



**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MANYETİK NANOTELLERDE MANYETODİRENÇ ETKİ

Duygu AVCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

MALATYA

Eylül-2014

Tezin Başlığı : “MANYETİK NANOTELLERDE MANYETODİRENÇ ETKİ”

Tezi Hazırlayan : Duygu AVCU

Sınav Tarihi : 26.09.2014

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr.Funda Ersoy ATALAY

İnönü Üniversitesi (Üye)

Doç.Dr.Veli Serkan KOLAT

İnönü Üniversitesi (Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Harun KAYA

İnönü Üniversitesi (Üye)

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

“Bu yüksek lisans alışması, 111T761 nolu Tübitak projesi ile İnönü Üniversitesi

Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi

2013/32 nolu Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

Onur Sözü

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “MANYETİK NANOTELLERDE MANYETODİRENÇ ETKİ ” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Duygu AVCU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK NANOTELLERDE MANYETODİRENÇ ETKİ

Duygu AVCU

Fizik Anabilim Dalı
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

(xiv+85)

2014

MALATYA

Danışman: Prof. Dr. Funda ATALAY

Manyetodirenç (MR), bir malzemeye manyetik alan uygulanmasıyla, o malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen değişimdir. MR etki manyetik alan ölçme ve dedekte etme uygulamalarında MR sensör olarak geniş çaplı uygulama alanı bulmuştur [1,2]. Yüksek yüzey alan hacim oranlı bir boyutlu nanoteller benzersiz şekil anizotropilerinden ve çok büyük yüzey alanlarından dolayı çok dikkat çekmektedir [1,2]. Bu nanoteller MR etkili manyetik alan sensörü olarak kullanılabilir. Nanotellerin bu karakteristik özellikleri seçilen malzemeye ve de nanotellerin boyutuna bağlı olarak kontrol edilebilir [3].

Bu tez kapsamında, elektrokimyasal olarak depozitlenmiş NiFe, CoNiFe ve Co/Cu nanotellerin MR özellikleri araştırılmıştır. Öncelikle CoNiFe ve NiFe nanoteller poroz alümina (AAO) tabanlar içerisinde dc elektrodepozisyon ile üretilmiştir. Alümina tabanların çözülmesiyle serbest kalan nanotellerin SEM fotoğrafları, nanotellerin düzenli bir yapıda, çaplarının 200-300 nm ve boylarında

25-30 μm olduğu göstermiştir. EDX spektrum analizleri $\text{Ni}_{93}\text{Fe}_6$, $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{64}\text{Fe}_{24}$ kompozisyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Yine NiFe alaşım nanoteller nanotanecikli yapıya sahipken, CoNiFe nanoteller, tel boyunca daha döz bir yapı sergilemiştir. Manyetik alan elektromanyet ile uygulanarak, 4 nokta kontak yöntemi ile direnç ölçölmüştür. NiFe nanoteller için 50 mA sürücü akımda gözlenen maksimum MR değişimi % 0.35' dir.

İkinci olarak, Co/Cu çok katmanlı nanotelleri pulslı elektrodepozisyon tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bu tellerde katman kalınlığı, değişik elektrodepozisyon puls süreleri uygulanarak ayarlanmıştır. SEM ölçümleri tellerin 250-300 nm çapında ve 40-50 μm uzunluklarında olduğunu göstermiştir. Çok katmanlı nanotellerin yapısı ve manyetik özellikleri, elektrokimyasal banyo içeriği, konsantrasyon, pH, sıcaklık gibi parametreler olduğu kadar elektrokimyasal depozisyon puls potansiyeli ve süresine de bağlıdır. Maksimum MR değişimi, Co puls süresinin 2 s ve Cu için 10 s olduğu durumda depozitlenen nanotel düzenleri için % 0.65 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: manyetodirenç, nanotel, elektrodepozisyon, nanokontakt.

ABSTRACT

Ms.c. Thesis

THE MAGNETORESISTANCE EFFECT IN MAGNETIC
NANOWIRES

Duygu AVCU

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

(xiv+85)

2014

MALATYA

Supervisor: Prof.Dr. Funda ATALAY

The magnetoresistance (MR) effect is the variation of the electrical resistance of a magnetic material under the effect of an external magnetic field. The MR effect has been used widely as MR sensor that found applications for measuring or detecting a magnetic field. One-dimensional nanowires with large aspect ratio have received much attention due to unique shape anisotropy and extremely large surface area [1,2]. These nanowires could be used for magnetic field sensors with MR effect. The characteristic magnetic properties of nanowires can be controlled by choice of material and dimensions [3].

In this thesis, MR properties of electrodeposited NiFe, CoNiFe and Co/Cu nanowires are investigated. Firstly, CoNiFe and NiFe nanowires electrochemically produced by dc electrodeposition on highly ordered porous anodic alumina oxide

(AAO) templates. Scanning electron microscope (SEM) images of nanowires after removing the alumina membrane showed that these nanowires are uniform with the diameters of about 220-300 nm and about 25-30 μm length. The energy dispersive X-ray (EDX) analysis showed that the composition of the nanowires is $\text{Ni}_{93}\text{Fe}_6$, $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{64}\text{Fe}_{24}$. NiFe alloy nanowires exhibit nanogranular structure, but CoNiFe alloy nanowires show much smoother surface along the wire. Magnetic field was applied by an electromagnet and resistance was measured by four point technique. The maximum MR change of 0.35 % was observed from NiFe nanowires at 50 mA bias current.

Secondly, we have employed the pulsed electrodeposition technique to obtain Co/Cu multilayer nanowires whose layer thicknesses are tuned by applying electrodeposition potential having various pulses time. SEM showed that wires have diameters of about 250-300 nm and length 40-50 μm . The structure and magnetic characteristic of multilayer nanowires are strongly depend on various parameters like electrolytic bath content and concentration, pH, temperature as well as time and potential of the electrodeposition puls. The maximum value of MR ratio of about 0.65 % was obtained for the nanowires array deposited at pulse time 2 s for Co and 10 s for Cu.

Keywords: magnetoresistance, nanowire, electrodeposition, nanocontact.

TEŞEKKÜR

Eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, sayın Prof. Dr. Funda ATALAY' a;

Bu alışma boyunca bana sürekli destekte bulunan sevgili hocalarım; Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ğretim yeleri Prof. Dr. Selçuk ATALAY' a, Prof. Dr. Hüseyin GENCER' e, Doç. Dr. Veli Serkan KOLAT' a ve Doç. Dr. Tekin İzgi'ye;

Benden yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Harun KAYA' ya,

Laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü Yüksek Lisans öğrencilerinden sevgili arkadaşım Ece Aydoğmuş' a,

Ayrıca yaşantımın her döneminde bana sonsuz sabır gösteren, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vi |
| TABLolar DİZİNİ..... | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xiv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİ..... | 5 |
| 2.1 Manyetodirenç (MR) Etki..... | 5 |
| 2.1.1 Olağan Manyetodirenç (OMR)..... | 6 |
| 2.1.2 Anizotropik Manyetodirenç (AMR)..... | 7 |
| 2.1.3 Kolossal Manyetodirenç (CMR)..... | 8 |
| 2.1.4 Tünelleme Manyetodirenç (TMR)..... | 9 |
| 2.1.5 Devasa Manyetodirenç (GMR)..... | 10 |
| 2.2 Histerezis Çevrimi..... | 12 |
| 2.3 Kaynak Özetleri..... | 13 |
| 2.3.1 Nanotel Bazlı GMR Sensör Uygulamaları..... | 17 |
| 2.3.1.1 GMR Nanotellerden Manyetik Alan Sensörü Oluşturma..... | 17 |
| 2.3.1.2 GMR Etkili Mikroakışkan Algılama Aygıtı..... | 20 |
| 2.3.1.3 Manyetik Nanotel Dizilerinde Analog Bellek Etkisi..... | 23 |
| 2.3.1.4 GMR Etkili Biyosensörler..... | 26 |
| 2.3.1.4a Manyetik Zikzak Nanotel Biyosensör Kullanarak Tek Manyetik Hücrenin Algılanması..... | 27 |
| 3. DENEYSEL YÖNTEMLER..... | 31 |
| 3.1 Katmanlı Yapıların Elektrodpozisyonu..... | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.2 Elektrokimyasal Hücre..... | 33 |
| 3.3 Elektrot Hazırlığı..... | 33 |
| 3.4 Isıl İşlem..... | 35 |
| 3.5 Çözelti Hazırlığı..... | 36 |
| 3.5.1 pH metre..... | 37 |
| 3.6 Elektrokimyasal Yöntem ile Nanotel Eldesi..... | 37 |
| 3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX..... | 39 |
| 3.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)..... | 40 |
| 3.9 Titreşimli Numune Magnetometrisi (VSM)..... | 41 |
| 3.10 Poliştirme İşlemi..... | 42 |
| 3.11 Manyetodirenç Ölçümleri..... | 43 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 46 |
| 4.1 NiFe Nanotel Eldesine Yönelik Çalışmalar..... | 46 |
| 4.2 CoNiFe Nanotellerin Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi..... | 51 |
| 4.3 Elektrokimyasal Puls Tekniği İle Co/Cu Çok Katmanlı Nanotellerin Üretilmesi..... | 54 |
| 4.3.1 Co/Cu Çok Katmanlı Nanotellerin Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi..... | 54 |
| 4.3.2 Depozisyon Potansiyelinin Etkisi..... | 56 |
| 4.3.3 Co' ın Puls Süresinin Etkisi..... | 61 |
| 4.3.4 Cu' ın Puls Süresinin Etkisi..... | 64 |
| 4.3.5 Manyetizasyon Ölçümleri (M-H)..... | 66 |
| 4.3.6 Optik Mikroskop Çalışmaları..... | 68 |
| 4.3.7 Co/Cu Nanotellerin Manyetodirenç Ölçümleri..... | 72 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA..... | 77 |
| 6. KAYNAKÇA..... | 79 |
| 7. ÖZGEÇMİŞ..... | 84 |

TABLULAR DİZİNİ

| | | |
|------------------|--|----|
| Tablo 2.1 | Elektrodepozisyon tekniği ile AAO ya da PC tabanlarda büyütülen manyetik nanotellerin % GMR değişimi | 14 |
| Tablo 4.1 | NiFe nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo içeriği..... | 47 |
| Tablo 4.2 | CoNiFe nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo içeriği | 51 |
| Tablo 4.3 | Co/Cu çok katmanlı nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo..... | 55 |
| Tablo 4.4 | Co/Cu çok katmanlı nanotelleri üretmek için uygulanan farklı depozisyon şartları..... | 57 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 1.1. | Labaratuvarımızda ürettiğimiz farklı düzenlenişteki nanoteller..... | 2 |
| Şekil 2.1. | En genel bazı manyetodirenç (MR) türlerinin şematik gösterimi.... | 6 |
| Şekil 2.2. | Anizotropik manyetodirencin (AMR) şematik gösterimi..... | 7 |
| Şekil 2.3. | GMR ile TMR etkinin gözleendiği yapıların şematik gösterimi..... | 9 |
| Şekil 2.4. | GMR özellik gösteren ferromanyetik nanoyapılı malzemeler a) Ferromanyetik çok katmanlı yapı b) Spin valf yapı c) AAO içerisinde büyütülen çok katmanlı nanotel d) Taneli alaşımlı yapı... | 12 |
| Şekil 2.5. | Ferromanyetik bir maddenin histerezis eğrisi..... | 13 |
| Şekil 2.6. | Oda sıcaklığında % 75 GMR değişimi gösteren Co/Cu nanotel dizinin GMR eğrisi | 16 |
| Şekil 2.7. | Co (10 nm) / Cu (10 nm) çok katmanlı nanotellerin; a-b) TEM görüntüleri c) M-H eğrisi, % manyetodirenç değişimi..... | 16 |
| Şekil 2.8. | Taban destekli nanotel üretimi a) İşlem görmemiş AAO b) Altın kaplanan AAO c) Elektrokimyasal yöntem ile AAO içerisinde biriktirilen nanoteller d) Tabandan ayrılan nanotellerin şematik görünümü..... | 17 |
| Şekil 2.9. | Nanotel ağının üretim aşamaları a) boş AAO taban b) Üzerine nanotel dökülmüş AAO c) GMR nanotellerin aktarımında PDMS kullanımı d) Nanotellerin PET plastik yüzey üzerine aktarılımı..... | 18 |
| Şekil 2.10. | GMR nanotel manyetik sensörü, düzgün bir PET yüzeyi üzerine monte edilmiştir. Yüzey büküldükten sonra % GMR değişmeden kalırken, dirençte hafif bir artış gözlenmiştir..... | 19 |
| Şekil 2.11. | Elektrotlarına 0.5mA' lik sabit bir akım uygulanan GMR nanotel manyetik sensörün manyetodirenç eğrisi. Manyetik alan, sensör düzlemine dik olarak uygulanmıştır..... | 19 |
| Şekil 2.12. | PET yüzeyi üzerindeki GMR nanotellerin; a) ultrasonik banyoya konulmadan önceki halinin b) ultrasonik banyoya konulduktan sonraki SEM görüntüsü..... | 20 |
| Şekil 2.13. | 20 nm çapında AAO içerisinde biriktirilen CoNiFeCu/Cu çok katmanlı nanotellerin; a) TEM görüntüsü b) GMR eğrisi..... | 21 |
| Şekil 2.14. | Mikroakışkan sensörün üretim sürecinin şematik gösterimi..... | 21 |
| Şekil 2.15. | GMR mikroakışkan sensörün; a) şematik b) gerçek resmi..... | 22 |
| Şekil 2.16. | a) Seyreltilmemiş b) % 60 seyreltilmiş nanoparçacıklar içeren çözelti için elde edilen sensör yanıtı..... | 23 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 2.17. | Manyetik alan puls algılama şeması..... | 24 |
| Şekil 2.18. | a) Ni ₉₀ Fe ₁₀ nanotel dizisinin histerezis eğrisini b) Farklı büyüklük ve yöne sahip olan manyetik puls serisini c) Negatif yönde uygulanan pulsun kalıcı manyetizasyonunu d) Manyetik moment değişiminin uygulanan alana karşı grafiğini göstermektedir (M-H). | 25 |
| Şekil 2.19. | a-b) Manyetodirenç bazlı biyosensörün şematik gösterimi..... | 27 |
| Şekil 2.20. | Zikzak bir yüzey üzerinde NiFe nanotelinin üretim süreci. Solda ki sütun üstten görünümünü, sağ da ki sütun ise yanal görünümünü temsil etmektedir..... | 28 |
| Şekil 2.21. | a) Tek manyetik hücrenin SEM görüntüsü b) Maviye boyanmış manyetik hücrenin görüntüsü..... | 28 |
| Şekil 2.22. | a) Zikzak çukurlar üzerinde ki NiFe nanotellerin SEM görüntüsü. (b)-(e) tek bir hücreye bağlanan 150, 300, 500, 800 nm çapında ki nanotellerin görüntüsü. Kırmızıya boyanan manyetik hücrelerin beyaz kesik daireler ile gösterimi..... | 29 |
| Şekil 2.23. | Farklı çaplarda üretilen nanotellerin manyetikdirenç eğrileri..... | 30 |
| Şekil 3.1. | Nanotel üretiminde kullanılan üç elektrotlu potansiyostat sistemi... | 33 |
| Şekil 3.2. | AAO tabanların gözeneklerinin kimyasal sıyırma işleminin şematik gösterimi..... | 34 |
| Şekil 3.3. | Emitech K550X marka kaplama cihazın resmi..... | 35 |
| Şekil 3.4. | Isıl işlemler için kullanılan programlanabilir tüp fırının resmi..... | 36 |
| Şekil 3.5. | Laboratuvarımızda bulunan a) Precisa XB 220A marka hassas tartının b) Jenway Yellow Line marka manyetik karıştırıcının fotoğrafı..... | 36 |
| Şekil 3.6. | Jenway 3520 pH metre..... | 37 |
| Şekil 3.7. | Potansiyostat sistemi..... | 38 |
| Şekil 3.8. | Nanotel üretim sürecinin şematik gösterimi..... | 38 |
| Şekil 3.9. | TECHNAI marka TEM mikroskobu..... | 41 |
| Şekil 3.10. | M-H ölçümü için kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı..... | 41 |
| Şekil 3.11. | Laboratuvarımızda mevcut olan poliş sisteminin fotoğrafı..... | 42 |
| Şekil 3.12. | Poliş sisteminin şematik resmi..... | 42 |
| Şekil 3.13. | Manyetodirenç ölçüm sisteminin şematik resmi..... | 44 |
| Şekil 3.14. | Laboratuvarımızda bulunan manyetodirenç ölçüm sistemi..... | 45 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Şekil 4.1. | -2V potansiyel altında, 3 saat boyunca üretilen NiFe nanotellerin akım- zaman profili..... | 47 |
| Şekil 4.2. | AAO taban içerisindeki NiFe nanotel düzenlerinin a) 2095 b) 20.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri..... | 48 |
| Şekil 4.3. | Serbest kalan NiFe nanotel düzenlerinin a) 15.000 b) 100.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri..... | 48 |
| Şekil 4.4. | -2V toplanma potansiyeli altında, AAO taban içinde elde edilmiş Ni ₉₃ Fe ₆ nanotellerinin, EDX nokta analizi ve EDX spektrumu..... | 49 |
| Şekil 4.5. | AAO içindeki NiFe nanotellerin manyetik histerezis eğrisi..... | 49 |
| Şekil 4.6. | 3 saat boyunca poliş yapılan NiFe nanotel düzenlerinin a) 25.000 b) 60.000 kat büyütmede alınan SEM fotoğrafları..... | 50 |
| Şekil 4.7. | NiFe nanotel düzenlerinin MR eğrisi..... | 50 |
| Şekil 4.8. | Co, Ni, Fe tuzları içeren çözeltide nanotellerin oluşum süresince gözlenen akım- zaman profili..... | 51 |
| Şekil 4.9. | -2V toplanma potansiyeli altında, AAO taban içinde elde edilmiş Co ₁₂ Ni ₆₄ Fe ₂₄ nanotellerinin a) 3000 b) 11.370 kat büyütmede ki SEM görüntüleri c) EDX nokta analizi ve spektrumu..... | 52 |
| Şekil 4.10. | Serbest haldeki CoNiFe nanotellerin a) 20.000 b) 100.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri..... | |
| Şekil 4.11. | Co ₁₂ Ni ₆₄ Fe ₂₄ nanotel düzeninin manyetik histerezis eğrisi..... | 53 |
| Şekil 4.12. | Co ₁₂ Ni ₆₄ Fe ₂₄ nanotel düzenlerinin MR eğrileri..... | 54 |
| Şekil 4.13. | Tablo 4.3' deki elektrokimyasal banyo şartları kullanılarak 25 mV/s 'lik tarama hızı ile AAO üzerinden alınan çevrimli voltamogram eğrisi..... | 55 |
| Şekil 4.14. | Ag/AgCl referans elektroda göre uygulanan potansiyelin zaman bağımlılığı..... | 56 |
| Şekil 4.15. | Tablo 4.4 'de verilen a) 2 nolu b) 4 nolu numune için elektrodpozisyon süresince elde edilen akım-zaman profilleri..... | 58 |
| Şekil 4.16. | Co/Cu çok katmanlı nanotel üretimi sırasında uygulanan puls'un akım-zaman profili..... | 59 |

| | | |
|--------------------|---|-------|
| Şekil 4.17. | Tablo 4.4' de verilen 2 nolu numunenin a) 3.012 b) 93.50 kat büyütmede çekilen SEM resimleri c) EDX analizi..... | 59-60 |
| Şekil 4.18. | Tablo 4.4' de verilen 4 nolu numunenin a) 3.000 kat büyütmede çekilen nokta spektrumu b) 24.000 kat büyütmede çekilen SEM fotoğrafı c) EDX analizi..... | 60 |
| Şekil 4.19. | Tablo 4.4' deki 6 nolu numunenin a-b) TEM fotoğrafları c) EDX spektrumu ve nokta analizi. Co' nun puls süresi: 2 sn..... | 62 |
| Şekil 4.20. | Tablo 4.4' de ki 15 nolu numunenin a) 10.000 kat büyütmede b) 70.000 kat büyütmede ki SEM görüntüsü c) TEM fotoğrafı d) EDX spektrumu ve nokta analizi. Co' nun puls süresi: 20 sn..... | 62-63 |
| Şekil 4.21. | Tablo 4.4' de ki 8 nolu numunenin a-b) TEM fotoğrafları. Cu' nun puls süresi: 5 sn..... | 64 |
| Şekil 4.22. | Tablo 4.4' de ki 14 nolu numunenin a-b-c) TEM fotoğrafları. Cu' nun puls süresi: 20sn..... | 64-65 |
| Şekil 4.23. | Tablo 4.4' de ki 16 nolu numunenin a) EDX analiz spektrumu b) TEM fotoğrafı. Cu' nun puls süresi: 10 sn..... | 65 |
| Şekil 4.24. | Tablo 4.4' de verilen a) 6 b) 7 c) 16 nolu numunelerin histerezis eğrisi (M-H)..... | 67 |
| Şekil 4.25. | Tablo 4.4' de verilen 6 nolu numunenin a) poliş yapılmamış b) 20 saat polişlenmiş c) 45 saat polişlenmiş halinin yan kesit görüntüleri..... | 69 |
| Şekil 4.26. | a) Tablo 4.4' de verilen 15 nolu numunenin a) poliş yapılmamış b) 10 saat polişlenmiş halinin yan kesit görüntüleri..... | 69 |
| Şekil 4.27. | 4 nolu numunenin; a) 1 saat b) 6 saat c) 12 saat polişlenmiş SEM resimleri..... | 71 |
| Şekil 4.28. | a-b) 7 nolu numunenin 3 saat poliş yapıldıktan sonraki farklı bütümlerdeki SEM resimleri..... | 71 |
| Şekil 4.29. | 8 nolu numunenin 3 saat poliş yapıldıktan sonraki SEM resmi..... | 72 |
| Şekil 4.30. | Tablo 4.4' de verilen 2 nolu numunenin % manyetodirenç değişimi a) Alan nanotel eksenine paralel, b) Alan nanotel eksenine dik..... | 72 |
| Şekil 4.31. | Tablo 4.4' de verilen 6 nolu numunenin a) 2.5 mA ve b) 5 mA sürücü akımlardaki % MR değişimleri. Alan nanotel eksenine paralel..... | 73 |

- Şekil 4.32.** Tablo 4.4' de verilen 7 nolu numunenin farklı sürücü akımlardaki % MR değişimleri. a) 0.5 mA, b) 1 mA, c) 2.5 mA, d) 5 mA, e) 7.5 mA ve f) 20 mA. Alan nanotel eksenine dik..... 74
- Şekil 4.33.** Tablo 4.4' de verilen 7 nolu numunenin farklı sürücü akımlardaki % MR değişimleri. a) 0.5 mA, b) 1 mA, c) 2.5 mA d) 5 mA, e) 7.5 mA ve f) 20 mA. Alan nanotel eksenine paralel..... 75
- Şekil 4.34.** 46 saat poliş yapılan ve Tablo 4.4' de verilen 16 nolu numunenin 0.5 mA sürücü akımlardaki % MR değişimleri. Alan nanotel eksenine paralel..... 76

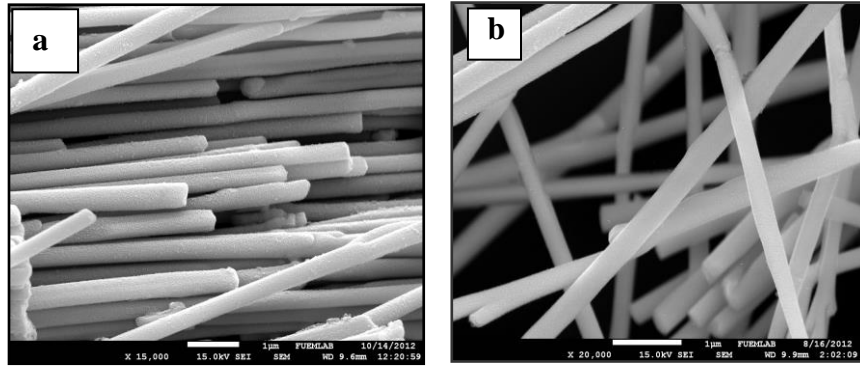
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|----------|---|
| nm | nanometre |
| AAO | alümina |
| PC | polikarbonat |
| MR | manyetodirenç |
| GMR | devasa manyetodirenç |
| OMR | olağan manyetodirenç |
| AMR | anizotropik manyetodirenç |
| CMR | kolossal manyetodirenç |
| TMR | tünelleme manyetodirenç |
| ρ_H | manyetik alan altındaki direnç değişimi |
| ρ_0 | sıfır manyetik alan altındaki direnç değişimi |
| x | katkılama konsantrasyonu |
| FM | ferromanyetik |
| NM | ferromanyetik olmayan |
| M | manyetizasyon |
| H | manyetik alan şiddeti |
| V | volt |
| PDMS | polidimetilsiloksan |
| Fcc | yüzey merkezli kübik |
| TEM | geçirmeli elektron mikroskobu |
| SEM | taramalı elektron mikroskobu |
| VSM | titreşimli numune magnetometrisi |

1.GİRİŞ

“Kilo” ve “nano” öntakılarının aynı cümle içinde kullanımı çok nadirdir. Aralarında bir trilyon kat fark olan bu iki uç kavramı, olsa olsa korkutucu bir uzaysal ve zamansal sonsuzluktaki evrenin yapısını oluşturan, düşünemeyeceğimiz küçüklükteki boyut ve zaman ölçeklerindeki olaylar hakkında sezgimizin oluşabilmesini hedefleyen doğa bilimi kitaplarının giriş kısımlarında yan yana görebiliriz. Kilometrelerce uzunlukta nanoyapılar, duyulduğunda benzer çağrışımlara neden olmaktadır. Sadece birkaç nanometre çapında olan ve olağandışı pek çok özellik taşımalarıyla malzeme bilimi ve nanoteknoloji araştırmalarında özel bir ilgi çeken nanoteller, nadiren milimetre boyutlarında üretilebilmektedir. Bu bir-boyutlu yapılarının bağlantı ara elemanı, anahtar ya da piksel olarak kullanılabilmesi, nanotelleri özellikle ilginç hale getirmektedir. Teknoloji, boyutlarda küçülmeyi, düşük güç ihtiyacı, hızlı tepkisellik ve yüksek paketleme yoğunluğu gibi nedenlerle sürekli ön plana çıkarmaktadır; dolayısıyla, nanoteller bu alanda umut vermektedir. Bununla birlikte bu yapıların bir araya getirilmesi, gerekli değişikliklerin yapılması ve bizim dünyamıza uyumlu hale getirilmesi, çözülememiş bir meseledir. Nanotellerin verdiği umut büyük olsa da, boyutlar bize göre çok küçük kalmaktadır. Nanotellerin kimyasal sentezi ve bu nanotellerden fonksiyonel aygıtlar üretilmesinin, belli ölçülerde, yani heterojen malzemelerden istenilen doğrultuda, hatta dallı budaklı yapılarda nanotel üretilmesi, bu nanotellerin pek çoğunun transistörler şeklinde bir araya getirilmesi ve bu şekilde yüksek çözünürlükte moleküler sensörler yapılması gibi örnekler göz önüne alındığında, oldukça ilerlemiş olduğu söylenebilir. Fakat bu aygıtların tamamı prototip seviyesindedir, çünkü nanotel aygıtların seri üretime uygun hale getirilmesi, büyük miktarlardaki nano malzemenin bir araya getirilmesi, uygun şekilde yerleştirilmesi ve geniş yüzeylere entegre edilmesinde karşılaşılan zorluklar, araştırma laboratuvarlarının sınırlarının ötesindedir. Kimyasal sentez yoluyla (aşağıdan yukarıya üretim metodu) üretilen nanotellerde, üretim sonrası ek aşamalar kullanılması zorunludur. Yeni bir fabrikasyon yöntemi, bu problemlerin aşılmasına yardımcı olabilir. Kilometre uzunluğundaki nanoteller, bu alanda yepyeni çözüm yaklaşımları sağlayabilir. Makroskopik bir çubuğun tekrarlı şekilde ve kontrollü biçimde ısıtılıp çekilmesi sonucu, nanometre ölçüsünde çapı olan fakat kilometrelerce uzunluktaki yapılar meydana getirilmektedir. Bu şekilde, çeşitli yarıiletken, piezoelektrik ve polimer nanotel, nanotüp ve çekirdek-kabuk yapıları üretilmektedir. Sonsuz uzunlukta milyonlarca paralel ve düzenli nanoyapı, koruyucu

bir polimerin içine gömülü olarak hazır edilmektedir. Son derece düzenli olan bu yapılar, geniş alan uygulamalarında kullanılmaya hazırdır, hatta fotoiletkenlik veya faz değiştirme ile ilgili aygıtlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Bununla birlikte, beklenen uygulamalar sadece elektronikle sınırlı değildir, nanoteller aynı zamanda meta malzemeler, yapısal renklenme ya da yeni nesil güneş pillerinde verim arttırıcı ışık yoğunlaştırıcıları gibi geniş alan fotonik uygulamaları için de son derece uygundur [4]. Şekil 1.1 laboratuvarımızda üretilen paralel ve yığın bir düzenlenişe sahip nanotellerin SEM fotoğrafını göstermektedir.



Şekil 1.1 Laboratuvarımızda ürettiğimiz farklı düzenlenişteki nanoteller [2].

Katıhal fiziğinde çalışan birçok bilim adamı, nanoyapılı malzemeler ve bunların teknolojiadaki uygulamalarını geliştirmek için yoğun çalışmalar yapmıştır. Fe, Co, Ni gibi ferromanyetik maddeler, bunların alaşımları veya katmanlı yapılar bilim adamlarının ilgilerini bu tip konulara çekmiştir [5]. Bu yüzden son 10 yıldır düşük boyuttaki manyetik sistemlerin manyeto taşınım özellikleri araştırılmaktadır. Üretilen aletlerin yüksek yoğunlukta ve nanometre (nm) mertebesinde depolama yapabilmesi teknolojik açıdan önem kazanmaktadır. Bu nedenden dolayı son zamanlarda bu amaca uygun olarak yığın ya da ince film üretilmektedir [6].

Manyetik malzemeler bir manyetik alan içerisine konulduklarında elektriksel dirençlerinde bir değişim gözlenmektedir. Bu değişim alaşım ve katmanlı yapılarda farklılık göstermektedir. Manyetodirenç etkisi çok yüksek olduğunda bu, devasa manyetodirenç olarak (GMR) adlandırılır. Özellikle manyetik ve manyetik olmayan tabakalar içeren çok katmanlı nanoteller, devasa manyetodirenç (GMR) etkiyi açıklamak için ideal bir yapıya sahiptir. Böyle yüksek en-boy oranına sahip çok katmanlı GMR nanoteller büyük dirence yol açarlar. CPP geometrisinde (akımın tabaka düzlemine dik olduğu, ve uygulanan manyetik alanında bunlara dik

uygulandığı durum) GMR etkiyi belirleyen spin-difüzyon yoludur ve çok katmanlı nanotellerde GMR etki katman sayısı ile artmaktadır [6].

Oldukça kısa bir süre içinde gelişen GMR etkinin uygulamaları bilgi depolama aygıtları (hard diskler vb) ile sensörler üzerinde görülmektedir. GMR malzemelerin, yüksek alınganlığa sahip olması ve düşük manyetik alan altında hızlı tepki vermesi gibi bazı avantajlarından dolayı, araştırmaların çoğu manyetik alan sensörlerine ve GMR malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. İlk ticari GMR sensörler 1994 yılında tanıtılmıştır [7]. Günümüzde GMR-tabanlı sensörler, ticari gelişmeye uyum sağlayarak farklı alanlarda başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. GMR'ın kilitlenmeyi önleyici frenlerde, manyetik görüntüleme, galvanik izolatörlerde, biyosensör ve magneto-kardiyografi dahil olmak üzere bir çok alanda özel uygulamaları mevcuttur. Günümüzde, yeni uygulamaların gereksinimlerini karşılamak üzere, geleneksel manyetik alan algılama yöntemleri gözden geçirilerek, yerini gelişen teknolojiye bırakmıştır [8].

Manyetik nanoteller alümina (AAO) ya da polikarbonat tabanlar (PC) üzerinde üretilmektedir. Co/Cu gibi film şeklindeki (metal/metal) çok katmanlı yapılar elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak, elektrolit çözelti içerisinde her metal katman için indirgenme potansiyeli belirleyerek büyütülebilir. Manyetik çok katmanlı filmlerde, GMR etkisi genellikle katmanlı yapının katmanları arasındaki sınır bölgesinin homojenliğine bağlıdır. Ancak, manyetik çok katmanlı ince filmlerde elde edilen katmanların homojenliğinin GMR üzerindeki etkisi ile ilgili çelişkili sonuçları vardır: Örneğin; Fe/Cr gibi bazı çok katmanlı sistemlerde sınır bölgesinin homojen olmaması GMR etkide büyümeye yol açarken Co/Cu gibi diğer katmanlı yapılarda ise GMR etkide küçülmeye yol açar [6].

Ferromanyetik ince filmlerin üretilmesi ve katmanlı yapı oluşturulmasında moleküler demet epitaksi (MBE), püskürtme (Sputtering) ve elektrodepozisyon gibi üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden mbe ve püskürtme vakumlu üretim sistemlerindedir. Elektrodepozisyon ise en basit, ucuz, büyük alanların depozisyonuna imkân sağlaması ve vakum sistemine gerek duymayan özelliklerinden dolayı daha yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu teknik ile μm kalınlık mertebesinde filmler üretilebileceği gibi 1,5 nm kadar tabaka kalınlıklarına sahip katmanlı yapıların üretiminde de oldukça başarılı sonuçlar alınmaktadır [5]. Elektrodepozisyon yöntemi, ince film ve katmanlı yapıların üretiminde 1948 yılından beri kullanılmaktadır [9]. Bu çalışmada incelenen manyetik nanoteller

elektrodepozisyon tekniği ile büyütülmüştür. Ayrıca bu teknik ile depozisyon işlemi hem çift elektrolit hem de tek elektrolit kullanılarak yapılabilmektedir [10-12].

