İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-Fe-B VE Co-Ni-Fe-B ÜÇLÜ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ELEKTROLİTİK OLARAK KAPLANMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Behiye YÜKSEL

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : MALZEME

ARALIK 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-Fe-B VE Co-Ni-Fe-B ÜÇLÜ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ELEKTROLİTİK OLARAK KAPLANMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Behiye YÜKSEL
(506992409)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : **18 Eylül 2007**
Tezin Savunulduğu Tarih : **28 Aralık 2007**

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)**

Prof.Dr. Fatma TEPEHAN (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

Doç.Dr. Nurhan CANSEVER (Y.T.Ü.)

ARALIK 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, olumlu eleştirileri ile bana yol gösterip beni sonuna kadar destekleyen danışmanım, sayın hocam, Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a, bu tez çalışmam sırasında ilgi ve yardımlarını sürekli gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN' e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın nihai adımını oluşturan manyetik ölçümlerin gerçekleştirilmesi ve yorumlanması aşamasında yardımlarını esirgemeyen İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim görevlilerinden sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Doktora çalışmasının her evresinde gerek yardımlarını gerekse moral desteklerini her daim hissettiğim sevgili arkadaşlarım Makina Yük. Müh. Vefa EZİRMİK ve Metalurji Yük. Müh. Tuncay TÜRÜTOĞLU'na teşekkür ederim.

Doktora çalışmasının bir bölümünde yollarımızın kesiştiği sevgili arkadaşım Dr. Ebru Devrim ŞAM, azmin, gayretin ve çalışkanlığın ile beni motive ettiğin kadar gerçek dostluğun için de yürekten teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her konuda hayatımı kolaylaştıran, sevgisi, sonsuz sabrı ve hoşgörüsü ile benim her zaman hayattaki tek sığınağım olan biricik ağabeyim Yrd. Doç. Dr. Ercan YÜKSEL iyiki varsın.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürler ederim. Canım babam bu tezin nihai kısmını göremedin ama biliyorum ki başarımı benimle kutladın.

Eylül, 2007 Behiye YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**
İÇİNDEKİLER **iii**
KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
SEMBOL LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
SUMMARY **xvi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
1.1. Tez Çalışmasının Amacı 4

2. TEORİK İNCELEME **6**
2.1. Elektrokaplama 6
2.1.1. Temel elektrokaplama teorisi 6
2.1.1.1. Elektrot potansiyeli 9
2.1.1.2. Polarizasyon 10
2.1.2. Alaşım kaplama 13
2.1.2.1. Karışık (Mixed) potansiyel teorisi ile alaşım kaplamanın sınıflandırılması 15
2.2. Anormal Kaplama 17
2.2.1. Demir grubu ikili alaşımları için anormal kaplama modelleri 19
2.2.2. NiFeCo alaşımı için anormal kaplama modelleri 24
2.3. Darbeli (Pulse) Akım İle Elektrokaplama 25

3. FARKLI PROSESLER İLE MANYETİK İNCE FİLM ÜRETİMİ **29**
3.1. Vakum Prosesi İle Manyetik İnce Film Üretimi 29
3.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemleri İle Manyetik İnce Film Üretimi 29
3.2.1. Akımsız kaplama yöntemi ile manyetik ince filmlerin üretimi 29
3.2.2. Elektrokaplama yöntemi ile manyetik ince filmlerin üretimi 33
3.2.2.1. NiFe alaşımlarının elektrokaplama yöntemi ile üretimi 33
3.2.2.2. CoNiFe alaşımlarının elektrokaplama yöntemi ile üretimi 37

4. ELEKTROMANYETİK UYUMLULUK **43**
4.1.Giriş 43
4.2. Elektromanyetik Girişim Ekranlama Mekanizması 46
4.3. Ekranlama Malzemeleri 50
4.4. Manyetik Malzemeler İle EMI Ekranlama 52

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **54**
5.1. Alaşım Kaplamaların Üretimi 54
5.1.1. Elektrolitler 54
5.1.1.1. NiFeB elektrokaplama çözeltileri 55

5.1.1.2. CoNiFeB elektrokaplama çözeltileri 56
5.1.1.3. Akımsız NiFeB kaplama çözeltisi 56
5.1.2. Elektrotlar 57
5.1.2.1. Anot 57
5.1.2.2. Katot 57
5.1.3. Kaplama sistemi 59
5.2. Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu 60
5.2.1. Yapısal karakterizasyon 60
5.2.1.1 X-ışınları difraktometresi (XRD) 60
5.2.2. Alaşım kaplamaların kantitatif analizi 63
5.2.2.1. GD-OES analizi 63
5.2.3. Yüzey topografyası analizi 65
5.2.3.1. FE SEM analizleri 65
5.2.3.2. AFM analizleri 66
5.2.4. Manyetik karakterizasyon 66

6. DENEY SONUÇLARI 67
6.1. NiFeB Üçlü Alaşımının Elektrokaplanması 67
6.1.1. Akım yoğunluğunun etkisi 67
6.1.1.1. DC akım 67
6.1.1.2. Darbeli akım 70
6.1.2.Banyo bileşiminin etkisi 72
6.1.3. Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının etkisi 73
6.1.4. Kaplama banyosundaki DMAB miktarının etkisi 77
6.2. CoNiFeB Dörtlü Alaşımının Elektrokaplanması 82
6.2.1. Akım yoğunluğunun etkisi 82
6.2.1.1. DC akım 83
6.2.1.2. Darbeli akım 87
6.2.2. Banyo bileşiminin etkisi 92
6.2.3. Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının etkisi 95
6.2.4. Kaplama banyosundaki DMAB miktarının etkisi 101
6.3. Elektromanyetik Uyumluluk 106
6.3.1. NiFeB üçlü alaşımının manyetik özellikleri 107
6.3.1.1. NiFeB filminin faz yapısının ve tane boyutunun manyetik özelliklere etkisi 107
6.3.1.2. Akım yoğunluğunun manyetik özelliklere etkisi 110
6.3.1.3. Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının manyetik özelliklere etkisi 112
6.3.1.4. NiFeB filmindeki bor miktarının manyetik özelliklere etkisi 113
6.3.2. CoNiFeB dörtlü alaşımının manyetik özellikleri 115
6.3.2.1. CoNiFeB filminin faz yapısının ve tane boyutunun manyetik özelliklere etkisi 115
6.3.2.2. Akım yoğunluğunun manyetik özelliklere etkisi 119
6.3.2.3. Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının manyetik özelliklere etkisi 120
6.3.1.4. CoNiFeB filmindeki bor miktarının manyetik özelliklere etkisi 123
6.4. Genel Sonuçlar 124

7. SONUÇLAR 131

KAYNAKLAR **138**

EKLER **154**

ÖZGEÇMİŞ **159**

KISALTMALAR

SHE	: Standart hidrojen elektroduna
DC	: Doğru Akım
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
YMK	: Yüzey merkezli kübik
HMK	: Hacim merkezli kübik
DMAB	: Dimetilaminobor
SCA	: Kükürt içeren ilaveler
EM	: Elektromanyetik enerji
EMC	: Elektromanyetik uyumluluk
EMI	: Elektromanyetik uyumluluk
NaLS	: Sodyum lauryl sülfat
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
GD-OES	: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
FE SEM	: Alan salımlı taramalı elektron mikroskobu
VSM	: Titreşimli numune magnetometresi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Rms	: Root mean square

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Reaksiyonların standart denge potansiyeli (SHE göre V).....	18
Tablo 3.1	Akımsız NiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları.....	31
Tablo 3.2	Akımsız CoNiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları...	32
Tablo 4.1	Radyo dalga bandları ve kullanım yerleri	44
Tablo 5.1	NiFeB alaşım filmi için kullanılan banyo bileşimleri .....…..……	55
Tablo 5.2	CoNiFeB alaşım filmi için kullanılan banyo bileşimleri ….....	56
Tablo 5.3	Akımsız NiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları	57
Tablo 6.1	NiFeB filmi için doğru akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi …….....	69
Tablo 6.2	NiFeB filmi için darbeli akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi ……....	72
Tablo 6.3	Farklı faz yapısına sahip NiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri .....……....	77
Tablo 6.4	Farklı B içeriğine sahip NiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri ….....	80
Tablo 6.5	CoNiFeB filmi için doğru akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi ..…….	86
Tablo 6.6	CoNiFeB filmi için darbeli akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi .....…….....……..	90
Tablo 6.7	Farklı faz yapılarına ve bileşimlere sahip CoNiFeB alaşım filmlerinin hesaplanan latis sabitleri .....……....	91
Tablo 6.8	Kaplama banyosunda Co^{+2} miktarının 0.064 M ve Ni^{+2} miktarının 0.18 M değerinde sabit tutulması halinde çözeltideki Fe/Co konsantrasyonu oranının alaşım filmindeki Fe/Co miktarı oranına etkisi.....…….....…….....…….....	94
Tablo 6.9	Kaplama banyosunda Fe^{+2} miktarının 0.053 M ve Ni^{+2} miktarının 0.18 M değerinde sabit tutulması halinde çözeltideki Co/Fe konsantrasyonu oranının alaşım filmindeki Co/Fe miktarı oranına etkisi.....…….....	94
Tablo 6.10	Üç farklı t_{on} zamanında elde edilen CoNiFeB alaşım filmlerinin kimyasal bileşimleri.....…….....……..	98
Tablo 6.11	Farklı faz yapısına sahip CoNiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri.....……...	101
Tablo 6.12	Farklı B içeriğine sahip CoNiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri.....	104
Tablo 6.13	NiFeB faz yapısının manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna etkisi .....…….....	109
Tablo 6.14	t_{on} zamanına bağlı olarak filmin tane boyutunun ve manyetik geçirgenlik değerinin değişimi.....	113

Tablo 6.15 CoNiFeB faz yapısının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna etkisi..... 117
Tablo 6.16 t_{on} zamanına bağlı olarak filmin tane boyutunun ve manyetik geçirgenlik değerinin değişimi..... 122
Tablo A.1 CoNiFeB dörtlü alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve elde edildikleri üretim parametreleri..... 159
Tablo A.2 CoNiFeB dörtlü alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve elde edildikleri üretim parametreleri..... 160

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Elektrokaplama sisteminin şematik gösterimi..... 7
Şekil 2.2 : Katot bölgesinde elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi..... 8
Şekil 2.3 : Elektrot yüzeyinden itibaren mesafenin fonksiyonu olarak metal iyonu konsantrasyonu profili..... 12
Şekil 2.4 : Genel akım-potansiyel ilişkisi..... 13
Şekil 2.5 : Katodik metal kaplama prosesini temsil eden şematik görüntü..... 13
Şekil 2.6 : Elektrokaplanmış alaşımın bileşimini ve yapısını etkileyen faktörler..... 14
Şekil 2.7 : AB ikili alaşımını oluşturacak A ve B bileşenlerinin şematik E-log|i| grafikleri..... 16
Şekil 2.8 : Darbeli akım için kullanılan farklı dalga formlarının şematik gösterimi..... 26
Şekil 2.9 : Darbeli akım ile elektrokaplama esnasında oluşan yayınma tabakasının yapısı..... 28
Şekil 3.1 : CoNiFe alaşımının manyetik özelliklerini gösteren üçlü element diagramı. (a) CoNiFe alaşımının düşük H_C (< 2 Oe) bölgesini tanımlayan diagram, (b)YMK-HMK faz sınırını tanımlayan diagram..... 39
Şekil 4.1 : Dalgaboyu, frekans ve radyo bantlarını gösterir elektromanyetik spektrum..... 44
Şekil 4.2 : Ekranlama uygulaması. (a)Elektromanyetik gürültü kaynağına uygulanan ekranlama, (b)Ekipmanı elektromanyetik gürültüden korumak için uygulanan ekranlama..... 45
Şekil 4.3 : EM kaynağından itibaren mesafenin fonksiyonu olarak dalga empedansı değişimi..... 47
Şekil 4.4 : EMI ekranlama mekanizması..... 47
Şekil 4.5 : Tipik B-H eğrisi..... 52
Şekil 5.1 : Akımsız NiFeB alaşım kaplama öncesi uygulanan ön işlemlerin akış şeması, çözelti bileşimleri ve çalışma koşulları..... 58
Şekil 5.2 : Kaplama sisteminin şematik görüntüsü..... 59
Şekil 5.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan darbe akımın şematik gösterimi..... 60
Şekil 5.4 : Latiste yeralan gerilmenin, x-ışını paternlerinin genişliği ve konumu üzerine etkisi. (a) Gerilme içermeyen yapıya ait x-ışını paterni, (b) Homojen gerilme içeren yapıya ait x-ışını paterni ve (c) Homojen olmayan gerilme içeren yapıya ait x-ışını paterni..... 62

Şekil 5.5 : Tane boyutu hesaplamasında kullanılan x-ışını pikine ait "B" değerinin şematik gösterimi..... 63
Şekil 5.6 : GD-OES cihazının şematik gösterimi. 1: numune, 2: anot ve anot boşluğu, 3: argon plazma, 4: O-ring, 5: MgF pencere, 6:Vakum odası, 7: polikromotör, 8: dağıtma ızgarası (diffraction grating), 9: foto toplayıcı (photomultiplier), 10: ön ve ana yükseltgeç, 11: ADC, 12: bilgisayar..... 64
Şekil 6.1 : Doğru akım yoğunluğunun NiFeB filminin faz yapısına etkisi..... 68
Şekil 6.2 : Doğru akım yoğunluğuna bağlı olarak NiFeB bileşiminin değişimi..... 69
Şekil 6.3 : Darbeli akım yoğunluğunun NiFeB filminin faz yapısına etkisi... 70
Şekil 6.4 : Darbeli akım yoğunluğuna bağlı olarak NiFeB bileşiminin değişimi..... 71
Şekil 6.5 : Çözeltideki Fe^{+2} miktarının kaplamadaki Fe miktarına etkisi..... 73
Şekil 6.6 : NiFeB filminin faz yapısı üzerine t_{on} zamanının etkisi..... 74
Şekil 6.7 : NiFeB filminin bileşimine t_{on} zamanının etkisi. (a) t_{on} = 1sn, ɣ = 0.71, (b) t_{on} = 0.8sn, ɣ= 0.66, (c) t_{on} = 0.6sn, ɣ= 0.6, (d) t_{on} = 0.4sn, ɣ= 0.5, (e) t_{on} = 0.2sn, ɣ= 0.33..... 75
Şekil 6.8 : NiFeB alaşım filminin faz yapısına bağlı olarak üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) t_{on} = 1sn, ɣ = 0.71 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece YMK fazını içeren film, (b) t_{on} = 0.2sn, ɣ = 0.33 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece HMK fazını içeren film, (c) t_{on} = 0.6sn, ɣ = 0.6 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında YMK + HMK karışık fazını içeren film..... 76
Şekil 6.9 : Film kompozisyonunda değişen B miktarına bağlı olarak elde edilen XRD paternleri..... 78
Şekil 6.10 : Çözeltideki DMAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak alaşım filmindeki B miktarı..... 79
Şekil 6.11 : DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak NiFeB alaşım filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) %0 B içeren NiFe filmi, (b) % 0.03 B içeren NiFeB filmi, (c) % 0.25 B içeren NiFeB filmi ve (d) % 0.44 B içeren NiFeB filmi..... 80
Şekil 6.12 : DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak NiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) %0 B içeren NiFe filmi, (b) % 0.03 B içeren NiFeB filmi, (c) % 0.25 B içeren NiFeB filmi ve (d) % 0.44 B içeren NiFeB filmi..... 81
Şekil 6.13 : Doğru akım yoğunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısına etkisi..... 83
Şekil 6.14 : Doğru akım yoğunluğuna bağlı olarak CoNiFeB bileşiminin değişimi..... 85
Şekil 6.15 : Doğru akım yoğunluğunun seçilmiş oranlar üzerindeki etkisi..... 86
Şekil 6.16 : Darbeli akım yoğunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısına etkisi..... 87
Şekil 6.17 : Darbeli akım yoğunluğuna bağlı olarak CoNiFeB bileşiminin değişimi..... 88
Şekil 6.18 : Darbeli akım yoğunluğunun seçilmiş oranlar üzerindeki etkisi.... 89
Şekil 6.19 : Çözeltideki Fe^{+2} miktarının kaplamadaki Fe miktarına etkisi..... 92
Şekil 6.20 : Çözeltideki Co^{+2} miktarının kaplamadaki Co miktarına etkisi..... 93

Şekil 6.21 : CoNiFeB filminin faz yapısı üzerine t_{on} zamanının etkisi..... 95
Şekil 6.22 : CoNiFeB filminin bileşimine t_{on} zamanının etkisi.(a) t_{on} = 1sn, ϑ = 0.58, (b) t_{on} = 0.7sn, ϑ = 0.50, (c) t_{on} = 0.5sn, ϑ= 0.41, (d) t_{on} = 0.3sn, ϑ = 0.30, (e) t_{on} = 0.2sn, ϑ = 0.22, (f) t_{on} = 0.1sn, ϑ = 0.12..... 97
Şekil 6.23 : t_{on} zamanının uzunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısı üzerine etkisi..... 98
Şekil 6.24 : t_{on} zamanı uzunluğunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) t_{on} = 0.3sn, ϑ = 0.3, (b) t_{on} = 3sn, ϑ= 0.3, (c) t_{on} = 30sn, ϑ = 0.3..... 99
Şekil 6.25 : CoNiFeB alaşım filminin faz yapısına bağlı olarak üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) t_{on} = 0.1sn, ϑ = 0.12 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece HMK fazını içeren film, (b) t_{on} = 1sn, ϑ = 0.58 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece YMK fazını içeren film, (c) t_{on} = 0.2sn, ϑ= 0.22 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında YMK + HMK karışık fazını içeren film..... 100
Şekil 6.26 : Film kompozisyonunda değişen B miktarına bağlı olarak elde edilen XRD paternleri..... 102
Şekil 6.27 : Çözeltideki DMAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak alaşım filmindeki B miktarı..... 103
Şekil 6.28 : DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) ağ. %0 B içeren CoNiFe filmi, (b)ağ. % 0.107 B içeren CoNiFeB filmi, (c) ağ. % 0.137 B içeren CoNiFeB filmi ve (d) ağ. % 0.18 B içeren CoNiFeB filmi..... 104
Şekil 6.29 : DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) %0 B içeren CoNiFe filmi, (b) % 0.107 B içeren CoNiFeB filmi, (c) % 0.137 B içeren CoNiFeB filmi ve (d) % 0.18 B içeren CoNiFeB filmi..... 105
Şekil 6.30 : NiFeB filminin faz yapısının B-H düzlem içi histerezis eğrisi..... 108
Şekil 6.31 : NiFeB filmindeki Fe miktarının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna olan etkisi. (a) Filmdeki Fe miktarının Bs değerine ve tane boyutuna etkisi, (b) Filmdeki Fe miktarının Hc değerine ve tane boyutuna etkisi 110
Şekil 6.32 : Kaplama akım yoğunluğunun manyetik özellikler üzerindeki etkisi. (a) Akım yoğunluğunun H_c üzerindeki etkisi, (b) Akım yoğunluğunun B_s üzerindeki etkisi..... 111
Şekil 6.33 : t_{on} zamanına bağlı olarak NiFeB filmindeki Fe miktarının ve manyetik özelliklerinin değişimi..... 112
Şekil 6.34 : Farklı B içeriğine sahip NiFeB filmlerinin B-H düzlem içi histerezis eğrisi..... 114
Şekil 6.35 : NiFeB filmindeki B miktarının H_c ve B_s değerlerine etkisi..... 114
Şekil 6.36 : CoNiFeB filminin faz yapısının B-H düzlem içi histerezis eğrisi..... 116
Şekil 6.37 : CoNiFeB filmindeki Fe miktarının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna olan etkisi. (a) Filmdeki Fe miktarının H_c değerine ve tane boyutuna etkisi, (b) Filmdeki Fe miktarının B_s değerine ve tane boyutuna etkisi..... 118

Şekil 6.38 : Kaplama akım yoğunluğunun manyetik özellikler üzerindeki etkisi. (a) Akım yoğunluğunun H_c üzerindeki etkisi, (b) Akım yoğunluğunun B_s üzerindeki etkisi..... 119
Şekil 6.39 : t_{on} zamanına bağlı olarak CoNiFeB filmindeki Fe miktarının ve manyetik özelliklerinin değişimi..... 121
Şekil 6.40 : Farklı B içeriğine sahip CoNiFeB filmlerinin düzlem içi histerezis eğrileri..... 123
Şekil 6.41 : CoNiFeB filmindeki B miktarının Hc ve Bs değerlerine etkisi..... 124

SEMBOL LİSTESİ

μ	: Mıknatıs geçirgenliği
B_s	: Doyurma akış yoğunluğu
H_c	: Manyetik enerjiyi koruyabilirlilik
ΔG	: Serbest enerji değişimi
F	: Faraday sabiti
E^o	: Standart elektrot potansiyeli
R	: Gaz sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
α	: Elektrokimyasal reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin aktivitesi
E	: Denge potansiyeli
η	: Fazla voltaj
η_a	: Aktivasyon fazla voltajı
η_c	: Konsantrasyon fazla voltajı
η_r	: Ohmik fazla voltaj
i_o	: Değişim akım yoğunluğu
i_L	: Limit akım yoğunluğu
D	: Yayınma katsayısı
δ	: Yayınma tabakası kalınlığı
δ_p	: Darbe yayınma tabakası
δ_s	: Kararlı durumdaki yayınma tabakası
C_b	: Elektrolitteki iyon konsantrasyonuna
R_f	: Yüzey filminin direnci
i	: Akım yoğunluğu
t_{on}	: Darbeli akım kaplama olayında kaplamanın gerçekleştiği süre
t_{off}	: Darbeli akım kaplama olayında kaplamanın gerçekleşmediği süre
ϑ	: İşlem süresi
H_k	: Anizotropi alanı
M_s	: Manyetik enerji
ρ	: Direnç
t	: Tane boyutu
H	: Manyetik alan
Z	: Dalga empedansı
SE	: Ekranlama etkinliği
E	: Elektrik alan
R	: Yansıma kaybı
A	: Adsorpsiyon kaybı
f	: Frekans
σ	: Elektrik iletkenliği
λ	: Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu
θ	: X-ışını difraksiyon açısı
B	: X-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliği (FWHM)

Ni-Fe-B VE Co-Ni-Fe-B ÜÇLÜ VE DÖRTLÜ ALAŞIMLARIN ELEKTROLİTİK OLARAK KAPLANMASI

ÖZET

Demir grubu alaşım kaplamalar elektriksel ve manyetik özellikleri nedeni ile endüstride çok ilgi çekmektedirler. Bu çalışmada NiFeB ve CoNiFeB üçlü ve dörtlü alaşımları elektrolitik olarak üretilmiş, kaplama parametreleri ile iç yapı değişimleri ve iç yapı değişimleri ile manyetik özellik ilişkileri araştırılmıştır. NiFeB sistemi ilk kez elektrolitik olarak kaplanmaktadır. Elektrolitik kaplama yolu ile elde edilen CoNiFeB sisteminin yapısal özelliğinin manyetik özelliğe olan etkisi ise ilk kez incelenmektedir.

Demir grubu alaşımları elde etmek için mevcut olan başlıca prosesler vakum prosesi (sıçratma ve buharlaştırma) ve elektrokimyasal (akımlı ve akımsız) kaplamadır. Hem sıçratma hem de buharlaştırma prosesleri karışık vakum tekniklerinden oluşmaktadır. Düşük maliyet, basit olma ve kontroledilebilir parametreler gibi avantajlara sahip olan elektrokaplama prosesi manyetik ince filmlerin üretiminde rol oynamaktadır. Kaplanmak istenen malzemenin iyonlarını içeren bir çözeltiye dıştan bir elektrik akımı uygulayarak gerçekleştirilen elektrokaplamanın özellikleri kaplama parametreleri vasıtası ile kontrol edilebilir. Elektrokaplamada kaplama yapılacak yüzeyin elektriksel olarak iletken olması gerekmektedir. Elektrokaplama prosesine bir alternatif akımsız kaplama yöntemidir. Bu yöntemde iyonların indirgenmesi için gerekli elektronlar çözeltiye katılan indirgeyici iyonlar tarafından sağlanır. Söz konusu proses karışık geometriye sahip taban malzemesi üzerine homojen olarak kaplamanın yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Ancak, akımsız kaplama ile elde edilen malzemelerin manyetik özellikleri elektrokaplama ile elde edilen kadar iyi değildir.

Demir grubu alaşımların elektrokaplanması prosesinde anormal kaplama olarak bilinen bir olay gerçekleşmektedir ki anormal kaplama, daha az soy olan bir metalin anormal olarak öncelikli olarak kaplanması şeklinde tanımlanabilir. Demir grubu elementleri arasında en soyu olan Ni'in alaşım kaplama esnasında hem Co hem de Fe'e göre öncelikli olarak kaplanması beklenilmektedir. Ancak, Ni'in kaplanması büyük oranda, Co ve/veya Fe'in kaplanması tarafından engellenmektedir. Benzer olay Co ve Fe arasında da mevcuttur ve Fe, Co'dan önce redüklenmektedir.

Darbeli akım ile elektrokaplama, ince filmlerin bileşimlerini kontrol edebilmek amaçlı kullanılan genel bir yöntemdir. Bu çalışmada hem doğru akım hem de darbeli akım birbirleri ile karşılaştırmak amacı ile kullanılmıştır. Darbeli akım ile kaplamada katot/çözelti arasındaki kompozisyon gradyantı azalır ya da tamamen yok olur böylece bu teknik ile film bileşiminde küçük değişiklikler yapabilmek mümkündür.

Bu çalışmada; elektrokaplama prosesi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarında film bileşimi, kristal yapı, tane boyutu ve manyetik özellikler üzerine çözelti bileşimi ve deney şartlarının (akım yoğunluğu, ton, toff ve işlem süresi) etkileri araştırılmıştır. İnce filmlerin kristal yapıları X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile belirlenmiştir. Film

bileşimlerini analiz etmek için, r.f. GD-OES (Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların yüzey topografileri, AFM ve FE-SEM cihazları ile görüntülenmiştir. Filmlerin manyetik özellikleri [Bs (doyurma akış yoğunluğu) ve Hc (manyetik enerjiyi koruyabilirlilik)] ise titreşimli numune magnetometresi kullanılarak ölçülmüştür.

İnce film alaşımlarının manyetik özellikleri, kaplamanın bileşimine ve mikroyapısına bağlıdır, söz konusu özellikler çözelti bileşimi ve kaplama değişkenleri ile kontrol edilebilir. Bu sebeple istenilen özellikleri elde edebilmek için hem kristal yapıyı hem de tane boyutunu kontrol edebilmek önemlidir. Elektrokaplanmış NiFeB ve CoNiFeB ince film alaşımlarında üç farklı kristal bölgesi gözlemlenmiştir. Bunlar ; YMK (yüzey merkezli kübik), karışık (YMK+HMK) ve HMK (hacim merkezli kübik)'dir. Her iki alaşım içinde en küçük tane boyutu, karışık fazın bulunduğu ve HMK bölgesine yakın olan kısımda elde edilmiştir. Diğer yandan üçlü ve dörtlü alaşım sistemine Bor ilavesi de filmlerin tane boyutlarının değişmesine neden olmuştur ve bu ilginç bir sonuçtur. Mevcut çalışma göstermiştir ki NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının manyetik özellikleri büyük oranda alaşımların kimyasal bileşimine ve mikroyapısına bağlıdır.

Anormal kaplama hem FeNiB hem de CoNiFeB alaşımlarında özellikle düşük akım yoğunluğu bölgelerinde çok bariz olarak gözlemlenmiştir. Buna göre kaplama tercih sırası Fe> Co> Ni şeklindedir. Bu etki 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerleri üzerinde azalmaktadır. Tane boyutu küçülmesi hem doğru akım hem de darbeli akımda düşük akım yoğunluğu bölgelerinde gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğundaki değişime bağlı olarak tane boyutu bu aralıkta minimum yapmaktadır. Deneylerde darbeli akım kullanılarak üçlü sistem için $10mA/cm^2$, dörtlü sistem için ise 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda minimum tane boyutu değerleri elde edilmiştir. Tane boyutu üçlü ve dörtlü alaşımlarda Fe içeriğine göre de bir minimumdan geçmektedir (NiFeB sistemi için yaklaşık ağ. %65 Fe ve CoNiFeB sistemi için ise yaklaşık ağ. %28 Fe). Üçlü ve dörtlü sistem için Bor da tane küçülmesinde kısmi etki göstermektedir.

Her iki alaşım filmi içinde en yüksek manyetik geçirgenlik değerinin elde edildiği alaşım bileşimleri ve sahip oldukları manyetik özellikler: yaklaşık ağ. $Ni_{34.8}Fe_{65.1}B_{0.06}$ alaşımı; 3.4 Oe Hc , 1.39T Bs ve 13730 G/Oe manyetik geçirgenlik değerine, yaklaşık ağ. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.08}$ alaşımı ise; 1.93 Oe Hc, 1.78T Bs ve 15690 G/Oe manyetik geçirgenlik değerine sahiptir.

ELECTROPLATING OF Ni-Fe-B AND Co-Ni-Fe-B TERNARY AND QUATERNARY ALLOYS

SUMMARY

Iron group alloy coatings are attracting increased industrial attention due to their electrical and magnetic properties. In this work NiFeB ternary and CoFeNiB quaternary alloys are produced by electroplating and relation between plating parameters and internal structure and internal structure with magnetic properties are investigated. NiFeB alloy system is first electroplated during this research. The relation between structural and magnetic properties of CoNiFeB system obtained by electroplating was determined for the first time in the present investigation.

There are two processes to obtain iron group alloy coatings; vacuum processes (sputtering and evaporation) and electrochemical processes (electroplating and electroless coating). Both sputtering and evaporation processes use complicated vacuum techniques. However, electroplating processes with it is lower cost, simple operation and controllable operation parameters play a major role in the production of magnetic thin films. Electroplating consists of applying an external current to a solution containing reducible ions and depositing the reduced material on an electronically conductive substrate surface; coating properties can be control by chancing plating parameters. In the electroless plating no electrical current is used however ions are reduced by other ions, reducing ions, present in the solution. The major advantage of electroless plating is to produce homogenous thickness over the most the complicated surfaces. However magnetic properties of coatings obtained by electroless technique is not as satisfactory as the one obtained by electroplating.

In the electroplating iron group alloys a process that is called anomalous coating is encountered, namely less noble metal plated preferentially to more noble metal. In iron group metals Ni is most noble to Co and Fe. However in anomalous coating Fe is coated preferentially to Ni and Co. In Fe and Co electroplating Fe is preferentially coated to Co.

Pulse plating is a variation of electroplating process which is generally used to control the properties of thin film coatings. In pulse plating current is periodically interrupted or reversed to achieve the desired goal. In pulse plating the concentration gradient between cathode surface and bulk solution disappears or decreases during the off period which allows achieving even small changes in the alloy film composition.

NiFeB and CoNiFeB alloys have been produced with electroplating process and the effects of solution composition and experimental conditions (current density, t_{on}, t_{off} and duty cycle) on the chemical composition of the film, on its crystal structure, grain size and magnetic properties have been investigated. The crystal structures of the thin films were examined with XRD (X-Ray Diffraction). Rf. GDOES (Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) is used to analyze the film composition. The surface topography of the coatings was evaluated by AFM and

FE-SEM. The magnetic properties [B_s (saturation flux density) and H_c (coercivity)] of the films were measured using a vibrating sample magnetometer.

In thin film coatings magnetic properties are related to the composition and to the micro structure all the coating; they could be controlled by chancing the composition of the plating solution and the plating parameters. Hence in order to control the desire properties both the crystal structure and the grain size must be controlled. In the NiFeB and the CoNiFeB alloy films three different crystallization modes were determined: FCC (face centered cubic), mixed (FCC+BCC) and BCC (body centered cubic). For both alloys the minimum grain size were obtained in mixed region close to BCC section. Introduction of boron into binary (NiFe) and ternary (CoNiFe) systems also decreased the grain size. The results of the present work indicate that both in NiFeB and CoNiFeB alloys magnetic properties are mostly depended on the chemical composition of the alloy and its grain size.

Anomalous coating was observed both in NiFeB and CoNiFeB alloys especially at lower current density region (below 15 mA/cm^2). According to the results, coating order is Fe>Co>Ni. However this behavior slows down at current densities about the 20 mA/cm^2. The decrease of the grain size occurs both in dc and pulse plating applications at the low current density regions. The grain size reaches to a minimum as a function of current density: for NiFeB system for pulse plating at 10 mA/cm^2, and for CoNiFeB system for pulse plating at 15 mA/cm^2. Grain size in NiFeB and CoNiFeB also decreases to a minimum a function of iron composition.(wt. % 65 Fe for NiFeB and wt. % 28 Fe for CoNiFeB). Introduction of boron into the binary and the ternary systems also decreases the grain size.

For NiFeB and CoNiFeB systems optimum magnetic properties obtained and the composition of the corresponding alloys are: wt. $Ni_{34.8}Fe_{65.1}B_{0.06}$; 3.4 Oe Hc , 1.39T B_s and 13730 G/Oe μ and wt. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.08}$; 1.93 Oe Hc, 1.78T B_s and 15690 G/Oe μ.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Elektrolitik kaplama (elektrokaplama), uygulanan potansiyel ya da akım vasıtası ile iletken bir taban malzeme üzerine metal filminin biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Söz konusu proses ile taban malzemesi üzerinde sadece tek bir metal değil metal alaşımı üretmek de mümkündür. Düşük maliyet, proses sıcaklığının düşük ve kaplama hızının yüksek olması gibi etkenlerden dolayı elektrokaplama, alaşım üretimi için en ucuz ve en popüler tekniklerden biridir. Elektrokaplama yöntemi ile demir grubu metal (Ni, Co ve Fe) alaşımlarının elde edilmesine yönelik çalışmaların son otuz yılda yoğunluk kazandığı gözlemlenmektedir. Bu ilginin temel nedeni ise demir grubu alaşımlarının manyetik ve termofiziksel özellikleridir.

Demir grubu metal alaşımlarının endüstride önemli kullanım alanları mevcuttur. Tarihsel süreçte bakıldığında kobaltın maliyetinin diğer iki elemente göre daha yüksek olması nedeni ile öncelikli olarak NiFe alaşımı üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı görülmektedir. Demir grubu metal alaşımlarından en yaygın olarak tanınanı hiç kuşkusuz permalloy ($Ni_{80}Fe_{20}$) alaşımıdır [1]. Elektrokaplama ile üretilen Permalloy alaşımı, IBM tarafından 1979 yılında indükleyici kafa (inductive head) için ana malzeme (core material) olarak kullanılmıştır. Permalloy dışında, elektrolitik kaplama yöntemi ile üretilen ikili NiFe alaşımları da uzun yıllardan beri elektronik sektöründe hafıza ve kaydedici cihazlarda kullanılmaktadır [2-4]. Demir-nikel ikili alaşımlarının genel kullanım alanlarına bakıldığında çeşitlilik görülmektedir örneğin; Rhometal (ağırlıkça %36 Ni, %64 Fe) alaşımı, maksimum direnç özelliğinden dolayı yüksek frekans bobinlerinde kullanılırken; maksimum toplam manyetik enerji (saturation magnetization) miktarı özelliğine sahip olan Hipernik (ağırlıkça %50 Ni, %50 Fe) manyetik yükselteçlerde (magnetic amplifier) ve bobinlerde; mıknatıs geçirgenliği (permeability (μ)) değerlerinin yüksek olduğu Permalloy ve Supermalloy (ağırlıkça %79 Ni, %15 Fe, %6 Mo/Mn) ise transformatörlerde, manyetik ekranlama sistemlerinde, yüksek verimli bobinlerde, darbeli transformatörlerde ve manyetik yükselteç bobinlerinde kullanılmaktadırlar [5]. Son dönemlerde NiFe alaşımları; yukarıdaki kullanım alanlarına ek olarak optik

anahtarlarda, yüksek çözünürlüklü televizyon tüplerinde, anot olarak alkali su elektrolizinde de uygulama alanı bulmuşlardır [6-8].

Genel olarak bakıldığında elektronik sanayinin ihtiyaçları doğrultusunda istenen özelliklere sahip NiFe alaşımlarını, elektrokaplama yöntemi ile elde edebilmek için farklı kaplama banyoları ve operasyon parametrelerini (banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, dc akım, pulse akım vb.) içeren çalışmalar yirminci yüzyılın ikinci yarısında sıkça yapılmıştır [9-15]. Bu araştırmaları takiben, elektronik sektörünün artan taleplerine paralel olarak daha iyi manyetik özelliklere sahip olacağı düşünülen demir grubu elementlerinin diğer ikili ve üçlü alaşımlarına yönelinmiştir [16-20].

Üçlü demir grubu (NiCoFe) metal alaşımının Co'ca zengin olması halinde $Ni_{80}Fe_{20}$ alaşımına göre daha yüksek doyurma akış yoğunluğu (saturation magnetic flux density) (B_s) ve daha düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik (coercivity) (H_c) değerine sahip olduğu dolayısıyla yüksek yoğunluklu kaydediciler için daha hassas manyetik ince film kafaların gelişiminde kullanılabilir oldukları yapılan çalışmalar ile bulunmuştur [20-28]. Üçlü alaşımların Fe'ce zengin olması durumunda ise düşük termal genleşme özelliğine sahip oldukları ve bu özelliklerinden dolayı da uzay araçlarındaki optik aksamlarda, lazer yuvalarında ve yazıcı kafalarında kullanıldıkları yapılan literatür çalışmalarında görülmüştür [29, 30]. Araştırmacılar tarafından, yazıcı kafa uygulamaları için geliştirilen üçlü demir grubu alaşım filmlerinin iç gerilmelerini azaltabilmek, tabana daha iyi yapışmasını sağlamak ve iç gerilmelere bağlı olarak manyetik özelliklerin etkilenmesini bertaraf edebilmek amacıyla kullanılan elektrolite farklı ilaveler yapılmıştır. Ancak elektrot yüzeyine adsorbe olan ilavelerin varlığı sonucunda taban üzerinde gelişen filmin içinde, elektrolite katılan ilaveye bağlı olarak, kükürt ya da karbon içeren safsızlıkların varlığı filmin mikroyapısını ve manyetik özelliklerini etkilerken korozyon direncini de azaltmıştır [31-33].

Demir grubu alaşımların özelliklerini geliştirmek için değişik banyo bileşimi ve operasyon şartları üzerinde yapılan araştırmalara ek olarak Cu, P gibi elementlerin söz konusu sistemlere ilavesi üzerinde de çalışmalar bulunmaktadır [34-37]. Söz konusu alaşımlara B elementinin ilavesi ile ilgili araştırmalar ise sınırlı sayıdadır. Borun alaşım elementi olarak kullanıldığı çalışmalar çok farklı amaçlara yöneliktir. Örneğin; sınırlı sayıdaki çalışmaların bir kısmı manyetik hafızalardaki bellek

kapasitesini arttırmaya [38-40] odaklanmışken diğer bir bölümü de su elektrolizi çalışmalarına yönelmiştir [41].

Sonuç olarak, günümüzde daha çok bilgiyi çok daha küçük alanlara depolamak hedeflenmektedir ki bu nedenle NiFe ikili alaşımlarına alternatif olarak daha yüksek doyurma akış yoğunluğu ve daha düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerlerine sahip CoNiFe gibi yeni yumuşak manyetik malzemeler üzerinde farklı çalışma grupları araştırmalarını sürdürmektedir [42-45].

Demir grubu metallerini oluşturan Ni, Co ve Fe'in standart hidrojen elektroduna (SHE) göre standart denge potansiyelleri sırası ile -0.25, -0.27 ve -0.44 V değerindedir [46]. Termodinamik açıdan Ni, bu üç metal arasında en soy olanıdır. Her bir metalin kaplama reaksiyonu kinetik açıdan karşılaştırıldığında Ni'in alaşım kaplama esnasında hem Co hem de Fe'e göre öncelikli olarak kaplanması beklenmektedir. Ancak Ni kaplama, Co ve/veya Fe kaplama tarafından yasaklanmaktadır. Benzer durum Co ile Fe arasında da mevcuttur. Yukarıda kısaca tanımlanmaya çalışılan olay anormal (anomalous) kaplama olarak bilinir ve demir grubu alaşımların kaplanmasında karşılaşılan karakteristik bir davranıştır [47, 48].

Pek çok araştırmacı, anormal kaplama davranışı sergileyen demir grubu alaşımların bileşimlerini, iç gerilmelerini, tane boyutunu ve sünekliklerini kontrol edebilmek için doğru akım (DC) ile kaplama yerine yüksek pik akım yoğunluğuna sahip darbeli akım kullanmayı tercih etmişlerdir [49-51]. Tuenge ve arkadaşları, alaşımın bileşimini ve iç gerilmeleri kontrol edebilmek adına farklı t_{on}-t_{off} kombinasyonlu darbeli akım kullanmışlar ve işlem süresi (duty cycle(ϑ)) değerinin alaşımın iç gerilmesini kontrol ettiğini bulmuşlardır [52]. Cherkaoui ve arkadaşları ise küçük işlem süresi ve yüksek katodik pik akım yoğunluklu darbeli akım ile yaptıkları alaşım kaplamalarda DC kaplamaya göre yüzey pürüzlülüğü daha az ve korozyon direnci daha yüksek alaşım kaplamalar elde etmişlerdir [53].

Günümüzde elektronik sektöründeki hızlı gelişim, kullanılan elektromanyetik spektrumun gün geçtikçe daha da karmaşık hale gelmesine neden olmuştur. Elektronik aygıtların istenilen performansta çalışabilmesini sağlayabilmek için bir sistemden diğerine elektromanyetik dalgaların yayılımını engellemek gerekliliği ortaya çıkmıştır. Elektromanyetik yayılımlar ile çevre kirliliğinin artması ve teknolojinin ilerlemesi ile bir çok elektronik sistemin elektromanyetik duyarlılığının

artmasından dolayı, elektriksel sistemlerdeki elektromanyetik etkileşimin etkileri sorun olmakta ve elektromanyetik uyumluluğun önemi gün geçtikçe artmaktadır. Elektronik cihazları ve sistemleri, elektromanyetik girişime karşı korumanın ana yollarından biri ekranlamadır. Ekranlama sisteminde amaç; ekranlama malzemesi olarak kullanılan ortam boyunca elektromanyetik dalganın, yansıması ve/veya absorplanması ile kontrol altına alınmasıdır [54].

Elektromanyetik girişim ekranlama için kullanılabilecek en iyi malzeme hiç kuşkusuz metallerdir. Bakır, gümüş ve aluminyum gibi metaller ekranlama için kullanılan geleneksel metallerdir. Son dönemlerde sivil ve askeri alanlarda ve uzay teknolojisinde değişik ekranlama malzemeleri üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır [55-59]. Ekranlama için en uygun malzeme olan metallerin en büyük dezavantajları yoğunluklarının yüksek olmasıdır ki bu dizayn edilen sistemin ağırlığının artması anlamına gelmektedir. Bu dezavantaj nedeni ile bir grup araştırmacı da metallere alternatif olacak yeni malzemeler üzerinde çalışmalarını yürütmektedirler [60-69]. Söz konusu yeni malzemeler ise yalıtkan üzeri metal kaplanmış ya da metal-yalıtkan karışımından oluşan kompozit malzemelerdir. Ancak yeni nesil ekranlama malzemeleri ile elde edilen ekranlama etkinliği metaller ile elde edilen kadar yüksek değildir ve bu sebeple farklı metal ya da metal alaşımları üzerindeki araştırmalar günümüzde de devam etmektedir.

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi demir grubu metal alaşımlarının elektrokaplanmasına yönelik çok sayıda çalışma ve araştırma vardır. Söz konusu metal alaşımlarına Bor elementinin ilavesi ile ilgili araştırmalar ise sınırlı sayıdadır [38-41] . Elektrokaplama yöntemi kullanılarak NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının elde edilmesine yönelik çalışmaya ise rastlanılmamıştır. Elektrokaplama yöntemi kullanılarak elde edilen söz konusu alaşımların mikroyapı ve manyetik özelliklerine dair bir araştırma mevcut olmamakla birlikte elektromanyetik ekranlama amacı ile Bor ilaveli demir grubu alaşımlarının araştırıldığı bir çalışmaya da rastlanılmamıştır.

FeCoB alaşımındaki B elementinin miktarındaki artış ile alaşımın tane boyutunda bir azalma olacağı Platt ve arkadaşları [70] tarafından saptanmıştır. Bu çalışmadan hareketle NiFe ve NiFeCo alaşımlarına, alaşım elementi olarak Borun ilave edilmesi

durumunda da tane boyutunun azalacağı beklentisi oluşmuştur. Manyetik filmlerdeki tane boyutunun azalması ise doyurma akış yoğunluğu değerinin artmasına ve manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerinin azalmasına neden olmaktadır [71].

Elektromanyetik girişimi engellemek adına düşük frekanslı manyetik alanların ekranlanabilmesi için yüksek manyetik geçirgenlik değerine sahip malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Malzemenin doyurma akış yoğunluğu değerinin yüksek ve manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerinin düşük olması manyetik geçirgenlik değerini arttıracaktır [72].

Çalışma kapsamında, demir grubu elementlere (Fe, Ni, Co) bor elementinin ilave edilmesi ile oluşacak üçlü (NiFeB) ve dörtlü (CoNiFeB) alaşımların sistematik olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada çözelti bileşimi yanında, deneysel koşullardan akım yoğunluğu ve darbeli akımda t_{on} ve t_{off} değerlerinin; kaplamanın kimyasal bileşimi, faz yapısı, tane boyutu ve manyetik özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması ana hedeftir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Elektrokaplama

Alaşım üretimi için en önemli tekniklerden biri elektrokimyasal kaplama metodudur. Elektrokimyasal olarak metallerin ve alaşımların kaplanması; sulu, organik ve ergimiş tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının redüksiyonu ile gerçekleşmektedir [73]. Bu tezin kapsamında, sadece sulu çözeltilerden kaplama yöntemi üzerinde çalışılmıştır. Sulu çözeltilerdeki M^{n+} metal iyonunun redüksiyonu, temsili olarak (2.1) eşitliğinde ifade edilmiştir.

$$M^{n+}_{çözelti} + ne \longrightarrow M_{katı} \qquad \textbf{(2.1)}$$

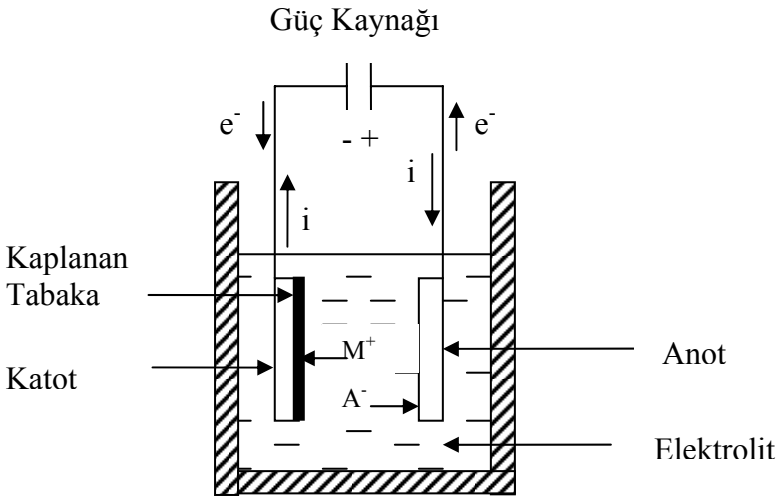
Yukarıdaki eşitlik iki farklı proses yoluyla gerçekleşebilmektedir;

1. Elektrokaplama Prosesi; Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan *n* elektronları harici bir güç kaynağı tarafından sağlanmaktadır.
2. Akımsız (Otokatalitik) Kaplama Prosesi; Sistemde harici bir güç kaynağı olmaksızın çözeltideki indirgeyici reaktifler elektron kaynağı olarak çalışmaktadır.

Elektrokaplama ve akımsız kaplama şeklindeki bu iki farklı proses elektrokimyasal kaplama metodunu oluşturmaktadır.

2.1.1 Temel elektrokaplama teorisi

Elektrokaplama, harici bir kaynaktan elektrik akımı uygulayarak elektrolit içinde bulunan metal iyonlarının (katyonların) katot yüzeyi üzerinde redüklenmesi ile gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyondur. Bir elektrokaplama sistemi temel olarak; anot (pozitif yüklü elektrot), katot (kaplanacak taban malzeme olan negatif yüklü elektrot), kaplanacak metallerin tuzlarının (MA) iyon halinde bulunduğu ve kaplama banyosu olarakta tanımlanan elektrolit ve harici bir güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Elektrokaplama sisteminin şematik gösterimi

Elektrokaplama hücresinde, her iki iletken elektrot yüzeyinde olması muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [74];

Anot;

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (Metal çözünmesi)

$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (Oksijen çıkışı)

$M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e^-$ (Oksidasyon)

$2M^{2+} + O_2 \rightarrow 2MO + 4e^-$ (Pasivasyon)

Katot;

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (Metal kaplama)

$2\ H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (Hidrojen çıkışı-bazik ortamlarda)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Hidrojen çıkışı-asidik ortamlarda)

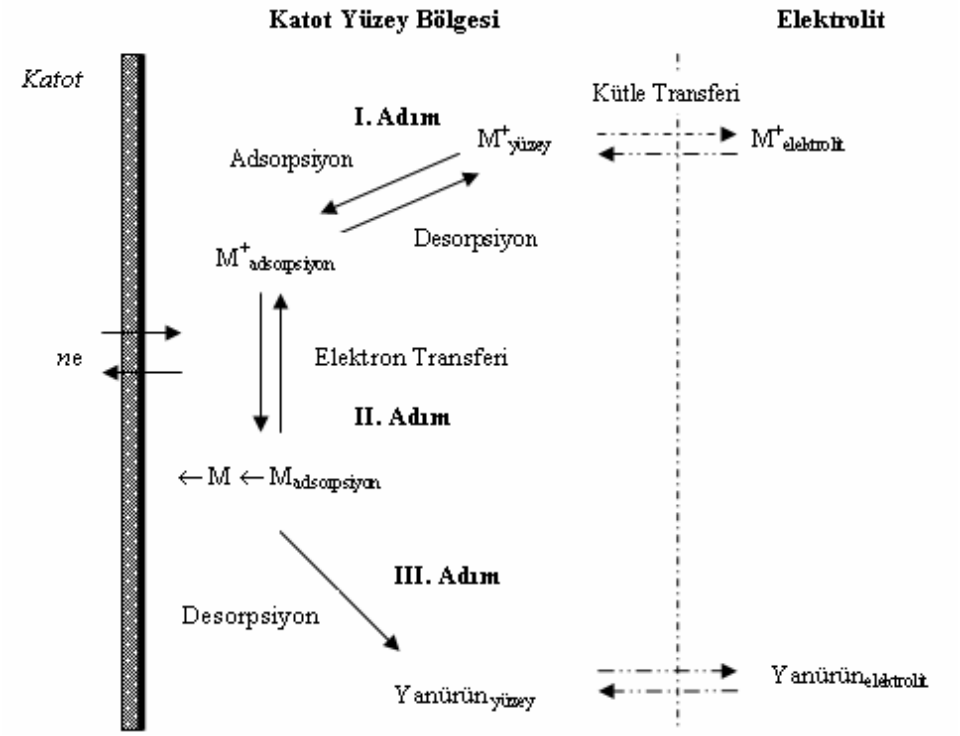
$M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$ (İndirgenme)

Genel olarak, tek metal veya alaşımın elektrolitik olarak kaplanması prosesi üç ana adımdan meydana gelmektedir ki bu üç ana adım şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Söz konusu adımlarda gerçekleşen olaylar kısaca şöyle ifade edilebilir: *I. Adım* (iyon yayınımı); elektrolit içerisinde bulunan katyonların (metal hidrat

iyonları, kompleks iyonlar vs), uygulanan potansiyelin etkisi altında; migrasyon, yayınma ve/veya mekanik karıştırma vasıtası ile katot yüzeyine doğru yayınmaları .

II. Adım (elektron transferi); katot yüzeyindeki çift tabakaya giren metal hidrat iyonlarının (veya kompleks iyonların), burada bulunan yüksek elektriksel alandan dolayı hidrat kabuğunu kaybetmesi (veya kompleks iyon ligandından kurtulması) ve iyonun, katot yüzeyindeki elektron transfer prosesi sayesinde nötr hale gelip elektrot yüzeyine adsorbe olması.

III. Adım (yan ürünlerin desorpsiyonu); kaplama tabakasının oluşumu için gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan yan ürünlerin, elektrot yüzeyinden yayınma veya mekanik karıştırma yolu ile uzaklaştırılması [73].



Şekil 2.2: Katot bölgesinde elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi [73]

Herhangi bir metal veya alaşımın elektrolitik olarak kaplanmasında; reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşemeyeceği, kaplama reaksiyonu ile ilgili serbest enerji değişiminin (ΔG) hesaplanması ile bulunur. ΔG değeri elektrokaplamada pozitiftir, bu da reaksiyonun kendi kendine gerçekleşmeyeceğini ve en az bu değer kadar sisteme enerji verildikten ve verilen enerji artırıldıktan sonra reaksiyonun gelişeceğini gösterir. ΔG ile elektrot potansiyeli arasında (2.2) eşitliğinde belirtildiği

üzere bir ilişki mevcuttur. Eşitlikde; *n,* reaksiyonda yeralan elektron sayısını ve *F*, Faraday sabitini (96.500 C/mol) temsil etmektedir.

$$\Delta G = -nFE \quad \textbf{(2.2)}$$

Her metal ve metalin kendi iyonundan oluşan çözeltisi için çözünme ve kaplama arasında bir denge mevcuttur. Bunun sonucunda metal, çözeltiye göre daha negatif ya da daha pozitif yüklü olmaktadır. Yukarıda ifade edilen metal ve çözelti arasında varolan potansiyele *elektrot potansiyeli* adı verilmektedir. Her metal-iyon sistemi özel bir potansiyele sahiptir ve bu potansiyel değeri standart şartlarda ve hidrojen elektroduna göre ölçülürse *standart elektrot potansiyeli* (E^o) adını almaktadır. Standart hallerdeki serbest enerji değişimi ile potansiyel arasındaki ilişki ise (2.3) eşitliğindeki gibi tanımlanmaktadır.

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad \textbf{(2.3)}$$

2.1.1.1 Elektrot potansiyeli

Standart elektrot potansiyeli, elektrokaplama için yeterli bir veri değildir çünkü metal, kaplama prosesi esnasında iyonları ile hemen hemen hiçbir zaman dengede bulunmaz. Elektrokaplama başlangıcında elektrot potansiyeli; kaplama iyonlarının konsantrasyonundan, kaplama çözeltisi sıcaklığından ve reaksiyon kinetiğinden etkilenmektedir. Elektrodun gerçek denge potansiyel değeri *Nernst denklemi* ile hesaplanabilir [75].

$$E = E^o + 2.3\frac{RT}{nF}\log\frac{a_{Girenler}}{a_{Ürünler}} \quad \textbf{(2.4)}$$

(2.4) eşitliğinde;

R ; Gaz sabiti (8.314 J mol^{-1} K^{-1})

T ; Mutlak sıcaklık (K)

a ; Elektrokimyasal reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin aktivitesidir.

Nernst denkleminden de görüldüğü üzere iyon konsantrasyonundaki artış ile elektrot potansiyeli daha pozitif değere sahip olacaktır. İon konsantrasyonu ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki logaritmik olduğundan, redüksiyon potansiyelleri birbirinden uzak olan metallerin alaşım kaplanması esnasında çözeltideki iyon

konsantrasyonu ile alaşım kaplamanın kompozisyonunu kontrol etmek çok kullanışlı değildir.

2.1.1.2 Polarizasyon

Bir elektrodun, metal iyonu içeren sulu bir çözeltiye daldırıldığı zaman *denge potansiyeli (E)* olarak tanımlanan bir potansiyel değerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Buna karşılık elektrokimyasal hücrenin bir parçası olan elektrot, elektrokaplama prosesi sırasında sistemden akımın geçmesi ile denge potansiyelinden farklı bir potansiyel *(E(I))* değerine sahip olacaktır. Sistemde akımın varolmadığı durumdaki potansiyel değeri (E) ile akımın varolduğu durumda ölçülen potansiyel değeri (E(I)) arasındaki bu fark; hücrede yeralan elektrot yüzeyinde tek bir elektrokimyasal reaksiyonunun gerçekleşmesi ile ortaya çıkıyor ise fazla voltaj (overpotential), aynı anda birden fazla elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi ile oluşuyor ise de polarizasyon (polarization) olarak tanımlanmaktadır. Literatürde zaman zaman yanlış olarak polarizasyon yerine fazla voltaj terimi kullanılmaktadır. Polarizasyonu ifade eden eşitlik (2.5)'de verilmiştir [76, 77].

$$\eta = E(I) - E \qquad \textbf{(2.5)}$$

Elektrokimyasal fazla voltaj başlıca üç farklı tip fazla voltajdan oluşmaktadır ki bunlar; aktivasyon fazla voltajı (η_a), konsantrasyon fazla voltajı (η_c) ve ohmik fazla voltajıdır (η_r) [46].

- Aktivasyon Fazla Voltajı

Elektrokimyasal sisteme bir potansiyel uygulanmadığı zaman, katot yüzeyi üzerinde redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları arasında dinamik bir denge mevcuttur. Sistemden akım geçmemesine rağmen reaksiyonların herbirinin akımı aynıdır ve değişim akım yoğunluğu (exchange current density) (i_o) olarak tanımlanmaktadır. Bu akım son derece küçük olabilir ama asla sıfır değildir. Ama sistemden geçen net akım "sıfırdır" zira anot ve katot akımları biribirine eşittir. Sistemde bir yönde (anodik veya katodik) akım arttırıldığı zaman potansiyel değeri de değişecektir. Potansiyel değerindeki değişim ile katotda daha çok elektron katot yüzeyine ulaşacaktır. Eşitlik (2.6)'da görüldüğü üzere aktivasyon polarizasyonu ile akım (i_a) arasında Tafel eşitliği olarak tanımlanan bir ilişki vardır.

$$\eta_a = a + b \log i_a \quad \textbf{(2.6)}$$

a; Sabit

b; Polarizasyon eğrisinin (E-log i) eğimidir.

Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesiştirilmesiyle i_o değeri bulunabilir. Eğer katotda akım-potansiyel eğrisi Tafel denklemine uygun değişiyor ise reaksiyon aktivasyon yani elektron transferi ile kontrollu demektir.

- Konsantrasyon Fazla Voltajı

Konsantrasyon fazla voltajı, ana çözeltiden iyonların elektrot yüzeyine ve ters yönde de reaksiyon ürünlerinin elektrot yüzeyinden çözelti içine kütle taşınımı ile ilgilidir. Taşınma en genel ve en önemli kütle taşınım şekli olup konsantrasyon fazla voltajı, "yayınma fazla voltajı" ya *da* "kütle taşınım fazla voltajı" olarak da isimlendirilmektedir. Konsantrasyon fazla voltajı, akım yoğunluğu (i_c) ve limit akım yoğunluğu (i_L) değerleri ile ilişkilidir (2.7 eşitliği).

$$\eta_c = (RT / nF) \ln (1- (i_c / i_L)) \quad \textbf{(2.7)}$$

Limit akım yoğunluğu, elektrolitteki metal iyonunun sınırlı yayınma hızından dolayı ulaşılabilecek maksimum reaksiyon hızını ifade etmektedir. Limit akım yoğunluğu değeri yayınma katsayısı ve yayınma tabakası kalınlığı ile ilgili olup aralarındaki ilişki (2.8) eşitliğinde belirtildiği şekildedir.

Eşitlikte;

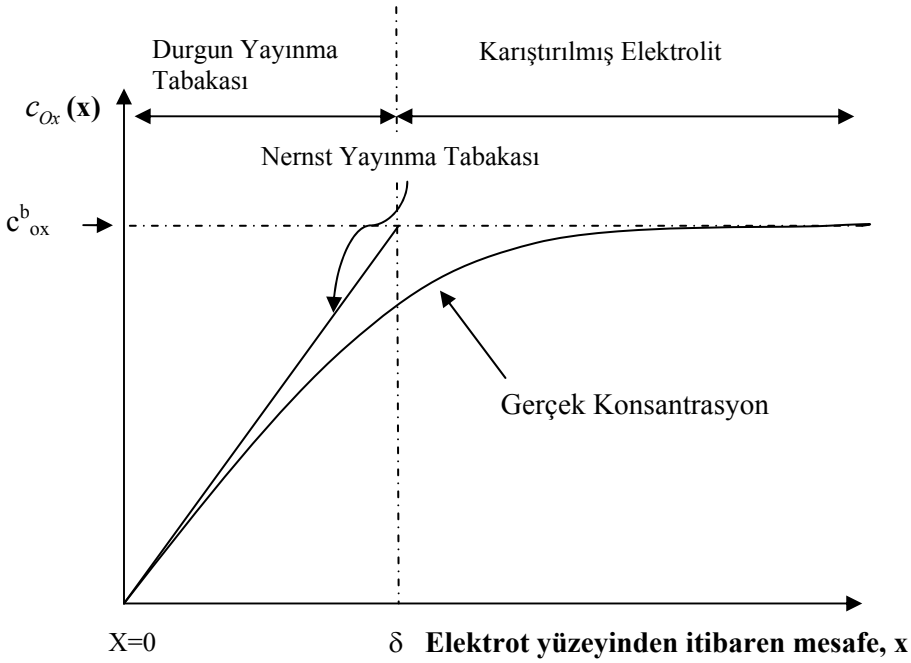
D, Yayınma katsayısı

c, Ana çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu

δ, Yayınma tabakası kalınlığını temsil etmektedir.

$$i_L = nFD (c/\delta) \quad \textbf{(2.8)}$$

Nernst yayınma tabakası modeli gereği katodik reaksiyon sırasında metal-elektrolit arayüzeyinde metal iyonu konsantrasyonu, Nernst tabakasının dışından içeriye doğru azalacaktır (Şekil 2.3) [78]. Şekil 2.3'de c^b_{ox}; elektrolitteki metal iyonu konsantrasyonunu, $c_{Ox}(x)$ ise elektrot yüzeyindeki metal iyonu konsantrasyonunu temsil etmektedir.



Şekil 2.3: Elektrot yüzeyinden itibaren mesafenin fonksiyonu olarak metal iyonu konsantrasyonu profili [76]

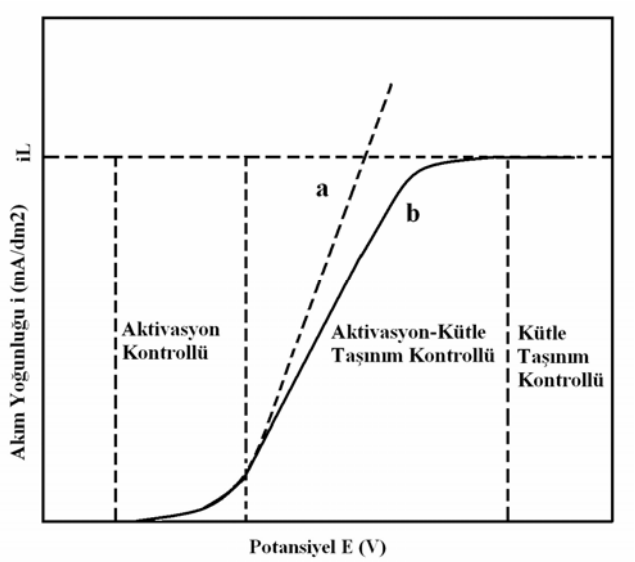
Nernst yayınma tabakası modelinde; elektrot yüzeyinden δ uzaklığında metal iyonu konsantrasyonu elektrolitteki iyon konsantrasyonuna (c_b) eşittir. Nernst tabakasında ise iyon konsantrasyonu lineer olarak ($c_{x=0}$) azalmaktadır. Elektrot yüzeyinden itibaren mesafe (x), yayınma tabakası kalınlığından büyük ise (x>δ) çözeltideki karıştırma etkilidir. Metal iyonları, elektrot yüzeyine ulaşmak için diffüzyon tabakasına doğru diffüze olmalıdırlar.

