mıknatıslanma ölçümleri yapılabilmektedir. VSM tekniği ile malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemek için kullanılan ve temelde elektromanyetik indüksiyon prensibine göre çalışan bir cihazdır. Faraday indüksiyon kanununa göre, kapalı bir devrede manyetik akı değişimi devrede bir emk oluşturur. Elektromanyetik indüksiyon ifadesi, manyetik akı değişiminin indüklenen emk' ya eşit olmasıyla açıklanabilir [88].

Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ile incelenen malzemenin manyetik karakterini ortaya koyan manyetizasyon eğrisi elde edilir. VSM sistemi, güç kaynağı,

kontrol panelleri gibi elektronik kısımlar ile örnek titreştirici, elektromagnet gibi ölçüm kısımlarından ve bunlara bağlanmış bir bilgisayardan oluşur. Ayrıca elektromagnete bağlı bir soğutma sistemine ihtiyaç vardır. VSM'in fotoğrafı Şekil 2.31'de, şematik gösterimi ise Şekil 2.32'de verilmektedir.



Şekil 2.31. VSM cihazının bir fotoğrafı



Şekil 2.32. VSM'in sematik gösterimi [41]

VSM, elektromanyetik indüksiyon prensibine göre çalışır. Faraday indüksiyon kanununa göre bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon e.m.k. oluşturur. Elektromanyetik indüksiyon kavramı, manyetik akı değişiminin indüklenen e.m.k.'e eşit olduğu söylenerek açıklanır. Buna göre üzerinden akım geçen bir bobinin oluşturduğu indüksiyon e.m.k.'sı;

$$\varepsilon = - N \frac{d\phi}{dt} \quad (2.10.3)$$

dir.

ϕ manyetik akı, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısıdır. Manyetik akı yoğunluğu:

$$B = \frac{\phi}{A} \quad (2.10.4)$$

ifadesi ile indüksiyon e.m.k.'sı yeniden yazılırsa:

$$\varepsilon = - NA \frac{dB}{dt} \quad (2.10.5)$$

elde edilir. B manyetik indüksiyon, A manyetik indüksiyonun incelendiği alandır.

Boş uzayda:

$$B = \mu_0 H \quad (2.10.6)$$

ifadesiyle birlikte indüksiyon e.m.k.'sı:

$$\varepsilon = - \mu_0 N A \frac{dH}{dt} \quad (2.10.7)$$

eşitliğiyle ifade edilir.

VSM ile manyetizasyonun direkt ölçümü yapılır. Algılayıcı bobinler, arasındaki boşlukta örnek varken ve örnek yokken ölçülen manyetik indüksiyon arasındaki fark hesaplanır [53]. Bu ölçüm sonucu elde edilen veriler uygulanan manyetik alana göre manyetizasyonun nasıl değişimini vermekle sınırlıdır.

Ölçümlerde örnek, tutucunun ucuna yerleştirilip örnek tutucu titreştiriciye takılır. İki tür örnek tutucu ile örnekler yatay (manyetik alan film yüzeyine paralel) ve düşey (manyetik alan film yüzeyine dik) olarak yerleştirilip ölçüm yapılabilir. Örnek tutucunun istenen açılarla döndürülmesiyle farklı yönlerde uygulanan manyetik alan altında ölçüm yapmak da mümkündür. İstenen değerler arasında istenen aralıklarla uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleriyle örneğin histerezis eğrisi elde edilir [41].

Bu çalışmada kapsamında gerçekleştirilen manyetik lümler, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan ve 2005K120170 numaralı DPT projesi ile alınan VSM sistemi (ADE technologies DMS-EV9 Model) ile yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında manyetik alan şiddetini ± 10 kOe arasında değiştirerek gerçekleştirilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin elektrodepolama yöntemiyle üretimi, ince film üretimine etki eden parametrelerden elektrolit içeriğindeki madde miktarı ve çözelti pH'ı değişiminin etkisiyle bunlara bağlı olarak ince filmde yapısal ve manyetik özelliklerde meydana gelen değişimlerin bulunması amaçlanmıştır. Bu amaçla Co, Ni ve CoNi alaşım ince film kaplamaların üretiminin yanı sıra, yapısal ve fiziksel özelliklerinin bulunabilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

Araştırma esnasında; Co, Ni, ve CoNi alaşımlarının depolanma potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) morfolojik görüntüleri, X-ışını difraksiyon spektrometresi ile (XRD) kristalografik yapı incelemesi, film içerisindeki madde miktarlarının tespiti için, İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ölçümleri yapıldı. Ayrıca Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) metodu kullanılarak manyetik özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla manyetik alan değişimine karşı örnek üzerinde oluşan manyetizasyon ölçüm deneyleri yapıldı.

Yapılan deneysel çalışmalar, Co, Ni ve CoNi alaşım ince film kaplamaların üretimi ve üretilen filmlerle ilgili yapılan karakterizasyon çalışmaları olarak iki ayrı başlık altında verilmiştir. Bunlar;

1. Elektrokimyasal depolama sistemi ile Co, Ni ve CoNi alaşım ince film kaplamaların üretilmesi
2. Üretilen ince filmlerin karakterizasyon işlemleri ve analiz çalışmalarından oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan analiz yöntemleri, ölçme sistemleri ve kullanılan cihazlarla ilgili bilgilerin her biri ayrı ayrı konu başlıkları altında verilmiştir.

3.1. Co, Ni ve CoNi Alaşım İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Co, Ni ve CoNi alaşımlarının üretimi için banyo kompozisyonu içerisinde; kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve borik asitten (H_3BO_3) oluşan kimyasal malzemeler kullanıldı. Üretilen bütün ince filmler 50°C sıcaklıkta alüminyum altlıklar (2.89 cm^2) üzerine depolandı. Üretim süresi 50 dakika, üretim akımı 50 mA ve pH değeri 4.5 olarak alındı. Deney sırasında beher içerisindeki toplam elektrolit miktarı bütün deneyler için 50 cc olarak alınarak ince filmler üretildi.

İnce film kaplamaların üretimi sırasında elektrolit bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 400 devir/dakika sabit hızda sürekli olarak karıştırıldı.

Üretilen ince filmler; çözelti içerisindeki Co ve Ni madde miktarı, elektrolit pH değeri, ek katkı madde miktarı, ince film üretim süresi belirli oranlarda sistematik olarak değiştirilerek her bir parametre değişimi için ayrı ayrı seriler halinde üretilmiştir.

3.1.1. Elektrodepolama ile kobalt (Co) ince film üretimi

Saf kobalt üretmek için hazırlanan ince filmlerin banyo kompozisyonu ve verileri Çizelge 3.1’de verildi. Üretim için 50 cc hacimde hazırlanan elektrolit içeriğine, 0.08 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄ .7H₂O) ve 0.25 Mol.Lt⁻¹ borik asit (H₃BO₃) katıldı ve pH değeri 4.5 olarak alındı. Altlık olarak alüminyum altlıklar kullanılmış ince film depolama alanı 2.89 cm² (1.7cmx1.7cm) olarak belirlenmiştir.

Deney sırasında; ince film üretim süresi 50 dk, akım yoğunluğu 50 mA alınmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla deney süresince çözelti karıştırılmıştır. Deney sonunda alüminyum altlık üzerinde depolanan ince film kaplamada sadece kobaltın olduğu gözlenmiş, XRD sonuçları ve ICP analizleri ile de üretilen ince film kaplamanın % 100 kobalttan oluştuğu doğrulanmıştır.

Çizelge 3.1. Elektrodepolama ile üretilen kobalt ince filmin banyo içeriği ve deney verileri

| Çözelti İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹) | | | | Süre (dk) | pH | Sıcaklık (°C) | Akım (mA) |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|-----|---------------|-----------|
| CoSO ₄ .7H ₂ O | NiSO ₄ .6H ₂ O | NiCl ₂ .6H ₂ O | H ₃ BO ₃ | | | | |
| 0.08 | 0 | 0 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |

3.1.2. Elektrodepolama ile nikel (Ni) ince film üretimi

Elektrodepolama ile saf nikel üretmek için hazırlanan ince filmlerin banyo kompozisyonu ve verileri Çizelge 3.2’de verildi. Çizelgede görüldüğü gibi saf nikel üretmek için üç farklı banyo kullanıldı. Her üç banyodan da alüminyum altlıklar üzerine depolanan ince film kaplamalar başarıyla elde edildi. Ancak üretilen bu üç ince filmlerden sadece Çizelge 3.2’de verilen Banyo No:3 ile gösterilen çözüldüden elde edilen saf nikel ince film kaplama ile ilgili karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışması yapılan saf nikel filmin üretimi için 50 cc hacimde hazırlanan elektrolit içeriğine, 0.1 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat (NiSO₄.6H₂O), 0.2 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) ve 0.25 Mol.Lt⁻¹ borik asit (H₃BO₃) katıldı. pH değeri 4.5 olarak alındı. Altlık olarak alüminyum kullanıldı ve ince film depolama alanı 2.89 cm² (1.7x1.7) olarak belirlendi.

Çizelge 3.2. Elektrodepolama ile üretilen saf nikel ince filmlerin banyo içerikleri ve deney verileri

| Banyo No | Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹) | | | | Süre (dk) | pH | Sıcaklık (°C) | Akım (mA) |
|----------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|-----|---------------|-----------|
| | CoSO ₄ .7H ₂ O | NiSO ₄ .6H ₂ O | NiCl ₂ .6H ₂ O | H ₃ BO ₃ | | | | |
| 1 | 0 | 0.1 | 0 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| 2 | 0 | 0 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| 3 | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |

Deney sırasında; ince film üretim süresi 50 dk, akım yoğunluğu 50 mA alınmış ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 400 devir/dakika sabit hızla deney süresince çözelti karıştırılmıştır. Deney sonunda alüminyum altlık üzerinde depolanan ince film kaplamada sadece nikelin oluştuğu gözlenmiş, XRD sonuçları ve ICP analizleri ile de üretilen ince film kaplamanın % 100 nikelden oluştuğu doğrulandı.

3.1.3. CoNi alaşım ince film üzerine elektrolitteki kobalt miktarı değişiminin etkisi ve film üretimi

CoNi alaşımı ince film kaplamaların üzerine elektrolit içerisindeki kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) miktarı değişiminin etkisinin bulunabilmesi için Çizelge 3.3'te verilen banyo içeriği hazırlanmış ve kobalt konsantrasyonu değiştirilerek ince filmler üretilmiştir.

Çizelge 3.3. Kobalt oranı değiştirilerek elektrodepolama ile üretilen CoNi ince film alaşımların banyo içerikleri ve deney verileri

| Film No | Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹) | | | | Süre (dk) | pH | Sıcaklık (°C) | Akım (mA) |
|-----------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|-----|---------------|-----------|
| | CoSO ₄ .7H ₂ O | NiSO ₄ .6H ₂ O | NiCl ₂ .6H ₂ O | H ₃ BO ₃ | | | | |
| Co ₅₂ Ni ₄₈ | 0.04 | 0.1 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₆₄ Ni ₃₆ | 0.06 | 0.1 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₇₂ Ni ₂₈ | 0.08 | 0.1 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₇₅ Ni ₂₅ | 0.10 | 0.1 | 0.2 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |

CoNi İnce film kaplamalarının üretiminde elektrolit içerisindeki 0.1 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat (NiSO₄.6H₂O), 0.2 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) ve 0.25 Mol.Lt⁻¹ borik asit (H₃BO₃) sabit tutulmuş, kobalt sülfat (CoSO₄ .7H₂O) miktarı 0.04 Mol.Lt⁻¹, 0.06 Mol.Lt⁻¹, 0.08 Mol.Lt⁻¹ ve 0.10 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilerek CoNi ince filmler üretilmiştir. Üretim sırasında; pH değeri 4.5, akım yoğunluğu 50 mA, üretim süresi 50 dakika, ortam sıcaklığı 50 °C alınmış ve üretim 2.89 cm² alüminyum altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir.

3.1.4. CoNi alaşım ince film üzerine elektrolitteki nikel miktarı değişiminin etkisi ve film üretimi

Elektrolit içerisindeki nikel madde miktarı değişiminin CoNi alaşımı ince film kaplamaların üzerine etkisinin bulunabilmesi için Çizelge 3.4'te verilen banyo içeriği hazırlanmış ve kobalt konsantrasyonu sabit tutularak ince filmler üretilmiştir.

CoNi ince film kaplamalarının üretiminde elektrolit içerisindeki nikel sülfat (NiSO₄.6H₂O) miktarı 0.04 Mol.Lt⁻¹, 0.06 Mol.Lt⁻¹, 0.08 Mol.Lt⁻¹, 0.10 Mol.Lt⁻¹ ve 0.12 Mol.Lt⁻¹ oranlarında, nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) miktarı 0.14 Mol.Lt⁻¹, 0.16 Mol.Lt⁻¹, 0.18 Mol.Lt⁻¹, 0.20 Mol.Lt⁻¹ ve 0.22 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilmiş, 0.08 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄ .7H₂O) ve 0.25 Mol.Lt⁻¹ borik asit (H₃BO₃) sabit tutulmuştur. Ayrıca üretim sırasında bütün filmler için pH değeri 4.5, akım yoğunluğu 50 mA, üretim süresi 50 dakika, ortam sıcaklığı 50 °C alınmış ve üretim 2.89 cm² alüminyum altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir. Nikel konsantrasyonu değiştirilerek toplam beş adet CoNi alaşım ince film kaplama üretilmiştir.

Çizelge 3.4. Nikel oranı değiştirilerek elektrodepolama ile üretilen CoNi ince film alaşımların banyo içerikleri ve deney verileri

| Film No | Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt-1) | | | | Süre (dk) | pH | Sıcaklık (°C) | Akım (mA) |
|-----------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|-----|---------------|-----------|
| | CoSO ₄ .7H ₂ O | NiSO ₄ .6H ₂ O | NiCl ₂ .6H ₂ O | H ₃ BO ₃ | | | | |
| Co ₇₉ Ni ₂₁ | 0.08 | 0.04 | 0.14 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₇₄ Ni ₂₆ | 0.08 | 0.06 | 0.16 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₇₃ Ni ₂₇ | 0.08 | 0.08 | 0.18 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₆₈ Ni ₃₂ | 0.08 | 0.10 | 0.20 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |
| Co ₆₅ Ni ₃₅ | 0.08 | 0.12 | 0.22 | 0.25 | 50 | 4.5 | 50 | 50 |

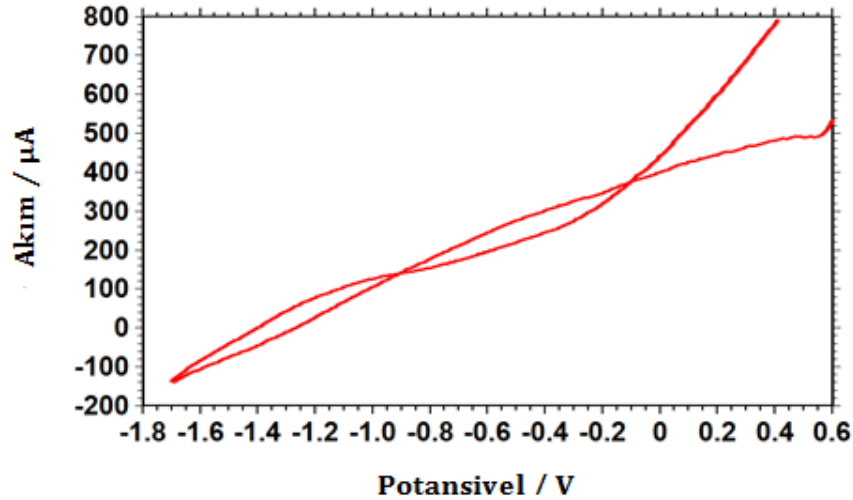
3.1.5. CoNi alaşım ince filmlerin dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry) deneyleri

Kobalt-nikel alaşım ince film kaplamaların elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek, banyo içerisine katılan maddelerin depolanma üzerine etkisini bulabilmek için +0.6 V ve -1,7 Volt aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri yapıldı.

Dönüşümlü voltametri deneyleri üretilen her bir ince film banyo kompozisyonu için gerçekleştirildi. Ayrıca banyo kompozisyonlarına saf su ve borik asit etkisini araştırmak amacıyla dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirildi. CV ölçümlerinde DKE referans elektrot, alüminyum çalışma elektrotu, platin karşıt elektrot kullanıldı ve ölçümler ortam sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. özeltelerin pH'ı, üretilen bütün filmler için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılarak değeri 4.5 olarak sabit tutuldu.

3.1.6. Saf sudan oluşan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

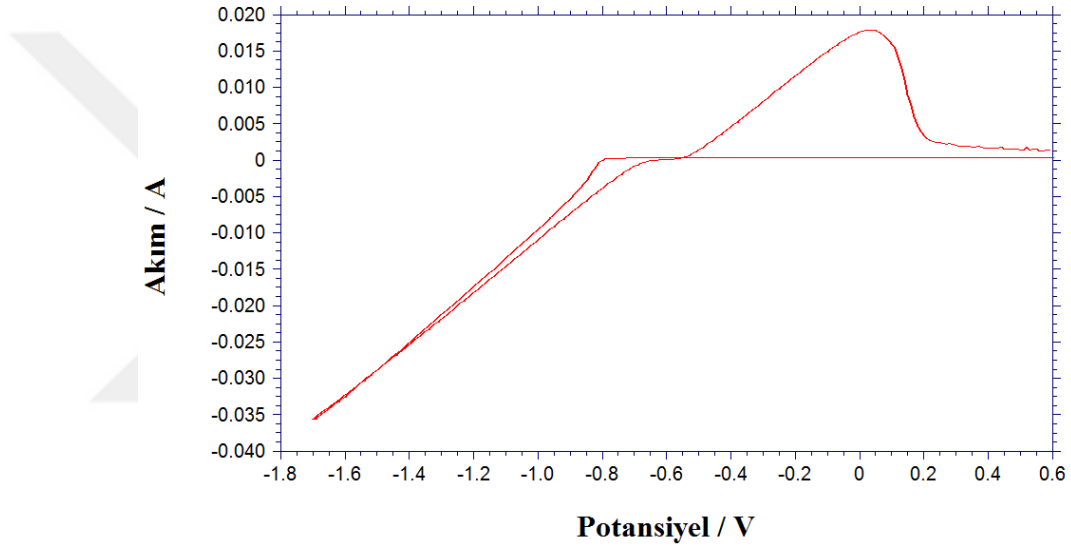
şekil 3.1'de saf suya ait dönüşümlü voltametrimin alüminyum altlıkla gerçekleştirilen deney grafiği verilmiştir. Deneyler 50 cc'lik beher içerisinde gerçekleştirilmiş, potansiyel aralığı +0.6 Volt ile -1.7 Volt arasında alındı. Grafikte görüldüğü gibi elektrolit içeriğinde herhangi bir kimyasal madde olmadan akım yoğunluğu -140 mikroamper düzeylerinde geçmekte ve grafikte herhangi bir sapma ve pik değeri elde edilmemiştir. Artan gerilimle birlikte bir miktar hidrojen gaz çıkışı gözlenmektedir.



şekil 3.1. pH değeri 4.5 olan saf suyun alüminyum altlıkla ölçülen CV grafiği

3.1.7. Saf kobalt için hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

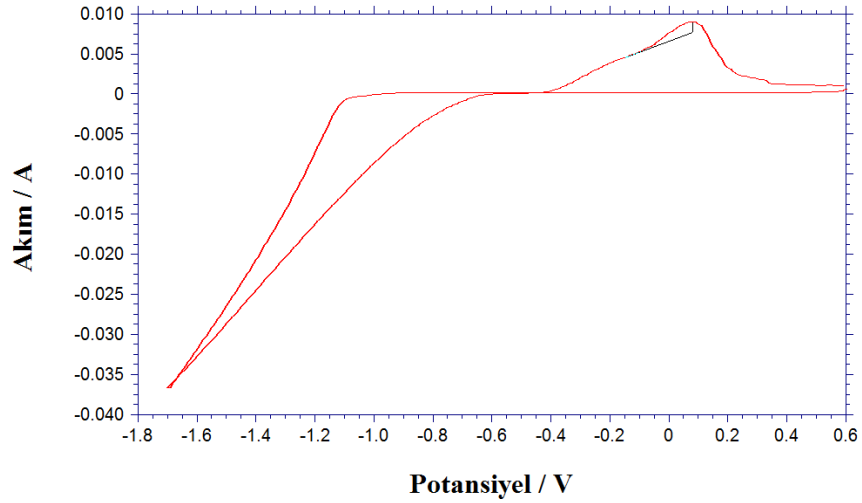
Elektrolit içerisinde 0.08 Mol.Lt^{-1} kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve 0.25 Mol.Lt^{-1} borik asit (H_3BO_3) bulunan banyo kompozisyonundan 2.89 cm^2 alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’de verilen grafikte kobalt alüminyum altlık üzerine -0.81 V ’ta depolanmaya başlarken katodik yönde akım geçmeye başlamakta ve akım geçişine hidrojen gaz çıkışları eşlik etmektedir. Depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.7 Voltta 35 mA civarındadır. Ters yönde polarizasyon başladığında -0.63 Voltta altlık üzerinde anodik yönde akım geçişi başlamasıyla depolanan filmin çözünmeye başladığı görüldü.



Şekil 3.2. Elektrolit içeriği 0.08 Mol.Lt^{-1} saf kobalttan ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği

3.1.8. Saf nikel için nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

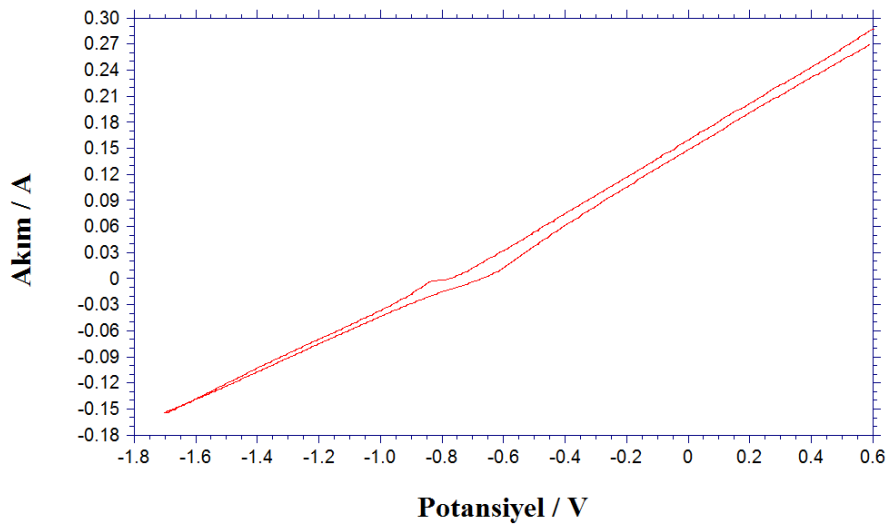
İçerisinde 0.10 Mol.Lt^{-1} nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0.25 Mol.Lt^{-1} borik asit (H_3BO_3) bulunan banyo kompozisyonundan 2.89 cm^2 alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 3.3’te verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi nikel alüminyum altlık üzerine -0.93 Volt civarında depolanmaya başlarken katodik yönde akım geçmeye başlamaktadır. Katodik yönde depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.7 Voltta 36.5 mA civarındadır. Pozitif yönde polarizasyon başladığında -0.42 V ’ta altlık üzerinde anodik yönde akım geçişiyle depolanan filmin çözünmeye başladığı görüldü.



Şekil 3.3. Elektrolit içeriği 0.10 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfattan (NiSO₄.6H₂O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği

3.1.9. Saf nikel için nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

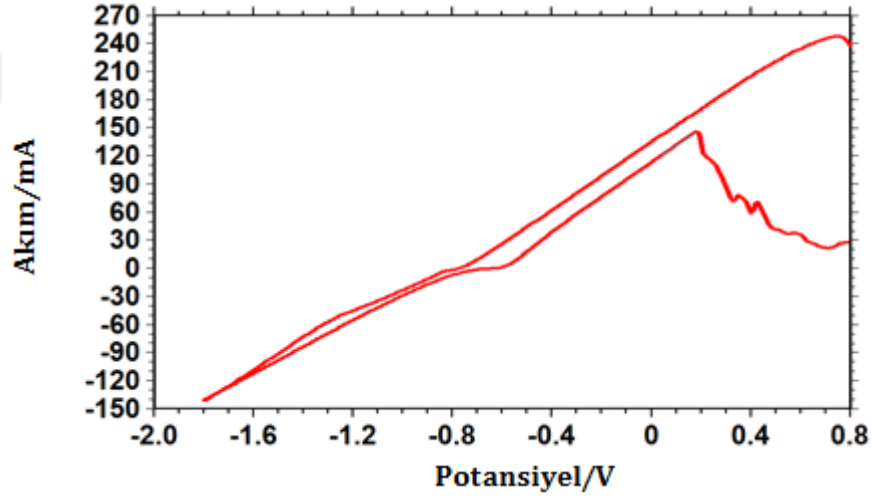
İçerisinde 0.20 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) ve 0.25 Mol.Lt⁻¹ borik asit (H₃BO₃) bulunan banyo kompozisyonundan 2.89 cm² alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 3.4'te verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi nikel alüminyum altlık üzerine -0.77 Volt civarında depolanmaya başlarken katodik yönde akım geçmeye başlamaktadır. Katodik yönde depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.7 Voltta 36.5 mA civarındadır. Pozitif yönde polarizasyon başladığında -0.66 Voltta altlık üzerinde anodik yönde akım geçişiyle depolanan filmin çözünmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 3.4. Elektrolit içeriği 0.20 Mol.Lt⁻¹ nikel klorürden (NiCl₂.6H₂O) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği

3.1.10. Saf nikel; nikel (II) klorür ve nikel sülfat banyosundan hazırlanan elektrolitin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

İçerisinde 0.10 Mol.Lt^{-1} nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0.20 Mol.Lt^{-1} nikel (II) klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0.25 Mol.Lt^{-1} borik asit (H_3BO_3) bulunan banyo kompozisyonundan 2.89 cm^2 alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 3.5'te verilen grafikte görüldüğü gibi nikel sülfat ve nikel (II) klorür birlikte elektrolit içerisine katıldığında altlık üzerine -0.77 Volt civarında depolanma başlarken katodik yönde akım geçmeye başlamaktadır. Katodik yönde depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.7 Voltta -126 mA civarındadır. Pozitif yönde polarizasyon başladığında -0.63 Voltta altlık üzerinde anodik yönde akım geçişiyle depolanan filmin çözünmeye başladığı görüldü. Nikel (II) klorür ve nikel sülfat birlikte elektrolit içeriğine katıldığında katodik yönde geçen akım değeri nikel (II) klorür banyosundan daha az ancak nikel sülfat banyosundan daha fazla olduğu görüldü. Anodik yönde filmin çözünmesi ise pozitif yöne doğru kaydı.