Bu çalışma, manyetik nanotellerin elektrodepozisyon tekniği ile büyütülmesi, kimyasal, yapısal ve manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir. Tezin kapsamında Giriş, Kuramsal Bilgi, Deneysel Teknikler, Bulgular ve Tartışma, Sonuç olmak üzere beş bölüm bulunmaktadır. Giriş bölümünde, Co/Cu çok katmanlı ile ilgili yapılan çalışmaların yanı sıra tezin bölümleri anlatılmaktadır. Bölüm 2' de, manyetodirenç etki, histerezis eğrisi, kaynak özetleri, nanotel bazlı sensör uygulamaları, başlıkları altında kuramsal bilgiler kısmında verilmiştir. Deneysel Yöntemler bölümünde numune hazırlama işlemlerinden bahsedilmiştir. Bunun yanında filmlerin kimyasal analizi için kullanılan enerji ayımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), numunenin mikroyapısal özelliklerini belirlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM), manyetik özelliklerini karakterize etmek için titreşimli numune magnetometresi (VSM) ve manyetodirenç özelliklerini ölçerken kullanılan ölçüm sistemi kısaca tanıtılmıştır. Üretilen Co/Cu çok katmanlı nanoteller ile NiFe ve CoNiFe nanotellerin incelenen özelliklerinden elde edilen veriler ve yorumları Bulgular ve Tartışma bölümünde yer almaktadır. Son bölümde ise yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar kısaca özetlenmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİ

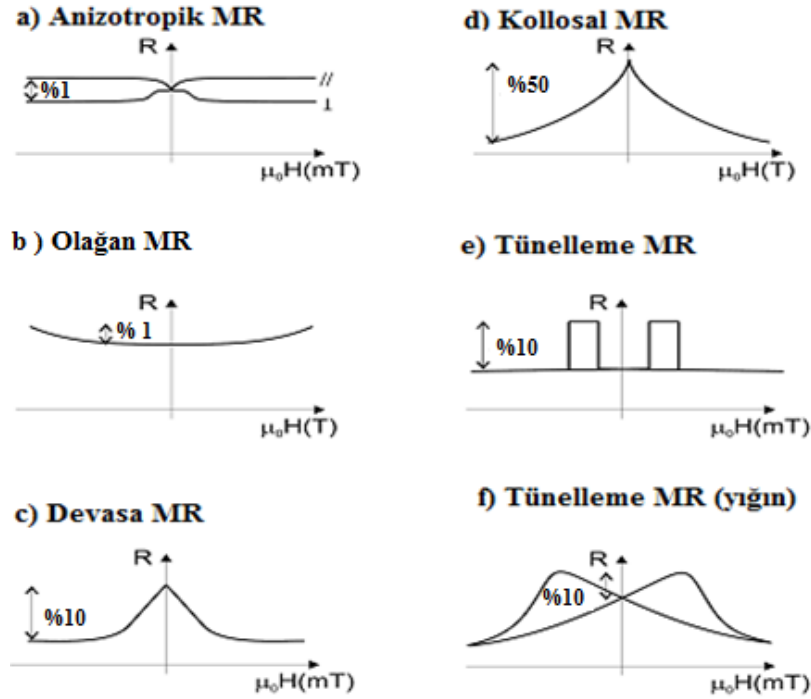
2.1 Manyetodirenç (MR) Etki

Manyetodirenç (MR), dış bir manyetik alanın etkisi altında malzemenin elektriksel direncinde meydana gelen göreceli değişiklik olarak tanımlanır [13]. Genellikle aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\%MR = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada; $\Delta\rho = \rho_H - \rho_0$ dır. ρ_H belli bir manyetik alan altındaki direnç değerini ve ρ_0 ise sıfır manyetik alan altındaki direnç değerini göstermektedir. MR, direnç değerindeki artma ve azalmaya bağlı olarak pozitif ve negatif değerler alabilmektedir. Bütün metaller manyetodirenç özelliği sergilemektedir ancak bu değişim oldukça küçük düzeyde (yüzde birkaç) kalmaktadır [13]. Manyetizma tabanlı uygulamalar, modern teknolojinin birçok bakış açısında önemli bir rol oynamıştır. Bu uygulamalar, elektrik güç üretiminden bilgi depolamaya kadar değişik alanları kapsamaktadır. Bu alanda yapılmış daha önceki çalışmalar, özellikle dış manyetik alana karşı gösterilen dinamik veya statik tepkiler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bilgi çağının gelişmesi ile MR etki gibi manyetik etkileşme alanlarına olan ilgi daha da artmaya başlamıştır. Bunun temel sebebi MR etkinin bilgi depolamada ve okumada etkin bir şekilde kullanılabilir olmasıdır. MR etkiyi temel olarak birçok sensör, aktüatör ve bilgi depolama cihazlarının prototipleri geliştirilmiş ve üretimleri yapılmıştır. Bugün MR etkinin yeni nesil elektrik cihazlarının geliştirilmesinde büyük bir potansiyele ve inanılmaz bir yeteneğe sahip olduğu gösterilmiştir. Bugüne kadar Olağan Manyetodirenç (OMR), Anizotropik Manyetodirenç (AMR), Devasa Manyetodirenç (GMR) ve Kolossal Manyetodirenç (CMR) gibi birçok farklı MR etki türü bulunmuştur. Bu MR özelliklerin gözlendiği materyaller ve oluşum mekanizmaları tamamen birbirinden farklıdır. MR etki sınıflandırılırken malzemelerin farklı manyetik sınıflara ait olması belirleyici bir durum oluşturmaktadır. Malzemelerin anizotropi sabitleri, kristal yapıları, kompozisyonları, saflıkları ve yapıdaki atomik düzenlerin uzunlukları gibi fiziksel özellikler MR etki üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Dolayısıyla malzemelerde farklı özellikler sergileyen MR davranışları görülmektedir. Şekil 2.1’ de bu farklı MR davranışları şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.1 ‘de görülen anizotropik, olağan manyetodirenç ve kolossal manyetodirenç malzemenin iç doğasının sonucu

olarak ortaya çıkarken; devasa manyetodirenç ve tünelleme manyetodirenç özellikleri malzeme üzerindeki dış etkilerin baskısıyla ortaya çıkmaktadır [14].



Şekil 2.1 En genel bazı manyetodirenç (MR) türlerinin şematik gösterimi [14].

2.1.1 Olağan Manyetodirenç (OMR)

OMR, ilk olarak 1879 yılında E.H Hall tarafından ortaya atılmış olup bütün metallerde mevcut olan bir özelliktir. OMR, uygulanan dış alanın iletkenlik elektronları üzerine bir Lorentz kuvveti uygulayarak elektronların bir daire etrafında dönmeye zorlanmasından kaynaklanır ve bunun sonucunda malzemenin direnci artar. Buna göre OMR pozitif bir manyetodirenç etkisi gösterir. Olağan manyetodirenç aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır;

$$\text{OMR} = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \quad (2)$$

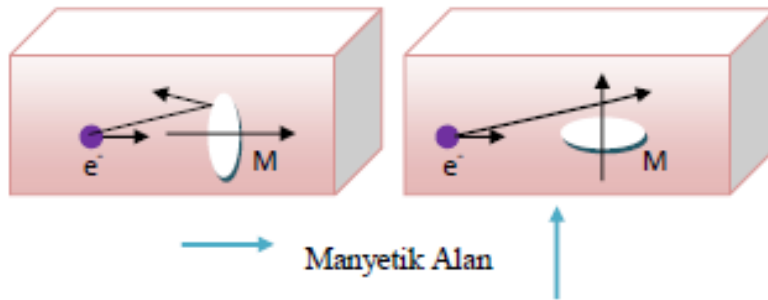
Burada ρ_0 sıfır manyetik alanda ki direnci, ρ_H ise manyetik alan varlığında ki direnci göstermektedir. OMR özellik anizotropik bir özelliktir. Yani uygulanan alanın yönüne bağlıdır. Bu durumda OMR etkinin gözlenebilmesi için uygulanan alanın akıma dik olması gerekir [15].

2.1.2 Anizotropik Manyetodirenç (AMR)

Anizotropik manyetodirenç (AMR) ilk defa 1857 yılında ferromanyetik polikristal metallerde gözlenmiştir. AMR, manyetizasyon ve akım arasında ki açının dirence bağlı olduğu gerçeğine dayanır. Bu etki manyetizasyon yöneliminin ve spin yörünge etkileşiminin aynı anda etkin olmasından kaynaklanır. Akım ve manyetizasyonun birbirlerine göre alan yönelimine bağlı olarak da AMR etkinin işareti değişir. AMR etki normalde;

$$AMR = \frac{2(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})}{\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}} \quad (3)$$

Şeklinde tanımlanır. Burada ρ_{\parallel} manyetizasyon ve akımın birbirine paralel olduğu durumda ki direnci, ρ_{\perp} ise manyetizasyon ve akımın birbirine dik olduğu durumda ki direnci göstermektedir. Birçok materyalde $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$ özelliği sağlanmaktadır. Bu durum açık bir şekilde görüldüğü gibi OMR etkide ki $\rho_{\parallel} < \rho_{\perp}$ gerçeğinden tamamen farklıdır. AMR etkinin büyüklüğü genellikle % 1 civarındadır. Anizotropik manyetodirenç (AMR), uygulanan elektrik akımının mumunenin iç manyetizasyonuna paralel veya dik olduğunda ortaya çıkan bir manyetodirenç türüdür. Bu manyetodirenç türü, iç manyetizasyonun uygulanan alan yönünde kolayca yöneldiği ferromanyetik (FM) malzemelerde ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.2' de bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Anizotropik manyetodirenç (AMR) şematik gösterimi [16].

İnce filmlerde manyetizasyon kolayca direnç değişimi üretebildiğinden; AMR ince filmler, manyetik okuma kafalarının üretiminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [16-18].

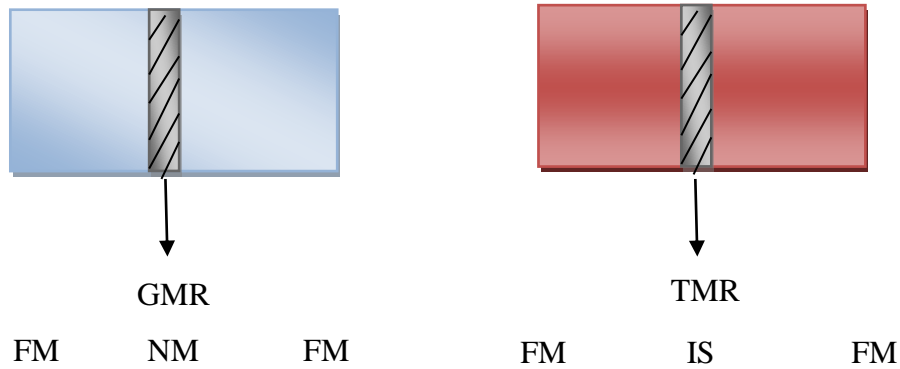
Katkılanmış perovskit manganit yapılar, üstün manyetik ve elektriksel özellikler sergilemektedir. Özellikle de, perovskit manganitlerin manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi, onların teknolojik uygulamaları açısından önemlidir. Karma değerlikli perovskit manganit yapılar sergiledikleri üstün yapısal, manyetik, elektriksel ve manyetokalorik özelliklerinden dolayı 20. Yüzyılın ikinci yarısından bu yana sentezlenmekte ve bu özellikleri incelenmektedir. Özellikle bu tür yapıların GMR ve CMR özellikler gösteriyor olmaları, onları teknolojik uygulamalar açısından önemli hale getirmektedir. İlk olarak 1950 yılında G.H. Jonker ve J.H. Van Santen tarafından üretilen polikristal karma değerlikli manganitlerin ($A_{1-x}A'_xMnO_3$) manyetik ve yapısal özellikleri incelenerek, bu özelliklerin katkılama konsantrasyonu olan x 'e açık bağıllığı belirlenmiştir [19]. 1950 yılında J. Volger [20], seramik $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSMO) alaşımının manyetodirenç özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre, Curie sıcaklığı civarında yaklaşık % 8' lik bir değişime sahip negatif manyetodirenç ölçülmüştür. Bu alaşımlarda gözlenen üstün ve x katkılama miktarına bağlı olarak değişiklik gösteren elektriksel ve manyetik özelliklerin temeli, 1951 yılında C. Zener tarafından double exchange (çift değişim) mekanizmasıyla açıklanmıştır [21]. 1990' lı yıllarda yüksek kalitedeki ince film manganitlerde çok büyük manyetodirenç gözlenmesiyle bu yapılara olan ilgi hızlı bir şekilde artmıştır. 1994 yılında S. Jin [22] La-Ca-Mn-O ince film numunelerde 6 Tesla' lık dış manyetik alan altında ve 77 K 'de bin katlık bir direnç değişimi elde etmiştir. Manyetodirençte beklenmeyen bu çok büyük değişim Kolossal Manyetodirenç (CMR) olarak adlandırılmıştır. Yine 1994 yılında R. Von Helmolt [23] tarafından Sr ve Ba katkılanmış lantan-manganit yapılarında CMR etki gözlenmiştir. Büyük manyetodirenç özellikleri sadece yüksek kalitede ince filmlerinde gözleniyor olmasına rağmen günümüzde manganitler, CMR malzemeler olarak da isimlendirilmektedir. 1996 yılında A. Gupta [24] ve yine aynı yıl H.Y. Hwang [25] polikristal manganit numunelerde Curie sıcaklığı civarında CMR etki gözlemesi bu alandaki çalışmalara hız kazandırmıştır. Kolossal manyetodirenç (CMR) genellikle aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır;

$$\%CMR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} \times 100 \quad (4)$$

Son olarak GMR ile CMR arasındaki farkı şöyle özetleyebiliriz: GMR etki malzemenin üzerinde etkili olan dış parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar ve T_c sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kendini gösterir. Diğer taraftan, CMR etki malzemenin iç parametrelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır ve yalnızca T_c sıcaklığına yakın bölgede, metal-yalıtkan geçiş sıcaklığında kendini gösterir. Bunun sonucu olarak CMR etki, ferromanyetik olarak doyuma ulaşmış malzemede ani ve hızlı bir düşüşü göstermektedir [19].

2.1.4 Tünelleme Manyetodirenç (TMR)

TMR etki, manyetik sensör ve manyetik bilgi depolama alanları için yeni ve umut verici bir aday olarak kabul edilmektedir. TMR yeni bir etki olduğu için bu sistemler hakkında bilinenler oldukça sınırlıdır. Çok basit bir şekilde tarif edilecek olursa bir TMR sistemi, GMR sisteminde tabakalar arasındaki manyetik olmayan iletken tabaka çıkarılarak yerine yalıtkan bir tabaka konulması ile elde edilmektedir. Bu durum sembolik olarak ferromanyetik / yalıtkan / ferromanyetik (FM / IS / FM) şeklinde gösterilir.



Şekil 2.3 GMR ile TMR etkinin gözlemlendiği yapıların şematik gösterimi.

TMR ile GMR arasındaki temel fark, TMR sistemlerde genellikle FM tabakalar birbirleri ile ferromanyetik olarak etkileşirken, GMR sistemlerde ise FM tabakalar birbirleri ile antiferromanyetik olarak etkileşir. TMR birbirinden ince yalıtkan bir tabaka ile ayrılmış ferromanyetik tabakalar arasındaki kuantum mekaniksel tünelleme mantığına dayanmaktadır. TMR etki ancak iki spin alt kanal modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aynı zamanda GMR etkiyi açıklamak için de kullanılmaktadır. Fakat modele bakış açısı TMR etkide tamamen farklıdır. Bunun nedeni ise her iki durumda asimetrik spin alt bantları arasındaki birbirine

benzeyen tünelleme iletim mekanizmasıdır. GMR etkide iletim boyunca spine bağlı elektron saçılmaları temel olarak alınmaktadır. TMR etkide ise, iletim elektronlarının spin polarizasyonlarından kaynaklanmaktadır. Ferromanyetik bir metalin kendiliğinden manyetize olmasının gerçek nedeni 'd' bandındaki durum yoğunluğunun spin dengesizliğinden kaynaklanır. Polarize olan elektronların bir kısmı tünellemeye, başka bir deyişle akıma katkıda bulunurlar. Buna göre TMR etkinin büyüklüğü büyük ölçüde her bir spin alt bandının Fermi seviyesindeki durum yoğunluklarının asimetrisinin derecesine bağlıdır. Bu asimetri ne kadar büyük olursa tünelleme ve buna bağlı olarak akıma katkı o kadar büyük olur. Sonuç olarak TMR etkide akım kısmen polarize olmuş durumdadır. Akımın baskın olarak s ve p elektronları tarafından taşındığı GMR etkinin aksine TMR sistemlerde akım temel olarak d-elektronları tarafından iletilir [26].

2.1.5 Devasa Manyetodirenç (GMR)

GMR, manyetik ve normal metal ince film tabakalar ile alakalı dış bir özelliktir. GMR, 1988 yılında Baibich [27] tarafından antiferromanyetik olarak etkileşen Fe/Cr tabakalarda gözlenmiş olup normal AMR etkiden çok daha büyüktür. Yine aynı yıl Baibich'in başlatmış olduğu bu akım Albert Fert ve Peter Grünberg tarafından GMR olarak adlandırılarak yeni bir fiziksel etki tanımlanmıştır [28]. Bu etkiyi kullanarak, manyetik alanda büyük elektriksel direnç değişimleri sergileyen malzemeler oluşturulmaya başlanmıştır. Bu yapılarda ferromanyetik tabakalar birbirinden manyetik olmayan tabakalar ile birbirinden ayrılır. Bu etki genellikle spine bağlı saçılmalar açısından açıklanır. Bu durumda normal metalde spin difüzyon uzunluğu ferromanyetik (FM) bölgelerin aralıkları ile uyumlu olmalıdır. Manyetik olmayan metal tabakanın kalınlığı ayarlanarak FM tabakaların sıfır alanda antiferromanyetik etkileşmesi sağlanabilir. Küçük bir alan, komşu ferromanyetik tabakaların yönelimini modifiye ederek paralel yönelimini sağlayabilir. Bu da saçılma direncinde düşmeye neden olur. GMR etki şu şekilde ifade edilir;

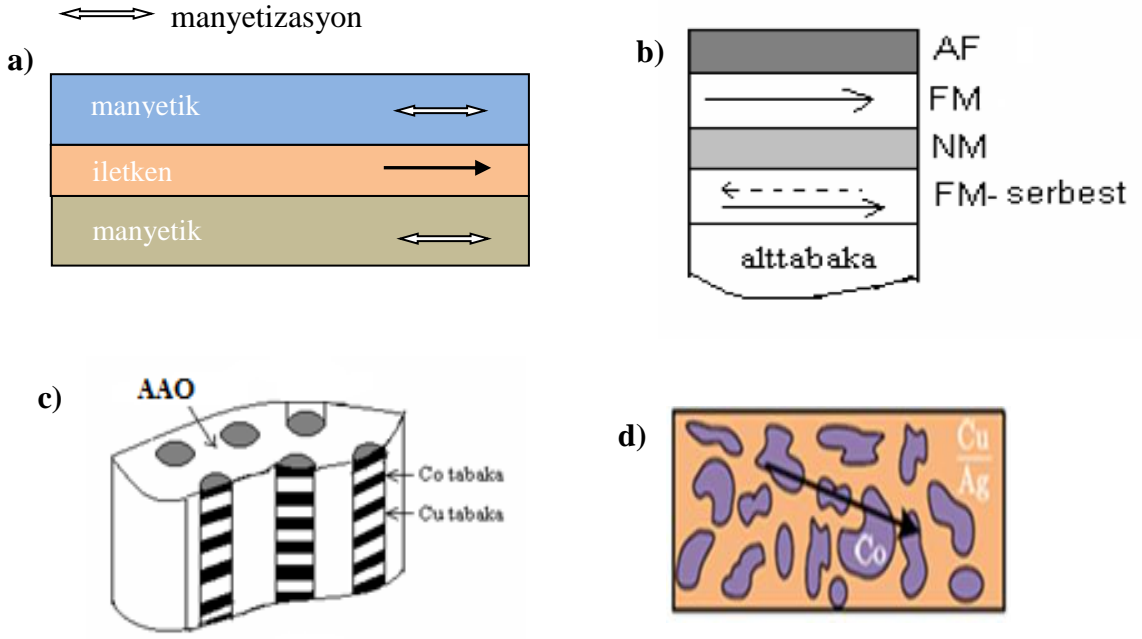
$$\text{GMR} = \frac{\rho_{AF} - \rho_F}{\rho_F} \quad (5)$$

Burada ρ_{AF} , ferromanyetik tabakalardaki spinlerin antiparalel durumda ki direncini, ρ_F ise tabakalardaki spinlerin paralel durumda ki direncini göstermektedir.

Co/Cu tabakalı yapılarda oda sıcaklığında GMR etkinin % 60-70 civarında olabileceği gösterilmiştir [29]. Bu durum manyetik kayıt teknolojisinde bir dönüm noktasını temsil etmektedir. Ferromanyetik nanoyapılı malzemeler, bulk materyallerden daha üstün ve farklı nitelikte mekanik, elektrik, manyetik ve optik özelliklere sahip olmaları nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi çeken malzemeler olmuşlardır. GMR özelliği gösteren ferromanyetik nanoyapılar boyutlarına göre tek boyutu, iki boyutu ve üç boyutu nanometre mertebesinde olan malzemeler olarak gruplandırılabilir. Tek boyutu nanometre mertebesinde olan yapılara örnek olarak çok katmanlı yapılar, süperörgüler ve spin valfler verilebilir [29].

Şekil 2.4.a' da görüldüğü gibi çok katmanlı yapılar, ferromanyetik tabakaların (FM) ferromanyetik olmayan tabakalarla (NM) birbirinden ayrılması ve periyodik olarak sıralanması ile oluşur. Bu yapılarda manyetik momentler, antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşimi nedeniyle sıfır manyetik alanda antiparalel olarak yönelirler. Doyum alanında ise manyetik momentler birbirine paralel olarak dizilirler [15]. Spin valf yapılar ise, Şekil 2.4.b' de ki gibi FM ve NM tabakaların sandviç şeklinde dizilmesi ile oluşur. Bu yapılarda üstteki ferromanyetik tabaka bitişik antiferromanyetik tabaka ile çakılı iken, alt ferromanyetik tabaka uygulanan alan tarafından döndürülebilecek serbestlikindedir. Spin valflerde, direnç değişimi için uygulanması gereken manyetik alan küçüktür ve bu özellik bu yapıları teknolojik uygulamalar için daha kullanışlı kılmaktadır [30].

İki boyutu nanometre mertebesinde olan yapılardan olan nanoteller, Şekil 2.4.c' de görüldüğü gibi üç boyutlu bir polimer matris yapının içine metallerin depozit edilmesiyle oluşurlar. Bu yapılarda teller birbirine temas etmemektedir. Nano kontaklar ve taneli alaşımlar üç boyutu nanometre mertebesinde olan malzemeler grubunda yer alırlar. Şekil 2.4.d' de görüldüğü gibi bu yapılar, NM metal (Cu veya Ag) malzeme içine yerleşmiş ferromanyetik çökeleklerden oluşur. Bu çökeleklerin manyetik alan yokluğunda rastgele yönelmiş olan manyetik momentleri, manyetik alan uygulanması ile aynı yöne yönlendirilebilirler. Co-Cu ve Co-Ag taneli filmler devasa bir manyetodirenç etkisi sergilerler [17]. Bu durumda devasa manyetodirenç etkisi, örgü içinde gömülü olan Co kümelenmelerinin sınırında spine bağlı oluşturduğu saçılmalardan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.4.d). Manyetodirenç oranının Co kümelenmelerinin büyüklüğü ile ilişkili olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 2.4 GMR özellik gösteren ferromanyetik nanoyapılı malzemeler a) Ferromanyetik çok katmanlı yapı b) Spin valf yapı [30] c) AAO içerisinde büyütülen çok katmanlı nanotel d) Taneli alaşımlı yapı [17]

2.2 Histerezis Çevrimi

Bir malzemede, domenlerin yapıları ve davranışları, ferromanyetik maddenin mıknatıslanma eğrisi belirler. Bu eğriye Şekil 2.5' de görüldüğü gibi " **histerezis eğrisi** " denir.

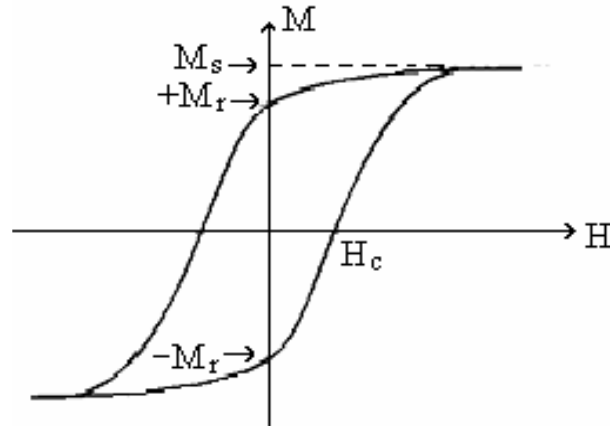
Histerezis eğrisi, mıknatıslığını tamamen kaybetmiş bir malzemeye değişken bir dış manyetik alana maruz bırakıldığında, bu dış alan ile akı yoğunluğu ölçülerek histerezis eğrisi elde edilebilir. Histerezis eğrisinin düşey eksen **M**, malzemenin manyetizasyonunu, **H** ise uygulanan manyetik alan şiddetini ifade etmektedir. Eksenlerin kesim noktası **0**, mıknatıslanmanın olmadığı ve hiçbir kuvvetin uygulanmadığı anı temsil eder. Manyetik alan şiddetini arttırdığında, manyetizasyon önce hızlı, sonra maksimum yada doyma noktasına ulaşıncaya kadar yavaşlayarak artar. Manyetik alan şiddetinin daha fazla artırılması manyetizasyonda bir artış meydana getirmez. Elde edilen histerezis eğrileri malzeme hakkında şu bilgileri verir;

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

2- Elde edilen histerezis eğrisinin alanı küçükse yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük zorlayıcı kuvvete sahiptir. Bu tür malzemeler yumuşak mıknatıslardır. Bu tür malzemeler, primer ve sekonder arasındaki akım değişen transformatör çekirdeklerinde tercih edilir. Bunun dışında bilgisayarlardaki gibi, yüksek anahtarlanma hızına sahip devrelerde de kullanışlıdır.

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

Sonuç olarak; histerezis eğrisinin daralması malzemenin kolay mıknatıslanabileceğini ve düşük artık mıknatıslığa sahip olacağını, genişlemesi ise malzemenin zor mıknatıslana bileceğini ve daha kuvvetli bir artık mıknatıslığa sahip olacağını göstermektedir [31-33].



Şekil 2.5 Ferromanyetik bir maddenin histerezis eğrisi [31].

2.3 Kaynak Özetleri

Araştırmacılar, Tablo 2.1' de görüldüğü gibi elektrodpozisyon tekniğini kullanarak oda sıcaklığında maksimum GMR değişiminin % 1-75 aralığında olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, üretilen manyetik nanotellerin günümüzde birçok sensör uygulaması da bulunmaktadır [34-36].

Tablo 2.1 Elektrodepozisyon tekniği ile AAO ya da PC tabanlarda büyütülen manyetik nanotellerin % GMR değişimi.

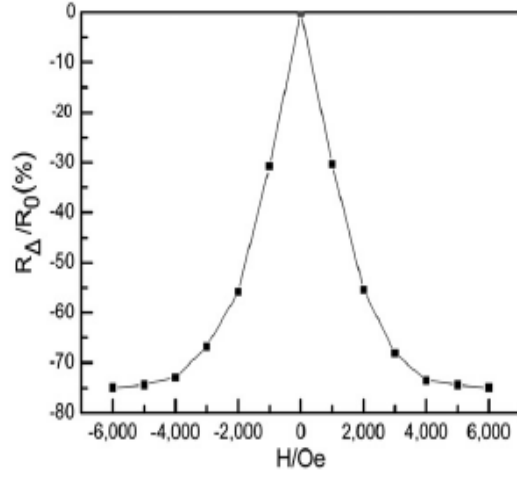
| Manyetik nanoteller | retildiği Taban | % GMR değişimi | Tel apı | Ref |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|----------|---------------|
| Co ₁₉ Cu ₈₁ | AAO (20nm) | ~ % 1 | - | Fedosyuk [37] |
| Co ₂₀ Cu ₈₀ | AAO (20nm) | % 1 | - | Blythe [38] |
| Co (8 nm) /Cu (10 nm) | AAO (100nm) | % 9.6 | 300nm | X.T. Tang [6] |
| Co/Cu ve FeNi/Cu | AAO (100nm) | % 10 - % 14 | 80 nm | Blondel [39] |
| Co/Cu | PC (30 nm-400 nm) | % 11 | - | Liu [40] |
| FeCoNi/Cu | AAO | % 14 | 200 nm | Cox [41] |
| FeCoNi/Cu | AAO | % 14.56 | 200 nm | Shakya [42] |
| Co (10nm)/Cu (10nm) | PC (50 nm) | % 15 | 40 nm | Piroux [34] |
| Co/Cu/Co | AAO | % 19 | 10 nm | Maqableh [35] |
| CoNiCu (50 Å) /Cu (40 Å) | PC (80 nm) | % 22 | - | Heydon [43] |

(Tablo 2.1 devam ediyor...)

| | | | | |
|---|-----------------|------------------|-----------|-----------------------|
| CoNiCu (2.4 nm) /Cu (3.5 nm) | AAO | % 22 | - | Huang [44] |
| CoNiCu (54 Å) /Cu (21 Å) | AAO (20 nm) | % 55 | - | Evans [45] |
| CoNiCu (5 nm) /Cu (3nm) | AAO (180 nm) | % 60 | 110 nm | Schwarzacher [46] |
| Ni ₈₀ Fe ₂₀ (12nm)/Cu (4nm) ve Co(10nm)/Cu (4nm) | PC (30nm) | % 65 - %30 | 30 nm | Dubois [47] |
| Co (50nm)/Cu (5nm) | AAO | % 75 | 50 nm | Zhenxing Song [48] |

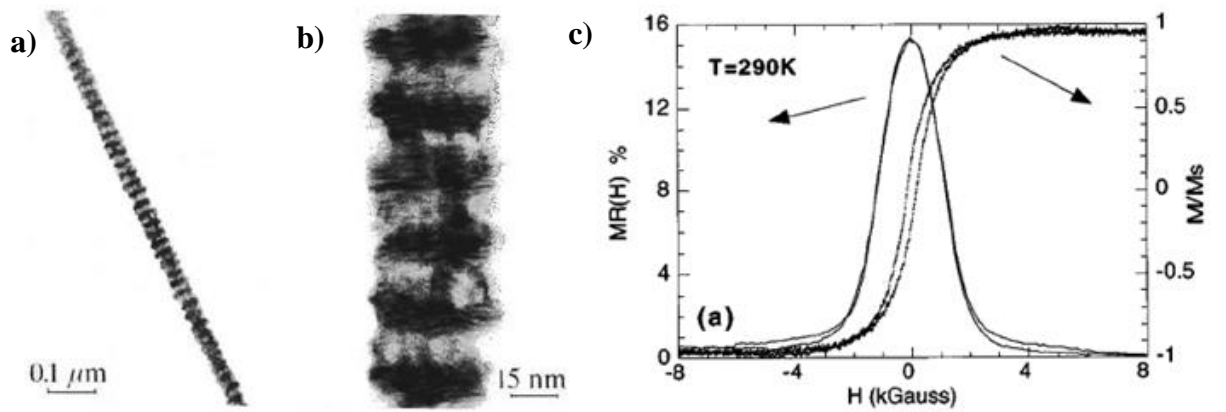
Zhenxing Song ve ark. [48] elektrodepozisyon tekniği ile AAO içerisinde Co/Cu çok katmanlı nanotel dizileri üreterek en yüksek GMR değişimi gözleyen grup olmayı başarmıştır. Üretilen her nanotelin 20 µm uzunluğunda ve 50 nm çapında olduğu gözlenmiştir. Oluşturulan katmanlı yapıda Co'nun tabaka kalınlığı 50 nm, Cu'nun ki ise 5 nm olarak belirlenmiştir. İki farklı metalin katmanları, iyonların bir banyodan diğerine aktarılmasıyla iki farklı elektrolitden biriktirilmiştir. Zhenxing Song ve ark. Co/Cu çok katmanlı nanotel üretimi için depozisyon potansiyelini ardışık olarak -1V,-0.1V olarak uygulamıştır.

Şekil 2.6 Co/Cu nanotel dizisinin GMR eğrisini göstermektedir. Manyetik alan numune düzlemine paralel olarak uygulanmıştır. Zhenxing Song ve ark. manyetik alan şiddeti 0 'a yaklaşırken GMR değişimini % 75 olarak gözlemlemiştir.



Şekil 2.6 Oda sıcaklığında % 75 GMR değişimi gösteren Co/Cu nanotel dizinin GMR eğrisi [48].

Piroux ve ark. [34] çok katmanlı nanotelin geometrisinden yararlanmak isteyen ilk gruptur. Bu grup, gözenek çapı 40 nm ve gözenek uzunluğu 10 μm olan polikarbonat tabanlarda (PC) elektrokimyasal depozisyon tekniği ile oda sıcaklığında % 15 GMR değişimi gösteren Co/Cu yapılar üretmeyi başarmıştır. Depozisyon potansiyeli Cu için -0.2 V, Co için -0.9 V seçilmiştir. Şekil 2.7.a,b Co (10 nm) / Cu (10 nm) çok katmanlı nanotellerin TEM görüntülerini göstermektedir. Koyu bölgeler Co' u, açık bölgeler ise Cu' u temsil etmektedir. Şekil 2.7.c çok katmanlı nanotelin M-H eğrisi ile % manyetodirenç değişimini göstermektedir.



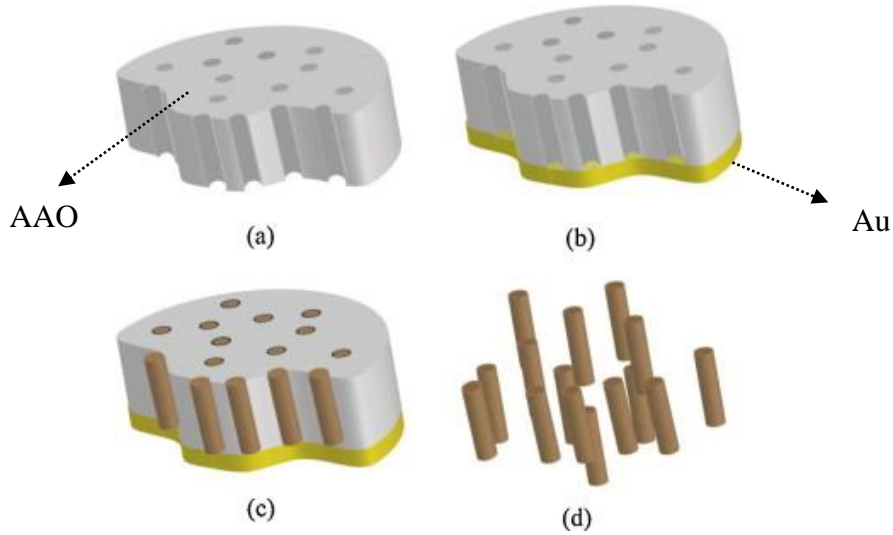
Şekil 2.7 Co (10 nm) / Cu (10 nm) çok katmanlı nanotellerin; a-b) TEM görüntüleri c) M-H eğrisi, % manyetodirenç değişimi [34].