- Ohmik Fazla Voltaj

"Ohmik fazla voltaj" elektriksel bir olaydır, elektrokimyasal değildir. Anot ile katot arasında bulunan elektrolit bir dirence sahiptir. Çözeltiden akım geçirebilmek için bu direnci yenecek bir enerji harcamak gerekir (2.9 eşitliği). Bazı yüzeylerin üzerinde şekillenen pasif filmler ayrıca sistemin direncini artırırlar. Elektrokaplamanın gerçekleşebilmesi için önce elektrolit ve yüzey filimlerinin direnci (R_f) yenilmelidir.

$$\eta_r = I\, R_f \qquad \textbf{(2.9)}$$

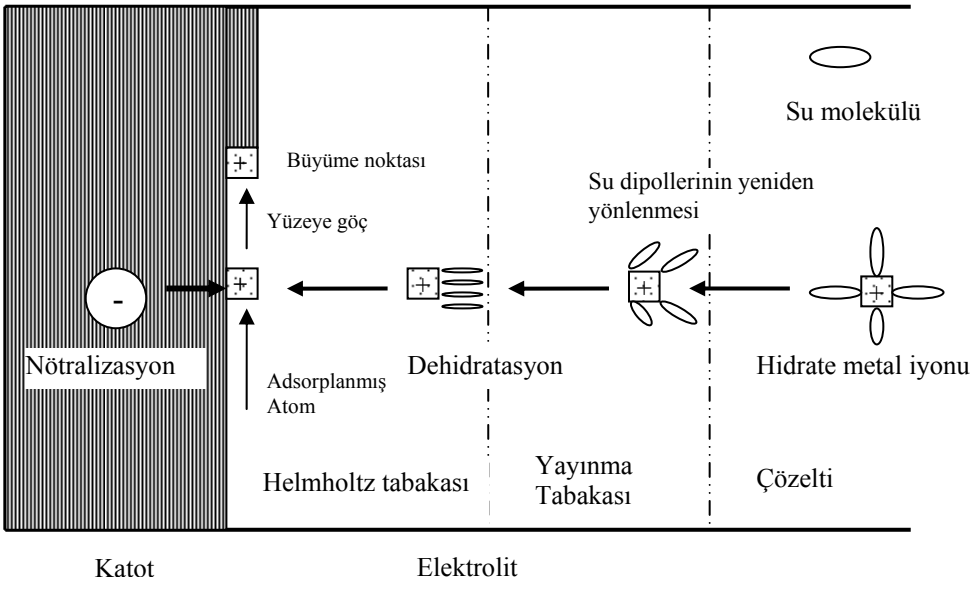
Yukarıda ifade edilmeye çalışılan fazla voltaj tipleri metale ait akım-potansiyel ilişkisini etkilemektedir. Genel olarak akım yoğunluğu – potansiyel arasındaki ilişki Şekil 2.4 de gösterildiği gibi olup şekil üzerinde **a** eğrisi sadece aktivasyon kontrollü iken **b** eğrisi ölçüm ile elde edilebilecek gerçek eğriyi temsil etmektedir.



Şekil 2.4: Genel akım-potansiyel ilişkisi [76]

2.1.2 Alaşım kaplama

Günümüzde iki ve/veya daha çok bileşenli alaşım kaplamalar, elektrokaplama yöntemi kullanılarak ticari olarak üretilmektedir. Alaşım elektrokaplamalar; elektronik, mikromekanik ve yüzey işlemleri gibi endüstrilerde pek çok uygulama alanı bulmaktadır. Alaşım elektrokaplama, tek metalin elektrokaplamasında olduğu gibi, aynı anda iki veya daha fazla iyonun elektrot yüzeyinde kaplanması ile meydana gelmektedir. Alaşımın katodik kaplanması, tek metalde olduğu gibi, üç farklı safhadan oluşmaktadır (Şekil 2.5) [79].

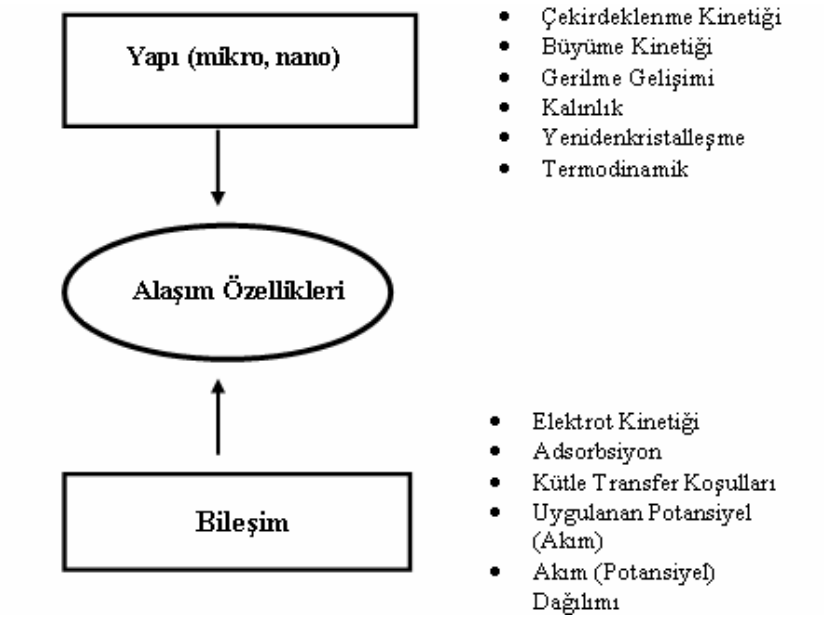


Şekil 2.5: Katodik metal kaplama prosesini temsil eden şematik görüntü [79]

Söz konusu üç farklı safha aşağıdaki şekilde açıklanabilir;

1. *İyon Göçü;* Sisteme uygulanan potansiyelin etkisi ile çözelti içinde bulunan hidrate metal iyonları kütle taşınım yöntemleri ile katoda doğru göç eder.
2. *Elektron Transferi;* Yayınma tabakasına giren hidrate metal iyonlarındaki su molekülleri bu tabakadaki mevcut konsantrasyon farkından dolayı yeniden yönlenirler. Bunu takiben metal iyonları, Helmholtz tabakasına girerler ki bu tabakada mevcut daha yüksek etki alanından dolayı su moleküllerini kaybederek (dehidratasyon) katot yüzeyine adsorbe olurlar.
3. *Birleşme;* Adsorbe olan atomlar katot üzerinde büyüme noktasına doğru hareket ederler ve büyüyen latis ile birleşirler.

Alaşım elektrokaplamalar ile tek metalin elektrokaplanması karşılaştırıldığında alaşımlarda kaplama parametrelerinin daha yakından kontrol edilmesi gereği gözlemlenmektedir. Elektrokaplanmış alaşımların fonksiyonel özellikleri, alaşımın kimyasal kompozisyonuna ve mikro ya da nano boyuttaki yapısına bağlıdır. Alaşım kaplamanın bileşim ve mikro yapısını pek çok faktör etkilemektedir. Bu faktörlerin bazıları Şekil 2.6 da liste halinde verilmiştir [80, 81].



Şekil 2.6: Elektrokaplanmış alaşımın bileşimini ve yapısını etkileyen faktörler [80]

Brenner kitabında (ki söz konusu eser alaşım kaplama üzerine bir klasiktir), elektrokaplama ile elde edilen alaşımların bileşimini, hangi elektrokimyasal şartların etkileyeceğini karşılaştırmalı olarak irdelemiştir [82]. Genellikle termodinamik

verilere dayalı olan bu eserde, alaşım kaplama davranışı "normal" ve "anormal" olmak üzere ikiye ayırmıştır. Normal kaplamada, daha soy olan element daha kolay kaplanırken kaplamanın bileşimi çözeltinin bileşimini yansıtmaktadır. Brenner'e göre anormal ve uyarılmış (induced) kaplamalar, normal olmayan bir davranış sergilemektedirler. Anormal kaplama; daha az soy olan metalin öncelikli olarak kaplanması şeklinde tanımlanır ki bu davranış tipik olarak demir grubu metallerin birbirleri ile ya da Zn ile kaplanması esnasında görülmektedir. Anormal kaplamaya ait daha detaylı bilgiler bölüm 2.2 de verilmiştir. Alaşım kaplamalar için Brenner'in termodinamik esaslı yaklaşımlarına ilave olarak günümüzde kısmi elektrot reaksiyonlarının kinetiği, kütle taşınımı ve yayınma tabakasındaki homojen kimyasal reaksiyonlar göz önünde tutulmaktadır.

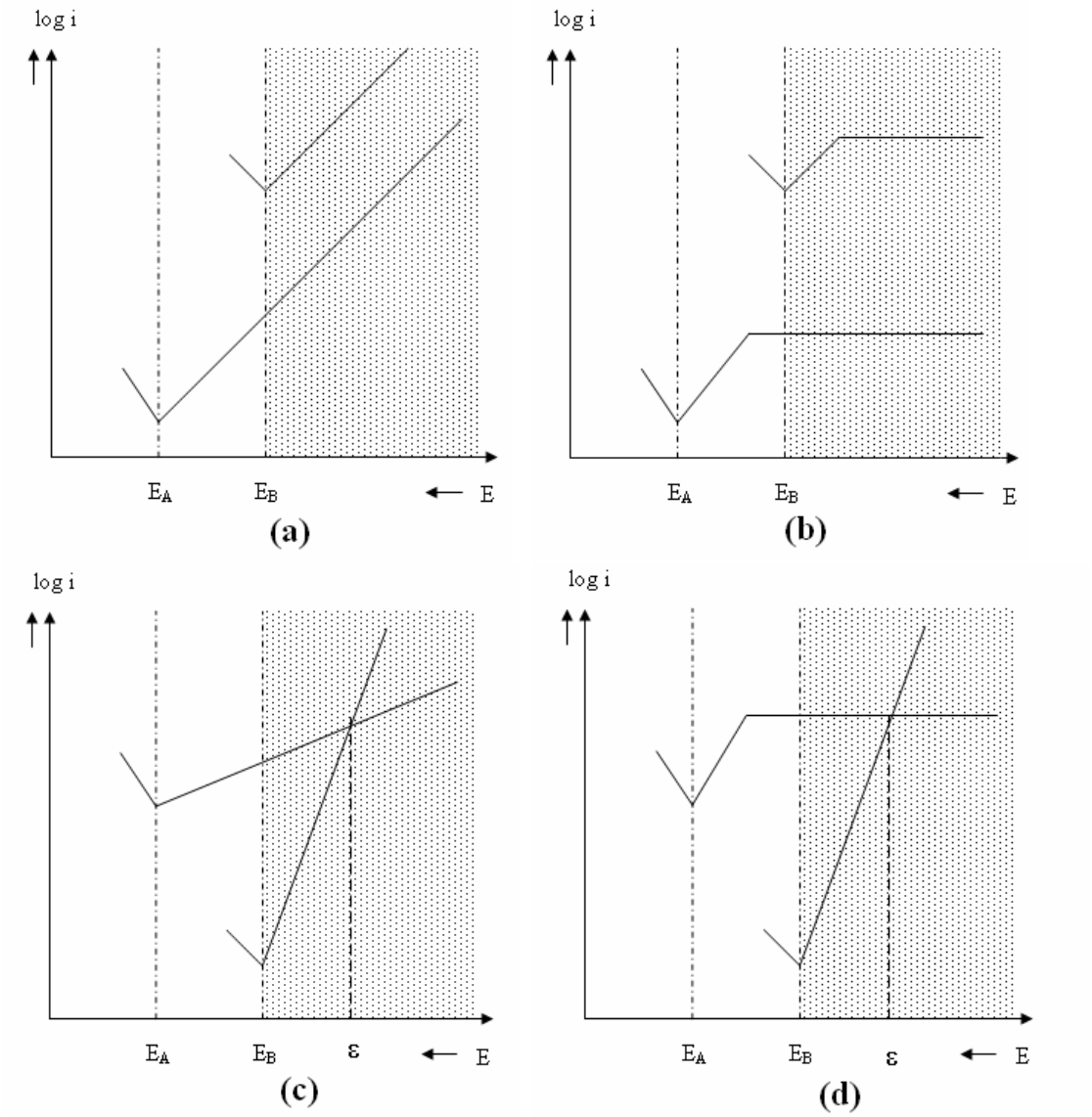
2.1.2.1 Karışık (mixed) potansiyel teorisi ile alaşım kaplamanın sınıflandırılması

Karışık (mixed) elektrot teorisi, homojen korozyonu açıklamak için ilk olarak Wagner ve Traud tarafından tanımlanmıştır ve bunu takibende Stern ve Geary tarafından geliştirilmiştir [80]. Karışık elektrot teorisinde ölçülen akım yoğunluğu, tüm anodik ve katodik reaksiyonların kısmi akım yoğunluklarının toplamına eşittir. Normal olarak, alaşım kaplama esnasında katot yüzeyinde en az üç elektrokimyasal reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir ki bunlar; alaşım elementlerinin reaksiyonu ile hidrojen redüksiyon reaksiyonudur. Bu ifadeden hareketle ikili AB alaşımının kaplanması için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$i = i_A + i_B + i_H \qquad \textbf{(2.10)}$$

(2.10) eşitliğindeki i_A ve i_B akımları alaşım komponentleri olan A ve B'nin kısmi akım yoğunluklarını, i_H ise hidrojenin oluşumu için gerekli akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

Alaşım kaplama kompozisyonunun, kısmi reaksiyon kinetikleri tarafından nasıl etkileneceği Şekil 2.7'de gösterilmiştir [83]. Şekil 2.7'de alaşım elektrokaplamayı ilgilendiren farklı elektrot kinetikleri için potansiyele karşılık kısmı akım yoğunluğu logaritmasına ait eğriler görülmektedir. Grafiklerde AB ikili alaşımı için A'nın termodinamik olarak daha soy element olduğu kabul edilirken (denge potansiyelleri: $E_A > E_B$) hidrojen reaksiyonu gösterilmemiştir.



Şekil 2.7: AB ikili alaşımını oluşturacak A ve B bileşenlerinin şematik E-log|i| grafikleri [83]

Şekil 2.7a'da yeralan A ve B bileşenleri aktivasyon kontrolü altında olup her iki bileşen içinde (2.6) eşitliğindeki b sabitinin aynı olduğu kabul edilmektedir. Grafikte görülen E_B değerinden daha negatif potansiyel değerlerinde A ve B bileşenlerinin kaplanması için kısmi akım yoğunluklarının oranı eşittir ki bu sebeple alaşım kaplamanın bileşimi potansiyelden bağımsızdır. Şekil 2.7b'de ise her iki bileşen kütle taşınım kontrolü altında limit akım yoğunluğunda kaplanmaktadır. Bu şartlar altında da alaşımın bileşimi potansiyelden bağımsızdır. İkinci durum elektrokaplama prosesinde genellikle arzu edilmez çünkü elde edilen kaplama çok pürüzlü veya dendritik yapıdadır. Ancak elektrokaplama prosesinde darbeli (pulse) akım kullanılarak limit akım yoğunluğu bölgesinde daha düzgün yüzeyli kaplamalar elde etmek mümkündür. Yukarıda ifade edilen her iki durum için de (Şekil 2.7a ve b'de

grafiğin taralı bölgesi) alaşım kaplamadaki metal içeriği, elektrolitte bulunan metal iyonu içeriğiyle aynıdır.

Şekil 2.7c'de yeralan alaşım bileşenleri aktivasyon kontrolü altındadır ancak Şekil 2.7a'nın tersine A ve B elementlerinin Tafel eğimleri birbirinden farklıdır ki bu sebeple alaşımın bileşimi potansiyel ile değişmektedir. ε değerinden daha pozitif potansiyel değerlerinde A'nın kısmi akım yoğunluğu daha baskın olacağından alaşım kaplamada A elementi B'ye göre daha fazla olacaktır. Buna karşılık ε'dan daha negatif potansiyel değerlerinde ise B'nin kısmi akım yoğunluğu baskın olacağından alaşım kaplamada A'ya göre B daha fazla bulunacaktır. ε'ye göre uygulanan potansiyel değeri ne kadar negatif olursa daha az soy olan B elementinin kaplama hızı o kadar artar ki buradan bir elementin kaplama hızı artarken diğerinin azaldığı sonucu ortaya çıkar.

Şekil 2.7d'de A elementi yayınma kontrolü altında kaplanırken B elementi aktivasyon kontrolü altındadır. B'nin denge potansiyelinden daha pozitif potansiyel değerlerinde sadece A elementi kaplanırken, ε'dan daha negatif potansiyel değerlerinde ise B elementi baskın olacaktır.

Şekil 2.7c ve d'de tanımlanan her iki durum da anormal kaplama prosesine örnek verilebilir. Elde edilecek alaşım kaplamada, soy olan elementin miktarı daha az soy olan elementin miktarından az olabilmektedir.

2.2 Anormal Kaplama

Demir grubu elementlerin elektrokaplamasına yönelik çalışmaların uzun yıllardan beri süregelmesinin temel nedeni söz konusu elementlerin endüstriyel önemleri olduğu kadar kaplama prosesi esnasında "anormal kaplama" olarak isimlendirilen karakteristik bir olayın meydana gelmesinden de kaynaklanmaktadır. Anormal kaplama terimi ilk defa Brenner tarafından literatürde kullanılmıştır [82]. Brenner'e göre alaşım kaplama sistemlerinin beş farklı tipi bulunmaktadır ki bunlar;

1. Düzenli ; Diffüzyon kontrolü altında gerçekleşen kaplama prosesi
2. Düzensiz; Katot potansiyelleri tarafından kontrol edilen kaplama prosesi
3. Denge ; Alaşımı oluşturan metallerin kaplama çözeltisinde kimyasal denge içinde oldukları kaplama prosesi

4. Anormal; Daha az soy olan metalin öncelikli olarak kaplandığı kaplama prosesi
5. Uyarılmış; Tek olarak kaplanamayan elementlerin diğer elementlerle birlikte kaplanabildiği kaplama prosesi

Yukarıda tanımlanan sistemlerden ilk üçü normal alaşım kaplama sistemi olarak tanımlanabilir ki bu sistemlerde daha soy olan metalin öncelikli olarak kaplanması sözkonusudur. Dört ve beş numaralı sistemler ise alaşımı oluşturan metallerden daha soy olanının öncelikli olarak kaplanamamasından dolayı normal olmayan kaplama sistemi olarak tanımlanmaktadırlar.

Anormal kaplama olayında; alaşımı oluşturacak metallerin standart denge potansiyeli değerlerinden beklenenin aksine bir davranış gözlemlenmektedir. Demir grubu metaller için elektrokaplama prosesi esnasında elektrolitte meydana gelecek olan reaksiyonların standart hidrojen elektroduna (SHE) göre standart denge potansiyelleri Tablo 2.1'de verilmiştir [84].

Tablo 2.1: Reaksiyonların standart denge potansiyeli (SHE göre V)

Elektrokimyasal Reaksiyon	Standart Denge Potansiyeli (V)
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$	1.229
$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	0
$Ni^{++} + 2\ e^- \rightarrow Ni$	-0.250
$Co^{++} + 2\ e^- \rightarrow Co$	-0.277
$Fe^{++} + 2\ e^- \rightarrow Fe$	-0.447
$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.828

Demir grubu metallerin alaşım kaplamasına termodinamik olarak bakıldığında alaşımda tercihli olarak kaplamanın Ni>Co>Fe sırası ile gerçekleşeceği beklenir. Metallerin tek olarak elektrokaplama kinetikleri, metallerin akım yoğunluğu değerlerinin ($i_{Ni}>i_{Co}>i_{Fe}$) standart denge potansiyellerine benzediğini göstermiştir. Söz konusu metallerin ikili alaşımlarının elektrokaplanması esnasında ise beklenenin aksine tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni şeklinde olduğu görülmüştür.

Yukarıda kısaca ifade edildiği üzere demir grubu metallerin gerek ikili gerekse üçlü alaşım sistemlerinde görülen anormal kaplamanın izahına yönelik olarak liretatürde

pekçok çalışma yeralmaktadır. Bu çalışma kapsamında araştırmacıların anormal kaplama ile ilgili geliştirdikleri modeller ikili ve üçlü sistemler için ayrı ayrı irdelenmiştir.

2.2.1 Demir grubu ikili alaşımları için anormal kaplama modelleri

NiCo, NiFe ve ZnNi gibi ikili alaşım sistemlerinde daha az soy olan metalin tercihli olarak redüksiyonu şeklinde tanımlanabilecek olan anormal kaplamalar arasında en çok NiFe sistemi üzerinde çalışılmıştır.

Bu sistem ile ilgili olan ilk çalışma 1963 yılında Vagramyan ve Fatueva tarafından yapılmıştır [85]. Araştırmacılar, aynı potansiyelde benzer elektrolitlerden demir ve nikeli ayrı ayrı kapladıkları zaman nikelin kaplama hızının demirden daha yüksek olduğunu görmüşlerdir. Ancak aynı çözeltiden demir ve nikelin birlikte kaplanması durumunda demir kaplamanın nikele göre daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Bu normal olmayan davranışın sonucunda daha az soy olan metalin (Fe), daha soy olan metale (Ni) oranı elektrolittekinin aksine kaplamada daha yüksektir.

Dahms ve Croll [86], NiFe ikili sistemi için anormal kaplamaya ait ilk mekanizma teorisini öne süren araştırmacılardır. Dahms ve Croll'a göre NiFe ikili sisteminde daha az soy olan Fe^{+2} nin hidroksitinin katot yüzeyi üzerine adsorpsiyonu sonucunda daha soy metal olan Ni'in kaplanmasında bir diffüzyon bariyeri olarak çalışmaktadır ki bu da Fe'in kaplama hızının artmasına olanak sağlamaktadır. Bu teoriye göre anormal kaplamanın gerçekleşebilmesi için katot yüzeyindeki pH değeri (yaklaşık 6-7), demir hidroksit $Fe(OH)_2$ oluşabilmesini sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Bu teoriye göre katot yüzeyindeki pH değeri, elektrolitin pH değerine yakın olduğu durumlarda nikelin kısmi akım değeri demirinkinden büyük olduğu için anormal kaplama gerçekleşmeyecektir.

Katot yüzeyinde hidroksidin şekillenebilmesi için gerekli pH değişimi, katotta aşağıdaki reaksiyonların gerçekleşmesi sonucunda meydana gelmektedir;

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad \textbf{(2.11)}$$

ve

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \textbf{(2.12)}$$

(2.11) ve (2.12) reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile katot yüzeyindeki pH değeri yeterince yüksek olacak ve böylece metal iyonları, OH^- ile hidroliz reaksiyonuna girerek (2.13 eşitliği) metal hidroksitlerin oluşmasına neden olacaktır.

$$M^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow M(OH)_2 \quad \textbf{(2.13)}$$

Yukarıdaki reaksiyonda M; Ni ve Fe'i temsil etmektedir. Sonuç olarak, katot yüzeyine demir hidroksitin tercihli olarak adsorpsiyonu ile nikel redüksiyonu engellenmiş olmaktadır.

Giuliani ve Lazzari [87], Dahms ve Croll'un modellini baz alarak $FeOH^+$ nın $NiOH^+$dan daha kolay oluştuğunu ve bunun da anormal kaplamaya sebep olduğunu savunmuşlardır. Araştırmacıların yaptıkları çalışma, sülfatlı bir çözeltiden NiFe alaşımının kaplanması ile benzer çözeltiden Fe ve Ni'in tek metal kaplama olarak elde edilmesine dayanmaktadır. Tek metal kaplamalarla alaşım kaplama karşılaştırıldığı zaman alaşım kaplamaya göre; tek Fe'in daha negatif potansiyel değerinde, tek Ni'in ise daha pozitif potansiyel değerinde kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu araştırma ile anormal kaplama esnasında sadece Ni'in kaplama hızının azalmadığı aynı zamanda Fe'in kaplama hızının arttığı da tespit edilmiştir.

Beltowska-Lehman ve Riesenkampf [88], özel cam bir mikroelektrot kullanarak sülfatlı bir çözeltiden NiFe alaşımının kaplanması sırasında katot yüzeyindeki pH değişimini ölçmüşler ve Dahms ve Croll'ın teorilerindeki gibi $Fe(OH)_2$ nin oluşumu için alkalizasyonun yeterli olduğunu bulmuşladır.

Hessami ve Tobias [47], NiFe alaşım kaplaması için anormal kaplama sırasında nikelin engellenmesini tanımlayacak bir matematik model geliştirmişlerdir. Daha önce yapılan deneysel çalışmalar [89] göstermiştir ki metal hidroksit iyonları, katota yakın bölgelerdeki alkaliniteyi kontrol altında tutmak adına bir çeşit tampon olarak görev yapmaktadır. Hidrojen iyonunun limit akımı aşması durumunda, yüzey pH değeri metal hidroksit çökelmesini sağlayacak kadar yüksek olamayacaktır. Bu durumda, katot yüzeyi üzerine metal hidroksit çökelmesi yerine metal monohidroksil iyonunun (MOH^+) redüksiyonu üzerinde durulmuştur [47, 90, 91]. Hessami ve Tobias [47] ile Grande ve Talbot [91], elektrot yüzeyinde monohidroksil iyonlarının redüksiyonunu baz alan bir boyutlu diffüzyon modelini ileri sürmüşlerdir. Bu modelde katot yüzeyi üzerinde monohidroksilin konsantrasyonu metalin kaplanması

ile doğrudan ilgilidir. Hessami ve Tobias'ın anormal kaplama için geliştirdikleri modele göre kaplama çözeltisi içinde gerçekleştiği öngörülen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir;

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \quad \textbf{(2.14)}$$

$$FeOH^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^- \quad \textbf{(2.15)}$$

$$NiOH^+ \leftrightarrow Ni^{2+} + OH^- \quad \textbf{(2.16)}$$

Katot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ise;

$$FeOH^+ + 2e \rightarrow Fe + OH^- \quad \textbf{(2.17)}$$

$$Fe^{+2} + 2e \rightarrow Fe \quad \textbf{(2.18)}$$

$$NiOH^+ + 2e \rightarrow Ni + OH^- \quad \textbf{(2.19)}$$

$$Ni^{+2} + 2e \rightarrow Ni \quad \textbf{(2.20)}$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad \textbf{(2.21)}$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad \textbf{(2.22)}$$

$FeOH^+$'in ayrışma sabiti (dissociation constant), $NiOH^+$'in ayrışma sabitinden daha küçük olduğu için $FeOH^+$'in hesaplanan yüzey konsantrasyonu $NiOH^+$'in konsantrasyonundan daha büyük olacaktır. Bu doğrultuda bakıldığında tek Ni kaplamaya göre NiFe alaşım kaplamadaki Ni'in kaplanmasının engellenmesine teorik olarak açıklama getirilebilmektedir.

Gangasingh and Talbot [90], Dahms ve Croll [86] tarafından NiFe alaşım kaplama için geliştirilen mekanizmaya çok benzer bir model ileri sürmüşlerdir. Dahms ve Croll'ın modellinden tek farkı, kaplama esnasında (2.23) eşitliğinde yer alan homojen reaksiyon boyunca hem Ni^{+2} hem de Fe^{+2}'nin katı hidroksitler yerine sulu metal hidroksitler ($Ni(OH)_{2(s)}$ ve $Fe(OH)_{2(s)}$) formunda bulunacağını öngörmeleridir.

$$M^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow M(OH)_{2(s)} \quad \textbf{(2.23)}$$

Yukarıdaki reaksiyonda M, hem Ni hem de Fe yerine kullanılmıştır. Bu modele banyo bileşenlerinden olan borik asitin ayrışması da dahil edilmiştir. Ancak, borik asidin ilavesi ile katot yüzeyindeki pH değerinin etkilenmemesinden dolayı buffer olarak nasıl hareket ettiği aydınlatılamamıştır. Bu modele göre katot yüzey pH değeri 3'den en fazla 3,2'ye kadar artış göstermektedir ki katı hidroksitlerin oluşabilmesi için bu değerin en az 6,6 olması gerekmektedir ama buna rağmen anormal kaplama gerçekleşmektedir.

Deligianni ve Romankiw [92], Ni ve NiFe alaşım kaplama esnasındaki yüzey pH değerini ölçmek için *in situ* (deney esnasında ölçüm tekniği) teknik geliştirmişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda pH 2 değerindeki bir elektrolit için yüzey pH değerinin en fazla 3'e kadar çıktığı görülmüştür bu pH değeri, Dahms ve Croll'ın hesapladığı değere göre son derece düşüktür.

Yin ve arkadaşları [93], elektrolit içerisinde faklı ilavelerin bulunması halindeki NiFe alaşım sisitemleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışma, kaplama çözeltisinde bulunan Ni^{+2} konsantrasyonu Fe^{+2}'den daha yüksek olmasına rağmen $Fe(OH)^{+}$'nin hesaplanan konsantrasyonu $Ni(OH)^{+}$ konsantrasyonunun yaklaşık iki katı kadar olduğunu göstermiştir. Bu sonuçtan hareketle araştırmacılar, $Fe(OH)^{+}$'nin katot yüzeyine adsorbe olması sonucunda yüzeyde $Ni(OH)^{+}$'nin adsorpsiyonu için daha az yer kalacağını ileri sürmüşlerdir ki bu Hessami ve Tobias tarafından ileri sürülen teoriye uyumluluk göstermektedir.

Sasaki and Talbot [48], NiFe alaşım kaplaması için Grande and Talbot tarafından oluşturulan modeli NiCo ve CoFe sistemleri için geliştirmişlerdir. Ancak araştırmacıların modeli, NiFe ve CoFe sistemlerini tam olarak karakterize etmekte yetersiz kalmaktadır, bu noktada araştırmacılar, geliştirdikleri modelin monohidroksitler için seçilen hidroliz sabitlerine çok duyarlı olduğunu ileri sürmüşlerdir.

1993 yılında Matlosz tarafından iki basamaklı yeni bir model yaklaşımında bulunulmuştur [12]. Bu modelde tek metal olarak Fe ve Ni'in elektrokaplanması için (2.24) ve (2.25) eşitliğinde görüldüğü üzere tek değerlikli bir araürün iyonunun oluşması gerekmektedir. Bu modelde birinci basamak olarak, metal katyonları elektrot yüzeyine adsorbe olup indirgenirler ki böylece tek değerlikli araürün iyonu

oluşur. İkinci basamak da ise araürün metale indirgenir. Tek metal elektrokaplaması için olan bu model aynı zamanda NiFe alaşım kaplaması içinde kullanılabilir.

$$M^{+2} + e^{-} \rightarrow M^{+}_{ads} \quad \textbf{(2.24)}$$

$$M^{+}_{ads} + e^{-} \rightarrow M \quad \textbf{(2.25)}$$

Yukarıdaki eşitliklerde M, Ni veya Fe'i temsil etmektedir. Bu model ile katot yüzeyinde öncelikli olarak tek değerlikli demir araürününün adsorpsiyonu sonucunda nikel kaplamanın engellendiği ifade edilmektedir. Bu modelin önceki mekanizmalardan farkı, tercihli adsorbsiyonun nedeni olarak tek metal reaksiyon kinetiğinin görülmesidir. Böylece araştırmacılar; anormal kaplamanın, doğrudan hidrojen kinetiğine ve yüzey pH değerine bağlı olmadığını öne sürmüşlerdir.

Baker ve West [94, 95], elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile deneysel datalar elde ederek bu modeli test etmişlerdir. Baker ve West'in deneysel çalışmalarının sonucu Matlosz modelini destekler niteliktedir. Baker ve West'in kararlı hal modeline göre, Fe^{+2}'nin birinci basamak reaksiyonu sonucunda serbest katot yüzeyini örtmesi ile kaplama hızı arasında lineer bir ilişkinin varlığı savunulmuş ve bunun sonucunda elektrolitteki Fe^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak alaşım bileşiminin daha iyi tahmin edilebileceği ifade edilmiştir.

Sasaki and Talbot [96], sülfatlı çözeltilerden demir grubu ikili alaşımların kaplanması esnasında Matlosz tarafından ileri sürülen iki basamağı tanımlayacak şekilde iki farklı hız gözlemlemişlerdir ve bu deneyler iki basamaklı modeli başarıyla açıklamaktadır. Söz konusu deneyler sırasında tek metal kaplama ile karşılaştırıldığında daha soy metalin kaplanma hızının değişmediği veya engellendiği buna karşılık daha az soy olan metalin hızının arttığı bulunmuştur. Bu sonuçlar, Giuliani and Lazzari ve Beltowska-Lehman and Riesenkampf tarafından elde edilen sonuçlara benzer niteliktedir.

Zech ve arkadaşları [97-100]; NiFe alaşım kaplaması esnasında Fe'in, Ni'in üzerinde engelleyici etki gösterdiğini buna karşılık aksi durumun söz konusu olmadığını bulmuşlardır. NiCo ikili alaşımı için de benzer durumu gözlemlemişlerdir. Deneysel çalışmalardan hareketle Zech ve arkadaşlarının geliştirdiği modelde, daha az soy olan metalin kaplama hızının artışı (2.26) ve (2.27) eşitliğinde yeralan katalitik mekanizma ile açıklanmaktadır.

$$M_1^{+2} + M_2^{+2} + e^- \rightarrow [M_1M_2]^{+3}{}_{ads} \quad \textbf{(2.26)}$$

$$[M_1M_2]^{+3}{}_{ads} + e^- \rightarrow M_2 + M_1^{+2} \quad \textbf{(2.27)}$$

Yukarıdaki reaksiyonlarda indis olarak kullanılan 1; daha soy olan metali, 2 ise daha az soy olan metali sembolize etmektedir. Elektrolitteki iki farklı demir grubu metal katyonu, ki bunlardan biri daha soy metal iken diğeri bunun zıttıdır, kısmi olarak indirgenir ve karışık metal kompleksi formunda elektrot yüzeyi üzerine adsorbe olur. İkinci basamakta ise adsorbe olan kompleks indirgenir. İkinci basamak sonrasında iki katı metal atomu beklentisinin aksine daha az soy olan metalin atomu elde edilirken katalizör gibi hareket eden daha soy metalin ise iki değerlikli katyonu açığa çıkar. NiCoFe üçlü alaşım sistemi için bu mekanizma temel alınarak Zhuang ve Podlaha [101-103] tarafından anormal kaplamayı ifade edecek bir model geliştirilmiştir.

2.2.2 NiFeCo alaşımı için anormal kaplama modelleri

Zhuang ve Podlaha'ın NiCoFe alaşımı için yaptığı deneysel kinetik çalışma sonucunda tek metal kaplama ile karşılaştırıldığında Fe kaplamanın hızı artarken Ni kaplamanın hızının azaldığı tespit edilmiştir [101]. Bu üçlü sistemde yeralan Co'ın ise çalışma potansiyel aralığına bağlı olarak hem katalitik hem de engellenebilir etkiye maruz kalabileceği görülmüştür. Araştırmacıların elde ettiği veriler kalitatif olarak literatürde daha önce sülfatlı çözeltilerden demir grubu ikili alaşımlar için elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir. Ancak üçlü alaşımlarda görülen kaplama hızının azalış veya artış büyüklüğü ikili alaşımlar için elde edilen değerlerden farklıdır. Örneğin; NiFe ikili alaşımı ile NiFeCo üçlü alaşımı karşılaştırıldığı zaman Ni'in kısmı akım yoğunluğunun üçlü sistemde daha az engellendiği görülmektedir. Buna karşılık Fe'in kısmi akım yoğunluğu ikili sisteme göre üçlü sistemde daha fazla artış göstermiştir ki bunun nedeni sistemde kendinden daha soy iki metalin (Ni ve Co) varlığı olarak düşünülmüştür.

Zhuang ve Podlaha'ın [102] yaptığı bir diğer deneysel çalışma ile NiCoFe üçlü alaşım sisteminde Fe'in kısmi akım yoğunluğunun çözeltideki Fe^{+2} konsantrasyonu ile değişmediği buna karşılık Co'ın kısmi akım yoğunluğunun ise çözeltideki Co^{+2} konsantrasyonu ile değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Üçlü alaşım sisteminde Co'ın kaplama hızı, çözeltideki artan Co^{+2} ve azalan Fe^{+2} konsantrasyonu ile artış göstermektedir. Ni kısmi akım yoğunluğu ise çözeltideki Co^{+2} konsantrasyonundaki

değişimlerden etkilenmezken, Fe^{+2} konsantrasyonundaki artış ile azalma göstermektedir. Karışık metal araürünlerinin [$(FeNi)^{+3}_{ads}$ ve $(FeCo)^{+3}_{ads}$], NiCoFe üçlü alaşım sistemlerinde Fe'in hızını arttırırken Ni ve Co'ın hızını azalttığı görüşü öne sürülmüştür.

Zhuang ve Podlaha, yaptıkları deneysel çalışmalardan yola çıkarak NiCoFe üçlü alaşım sistemindeki anormal kaplama için Matlosz'un modelini temel alan bir teori geliştirmişlerdir [103]. NiCoFe üçlü alaşım elektrokaplama sırasında (2.24) ve (2.25) reaksiyonlarına (eşitlikte yeralan M; Ni, Fe ve Co metalini temsil etmektedir) ilave olarak aşağıda yeralan reaksiyonlar da vuku bulmaktadır.

$$Co^{+2} + Ni^{+2} + e^- \rightarrow [CoNi]^{+3}_{ads} \quad \textbf{(2.28)}$$

$$[CoNi]^{+3}_{ads} + e^- \rightarrow Co + Ni^{+2} \quad \textbf{(2.29)}$$

$$Fe^{+2} + Ni^{+2} + e^- \rightarrow [FeNi]^{+3}_{ads} \quad \textbf{(2.30)}$$

$$[FeNi]^{+3}_{ads} + e^- \rightarrow Fe + Ni^{+2} \quad \textbf{(2.31)}$$

$$Fe^{+2} + Co^{+2} + e^- \rightarrow [FeCo]^{+3}_{ads} \quad \textbf{(2.32)}$$

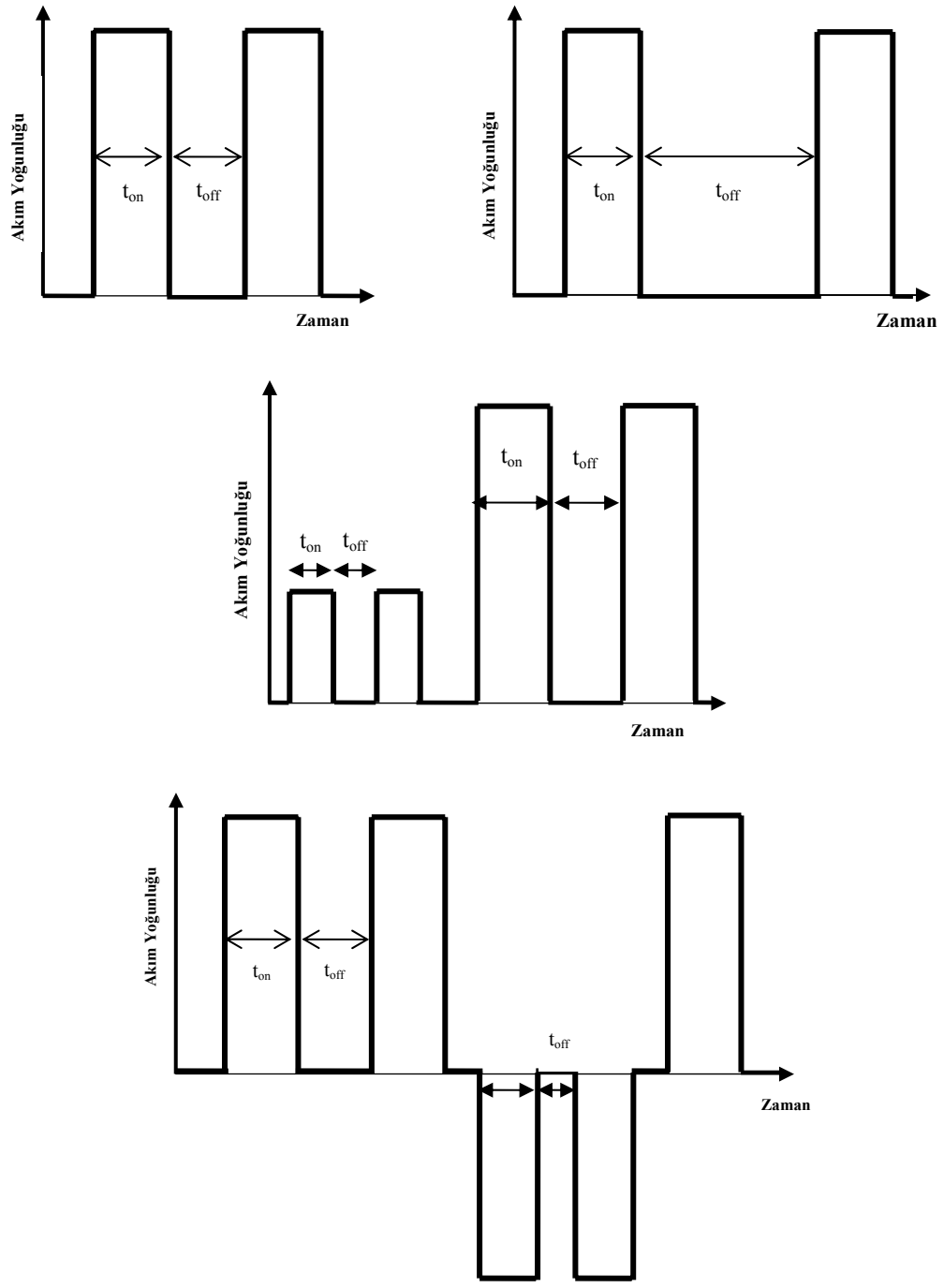
$$[FeCo]^{+3}_{ads} + e^- \rightarrow Fe + Co^{+2} \quad \textbf{(2.33)}$$

Üçlü sistem için geliştirilen modele göre, elektrot yüzeyine tek metal (M^{+}_{ads}) ile birlikte karışık metal araürünlerinin de [$(CoNi)^{+3}_{ads}$, $(FeNi)^{+3}_{ads}$ ve $(FeCo)^{+3}_{ads}$] adsorbe olduğu öne sürülmektedir. Karışık metal reaksiyonları, Fe ve Co'ın hızının artmasına neden olmaktadır. Katot yüzeyi büyük oranda $(FeNi)^{+3}_{ads}$ ve $(FeCo)^{+3}_{ads}$ ile örtülü olduğu zaman Ni ve Co'ın hızları azalma göstermektedir, bununla birlikte elektrolitteki Fe^{+2} ve Co^{+2} konsantrasyonundaki artış Fe'in hızını etkilemeyecektir. Elektrolitteki Co^{+2} konsantrasyonunun artışının sonucu olarak elektrot yüzeyi daha fazla $(CoNi)^{+3}_{ads}$ ile örtülü olacağından Co'ın kaplama hızı artarken Ni'in hızıda engellenmiş olacaktır.

2.3 Darbeli (Pulse) Akım İle Elektrokaplama

Darbeli akım kullanılarak elektrokaplama ile tek metal veya alaşımların elde edilmesi 1970'lerden itibaren hem bilim adamlarının hem de üreticilerin büyük oranda ilgisini çekmiştir. Darbeli akım ile elektrokaplama yöntemi, doğru akım (dc)

ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Darbeli akım kullanmanın başlıca amacı; üretilecek kaplamanın porozite, süneklik, sertlik, elektrik iletkenliği, aşınma direnci ve pürüzlülük gibi özelliklerini iyileştirmek, dc akım ile elde edilemeyecek kimyasal bileşim ve mikroyapıdaki alaşım kaplamaları elde etmek ve kaplamanın kalınlık dağılımını iyileştirmek şeklinde ifade edilebilir [104]. Darbeli akımda kullanılan genel dalga formları Şekil 2.8'de verilmiştir [105].



Şekil 2.8: Darbeli akım için kullanılan farklı dalga formlarının şematik gösterimi [105]

Darbeli akım ile kaplamada kullanılan terimler ve bu terimlerin neyi ifade ettiği aşağıdaki eşitliklerde izah edilmiştir.

İşlem Süresi; (ϑ) = $\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$ **(2.34)**

Ortalama Akım Yoğunluğu; $i_{ort} = i_{pik} \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$ **(2.35)**

Frekans; $f = \frac{1}{t_{on} + t_{off}}$ **(2.36)**

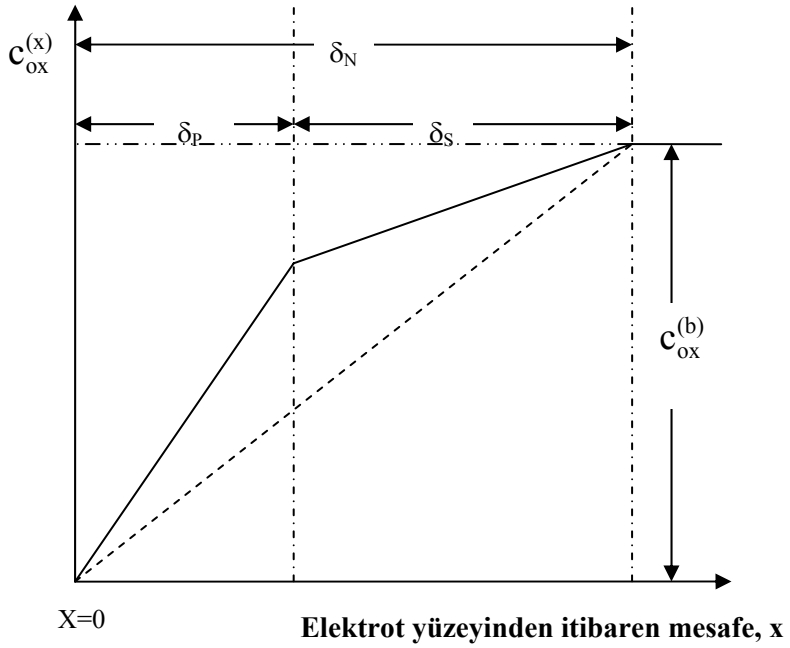
Period; $t_{toplam} = t_{on} + t_{off}$ **(2.37)**

Darbeli Limit Akım Yoğunluğu $i_{LP} = i_L \left[\sqrt{\frac{4Dt_{on}}{\pi\delta^2}} (1-\gamma)^{1.5} + \gamma \right]^{-1}$ **(2.38)**

Darbeli akımın, dc akım ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan en temel farkı darbeli akımda kullanılan t_{off} zamanıdır ki bu kaplama esnasında katot-elektrolit arayüzeyindeki ortamda oluşan konsantrasyon farklılıklarının kısmen veya tamamen düzelmesine olanak sağlamaktadır. Böylece darbeli akım ile daha homojen bileşim ve özelliklere sahip kaplama filmi elde etmek mümkündür. Elektrokaplama esnasında ortalama akım yoğunluğu değeri, dc kaplamadaki akım yoğunluğu değeri ile aynı olmasına rağmen uygulanan pik akım yoğunluğu (i_{pik}) değeri daha yüksek olacağı için sistemdeki hidrojen çıkışı engellenecektir ki böylece daha yüksek akım verimi ve daha düşük poroziteli kaplama elde etmek mümkün olacaktır. DC akım ile elektrokaplama prosesinde kaplama özelliklerini kontrol edebilmek adına seçilebilir değişken sayısı sadece bir iken (i_{ort} = i_{dc}), kare formlu darbeli akım ile elektrokaplama prosesindeki değişken sayısı i_{pik}, t_{on} ve t_{off} olmak üzere üç adettir.

Darbeli akım uygulamasında dc de olduğu gibi metal iyonlarının katot yüzeyine taşınmasındaki en etkili yol yayınmadır. Ancak dc kaplama prosesinin tersine darbeli akım ile kaplamada katot yüzeyinde bir yerine iki adet yayınma tabakası oluşmaktadır (Şekil 2.9). Doğru akım ile elektrokaplama sistemine benzer olarak metal iyonları elektrolitten "Nernst yayınma tabakasının" (δ_N) dış köşesine göç ederler ve bunu takiben "kararlı durumdaki yayınma tabakasını" (δ_S) geçen iyonlar katot yüzeyine çok yakın olan ve "darbe yayınma tabakası" (δ_p) adı verilen bölgeye

gelirler. Bu tabaka, sisteme uygulanan darbe frekansı ile eşzamanlı olarak oluşur ve yokolur. Bu tabakanın çevrimsel olarak oluşması ve yok olmasından dolayı darbe yayınma tabakasının *yarı kararlı durum* gösterdiği ifade edilir.



Şekil 2.9: Darbeli akım ile elektrokaplama esnasında oluşan yayınma tabakasının yapısı [78]

Darbeli akımda kütle taşınımı, darbeli limit akım yoğunluğu ile ilgilidir. Darbeli limit akım yoğunluğu, dc elektrokaplamadaki limit akım yoğunluğuna benzer ancak darbeli limit akım yoğunluğunun değeri darbeli akım parametrelerinin seçimine bağlıdır. Darbeli akım ile elektrokaplama olayında; t_{on} zamanında, katot yüzeyindeki iyon konsantrasyonunun sıfıra ulaşması darbe limit akım yoğunluğu değerine ulaşıldığının göstergesidir. Darbeli akım kaplamanın t_{off} zamanında ise bir sonraki darbe için katot yüzeyine iyon yayınması gerçekleşecektir. Kaplama sisteminde t_{on}/t_{off} oranı arttıkça i_{LP} değeri artacaktır ki bunun sonucunda da darbe yayınma tabakası kalınlığı artacaktır.

$$\delta_p = \sqrt{\frac{4}{\pi} D t_{on} (1-\gamma)} \qquad \textbf{(2.39)}$$

Darbeli akım ile kaplamada oluşan her iki yayınma tabakasının da lineer olduğu kabul edilmektedir ve darbe yayınma tabakasının kalınlığı, (2.39) eşitliğinde ifade edildiği şekilde tanımlanmaktadır.

3. FARKLI PROSESLER İLE MANYETİK İNCE FİLM ÜRETİMİ

NiFe ve CoNiFe başta olmak üzere manyetik ince filmlerin üretiminde vakum (sıçratma ve buharlaştırma) prosesi ve elektrokimyasal (akımlı ve akımsız) kaplama teknikleri kullanılmaktadır.

3.1 Vakum Prosesi İle Manyetik İnce Film Üretimi

Sıçratma ve buharlaştırma, yumuşak manyetik film üretimi için kullanılan başlıca vakum proseslerindendir. Sıçratma, oluşturulacak bir plazma yoluyla bir hedeften (target) kaplanacak malzemenin atomlar veya moleküller halinde taban malzemesine taşınmasını içeren bir tekniktir. İçerisinde yüksek enerji seviyesinde gaz iyonları ve elektronları barındıran plazmayı oluşturabilmek için düşük gaz basıncına (argon için yaklaşık 5 militorr gibi) karşılık yüksek bir voltaj uygulamak gerekmektedir. Vakum prosesi elektrokimyasal kaplama yöntemleri ile karşılaştırıldığında ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, elde edilecek filmin özelliğini geliştirmek adına kaplama esnasında kontrol edilebilir parametrelerin az olması ve kaplama esnasında yüksek vakum değerlerine ihtiyaç duyulması gibi dezavantajalara sahip olması nedeni ile manyetik ince filmlerin üretiminde genellikle elektrokimyasal kaplama yöntemleri tercih edilmektedir.

3.2 Elektrokimyasal Kaplama Yöntemleri İle Manyetik İnce Film Üretimi

3.2.1 Akımsız kaplama yöntemi ile manyetik ince filmlerin üretimi

Günümüzde yazma kafası çekirdeğinin (write head core) elde edilmesi amacı ile yumuşak manyetik ince filmlerin üretiminde elektrokaplama prosesi kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile sabit disk sürücülerdeki (hard disk driver) kaydedici kafaların boyutları azalırken alan yoğunlukları şaşırtıcı derecede artış göstermektedir. Ancak kafa çekirdek (head core) yapılarının elektrokaplama yöntemi ile üretilmesi yapı üzerinde uniform olmayan akım dağılımından dolayı zordur. Söz konusu uniform olmayan akımlar kafa çekirdeği malzemesinde homojen olmayan

kaplama kalınlığı ve bileşime neden olmaktadır. Buna karşılık "otokatalitik" kaplama olarak da isimlendirilen akımsız kaplama prosesi, ince ve karmaşık geometrili taban malzemelerde uniform bir kaplamanın elde edilmesi için uygun bir yöntemdir.

Akımsız kaplama yöntemi, metal iyonlarının redüksiyon reaksiyonlarını içeren otokatalitik bir prosestir. Akımsız kaplama yönteminde sisteme dışarıdan bir akım uygulanmazken elektrolitte bulunan indirgeyici reaktifler elektron kaynağı olarak çalışırlar. Yumuşak manyetik ince filmler için hazırlanacak bir akımsız kaplama çözeltisinin temel elemanları ve bu elemanlar için öngörülen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki şekildedir;

$$\text{İndirgeyici Reaktifler} \rightarrow \text{Oksitlenmiş Komponentler} - 2e^- \quad \textbf{(3.1)}$$

$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \text{ (Kaplanmış)} \quad \textbf{(3.2)}$$

$$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe \text{ (Kaplanmış)} \quad \textbf{(3.3)}$$

$$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni \text{ (Kaplanmış)} \quad \textbf{(3.4)}$$

Akımsız kaplamanın bu avantajından yararlanmak amacı ile literatürde manyetik filmlerin elde edilmesine yönelik, akımsız kaplama metodu ile yapılan pekçok çalışma bulunmaktadır [23, 40, 106-109].

Modern yüksek yoğunluklu kaydedicilerde ve bilgi saklama disklerinde kullanılmak üzere Co–Ni, Ni–Fe, Co–B, Co–Fe–B, Ni-Co-B, Co–Ni–P, Co–Ni–Fe, Ni-Fe-B ve Co-Ni-Fe-B gibi pek çok ikili, üçlü ve dörtlü manyetik alaşımlar üzerinde çalışılmıştır [110-116]. Kim ve arkadaşları [108], Ni-Co-P yumuşak manyetik ince film elde etmek amacı ile akımsız kaplama çözeltisi geliştirmişlerdir. Söz konusu araştırmacılar, hazırladıkları banyo bileşimi ve çalışma koşullarının; kaplama hızı, film bileşimi ve manyetik özellikler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Akımsız Ni-Co-P kaplama prosesi ile düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlikli ($H_c < 1$ Oe) yumuşak manyetik film elde edilmişlerdir ki banyo şartlarının optimize edilmesi sonucunda elde edilen filmler küçük taneli kristalin yapıya sahiptirler.

Narayanan ve arkadaşları [39] ise yumuşak manyetik film olarak ve/veya suyun elektrolizi için kullanılmak üzere akımsız Ni-Co-B üçlü alaşım kaplama sistemi üzerinde çalışmışlardır. Araştırmacılar, Ni-Co-B üçlü alaşım sistemini elde edebilmek için farklı banyo parametreleri ve çalışma şartları kullanmışlardır.

Akımsız kaplama banyosunda farklı metalik oranlar kullanılması halinde değişik nikel, kobalt ve bor içerikli alaşım filmleri elde etmişlerdir. Oda sıcaklığındaki kaplama koşullarında elde edilen Ni-Co-B üçlü alaşım sisteminin amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.1: Akımsız NiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları [117]

Kimyasal Madde	**Konsantrasyon (mol/l)**
$NiSO_4.6H_2O$	0.05
$FeSO_4.7H_2O$	0.05
DMAB ($C_2H_{10}BN$)	0.03
Sodyum Sitrat ($C_3H_4(OH)(COONa)_3$)	0.10
Sodyum Tartarat ($C_2H_2(OH)_2(COONa)_2$)	0.15
Amonyum Sülfat ($(NH_4)_2 SO_4$)	0.50
Sıcaklık	90^oC
pH	9 (NaOH ile)

Takai ve arkadaşlarının [117] yaptıkları çalışma; akımsız kaplama ile elde edilen NiFeB filminin yapısı ve manyetik özelliklerinin, elektrokaplama yöntemi ile elde edilen NiFe filmi ile karşılaştırılması esasına dayanmaktadır. Akımsız NiFeB filmi için hazırlanan banyo bileşimi ve kaplama banyosunun çalışma koşulları Tablo 3.1'de verilmiştir. Akımsız kaplanmış %27 Fe içeren NiFeB filmi; 0.5 Oe gibi düşük Hc ve 1.0 Tesla gibi çok yüksek olmayan Bs değerine sahiptir. Düşük Hc değerine sahip olan hem akımsız NiFeB filminin hem de elektrokaplama ile üretilmiş NiFe filminin yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda NiFeB filminin tane boyutunun 10 nm den küçük buna karşılık NiFe filminin tane boyutunun yaklaşık 20 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

Yokoshima ve arkadaşları [25], akımsız kaplama ile Bs değeri ve korozyon direnci yüksek olan yumuşak manyetik CoNiFeB ince filmlerin hazırlanması üzerinde çalışmışlardır. Araştırmacıların söz konusu dörtlü ince filmin hazırlanmasına yönelik geliştirdikleri banyo bileşimi ve çalışma koşulları Tablo 3.2'de görülmektedir. Elektrokaplama banyolarının aksine akımsız kaplama banyoları yüksek pH

değerlerinde (9 gibi) çalışmaktadır. Banyo bileşiminde yeralan dimetilaminobor (DMAB), indirgeyici reaktif olarak kullanılmaktadır. Akımsız CoFeB ince filmleri, elektrokaplanmış NiFe ince filmleri ile karşılaştırıldığında Bs değeri yüksek ancak korozyon direnci düşüktür. CoFeB filminin yumuşak manyetik özelliklerini bozmadan korozyon direncini attırabilmek için film bileşimine Ni ilavesi yapılmıştır. Yokoshima ve arkadaşlarının çalışmasını takiben söz konusu dörtlü ince filmin elektriksel direncini arttırabilmek için banyo bileşimine β-alanine gibi kompleks yapıcı ilaveler de yapılmıştır [118].

Tablo 3.2: Akımsız CoNiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları [25]

Kimyasal Madde	**Konsantrasyon (mol/l)**
$NiSO_4.6H_2O$	0-0.03
$FeSO_4.7H_2O$	0.01
$CoSO_4.7H_2O$	0.07-0.10
DMAB ($C_2H_{10}BN$)	0.025
Fosforik Asit (H_3PO_3)	0.06
Sodyum Sitrat ($C_3H_4(OH)(COONa)_3$)	0.05
Sodyum Tartarat ($C_2H_2(OH)_2(COONa)_2$)	0.20
Amonyum Sülfat ($(NH_4)_2 SO_4$)	0.20
Sıcaklık	70^oC
pH	9 (NaOH ile)

Genel olarak; akımsız kaplama ile elde dilmiş ince filmlerin yumuşak manyetik özellikleri, elektrokaplama ile üretilmiş filmler ile karşılaştırıldığında daha zayıf kalmaktadır. Akımsız kaplama yöntemi için bir diğer önemli problem de banyoların genelde kararlı olmaması ve elektrokaplama ile karşılaştırıldığında alaşım kaplamanın özelliklerini kontrol etmek için çok az sayıda çalışma parametresinin mevcut olmasıdır. Elektrokaplama prosesine bakıldığında, alaşım kaplamanın özelliklerini kontrol etme ve geliştirmek amacıyla akım yoğunluğu, t_{on} ve işlem süresi gibi pekçok parametrenin varlığı dikkat çekmektedir.

3.2.2 Elektrokaplama yöntemi ile manyetik ince filmlerin üretimi

Manyetik ince film alaşımlarının üretilmesinde en yaygın ve en ucuz yöntemlerden biri elektrokaplamadır. Sulu çözeltilerden elektrokaplama yöntemi ile alaşım elde etmek diğer yöntemlerle (sıçratma ve buharlaştırma yöntemlerini bünyesinde barındıran vakum prosesi gibi) karşılaştırıldığında daha kolay, daha hızlı ve teknik olarak daha basittir. Elektrokaplama ile üretilen yüzey kaplama alaşımı sayesinde taban malzemesinin daha sert ve/veya korozif ortamlarda daha dirençli olması sağlanabilmektedir. Elektrokaplama yöntemi, akımsız kaplama ile karşılaştırıldığında; kaplama hızı daha yüksek ve proses maliyeti daha düşüktür. Bunun yanısıra elektrokaplama yönteminde, taban malzemesi üzerinde biriken filmin istenilen özellikte olabilmesini sağlamak adına kontroledilebilecek daha fazla parametre mevcuttur [119].

3.2.2.1 NiFe alaşımlarının elektrokaplama yöntemi ile üretimi

Demir grubu alaşımların endüstriyel önemlerinden dolayı söz konusu alaşımların elektrokaplama yöntemi ile elde edilmesine yönelik pekçok çalışma mevcuttur. Ancak anormal kaplama (bkz. bölüm 2.2) olarak tanımlanan olayın, demir grubu alaşımların elektrokaplamasında görülmesi de bu sistem üzerinde yoğunlaşan çalışmaların bir başka nedenidir. Brenner [82], 1963 yılına kadar olan demir grubu alaşımların elektrokaplamasına ait çalışmaları geniş bir şekilde eserinde incelemiştir. 1982 yılında Srimathi ve arkadaşları [16], ikili manyetik alaşımların elektrokaplamasına yönelik genel bir incelemeyi içeren çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Akiyama ve Fukushima [120] ise 1992 yılına kadar olan çalışmaları makalelerinde ele almışlardır. Bunu takiben Andricacos ve Romankiw [121], 1970'li yılların sonundan 1990'lı yılların başına kadar geçen sürede özellikle permalloy alaşım başta olmak üzere Fe-Ni alaşımlarının elektrokaplanması üzerine çok kapsamlı bir değerlendirme yapmışlardır.

Fe-Ni alaşımının elektrokaplama sürecine bakıldığında Glasstone and Symes'in sülfatlı banyo kullanarak alaşım bileşiminde ağ. % 20-57 aralığında demir içeren farklı Fe-Ni alaşımları elde ettikleri görülmektedir [122, 123]. Burns ve Warner ise 1931 yılında elektrokaplama ile elde ettikleri ve yapısında ağ. % 21 demir bulunan ikili alaşımları için patent almışlardır [124].