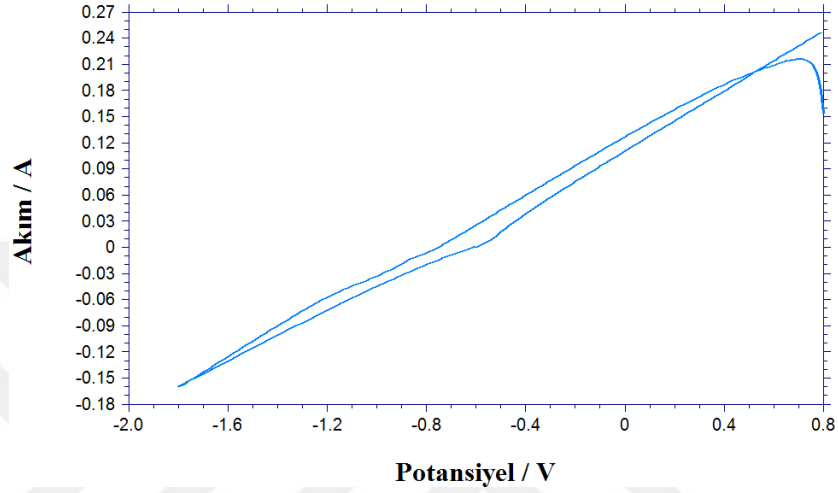


Şekil 3.5. Elektrolit içeriği 0.10 Mol.Lt^{-1} nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 0.20 Mol.Lt^{-1} nikel klorürden ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oluşan banyo kompozisyonu CV deney grafiği

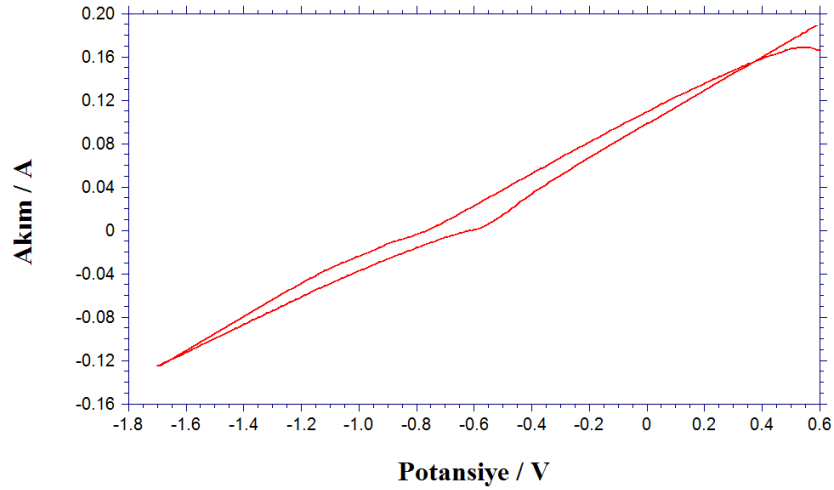
3.1.11. CoNi alaşım ince film üretiminde elektrolitteki kobalt konsantrasyonu değişiminin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Kobalt-nikel alaşım ince filmlerin üretiminde depolanma potansiyeli ve çalışma akımının belirlenmesi için banyo kompozisyonu içerisindeki kobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.04 Mol.Lt^{-1} , 0.06 Mol.Lt^{-1} , 0.08 Mol.Lt^{-1} , 0.10 Mol.Lt^{-1} ve 0.12 Mol.Lt^{-1} oranlarında arasında değiştirilip, nikel miktarı ise sabit tutuldu (0.10 Mol.Lt^{-1} nikel

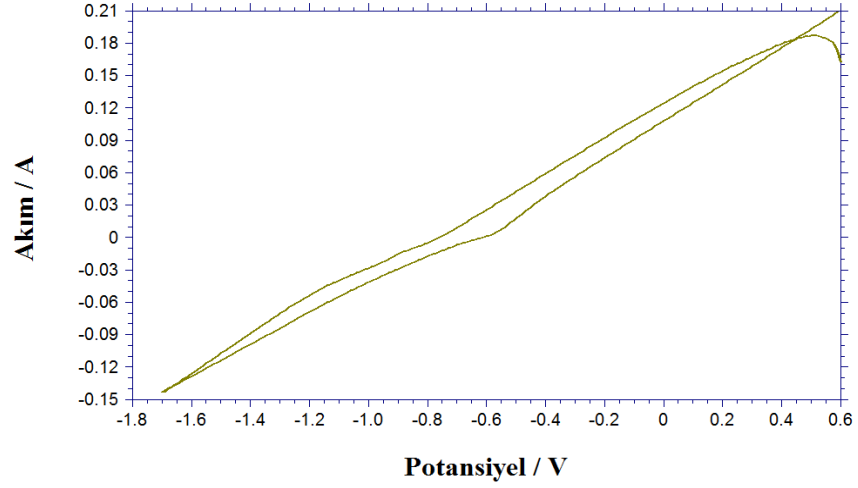
sülfat ve 0.20 Mol.Lt^{-1} nikel klorür). Çalışma sırasında elektrolit sıcaklığı $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH değeri 4.5 alınmıştır. CV deneylerinde potansiyel çalışma aralığı $+0.6 \text{ V}$ ile -1.7 V arasında, tarama hızı 10 mV/sn olarak alınmıştır. Üretilen her bir ince film için ayrı ayrı CV deneyleri yapılmış; Şekil 3.6'da kobalt oranı 0.04 Mol.Lt^{-1} , Şekil 3.7'de 0.06 Mol.Lt^{-1} , Şekil 3.8'de 0.08 Mol.Lt^{-1} , Şekil 3.9'da 0.10 Mol.Lt^{-1} ve Şekil 3.10'da 0.10 Mol.Lt^{-1} olan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



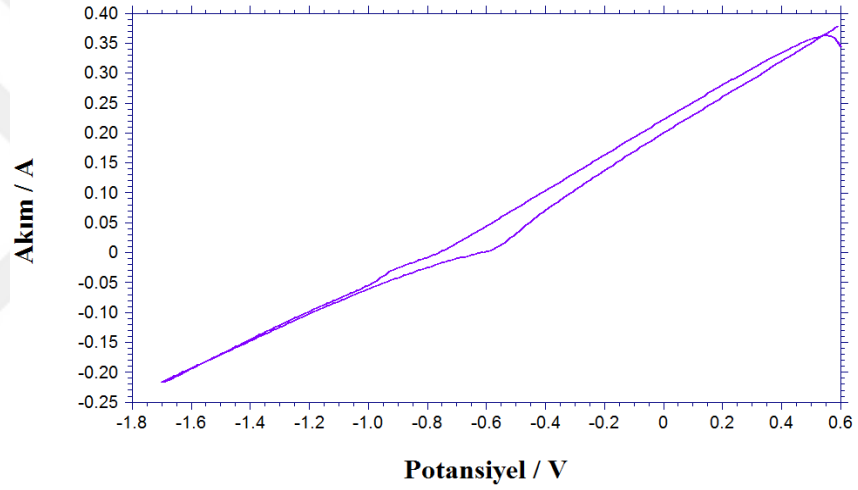
Şekil 3.6. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.04 Mol.Lt^{-1} kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



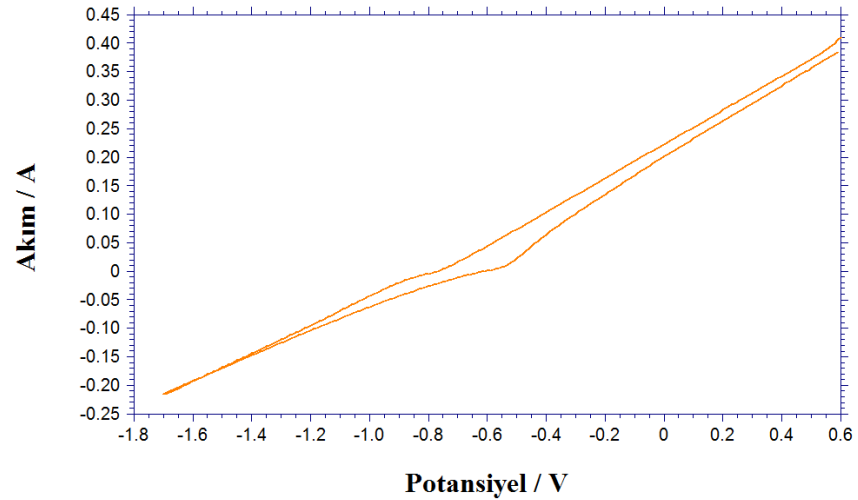
Şekil 3.7. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.06 Mol.Lt^{-1} kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



Şekil 3.8. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.08 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği

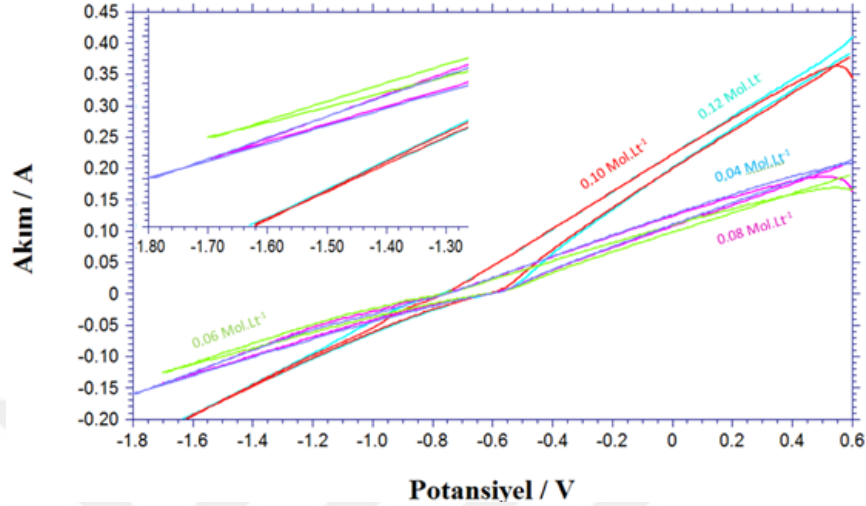


Şekil 3.9. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.10 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



Şekil 3.10. Kobalt miktarı değişimine göre; 0.12 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği

Kobalt oranı değiştirilerek üretilen ince filmlerin CV grafikleri toplu olarak birlikte çizilmiş ve Şekil 3.11’de verilerek kobalt konsantrasyonunun depolanma üzerine etkisi incelenmiştir.

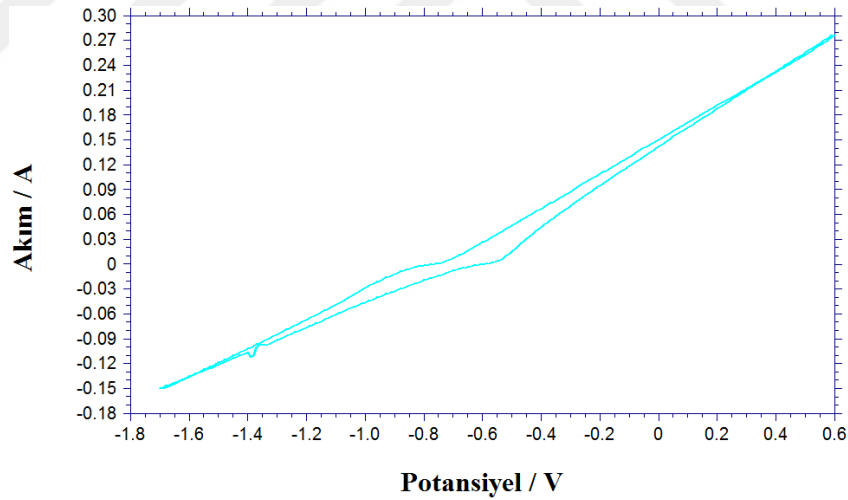


Şekil 3.11. Elektrolitteki 0.1 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat (NiSO₄.6H₂O) ve 0.2 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür (NiCl₂.6H₂O) banyosuna; sırasıyla 0.04 Mol.Lt⁻¹, 0.06 Mol.Lt⁻¹, 0.08 Mol.Lt⁻¹, 0.10 Mol.Lt⁻¹ ve 0.12 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması

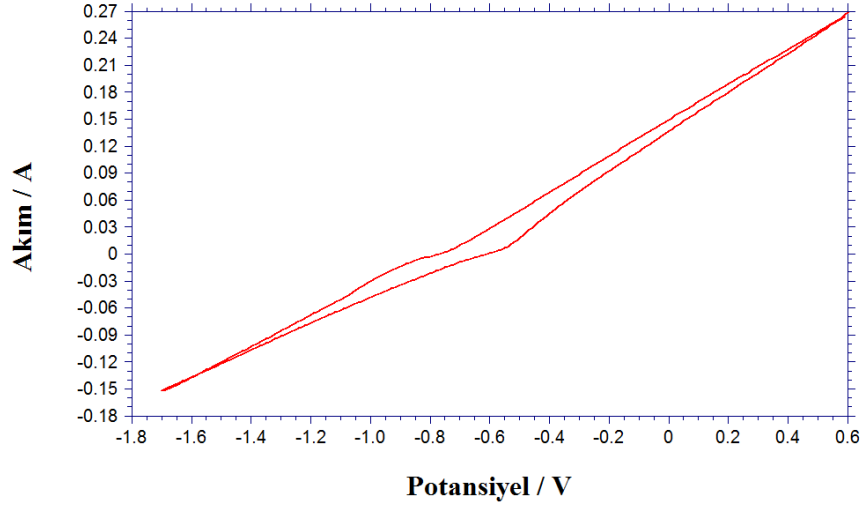
Şekil 3.11’de verilen grafikte görüldüğü gibi elektrolit içerisindeki Co molaritesi artışına rağmen altlık üzerindeki depolanma potansiyeli 0.77 V civarında sabit değerde kalmıştır. Katodik bölgede -0.77 V değerinden sonra katodik yönde akım artışı ve yüksek miktarda hidrojen gazı çıkışıyla depolanma sürmüştür. Dönüşümlü voltammetrenin katodik tarafına doğru polarizasyon arttıkça depolanma potansiyeline ulaşmakta ve hidrojen gazı çıkışı ile birlikte metal depolanmaya başlarken, ters yönde negatiften pozitif doğru dönüşte katodik akım yoğunluğu değeri 0 değerine doğru hızla düşmektedir. Ters yönde taramada altlık üzerinde çözünmenin -0.62 V’tan itibaren başladığı kobalt konsantrasyonu artışıyla bu değer -0.60 V’a doğru kaydığı, depolanma ve çözünme potansiyellerinin farkından dolayı anodik ve katodik akımlar arasında bir çaprazlanma (crossover) meydana geldiği görülmektedir [89]. Bu çaprazlanmanın olması elektrot üzerinde bir çekirdeklenmenin oluştuğunun göstergesidir [90]. Ayrıca elektrolit içerisinde kobalt konsantrasyonu artışı -1.7 V’da geçen akım yoğunluğu değerinin 125 mA değerinden 216 mA’ye değerine artmasına neden olmaktadır.

3.1.12. CoNi alaşım ince film üretiminde elektrolitteki nikel konsantrasyonu değişiminin dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

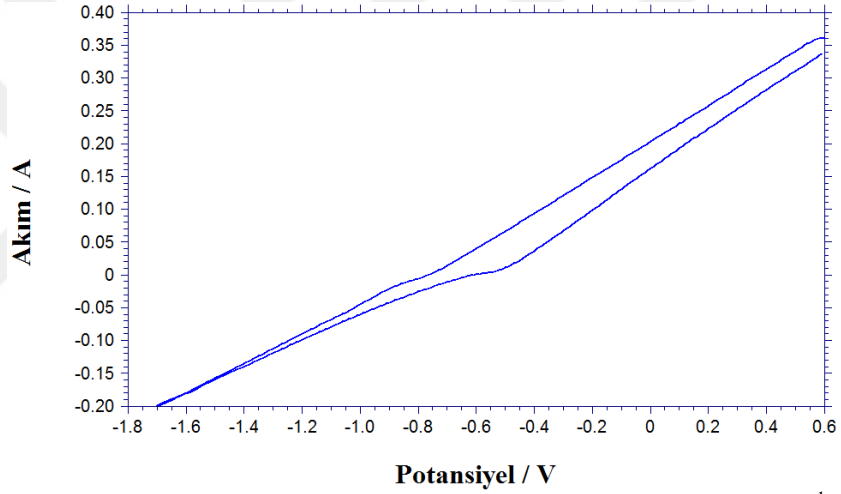
Nikel konsantrasyonu değiştirilerek ince filmlerin üretiminde depolanma potansiyeli ve çalışma akımının belirlenmesi için banyo kompozisyonu içerisindeki nikel sülfat ve nikel (II) klorür miktarları değiştirilip kobalt miktarı (0.08 Mol.Lt^{-1}) sabit tutuldu. Elektrolit içeriğinde nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.04 Mol.Lt^{-1} , 0.06 Mol.Lt^{-1} , 0.08 Mol.Lt^{-1} , 0.10 Mol.Lt^{-1} ve 0.12 Mol.Lt^{-1} oranları arasında, nikel (II) klorür ise 0.14 Mol.Lt^{-1} , 0.16 Mol.Lt^{-1} , 0.18 Mol.Lt^{-1} , 0.20 Mol.Lt^{-1} ve 0.22 Mol.Lt^{-1} oranları arasında değiştirildi ve borik asit (H_3BO_3) miktarı 0.25 Mol.Lt^{-1} olarak sabit tutuldu. Çalışma sırasında elektrolit sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH değeri 4.5 alındı. CV deneylerinde potansiyel çalışma aralığı $+0.6 \text{ V}$ ile -1.7 V arasında, tarama hızı 10 mV/sn olarak alınmıştır. Üretilen her bir CoNi alaşım ince film için ayrı ayrı CV deneyleri yapılmış; Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da CV deneylerinde elde edilen grafikler verilmiştir.



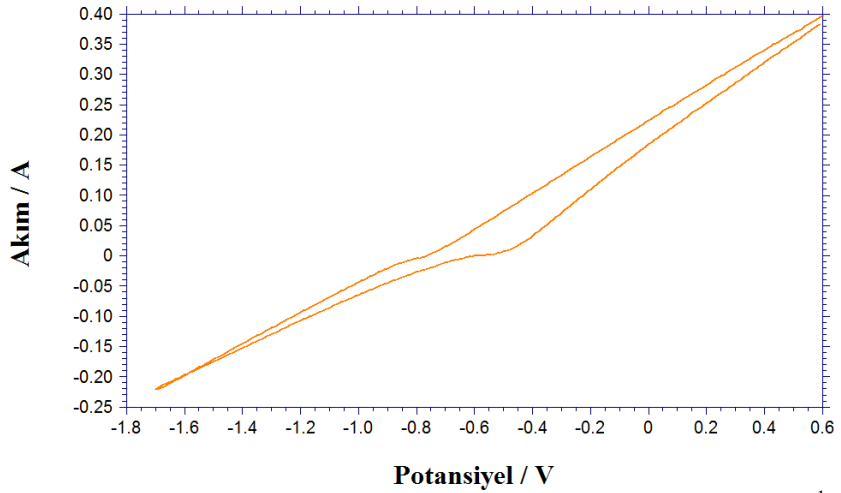
Şekil 3.12. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.04 Mol.Lt^{-1} nikel sülfat+ 0.14 Mol.Lt^{-1} nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



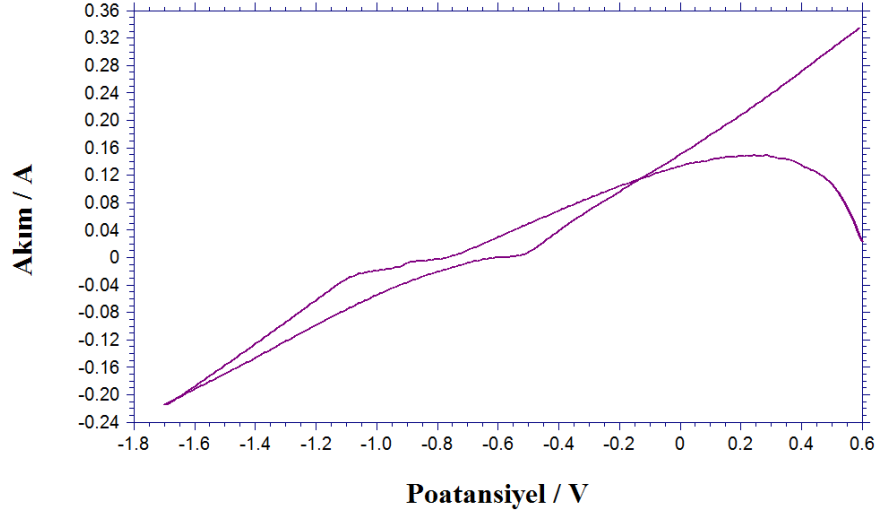
Şekil 3.13. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.06 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat+ 0.16 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



Şekil 3.14. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.08 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat+ 0.18 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği

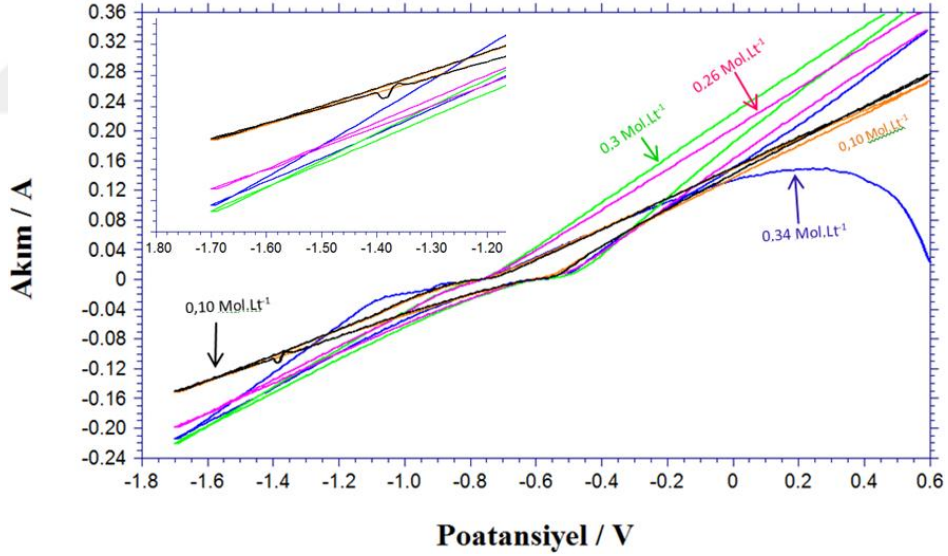


Şekil 3.15. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.10 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat+ 0.20 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



Şekil 3.16. Elektrolit içeriğindeki nikel miktarının değişimine göre; 0.12 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat+ 0.22 Mol.Lt⁻¹ nikel (II) klorür içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği

Elektrolit içerisindeki nikel oranı değiştirilerek üretilen ince filmlerin CV grafikleri Şekil 3.17’de toplu olarak birlikte çizilmiş ve nikel konsantrasyonu değişiminin depolanma üzerine etkisi incelenmiştir



Şekil 3.17. Elektrolitteki 0.08 Mol.Lt⁻¹ kobalt sülfat (CoSO₄.7H₂O) banyosuna; sırasıyla 0.18 Mol.Lt⁻¹, 0.22 Mol.Lt⁻¹, 0.26 Mol.Lt⁻¹, 0.30 Mol.Lt⁻¹ ve 0.34 Mol.Lt⁻¹ nikel sülfat + nikel (II) klorür (NiSO₄.6H₂O + NiCl₂.6H₂O) katılarak yapılan deneylerin CV deney grafikleri ve karşılaştırılması

Şekil 3.17’de verilen grafikte görüldüğü gibi elektrolit içerisindeki Ni konsantrasyonu artışına rağmen altlık üzerindeki depolanma potansiyeli 0.77 V civarında sabit değerde kalmış uygulanan potansiyelin -0.77 V değerinden sonra katodik yönde akım artışıyla beraber yüksek miktarda hidrojen gazı çıkışı depolanmaya eşlik etmiştir. Ters yönde

taramada altlık üzerinde çözünmenin -0.61 volttan itibaren başladığı nikel konsatrasyonu artışıyla bu değerin -0.58 V'a doğru düştüğü görüldü. Depolanma ve çözünme potansiyellerinin farkından dolayı anodik ve katodik akımlar arasında bir çaprazlanma (crossover) meydana geldiği ve elektrot üzerinde bir çekirdeklenmenin oluştuğu gözlemlendi. Elektrolit içerisindeki nikel konsantrasyon değişimi -1.7 V'da geçen akım yoğunluğu değerinin 152 mA ile 220 mA arasında değişimine neden olmaktadır.