2.3.1 Nanotel Bazlı GMR Sensör Uygulamaları

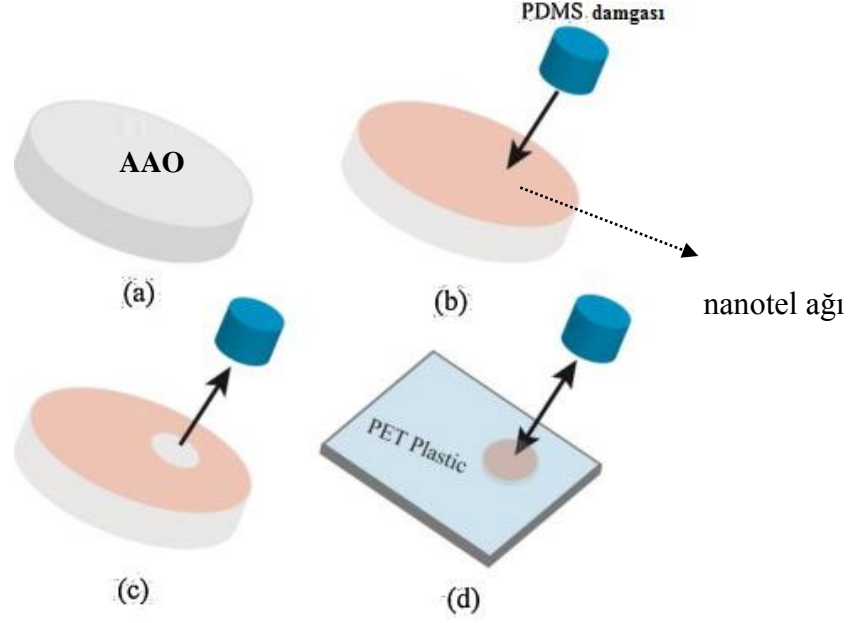
Yapısal olarak nanotelleri içeren ve yüksek manyetodirenç (GMR) değişimi gösteren sensörlerin birçok uygulamasının bulunduğunu ‘kuramsal bilgiler’ başlığı altında söylemiştik. Şimdi bunlardan birkaçını inceleyelim.

2.3.1.1 GMR Nanotellerden Manyetik Alan Sensörü Oluşturma

Cox ve arkadaşları [41], FeCoNi/Cu çok katmanlı GMR nanotelleri 200 nm Au kaplanan anodik alüminyum oksit (AAO) tabanın gözenekleri içerisinde pulslu elektrokimyasal yöntem kullanarak üretmiştir. Elektrolit çözeltisi 50 mM CoSO₄, 32 mM Ni(SO₃NH₂), 1 mM FeSO₄, 8 mM CuSO₄, 25 mM NaK ve 10 mM sülfamik asitden oluşmaktadır. FeCoNi alaşımı için toplanma potansiyeli ; -2,2 V ve Cu için ise -0,35 V olarak seçilmiş ve bu şartlar altında, yaklaşık 18 saatte katmanlar oluşturulmuştur. Nanoteller, oluşturulan yapının 6M NaOH çözeltisinde ve de ardından HNO₃’ de bekletilmesinden sonra tabandan çıkarılarak elde edilmiştir. Sonuç malzeme deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır ve daha sonra 30 ml’ lik izopropanol içerisinde askıda bırakılarak duran nanoteller elde edilmiştir (Şekil 2.8).

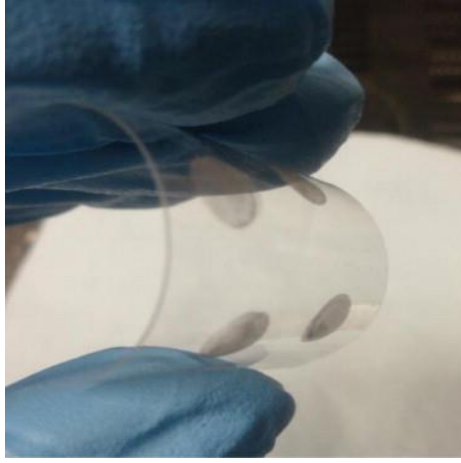


Şekil 2.8 Taban destekli nanotel üretimi **a)** İşlem görmemiş AAO **b)** Altın kaplanan AAO **c)** Elektrokimyasal yöntem ile AAO içerisinde biriktirilen nanoteller **d)** Tabandan ayrılan nanotellerin şematik görünümü [41].



Şekil 2.9 Nanotel ağının üretim aşamaları a) boş AAO taban b) Üzerine nanotel dökülmüş AAO c) GMR nanotellerin aktarımında PDMS kullanımı d) Nanotellerin PET plastik yüzey üzerine aktarılması [41].

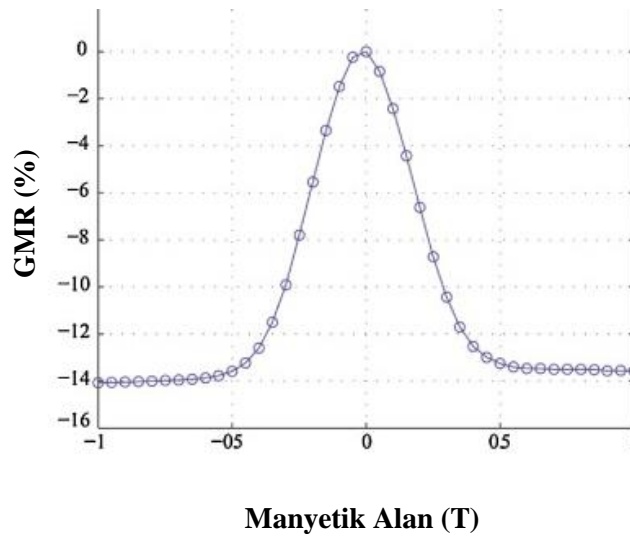
GMR nanotel ağından oluşturulan manyetik sensörün direnci paralel olan nanotellere göre çok daha büyüktür. Nanotellerin yüzeye homojen dağılımı için, yığın halde ki GMR nanotelleri 20 dakika boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Büchner şişesi ve hunisi yardımıyla, huni üzerine yerleştirilen AAO'nun üzerine, 1-5 ml'lik nanotel çözeltisi dökülerek uygun bir mekanik pompa ile izoproponal filtrelenmiştir. Polidimetilsiloksan (PDMS) damgası yardımıyla da nanotel ağından bir miktar alınmış ve 120 °C'de ısıtılma tabi tutulan polietilen tereftalat (PET) yüzeyine bir bölümü aktarılmıştır. Şekil 2.9'da nanotel ağının üretim aşamaları verilmiştir [41]. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi elde edilen bu filmler kısmen saydamdır ve önemli ölçüde görünür ışığı dağıtmamaktadır. Bu saydamlık derecesinin sensörlerde nanotellerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. Yüksek yoğunluklu nanoteller sensörlerin saydamlığını azaltır ve aynı zamanda düşük dirence yol açar. Bu nitelik, Madaria ve arkadaşları tarafından bildirilen gümüş nanoteller üzerinden elde edilen sonuçlara benzerdir [49].



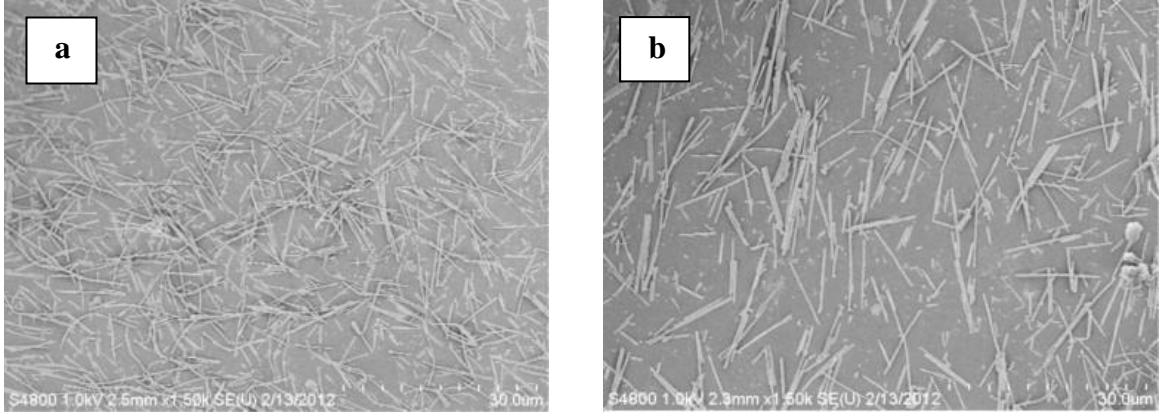
Şekil 2.10 GMR nanotel manyetik sensörü, düzgün bir PET yüzeyi üzerine monte edilmiştir. Yüzey büküldükten sonra % GMR değişmeden kalırken, dirençte hafif bir artış gözlenmiştir [41].

Cox ve arkadaşları [41], okunan direncin standart bir multimetrenin ölçüm yeteneğinin üzerinde olduğunu gözlemlenmiştir. Bunun nanotellerin oksidasyonundan kaynaklandığını düşünerek, nanotel ağına % 99' luk glasiyal asetik asit içinde 10 dk boyunca bekletip, daha sonra azot ortamında kurutmuşlardır.

Sensörün ortalama direnci yaklaşık 40Ω olup, Şekil 2.11' de gösterildiği gibi elektrotlarına 0.5 mA' lik sabit bir akım uygulandığında, nanotel manyetik sensörün GMR' ında % 14' lük bir değişim ölçülmüştür. Ayrıca, 20 dakika boyunca ultrasonik işlemin yapılmadığı durumda, dizayn edilen manyetik alan sensörünün iletken olmadığı gözlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.11 Elektrotlarına 0.5mA'lik sabit bir akım uygulanan GMR nanotel manyetik sensörün manyetodirenç eğrisi. Manyetik alan, sensör düzlemine dik olarak uygulanmıştır [41].

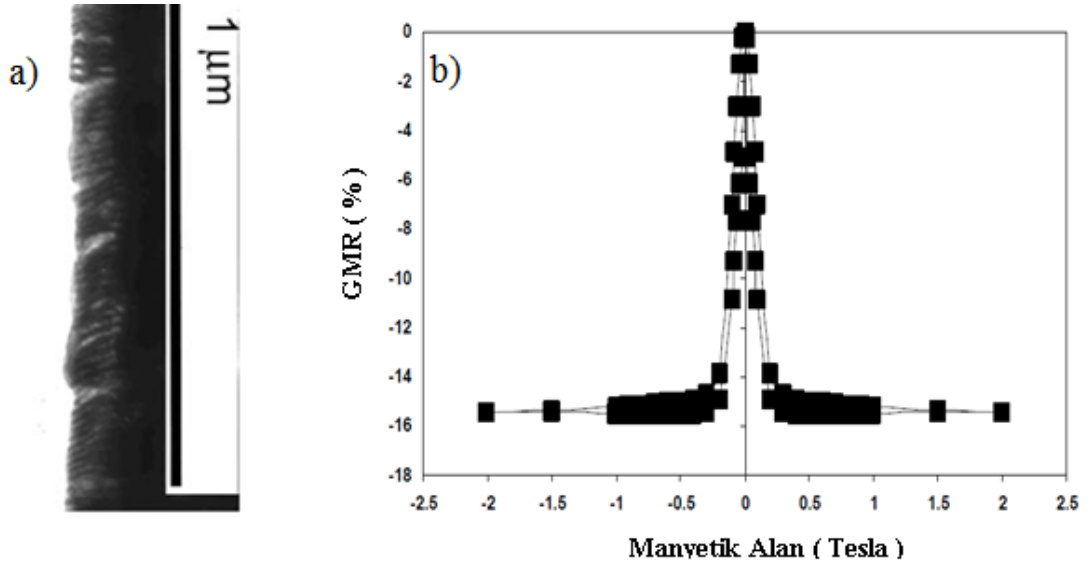


Şekil 2.12 PET yüzeyi üzerindeki GMR nanotellerin; a) ultrasonik banyoya konulmadan önceki halinin b) ultrasonik banyoya konulduktan sonraki SEM görüntüsü [41].

2.3.1.2 GMR Etkili Mikroakışkan Algılama Aygıtı

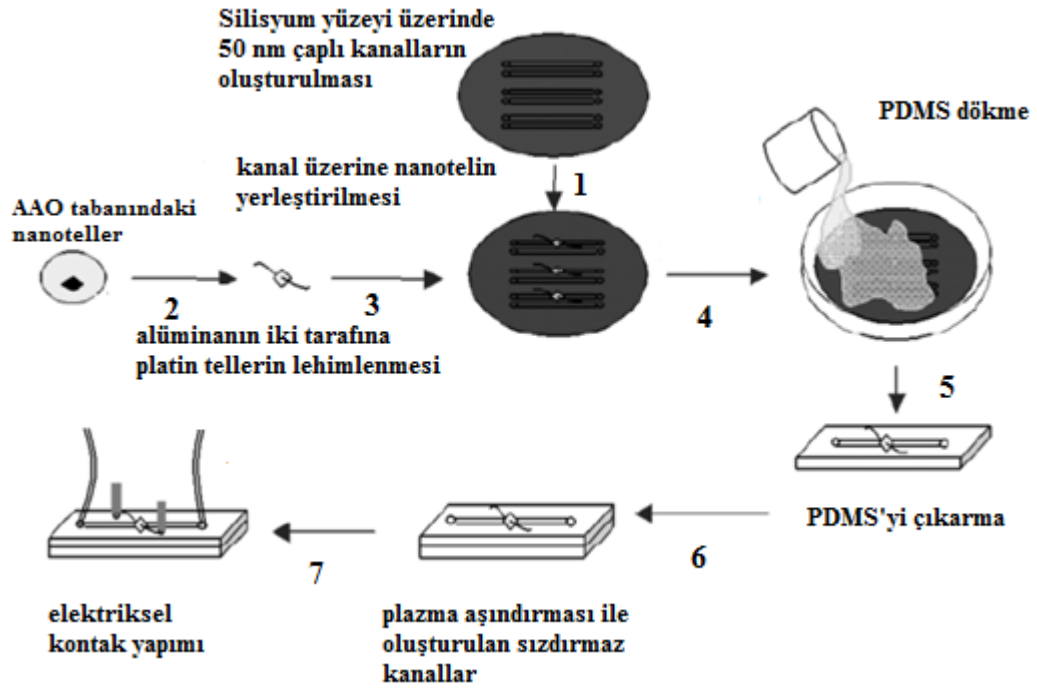
Davis ve arkadaşları [50], elektrokimyasal yöntem ile üretilen CoNiFeCu / Cu çok katmanlı nanotellerin GMR davranışını karakterize edip, elektrolit konsantrasyonun GMR üzerindeki etkisini araştırmıştır. Elektrolit çözeltiye Ni' in ilave edilmesiyle katman kalınlığının arttığını ve yüksek NiSO₄ konsantrasyonunda GMR oranının da bir artış olduğunu, polarizasyon eğrileri yardımıyla gözlemlemişlerdir. Elektrolit çözelti içerisine FeSO₄ ve CoSO₄ ilavesi yapıldıkça yukarıda anlatılan olayların tam tersi gerçekleşerek GMR azalma eğilimi göstermiştir. Aynı grup, CoNi/Cu çok katmanlı nanoteller için de çözelti konsantrasyonun GMR üzerindeki etkisini de araştırmıştır. NiSO₄ konsantrasyonunu artırdıkça katman kalınlığının değişmeyip GMR' nin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada; CoNiFeCu alaşımı için toplanma potansiyeli -1.5 V, Cu için ise -0.4 V olarak seçilmiştir. Elde edilen nanotelin TEM resmi Şekil 2.13.a' da verilmiştir. Oda sıcaklığında CoNiFe/Cu çok katmanlı nanoteller için 0,2 Tesla'da % 20' lik bir manyetodirenç değişimi gözlenmiştir. (Şekil 2.13.b)



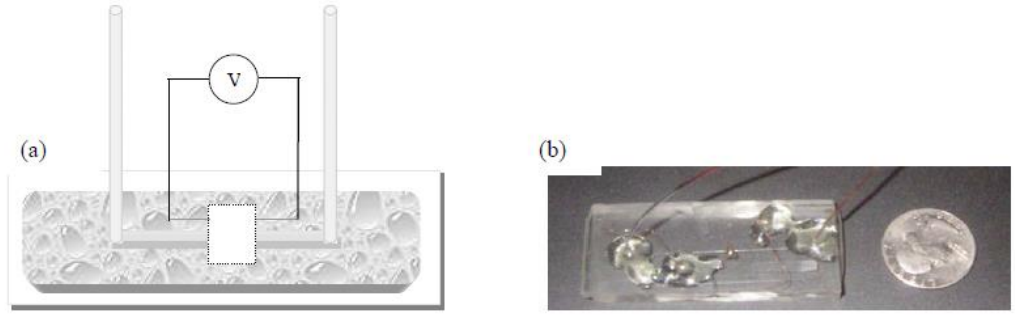
Şekil 2.13 20 nm çapında AAO içerisinde biriktirilen CoNiFeCu/Cu çok katmanlı nanotellerin; **a)** TEM görüntüsü **b)** GMR eğrisi [50].

Bu nanoyapılar sensör olarak kullanılmak üzere aşağıdaki gibi dizayn edilmiştir. (Şekil 2.14).



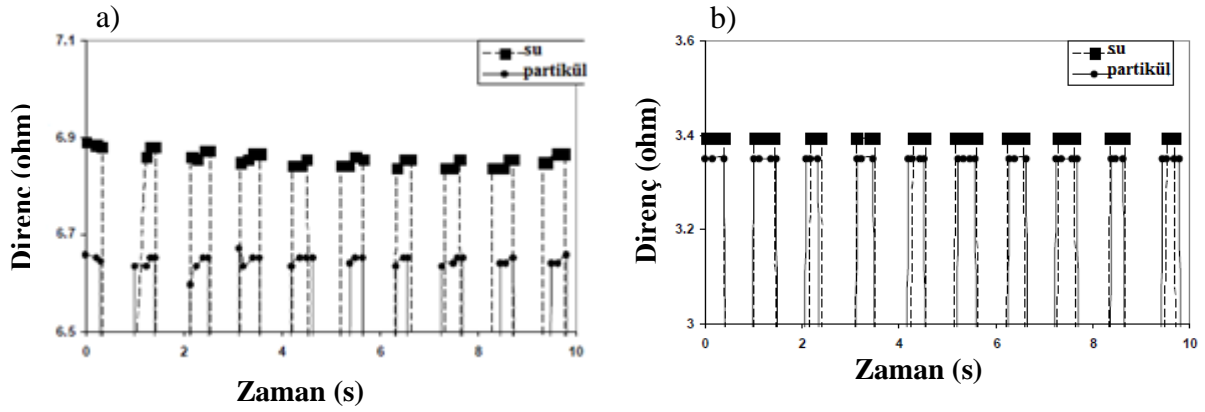
Şekil 2.14 Mikroakışkan sensörün üretim sürecinin şematik gösterimi [50].

Bir disk üzerine yerleştirilen AAO' nun her iki tarafına platin tel ile kontak yapılarak, UV litografisi yardımıyla silisyum yüzey üzerinde oluşturulmuş mikrokanallar üzerine nanoteller yerleştirilmiştir. Polidimetilsiloksan (PDMS) ile kanal üzerinde ki nanoteller sabitlenmiştir. Oluşan PDMS kalıplarından bir tanesi ele alınarak, kanalın başlangıç ve bitişine sıvı akışına izin veren tüpler yerleştirildikten sonra elektriksel bağlantı platin teller üzerinden yapılmıştır. Bu tüplerden, ticari olarak temin edilen düşük maliyetli ve kolaylık sunan % 0.4-1.1 konsantrasyona sahip, 10 nm çaplı manyetik parçacıklar içeren sıvı bir süspansiyon (EMG 507 serisi) ve su geçirilmiştir. Manyetik nanoparçacıklara yakın olarak yerleştirilen çok katmanlı nanotellerin direncinde ki değişim Şekil 2.15' de ki gibi gözlenmiştir.



Şekil 2.15 GMR mikroakışkan sensörün; a) şematik b) gerçek resmi [50].

Ticari olarak temin edilen parçacıklar, güçlü bir manyetik alan içinde kümelenmesini engelleyecek, stabilize edici bir yüzey aktifleştirici madde ile kaplanmıştır. Ferroakışkanlar; manyetik domain çalışmalarında, manyetik bantlarda, sabit diskler ve manyetik kafalar da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, nanoparçacıklar oda sıcaklığında süperparamanyetik olduğundan nanoparçacıkları yönlendirmek için elektromanyetik yardımına başvurulmuştur. El yapımı bir elektromagnet sensör kanalı üzerine yerleştirilmiştir. Parçacık akışı esnasında ki voltaj değişimi kaydedilip, anlık değişimler gözlenmiştir (Şekil 2.16). Bütün bu işlemler bilgisayar kontrolü altında gerçekleşmiştir [50].



Şekil 2.16 a) Seyreltilmemiş **b)** % 60 seyreltilmiş nanoparçacıklar içeren çözelti için elde edilen sensör yanıtı [50].

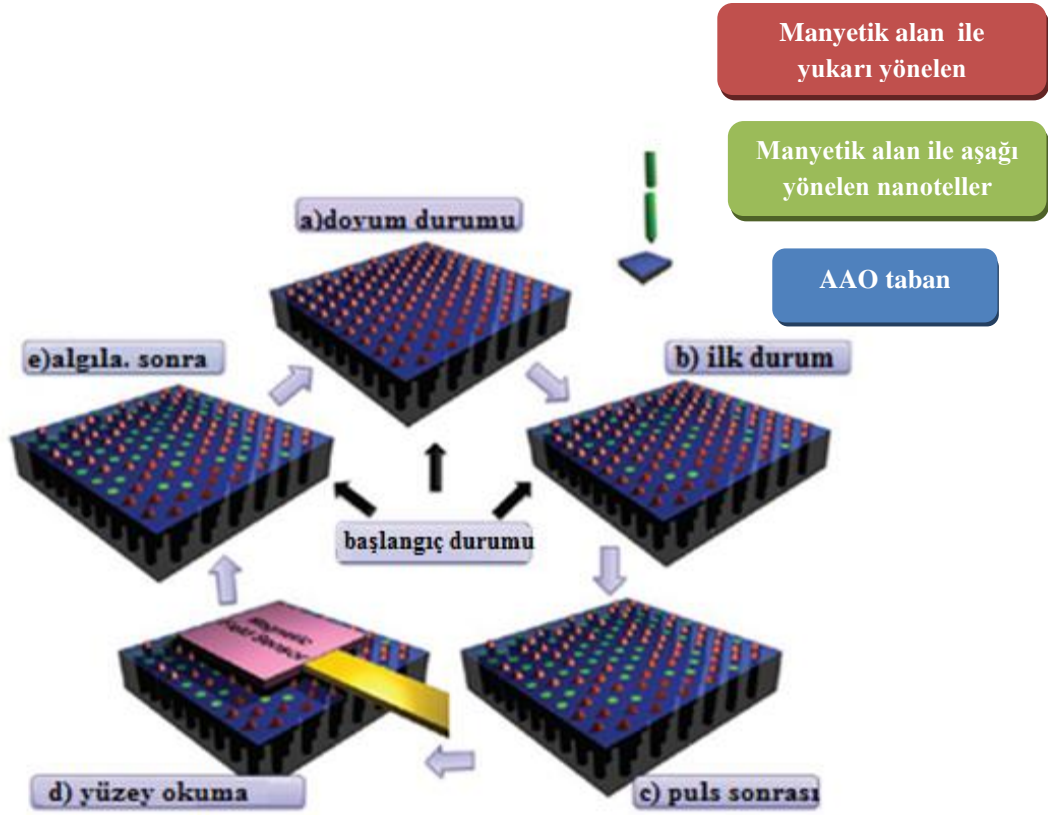
Seyreltilmemiş ve % 60 seyreltilmiş nanoparçacıklar içeren çözeltilerden, GMR sensörün çalışılabilirliğinin ve tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, Davis ve arkadaşlarının [50], yapmış olduğu mikroakışkan sensör tasarımı, diğer GMR-biosensörlerden nanotellerin kullanımı ile ayrılmaktadır. Bu tasarım ince film GMR malzeme yerine, nanotellerin üretiminde kullanılan yöntemin düşük maliyetli olduğunu ve de nanoparçacıkları daha iyi algıladığını göstermiştir.

2.3.1.3 Manyetik Nanotel Dizilerinde Analog Bellek Etkisi

Kou ve arkadaşları [51], dipolar etkileşimin manyetik nanotel dizilerinde analog bellek etkisine sahip olduğunu incelemiştir. Bu etki sayesinde yüksek manyetik alana maruz bırakılan manyetik nanotel dizisinin 'belleğe alma' yeteneğinin olduğu gözlenmiştir. İki temel varsayım ile modellenen analog bellek etkinin temeli, nanoteller arasındaki dipolar etkileşime dayanmaktadır. Manyetik nanotel dizileri ile oluşturulmuş elektromanyetik puls algılama (EPM) dedektörü düşük maliyetli olmasının yanı sıra, yüksek manyetik alan bileşenini ölçme yeteneğine sahiptir.

Öncelikle, $Ni_{90}Fe_{10}$ ve Ni nanotel dizileri AAO tabanlarda elektrodepozisyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bellek etkisi için, elektromanyetik puls algılama (EMP) yönteminden yararlanılmıştır. Algılama sistemi, yüksek manyetik alanlı pik şiddetlerini kullanmak zorunda olduğundan, EMP tespiti oldukça zor bir iştir. Bir EMP elektriksel bileşeni, manyetik verilerin kaydedilip, okunması esnasında, yayılım

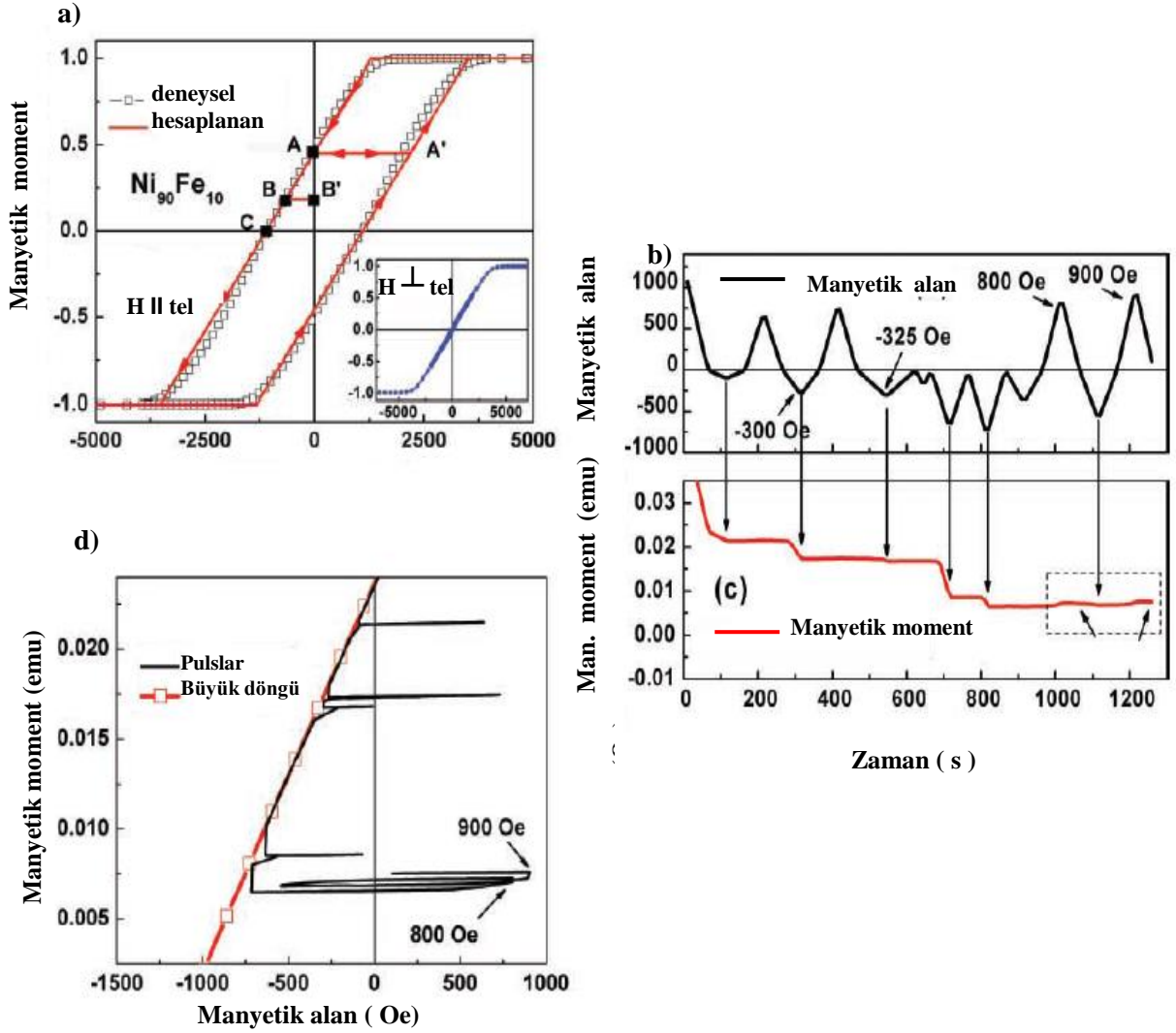
ortamının empedansından kolaylıkla hesaplanabilir. Şekil 2.17’ de, EMP’ yi ölçmek için kullanılan manyetik nanotel sensörün çalışma şeması gösterilmiştir [51].



Şekil 2.17 Manyetik alan puls algılama şeması [51].

Elektrokimyasal yöntem ile üretilen nanotel dizisi her ölçümden önce büyük bir pozitif manyetik alan ile birlikte doyuma götürülmüştür. Kou ve arkadaşları [51], her pozitif puls sonrası manyetik momentin aynı kaldığını gözlemlemiştir (Şekil 2.17.a) Sonrasında, uygulanan manyetik alan kaldırılarak maksimum kalıcı alan belirlenmiştir (Şekil 2.17.b). Sıfırdan farklı bir manyetizasyona sahip olan nanotel dizisi, kalıcı bir mıknatıs gibi davranmıştır ve bu durumda negatif puls büyüklüğü arttıkça manyetik momentin sürekli olarak azaldığını, nanotel dizisinin en kuvvetli negatif puls kaydettiği gözlenmiştir (Şekil 2.17.c). Bir kaç Oe' lik bir manyetik alanın, hala nanotel dizisinin yüzeyinde olduğu ve nanotel dizisinin kalıcı manyetik momenti ile birlikte sürekli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 2.17.d). Bu alan manyetik alan sensörü ile kolay bir şekilde algılandıktan sonra nanotel dizisi yeni bir ölçüme hazır hale getirilmiştir (Şekil 2.17.e). Manyetik nanotellerde analog bellek etkisini incelemek için tel boyunca manyetik alana maruz kalan $Ni_{90}Fe_{10}$ nanotel dizisinin histerezis eğrisinden yararlanılmıştır (Şekil 2.18). Şekil anizotropisinden

dolayı kolay eksenin tel eksenine boyunca olduğu kabul edilmiştir. Kou ve arkadaşları [51], M-H eğrisinden ve manyetik puls algılama şemasından yararlanarak pozitif puls sonrası manyetik momentin aynı kaldığını negatif puls büyüklüğü arttıkça manyetik momentin sürekli olarak azaldığını ve bu maksimum negatif büyüklüğün manyetik alanın nanotel dizisine kaydedilebileceğini doğrulamıştır. Bu olgu nanoteller arasında ki dipolar etkileşimlere atfedilir [52].



Şekil 2.18 a) $Ni_{90}Fe_{10}$ nanotel dizisinin histerezis eğrisini b) Farklı büyüklük ve yöne sahip olan manyetik puls serisini c) Negatif yönde uygulanan pulsun kalıcı manyetizasyonunu d) Manyetik moment değişiminin uygulanan alana karşı grafiğini göstermektedir (M-H) [51].

Şekil 2.18.a' da oklarla gösterildiği gibi, doyum alanı altında ki azalan alan doğrultularında histerezis eğrisindeki manyetizasyon değişimi tersinmezdir. Örneğin, numune A durumunda ise manyetizasyon negatif bir alan uygulanması ile B' ye değişir ve alan kaldırıldığında B' durumuna geri döner. Diğer yandan, numune A

durumunda iken pozitif bir alan uygulanır (AA' çizgisi boyunca) ve ardından alanın kaldırılmasıyla numune A durumuna geri döner. Dolayısıyla, manyetik nanotel dizisinde kalıcı alan ile negatif alan arasında ki birebir ilişkiden ötürü Şekil 2.18.a' da gösterildiği gibi bir bellek etkisi meydana gelir. Başka bir ifade ile, numune kalıcı manyetizasyon yönünden maksimum negatif alanı hafızaya alır [51].