1940 - 1960 yılları arasında yapılan çalışmalarda genellikle sülfatlı banyolar kullanılmıştır [125-127]. Bu dönemde bazı araştırmacılar sülfat ve klorür karışımlı banyoları kullanmayı da tercih etmişlerdir [128-130]. Fe-Ni alaşımlarının elektrokaplamasında elektrolit sistemi için ilk defa Korovin klorürlü çözelti kullanmıştır [131]. Korovin, kaplama sistemini oda sıcaklığında ve pH=3 değerinde çalıştırmıştır. Klorürlü elektrolitlerde, filmin kompozisyonu üzerine kaplama banyosu değişkenlerinin etkisi sülfatlı banyolardakine benzemektedir. Kaplama sistemine uygulanan akım yoğunluğunun artışı ile kaplama bileşimindeki demir miktarında önce bir artış tespit edilmiştir ta ki akım yoğunluğu değeri 0.5-1 A/dm^2'ye ulaşıncaya kadar, bu akım yoğunluğu değerinden sonra ise alaşımdaki demir miktarında azalma görülmüştür. Akım yoğunluğuna bağlı olan bu etki kaplama banyosundaki demir miktarının azalmasında daha kuvvetli olarak hissedilmiştir. Klorürlü banyolarda da tüm çalışma koşulları altında anormal kaplama oluşmuştur. Bu çalışmalara ilave olarak Korovin, klorürlü kaplama banyosuna sodyum sitrat ilave ederek sitrat iyonlarının çözeltideki nikel ile tercihli olarak kompleks yapmasından dolayı alaşımın demir içeriğinin daha yüksek olacağını tespit etmiştir ancak yüksek demir içeriğine rağmen kaplama yüksek iç gerilime de sahip olmuştur.

Sysoeva [129] ise sitrik asit içeren ve pH=3 de çalışan elektrolit sistemleri üzerinde çalışmıştır. Sysoeva'nın geliştirdiği bu elektrolit, tüm araştırmacıların elde ettiğinden daha geniş bir akım yoğunluğu aralığında (1-50 A/dm^2) alaşım kaplama yapma imkanı tanımıştır. Alaşım kaplamanın geniş bir akım yoğunluğu aralığında yapılabilmesi sonucu artan akım yoğunluğu ile alaşımdaki demir miktarı da artmıştır ki bu sonuç sülfatlı elektrolitlerde ve Korovin'in klorürlü elektrolitlerde gözlemlediği sonucun tam aksidir. Sysoeva, 82.5 g/l Fe^{+2} iyonu içeren elektrolitten $40A/dm^2$ akım yoğunluğunda alaşım kaplama yapmış ve anormal kaplama sonucunda elde ettiği alaşımdaki demir miktarının elektrolitte bulunan demir iyonu oranından fazla olduğunu tespit etmiştir.

Ferromanyetik filmlerin elektronik endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmasından dolayı özellikle son 30 yılda NiFe alaşımının üretimine yönelik çalışmalar daha da hız kazanmıştır. Fe-Ni alaşımları arasında; nikelce zengin Permalloy (Fe at. %20) ve demirce zengin Invar (Fe at. % 65) en popüler alaşımlardır ki bu alaşımlar manyetik

kutup uçları ve kaydedici kafalar gibi manyetik cihaz uygulamalarında kullanılmışlardır [132].

Fe-Ni alaşım özellikleri üzerine operasyon parametrelerinin etkisini anlamak adına da çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu çalışmaların çoğu alaşımın kimyasal bileşimi ve kaplamanın akım verimi üzerine yoğunlaşmıştır. Grimmett ve arkadaşları [133], doğru akım, darbeli ve darbeli ters akım teknikleri kullanarak Ni-Fe alaşımları üretmişlerdir Bu çalışmanın sonucunda hem alaşım bileşimi hem de kaplama koşullarına bağlı olarak yapıda yüzey merkezli kübik (YMK), hacim merkezli kübik (HMK) ve karışık YMK+HMK kristal fazlarının varlığını tespit etmişlerdir. Diğer araştırmacılar da elektrokaplanmış Fe-Ni alaşımında α-demir, Ni_3Fe ve diğer nikel fazlarının varlığına rastlamışlardır [134]. Gao ve arkadaşları [135, 136], sülfat esaslı elektrolit kullanarak ve doymuş kalomel elektroda (SCE) göre -1.2 Volt potansiyel uygulayarak permalloy elde etmişlerdir. Filmin analizi sonucunda amorf matriks içerisine gömülü durumda bulunan YMK Fe-Ni nanokristalin tanelerin varlığını gözlemlemişlerdir.

Yin ve arkadaşları [93], Fe-Ni alaşım kaplama çözeltisinin değişik pH seviyelerinde Fe-Ni bileşimlerinin nasıl etkileneceği üzerinde çalışmışlardır. Araştırmacılar; alaşım kompozisyonunun, yayınma tabakası içine iyonların kütle taşınımı ve katot yüzeyinin organik ilaveler ile kaplanması tarafından etkileneceğini tespit etmişlerdir. Fe-Ni alaşım kaplamanın üzerinde organik ilavelerin varlığı ve disk elektrodun dönme hızının etkisini de çalışmalarında gözlemlemişlerdir.

Horkans [137], 0.5 M Ni^{+2} ve 0.01 M Fe^{+2} içeren bir kaplama çözeltisinde döner disk sistemi kullanarak hem sülfatlı hem de klorürlü elektrolitlerde borik asit içeriği ve kaplama banyosu bileşenlerinin bir fonksiyonu olarak Fe-Ni alaşımlarının kaplama kompozisyonu ve akım verimleri üzerinde çalışmıştır. Bu çalışma benzer çalışma koşulları altında sülfatlı ve klorürlü elektrolitleri de birbirleri ile mukayese etme imkanı tanımıştır. Sistemde artan akım yoğunluğu ile kaplamadaki Fe içeriğinin belli bir maksimum değere kadar arttığı ancak bu noktadan sonra şiddetli olarak düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Alaşım kaplamada Fe miktarının maksimuma ulaşmasını sağlayan akım yoğunluğu değeri pH 3 için 0.2-0.5 A/dm^2 mertebesinde iken pH 2 için bu değerin 1 A/dm^2 olduğu gözlemlenmiştir. Sülfatlı elektrolitlerden üretilen Fe-Ni alaşımındaki Fe içeriği klorürlü elektrolitlerden elde edilene göre daha yüksek

olmuştur ve bu sonuç elektrolitte borik asidin varlığı ya da yokluğundan ya da elektrolitin pH değerindeki farklılaşmadan etkilenmemiştir. Hem sülfatlı hem de klorürlü banyolar, pH 3 de çalışır iken borik asit ilavesi yapılmış ve $2A/dm^2$ altında akım yoğunluğu uygulayarak elde edilen alaşımın Fe miktarında artış görülmüştür, buna karşılık $2A/dm^2$'den daha büyük akım yoğunluğu uygulandığında ise borik asit ilavesinin etkisi gözlemlenmemiştir. Araştırmacılar tarafından elektrolitin pH değeri 2 olduğunda borik asidin etkisinin çok az olduğu rapor edilmiştir. Artan akım yoğunluğunun ve pH değerinin daha yüksek katot akım verimine sebep olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık borik asidin akım verimi üzerindeki etkisinin çok az olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde Fe-Ni alaşımının elektrokaplanmasında kullanılan elektrolitlerin çeşitleri (sülfatlı, klorürlü gibi) kadar kaplama banyosuna; anyonlar [137], Fe^{+3} [1, 93, 131], borik asit [93, 138] ve sodyum hipofosfit [139] gibi ilavelerin yapılması durumu üzerinde de çalışılmıştır. Bunu takip eden çalışmalarda ise kaplama banyosuna sakarin, tioüre ve etilen diamin gibi organiklerin ilavesinin etkisi üzerinde de durulmuştur. Kaplama banyosunda bulunan borik asit, demirin mutlak kaplama hızını arttırırken nikelin redüksiyon hızını engellemektedir. Organik ilaveler de metalin kaplama hızını etkiler ancak bu etkileme borik asitte olduğu kadar kuvvetli değildir. Organik ilavelerin varlığı sonucunda hidrojen çıkışı önemli ölçüde engellendiğinden homojen bir kaplama elde etmek mümkün olmuştur.

Yapılan çalışmaların bir kısmının amacı da Fe-Ni alaşımlarının mevcut manyetik özelliklerini geliştirmek adınadır [135, 140]. Venkatasetty [1], sitrat kompleksli nikel demir elektrolidinden $Ni_{80}Fe_{20}$ alaşım filmini elde etmiştir. Filmin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik ve anizotropi alanı (H_k) gibi manyetik özellikleri; akım yoğunluğu, pH, sıcaklık ve elektrolitteki sitrat iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Film kalınlığının bir fonksiyonu olarak gözlemlenen ferromanyetik alan düzenleri (domain patern), buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilen filmlerdekine benzer davranış sergilemişlerdir. Araştırmacı, akım yoğunluğunun ve sıcaklığın filmdeki gerilim üzerinde ciddi bir etkiye sahip olduğunu da tespit etmiştir.

Robertson ve arkadaşları [141], 1997 yılında yüksek performanslı yazıcı kafaların üretiminde kullanılan $Ni_{80}Fe_{20}$ alaşımının yerine geçebilecek elektrokaplama ile üretilen yüksek manyetik momentli $Ni_{45}Fe_{55}$ alaşımı üzerinde çalışmışlardır. Söz konusu alaşımın 1.6 Tesla manyetik enerji (saturation magnetization) (M_s) ve

48 μΩ/cm direnç (ρ) değerine sahip olduğu belirtilmiştir ki bu değerler $Ni_{80}Fe_{20}$ alaşımı için sırası ile 1 Tesla ve 24 μΩ/cm'dir. Söz konusu alaşımın kullanılması ile yazıcı kafaların kayıt etme performansı büyük oranda arttırılmıştır.

Fe-Ni alaşım filmlerinin elektrokaplama ile elde edilmesine yönelik çalışmalar günümüzde de devam etmektedir [11, 12, 48, 142].

3.2.2.2 CoNiFe alaşımlarının elektrokaplama yöntemi ile üretimi

Günümüzde, iyi manyetik özelliğe sahip CoNiFe alaşımlarının elektrokaplama ile üretilmesine yönelik çalışmalar geniş çapta yürütülmektedir. Söz konusu alaşıma ait ilk çalışma 1950'lerin başında Aotani tarafından yapılmıştır [141]. Aotani tarafından kullanılan kaplama banyosundaki toplam metal konsantrasyonu 0.27 M olup elektrolit 30 g/l borik asit ve 25 g/l amonyum klorür içermektedir. Araştırmacı tarafından, kaplama koşulu olarak pH 2-3 ve sıcaklık 30-60 ^{o}C aralığı seçilmiştir. Aotari'nin bu çalışmadaki amacı elektrik iletiminde kullanılan camların sahip olduğu termal genleşme katsayısına benzer $Fe_{55}Ni_{30}Co_{15}$ alaşımını elde etmektir. Yukarıda tanımlanan kaplama banyosunda 60 ^{o}C kadar olan sıcaklıklarda elde edilen alaşım kaplamalar genellikle gerilmeli ve çatlaklı olmuştur ancak 60 ^{o}C deki kaplamada bu problemlerin üstesinden gelinebilmiştir. Aotari'nin bu çalışma ile elde ettiği alaşım kaplamanın yapısı, termal olarak hazırlanmış alaşımın yapısına benzemektedir.

Elektrokaplama CoNiFe alaşımları ile ilgili araştırmaların başladığı 1950'lerden günümüze kadar geçen süreç içinde söz konusu alaşım genellikle, NiFe kaplama banyosundan farklı bir bileşime sahip, sülfatlı ya da klorürlü elektrolitlerden elde edilmiştir. CoNiFe kaplama banyoları tıpkı diğer demir grubu alaşımların elektrokaplama banyolarında olduğu gibi düşük pH seviyelerinde çalışmaktadır. Elektrokaplanmış CoNiFe alaşımının, günümüzdeki elektronik sektörünün arzu ettiği manyetik özellikleri bünyesinde barındırabilmesi için alaşımın kimyasal kompozisyonunun, faz yapısının, tane boyutunun ve kaplama prosesinin kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Marikar ve Vasu [144, 145], hazırlamış oldukları fluoboratlı çözeltiden pH 1-2, 30-60 ^{o}C sıcaklık ve 0.5-36 A/dm^2 akım yoğunluğu aralığında değişik bileşimlerde Fe-Ni-Co üçlü alaşım filmi elde etmişlerdir. Yukarıda tanımlandığı üzere elde ettikleri bu filmlerin kristal yapılarını tayin etmek için x-ışını difraksiyonu kullanmışlardır. Kristal yapı tayininden ortaya çıkan sonuç şudur ki; üçlü alaşım eğer

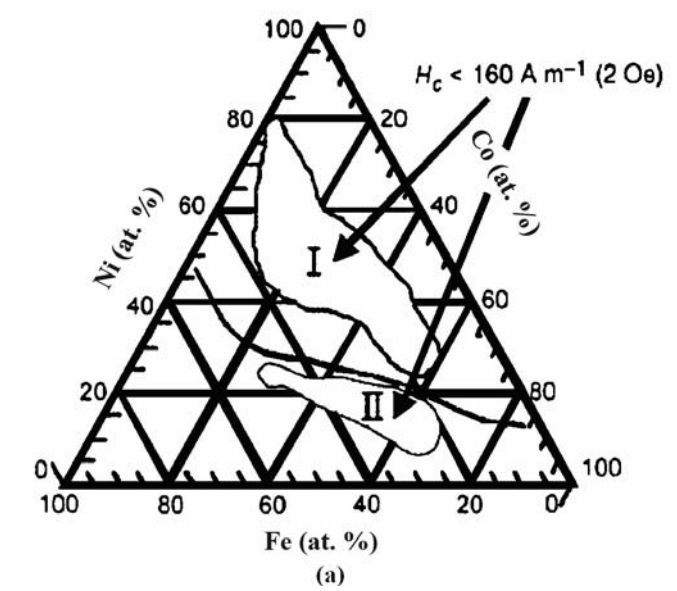
Fe'ce zengin ise yapı HMK eğilimli buna karşılık alaşım Ni'ce zengin ise YMK eğilimlidir.

Shinoura ve arkadaşları [146], ise ağ. %25-35 Fe, %30-50 Co ve %45-15 Ni aralığında değişik bileşimli CoNiFe alaşımlarını elektrokaplama yöntemi ile üretmişlerdir. Yukarıda tanımlanan aralık içinde kalan üçlü alaşımlar, yumuşak manyetik özelliklere sahip olmasına karşılık mıknatıssal büzülme (magnetostriction) değerleri pozitif olmuştur. Araştırmacılar, üçlü alaşımın manyetik özelliklerini iyileştirmek adına 300 ^{o}C ve üzerindeki sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulamışlardır ve bunun sonucunda alaşım filminde YMK ve HMK fazlarının birlikte bulunması durumunda mevcut manyetik enerjiyi koruyabilirlik değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Anderson ve Chesnutt [147], asidik klorürlü bir banyodan yüksek Co içerikli CoNiFe alaşımları elde etmeyi başarmışlardır. Söz konusu araştırmacılar bu çalışma ile toplam manyetik enerji miktarı 1.6 Tesla, manyetik enerjiyi koruyabilirlik miktarı 1.5 Oe, 1-10 MHz değerinde mıknatıs geçirgenliği yaklaşık 1000 olan ve sıfıra yakın mıknatıssal büzülme gösteren $Co_{80}Fe_{10}Ni_{10}$ alaşımını üretebilmişlerdir.

Osaka ve çalışma arkadaşları sistematik olarak [18, 22, 148-157], Anderson ve Chesnutt [147] tarafından kullanılan klorür banyolarına benzer sülfatlı banyolar kullanarak elektrokaplama CoNiFe alaşımlarının manyetik özellikleri üzerine çalışmışlardır. Osaka ve arkadaşları, sülfatlı banyolarda kullanılacak akım yoğunluğu ve banyo pH değerlerini sırası ile 3-20 ve 2.5-3 A/cm^2 aralığında seçmişlerdir. Elektrokaplama prosesini oda sıcaklığındaki banyolarda gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, yaptıkları çalışmalar sonucunda CoNiFe alaşımının bileşimine bağlı olarak manyetik özelliklerindeki değişimi tanımlayan üçlü element grafiğini çizmişlerdir (Şekil 3.1). Şekil 3.1a'nın II. bölgesinde görüldüğü üzere kaplama banyosuna kükürt içeren ilaveler (SCA) yapılmadığı zaman üçlü alaşımda $B_S > 1.8$ T ve $H_C < 2$ Oe olacak şekilde manyetik özellikler elde etmek mümkün olmaktadır. Film bileşiminin ve mikroyapısının analizi sonucunda filmde kükürt varlığının olması durumunda YMK-HMK faz sınırının düşük B_S bölgesine doğru kayacağı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (bkz. Şekil 3.1a ve 1b). Alaşım kaplamada bulunan kükürdün kaynağının ise kaplama banyosu bileşiminde kullanılan sodyum saccharin olduğu tespit edilmiştir ki söz konusu bileşik kaplama banyolarına

genellikle gerilme azaltıcı olarak ilave edilmektedir. Osaka ve çalışma arkadaşları faz sınırını yüksek B_S bölgesine çekebilmek için SCA içermeyen banyo bileşimleri hazırlamışlardır.



Şekil 3.1: CoNiFe alaşımının manyetik özelliklerini gösteren üçlü element diagramı. (a) CoNiFe alaşımının düşük H_C (< 2 Oe) bölgesini tanımlayan diagram, (b)YMK-HMK faz sınırını tanımlayan diagram [147]

Liu ve arkadaşları [26, 158-162], Osaka ve arkadaşları [22, 148] tarafından geliştirilen sülfatlı banyoya benzer bir kaplama banyosu ile o güne kadar geliştirilen en iyi manyetik özelliklere sahip olan $Co_{52}Fe_{26}Ni_{22}$ alaşımını üretmeyi başarmışlardır. Söz konusu alaşımın toplam manyetik enerji miktarı 2 Tesla ve manyetik enerjiyi koruyabilirlik değeri 1 Oe iken toplam mıknatıssal büzülme değeri

yaklaşık 10^{-6} mertebesinde olmuştur. Araştırmacılar tarafından $Co_{52}Fe_{26}Ni_{22}$ alaşımının demir içeriği arttırılıp $Co_{19}Fe_{52}Ni_{29}$ alaşımı elde edilmiş ve bu alaşımında manyetik özelliklerinin benzer davranış sergilediği tespit edilmiştir. Günümüzde farklı çalışma grupları değişik kompozisyonda ve daha iyi manyetik özelliklere sahip Co-Fe-Ni üçlü alaşım kaplama yapabilmek adına çalışmaklarını sürdürmektedirler.

Bai ve arkadaşları [163, 164], cyclic voltametre prosesi ile pH değeri 2 olan klorürlü kaplama banyosu kullanarak CoFeNi alaşımları kaplamışlardır. Bai ve arkadaşları çalışmalarında, üçlü CoNiFe alaşım kaplamanın da tıpkı ikili FeNi alaşım kaplama gibi anormal kaplama özelliği gösterdiğini görmüşlerdir. Elektrokaplama ile elde ettikleri üçlü alaşımların analizi sonucunda banyodaki Ni^{+2} içeriğinin sürekli arttırılması halinde, alaşımdaki Fe/Co oranının kaplama çözeltisindeki Fe^{+2}/Co^{+2} oranına eşit olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılara göre, kaplama banyosundaki $Ni^{+2}/ (Fe^{+2} + Ni^{+2} + Co^{+2})$ oranının kontrol edilmesi ile CoFeNi alaşımının kompozisyonu önceden belirlenebilir.

Zhuang ve Podlaha [101, 102], elektrokaplama prosesinde kullanılan elektrolit konsantrasyonunun etkisi ve CoNiFe alaşım kaplamanın kinetiği üzerinde çalışmışlardır. Söz konusu araştırmacılar, kaplama prosesini simule edecek bir matematik modeli geliştirmişlerdir.

CoFeNi üçlü alaşımının manyetik özelliklerini geliştirebilmek adına kaplamanın empürite kontrolünü yapmak son derece önemlidir. Empüriteler genellikle tane sınırının oluşmasına yardımcı olacaklarından üçlü alaşım filminin mikroyapısını, korozyon direncini ve manyetik özelliklerini etkileyeceklerdir. Alaşım kaplamada bulunabilecek genel empüriteler kükürt, karbon, hidrojen ve oksijendir. Söz konusu empüriteler genelde elektrolite katılan organik ilaveler ve özel kaplama koşullarından dolayı alaşım kaplama içinde bulunurlar. Alaşım filminde yeralan kükürdün başlıca kaynağı film gerilimini azaltmak için banyoya ilave edilen saccharin, tioüre ve/veya sodyum lauryl sülfattır. Araştırmacılar, alaşım kaplama bünyesinde kükürdün bulunması halinde korozyon direncinin azaldığını ve filmin B_S ve H_C değerlerinin etkilendiğini tespit etmişlerdir. Ancak Tabakovic ve arkadaşlarının [165] yaptığı çalışmada, banyo içerisine 0.01g/l kadar sodyum lauryl sülfat katılmış ve bunu takiben alaşım bileşimi üzerinde akım yoğunluğunun etkisi tespit edilememiştir ama buna karşılık sodyum lauryl sülfat hidrojen çıkışı reaksiyonunu engellediği için artan akım yoğunlukları ile birlikte akım veriminde artış gözlemlenebilmiştir. Brankovic

ve arkadaşlarının [166] yaptığı çalışmada ise yine 0.01 g/l mertebesinde kullanılan sodyum lauryl sülfatın tane sınırlarına çökerek küçük tane oluşumunu sağladığı ve buna ilave olarak karışık faz oluşumunda yapı içindeki gerilmeyi azalttığı ifade edilmiştir. Osaka ve arkadaşları [150] ise yazıcı kafa core malzemesi (write head core material) için elektrokaplama ile CoNiFe alaşımı üretmişlerdir. Söz konusu alaşım filmine çok az miktarda S ve H gibi empüritelerin dahil olması halinde korozyon ve manyetik özelliklerin nasıl etkileneceğine dair çalışmışlardır. Yüksek B_S değerine sahip CoNiFe alaşımına, kontrollü olarak çok az miktarda C ilave edildiğinde alaşımın direncinin (ρ) arttığı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir.

CoNiFe üçlü alaşımının ideal manyetik özelliklere sahip olabilmesi için tane boyutu kontrolünün kritik olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Alaşımda tane boyutu küçüldükçe H_C değerinin de azaldığı gözlemlenmiştir [167, 168]. Herzer [169] tarafından ileri sürülen modele göre alaşımın H_C değeri yapıdaki tane boyutunun (d) 6. dereceden üssü ile orantılıdır ($H_C \alpha d^6$). Hoffmann [170] ise bu ilişkiyi tane boyutunun karesi ile ilintilendirmiştir ($H_C \alpha d^2$). Her iki modelin de ortak yanı, H_C değerinin tane boyutu ile azalmasıdır ki buradan ortaya çıkan sonuç ancak nano taneli yapıya sahip alaşımların yumuşak manyetik özelliklere ulaşabileceğidir.

Elektrokaplanmış CoNiFe alaşımlarında ideal manyetik özelliklere sahip olabilmek için alaşımın faz yapısı kontrol altında tutulmalıdır. Alaşımda optimum manyetik özellikler yapıda hem HMK hem de YMK fazlarının birlikte bulunduğu şartlarda elde edilmektedir [148, 149]. Alaşım kaplama esnasında her iki fazın çekirdeklenme ve büyüme yarışının ortalama tane boyutunun küçük olmasına yol açtığına inanılır [158, 159].

Saito ve arkadaşları [171] ise manyetik enerjiyi koruyabilirlik, toplam mıknatıssal büzülme değeri (saturation magnetostriction) ve toplam manyetik akış yoğunluğu (saturation magnetic flux density) gibi manyetik özelliklerin alaşımdaki HMK fazının YMK fazına oranından etkilendiğini ileri sürmüşlerdir. Yapıda HMK fazının YMK fazına oranı azaldığı zaman tane boyutunun küçüldüğü ve buna bağlı olarakta H_C değerinin 2 Oe den küçük olduğu ifade edilmiştir. Alaşımdaki HMK/YMK oranındaki artış ile toplam mıknatıssal büzülme ve toplam manyetik akış yoğunluğu değerlerinde de artış olduğu belirtilmiştir.

Kim [172] ve Sverdlov [173] tarafından yapılan araştırmalar göstermiştir ki alaşım kaplamanın kalınlığı arttıkça metal iyonlarının yayınması zorlanmakta ve buna bağlı olarak kalınlık boyunca konsantrasyon gradyantı oluşmaktadır. Alaşım kalınlığı boyunca oluşacak konsantrasyon değişimini engellemek adına dc kaplama yerine, katot-elektrolit ara yüzeyinde iyon konsantrasyonunun ilk halini yeniden oluşturabildiği için darbeli akım ile kaplama yapmak tercih edilecek bir yöntemdir.

Lui ve Zangari [174] tarafından yapılan çalışmanın bir benzerini de Nakanishi ve arkadaşları [157] yapmışlardır. Araştırmacılar, elektrokaplama prosesinde dc akım yerine pulse akım kullanmışlardır. Kaplama prosesinde değişken olarak t_{on} ve t_{off} zamanlarını kullanmışlardır. Proses esnasında t_{on} zamanını kısa buna karşılık t_{off} zamanını uzun seçtiklerinde sistemde anormal kaplama baskın olup alaşım Fe'ce zengin olmuştur ve bunun sonucunda da yapıda HMK/YMK oranı artmıştır. Darbe periodunda t_{on} zamanı uzun buna karşılık t_{off} zamanı kısa seçildiğinde ise alaşım Ni'ce zengin olup HMK/YMK oranının azaldığı araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir.

Günümüzde, daha iyi manyetik özelliklere sahip ve buna bağlı olarak da daha yüksek performans gösterecek yeni yumuşak manyetik malzemeler elde etmek için CoNiFeS, CoNiFeN, CoNiFeCu ve CoNiFeB gibi dörtlü alaşımlar üzerindeki araştırmalar devam etmektedir [167].

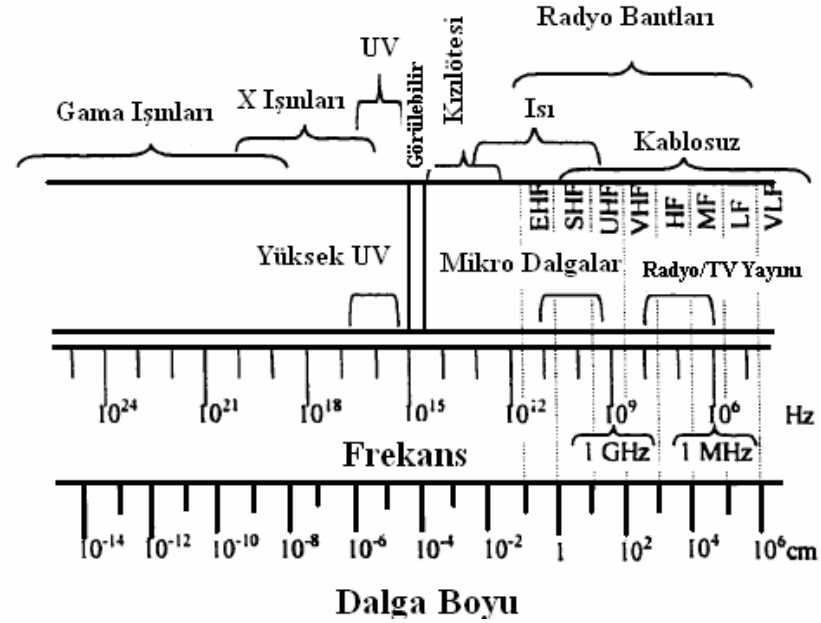
4. ELEKTROMANYETİK UYUMLULUK

4.1 Giriş

Günlük hayatımızda kullandığımız bilgisayar, cep telefonu ve televizyon gibi elektronik aletlerden ve şimşek gibi doğal olarak gerçekleşen olaylardan yayılan enerjiye elektromanyetik enerji (EM) adı verilmektedir. Yaşantımızı kolaylaştıran elektronik cihazlardan ya da doğal yolla gerçekleşen olaylardan EM yayılması kaçınılmazdır, ancak aynı oranda da arzu edilmemektedir, çünkü elektronik aletler diğer elektronik aletlerden yayılan elektromanyetik enerjiden etkilenebilir, akım ve voltaj değişimlerinden dolayı cihazlar istenilen performansta çalışmayabilir, sinyallerin karışması sonucu iletişimin kesilmesine neden olabilir ya da elektronik bilgiler istenmeyen EM yayılımından dolayı silinebilir veya hasara uğrayabilirler. Sonuç olarak; elektronik ve elektriksel aletlerin elektromanyetik olarak uyumlu olması yani her biri tarafından üretilen elektriksel gürültünün, herhangi bir diğerinin normal performansı ile etkileşim yapmaması istenir [175]. Elektromanyetik uyumluluk (EMC) (electromagnetic compatibility), cihazların kendi başlarına olduğu kadar çevrelerinde başka cihazlar olduğunda da tasarlandığı gibi çalışmasını sağlayan ve bu açıdan tüm sistemlerde mevcut olması istenen bir durumdur [176].

Elektromanyetik karışıklık sonucunda elektronik cihaz ve ekipmanların performansında bir azalma gözlemlenir ki buna elektromanyetik girişim (EMI) (electromagnetic interference) adı verilir. EMI, civardaki başka bir cihazın mevcudiyeti sonucunda, bir cihazın performansını olumsuz şekilde etkileyen istenmeyen voltaj ya da akımların oluşmasına sebep olur. Bu voltaj ya da akımlar, iletim yolu ile ya da elektromanyetik ışınım ile bir cihaza ulaşabilir. Genelde elektromanyetik girişim ile radyofrekansı girişimi (radiofrequence interference) birbirinin yerine kullanılan tanımlamalar olup gerçekte tam olarak birbirlerini karşılayan ifadeler değildirler. Radyofrekansı girişimi, radyofrekansı karışıklığı nedeni ile istenen sinyallerin alınmasında karşılaşılan bozunma olarak tanımlanırken elektromanyetik girişim, radyofrekansı aralığını da içinde barındıran elektromanyetik

karışıklık olarak tanımlanabilir. Elektromanyetik spektruma ait radyo bantları, frekansları ve dalgaboyları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Dalgaboyu, frekans ve radyo bantlarını gösterir elektromanyetik spektrum [177]

Elektromanyetik spektrumun sonunda yeralan uzun dalgaboylu kısım Tablo 4.1'de tanımlanan isimlerle eşit bant aralıklarına bölünmüştür ki SHF ve EHF bantları mikrodalgalar olarak isimlendirilmektedir.

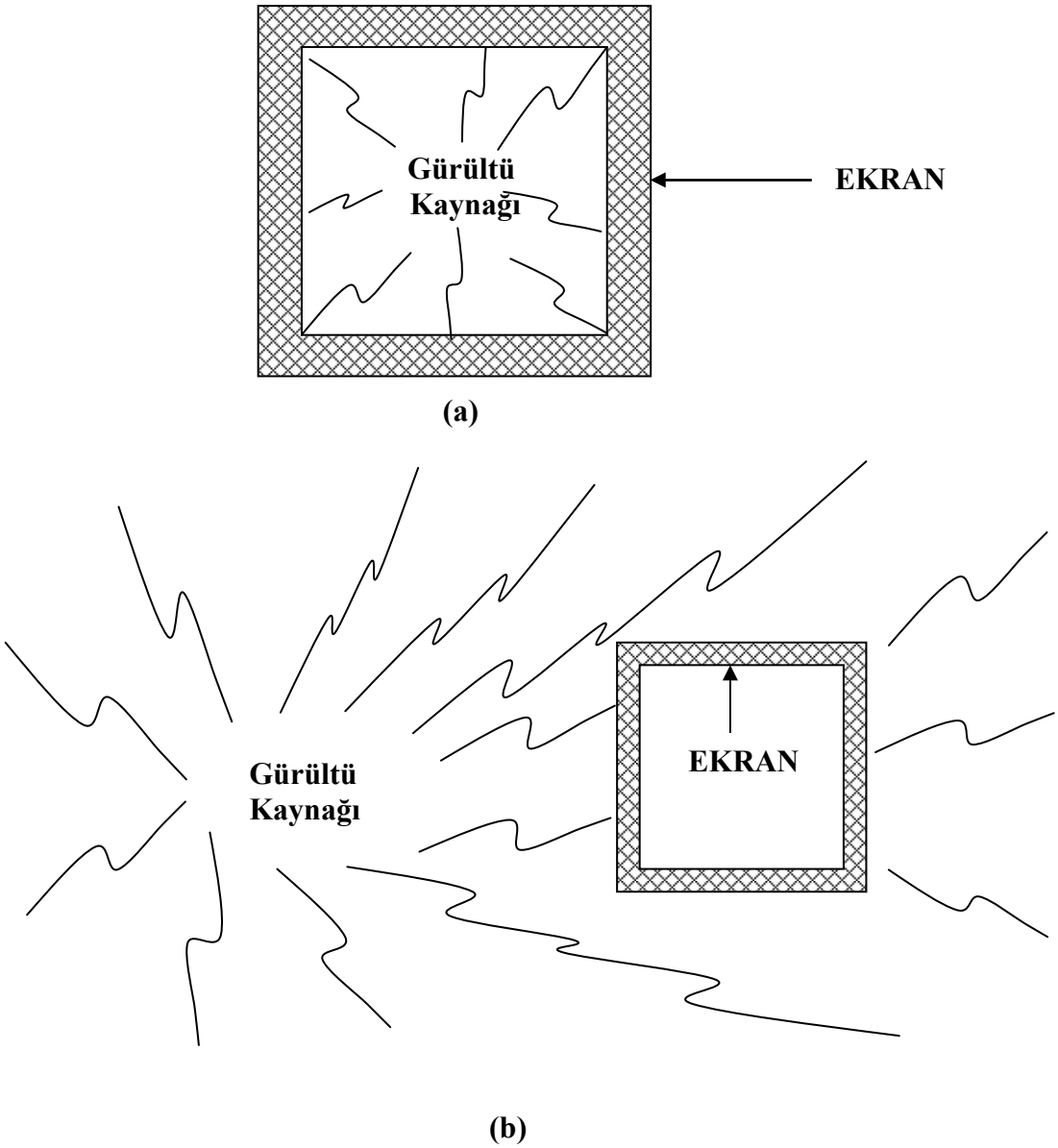
Tablo 4.1: Radyo dalga bandları ve kullanım yerleri [177]

BANT İSİMLERİ		**FONKSİYONLARI**
VLF	Çok düşük frekans	
LF	Düşük frekans	Hava taşıtı işareti (aircraft beacons)
MF	Orta frekans	AM radio
HF	Yüksek frekans	Kısa dalga radyo
VHF	Çok yüksek frekans	FM, Televizyon
UHF	Ultra yüksek frekans	Televizyon, cep telefonu, bilgisayar
SHF	Süper Yüksek frekans	Radar
EMF	Aşırı yüksek frekans	

Günümüzde, elektrik ve elektronik cihazların sayılarındaki inanılmaz artış elektromanyetik spektrumun kullanımının genişlemesine ve bütün frekanslardaki kullanım yoğunluğunun fazlalaşmasına neden olmaktadır. Buradan hareketle bir sistemin diğer bir sistemi etkilememesi için izole edilmesi ihtiyacı açığa çıkmaktadır ki 100kHz üzerindeki frekanslarda çalışan sistemler için bu uygulanabilir bir

yöntemdir. Söz konusu uygulama özellikle 30 MHz ile 1 GHz aralığında yeralan sistemler için kullanılmaktadır.

Bir sistemde EMI probleminin oluşabilmesi için elektromanyetik bir enerji kaynağının, üretilen enerji tipine duyarlı bir cihazın ve kaynaktan, çalışması bozulan ya da etkilenen cihaza ulaşan enerji için bir ortamın bulunması gerekmektedir. EMI'nin etkileri ile günlük yaşantımızda her an karşılaşabiliriz örneğin; standart radyo yayın bandında kanal karışması, hava taşıtlarının navigasyon hataları ya da televizyon alıcılarındaki hayalet görüntüler gibi.



Şekil 4.2: Ekranlama uygulaması. (a) Elektromanyetik gürültü kaynağına uygulanan ekranlama, (b) Ekipmanı elektromanyetik gürültüden korumak için uygulanan ekranlama [72]

Yukarıda izah edilmeye çalışılan EMI problemini çözebilmek adına EMI *ekranlama* (shielding) sistemleri üzerinde geçen yüzyılın ikinci yarısından itibaren çalışılmaktadır [178]. Ekranlama, iki bölge arasına yerleştirilen metalik, plastik vb. bir malzeme olup bir bölgeden diğerine elektrik ya da manyetik alanın yayılmasını önlemek için kullanılmaktadır. Ekranlama, EM kaynağı dışında bulunan tüm ekipmanları EMI'den korumak amacı ile elektromanyetik alanı kapsayacak şekilde (Şekil 4.2a) kullanılabileceği gibi elektromanyetik dalgalardan belli bir ekipmanı korumak için de kullanılabilir (Şekil 4.2b).

Uygulama açısından gürültü kaynağını ekranlamanın daha etkili bir yöntem olduğu belirtilmelidir [72]. Ekranlama etkinliği, sadece ekranlamanın yapıldığı malzemeye ve kalınlığına bağlı kalmayıp, aynı zamanda frekansa, ekranın kaynağa olan uzaklığına ve ekran süreksizliklerinin şekline ve miktarına da bağlıdır.

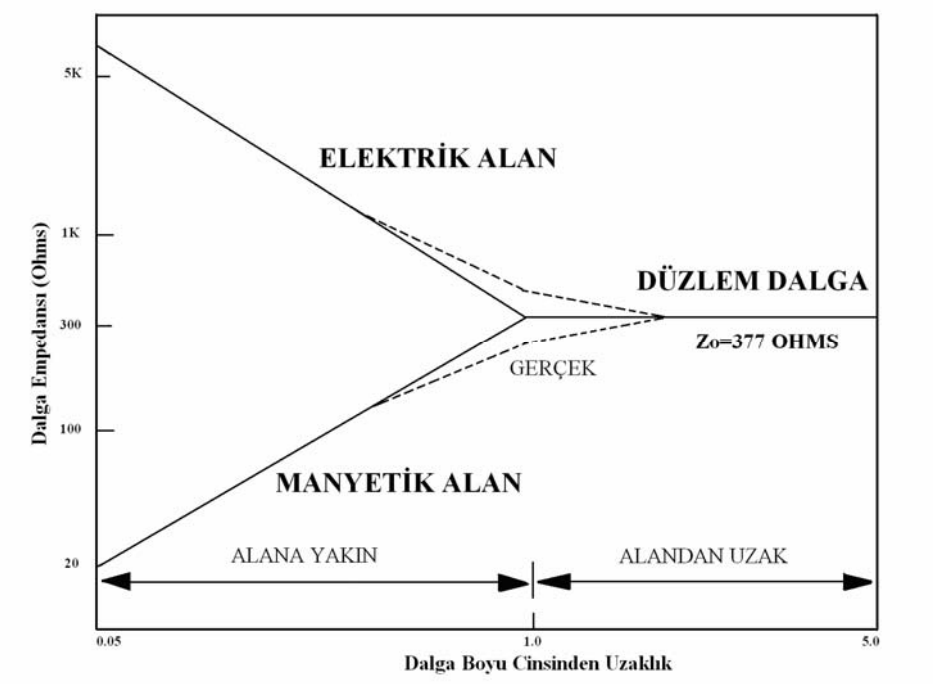
4.2 Elektromanyetik Girişim Ekranlama Mekanizması

EMI ekranlama mekanizmasını anlamak için öncelikle elektromanyetik dalgaları incelemek yerinde olacaktır. Tüm elektromanyetik dalgalar, voltaj kaynağı tarafından oluşturulan elektrik alan (E) ve akım kaynağı tarafından oluşturulan manyetik alan (H) olmak üzere başlıca iki bileşenden oluşmaktadır. Eşitlik (4.1) de ifade edildiği üzere elektrik alanın manyetik alana oranı dalga empedansı (Z) olarak tanımlanmaktadır.

$$Z = \frac{|E|}{|H|} \qquad \textbf{(4.1)}$$

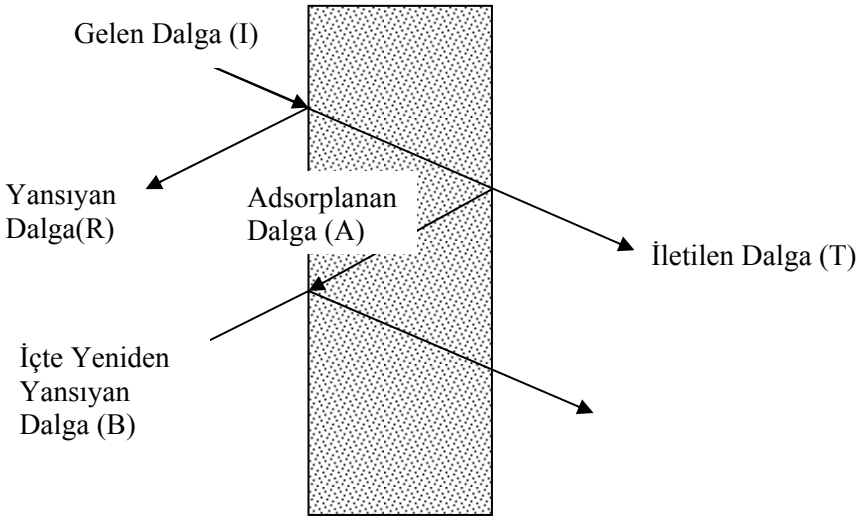
Kaynaktan yeterince uzak mesafede tüm elektromanyetik dalgalar 120 πΩ (377Ω) gibi sabit bir dalga empedansına sahiptir ki bunlara *düzlem dalgalar* (plan waves) adı verilmektedir. Söz konusu kaynağa yakın alanlarda elektrik alanı baskın ise kaynak, elektrik alan kaynağı adını alır ve dalga empedansı 120 πΩ değerinden daha büyüktür. Manyetik alanın baskın olduğu durumlarda ise kaynak, manyetik alan kaynağı adını alır ve dalga empedansı 120 πΩ değerinden daha düşüktür (Şekil 4.3).

Genel olarak EMI ekranlama için üç tip mekanizma söz konusu olup bunlar; yansıma, adsorpsiyon ve içte yeniden yansıma şeklindedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3: EM kaynağından itibaren mesafenin fonksiyonu olarak dalga empedansı değişimi [177]

Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, ekran üzerine gelen elektromanyetik dalganın bir bölümü malzeme üzerinden yansır iken dalganın geri kalan kısmı ekranlama malzemesi içine nüfuz etmektedir.



Şekil 4.4: EMI ekranlama mekanizması [178]

Dalga, ekranlama malzemesi içinde ilerlerken bir bölümü ekranlama malzemesi tarafından adsorplanmaktadır. Ekranlama malzemesinin diğer yüzeyine ulaşıldığı zaman ise yine dalganın bir kısmı malzeme içerisine doğru yansır iken geri kalan

dalga iletilen dalga (transmitted wave) olarak ekranlama malzemesinin diğer yüzeyinden ortama çıkmaktadır.

Bir sistemdeki ekranlamanın boyutu, *ekranlama etkinliği (SE)* (shielding effectiveness) olarak bilinen bir parametre tarafından ifade edilmektedir ki genel anlamda ekranlanmamış ve ekranlanmış şartlar altındaki alan kuvvetinin oranı olarak tanımlanmaktadır [179].

Elektromanyetik girişim ekranlama etkinliği (SE), dB biriminde olup aşağıdaki eşitlikler şeklinde ifade edilmektedir. Ekranlama etkinliğinin daha yüksek olabilmesi için elektromanyetik dalgaların daha fazla ekranlanması gerekmektedir.

Düzlem dalgalar için, ekranlama etkinliği (4.2) eşitliğinde verilmiş olup, söz konusu eşitlik güç yoğunluğu terimlerden oluşmaktadır [177].

$$SE\ (dB)=10 \log (Pi/Pt) \quad \textbf{(4.2)}$$

SE; Ekranlama etkinliği

Pi; Gelen düzlem dalganın güç yoğunluğu (w/m2)

Pt; İletilen düzlem dalganın güç yoğunluğu (w/m2)

Elektrik alan için ekranlama etkinliği eşitlik (4.3) de ifade edildiği şekildedir;

$$SE\ (dB)=20 \log (Ei/Et) \quad \textbf{(4.3)}$$

Ei; Gelen elektrik dalgasının şiddeti (V/m)

Et; İletilen elektrik dalgasının şiddeti (V/m)

Manyetik alan için ise ekranlama etkinliği (4.4) eşitliğinde belirtildiği şekildedir;

$$SE\ (dB)=20 \log (Hi/Ht) \quad \textbf{(4.4)}$$

Hi; Gelen manyetik dalganın şiddeti (A/m)

Ht; İletilen manyetik dalganın şiddeti (A/m)

Sonuç olarak, üç EMI ekranlama mekanizmasının toplamı aşağıdaki şekilde tanımlanabilir [180];

$$SE = R+A+B \quad \textbf{(4.5)}$$

R; Yansıma kaybı (dB)

A; Adsorpsiyon kaybı (dB)

B; İçte yeniden yansıma kaybı (dB)

Yansıma kaybı (R), elektromanyetik dalganın içinde bulunduğu ortamdan, farklı dalga empedanslı başka bir ortama geçmesi durumunda gerçekleşir. Buna ilave olarak düşük empedanslı (manyetik alan) kaynaklar ve yüksek empedanslı (elektrik alanlar) kaynaklarda olduğu gibi ekranlama malzemesinin kaynaktan olan uzaklığı da yansıma kaybını etkiler.

Yansıma miktarı, manyetik alan kaynaklı manyetik dalgalar için tüm frekanslarda küçüktür. Bunun nedeni; havadaki dalga empedansı ile ortamdaki dalga empedansı arasındaki farkın az olmasıdır. Bu durum, manyetik dalgaları ekranlamanın niçin zor olduğunuda açıklamaktadır. Buna karşılık yansıma miktarı, elektrik alan kaynaklarından yayılan elektrik dalgaları ve düzlem dalgalar için büyüktür.

Adsorpsiyon kaybı (A), yansıma kaybından farklı olarak dalga tipinden bağımsızdır. Düzlem, elektrik ve manyetik dalgalar için adsorpsiyon kaybı eşitlik (4.6)'da ifade edilen tek bir formül ile tanımlanmaktadır [176];

$$A = 1.314\ d\ (f\ .\ \mu_r\ .\ \sigma_r)^{1/2} \qquad \textbf{(4.6)}$$

Eşitlik (4.6)'da;

f ; Frekans (Hz)

μ_r ; Ekranlama malzemesinin bakıra göre manyetik geçirgenlik değeri (H/m)

σ_r ; Ekranlama malzemesinin bakıra göre iletkenlik değeri (Ω/m)

d ; Ekranlama malzemesinin kalınlığı (cm) değerini ifade etmektedir.

İçte yeniden yansıma kaybı (B), ekranlama malzemesi boyunca hareket eden dalganın bir kısmının, Şekil 4.4'de görüldüğü üzere, ekranın diğer yüzüne ulaştığı zaman malzemenin içine geri yansımasıdır. Gerçekte her zaman gerçekleşen bu yansımalar, dalganın empedans süreksizliğini oluşturur ki böylece ekranlama malzemesi içerisinde pekçok yansıma meydana gelir. Bu çok sayıda gerçekleşen yansımalar EMI ekranlama kabiliyetini arttırır. Eğer adsorpsiyon kaybı 15 dB den daha büyük ise içte gerçekleşen yeniden yansıma kaybı ihmal edilebilir. Ancak ince kesitli ekranlamalarda olduğu gibi eğer adsorpsiyon kaybı düşük ise içte yeniden yansıma kaybının düşünülmesi gerekmektedir. Büyük miktardaki yeniden yansıma

kayıpları özellikle ince kesitli ekranlamaların EMI ekranlama kabiliyetlerini büyük ölçüde arttırmaktadır.

Yansıma, adsorpsiyon ve içte yeniden yansıma kayıplarının tamamı elektromanyetik dalganın frekansına bağlıdır. Genelde bir malzemenin ekranlama etkinliği frekanstaki yükseliş ile artış gösterecektir. Sonuç olarak yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar ekranlama malzemesinin yüzeyine yakın bölgesine nüfuz edebilirler ki buna *kabuk etkisi* (skin effect) adı verilir. Kabuk etkisi, elektromanyetik dalganın ekranlama malzemesine nüfuz derinliği ile karakterize edilir. Kabuk etkisi, eşitlik (4.7)'da tanımlanmıştır [177].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi . f . \mu . \sigma}} \tag{4.7}$$

δ; Kabuk etkisi (m)

f; Frekans (Hz)

μ; Mıknatıs geçirgenliği (H/m)

σ; Elektrik iletkenliği (Ω/m)

Eşitlik (4.7)'de ifade edilen elektromanyetik dalganın nüfuz derinliği, frekanstaki artış ile azalış gösterecektir. Ekranlama malzemesinin kalınlığı, nüfus derinliğini geçtiği zaman ekranın geri kalan kısmı, EMI ekranlama mekanizması üzerinde daha fazla etkiye sahip olmayacaktır, başka bir ifade ile kabuk etkisinden dolayı elektromanyetik dalganın frekansı arttıkça EMI ekranlama mekanizması için daha ince kesitli malzemelerin kullanılması yeterli olacaktır.

4.3 Ekranlama Malzemeleri

Elektromanyetik girişim ekranlama için günümüzde metal [181-185], plastik üzerine kaplanmış metal [160, 186-188] ya da metal ile doyurulmuş polimerler [189-192] gibi çok farklı malzemeler kullanılabilmektedir. Tüm bu malzeme seçenekleri arasında yeralan metaller, hiç kuşkusuz en iyi ekranlama malzemeleridir. Ekranlama malzemesi olarak kullanılan metaller hacimce kullanılabileceği gibi kaplama olarak da kullanılmaktadırlar. Metal malzemenin sisteme getireceği ciddi ağırlık probleminden dolayı zaman içinde plastik üzerine metalize edilmiş iletken

kaplamalar ile polimer kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

EMI ekranlama mekanizması için genelde dört tip metal kaplama metodu kullanılmaktadır ki bunlar; elektrokaplama, akımsız kaplama, iletken boyalar ile boyama ve vakumda metal kaplamadır [180].

Elektrokaplama ve akımsız kaplama ile ilgili bilgiler sırası ile bölüm 2.1 ve bölüm 3.2.1'de verilmiştir.

İletken boyalar ile boyama prosesinde kullanılan boyalar kompozit malzeme olup gümüş, bakır veya nikel gibi iletken metal tozlarının epoksi, silikon veya diğer polimerik bağlayıcılar ile birlikte kullanılması sonucu elde edilirler. Söz konusu boyalar uygulanacak yüzeye doğrudan tatbik edilirler.

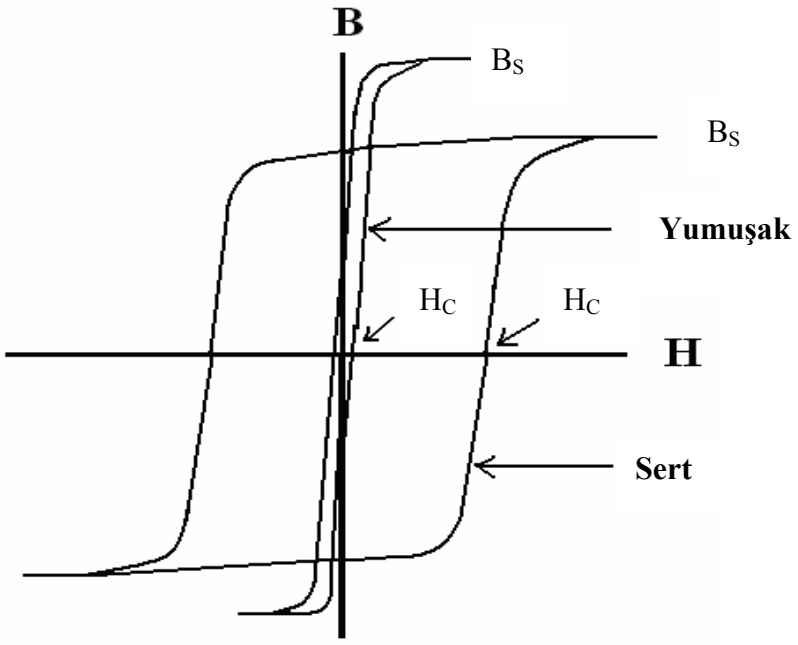
Vakumda metal kaplama ise vakum altında metal filminin taban malzeme üzerine biriktirilmesi prosesidir. Bu proses, gerek işlem süresinin uzun olması gerekse özel cihazlara ihtiyaç duyulması nedeni ile diğer kaplama metodlarına göre alternatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

EMI ekranlama için, düşük manyetik geçirgenlik ve yüksek elektriksel iletkenliğinden dolayı metaller diğer malzemelere göre daha avantajlıdırlar. Ancak gerek yüksek yoğunlukları gerekse korozyon dirençlerinin çok iyi olmaması, son yirmi yılda bu malzemelere alternatif aranmasına sebep olmuştur. Düşük maliyet ve yüksek korozyon direncine sahip polimerler, metallere alternatif olabilir konumdadır ancak bilindiği üzere polimerler yalıtkan malzemelerdir. Başka bir ifade ile polimerlerin tümü, EMI ekranlama için uygun malzemeler değildirler. Araştırmacılar, EMI ekranlama sistemlerinde polimerlerin bu olumlu özelliklerini kullanabilmek adına kompozit malzemeleri geliştirmişlerdir. Söz konusu bu kompozit malzemeler iletken dolgu malzemesi içeren polimer matriksli bir yapıya sahiptir [65, 193-198]. Polimer matriksli kompozit malzemeler kullanılarak yapılan EMI ekranın performansı, metal malzeme kullanılarak yapılan ekran kadar iyi olmamakla birlikte konu üzerindeki araştırmalar günümüzde halen devam etmektedir.

4.4 Manyetik Malzemeler İle EMI Ekranlama

Yüksek frekanslı elektrik alan ve düzlem dalga alanları için düşük empedanslı ekrandan yansıma her zaman fazladır. Bu durumda yüksek iletkenliğe sahip metaller, yansıma ve adsorpsiyon kaybını artı yönde etkilerler. Söz konusu koşullar için yüksek elektrik iletkenliğine ve düşük manyetik geçirgenlik değerine sahip metaller tercih edilen ekranlama malzemeleri olacaktır.

Elektromanyetik dalgaların tüm frekansları için, düşük empedanslı manyetik alan kaynaklarında yansıma kayıpları son derece küçüktür başka bir ifade ile yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek adsorpsiyona neden olurken düşük yansıma oluşturur. Bu sebeple düşük frekanslı manyetik kaynakların ekranlanacağı durumlarda adsorpsiyon kaybını arttırabilmek için yüksek manyetik geçirgenlik değerlerine sahip olan demir esaslı malzemeler tercih nedenidir. Bu sistemlerde ekranlama, manyetik alanın düşük frekanslarda yutulması ile gerçekleşecektir. Elektrik alan veya düzlem dalga alanlarının varlığında ise öncelikli ekranlama mekanizması yansıma olacağından bu sistemlerde manyetik malzemeler kullanmak ekranlama etkisini azaltacaktır.



Şekil 4.5: Tipik B-H eğrisi [178]

EMI ekranı olarak manyetik malzemenin kullanılabilirliği manyetik enerjiyi koruyabilirlik (H_C) değeri ile değişkenlik göstermektedir. Manyetik malzemelere ait tipik manyetizasyon eğrisi (B-H) Şekil 4.5'de verilmiştir.

Malzemenin manyetik geçirgenlik (μ) değeri, doyurma akış yoğunluğu (Bs) değerinin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik (Hc) değerine oranına (μ= Bs / Hc) eşittir. Bu tanımlamadan da görülebileceği gibi maksimum manyetik geçirgenlik dolayısı ile maksimum ekranlama etkinliği manyetik malzemenin yüksek B_S ve düşük H_C değerine sahip olması ile elde edilir.

Manyetik malzemeler, sahip oldukları manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerlerine göre kendi içlerinde üç farklı gruba ayrılmaktadır ki bunlar; a) manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerleri 1000 A/m'den daha büyük olan sert manyetik malzemeler (nadir toprak-geçiş elementleri ya da Fe-Co-Cr alaşımları gibi), b) manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerleri 100 A/m'den daha az olan yumuşak manyetik malzemeler (permalloy, CoNi ve FeCo alaşımları gibi) ve c) manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerleri 100 A/m ile 1000 A/m arasında değişen yarı-sert manyetik malzemeler (Co esaslı alaşımlar gibi).

Bu tez kapsamında, düşük frekanslı manyetik alanların ekranlanabilmesi için farklı manyetik geçirgenlik değerlerine sahip demir grubu yarı-sert manyetik alaşımların elde edilmesi üzerinde çalışılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Alaşım Kaplamaların Üretimi

Deneysel çalışmalarda ilk olarak; elektrolit bileşimleri ve operasyon parametrelerinin elektrokaplama yöntemi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB alaşımları üzerindeki etkisini tespit etmek hedeflenmiştir. Elektrolit bileşimi ve proses parametrelerinin optimizasyonunu takiben elde edilen 3'lü ve 4'lü alaşımların karakterizasyonu ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple; alaşım kaplamalar, öncelikle manyetik özelliklerin yüksek olduğu düşünülen faz yapılarının elde edilmesine yönelik olarak, farklı elektrolit bileşimleri ve operasyon parametreleri kullanılarak elde edilmişlerdir. Karakterizasyon işlemi sonrası uygun faz yapısı ve bileşimine sahip 3'lü ve 4'lü alaşımların manyetik özellikleri tespit edilmiştir.

5.1.1 Elektrolitler

Deneysel çalışmada kullanılan elektrolitler, analitik saflıktaki kimyasal madde ve deiyonize su ile hazırlanmışlardır. Elektrolitlerin pH değerlerini ayarlamak için de yine analitik saflıkta olan H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Ayrıca her pH ölçümü öncesi pH 330i/SET model Metler marka pH metre cihazı, tampon çözeltiler (4 ve 7) ile kalibre edilmiştir. Demir grubu metal alaşımlarının elektrokaplanmasına yönelik yapılan benzer çalışmalar göstermiştir ki çözeltinin pH 2.0'nin altında çalışması durumunda hidrojen çıkışının artışından dolayı oda sıcaklığındaki akım verimi son derece düşüktür buna karşılık çözeltinin pH 3.5'un üzerinde olması halinde ise Fe^{3+} hidrolizinden dolayı zamanla çözelti içinde çökelmeler olacaktır [162]. Bu sebeple, her iki grup alaşım kaplama çözeltisi için de çalışma pH değeri olarak 2.8 seçilmiştir.

3'lü ve 4'lü alaşımların elektrokaplama çözeltilerinde metallerin sülfatlı tuzları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sülfatlı banyoların tercih edilmesinin nedeni; bu banyolardan elde edilecek alaşım filmlerindeki iç gerilmelerin klorürlü banyolarla karşılaştırıldığında daha az olmasıdır [17, 162]. Alaşım filminde oluşacak iç gerilmeler filmin manyetik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

Her iki grup alaşım kaplama çözeltisinde de tampon olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Alaşım kaplama çözeltilerinde borik asitin varlığı sonucunda hidrojen fazla voltajının arttığı dolayısı ile alaşım kaplama akım veriminin artış gösterdiği belirtilmiştir [199, 200]. Literatürdeki çalışmalar göstermektedir ki borik asidin çözeltide varolması durumunda katot-çözelti arayüzeyindeki pH değeri 5'i geçemeyeceği için katot yüzeyi üzerine $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ ve $Co(OH)_2$'in çökelmesi engellenecektir. Borik asidin tampon etkisini arttırmak için NiFeB ve CoNiFeB alaşım kaplama banyolarına yine tampon görevi görecek olan sırası ile Na_2SO_4 ve NH_4Cl ilavesinde de bulunulmuştur.

NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmlerinin elde edilmesi için kaplama banyolarına çok az miktarda sodyum lauryl sülfat (NaLS) ilavesi yapılmıştır. Bu düşük miktarda yapılan ilavenin kaplama filminin oluşumu sırasında tane sınırlarına çökerek küçük tane oluşumunu sağladıkları gibi HMK+YMK karışık faz oluşumunda da filmdeki iç gerilmeyi azalttığı tespit edilmiştir. NaLS ilavesinin bu olumlu etkisi sonucu alaşım filminin manyetik özellikleri de olumlu yönde etkilenmektedir [165,166].

5.1.1.1 NiFeB elektrokaplama çözeltileri

NiFeB alaşımlarının elektrokaplanması için üç farklı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Üç banyo, kompozisyon açısından birbirine benzemekle beraber aralarındaki temel fark içerdikleri Fe^{+2} miktarıdır. Deneysel çalışmalarda NiFeB alaşımı için hazırlanan banyo bileşimleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: NiFeB alaşım filmi için kullanılan banyo bileşimleri

Kimyasal Madde	**Miktar (mol/l) 1**	**Miktar (mol/l) 2**	**Miktar (mol/l) 3**
$NiSO_4.6H_2O$	0.18-0.20	0.18-0.20	0.18-0.20
$FeSO_4.7H_2O$	0.012-0.013	0.050-0.055	0.072-0.078
H_3BO_3 (Borik Asit)	0.37-0.40	0.37-0.40	0.37-0.40
$C_2H_{10}BN$ (DMAB)	0.0035	0.0035	0.0035
$C_{12}H_{25}NaO_4S$ (NaLS)	3.46E-5	3.46E-5	3.46E-5
Na_2SO_4 (Sodyum Sülfat)	0.82-0.84	0.82-0.84	0.82-0.84

5.1.1.2 CoNiFeB elektrokaplama çözeltileri

CoNiFeB 4'lü alaşımlarının elektrokaplaması için altı farklı kaplama banyosu kullanılmıştır. Bu kaplama banyoları arasındaki temel fark içerdikleri Co^{2+} ve Fe^{2+} miktarları olup söz konusu çözeltilerin kompozisyonları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: CoNiFeB alaşım filmi için kullanılan banyo bileşimleri

Kimyasal Madde	**Miktar (mol/l) 1**	**Miktar (mol/l) 2**	**Miktar (mol/l) 3**	**Miktar (mol/l) 4**	**Miktar (mol/l) 5**	**Miktar (mol/l) 6**
$NiSO_4.6H_2O$	0.18-0.20	0.18-0.20	0.18-0.20	0.18-0.20	0.18-0.20	0.18-0.20
$FeSO_4.7H_2O$	0.013	0.053	0.053	0.053	0.031	0.017
$CoSO_4.7H_2O$	0.064	0.064	0.029	0.049	0.049	0.064
H_3BO_3 (Borik asit)	0.37-0.40	0.37-0.40	0.37-0.40	0.37-0.40	0.37-0.40	0.37-0.40
NH_4Cl (Amonyum Klorür)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
$C_2H_{10}BN$ (DMAB)	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035
$C_{12}H_{25}NaO_4S$ (NaLS)	3.46E-5	3.46E-5	3.46E-5	3.46E-5	3.46E-5	3.46E-5

5.1.1.3 Akımsız NiFeB kaplama çözeltisi

NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının yüzey morfolojilerinin belirlenmesine yönelik yapılan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümlerinde taban malzemesinden gelebilecek yüzey hatalarının bertaraf edilebilmesi için ABS üzerine Tablo5.3'de bileşimi verilen ve yaklaşık 0.01-0.02 μm kalınlığında akımsız NiFeB bunu takiben de NiFeB ya da CoNiFeB alaşımları elektrolitik olarak kaplanmıştır. ABS yalıtkan bir malzeme olduğu için taban malzemesi üzerine doğrudan elektrokaplama yapmak mümkün değildir bu nedenle ilk önce akımsız kaplama uygulaması yapılmıştır. Akımsız NiFeB kaplama öncesi ABS numuneleri, akım şeması Şekil 5.1'de verilen ön işlemlere sırası ile tabi tutulmuşlardır. Akımsız NiFeB kaplama sonrası durulamayı takiben hiç bekletilmeden NiFeB ya da CoNiFeB kaplama prosesine geçilmiştir.