3.2. CoNi Alaşım İnce Filmlerin SEM ve ICP Analizleri ile İncelenmesi

Elektrodepolama ile üretilen Co, Ni ve CoNi alaşımı ince film kaplamaların yüzey morfolojik özelliklerini belirleyebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alındı.

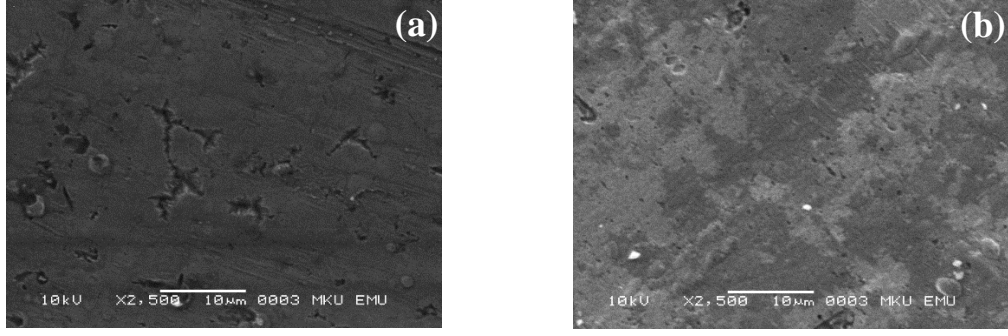
Üretilen ince filmlerin SEM analizleri ölçümleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL JSM-6390LV marka SEM analiz cihazıyla gerçekleştirildi.

Cihaz içerisine yerleştirilen örnek numunelerin SEM görüntüleri 15 KV luk gerilimde 1000 kat büyütmede 10 µm, 5000 kat büyütmede 5 µm ve 10000 defa büyütmede 1µm boyutlarında görüntüler alınmıştır. SEM görüntüleri 10000 büyütmede 1 µm boyutlarında alınmaya çalışılmış ancak bazı filmlerde aşırı parlaklık yansıma meydana gelmesinden dolayı alınamamıştır. Bu nedenle bazı serilerde 5000 kat büyütmede 5µm'lik görüntüler alınmıştır.

Üretilen ince film kaplamaların içeriğindeki madde miktarı oranları İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) yöntemiyle belirlendi. Bu amaçla Kilis 7 Aralık Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Perkin Elmer marka ICP cihazı kullanıldı.

3.2.1. Saf kobalt ve saf nikel ince filmlerin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi

Saf kobalt ve nikel ince film kaplamaların taramalı elektron mikroskobu ile 10 kV'da 2500 kat büyütme ile alınan görüntüleri Şekil 3.18.a'da saf kobalt (Co₁₀₀) ve Şekil 3.18.b'de saf nikelin (Ni₁₀₀) verilmiştir. Film üzerinde oluşan pürüzlülüklerin altlıktan kaynaklandığı kanaatindeyiz. Şekil 3.18'de kobalt ve nikel ince film kaplamalarda görüldüğü üzere her iki filmde kristalleşmenin meydana geldiği ve tanecikli yapının oluştuğu görülmektedir.

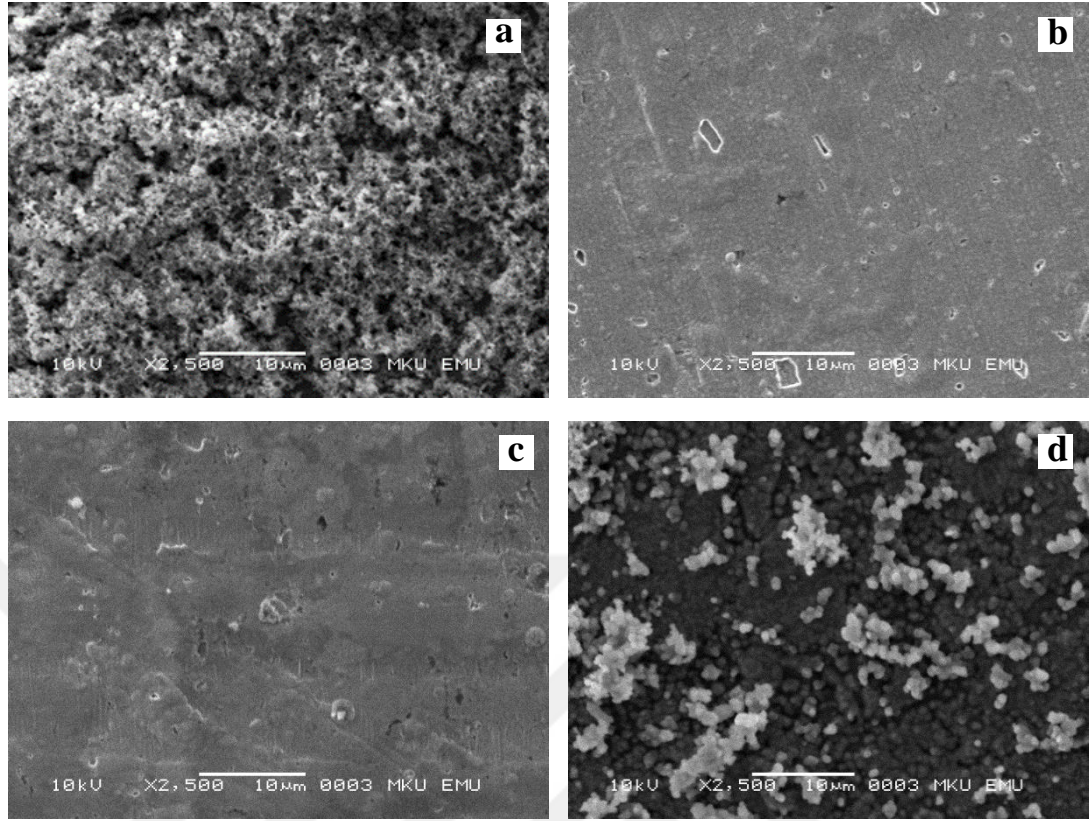


Şekil 3.18. İnce filmlerin SEM görüntüleri; a) saf kobalt (Co_{100}), b) saf nikel (Ni_{100})

Elektrodepolamayla üretilen saf kobalt ve saf nikelin ince film kaplamalarının içeriğindeki madde miktarını belirlemek amacıyla elemental analiz ICP yöntemiyle yapılmış ve Şekil 3.18.a'da görüntüsü verilen ince film kaplamasının % 100 saf kobalttan oluştuğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde, Şekil 3.18.b'de görüntüsü verilen ince film kaplamasının % 100 saf nikelden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca her iki ince filmin XRD analizleri yapıldığında ICP analizlerini doğrulayan XRD sonuçları elde edilmiştir.

3.2.2. CoNi alaşım ince film üretimde elektrolitteki kobalt miktarı değişiminin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi

Elektrolit içerisindeki kobalt konsantrasyonu değiştirilerek toplam 5 adet ince film üretilmiş ancak bunlardan dört tanesinin SEM görüntüleri alınmıştır. Bunlar; 0.04 Mol.Lt^{-1} , 0.06 Mol.Lt^{-1} , 0.08 Mol.Lt^{-1} ve 0.10 Mol.Lt^{-1} değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmler olup SEM görüntüleri Şekil 3.19'da verilmiştir. Şekil 3.19.a'da 0.04 Mol.Lt^{-1} de üretilen $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$ alaşım ince filmin, Şekil 3.19.b'de 0.06 Mol.Lt^{-1} de üretilen $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşım ince filmin, Şekil 3.19.c'de 0.08 Mol.Lt^{-1} de üretilen $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ alaşım ince filmin ve Şekil 3.19.d'de 0.10 Mol.Lt^{-1} de üretilen $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım ince filmin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde üretilen filmlerde kristalleşmenin oluştuğu ve tanecikli yapının meydana geldiği görülmektedir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi kobalt konsantrasyonunun değişmesi üretilen filmlerin tane boyutunun değişimine neden olmuştur. Bu durum XRD sonuçlarından elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan tane boyutlarıyla da doğrulanmaktadır.



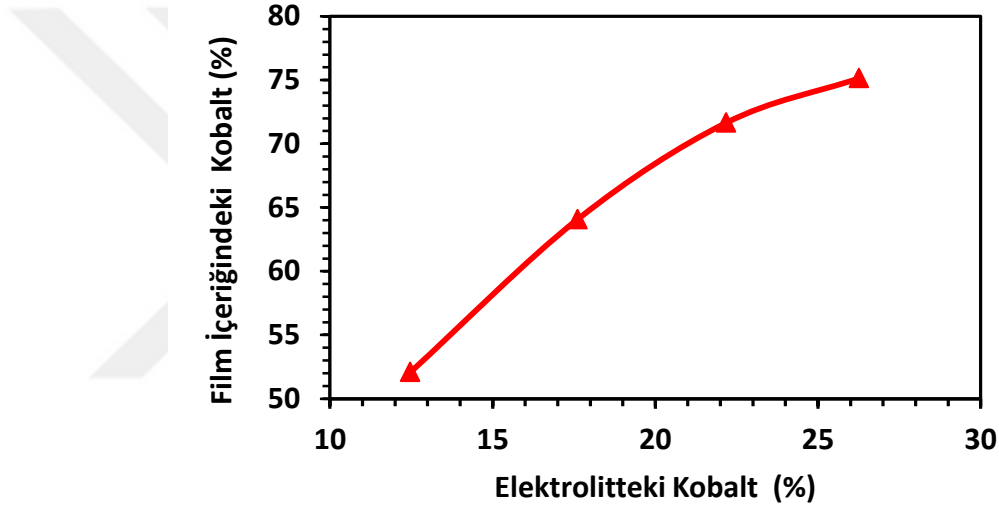
Şekil 3.19. Elektrolitteki kobalt miktarı 0.04 mol.l^{-1} ile 0.10 mol.l^{-1} arasında değiştirilerek üretilen ince film alaşımların SEM görüntüleri a) $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$ (0.04 mol.l^{-1}) b) $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ (0.06 mol.l^{-1}) c) $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ (0.08 mol.l^{-1}) d) $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ (0.10 mol.l^{-1})

Kobalt konsantrasyonu değiştirilerek üretilen ince filmlerin içerisindeki madde miktarını belirlemek için ICP yöntemi kullanıldı ve üretilen ince filmlerden 4 tanesi için analiz deneyleri gerçekleştirildi. Yapılan analiz çalışmalarının sonuçları Çizelge 3.5'te toplu olarak verildi.

Çizelge 3.5. Elektrolitteki kobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşımını ince film ICP Analiz sonuçları

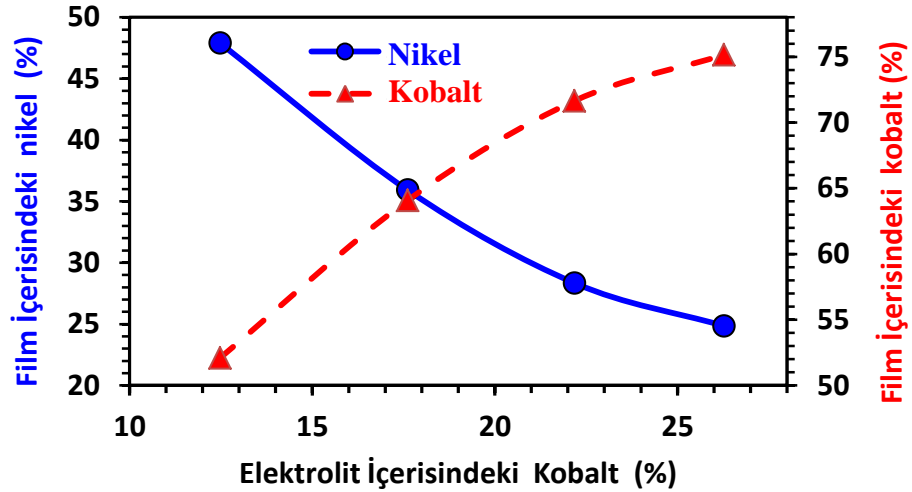
| Film No | Elektrolit (Mol.Lt^{-1}) | | Elektrolitte | | Filmde | |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------|--------------|---------|----------|---------|
| | Kobalt | Nikel | Kobalt % | Nikel % | Kobalt % | Nikel % |
| $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$ | 0,04 | 0,3 | 12,47 | 87,53 | 52,08 | 47,92 |
| $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ | 0,06 | 0,3 | 17,61 | 82,39 | 64,07 | 35,93 |
| $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ | 0,08 | 0,3 | 22,18 | 77,82 | 71,65 | 28,35 |
| $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ | 0,10 | 0,3 | 26,27 | 73,73 | 75,14 | 24,86 |

Çizelge 3.5 ve Şekil 3.20’de görüldüğü gibi elektrolit içerisindeki kobalt konsantrasyonu oranı artışı depolanan ince film içerisindeki kobalt miktarının artmasına neden olmaktadır. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı oranı % 12.47 ile % 26.27 arasında, nikel miktarı % 73.73 ile % 87.53 arası değiştirildiğinde depolanan alaşım ince film kaplama içerisinde kobalt madde miktarı oranı % 52.08 ile % 75.14 arasında nikel % 24.86 ile % 47.92 arasında değişmektedir. Elektrolit içerisindeki kobalt-nikel madde miktarı ile film içerisindeki madde miktarının birbirinden farklı olmasının nedeni anormal depolanma davranışı özelliği göstermesinden dolayıdır. Anormal depolanma, nikel Ni^{2+} iyonlarına göre daha az soy olan kobalt Co^{2+} iyonlarının tercihli olarak katot yüzeyinde depolanmasıdır [91-92].



Şekil 3.20. Elektrolit içerisindeki kobalt oranı (%) değişiminin film içerisindeki kobalt miktarına etkisi

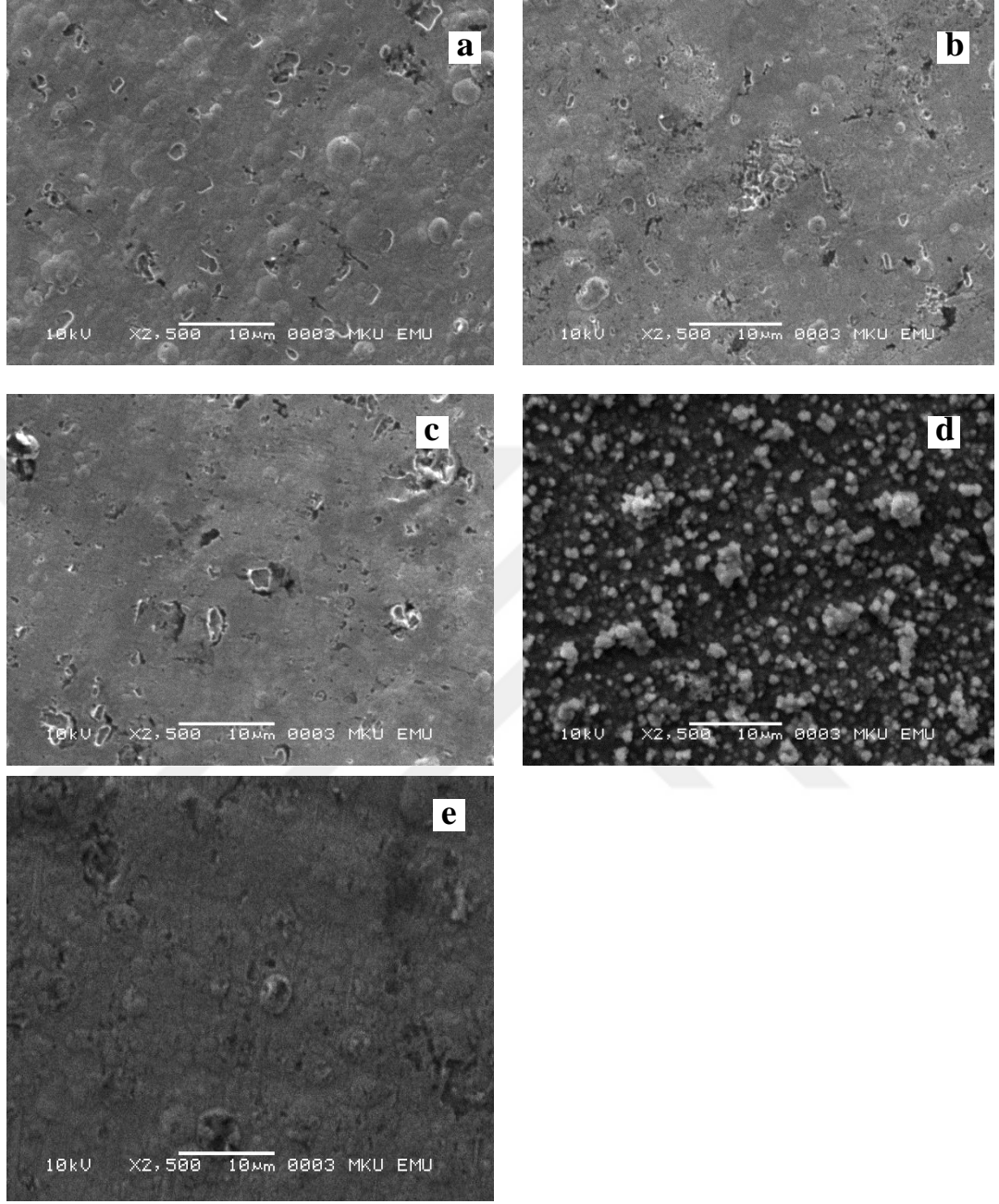
Şekil 3.21’de elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değiştirilerek depolanan alaşım ince film kaplamaların içerisindeki madde miktarı oranlarını belirlemek amacıyla yapılan ICP analizleri sonucu bulunan kobalt ve nikel madde miktarı oranları grafik olarak birlikte verilmiştir. Grafikte elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değişimi ile depolanan film içerisindeki nikel ve kobalt miktarının değişimi görülmektedir.



Şekil 3.21. ICP analizlerine göre; elektrolit içerisindeki kobalt (%) değişiminin ince film alaşımı içerisinde depolanan kobalt ve nikel madde miktarı oranına (%) etkisinin grafik olarak gösterimi

3.2.3. Elektrolit içerisindeki nikel miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmlerin SEM ve ICP analizleri ile incelenmesi

Elektrolit içerisindeki sadece nikel konsantrasyonu değiştirilip üretime etki eden kobalt ve borik asit miktarı ile üretim akımı, ortam sıcaklığı, pH gibi diğer depolanma şartları sabit tutulmuş ve toplam 5 adet ince film üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 3.22’de verilmiştir. Şekil 3.22.a’da elektrolit içerisine; nikel sülfat miktarı 0.04 Mol.Lt^{-1} , nikel (II) klorür miktarı 0.14 Mol.Lt^{-1} katılarak (toplam 0.18 Mol.Lt^{-1}) depolanan $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ filmi görülmektedir. Şekil 3.22.b’de elektrolit içerisine 0.22 Mol.Lt^{-1} nikel katılarak üretilen $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$ filmi, Şekil 3.22.c’de 0.26 Mol.Lt^{-1} nikel katılarak üretilen $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ filmi, Şekil 3.22.d’de 0.30 Mol.Lt^{-1} nikel katılarak üretilen $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ filmi ve Şekil 3.22.e’de 0.34 Mol.Lt^{-1} nikel katılarak üretilen $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ filmi görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde elektrolit içerisindeki nikel miktarı değiştirilerek depolanan ince filmlerin hepsinin de altlık üzerinde çekirdekleşme meydana gelerek kristal yapı oluşturduğu görülmektedir. Elektrolit içerisindeki nikel konsantrasyonunun değişmesi depolanan alaşım ince filmlerin tane boyutunun değişimine neden olmuştur. Bu durum XRD sonuçlarından elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan tane boyutlarıyla da doğrulanmaktadır.



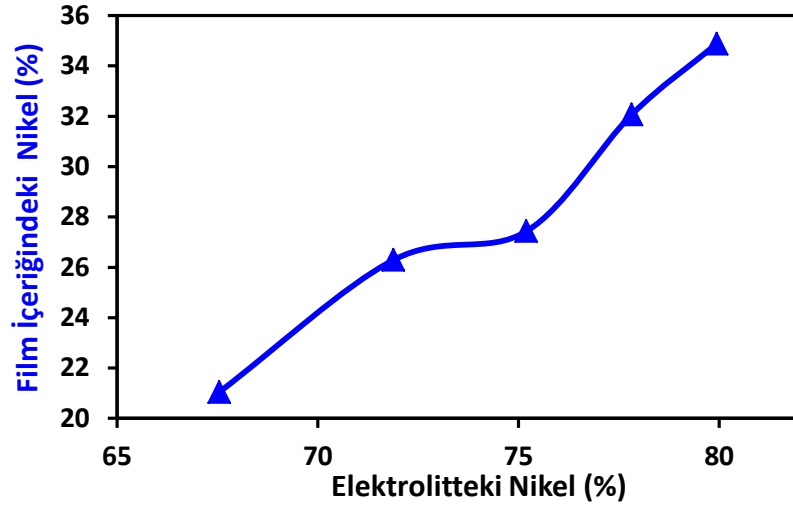
Şekil 3.22. Elektolitteki nikel miktarı 0.18 ile 0.34 mol.lt⁻¹ arasında değiştirilerek üretilen ince film alaşımların SEM görüntüleri a) Co₇₉Ni₂₁ (0.18 mol.lt⁻¹) b) Co₇₄Ni₂₆ (0.22 mol.lt⁻¹) c) Co₇₃Ni₂₇ (0.26 mol.lt⁻¹) d) Co₆₈Ni₃₂ (0.30 mol.lt⁻¹) e) Co₆₅Ni₃₅ (0.34 mol.lt⁻¹)

Nikel konsantrasyonu değiştirilerek depolanan ince film alaşım kaplamaların içerisindeki madde miktarını belirlemek için ICP yöntemi kullanıldı ve üretilen 5 adet ince filmin analizi gerçekleştirildi. Yapılan analiz çalışmalarında bulunan sonuçlar Çizelge 3.6'da toplu olarak verildi.

Çizelge 3.6. Elektrolitteki nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşımı ince film ICP Analiz sonuçları

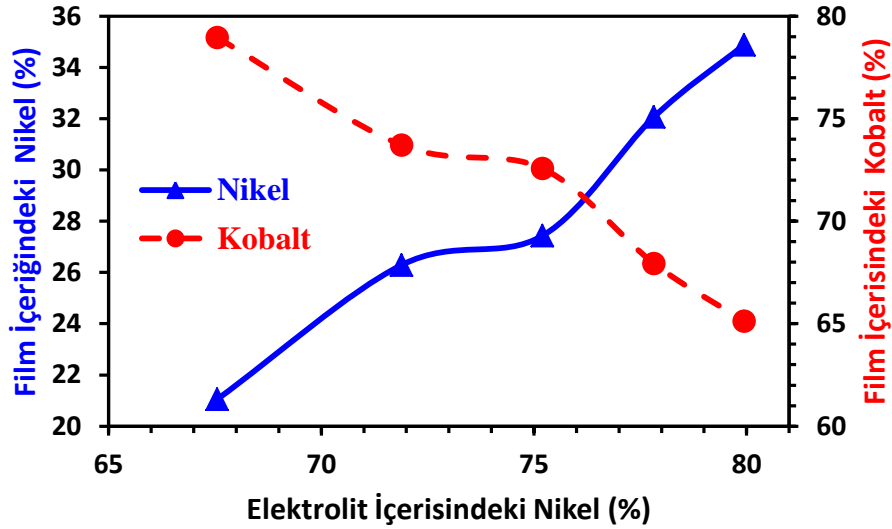
| Film No | Elektrolit (Mol.Lt ⁻¹) | | Elektrolitte | | Filmde | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------|--------------|---------|----------|---------|
| | Kobalt | Nikel | Kobalt % | Nikel % | Kobalt % | Nikel % |
| Co ₇₉ Ni ₂₁ | 0,08 | 0,18 | 32,45 | 67,55 | 78,95 | 21,05 |
| Co ₇₄ Ni ₂₆ | 0,08 | 0,22 | 28,11 | 71,89 | 73,71 | 26,29 |
| Co ₇₃ Ni ₂₇ | 0,08 | 0,26 | 24,80 | 75,20 | 72,57 | 27,43 |
| Co ₆₈ Ni ₃₂ | 0,08 | 0,30 | 22,18 | 77,82 | 67,94 | 32,06 |
| Co ₆₅ Ni ₃₅ | 0,08 | 0,34 | 20,06 | 79,94 | 65,13 | 34,87 |

Şekil 3.23 ve Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi elektrolit içerisindeki nikel konsantrasyonu oranı artışı depolanan alaşım ince film içerisindeki nikel madde miktarı oranının artmasına neden olmaktadır. Elektrolit içerisindeki nikel miktarı oranı % 67.55 ile % 79.94 arasında değiştirilip kobalt madde miktarı sabit tutulduğunda, depolanan alaşım ince film kaplama içerisinde nikel madde miktarı oranı % 21.05 ile % 34.87 arasında kobalt madde miktarı oranı % 65.13 ile % 78.95 arasında değişmektedir. ICP analiz sonuçlarında görüldüğü gibi depolanan alaşım ince film kaplama içerisindeki nikel madde miktarı elektrolit içerisindeki nikel oranı artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır (Şekil 3.23). Ancak elektrolit içerisindeki kobalt-nikel madde miktarı oranları ile film içerisindeki madde miktarı oranları karşılaştırıldığında birbirinden farklı olduğu, elektrolit içerisindeki oranın aynısının film içerisinde depolanmadığı görülmektedir. Bunun nedeni depolanan CoNi alaşım ince film kaplamanın anormal depolanma davranışı özelliği sergilemesinden dolayıdır. Anormal depolanma, elektrolit içerisindeki nikel Ni²⁺ iyonlarına göre daha az soy olan kobalt Co²⁺ iyonlarının tercihli olarak katot yüzeyinde daha fazla depolanmasıdır [91-92].