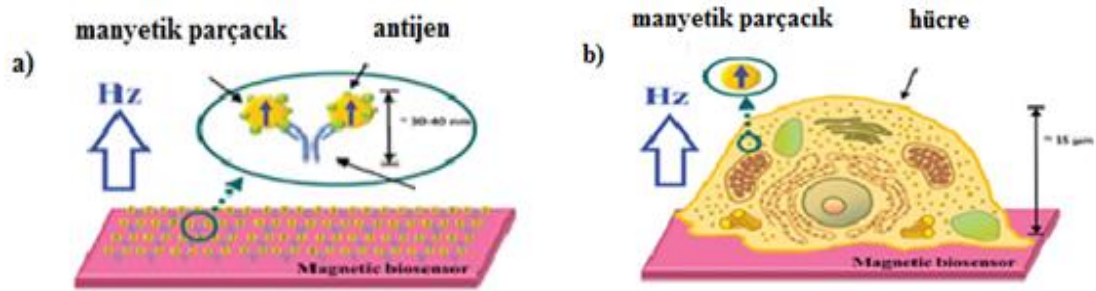
2.3.1.4 GMR Etkili Biyosensörler

Günümüzde klinik ve endüstriyel laboratuvarlar; doğru, hızlı, ucuz ve seçici özellikli analizler gerektirmektedir. Yüksek duyarlılık, düşük parazitlilik manyetodirenç etkili biyosensörlerin avantajları arasındadır. GMR malzemesine dayalı biyosensörler bu kriterleri karşılayacak en iyi adaylar arasında görünmektedir. Bugüne kadar manyetodirenç biyosensörleri belirli biyomoleküllere bağlanan manyetik nanoparçacıkları tespit etmek için kullanılmıştır. Manyetik parçacıklar düşük toksisite, iyi biyo-uyumluluk, süperparamanyetik özelliklerinin yanı sıra kararlı olma gibi özelliklere sahiptir. Yaygın olarak manyetik taşıma ve konumlandırma, arıtma ve ayrıştırmada, manyetik rezonans görüntüleme, ilaç dağıtımında, termal tedavide kullanıldığından, biyomedikal teknolojisi araştırmacılarının oldukça ilgisini çekmektedir. 1990' ların sonlarından itibaren, manyetoelektronikler; biyosensör ve bioçip gelişimi için birçok platform teknolojisinden biri olarak ortaya çıkmıştır. Bu teknoloji, yüksek hassasiyetli manyetik alan sensörlerinin kullanıldığı, biyolojik olarak işlevselleştirilmiş mikrometre veya nanometre büyüklüğündeki manyetik kodların belirlenmesine dayanmaktadır. Manyetodirenç biyosensörler konusundaki öncü çalışmalar, ilk prototip manyetodirenç biyosensörlerini geliştiren Naval Araştırma Laboratuvarı (NRL) tarafından yapılmıştır [53]. Her DNA algılayıcısı 8 farklı dizi başına 8 dikdörtgenel $5 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ sensör elemanının birleşmesinden oluşur. Tek bir sensör elemanı tek bir manyetik işareti algılama yeteneğine sahiptir. Bunlar tek sarmallı Francisella tularensis DNA oligomerlerinin belirsiz bir miktarı için yüksek seçicilik ve duyarlılık özelliği sergilemiştir [53]. GMR-tipi manyetodirenç sensörler ile manyetik işaretlerin algılanması için ilk model 1999 yılında Tondra ve arkadaşları tarafından yayımlanmıştır [54]. Birçok grup halen manyetik biyoalgılama teknolojisini araştırmaya ve geliştirmeye devam etmektedir [55]. GMR biyosensörler ile bunların klinik teşhisteki kullanımı Djmal ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [56]. GMR sensörü, doğrudan elektrik sinyalini ölçer ve bu

özelliği ile sensörü düşük maliyetli kılar. Ayrıca, yüksek alınganlık, portatif olma ve tam elektronik okuma GMR sensörlerin avantajları arasındadır.

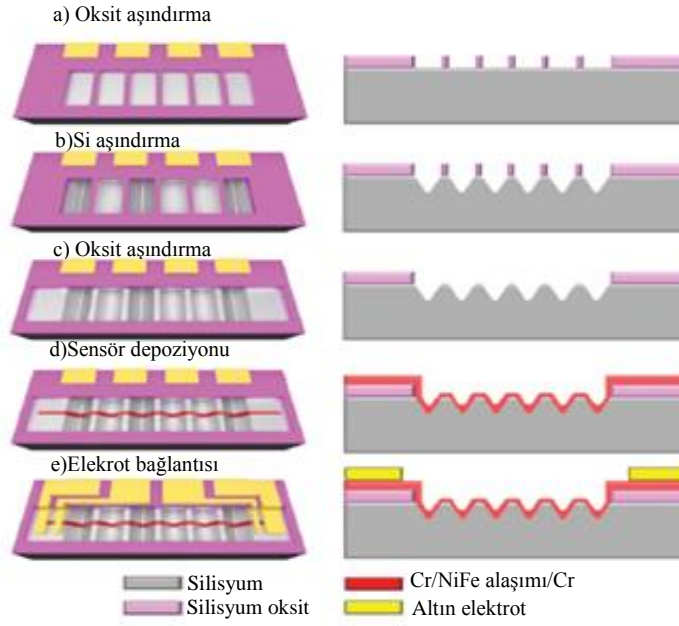
2.3.1.4a Manyetik Zikzak Nanotel Biyosensör Kullanarak Tek Manyetik Hücrenin Algılanması

Bugüne kadar yapılan manyetodirenç biyosensörlerin algılama mekanizması sensör yüzeyine sabitlenen antikorlar arasındaki spesifik bağlanmaya ve manyetik nanoparçacıklara yapıştırılan antijenlere dayanmaktadır. Şekil 2.19.a manyetik nanoparçacıkları işaretlenmiş olan antijenlerin biyosensör yüzeyinde antikorlara bağlandığını göstermektedir. Manyetodirenç biyosensörler antijenler ile taşınan manyetik nanoparçacıkları algılamaktadır [57].



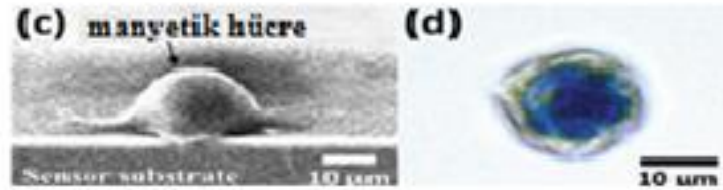
Şekil 2.19.a-b) Manyetodirenç bazlı biyosensörün şematik gösterimi [57].

Huang ve arkadaşlarının [57], yaptığı çalışmada manyetik zikzak nanoteller tek bir manyetik hücreyi algılamak için kullanılmıştır. Zikzak nanotellerin üretim süreci Şekil 2.20' de gösterilmiştir. 150, 300, 500 ve 800 nm çaplarındaki nanotel desenleri Si çukuru üzerine e-ışını litografisi yöntemi ile oluşturulmuş ve daha sonra Cr(10nm)/NiFe(100nm)/Cr(10nm) ince filmi elektron bombardımanlı buharlaştırma kullanarak biriktirilmiştir (Şekil 2.20.d). Son adımda, dört nokta ölçümü için altın elektrotlar, elektron ışınli litografi ile oluşturulmuştur (Şekil 2.20.e).



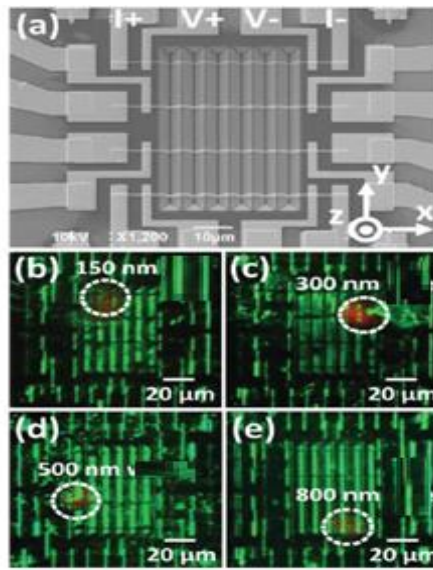
Şekil 2.20 Zikzak bir yüzey üzerinde NiFe nanotelinin üretim süreci. Solda ki sütun üstten görünümünü, sağ da ki sütun ise yanal görünümünü temsil etmektedir [57].

Sensör yüzeyi oluşturulduktan sonra; %1 penisilin, %10 fetal buzağı serumu içeren nazofarenks kanser hücreleri (NPC-TW01), %5 'lik CO₂ ortamında ve 37°C' lik sıcaklıkta Dulbecco'nun modifiye ettiği besiyerinde (DMEM) kültüre edilmiştir. Ardından, NPC-TW01 hücreleri 2 µg/ml 'lik seyreltilmiş manyetik sıvı (EMG-705 çözeltisi) içinde 24 saat boyunca birlikte kültürlenmiştir. 24 saat birlikte kültürlendikten sonra manyetik nanoparçacıkların önemli bir kısmı endositoz yoluyla hücrelere girmiştir. Ardından, manyetik nanoparçacıklar içeren hücreler bir magnet yardımı ile toplanarak, santrifüjlenmiş ve daha sonra temiz bir kültür çözeltisi içerisine konulmuştur. Elde edilen manyetik biyosensör yüzeyine manyetik nanoparçacık içeren kanser hücresi yerleştirilmiş ve tek bir manyetik hücre algılanmaya çalışılmıştır. Elde edilen manyetik hücrenin SEM görüntüsü Şekil 2.21' de verilmiştir.



Şekil 2.21 a) Tek manyetik hücrenin SEM görüntüsü b) Maviye boyanmış manyetik hücrenin görüntüsü [57].

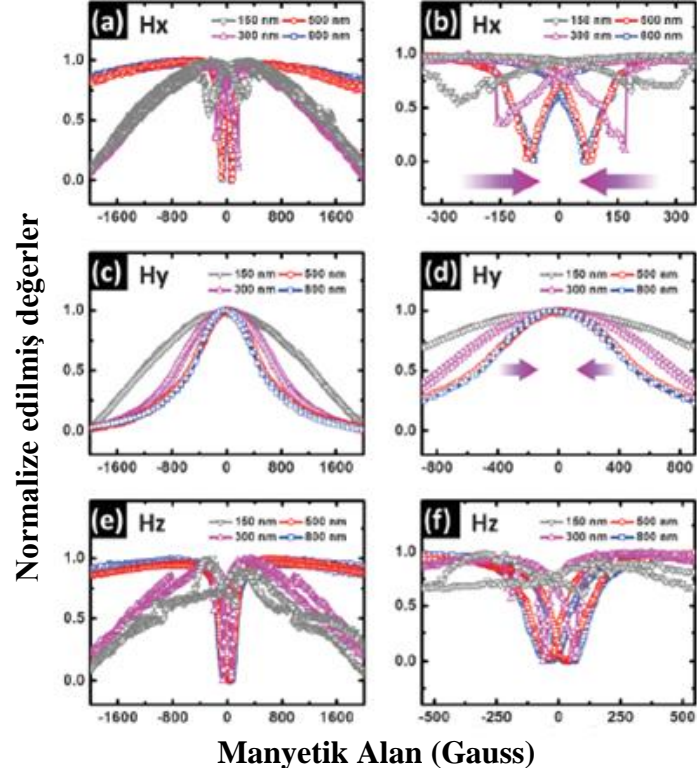
Manyetodirenç ölçümleri, manyetik hücrenin etkisi nedeniyle meydana gelen manyetik sinyal değişikliğini karakterize etmek için, tek bir manyetik hücrenin nanotellere bağlanmasından önce ve sonra kaydedilmiştir. Manyetodirenç tepkisi farklı manyetik alan yönelimlerinde ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar, bu nanotel aygıtının çok yönlü algılamada kullanılabileceğini göstermiştir. Akıllı manyetik bir biyosensörden beklenen özellikler; yüksek duyarlılık, manyetik hücreyi çekebilme yeteneği ve manyetik hücrenin sensör üzerinde ayarlanabilir olmasıdır. Huang ve arkadaşlarının [57], yapmış olduğu bu çalışmada zikzak manyetik nanotellerin tepesinde ki manyetik parçacıklar, manyetik olarak işaretlenmiş hücreleri etkin bir şekilde çekebilmektedir.



Şekil 2.22 a) Zikzak çukurlar üzerinde ki NiFe nanotellerin SEM görüntüsü. (b)-(e) tek bir hücreye bağlanan 150, 300, 500, 800 nm çapında ki nanotellerin görüntüsü. Kırmızıya boyanan manyetik hücrelerin beyaz kesik daireler ile gösterimi [57].

Elde edilen NiFe nanotellerin SEM görüntüsü Şekil 2.22’ de ki gibidir. 800 nm çaplı nanotellerde en yüksek manyetodirenç değişimi manyetik alanın numune düzlemine dik olarak uygulandığı durumda meydana gelmiştir (Şekil 2.23). Şekil 2.23 (a) ve (b) 150, 300, 500, 800 nm çaplarında ki nanotellerin manyetik direnç eğrilerini, (c) ve (d) aynı nanoteller için manyetik alanın y eksenini boyunca uygulandığı durumda elde edilen manyetik direnç eğrilerini, (e) ve (f) manyetik alanın z eksenini boyunca uygulanması ile elde edilen manyetik direnç eğrileri gösterir. Bu dört nanotel için; geçiş alanları 100.50, 63.50, 35.72, ve 29.78 Gauss olup,

manyetik direnç oranları sırasıyla 0.0235%, 0.0559%, 0.2372%, ve 0.2685%' dir [57].



Şekil 2.23 Farklı çaplarda üretilen nanotellerin manyetikdirenç eğrileri [57].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde, elektrodepozisyon sistemi ile nanotel üretimi ve üretilen nanotellerin elektrokimyasal, yapısal ve yüzey analizlerinin yanı sıra manyetodirenç analizlerinde kullanılan materyal ve teknikleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Nanotellerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Filmlerin kompozisyon analizinde, enerji ayırmalı x-ışınları spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Manyetik özelliklerinin araştırılmasında ise titreşimli numune magnetometrisi (VSM) kullanılmıştır. Son aşamada ise nanotellerin manyetik direnç analizlerinin yapıldığı manyetodirenç sistemi anlatılmıştır.

3.1 Katmanlı Yapıların Elektrodepozisyonu

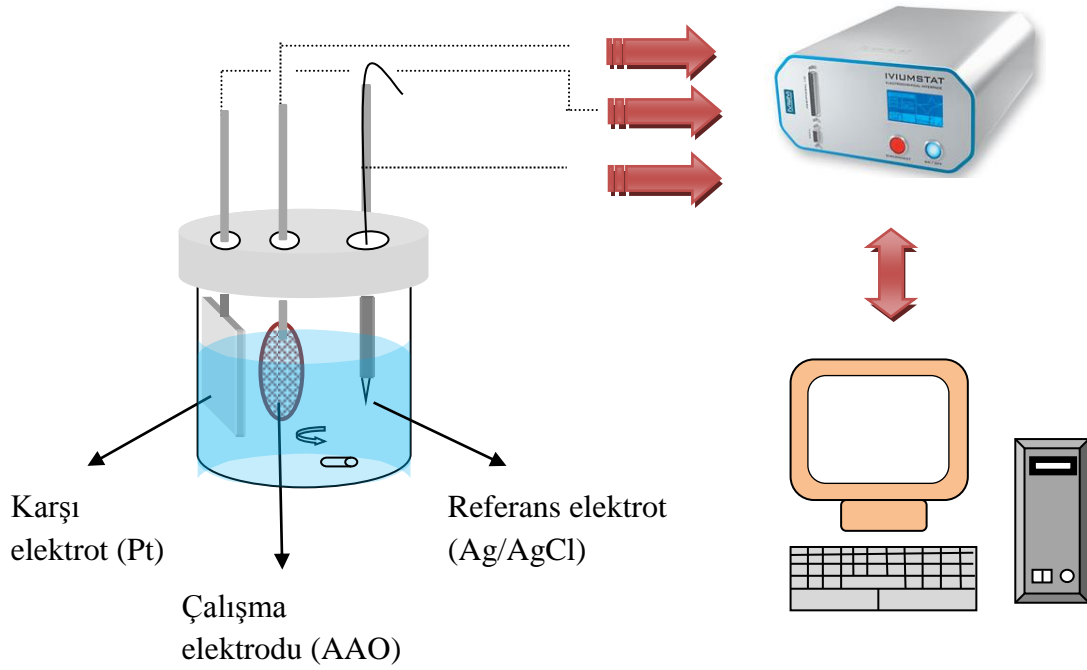
Katmanlı yapıların elektrodepozisyonu için, literatürde kullanılan iki farklı yöntem vardır. İlk olarak çiftli banyo yönteminde, her katmanın elektrodepozisyonu ardışıklı olarak elektrolitlerin değiştirilmesi ile gerçekleştirilir. Bu yöntem her bir elektrolit değişimi sırasında, elektrotun çevre ile temasından dolayı elektrot yüzeyinde gerçekleşecek yan reaksiyonlardan ötürü fazla tercih edilen bir yöntem değildir [9,58]. İkinci yöntem olarak, katmanlarda yer alacak farklı türde iyonları içeren tek bir elektrolit banyosu kullanılır. 1986 'da Yahalom ve arkadaşları [10] Ni/Cu çok katmanlı yapıları tekli elektrolit banyosu kullanarak elde etmişlerdir. Cu^{+2} ve Ni^{+2} nin indirgenme potansiyellerinin oldukça farklı potansiyellerde olması ve her ikisinin de yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıda olması, bu yapıların tekli elektrolitten depozisyonuna olanak sağlar. Çok katmanlı yapılar, depozisyon akımı veya potansiyelinin ardışıklı olarak değiştirilmesi ile üst üste, tabaka tabaka büyütülür. Elektrolit içerisindeki her bir metal iyonu için farklı bir standart elektrot indirgenme potansiyeli vardır.

Örneğin, A ve B gibi iki metalin iyonlarını içeren tek bir elektrolitten çok katmanlı yapıların büyütülme mekanizması aşağıdaki basamakları içerir: A metalinin B' den daha soy bir metal olduğu kabul edilirse, A metalini depozit etmek için uygulanan potansiyel, A' nın indirgenme potansiyelinden daha negatif bir değerde, ancak B' nin kinden daha pozitif bir değerde olmalıdır. B 'nin depozisyonu için de, B 'nin indirgenme potansiyelinden daha negatif bir potansiyel uygulanmalıdır. Böylece B metali depozit olurken A metali, B ile birlikte depozit olmayacaktır. Bu nedenle, tekli elektrolit banyosundan depozit edilen katmanlı bir yapıya, yani ardışık saf A ve saf B olan katmanlarından oluşacaktır. Elektrodepozisyon işleminde iki metali içeren

tekli çözümlenenden yapılan depozisyonda, daha soy metalin depozisyonu sırasında daha az soy olan metalinde indirgenerek saf bir tabaka değil de alaşım olan bir tabaka oluşturması bir problem olarak karşımıza çıkabilmektedir. Tekli elektrolit banyosu kullanıldığında karşılaşılabilecek diğer bir problemde, daha soy metalin depozisyonu başladığı zaman, daha az soy olan metal geri çözünebilir. Örneğin, Ni/Cu için, Cu depozit edilmeye başlanınca Ni geri çözünür. Bu problemlere rağmen çiftli elektrolit banyo tekniğine kıyasla daha kullanışlı olduğu için tekli elektrolit banyosu Ni/Cu, Co/Cu ve NiCo/Cu gibi malzemelerin depozisyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [5, 59, 60].

Daha öncede bahsedildiği gibi elektrokimyasal kaplama yöntemi, nanotel elde etmede taban bazlı yöntemler arasında kullanılan en uygun yöntemlerden biridir. Çünkü olayın kontrolünü zorlaştıran; yüksek sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz ya da herhangi bir katalizör maddeye ihtiyaç duyulmaz. Elektrokimyasal metotla nano-yapıların üretimi iki aşamada gerçekleştirilir. İlk adım nano yapıları üretmek için en önemli adım olan nano-malzeme ev sahipliği yapacak taban üretimini içerir. Sentez için kullanılan tabanlar genellikle anodik alüminalar, etched ion track polikarbonatlar veya benzer polimerik yapılardır. Bu yöntemle nanotel elde etmek için bir potansiyostat sistemine ihtiyaç vardır. Potansiyostat sistemi güç kaynağı, ampermetre ve voltmetrenin uygun bir bilgisayar programı yardımıyla kontrolünden oluşur [61]. Şekil 3.1’ de elektrokimyasal yöntemle nanotel elde etmede, laboratuvarımızda kullanılan potansiyostat düzeneğinin şeması, Şekil 3.7’ de ise fotoğrafı görülmektedir. Ivium marka potansiyostat sistemi $\pm 5A$ ile $\pm 10V$ arasında yüksek hassasiyette çalışabilme yeteneğine sahiptir.

Programaya girilen potansiyel değeri sabit ise, bu değer tüm deney boyunca sabit tutulur ve elde edilen nanoteller tek tiptir. Eğer deney değişken potansiyel altında yapılacaksa, programa sırasıyla bu değerler ve uygulanması gereken süreler girilir. Farklı potansiyel adımlarından elde edilen nanoteller ise tabaka tabaka büyür ve en az 2 farklı metalin biriktirilmesinden oluşur. Elektrot yüzeyinde oluşacak reaksiyonlara göre çalışma elektrodunun referans elektroda göre gerilimi potansiyostat tarafından sürekli olarak kontrol edilir ve okunan akım değeri zamanın fonksiyonu olacak şekilde grafiğe aktarılır. Bu sistemi oluşturan bileşenler ve hazırlama işlemleri aşağıdaki kısımlarda anlatılmaktadır.



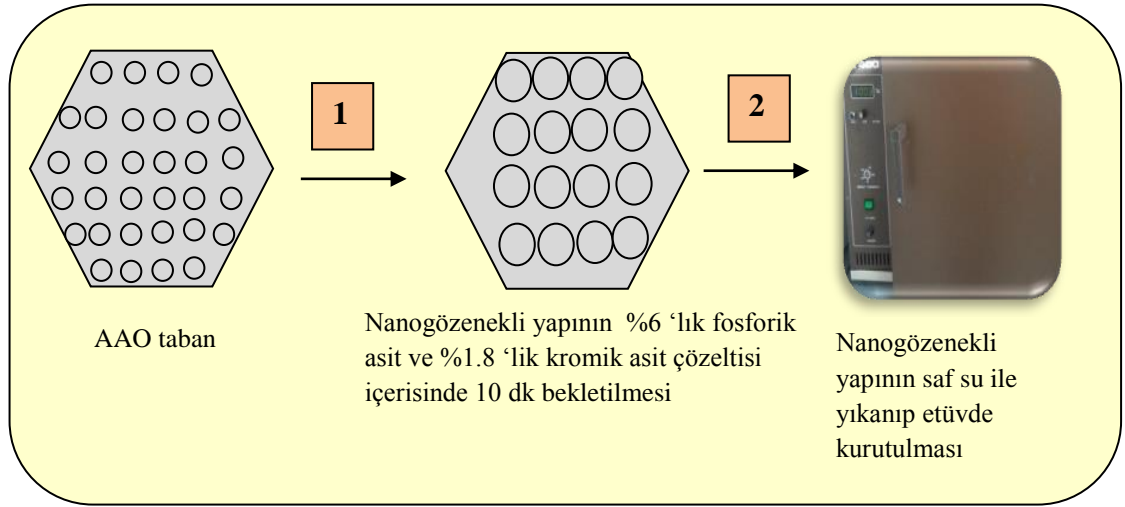
Şekil 3.1 Nanotel üretiminde kullanılan üç elektrotlu potansiyostat sistemi.

3.2 Elektrokimyasal Hücre

Deneylerde kullandığımız elektrokimyasal hücre 8.5 cm boyunda, dış çapı 5.4 cm, iç çapı 4.5 cm pyreks camdan yapılmıştır. Elektrotların düzgün bir şekilde yerleştirilmesi için hücrenin iç çap boyutlarıyla aynı özelliklere sahip teflon kapak kullanılmıştır.

3.3 Elektrot Hazırlığı

Çalışma elektrodu olarak 13 mm çapında 60 μm et kalınlığına sahip anodik alüminyum oksit (AAO) (Anodisc, Whatman) kullanılmıştır. İlk olarak; çalışma elektrodu olarak kullanılan nanogözenekli AAO' lar % 6' lık fosforik asit ve %1,8' lik kromik asit çözeltisi içerisinde 10 dk boyunca bekletildi. Sonrasında, birkaç kez saf su ile yıkanıp etüvde kurutuldu (Şekil 3.2.). Bu işlem süresi 10 dk' nın üzerinde olduğu durumda gözenekli yapının tamamen bozulduğu gözlemlendi ve bu nedenle ideal olarak bu işlemin süresi 10 dk olarak belirlendi.



Şekil 3.2 AAO tabanların gözeneklerinin kimyasal sıyırma işleminin şematik gösterimi.

Kimyasal sıyırma işleminin ardından, elektrokimyasal kaplamanın gerçekleşmesi ve iletkenliğin sağlanması için taban olarak kullanacağımız yalıtkan, nanogözeneklere sahip AAO yapılara 100 nm Au kaplandı. Au kaplama işlemi ince film kaplama sistemi (Emitech K550X) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

Emitech marka püskürtmeli K550X ince film kaplama sistemi, manyetron hedefi ile çalışmaktadır. Cihaz, 60 mm çapında ve 0.1 mm kalınlığında kolaylıkla takıp çıkarılabilen Au hedef ile donatılmıştır. Püskürtme parametreleri; kilitlenebilen püskürtme kafası ve gaz alıp veren 2 valf' den oluşmaktadır. Kaplama öncesinde, 1×10^{-4} mbar basınç altında Argon gazı cihaz içerisine verilmekte ve kaplama esnasında ortamın kontrolü sürekli olarak sistem tarafından yapılmaktadır. Bu sistem, düşük gerilimde dahi en iyi performans sergilemekte ve en düşük ~ 2 nm Au tanecik püskürtme yeteneğine sahiptir. Film kaplaması yapılacak numunelerin, depozisyon süresi otomatik olarak ayarlanmış parametreler aracılığıyla kolay bir şekilde, istenen kaplama süresine göre ayarlanabilmektedir [62].



Şekil 3.3 Emitech K550X marka kaplama cihazının resmi.

Kaplamanın ardından altının AAO' ya daha iyi tutunması için 200 °C' de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır (ısıtım şartları bir sonraki başlıkta daha detaylı olarak ele alınmıştır). Elektrot kontak direncini azaltmak için Au kaplı nanogözenegin arka kısmına önce iletken karbon disk ardından da bakır plaka yapıştırılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal hücrede karşı elektrot olarak % 99.99 saflıktaki, 2.5cm x 2.5cm boyutlarında ki platin levha elektrot, Ag/AgCl (3M NaCl ve 25 °C' de SCE karşı -35mV) referans elektrot olarak kullandık. Her iki elektrotu da hücre içinde sabit bir şekilde tutabilmek için teflon kapak kullanılmıştır.

3.4 Isıtım İşlemi

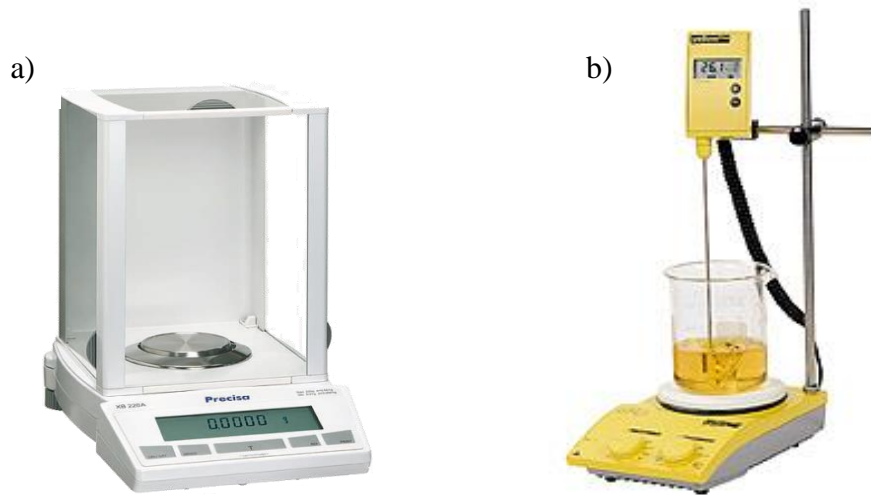
Nanotel düzenlerini AAO içerisinde oluşturmadan önce, Au kaplı AAO' ya Proterm marka tüp fırın kullanılarak ısıtım işlemi uygulanmıştır. Tüp fırın Şekil 3.4 'de görüldüğü gibi istenilen sıcaklığı elde edebilmek amacıyla bağımsız olarak programlanabilen üç adet ısıtıcı bileşenden oluşmaktadır. AAO' ların ısıtım işlemleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta oda sıcaklığından dakikada 1 °C ile 200°C sıcaklığa çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 saat bekledikten sonra, dakikada 10 °C ile oda sıcaklığına inilmiştir.



Şekil 3.4 Isıl işlemi için kullanılan programlanabilir tüp fırının resmi.

3.5 Çözelti Hazırlığı

Nanotellerin üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin tartımı Precisa XB 220A marka hassas tartı kullanılarak yapılmıştır. Tartımı yapılan malzemeler balon jøjeye aktarılmış ve çözügen olarak da saf su kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti belli bir süre manyetik karıştırıcı (Jenway Yellow Line) üzerinde karışmaya bırakılmıştır. Karıştırma hızı 300 rpm’ de sabitlenmiştir. Her deneyde kullanılan çözelti hacmi 50 ml olup deneylerimiz süresince bu miktar sabit tutulmuştur.



Şekil 3.5 Laboratuvarımızda bulunan a) Precisa XB 220A marka hassas tartının b) Jenway Yellow Line marka manyetik karıştırıcının fotoğrafı.

3.5.1 pH metre

Nanotel düzenlerini oluşturmak için hazırlanan çözeltilerin pH'si Jenway 3520 pH metre kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.6). 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl' nin sulu çözeltileri mikro pipet yardımıyla çözeltilere damlatılarak pH ayarı gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan çözeltinin pH ayarında hassasiyet 10^{-3} değerindedir. Co/Cu, CoNiFe ve NiFe nanotel üretimi için kullanılan elektrolit çözeltilerin pH' sı sırasıyla 4.59 ve 2.6' dır. Deney bitiminde, bu pH değerlerinde % 1' lik bir azalma gözlenmiştir.

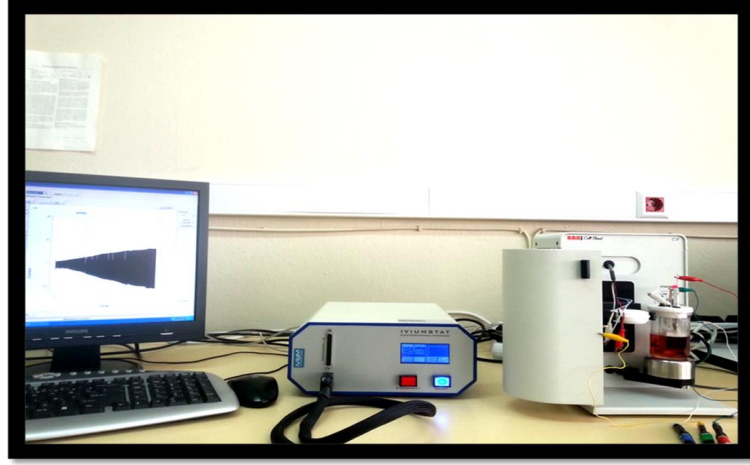


Şekil 3.6 Jenway 3520 pH metre.

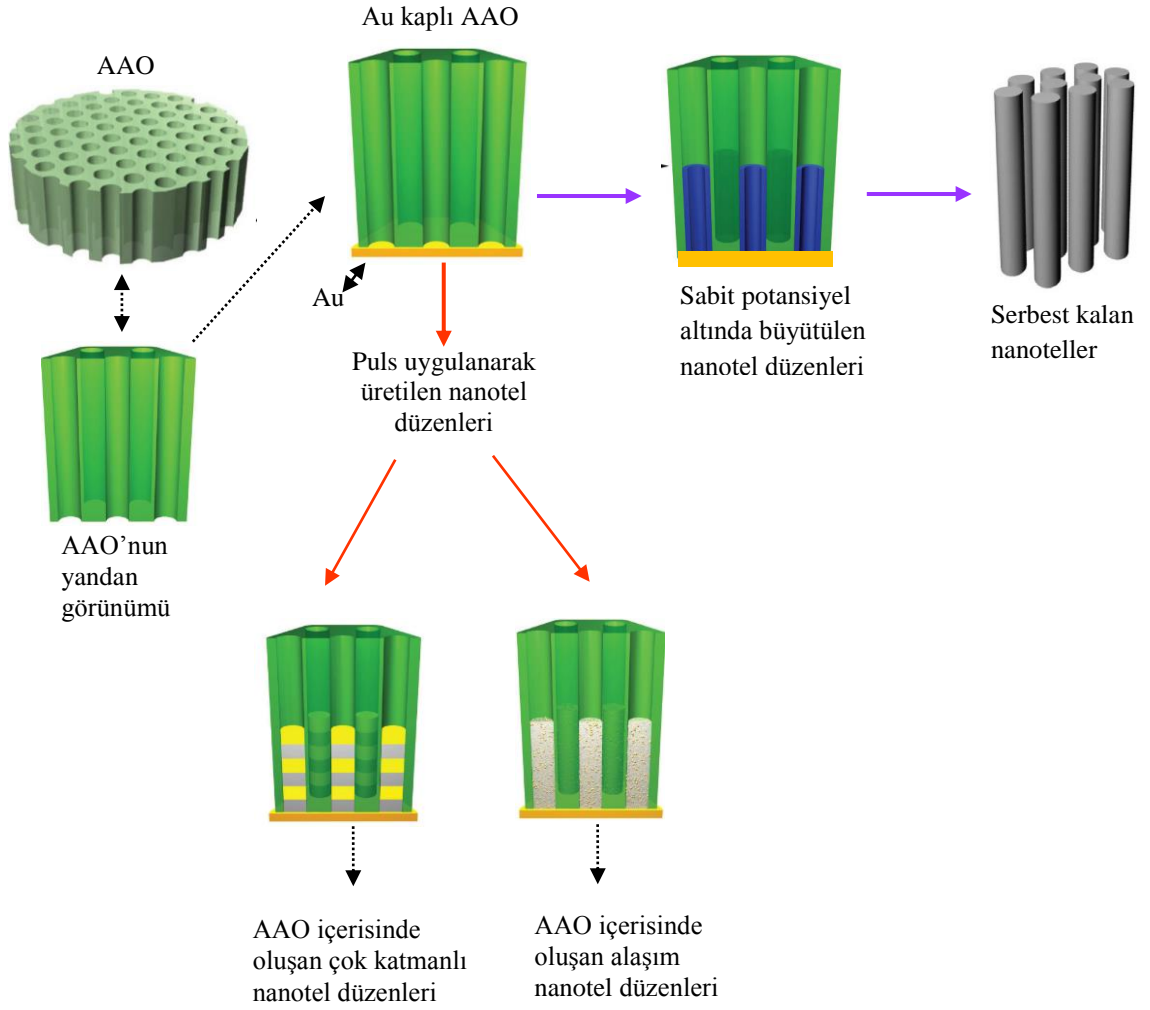
3.6 Elektrokimyasal Yöntem ile Nanotel Eldesi

Nanotel üretim aşamasında; izlenen adımlar nanotellerin biriktirileceği tabanın hazırlanması, biriktirilmesi ve üretilen nanotellerin tabandan çıkarılmasıdır.

Çalışma elektrotu ve elektrolit çözelti hazırlandıktan sonra Şekil 3.7' de resmi verilen Iviumstat marka potansiyostat kullanılarak elektrodepozisyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece nanogözenekli AAO içerisinde nanoteller elde edilmiştir.



Şekil 3.7 Potansiyostat sistemi.



Şekil 3.8 Nanotel üretim sürecinin şematik gösterimi.

Şekil 3.8 nanotel üretim sürecinin aşamalarını göstermektedir. Şekil 3.8 nanogözenekleri olan AAO' nun bir yüzünün Au kaplanarak, iletken olan bu taban içerisinde nanotellerin büyütüldüğünü göstermektedir. Deney boyunca, uygulanan potansiyelin sabit veya değişken olmasına göre elde edilen nanotel düzenleri de farklı yapıya sahip olmaktadır. Şekil 3.8' de verilen bu işlemleri sabit bir potansiyel altında gerçekleştirdiğimizde nanotellerin genellikle aynı kimyasal karaktere sahip olduğunu, ardışıklı olarak değişken potansiyeller girerek yapılan deneylerde elde edilen nanotel düzenlerinin tabaka tabaka büyüdüğünü görmekteyiz.