Tablo 5.3: Akımsız NiFeB filmi için banyo bileşimi ve çalışma koşulları [117]

Kimyasal Madde	**Konsantrasyon (mol/l)**
$NiSO_4.6H_2O$	0.05
$FeSO_4.7H_2O$	0.05
DMAB ($C_2H_{10}BN$)	0.03
Sodyum Sitrat ($C_3H_4(OH)(COONa)_3$)	0.10
Sodyum Tartarat ($C_2H_2(OH)_2(COONa)_2$)	0.15
Amonyum Sülfat ($(NH_4)_2 SO_4$	0.50
Sıcaklık	90^oC
pH	9 (NaOH ile)

5.1.2 Elektrotlar

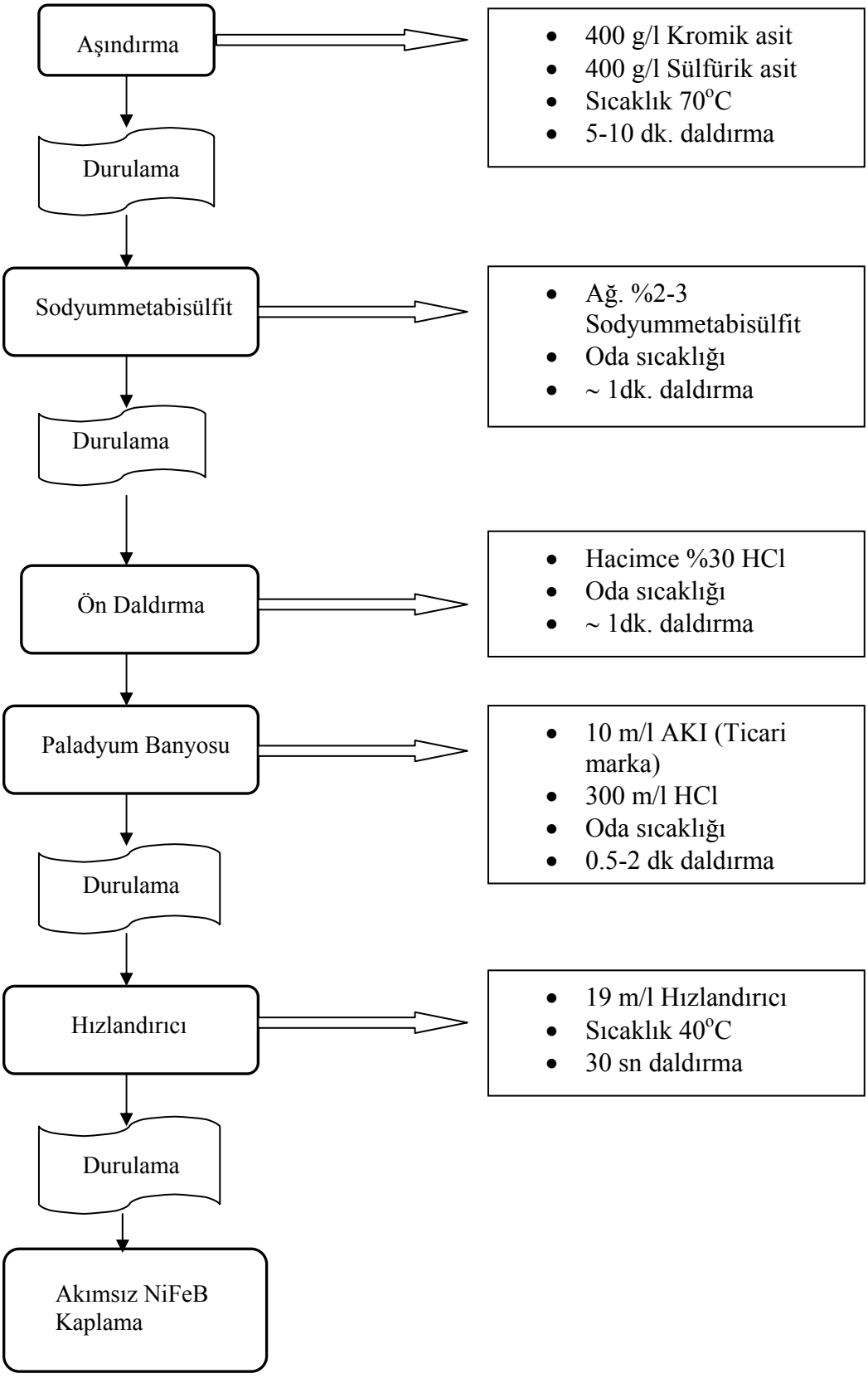
NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının elektrokaplama prosesinde elektrolitik saflıkta Ni anot ve Cu katot kullanılmıştır.

5.1.2.1 Anot

Kaplama prosesinde kullanılan Ni anot %99.995 saflığındadır. Elektrokaplama işlemi öncesi anot yüzeyi ilk olarak mekanik olarak temizlenmiştir. Bu işlemi takiben hacimce %25 HCl çözeltisinde yaklaşık bir dakika dekape edilmiş ve sonrasında da deiyonize su ile yıkanmıştır.

5.1.2.2 Katot

Deneysel çalışmalarda taban malzemesi olarak elektrolitik saflıkta ve 12x2x0.1cm ebatlarında bakır levha kullanılmıştır. Elektrokaplama prosesi esnasında sabit yüzey alanı ile çalışabilmek için katot yüzeyi 6.5x2cm'lik alanı açıkta kalacak şekilde yalıtkan malzeme ile kaplanmıştır. Alaşım kaplamaların taban malzemeye iyi yapışabilmesi için katot yüzeyine öncelikle mekanik temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla katot yüzeyi sırası ile 800, 1000 ve 1200 numara SiC zımpara kullanılarak parlatılmıştır. Mekanik temizleme sonrası yüzeyde kalabilecek yağ vb. kirlerin giderilmesi için bakır levha ultrasonik banyoda aseton içerisinde yaklaşık 15 dakika tutulmuştur. Kaplama işlemi öncesi hacimce %20 H_2SO_4 çözeltisinde bir dakika dekape edilmiş ve sonrasında da deiyonize su ile yıkanmıştır. Kaplama prosesi sonrasında ise, katot kaplama banyosundan çıkarıldıktan hemen sonra yine deiyonize su ile yıkanmış ve havada kurumaya bırakılmıştır.

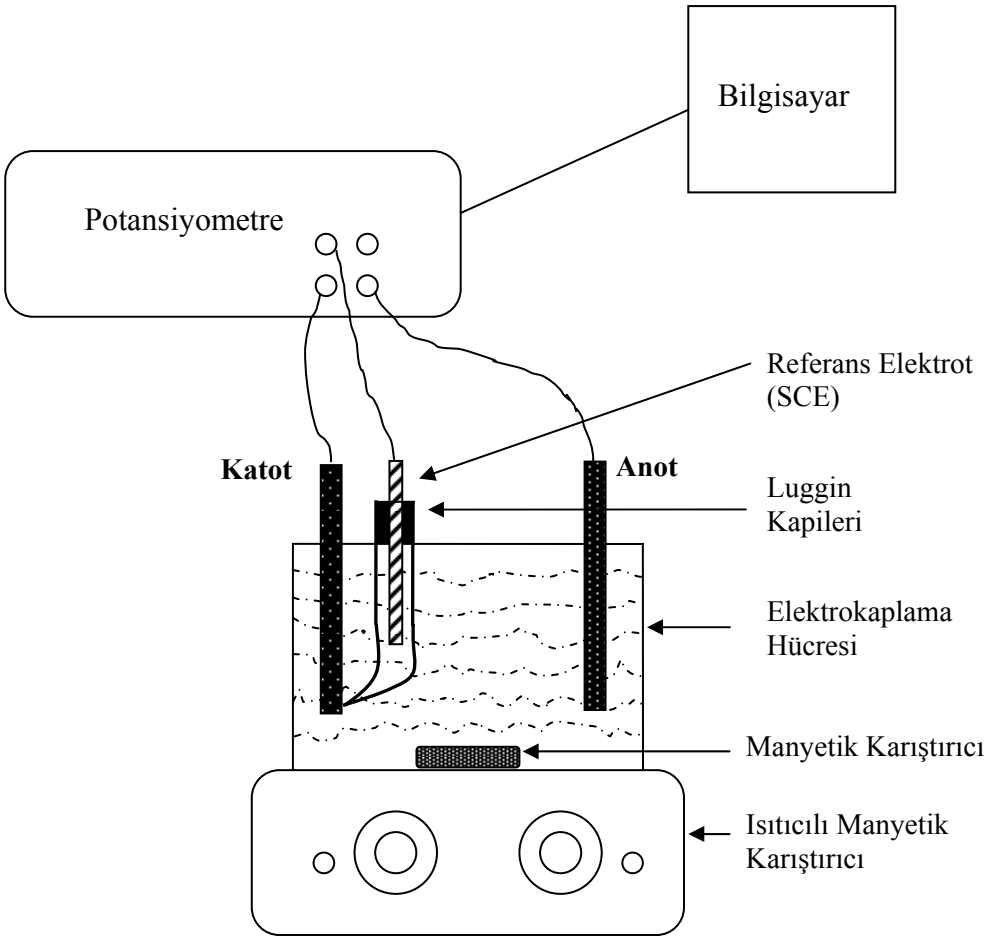


Şekil 5.1: Akımsız NiFeB alaşım kaplama öncesi uygulanan ön işlemlerin akış şeması, çözelti bileşimleri ve çalışma koşulları

5.1.3 Kaplama sistemi

NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının elektrokaplama prosesinde doğru akım (DC) ve darbeli akım kaynakları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrokaplama sisteminin şematik görüntüsü Şekil 5.2'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan akım yoğunluğu değerleri 5-20 mA/cm^2 arasında olup gerek NiFeB gerekse CoNiFeB alaşımlarının elektrokaplama prosesleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrolitik kaplama işlemi esnasında manyetik karıştırıcı yardımı ile elektrolit, ortalama 840 rpm şiddetinde karıştırılmıştır. Kaplama prosesi esnasında çözeltinin karıştırılması sureti ile tüm polarizasyon eğrilerinin daha katodik potansiyel değerlerine kaydığı böylece de anormal kaplamanın gereği olan daha az soy olan metalin daha soy olan metallerin kaplanmasına engel olması olayının gerçekleşmesine yardımcı olunduğu literatürdeki çalışmalarda ifade edilmiştir [201].

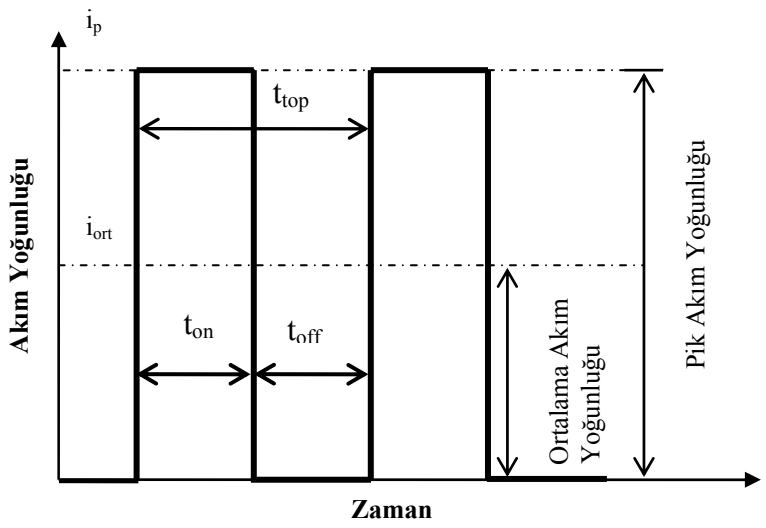


Şekil 5.2: Kaplama sisteminin şematik görüntüsü

Kaplama prosesi, VoltaMaster4 bilgisayar programı kontrollü PGZ 301 Dynamic-EIS Voltammetry (VoltaLab) kullanılarak galvanostatik şartlar altında üç elektrotlu sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Üç elektrot sisteminde; sistemin anodu olarak nikel, karşıt elektrot olarak bakır katot ve referans elektrot olarakta doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

Darbeli akım uygulamaları da DC uygulamalarına benzer şekilde yapılmıştır; tek fark sisteme uygulanan akımın darbeli olmasıdır. Darbeli akım dalga formları, kare dalga darbe, VoltaMaster4 yazılımı tarafından kontrol edilmiştir. Sisteme uygulanan darbeli akımın şematik gösterimi Şekil 5.3'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, farklı t_{on}, t_{off} ve dolayısı ile farklı işlem süreci değerlerinde çalışılmıştır, böylece söz konusu parametrelerin, alaşımın bileşimine ve faz yapısına olan etkisi incelenmiştir.



Şekil 5.3: Deneysel çalışmalarda kullanılan darbe akımın şematik gösterimi

5.2 Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu

5.2.1 Yapısal karakterizasyon

Elektrokaplama yöntemi ile üretilmiş olan 3'lü ve 4'lü alaşımların faz analizlerini ve tane boyutlarını tespit etmek için ince film x-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

5.2.1.1 X-ışınları difraktometresi (XRD)

Elektrolitlerin bileşiminin ve kaplama parametrelerinin değişimi ile alaşım filmi içerisinde hangi fazların oluştuğunu tayin etmek için ince film tekniği ile 0.5^o sabit Θ

giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu-kα ışıması kullanılarak kaplamaların x-ışınları paternleri oluşturulmuştur. Elde edilen x-ışınları paternleri literatürde yeralan paternler ile karşılaştırılarak kaplama içerisindeki fazların tayini yapılmıştır. Bu amaçla ince film ekbirimli Philips PW 3710 temelli x-ışınları cihazı kullanılmıştır.

Yukarıda tanımlanan şartlarda x-ışınları paternleri elde edildikten sonra Bragg kanunu kullanılarak filmin kristal yapısı elde edilmiştir [202].

$$d = \frac{\lambda}{2Sin\theta} \tag{5.1}$$

d; kristal düzlemleri arasındaki mesafe

λ ; kullanılan x-ışınlarının dalga boyu

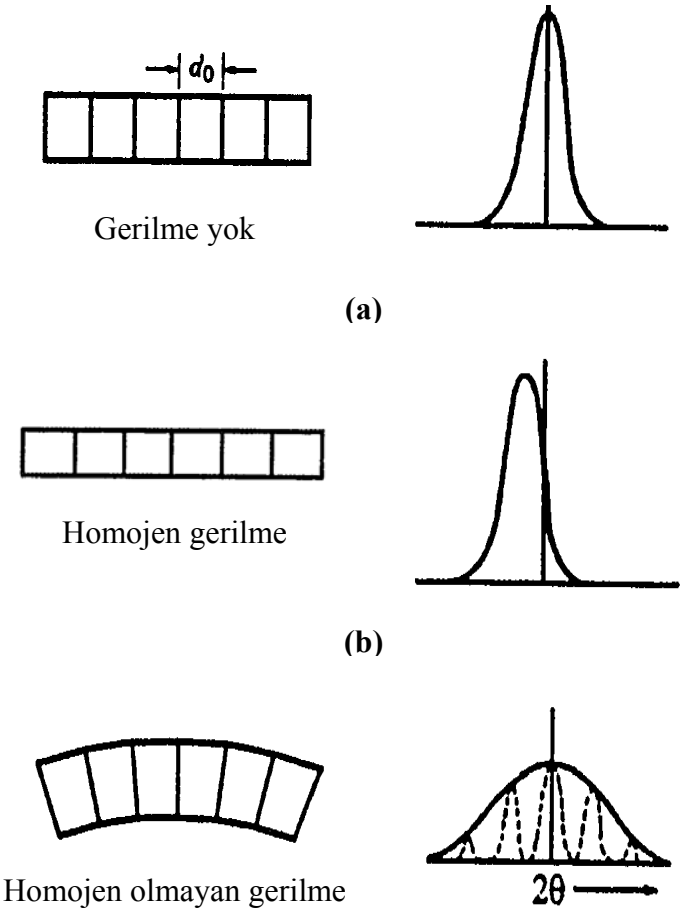
Θ; gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır.

Kristal düzlemleri arasındaki mesafe ile birim hücrenin latis parametresi (a) ve miller indisleri (hkl) arasında eşitlik (5.2) de tanımlanığı üzere bir ilişki mevcuttur [203].

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{5.2}$$

X-ışınları paternelerine, yapıdaki tanelerin boyutları kadar kaplama içerisinde yeralan gerilimlerin varlığı ya da yokluğu da etki etmektedir [203]. Bu etki Şekil 5.4 de görülmektedir. Şekil 5.4a'da gerilim içermeyen bir tane mevcut olup bu yapıya ait x-ışınları paterninin dar olduğu görülmektedir. Eğer tane homojen çekme gerilmesine sahip ise x-ışını paterninin bir miktar kaydığı ancak bu süreçte pik yüksekliğinin değişmediği gözlemlenmektedir (Şekil 5.4b). Homojen olmayan gerilmelerin varlığında ise taneler kıvrılmaktadır (Şekil 5.4c). Bu durumdaki bir tane, yanındaki bölgelerden farlı olacak şekilde sabit düzlem mesafesine sahip olarak küçük bir bölge içerisine sıkıştırılmış gibi düşünülebilir. Bu bölgeler, şekilde noktalı çizgilerle gösterildiği üzere değişik keskin difraksiyon piklerinin oluşmasına neden olurlar. Bu keskin piklerin toplamı ise şekilde koyu çizgi ile gösterildiği gibi geniş bir pik içerisinde toplanmış halde bulunur.

X-ışını paterni elde edilecek malzemede eğer mikrogerilmeler mevcut ise kristal şeklinin deformasyonundan dolayı pik genişleyeceği için Scherrer formülü ile hesaplanacak tane boyutu, yapıdaki gerçek tane boyutundan daha küçük olacaktır.



Şekil 5.4: Latiste yeralan gerilmenin, x-ışını paternlerinin genişliği ve konumu üzerine etkisi. (a) Gerilme içermeyen yapıya ait x-ışını paterni, (b) Homojen gerilme içeren yapıya ait x-ışını paterni ve (c) Homojen olmayan gerilme içeren yapıya ait x-ışını paterni [202]

Deneysel çalışmada faz yapısını tayin etmek için kullanılan x-ışınları paternleri aynı zamanda ortalama tane boyutunu hesaplamak için de kullanılmıştır. Filmlerin kristal boyutları aşağıda verilen Scherrer formülü yardımı ile hesaplanmıştır [203].

$$t = \frac{0.9\lambda}{B Cos\theta_B} \qquad \textbf{(5.3)}$$

Eşitlik (5.3)'de;

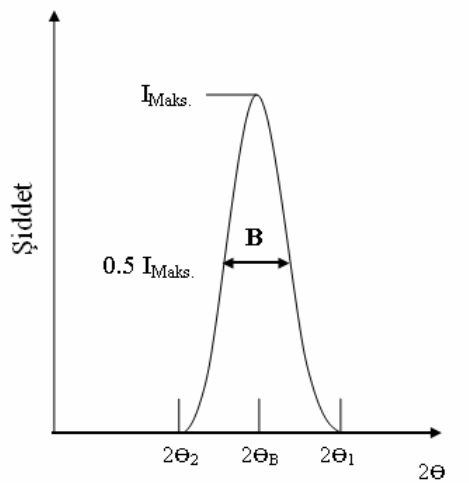
t; tane boyutu (nm)

λ; kullanılan x-ışınlarının dalga boyu (Å)

Θ; x-ışını difraksiyon açısı

B; x-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliği (FWHM) (Radyan)

Bu metod ile sadece film düzlemine dik doğrultudaki tanelerin boyutları hesaplanabilirken gerek cihazdan gerekse filmdeki iç gerilmelerden kaynaklanan pik genişlemesi ihmal edilmektedir. Bunun sonucunda Scherrer formülü kullanılarak elde edilen kristal boyutları çok hassas olarak hesaplanamamaktadır. FWHM değerlerinin hesaplanması amacı ile Philips PW 1877 APD Version 3.6g (951214) bilgisayar programı kullanılmıştır. Modelleme ile elde edilen pik ve pike ait "B" değeri şematik olarak Şekil 5.5' de verilmiştir. Bu metod ile yapılan ortalama kristal boyutu hesaplamasının hassasiyeti ölçülen FWHM değerlerinin hassasiyetine bağlıdır.



Şekil 5.5: Tane boyutu hesaplamasında kullanılan x-ışını pikine ait "B" değerinin şematik gösterimi

5.2.2 Alaşım kaplamaların kantitatif analizi

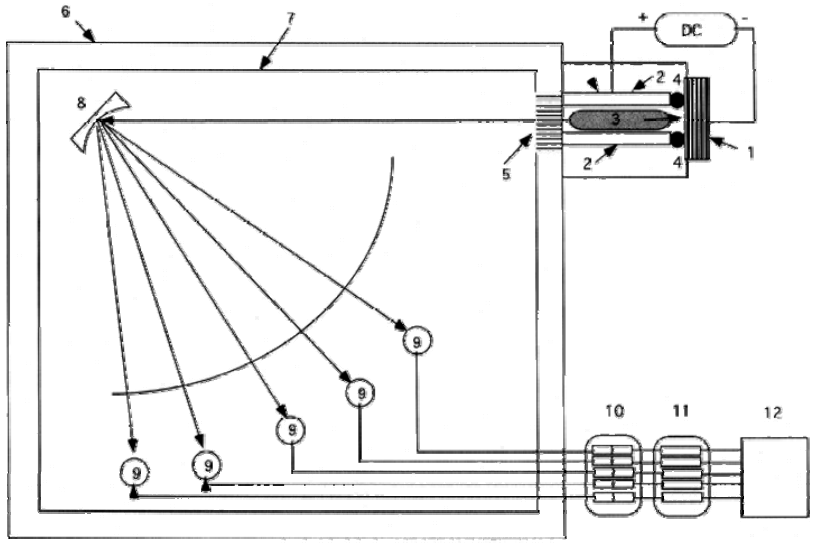
Deneysel çalışmada elektrokaplama yöntemi ile elde edilen 3'lü ve 4'lü alaşım filmlerinin kalınlığı boyunca kimyasal bileşimleri Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) cihazı ile tespit edilmiştir.

5.2.2.1 GD-OES analizi

Farklı çözelti bileşimi ve proses parametreleri kullanılarak elde edilen alaşım kaplamaların kantitatif olarak kompozisyonel derinlik analizleri JY 5000RF r.f GD-OES (Jobin Yvon Horiba, Longjumeau, France) cihazı kullanılarak yapılmıştır. GD-

OES uygulamalarında 4 mm' lik anot kullanılırken, analizlerde "sabit basınç-sabit güç" operasyon modu seçilmiş olup bu çerçevede 610 Pa sabit basınç ve 40 W sabit güç ile çalışılmıştır.

Radyo frekanslı GD-OES cihazı, hem iletken hem de iletken olmayan numunelerde yüzey, derinlik profili ve kütle analizinin hızlı ve güvenli bir şekilde yapılmasına olanak sağlamaktadır. Cihaz, sıçratma (sputtering) ve atomik yayılma (atomic emission) kombinasyonu ile çalışmaktadır. Analiz sırasında, anot boşluğunda yeralan düşük basınçtaki argon gazının varlığı sonucunda anot ile katota uygulanan voltaj nedeni ile anot boşluğu içinde plazma oluşmaktadır. İonize olan Ar atomları negatif yüklü numune yüzeyine çarptıkları zaman yapıdaki atomik bağları bozarlar ve bunun sonucunda numune yüzeyinden atom ve elektronlar sıçratılmış olunur. Bu prosese "sıçratma" denir. Numune yüzeyinden sıçratılan atomların bir kısmı plazma içerisinde yüksek enerjili elektronlarla ya da kararlı olmayan argon atomları ile çarpışarak yüksek enerji seviyesine uyarılırlar ve bu esnada bir foton yayarlar ki yayılan bu fotonlar "şerare" oluşturur. Bunu takiben şerare, optik spektrometre ile analiz edilir [204, 205]. GD-OES cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim Şekil 5.6'de verilmiştir.



Şekil 5.6: GD-OES cihazının şematik gösterimi. 1: numune, 2: anot ve anot boşluğu, 3: argon plazma, 4: O-ring, 5: MgF pencere, 6:Vakum odası, 7: polikromotör, 8: dağıtma ızgarası (diffraction grating), 9: foto toplayıcı (photomultiplier), 10: ön ve ana yükseltgeç, 11: ADC, 12: bilgisayar [206]

NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının kaplama kalınlığı boyunca kantitatif analizlerinin yapılabilmesi için öncelikle söz konusu alaşımlara uygun bir kalibrasyonun

yapılması gerekmektedir. Bu amaçla; standart kalibrasyon numuneleri kullanılmıştır (1160, 287-1D, 32XALB8, 32XPB11, 363/1, 487/1, 81602, 901, CE 650, HB1, NSC3-13X ve RH32/6).

Kalibrasyon çalışması öncesi ilk olarak yukarıda numune kodları verilen kalibrasyon numunelerinin yüzeyleri sırası ile 600, 800 ve 1000 numara SiC zımpara ile mekanik olarak ve bu işlemi takiben etil alkol ile temizlenmiştir. Her bir numune üzerinde kalibrasyon ölçümleri sırasında iki tane krater oluşturulmuştur. Numune yüzeyinde oluşan her bir krater için iki farklı doğrultuda olacak şekilde Veeco marka Wyko NT 1100 model profilometre kullanılarak krater derinliği ölçülmüştür. Her numune için, iki kratere ait derinlik ölçümlerinin ortalaması alınmıştır. Kalibrasyon numunesine ait krater derinliğinin, malzeme yoğunluğunun ve krater çapının bilinmesinden hareketle sıçratma hızı (sputtering rate) hesaplanmıştır. Sıçratma hızı, birim sıçratma zamanında sıçrayan kütle miktarı olarak tanımlanabilir [205, 207].

Kalibrasyon numunelerine ait sıçratma hızları hesaplandıktan sonra yukarıda teorik olarak ifade edilen hesaplamalar Quantum XP yazılımı vasıtası ile yapılmış ve ölçüm yöntemi alaşım kaplamaların kantitatif analizine uygun hale getirilmiştir (bkz. Ek-A.1).

5.2.3 Yüzey topografyası analizi

Elektrokaplanmış NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmlerinin yüzey topografyasının tespitine yönelik çalışmalarda alan salınımlı taramalı elektron mikroskobu (field emission scanning electron microscope) (FE SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Yüzey topografyası eldesi amaçlı çalışmalarda FE SEM ile daha büyük ölçekli yüzey resimleri elde edilirken AFM ile daha küçük ölçekli (nanometre) yüzey resimleri elde edilmesinin yanında numune yüzeyine ait yüzey pürüzlülüğü gibi kantitatif bilgiler de elde edilmiştir.

5.2.3.1 FE SEM analizleri

SEM, malzeme biliminde kullanılan en genel karakterizasyon tekniklerinden biridir. SEM, tarama paterni içerisinde numune yüzeyi üzerinde odaklanmış elektron demetinin gezdirilmesi sonucunda numuneden yayılan ikincil elektronların saptanması esasına dayanır. FE SEM'de elektron demetinin üretimi için kullanılan kaynak, (elektrik) alan salınımı (FE) olup cihazın 30kV'daki çözünürlülüğü 1.2

nm'dir. Bu çalışmada Jeol JSM-7000F model alan salınımlı taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

5.2.3.2 AFM analizleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), nanometre mertebesinde çözünürlülük ile numune yüzeyinin topografik resminin elde edilmesini sağlayan taramalı uç mikroskobu (SPM) tekniğidir. Çalışmamızda filmlerin AFM görüntüleri, dinamik mod kullanılarak, Shimadzu SPM9500-J3 model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile alınmıştır. Görüntülerin alınmasında, n-tipi silikondan yapılmış uç kullanılmıştır.

5.2.4 Manyetik karakterizasyon

Oda sıcaklığında çalışan el yapımı titreşimli numune magnetometresi (vibrating sample magnetometry (VSM)) sistemi, alaşım filmlerinin statik manyetik özelliklerini ölçmek amacı ile kullanılmıştır. Manyetik karakterizasyon amacı ile yapılan ölçümlerde numune titreşim kaynağına bağlı bulunan ve numune tutucu görevi gören bir çubuk üzerine yerleştirilir. Çubuk, manyetik alana dik doğrultuda ve yaklaşık 80 Hz'de titreştirilir. Bu titreşim sonucunda numunenin manyetik doyuma ulaşması sağlanır. Bunu takiben numuneden alınan sinyaller manyetik momenti bilinen standart numuneden ölçülen voltajla karşılaştırılmak sureti ile numuneye ait H_c ve B_s değerleri elde edilir. Ölçümlerde kullanılan standart numune Ni'dir. Ölçüm sonrası elde edilen B-H eğrisinin eğiminin hesaplanması ile de numuneye ait manyetik geçirgenlik değeri bulunmuştur.

6. DENEY SONUÇLARI

Tez çalışmasının ilk safhasında öncelikli olarak proses esnasında kullanılan akım yoğunluğu, uygulanan akım tipi, darbeli akım değişkenleri ve banyo bileşimi gibi gerek operasyon parametrelerinin gerekse elektrolit bileşimlerinin alaşım filmleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında elektrokaplama yöntemi ile elde edilmiş NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının faz analizleri ve tane boyutu tayini için XRD tekniği kullanılmıştır. Kaplamaların yüzey topografileri ise FE-SEM ve AFM ile saptanmıştır. Her iki alaşım filminde de bulunması muhtemel fazların YMK, HMK ve her iki fazın karışımı (YMK+HMK) olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu fazların sadece alaşımların kimyasal bileşimlerinden değil aynı zamanda elektrokaplama şartlarından da etkilendiği tespit edilmiştir.

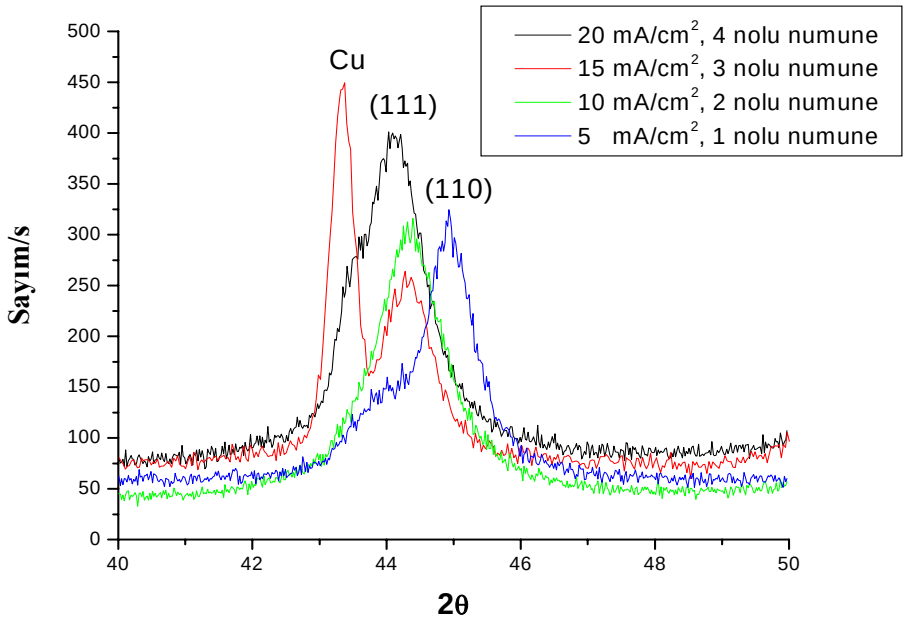
6.1 NiFeB Üçlü Alaşımının Elektrokaplanması

6.1.1 Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokaplama prosesi için en önemli parametrelerden biri hiç kuşkusuz akım yoğunluğu değeridir. Kaplama prosesi esnasında seçilen akım yoğunluğu değerine bağlı olarak kaplama filminin, özellikleri ve mikroyapısı etkilenebilir. NiFeB filminin kompozisyon ve mikroyapısının, kullanılan akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimini saptamak adına $[Fe^{2+}]$ / $[Ni^{2+}]$ oranı 0.266 olan kaplama banyosunda (Tablo 5.1'de 2 nolu banyo) hem DC hem de darbeli akım için sırası ile 5, 10, 15 ve 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerleri kullanılarak elektrokaplama prosesi gerçekleştirilmiştir. Üçlü alaşımların faz analizleri için XRD ve bileşimlerinin belirlenmesi için de GD-OES cihazı kullanılmıştır. Scherrer formülü kullanılarak da dört farklı bileşime sahip NiFeB filmlerinin tane boyutları hesaplanmıştır.

6.1.1.1 DC akım

Dört farklı doğru akım yoğunluğu kullanılarak elde edilen NiFeB filmlerinin XRD paternleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Şekil 6.1 incelendiğinde akım yoğunluğu değeri arttıkça alaşım filminin yapısında (111) fazının hakim olduğu görülmektedir.

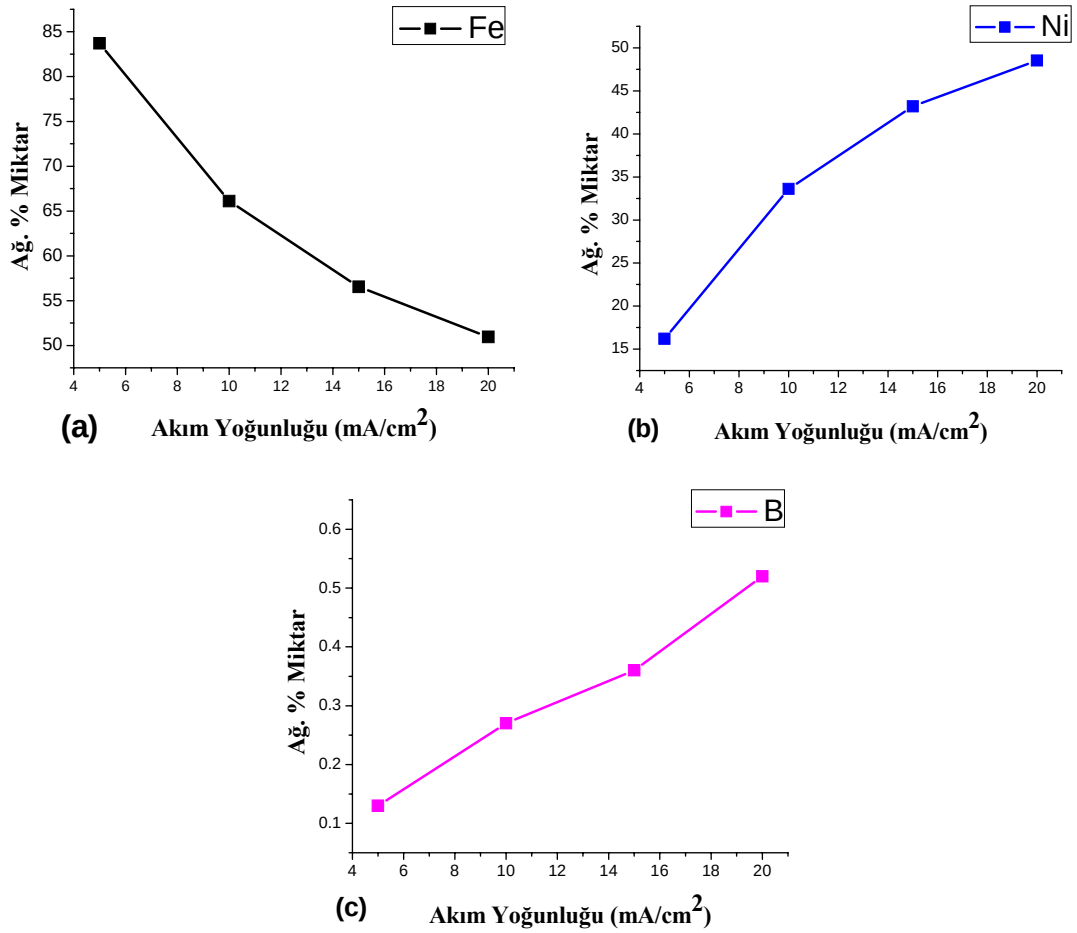


Şekil 6.1: Doğru akım yoğunluğunun NiFeB filminin faz yapısına etkisi

Şekil 6.1'de XRD paternleri görülen alaşım filmlerinin bileşimlerinin, akım yoğunluğu değerlerine göre değişimi ise Şekil 6.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Myung ve arkadaşlarının [17] yaptığı çalışmayı destekler niteliktedir şöyle ki; sisteme uygulanan dc akım yoğunluğu değeri 20 mA/cm^2'den 15 mA/cm^2'e düşürülmesi durumunda film bileşimindeki Fe miktarının ağ. %50.96'dan ağ. %56.55'e arttığı ve (111) pikinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Uygulanan akım yoğunluğu değeri 10 mA/cm^2'e düşürüldüğünde ise film içindeki Fe miktarı ağ. %65'lerin üzerine çıkmaya başlamış ve 44.46^o'de oluşan ilk pikin şiddeti iyice azalmıştır. Filmdeki Fe miktarı ağ. % 80'in üzerine çıkınca 44.97^o civarında ikinci bir pikin oluşmaya başladığı gözlemlenmektedir ki bu durumda film YMK ve HMK fazlarının karışımından oluşmaktadır. Myung ve arkadaşlarının [17] çalışmasına benzer olarak, NiFeB üçlü sistemi için uygulanan akım yoğunluğu değeri 5 mA/cm^2'den daha da düşük olması halinde filmdeki artan Fe içeriğine bağlı olarak (111) pikinin yerini tamamen (110) pikine bırakacağı ifade edilebilir.

Şekil 6.2 incelendiğinde akım yoğunluğu 5 mA/cm^2'den 10 mA/cm^2 değerine çıkarıldığında film bünyesinde yer alan Fe'in ağ. %83.7'den %65.8' e düştüğü, akım yoğunluğunun 15 mA/cm^2'den 20 mA/cm^2'ye yükseltilmesi halinde ise Fe miktarının ağ.%56.55'den ağ. %50.96'a düştüğü gözlemlenmiştir. Srimathi ve arkadaşlarının [16] çalışmasında belirttiği üzere akım yoğunluğu ile alaşım filminin bileşimi arasındaki bu düzensiz ilişki anormal kaplamadan dolayı meydana

gelmektedir. Horkans [138]; akım yoğunluğunun artması ile filmin Fe içeriğinin azalmasını, reaksiyon hızını kontrol eden adımın yayınma olması sonucunda katodik bölgenin Fe'ce fakirleşmesi olarak açıklamaktadır.



Şekil 6.2: Doğru akım yoğunluğuna bağlı olarak NiFeB bileşiminin değişimi

Şekil 6.1'de bulunan XRD paternlerinden Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan ortalama tane boyutları Tablo 6.1'de verilmiştir.

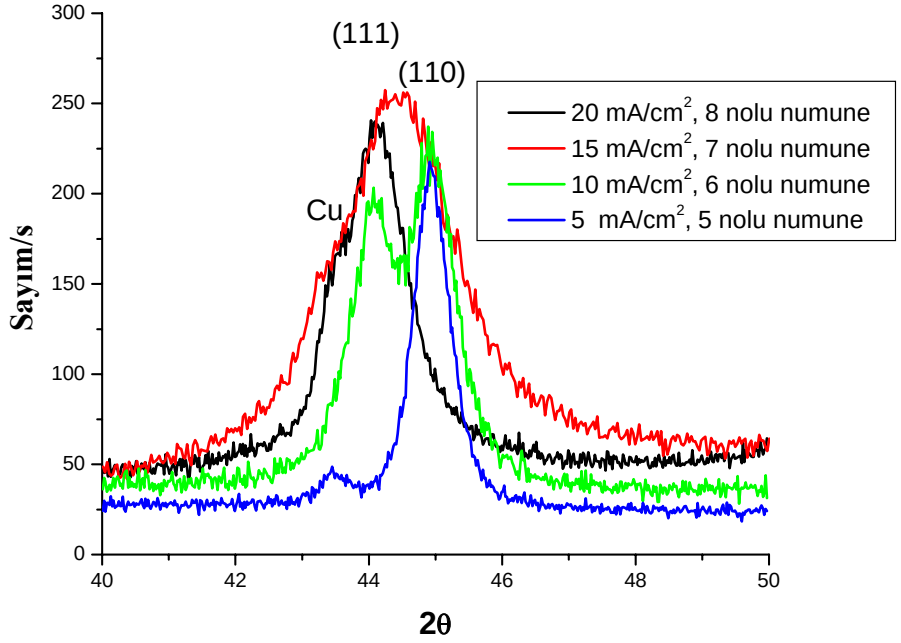
Tablo 6.1: NiFeB filmi için doğru akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi.

Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Filmin Kristal Yapısı	Fe Miktarı (Ağ. %)	Ortalama Tane Boyutu (nm)
5	YMK+HMK	83.7	23.79
10	YMK	65.8	25.68
15	YMK	56.5	26.61
20	YMK	50.9	28.47

Tablo 6.1, alaşım filmindeki tane boyutunun film bünyesinde bulunan Fe miktarı ile olan ilişkisini göstermektedir. Elektrokaplama sisteminde kullanılan akım yoğunluğu miktarı arttıkça film bünyesindeki Fe miktarı azalış gösterir ve bunun sonucu olarak da alaşım filminin tane boyutu artar.

6.1.1.2 Darbeli akım

Darbeli akım uygulaması için DC akım deneylerinde kullanılan alaşım kaplama banyosu kullanılmıştır. Darbeli akımda kullanılan akım yoğunluğu değerleri de yine 5, 10, 15 ve 20 mA/cm^2 olacak şekilde seçilmiştir. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları sırası ile 0.6 sn ve 0.4 sn'dir. Bu değerlerden hareketle darbeli akım için kullanılan işlem süresi değerinin 0.6 olacağı hesaplanmıştır.



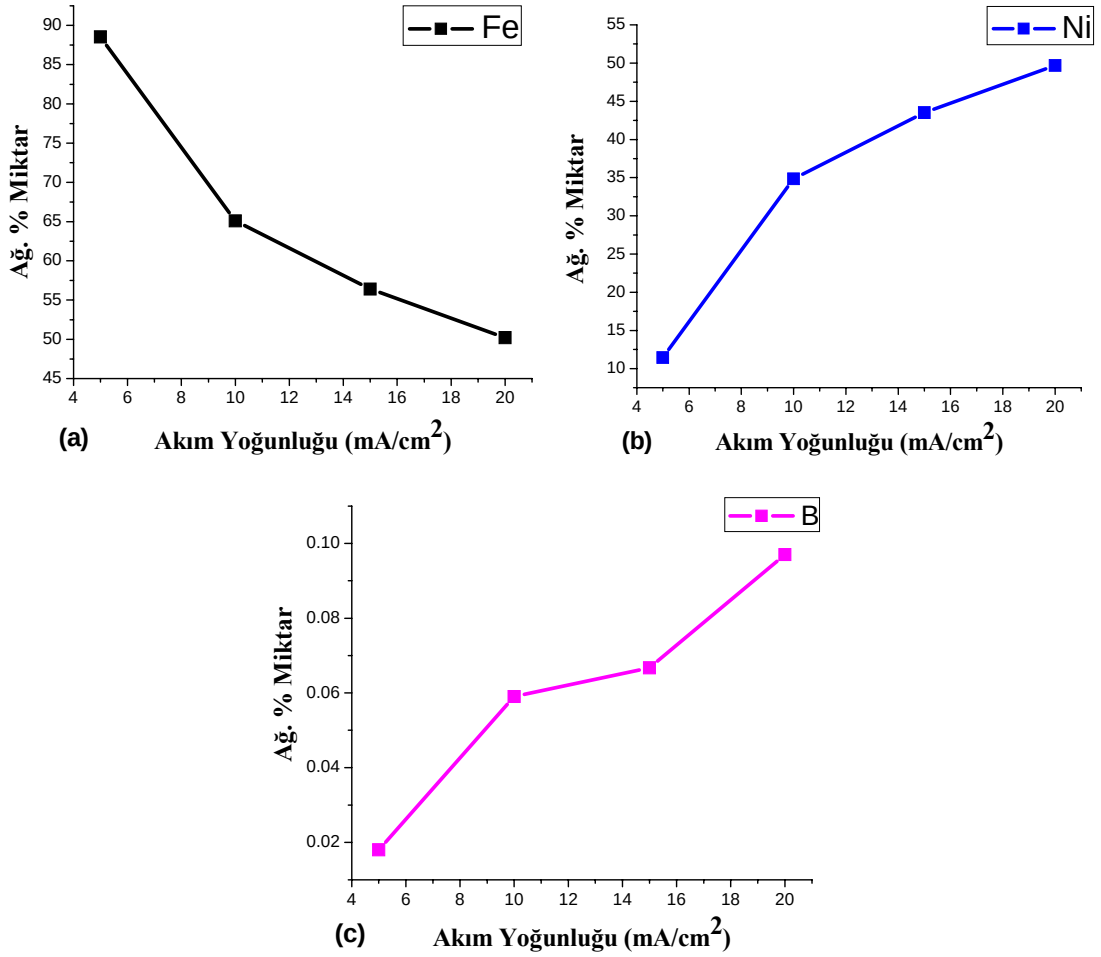
Şekil 6.3: Darbeli akım yoğunluğunun NiFeB filminin faz yapısına etkisi

Değişen akım yoğunluğu değerlerine bağlı olarak elde edilecek NiFeB alaşım filmlerinin faz analizleri ve bu filmlerin kompozisyonları sırası ile Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de verilmiştir.

Şekil 6.1 ile Şekil 6.3 incelendiği zaman her iki şekil için de artan akım yoğunluğu ile filmin faz yapısının HMK'den YMK' e doğru değiştiği ifade edilebilir.

Grimmet ve arkadaşları [14] ile Yin ve arkadaşları [199], aynı akım yoğunluğu değerleri için darbeli akım ile elde edilen Fe miktarının doğru akım ile elde edilenden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Söz konusu durumun düşük akım

yoğunluklarında daha belirgin olarak görüleceğini de ifade etmişlerdir. Dc ile darbeli akım arasında oluşan bu farkın nedenini Brankovic ve arkadaşları [166]; doğru akım yerine darbeli akım kullanıldığı zaman katot/elektrolit arayüzeyindeki H^+ iyonu tüketimi artan akım yoğunluğu ile artış gösterecek ve bunun sonucu olarak elektrot yüzeyine $Fe_x(OH)_y$'nin adsorbe olması daha kolay olacaktır ki bu da Ni'in kaplanmasını engellerken Fe'in daha fazla kaplanmasına olanak sağlayacaktır şeklinde açıklamışlardır.



Şekil 6.4: Darbeli akım yoğunluğuna bağlı olarak NiFeB bileşiminin değişimi

Doğru akım ve darbeli akım için özellikle 5 ve 10 mA/cm^2 değerindeki uygulamalara bakıldığında, akım yoğunluğu ve banyo bileşimi aynı olmasına rağmen darbeli akımda elde edilen filmdeki Fe miktarının daha fazla olduğu görülmektedir ki bu da yukarıdaki literatür bilgisini destekler niteliktedir. Değişen darbeli akım yoğunluğuna bağlı olarak elde edilen NiFeB filmlerinin kristal yapıları ile ortalama tane boyutları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2: NiFeB filmi için darbeli akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi

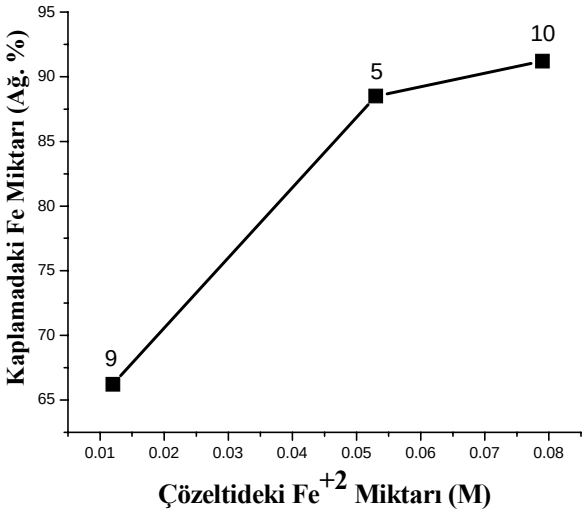
Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Filmin Kristal Yapısı	Fe Miktarı (Ağ. %)	Ortalama Tane Boyutu (nm)
5	HMK	88.5	25.52
10	HMK+YMK	65.09	21.85
15	HMK+YMK	56.4	24.03
20	YMK	50.2	27.58

Şekil 6.3'deki XRD paternlerine bakıldığında 5 ve 20 mA/cm^2 akım yoğunlukları için yapıda sadece tek bir fazın bulunduğu görülmektedir ancak 10 ve 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerlerinde elde edilen filmlerde ise hem HMK hem de YMK fazının var olduğu saptanmıştır. Söz konusu filmlerin tane boyutuna bakıldığında ise bünyesinde her iki fazı da içeren NiFeB filmlerin en küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Fe'ce zengin olan filmin tane boyutu ise yapısında sadece YMK fazı barındıran filme göre daha küçüktür. Bu sonuçtan hareketle film bünyesinde her iki fazın var olması halinde en küçük tane boyutuna ulaşılacağı söylenebilir.

6.1.2 Banyo bileşiminin etkisi

Alaşım filminin bileşimini tanımlama açısından kaplama çözeltisini oluşturan metal iyonlarının konsantrasyonu önemli değişkenlerdendir. Banyo bileşimindeki Fe^{+2} konsantrasyonunun değişiminin filmdeki Fe içeriğine nasıl yansıyacağını tespit etmek için banyo bileşimindeki [Ni^{+2}] konsantrasyonu 0.19 M değerinde sabit olacak şekilde 0.012, 0.053 ve 0.077 M [Fe^{+2}] içeren üç ayrı banyo hazırlanmıştır. NiFeB alaşım filmleri 5 mA/cm^2 darbeli akım yoğunluğunda, t_{on}=0.6 sn ve işlem süresi 0.6 olacak şekilde elde edilmiştir (Şekil 6.5). Grafik üzerinde yeralan numune numaralarına ait kimyasal bileşimler Ek-A.2'de verilmiştir.

NiFeB sisteminin anormal kaplama yapısından dolayı çözelti içindeki [Fe^{+2}] ve [Ni^{+2}] miktarlarındaki ufak değişikliklerin kaplama konsantrasyonuna daha şiddetli olarak yansıyacağı düşünülmektedir. Myung ve arkadaşları [17], sülfatlı kaplama banyosundaki Fe^{+2} iyonu konsantrasyonundaki değişikliğin alaşım filmindeki Fe içeriğine lineer olmayacak şekilde yansıdığını tespit etmişlerdir.



Şekil 6.5: Çözeltideki Fe^{+2} miktarının kaplamadaki Fe miktarına etkisi

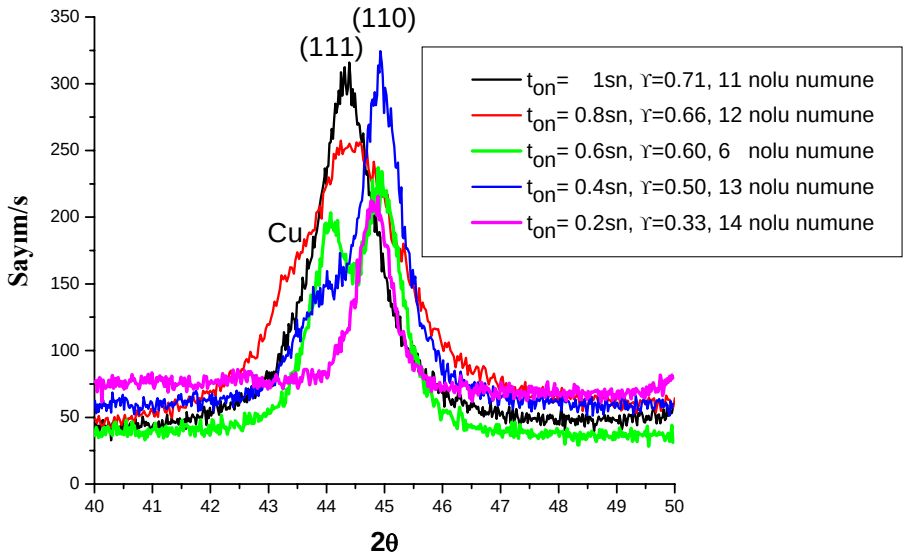
Şekil 6.5 incelendiğinde, Myung ve arkadaşlarının çalışmasına benzer bir sonuca ulaşıldığı görülmüştür. Kaplama çözeltisine bağlı olarak alaşım filmindeki Fe miktarının lineer bir değişim göstermemesinin nedeni hiç kuşkusuz anormal kaplama yapısından ileri gelmektedir.

6.1.3 Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının etkisi

Elektrokaplama prosesinde, DC ile karşılaştırıldığında darbeli akım kullanmanın; kaplamanın yüzey topografyasına, porozite miktarına, sertliğine ve kaplamanın yapısına pozitif yönde etki ettiği literatür bilgilerinde mevcuttur [14, 104, 105]. Alaşım filminde istenilen özellikleri elde edebilmek adına darbeli akım uygulamasında müdahale edilebilecek başlıca değişkenler t_{on} ve t_{off} dolayısı ile darbe frekansı ve işlem süresi (ℊ) değerleridir. Elektrokaplama prosesinde seçilen t_{on} değerine bağlı olarak alaşım filminde yeralan Ni, Fe ve B miktarları ve buna bağlı olarak da alaşımın faz yapısı değişim göstermektedir [174].

NiFeB alaşım filmine t_{on} zamanının etkisini tespit edebilmek için darbe akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 değerinde olacak şekilde t_{off} zamanı 0.4sn'de sabit tutularak farklı t_{on} (0,2-1sn) zamanlarında NiFeB filmleri elde dilmiştir. Farklı işlem süresi değerlerinde elde edilen bu fimlerin XRD paternleri Şekil 6.6'da verilmiştir.

Şekil 6.6'da görüldüğü üzere darbeli akım değişkenlerinden biri olan t_{on} değeri, NiFeB filmindeki Fe miktarını ve buna bağlı olarak da alaşım filminin faz yapısını doğrudan etkilemektedir.

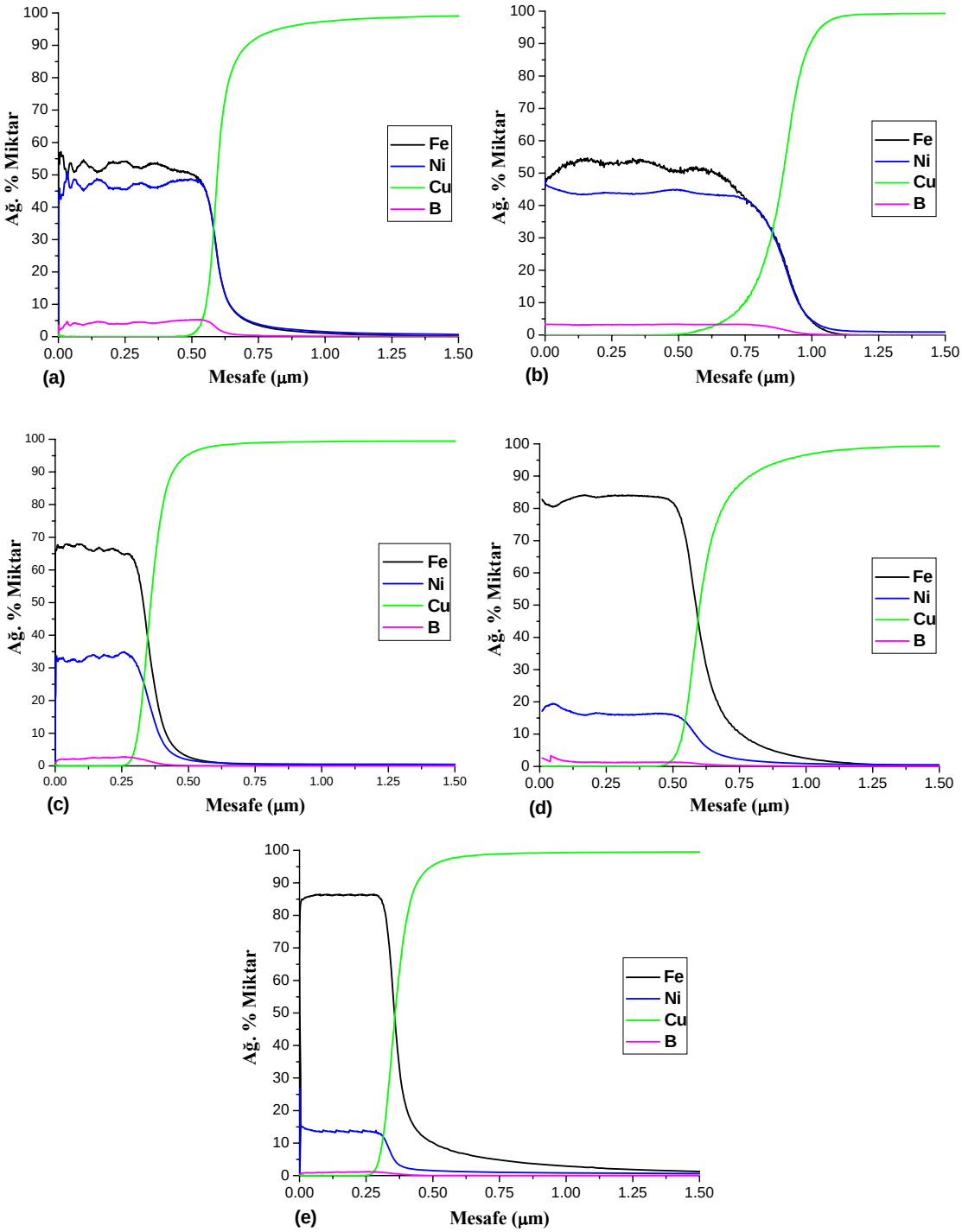


Şekil 6.6: NiFeB filminin faz yapısı üzerine t_{on} zamanının etkisi

Elektrokaplama esnasında azalan t_{on} ve buna bağlı olan işlem süresi değeri ile filmin faz yapısının (111)'den (110)'a doğru bir değişim gösterdiği görülmektedir. Schultz ve Pritzker, azalan işlem süresi değeri sonucunda darbeli akım kaplamadaki t_{off} zamanının daha fazla olacağını ve böylece kaplama esnasında t_{off} zamanlarında ana çözeltiden darbe yayınma tabakasına daha fazla Fe^{2+}'nin taşınabileceğini ifade etmişlerdir [208]. Demir grubu alaşımların elektrokaplamasına özgü olan anormal davranışından dolayı da darbe yayınma tabakasına Fe^{2+}'nin taşınımı ile birlikte alaşım filmindeki Ni miktarında da azalma gözlemlenmektedir. Şekil 6.6'da XRD paternleri görülen üçlü alaşım filmlerinin kompozisyonları GD-OES ile tespit edilmiştir. Şekil 6.7'de alaşım filmlerinin kompozisyon değişimini ifade eden grafikler üzerinde B miktarının rahat görülebilmesi için mevcut B değerleri on kat arttırılarak verilmiştir (bkz. Ek-A.2).

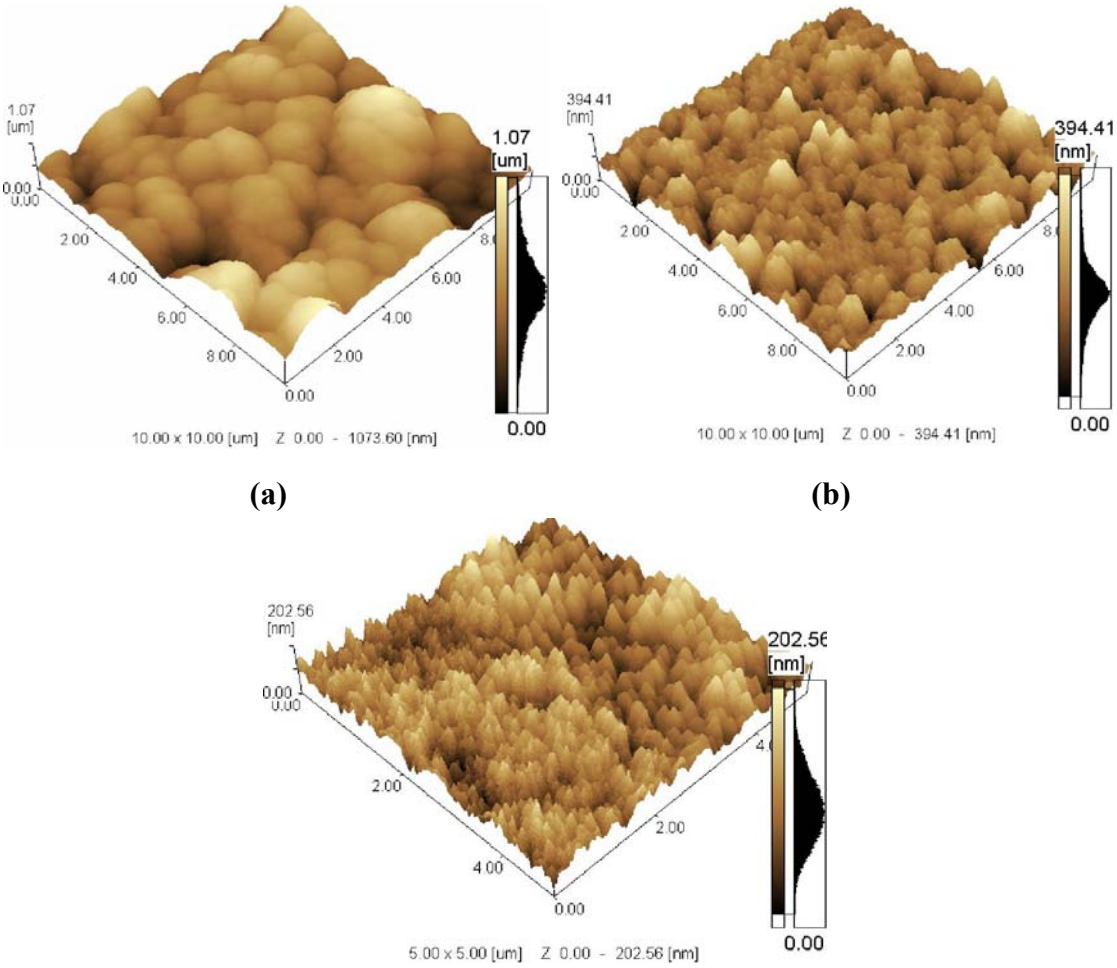
Şekil 6.7 incelendiği vakit proses esnasında t_{on} zamanı ve buna bağlı olarak işlem süresi değerinin azalması ile birlikte kaplama filmi kalınlığı boyunca görülen kompozisyon değişiminin (gradyantının) hafiflediği ve t_{on} = 0.4sn, ϒ = 0.5' den itibaren azalan t_{on} zamanı ile birlikte de kompozisyon değişiminin, filmin kalınlığı boyunca tamamen ortadan kalktığı görülmüştür. Özellikle alaşım filmlerinin manyetik özelliklerinin kompozisyona bağımlı olmasından dolayı film kalınlığı boyunca kompozisyon değişiminin ortadan kaldırılmış olması istenmektedir [174]. NiFeB alaşım filminin bileşimine t_{on} zamanının bir diğer etkisi de bileşimdeki B miktarı açısındandır. Şekil 6.7'de görüldüğü üzere kaplamanın t_{on} zamanı azaldıkça

kaplamadaki B miktarı da azalma göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında NiFeB alaşımının darbeli akım yoğunluğu kullanılarak elde edilebilmesi için; filmin faz yapısı, film kalınlığı boyunca gerçekleşen kompozisyon değişimi ve alaşım filmi bünyesinde yeralan B miktarının ortak kesişimi göz önünde tutulacak şekilde nispeten düşük t_{on} zamanlarının (t_{on}= 0.6sn gibi) seçilmesi uygun olacaktır.