Şekil 3.23. Elektrolit içerisindeki nikel oranı (%) değişiminin film içerisindeki nikel (%) miktarına etkisi

Şekil 3.24'te elektrolit içerisindeki nikel miktarı değiştirilerek üretilen alaşım ince film kaplamaların içerisindeki madde miktarı oranlarını belirlemek amacıyla yapılan ICP analizleri sonucu bulunan kobalt ve nikel madde miktarı oranları kıyaslayabilmek için grafik olarak birlikte verilmiştir. Grafikte elektrolit içerisindeki nikel miktarı değişimi ile depolanan film içerisindeki nikel ve kobalt miktarının değişimi görülmektedir.



Şekil 3.24. ICP analizlerine göre; elektrolit içerisindeki nikel (%) değişiminin ince film alaşım içerisindeki kobalt (%) ve nikel (%) oranına etkisinin grafik gösterimi

3.3. CoNi Alaşım İnce Filmlerin XRD Analizleri ile İncelenmesi

Üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin XRD analizlerinin incelenmesi bu konu içerisinde yapıldı. Konu içerisinde kobalt-nikel alaşımları ince filmlerin XRD

ölçümlerinden alınan verilerinden kristal yapıları belirlendi ve bulunan sonuçlar ayrı ayrı konu başlıkları altında incelendi.

Saf kobaltın kristal yapısının hacim merkezli kübik (hcp) yapıda, saf nikelin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda, CoNi alaşımlarının kristal yapıları ise içeriğindeki kobalt-nikel madde miktarı oranlarına bağlı olarak fcc yapı, hcp yapı veya her ikisinin birlikte bulunduğu yapı özelliğini gösterebilmektedir [93].

CoNi ikili alaşım faz diyagramlarında; nikel miktarı %25 den daha az olduğunda faz yapısının hcp, büyük olduğunda ise fcc yapıda olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda rapor edilmektedir [94].

Elde edilen XRD veri sonuçları uluslararası kırınım merkezi (ICDD) verileri ile karşılaştırılarak kristal yapılar belirlenmeye çalışıldı. Ayrıca XRD analizleri sonuç verileri yardımıyla depolanan filmlerin tane büyüklükleri ve latis parametreleri hesaplanarak bulundu.

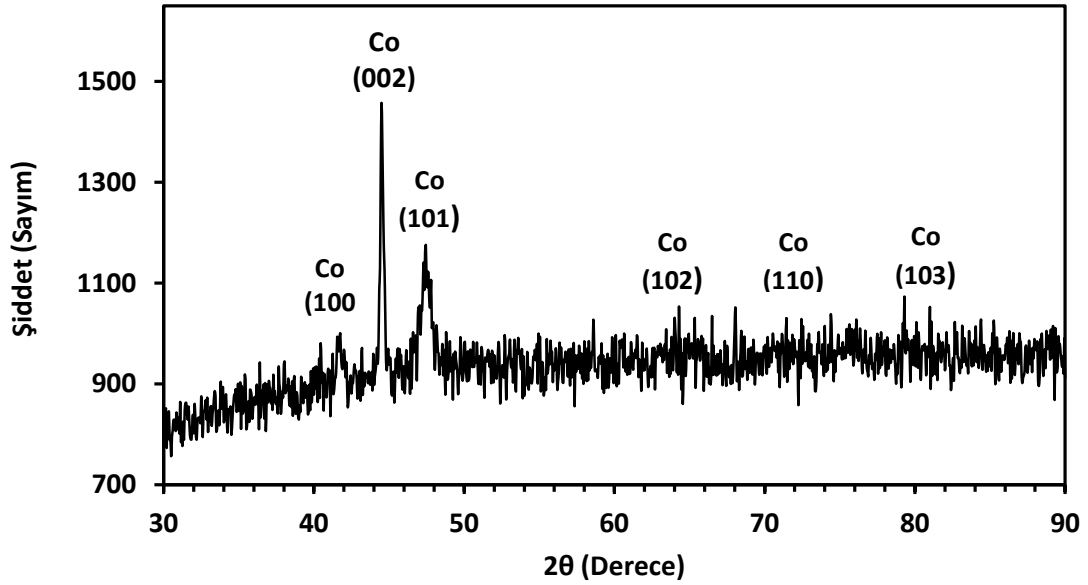
CoNi alaşımların tane büyüklüğü 2.10.2 eşitlikte verilen Debye-Scherrer formülü ile Çizelge 3.7’de verilen XRD analiz sonuçlarındaki en büyük şiddete sahip pikin FWHM değeri kullanılarak hesaplanmıştır [95].

3.3.1. Elektrodepolama ile üretilen saf kobalt ince filmin XRD analizi ile incelenmesi

Elektrodepolama ile üretilen saf kobaltın (Co₁₀₀) XRD analizi sonucu bulunan verilere ait grafik Şekil.3.25’te verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi üretilen kobalt filminin kristal yapısından elde edilen XRD analizleri piklerinin (100), (002), (101), (102), (110), (103) yönelimlerde olduğu belirlendi. Co₁₀₀ ince filminin hacim merkezli kübik (hcp) yapıda, α fazında ve en baskın pikin 002 yöneliminde, örgü sabitlerinin $a(A)= 2.506107 \text{ \AA}$, $b(A)= 2.506107 \text{ \AA}$, $c(A)= 4.068314 \text{ \AA}$ olduğu (ICDD, 01-071-4239) tespit edildi [96-98]. Ayrıca XRD analizlerinde elde edilen diğer veriler Çizelge 3.7’de verildi. Üretilen saf kobalt ince filminin tane büyüklüğü en baskın pikin olduğu kristal yönelimi kullanılarak Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplandığında 42.3 nm boyutlarında çıkmaktadır. Tane büyüklüklerinin malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemede büyük oranda etki ettiği bilinmektedir.

Çizelge 3.7. Elektrodepolama yöntemiyle üretilen kobalt (Co) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi, tane büyüklüğü ve örgü parametreleri

| Film No | 2θ (Derece) | d (Å°) | Şiddet (sayım) | FWHM | (hkl) | Latis (a) | (c) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-------------------|-------------|--------|----------------|------|-------|-----------|----------|---------------------|
| Co ₁₀₀ | 44.50 | 2.0342 | 392 | 0.21 | 002 | 2.506107 | 4.068314 | 42.3 |



Şekil 3.25. Kobalt içeren çözültiden üretilen ince filmin XRD analiz grafiği

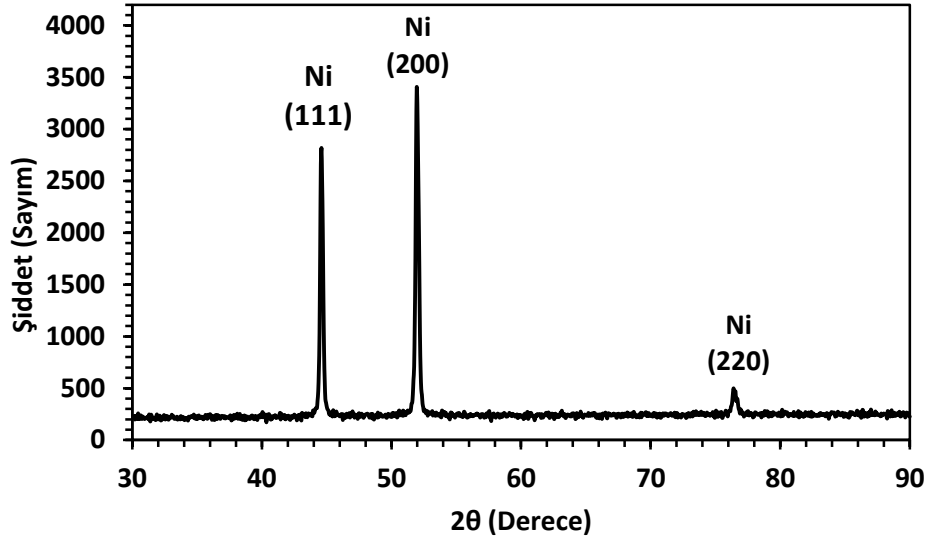
3.3.2. Elektrodepolama ile üretilen saf nikel ince filmin XRD analizi ile incelenmesi

Şekil 3.26'da saf nikel için XRD analiz sonuçları verilerinin grafik olarak gösterimi görülmektedir. Grafikte görülebileceği gibi üretilen nikel filminin kristal yapısından elde edilen XRD analizleri piklerinin (101), (200), (220) yönelimlerde olduğu belirlendi. Ni₁₀₀ ince filminin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda, β fazında ve en baskın pikin (200) yöneliminde, örgü (latis) sabitinin $a=3.518764$ olduğu ICDD (01-070-0989) verileriyle karşılaştırılarak tespit edildi. XRD analizlerinde elde edilen diğer veriler Çizelge 3.8'de verildi.

XRD verilerinden yararlanarak saf nikel ince filminin tane büyüklüğü Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak en baskın pikin olduğu kristal yönelimi değerleri kullanılarak hesaplandığında 43.3 nm boyutlarında çıkmaktadır.

Çizelge 3.8. Elektrodepolama yöntemiyle üretilen nikel (Ni) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi, tane büyüklüğü ve örgü parametreleri

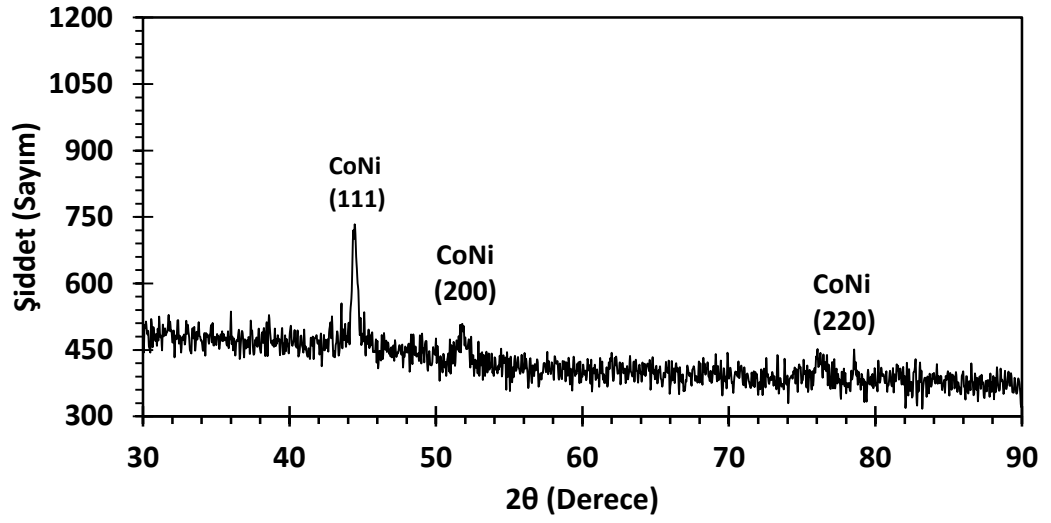
| Film No | 2θ (Derece) | d (Å°) | Şiddet (sayım) | FWHM | (hkl) | Latis (a) | Latis (c) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-------------------|-------------|--------|----------------|-------|-------|-----------|-----------|---------------------|
| Ni ₁₀₀ | 44.565 | 2.0314 | 2195 | 0.193 | 111 | 2.506107 | 3.518764 | 46.4 |
| Ni ₁₀₀ | 51.95 | 1.7586 | 2676 | 0.213 | 200 | 2.506107 | 3.518764 | 43.3 |



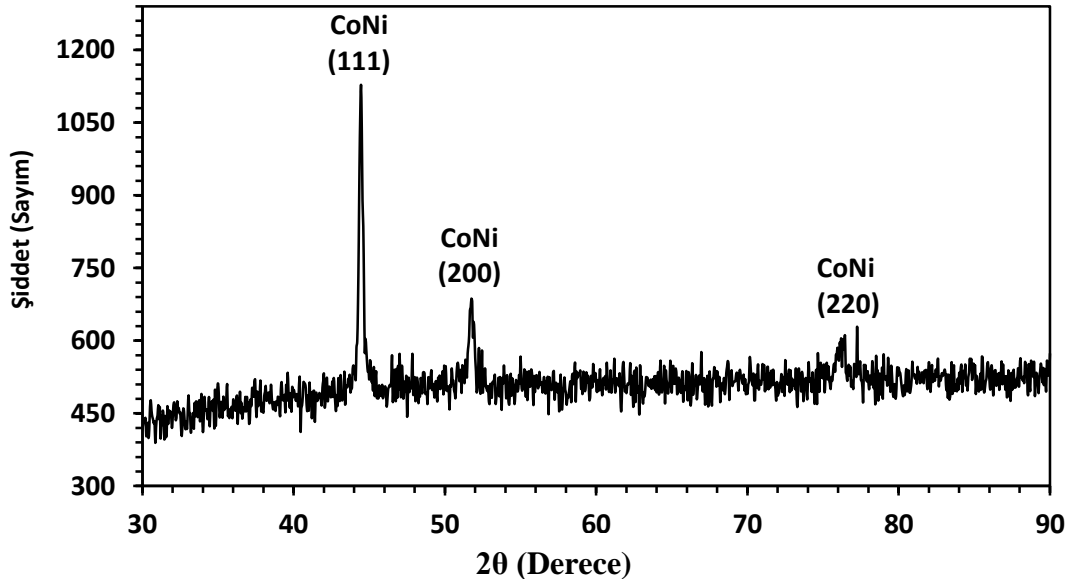
Şekil 3.26. Nikel içeren çözeltiden üretilen Ni₁₀₀ ince filmin XRD analiz grafiği

3.3.3. Elektrolit içerisindeki Co miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmlerin üzerindeki etkisinin XRD analizleri ile incelenmesi

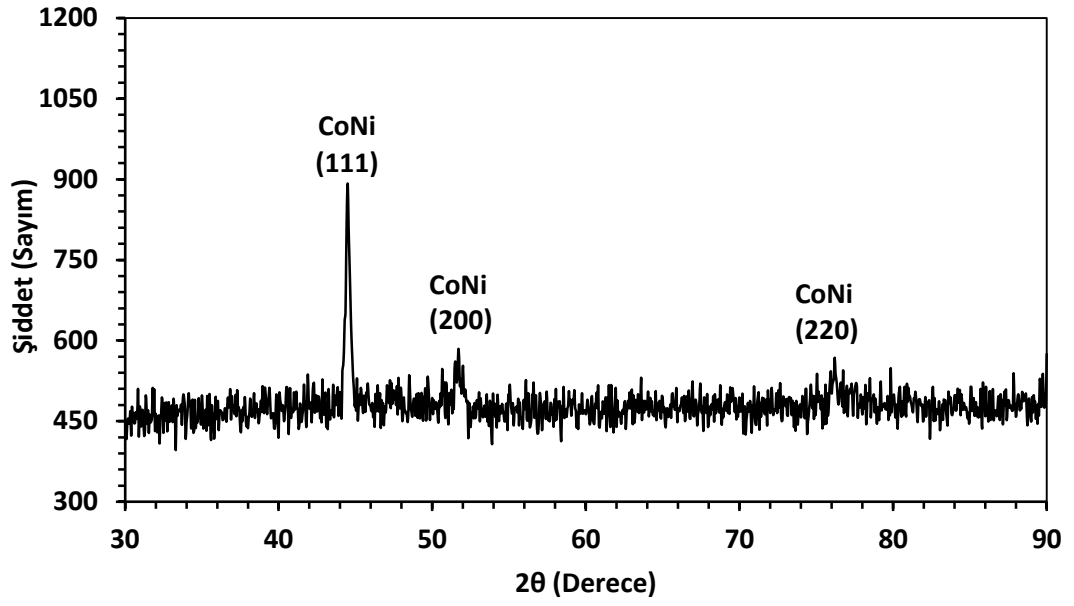
Elektrolit içerisindeki kobalt madde miktarının 0.04 Mol.Lt^{-1} , 0.06 Mol.Lt^{-1} , 0.08 Mol.Lt^{-1} ve 0.10 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilip, üretime etki eden diğer parametreler sabit tutularak depolanan CoNi alaşım ince film kaplamaların XRD analizleri yapıldı ve analiz sonuçları grafik olarak Şekil 27, Şekil 28, Şekil 29 ve Şekil 30'da verildi.



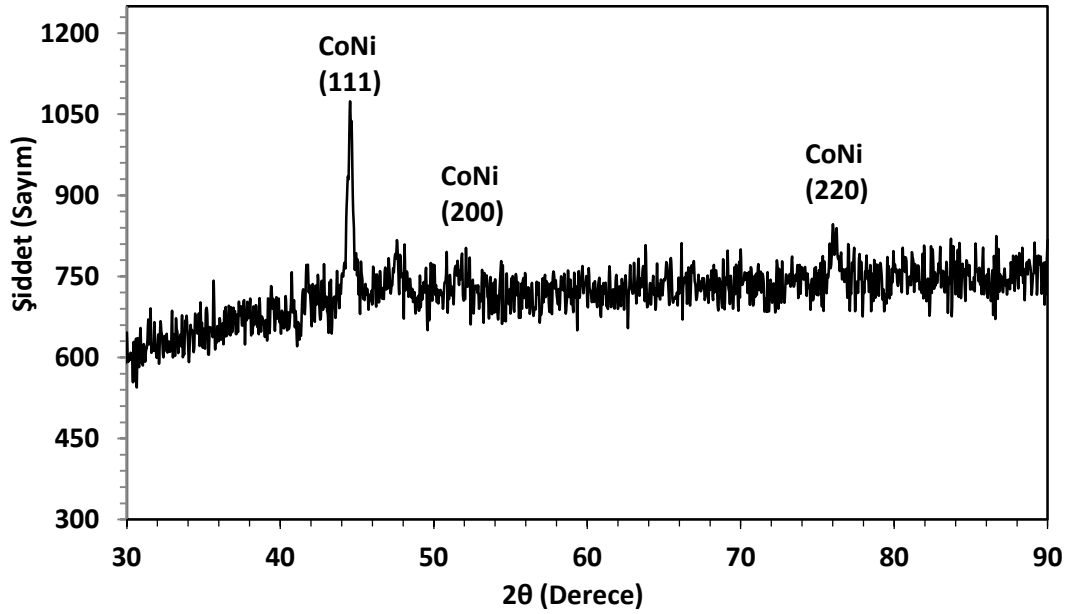
Şekil 3.27. İçeriği $0.04 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği



Şekil 3.28. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği



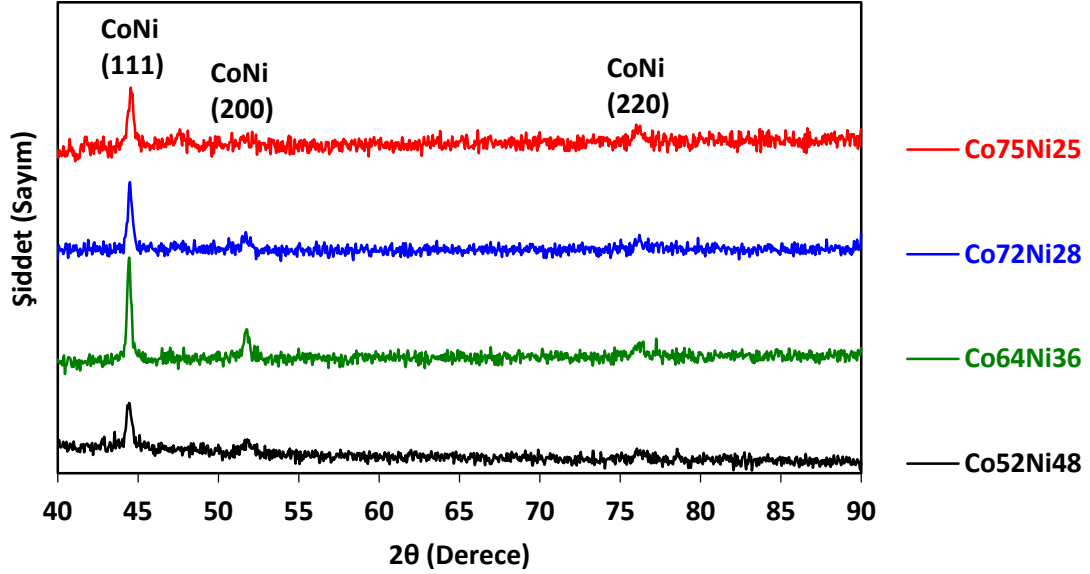
Şekil 3.29. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği



Şekil 3.30. İçeriği $0.10 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen CoNi ince filmin XRD grafiği

Şekil 3.31'teki grafikte kobalt miktarı değiştirilerek üretilen ince film alaşımların XRD analiz sonuçları grafik olarak birlikte verilmiştir. Grafikler incelendiğinde alaşım filmlerin kristal yapıda olduğu, üretilen dört adet $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$, $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$, $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$, $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım filmlerinden elde edilen piklerin kristal yönelimlerinin (111), (200) ve

(220) doğrultularında ve baskın piklerinin dördünde de (111) doğrultusunda, fcc yapıda ve β fazında olduğu (ICDD, 01-074-5694) tespit edildi. Film içerisindeki kobalt miktarı arttıkça elde XRD piklerinde baskın durumda olan (111) piklerinin 2θ açısının 44.37° ’den 44.56° ’ye doğru kaydığı, tespit edildi [99].



Şekil 3.31. İçeriği 0.04 Mol.Lt^{-1} ($\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$), 0.06 Mol.Lt^{-1} ($\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$), 0.08 Mol.Lt^{-1} ($\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$) ve 0.10 Mol.Lt^{-1} ($\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 Mol.Lt^{-1} $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.2 Mol.Lt^{-1} $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı 50°C olan elektrolitten 50 mA ’de üretilen CoNi ince filmlerin XRD grafikleri

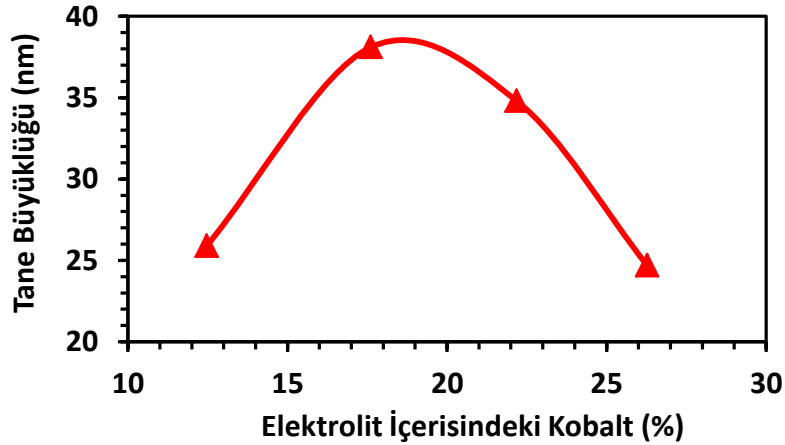
3.3.4. Kobalt miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve latis parametrelerinin bulunması

Çizelge 3.9’da $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$, $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$, $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$, $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım filmlerin XRD analiz verileriyle, bu analiz verileri yardımıyla hesaplanan tane büyüklükleri ve örgü parametrelerinden Latis (a) değeri verilmiştir. Bulunan değerler Rigaku-rint 2200 model x-ışını difraktometresi cihazı tarafından hesaplanarak bulunmuştur. Tane büyüklüğünün hesabında debye scherrer eşitliğinden faydalanılmıştır. Çizelgedeki değerleri incelediğimizde film içeriğindeki kobalt miktarının değişmesi tane büyüklüğünün 25.9 nm ile 38.1 nm arasında değişmesine neden olduğu, örgü sabiti latis (a) değerinin film içeriğindeki kobalt miktarı artışıyla 3.533560 \AA değerinden 3.519237 \AA değerine düştüğü görülmektedir.