Elde edilen nanotel düzenlerini AAO' dan çıkarmak için 1M NaOH çözeltisi içerisinde 1-3 gün boyunca bekletildi. Nanogözeneklerden ayrılmış nanoteller birkaç kez saf su ve ardından etanol ile yıkanarak santrüfjlenip nanotel düzenlerini farklı işlemlerde kullanılmak üzere etanol içerisinde askıya alınmıştır.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX

SEM, bir kaynaktan hızlandırılmış elektronların, numune yüzeyini taraması sonucunda yansıyan elektronların bir dedektör yardımıyla tutulması ve uygun bilgisayar yazılımlarında bu verilerin değerlendirilmesi prensibine dayanır. Yansıyan elektronlar, numunenin parçacık boyutu ve yüzey topografisinin incelenmesine olanak sağlamaktadır [63]. Üretilen nanoteller, yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bu sayede AAO içerisinde üretilen nanotellerin yan kesiti incelenmiştir. Yan kesit görüntüsü için AAO' dan bir miktar kesilmiş ve üzerinde karbon diskin yer aldığı numune, tutucuya yerleştirilmiştir. Sonrasında, iyi görüntü alabilmek için numune Emitech K550X ince film kaplama sistemi ile 3 nm Au kaplanarak SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Serbest nanotellerin yüzey özelliklerinin incelenebilmesi için, nanotel düzenleri 1M NaOH içerisinde bekletilmiştir. Nanotellerin serbest kalma işlemini hızlandırmak için ultrasonik banyo kullanılmıştır. NaOH içerisindeki nanotellere, 4 defa santrifüj işlemi ve ardından da yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi 4 kez tekrarlanmıştır. Ardından, tüp içindeki su alınarak yerine etanol konarak nanoteller askıya alınmıştır. Askıdaki nanoteller, mikro uçlu bir pipet yardımıyla, silisyum taban üzerine damlatılmıştır. Silisyum taban üzerindeki etanol 60 °C' de etüvide uçurulmuş ve yıkama işlemi yapıldıktan sonra, SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Malzemenin yapısal bileşimini belirlemede kullanılan EDX sistemi, SEM'in parçası olarak çalışan Rontech X-flash dedektöründen oluşur. Numune yüzeyine gönderilen elektronların oluşturduğu X-ışınlarının numune ile etkileşmesi sonucu, atomun cinsine göre farklı dalga boylarında ve farklı açılarda saçılan X-ışınlarının dedektör yardımıyla tespit edilmekte ve veriler uygun bilgisayar yazılımı aracılığıyla işlenerek numunenin % atomik bileşimi elde edilebilmektedir [63].

3.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalografî ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırlamaları vardır: Üç boyutlu bir numuneden alınan iki boyutlu ve kırınım kökenli görüntülerin yorumlanması uzmanlık gerektirir. Özellikle biyolojik ve polimerik malzemelerde öne çıkan ışın hasarı etkisi numune özelliklerinin değişmesine yol açabilmektedir. En büyük kısıtlama ise numune hazırlamada ortaya çıkar. Elektron mikroskopta incelenecek numune kesinlikle katı malzeme olmak zorundadır ve 3 mm çapında, 100 nm' den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip bir disk olarak hazırlanma zorunluluğu vardır. Dolayısıyla elektron geçirgenliğine uygun olarak hazırlanamamış bir numuneden bir görüntü kontrastı elde etmek mümkün olamamaktadır. TEM' de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınımına uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınımına uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır [4].

Ethanol içerisinde serbest halde bulunan nanoteller TEM gridlerine (holey grid) damlatılarak kurutulmuş ve özellikleri TECHNAI marka TEM mikroskobu ile incelenmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 TECHNAI marka TEM mikroskobu [4].

3.9 Titreşimli Numune Magnetometrisi (VSM)

Üretilen numunelerin manyetik özellikleri (M-H) “Quantum Design-9T PPMS” model Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak incelenmiştir. VSM sistemi ± 9 Teslalık manyetik alan altında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Sistemin sıcaklık kontrolü sıvı helyum gazı ile sağlanmaktadır. Manyetik alan ise süperiletken selonoidler kullanılarak oluşturulmaktadır.

Üretilen numunelerin M-H ölçümleri -5T ile +5T aralığında değişen manyetik alan altında 300 K sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10’ da VSM sisteminin bir fotoğrafı görülmektedir.



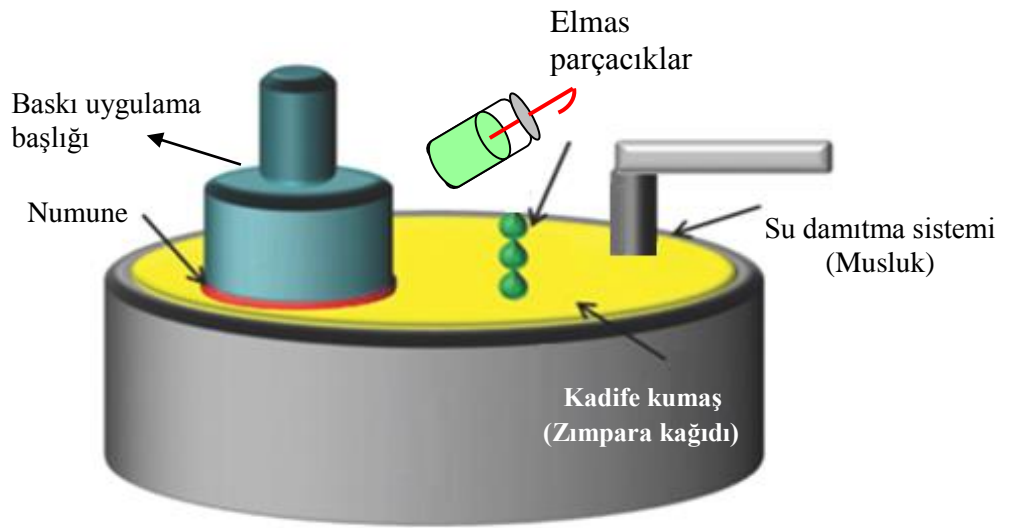
Şekil 3.10 M-H ölçümü için kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı.

3.10 Polişleme İşlemi

Elektrodepozisyon işlemi sonunda, elde edilen numunenin yapılan SEM çalışmalarından, bazı teller AAO' nun yüzeyine tamamen ulaşmışken bazılarının ulaşmadığı görülmüştür. Bu elektrodepozisyon şartlarına (süre, voltaj vs.) bağlı olarak karşılaşılabilecek bir durumdur. Bu nedenle yüzeye ulaşmış nanotellerden kontak alabilmek için polişleme işlemi yapılmıştır. Polişleme işleminde kullanılan REMET marka sistem Şekil 3.11' de verilmiştir. Polişleme işlemine optik mikroskop kontrollü olarak, nanoteller görülünceye kadar devam edilmiştir.



Şekil 3.11 Laboratuvarımızda mevcut olan poliş sisteminin fotoğrafı.



Şekil 3.12 Poliş sisteminin Şematik resmi.

Numune tutucuya yapıştırılan AAO, kadife bir yüzey üzerinde ideal hızda sürekli döndürülerek sürtünmeye maruz bırakılmıştır. Sürtünmeden kaynaklanan etkileri minimize etmek amacıyla 30 dk'lık periyotlar ile ticari olarak temin edilen ve içerisinde elmas parçacıkların olduğu sıvı bir süspansiyon kullanılmıştır. Polişleme işleminin ardından AAO üzerinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek ve nanotellere ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için laboratuvarımızda mevcut olan optik mikroskoptan (Nanomagnetics Instruments) yararlanılmıştır. Numuneler polişlendikten sonra, üzerindeki kirliliği temizlemek için önce ethanol, sonra saf su ile birkaç kez yıkanmıştır.

Poliş yapılmadan önce ki nanotellerin uzunluğu ile poliş yapıldıktan sonra ki nanotellerin uzunluğunu kıyaslayarak işlemin devam edip etmemesi konusunda fikir sahibi olunmuştur.

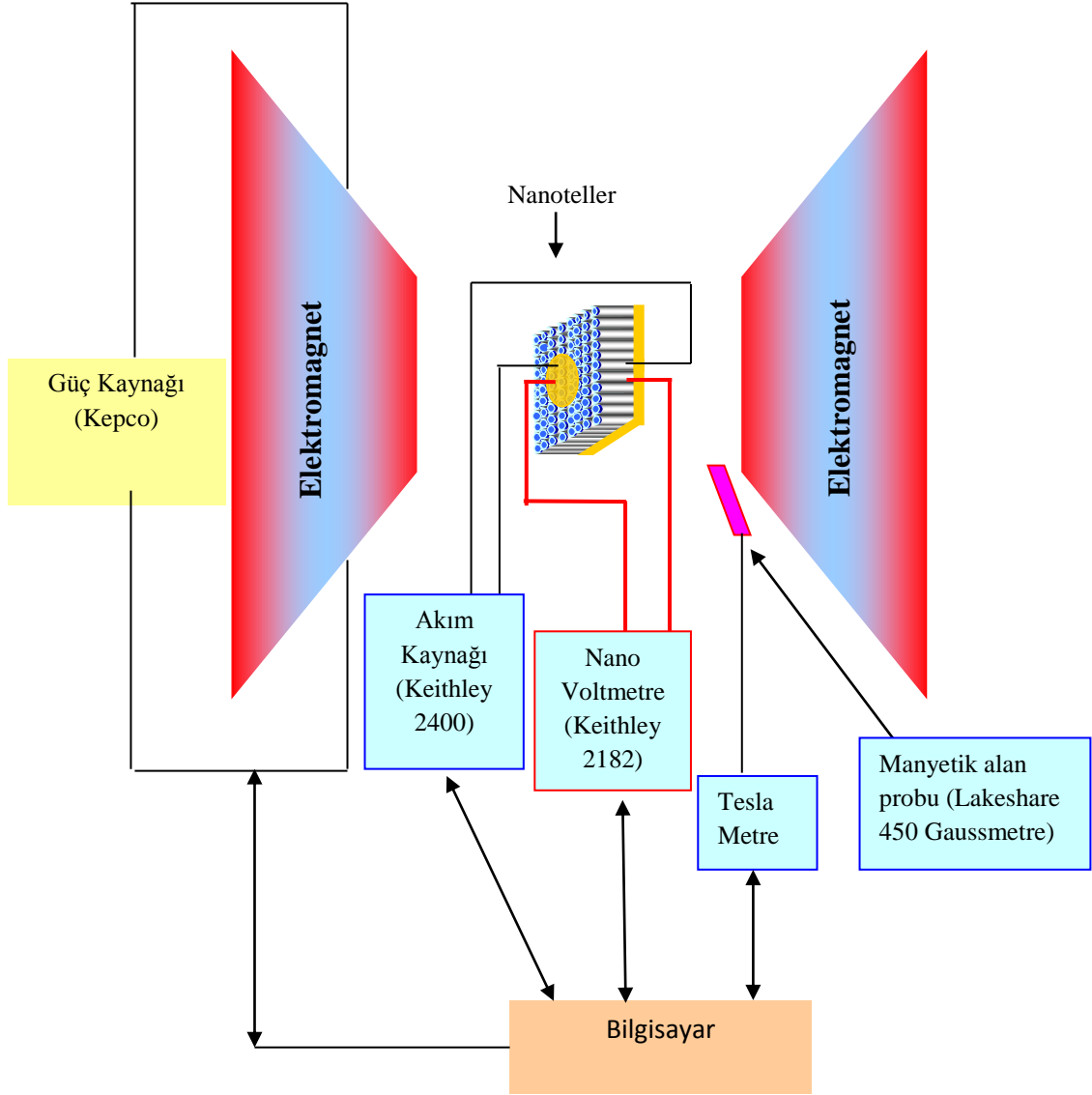
3.11 Manyetodirenç Ölçümleri

AAO içinde oluşturulmuş nanotel düzenlerinin manyetodirenç ölçümleri dört kontak yöntemi ile laboratuvarımızda bulunan MR sistemi tarafından oda sıcaklığında ölçülmüştür. Manyetodirenç sistemi ± 1 Teslalık manyetik alan altında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Manyetik alan, iki elektromagnet tarafından sağlanmaktadır. Sistem tamamen bilgisayar kontrollü olup veriyi toplama ve işleme Testpoint yazılım programı ile yapılmaktadır.

Manyetodirenç ölçümlerinde, sabit akım kaynağından akım uygulanıp voltaj ölçülmüş ve $V=I/R$ ifadesinden direnç bulunmuştur, her manyetik alan değeri için direnç ölçülerek manyetodirenç eğrileri elde edilmiştir. Direnç değeri, akımın 10 defa + yönde ve 10 defada - yönde uygulanarak, ölçülen voltaj değerine göre ortalama alınması ile hesaplanır. ± 1 T'lık manyetik alan nanotelin kolay eksenine paralel ve dik olacak şekilde uygulanmış ve % manyetodirenç (MR) değişimini hesaplamak için de aşağıda verilen eşitlikten yararlanılmıştır.

$$\frac{\Delta R}{R}(\%) = 100 \times \frac{[R(H) - R(H_{\max})]}{R(H_{\max})} \quad (6)$$

Eş.6’ da verilen $R(H_{max})$, 1 T’lık manyetik alan altında ölçülen direnç değeridir. MR sisteminin Şekil 3.13’ de şeması, fotoğrafı ise Şekil 3.14’ de verilmiştir.



Şekil 3.13 Manyetodirenç ölçüm sisteminin şematik resmi.



Şekil 3.14 Laboratuvarımızda bulunan manyetodirenç ölçüm sistemi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, elektrokimyasal yöntem ile NiFe, CoNiFe, Co/Cu çok katmanlı nanoteller üretilerek, bu nanotellerin manyetodirenç (MR) özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi hedeflenmiştir. İlk kısımda nanotellerin üretimi daha sonrada bu tellerin MR sonuçları sunulmuştur. Bu nanotel düzenlerinin, yüzey özellikleri SEM ve elementel bileşimi EDX analizi ile, manyetik özellikleri ise VSM sistemi ile incelenmiştir. Bu amaçla, nanotel düzenlerine dört nokta kontak yöntemiyle elektriksel bağlantılar yapılarak, $\pm 1T$ ' lık manyetik alanda % direnç değişimi gözlenmiştir.

4.1 NiFe Nanotel Eldesine Yönelik Çalışmalar

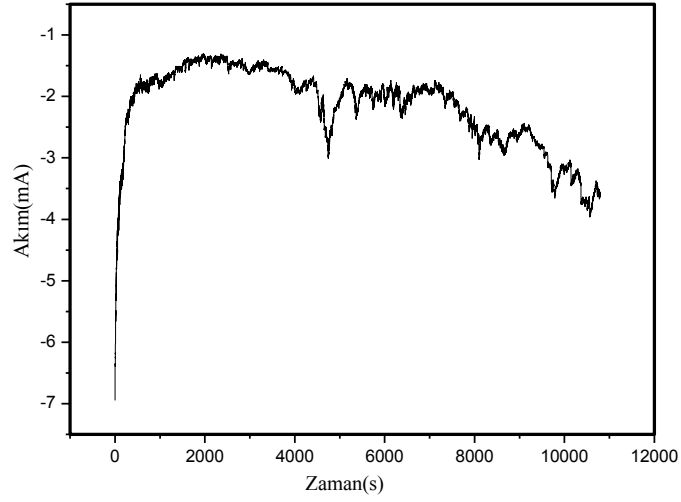
NiFe nanotellerin üretiminde, kullanılan elektrokimyasal banyo şartları Tablo 4.1' de ki gibidir. NiFe nanoteller çözelti pH' ı 2.6, depozisyon süresi 3 saat ve depozisyon potansiyeli -2 V 'da sabit tutularak 100 nm Au kaplı iletken AAO taban içerisinde üretilmiştir. Çözeltinin iletkenliği için NaCl, pH değerinin deney boyunca sabit kalması için ise tampon olarak H_3BO_3 kullanılmıştır. Deney sırasında hidrojen baloncuklarının oluşup, nanotellerin büyümesini engellememesi için ise çözeltiliye $C_{12}H_{25}NaO_4S$ eklenmiştir. Şekil 4.1' de 3 saat boyunca, -2V potansiyel altında üretilen nanotellerin akım-zaman grafiği görülmektedir. Başlangıçta gözenekler boş iken, akım aniden artmaya başlamış ve gözenekler yavaş yavaş dolmaya başlamıştır. Daha sonra çözelti içindeki iyonlar arasında denge kurulmuş ve nano gözenekler dolmuştur. Eğer potansiyel uygulanmaya devam edilirse bir sonraki aşamada AAO taban yüzeyinin kaplandığı görülecektir. NiFe nanotellerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. SEM analizi ile nanotellerin çapının yaklaşık 220-300 nm ve uzunluğunun 25-30 μm olduğu görülmüştür (Şekil 4.2 ve 4.3). Ayrıca, NiFe nanotellerin tel boyunca tanecikli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3.b). EDX analizi ile de $Ni_{93}Fe_6$ kompozisyonu belirlenmiştir (Şekil 4.4).

NiFe nanotellerin histerezis eğrisi ile manyetik özellikleri incelenmiştir. Manyetik alanın nanotel dizisine dik uygulandığı durumda, koarsivitenin 136 G olduğu, paralel uygulandığı durumda ise 117 G olduğu gözlenmiştir. 5 kG 'den daha büyük bir manyetik alan uygulandığında nanotel düzeninin doyuma gittiği görülebilmektedir (Şekil 4.5).

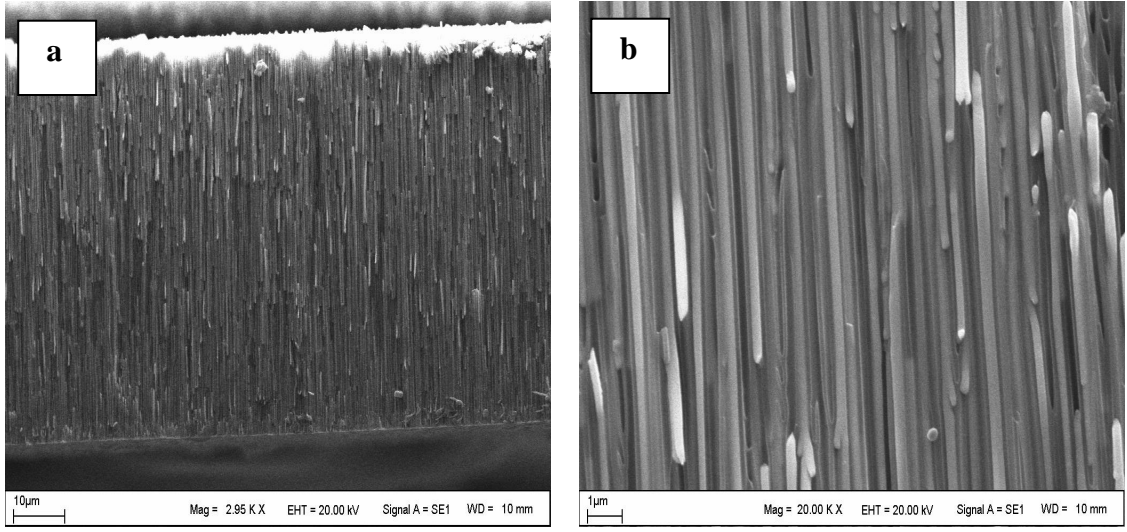
Üretilen NiFe nanotellerinin manyetodirenç özelliklerinin incelenebilmesi için, AAO içindeki nanotel düzenleri polişlenerek, tellerin yüzeye çıkması sağlanmıştır. Polişlenen AAO' ların üstten görünümü Şekil 4.6' daki gibidir.

Tablo 4.1 NiFe nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo içeriği.

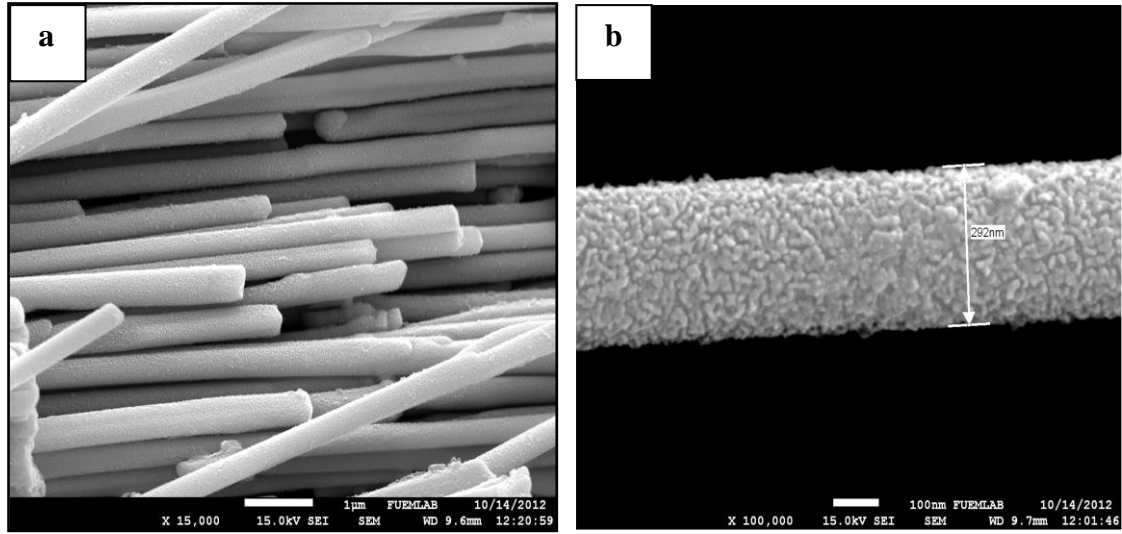
| Banyo içeriği | Konsantrasyon |
|--|---------------|
| Ni(SO ₄).6H ₂ O | 0.1 M |
| Fe(SO ₄).7H ₂ O | 5 mM |
| H ₃ BO ₃ | 200 mM |
| NaCl | 35 mM |
| C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S | 0.1 gr/lt |



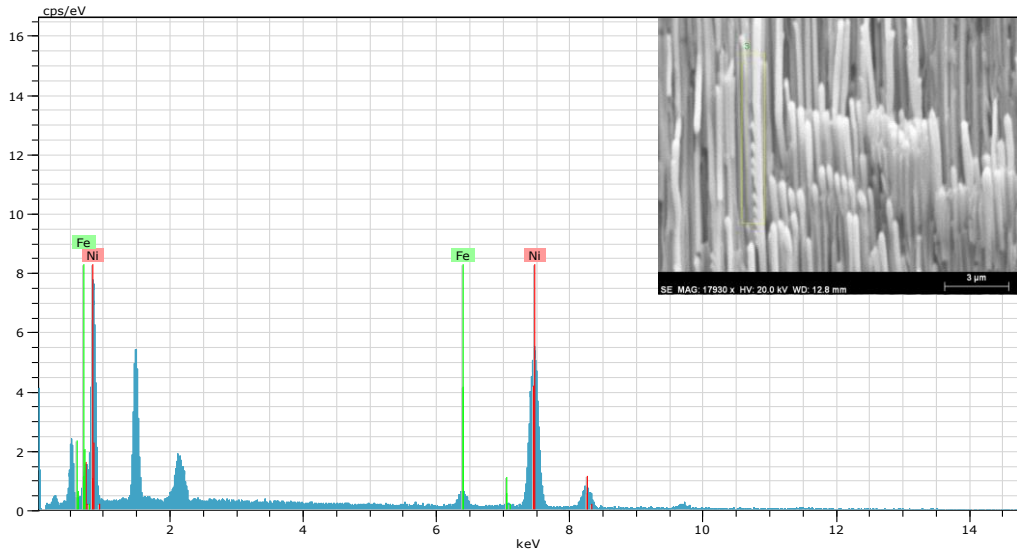
Şekil 4.1 -2V potansiyel altında, 3 saat boyunca üretilen NiFe nanotellerin akım-zaman profili.



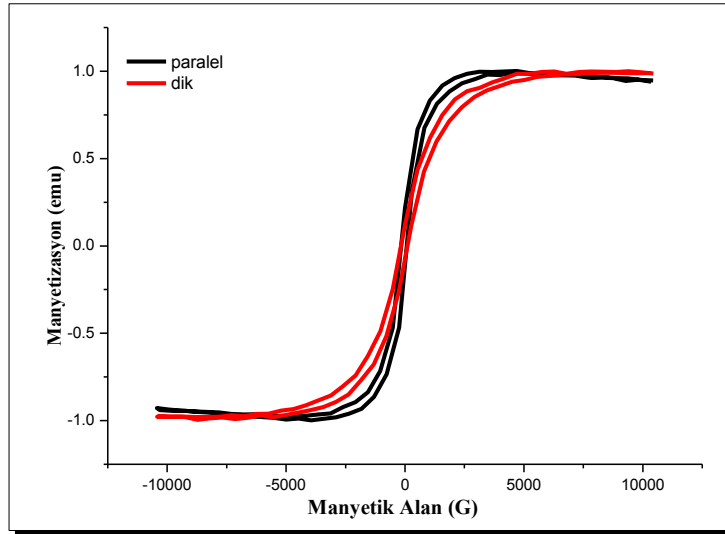
Şekil 4.2 AAO taban içerisindeki NiFe nanotel düzenlerinin a) 2095 b) 20.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri.



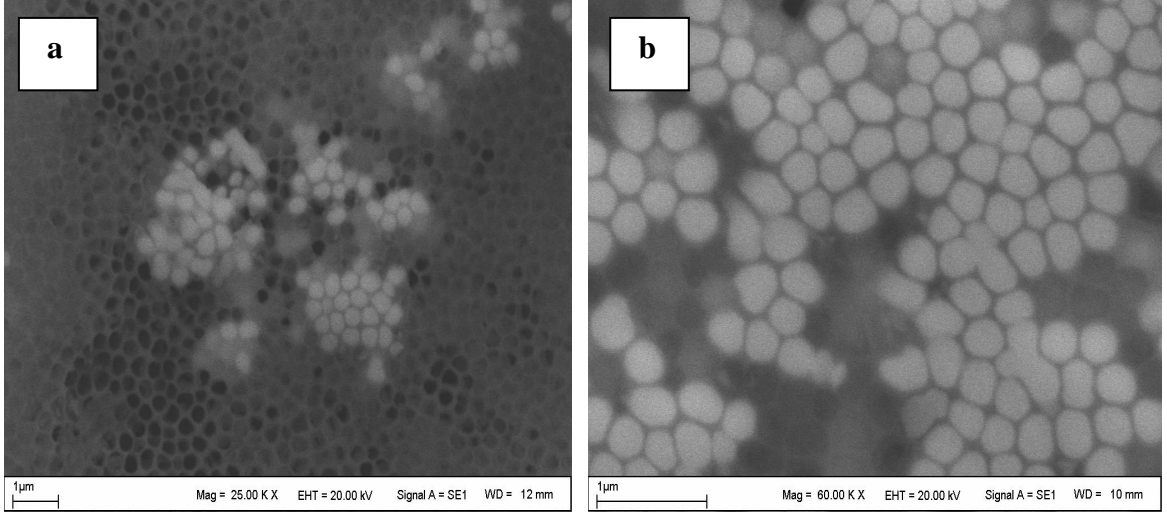
Şekil 4.3 Serbest kalan NiFe nanotel düzenlerinin a) 15.000 b) 100.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri.



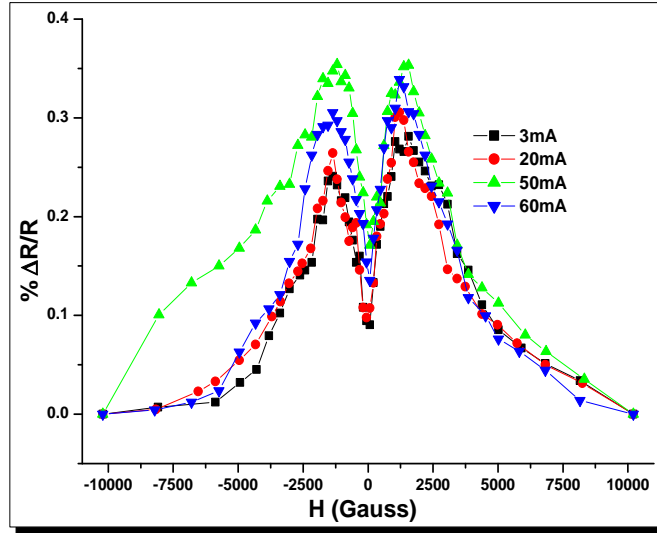
Şekil 4.4 -2V toplanma potansiyeli altında, AAO taban içinde elde edilmiş $Ni_{93}Fe_6$ nanotellerinin, EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.5 AAO içindeki NiFe nanotellerin manyetik histerezis eğrisi.



Şekil 4.6 3 saat boyunca poliş yapılan NiFe nanotel düzenlerinin a) 25.000 b) 60.000 kat büyütmede alınan SEM fotoğrafları.



Şekil 4.7 NiFe nanotel düzenlerinin MR eğrisi.

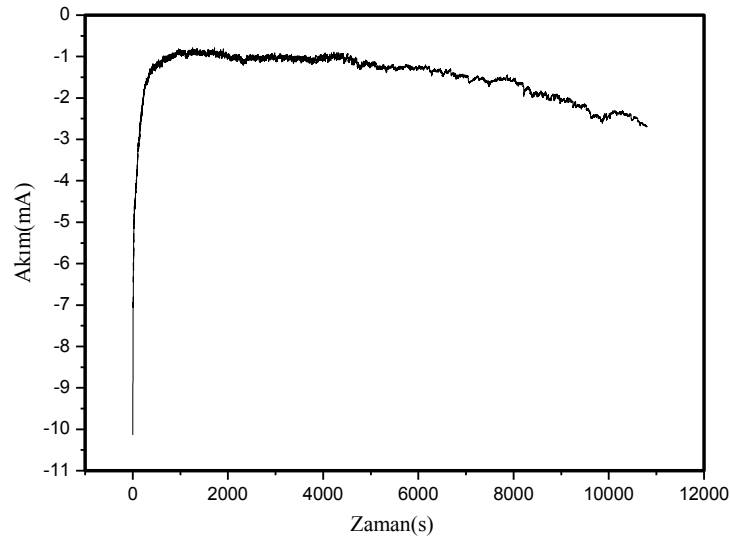
Şekil 4.7’ de AAO içindeki NiFe nanotel düzenleri için MR değişimleri verilmiştir. Manyetik alandaki azalma ile nanotellerin direncinin dereceli olarak arttığı gözlenmiştir. NiFe için maksimum MR değişimi, 50 mA sürücü akımda % 0.35 dir. Bütün sabit sürücü akım değerleri için, merkezi orijinde olan çift pik davranışı gözlenmiştir.

4.2 CoNiFe Nanotellerin Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi

CoNiFe nanotellerinin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo şartları Tablo 4.2' de ki gibidir. CoNiFe nanotelleri çözelti pH' ı 2.6, depozisyon süresi 3 saat ve depozisyon potansiyeli -2V' da sabit tutularak 100 nm Au kaplı iletken AAO taban içerisinde üretilmiştir.

Tablo 4.2 CoNiFe nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo içeriği

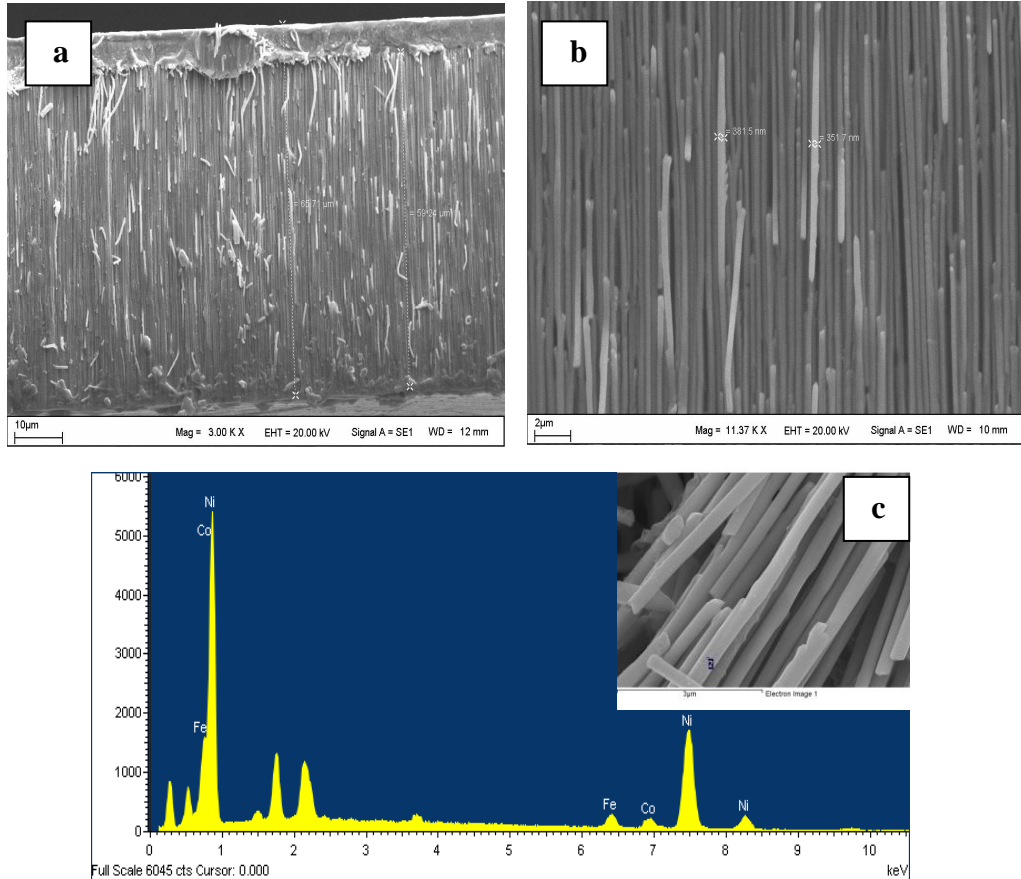
| Banyo içeriği | Konsantrasyon |
|--|---------------|
| Co(SO ₄) ₂ .7H ₂ O | 5mM |
| Ni(SO ₄).6H ₂ O | 0.1M |
| Fe(SO ₄).7H ₂ O | 10 mM |
| H ₃ BO ₃ | 200 mM |
| NaCl | 35 mM |
| C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S | 0.1 gr/lt |
| Karıştırma hızı | 300 rpm |



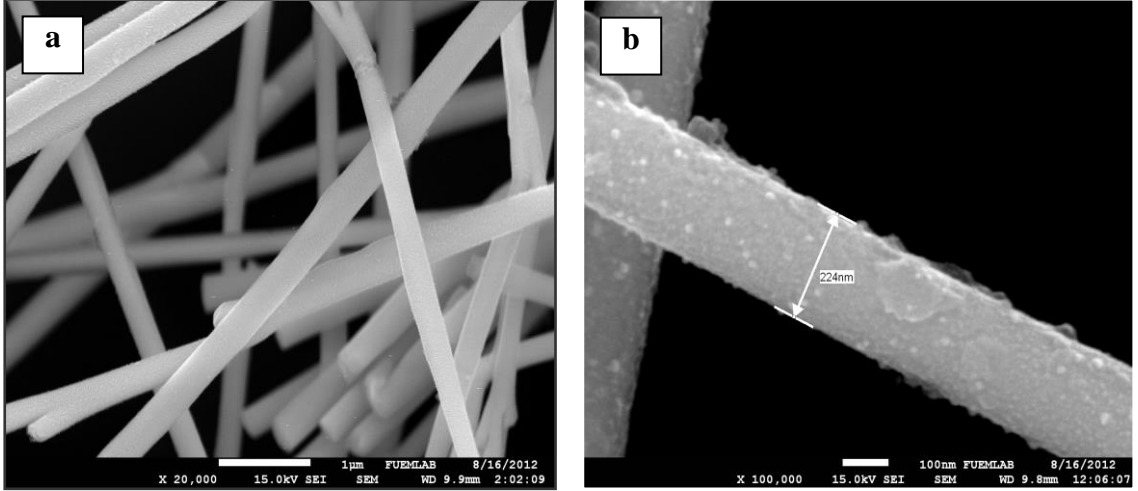
Şekil 4.8 Co, Ni, Fe tuzları içeren çözeltide nanotellerin oluşum süresince gözlenen akım- zaman profili.