Şekil 6.7: NiFeB filminin bileşimine t_{on} zamanının etkisi.(a) t_{on} = 1sn, ɣ = 0.71, (b) t_{on} = 0.8sn, ɣ= 0.66, (c) t_{on} = 0.6sn, ɣ= 0.6, (d) t_{on} = 0.4sn, ɣ= 0.5, (e) t_{on} = 0.2sn, ɣ= 0.33

Genel olarak darbeli akım ile elektrokaplama prosesinde t_{on} zamanına bağlı olarak filmin faz yapısının değişeceği Şekil 6.6'dan görülmektedir. NiFeB üçlü alaşımı için yukarıda da ifade edildiği üzere üç temel faz yapısı söz konusudur bunlar YMK, HMK ve HMK+YMK fazlarıdır. Bu üç farklı faz yapısını temsil eden filmlerin (sırası ile 11, 14, 6 nolu numuneler) üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 6.8' de verilmiştir.



(a) **(b)**

(c)

Şekil 6.8: NiFeB alaşım filminin faz yapısına bağlı olarak üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) t_{on} = 1sn, ϑ = 0.71 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece YMK fazını içeren film, (b) t_{on} = 0.2sn, ϑ = 0.33 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece HMK fazını içeren film, (c) t_{on} = 0.6sn, ϑ = 0.6 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında YMK + HMK karışık fazını içeren film

Üç farklı faz yapısındaki filmlerin AFM görüntülerine bakıldığında yapısında her iki fazı da barındıran filmin hegzagonal yapıda taneler içerdiği görülmektedir. Filmlerin ortalama tane boyutları ve Rms (root mean square) pürüzlülük değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3: Farklı faz yapısına sahip NiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri

Darbeli Akım Parametreleri	NiFeB Filmindeki Faz Yapısı	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Rms (nm)
t_{on} =1sn, ϑ=0.71	YMK	40.99	165.57
t_{on} =0.2sn, ϑ=0.33	HMK	25.52	52.18
t_{on} =0.6sn, ϑ=0.6	YMK+HMK	21.85	30.72

NiFeB alaşımının tane boyutunu küçültebilmek için film yapısında YMK+HMK karışık fazının oluşmasını sağlamak gerekmektedir. Film kompozisyonunun Fe'ce fakirleşmesi yapının ortalama tane boyutunu arttırırken filmin yüzey pürüzlülüğünü de arttırmaktadır.

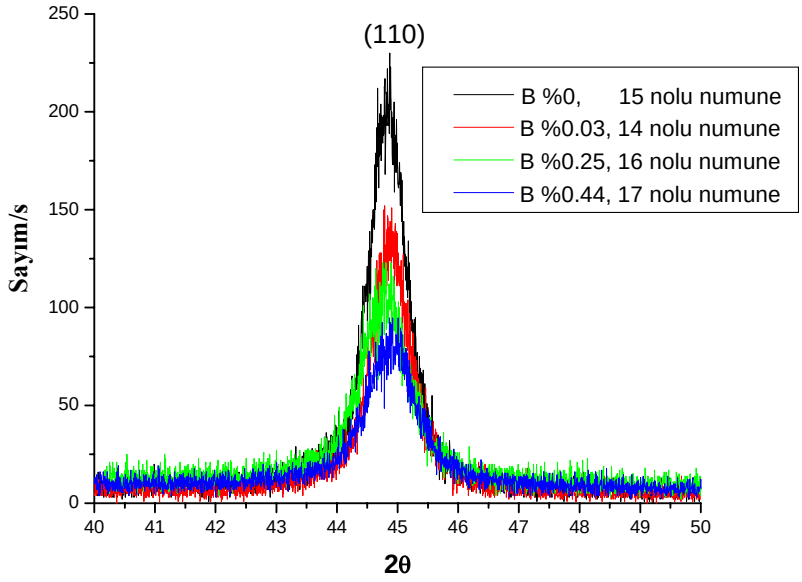
6.1.4 Kaplama banyosundaki DMAB miktarının etkisi

Demir grubu elementlerinden olan Ni ve Fe'in elektrokimyasal olarak alaşım üretimine yönelik literatürde pekçok çalışma mevcuttur. Söz konusu ikili alaşıma B elementinin ilave edilmesine yönelik araştırma ise çok az sayıda olup bu çalışmalarda genelde akımsız kaplama yöntemi kullanılmıştır [40]. Gerek akımsız gerekse elektrokaplama prosesinde yapıya B'un alaşım elementi olarak katılmasını amaçlayan çalışmalarda bor kaynağı olarak çoğunlukla *dimethylamine borane* (DMAB) tercih edilmiştir [38, 209]. DMAB, akımsız kaplama prosesinde çok iyi bir indirgeyici reaktif olarak görev yapmaktadır. Elektrokaplama prosesi için ise durum biraz farklıdır şöyleki; genel elektrokimya kitaplarında B'un elektrokimyasal olarak kaplanamayacağı ifade edilmektedir [78]. Ancak literatürde farklı alaşım elementleri ile yapılan elektrokaplama çalışmalarında B kaynağı olarak DMAB'un kullanıldığı kaplama çözeltilerinden, yapısında B barındıran alaşım filmleri elde edilmiştir [209-211]. Elektrokaplama banyosunda B kaynağı olarak kullanılan DMAB'un çözeltide tıpkı akımsız kaplama banyosunda olduğu gibi indirgeyici reaktif olarak görev yaptığı ve bunun sonucunda da alaşım filminin bünyesinde B'un mevcut olduğu görüşü ileri sürülebilir ancak Şekil 6.2 ve Şekil 6.4'e bakıldığında artan akım yoğunluğu değeri ile filmdeki B miktarının da arttığı görülecektir. Ishizaki ve arkadaşları yaptıkları çalışmada DMAB'un elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonuna uğradığını ifade etmişlerdir [212]. Söz konusu elektrokimyasal

reaksiyon (6.1)'de verilmiştir. Araştırmacılar, DMAB'un elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu sonucu borun anyon olarak açığa çıkdığını iddia etmişlerdir ki elde ettikleri alaşım filmi içinde bor oksit içeren herhangi bir bor bileşiğine rastlamazken elektrokaplama prosesindeki artan katodik potansiyel ile filmdeki B miktarının da arttığını tespit etmişlerdir [212].

$$C_2H_{10}BN + 2\ H_2O \rightarrow BO_2^- + (CH_3)_2NH + 7H^+ + 6e^- \qquad \textbf{(6.1)}$$

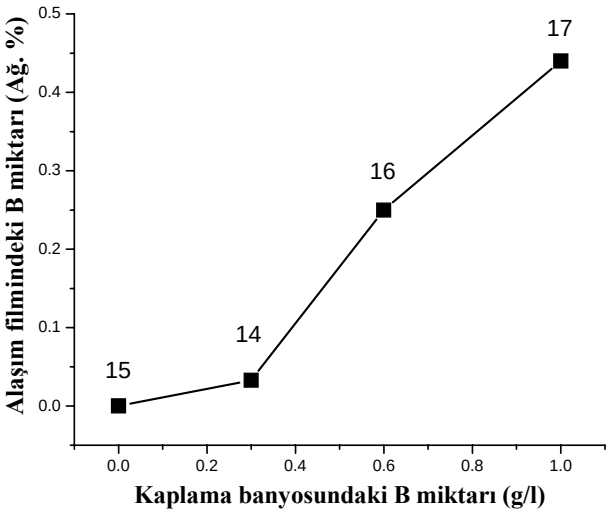
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üçlü alaşım filmindeki Ni miktarının artışı ile birlikte B miktarında da bir artış tespit edilmiştir ki bu durum, Ishizaki ve arkadaşlarının çalışması temel alınarak, BO_2^-'in nikelin redüklenmesine yardımcı olabileceği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 6.9: Film kompozisyonunda değişen B miktarına bağlı olarak elde edilen XRD paternleri

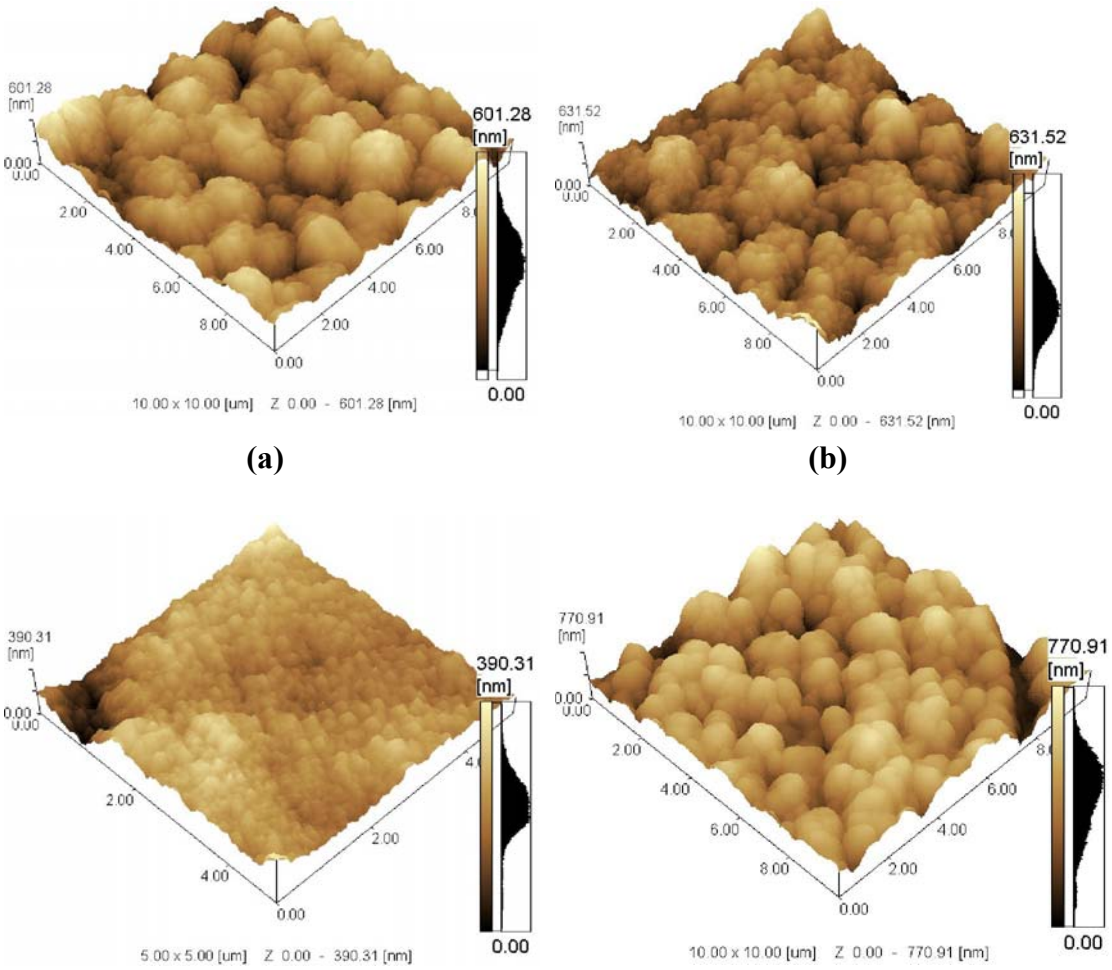
Kaplama çözeltisine bor kaynağı olarak ilave edilen DMAB'un, alaşım filminin kompozisyonuna nasıl etki edeceğini tespit etmek adına DMAB bileşimi 0-1 g/l aralığında olacak şekilde dört kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrokaplama prosesi için, yapıda sadece tek bir fazın bulunduğu durumu elde edebilmek adına, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu kullanılırken, darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları ise sırası ile 0.2 sn ve 0.4 sn'dir. Elde edilen filmlere ait XRD paternleri Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil 6.9'da film kompozisyonundaki B miktarının artışı ile (110) pikinin genişlediği gözlemlenmektedir. Söz konusu pikteki genişleme, ya filmdeki mikrogerilmelerin artış göstermesi ya da filmin ortalama tane

boyutunda bir azalmanın gerçekleşmesi gibi iki temel nedene dayanmaktadır [38]. Kaplama filmindeki B içeriğinin artışı ile (110) pikinde kayda değer herhangi bir kayma tespit edilememiştir. B ile demir grubu elementlerinden olan Ni ve Fe'in atom yarıçapları karşılaştırıldığında Ni ve Fe'in atom yarıçaplarının birbirlerine yakın olduğu (sırası ile 1.62 Å ve 1.72 Å), B'un ise iki elemente göre 1.17 Å gibi daha küçük bir atom yarıçapına sahip olduğu görülmektedir. HMK yapılı NiFe alaşımına katılan B'un küçük atom yarıçapından dolayı latisi genişletmediği ve bu nedenle de (110) pikinde ciddi bir kaymanın yaşanmadığı ifade edilebilir [38]. Bununla birlikte kaplama bünyesinde %0 B içeren NiFe filminin latis parametresi 2.855 Å iken alaşım filmindeki B miktarının artışına paralel olarak latis parametreleri de sırası ile 2.858, 2.860 ve 2.871 Å değerine ulaşmaktadır ki alaşımın latis parametresindeki bu artışlar NiFe filmi içerisine B atomunun girdiğini ispatlamaktadır.



Şekil 6.10: Çözeltideki DMAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak alaşım filmindeki B miktarı

Elektrokaplama banyosuna ilave edilen DMAB miktarı ile alaşım filmindeki B miktarı arasındaki ilişki Şekil 6.10'da verilmiştir. Aynı elektrokaplama parametreleri kullanılarak kaplanan NiFeB filmleri için kaplama çözeltisindeki B miktarının arttırılması ile alaşım filmindeki B miktarında da bir artış tespit edilmiştir. Ancak DMAB artışı ile film bileşimindeki B miktarının artışı arasında lineer bir ilişki mevcut değildir zira Şekil 6.10'da elde edilen eğri üzerinde 0.3 g/l DMAB değerine karşılık gelecek deney sonucunun ihmal edilmesi durumunda bile eğrinin lineer bir davranış sergilemediği tespit edilmiştir.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

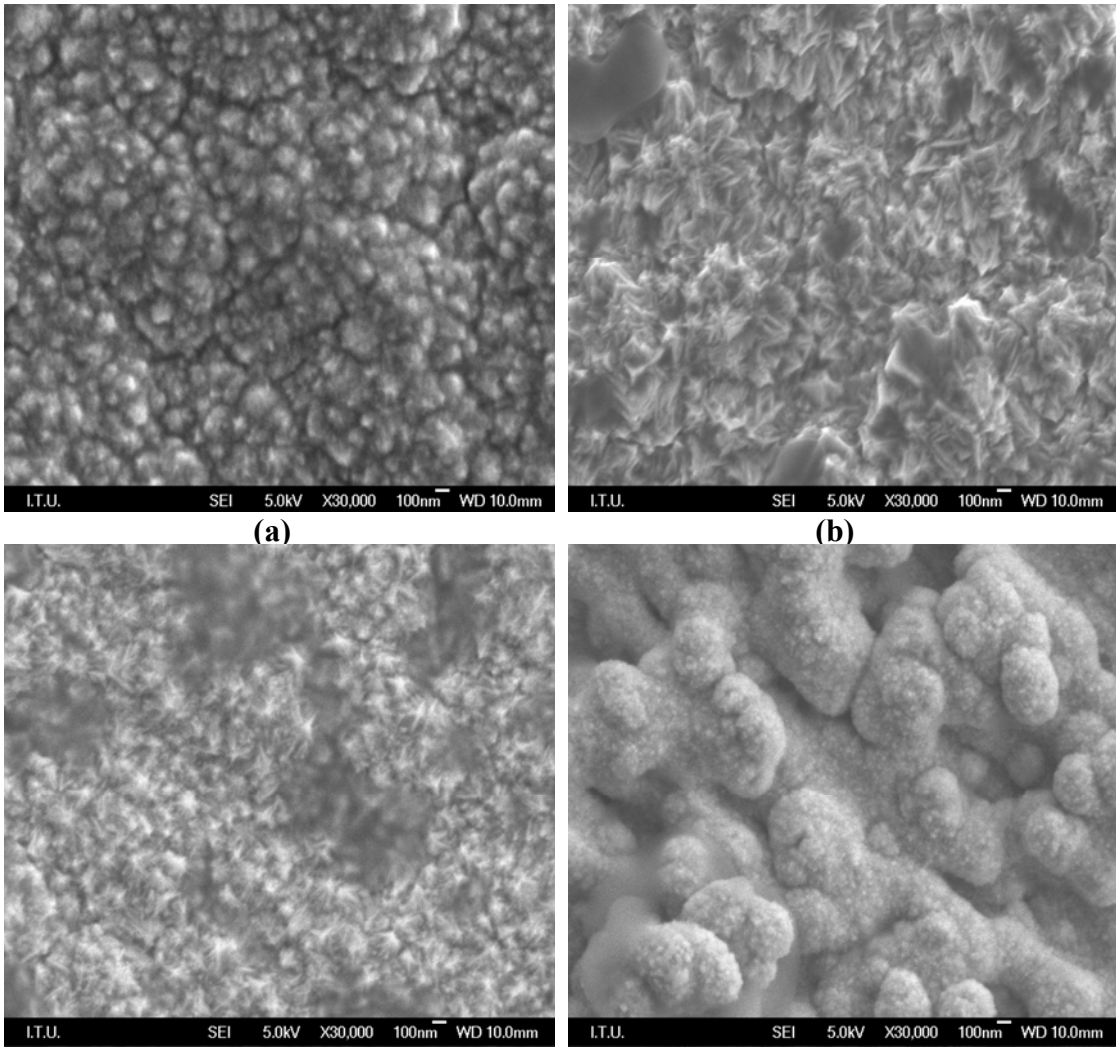
Şekil 6.11: DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak NiFeB alaşım filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) %0 B içeren NiFe filmi, (b) % 0.03 B içeren NiFeB filmi, (c) % 0.25 B içeren NiFeB filmi ve (d) % 0.44 B içeren NiFeB filmi

Şekil 6.10'da B miktarları verilen NiFeB filmlerinin üç boyutlu AFM gorüntüleri Şekil 6.11' de gösterilmiştir. Filmlerin, Scherrer formülü kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutları ile Rms pürüzlülük değerleri de Tablo 6.4' de verilmiştir.

Tablo 6.4: Farklı B içeriğine sahip NiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri

NiFeB Filmindeki B Miktarı (Ağ.%)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Rms (nm)
0	26.72	96.139
0.03	25.02	89.375
0.25	24.20	49.590
0.44	23.09	123.100

Bu noktada farklı B içeriğine sahip dört ayrı NiFeB filminin FE SEM ile yüzey morfolojilerinin incelenmesi AFM görüntülerini değerlendirmek adına yararlı olmuştur (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak NiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) %0 B içeren NiFe filmi, (b) % 0.03 B içeren NiFeB filmi, (c) % 0.25 B içeren NiFeB filmi ve (d) % 0.44 B içeren NiFeB filmi

Farklı B konsantrasyonu içeren NiFeB filmlerinin yüzey görüntüleri mukayese edildiğinde, azalan ortalama tane boyutu ile birlikte yüzey pürüzlülüğü değerinin de azaldığı görülmektedir ancak bu durum Şekil 6.11d için söz konusu değildir çünkü burada filmin ortalama tane boyutunun küçülmesine rağmen yüzey pürüzlülüğü ciddi miktarda artış göstermektedir. Söz konusu filmlerin yüzey morfolojilerine bakıldığı zaman ise %0.44 B içeren filmin yüzeyinde küçük tanelerin bir araya gelerek adacıklar oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.12). NiFe filminin yapısına B atomunun girmesi ile film morfolojisi değişim göstermektedir. Yapısında hiç B

elementi içermeyen NiFe filmindeki tanelerin kısmen yuvarlak olduğu ve yapıda kılcal çatlakların bulunduğu görülürken NiFe filmine alaşım elementi olarak B'un girmesi ile tanelerin hegzagonal bir yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte B içeren NiFe filmlerinde, çatlak ve gözenek gibi yüzey hatalarına rastlanılmamıştır. Film yapısına B ilavesi ile elde edilen bu sonuçlar Ishizaki ve arkadaşlarının ZnO filmine alaşım elementi olarak B'u ilave etmeleri ile ulaştıkları sonuçlara benzerdir [213].

6.2 CoNiFeB Dörtlü Alaşımının Elektrokaplanması

Demir grubu ince film alaşımlarından olan NiFe'in sahip olduğu manyetik özellikler, elektronik sanayinin ihtiyaçlarını karşılamada yetersiz kalmaya başladığında düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerine karşı yüksek doyurma akış yoğunluğu değerine sahip olan CoNiFe üçlü alaşım sistemleri üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır [27, 151, 167, 214]. Söz konusu üçlü alaşım sistemine B elementinin ilave edilmesine yönelik araştırma ise tıpkı NiFe ikili sisteminde olduğu gibi çok az sayıda olup bu çalışmalarda da genelde akımsız kaplama yöntemi kullanılmıştır [25, 118]. Elektrokaplama yöntemi ile CoNiFeB üretimine yönelik literatürde yeralan tek çalışma ise Chesnutt tarafından yapılmış olup söz konusu çalışmada bilgisayarlarda kullanılan yazıcı kafaların yoğunluklarını arttırma amacı hedeflenilmiştir [215]. Chesnutt tarafından yapılan çalışmada, elektrokaplama yöntemi ile üretilen dörtlü alaşımın yapısal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi verilmezken alaşım bünyesinde yer alan B miktarına bağlı olarak filmin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerinde azalmanın tespit edildiği belirtilmiştir.

Bu literatür bilgisinden hareketle mevcut NiFeB üçlü alaşım filminden daha yüksek manyetik geçirgenlik değerine sahip olacak CoNiFeB dörtlü alaşım filminin elektrokaplama yöntemi ile elde edilip edilemeyeceği araştırılmak istenmiştir. Elektrokaplama parametreleri ve banyo bileşimlerinin dörtlü alaşım filmi üzerindeki etkileri ise aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

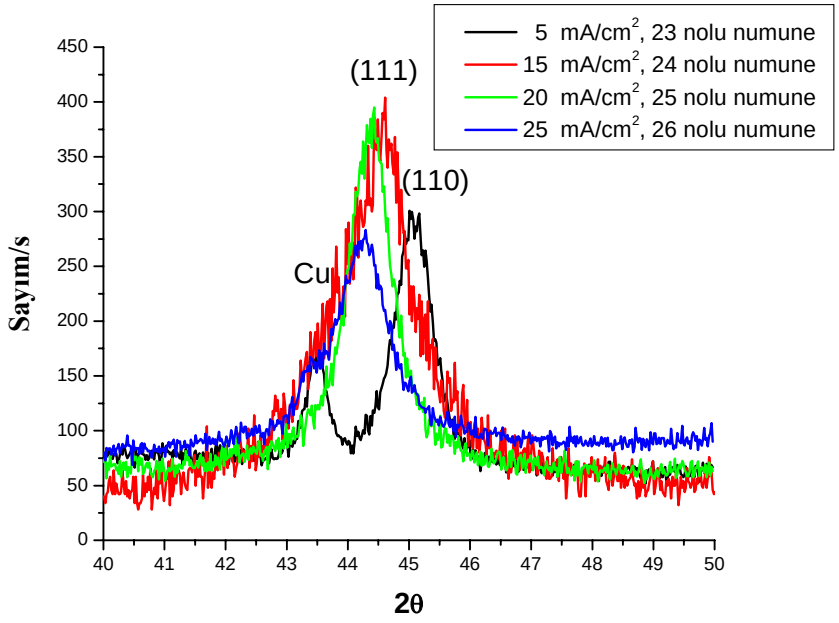
6.2.1 Akım yoğunluğunun etkisi

CoNiFeB filminin kompozisyon ve mikroyapısının, kullanılan akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimini saptamak adına Tablo 5.2'de yeralan bir nolu kaplama banyosu kullanılmıştır. Hem doğru akım hem de darbeli akım için elektrokaplama

prosesi sırası ile 5, 15, 20 ve 25 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerlerinde gerçekleştirilmiştir. NiFeB üçlü alaşım filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerin aynısı CoNiFeB dörtlü alaşım filmleri için de kullanılmıştır ki bu çerçevede elde edilen dörtlü alaşımların faz analizleri için XRD ve filmlerin bileşimlerinin belirlenmesi için de GD-OES cihazından yararlanılmıştır. Dört farklı bileşime sahip CoNiFeB filmlerinin ortalama tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanılmıştır.

6.2.1.1 DC akım

Dört farklı doğru akım yoğunluğu kullanılarak elde edilen CoNiFeB filmlerinin XRD paternleri Şekil 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.13: Doğru akım yoğunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısına etkisi

Şekil 6.13 incelendiğinde akım yoğunluğu değeri arttıkça, tıpkı NiFeB üçlü alaşım filminde gözlemlendiği gibi, CoNiFeB alaşım filminin yapısında da (111) fazının hakim olmaya başladığı görülmektedir.

Şekil 6.13'de XRD paternleri görülen alaşım filmlerinin bileşimlerinin, uygulanan doğru akım yoğunluğu değerlerine bağlı olarak değişimini gösteren grafikler Şekil 6.14'de verilmiştir. Dörtlü alaşımın elektrokaplama prosesinde doğru akım kullanılması durumunda artan akım yoğunluğu değerlerine bağlı olarak filmdeki Co miktarı kısmen düşüş gösterirken, Fe miktarında azalma ile Ni ve B miktarlarında artma yönündeki değişim daha şiddetli olarak gerçekleşmektedir (bkz. Ek-A.2).

Srimathi ve arkadaşlarının [16] çalışmasında belirttiği üzere akım yoğunluğu ile alaşım filminin bileşimi arasındaki bu düzensiz ilişki anormal kaplamadan dolayı meydana gelmekte olup doğru akım yoğunluğuna bağlı olarak film bileşiminde elde edilen bu değişim; Liu ve arkadaşlarının [26], CoNiFe üçlü alaşım sistemi için yaptıkları çalışma ile ulaştıkları sonuçlara benzer niteliktedir.

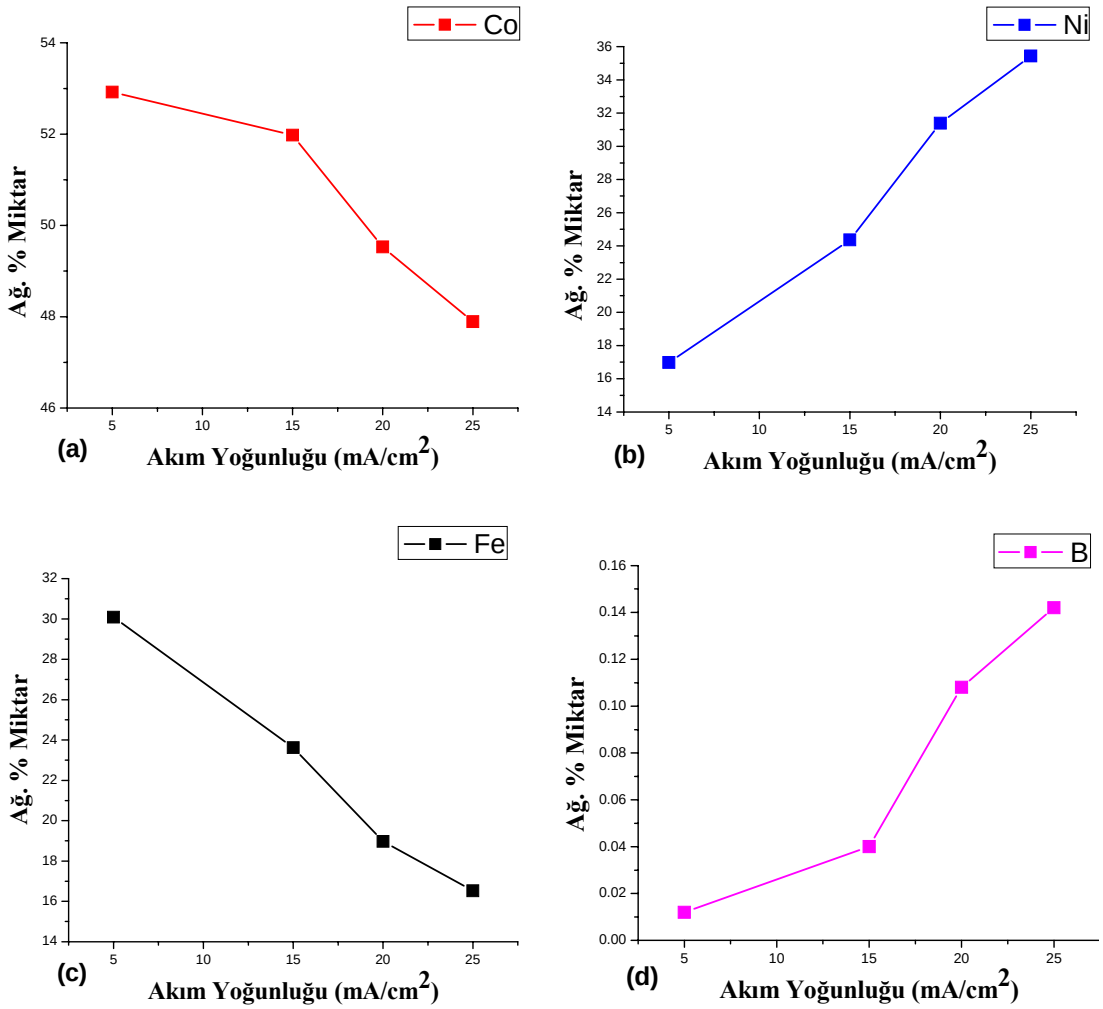
Brankovic ve arkadaşları [166], CoNiFe alaşım sisteminin kristal yapısına yönelik yaptıkları çalışma sonucu 44.25^{o}'de YMK (111) ve 45.3^{o}'de HMK (110) fazının varlığını tespit etmişlerdir. Doğru akım kullanılarak elde edilen CoNiFeB dörtlü alaşım sistemine ait XRD paternlerinde de benzer davranış gözlemlenmektedir (Şekil 6.13). Doğru akım yoğunluğu olarak 5 mA/cm^2 kullanıldığında elde edilen dörtlü alaşım filmindeki Ni miktarı ağ. %20'nin altında iken filmdeki Fe miktarı ağ. %30.08 ve Co miktarı da ağ. % 52.92 olup filmde (110) yapısı baskın durumdadır.

Elektrokaplama prosesinde uygulanan doğru akım yoğunluğu değerleri arttıkça film bünyesindeki Ni ve B miktarının artışı ile Fe ve Co miktarının azaldığı ve buna bağlı olarak filmin kristal yapısında (110) pikinin yerini tamamen (111) pikine bıraktığı tespit edilmiştir.

Şekil 6.14 incelendiğinde akım yoğunluğu 5 mA/cm^2'den 15 mA/cm^2 değerine çıkarıldığı zaman film bünyesinde yeralan Fe'in ağ. %23.62'e düşerken Ni'in ağ. %24.36'a ulaştığı, akım yoğunluğunun 20 mA/cm^2'den 25 mA/cm^2'ye yükseltilmesi halinde ise Fe miktarının ağ. %18.97'den ağ. %16.53'e azaldığı buna karşılık Ni'in ağ. %31.39'den ağ. %35.43 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun bu artış sürecinde alaşım filmindeki Co miktarı ise ağ. %52.92'den ağ. %47.89'a uzanan bir azalma eğilimi göstermektedir.

Uygulanan doğru akım yoğunluğunun artışı ile film bünyesindeki Fe ve Co miktarındaki azalma, NiFeB üçlü sistemine benzer olarak, anormal kaplamanın dörtlü alaşım filmi için de geçerli olduğunu göstermektedir.

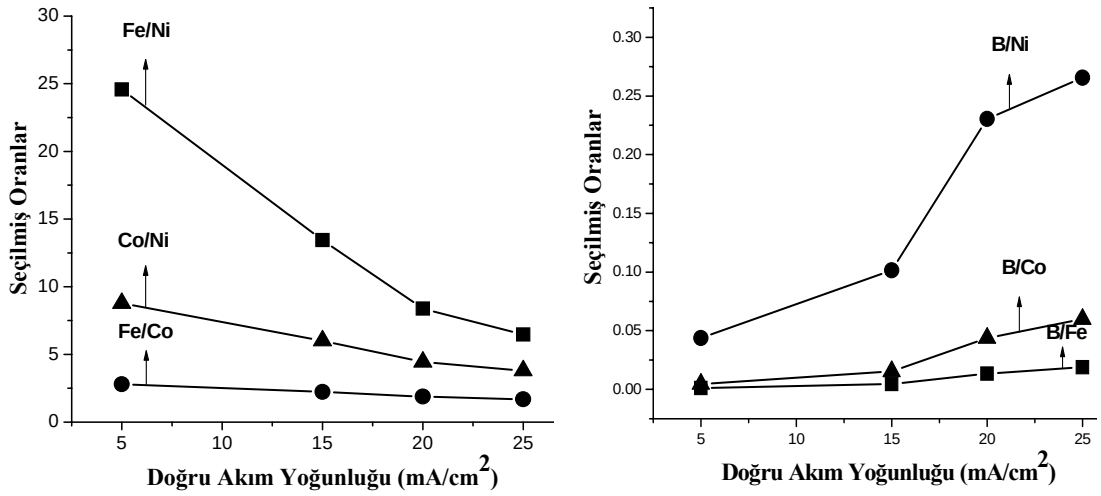
CoNiFeB dörtlü alaşım filminin elektrokaplama prosesi, NiFeB üçlü alaşım filmine benzer şekilde anormal kaplama davranışı sergilerken dörtlü alaşımın elektrokaplanması esnasında Co, Ni ve Fe'in kaplanmaları arasındaki ilişki üçlü alaşımın kaplanmasından daha karmaşıktır.



Şekil 6.14: Doğru akım yoğunluğuna bağlı olarak CoNiFeB bileşiminin değişimi

Literatürde elektrokaplama prosesi esnasında oluşan anormal kaplama olayını daha iyi gözlemleyebilmek için alaşım filmindeki Fe/Ni, Co/Ni, Fe/Co, B/Ni, B/Co ve B/Fe'in ağ. % oranlarının kaplama banyosundaki tuzların molar oranına bölünmesi ile elde edilen ve "seçilmiş oran" olarak isimlendirilen bir ifade tanımlanmıştır [157, 165].

Şekil 6.15'de seçilmiş oranların elektrokaplama sisteminde uygulanan doğru akım yoğunluklarına bağlı olarak değişimleri verilmiştir. Şekil 6.15a'da seçilmiş oranlar arasında uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak en büyük değişimi Fe/Ni oranı sergilemektedir. Co/Ni oranı, Fe/Ni oranına göre artan akım yoğunluğu ile daha yumuşak bir değişim gösterirken Fe/Co oranının değişimi nerede ise sabittir. Şekil 6.15b'de ise artan akım yoğunluğu ile birlikte sistemin anormal kaplamadan normal kaplamaya geçmesi sonucu film bileşimindeki artan Ni miktarına paralel olarak B miktarının da arttığı görülmektedir.



Şekil 6.15: Doğru akım yoğunluğunun seçilmiş oranlar üzerindeki etkisi

Şekil 6.15 incelendiğinde 20 mA/cm^2'nin üzerinde söz konusu oranların değişiminin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir ki bu durum, demir grubu alaşım kaplamalar için yüksek akım yoğunluklarında anormal kaplamanın etkisinin azaldığının işaretidir. Dörtlü alaşım sisteminde gözlemlenen anormal kaplamanın sırası Fe/Ni >Co/Ni >Fe/Co şeklinde olup bu sıralama Tabakovic ve arkadaşlarının [165], CoNiFe alaşım filmleri için yaptıkları çalışmaya benzer niteliktedir. Başka bir ifade ile Şekil 6.15, tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni şeklinde olduğunu vurgulamaktadır. Fe/Ni ve Co/Ni'in seçilmiş oranlarındaki değişimin artan akım yoğunluğu ile birlikte etkisini azaltması ise yüksek akım yoğunluklarında anormal kaplamanın daha az etkili olduğunun göstergesidir.

Şekil 6.13'de bulunan XRD paternlerinden Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan ortalama tane boyutları Tablo 6.5'de verilmiştir.

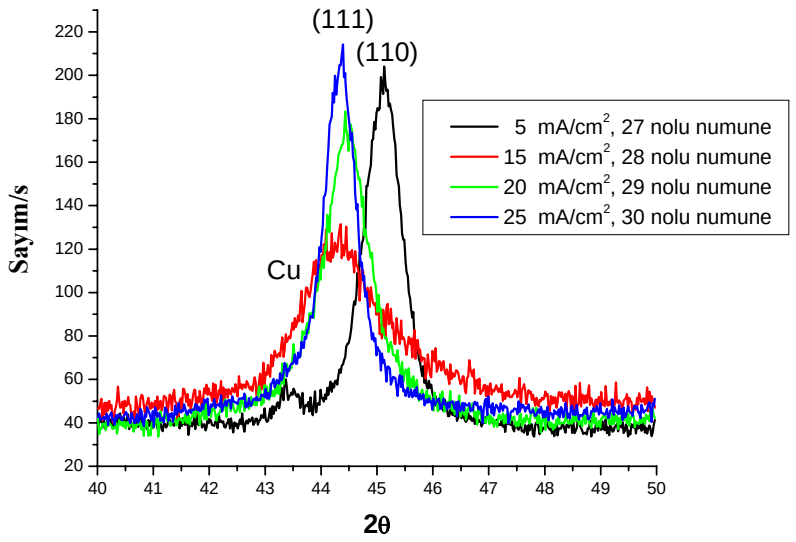
Tablo 6.5: CoNiFeB filmi için doğru akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi

Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Filmin Kristal Yapısı	Fe Miktarı (Ağ. %)	Ortalama Tane Boyutu (nm)
5	HMK	30.08	34.24
15	HMK+YMK	23.62	14.43
20	YMK	18.97	23.95
25	YMK	16.53	20.56

Tablo 6.5; alaşım filminin tane boyutunun, filmin kristal yapısı ile olan ilişkisini göstermektedir. Elektrokaplama sisteminde kullanılan doğru akım yoğunluğu miktarı arttıkça filmin kristal yapısı HMK'dan YMK'ya doğru bir değişim sergiler ki buna bağlı olarak farklı tane boyutunda alaşım filmleri elde edilmektedir.

6.2.1.2 Darbeli akım

Darbeli akım uygulaması için DC akım deneylerinde kullanılan alaşım kaplama banyosu kullanılmıştır. Darbeli akımda kullanılan akım yoğunluğu değerleri de yine 5, 15, 20 ve 25 mA/cm^2 olacak şekilde seçilmiştir. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları sırası ile 0.3 sn ve 0.7 sn'dir. Bu değerlerden hareketle darbeli akım için kullanılan işlem süresi değerinin 0.3 olacağı hesaplanmıştır. Değişen akım yoğunluğu değerlerine bağlı olarak elde edilecek CoNiFeB alaşım filmlerinin faz analizleri ve bu filmlerin kompozisyonları sırası ile Şekil 6.16 ve Şekil 6.17'de verilmiştir.

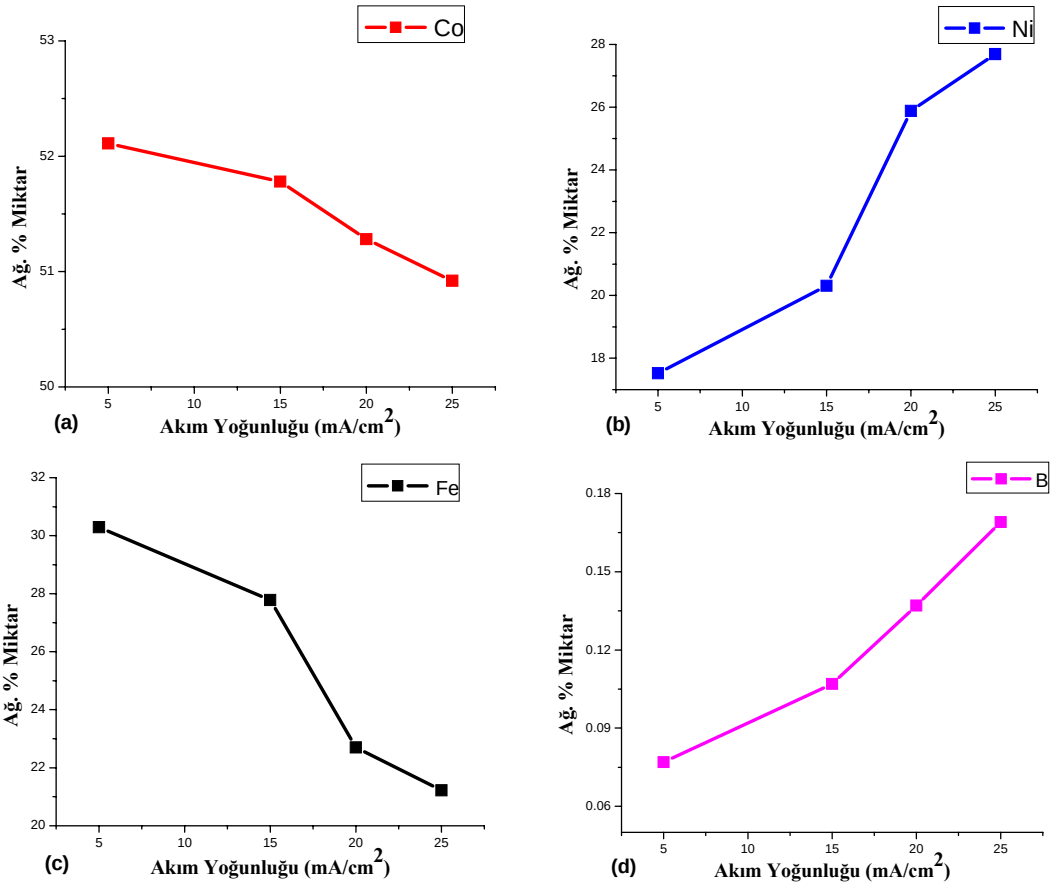


Şekil 6.16: Darbeli akım yoğunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısına etkisi

Şekil 6.16 incelendiği zaman Şekil 6.13'de yeralan XRD piklerine benzer olarak artan darbeli akım yoğunluğu ile YMK difraksiyon pikinin şiddeti artarken HMK pikinin şiddetinin azaldığı başka bir ifade ile artan akım yoğunluğuna bağlı olarak filmin faz yapısının HMK'den YMK' e doğru bir geçiş gösterdiği gözlemlenmiştir.

Şekil 6.16'da 15 mA/cm^2 darbeli akım için 44-46^o aralığında görülen geniş pik, 15 mA/cm^2 doğru akım kullanıldığında elde edilen XRD pikine benzer niteliktedir. Her iki tip akım yoğunluğu için söz konusu dereceler arasında yeralan geniş pik, bünyesinde YMK (111) ve HMK(110) piklerini barındırmaktadır. Ancak 15 mA/cm^2

darbeli akım kullanılarak üretilen dörtlü alaşıma ait XRD pikindeki HMK miktarı doğru akım kullanılarak elde edilene göre daha fazla olduğu ifade edilebilir ki bunun temel nedeni aynı akım yoğunluğu değerleri için darbeli akım ile elde edilen Fe miktarının doğru akım ile elde edilenden daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. NiFeB üçlü sisteminde olduğu gibi CoNiFeB dörtlü sistemi için de alaşımın kristal yapısını belirleyici unsurun alaşımdaki Fe miktarı olduğu ve yapıdaki artan Fe miktarına bağlı olarak filmin faz yapısının (111)'den (110)'a doğru bir değişim gösterdiği sonucu yapılan çalışmalarla elde edilmiştir.



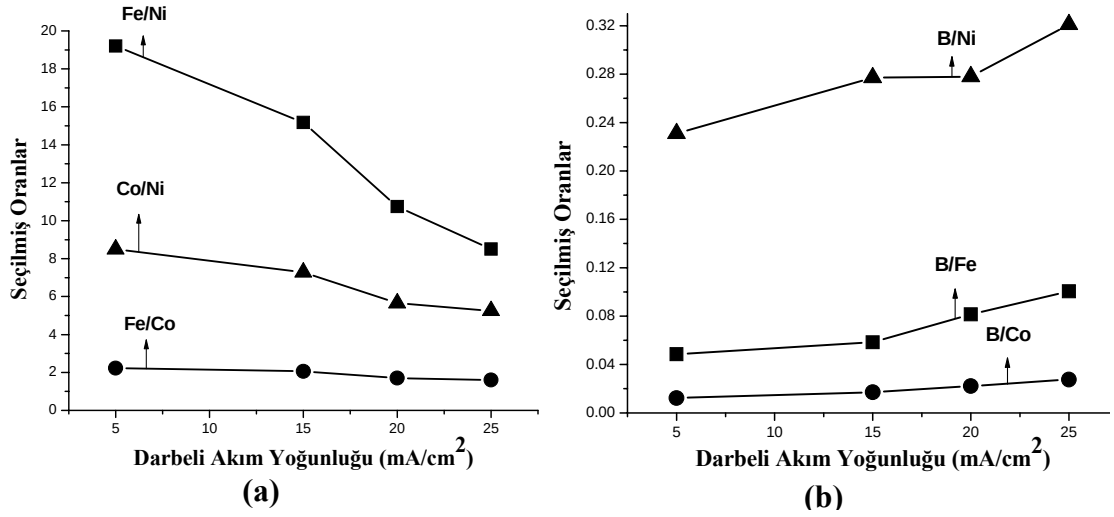
Şekil 6.17: Darbeli akım yoğunluğuna bağlı olarak CoNiFeB bileşiminin değişimi

Şekil 6.17 incelendiğinde akım yoğunluğunun 5 mA/cm^2'den 15 mA/cm^2 değerine arttırılması halinde film bünyesinde yeralan Fe'in ağ. %30.29'dan ağ. %27.78'e azalacağı bu durum karşısında filmdeki Ni miktarının ağ. %17.52'den ağ. %20.31'e artacağı, akım yoğunluğunun 20 mA/cm^2'den 25 mA/cm^2'ye yükseltilmesi halinde ise Fe miktarının ağ. %22.7'den ağ. %21.22'e azalacağı ve Ni'in ağ. %25.88'den ağ. %27.69 değerine yükseleceği gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun bu artış sürecinde alaşım filmindeki Co miktarı ise ağ. %52.11'den ağ. %50.92'e uzanan bir azalma eğilimi göstermektedir ancak Co'ın bu davranışı doğru akım ile elde edilen

CoNiFeB filmi ile karşılaştırıldığında neredeyse kararlı olarak ifade edilebilir. Hem doğru akım hem de darbeli akım ile üretilen dörtlü alaşım filminde yer alan B ise NiFeB alaşım filmindekine benzer olarak yapı içindeki Ni miktarının artışına paralel bir davranış sergilemektedir.

Zuhang ve Podlaha [102] üçlü sistem (CoNiFe) için geliştirdikleri modelde, katot yüzeyine tek metal [(Fe^{+}_{ads}), (Co^{+}_{ads}), (Ni^{+}_{ads})] ile birlikte karışık metal araürünlerinin de [$(CoNi)^{+3}_{ads}$, $(FeNi)^{+3}_{ads}$ ve $(FeCo)^{+3}_{ads}$] adsorbe olduğunu ve karışık metal reaksiyonlarının da Fe ve Co'ın kaplama hızının artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu modele göre katot yüzeyi büyük oranda $(FeNi)^{+3}_{ads}$ ve $(FeCo)^{+3}_{ads}$ ile örtülü olduğu zaman Ni ve Co'ın hızları azalma göstermektedir ve yine katot yüzeyinin $(CoNi)^{+3}_{ads}$ ile örtülü olması Co'ın kaplama hızını arttırırken Ni'in hızınıda engellemiş olacaktır. Zuhang ve Podlaha'ın üçlü sistem (CoNiFe) için ileri sürdükleri bu model gerek doğru gerekse darbeli akım ile üretilen dörtlü alaşımların kompozisyon değişimini açıklamada yardımcı olabilir

Elektrokaplama prosesi darbeli akım-doğru akım arasında "seçilmiş oranlar" açısından mukayese edilirse; doğru akım ile kaplamada olduğu gibi darbeli akımda da en büyük değişimin Fe/Ni oranında olduğu görülmektedir (Şekil 6.18). Darbeli akım ile elektrokaplamadaki Co/Ni, Fe/Co, B/Ni, B/Co ve B/Fe oranları da tıpkı Fe/Ni oranında olduğu gibi doğru akım ile kaplamadakine benzer şekilde davranmaktadır.



Şekil 6.18: Darbeli akım yoğunluğunun seçilmiş oranlar üzerindeki etkisi

Şekil 6.18'den görüldüğü üzere darbeli akım ile dörtlü alaşım kaplama sistemi için de gözlemlenen anormal kaplamanın sırası Fe/Ni >Co/Ni >Fe/Co şeklinde olup

Fe/Ni ve Co/Ni'in seçilmiş oranlarındaki değişimin artan akım yoğunluğu ile birlikte etkisini azaltması ise tıpkı doğru akım ile kaplamada tespit edildiği gibi anormal kaplamanın yüksek akım yoğunluklarında daha az etkili olmasının sonucudur.

Dört farklı darbeli akım değeri kullanılarak elde edilen CoNiFeB alaşımlarına ait Şekil 6.16'da verilen XRD paternlerinden Scherrer formülü kullanılarak hesaplanılan ortalama tane boyutları Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6: CoNiFeB filmi için darbeli akım yoğunluğunun ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi

Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	**Filmin Kristal Yapısı**	**Fe Miktarı (Ağ. %)**	**Ortalama Tane Boyutu (nm)**
5	HMK	30.29	27.73
15	HMK+YMK	27.78	12.96
20	YMK	22.7	19.23
25	YMK	21.22	14.99

Tablo 6.6 incelendiği zaman tıpkı doğru akım ile kaplamada olduğu gibi (Tablo 6.5) en büyük tane boyutunun HMK yapının hakim olduğu alaşım filminde olduğu gözlemlenmektedir. Alaşımın faz yapısında YMK'nın hakim olması halinde ise ortalama tane boyutu miktarında bir düşüş vuku bulmaktadır. NiFeB üçlü alaşım sistemine benzer olarak dörtlü alaşım sistemi için de en küçük tane boyutu yapıda her iki fazın bulunduğu durumda elde edilebilmektedir. Tane boyutu dağılımı açısından CoNiFeB sistemini NiFeB sisteminden ayıran fark ise üçlü alaşım sisteminin aksine yapıda artan Fe miktarına paralel olarak tane boyutunun azalmamasıdır. CoNiFeB filmindeki bu farklı tane boyutu dağılımını açıklayabilmek için yapılarında sadece HMK veya YMK fazını barındıran dört adet farklı kompozisyonda dörtlü alaşım filmi seçilmiştir. Söz konusu dörtlü alaşım filmleri, darbeli akım ile üretilmiştir (bkz. Ek-A.2). Yapılarında sadece tek faz barındıran bu alaşım filmlerinin tane boyutu dağılımına açıklık getirebilmek için öncelikle latis parametrelerini değerlendirmek yararlı olacaktır. Söz konusu alaşımların latis parametreleri Vegard kanunu olarak bilinen karışım kuralından yararlanılarak hesaplanılmıştır (eşitlik 6.2).

$$a_{alaşım} = a_A.x_A + a_B.x_B + a_C.x_C \quad \textbf{(6.2)}$$

Eşitlikte yer alan a ve x terimleri sırası ile latis sabitini ve atomik kesri ifade etmektedir. Vegard kanunu kullanılarak hesaplanılan latis sabiti değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7: Farklı faz yapılarına ve bileşimlere sahip CoNiFeB alaşım filmlerinin hesaplanan latis sabitleri.

Kimyasal Bileşimi (Ağ.%)	Numune No	Faz Yapısı	Latis Sabiti (A^o)
$Co_{20.63}Ni_{16.50}Fe_{62.77}B_{0.01}$	31	HMK	2.857
$Co_{21.3}Ni_{17.32}Fe_{61.37}B_{0.01}$	39	HMK	2.863
$Co_{58.49}Ni_{25.33}Fe_{16.12}B_{0.14}$	42	YMK	3.58
$Co_{59.3}Ni_{30.08}Fe_{10.47}B_{0.15}$	43	YMK	3.61

Tablo 6.7 incelendiğinde HMK yapılı filmlerin sahip oldukları latis sabitlerinin, HMK yapılı saf Fe'in latis sabitinden (2.866 A^o) küçük oldukları buna karşılık YMK yapılı alaşım filmlerinin latis sabitlerinin ise YMK yapılı Ni ve Co'ın latis sabitlerinden (sırası ile 3.523 A^o ve 3.544 A^o) büyük oldukları gözlemlenmiştir.

Liu ve arkadaşları [162]; CoNiFe sistemi için yaptıkları çalışmada benzer durumu, Co (1.67 A^o) ve Ni (1.62 A^o)'in atom yarıçaplarının Fe (1.72 A^o)'in atom yarıçapından daha küçük olması sonucunda HMK yapılı Fe'in içerisine Co ve Ni atomlarının girmesi halinde daha küçük latis parametresi sonucu ile karşılaşılabileceği yine benzer olarak Fe atomunun YMK yapılı Co ve Ni'in içine girmesi durumunda da latis parametrelerinin artabileceği şeklinde açıklamışlardır.

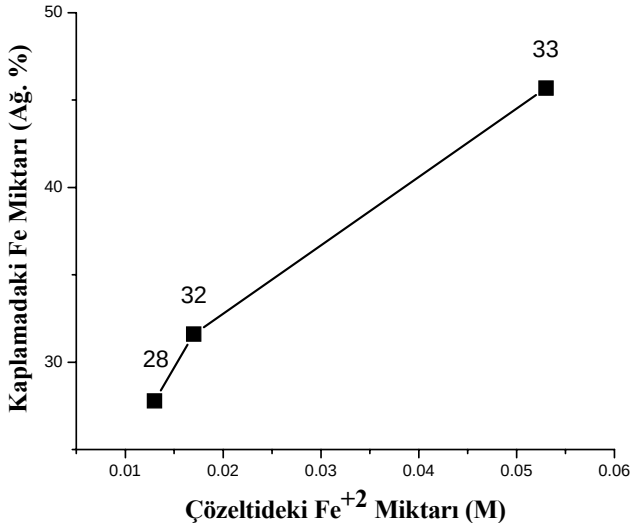
Nam ve arkadaşları [18], CoNiFe üçlü alaşım filmleri için yaptıkları geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) çalışmalarında YMK yapılı filmlerde kısmen homojen taneler ve ikizlenme istif hatalarının varlığını tespit etmişlerdir. Nam ve Lee'nin yaptıkları başka bir çalışmada da [216]; elektrokaplama prosesinde filmin büyümesi aşamasında oluşacak gerilmelerin, düşük istif hatası enerjisine sahip YMK yapılı metallerde kolaylıkla ikizlenmenin oluşmasına neden olacağını tespit etmişlerdir. CoNiFeB dörtlü alaşım sisteminde yeralan YMK yapılı Co ve Ni'in istif hatası enerjileri sırası ile 15 mJ/m^2 ve 128 mJ/m^2'dir [216]. Bu değerlerden hareketle alaşım filmi içindeki Co'ın miktarı arttıkça ikizlenmenin oluşumu için gerekli yeterince düşük istif hatası enerjisine sahip olunacaktır ki filmin kristal yapısı YMK

ise Fe atomlarının Co ve Ni'in kristal yapısı içine yerleşirken oluşturacakları gerilme ikizlenme olayını tetikleyecektir.

Nam ve arkadaşları [18], HMK yapılı CoNiFe filmlerin TEM çalışmalarında ise filmin mikroyapısında yer yer büyük tanelerin mevcudiyeti ile birlikte kısmen homojen olmayan bir tane dağılımı tablosu ile karşılaşmışlardır. Söz konusu filmlerin mikroyapısında ikizlenmeye rastlamamışlar ve yapıdaki gerilmenin azlığı nedeni ile HMK yapılı metallerin ikizlenme yerine kayma deformasyonunun etkisi altında olduklarını ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, HMK yapılı CoNiFe filmlerindeki büyük tanelerin nedenini; TEM çalışması ile de tespit ettikleri {110} kayma düzlemi üzerinde yeralan dislokasyon yoğunluğu (tangling of dislocation) ile açıklamaktadırlar. Her iki fazı bünyesinde barındıran alaşım filmlerinin tane boyutlarının gerek YMK yapılı gerekse HMK yapılı filmlere göre daha küçük olmasını ise faz sınırları boyunca kristal yapının süreksizliği ile ilişkilendirmişlerdir. Buna bağlı olarak her iki faz çekirdeklenip büyüme aşamasında birbiri ile yarış halinde olduğundan her iki fazın da bulunduğu durumlarda tanelerin boyutsal olarak büyümesi engellenmiş olmaktadır.

6.2.2 Banyo bileşiminin etkisi

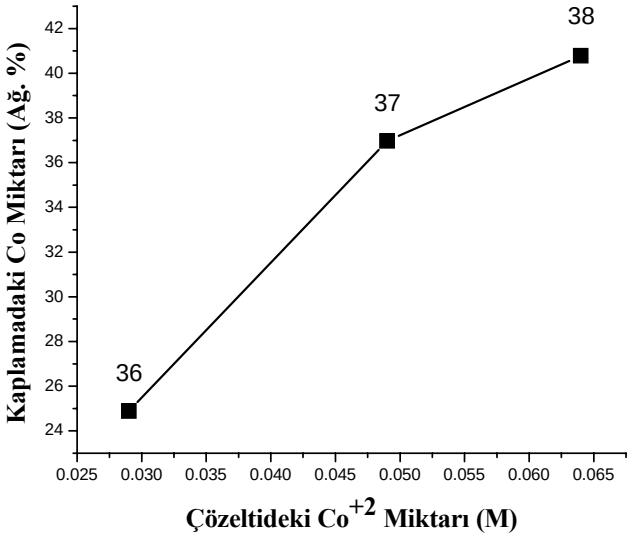
Elektrokaplanmış filmin bileşiminin oluşumunda en önemli değişkenlerden biri hiç kuşkusuz kaplama çözeltisindeki metal iyonlarının konsantrasyonudur.



Şekil 6.19: Çözeltideki Fe^{+2} miktarının kaplamadaki Fe miktarına etkisi

Banyo bileşimindeki Fe^{+2} konsantrasyonunun değişiminin filmdeki Fe içeriğine nasıl yansıyacağını tespit etmek için Tablo 5.2'de yeralan 1, 2 ve 6 nolu banyolar

kullanılırken, Co^{+2} konsantrasyonunun değişiminin etkisini tespit etmek için ise 2, 3 ve 4 nolu banyolar kullanılmıştır. Her iki durum için de banyodaki Ni^{+2} konsantrasyonu 0.18 M değerinde sabit tutulmuştur. CoNiFeB alaşım filmleri, darbe akım yoğunluğu 15 mA/cm^2, t_{off} zamanı 0.7 sn ve işlem süresi 0.3 olacak şekilde elde edilmiştir. Elektrokaplama banyosunda değişen Fe^{+2} ve Co^{+2} konsantrasyonları ile alaşım filmindeki Fe ve Co miktarları arasındaki ilişki sırası ile Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20: Çözeltideki Co^{+2} miktarının kaplamadaki Co miktarına etkisi

Literatürde yeralan CoNiFe sistemlerine benzer olarak CoNiFeB sisteminin yapısında da anormal kaplama söz konusu olduğu için kaplama banyosundaki Fe^{+2} ve Co^{+2} konsantrasyonlarının küçük miktarlardaki değişimi alaşım filmindeki içeriklerini büyük oranda etkilemektedir. Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalara benzer olarak kaplama banyosundaki Fe^{+2} ve Co^{+2} iyonu konsantrasyonundaki değişikliğin alaşım filmindeki Fe ve Co içeriğine lineer olmayacak şekilde yansıması anormal kaplama yapısından ileri gelmektedir [162].

Kaplama çözeltilerindeki Fe^{+2} ve Co^{+2} iyonu konsantrasyonlarının değişiminin alaşım filmindeki Fe, Co ve Ni miktarına olan etkisini daha net gözlemleyebilmek adına Tablo 6.8 ve Tablo 6.9'da CoNiFeB filminin bileşimine sırası ile çözeltideki Fe/Co ve Co/Fe konsantrasyonu oranlarının etkisi incelenmiştir.

Tablo 6.8'de görüldüğü üzere kaplama banyosunda Fe/Co konsantrasyonu oranının arttışı ile kaplamadaki Fe/Co miktarının oranı artmaktadır ancak her iki artış arasındaki oran 1'den büyüktür. Buna karşılık Tablo 6.9 incelendiğinde; kaplama

banyosundaki Co/Fe konsantrasyonu oranı artarken kaplamadaki Co/Fe miktarı oranında bir artış görülmektedir ancak Fe/Co oranından farklı olarak iki artış arasındaki oran 1'den küçüktür. Her iki tablo arasındaki bu fark Brenner tarafından [82] açıklanan tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni şeklinde olduğunun ispatıdır.

Tablo 6.8: Kaplama banyosunda Co^{+2} miktarının 0.064 M ve Ni^{+2} miktarının 0.18 M değerinde sabit tutulması halinde çözeltideki Fe/Co konsantrasyonu oranının alaşım filmindeki Fe/Co miktarı oranına etkisi

Banyodaki Fe/Co Miktarı Oranı	Kaplamadaki Co Miktarı (Ağ.%)	Kaplamadaki Ni Miktarı (Ağ. %)	Kaplamadaki Fe Miktarı (Ağ. %)	Kaplamadaki Fe/Co Miktarı Oranı
0.2	51.78	20.31	27.78	0.53
0.26	49.76	18.51	31.6	0.63
0.82	37.96	16.26	45.69	1.20

Tablo 6.8 ve Tablo 6.9'dan hareketle CoNiFeB dörtlü alaşım sistemi için Co ile karşılaştırıldığında Fe'in öncelikli olarak kaplanacağı ifade edilebilir.