Çizelge 3.9. Kobalt oranı değiştirilerek üretilen CoNi ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

| Film No | 2 θ (Derece) | d (Å°) | Şiddet (sayım) | FWHM | (hkl) | Latis (a) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-----------------------------------|---------------------|--------|----------------|-------|-------|-----------|---------------------|
| Co ₅₂ Ni ₄₈ | 44.37 | 2.0401 | 176 | 0.35 | 111 | 3.533560 | 25.9 |
| Co ₆₄ Ni ₃₆ | 44.420 | 2.0378 | 488 | 0.24 | 111 | 3.529520 | 38.1 |
| Co ₇₂ Ni ₂₈ | 44.421 | 2.0378 | 294 | 0.258 | 111 | 3.529506 | 34.8 |
| Co ₇₅ Ni ₂₅ | 44.56 | 2.032 | 248 | 0.36 | 111 | 3.519237 | 24.7 |

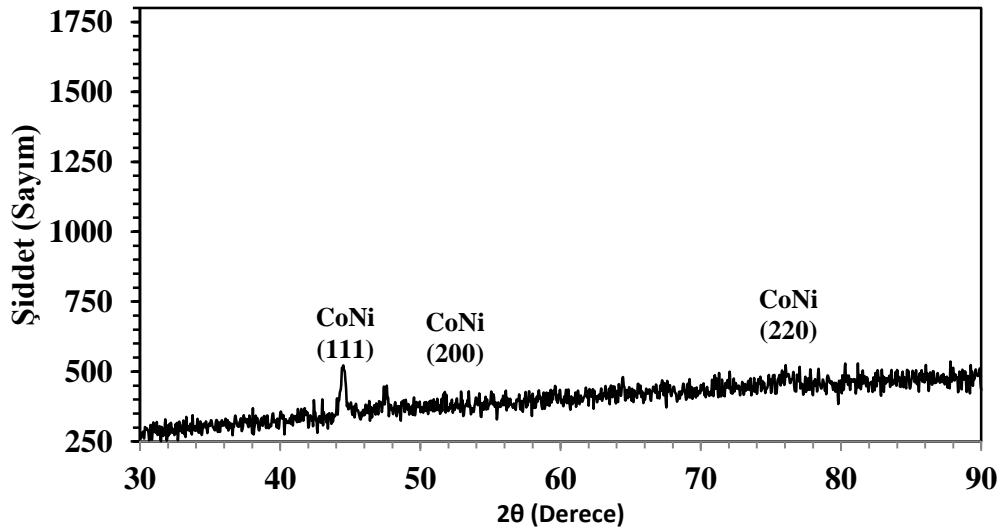
Şekil 3.32’de elektrolit içerisindeki kobalt miktarı artışıyla, CoNi alaşım film içerisinde değişen tane büyüklüklerinin değişim grafiği verilmiştir. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değişimi ile tane büyüklüğünün doğrusal artmadığı görülmektedir. Bu durumun hcp yapıdaki Co ile fcc yapıdaki Ni maddelerinin alaşım oluşturmalarında film içerisindeki madde miktarı oranlarına bağlı olarak farklı faz yapıları oluşturmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bazı alaşımlar içeriğinde hem α hem de β fazını ayrı ayrı buldukları gibi aynı anda da bulundurmaktadırlar [93].



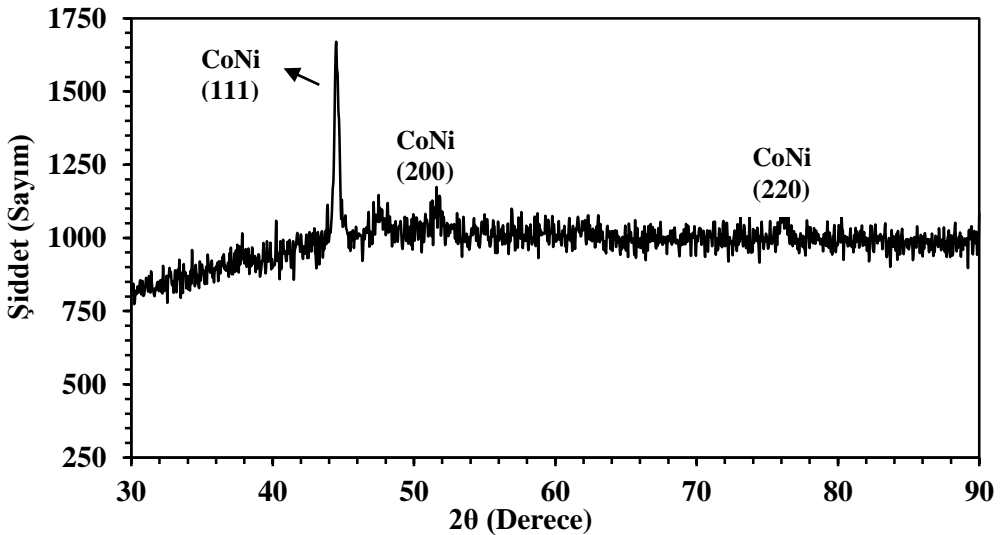
Şekil 3.32. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı (%) değişiminin CoNi ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) üzerine etkisinin grafik olarak gösterimi

3.3.5. Elektrolitteki Ni miktarı değişiminin CoNi alaşım ince filmleri üzerindeki etkisinin XRD analizleri ile incelenmesi

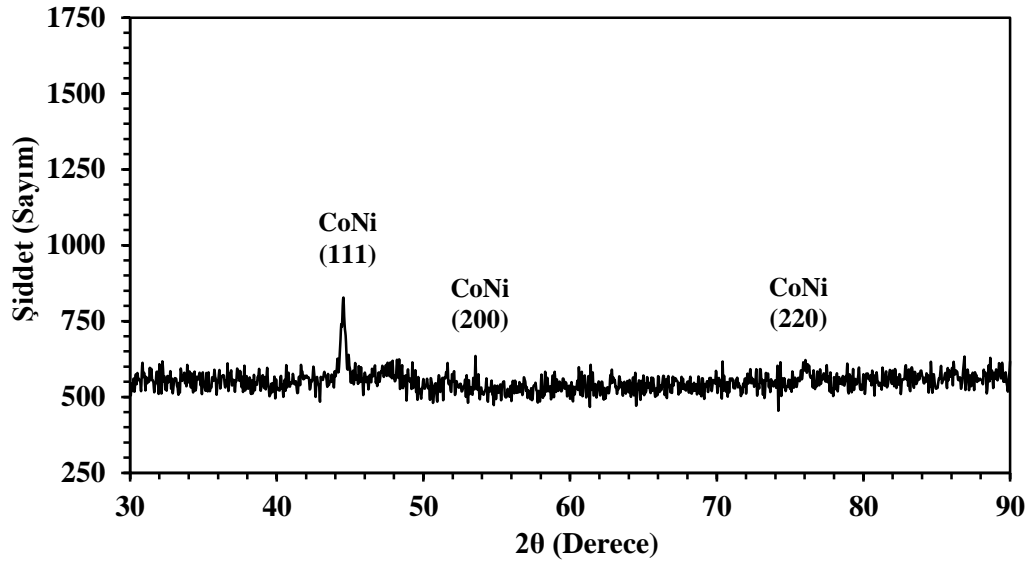
Elektrodepolama ile üretilen CoNi alaşım ince film kaplamalarının üretiminde elektrolit içerisindeki nikel madde miktarı değişiminin etkisini inceleyebilmek için XRD analizleri gerçekleştirildi. XRD analizleri elektrolit içerisindeki nikel sülfat+ nikel (II) klorür madde miktarları toplamı 0.18 Mol.Lt^{-1} , 0.22 Mol.Lt^{-1} , 0.26 Mol.Lt^{-1} , 0.30 Mol.Lt^{-1} ve 0.34 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilerek üretilen $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$, $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$, $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$, $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ ve $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ alaşım ince film kaplamalar için yapıldı. Analiz sonuçları grafik olarak Şekil 3.33, Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36 ve Şekil 3.37’de verildi.



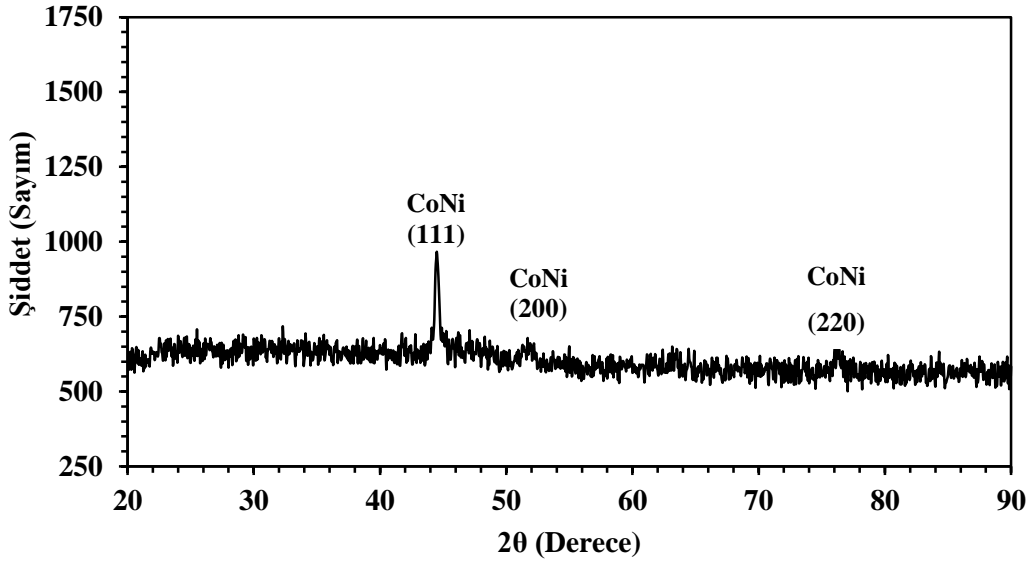
Şekil 3.33. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.04 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.14 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA ’de üretilen $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ ince filmin XRD grafiği



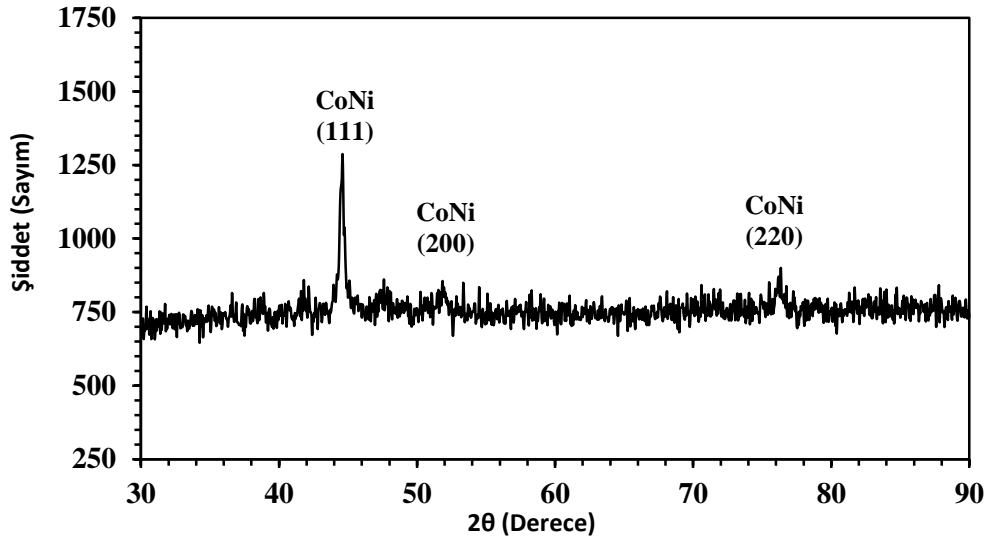
Şekil 3.34. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.16 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA ’de üretilen $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$ ince filmin XRD grafiği



Şekil 3.35. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.18 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ ince filmin XRD grafiği

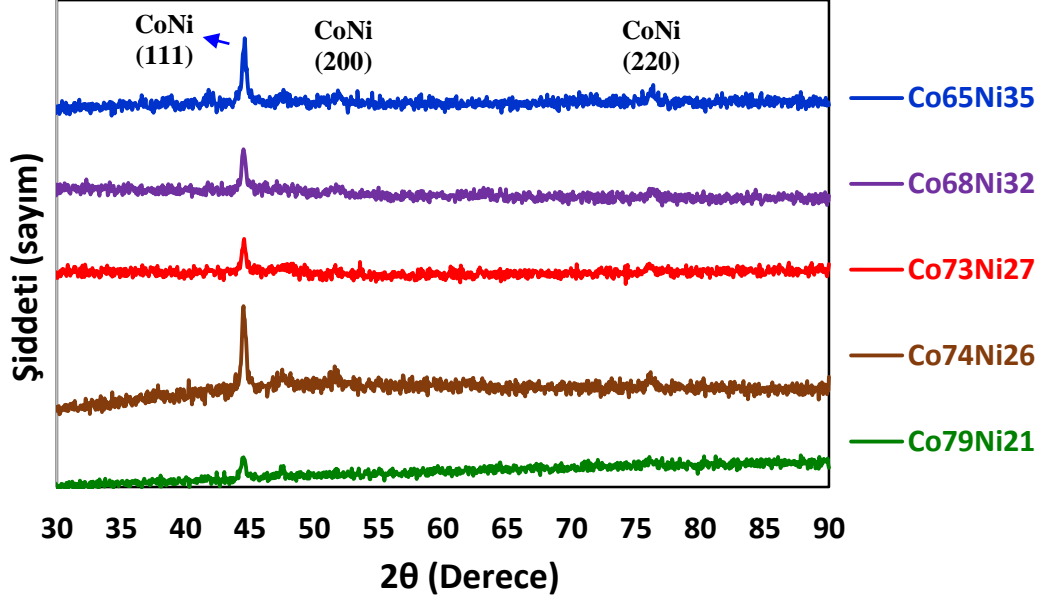


Şekil 3.36. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.10 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.20 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ ince filmin XRD grafiği



Şekil 3.37. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.12 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, $0.22 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ ince filmin XRD grafiği.

Şekil 3.38'deki grafikte elektrolit içerisindeki nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi ince film alaşımların XRD analiz sonuçları grafik olarak toplu verilmiştir. Grafikleri incelediğimizde üretilen beş adet alaşım ince filmin hepsinde elektrodopolama sonucu kristal yapı meydana geldiği yansıma piklerinden anlaşılmaktadır. Üretilen beş adet $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$, $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$, $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$, $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ ve $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ alaşım ince filmlerinden elde edilen kristal yönelim piklerinin (111), (200) ve (220) doğrultularında ve baskın piklerinin hepsinde de (111) doğrultusunda, fcc yapıda ve β fazında olduğu (ICDD, 01-074-5694) tespit edildi. Film içerisindeki nikel miktarı arttıkça elde XRD piklerinde baskın durumda olan (111) piklerinin 2θ açısının 44.46° 'den 44.59° 'ye doğru kaydığı, tespit edildi [99].



Şekil 3.38. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.04 Mol.Lt^{-1} , 0.06 Mol.Lt^{-1} , 0.08 Mol.Lt^{-1} , 0.10 Mol.Lt^{-1} ve $0.12 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.14 Mol.Lt^{-1} , 0.16 Mol.Lt^{-1} , 0.18 Mol.Lt^{-1} , 0.20 Mol.Lt^{-1} ve $0.22 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH}=0.45$, sıcaklığı $50 \text{ }^\circ\text{C}$ olan elektrolitten 50 mA 'de üretilen CoNi ince filmlerin XRD grafikleri.

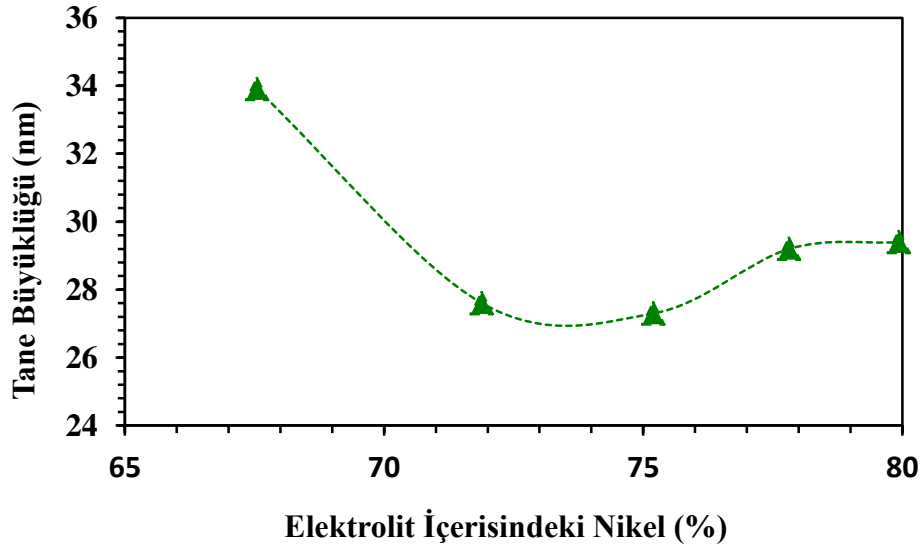
3.3.6. Nikel miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve latis parametreleri

Çizelge 3.10'da elektrolit içerisindeki nikel miktarı değiştirilerek üretilen $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ alaşım filmlerin XRD analiz verileriyle, bu analiz verileri yardımıyla hesaplanan tane büyüklükleri ve örgü parametrelerinden Latis (a) değeri verilmiştir. Bulunan değerler Rigaku-rint 2200 model x-ışını difraktometresi cihazı yardımıyla otomatik olarak hesaplanarak bulundu. Tane büyüklüğünün hesabında Debye Scherrer eşitliğinden faydalanılmıştır. Film içeriğindeki nikel miktarının değişmesi, tane büyüklüğünün 27.6 nm ile 33.9 nm arasında değişmesine neden olmakta, örgü sabiti latis (a) değerinin film içeriğindeki nikel miktarı artışıyla 3.51635 \AA değeri ile 3.526243 \AA değeri arasında değişmesine neden olmaktadır.

Çizelge 3.10. Nikel oranı değiştirilerek üretilen CoNi ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

| Film No | 2θ (Derece) | d (Å°) | Şiddet (sayım) | FWHM | (hkl) | Latis (a) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-----------------------------------|-------------|--------|----------------|------|-------|-----------|---------------------|
| Co ₇₉ Ni ₂₁ | 44.546 | 2.0323 | 221 | 0.26 | 111 | 3.520119 | 33.9 |
| Co ₇₄ Ni ₂₆ | 44.46 | 2.0359 | 479 | 0.32 | 111 | 3.526243 | 27.6 |
| Co ₇₃ Ni ₂₇ | 44.48 | 2.0351 | 192 | 0.33 | 111 | 3.524968 | 27.3 |
| Co ₆₈ Ni ₃₂ | 44.50 | 2.0345 | 238 | 0.31 | 111 | 3.523863 | 29.2 |
| Co ₆₅ Ni ₃₅ | 44.596 | 2.0302 | 341 | 0.30 | 111 | 3.516350 | 29.4 |

Şekil 3.39’da elektrolit içerisindeki nikel miktarı artışıyla, CoNi alaşım film içerisinde değişen tane büyüklüklerinin değişim grafiği verilmiştir. Elektrolit içerisindeki nikel miktarı ile depolanan ince film alaşımın tane büyüklüğünün doğrusal artmadığı görülmektedir. Bu durumun hcp yapıdaki Co ile fcc yapıdaki Ni maddelerinin alaşım oluşturmalarında film içerisindeki madde miktarı oranlarına göre farklı faz yapıları oluşturmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. CoNi alaşımlar içeriğinde hem α hem de β fazını ayrı ayrı bulundurdukları gibi aynı anda da bulunabilmektedir [93]. Alaşımın faz yapısındaki değişim kristal yapıyı ve tane büyüklüklerini etkilemektedir.



Şekil 3.39. Elektrolit içerisindeki Nikel (%) oranı değişimine göre Co_xNi_{1-x} ince filmlerin tane büyüklüğünün (nm) değişim grafiği

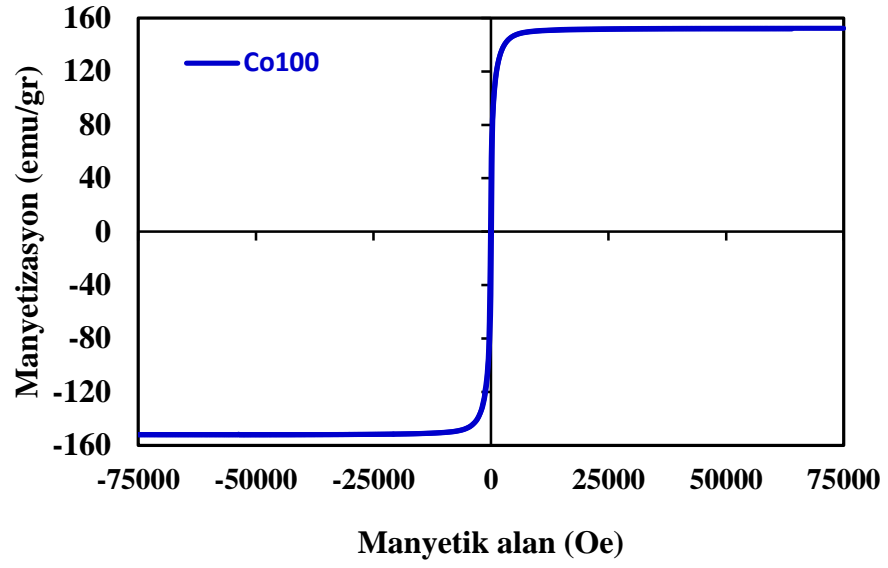
3.4. CoNi Alaşım İnce Filmlerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

Elektrodepolama yöntemiyle ürettiğimiz Co, Ni ve CoNi alaşım filmlerin manyetik özelliklerini inceleyebilmek Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) ölçümleri yapıldı. Manyetik ölçümler, 300 K sabit sıcaklıkta, manyetik alan -75 ile +75 kOe aralığında değiştirilerek ince film kaplamalar üzerinde oluşan manyetizasyon (emu/gr) değerleri ölçüldü. VSM deneyleri üretilen ince filmlerin koersivite (H_c), doyum manyetizasyonu (M_s) ve kalıcı manyetizasyon (M_r) değerlerini bulabilmek için histerezis eğrileri elde edilecek şekilde geręekleřtirildi. Bunun için önce örnek film üzerine 0'dan başlayarak +75000 Oe kadar manyetik alan uygulandı, sonra +75000 Oe'den -75000 O'e kadar daha sonrada -75000 Oe'den +75000 Oe kadar manyetik alan uygulanarak histerezis eğri döngüsü tamamlandı. Elde edilen VSM sonuçları grafik olarak gösterildiğinde histerezis eğrileri elde edildi. Üretilen bütün filmlerin histerezis eğrilerinden ayrı ayrı konu başlıkları altında manyetik özelliklerden koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon değerlerinin değişimi incelendi.

3.4.1. Kobalt ince filmin manyetik özelliklerinin VSM analizi ile incelenmesi

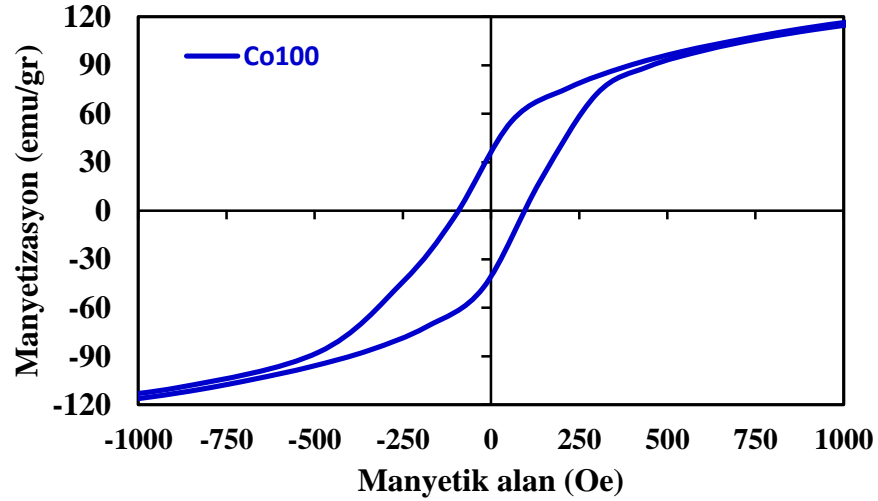
Saf kobalt ince filminin manyetik özelliklerini inceleyebilmek için VSM ölçümleri yapıldı ve ölçme sonuçları Şekil 3.40'ta, Şekil 3.41'de ve Şekil 3.42'de grafik olarak verildi. Kobaltın manyetik ölçüm sonuçları grafik olarak gösterildiğinde histerezis eğrisi elde edildi ve histerezis eğrisinden ferromanyetik malzeme davranışı sergilediği görüldü.