Şekil 4.8’ de elektrokimyasal olarak üretilen CoNiFe nanotellerin akım-zaman grafiği görülmektedir. NiFe nanotellerinin oluşumu sırasında gözlemlenen olaylar CoNiFe nanotel düzenleri içinde gözlemlenmiştir.

Elde edilen CoNiFe nanotel düzenlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.9, 4.10’ da ki gibidir. Şekil 4.9.a-b, nanotel düzeninin yan kesitinin farklı büyütmelerde çekilen SEM fotoğraflarını göstermektedir. Yüksek büyütmede çekilen fotoğraflar sonucunda CoNiFe nanotellerin homojen bir görünüme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nanotellerin boylarının beklenen değerden daha kısa olmasının, yıkama ve santrifüjleme işlemleri sırasında nanotellerde meydana gelen kırılmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. EDX analizi ile nanotellerin kompozisyonunun $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{64}\text{Fe}_{24}$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9.c). Şekil 4.10.a’ da CoNiFe nanotellerin 20.000 kat büyütmede yığın halde düzenlendikleri ve Şekil 4.10.b’ de ise tek bir nanotelin çapının 224 nm ve nanotel boyunun yaklaşık 33 μm olduğu gözlemlenmiştir.

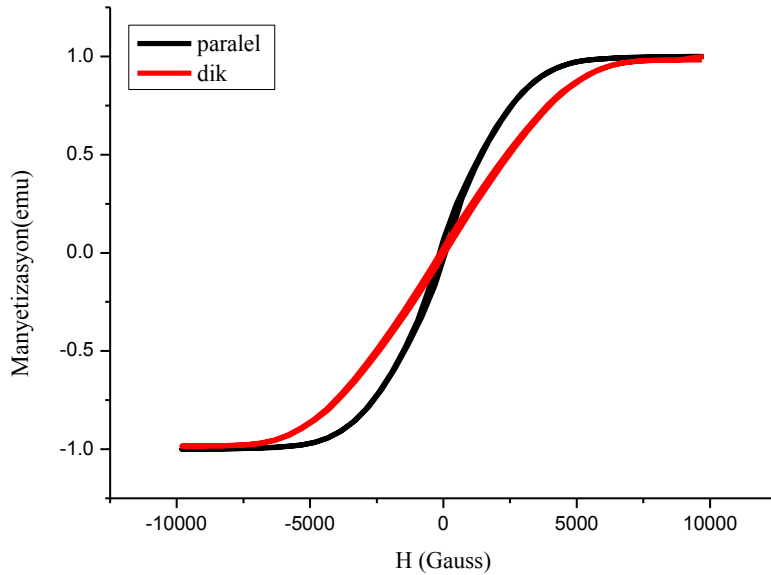


Şekil 4.9 -2V toplanma potansiyeli altında, AAO taban içinde elde edilmiş $\text{Co}_{12}\text{Ni}_{64}\text{Fe}_{24}$ nanotellerinin a) 3000 b) 11.370 kat büyütmede ki SEM görüntüleri c) EDX nokta analizi ve spektrumu.



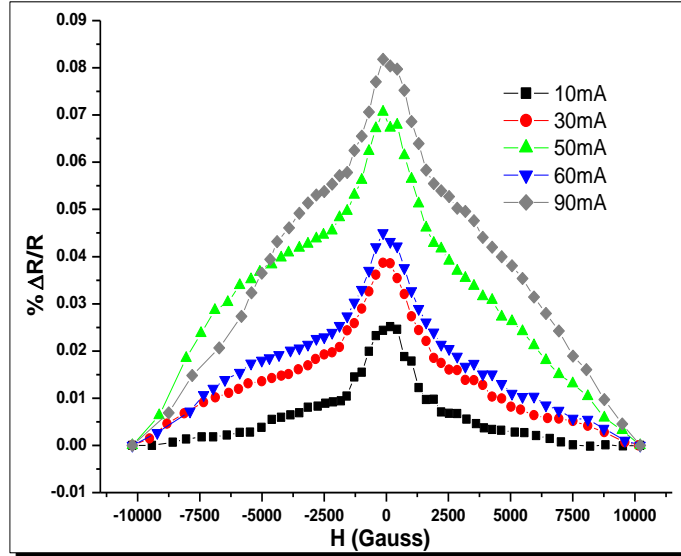
Şekil 4.10 Serbest haldeki CoNiFe nanotellerin a) 20.000 b) 100.000 kat büyütmede ki SEM görüntüleri.

CoNiFe nanotellerin yüzey özellikleri incelendikten sonra histerezis eğrisi ile de manyetik özellikleri incelenmiştir. Uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 7000 G' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 63.53 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 8000 G' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri ise 83.79 G olarak belirlenmiştir. Buna göre kolay eksenin nanotel eksenine paralel olduğu söylenebilir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 $Co_{12}Ni_{64}Fe_{24}$ nanotel düzeninin manyetik histerezis eğrisi.

Şekil 4.12, farklı sürücü akımlar için, CoNiFe nanotel düzenlerinin manyetik alan altındaki direnç değişimini göstermektedir. CoNiFe için maksimum MR değişimi, 90 mA sürücü akımda % 0.08' dir. Bütün sabit sürücü akım değerleri için, merkezi orijinde olan tek pik davranışı gözlenmiştir.



Şekil 4.12 Co₁₂Ni₆₄Fe₂₄ nanotel düzenlerinin MR eğrileri.

4.3 Elektrokimyasal Puls Tekniği İle Co/Cu Çok Katmanlı Nanotellerin Üretilmesi

Bu kısımda, elektrokimyasal puls tekniği ile üretilen Co/Cu çok katmanlı nanotellerin kaplama şartları araştırılmıştır. Elde edilen tellerin ± 1 T manyetik alan altındaki % direnç değişimi gözlenmiştir.

4.3.1 Co/Cu Çok Katmanlı Nanotellerin Depozisyon Potansiyelinin Belirlenmesi

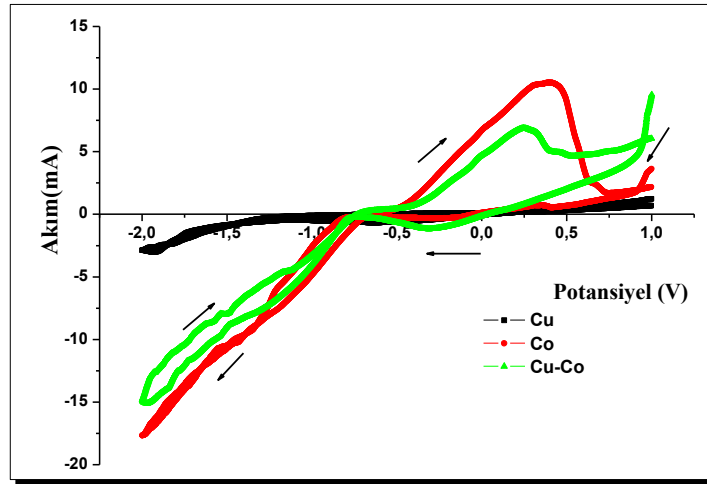
Elektrokimyasal toplanma deneylerinde uygulanacak depozisyon potansiyelinin ve süresinin iyi seçilmesi oldukça önemlidir. Uygulanacak yüksek potansiyeller deney süresince gerçekleşen yan reaksiyonların oluşma oranlarını ve de hızlarını arttırabilir. Yan reaksiyonlarda meydana gelen olaylar da oluşan yapının büyüme mekanizmasını değiştirebilmektedir.

Co/Cu çok katmanlı nanotelleri elde etmek için NiFe ve CoNiFe nanotel üretiminde kullanılan elektrolit ortamı referans alınmıştır. Elektrokimyasal kaplamaya geçmeden önce, Co ve Cu metal iyonlarının ayrı ayrı ve de her iki iyonu

içeren çözeltileri hazırlanarak, her bir elementin çalışma elektrotu üzerinde indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir (Şekil 4.13). Literatürde belirlenen Co ve Cu iyonlarının ayrı ayrı indirgenme potansiyelleri (SCE' ye göre) sırası ile , -0.277 V ve +0.34 V' tur [64]. İndirgenme potansiyellerini belirlemek amacıyla kullanılan elektrokimyasal banyo şartları Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3 Co/Cu çok katmanlı nanotellerin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo

| Banyo içeriği | Konsantrasyon |
|--|---------------|
| Co(SO ₄).7H ₂ O | 0.2 M |
| Cu(SO ₄).5H ₂ O | 1mM |
| H ₃ BO ₃ | 0.2 M |
| Na ₂ SO ₄ | 35mM |
| Karıştırma hızı | 300 rpm |



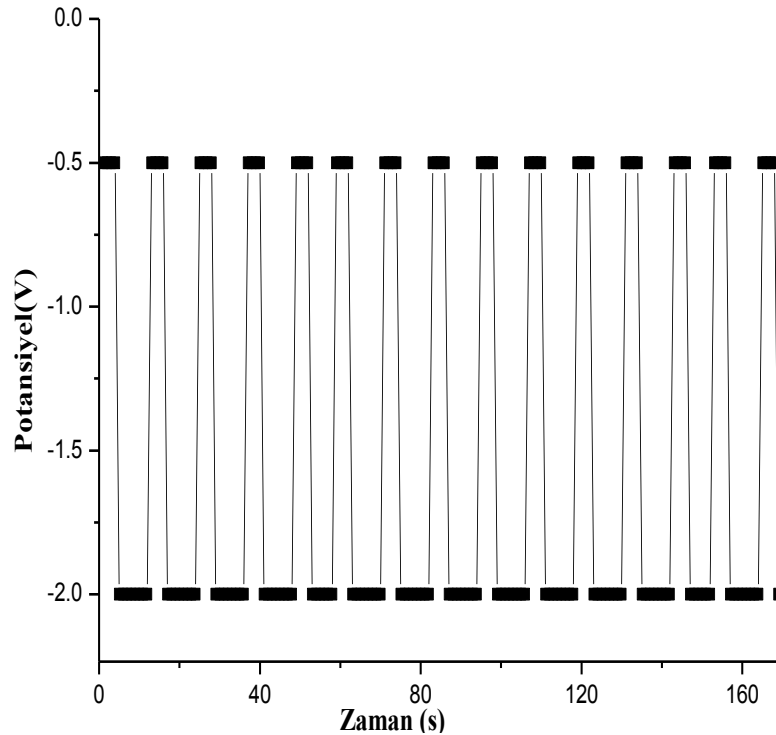
Şekil 4.13 Tablo 4.3' deki elektrokimyasal banyo şartları kullanılarak 25 mV/s 'lık tarama hızı ile AAO üzerinden alınan çevrimli voltamogram eğrisi.

CV eğrileri; katodik, anodik ve hiç reaksiyonun yer almadığı bölge olmak üzere üç reaksiyon bölgesinin olduğunu göstermiştir. Eğrilerde, hem pozitif hemde negatif yönde tarama için katodik akım açıkça görülmektedir. Bu da Cu ve Co

iyonlarının AAO içerisinde biriktirildiğini işaret eder. Gözlenen anodik akımlar ise, elektrokimyasal olarak toplanmış metal atomlarının çözündüğüne işaret eder [36]. Cu, Co ve Cu-Co iyonları içeren çözeltilerde Au kaplı AAO tabanlar üzerinde elde edilen çevrimli voltamogramlar Şekil 4.13’ de görülmektedir. Cu iyonları için 0.05 V, Co iyonları için ise -0.045 V çekirdeklenme ve büyümenin başlangıç noktasıdır. Hem Cu, hemde Co iyonları içeren çözeltide ise çekirdeklenmenin 0.033 V’ da başladığı görülmüştür. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde, Cu için yüzeyden sökülmenin -0.59 V’ da, Co için ise -0.65 V’ da başladığı görülmüştür. Yine hem Co hem de Cu iyonları içeren çözeltiden AAO yüzeyden sökülmenin -0.733 V’ da başladığı belirlenmiştir. Bu nedenle biz Cu için indirgenme potansiyelini -0.5 V, Co için ise -1.5 V ve -2 V olarak belirledik.

4.3.2 Depozisyon Potansiyelinin Etkisi

Depozisyon potansiyeli için seçilen bu değerler ardışıklı olarak AAO elektroda puls şeklinde uygulanmıştır. Şekil 4.14, Ag/AgCl referans elektroda göre uygulanan potansiyelin zaman içindeki değişimini göstermektedir.

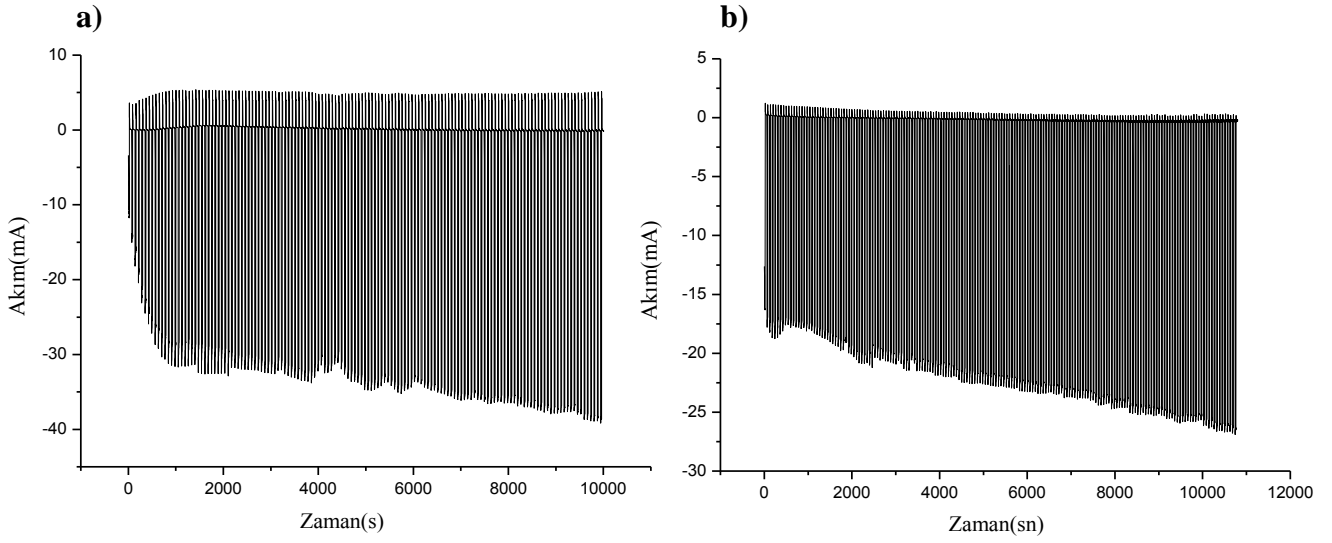


Şekil 4.14 Ag/AgCl referans elektroda göre uygulanan potansiyelin zaman bağımlılığı.

Co/Cu nanotellerin üretimi için farklı depozisyon potansiyelleri, farklı depozisyon süreleri ve farklı puls süreleri için bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Bunlar Tablo 4.4’ de özetlenmiştir.

Tablo 4.4 Co/Cu çok katmanlı nanotelleri üretmek için uygulanan farklı depozisyon şartları.

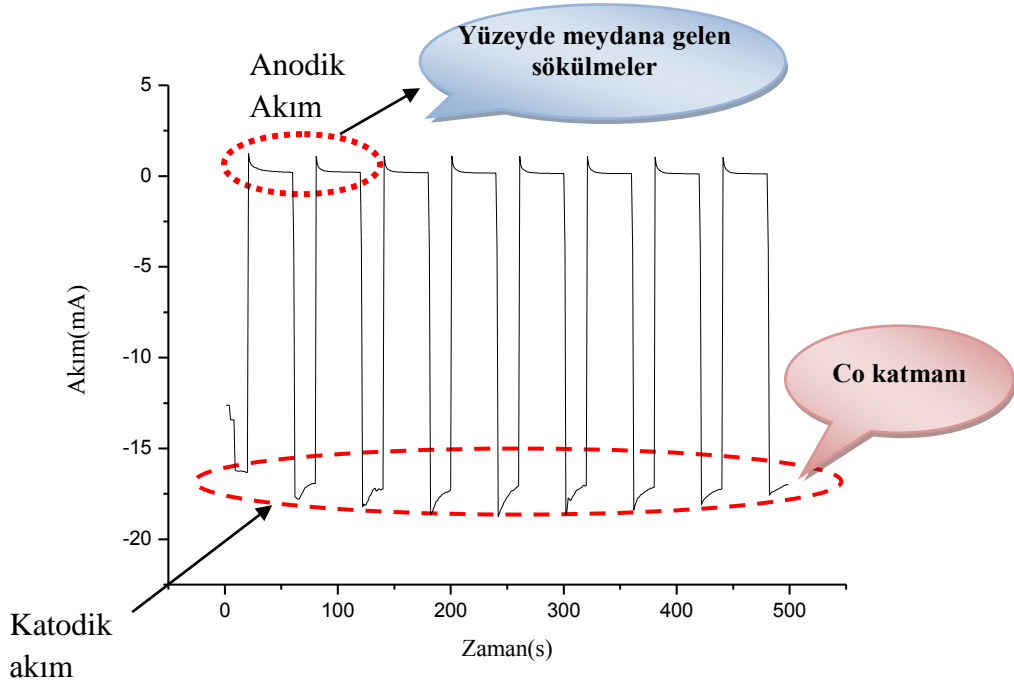
| Numune | Co iyonu için | | Cu iyonu için | | Depozisyon süresi (saat) |
|--------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|--------------------------|
| | Depozisyon potansiyeli (V) | Puls süresi (s) | Depozisyon potansiyeli (V) | Puls süresi (s) | |
| 1 | -2 | 20 | -0.50 | 40 s | 14,33 |
| 2 | -2 | 20 | -0.50 | 40 s | 2,77 |
| 3 | -2 | 20 | -0.50 | 40 s | 1,25 |
| 4 | -1.5 | 20 | -0.50 | 40 s | 3 |
| 5 | -1.5 | 10 | -0.50 | 20 s | 3 |
| 6 | -1.5 | 2 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 7 | -1.5 | 5 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 8 | -1.5 | 10 | -0.50 | 5 s | 3 |
| 9 | -1.5 | 12 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 10 | -1.5 | 5 | -0.50 | 2 s | 3 |
| 11 | -1.5 | 30 | -0.50 | 2 s | 3 |
| 12 | -1.5 | 15 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 13 | -1.5 | 8 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 14 | -1.5 | 10 | -0.50 | 20 s | 3 |
| 15 | -1.5 | 20 | -0.50 | 10 s | 3 |
| 16 | -1.5 | 10 | -0.50 | 10 s | 3 |



Şekil 4.15 Tablo 4.4 'de verilen a) 2 nolu b) 4 nolu numune için elektrodepozisyon süresince elde edilen akım-zaman profilleri.

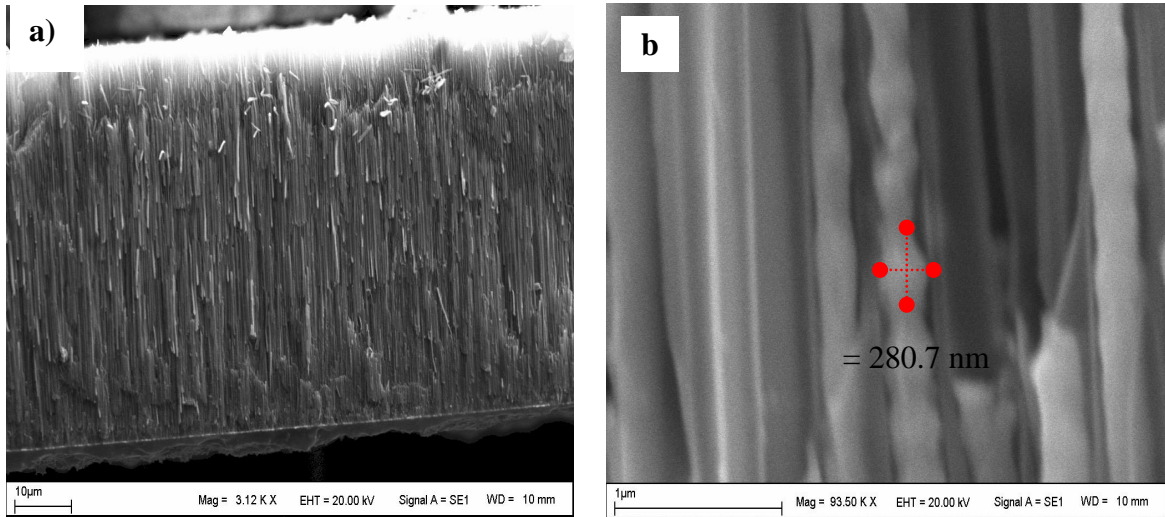
Şekil 4.15.a' da akım-zaman profili verilen, 2 nolu numune için girilen puls adımları $-2V'$ da 20 sn, $-0.3319 V'$ da 10 sn, $-0,5 V'$ da 40 sn şeklindedir. İkinci adımda girilen $-0.3319 V$, elektrokimyasal banyo içeriği Tablo 4.3' de verilen çözeltinin $5mv/sn'$ lik tarama hızında belirlenen açık devre potansiyeli (OCP)' dir. Bu potansiyel değerinde elektrot yüzeyi üzerinde hiçbir değişim gözlenmemekte ve elektrot dinlenmektedir. Şekil 4.15.b' de akım-zaman profili verilen 4 nolu numune için girilen puls adımları ise $-1.5 V'$ da 20 sn, $-0,5 V'$ da 40 sn şeklindedir. İki adımlı puls sonucunda AAO yüzeyinden geçen akımın 500 sn içinde ki değişimi ise Şekil 4.16' da verilmiştir. Şekil 4.15.a ile 4.15.b karşılaştırıldığında, ilk grafikte anodik bölgede elektrot yüzeyinde meydana gelen sökülmelelerin depozisyon süresince daha fazla olduğu görülmüştür. Çünkü anodik bölgede geçen akım değeri $5 mA'$ dir. Oysa Şekil 4.15.b' den de görüleceği üzere anodik bölgede geçen akım değeri $\sim 1 mA'$ dir. Ayrıca, her iki grafikte de akımda keskin değişimler gözlenmemek ile birlikte, katodik bölgede akım değerinde giderek azalan bir durum söz konusudur. Gözenekler boşken akım aniden artmakta ve yavaş yavaş gözenekler dolmaya başlamaktadır. Daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi akım zaman eğrisinin ilk aşamasında gözeneklerde yan reaksiyonlardan ileri gelen metal depozisyonu yer alır. Sonra yan reaksiyonların sonucu olarak pH yükselmesiyle metal hidroksit oluşumu

meydana gelir. Bu metal hidroksit yapı çok zayıf bir yapı olup, elektrodepozisyon sırasında yapıda devamlılığı sağlamaz.

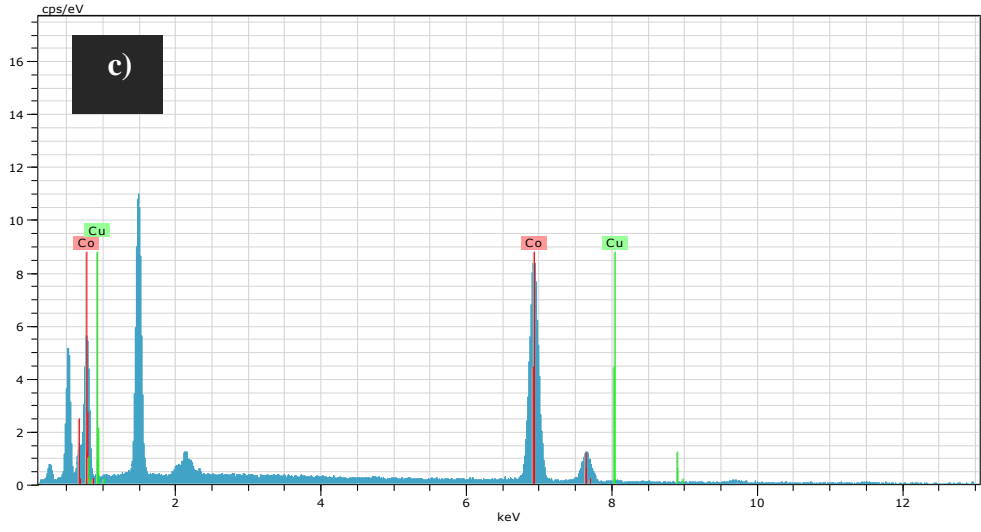


Şekil 4.16 Co/Cu çok katmanlı nanotel üretimi sırasında uygulanan puls'un akım-zaman profili.

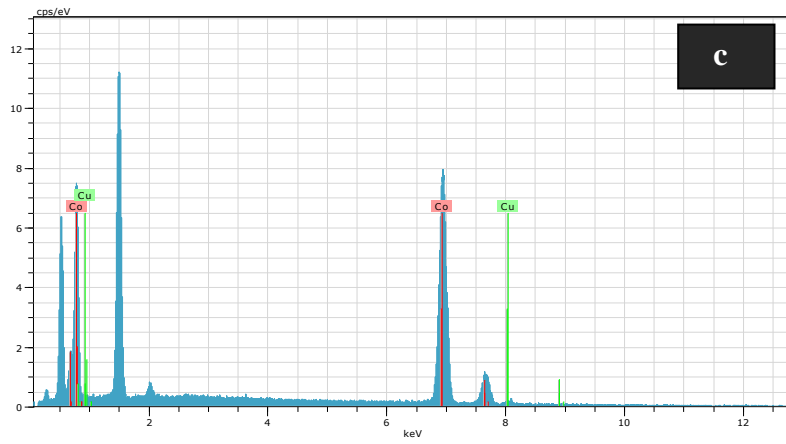
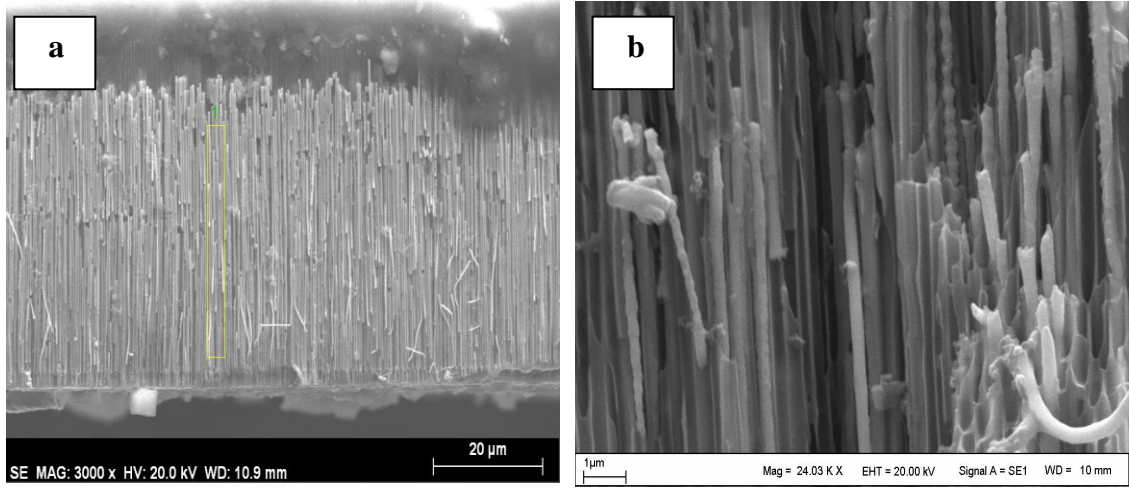
Tablo 4.4' de verilen 2 ve 4 nolu numunelerin SEM resimleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.17 Tablo 4.4' de verilen 2 nolu numunenin a) 3.012 b) 93.50 kat büyütmede çekilen SEM resimleri c) EDX analizi.



Şekil 4.17 (devam ediyor...)



Şekil 4.18 Tablo 4.4' de verilen 4 nolu numunenin a) 3.000 kat büyütmede çekilen nokta spektrumu b) 24.000 kat büyütmede çekilen SEM fotoğrafı c) EDX analizi.

Şekil 4.17.b' de nanotellerin katmanlı yapıda olduğu da açıkça görülmüştür. Katman kalınlığı 280 nm civarındadır. EDX analizinden yapıda hem Co' ın, hem de Cu' nun yer aldığı görülmektedir (Şekil 4.17.c). Ayrıca % atomik oran olarak bakıldığında, Cu miktarının çok az olduğu gözlenmiştir.

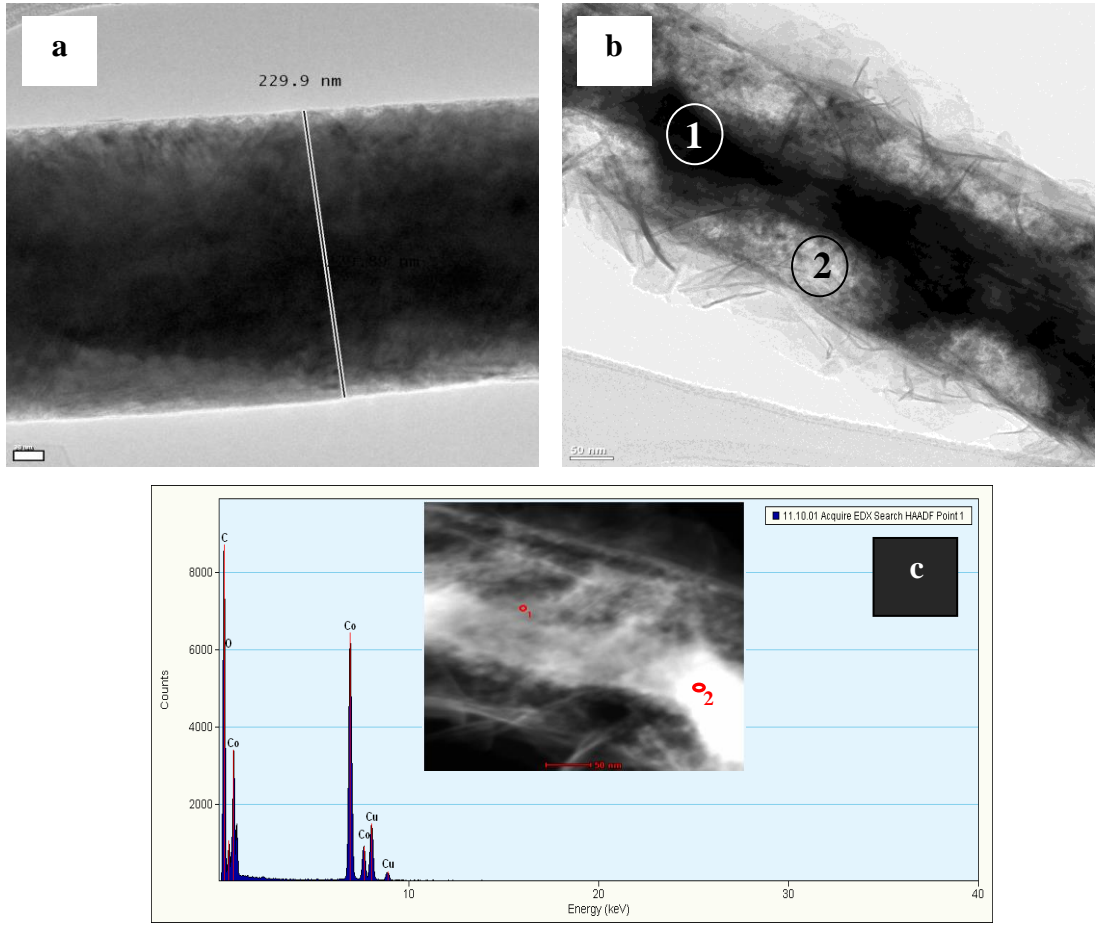
Tablo 4.4' deki 4 nolu numunenin SEM ve EDX sonuçları Şekil 4.18' deki gibidir. Tel boyunca yapılan EDX analizi sonucunda Co pikinin yüksek oranda var olduğu gözlenmiştir. Yan kesit görüntülerinden nanotellerin düzgün bir şekilde AAO' ya doldurulduğu Şekil 4.17 ve 4.18' den görülmektedir. Buna göre, aynı büyütmeye SEM fotoğrafları çekilen 2 nolu numunenin, 4 nolu numuneye oranla daha kısa sürede AAO' yu doldurduğu gözlenmiştir. Ancak Co için seçilen -2V potansiyeli, Co iyonlarının indirgenmesini hızlandırmakla birlikte, yapıdaki Co miktarını da artırdığı gözlenmiştir.