Tablo 6.9: Kaplama banyosunda Fe^{+2} miktarının 0.053 M ve Ni^{+2} miktarının 0.18 M değerinde sabit tutulması halinde çözeltideki Co/Fe konsantrasyonu oranının alaşım filmindeki Co/Fe miktarı oranına etkisi

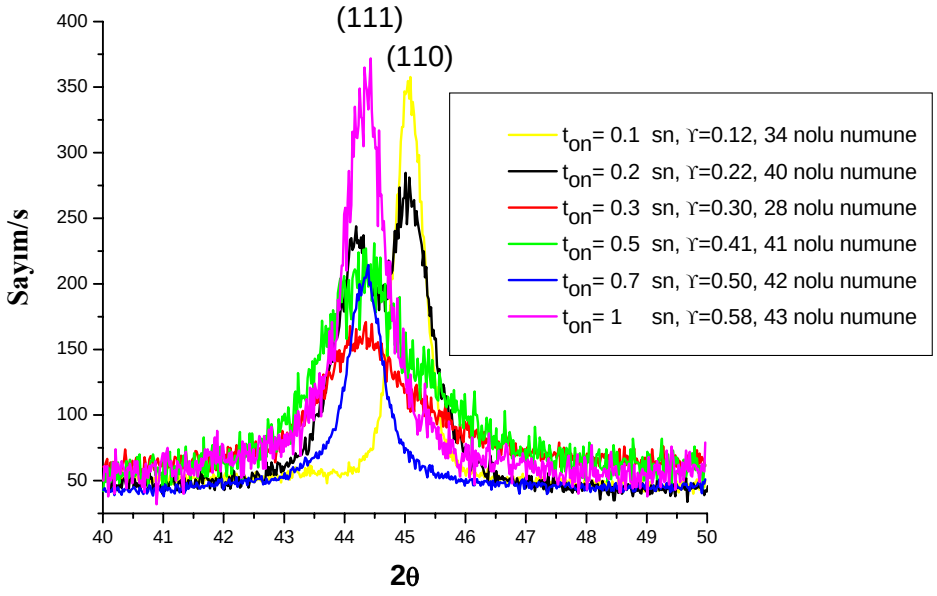
Banyodaki Co/Fe Miktarı Oranı	Kaplamadaki Co Miktarı (Ağ. %)	Kaplamadaki Ni Miktarı (Ağ. %)	Kaplamadaki Fe Miktarı (Ağ. %)	Kaplamadaki Co/Fe Miktarı Oranı
0.54	24.89	22.38	52.73	0.47
0.92	36.97	21.82	41.21	0.89
1.20	40.78	20.05	39.17	1.04

Her iki tablodaki ağ. % Ni miktarlarına bakıldığında ise Tablo 6.8'deki Ni miktarı değişiminin Tablo 6.9'a göre daha şiddetli olduğu gözlemlenmektedir. Buradan hareketle söz konusu tablolardan yararlanarak Ni üzerinde Co'a göre Fe'in daha fazla engelleyici etkisinin bulunduğu söylenebilir ki bu durum Zhuang ve Podlaha'ın [102] yaptığı çalışmayı destekler niteliktedir.

6.2.3 Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının etkisi

Yapılan literatür çalışmalarında alaşım filmlerinin manyetik özelliklerini geliştirmek adına NiFe ikili sisteminde olduğu gibi CoNiFe üçlü alaşım sistemi için de küçük tane boyutlu yapıların elde edilmesinin en önemli parametrelerden biri olduğu gözlemlenmiştir [22, 23, 148, 157]. Söz konusu çalışmalarda, üçlü alaşım filmlerinin bünyesinde hem hacim merkezli hem de yüzey merkezli kübik kristal yapının bulunması halinde küçük tane boyutuna ulaşılabileceği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalardan hareketle istenilen özelliklerde alaşım filmini üretmek için hem filmin kristal yapısının hem de tane boyutunun kontrol edilmesinin önemli olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu çerçevede darbeli akım ile elektrokaplama prosesi, alaşım filminin kristal yapısını ve dolayısı ile de tane boyutunu kontrol edebilmek adına daha yaygın olarak kullanılan yöntemdir [30, 133].

Alaşım filminin kristal yapısını ve tane boyutunu kontrol altında tutulmasına ilave olarak darbeli akım ile kaplama prosesi esnasında her darbe periodunun başlangıcında katot-çözelti arayüzeyinde oluşan konsantrasyon farkının azalmasından dolayı alaşım filmi boyunca kompozisyon gradyantının azaldığı veya tamamen yok olduğu da literatür bilgilerinde mevcuttur [105].



Şekil 6.21: CoNiFeB filminin faz yapısı üzerine t_{on} zamanının etkisi

Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında alaşım filmine t_{on} zamanının etkisini tespit edebilmek için darbe akım yoğunluğu 15 mA/cm^2 değerinde olacak şekilde t_{off} zamanı 0.7 sn'de sabit tutularak farklı t_{on} (0,1-1sn) zamanlarında CoNiFeB filmleri

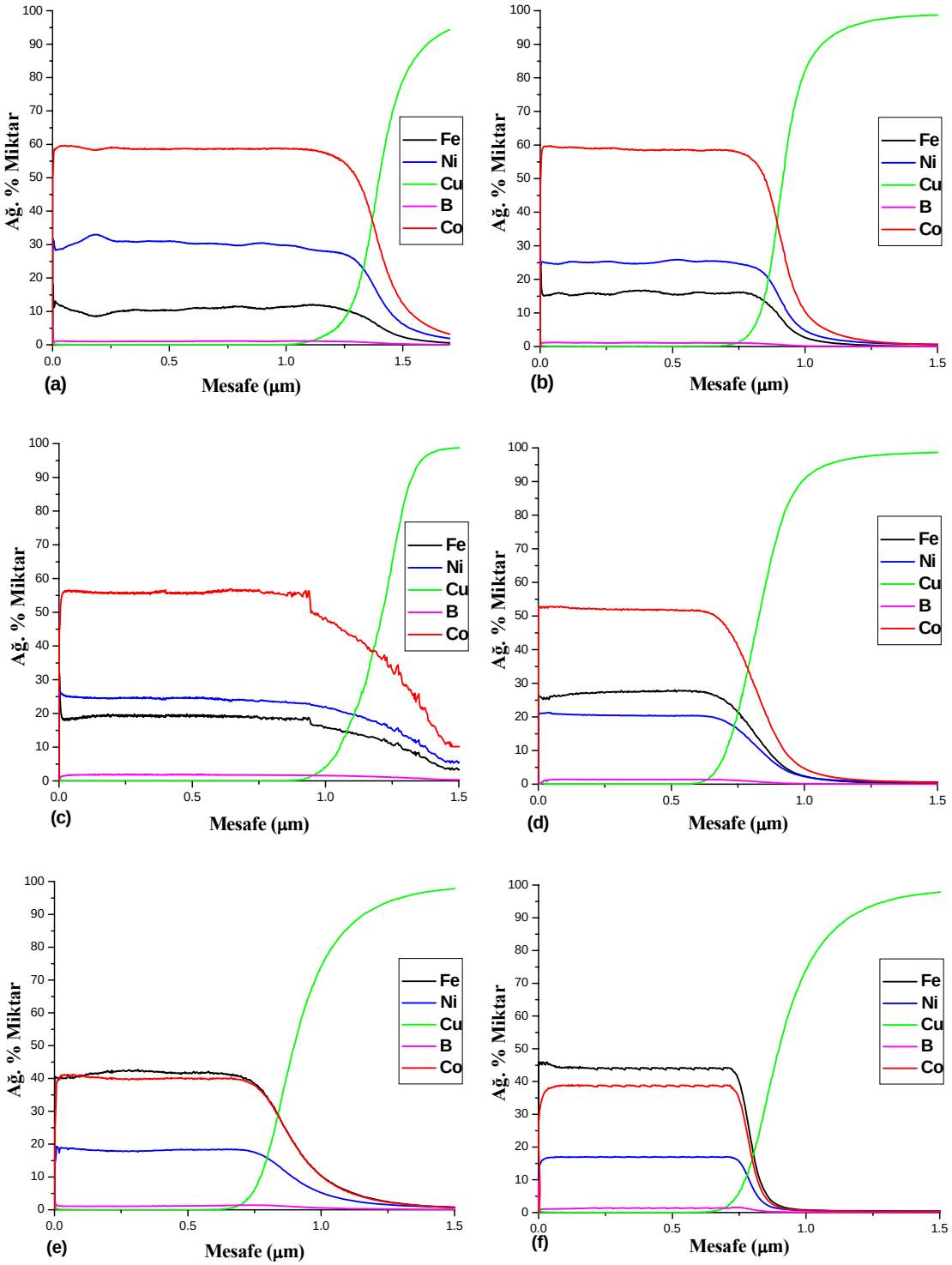
elde edilmiştir. Farklı işlem süresi değerlerinde elde edilen bu fimlerin XRD paternleri Şekil 6.21'de verilmiştir.

Şekil 6.21'de görüldüğü üzere darbeli akım değişkenlerinden biri olan t_{on} değeri 1sn'den 0.1sn değerine doğru azalırken ve buna bağlı olarak da işlem süresi değeri 0.58'den 0.12 değerine doğru düşüş gösterirken filmin faz yapısının, tıpkı NiFeB üçlü sisteminde olduğu gibi, (111)'den (110)'a doğru bir değişim sergilediği görülmektedir. Darbeli akım ile elektrokaplama prosesinde t_{on} zamanının 1 ve 0.7 sn olduğu durumlarda alaşım filmindeki baskın fazın YMK olduğu buna karşılık t_{on} zamanının azalmaya devam etmesi ile (0.5 ve 0.3sn) alaşım filminde ana faz YMK olmakla birlikte az miktarda HMK fazının da varolduğu görülmüştür. Kaplama prosesinde t_{on} zamanının daha da düşürülmesi halinde (0.2 sn), Fe'in anormal davranış göstermesinden dolayı, filmde HMK fazının miktarının arttığı ve sonuçta da (0.1 sn) tek başına baskın faz olarak bulunduğu yapılan deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Şekil 6.21'de XRD paternleri görülen dörtlü alaşım filmlerinin GD-OES ile elde edilen ve filmlerin kompozisyon değişimini ifade eden grafikler Şekil 6.22'de verilmiştir. GD-OES grafikleri üzerinde B miktarının rahat görülebilmesi için mevcut B değerleri on kat arttırılarak verilmiştir.

Şekil 6.22 incelendiği zaman darbeli akım değişkenlerinden olan t_{on} ve işlem süresi değerlerinin değişimi ile birlikte CoNiFeB filmindeki Fe miktarının ve buna bağlı olarak da alaşım filminin faz yapısının doğrudan etkilendiği gözlemlenmektedir.

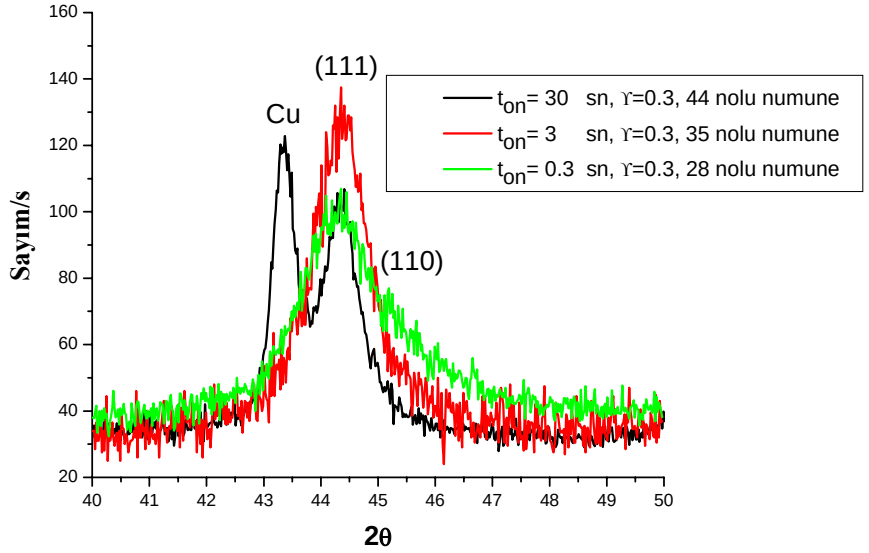
NiFeB üçlü alaşım sistemine benzer olarak CoNiFeB dörtlü alaşım sisteminde de t_{on} zamanına bağlı olarak Fe miktarı değişim göstermektedir. Alaşım filmindeki Fe elementinin t_{on} zamanına bağlı olarak sergilediği bu karakteristik davranış, Liu ve Zangari [27] tarafından CoNiFe üçlü sistem için yapılan çalışma ile elde edilen sonuca benzer niteliktedir. Darbeli akım ile kaplamada azalan t_{on} değeri t_{off} zamanına eşit ya da daha az olması halinde yayınma tabakasına Fe^{+2}'nin yeniden taşınması artacağından alaşım kaplamadaki Fe'in anormal kaplamasının önemi artacaktır. Buna karşılık t_{on} değeri t_{off} değerinin üstünde ise başka bir ifade ile işlem süresi değerinin yüksek olduğu durumlarda kinetikten kütle taşınım kontrollü kaplamaya bir geçiş olacağından anormal kaplama önemini git gide yiterecek dolayısı ile CoNiFeB dörtlü sistemindeki Fe miktarı azalacaktır [27, 157]. Dörtlü alaşım sisteminde B elementinin t_{on} zamanına bağlı olarak davranışına bakıldığı zaman ise üçlü alaşım sisteminden (Şekil 6.7) farklı olarak azalan t_{on} zamanı ile B miktarının çok fazla

değişim göstermediği görülmektedir. Bunun nedeninin dörtlü alaşım sisteminde azalan t_{on} zamanı ile birlikte Ni miktarının, NiFeB sisteminde olduğu gibi, çok fazla değişim göstermemesine bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.22: CoNiFeB filminin bileşimine t_{on} zamanının etkisi.(a) t_{on} = 1sn, ɣ = 0.58, (b) t_{on} = 0.7sn, ɣ= 0.5, (c) t_{on} = 0.5sn, ɣ = 0.41, (d) t_{on} = 0.3sn, ɣ= 0.3, (e) t_{on} = 0.2sn, ɣ = 0.22, (f) t_{on} = 0.1sn, ɣ = 0.12

Liu ve Zangari'nin [27] yaptığı çalışmadan hareketle CoNiFeB alaşım sisteminin bileşimine ve dolayısı ile faz yapısına t_{on} zamanı kadar bu zamanın uzunluğununda etki edebileceği düşünülmektedir. Bu amaçla işlem süresi değerleri sabit (0.3) tutularak ve 0.3, 3 ve 30 sn olmak üzere üç farklı t_{on} zamanında 15 mA/cm^2 darbeli akım yoğunluğu kullanılarak CoNiFeB alaşım filmi üretilmiştir. Elde edilen bu üç farklı filmin faz yapısı Şekil 6.23'de verilmiştir.



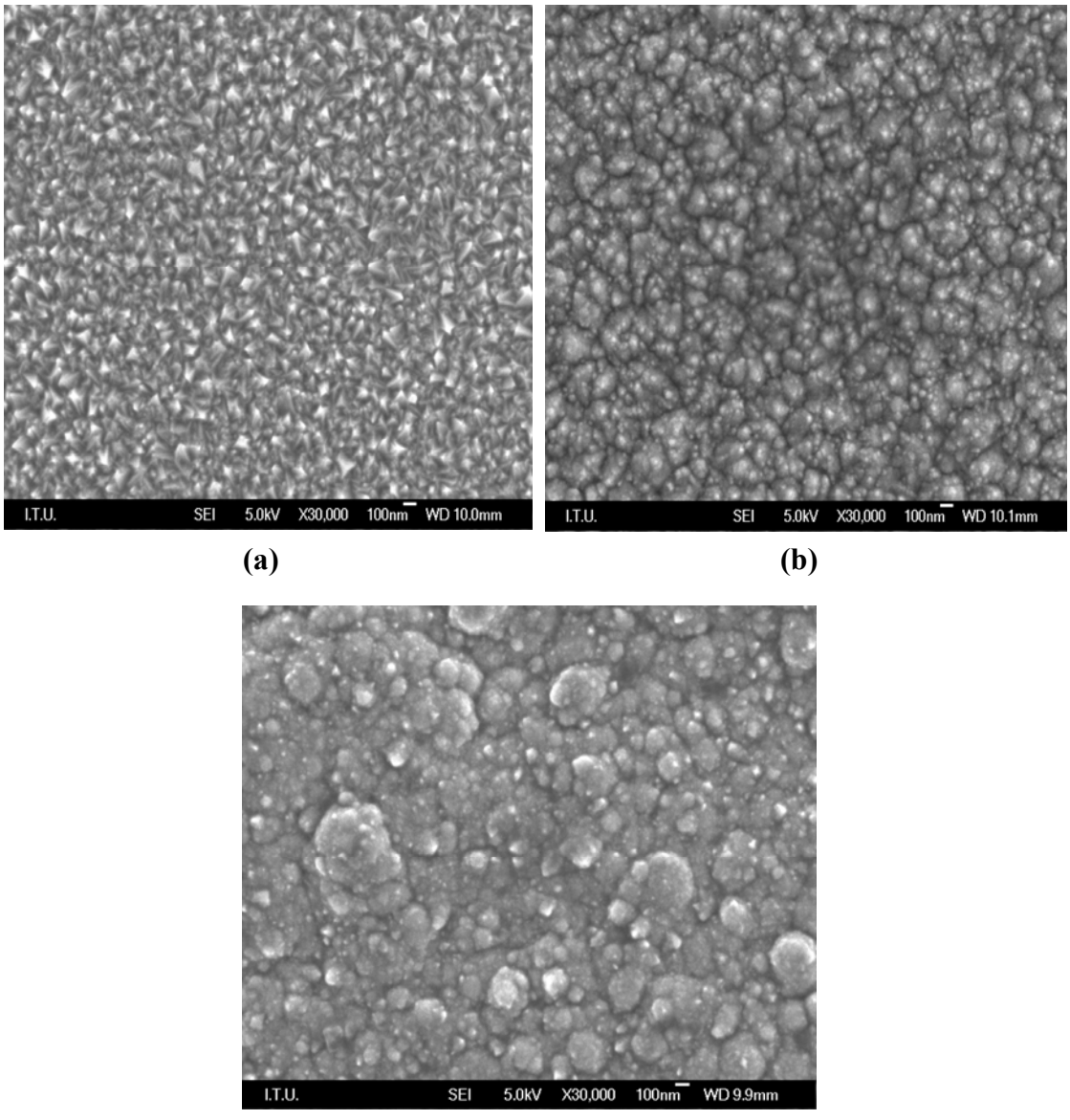
Şekil 6.23: t_{on} zamanının uzunluğunun CoNiFeB filminin faz yapısı üzerine etkisi

Şekil 6.23 incelendiği zaman t_{on} değerinin 0.3 sn olduğu durumda filmin faz yapısında YMK baskın olmakla birlikte her iki fazın birlikte bulunduğu ancak t_{on} zamanının uzaması durumunda (3sn) filmin faz yapısındaki HMK miktarının son derece azalış gösterdiği ve t_{on} zamanının 30 sn olması halinde ise filmin yapısında sadece YMK fazının varolduğu tespit edilmiştir. İşlem süresi değerleri sabit olmak şartı ile farklı t_{on} zamanlarında elde edilen üç farklı alaşım filminin kompozisyonları ise Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.10: Üç farklı t_{on} zamanında elde edilen CoNiFeB alaşım filmlerinin kimyasal bileşimleri

t_{on} zamanı (sn) (ϑ =0.3 sbt)	**Kaplamadaki Co Miktarı (Ağ. %)**	**Kaplamadaki Ni Miktarı (Ağ. %)**	**Kaplamadaki Fe Miktarı (Ağ. %)**	**Kaplamadaki B Miktarı (Ağ. %)**
0.3	51.78	20.31	27.78	0.107
3	53.95	29.39	16.47	0.187
30	54.25	33.04	12.5	0.217

Tablo 6.10 incelendiği zaman Şekil 6.23'den de anlaşıldığı üzere uzayan t_{on} zamanı ile birlikte dörtlü alaşımdaki Fe miktarı azalış gösterirken artan Ni miktarına paralel olarak alaşımdaki B miktarı artış eğilimi sergilemektedir. Alaşımdaki Co miktarının ise genel olarak t_{on} zamanının uzunluğundan bağımsız olduğu söylenebilir. Darbeli akım ile kaplama esnasında t_{on} zamanının kütle taşınım zamanından daha kısa olması halinde sisteme uygulanan toplam akımın büyük bir bölümünün Fe ve Co'ın kaplanması için harcanırken t_{on}'nun kütle taşınım zamanından daha uzun olması halinde ise Fe'in kaplama hızının azalacağı ve sonuç olarak yayınma limit akımına eşit olacağı literatür çalışmalarında ifade edilmiştir [27].

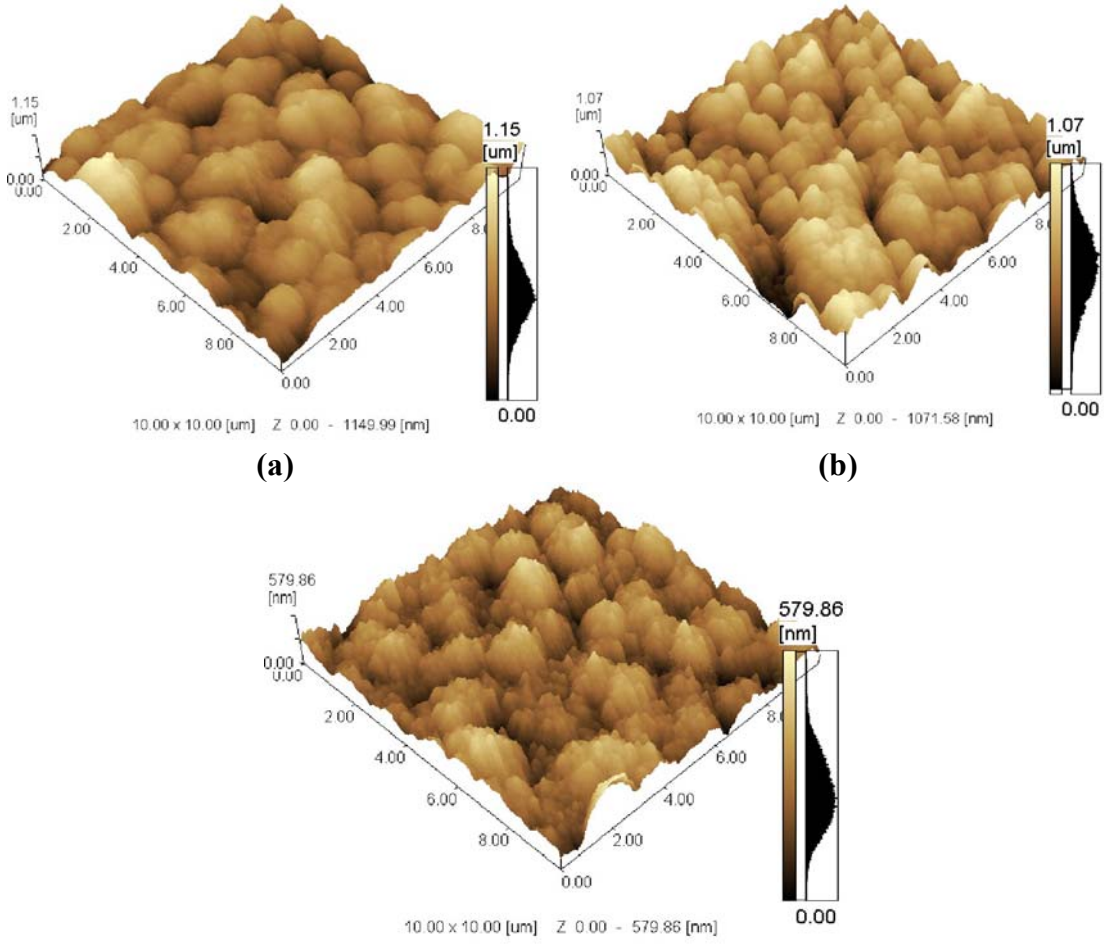


(a) **(b)**

(c)

Şekil 6.24: t_{on} zamanı uzunluğunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) t_{on} = 0.3sn, ɣ = 0.3, (b) t_{on} = 3sn, ɣ = 0.3, (c) t_{on} = 30sn, ɣ= 0.3

Sonuç olarak alaşımdaki Fe, Ni ve B miktarının, anormal kaplama ve yayınma etkisinin kombinasyonundan dolayı t_{on} zamanının uzunluğu ile değişeceği söylenebilir. Üç farklı t_{on} zamanında elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerinin de alaşımdaki Fe miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 6.24). Alaşım filminin t_{on} =0.3 sn'de elde edilmesi durumunda faz yapısında her iki fazında (YMK+HMK) mevcut olması halinde tanelerin hegzagonal bir yapıda olduğu (Şekil 6.24a), t_{on} zamanın artması dolayısı ile filmdeki Fe miktarının ağ.%27.78'den ağ. %16.47'e düşmesi ile birlikte kristal yapısındaki HMK miktarının çok azalması sonucunda tanelerin şekli yuvarlaklaşmaya başlarken boyutunun da arttığı gözlemlenmiştir (Şekil6.24b). Film yapısında sadece YMK fazının bulunduğu ve t_{on} =30sn'de üretilen filmde ise tanelerin daha da yuvarlaklaştığı ve tane boyutunun büyüdüğü belirlenmiştir (Şekil 6.24c).



Şekil 6.25: CoNiFeB alaşım filminin faz yapısına bağlı olarak üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) t_{on} = 0.1sn, ϑ = 0.12 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece HMK fazını içeren film, (b) t_{on} = 1sn, ϑ = 0.58 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında sadece YMK fazını içeren film, (c) t_{on} = 0.2sn, ϑ = 0.22 kaplama parametrelerine sahip ve yapısında YMK + HMK karışık fazını içeren film

Genel olarak darbeli akım ile elektrokaplama prosesinde t_{on} zamanına bağlı olarak filmin faz yapısının değişeceği Şekil 6.21'de görülmektedir. CoNiFeB dörtlü alaşımı için t_{on} ve işlem süresi değerine bağlı olarak üç temel faz yapısının şekilleneceği ve bunlarında HMK, YMK ve HMK+YMK fazları olduğu yukarıda ifade edilmiştir. Bu üç farklı faz yapısını (sırası ile 34, 43 ve 40 nolu numuneler) temsil eden filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri ise Şekil 6.25' de verilmiştir.

Dörtlü alaşım filminin üç farklı faz yapısına ait AFM görüntülerine bakıldığında yapısında her iki fazı da barındıran filmin hegzagonal yapıda taneler içerdiği görülmektedir. Dörtlü alaşım filminde, NiFeB filminden farklı olarak YMK fazındaki tanelerin HMK fazındaki tanelere göre daha hegzagonal yapıda olduğu ve boyutsal olarak daha küçük olabileceği AFM görüntülerinden tespit edilmiştir (Şekil 6.25). Filmlerim ortalama tane boyutları ve Rms (root mean square) pürüzlülük değerleri ise Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.11: Farklı faz yapısına sahip CoNiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri

CoNiFeB Filmindeki Faz Yapısı	Numune No	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Rms (nm)
YMK	43	26.85	160.02
HMK	34	37.68	174.45
YMK+HMK	40	12.96	81.79

NiFeB alaşım filminde olduğu gibi CoNiFeB alaşım filmi için de tane boyutunu küçültebilmek için film yapısında YMK+HMK karışık fazının oluşmasını sağlamak gerekliliği Tablo 6.11'de görülmektedir.

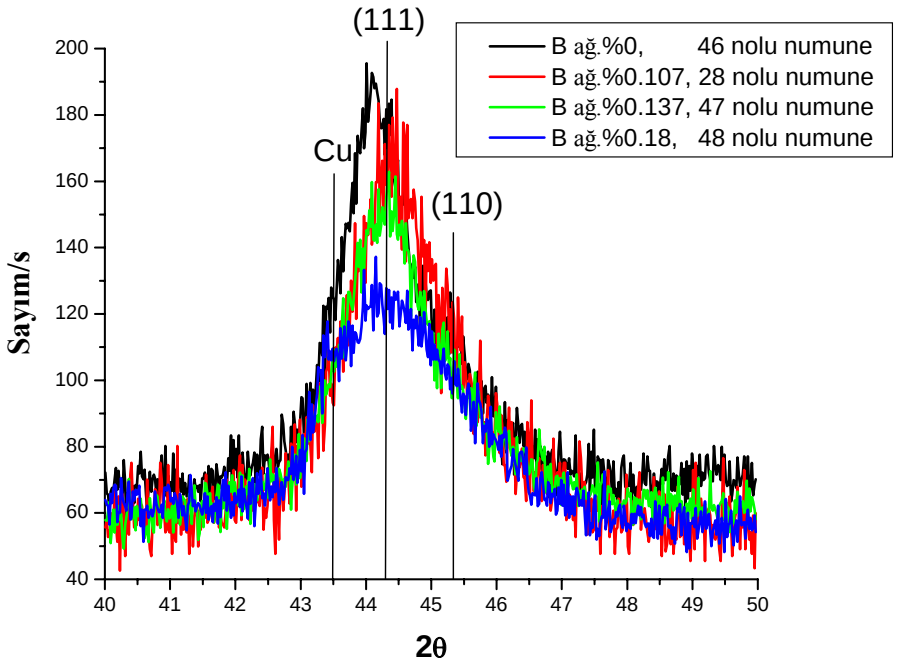
6.2.4 Kaplama banyosundaki DMAB miktarının etkisi

Demir grubu elementlerinden olan Ni ve Fe'in oluşturduğu ikili alaşımların manyetik özelliklerini geliştirmek amacı ile Co'ın ilave edildiği CoNiFe üçlü alaşımlarına yönelik literatürde pekçok çalışma mevcuttur. Üçlü alaşım sistemine B elementinin ilavesine yönelik çalışmalarda ise, Chesnutt tarafından yapılan çalışma hariç [215], akımsız kaplama yöntemi kullanılmıştır [25, 118].

Dörtlü alaşım sistemi için de tıpkı NiFeB sisteminde olduğu gibi bor kaynağı olarak DMAB kullanılmıştır. CoNiFeB sisteminde de Şekil 6.14 ve Şekil 6.17'de görüleceği

üzere artan akım yoğunluğu değeri ile filmdeki B miktarının da arttığı tespit edilmiştir.

Kaplama çözeltisine bor kaynağı olarak ilave edilen DMAB'un, alaşım filminin kompozisyonuna nasıl etki edeceğini tespit etmek amacı ile DMAB bileşimi 0-1 g/l aralığında olacak şekilde dört kaplama çözeltisi hazırlanılmıştır. Elektrokaplama prosesi için 15 mA/cm^2 değerinde darbeli akım yoğunluğu kullanılırken, elektrokaplama uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları ise sırası ile 0.3 sn ve 0.7 sn'dir. Elde edilen dörtlü alaşım filmlerine ait XRD paternleri Şekil 6.26'da verilmiştir.

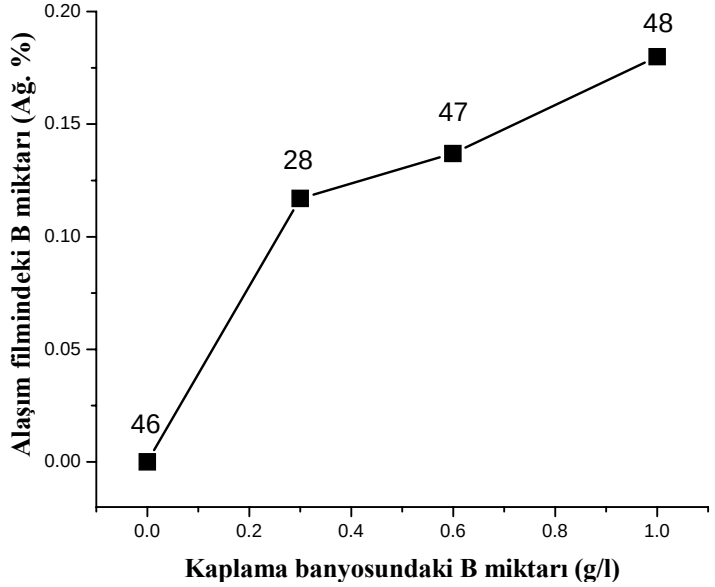


Şekil 6.26: Film kompozisyonunda değişen B miktarına bağlı olarak elde edilen XRD paternleri

Şekil 6.26'dan görüldüğü üzere alaşım filmi yapısında (111) ve (110) fazlarını barındırmaktadır. Alaşım filmindeki B içeriğinin artışı ile de hem (111) hem de (110) pikinde kayda değer herhangi bir kayma tespit edilememiştir. B ile dörtlü alaşımı oluşturan diğer elementlerin (Co, Ni ve Fe) atom yarıçapları karşılaştırıldığında Co, Ni ve Fe'in atom yarıçaplarının kısmen birbirlerine yakın olduğu (sırası ile 1.67 Å, 1.62 Å ve 1.72 Å), B'un ise diğer üç elemente göre 1.17 Å gibi daha küçük bir atom yarıçapına sahip olduğu görülmektedir.

Bünyesinde YMK ve HMK fazını barındıran CoNiFe alaşımına katılan B'un küçük atom yarıçapından dolayı latisi genişletmediği ve bu nedenle de hem (111) hem de

(110) pikinde ciddi bir kaymanın yaşanmadığı ifade edilebilir ki bu durum NiFe alaşımına B'un ilave edilmesi durumu ile benzer nitelik taşımaktadır. Şekil 6.26'da yeralan dört farklı alaşım filminin latis parametreleri incelenirse; kaplama bünyesinde %0 B içeren CoNiFe filminin (111) fazı için latis parametresi 3.539 Å ve (110) fazı içinde 2.822 Å iken alaşım filmindeki B miktarının artışına paralel olarak latis parametrelerinin de (111) ve (110) fazları için sırası ile 3.542, 3.544 ve 3.545 Å; 2.823, 2.825 ve 2.826 Å değerine ulaştıkları görülmektedir. Alaşımın latis parametrelerindeki bu değişimler CoNiFe filmi içerisine B atomunun girdiğini ispatlamaktadır.



Şekil 6.27: Çözeltideki DMAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak alaşım filmindeki B miktarı

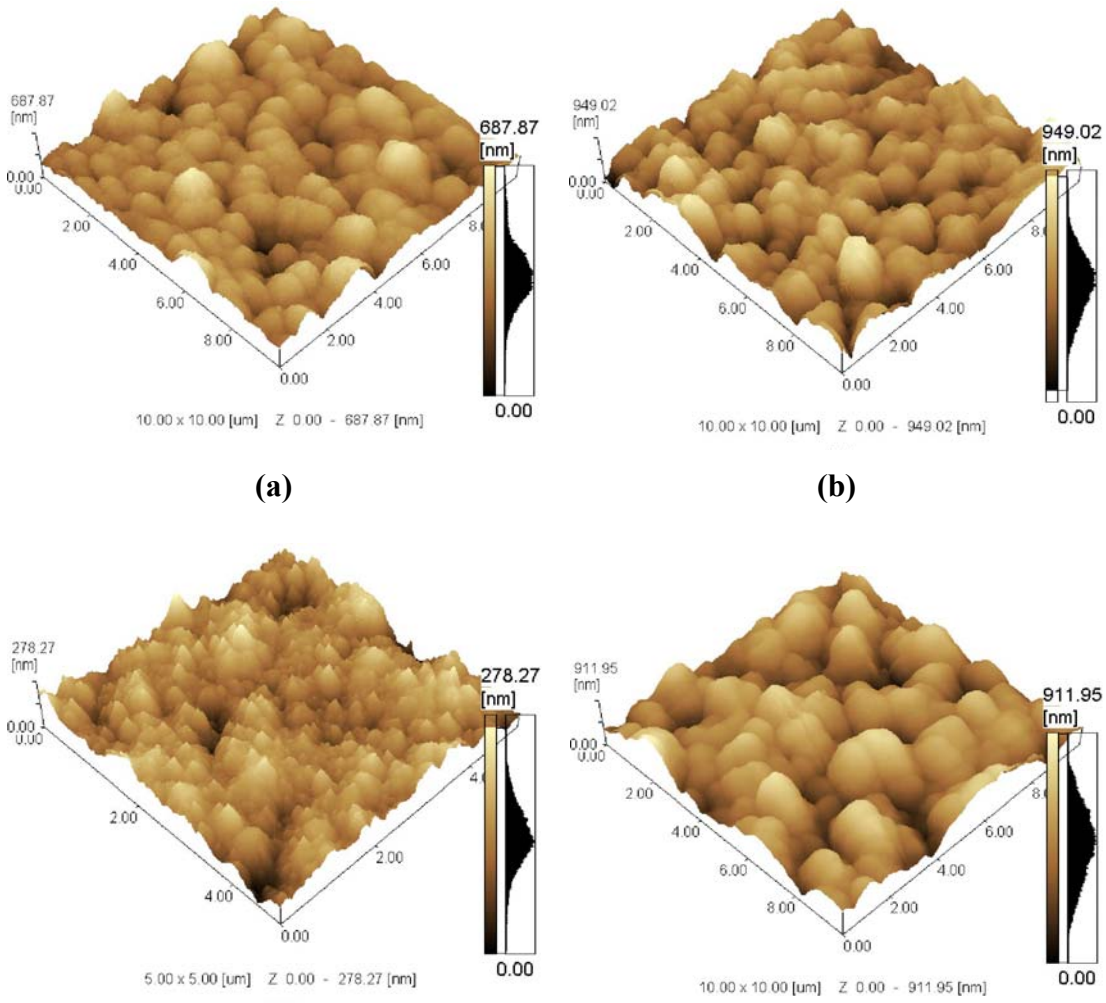
Dörtlü alaşım sistemi için elektrokaplama banyosuna ilave edilen DMAB miktarı ile alaşım filmindeki B miktarı arasındaki ilişki Şekil 6.27'de verilmiştir. Aynı elektrokaplama parametreleri kullanılarak kaplanan CoNiFeB filmleri için kaplama çözeltisindeki B miktarının arttırılması ile alaşım filmindeki B miktarında da bir artış tespit edilmiştir. Ancak DMAB artışı ile film bileşimindeki B miktarının artışı arasında NiFeB sisteminde olduğu gibi lineer bir ilişki mevcut değildir.

Şekil 6.26'da bulunan XRD paternleri yardımıyla filmlerin, Scherrer formülü kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutları ile Rms pürüzlülük değerleri Tablo 6.12'de verilmiştir.

Tablo 6.12: Farklı B içeriğine sahip CoNiFeB filmlerinin Rms pürüzlülük ve ortalama tane boyutu değerleri

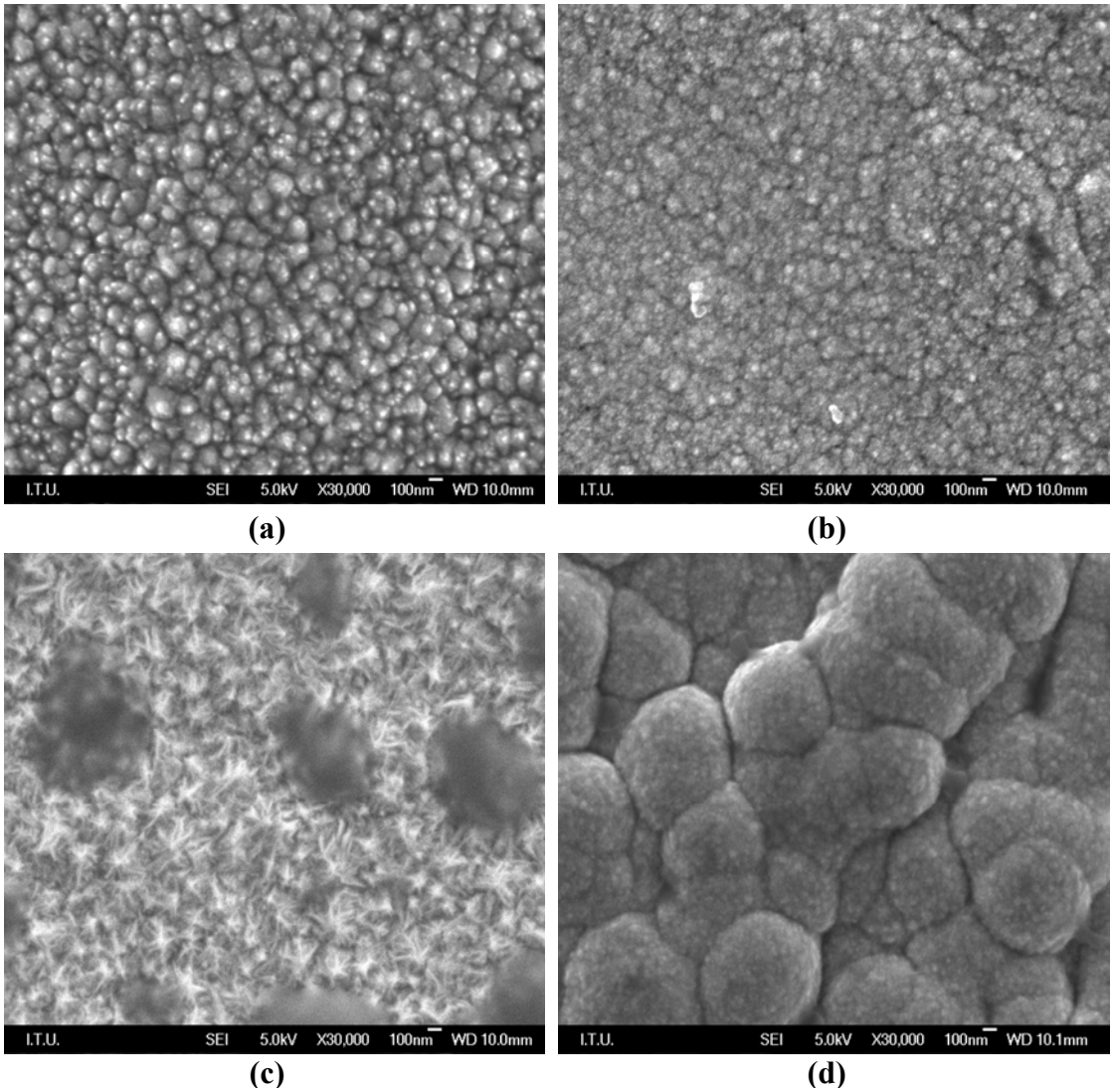
CoNiFeB Filmindeki B Miktarı (Ağ.%)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Rms (nm)
0	14.39	152.99
0.107	12.96	136.80
0.137	11.35	37.04
0.18	10.82	144.50

Şekil 6.27'de B miktarları verilen dört ayrı CoNiFeB filminin üç boyutlu AFM görüntüleri ise Şekil 6.28'de gösterilmiştir.



Şekil 6.28: DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri. (a) ağ. %0 B içeren CoNiFe filmi, (b)ağ. % 0.107 B içeren CoNiFeB filmi, (c) ağ. % 0.137 B içeren CoNiFeB filmi ve (d) ağ. % 0.18 B içeren CoNiFeB filmi

Farklı B konsantrasyonu içeren CoNiFeB filmlerinin yüzey topografilerinin mukayese edilmesi durumunda, film yapısında artan B mikatarına bağlı olarak azalan ortalama tane boyutu ile birlikte yüzey pürüzlülüğü değerinin de azaldığı görülmektedir. Ancak bu durum, NiFeB alaşımında olduğu gibi, Şekil 6.28d için söz konusu değildir çünkü burada filmin ortalama tane boyutunun küçülmesine rağmen yüzey pürüzlülüğü ciddi miktarda artış göstermektedir. Söz konusu alaşımların FE-SEM ile elde edilen yüzey morfolojilerinin incelenmesi AFM görüntülerini yorumlamak açısından yararlı olacaktır.



Şekil 6.29: DMAB konsantrasyonunun fonksiyonu olarak CoNiFeB alaşım filmlerinin yüzey morfolojisi. (a) %0 B içeren CoNiFe filmi, (b) % 0.107 B içeren CoNiFeB filmi, (c) % 0.137 B içeren CoNiFeB filmi ve (d) % 0.18 B içeren CoNiFeB filmi

Şekil 6.29'da elektrokaplama banyosunda bulunan farklı miktarlardaki DMAB'un elektrokaplanmış CoNiFeB ince filmlerin yüzey morfolojilerine olan etkisi

gösterilmektedir. Kaplama banyosunda DMAB'un bulunmadığı durumda CoNiFe ince filmi Şekil 6.29a'da görüldüğü üzere nispeten homojen dağılımlı dairesel taneleri barındıran ve kılcal çatlakların bulunduğu bir yüzey morfolojisine sahiptir. Elektrokaplama banyosuna 0.3g/l DMAB ilave edilmesi durumunda yüzey morfolojisindeki homojen dağılım bozulurken tane boyutlarında küçülme görülmektedir ki bu yüzey pürüzlülüğü değerinin azalması ile de kendini göstermektedir (Şekil 6.29b). Çözeltideki DMAB miktarının artması halinde ise CoNiFeB filminin morfolojisinde dairesel yapıdan polihedral bir yapıya geçişin olduğu görülmektedir (Şekil 6.29c). DMAB miktarının 1 g/l olması halinde ise filmin yüzeyinde küçük tanelerin bir araya gelerek adacıklar oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.29d). CoNiFeB alaşım filmi yapısına B ilavesi ile elde edilen bu sonuçlar da NiFeB sistemi gibi Ishizaki ve arkadaşlarının ZnO filmine alaşım elementi olarak B'u ilave etmeleri ile ulaştıkları sonuçlara benzerdir [213].

6.3 Elektromanyetik Uyumluluk

Günlük hayatımızda, bilim ve teknolojinin hızlı gelişimine paralel olarak elektromanyetik dalgaların farklı frekanslarına sahip elektrik ve elektronik cihazlar daha sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 4.1'de detaylı olarak verilen elektromanyetik spektrum, EMI oluşturan girişim sinyallerinin frekansları açısından daha genel olarak üç gruba ayrılabilir [176, 177] ;

Mikrodalga (MW)	300 MHz - 300 GHz
Radyofrekansı (RF)	300 Hz – 300 MHz
Çok düşük frekans (VLF)	30 Hz – 300 Hz

Bünyesinde düşük frekansları da barındıran rodyofrekansı oldukça geniş bir aralığı temsil etmekle birlikte bu bölge içinde çalışan cihazların elektromanyetik uyumluluklarını sağlamak adına yapılacak ekranlama uygulamasında manyetik ekranlama malzemelerinin kullanılması etkili bir sonuç verecektir. Daha yüksek frekans aralığında çalışan cihazların EMI ekranlama uygulaması için ise iletkenlikleri yüksek olan malzemeler tercih edilmektedir.

Bölüm 4'de ifade edildiği üzere düşük frekanslı manyetik kaynakların ekranlanacağı durumlarda adsorpsiyon kaybını arttırabilmek ve dolayısıyla ekranlama etkinliğini

yükseltebilmek adına yüksek manyetik geçirgenlik değerlerine sahip olan manyetik ekranlama malzemeleri tercih nedenidir.

Tez çalışmasının bu safhasında; farklı elektrokaplama proses parametreleri ve elektrolit bileşimlerinde üretilen üçlü ve dörtlü alaşım filmlerinin manyetik özellikleri incelenmiş ve düşük frekanslı manyetik kaynakların ekranlamasında kullanılabilecek yüksek manyetik geçirgenlik değerlerine sahip olan alaşım filmlerinin tespit edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, elektrokaplama prosesi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB filmlerinin B-H eğrileri titreşimli numune magnetometresi kullanılarak elde edilmiştir. B-H eğrilerinin türevi alınmak sureti ile de filmlere ait manyetik geçirgenlik değerleri hesaplanmıştır.

6.3.1 NiFeB üçlü alaşımının manyetik özellikleri

Genel anlamda demir grubu metallerin elektrokaplanmış manyetik ince filmleri, bilgisayar sektöründe yazıcı/okuyucu kafa ve mikroelektromekanik sistem (MEMS) uygulamaları başta olmak üzere kendilerine geniş çapta kullanım alanı bulmuşlardır [167]. Teknolojik uygulamalarından dolayı üzerinde sıkça çalışılan ferromanyetik malzemelerden biri de hiç kuşkusuz NiFe filmleridir. NiFe filmleri içerisinde başlıca permalloy alaşımı olmak üzere değişik bileşimdeki NiFe alaşımlarının manyetik özelliklerine yönelik çalışmalar literatürde mevcuttur [26, 117, 167].

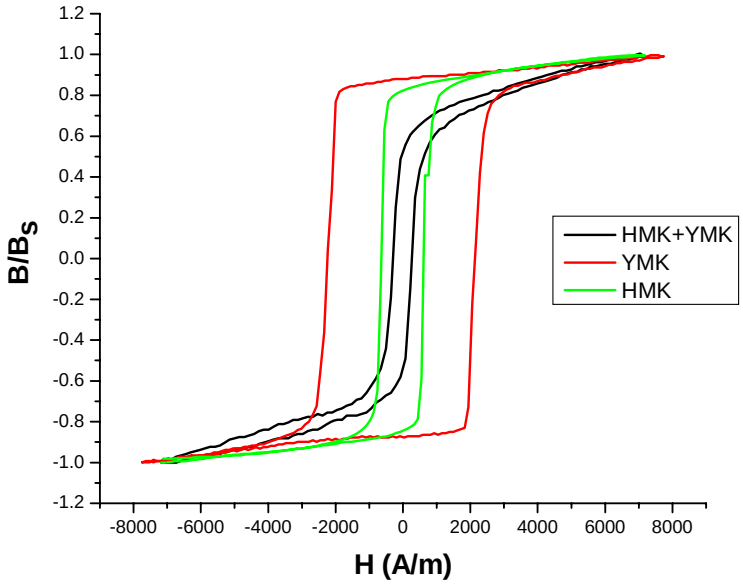
Tez çalışmasında, literatür bilgilerinden yola çıkarak farklı bileşimdeki NiFe ikili sistemine B'un alaşım elementi olarak katılması durumunda ince filmin manyetik özelliklerinin ve EMI ekranlama amacına yönelik olarak manyetik geçirgenlik değerlerinin nasıl değişeceğini belirlemek hedeflenilmiştir. NiFeB alaşım filminin manyetik özelliklerinin; alaşım filmindeki Fe miktarına bağlı olarak değişim gösteren filmin faz yapısı ve tane boyutu ile alaşımdaki B miktarı, darbeli akım ile elektrokaplamada t_{on} zamanı ve akım yoğunluğu değerlerinden etkilendiği belirlenmiştir.

6.3.1.1 NiFeB filminin faz yapısının ve tane boyutunun manyetik özelliklere etkisi

NiFeB üçlü alaşım filminde Bölüm 6.1.1.'de izah edilmeye çalışıldığı üzere başlıca üç farklı yapısal bölge gözlemlenmektedir ki bunlar; YMK, karışık YMK+HMK ve HMK faz yapısıdır. Alaşım filmindeki Fe miktarı arttıkça, filmin faz yapısı

yukarıdaki sıralama doğrultusunda değişim göstermektedir. Film bünyesindeki Fe miktarı ağ. %55-70 aralığında bulunduğunda manyetik ince film karışık faz yapısındadır ve bu bileşim aralığında film en küçük tane boyutuna sahiptir. Üçlü alaşımdaki Fe miktarı ağ. %55'den %70'e doğru artış gösterdikçe yapıdaki HMK/ (HMK+YMK) oranı da artış sergilemektedir. Myung ve Nobe [17] ile Liu ve arkadaşlarının [26] yaptıkları çalışmalar, demir grubu alaşım filmlerinin manyetik özelliklerinin, filmin faz yapısı ile değişim gösterdiğini ortaya koymuştur.

NiFeB üçlü alaşım filminde yeralan farklı faz yapılarını temsil eden üç farklı bileşimdeki NiFeB filmlerine ait B-H eğrileri Şekil 6.30'da verilmiştir. Şekil 6.30'da adı geçen üçlü alaşımların bileşimleri $Ni_{72.56}Fe_{27.12}B_{0.32}$, $Ni_{34.86}Fe_{65.09}B_{0.059}$, $Ni_{11.45}Fe_{88.53}B_{0.018}$ olup söz konusu ince filmlerin faz yapısı sırası ile YMK, YMK+HMK ve HMK şeklindedir. Bileşimleri verilen üçlü alaşımlar sırası ile 25, 10 ve 5 mA/cm^2 değerinde darbeli akımlar kullanılarak elde edilmişlerdir. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} zamanı ve işlem süresi ise sırası ile 0.6sn ve 0.6 şeklindedir.



Şekil 6.30: NiFeB filminin faz yapısının B-H düzlem içi histerezis eğrisi

Şekil 6.30 incelendiğinde üçlü alaşım için sırası ile YMK, HMK ve YMK+HMK faz yapısı boyunca filmin H_c değerinde azalma görülmektedir. Söz konusu üç farklı bileşimdeki NiFeB filminin; tane boyutu, H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik (μ) değerleri ise Tablo 6.13'de verilmiştir.

Tablo 6.13: NiFeB faz yapısının manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna etkisi

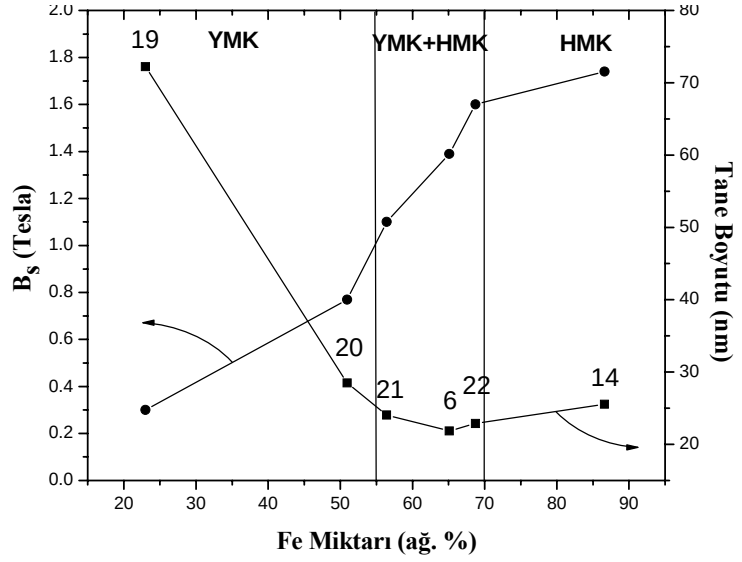
Faz Yapısı	Numune No	Tane Boyutu (nm)	H_c (Oe)	B_s (Tesla)	Manyetik Geçirgenlik (Gauss/Oe)
YMK	18	72.24	27.6	0.3	3567
HMK+YMK	6	21.85	3.4	1.39	13730
HMK	5	25.52	8.8	1.74	2206

Alaşım filminin faz yapısı YMK'dan HMK'ya doğru değişim gösterirken filmin B_s değeri artış eğilimindedir buna karşılık en düşük H_c ve en yüksek manyetik geçirgenlik değerleri yapıda tane boyutunun en küçük olduğu karışık faz yapısında görülmektedir.

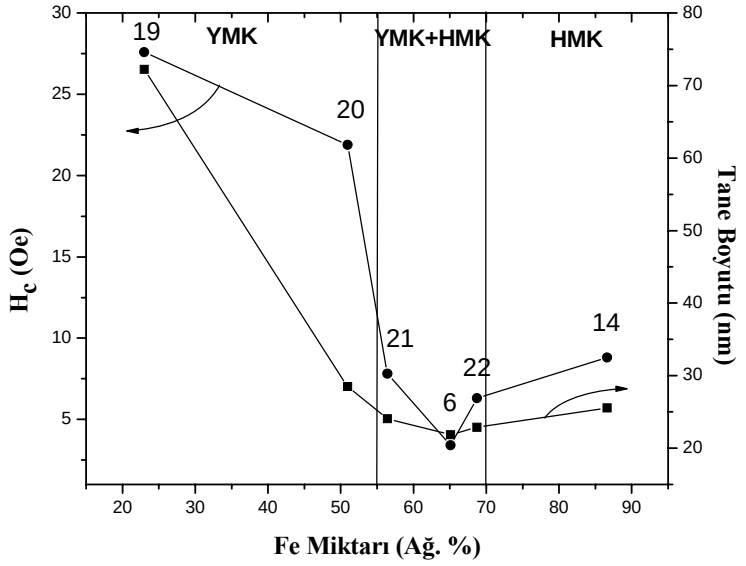
Üçlü alaşım filmindeki Fe miktarının değişiminin dolayısıyla da filmin faz yapısı ve tane boyutu değişiminin; H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik değerlerini nasıl etkilediğini tespit edebilmek için 10 mA/cm^2 darbeli akım yoğunluğunda ve t_{on} (0.2- 2 sn) aralığında olacak şekilde altı farklı bileşimde NiFeB alaşımı elde edilmişitir. Elde edilen üçlü alaşımların kimyasal bileşimi ve proses parametreleri eklerde verilmiştir (bkz. Ek-A.2) Söz konusu alaşımlardaki Fe miktarının; tane boyutu, H_c ve B_s değerlerini nasıl etkilediği Şekil 6.31'de verilmiştir.

Şekil 6.31a'da görüldüğü üzere üçlü alaşım filmindeki Fe miktarı arttıkça filmin doyurma akış yoğunluğu değeri artış göstermektedir. Doyurma akış yoğunluğu değeri filmin tane boyutundan ziyade film bileşimindeki Fe miktarından etkilenmektedir. Buna karşılık en düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri yapıda karışık fazın bulunduğu yani filmin tane boyutunun en küçük olduğu durumda elde edilmektedir (Şekil 6.31b). Yapı içerisindeki HMK/ (YMK+HMK) oranı arttıkça başka bir ifade ile alaşım filmindeki Fe miktarı arttıça H_c değeri tekrar artış göstermektedir çünkü film yapısı karışık faz olmasına rağmen artan HMK/ (YMK+HMK) oranı sonucunda yapıdaki tane boyutu artma eğilimindedir.

Osaka ve arkadaşlarına göre [148] her iki fazın çekirdeklenme ve büyüme yarışı sırasında filmin tane boyutunun daha küçük kalacağı ve bunun sonucunda da filmdeki anizotropi etkisinin azalacağından dolayı H_c değerinin daha düşük olacağı ifade edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.31: NiFeB filmindeki Fe miktarının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna olan etkisi. (a) Filmdeki Fe miktarının B_s değerine ve tane boyutuna etkisi, (b) Filmdeki Fe miktarının H_c değerine ve tane boyutuna etkisi

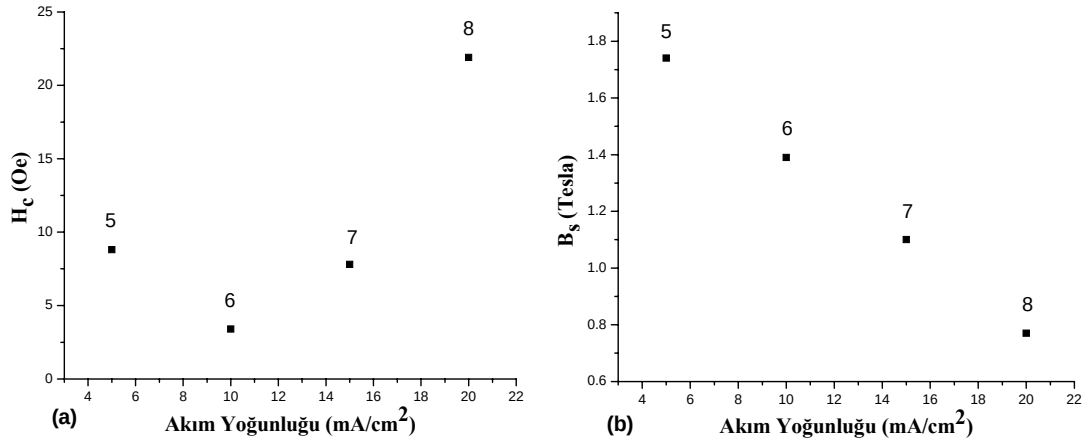
Üçlü alaşım filminin manyetik geçirgenlik değerleri hiç kuşkusuz düşük H_c ve yüksek B_s değerinin varolduğu bölgede en yüksek değerine ulaşacaktır. Buradan hareketle NiFeB filmi için yüksek manyetik geçirgenlik değerlerinin yapıda karışık fazın bulunduğu durumlarda elde edilebileceği söylenebilir.

6.3.1.2 Akım yoğunluğunun manyetik özelliklere etkisi

NiFeB alaşım filmi için kaplama akım yoğunluğunun; doyurma akış yoğunluğu ve manyetik enerjiyi koruyabilirlilik üzerindeki etkisi Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Bu amaçla, $[Fe^{2+}]$ / $[Ni^{2+}]$ oranı 0.266 olan kaplama banyosunda akım yoğunluğu

değerleri 5, 10, 15 ve 20 mA/cm^2 olacak şekilde darbeli akım kullanılmıştır. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları sırası ile 0.6 sn ve 0.4 sn'dir.

Genel olarak kaplama prosesi esnasında artan akım yoğunluğu ile birlikte alaşım filmindeki Fe miktarında bir azalma görülmektedir. Filmin doyurma akış yoğunluğu değeri filmdeki Fe miktarına bağlıdır. Artan akım yoğunluğu bir başka ifade ile azalan Fe miktarı ile filmin doyurma akış yoğunluğu değerinde azalma gözlemlenmektedir.



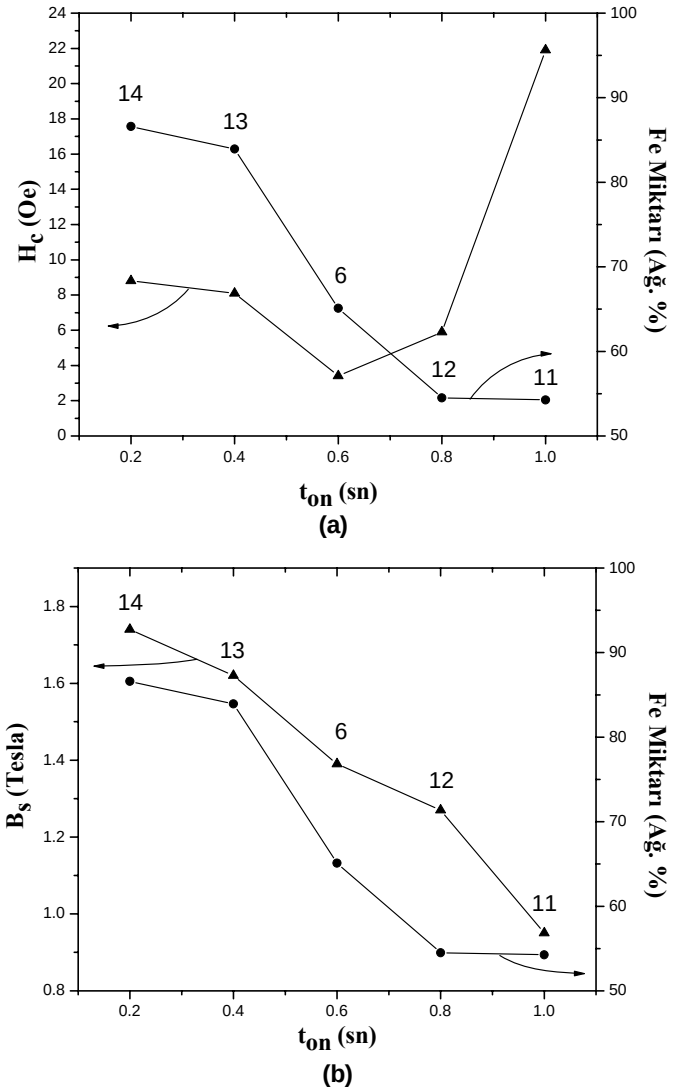
Şekil 6.32: Kaplama akım yoğunluğunun manyetik özellikler üzerindeki etkisi. (a) Akım yoğunluğunun H_c üzerindeki etkisi, (b) Akım yoğunluğunun B_s üzerindeki etkisi

Filmin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri ise filmdeki Fe miktarına bağlı olarak gerçekleşen faz yapısı ve tane boyutuna bağımlı olarak hareket etmektedir. Yukarıda tanımlanan koşullarda 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yapılan kaplama sonucunda elde edilen NiFeB üçlü alaşım filminin faz yapısı YMK+HMK olup tane boyutu da 21.85 nm mertebesindedir. Bu koşullarda alaşım filmi en düşük Hc değerine ulaşmaktadır. Artan akım yoğunluğu ile birlikte alaşımın faz yapısı YMK olurken filmin tane boyutu da artış göstermektedir ki bunların sonucunda H_c değerinde bir artış görülmektedir.