Kobaltın histerezis eğrisinden koersivite doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyonu bulabilmek için uygulanan manyetik alan değerleri inceleme aralığı çizilen grafiklerde farklı alındı. Şekil 3.40'ta verilen grafikten +75000 ile -75000 arasında ince film üzerine uygulanan manyetik alan karşısında meydana gelen doyum manyetizasyonu değeri (manyetik moment) emu/gr cinsinden maksimum değeri 152.27 emu/gr bulundu.



Şekil 3.40. Saf kobalt (Co) ince film üzerine uygulanan +75000 ile -75000 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

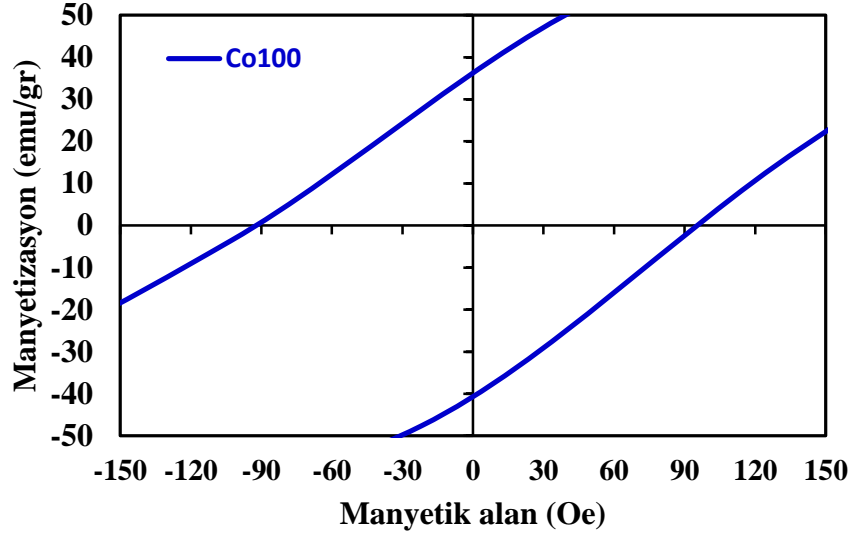
Şekil 3.41’de kobalt ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değeri grafik olarak gösterilmiştir. Elde edilen grafikte histerezis eğrisi döngüsü açıkça görülmektedir. Bu grafikteki histerezis eğrisine bakarak kobaltın ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.41. Saf kobalt (Co) ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

Saf kobaltın koersivite ve kalıcı manyetizasyon (artık mıknatısiyet) değeri; Şekil 3.42’de verilen +150 ile -150 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin gösterildiği eğriden bulunabilmektedir. Eğri üzerinden ters yönde zorlayıcı alan kuvveti olan koersivite (H_c) değeri yatay eksendeki

manyetik alan kısmında, pozitif ve negatif bölge toplanıp ikiye bölündüğünde 93 Oe bulunmaktadır. Bulunan bu koersivite değeri kobaltın sert manyetik malzeme olduğunu göstermektedir. Kalıcı manyetizasyon değeri Şekil 3.42’de ki eğrinin düşey ekseninden pozitif ve negatif kısmın mutlak değer toplamının ikiye bölünmesiyle bulunabilmektedir. Eğri üzerinden bu işlemi yaptığımızda kalıcı manyetizasyon (M_r) değeri 38.80 emu/gr olarak bulunmaktadır.

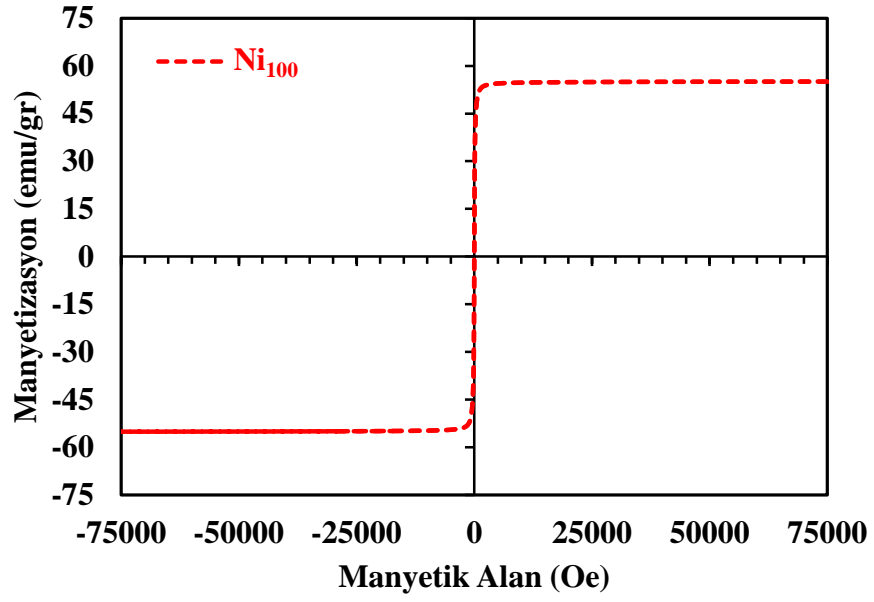


Şekil 3.42. Saf kobalt (Co) ince film üzerine uygulanan +150 ile -150 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

3.4.2. Nikel İnce Filmin Manyetik Özelliklerinin VSM Analizi ile İncelenmesi

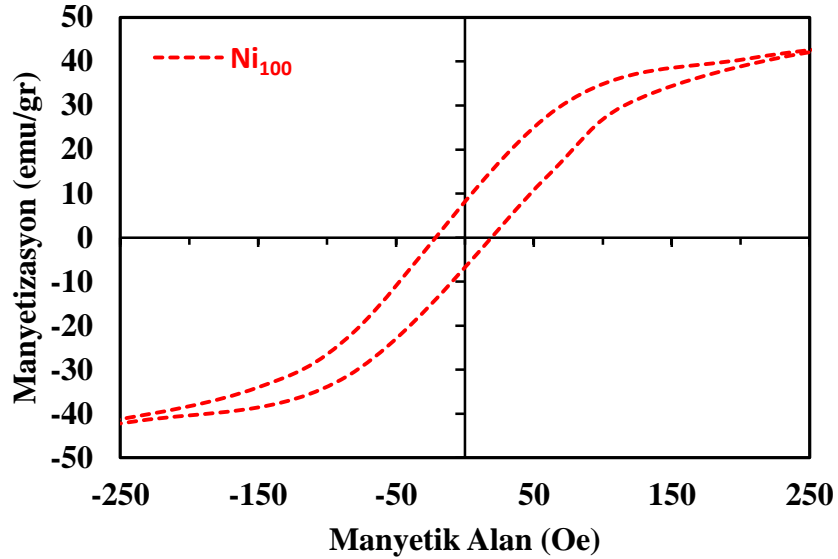
Nikel ince filminin manyetik özelliklerini inceleyebilmek için VSM ölçümleri yapıldı ve sonuçları Şekil 3.43'te, Şekil 3.44'te ve Şekil 3.45'te grafik olarak verildi. Bulunan manyetik ölçüm sonuçları grafik olarak gösterildiğinde histeresis eğrisi elde edildi ve eğriden nikel ince filmin ferromanyetik malzeme davranışı sergilediği görülmektedir. Histerisiz eğrisinden koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyonu bulabilmek için uygulanan manyetik alan inceleme aralığı grafiklerde farklı alındı.

Şekil 3.43'te verilen grafikten +75000 ile -75000 Oe arasında ince film üzerine uygulanan manyetik alan karşısında meydana gelen doyum manyetizasyonunun (manyetik moment) emu/gr cinsinden maksimum değeri 55.027 emu/gr bulundu.



Şekil 3.43. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +75000 ile -75000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

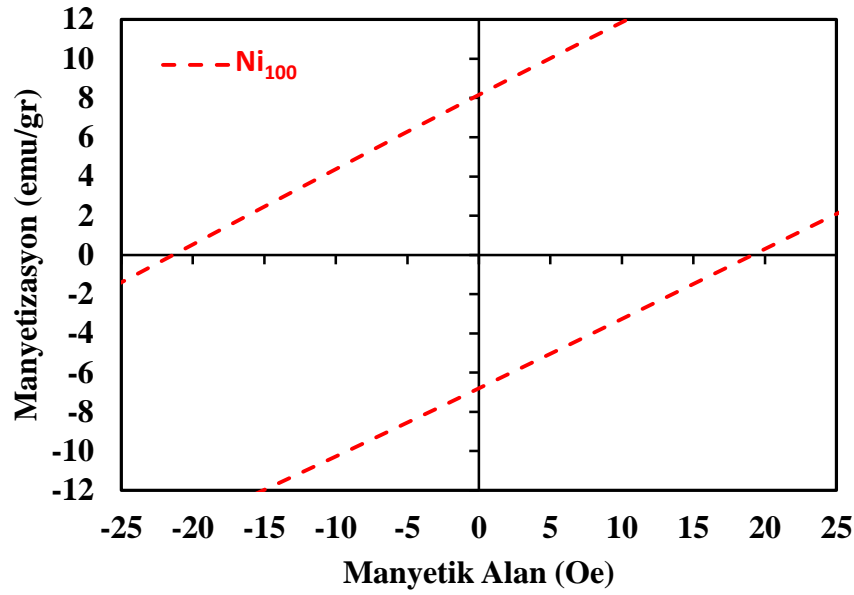
Şekil 3.44'te nikel ince film üzerine +250 ile -250 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değeri grafik olarak verildi. Elde edilen grafikte histerezis eğrisi döngüsü açıkça görülmektedir. Bu grafikteki histerezis eğrisinden nikel ince filmin ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3.44. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +250 ile -250 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

Saf nikelin kalıcı manyetizasyon (artık mıknatısiyet) ve koersivite değeri; Şekil 3.45'te verilen +25 ile -25 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon

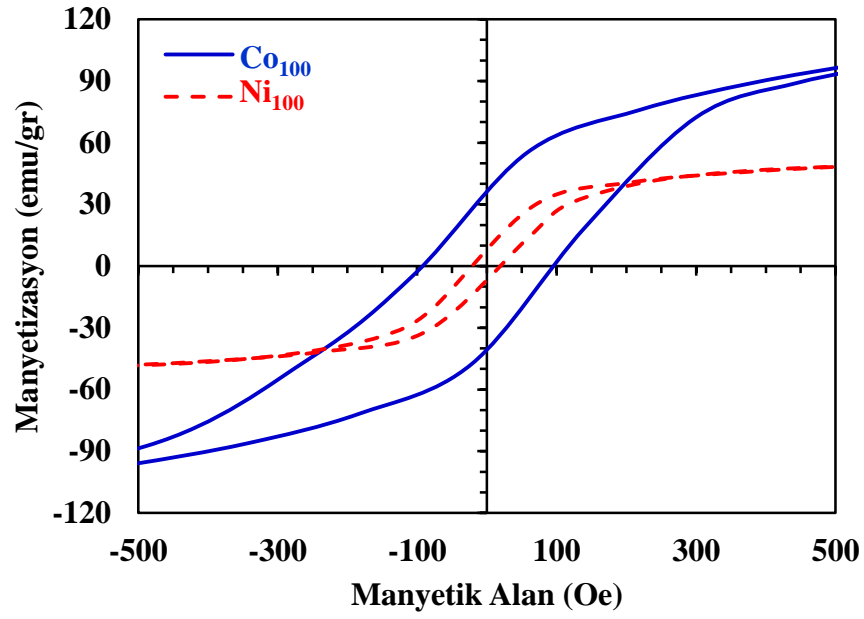
(emu/gr) değerinin gösterildiği eğriden bulunabilmektedir. Eğri üzerinden ters yönde zorlayıcı alan kuvveti olan koersivite (H_c) değeri yatay eksendeki manyetik alan kısmında, pozitif ve negatif bölge toplamı ikiye bölündüğünde 13.8 Oe bulunmaktadır. Bulunan bu koersivite değeri nikelin sert manyetik malzeme olduğunu göstermektedir. Ancak; koersivite değeri yumuşak manyetik malzemeye yakın bir değer elde edilmiştir. Kalıcı manyetizasyon değeri Şekil 3.45'te ki eğrinin düşey ekseninden pozitif ve negatif kısmın mutlak değer toplamının ikiye bölünmesiyle bulunabilmektedir. Eğri üzerinden bu işlemi yaptığımızda kalıcı manyetizasyon (M_r) değeri 5.17 emu/gr bulundu.



Şekil 3.45. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +25 ile -25 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

3.4.3. Saf nikel ve kobalt ince filmlerin histerezis eğrilerinin karşılaştırılması

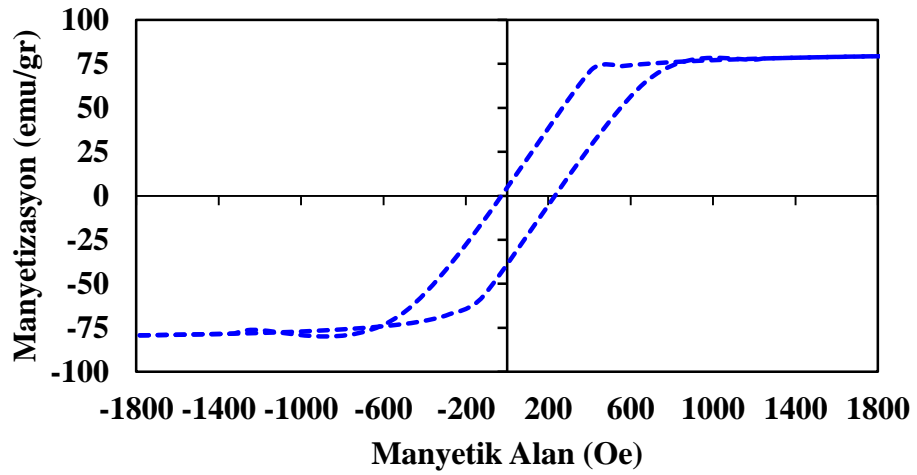
Şekil 3.46'da kobalt ve nikel ince filmlerin histerezis eğrileri birlikte verilmiştir. Eğrilerden de görülebileceği gibi kobalt ve nikelin her ikisi de ferromanyetik malzeme özelliği göstermektedir. Kobaltın doyum manyetizasyon, koersivite ve kalıcı manyetizasyon değerleri nikel göre çok daha büyük değerlerdedir. Bu durum grafikte de açıkça görülmektedir. Ancak her ikisi beraber CoNi alaşımını oluşturduğunda çok daha farklı bir manyetik özellik gösterebilmektedir.



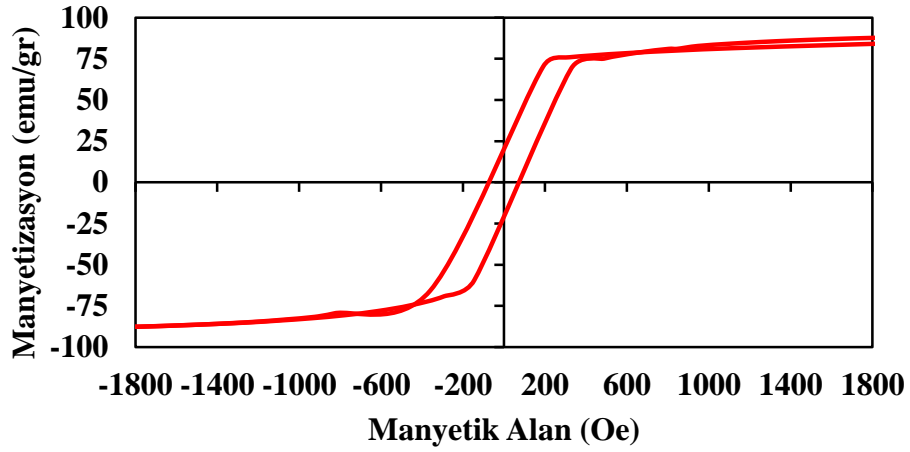
Şekil 3.46. Saf nikel (Ni) ince film üzerine +500 ile -500 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

3.4.4. Elektrolitteki Co miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerinin VSM analizleri ile incelenmesi

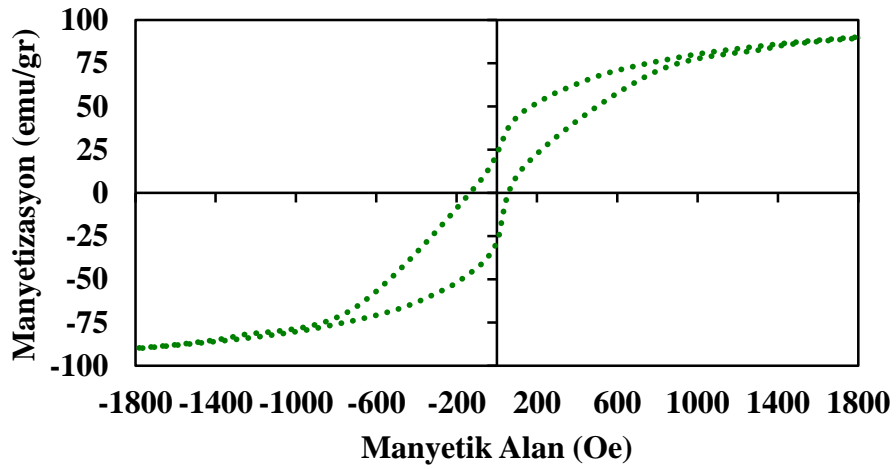
Kobalt nikel alaşımların manyetik özelliklerindeki değişimi daha iyi anlayabilmek için elektrolit içerisindeki Co^{2+} metal iyonları değiştirilerek üretilen ince film alaşımların VSM analizleri yapıldı. VSM analizlerinden elde edilen sonuçlar grafik gösterildiğinde Şekil 3.47’de, Şekil 3.48’de, Şekil 3.49’da ve Şekil 3.50’deki histerezis grafikleri elde edildi. Histerezis grafiklerinden analizi yapılan alaşım ince filmlerin hepsinin de ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği tespit edildi. Üretilen ince film kaplamaların grafikleri Şekil 3.47’de $Co_{52}Ni_{48}$, Şekil 3.48’de $Co_{64}Ni_{36}$, Şekil 3.49’da $Co_{72}Ni_{28}$ ve Şekil 3.50’de $Co_{75}Ni_{25}$ verildi.



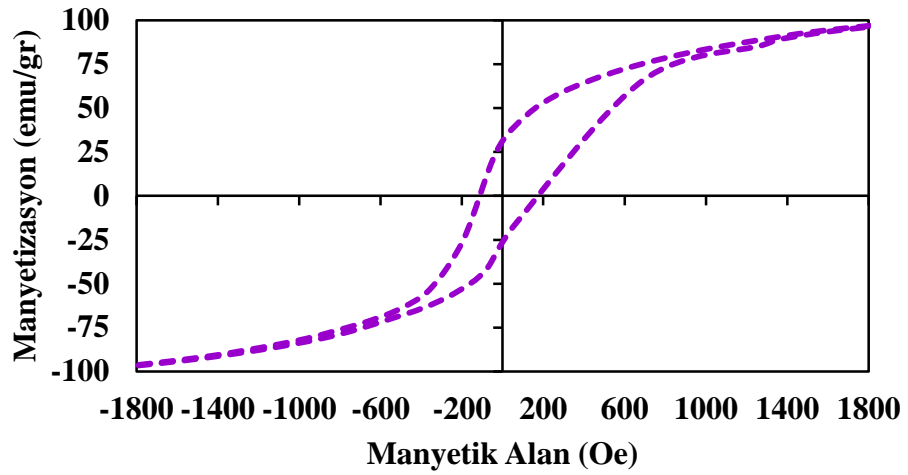
Şekil 3.47. $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.



Şekil 3.48. $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

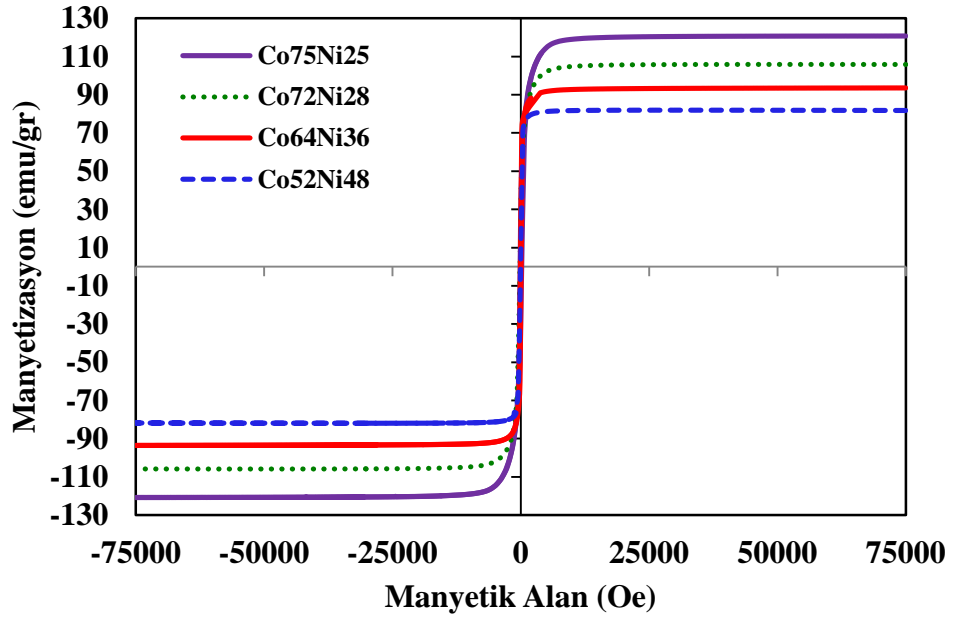


Şekil 3.49. $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.



Şekil 3.50. $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım ince film üzerine +1800 ile -1800 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

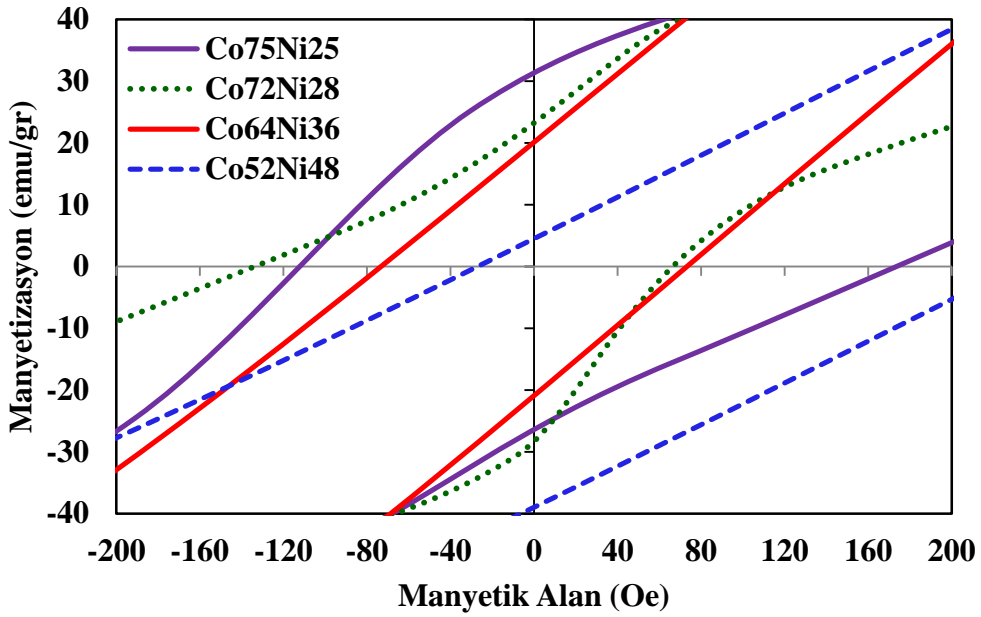
Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin VSM analizlerinde elde edilen histerezis grafikleri Şekil 3.51’de toplu olarak birlikte verilmiştir.



Şekil 3.51. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değiştirilerek üretilen $\text{Co}_{52}\text{Ni}_{48}$, $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$, $\text{Co}_{72}\text{Ni}_{28}$ ve $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ alaşım ince filmler üzerine +75000 ile -75000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin grafik olarak gösterimi.

Üretilen CoNi alaşım ince filmlerin doyum manyetizasyonunu bulabilmek için +75000 ile -75000 arasında manyetik alan uygulandı (Şekil 3.51). Uygulanan manyetik alan karşısında meydana gelen doyum manyetizasyonunun (manyetik moment) emu/gr cinsinden maksimum M_s değerleri bulundu ve Çizelge 3.11’de sonuçları verildi.

Sonuçlarda doyum manyetizasyon en büyük değeri film içeriğinde kobalt miktarı en fazla olan (%75) $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ filminde 120.72 emu/gr bulundu.



Şekil 3.52. CoNi alaşım ince film üzerine +200 ile -200 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin grafik olarak gösterimi.