4.3.3 Co' ın Puls Süresinin Etkisi

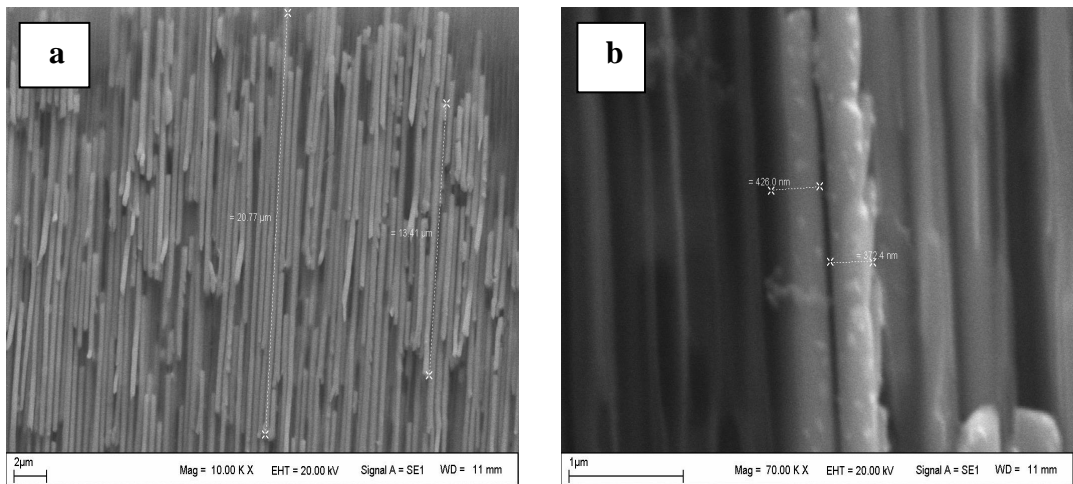
Bu kısımda, -1.5 V' luk depozisyon potansiyeli, değişik puls süreleri için denenmiştir. Depozisyon potansiyelinin değişmesi ile oluşturulan katmanların, kimyasal kompozisyonunda ve de manyetodirenç özelliklerinde ki değişimler incelenmiştir.

Tablo 4.4' de verilen 6 ve 15 nolu numuneler için Cu' nun puls süresi 10 sn' de sabit tutulup, Co için farklı puls süreleri denenmiştir. İki numune için kaplama süresi 3 saat' dir. Şekil 4.19 ve 4.20 elde edilen Co/Cu çok katmanlı nanotellerinin SEM, TEM resimleri ve EDX analiz sonuçlarını göstermektedir.

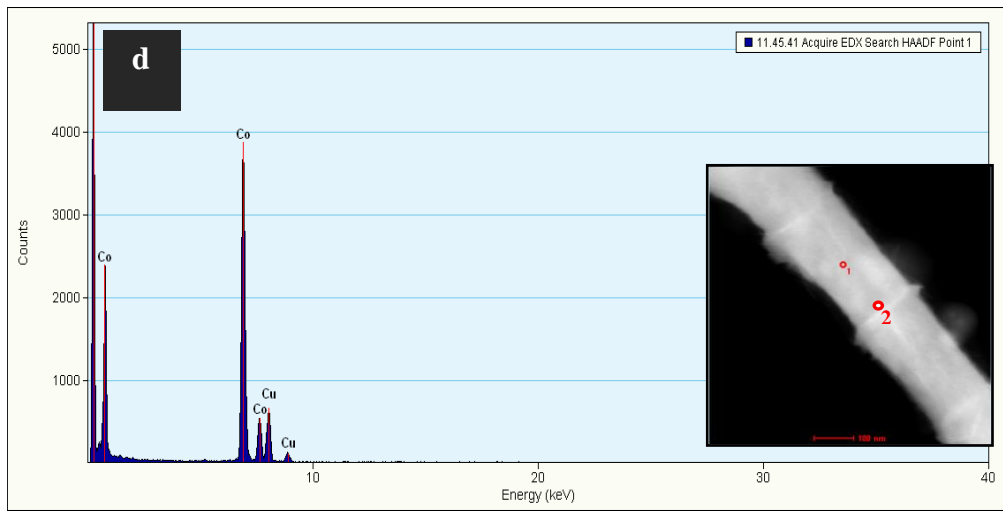
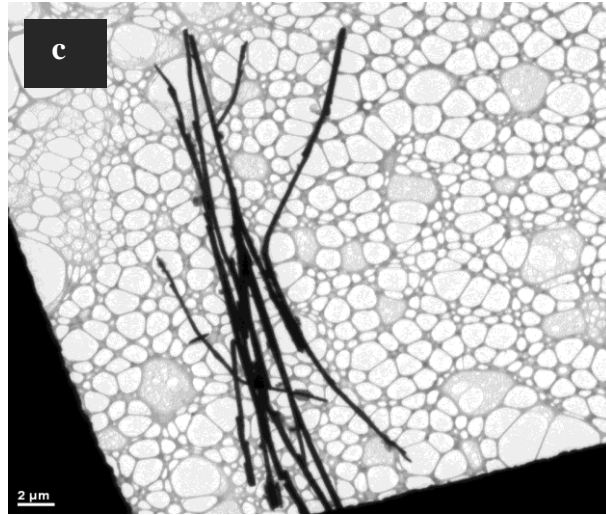
Tablo 4.4' deki 6 nolu numunenin TEM ve EDX sonuçları Şekil 4.19' daki gibidir. Bu şartlarda üretilen tek bir nanotelin çapının 230 nm civarında olduğu gözlenmiştir. Tel boyunca iki noktadan yapılan EDX analizi sonucunda; 1.noktada Cu oranı % 19 iken, 2.noktada Cu oranı % 9' a düşmüştür. Yine Co oranı 1. noktada % 81 iken 2.noktada % 91' e yükselmiştir. Ayrıca, 1.noktanın yer aldığı katmanın uzunluğu 91.65 nm iken 2. noktanın yer aldığı katman uzunluğu 186. 80 nm olarak belirlenmiştir. Bu bize oluşturulan katmanların sadece Co veya sadece Cu katmanlar olmadığını, aksine farklı kompozisyona sahip CoCu alaşım katmanlar olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.19 Tablo 4.4’ deki 6 nolu numunenin a-b) TEM fotoğrafları c) EDX spektrumu ve nokta analizi. Co’ nun puls süresi: 2 sn.



Şekil 4.20 Tablo 4.4’ de ki 15 nolu numunenin a) 10.000 kat büyütmede b) 70.000 kat büyütmede ki SEM görüntüsü c) TEM fotoğrafı d) EDX spektrumu ve nokta analizi. Co’ nun puls süresi: 20 sn.



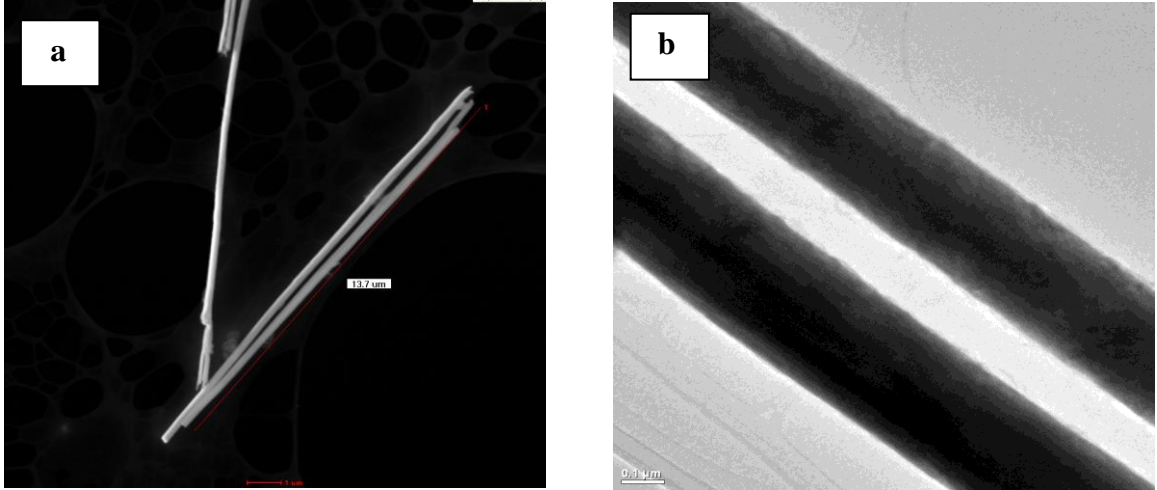
Şekil 4.20 (devam ediyor...)

Tablo 4.4 ' deki 15 nolu numunenin SEM, TEM ve EDX sonuçları Şekil 4.20' de ki gibidir. Bu şartlarda üretilen tek bir nanotelin çapının 372-426 nm civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.20.b). İki farklı bölgede yapılan EDX analizi sonucunda, iki farklı katman arasında Co/Cu oranının % 1' lik bir oranda değiştiğini ve oluşan nanotellerin katmanlı Co/Cu alaşım nanoteller olduğu bulunmuştur (Şekil 4.20.d).

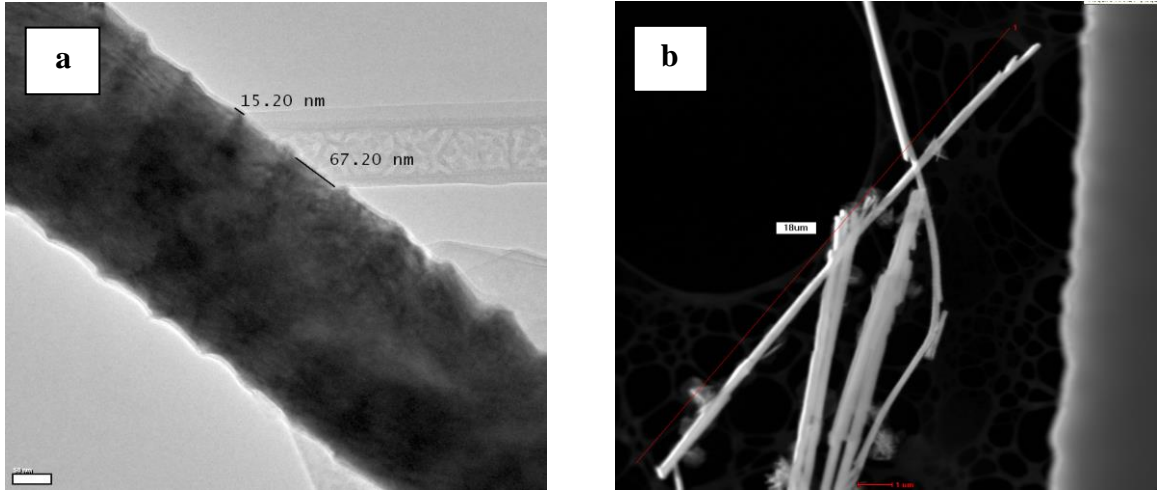
Cu' nun puls süresi 10 sn' de sabit tutulup, Co için uygulanan puls süreleri 2 ve 20 sn olarak değiştirilerek elde edilen Co/Cu alaşımlı çok katmanlı nanotellerin çekilen TEM fotoğraflarından; Co' nun puls süresi arttıkça katman kalınlığının arttığını ve katmanlı oluşumun daha belirgin olduğu gözlenmiştir.

4.3.4 Cu' ın Puls Süresinin Etkisi

Tablo 4.4' de verilen 8, 14 ve 16 nolu numuneler için Co' nun puls süresi 10 sn' de sabit tutulup, Cu için farklı puls süreleri denenmiştir. Üretilen çok katmanlı Co/Cu nanotellerin SEM ve TEM resimleri Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23' deki gibidir.



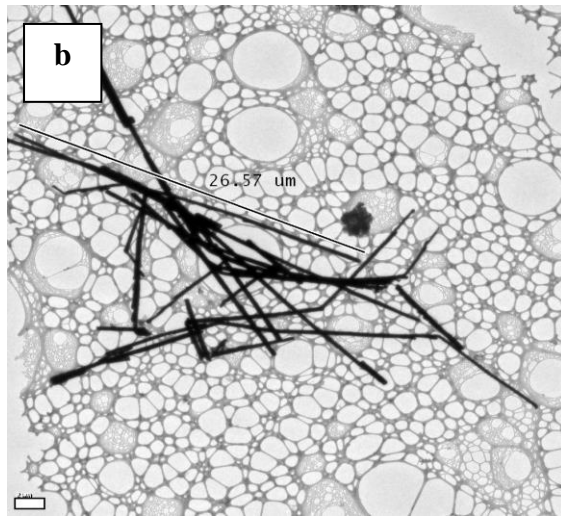
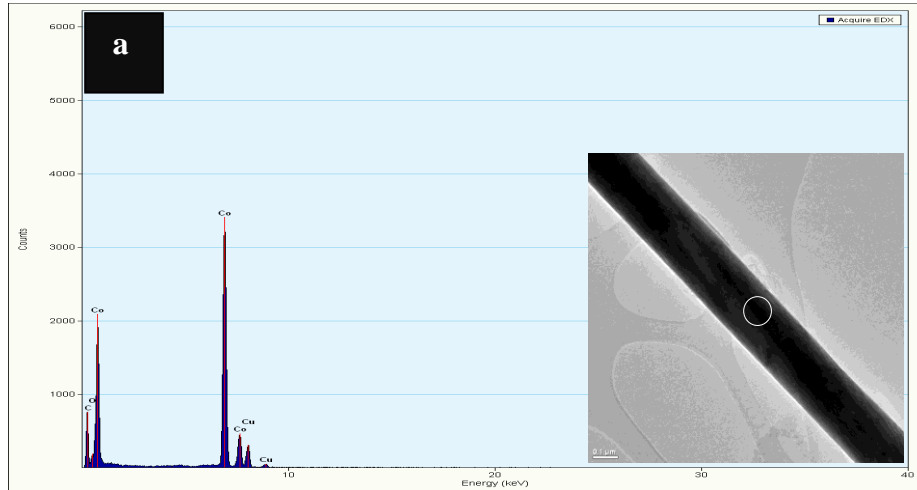
Şekil 4.21 Tablo 4.4' de ki 8 nolu numunenin a-b) TEM fotoğrafları. Cu' nun puls süresi: 5 sn.



Şekil 4.22 Tablo 4.4' de ki 14 nolu numunenin a-b-c) TEM fotoğrafları. Cu' nun puls süresi: 20 sn.



Şekil 4.22 (devam ediyor...)



Şekil 4.23 Tablo 4.4' de ki 16 nolu numunenin a) EDX analiz spektrumu b) TEM fotoğrafı. Cu' nun puls süresi: 10 sn.

Tablo 4.4' deki 8 nolu numunenin TEM fotoğrafları Şekil 4.21' de verilmiştir. 10 sn Co, 5 sn Cu için ardışıklı uygulanan depozisyon potansiyelleri sonucunda; nanotellerin katmanlı yapısı gözlenmemiştir. (Şekil 4.21.b) Oysa, Co ve Cu için uygulanan puls süresinin iki katına çıkarılması ile elde edilen 15 nolu numunede ise katmanlar açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.20). Yine 8 nolu numunede tek bir nanotelin uzunluğunun yaklaşık 13.7 μm olduğu görülmüştür (Şekil 4.21.a).

Tablo 4.4' deki 14 nolu numunenin TEM fotoğrafları Şekil 4.22' de verilmiştir. 10 sn Co, 20 sn Cu için ardışıklı uygulanan depozisyon potansiyelleri sonucunda; nanotellerin katman- katman olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.22.a,c). Ayrıca bu şartlarda üretilen tek bir Co/Cu çok katmanlı nanotelin uzunluğunun yaklaşık 18 μm olduğu görülmüştür (Şekil 4.22.b). Co için uygulanan depozisyon süresinin Cu' a göre daha uzun olması sebebiyle, oluşan katmanlı yapıda Co' nun daha çok biriktiği TEM fotoğrafları ile de desteklenmiştir. Buna göre elde edilen Cu/Co çok katmanlı yapısında katman kalınlığı 15nm/67nm'dir (Şekil 4.22.a).

Tablo 4.4' deki 16 nolu numunenin TEM ve EDX sonuçları Şekil 4.23' deki gibidir. Tel boyunca dairesel bir bölgeden alınan EDX spektrumu sonucunda Co iyonunun atomik yüzdesinin % 91 civarında olduğu gözlenmiştir. 10 sn Co, 10 sn Cu için ardışıklı uygulanan depozisyon potansiyelleri sonucunda; oluşan nanotellerin Co/Cu alaşımlı nanoteller olduğu ve tek bir nanotelin uzunluğunun yaklaşık 27 μm olduğu bulunmuştur (Şekil 4.23.a). Ancak elde edilen Co/Cu nanotellerin katmanlı olmadığı görülmüştür (Şekil 4.23.b.). Oysa aynı şartlarda üretilen ve sadece Co' ın puls süresinin 20 sn olduğu 15 nolu numunede katmanlar açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.20).

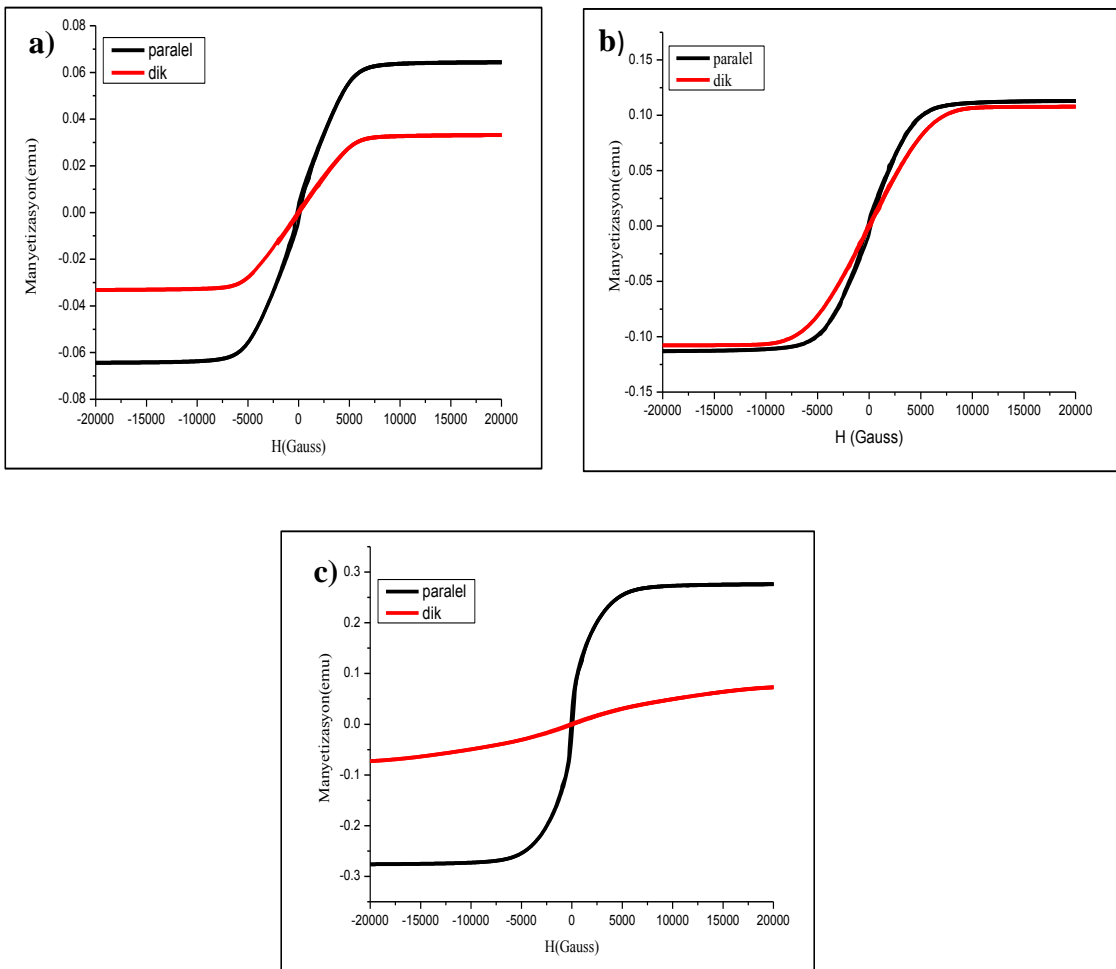
Sonuç olarak; Cu' ın puls süresi 20 sn' nin altında ise nanotelde katmanlı yapının görülmediği belirlenmiştir. Yine Co' ın puls süresinin artırılması ile de (2 sn' den-20 sn' e) katman kalınlığının arttığı gözlenmiştir.

4.3.5 Manyetizasyon Ölçümleri (M-H)

Elde edilen numunelerin manyetik ölçümleri, oda sıcaklığında VSM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik ölçüm grafikleri, Şekil 4.24' de görülmektedir. Manyetizasyonları ölçülen bu numunelerde, Cu için puls süresi 10 sn

olarak sabit tutulurken, Co iyonu için uygulanan puls süresi 2, 5 ve 10 sn olarak değiştirilmiştir.

6 nolu numune için, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 10 kG' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 158.49 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 8000 G' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri ise 85.63 G olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan bu numunenin kolay eksen yönünün nanotel eksenine dik olduğu söylenebilir (Şekil 4.24.a).



Şekil 4.24 Tablo 4.4' de verilen a) 6 b) 7 c) 16 nolu numunelerin histerezis eğrisi (M-H).

7 nolu numune için, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 7500 G' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 113 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 10 kG' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma götürmüş ve koersivite değeri ise 146 G olarak belirlenmiştir. Şekil 4.24.b' de görüldüğü üzere, manyetik alan nanotel eksenine paralel olarak uygulandığında malzemenin uygulanan alana göstermiş olduğu zorluk yani koersivite değeri daha düşüktür. Bu sonuçlardan numunelerin kolay eksen yönünün nanotel eksenine paralel olduğu söylenebilir.

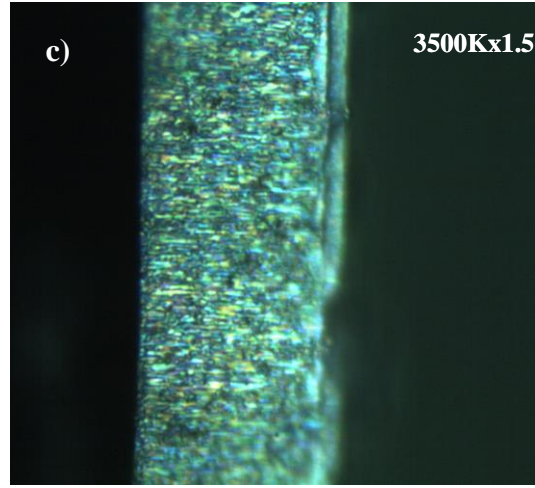
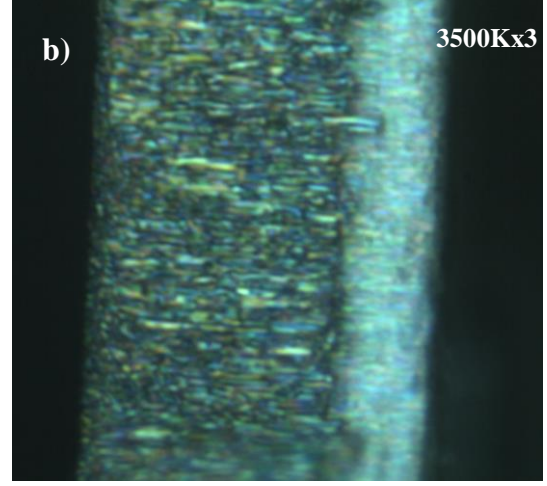
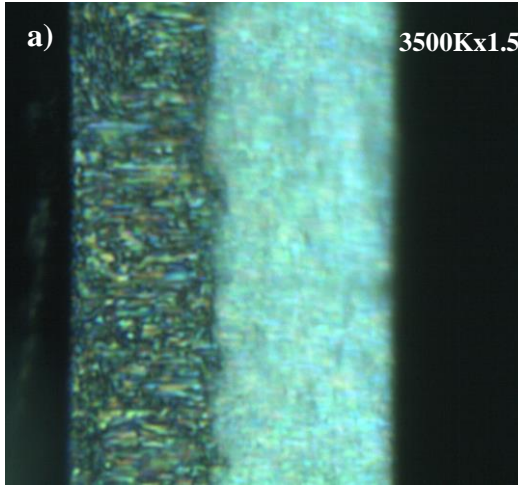
16 nolu numune için ise uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 7800 G' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 86.85 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 20 kG' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma ulaşmasını sağlayamamış ve koersivite değeri ise 133. 80 G olarak belirlenmiştir (Şekil 4.24.c).

Sonuç olarak; manyetizasyon eğrilerinden üretilen Co/Cu çok katmanlı nanotellerin düşük manyetik alan altında soft özellik gösterdiği gözlenmiştir.

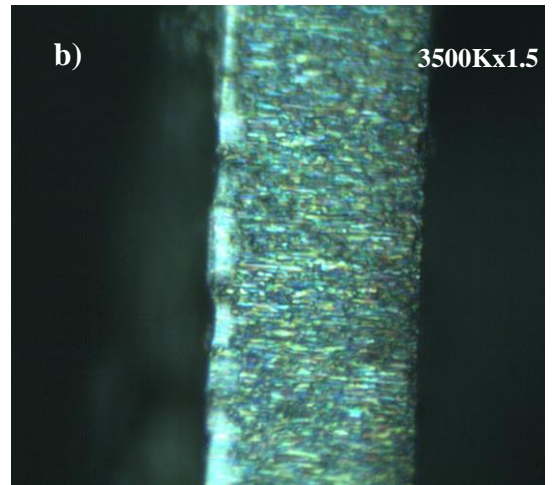
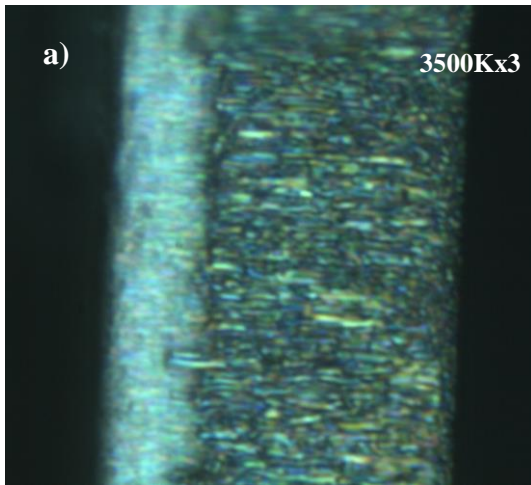
4.3.6 Optik Mikroskop Çalışmaları

İlerleyen kısımda MR ölçümleri anlatılacaktır. MR ölçümleri için nanotel düzenlerine elektriksel kontak yapılmıştır. Bu kısımda, kontak öncesi yapılan polişleme işleminin süresine karar vermek yani polişleme işlemi ile nanotellere ulaşıp ulaşılmadığını anlamak için yaptığımız çalışmalara yer verilmiştir. Bunun için yüksek büyütmeli optik mikroskop kullanılmıştır.

Numunelerimizi polişledikten sonra üzerindeki kirliliği temizlemek için önce etanol sonra saf su ile birkaç kez yıkandı. Ardından, numunenin işlem yapılmamış hali ile poliş yapılmış halinden küçük kesitler alarak numune tutucuya yapıştırılmıştır. Mikroskop aracılığı ile de numune tutucuyu istediğimiz yönde hareket ettirerek yan kesit ve üstten görünümüne bakıldı. Böylece poliş yapılmadan önce ki nanotellerin uzunluğu ile, poliş yapıldıktan sonra ki nanotellerin uzunluğunu kıyaslayarak, işlemin devam edip etmemesi konusunda fikir sahibi olunmuştur. Farklı şartlarda üretilen numunelerin mikroskop fotoğrafları Şekil 4.25 ve 4.26' da verilmiştir.



Şekil 4.25 Tablo 4.4' de verilen 6 nolu numunenin a) poliş yapılmamış b) 20 saat polişlenmiş c) 45 saat polişlenmiş halinin yan kesit görüntüleri.

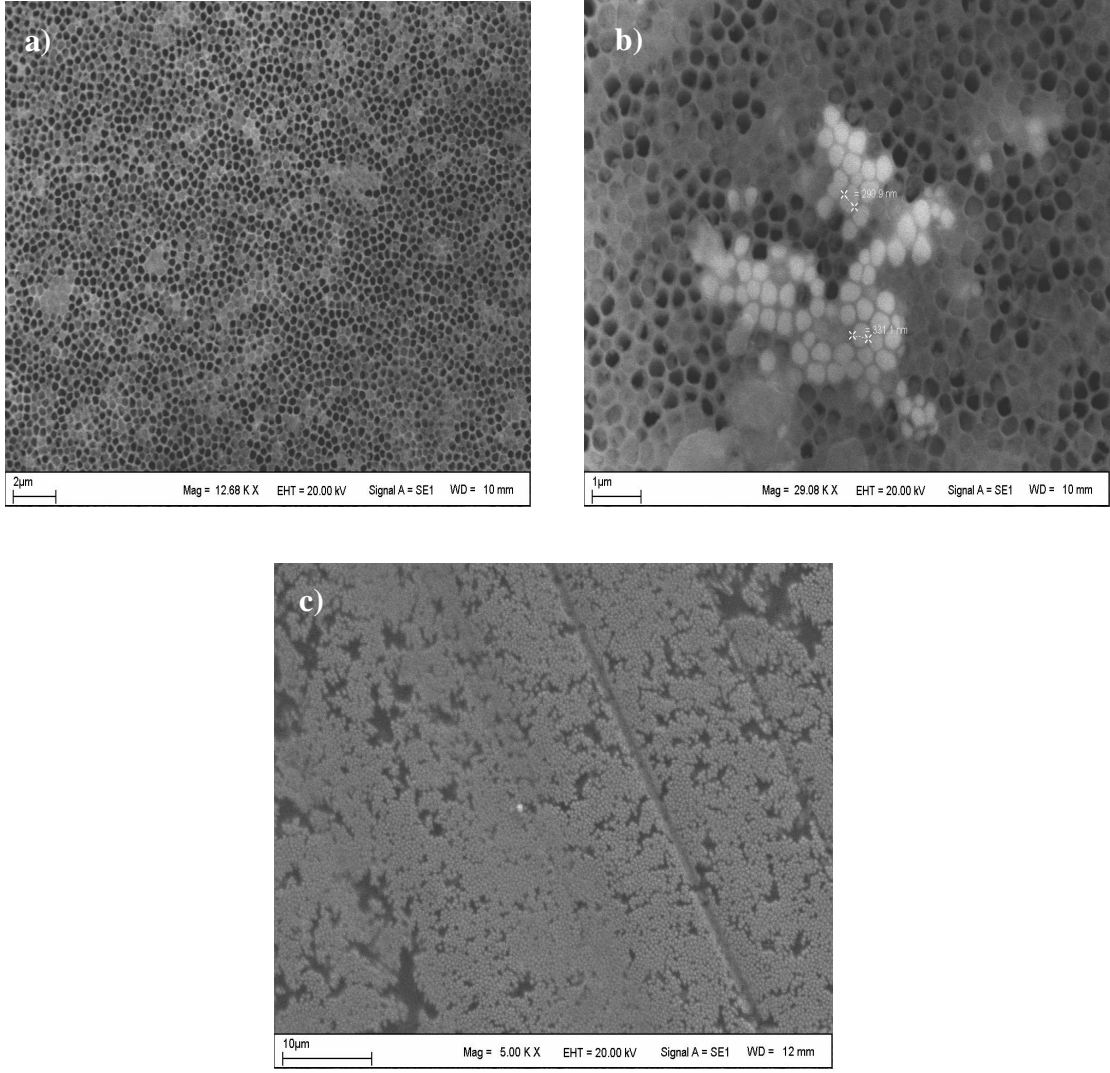


Şekil 4.26 a) Tablo 4.4' de verilen 15 nolu numunenin a) poliş yapılmamış b) 10 saat polişlenmiş halinin yan kesit görüntüleri.

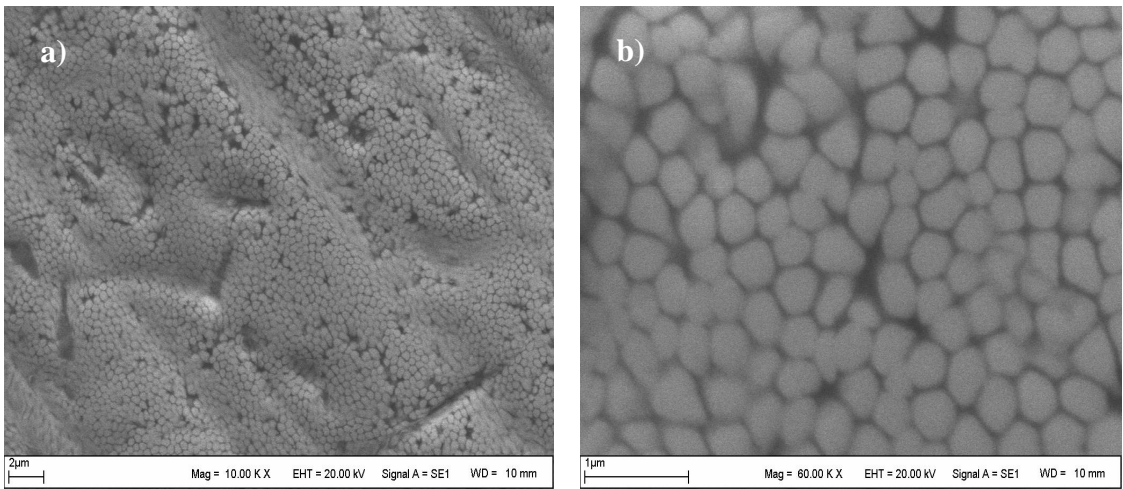
Co için uygulanan puls süresi 2 sn' den 20 sn' e çıkarılarak elektrodpozisyon puls tekniği ile üretilen çok katmanlı nanotellerin optik mikroskop fotoğrafları Şekil 4.25 ve 4.26' dan görülmektedir. Puls süresi 2 sn olan 6 nolu numunenin AAO' yu tam olarak dolduramadığı gözlenirken, puls süresi 20 sn olan 15 nolu numunenin ise 3 saat' lik kaplama süresince 45µm' lik bir alanı doldurduğu gözlenmiştir. Buna göre; daha az dolu olan 6 nolu numuneye 45 saat poliş yapılarak ulaştırırken, 15 nolu numuneye ise 10 saat' da ulaşılmıştır. Buradan, Co için uygulanan puls süresini artırarak AAO' yu daha kısa sürede doldurabileceğimizi ve bu sayede de nanotellere kısa sürede ulaşacağımızı söyleyebiliriz.

Polişlenen numunelerin SEM fotoğrafları ise Şekil 4.27-4.29' da verilmiştir. Kaplama şartı Tablo 4.4' de verilen 4 nolu numune, periyodik olarak 1 saat, 2 saat, 4 saat, 6 saat ve son olarak 12 saat boyunca polişlenmiştir. Poliş süresinin artmasıyla nanotel düzenlerinin belirgin bir şekilde yüzeye çıktığı ve metalik renkte parladığı gözlenmiştir (Şekil 4.27). Yine, Tablo 4.4' de verilen, 7 ve 8 nolu numuneler 3 saat boyunca polişlenmiştir. 3 saat'lik sürede nanotel düzenlerinin yüzeye çıktığı SEM fotoğraflarından gözlenmiş ve bu sürenin yeterli olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.28, 4.29).