NiFeB alaşım filminin manyetik geçirgenlik değeri ise artan akım yoğunluğundan ziyade filmin H_c ve B_s değerine bağlı olarak değişmektedir. Alaşım filminin en yüksek B_s değerine sahip olduğu 5mA/cm^2 akım yoğunluğunda yapılan kaplama için elde edilen manyetik geçirgenlik değeri 9947 G/Oe iken 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen filmin manyetik geçirgenlik değeri 2206 G/Oe'dir. En düşük H_c değerinin elde edildiği 10 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki manyetik geçirgenlik değeri ise 13730 G/Oe'dir.

6.3.1.3 Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının manyetik özelliklere etkisi

NiFeB alaşım filminin manyetik özelliklerine t_{on} zamanının etkisini tespit edebilmek için darbe akım yoğunluğu 10 mA/cm^2 değerinde ve t_{off} zamanı 0.4sn'de sabit tutularak farklı t_{on} (0,2-1sn) zamanlarında NiFeB filmleri elde dilmiştir ki söz konusu alaşımların kimyasal bileşimini gösterir GD-OES sonuçları Şekil 6.7'de bulunmaktadır. t_{on} zamanına bağlı olarak elde edilen farklı kompozisyondaki bu üçlü alaşım filmlerinin manyetik özellikleri ise Şekil 6.33'de verilmiştir.



Şekil 6.33: t_{on} zamanına bağlı olarak NiFeB filmindeki Fe miktarının ve manyetik özelliklerinin değişimi

Darbeli akım ile kaplamada Bölüm 6.1.1.3.'de belirtildiği üzere azalan işlem süresi değeri ile birlikte filmin faz yapısının (111)'den (110)'a doğru bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Başka bir ifade ile azalan t_{on} zamanı anormal kaplamadan dolayı üçlü alaşımdaki Fe miktarının artmasına neden olmaktadır. Film bileşimindeki Fe

miktarının artması filmin doyurma akış yoğunluğu değerinin de artmasına neden olmaktadır. Buna karşılık manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri filmde (111) ve (110) fazlarının birlikte bulunduğu durumda en düşük değerine ulaşmaktadır.

Alaşım filminin yapısında sadece (111) fazının bulunduğu haller yapının en büyük tane boyutuna sahip olduğu koşullar olmasından dolayı en yüksek H_c değeride bu bölgede görülür. (110) fazının oluşmasına neden olan düşük t_{on} zamanlarında ise (111) fazının bulunduğu duruma göre çok daha düşük H_c değerleri elde edilir. Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanına bağlı olarak NiFeB alaşım filminin değişen manyetik geçirgenlik ve ortalama tane boyutu değerleri Tablo 6.14'de verilmiştir.

Tablo 6.14: t_{on} zamanına bağlı olarak filmin tane boyutunun ve manyetik geçirgenlik değerinin değişimi

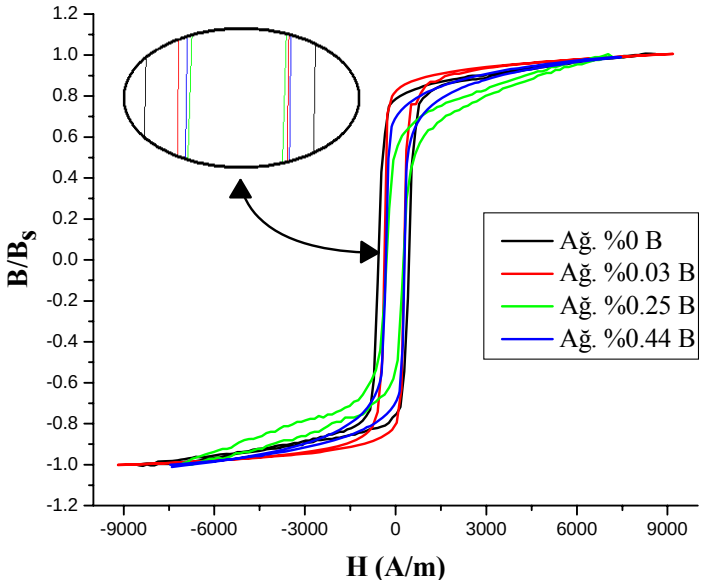
t_{on} (sn)	**Ortalama Tane Boyutu (nm)**	**Manyetik Geçirgenlik (G/Oe)**
1	40.99	1193
0.8	24.03	6908
0.6	21.85	13730
0.4	23.72	3567
0.2	25.52	3809

Tablo 6.14'den de görüldüğü üzere en yüksek manyetik geçirgenlik değeri en küçük ortalama tane boyutuna sahip filmin üretildiği 0.6sn'de elde edilmiştir.

6.3.1.4 NiFeB filmindeki bor miktarının manyetik özelliklere etkisi

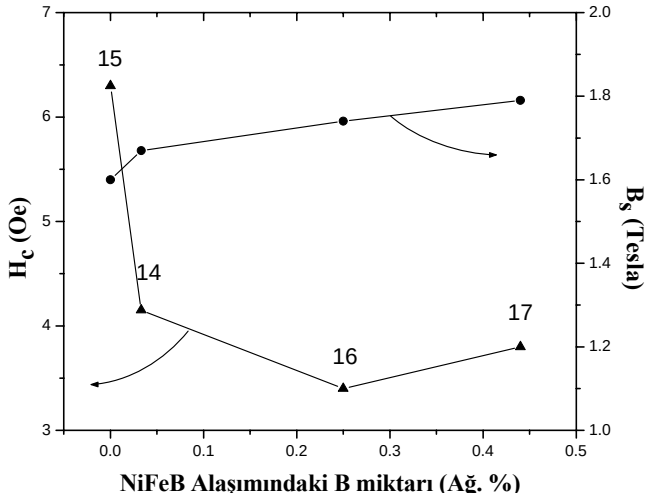
NiFeB alaşım filmindeki farklı B miktarlarının filmin manyetik özelliklerini nasıl etkileyeceğini tespit etmek amacıyla kaplama çözeltisine bor kaynağı olarak ilave edilen DMAB'un miktarı 0-1 g/l aralığında olacak şekilde dört kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrokaplama prosesi için 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu kullanılırken, darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları ise sırası ile 0.2 sn ve 0.4 sn'dir. Elde edilen dört farklı B içerikli NiFeB filmlerinin B-H eğrileri Şekil 6.34'de verilmiştir.

Kim ve arkadaşları [40] akımsız kaplama ile elde ettikleri NiFeB filmlerinin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerleri üzerine çözeltideki DMAB konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır.



Şekil 6.34: Farklı B içeriğine sahip NiFeB filmlerinin B-H düzlem içi histerezis eğrisi eğrileri

Yapılan çalışma ile çözeltideki DMAB konsantrasyonu 0.01 mol/l'den 0.03 mol/l'ye arttırılırken alaşım filminin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri azalma eğiliminde iken doyurma akış youğunluğu değeri hafif bir artış göstermektedir. Çözeltideki DMAB miktarı 0.03 mol/l değerini geçtiğinde ise alaşımın manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri tekrar artış eğilimine girmektedir.



Şekil 6.35: NiFeB filmindeki B miktarının H_c ve B_s değerlerine etkisi

Çalışmanın bu kısmında, elde edilen dört farklı B içerikli NiFeB alaşımının H_c ve B_s değerlerinin değişimi Şekil 6.35'de verilmiştir. Şekil 6.35'den de görüldüğü üzere elde edilen sonuçlar, Kim ve arkadaşlarının [40] ulaştıkları sonuçlara benzerdir. Elektrokaplama prosesi ile NiFeB alaşımının üretimi durumunda en düşük H_c

değerine, alaşım filminin yapısında ağ. % 0.25 B içermesi halinde ulaşılabilecektir. Doyurma akış yoğunluğu açısından ise alaşım filmindeki B miktarının artışı bu manyetik özelliğin az da olsa sürekli olarak artışına neden olmaktadır. Alaşım filminin ağ. % 0-% 0.44 B içerikli bu dört farklı kompozisyonu için manyetik geçirgenlik değerleri ise sırası ile 2861, 9805, 10941 ve 10273 G/Oe olup H_c değerinin en düşük olduğu ağ. % 0.25 B içeren NiFeB filminde en yüksek manyetik geçirgenlik değerine ulaşılmıştır.

6.3.2 CoNiFeB dörtlü alaşımının manyetik özellikleri

Araştırmacılar, son dönemlerde elektronik sektörünün artan taleplerine paralel olarak başta daha yüksek doyurma akış yoğunluğu ve daha düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri olmak üzere genel anlamda manyetik özellikleri, klasik NiFe alaşımlarına göre daha iyi olacak, yeni alaşım filmleri üzerinde yoğun olarak çalışmaktadırlar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki NiFe yapısına alaşım elementi olarak demir grubu metallerinden olan Co'ın takviye edilmesi halinde NiFe alaşımlarına göre, 1.9 T değerlerine ulaşan doyurma akış yoğunluğu ve < 2 Oe mertebelerinde manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerine sahip CoNiFe üçlü alaşımlar elde edebilmişlerdir [22, 23, 43, 148].

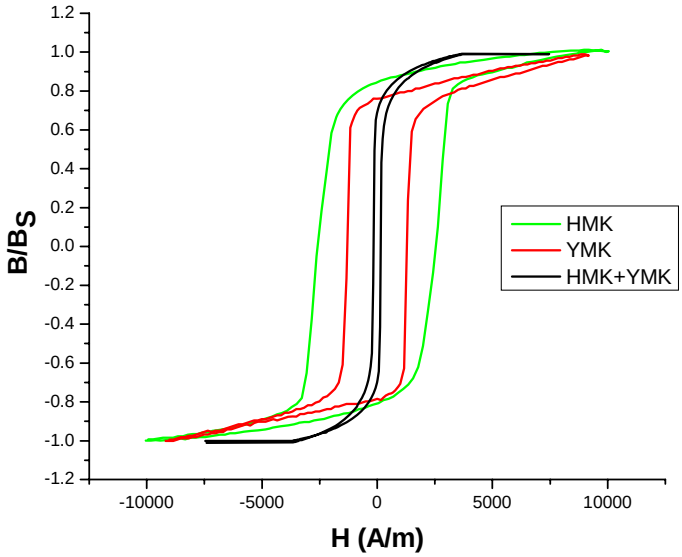
Tez çalışmasının bu kısmında; CoNiFeB dörtlü alaşımı için NiFe ikili sisteminde olduğu gibi, B'un alaşım elementi olarak katılması durumunda ince filmin manyetik özelliklerinin ve EMI ekranlama amacına yönelik olarak manyetik geçirgenlik değerlerinin nasıl değişeceğini belirlemek hedeflenilmiştir. CoNiFeB alaşım filminin manyetik özelliklerinin; alaşım filmindeki Fe miktarına bağlı olarak değişim gösteren filmin faz yapısı ve tane boyutu ile alaşımdaki B miktarı, darbeli akım ile elektrokaplamada t_{on} zamanı ve akım yoğunluğu değerlerinden etkilendiği belirlenmiştir.

6.3.2.1 CoNiFeB filminin faz yapısının ve tane boyutunun manyetik özelliklere etkisi

Elektrokaplama parametrelerine bağlı olarak Bölüm 6.1.2'de ifade edilmeye çalışıldığı üzere CoNiFeB dörtlü alaşım filmlerinin kristal yapıları; YMK, karışık YMK+HMK ve HMK olmak üzere üç farklı durumda bulunabilmektedir. Dörtlü alaşım filminin faz yapısını belirleyici en temel kriter hiç kuşkusuz içerdiği Fe miktarıdır. Film bünyesindeki Fe miktarı yaklaşık ağ. %21-%29 aralığında

bulunduğunda manyetik ince film karışık faz yapısındadır ve bu bileşim aralığında film en küçük tane boyutuna sahiptir. Dörtlü alaşım filmindeki Fe miktarı ağ. %21'den %29'a doğru artış gösterdikçe yapıdaki HMK/(HMK+YMK) oranıda artış sergilemektedir. Ohashi ve arkadaşları [23] ile Saito ve arkadaşlarının yaptıkları [171] çalışmalar, demir grubu alaşım filmlerinden olan CoNiFe üçlü sistemlerin manyetik özelliklerinin, filmin bünyesindeki Fe miktarının arttışı ile değişim gösterdiğini ortaya koymuştur.

Farklı faz yapılarını temsilen üç farklı bileşimdeki CoNiFeB filmlerine ait düzlem içi histerezis eğrileri Şekil 6.36'da verilmiştir. Şekil 6.36'da adı geçen dörtlü alaşımların bileşimleri $Co_{50.92}Ni_{27.69}Fe_{21.22}B_{0.17}$, $Co_{51.8}Ni_{20.31}Fe_{27.78}B_{0.11}$, $Co_{52.11}Ni_{17.52}Fe_{30.3}B_{0.077}$ olup söz konusu ince filmlerin faz yapısı sırası ile YMK, YMK+HMK ve HMK şeklindedir. Bileşimleri verilen dörtlü alaşımlar sırası ile 25, 15 ve 5 mA/cm^2 değerinde darbeli akımlar kullanılarak elde edilmişlerdir. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} zamanı ve işlem süresi ise sırası ile 0.3 sn ve 0.3 şeklindedir.



Şekil 6.36: CoNiFeB filminin faz yapısının B-H düzlem içi histerezis eğrisi

Şekil 6.36'da görüldüğü üzere en büyük H_c değeri, bileşiminde en fazla Fe içeriği bulunan başka bir ifade ile HMK faz yapısına sahip olan dörtlü alaşım filminde görülmektedir. Yapısında YMK fazını bulunduran CoNiFeB alaşımının H_c değeri ise HMK kristal yapısına sahip olan dörtlü alaşım filmine göre daha küçüktür. Üç farklı faz yapısına sahip CoNiFeB filmleri arasında en küçük H_c değerine sahip olan ise karışık faz (YMK+HMK) yapısında olandır. Dörtlü alaşımın bu davranışı NiFeB

sistemi ile karşılaştırıldığında farklılık sergilemektedir. Şekil 6.36'da B-H eğrisi verilen üç farklı bileşimdeki CoNiFeB filminin; tane boyutu, H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik değerleri Tablo 6.15'de verilmiştir.

Tablo 6.15: CoNiFeB faz yapısının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna etkisi

Faz Yapısı	Numune No	Tane Boyutu (nm)	H_c (Oe)	B_s (Tesla)	Manyetik Geçirgenlik (Gauss/Oe)
YMK	30	14.99	16.3	1.62	8554
HMK+YMK	28	12.96	1.93	1.78	15690
HMK	27	27.73	32.3	1.86	7515

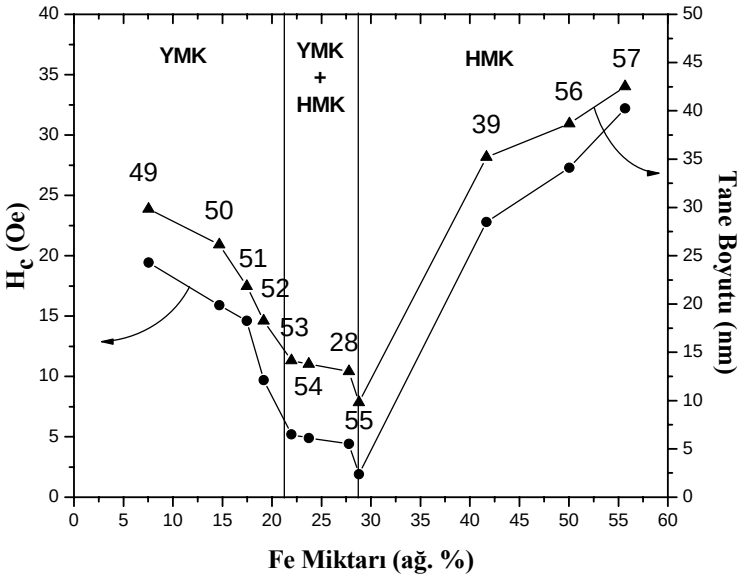
Tablo 6.15 incelendiğinde dörtlü alaşım filminin faz yapısı YMK'dan HMK'ya doğru değişim gösterirken filmin B_s değerinin de artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Alaşım filminin H_c ve manyetik geçirgenlik değerlerinin ise faz yapısına bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir.

Dörtlü alaşım filminin en düşük H_c ve en yüksek manyetik geçirgenlik değerlerinin, yapıda karışık fazın (YMK+HMK) bulunması durumunda elde edileceği gözlemlenmektedir. Osaka ve arkadaşlarının [148] ifade ettikleri gibi demir grubu alaşım filmlerinde en iyi manyetik özellikler HMK ve YMK yapılarının birlikte bulunmaları halinde elde edilmektedir zira her iki fazın çekirdeklenme ve büyüme aşamasında birbirleri ile yarış halinde olmaları dolayısıyla filmda en küçük ortalama tane boyutu değerlerine erişilmektedir.

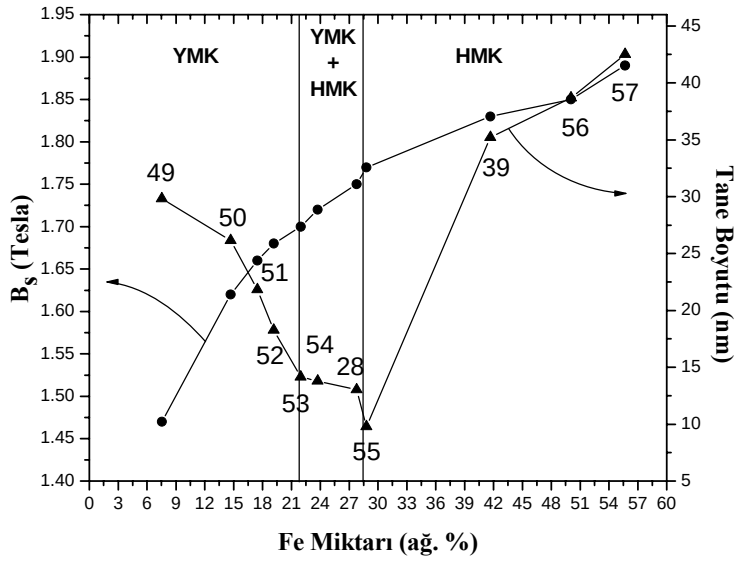
Dörtlü alaşım filmindeki Fe miktarının değişiminin dolayısıyla da filmin faz yapısının ve tane boyutunun değişiminin; H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik değerlerini nasıl etkilediği ise Şekil 6.37'de verilmiştir. Dörtlü alaşım filmindeki Fe miktarının değişiminin dolayısıyla da filmin faz yapısı ve tane boyutu değişiminin; H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik değerlerini nasıl etkilediğini tespit edebilmek için 15 mA/cm^2 darbeli akım yoğunluğunda ve t_{on} (0.02- 2 sn) aralığında olacak şekilde onbir farklı bileşimde CoNiFeB alaşımı elde edilmişitir. Elde edilen dörtlü alaşımların kimyasal bileşimi ve proses parametreleri ekde verilmiştir (bkz. Ek-A.2).

Yukarıda izah edilmeye çalışıldığı üzere dörtlü alaşım filmi için en düşük manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerine alaşımda YMK+HMK fazının var olduğu sürece ulaşılabileceği Şekil 6.37a'da görülmektedir. Osaka ve arkadaşları bu durumu küçük

tane boyutu ile ilişkilendirmişlerdir [24]. Film yapısında tane boyutunun küçük olması tanelerin anizotropi etkisini azaltacağından daha düşük H_c değeri elde edilmesine neden olacaktır [26].



(a)



(b)

Şekil 6.37: CoNiFeB filmindeki Fe miktarının, manyetik özelliklere ve filmin tane boyutuna olan etkisi. (a) Filmdeki Fe miktarının H_c değerine ve tane boyutuna etkisi, (b) Filmdeki Fe miktarının B_s değerine ve tane boyutuna etkisi

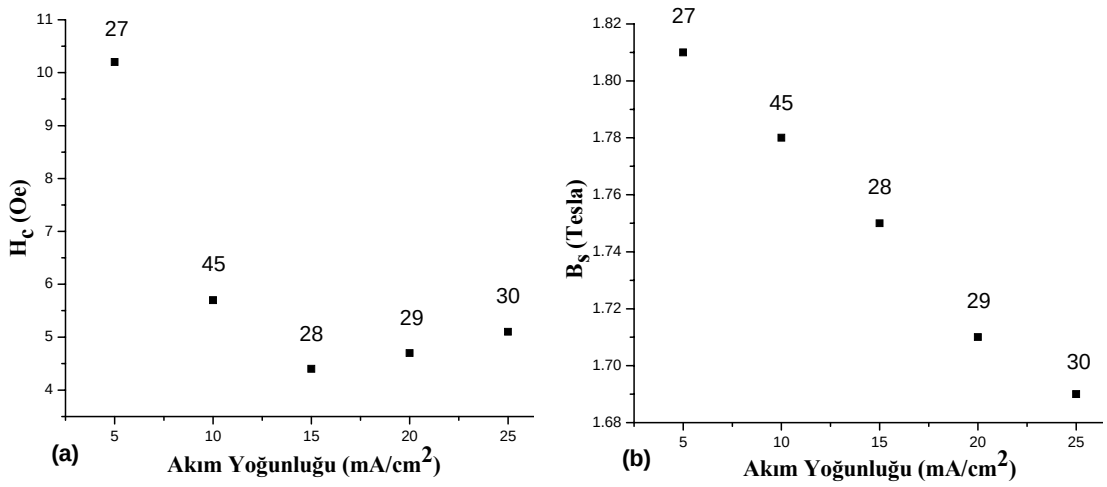
Şekil 6.37b'de görüldüğü üzere alaşım filminin yapısı tek YMK fazından tek HMK fazına değişim gösterirken filmin doyurma akış yoğunluğu değeri sürekli artış eğilimi içerisindedir. Bu bağlamda B_s değerinin filmin tane boyutundan bağımsız olup alaşım filminin faz yapısını tayin eden Fe miktarına bağlı olarak hareket ettiği

söylenebilir ki demir grubu ince film alaşımlarının B_s değerinin alaşımdaki Fe miktarına bağlı olduğu yapılan literatür çalışmalarında da belirtilmiştir [44, 171].

Manyetik geçirgenlik değerleri açısından dörtlü alaşım filmleri irdelendiği ise hiç kuşkusuz düşük H_c ve yüksek B_s değerinin varolduğu bölgede söz konusu manyetik özellik en yüksek değerine ulaşacaktır. Buradan hareketle CoNiFeB filmi için yüksek manyetik geçirgenlik değerlerinin yapıda YMK+HMK fazının bulunduğu durumlarda elde edilebileceği söylenebilir.

6.3.2.2 Akım yoğunluğunun manyetik özelliklere etkisi

CoNiFeB alaşım filmi için kaplama akım yoğunluğunun; doyurma akış yoğunluğu ve manyetik enerjiyi koruyabilirlilik üzerindeki etkisi Şekil 6.38'de gösterilmiştir. Bu amaçla; Tablo 5.2'de yeralan bir nolu kaplama banyosunda 5, 10, 15, 20 ve 25 mA/cm^2 olacak şekilde darbeli akım kullanılmıştır. Darbeli akım uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları sırası ile 0.3 sn ve 0.7 sn'dir. Bu değerlerden hareketle darbeli akım için kullanılan işlem süresi değerinin 0.3 olacağı hesaplanmıştır.



Şekil 6.38: Kaplama akım yoğunluğunun manyetik özellikler üzerindeki etkisi. (a) Akım yoğunluğunun H_c üzerindeki etkisi, (b) Akım yoğunluğunun B_s üzerindeki etkisi

Elektrokaplama prosesi sırasında uygulanan darbeli akım yoğunluğunun artışı ile birlikte film bünyesindeki Fe miktarının azalması ve buna bağlı olarakta Ni miktarının artması sonucunda HMK difraksiyon pikinin şiddeti azalırken YMK difraksiyon pikinin şiddeti artış göstermektedir ki başka bir ifade ile akım yoğunluğunun artışı ile HMK yapısından YMK yapısına bir geçiş olduğu ifade edilebilir (Şekil 6.16). Bölüm 6.2.2.1'de de belirtildiği üzere alaşım filminin

manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değeri filmin faz yapısına ve dolayısıyla tane boyutuna bağlı iken doyurma akış yoğunluğu değeri filmdeki Fe miktarına bağlıdır. Bu bilgilerin ışığı doğrultusunda Şekil 6.38 değerlendirilecek olursa; artan akım yoğunluğuna bağlı olarak filmin kristal yapısı sırası ile HMK, YMK+HMK ve YMK olup en düşük tane boyutunun bulunduğu karışık faz 15 mA/cm^2 değerinde elde edilmektedir ve yine en düşük H_c değeri (4.4 Oe) bu bölgede elde edilmiştir. YMK fazına göre daha büyük tane boyutu içeren HMK fazında (YMK fazı için 14.99nm, HMK fazı için 27.73nm.) H_c değeri 10.2 Oe mertebesinde iken YMK fazında bu değer 5.1 Oe'e düşmektedir. Şekil 6.38b incelendiğinde ise artan darbeli akım yoğunluğu değeri ile alaşımdaki Fe miktarının azalması (Şekil 6.17c) sonucunda B_s değerinde 1.69 Tesla'a varan düşüşler görülmektedir.

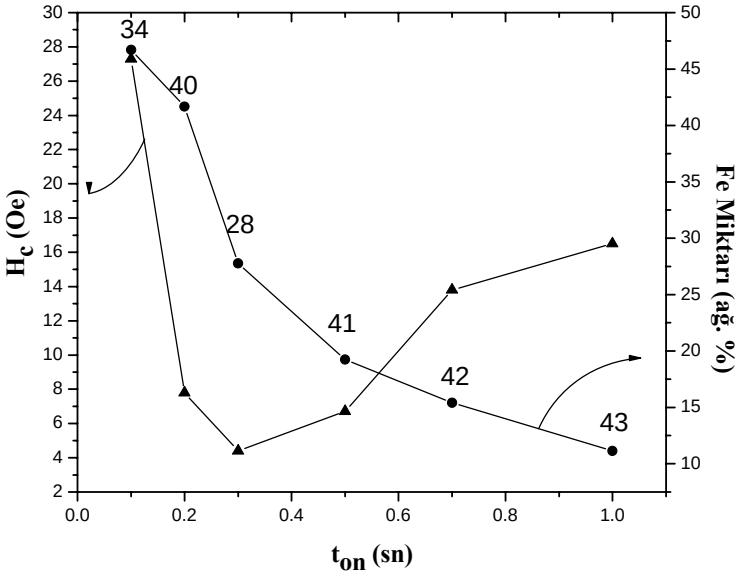
CoNiFeB alaşım filminin manyetik geçirgenlik değeri ise artan akım yoğunluğundan ziyade filmin H_c ve B_s değerine bağlı olarak değişmektedir. Alaşım filminin en yüksek B_s değerine sahip olduğu 5mA/cm^2 akım yoğunluğunda yapılan kaplama için elde edilen manyetik geçirgenlik değeri 7342 G/Oe iken 25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen filmin manyetik geçirgenlik değeri 9973 G/Oe'dir. Bünyesinde çok az YMK olacak şekilde karışık faz barındıran 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilen dörtlü alaşım filminin manyetik geçirgenlik değeri 8651 G/Oe değerindedir. En düşük H_c değerinin elde edildiği 15 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki manyetik geçirgenlik değeri ise 11608 G/Oe'dir.

6.3.2.3 Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanının manyetik özelliklere etkisi

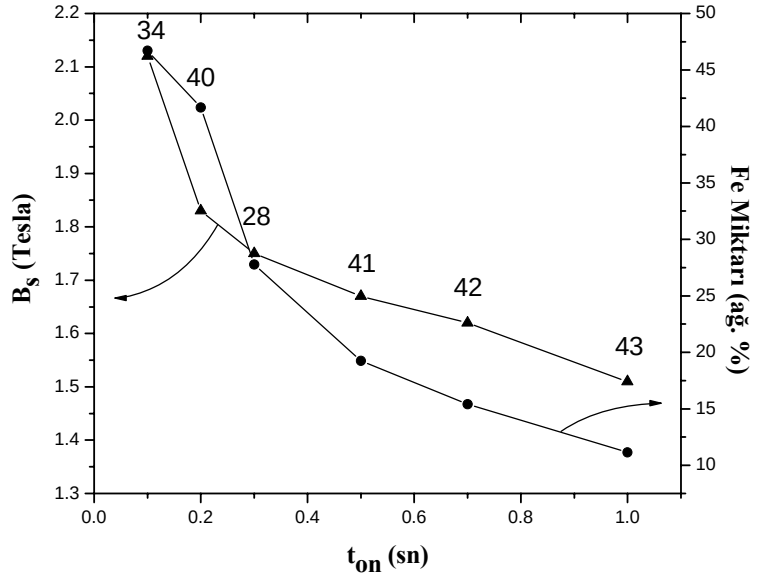
Dörtlü alaşım filminde t_{on} zamanının H_c, B_s ve manyetik geçirgenlik olmak üzere manyetik özelliklere etkisini tespit edebilmek için darbe akım yoğunluğu 15 mA/cm^2 değerinde olacak şekilde t_{off} zamanı 0.7 sn'de sabit tutularak farklı t_{on} (0,1-1sn) zamanlarında CoNiFeB filmleri elde dilmiştir. Farklı işlem süresi değerlerinde elde edilen bu fimlerin XRD paternleri Şekil 6.21'de ve kimyasal bileşimini gösterir GD-OES sonuçları da Şekil 6.22'de mevcut olup t_{on} zamanına bağlı olarak elde edilen farklı kompozisyondaki dörtlü alaşım filmlerinin manyetik özellikleri Şekil 6.39'da verilmiştir.

Darbeli akım değişkenlerinden biri olan t_{on} değeri 1sn'den 0.1sn değerine doğru azalırken ve buna bağlı olarak da işlem süresi değeri 0.58'den 0.12 değerine doğru

düşüş gösterirken filmin faz yapısının (111)'den (110)'a doğru bir değişim sergilediği Şekil 6.21'de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.39: t_{on} zamanına bağlı olarak CoNiFeB filmindeki Fe miktarının ve manyetik özelliklerinin değişimi

Darbeli akım ile elektrokaplama prosesinde t_{on} zamanının 1 ve 0.7 sn olduğu durumlarda alaşım filmindeki baskın fazın YMK olduğu dolıyısı ile alaşım filminin bünyesinde barındırdığı Fe miktarının az olmasından dolayı B_s değerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık t_{on} zamanının azalmaya devam etmesi ile (0.5 ve 0.3sn) alaşım filminde ana faz YMK olmakla birlikte az miktarda HMK fazının da

varolduğu görülmüştür ki bu durumda filmin yapısındaki Fe miktarında artış gözleneceğinden B_s değeri artarken aynı zamanda alaşım filminin en düşük tane boyutuna sahip olmasından dolayı en düşük H_c değeri de yine bu t_{on} zaman aralığında görülmektedir. Kaplama prosesinde t_{on} zamanının daha da düşürülmesi halinde (0.2 sn), Fe'in anormal davranışının baskın olmasından dolayı, filmde HMK fazının miktarının arttığı başka bir ifade ile alaşımdaki Fe miktarının arttığı ve buna bağlı olarak B_s değerinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. t_{on} zamanının 0.1 sn olması halinde ise HMK tek başına baskın faz olarak bulunacaktır. Filmin yapısında baskın fazın HMK olması halinde yapıdaki tane boyutu, yapıda diğer fazların bulunması haline göre, daha büyük olacağından en yüksek H_c değeri bu fazın varlığında elde edilecektir yine baskın fazın HMK olması hali yapıdaki Fe içeriğinin daha yüksek olacağı anlamına gelmektedir ki bu da daha yüksek B_s değeri demektir (Şekil 6.39).

Darbeli akım ile kaplamada t_{on} zamanına bağlı olarak CoNiFeB alaşım filminin değişen manyetik geçirgenlik ve ortalama tane boyutu değerleri Tablo 6.16'da verilmiştir.

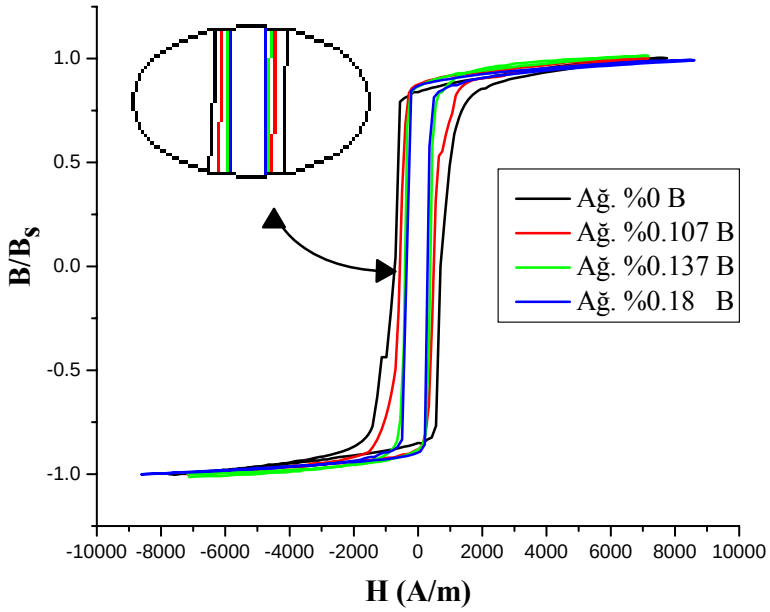
Tablo 6.16: t_{on} zamanına bağlı olarak filmin tane boyutunun ve manyetik geçirgenlik değerinin değişimi

t_{on} (sn)	**Ortalama Tane Boyutu (nm)**	**Manyetik Geçirgenlik (G/Oe)**
1	26.85	5975
0.7	26.05	6997
0.5	18.03	9319
0.3	12.96	11608
0.2	33.82	7266
0.1	37.68	6281

Alaşım filminin sahip olduğu manyetik geçirgenlik değerinin yüksek olabilmesi için filmin, doyurma akış yoğunluğu değerinin yüksek olması kadar manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerinin de düşük olması gerekmektedir. Bu bağlamda Tablo 6.16'a bakıldığında en yüksek manyetik geçirgenlik değeri, yapısında karışık fazın oluşmasını sağladığı için t_{on}= 0.3 sn'de elde edilmiştir.

6.3.1.4 CoNiFeB filmindeki bor miktarının manyetik özelliklere etkisi

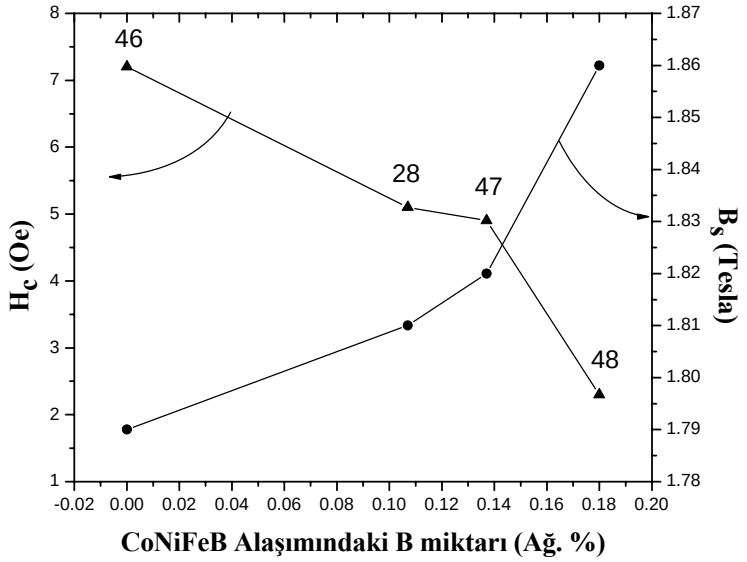
CoNiFeB alaşım filmindeki farklı B miktarlarının filmin manyetik özelliklerini nasıl etkileyeceğini tespit etmek amacıyla kaplama çözeltisine bor kaynağı olarak ilave edilen DMAB'un miktarı 0-1 g/l aralığında olacak şekilde dört farklı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrokaplama prosesi için 15 mA/cm^2 değerinde darbeli akım yoğunluğu kullanılırken, elektrokaplama uygulamasında seçilen t_{on} ve t_{off} zamanları ise sırası ile 0.3 sn ve 0.7 sn'dir. Elde edilen dört farklı B içerikli CoNiFeB filmlerinin düzlem içi histerezis eğrileri Şekil 6.40'da verilmiştir.



Şekil 6.40: Farklı B içeriğine sahip CoNiFeB filmlerinin düzlem içi histerezis eğrileri

Şekil 6.40 incelendiği zaman alaşım filmindeki B miktarının artışına bağlı olarak filmin manyetik enerjiyi koruyabilirlilik değerinde azalma eğilimi olduğu görülmektedir. Elektrokaplama yöntemi kullanılarak CoNiFeB üretimine yönelik literatürde yer alan tek çalışma Chesnutt tarafından yapılmıştır ve kendisi kaplama çözeltisinde artan DMAB miktarının filmin H_c değerini nasıl etkileyeceği üzerinde durmuştur [215]. Söz konusu çalışmada çözeltide artan DMAB miktarı dolyısıyla da alaşım filminde artan B miktarına bağlı olarak H_c değerinde azalmanın olacağını tespit etmiştir ki bu sonucun benzeri Şekil 6.40'da da görülmektedir.

Dörtlü alaşım filminin bünyesinde yeralacak farklı B miktarlarına bağlı olarak filmin H_c ve B_s değerlerindeki değişim Şekil 6.41'de verilmiştir.



Şekil 6.41: CoNiFeB filmindeki B miktarının H_c ve B_s değerlerine etkisi

CoNiFeB alaşım filminin yapısındaki B miktarına bağlı olarak sahip olabileceği en düşük Hc değerine, alaşım filminin yapısında ağ. % 0.18 B içermesi halinde ulaşılmıştır. Doyurma akış yoğunluğu açısından ise alaşım filmindeki B miktarının artışı bu manyetik özelliğin azda olsa sürekli olarak artışına neden olmaktadır. Alaşım filmindeki B miktarının artışına bağlı olarak H_c değerindeki azalma, B'un filmin tane boyutu üzerindeki küçültücü etkisi ile açıklanabilir (bkz.Tablo 6.12). Tane boyutunun küçük olması tanelerin anizotropi etkisini azaltacağından [26], H_c değerindeki azalma süpriz olmayacaktır.

Dörtlü alaşım filminin ağ. % 0-% 0.18 B içerikli bu dört farklı kompozisyonu için manyetik geçirgenlik değerleri ise sırası ile 6811, 7346, 9506 ve 11837 G/Oe olup H_c değerinin (2.3 Oe) en düşük olduğu ağ. % 0.18 B içeren CoNiFeB filminde en yüksek manyetik geçirgenlik değerine ulaşılmıştır.

6.4 Genel Sonuçlar

Elektrokaplama yöntemi, akımsız ve vakum altında kaplama yöntemlerine göre teknik olarak basit olmasının yanında yatırım maliyetinin düşük ve elde edilecek ürünün istenilen nitelikte olmasına yönelik olarak kontrol edilebilecek proses parametrelerinin (akım yoğunluğu, t_{on}, t_{off} zamanı, işlem süresi vb.) mevcut olması sebebi ile diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bu noktadan hareketle tez çalışması sırasında elde etmeyi hedeflediğimiz NiFeB ve CoNiFeB üçlü ve dörtlü alaşım filmleri için elektrokaplama prosesi kullanılmıştır. Literatürde 3'lü ve 4'lü

sistem için tercih edilen üretim yöntemi genellikle akımsız kaplama olup elektrokaplama yöntemi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB alaşım sistemlerinin proses parametrelerinden (kullanılan akımın niteliği, akım yoğunluğu değeri, t_{on} süresi ve banyo bileşimi) nasıl etkilendiğine dair detaylı bir çalışma mevcut değildir.

Demir grubu metal alaşımlarının sahip oldukları manyetik özellikler kadar elektrokaplama prosesinde farklı bir davranış olan anormal kaplama olayını sergiledikleri için de bu alaşımlar (NiFe, CoNi, CoNiFe, CoFe, CoNiFeS gibi) hakkında literatürde pekçok çalışmaya rastlamak mümkündür [1,11-20, 22-30]. Demir grubu elementlerinin ikili ya da üçlü alaşımlarını elde etmek amacıyla elektrokaplama prosesi kullanılırken, Ni^{+2}'in redüksiyonunun baskın olarak gerçekleşmesi beklenir ancak aynı kaplama çözeltisinden Fe^{+2} ve/veya Co^{+2}'ın redüksiyonunun daha baskın gerçekleşmesi araştırmacıların özel ilgisini çekmiştir [90, 91]. Kaplama çözeltisi içerisinde Fe^{+2} ve/veya Co^{+2}'ın olmadığı durumlarda Ni^{+2}'in kaplanması daha kolay gerçekleşmektedir. Teorik olarak, alaşım kompoziyonuna bakıldığında Ni^{+2}'in varlığının diğer elementlere göre daha fazla olması beklenirken, çözelti bileşiminde Fe^{+2} ve/veya Co^{+2}'ın olması Ni^{+2}'in katot yüzeyi üzerine birikmesini engellemektedir. Bu durum Andricacos ve arkadaşları [201] tarafından Fe^{+2}'nin katot yüzeyinde birikmeye başlamasını takiben Ni^{+2}'in kısmi akım yoğunluğunun azalması ile açıklanmaktadır. NiFe ve CoNiFe alaşımları için söz konusu olan bu davranış NiFeB ve CoNiFeB sistemlerinde de görülmüştür.

Gerek NiFeB gerek ise CoNiFeB alaşım filmlerinin yapısal özellikleri üzerine akım yoğunluğu değerinin ve niteliğinin (doğru akım ve darbeli akım) kuvvetli şekilde etki ettiği yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Kaplama prosesinde doğru akım kullanılması halinde tek değişken akım yoğunluğu iken darbeli akım kullanılması halinde akım yoğunluğunun yanında t_{on} ve işlem süresi de birer değişken olarak yerini almaktadır.

NiFeB alaşım sisiteminde doğru akım kullanılması halinde akım yoğunluğu 5'den 20 mA/cm^2 değerine artarken alaşım filmindeki Fe miktarının yaklaşık ağ. %83.7'den ağ. %50.96'a düştüğü gözlemlenmiştir, buna karşılık Ni ve B miktarında artış tespit edilmiştir (Şekil 6.2). Benzer davranış CoNiFeB sisteminde de gözlemlenmiştir ki burada akım yoğunluğu 5'den 25 mA/cm^2'ye yükseltilirken Fe'in yaklaşık ağ.%30.08'den ağ. %16.53'e ve Co miktarının da yaklaşık ağ. % 52.92'den ağ. %47.89'a kadar azaldığı görülmektedir (Şekil 6.14). Horkans [138], NiFe ikili

sistemi için yaptığı çalışmada akım yoğunluğunun artması ile filmin Fe içeriğinin azalmasını, reaksiyon hızını kontrol eden adımın yayınma olması sonucunda katodik bölgenin Fe'ce fakirleşmesi olarak açıklamaktadır. Bu bilgiden hareketle NiFeB ve CoNiFeB sistemleri için düşük akım yoğunluklarında anormal kaplamanın baskın olduğu buna karşılık artan akım yoğunluğu ile anormal kaplamanın yerini yavaş yavaş normal kaplamaya bıraktığı sonucuna varılabilir.

Elektrokaplama sisteminde darbeli akım kullanılması halinde ise yine artan akım yoğunluğu ile birlikte hem NiFeB hem de CoNiFeB sistemlerinde daha az soy olan Fe ve Co'ın miktarlarında azalma görülürken Ni ve B miktarlarında artış gözlemlenmiştir (Şekil 6.4 ve Şekil 6.17). Literatürde aynı akım yoğunluğu değerleri için darbeli akım ile elde edilen Fe miktarının doğru akım ile elde edilenden daha fazla olacağı belirtilmiştir [14, 199]. Yapılan çalışmada her iki alaşım için de bu literatür bilgisinin özellikle anormal kaplamanın etkin olduğu düşük akım yoğunluklarında geçerli olduğu tespit edilmiştir.

NiFeB ve CoNiFeB alaşım sistemlerinin kristal yapılarına bakılacak olursa üç temel yapı ile karşılaşılır ki bunlar; yüzey merkezli kübik yapı (YMK), hacim merkezli kübik yapı (HMK) ve her iki fazın birlikte bulunduğu ve karışık faz olarak isimlendirilen (YMK+HMK) yapıdır. Alaşım filmlerinde artan akım yoğunluğu ile birlikte Fe miktarının azalması filmdeki kristal yapıyı doğrudan etkilemektedir. NiFeB alaşımı için yapıda yaklaşık ağ. % 70'in üzerinde Fe bulunması halinde alaşım filmi HMK yapısında iken Fe miktarının yaklaşık ağ. % 55-70 arasında olması durumunda ise manyetik ince film karışık faz yapısında olacaktır. Üçlü alaşım filminin yaklaşık ağ. %55'nin altında Fe içermesi durumunda ise kristal yapı YMK olacaktır. CoNiFeB dörtlü alaşım sisteminde karışık faz, filmin ağ. % 21-29 aralığında Fe içermesi halinde elde edilebilecektir. Alaşım filminin yaklaşık ağ. %21'in altında Fe içermesi halinde kristal yapı YMK olurken Fe miktarının yaklaşık ağ. % 29'un üzerine çıkması halinde ise kristal yapı HMK olacaktır.

NiFe ve NiFeCo alaşım filmlerinin tane boyutunun, filmin kristal yapısına bağlı olduğu yapılan literatür çalışmaları ile belirtilmiştir [17, 24, 162]. Yapılan çalışmalarda hem NiFeB hem de CoNiFeB alaşım filmleri için de en küçük tane boyutunun filmde karışık fazın (YMK+HMK) bulunduğu durumlarda elde edileceği tespit edilmiştir. Başka bir ifade ile NiFeB üçlü sistemi için tane küçülmesi HMK yapıdan HMK+YMK yapıya, CoNiFeB dörtlü sistemi içinde YMK yapıdan

HMK+YMK yapıya geçişte gerçekleşmektedir. NiFeB ve CoNiFeB sistemleri için elde edilen en küçük tane boyutu miktarları ve bu tane boyutlarına sahip alaşımların bileşimleri sırası şöyledir; yaklaşık ağ. $Ni_{34.86}Fe_{65.09}B_{0.059}$ alaşımı için 21.85nm ve yaklaşık ağ. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.09}$ alaşımı için ise 10.21nm. NiFeB filmi için karışık faz dışındaki hallerde tane boyutunu belirleyici unsur yapıdaki Fe miktarı olmuştur. Üçlü alaşım sistemindeki Fe miktarı yaklaşık ağ. %88.5'dan ağ. %50.2'e azalırken alaşım filminin tane boyutu 25.52'den 27.58 nm' e yükselmektedir. Başka bir ifade ile YMK yapılı NiFeB filmlerinin tane boyutları, HMK yapılı NiFeB filmlerinden daha büyük olarak elde edilmiştir, buna karşılık CoNiFeB filmlerinde durum bunun aksidir zira burda yapının tane boyutunu belirleyici etken filmin ne kadar Fe içerdiği değildir. CoNiFeB filmlerinde düşük istif hatası enerjisine sahip olan Co'ın etkisi ile YMK yapıda ikizlenmenin oluşumu tane boyutunun HMK yapılı dörtlü alaşım filmlerine göre daha küçük olmasını sağlamıştır. Dörtlü sistemde yapıda sadece YMK fazının bulunması durumunda alaşım filminin tane boyutu 14.99 nm iken faz yapısının sadece HMK olması halinde ise tane boyutu miktarı 27.73 nm'ye kadar artış göstermektedir. Üçlü ve dörtlü alaşımların tane boyutları birbirleri ile mukayese edildiğinde ise dörtlü alaşımdaki tane boyutlarının daha küçük olduğu görülmektedir.

Elektrokaplanmış filmin bileşiminin oluşumunda en önemli değişkenlerden biri olan kaplama çözeltisindeki metal iyonlarının konsantrasyonunun etkisi NiFeB ve CoNiFeB filmleri için de değerlendirilmiştir. Buna göre NiFeB üçlü alaşımı için kaplama çözeltisindeki Fe^{+2} iyonu konsantrasyonundaki değişim, alaşım filmindeki Fe miktarına lineer olmayacak şekilde (Şekil 6.5) yansımıştır ki bu da Fe'in bu sistem içindeki anormal kaplama yapısından ileri gelmektedir. Aynı şekilde CoNiFeB dörtlü alaşım sistemi için kaplama çözeltisindeki Fe^{+2} ve Co^{+2} iyonu konsantrasyonundaki değişim, alaşım filmindeki Fe ve Co miktarına lineer olmayacak şekilde yansımaktadır (Şekil 6.19 ve Şekil 6.20). Literatürde NiFe ve NiFeCo sistemleri için geçerli olan kaplama banyosunda yeralan metal iyonu (Fe^{+2} ve/veya Co^{+2}) konsantrasyonundaki değişikliğin alaşım filmindeki metal (Fe ve/veya Co) içeriğine lineer olmayacak şekilde yansıdığı bilgisinin, NiFeB ve CoNiFeB sistemleri içinde geçerli olduğu bu çalışma ile tespit edilmiştir. CoNiFeB filminin bileşimine, sırası ile çözeltideki Fe/Co ve Co/Fe konsantrasyonu oranlarının etkisi

incelendiğinde ise alaşımda tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni şeklinde olacağı görülmüştür.

Alaşım filmlerinin elektrokaplama prosesinde akım niteliği olarak darbeli akımın tercih edilmesi, alaşım filminin kristal yapısını ve dolayısıyla da filmin tane boyutunu kontrol edebilmek adına yararlı olacaktır. Darbeli akım uygulamalarında müdahale edilebilecek başlıca değişkenler t_{on} ve t_{off} dolayısı ile darbe frekansı ve işlem süresi değerleridir. Darbeli akım kullanılarak NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmlerinin elde edilmesine yönelik literatürde bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Darbeli akım değişkenlerinden biri olan t_{on} değeri, NiFeB ve CoNiFeB filmindeki Fe miktarlarını ve buna bağlı olarak da alaşım filminin faz yapısını doğrudan etkilemektedir (Şekil 6.7 ve Şekil 6.22). Elektrokaplama prosesinde sabit t_{off} zamanına göre t_{on} zamanı azalırsa, başka bir ifade ile işlem süresi kısalırsa, çözeltiden, katot-çözelti arayüzeyine gerçekleşecek diffüzyon zamanı artacağından katot-çözelti arayüzeyinde oluşacak konsantrasyon farkı azalacaktır. Katot yüeyinde konsantrasyon farkının azalması ise üçlü ve dörtlü alaşım filmindeki Fe miktarı artışına yolaçacaktır. Üçlü sistem için t_{on} zamanı 1sn'den 0.2 sn'e azalırken alaşım filmindeki Fe miktarının yaklaşık ağ. %55'den ağ. %85'e, dörtlü sistem için ise t_{on} zamanı 1sn'den 0.1 sn'e azalırken filmdeki Fe miktarının yaklaşık ağ.%11'den ağ. %45'e arttığı görülmüştür. Elektrokaplama prosesinde t_{on} zamanının azalması durumunda bileşimdeki artan Fe miktarı ile alaşım filmlerinin kristal yapısı sırası ile YMK$\rightarrow$YMK+ HMK$\rightarrow$HMK yapıya doğru bir değişim göstermiştir ki buna paralel olarak da alaşım filmlerinin tane boyutları değişmiştir. Darbeli akım ile kaplamada faz yapısına t_{on} zamanı kadar bu zamanın uzunluğunun da etki ettiği görülmüştür (Şekil 6.23). Sabit işlem süresi olmak şartı ile t_{on} zamanının 0.3, 3 ve 30 sn olması durumunda dörtlü alaşımdaki Fe miktarının sırası ile yaklaşık ağ. %27.78, 16.47 ve 12.5 değerlerinde olduğu buna karşılık Ni miktarının yaklaşık ağ. % 20.31, 29.39 ve 33.04 şeklinde arttığı görülmüştür. Dörtlü alaşım sisteminde artan Ni miktarına paralel olarak alaşımdaki B miktarı da artış eğilimi sergilemiştir ki bunun nedeni t_{on} değerinin kütle taşınım zamanından daha uzun olması halinde Fe'in kaplama hızının azalması ile açıklanabilmektedir [27].

Demir grubu metal alaşımlarına özellikle manyetik özellikleri iyileştirmak adına yapılan B katkısı genelde akımsız kaplama yöntemi ile olmuştur [25, 40, 118]. Çalışmamızda NiFe ve CoNiFe sistemlerine alaşım elementi olarak B'un ilave

edilebilmesi için kaplama çözeltisinde dimethylamine borane (DMAB) kullanılmıştır. Hem NiFeB hem de CoNiFeB sistemlerinde, kaplama çözeltisindeki DMAB artışı ile filmdeki B miktarı arasında lineer bir ilişki bulunmamaktadır (Şekil 6.10 ve özellikle Şekil 6.27) bu da DMAB'un akımsız kaplamada olduğu gibi indirgeyici reaktif olarak görev yapmak yerine elektrokimyasal reaksiyona uğradığı düşüncesini kuvvetlendirmektedir.

Elektrokaplama ile elde edilen üçlü ve dörtlü alaşım filmlerindeki farklı B miktarlarının filmin yapısını nasıl etkileyeceğine yönelik literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Bu amaçla farklı miktarlarda B içeren üçlü ve dörtlü alaşım filmlerinin XRD sonuçlarına bakıldığında difraksiyon piki şiddetlerinin alaşımdaki artan B miktarı ile birlikte küçüldüğü tepit edilmiştir (Şekil 6.9 ve Şekil 6.26). Filmlerin, Scherrer formülü kullanılarak elde edilen ortalama tane boyutlarına bakıldığında ise üçlü sistem içindeki B miktarı ağ. %0'dan ağ. %0.44'e varan bir artış gösterirken filmin tane boyutunun 26.72nm'den 23.09nm'e, dörtlü sistem için de B miktarı ağ. %0'dan ağ. %0.18'e yükselirken ince filmin tane boyutunun 14.39nm'den 10.82nm'e azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle her iki alaşım filmi için de artan B miktarı ile tane boyutunun azaldığı ifade edilebilir.

Elektrokaplanmış NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmlerinin manyetik özellikleri (doyurma akış yoğunluğu (B_s) , manyetik enerjiyi koruyabilirlilik (H_c) ve manyetik geçirgenlik (μ)) üzerine kaplama parametrelerinin etkisini içeren bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

Elektrokaplama sisteminde kullanılan akım yoğunluğu değerindeki artış ile her iki alaşım filminde de bileşimdeki Fe miktarının azaldığı bilinmektedir. Manyetik enerjiyi koruyabilirlilik açısından bakıldığında H_c değerinin, filmin tane boyutu ile ilgili olduğu buna karşılık B_s değerinin filmin içerdiği Fe miktarına bağlı olduğu ise bir literatür bilgisidir [23, 171]. Bu bağlamda elektrokaplama prosesinde artan akım yoğunluğu ile birlikte NiFeB ve CoNiFeB filmlerindeki Fe miktarı azalacağından B_s değeri azalma göstermiştir. Artan akım yoğunluğu değeri filmin kristal yapısını etkileyeceği için en düşük H_c değerine karışık fazın (YMK+HMK) oluşmasını sağlayan akım yoğunluğu değerlerinde ulaşılmıştır ki bu akım yoğunluğu değerleri üçlü sistem için 10 mA/cm^2, dörtlü sistem için 15 mA/cm^2'dir (Şekil 6.32 ve Şekil 6.38). Alaşım filmlerinin manyetik geçirgenlik değerleri ise B-H eğrilerinin türevi ile elde edildiğinden genel anlamda en yüksek B_s ve en düşük H_c değerinin mevcut

olduğu alaşımlarda en yüksek manyetik geçirgenlik değerinin de elde edileceği ifade edilebilir.

Darbeli akım ile kaplama prosesindeki t_{on} zamanının manyetik özellikler üzerindeki etkisine bakıldığında ise alaşımda oluşan faz yapısının, H_c değerinin oluşmasında etken olduğu, yine artan t_{on} zamanına bağlı olarak alaşımdaki Fe miktarının azalması sonucunda B_s değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.33 ve Şekil 6.39). Bu noktada; alaşımdaki faz yapısını ve kompozisyondaki Fe miktarını etkileyecek elektrokaplama parametreleri ile üçlü ve dörtlü alaşım filmlerinin manyetik özelliklerinin değiştirilebileceği ifade edilebilir.

Alaşım filmlerine ilave edilen B miktarına bağlı olarak filmin tane boyutu azaldığı için her iki alaşım filmi için de Hc değeri artan bor miktarına bağlı olarak azalma yönünde bir eğilim gösterirken, B_s değerinde çok ufak bir artış gözlemlenmiştir. Alaşımın H_c değerindeki azalmasına bağlı olarak manyetik geçirgenlik değerinde de artan B miktarı ile artış gözlemlenmiştir.

Düşük frekanslı manyetik kaynakların ekranlanması amacına yönelik olarak NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmlerinin her ikisi için de manyetik geçirgenlik değerinin mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle elde edilecek üçlü ve dörtlü alaşım filmlerinin H_c ve B_s değerleri açısından bir optimumda buluşmak gerekliliği ortadadır zira manyetik geçirgenlik değerinin B_s/H_c olduğu gözardı edilmemelidir. Bu amaçla her iki alaşım filminde de karşık fazın (YMK+HMK) oluşması halinde H_c değeri azalır ancak filmlerdeki B_s değeri de, yüksek manyetik geçirgenlik değeri elde edilebilecek şekilde, olabildiğince yüksek bir değerde olacaktır.

Literatür çalışmaları göstermektedir ki [217-220]; düşük frekanslarda çalışan cihazlara uygulanan ekranlama etkinliği, kullanılan ekranlama malzemesinin manyetik geçirgenlik değerinin artması ile yükselmektedir. Yapılan çalışmalarla elde edilen sonuclara göre ekranlama malzemesinin, cinsine bağlı olarak, manyetik geçirgenlik değerindeki artış ile ekranlama etkinliği bir kaç dB'den bir kaç kat dB değerine kadar artış göstermektedir. Örneğin Töpfer ve arkadaşları [217], polimer bağlı ferrit malzemesinin manyetik geçirgenlik değerinin 1500'den 2000'e artması halinde elde edilecek ekranlama etkinliğinin 10-12dB civarında olacağını tespit etmişlerdir. Bu çalışmalardan hareketle gerek üçlü gerekse dörtlü alaşımlar için en

yüksek manyetik geçirgenlik değerinin elde edildiği alaşımların ekranlama etkinliğinin yüksek olacağı düşünülmektedir.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada; elektrokaplama yöntemi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB olmak üzere sırası ile üçlü ve dörtlü alaşımların yapısal, manyetik ve düşük frekanslı manyetik alanları ekranlayabilme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Demir grubu manyetik ince film alaşımlarının üretiminde akımsız kaplama ve vakum altında kaplama tekniklerine göre daha basit, daha ucuz ve istenilen özellik ve yapıda alaşım filmi üretimine yönelik olarak kontrol edilebilecek proses parametrelerinin daha fazla olması nedeni ile elektrokaplama prosesi kullanılmıştır. Elektrokaplama yöntemi ile üretilen NiFeB ve CoNiFeB alaşım sistemlerinin proses parametrelerinden (kullanılan akımın niteliği, akım yoğunluğu değeri, t_{on} süresi ve banyo bileşimi) nasıl etkilendiğine dair literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısı ile bu konulardaki bulgular orijinaldir.

- Elektrokaplama prosesinde kullanılan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak hem NiFeB hem de CoNiFeB alaşım filmlerinin bileşimleri değişiklik göstermiştir. Gerek doğru akım gerek ise darbeli akım kullanılması halinde artan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak NiFeB alaşım filmlerinde Fe miktarı azalırken Ni ve B miktarı artış göstermektedir. CoNiFeB sistemi için de benzer şekilde artan akım yoğunluğu değeri ile Fe ve Co miktarında azalma görülürken Ni ve B miktarında artış görülmüştür.

- Demir grubu metallerin alaşım kaplamasına termodinamik olarak bakıldığında alaşımda tercihli olarak kaplamanın Ni>Co>Fe sırası ile gerçekleşeceği beklenirken başka bir ifade ile alaşım filminde miktarsal olarak en fazla Ni'in bulunacağı düşünülürken özellikle düşük akım yoğunluğu değerlerinde (5-10-15 mA/cm^2) NiFeB sistemi için Fe, CoNiFeB sistemi için de Co ve Fe'in miktarının Ni'in miktarına göre daha fazla

bulundukları görülmektedir. Buna göre kaplama sırası Fe> Co > Ni şeklindedir. Söz konusu bu normal dışı durum elektrokaplama literatüründe anormal kaplama olarak tanımlanmaktadır.

- NiFeB ve CoNiFeB sistemindeki anormal kaplama davranışı özellikle düşük akım yoğunluğu değerlerinde (5-10-15 mA/cm^2) etkin olarak görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ile birlikte her iki alaşımın bileşimindeki Fe miktarının düşmesi anormal kaplamanın etkisini yitirdiğinin delilidir ki bu durumda sistem kinetik kontrollüden kütle taşınım kontrolllü hale geliyor demektir.

- Elektrokaplama sisteminde her iki alaşım filmi için de doğru akım yerine darbeli akım kullanılması halinde özellikle anormal kaplamanın etkin olduğu düşük akım yoğunluğu değerlerinde filmin daha yüksek Fe miktarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni de darbeli akım uygulamalarında katot yüzeyinde oluşacak konsantrasyon farkının minimuma inmesidir.

- Hem NiFeB hem de CoNiFeB alaşım filmlerinin XRD ile tespit edilen temel kristal yapılar sırası ile YMK, YMK+HMK ve HMK şeklindedir. Alaşım filmlerinin kristal yapısını belirleyici olan unsur filmin içerdiği Fe miktarıdır. NiFeB alaşımının yaklaşık ağ. %55-70 aralığında Fe içermesi halinde filmin kristal yapısı karışık faz halinde olacaktır. Bu değerin altında filmin yapısı YMK iken Fe miktarının yaklaşık ağ. %70'in üzerine çıkması halinde ise kristal yapı HMK olacaktır. CoNiFeB alaşım sistemi için ise yaklaşık ağ. %21-29 Fe, karışık fazın elde edileceği bileşim aralığıdır. Dörtlü alaşımın yaklaşık ağ. %21'in altında Fe içermesi halinde ise kristal yapı YMK, yaklaşık ağ. %29'un üzerinde olması halinde ise HMK olacaktır.

- Alaşım filmlerinin kristal yapısı, filmlerin tane boyutunu doğrudan etkilemektedir. Üçlü ve dörtlü alaşımlar için en küçük tane boyutu değerlerine yapıda karışık fazın bulunması durumunda erişilmiştir. Her iki alaşım için de elde edilen en küçük tane boyutları ile bu tane boyutlarına sahip olan alaşımların bileşimleri ise şöyledir; yaklaşık ağ. $Ni_{34.86}Fe_{65.09}B_{0.059}$ alaşımı için 21.85 nm ve yaklaşık ağ. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.09}$ alaşımı için ise

10.21 nm olarak bulunmuştur. İki alaşım mukayese edildiğinde dörtlü alaşımların daha küçük tane boyutuna sahip oldukları görülmüştür.