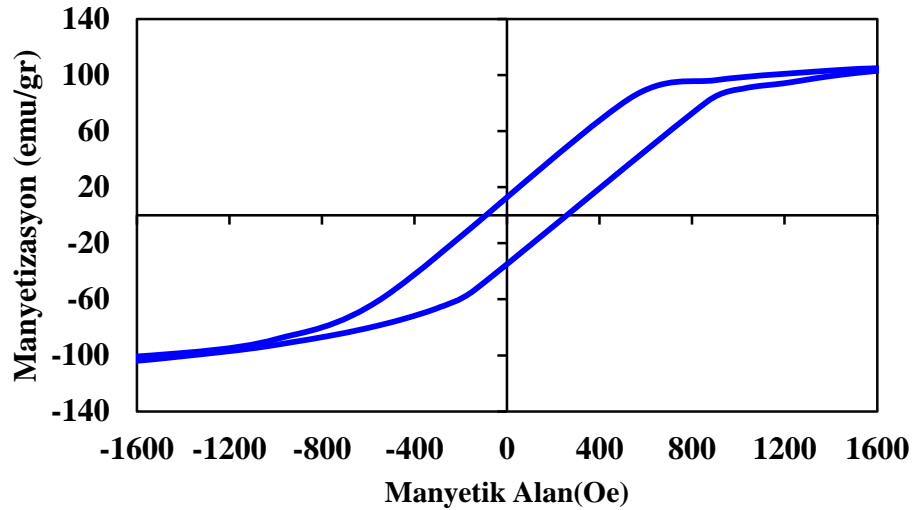
CoNi alaşım filmlerin kalıcı manyetizasyon (artık mıknatısiyet) ve koersivite değerleri; Şekil 3.52’de verilen +200 ile -200 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin gösterildiği eğriden bulundu. Eğri üzerinden ters yönde zorlayıcı alan kuvveti olan koersivite (H_c) değerleri her bir film için yatay eksendeki manyetik alan kısmında, pozitif ve negatif bölge toplanıp ikiye bölünerek bulundu ve sonuçları Çizelge 3.11’de verildi. En büyük koersivite değeri kobalt içeriği en büyük olan $\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$ filminde 135 Oe bulundu. Bulunan bu koersivite değeri alaşım ince filmin sert manyetik malzeme olduğunu göstermektedir. Kalıcı manyetizasyon değeri Şekil 3.52’de ki eğrinin düşey ekseninden pozitif ve negatif kısmın mutlak değer toplamının ikiye bölünmesiyle bulundu. Eğri üzerinden bu işlemi yaptığımızda en büyük kalıcı manyetizasyon (M_r) değeri kobalt içeriği en fazla olan ince film için 56 emu/gr bulundu.

Çizelge 3.11. Kobalt miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin VSM analizleri sonucu bulunan koersivite, kalıcı manyetizasyon ve doyum manyetizasyon değerleri.

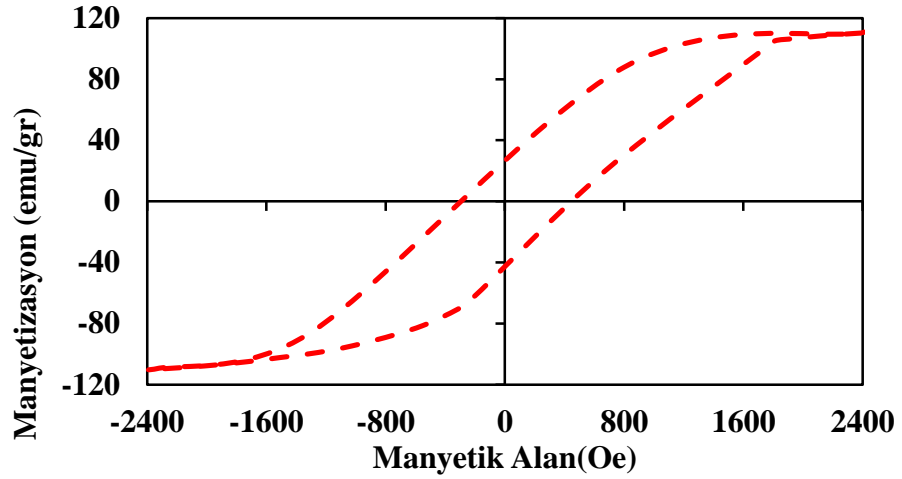
| Film No | Kobalt (%) | Nikel (%) | Kalıcı Mıknatıslık (emu/gr) | Koersivite (Oe) | Doyum Manyetizasyonu (emu/gr) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-----------------------------------|------------|-----------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| Co ₅₂ Ni ₄₈ | 52 | 48 | 20 | 128 | 81.78 | 25.9 |
| Co ₆₄ Ni ₃₆ | 64 | 36 | 21 | 70 | 93.56 | 38.1 |
| Co ₇₂ Ni ₂₈ | 72 | 28 | 32 | 99 | 105.85 | 34.8 |
| Co ₇₅ Ni ₂₅ | 75 | 25 | 56 | 135 | 120.72 | 24.7 |

3.4.5. Elektrolitteki Ni miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerinin VSM analizleri ile incelenmesi

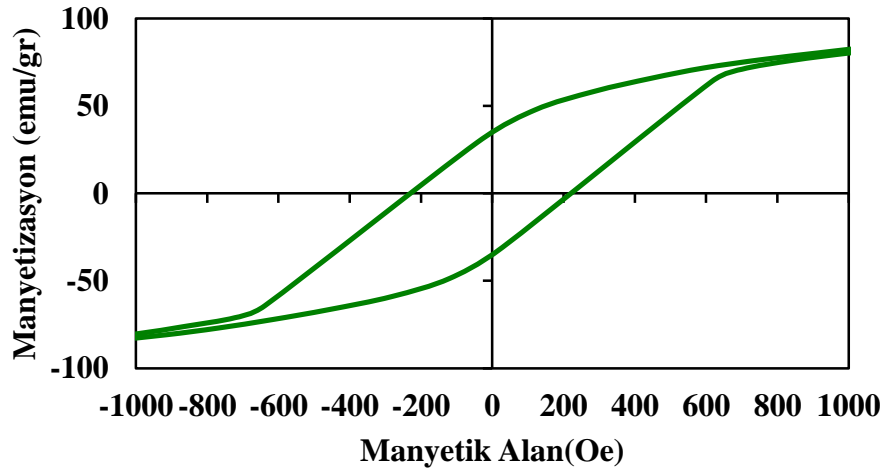
CoNi alaşım ince filmlerin manyetik özelliklerindeki değişimi daha iyi anlayabilmek için elektrolit içerisindeki Ni²⁺ metal iyonları değiştirilerek üretilen ince filmlerin VSM analizleri yapıldı. VSM analizlerinden elde edilen sonuçlar grafik olarak gösterildiğinde Şekil 3.53, Şekil 3.54, Şekil 3.55, Şekil 3.56 ve Şekil 3.57'deki histerezis grafikleri elde edildi. Histerezis grafiklerinden analizi yapılan alaşım ince filmlerin ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği tespit edildi. Nikel değiştirilerek üretilen ince film kaplamaların grafikleri Şekil.3.53'te Co₇₉Ni₂₁, Şekil 3.54'te Co₇₄Ni₂₆, Şekil 3.55'te Co₇₃Ni₂₇, Şekil 3.56'da Co₆₈Ni₃₂ ve Şekil 3.57'de Co₆₅Ni₃₅ verildi.



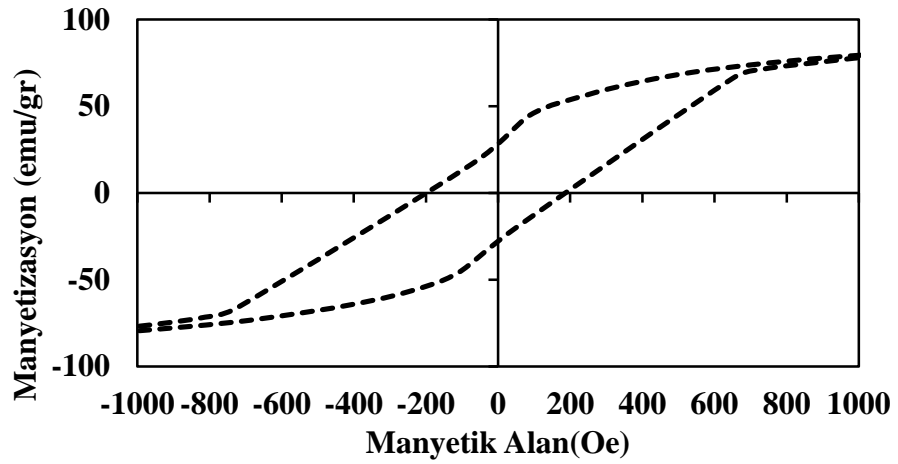
Şekil 3.53. Co₇₉Ni₂₁ alaşım ince film üzerine +1600 ile -1600 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.



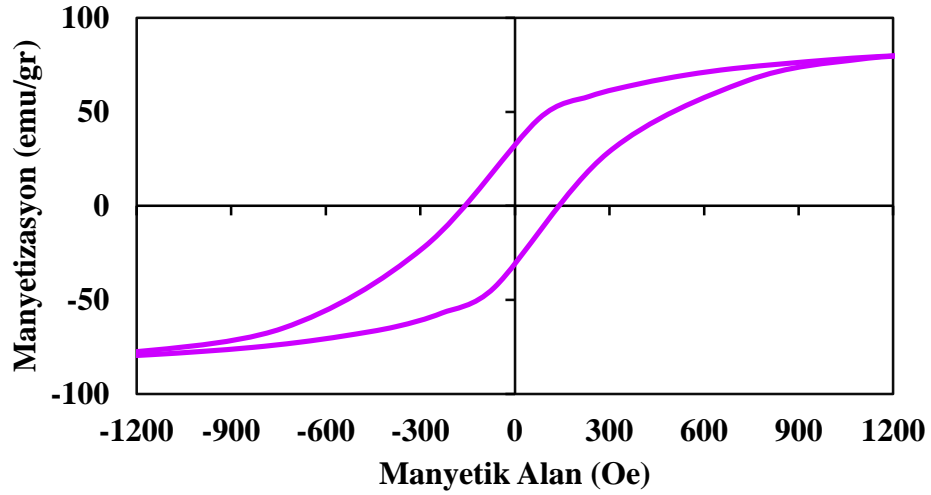
Şekil 3.54. $\text{Co}_{74}\text{Ni}_{26}$ alaşım ince film üzerine +2400 ile -2400 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.



Şekil 3.55. $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ alaşım ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

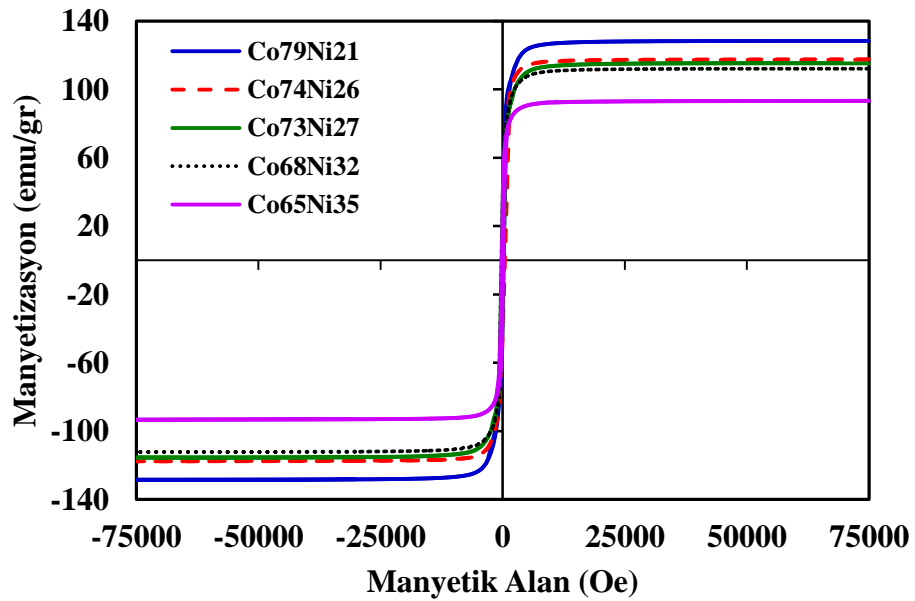


Şekil 3.56. $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ alaşım ince film üzerine +1000 ile -1000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.



Şekil 3.57. $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ alaşım ince film üzerine +1200 ile -1200 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

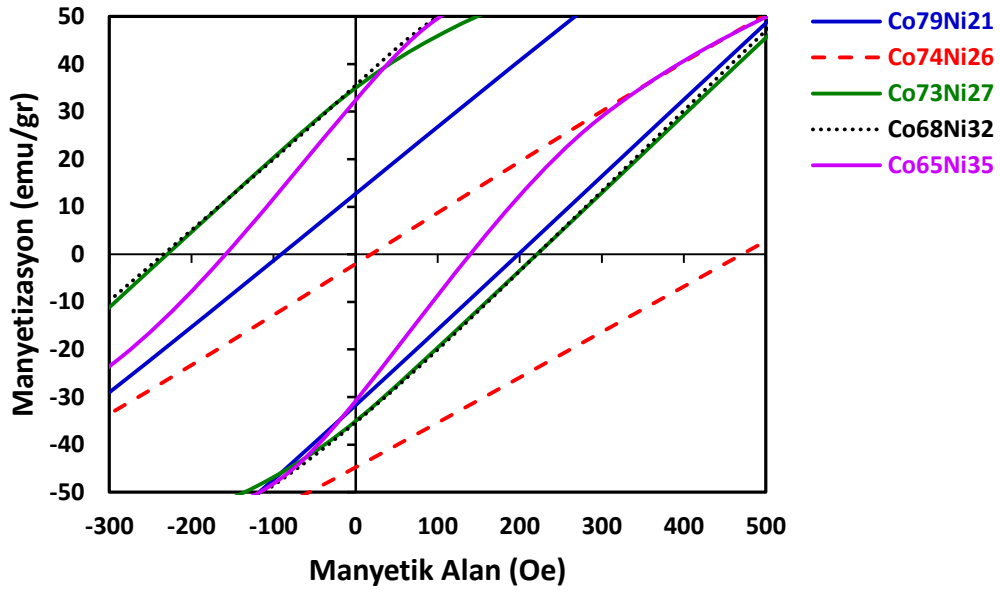
Nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin VSM analizleri sonucunda elde edilen histerezis grafikleri Şekil 3.58’de toplu olarak birlikte verilmiştir.



Şekil 3.58. $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ alaşım ince film üzerine +2000 ile -2000 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

Nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin doyum manyetizasyonu, +75000 ile -75000 arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçüldü ve sonucu Şekil 3.58’de grafik olarak verildi. Uygulanan manyetik alan karşısında meydana gelen doyum manyetizasyonunun (manyetik moment) emu/gr cinsinden maksimum M_s değeri

film içeriğinde kobalt miktarı en fazla olan (%79) $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ filminde 135.9 emu/gr bulundu.



Şekil 3.59. $\text{Co}_{79}\text{Ni}_{21}$ alaşım ince film üzerine +500 ile -300 Oe arasında uygulanan manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerinin grafik olarak gösterimi.

Kalıcı manyetizasyon (artık mıknatısiyet) ve koersivite değerlerini bulabilmek için üretilen alaşım filmlerin VSM analiz ölçümlerinin toplu olarak verildiği Şekil 3.58'den bulundu. Şekil 3.59'dan koersivite ve kalıcı mıknatıslık değerleri +500 ile -300 Oe arasındaki manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon (emu/gr) değerlerinin gösterildiği eğriden bulundu. Eğri üzerinden ters yönde zorlayıcı alan kuvveti olan koersivite (H_c) değerleri her bir film için yatay eksenindeki manyetik alan kısmında, pozitif ve negatif bölge toplanıp ikiye bölünerek bulundu ve sonuçları Çizelge 3.12'de verildi. En büyük koersivite değeri $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ filminde 228 Oe bulundu. Bulunan bu koersivite değeri alaşım ince filmin sert manyetik malzeme olduğunu göstermektedir. Kalıcı manyetizasyon değeri Şekil 3.59'da ki eğrinin düşey ekseninden pozitif ve negatif kısmın mutlak değer toplamının ikiye bölünmesiyle bulundu. Eğri üzerinden bu işlemi yaptığımızda en büyük kalıcı manyetizasyon (M_r) değeri $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ ince film için 41 emu/gr bulundu.

Çizelge 3.12. Nikel miktarı değiştirilerek üretilen CoNi alaşım ince filmlerin VSM analizleri sonucu bulunan koersivite, kalıcı manyetizasyon ve doyum manyetizasyon değerleri.

| Film No | Film İçerisindeki Kobalt (%) | Film İçerisindeki Nikel (%) | Kalıcı Mıknatıslık (emu/gr) | Koersivite (Oe) | Doyum Manyetizasyonu (emu/gr) | Tane Büyüklüğü (nm) |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| Co ₇₉ Ni ₂₁ | 78.95 | 21.05 | 23 | 198 | 135.90 | 33.9 |
| Co ₇₄ Ni ₂₆ | 73.71 | 26.29 | 21 | 224 | 117.65 | 27.6 |
| Co ₇₃ Ni ₂₇ | 72.57 | 24.43 | 41 | 225 | 115.45 | 27.3 |
| Co ₆₈ Ni ₃₂ | 67.94 | 32.06 | 34 | 228 | 112.2 | 29.2 |
| Co ₆₅ Ni ₃₅ | 65.13 | 34.87 | 32 | 150 | 93.35 | 29.4 |

3.4.6. Co, Ni ve CoNi alaşımların doyum manyetizasyonu, koersivite ve kalıcı manyetizasyon değerlerinin karşılaştırılması

Ferromanyetik özellik gösteren malzemelerde manyetik alan değeri (+) veya (-) yönde arttırıldığında belirli bir değerden sonra manyetik momentler manyetik alan yönünde dizilir ve manyetizasyon değeri değişmez bu değere doyum manyetizasyonu (Ms) denir. Uygulanan manyetik alan şiddeti değişimi karşısında ince filmler üzerinde oluşan Ms değeri; en yüksek saf kobalt (Co₁₀₀) filmi üzerinde (152.27 emu/gr), en düşük saf nikel (Ni₁₀₀) filmi üzerinde 55.02 emu/gr ölçüldü. Bu sonuçlara göre; kobalt metal film üzerine manyetik alan uygulandığı zaman oluşan manyetik moment (emu/gr) değeri nikel metaline göre çok daha yüksek değerlerde elde edilmektedir.

Manyetik momente dolayısıyla doyum manyetizasyon değerine etki eden en önemli faktörler ince film içeriğinde bulunan kobalt madde miktarı ve kristal yapının durumudur. Kristal yapıya sahip CoNi alaşımlar yüksek doyum manyetizasyonuna sahip iken, amorf özellik gösteren alaşımlar çok daha düşük manyetik moment ve doyum manyetizasyonuna sahiptir. Alaşım içerisindeki kobalt miktarı düşük oradaysa uygulanan manyetik alan karşısında elde edilen manyetik moment ve doyum manyetizasyonunun küçük değerlerde olduğu literatürde rapor edilmektedir [100-101].

Ürettiğimiz kobalt nikel alaşımları manyetizasyon ölçüm sonuçları literatürle uyumlu çıkmaktadır. CoNi nikel alaşım ince filmler elektrolit içerisindeki kobalt miktarı ve nikel miktarı değiştirilerek iki seri halinde üretildi. VSM analizleri sonucunda kobalt içeriği en yüksek olan Çizelge 3.12’de gösterilen Co₇₉Ni₂₁ ince filmi ve doyum manyetizasyon değeri alaşımlar içerisinde ölçülen en yüksek değer 135.9 emu/gr’dır.

Doymuş manyetizasyonu 81.78 emu/gr ile en küçük olan alaşım ince film içerisinde en az kobalt oranına sahip olan ve Çizelge 3.11’de gösterilen $Co_{52}Ni_{48}$ alaşım ince filmidir. Ölçülen bu değerler saf kobalt ve saf nikel ince filminin sahip olduğu doymuş manyetizasyon değerleri arasında çıkmaktadır.

Koersivite (H_c); malzeme üzerinde meydana gelen kalıcı manyetizasyonu yok etmek için malzeme üzerine uygulanan ters yöndeki manyetik alan değerine denilmektedir. Manyetik malzemelerin koersivite değerleri; manyeto kristal anizotropi ve tane büyüklüğünden büyük oranda etkilenmektedir. Malzemelerin tane boyutlarının düşmesi, uygulanan manyetik etki alanının boyutunda düşüşe, bu da koersivite değerlerinin düşmesine neden olur. Koersivitesi küçük malzemeler ($H_c < 12.5$ Oe) yumuşak manyetik malzemeler, H_c değeri büyük olan malzemeler ($H_c > 12.5$ Oe) sert manyetik malzemeler olarak sınıflandırılır.

Üretilen ince filmlerin koersivite değeri, VSM ölçümlerinden elde edilen histerezis grafiklerinden saf kobaltın (Co_{100}) koersivite değeri 93 Oe, saf nikelin (Ni_{100}) 13.8 Oe olduğu bulundu. Bu sonuçlar kobaltın sert manyetik malzeme özelliği gösterdiği, nikelin de sert manyetik malzeme olduğu ancak yumuşak manyetik malzeme özelliğine çok yakın değerde olduğu görüldü.

Üretilen $CoNi$ alaşım malzemelerin koersivite değerleri incelendiğinde en yüksek koersivite değerinin $Co_{68}Ni_{32}$ alaşım ince filminin ve 228 Oe olduğu, en küçük koersiviteye sahip olan ince filmin $Co_{64}Ni_{36}$ ve değerinin 70 Oe olduğu bulundu. Histerezis eğrilerinden üretilen bütün filmlerin ferromanyetik malzeme davranışı sergilediği ve sert manyetik malzeme özelliği gösterdiği tespit edildi. Saf kobalt ve saf nikelin koersivite değerlerinin $CoNi$ alaşımların koersivite değerlerinden farklı olduğu; her iki metal $CoNi$ alaşımı oluşturduğunda büyük değişiklikler meydana geldiği görüldü. Bu büyük değişimin nedeni; tek metallerin (Co :hcp yapı α fazı, Ni :fcc yapı β fazı) kristal ve faz yapılarının $CoNi$ alaşımı oluşturduğunda farklı kristal ve faz yapısı ($CoNi$ fcc yapı β fazı) meydana gelmesidir. Kristal ve faz yapılarında meydana gelen bu değişim ince filmlerin tane büyüklükleri ve manyeto kristal anizotropileri üzerinde büyük değişim göstermesine neden olmaktadır [102-103].

Dış manyetik alan etkisi sıfır olduğunda malzeme üzerinde kalan mıknatıslanma değeri, histerezis eğrilerinden saf kobaltın 38.80 emu/gr ve saf nikel 5.17 emu/gr bulundu. CoNi alaşım filmler için kalıcı manyetizasyonu araştırdığımızda en yüksek değer $Co_{75}Ni_{25}$ ince filminde Mr değerinin 56 emu/gr, $Co_{52}Ni_{48}$ filminde Mr değerinin 20 emu/gr olduğu ve kobalt miktarı düştükçe kalıcı manyetizasyon değerinin azaldığı görüldü [103].

İnce film içeriğindeki kobalt miktarı; üretim sırasındaki banyo kompozisyonuna, tane büyüklüğüne depolama akımına, sıcaklığa, pH'a ve ek katkı maddeleri gibi pek çok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Banyo kompozisyonundaki bu değişkenleri kontrol ederek daha küçük tane boyutlu CoNi alaşım malzemeleri üretmek mümkündür [104]. Böylece Sert manyetik malzeme ile yumuşak manyetik malzeme özelliklerine sahip istenilen malzemeler üretilebilmektedir.

Son yıllarda özellikle CoNi alaşım malzemelerin elektrodepozisyonunda, depolanma şartları ve banyo içerisine ek katkı maddeleri katılarak daha küçük tane boyutlarına sahip, Hc değeri küçük yumuşak manyetik malzeme özelliği gösteren ince film üretme çalışmaları sürmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince film analiz sonuçları literatürdeki kaynaklarla uyumlu olup bundan sonra yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayacağı kanaatindeyiz.

4. SONUÇLAR

Kobalt, nikel ve CoNi alaşım ince film kaplamalar elektrodepolama yöntemiyle elektrolit içerisindeki kobalt ve nikel madde miktarı oranları değiştirilerek alüminyum altlıklar üzerine başarıyla depolandı. Depolanan ince filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri araştırıldı.

Co, Ni ve CoNi'den oluşan ince film kaplamaların üretimi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için ince film üretimine etki eden elektrolitteki kobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve nikel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) madde miktarları değiştirildi ve pH, sıcaklık, üretim süresi, üretim akımı, karıştırma gibi diğer parametreler sabit alındı.

Üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin yapısal, morfolojik ve manyetik karakterizasyonlarının yapılabilmesi amacıyla çeşitli incelemeler yapıldı. İnce filmlerin elektrokimyasal davranışının belirlenebilmesi için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, kristal yapı analizi için ise X-ışını difraksiyon spektrometresi (XRD) ölçümleri, yüzey görüntüleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri gerçekleştirildi.

CoNi alaşımların içerisinde depolanan madde miktarlarının dağılım oranları (%) olarak induktif eşleşmiş plazma (ICP) analizleri ile tespit edildi. Analiz sonuçlarında; elektrolit içerisinde yer alan kobalt ve nikel (%) oranları ile ince film içerisinde depolanan kobalt, nikel madde miktarı (%) oranlarının aynı olmadığı anormal depolanma özelliği gösterdiği tespit edildi.

Filmlerin manyetik özelliklerin belirlenmesi için titreşimli örnek manyetometre (VSM) ölçümleri yapıldı. Ölçme sonucu elde edilen histerezis eğrileri analiz edilerek, koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon değerleri bulunarak grafikler ve çizelgeler halinde verildi.