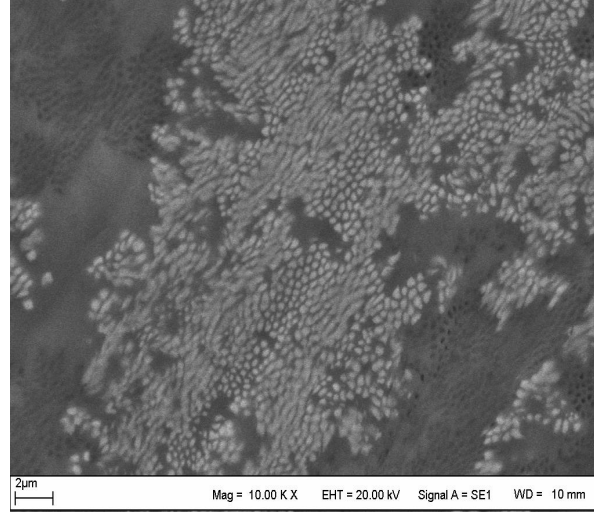
Görüldüğü üzere; her numune için uygulanan puls süresinin farklı olması nanogözeneklerin doluluk oranını etkilemiştir. Böylece, doluluk oranı yüksek olan nanogözenekli yapıya daha kısa sürede ulaşılmış olup direk nanotel düzenlerinden kontak alınmıştır. Ayrıca, elektrokimyasal olarak yüzeyi kaplanmış olan AAO' lardan nanotel düzenlerine ulaşmanın oldukça uzun bir poliş süresi gerektirdiği yapılan çalışmalardan gözlenmiştir. Yüzeydeki kaplamayı sıyırarak nanotellere ulaşmak zahmetli olacağından, kaplama gerçekleşmeden akım-zaman grafiklerine bakılarak, deneyler kesilmiş ve optik mikroskop yardımıyla da numunelerin yan kesit görüntülerine bakılmıştır.



Şekil 4.27 4 nolu numunenin; a) 1 saat b) 6 saat c) 12 saat polişlenmiş SEM resimleri.



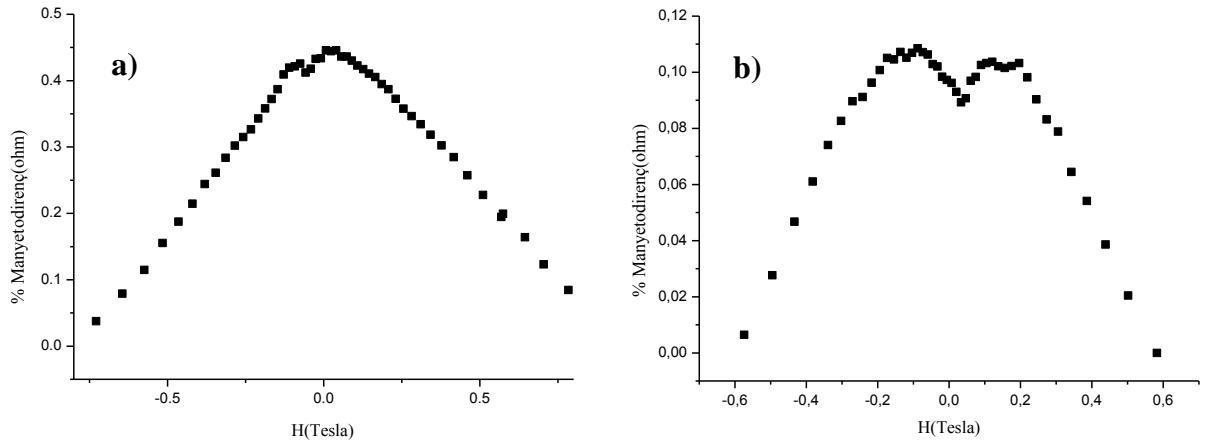
Şekil 4.28 a-b) 7 nolu numunenin 3 saat poliş yapıldıktan sonraki farklı büyütmeledeki SEM resimleri.



Şekil 4.29 8 nolu numunenin 3 saat poliş yapıldıktan sonraki SEM resmi.

4.3.7 Co/Cu Nanotellerin Manyetodirenç Ölçümleri

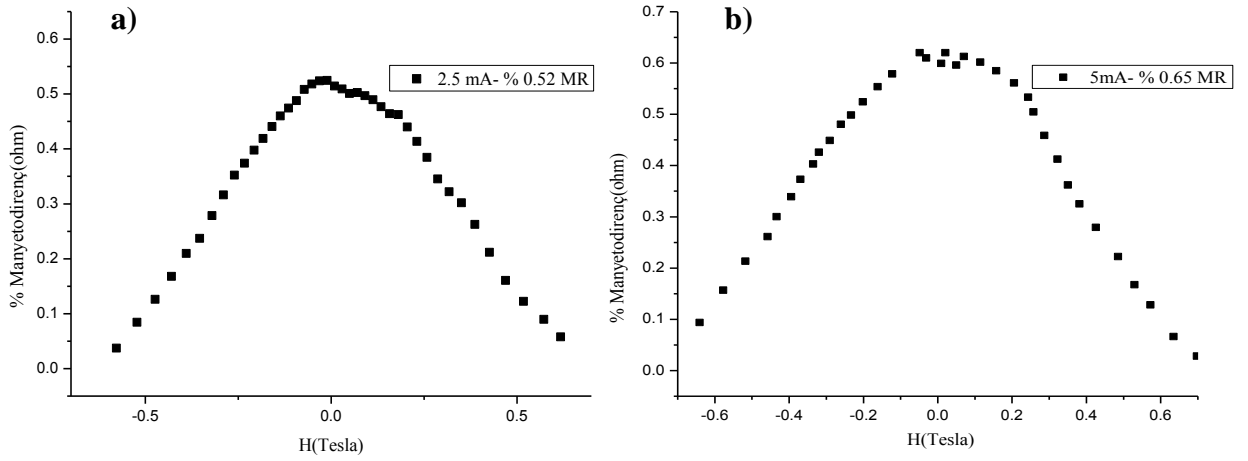
Aşağıda, farklı kaplama şartlarında üretilen alaşımlı Co/Cu nanotellerin MR eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.30 Tablo 4.4' de verilen 2 nolu numunenin % manyetodirenç değişimi a) Alan nanotel eksenine paralel, b) Alan nanotel eksenine dik.

Şekil 4.30.a-b, Tablo 4.4' de verilen 2 nolu numunenin % manyetodirenç değişimini göstermektedir. ± 1 Tesla'lık bir manyetik alan altında Co/Cu çok katmanlı nanotelin elektrotlarına 1 mA değerinde sabit bir akım uygulanmış ve manyetodirenç değişimi manyetik alanın nanotel eksenine paralel ve dik olduğu

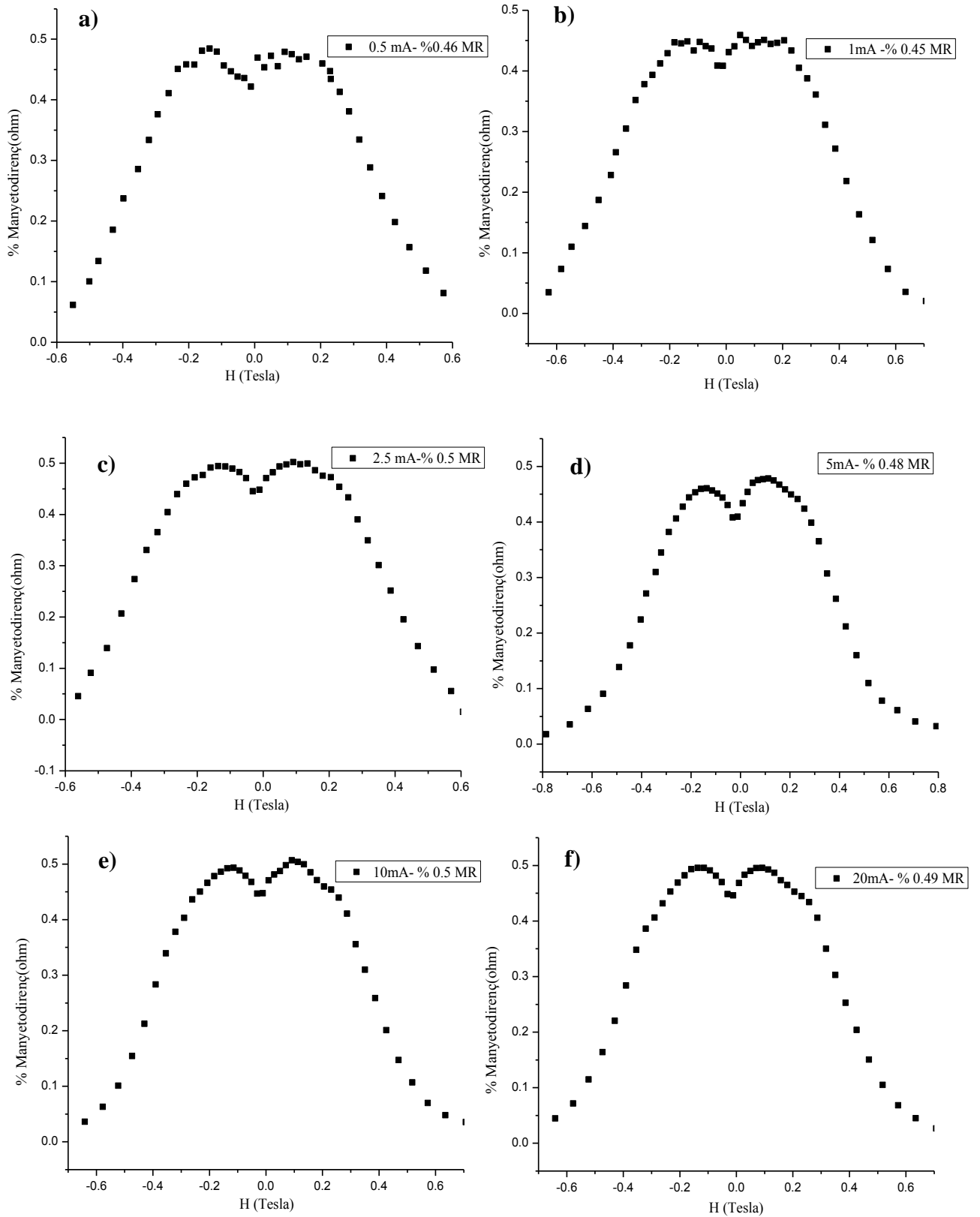
durumda ölçülmüştür. 2 nolu numune için en yüksek manyetodirenç değişiminin, manyetik alanın nanotel eksenine paralel olarak uygulandığı durumda, % 0.45 civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.30.a). Ayrıca MR eğrisi tek pik davranışı göstermiştir. Oysa manyetik alan nanotel eksenine dik uygulandığında, değişimin % 0.1 olduğu bulunmuştur. (Şekil 4.30.b). Ayrıca eğrinin şekli merkezi orijinde olan çift pik davranışı göstermektedir.



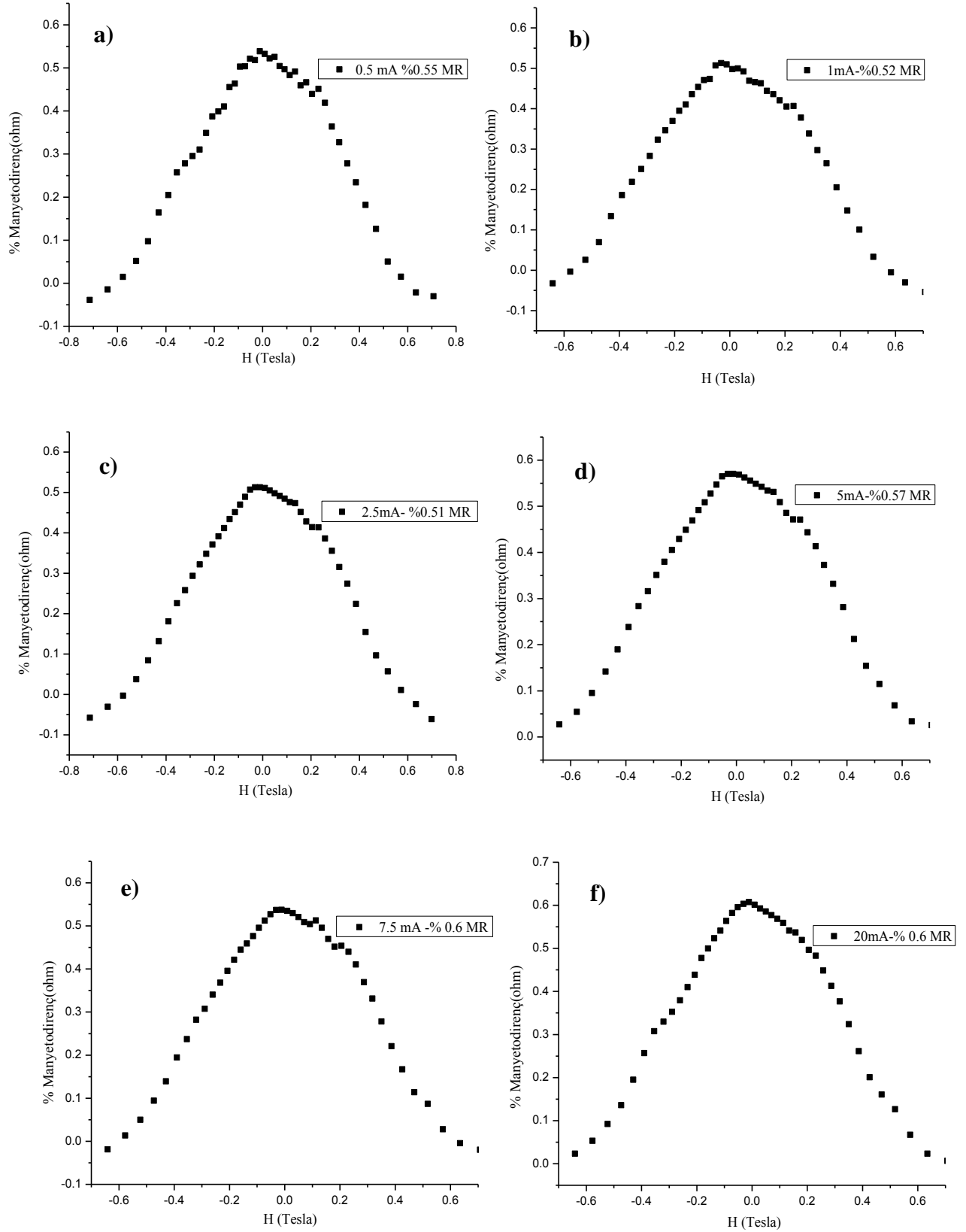
Şekil 4.31 Tablo 4.4’ de verilen 6 nolu numunenin a) 2.5 mA ve b) 5 mA sürücü akımlardaki % MR değişimleri. Alan nanotel eksenine paralel.

Tablo 4.4’ deki 6 nolu numune için, manyetik alan nanotel eksenine paralel olarak uygulandığında maksimum MR değişimi sabit 5 mA’ de % 0.65 olarak gözlenmiştir (Şekil 4.31.b).

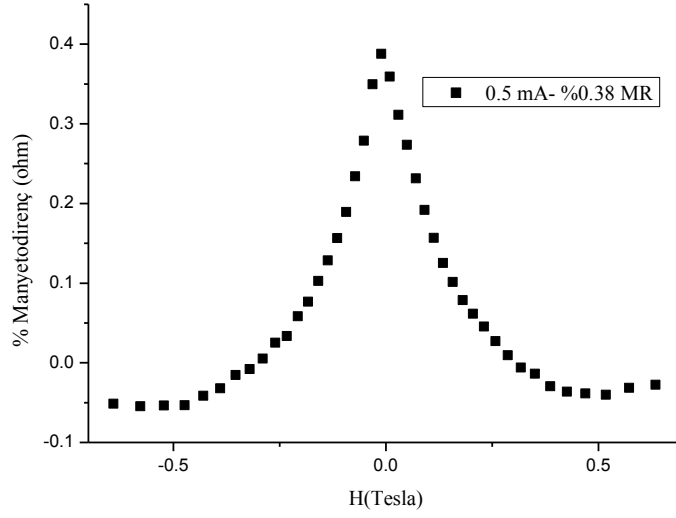
7 nolu numune için ise, farklı sürücü akım değerleri için manyetik alanla direnç değişimleri Şekil 4.32 ve 4.33’ de ki gibidir. 7 nolu numune için en yüksek manyetodirenç değişiminin, manyetik alan nanotel eksenine dik olarak uygulandığı durumda, 2.5 ve 10 mA sabit akımda % 0.5 civarında olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.32.). Ayrıca eğrinin şekli merkezi orijinde olan çift pik davranışı göstermektedir. Oysa manyetik alan nanotel eksenine paralel uygulandığında, 7.5 ve 20 mA akım değerlerinde değişimin % 0.6 olduğu bulunmuştur. (Şekil 4.33.).



Şekil 4.32 Tablo 4.4’ de verilen 7 nolu numunenin farklı sürücü akımlardaki % MR değişimleri. a) 0.5 mA, b) 1 mA, c) 2.5 mA, d) 5 mA, e) 7.5 mA ve f) 20 mA. Alan nanotel eksenine dik.



Şekil 4.33 Tablo 4.4' de verilen 7 nolu numunenin farklı sürücü akımlardaki % MR değişimleri. a) 0.5 mA, b) 1 mA, c) 2.5 mA d) 5 mA, e) 7.5 mA ve f) 20 mA. Alan nanotel eksenine paralel.



Şekil 4.34 46 saat poliş yapılan ve Tablo 4.4‘ de verilen 16 nolu numunenin 0.5 mA sürücü akımlardaki % MR değişimleri. Alan nanotel eksenine paralel.

Manyetik alanın nanotel eksenine paralel uygulandığı 16 nolu numunede ise MR değişimi 0.5 mA’ de % 0.38 olarak ölçülmüştür. Ayrıca MR eğrisi tek pik davranışı göstermiştir (Şekil 4.34.). Dik durumda ise bir değişim gözlenmemiştir.

Manyetodirençleri ölçülen bu numunelerde, Cu için puls süresi 10 sn olarak sabit tutulurken, Co iyonu için uygulanan puls süresi 2, 5 ve 10 sn için değiştirilmiştir. Co’ ın puls süresinin artması ile MR değişiminde % 0.65’ den % 0.38’ e azalma gözlenmiştir.

Cu’ nun puls süresindeki artışın nanotel boyunca katman sayısındaki azalmaya işaret ettiğini daha önce yaptığımız SEM çalışmalarından gözlemiştik (Şekil 4.19.). Bu sonuçlar bize, katman sayısının artması ile MR değişiminin de artacağını göstermiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek hassasiyete sahip MR özellik gösteren malzemeler teknolojideki uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır. AMR ve GMR özellik gösteren ferromanyetik nano yapı malzemeler endüstride manyetik kayıt elemanları ve manyetik sensörler olarak kullanılmaktadır. Bu tür yapılar elektrodepozisyon tekniği ile diğer tekniklere kıyasla daha kolay ve ekonomik bir şekilde hazırlanabilmektedir.

Bu nedenle, bu tez kapsamında GMR özellik gösteren NiFe, CoNiFe, Co/Cu manyetik nanotelleri farklı depozisyon şartları altında elektrodepozisyon yöntemiyle büyütülmüş ve bu nanotellerin SEM, TEM, EDX analizleri ile morfolojik özellikleri ve yüzde atomik konsantrasyonları belirlenmiştir. Deneylerde, 220-300 nm çapında, 50 µm' ye varan uzunlukta nanoteller üretilmiştir.

Sabit dc potansiyelde elde edilen NiFe nanoteller, Ni₉₃Fe₆ kompozisyonuna sahipken CoNiFe nanotellerin Co₁₂Ni₆₄Fe₂₄ kompozisyonuna sahip olduğu EDX analizinden belirlenmiştir. Yine NiFe alaşım nanoteller nanotanecikli yapıya sahipken, CoNiFe nanoteller, tel boyunca daha düz bir yapı sergilemiştir. Nanotellerin dirençlerinin azalan manyetik alanla arttığı MR eğrilerinden gözlenmiştir. Ayrıca NiFe nanotellerin elde edildiği banyoya Co eklenmesi ile MR eğrisinin şeklinde de değişim gözlenmiştir. NiFe nanoteller için 50 mA sürücü akımda gözlenen maksimum MR değişimi % 0.35' dir. Yine bütün dc sürücü akım değerleri için merkezi orijinde çift pik davranışı gözlenmiştir. Co eklenmesi ile, MR değişimi % 0.08' e azalmış ve eğri tek pik davranışı göstermiştir. CoNiFe nanoteller için artan sürücü akım değeri ile MR' nin büyüklüğü de artmıştır. Manyetizasyon eğrilerinden NiFe nanotel düzenleri için uygulanan alan tel eksenine paralel olduğu durumda, koersivite değeri 117 G dik olduğunda ise 136 G olarak bulunmuştur. Kolay eksen yöneliminin nanotel eksenine dik olduğu söylenebilir. 5 kG 'den daha büyük bir manyetik alan uygulandığında nanotel düzenlerinin doyuma gittiği gözlenmiştir. CoNiFe nanotel düzenleri için, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 7000 G' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 63.53 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 8000 G' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri ise 83.79 G olarak belirlenmiştir. Buna göre, kolay eksen yöneliminin nanotel eksenine paralel olduğu söylenebilir.

Co/Cu çok katmanlı nanotelleri üretmek için, farklı depozisyon potansiyelleri ve puls süreleri için ayrıntılı olarak bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal depozisyon süresinin artması ile nanotellerin boyunda uzama görülürken, uygulanan puls sürelerinin artması ile katmanların kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Depozisyon potansiyelinde ki değişiklikler oluşturulan katmanların, kimyasal kompozisyonunda ve de manyetodirenç özelliklerinde değişime neden olmuştur. Co/Cu çok katmanlı nanotellerin GMR değerleri literatürde [42,43] gözleendiği gibi küçük ve genel olarak % 1 civarındadır. Manyetodirenç ölçümleri için öncelikle, Cu' ın puls süresi 10 sn olarak sabit tutulurken, Co için uygulanan puls süresi 2, 5 ve 10 sn için değiştirilmiştir. Co' ın puls süresinin artması ile MR değişiminde % 0.65' den % 0.38' e azalma gözlenmiştir. Puls süresindeki artışı ile nanotel boyunca katman sayısındaki azalma olduğu TEM resimleri ile de desteklenmiştir. Bu sonuçlar bize, nanotel boyunca katman sayısının artması ile MR değişiminin de artacağını göstermiştir. Co için puls süresinin 5 s ve Cu için 10 s olduğu durumda depozitlenen nanotel düzenleri için, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 7500 G' lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 113 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 10 kG' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma götürmüş ve koersivite değeri ise 146 G olarak belirlenmiştir. Manyetik alan nanotel eksenine paralel olarak uygulandığında malzemenin uygulanan alana göstermiş olduğu zorluk yani koersivite değeri daha düşüktür. Bu sonuçlardan numunelerin kolay eksen yönünün nanotel eksenine paralel olduğu söylenebilir.

6. KAYNAKÇA

- [1] Takeshi Ohgai, Magneto-resistance of Nanowires Electrodeposited into Anodized Aluminum Oxide Nanochannels in Nanowires, R. Advances, (2012), 101-120.
- [2] D. Avcu, F.E. Atalay, E. Aydogmus, H. Kaya and S. Atalay, Acta Phys. Pol. A **125**, (2014), 230.
- [3] L. Sun, Y. Hao, C.L. Chien, P.C. Searson, IBM J. Res. & Dev. **49**, (2005), 79.
- [4] <http://unam.bilkent.edu.tr/bg/papers/> (15.08.2014).
- [5] W. Schwarzacher, D.S. Lashmore, IEEE Trans. Magn., **32**, (1996), 3133.
- [6] X.-T. Tanga and G.-C. Wang, J. Appl. Phys., **99**, (2006), 033906.
- [7] J. Daughton, J. Brown, J. Chen, E. Beech, R. Pohm and A. Kude, Magnetic-field sensors using GMR multilayer, IEEE Transactions on, **30**, (1994), 4608-4610.
- [8] J.E. Lenz, A review of magnetic sensors, Proc. IEEE, **78**, (1990), 973-989.
- [9] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys Principles and Practice, New York, (1963), Chap.40.
- [10] J. Yahalom and O. Zadok, J. Mater. Sci., **22**, (1987), 499.
- [11] D. Tench and J. White, Metal Trans. A., **157**, (1984), 2039.
- [12] T. Yokoshima, K. Lmai, D. Shinga, K. Takashima, and T. Osaka, High BS CoFe Thin Films Prepared by Electrodeposition IEEE, (2003).
- [13] Z.B. Guo, W. Yang, Y.T. Shen and Y.W. Du, Solid Stat. Com. , **105**, (1998), 89-92.
- [14] R. Gunnarsson, "Some aspects on interfaces in perovskite manganites", Göteborg University, Göteborg, Sweden, (2002).
- [15] J. Nickel, Computer Peripherals Laboratory HPL, June, (1995), 95-60.
- [16] J. Wong, P. Greene, K. Randy Dumas and K. Liu, Probing Magnetic Configurations in Co/Cu Multilayered Nanowires, J. Appl. Phys., **94**, (2009), 032504.
- [17] C. Reig, M. D. C. Beltrán and D. R. Muñoz, Magnetic field sensors based on giant magneto-resistance (GMR) technology: Applications in Electrical Current Sensing, Sensors, **9**, (2009), 7919-7942.

- [18] J. Mater. Sci. and Eng, **B1**, (2011), 597-602.
- [19] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, Physica, **16**, (1950), 337–349.
- [20] J. Volger, Physica, **20**, (1950), 49-66.
- [21] C. Zener, Phys.Rev.Lett., **81**, (1951), 440–444.
- [22] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht and R. Ramesh, L.H. Chen, Science., **264**, (1994), 413-415.
- [23] R.Von Helmolt, J. Wecker, L. Haupt and K. Bärner, J. Appl. Phys., **76**, (1994), 6925-6928.
- [24] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, and J. Z. Sun, Phys. Rev. Lett. B, **54** , (1996), R15629-R15632.
- [25] H.Y. Hwang, S. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett., **77** (1996), 2041-2044.
- [26] W.J.Gallagher and S.S.P.Parkin, Development of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: from first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip, IBM, J. Res. Dev, **50**, 5 –23A.
- [27] M.N. Baibich, J.M Broto, A.Fert, F.N Vandau, F. Petroff, P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friederich and J.Chazelas, Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices, Phys. Rev. Lett, **61**, (1988), 2472-2475.
- [28] P. Grünberg, Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond, Reviews of Modern Physics, **80(4)**, (2008), 1531-1540.
- [29] M. Djamal, R. Sutan, A. Yulkifli and K. Khairurrijal, Effect of Cu Layer Thickness on Giant Magnetoresistance Properties of NiCoFe/Cu/NiCoFe Sandwich, Fukuoka, Japan, August, (2009), 365-368.
- [30] H. Ehrenreich and F. Spaepen, Sol. Sta. Phys., **56**, (2001), 113-237.
- [31] E.Tacer, Ders Notları, "İ.T.Ü Elektrik Elektronik Fakültesi, İstanbul, 2004.
- [32] <http://www.egelisesi.k12.tr/dosyalar/editor/file/24.pdf>, (10.06.2014).
- [33] http://sciart.karaelmas.edu.tr/bolumler/fizik/fizik_bolumu.htm (17.07.2014).

- [34] L.Piroux, et al., Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, **65(19)**, (1994), 2484-2486.
- [35] M.M Maqableh, et al, CPP GMR Through Nanowires Magnetics, *IEEE Trans. on*, **48(5)**, 2012, 1744-1750.
- [36] D.Davis, *Electrodeposition of Multilayered Nanostructures for Giant Magnetoresistance and Thermoelectric Applications*, 2007, Louisiana State University: Baton Rouge, LA.
- [37] W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, Ge Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambril and D. Decanini, *J. Magn. Materials*, **198-199**, (1999), 185.
- [38] H.J. Blythe, V.M. Fedosyuk, W. Schwarzacher and O.I. Kasyutich, *J. Magn. Materials*, **208**, (2000), 251-254.
- [39] J.Blondel, B. Meier, Doudin and J. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, (1994), 3019.
- [40] K. Liu, K. Nagodawithana, P. Searson and C. Chien, *Phys. Rev.B*, **51**, (1995), 7381.
- [41] B. Cox, D.Davis and N.Crews, *Creating Magnetic Field Sensors from GMR Nanowire Networks, Sensors and Actuators: A Phys.*, (2013) .
- [42] P.Shakya, B. Cox, and D. Davis, Giant magnetoresistance and coercivity of electrodeposited multilayered FeCoNi/Cu and CrFeCoNi/Cu, *J.Magn. Materials*, **324 (4)**, (2012), 453-459.
- [43] G.P. Heydon, R.S. Hoon, A.N. Farley, S. L. Tomlinson, M.S. Valera, K. Attenborough and W. Schwarzacher, *J. Phys.*, **30**, (1997), 1084.
- [44] Q. Huang and E.J. Podlaha, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (2004), C119- C126.
- [45] P.R. Evans, G. Yi and W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, (2000), 481.
- [46] C.A. Ross, M. Hwang, M. Shima, H.I. Smith, M. Farhoud, T.A Savas, W. Schwarzacher, J. Parrochon, W. Escoffier, H.N. Bertram, F.B. Humphrey and M. Redjail, *J. Magn. Materials*, **249**, (2002), 200.
- [47] S. Dubois, J.M. Beuken, L. Piroux, J.L. Duvail, A. Fert, J.M. George, and J.L. Maurice, *J. Magn. Materials*, **165**, (1997), 30.

- [48] Z. Song, Y. Xie, S. Yao, H. Wang, W. Zhang, Z.Tang, *Materials Lette.*, **65**, (2011), 1562–1564.
- [49] A.R.Madaria, A. Kumar, and C. Zhou, Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens, *Nanotechnology*, **22(24)**, (2011), 245.
- [50] D.Davis, Texas Tech University, (2002).
- [51] X. Kou, X. Fan, R. K. Dumas, Q. Lu, Y. Zhang, H. Zhu, X. Zhang, K. Liu and J. Q. Xiao, *Adv. Mater.*, **23**, (2011), 1393–1397.
- [52] X. Kou, X. Fan, H. Zhu, J. Q. Xiao, *Appl. Phys. Lett*, **94**, (2009), 112-509.
- [53] J. Kaewkhao, P. Limsuwan, P.Yupapin and S.JanJai, *Procedia Engineering*, **32**, (2012), 60-68.
- [54] M. Tondra, M.Porter, R.J. Lipert, Model for detection of immobilized superparamagnetic nanosphere assays labels using giant magnetoresistive sensors. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **18 (4)**, (1999), 1125–1129.
- [55] D. A Hall, Gaster, R. S. Lin, T. Osterfeld, S. J. Han, S. Murmann, and S. X. Wang, *GMR biosensor arrays: A system perspective. Biosensors and Bioelectronics*, **25**, (2009), 2051–2057.
- [56] M. Djamal, Ramli, Yulkifli, Suprijadi, Khairurrijal, Biosensor Based on Giant Magnetoresistance Material, *International Journal of E-Health and Medical Communications*. **1(3)**, (2010), 1-15.
- [57] H.Huang, T. Ger, Y.H. Lin and Z.H. Wei, *Lab Chip*, **13**, (2013), 3098.
- [58] C.A Ross, *Electrodeposited Multilayer Thin Films, Annual Review of Materials Science*, **24**, (1994), 159-188.
- [59] M. Alper, K. Attenborough, R Hart, SJ.Lane, DS. Lashmore, C.Younes and W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, (1993), 2144.
- [60] M.Schlesinger, M. Pauvonic, *Modern Electroplating (Fourth Edition)*, JohnWiley & Sons, New York, (2000).
- [61] F.E.Atalay, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya (1994).
- [62] http://www.quorumtech.com/pdf/currentProductInstructionManuals/K550X_Instruction_Manual.pdf, (08.09.2014).

[63] V. Yağmur, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya (2008).

[64] http://superetut.com/oku/1113040202/standart_elektrot_potansiyeli (15.09.2014).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı -Soyadı : Duygu AVCU

Doğum Tarihi : 10.12.1989 / MALATYA

EĞİTİM

| Derece | Bölüm/Program | Üniversite | Yıl |
|----------|---------------|--------------------|-----------|
| Lisans | Fizik | İnönü Üniversitesi | 2008-2012 |
| Y.Lisans | Fizik | İnönü Üniversitesi | 2012-2014 |

Katıldığı Konferanslar,Kongreler,Seminerler vs.

- 1- 3 rd International Advances In Applied Physics Materials Science Kongres, 24-28 Nisan 2013, Antalya, Türkiye.
- 2- 4 rd International Advances In Applied Physics Materials Science Kongres, 24-27 Nisan 2014,Muğla, Türkiye.

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1. Yagmur, V.; Atalay, F. E.; Kaya, H.; Avcu, D.; Aydogmus, E., “Electrochemical Capacitance of Cobalt Oxide Nanotubes on Nickel Foam”, ACTA PHYSICA POLONICA A, **123**, (2013), 215.
2. Atalay, F.E; Aydogmus, E; Yigit, H; Avcu, D; Kaya H, “The formation of free standing NiO nanostructures on Nickel foam”, ACTA PHYSICA POLONICA A, **125**, (2014), 224.
3. Avcu, D; Atalay, F.E; Aydogmus, E; Kaya, H; Atalay, S, “Magnetoresistance of electrochemically produced NiFe and CoNiFe nanowires arrays”, ACTA PHYSICA POLONICA A, **125**, (2014), 230.
4. Kaya, H; Aydogmus, E; Avcu, D, “Electrochemical impedance of Sn nanowires arrays”, ACTA PHYSICA POLONICA A, **125**, (2014), 307.
5. Aydogmus, E; Kaya, H; Atalay, F.E; Atalay, S; Avcu, D, “Magnetoimpedance effects in electrodeposited NiFe nanowire array”, ACTA PHYSICA POLONICA A, **125**, (2014), 227.

6. Avcu, D; Atalay, F.E; Atalay, S, Kaya, H, E; Aydogmus, Magnetoresistance of Electrodeposited Co/Cu Multilayer Nanowires”, submitted to ACTA PHYSICA POLONICA A.
7. Atalay, F.E; Asma, D; Aydogmus, E; Kaya, H; Ozbey, E; Avcu, D, "The Biofabrication of Nickel Oxide Nanostructures Using Cladosporium Cladosporioides Fungi", submitted to ACTA PHYSICA POLONICA A.

İLETİŞİM

| | |
|------------------------|---|
| Yazışma Adresi: | İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Malatya/Türkiye 0506 914 75 82 |
| e-posta : | duyguavcu@windowslive.com |