- Üçlü ve dörtlü alaşım sistemine, kaplama çözeltisindeki metal iyonu konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde; NiFeB sistemi için çözeltideki Fe^{+2} iyonu konsantrasyonundaki değişimin, CoNiFeB sistemi için de kaplama çözeltisindeki Fe^{+2} ve Co^{+2} iyonu konsantrasyonu değişiminin, alaşım filmlerinin bileşimine lineer olarak yansımadığıdır. Elektrokaplama ile elde edilen NiFeB ve CoNiFeB alaşım filmleri için literatürde mevcut olmayan bu veri ile anormal kaplama sonucu; çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu değişiminin, alaşım filmlerinin kompozisyonuna lineer olmayacak şekilde yansıdığı ifade edilebilir.

- Darbeli akım ile kaplama esnasında sabit t_{off} olacak şekilde farklı t_{on} zamanlarında elektrokaplama prosesi gerçekleştirilmiştir. Azalan t_{on} zamanı ile birlikte hem üçlü hem de dörtlü alaşım filmlerinde YMK'dan HMK'ya uzanan bir kristal yapı değişimi gözlemlenmiştir. NiFeB sistemi için t_{on} = 0.6sn, ϑ = 0.6 değerlerinde karışık faz elde edilirken CoNiFeB sistemi için bu değerler t_{on} = 0.3sn, ϑ = 0.3 ve t_{on} = 0.2sn, ϑ = 0.33 şeklindedir. Dörtlü alaşım sisteminde t_{on} değerinin 0.3'den 0.2'e düşmesi ile birlikte karışık faz yapısındaki HMK miktarında ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Darbeli akım ile kaplama prosesinde t_{on} ve işlem süresine bağlı olarak üçlü ve dörtlü alaşım filmlerinin kristal yapılarındaki değişime ait elde edilen bulgular orjinaldir.

- Sabit işlem süresine karşılık 0.3, 3 ve 30sn olacak şekilde t_{on} değerlerinin seçilmesi durumunda t_{on} = 0.3sn için dörtlü alaşımda karışık faz elde edilirken t_{on} = 3sn için HMK miktarı son derece azalmış karışık fazlı bir CoNiFeB filmi elde edilmiştir. t_{on} = 30sn olması halinde ise dörtlü alaşımda sadece YMK fazı hakim olmuştur.

- Genel olarak, üçlü ve dörtlü alaşım sistemlerinde görülen karışık fazın (YMK+ HMK) ve bu karışık faz içerisindeki HMK faz miktarının elektrokaplama parametrelerine bağlı olarak değişim göstereceği söylenebilir. Bu parametreler; elektrokaplama porsesi sırasında kullanılan akım yoğunluğu

değeri ve niteliği (dc veya darbeli), darbeli akım yoğunluğunun kullanılması durumunda seçilen t_{on} ve işlem süresi değerleri ve kaplama çözeltisinde kullanılan metal tuzlarının miktarlarıdır. Söz konusu bulgular üçlü ve dörtlü sistemler için literatürde yeralmadığı için orjinaldir.

- NiFe ve CoNiFe alaşım sistemlerine alaşım elementi olarak B'un ilave edilmesi durumunda çözeltide bor kaynağı olarak dimethylamine borane (DMAB) kullanılmıştır. Çözeltideki DMAB artışı alaşım filmlerindeki B miktarına lineer olarak yansımamıştır. Bu durumda DMAB'un elektrokaplama sisteminde indirgeyici bir reaktif olarak görev yapmak yerine elektrokimyasal reaksiyona uğradığı düşünülmektedir.

- Üçlü ve dörtlü alaşım filmlerindeki artan B miktarı ile tane boyutlarında azalma görülmektedir. NiFeB sistemi için alaşım filmindeki B miktarı yaklaşık ağ. %0.03 iken filmin ortalama tane boyutu 25.02 nm olmasına rağmen B miktarı yaklaşık ağ. %0.44'e yükseldiğindeki tane boyutu 23.09 nm olmaktadır. CoNiFeB alaşım sistemi için ise filmindeki B miktarı yaklaşık ağ. %0.107 iken filmin ortalama tane boyutu 12.96 nm olmasına rağmen B miktarı yaklaşık ağ. %0.18'e yükseldiğindeki tane boyutu ise 10.82 nm olmaktadır. Üçlü ve dörtlü alaşım sistemi tane boyutu açısından karşılaştırıldığında, dörtlü sistemin daha az B içermesine rağmen daha küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Söz konusu veriler, ilk defa bu tez kapsamında yapılan çalışmalar ile elde edildiğinden orjinaldirler.

- Elektrokaplama parametrelerinin NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının manyetik özelliklerini nasıl etkilediğine yönelik bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Dolayısı ile bu konuda elde edilen tüm sonuçlar orjinaldir.

- Elektrokaplama prosesinde kullanılan akım yoğunluğu değerinin arttırılması durumunda (5-20 mA/cm^2); NiFeB filmindeki B_s değeri 1.74 T'dan 0.77 T'a kadar azalma göstermiştir. Buna karşılık bu akım yoğunluğu aralığında 10mA/cm^2 değerinde karşık faz yapısı oluşacağından, 3.4 Oe değerindeki en düşük Hc değeri elde edilmiştir. NiFeB alaşımı için artan akım yoğunluğunun sonucu azalan Fe miktarı değeri ile birlikte, karışık faz haricinde, tane

boyutunda bir artış görüleceğinden en yüksek akım yoğunluğu değerinde (20 mA/cm^2) en yüksek H_c (21.9 Oe) değeri elde edilmiştir.

- CoNiFeB sistemi için ise en düşük H_c (4.4 Oe) değerine karışık fazın oluştuğu 15 mA/cm^2 değerinde ulaşılırken akım yoğunluğuna bağlı olarak azalan Fe miktarı ile birlikte, karışık faz hariç, tane boyutu azalacağından en yüksek H_c (10.2 Oe) değeri 5mA/cm^2 değerinde elde edilmiştir. CoNiFeB filminde, akım yoğunluğu değerinin arttırılması durumunda (5-25 mA/cm^2); B_s değeri 1.81 T'den 1.69 T'a kadar azalma göstermiştir. En yüksek manyetik geçirgenlik değeri, iki alaşım filminde de karışık fazın oluştuğu durumda elde edilmiştir. Bu değer NiFeB için 13730 G/Oe iken CoNiFeB için 9608 G/Oe'dir.

- NiFeB filmi için karşık fazın oluştuğu t_{on} =0.6 sn'de 3.4 Oe'lik en düşük H_c değerine ulaşırken, en yüksek B_s değeri t_{on} =0.2 sn'de 1.74 T şeklindedir. CoNiFeB alaşımı ise t_{on} =0.3 sn'de 4.4 Oe'lik en düşük H_c değerine erişirken t_{on} =0.1 sn'de 2.12 T değerindeki en büyük B_s değerine ulaşmaktadır. Karışık fazın oluştuğu t_{on} zamanı aynı zamanda en yüksek manyetik geçirgenlik değerinin elde edildiği zaman olmuştur. NiFeB için bu değer 13730 G/Oe iken CoNiFeB için 11608 G/Oe'dir.

- Elektrokaplama prosesi ile üretilen alaşım filminde artan B miktarına bağlı olarak tane boyutunun azaldığı tarafımızdan tespit edilmiş olup; NiFeB filminde B miktarı ağ.%0'dan ağ. %0.44'e artarken H_c değerinin 6.3 Oe'den 3.8 Oe'e değişim gösterdiği ve CoNiFeB alaşımında ise B miktarı ağ.%0'dan ağ. %0.18'e artarken H_c değerinin de 7.2 Oe'den 2.3 Oe'e azalacağı tespit edilmiştir. Söz konusu alaşımların manyetik geçirgenlik değerleri ise; NiFeB alaşımının ağ. %0.44 B içermesi durumunda 10273 G/Oe ve CoNiFeB alaşımının da ağ. %0.18 B içermesi halinde 11837 G/Oe'dir.

- Her iki alaşım filmi içinde en yüksek manyetik geçirgenlik değerinin elde edildiği alaşım bileşimleri ve sahip oldukları manyetik özellikler şöyledir; yaklaşık ağ. $Ni_{34.8}Fe_{65.1}B_{0.06}$ alaşımı; 3.4 Oe Hc , 1.39 T B_s ve 13730 G/Oe

manyetik geçirgenlik değerine, ağ. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.08}$ alaşımı ise; 1.93 Oe Hc, 1.78 T B_s ve 15690 G/Oe manyetik geçirgenlik değerine sahiptir.

- Elde edilen en yüksek manyetik geçirgenlik değerine sahip yaklaşık ağ. $Ni_{34.8}Fe_{65.1}B_{0.06}$ ve yaklaşık ağ. $Co_{42.97}Ni_{20.08}Fe_{28.8}B_{0.08}$ bileşimli üçlü ve dörtlü alaşımların en yüksek ekranlama etkinliğine sahip olduğu düşünülmektedir.

İleride yapılacak çalışmalarda aşağıdaki konuların çalışılması tavsiye edilebilir;

- Elektronik sektörünün artan taleplerine paralel olarak daha iyi manyetik özelliklere sahip olabilecek demir grubu alaşımların üretimi üzerinde günümüzde yoğun olarak çalışmalar devam etmektedir. Bu amaca yönelik olarak, elektrokaplama yöntemi ile elde edilen NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının manyetik özelliklerini geliştirmek adına farklı hücrelerin (paddle cell gibi) kullanıldığı elektrokaplama çalışmaların yapılması faydalı olacaktır.

- Düşük H_c ve yüksek B_s dolayısıyla yüksek manyetik geçirgenlik değerine sahip üçlü ve dörtlü ince filmler elde edebilmek adına her iki alaşım filmi için de, HMK'dan HMK+YMK kristal yapısına geçiş bölgesi içinde kalacak şekilde deneyler yapılmalıdır. Burada özellikle ton ve toff süreleri, bunların birbirlerine oranları ve akım yoğunluğu değerinin etkileri incelenmelidir. Buna ilave olarak dörtlü sistem için alaşımdaki bor miktarının arttırılması yönünde çalışmalar yürütülmelidir.

- Üçlü ve dörtlü alaşımların elektrokaplama yöntemi ile üretiminde kullanılan darbeli akımın farklı kombinasyonları kullanılarak söz konusu akım ile demir grubu alaşımların anormal kaplama davranışının nasıl değiştiğini tespit etmek daha hassas boyutta alaşım bileşimleri elde etmek adına yararlı olacaktır.

- Üçlü ve dörtlü alaşımlarda yeralan B elementinin genel anlamda yağlayıcı özelliği bulunmasından dolayı farklı B içeriğine sahip NiFeB ve CoNiFeB

alaşımlarının mekanik davranışlarının (aşınma, sürtünme gibi) tespit edilmesine yönelik çalışmaların yapılmasında yarar görülmektedir.

- Yüksek manyetik geçirgenliği değerine sahip NiFeB ve CoNiFeB alaşımlarının düşük frekanslı ortamlarda ekranlama malzemesi olarak kullanılabilmesine yönelik olarak söz konusu alaşımların ekranlama etkinliği değerlerinin yapılacak deneyler ile tespit edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Venkatas, H. V.,** 1970. Electrodeposition of thin magnetic permalloy films, *J. Electrochem. Soc.*, **117 (3)**, 403-406.

[2] **Mukasa, K., Sato, M. and Madea, M.,** 1970. Magnetic properties of electrodeposited nickel-ıron-phosphorus thin fims, *J. Electrochem. Soc.,* **117 (1),** 22-25.

[3] **Romankiw, T., Croll, M. and Hatzakis, M.,** 1970. Batch-fabricated thin-film magnetic recording heads, *IEEE Transactions on Magnetics*, **6 (3),** 597-601.

[4] **Chiu, A., Croll, I., Heim, D. E., Jones, R. E., Kasiraj, Jr. P. and Simmons, R. G.,** 1996. Thin film ınductive heads, *IBM Journal of Research and Development,* **40 (3),** 283-300.

[5] **Betteridge, W.,** 1984. Nickel and Its Alloys. Ellis Horwood, London.

[6] **Law, H.H., Holden, C.A., Mattoe, C. A., Sapjeta, J., Degani, Y. and Tiefel, T. H.,** 1992. Prototype manufacture of miniature nickel ıron alloy magnetic sleeves for optical switching, *Plating and Surface Finishing,* **79 (80),** 50-54.

[7] **Wassermann, E. F.,** 1991. The Invar problem, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* **100 (1),** *346-362.*

[8] **Singh, R. N., Pandey, P. and Anitha, K. L.,** 1993. Preparation of electrodeposited thin films of nickel-iron alloys on mild steel for alkaline water electrolysis. Part I: Studies on oxygen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy,* **18 (6)**, 467-473.

[9] **Gangasingh, D.,** 1988. Mechanism of electrodeposition of permalloy thin films, *M.S. Thesis,* University of California, San Diego.

[10] **Grande, W.C.,** 1991. The electrodeposition of thin films of nickel-iron, *Ph.D. Thesis,* University of California, San Diego.

[11] **Kieling, V.C.,** 1997, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *Surface and Coatings Technology*, **96 (2-3)**, 135-139.

[12] **Matlosz, M.,** 1993, Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **140 (8)**, 2272-2279.

[13] **Bielinski, J. and Przyluski, J.,** 1979. Selected problems in the continuous electrodeposition of Ni-Fe alloys, *Surface Technology*, **9 (1),** 53-64.

[14] **Grimmett, D., Schwartz, M. and Nobe, K.,** 1990. Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys, *J. Electrochem. Soc.,* **137 (11),** 3414-3418.

[15] **Yin, K.M. and Lin, B.T.,** 1996. Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel, *Surface and Coatings Technology,***78 (1-3),** 205-210.

[16] **Srimathi, S. N., Mayanna, S. M. and Sheshadri, B. S.,** 1982. Electrodeposition of binary magnetic alloys, *J. Electrochem. Soc.,* **16 (4),** 277-322.

[17] **Myung, N. V. and Nobe, K.,** 2001. Electrodeposited iron group thin-film alloys structure-property relationships, *J. Electrochem. Soc.*, **148 (3),** C136-C144.

[18] **Nam, H. S., Yokoshima, T., Nakanishi, T., Osaka, T., Yamazaki, Y. and Lee, D.N.,** 2001. Microstructure of electroplated soft magnetic CoNiFe thin films, *Thin Solid Films,* **384 (2),** 288-293.

[19] **Lallemand, F., Ricq, L., Deschaseaux, E., Vettor, L. and Bercot, P.,** 2005. Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives, *Surface and Coatings Technology,* **197 (1),** 10– 17.

[20] **Lallemand, F., Ricq, L., Bercot, P. and Pagetti, J.,** 2002. Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of CoFe film, *Electrochimica Acta,* **47 (26),** 4149-4156.

[21] **Takai, M., Hayashi, K., Aoyagi, M. and Osaka, T.,** 1997. Electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFeS film with high saturation magnetic flux density and high resistivity, *J. Electrochem. Soc.,* **144 (7),** L203-L204.

[22] **Osaka, T., Takai, M., Hayashi, K., Ohashi, K., Saito, M. and Yamada, K.,** 1998. A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coercivity, *Nature,* **392 (6678),** 796-798.

[23] **Ohashi, K., Yasue, Y., Saito, M., Yamada, K., Osaka, T., Takai, M. and Hayashi, K.,** 1998. Newly developed inductive write head with electroplated CoNiFe film, *IEEE Transactions on Magnetics,* **34 (4),** 1432-1434.

[24] **Osaka, T., Takai, M., Sogawa, Y., Momma, T., Ohashi, K., Saito, M. and Yamada, K.,** 1999. Influence of crystalline structure and sulfur inclusion on corrosion properties of electrodeposited CoNiFe soft magnetic films, *J. Electrochem. Soc.*, **146 (6),** 2092-2096.

[25] **Yokoshima, T., Kaneko, D., Akahori, H., Nam, H. and Osaka, T.,** 2000. Electroless CoNiFeB soft magnetic thin films with high corrosion resistance, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **491 (1-2),** 197-202.

[26] **Liu, X. M., Zangari, G. and Shen, L. Y.,** 2000. Electrodeposition of soft, high moment Co-Fe-Ni thin films, *Journal of Applied Physics,* **87 (9),** 5410-5412.

[27] **Liu, X. M. and Zangari, G.,** 2001. High moment FeCoNi alloy thin films fabricated by pulsed-current electrodeposition, *IEEE Transactions on Magnetics,* **37 (4),** 1764-1766.

[28] **Tabakovic, I., Inturi, V. and Riemer, S.,** 2002. Composition, structure, stress, and coercivity of electrodeposited soft magnetic CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, **149 (1),** C18-C22.

[29] **Phan, N. H., Schwartz, M. and Nobe, K.,** 1988. Electrodeposition of Fe-Ni and Fe-Ni-Co super invar alloys, *Plating and Surface Finishing*, **75 (8)**, 46-49.

[30] **Phan, N. H., Schwartz, M. and Nobe, K.,** 1991. Electrodeposition of Fe-Ni-Co alloys. 1. Direct current deposition, Corrosion properties of electroplated CoNiFe films, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21 (8)**, 672-677.

[31] **Saito, M., Yamada, K., Ohashi, K, Yasue, Y., Sogawa, Y. and Osaka, T.,** 1999. Corrosion properties of electroplated CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, **146 (8)**, 2845-2848.

[32] **Tanaka, S., Suzuki, F., Hosono, K. and Oshiki, M.,** 1993. Magnetic properties and corrosion resistance of Co-Fe-Ni film and application to the thin film inductive head, *IEEE Transactions on Magnetics*, **29 (6)**, 2852-2854.

[33] **Ricq, L., Lallemand, F., Gigandet, M.P. and Pagetti, J.,** 2001. Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of CoFe magnetic film, *Surface and Coatings Technology*, **138 (2-3),** 278-283.

[34] **Bradley, P. E., Janossy, B. and Landolt, D.,** 2001. Pulse plating of cobalt-iron-copper alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31 (2),** 137-144.

[35] **Tanga, X. T. and Wang, G. C.,** 2006. Super paramagnetic behavior in ultra thin CoNi layers of electrodeposited CoNi/Cu multilayer nanowires, *Journal of Applied Physics*, **99,** 123910-1-123910-5.

[36] **Park, D. Y., Myung, N. V., Schwartz, M. and Nobe, K.,** 2002. Nanostructured magnetic CoNiP electrodeposits: structure-property relationships, *Electrochimica Acta*, **47 (18),** 2893-2900.

[37] **Tarozaite, R., Stalnionis, A., Sudavicius, A. and Kurtinaitiene, M.,** 2002. Magnetic properties of thin CoNiPCu films deposited from electroless plating solution with simultaneous electrolysis, *Surface and Coatings Technology*, **161 (2-3),** 150–157.

[38] **Platt, C. L., Minor, M. K. and Klemmer, T.J.,** 2001. Magnetic and structural properties of FeCoB thin films, *IEEE Transactions On Magnetics*, **37 (4),** 2032-2304.

[39] **Narayanan, T. S. N. S., Stephan, A. and Guruskanthan, S.,** 2004. Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits; preparation and characteristics, *Surface and Coatings Technology*, **179 (1),** 56-62.

[40] **Kim, B. D., Matsuda, H., Aoki, K. and Takano, O.,** 1996. Microstructure and magnetic properties of electroless Ni-Fe-B alloy films, *Plating and Surface Finishing*, **83 (4),** 35-36.

[41] **Campillo, B., Sebastian, P.J., Gamboa, S.A., Albarran, J.L. and Caballero, L.X.,** 2002. Electrodeposited Ni-Co-B alloy; application in water electrolysis, *Materials Science and Engineering,* **19 (1-2),** 115-118.

[42] **Rasmussen, F. E., Ravnkilde, J. T., Tang, P. T., Hansen, O. and Bouwstra, S.,** 2001. Electroplating and characterization of cobalt-nickel-iron and nickel-iron for magnetic microsystems applications, *Sensors and Actuators*, **92 (1-3),** 242-248.

[43] **Osaka, T., Yokoshima, T. and Nakanishi, T.,** 2001. Effects of impurities on resistivity of electrodeposited high-B_S CoNiFe-based soft magnetic thin films, *IEEE Transactions on Magnetics*, **37 (4)**, 1761-1763.

[44] **Ohshima, N., Saito, M., Ohashi, K., Yamamoto, H. and Mibu, K.,** 2001. Structural and magnetic properties of high saturation induction CoNiFe electroplated films, *IEEE Transactions on Magnetics*, **37 (4)**, 1767-1769.

[45] **Park, D. Y., Yoo, B. Y., Kelcher, S. and Myung, N. V.,** 2006. Electrodeposition of low-stress high magnetic moment Fe-rich FeCoNi thin films, *Electrochimica Acta,* **51 (12),** 2523-2530.

[46] **Piron, D. L.,** 1994. The Electrochemistry of Corrosion, NACE, Houston.

[47] **Hessami, S. and Tobias, C. W.,** 1989. A mathematical model for anomalous codeposition of nickel-iron on a rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.,* **136 (12),** 3611-3616.

[48] **Sasaki, K. Y. and Talbot, J. B.,** 1995. Electrodeposition of binary iron-group alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **142 (3),** 775-782.

[49] **Ibl, N.,** 1980. Some theoretical aspects of pulse electrolysis, *Surface Technology*, **10 (2),** 81-104.

[50] **Popov, K. I., Maksimovic, M. D., Ocokoljic, B. M. and Lazarevic, B. J.,** 1980. Fundamental-aspects of pulsating current metal electrodeposition. 1. The effect of the pulsating current on the surface-roughness and the porosity of metal deposits, *Surface Technology*, **11 (2),** 99-109.

[51] **Maksimovic, M. D. and Djokic, S. S.,** 1988. The effect of constant and pulsating potentials on the electrodeposition of nickel-iron alloys, *Surface and Coatings Technology,* **35 (1-2),** 21-28.

[52] **Popov, K. I., Maksimovic, M. D., Simicic, M. V. and Krstajic, N. V.,** 1984. Fundamental-aspects of pulsating current metal electrodeposition. 9. The prevention of spongy deposit formation on inert substrates, *Surface Technology*, **22 (2),** 159-164.

[53] **Cherkaoui, M., Chassaing, E. and Quang, K. V.,** 1988. Pulse plating on Ni-Cu alloys, *Surface and Coatings Technology,* **34 (3),** 243-252.

[54] **Chung, D. D. L.**, 2001. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, *Carbon,* **39 (2),** 279-285.

[55] **Dou, Z. Y., Wu, G. H., Huang, X. L., Sun, D. L. and Jiang, L. T.,** 2007. Electromagnetic shielding effectiveness of aluminum alloy-fly ash

composites, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, **38 (1)**, 186-191.

[56] **Kim, M., Lee, J. Y., Kwon, S. C., Kim, D., Kim, I. G. and Choi, Y.,** 2006. Application of small angle neutron scattering to analyze precision nickel mesh for electro-magnetic interference shielding formed by continuous electroforming technique, *Physica B-Condensed Matter*, **385 (86)**, 914-916.

[57] **Lee, J. W., Hong, Y. K., Kim, K., Joo, J., Yoon, Y. W., Kim, S. W., Kim, Y. B. and Kim, K. Y.,** 2006. RF and microwave noise suppression in a transmission line using Fe-Si-Al/Ni-Zn magnetic composite films, *Journal of The Korean Physical Society*, **48 (6)**, 1534-1538.

[58] **Krulik, G.A.,** 1984. Corrosion-resistance of electroless deposits for electromagnetic-interference shielding, *Plating and Surface Finishing*, **71 (12),** 56-58.

[59] **Chung, D. D. L.,** 2000. Materials for electromagnetic interference shielding, *Journal of Materials Engıneering and Performance,* **9 (3),** 350-354.

[60] **Huang, C. Y. and Mo, W. W.,** 2002. Electromagnetic interference shielding effectiveness and mechanical sliding behavior for electroless nickel/phosphorous-poly (tetrafluoroethylene) codeposition on carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **85 (8)**, 1661-1668.

[61] **Kim, H. K., Kim, M. S., Song, K., Park, Y. H., Kim, S. H., Joo J. and Lee, J. Y.,** 2003. EMI shielding intrinsically conducting polymer/PET textile composites, *Synthetic Metals*, **135 (1-3)**, 105-106.

[62] **Nakamura, M., Ishii, O., Horikoshi, S., and Kambe, S.,** 2004. Application of Fe-based nanocrystalline ribbon to a noise filter and a shielded cable, *IEEE Transactions on Magnetics*, **40 (4)**, 2733-2735.

[63] **Das, N. C., Yamazaki, S., Hikosaka, M., Chaki, T. K., Khastgir, D. and Chakraborty, A.,** 2005. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline-ethylene vinyl acetate composites, *Polymer International*, **54 (2)**, 256-259.

[64] **Sapurina, I., Kazantseva, N. E., Ryvkina, N. G., Prokes, J., Saha, P. and Stejskal, J.,** 2005. Electromagnetic radiation shielding by composites of conducting polymers and wood, *Journal of Applied Polymer Science*, **95 (4)**, 807-814.

[65] **Jing, X. L., Wang, Y. Y. and Zhang, B. Y.**, 2005. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of polyaniline/polyacrylate composite coatings, *Journal of Applied Polymer Science*, **98 (5)**, 2149-2156.

[66] **Keith, J. M., Janda, N. B. and King, J. A.,** 2005. Shielding effectiveness density theory for carbon fiber/nylon 6,6 composites, *Polymer Composites*, **26 (5)**, 671-678.

[67] **Tan, S. T., Zhang, M. Q., Rong, M. Z., Zeng, H. M. and Zhao, F. M.,** 2001. Properties of metal fibre filled thermoplastics as candidates for

electromagnetic interference shielding, *Polymers & Polymer Composites*, **9 (4)**, 257-262.

[68] **Lee, C. Y., Lee, D. E., Joo, J., Kim, M. S., Lee, J. Y., Jeong, S. H. and Byun, S. W.,** 2001. Conductivity and EMI shielding efficiency of polypyrrole and metal compounds coated on (non) woven fabrics, *Synthetic Metals,* **119 (1-3)**, 429-430.

[69] **Harris, G., Lennhoff, J., Nassif, J., Vinciguerra, M., Rose, P., Jaworski, D. and Gaier, J.,** 2000. Lightweight highly conductive composites for EMI shielding, *Sampe Journal,* **36 (4),** 59-63.

[70] **Platt, C. L., Minor, M. K. and Klemmer, T. J.,** 2001. Magnetic and structural properties of FeCoB thin films, *IEEE Transactions on Magnetics,* **37 (4),** 2302-2304.

[71] **Kim, D. and Kim, Y.,** 2005. Electrodeposition characteristics and magnetic properties of CoFeNi thin film alloys, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* **11 (4),** 579-583.

[72] **Ott, H. W.,** 1988. Noise Reduction Techniques in Electronic Systems, A Wiley-Interscience Publication, New Jersey.

[73] **Paunovic, M. and Schlesinger, M.,** 1998. Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, Pennington.

[74] **West, J. M.,** 1970. Electrodeposition and Corrosion Processes, Va Nostrand Reinhold Company, London.

[75] **Lowenheim, F., A.,** 1963. Modern Electroplating, John Wiley & Sons, New York.

[76] **Schlesinger, M. and Paunovic, M.,** 2000. Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Pennington.

[77] **Denny, A., J.,** 1996. Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, NJ.

[78] **Kanani, N.,** 2004. Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier, Kidlington.

[79] **Riedel, W.,**1991. Electroless Nickel Plating, Finishing Publications Ltd., Hertfordshire.

[80] **Landolt, D.,** 2001. Fundamental aspects of alloy plating, P*lating and Surface Finishing,* **88 (9),** 70-79.

[81] **Isaev, N. H., Karbasov, B. G., and Tikhonov, K. I.,** 1987. Mechanism of alloy electroplating, *Zhurnal Prikladnoi Khimii,* **60 (2)**, 283-287.

[82] **Brenner, A.,** 1963. Electrodeposition of Alloys. Vol.1,2, Academic Pres, New York.

[83] **Landolt, D.,** 1994. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition, *Electrochimica Acta,* **39 (8-9)**, 1075-1090.

[84] **Jones, D. A.,** 1996. Principles and Prevention of Corrosion, Prentice-Hal, London

[85] **Vagramyan, A. T. and Fatueva, T. A.,** 1963. On the theory of simultaneous discharge of metal ions in real conjugated systems, *J. Electrochem. Soc.,* **110 (10),**1030-1035.

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

[87] **Giuliani, L. and Lazzari, M.,** 1968. Nickel nelle leghe di rame semilavorate, *Electrochimica Metallorum,* **3 (1),** 45-48.

[88] **Beltowska-Lehman, E. and Riesenkampf, A.,** 1980. An investigation of the electrodeposition kinetics of Permalloy thin films using a rotating disc electrode, *Surface Technology*, **11 (5),** 349-355.

[89] **Harris, L.,** 1973. Change in pH near cathode during electrodeposition of a bivalent-metal-analysis, *J. Electrochem. Soc. ,* **120 (8),** 1034-1040.

[90] **Gangasingh, D., and Talbot, J. B.,** 1991. Anomalous electrodeposition of nickel-iron, *J. Electrochem. Soc.,* **138 (12),** 3605-3611.

[91] **Grande, W. C., and Talbot, J. B.,** 1993. Electrodeposition of thin-films of nickel-iron .2. Modeling, *J. Electrochem. Soc.,* **140 (3),** 675-681.

[92] **Deligianni, H. and Romankiw, L. T.,** 1993. Insitu surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode, *IBM Journal of Research and Development ,* **37 (2),** 85-95.

[93] **Yin, K. M., Wei, J. H., Fu, J. R., Popov, B. N., Popova, S. N., and White, R.,** 1995. Mass-transport effects on the electrodeposition of iron-nickel alloys at the presence of additives, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25 (6),** 543-555.

[94] **Baker, B. C. and West, A. C.,** 1997. Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition. 1. Experimental results, *J. Electrochem. Soc. ,* **144 (1),** 164-169.

[95] **Baker, B. C. and West, A. C.,** 1997. Electrochemical impedance spectroscopy study of nickel-iron deposition. 2. Theoretical interpretation, *J. Electrochem. Soc. ,* **144 (1),** 169-175.

[96] **Sasaki, K. Y. and Talbot, J. B.,** 1998. Electrodeposition of iron-group metals and binary alloys from sulfate baths I. Experimental study, *J. Electrochem. Soc. ,* **145 (3),** 981-990.

[97] **Landolt, D., Podlaha, E. J. and Zech, N.,** 1999. Mathematical modeling of electrochemical alloy deposition, *Zeitschrift fur physikalische chemie*, **208 (1-2),** 167-182.

[98] **Zech, N., Podlaha, E. J. and Landolt, D. ,** 1999. Anomalous codeposition of iron-group alloys, II. Mathematical model, *J. Electrochem. Soc.,* **146 (8),** 2892-2900.

[99] **Zech, N., Podlaha, E. J. and Landolt, D. ,** 1998. Rotating cylinder hull cell study of anomalous codeposition of binary iron-group alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28 (11),** 1251-1260.

[100] **Zech, N., Podlaha, E. J. and Landolt, D. ,** 1999. Anomalous codeposition of iron-group alloys, I. Experimental results, *J. Electrochem. Soc.,* **146 (8),** 2886-2891.

[101] **Zhuang, Y. and Podlaha, E. J.,** 2000. NiCoFe ternary alloy deposition - I. An experimental kinetic study, *J. Electrochem. Soc.*, **147 (6)**, 2231-2236.

[102] **Zhuang, Y. and Podlaha, E. J.,** 2003. NiCoFe ternary alloy deposition - II. Influence of electrolyte concentration at steady state, *J. Electrochem. Soc.*, **150 (4)**, C219-C224.

[103] **Zhuang, Y. and Podlaha, E. J.,** 2003. NiCoFe ternary alloy deposition - III. A mathematical, *J. Electrochem. Soc.*, **150 (4),** C225-C233.

[104] **Devaraj, G., Guruviah, S., and Seshadri, S. K.,** 1990. Pulse plating, *Materials Chemistry and Physics*, **25 (5)**, 439-461.

[105] **Puippe, J. C. and Leaman, F.,** 1986. Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida.

[106] **Osaka, T., Homma, T., Masubuchi, N., Saito, K., Yoshino, M., Yamazaki, Y. and Namikawa, T.,** 1990. Preparation of CoB soft magnetic thin films by electroless plating, *Journal of Magn.Soc.Jpn.*, **14 (2),** 309-312.

[107] **Kim, D. H., Matsuda, H., Aoki, K., and Takano, O.,** 1994. Prepartion of soft magnetic films by electroless Ni-Fe-P plating, *Japn J. Surface Finishing*, **45 (2),** 202-205.

[108] **Kim, D. H., Aoki, K., and Takano, O.,** 1995. Soft-magnetic films by electroless Ni-Co-P plating, *J. Electrochem. Soc.*, **142 (11),** 3763-3767.

[109] **Ohashi, K., Morita, N., Tsuda, T., and Nonaka, Y.,** 1999. Write performance of heads with a 2.1-tesla CoNiFe pole, *IEEE Transactions On Magnetics*, **35 (5),** 2538-2540.

[110] **Homma, T., Inoue, K., Asai, H., Ohrui, K. and Osaka, T.,** 1991. Microstructural study of electroless plated CoNiP ternary alloy-films for perpendicular magnetic recording media, *IEEE Transactions On Magnetics*, **27 (6),** 4909-4911.

[111] **Kim, D. H., Matsuda, H., Aoki, K., and Takano, O.,** 1996. Electroless Ni-Fe-B alloy plating solution using DMAB as a reducing agent, *Plating And Surface Finishing*, **83 (2),** 78-80.

[112] **Matsuda, H., Jones, Ga., Takano, O., and Grundy, Pj.,** 1993. Room-temperature electroless deposition of high-coercivity Co-Ni-P films, *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*, **120 (1-3),** 338-341.

[113] **Takano, O. and Matsuda, H.,** 1985. Electroless cobalt alloy-plating for magnetic recording media, *Metal Finishing*, **83 (1),** 63-68.

[114] **Herzer, G.,** 1996. Nanocrystalline soft magnetic materials, *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*, **158,** 133-136.

[115] **Lochel, B. and Maciossek, A.,** 1996. Electrodeposited magnetic alloys for surface micromachining, *J. Electrochem. Soc.*, **143 (10),** 3343-3348.

[116] **Suganuma, Y., Tanaka, H., Yanagisawa, M., Goto, F. and Hatano, S.,** 1982. Production process and high-density recording characteristics of plated disks, *IEEE Transactions On Magnetics*, **18 (6),** 1215-1220.

[117] **Takai, M., Kageyama, K., Takefusa, S., Nakamura, A**. **and Osaka, T.,** 1995. Magnetic-properties of electroless-deposited NiFeB and electrodeposited NiFe alloy thin-films, *IEICE Transactions on Electronics,* **E78-C (11)**, 1530-1535.

[118] **Sobue, M., Segawa, T., Yokoshima, T., Osaka, T., Kaneko, D. and Tanaka, D. A.,** 2002. Increase of the resistivity of electroless-deposited high-Bs CoNiFeB thin films, *IEEE Transactions On Magnetics,* **38 (5),** 2228-2230.

[119] **Eftekhari, A.,** 2003. Soft magnetic CoNiFe films electrodeposited under centrifugal forces, *Journal of Physics: Applied Physics,* **36 (10),** 1183-1187.

[120] **Akiyama, T. and Fukushima, H.,** 1995. Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal-alloys, *ISIJ International,* **32 (7),** 787-798.

[121] **Andricacos**, **P. C. and Romankiw, L. T.,** 1994. Magnetically Soft Materials in Data Storage, in Advances in Electrochemical Science and Engineering, H. Gerischer and C.W.Tobias (eds.), vol.3 pp 227, VCH Publishers, New York.

[122] **Glasstone, S. and Symes, T. E.,** 1927. The electrodeposition of iron-nickel alloys. I., *Transactions of the Faraday Society,* **23,** 213-315.

[123] **Glasstone, S., and Symes, T. E.,** 1927. the electrodeposition of iron-nickel alloys. II., *Transactions of the Faraday Society,* **24,** 370-374.

[124] **Burns, R. M., and Warner,C. M.,** 1931. US, Patent No.1,837,355.

[125] **Aotani, K,** 1952. Studies on the electrodeposited alloys. 5. On the electrodeposited Ni-Fe Alloys, *J. Electrochem. Soc.,* **20,** 88-91.

[126] **Wolf, L.W., and McConnell, V. P.,** 1956. Nickel-iron alloy electrodeposits for magnetic shielding, *Proceedings of the American Electroplaters*, 121-125.

[127] **Safranek, W. H.,** 1957. Electrodeposition of iron and iron alloys, *United State Patent*, No: 2,809,156 dated 07.03.1957.

[128] **DuRose, A. H., and Pine, P. R.,** 1944. New Ni-Fe alloy for electroplating., *Transactions of the Faraday Society,* **114 (24),** 124-129.

[129] **Grilikhes, M. S., and Sysoeva, V. V.,** 1965., *Zhur. Priklad. Khim,* **38 (4),** 823-827.

[130] **Koretzky, H.,**1966. *French Patent,* No. 1,442,203 .

[131] **Korovin, N. V,** 1957. New Coatings and electrolytes in electrodeposition technology, *J. Inorganic chem.,* **2,** 425-427.

[132] **Kajiwara, S.,** 1980. Reversibility of shape deformation in the reverse martensitic-transformation in Fe-Ni alloys, *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, **41 (3)**, 403-415.

[133] **Grimmett, D. L., Schwartz, M., and Nobek, M.,** 1993. A Comparison of Dc and pulsed Fe-Ni alloy deposits, *J. Electrochem. Soc.,* **140 (4),** 973-978.

[134] **Nakamura, N., and Hayashi, T.,** 1985. Temperature and pH effects on the anomalous codeposition of Ni-Fe alloys, *Plating and Surface Finishing,* **72(8),** 42-47.

[135] **Gao, L. J., Anderson, G. W., Norton, P. R., Lu, Z. H., Mccaffrey, J. P., and Graham, M. J.,** 1995. Electrodeposition and characterization of magnetic Ni-Fe thin-films on INP(100) surfaces, *Journal of Appiıed Physics,* **78 (9),** 5795-5799.

[136] **Gao, L. J., Ma, P., Novogradecz, K. M., and Norton, P. R.,** 1997. Characterization of permalloy thin films electrodeposited on Si(111) surfaces, *Journal of Appiıed Physics,* **81 (11),** 7595-7599.

[137] **Horkans, J.,** 1979. Role of buffers and anions in NiFe electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.,* **126 (11),** 1861-1867.

[138] **Horkans, J.,** 1981. Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe, *J. Electrochem. Soc.,* **128 (1),** 45-49.

[139] **Popov, B. N., Popova, S. N., Yin, K. M., and White, R.,** 1994. Electrodeposition of iron-nickel alloys in the presence of organic additives, *Plating and Surface Finishing,* **81 (3),** 65-70.

[140] **Cavallotti, P. L., Bozzini, B., Nobili, L., and Zangari, G.,** 1994. Alloy electrodeposition for electronic applications, *Electrochimica Acta,* **39 (8-9),** 1123-1131.

[141] **Robertson, N., Hu, H. L., and Tsang, C.,** 1997. High Performance Write Head Using NiFe 45/55, *IEEE Transactions on Magnetics,* **33 (5),** 2818-2820.

[142] **Leith, S. D., Ramli, S., and Schwartz, D. T.,** 1999. Characterization of Ni_xFe_{1-x} ($0.10 < x < 0.95$) electrodeposition from a family of sulfamate-chloride electrolytes, *J. Electrochem. Soc.,* **146 (4),** 1431-1435.

[143] **Aotani, K.,** 1952. Prepartion of Co-Ni-Fe alloy by electroplating, *The Electrochemical Society of Japan, J. Electrochem. Soc.,* **20 (1),** 31-35.

[144] **Marikar, Y. M. and Vasu, K. I.,** 1974. Electrodeposition of the ternary iron-cobalt-nickel alloy from the fluoborate bath part I. Deposition, anode corrosion, mechanism, *Electrodeposition and Surface Treatment,* **2 (4),** 281-294.

[145] **Marikar, Y. M. and Vasu, K. I.,** 1974. Electrodeposition of the ternary iron-cobalt-nickel alloy from the fluoborate bath part II. Structure and properties of the deposits, *Electrodeposition and Surface Treatment,* **2 (4),** 295-302.

[146] **Shinoura, O., Kamijima, A. and Narutniya, Y.,** 1994. Soft magnetic properties of electrodeposited CoNiFe films, *IEEE Transl. J. Magn. Soc. Jpn,* **18,** 277-280.

[147] **Anderson, N. C. and Chesnutt,R. B.,** 1987. Electrodepositing CoNiFe Alloys for Thin Film Heads, *United State Patent*, No:4,661,216 dated 28.04.1987.

[148] **Osaka, T., Takai, M., Hayashi, K., Sogawa, Y., Ohashi, K., Yasue, Y., Saito, M. and Yamada**, **K.,** 1998. New soft magnetic CoNiFe plated films with high Bs = 2.0-2.1 T, *IEEE Transactions on Magnetics,* **34 (4),** 1432-1434.

[149] **Osaka, T., Momma, T. and Yokoshima**, **T.,** 1999. Research and development of high performance soft magnetic thin films, *Electrochemistry*, **67 (9),** 894-899.

[150] **Osaka, T., Sawaguchi, T., Mizutani, F., Yokoshima, T., Takai, M. and Okinaka, Y.,** 1999. Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electroplated soft magnetic CoNiFe film, *J. Electrochem. Soc.*, **146 (9),** 3295-3299.

[151] **Osaka, T.,** 1999. Recent development of magnetic recording head core materials by plating method, *Electrochimica Acta*, **44 (21-22),** 3885-3890.

[152] **Osaka, T., Takai, M. and Sogawa, Y.,** 1999. Influence of crystalline structure and sulfur inclusion on corrosion properties of electrodeposited CoNiFe soft magnetic films, *J. Electrochem. Soc.*, **146 (6),** 2092-2096.

[153] **Osaka, T.,** 2000. Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century, *Electrochimica Acta*, **45 (20),** 3311-3321.

[154] **Osaka, T., Takai, M. and Tachibana, H.,** 2000. Soft magnetic thin film having Co, Ni and Fe as main ingredients, method of manufacturing the same and magnetic head and magnetic storage unit using the soft magnetic thin film, *United State Patent*, No:6,063,512 dated 16.05.2000.

[155] **Osaka, T.,** 2001. Introduction of electrochemical microsystem technologies (EMT) from ultra-high-density magnetic recording, *Electrochimica Acta*, **47 (1-2),** 23-28.

[156] **Osaka, T., Yokoshima, T., Shiga, D., Imai, K. and Takashima, K.,** 2003. A high moment CoFe soft magnetic thin film prepared by electrodeposition, *Electrochemical and Solid State Letters*, **6 (4)**, C53-C55.

[157] **Nakanishi, T., Ozaki, M., Nam, H. S., Yokoshima, T. and Osaka, T.,** 2001. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline CoNiFe soft magnetic thin films, *J. Electrochem. Soc.*, **148 (9),** C627-C631.

[158] **Liu, X. M., Evans, P. and Zangari, G.,** 2000. Electrodeposited Co-Fe and Co-Fe-Ni alloy films for magnetic recording write heads, *IEEE Transactions on Magnetics*, **36 (5)**, 3479-3481.

[159] **Liu, X. M., Evans, P. and Zangari, G.,** 2000. Electrodeposited, high-moment magnetic alloys for recording write heads, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **226 (2)**, 2073-2075.

[160] **Liu, X. M. and Zangari, G.,** 2001. Easy axis dispersion and micromagnetic structure of electrodeposited, high moment Fe-Co-Ni films, *Journal of Applied Physics*, **90 (10)**, 5247-5252.

[161] **Liu, X. M., Huang, F. and Zangari, G.,** 2002. Mechanical properties of soft, electrodeposited Fe-Co-Ni films for magnetic recording heads, *IEEE Transactions on Magnetics*, **38 (5)**, 2231-2233.

[162] **Liu, X. M., Zangari, G. and Shamsuzzoha, M.,** 2003. Structural and magnetic characterization of electrodeposited, high moment FeCoNi films, *J. Electrochem. Soc.*, **150 (3)**, C159-C168.

[163] **Bai, A. and Hu, C. C.,** 2003. Cyclic voltammetric deposition of nanostructured iron-group alloys in high-aspect ratios without using templates, *Electrochemistry Communications*, **5 (8)**, 619-624.

[164] **Bai, A. and Hu, C. C.,** 2003. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*, **47 (21)**, 3447-3456.

[165] **Tabakovic, I., Riemer, S., Venkateswara, I., Paul, J. and Arthur, T.,** 2000. Organic additives in the electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, **147 (1),** 219-226.

[166] **Brankovic, S. R., Vasiljevic, N., Klemmer, T. J. and Johns, E. C.,** 2005. Influence of additive adsorption on properties of pulse deposited CoNiFe alloys, *J. Electrochem. Soc.*, **152 (4),** C196-C202.

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

[168] **Okada**, **Y., Kudo, K., Nobuo, Y., Moriaki, F. and Hoshiya, H.,** 2002. High-B_S low H_C CoNiFe films with bcc single-phase structure for write heads, *IEEE Transactions on Magnetics*, **38 (5) ,** 2256-2258.

[169] **Herzer, G.,** 1990. Grain-size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Transactions on Magnetics*, **26 (5) ,** 1397-1402.

[170] **Hoffmann, H. and Fujii, T.,** 1993. The wall coercivity of soft-magnetic films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **128 (3) ,** 395-400.

[171] **Saito, M., Ishiwata, N. and Ohashi, K.,** 2002. Evaluation of the crystal structure, film properties, and Bs of electroplated CoNiFe films, *J. Electrochem. Soc.*, **149 (12) ,** C642-C647.

[172] **Kim, Y. M., Choi, D., Kim, K. H., Kim, J., Han, S. H., and Kim, H. J.,** 2002. Thickness effect on the high- frequency characteristics of as-deposited Co-Ni-Fe and Co-Ni-Fe-N soft magnetic thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **239,** 498-501.

[173] **Sverdlov, Y., Rosenberg, Y., Rosenberg, Y. I., Zmood, R., Erlich, R., Natan, S., and Diamand, Y. S.,** 2004. The electrodeposition of Co-Ni-Fe Hihg aspect ratio thick film structures for magnetic MEMS applications, *Microelectronic Engineering*, **76,** 258-265.

[174] **Liu, X. M. and Zangari, G.,** 2001. High moment FeCoNi alloy thin films fabricated by pulsed-current electrodeposition, *IEEE Transactions on Magnetics,* **37 (4),** 1764-1766.

[175] **Mills, J. P.,** 1993. Electromagnetic interference Reduction in Electronic Systems, PTR Prentice Hall, New Jersey.

[176] **Christopoulos, C.,** 1995. Principles and Techniques of Electromagnetic Compatibility, CRC Press, Florida.

[177] **Kodali, V. P.,** 1996. Engineering Electromagnetic Compatibility, IEEE Press, New York.

[178] **Tsaliovich, A.,** 1999. Electromagnetic Shielding Handbook for Wired and Wireless EMC Applications, Kluwer, Massachusetts.

[179] **Bridges, J. E., Miller, D. A and Schulz, R. B.,** 1968. Comparison of shielding calculations, *IEEE Trans. on EMC,* **10 (1),** 175-178.

[180] **Keiser, B. E.,** 1985. Principles of Electromagnetic Compatibility, Artech House, Massachusetts.

[181] **Hadju, J. and Krulik, G.,** 1983. Comparison of electroless deposits for electromagnetic-interference shielding, *Plating and Surface Finishing,* **70 (7),** 42-44.

[182] **Chuba, B.,** 1989. Electroless copper nickel shielding - High-performance solution to electromagnetic-interference, *Plating and Surface Finishing,* **76 (9),** 30-33.

[183] **Matsui, F., Okada, T., Kawakubo, T. and Otaka, T.,** 1991. A new duplex plating process for EMI shielding, *Plating and Surface Finishing,* **78 (2),** 48-50.

[184] **Choi, Y. S., Yoo, Y. H., Kim, J. G. and Kim, S. H.,** 2006. A comparison of the corrosion resistance of Cu-Ni-stainless steel multilayers used for EMI shielding, *Surface and Coatings Technology,* **201 (6),** 3775-3782.

[185] **Kim, W. M., Ku, D. Y., Lee, I. K., Seo, Y. W., Cheong, B. K., Lee, T. S., Kim, I. H. and Lee, K. S.,** 2005. The electromagnetic interference shielding effect of indium-zinc oxide/silver alloy multilayered thin films, *Thin Solid Films,* **473 (2),** 315-320.

[186] **Han, E. G., Kim, E. A. and Oh, K. W.,** 2001. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics, *Synthetic Metals,* **123 (3),** 469-476.

[187] **Huang, C. Y. and Wu, C. C.,** 2000. The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/nickel-coated-carbon-fibre composites, *European Polymer Journal,* **36 (12),** 2729-2737.

[188] **Mandich, N. V.,** 1994. EMI Shielding by electroless plating of ABS plastics, *Plating and Surface Finishing,* **81 (10),** 60-63.

[189] **Radford, D. W. and Cheng, B. C.,** 1993. Metallized microballoon filled composite EMI shielding materials, *Journal of Testing and Evaluation,* **21 (5),** 396-401.

[190] **Chen, G., Wu, B. and Chen, Z. F.,** 2004. Shielding performance of metal fiber composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* **14 (2),** 493-496.

[191] **Chen, G., Wu, B. and Chen, Z. F.,** 2004. Shielding performance of metal fiber composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* **14 (2),** 493-496.

[192] **Bagwell, R. M., McManaman, J. M. and Wetherhold, R. C.,** 2006. Short shaped copper fibers in an epoxy matrix: Their role in a multifunctional composite, *Composites Science and Technology,* **66 (3-4),** 522-530.

[193] **Tan, S. T. and Zhang, Q.,** 1999. Effect of interfacial modification on metal fiber filled polypropylene composites and property balance, *Polymer Composites,* **20 (3),** 406-412.

[194] **Pramanik, P. K. and Khastgir, D.,** 1991. Electromagnetic interference shielding by conductive nitrile rubber composites containing carbon fillers, *Journal of Elastomers and Plastics,* **23 (4),** 345-361.

[195] **Jana, P. B. and Mallick, A. K.,** 1994. Studies on effectiveness of electromagnetic interference shielding in carbon fiber filled polychloroprene composites, *Journal of Elastomers and Plastics,* **26 (1),** 58-73.

[196] **Das, N. C., Khastgir, D., Chaki, T. K. and Chakraborty, A.,** 2000. Electromagnetic interference shielding of carbon fiber filled EVA and NR based composites, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing,* **31A (10),** 1069-1081.

[197] **Das, N. C., Chaki, T. K. and Khastgir, D.,** 2001. Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends, *Advances in Polymer Technology*, **20 (3),** 226-236.

[198] **Zeng, W. and Tan, S. T.,** 2006. Preparation and EMI shielding properties of nickel-coated PET fiber filled epoxy composites, *Polymer Composites,* **27 (1),** 24-29.

[199] **Yin, K. M., Jan, S. L. and Lee, C. C.,** 1996. Current pulse with reverse plating of nickel-iron alloys in a sulphate bath, *Surface and Coatings Technology,* **88 (1-3),** 219-225.

[200] **Gadad, S. and Harris, T. M.,** 1998. Oxygen incorporation during the electrodeposition of Ni, Fe, and Ni-Fe alloys, Current pulse with reverse plating of nickel-iron alloys in a sulphate bath, *J. Electrochem. Soc.,* **145 (11),** 3699-3703.

[201] **Andricacos, P. C., Arana, C., Tabib, J., Dukovic, J. and Romankiw, L. T.,** 1989. Electrodeposition of nickel-iron alloys I. Effect of agitation, *J. Electrochem. Soc.,* **136 (5),** 1336-11340.

[202] **Gay, P.,** 1972. The Crystalline State : An Introduction. Hafner Publishing Company, New York -USA.

[203] **Cullity, B.D.,** 1956. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts-USA.

[204] < http://www.sintef.no > (Kasım 2005).

[205] < http://www.glow-discharge.com> (Mayıs 2004).

[206] **Takagi, Y. and Suzuki, K.,** 1999. Quantitative surface analysis of Al–Mg– Si alloys by glow discharge optical emission spectroscopy, *Applied Surface Science,* **141 (1-2),** 177-185.

[207] **Nelis, T. and Payling, R.,** 2003. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide. RSC advancing the chemical science,Cambridge-UK.

[208] **Schultz, H. and Pritzker, M.,** 1998. Modeling the galvanostatic pulse and pulse reverse plating of nickel-iron alloys on a rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.,* **145 (6),** 2033-2042.

[209] **Krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. S. N. and Seshadri, S. K.,** 2006. Electrodeposited Ni–B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance, *Materials Chemistry and Physics,* **99 (2-3),** 300-308.

[210] **Yang, F. Z., Ma, Z. H., Huang, L., Xu, S. K. and Zhou, S. M.,** 2006. Electrodeposition and properties of an amorphous Ni-W-B alloy before and after heat treatment, *Chinese Journal of Chemistry,* **24 (1),** 114-118.

[211] **Izaki, M., Miyamoto, N., Nakae, A., Hasegawa, T., Watase, S., Chigane, M., Fujimara, Y., Ishikawa, M. and Enomoto, H.,** 2002. Martensitic iron-carbon-born alloy electrdeposited with improved mechanical properties, *J. Electrochem. Soc.,* **149 (7),** C370-C374.

[212] **Ishizaki, H., Imaizumi, M. , Matsuda, S. , Izaki, M. and Ito, T.,** 2002. Incorporation of boron in ZnO film from an aqueous solution containing zinc nitrate and dimethylamine-borane by electrochemical reaction, *Thin Solid Films,* **411 (1),** 65-68.

[213] **Ishizaki, H., Izaki, M. and Ito, T.,** 2001. Influence of (CH3)2NHBH3 concentration on electrical properties of electrochemically grown ZnO films , *J. Electrochem. Soc.,* **148(8),** C540-C543.

[214] **Osaka, T., Asahi, T., Kawaji, J. and Yokoshima, T.,** 2005. Development of high performance magnetic thin film for high-density magnetic recording, *Electrochimica Acta*, **50 (23)**, 4576-4585.

[215] **Chesnutt, R.,** 1993. Electroplated CoNiFe alloy for use in an integrated inductive magnetoresistive recording head, *Journal of Applied Physics,* **73 (10),** 6223-6225.

[216] **Nam, H. S. and Lee, D.N.,** 1999. Recrystallization textures of silver electrodeposits, *J. Electrochem. Soc.,* **146 (9),** 3300-3308.

[217] **Töpfer, J., Pawlowski, B. and Grabner, F.,** 2003. Polymer bonded ferrite materails as EMC components, Mat.-miss. U. Werkstofftech, **34,** 597-602.

[218] **Yamaguchi, M., Maruta, K. and Ona, H.,** 2005. Operating mechanism for RF electromagnetic noise suppression sheets, *IEEE Transactions on Magnetics,* **41 (10),** 3565-3567.

[219] **Matsushita, N., Chong, C. P., Mizutani, T. and Abe, M.,** 2002. High-rate low-temperature (90^{o}C) deposition of Ni-Zn ferrite films highly permeable in gigahertz range, *IEEE Transactions on Magnetics,* **38 (5),** 3156-3158.

[220] **Kim, H. M., Kim, K., Lee, C. Y. and Joo, J.,** 2004. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst, Applied Physics Letters, **84 (4),** 589-591.

EKLER

Ek-A.1 GD-OES Cihazının Kalibrasyonunda Kullanılan Formüller

Kalibrasyon esnasında kraterler oluşturulurken zamanın fonksiyonu olarak şiddet değerleri ölçülmektedir. GD-OES teorisinden de bilinmektedir ki şiddet (I) ile $c_i.q_m$ (plazmaya giren i elementinin birim zamandaki atom sayısı) arasında eşitlik (C.1-1)'de tanımlandığı gibi bir ilişki mevcuttur. Eşitlikte yer alan c, numunedeki i elementinin % miktarı, q_m ise sıçratma hızıdır $g/m^2/s$.

$$c_i.q_m = f(I_i) \quad \textbf{(C.1-1)}$$

Kalibrasyon numuneleri ile yapılan ölçümlerde numunedeki her elementin şiddeti, T_1 anında her element için relatif elementel sıçratma hızını ($c_i.q_m/q_{ref}$) verir. T_1 anındaki her bir element için elde edilen relatif elementel sıçratma hızının toplamı ise toplam relatif sıçratma hızını vermektedir (eşitlik C.1-2).

$$(q_M/q_{Ref}) = (c_a.q_M/q_{Ref}) + (c_b.q_M/q_{Ref}) \quad \textbf{(C.1-2)}$$

T_1 anındaki her bir elementin konsantrasyonu ise, eşitlik (C.1-3)'de ifade edildiği üzere relatif elementel sıçratma hızınının toplam relatif sıçratma hızına bölünmesi ile elde edilir.

$$c_a = (c_a.q_M/q_{Ref}) / (q_M/q_{Ref}) \text{ x } 100\% \quad \textbf{(C.1-3)}$$

Ölçüm süresince (δT) numune içerisine relatif nufüs etme derinliği ise toplam relatif sıçratma hızının ölçüm zamanı ile çarpılıp elde edilen değerin yoğunluğa bölünmesi ile bulunur.

$$(\delta z/q_{Ref}) = (q_M/q_{Ref}).\delta T/\rho_1 \quad \textbf{(C.1-4)}$$

Toplam derinlik değerine ise relatif nufüs etme derinliğinin referans sıçratma hızı ile çarpımı sonucunda ulaşılır [205, 207].

$$z = q_{\text{Ref.}}\{(\delta z_0/q_{\text{Ref}}) + \ldots + (\delta z_1/q_{\text{Ref}})\} \quad \textbf{(C.1-5)}$$

Ek-A.2. Kimyasal Bileşim ve Üretim Parametreleri

Tablo A.1. NiFeB üçlü alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve elde edildikleri üretim parametreleri.

Numune No	Kimyasal Bileşim			Üretim Parametreleri				
	Ni (Ağ.%)	Fe (Ağ.%)	B (Ağ.%)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)		t_{on} (sn)	t_{off} (sn)	ϑ
				Doğru Akım	Darbeli Akım			
1	16.2	83.7	0.13	5				
2	33.91	65.82	0.27	10				
3	43.2	56.55	0.36	15				
4	48.52	50.96	0.52	20				
5	11.45	88.5	0.018		5	0.6	0.4	0.6
6	34.86	65.09	0.059		10	0.6	0.4	0.6
7	43.52	56.4	0.067		15	0.6	0.4	0.6
8	49.69	50.2	0.097		20	0.6	0.4	0.6
9	33.73	66.2	0.062		5	0.6	0.4	0.6
10	8.79	91.2	0.007		5	0.6	0.4	0.6
11	45.66	54.26	0.38		10	1	0.4	0.71
12	45.19	54.49	0.32		10	0.8	0.4	0.66
13	16.03	83.92	0.047		10	0.4	0.4	0.5
14	13.36	86.6	0.033		10	0.2	0.4	0.33
15	12.9	87.1	0		10	0.2	0.4	0.33
16	13.85	85.9	0.25		10	0.2	0.4	0.33
17	14.86	84.7	0.44		10	0.2	0.4	0.33
18	72.56	27.12	0.32		25	0.6	0.4	0.6
19	76.62	23	0.38		10	2	0.4	0.83
20	48.79	50.96	0.31		10	1.2	0.4	0.75
21	43.31	56.42	0.27		10	0.7	0.4	0.63
22	30.9	68.71	0.039		10	0.5	0.4	0.55

Tablo A.2. CoNiFeB dörtlü alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve elde edildikleri üretim parametreleri.

Numune No	Kimyasal Bileşim				Üretim Parametreleri				
	Co (Ağ.%)	Ni (Ağ.%)	Fe (Ağ.%)	B (Ağ.%)	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)		t_{on} (sn)	t_{off} (sn)	ϑ
					Doğru Akım	Darbeli Akım			
23	52.92	16.98	30.08	0.012	5				
24	51.98	24.36	23.62	0.04	15				
25	49.53	31.39	18.97	0.108	20				
26	47.89	35.43	16.53	0.142	25				
27	52.11	17.52	30.29	0.077		5	0.3	0.7	0.3
28	51.78	20.31	27.78	0.107		15	0.3	0.7	0.3
29	51.28	25.88	22.7	0.137		20	0.3	0.7	0.3
30	50.92	27.69	21.22	0.169		25	0.3	0.7	0.3
31	20.63	16.5	62.77	0.01		15	0.01	0.7	0.014
32	49.78	18.51	31.6	0.102		15	0.3	0.7	0.3
33	37.96	16.26	45.69	0.09		15	0.3	0.7	0.3
34	38.83	17.11	44.04	0.09		15	0.1	0.7	0.12
35	53.95	29.39	16.47	0.187		15	3	7	0.3
36	24.89	22.38	52.73	0.47		15	0.3	0.7	0.3
37	36.97	21.82	41.21	0.89		15	0.3	0.7	0.3
38	40.78	20.05	39.17	1.04		15	0.3	0.7	0.3
39	40.03	18.32	41.67	0.046		15	0.015	0.7	0.02
40	40.08	18.32	41.48	0.098		15	0.2	0.7	0.22
41	55.98	23.93	19.69	0.109		15	0.5	0.7	0.41
42	58.49	25.33	16.12	0.14		15	0.7	0.7	0.5
43	59.30	30.08	10.47	0.15		15	1	0.7	0.58
44	54.25	33.04	12.50	0.217		15	30	70	0.3
45	51.79	20.40	27.8	0.09		10	0.3	0.7	0.3
46	51.39	20.18	28.43	0		15	0.3	0.7	0.3
47	53.08	21.12	25.74	0.137		15	0.3	0.7	0.3
48	54.72	21.67	23.43	0.18		15	0.3	0.7	0.3
49	58.95	33.31	7.54	0.201		15	2	0.7	0.74

50	58.29	26.83	14.69	0.19		15	0.8	0.7	0.53
51	56.85	25.51	17.47	0.165		15	0.6	0.7	0.46
52	55.71	24.95	19.18	0.16		15	0.55	0.7	0.44
53	53.93	23.93	21.98	0.157		15	0.45	0.7	0.33
54	52.45	23.68	23.73	0.142		15	0.4	0.7	0.36
55	42.97	20.08	28.8	0.087		15	0.25	0.7	0.26
56	28.09	21.83	50.06	0.012		15	0.06	0.7	0.078
57	27.91	16.39	55.69	0.01		15	0.02	0.7	0.027

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Yenişehir'de doğmuştur. 1990 yılında Ataköy Lisesini bitirdikten sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girmiştir. 1994 yılında bölüm ikincisi olarak mezun olmuş ve 1995-1997 yılları arasında, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini gerçekleştirmiştir. 1996-2001 yılları arasında PDK A.Ş.'de yüzey işlemleri bölümünde orta kademe yöneticisi olarak çalışmıştır. 2001 yılında, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Mazleme programında doktora öğrenimine başlamıştır. 2001 yılından beri İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.