Üretilen ince filmlerin XRD analiz verileri yardımıyla Debye- Scherrer eşitliği ile tane büyüklüğü, kristal yapı ve yönelimleri Miller indisleri ile belirlendi ve latis parametreleri hesaplandı. İnce film üretimine etki eden film içeriğindeki kobalt ve nikel madde miktarının değişmesinin, tane büyüklüğü, latis parametre değerlerinin ve manyetik özelliklerini değiştirdiği görüldü. Kobalt ve nikel madde miktarları

değiştirilerek üretilen Co, Ni ve CoNi alaşım ince filmlerin analizlerinden elde edilen sonuçlar;

1. Saf kobalt üretimi ve elde edilen sonuçlar

- a. Elektrolit içerisine sadece borik asit (H_3BO_3) ve kobalt sülfat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) katılarak üretilen ince filmin %100 saf kobalttan (Co_{100}) oluştuğu,
- b. XRD analizlerinde kristal yöneliminin (100), (002) (101) (102), (110), (103) doğrultularında, hacim merkezli kübik (hcp) yapıda ve α fazında bulunduğu,
- c. Tane büyüklüğünün 42.3 nm, latis parametresinin (a)=2.506107 Å ve (c)=4.068314 Å olduğu,
- d. VSM analizleri sonucu elde edilen histerezis eğrilerinden ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği,
- e. Manyetik özelliklerinden koersivite değerinin 93 Oe, doyum manyetizasyonunun 152,27 emu/gr, kalıcı manyetizasyonunun 38.8 emu/gr olduğu ve sert manyetik malzeme özelliği gösterdiği bulundu.

2. Saf nikel üretimi ve elde edilen sonuçlar

- a. Elektrolit içerisine sadece borik asit (H_3BO_3), nikel sülfat + nikel (II) klorür ($NiSO_4 \cdot 6H_2O + NiCl_2 \cdot 6H_2O$) katıldığında %100 saf nikel (Ni_{100}) ince filmi elde edildiği.
- b. XRD analizlerinde kristal yöneliminin (111) (200), (220) doğrultularında, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda ve β fazında bulunduğu,
- c. Tane büyüklüğünün 46.4 nm, latis parametresinin (a)= 3.518764 Å
- d. VSM analizlerinden elde edilen histerezis eğrisinden ferromanyetik özellik gösterdiği,
- e. Manyetik özelliklerinden koersivite değerinin 13.8 Oe, doyum manyetizasyonunun 55.027 emu/gr ve kalıcı manyetizasyonunun 5.17 emu/gr olduğu ve sert manyetik özellik gösterdiği bulundu.

3. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı değişimi ile elde edilen sonuçlar

- a. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarı % 12.47 ile % 26.27 arasında değiştirildiğinde, depolanmış kobaltın % 52.08 den % 75.14'e yükseldiği, nikel oranının % 47.92'den % 24.86'ya düştüğü ve anormal depolanma özelliği gösterdiği,

- b. Kobalt madde miktarı değişimiyle tane büyüklüklerinin 24.7 nm ile 38.1 nm arasında değiştiği,
- c. XRD analizlerinde ince filmlerin kristal yönelimlerinin ağırlıklı olarak (111), (200), (220) doğrultularında, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda ve β fazında bulunduğu,
- d. Latis parametresinin kobalt miktarı artışıyla 0.353356 Å'dan 0.351923 Å değerine düştüğü,
- e. VSM analizleri sonucu elde edilen histerezis eğrilerinden sert manyetik ve ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği,
- f. Kobalt miktarı değişimiyle manyetik özelliklerden koersivitenin 70-135 Oe arasında değiştiği, doyum manyetizasyonunun 81.78 emu/gr'dan 120.72 emu/gr'a arttığı, kalıcı manyetizasyonunun 20 emu/gr'dan 56 emu/gr'a yükseldiği görüldü.

4. Elektrolit içerisindeki nikel madde miktarı değişimi ile elde edilen sonuçlar

- a. Elektrolit içerisindeki nikel miktarı % 67.55 ile % 79.94 arasında değiştirildiğinde, filmde depolanan nikelin % 21.05 den % 34.87'ye yükseldiği, kobalt oranının % 78.95'den % 65.13'e düştüğü ve anormal depolanma özelliği gösterdiği,
- b. Nikel miktarı değişimiyle tane büyüklüklerinin 27.3 nm ile 33.9 nm arasında değiştiği,
- c. XRD analizlerinde ince filmlerin kristal yönelimlerinin ağırlıklı olarak (111), (200), (220) doğrultularında, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda ve β fazında bulunduğu,
- d. Latis parametresinin nikel miktarı artışıyla 0.351635 Å ile 0.352624 Å arasında değiştiği,
- e. VSM analizleri sonucu elde edilen histerezis eğrilerinden sert manyetik ve ferromanyetik malzeme özelliği gösterdiği,
- f. Nikel miktarı değişimiyle koersivitenin 150-228 Oe arasında değiştiği, doyum manyetizasyonunun 93.35 emu/gr'dan 135.9 emu/gr'a arttığı, kalıcı manyetizasyonunun 21 emu/gr ile 41 emu/gr arasında değiştiği görüldü.

Co, Ni ve CoNi alaşım filmlerin analizleri sonucu, film içeriğindeki kobalt madde miktarı ve tane büyüklüğünün özellikle koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon üzerine büyük etki ettiği görüldü.

CoNi alaşımın manyetik özelliklerinin tek başına kobalt veya nikelin gösterdiği manyetik özelliklerinden çok daha iyi olduğu tespit edildi. Kobaltın koersivitesi 93 Oe, nikelin 13.8 Oe iken CoNi alaşımlarında en yüksek 228 Oe bulundu.

Manyetik zelliklerin bilinmesi uygulamada kullanılan alaşımların seçiminde önemli rol oynamaktadır. Bir manyetik okuma-yazma kafası geliştirirken yüksek doyum manyetizasyonu ve düşük koersiviteye sahip yumuşak manyetik malzemeler gerekirken, g üretiminde kullanılan ve kalıcı manyetizasyon istenilen elektrik makinalarında ise sert manyetik özelliğe sahip malzemeler istenir.

CoNi alaşım film içerisindeki kobalt ve nikel konsantrasyon oranı, tane büyüklüğü ve manyeto kristal anizotropinin banyo kompozisyonu ile kontrol edilerek istenilen sert manyetik ve yumuşak manyetik özelliğe sahip malzemelerin üretilebileceği görüldü.

Literatürde farklı banyolardan elde edilen CoNi alaşımları bulunsa da, elektrodepolama yöntemiyle üretim parametrelerinin ayrıntılı bir biçimde incelendiği, farklı banyo kompozisyonlarında üretilen bu filmlerin yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırıldığı yeterli bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen analiz sonuçlarının, daha sonra istenilen özelliklerde üretilecek CoNi alaşımlarına, literatüre katkı sağlayacağı ve yapılacak çalışmalara kaynak olacağı kanaatindeyiz.

5. KAYNAKÇA

- [1] Schwarzacher, W., Lashmore, D. S., 1996. Giant magnetoresistance in electrodeposited films. *IEEE Trans. Magnetics* 32, 3133-3153.
- [2] Dulal, SMSI., Yoon, H.J., Shin, C.B., Kim, C.K., 2007. Electrodeposited in solution with D-mannitol. *Journal of Electroanalytical. Society* 154, D494.
- [3] Karahan, İ. H. ve Özdemir, R., 2014. Effect of Cu concentration on the formation of $Cu_{1-x}Zn_x$ shape memory alloy thin films. *Applied Surface Science* 318,100-104.
- [4] Dogan, M., Tirasoglu, E., Karahan, İ. H., Aylikci, N KUP., Aylikci, V., Khoul, A., Çetinkara, H. A., Şerifoğlu, O., 2013. Alloying effect on K X-Ray intensity ratio and production cross section values of Zn and Zn-Cr alloys. *Radiation Physics and Chemistry* 87, 6–15.
- [5] Csik, A., Vad, K., Langer, G.A., Katona, G.L., Toth-Kadar, E., Peter, L., 2010. Analysis of Co/Cu multilayers by SNMS reverse depth profiling. *Elsevier Vacuum* 84, 141-143.
- [6] Liu, Q. X., Evans, P., Zangari, G., 2000. Electrodeposited Co-Fe-Ni Alloy Films For Magnetic Recording Write Heads. *IEEE Transactions on Magnetics* 5, 36.
- [7] Zhang, J., Moldovan, M., Young, D.P., Podlaha, E.J., 2005. Electrochemical inspection of electrodeposited giant magnetoresistance CoNi/Cu multilayer films. *Journal of The Electrochemical Society*,152(9), C626-C630.
- [8] Paunovic, M., Schlesinger, M., 2006. *Fundamentals of electrochemical deposition*. second edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp.177.
- [9] 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.
- [10] Karpuz, A. "Elektrodepozisyonla Büyütülen Ni-Co Filmlerinin Karakterizasyonu ve Manyetorezistans Davranışının İncelenmesi". Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [11] Karahan, İ. H., 1998. Magnetic studies on electrodeposited $Cu_{1-x}Co_x$ alloy films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 190, 193-198.
- [12] Lupi, C., Pilone, D.,2001. Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: The effect of process parameters on energy consumption. *Minerals Engineering*. vol 14, no 11, pp.1403-1410.
- [13] Şafak, M. "Co-Cu Alaşım Filmlerinin Elektrodepozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

- [14] Kaya, H. "CoNiFe İnce Film Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi ve zelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [15] Şahin, T. "Elektrodepozisyon Tekniğiyle retilen Co ve CoFe Filmlerin, Yapısal ve Manyetodirenç zelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [16] Lodhi, Z. F., Hovestad, A., Terryn, H., Mol, J.M.C.,2007. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. Surface & Coating Technology 202, 84-90.
- [17] Karahan, İ. H.,2008. Electrodeposition and Properties of ZnFeNi alloys. Chinese Journal of The Physics vol. 46 , no.1, pp.105-112.
- [18] Karahan, İ. H., Ekicibil, A., 2008. Structure and magnetic properties of electrodeposited ZnFeNi alloys. Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications. vol.2 no. 11, 746-750.
- [19]Toth, B. G., Peter, L., Rvsz, A., Pdr, J., Bakonyi, I.,2010.Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magneto resistance (AMR) of electrodeposited Ni-Co alloys". The European Physical Journal B Volume 75, Issue 2, pp. 167–177.
- [20] Hashim, M., Kumar, S., Ali, S., Koo,BH., Chung, H., Kumar, R., 2012. Structural, magnetic and electrical properties of Al³⁺ substituted Ni–Zn ferrite nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds 511,107-114.
- [21] Sharma, A., Chhangani, S., Radhakrishnan, M., Satyam Suwas, S., 2017. Correlation between crystallographic texture, microstructure and magnetic properties of pulse electrodeposited nanocrystalline Nickel–Cobalt alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Volume 434, Pages 68-77.
- [22] Noori, F., Ramazani, A. ve Kashi, M.A., 2018. Controlling structural and magnetic properties in CoNi and CoNiFe nanowire arrays by fine-tuning of Fe content". Journal of Alloys and Compounds. Volume 756, Pages 193-201.
- [23] Barati Darband, Gh., Aliofkhazraei, M., Sabour Rouhaghdam, A., Kiani M.A., 2019. Three-dimensional Ni-Co alloy hierarchical nanostructure as efficient non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. Applied Surface Science. Volume 465, Pages 846-862.
- [24] Toparlı, . "FeNiCo Alaşım Nano Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (Usp-Hr) Tekniği İle retimi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [25] zdemir, R. "Zn ve Cu' dan Oluşan İnce Film Alaşımların Elektrodepolama ile üretilmesi ve Elektriksel zdiren zelliklerinin İncelenmesi". Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.

- [26] Kılınç, T. "Zn_{1-x}Fe_xS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [27] Tekgül, A. "Co/Cu Çok Katmanlı Nanoyapılar Üzerine Fe İçeriğinin Etkisi". Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [28] Thakur, N. V., 1998. Hydrometallurgy. Cilt 48, s. 125-131.
- [29] Komazawa, J., Otake, T. ve Hattori, I. Chem. Eng. Jpn. 1983. Cilt 16, 384-388.
- [30] Alğan, E. "Co – Ni İçeren Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesi İle Ayrılması Zenginleştirilmesi". Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [31] Onur, B. "Bursa Orhaneli Nikel Cevherinin Zenginleştirme Olanaklarının araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [32] Skoog, A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Principles of Instrumental Analysis. [çev.] E Kılıç, F Köseoğlu ve H Yılmaz. Fifth Edition. Saunders College Publishing, Florida.
- [33] Atkins, P. W., 1998. Physical Chemistry. Sixth Edition. Oxford University Press, New York.
- [34] Kuru, H. "Elektrodepozisyonla Sentezlenen NiFe Alaşım ve NiFeCu/Cu Süperörgülerin Yapısal, Manyetik ve Magnetotransport Karakterizasyonu". Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [35] Karahan, İ.H. "Elektrokimyasal Depolama Yoluyla Elde Edilen Co-Cu ve Co-Cu-Ni Alaşım Filmlerinin Yapısal ve Magnetorezistans Özellikleri", Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [36] Popov, K.I., 2002. Fundamental Aspects Of Electrometallurgy. Kluwer Academic Publishers, New York, Print ISBN: 0-306-47269-4.
- [37] Özergin, E. "Elektrodepozisyon Tekniği ile Büyütülen CoFeCu Filmlerin Yapısal, Manyetik ve Manyetodirenç özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [38] Brenner A., 1963. Electrodeposition of Alloys, V1, Academic Press, New York, pp. 411.
- [39] Mishra U.K., Singh, J., 2008. Semiconductor Device Physics and Design. Published by Springer, (e-book) ISBN 978-1-4020-6481-4.
- [40] Razeghi M., 2002. Fundamentals Of Solid State Engineering. Kluwer Academic Publishers, (e-book) ISBN: 0-306-47567-7.

- [41] Karaağaç, Ö. "CoCu Alaşım Filmlerin Elektrodpozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [42] Şafak Hacıismailoğlu, M. "Co/Cu Süperörgülerin Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi ve Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi". Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [43] Alanyalıoğlu M. "S, Se ve Te"ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe"ün Yeni Bir Elektrodpozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu". Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [44] Yılmazgüç, B. "Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Yayını" Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [45] Çekirdek, P. "Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi". Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [46] Asildağ, M. "Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [47] Şentürk, E. "CoNi/Cu Süperörgülerinin Elektrodpozisyonu". Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [48] Çöktüren, E. "Ferromanyetik Filmlerde Oluşan Yüzey Manyetik Anizotropinin Nümerik Çözümlemesi". Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [49] Purcell E.M.,1979. Electricity and magnetism. Berkeley. McGraw Hill book company, California.
- [50] Kuşçu, F. " Co ve Fe Tabanlı Bazı Metalik Cam Malzemelerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [51] Serway, R.A.,1996. Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics (Third Edition),Fen ve Mühendislik için Fizik (Güncelleştirilmiş Üçüncü Baskıdan Çeviri). [çev.] K. Çolakoglu. 852. Palme Yayıncılık, İstanbul, s.852.
- [52] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz. Hacettepe Yayınları, , Ankara A-64, s.96-247.
- [53] David, J., 1996. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Chapman& Hall, London.
- [54] Kittel, C., 1996. Katıl Fiziğine Giriş. [çev.] Bekir Karaoğlu. Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul.

- [55] Jiles, D., 1996. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Chapman& Hall, London.
- [56] Atkinson, D., 1996. Physical Principles of Magnetic Materials, Short Course Notes. Cardiff : Cardiff Scholl of Engineering University of Wales, Wolfson Centre for Magnetics Technology, Wales.
- [57] Gündüz, E., 1992. Modern Fiziğe Giriş. 319. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar, İzmir.
- [58] Grimmet, D. L. ve Schwartz, N. K., 1990. Pulsed Electrodeposition of Iron- Nickel Alloys. Journal of Electrochem Society 137, s. 3414.
- [59] Matlosz, M.,1993. Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys. 140. J. Electrochem Society 140, s, 2272.
- [60] Ji Hyun Min, Jun Hua Wu, Ji Ung Cho, Qun Xian Liu, Ju Hun Lee, Young Dong Ko, Jin Seok Chung, Jae Ho Lee, Young-geun Kim.2006. The pH and current density dependence of DC electrodeposited CoCu thin films. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304, pp.100.
- [61] Gomez, E., Labarta, A., Valles, E., 2001. Electrodeposited cobalt-copper thin films on ITO substrata. Journal of Electroanalytical Chemistry 51,763.
- [62] Coşkun, M.İ. "DC Manyetik Alan Sıçratma Tekniği İle Üretilen Co₉₀Fe₁₀ Nano Filmlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [63] Spaldin, N.A.,1969. Magnetic materials:fundamentals and applications. Cambridge University Press, Cambridge.
- [64] Coşkun, C. "Synthesis of Some Nanoparticles and Determination of Their Magnetic Properties". Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [65] Kaynar, M. "Synthesis and Examining of Physical Properties of Metal-Ferrite Nanoparticles". Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [66] Cullity, D., 1972. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley, London.
- [67] Ohring, M., 1995. Magnetic properties of materials in Engineering Materials. : Academic Press, San Diego, pp. 711-746.
- [68] Soshin, C., 2009. Physics of Ferromagnetism. Oxford Science Publication, Oxford, pp. 28.
- [69] Ünal, M.S. " Doğal Kaynaklardan ve Atık Malzemelerden Stronsiyum Ferrit Miknatis Üretimi". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

- [70] Coey, J. M. D., 2010. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 8,9,11,12,24.
- [71] Chikazumi, S.O. and Charap, S.H., 1964. Physics of Magnetism. John Wiley, New York.
- [72] Demir, Z. "Kristal Alan Varlığında Nanoparçacığın Manyetik Özelliklerinin Büyüklüğe Bağlı Olarak İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [73] Huang, Y. "CoPt and FePt Nanoparticles for High Density Magnetic Recording Media". Doktora tezi, University of Delaware, 2002.
- [74] Song, Q. "Size and Shape Controlled Synthesis and Superparamagnetic Properties of Spinel Ferrite Nanocrystals". Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [75] Özçelik, B., 2009. Manyetizmada Deneysel Yöntemler (Gencer, A., Belenli, İ., Yakinci, M. E., Aksan, M.A. editörler). Süperiletkenliğin Temel Prensipleri, Teorileri ve Teknolojik Uygulama Alanları Kış Okulu, Ankara, s.255-284.
- [76] Nane, O. "Sm_{1-x}TbxNi₄B Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [77] Sönmez, A. "[Ni/Pt/CoO]_x Çok Katlı İnce Filmlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [78] Köçkar, H. "Magnetic Materials Production Using a Novel Rotating Cryostat and Structural Analysis". Doktora Tezi, University of Wales Cardiff, 1998.
- [79] Göktaş, A. "Sol-Jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonun İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [80] Atiker, N. "Ferromanyetik Nano Parçacıkların Manyetik Histerisinin Monte Carlo Yöntemi ile İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [81] Cullity B.D., Stock, S. R., 2001. Elements of X-Ray Diffraction. Third Edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey.
- [82] Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- [83] Arslan, T., 2010. X-Işınları ve Kullanım Alanları, Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.
- [84] Suryanarayana, C. and Norton, M.G., 1998. X-Ray Diffraction A Practical Approach. Plenum Press, ISBN 0-306-45744-X, New York.

- [85] Bulun, G. "3d-Geçiş Metali Ni Katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-Lantanit Gd Katkılı Zn_{1-x}Gd_xO Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri". Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [86] Şerifoğlu, O. "Zn-Cr Alaşımlarının Elektrodopolama Metodu ile Üretimi, Korozyon ve Yapısal Özelliklerine Jelatinin Etkisi". Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [87] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 1998. Enstrümental Analiz Teknikleri. Ankara : Bilim Yayıncılık, Ankara 267, s. 411.
- [88] Hakverdi, E. "CoO Tabanlı FeNi İnce Filmlerde Değiş-Tokuş etkileşmesinin Ferromanyetik Rezonans ve VSM Tekniği ile Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [89] Kemp, T.J., 1985. Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK.
- [90] Grujicic, D., Pesic, B., 2002. Electrodeposition of Copper, the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, 47, pp.2901-2912.
- [91] Karpuz, A., Kockar, H., Alper, M., Karaagac, O., Hacıismailoğlu, M., 2012. Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents. *Applied Surface Science* 258, 4005-4010.
- [92] Olvera, S., Arce Estrada, E. M., Sanchez-Marcos, J., Palomares, F.J., Vazquez, L., Herrasti, P., 2015. Effect of the low magnetic field on the electrodeposition of Co_xNi_{100-x} alloys. *Materials Characterization* 105, 136-43.
- [93] Ghafar, A., Maqbool, M., 2013. Fabrication of cobalt-nickel binary nanowires in a highly ordered alumina template via AC electrodeposition. *Nanoscale Research Letters* 8(1), 352.
- [94] Samardak, S., Nasirpouri, F., Nadi, M., Sukovatitsina, E. V., Ognev, A. V., Chebotkevich, L. A., Komogortsev, S. V., 2015. Electrodeposition of nanostructured CoNi thin films and their anomalous infrared properties. *J. Magnetism Magnetic Mater* 383.
- [95] Djamal, M., Ramli, Khairurrijal, Haryanto, F., 2015. Development of Giant Magnetoresistance Material Based on Cobalt Ferrite *Acta Physica Polonica A* Vol. 128 , No. 2-B.
- [96] Rafailović, L.D., Dragica M. Minić, 2009. Deposition and characterisation of nanostructured nickel-cobalt alloys, *Hem. Ind.* 63 (5a) 557-569.
- [97] Hao Tian, Alireza Khanaki, Protik Das, Renjing Zheng, Zhenjun Cui, Yanwei He, Wenhao Shi, Zhongguang Xu, Roger Lake, Jianlin Liu, 2018. Role of Carbon Interstitials in Transition Metal Substrates on Controllable Synthesis of High-Quality Large-Area Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Layers, *Nano Letters* 18 (6), 3352-3361.

- [98] Armyanov, S., 2000. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys. *Electrochimica Acta* 45. pp. 3323-3335.
- [99] Teber, A., Unver, I., Kavas, H., Aktas, B., Bansal, R., 2016. Knitted radar absorbing materials (RAM) based on nickel–cobalt magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 406, pp. 228-232.
- [100] Karpuz, A., Kockar, H, Alper, M., 2011. The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films. *Applied Surface Science* 257, pp. 3632-3635.
- [101] Cojocaru, P., Magagnin, L., Gómez, E., Vallés, E., 2010. Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds*. 503, pp. 454-459
- [102] Qing-Song Chen, Zhi-You Zhou, Guo-Cong Guo, Shi-Gang Sun. 2013. Electrodeposition of nanostructured CoNi thin films and their anomalous infrared properties. *Electrochimica Acta* 113, pp. 694-705.
- [103] Ching-Yuan Ho, Tzu-Hsuan Lin, Yaw-Jen Chang., 2015. Influence of various annealed NiCo nanowire properties upon the capability of immobilization of histidine-tagged protein. *Journal of Alloys and Compounds*. 648, pp. 726-731.
- [104] Ciszewski, A., Posluszny, S., Milczarek, G., Baraniak, M. 2004. Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts- type electrolyte, *Surface and Coating Technology* 183, pp. 127-133.

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cuma Ali KORKMAZ

Doğum Yeri : Yavuzeli

Doğum Tarihi : 02/03/1980

E posta : cumaali_korkmaz@hotmail.com , cumaalikorkmaz@gmail.com

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise: Arif Nihat Asya Lisesi, 1993-1996, Gaziantep.

Lisans: Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, 1997- 2001, Konya.

2002 yılından beri Milli Eğitim Bakanlığın Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

Halen Gaziantep ili Şehitkamil ilçesi İstanbul Gaziantepililer Anadolu Lisesinde çalışmaktadır.

Yüksek Lisans: Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı, 2019, Kilis.

Tez Çalışmasından Üretilen Eserler

Bu tez çalışmasından, 1 adet uluslararası ve 3 adet ulusal bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

R Özdemir, CA Korkmaz, İH Karahan, **“Investigation of the Structural and Magnetic Properties of the Cobalt-Nickel Alloys Fabricated in Various Electrolyte Solutions”**. Acta Physica Polonica, A. 132 (3), 2017

Rasim ÖZDEMİR, Cuma Ali KORKMAZ, 2016, “CoNi Alloy Thin Film Production to the Effect of Changes the Nickel in Bath Composition”, International Conference on Natural Science and Engineering (ICNASE'16), 19-20 Mart Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis

Rasim ÖZDEMİR, Cuma Ali KORKMAZ And İsmail Hakkı KARAHAN, “The effect of electrolyte Coumarin and Thiourea on the electrodeposited CoNi alloy thin films”, International Conference on Theoretical and Experimental Studies in Nuclear Applications and Technology Conference, 28-30 Nisan 2016, Hatay

Rasim ÖZDEMİR, Cuma Ali KORKMAZ and İsmail Hakkı KARAHAN, “Investigation of the structural and magnetic properties of the cobalt-nickel alloys fabricated with various electrolyte solutions”, International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2016), 19-24 October 2016, Kemer-ANTALYA