



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Zn VE Cu'DAN OLUŞAN İNCE FİLM ALAŞIMLARIN
ELEKTRODEPOLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE ELEKTRİKSEL
ÖZDİRENÇ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Rasim ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

**ANTAKYA / HATAY
ARALIK 2013**



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**Zn VE Cu'DAN OLUŞAN İNCE FİLM ALAŞIMLARIN
ELEKTRODEPOLAMA İLE ÜRETİLMESİ VE ELEKTRİKSEL
ÖZDİRENÇ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Rasim ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

**ANTAKYA / HATAY
ARALIK 2013**

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Zn ve Cu'dan Oluşan İnce Film Aşımaların Elektrodopolama ile Üretilmesi ve
Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Ölçülmesi

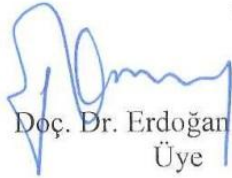
RASİM ÖZDEMİR

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN danışmanlığında hazırlanan bu tez 27.12.2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Başkan


Doç. Dr. Erdoğan ÖZBAY
Üye


Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE
Üye


Doç. Dr. Hacı Ali ÇETİNKARA
Üye


Doç. Dr. Osman ŞAHİN
Üye

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:44


Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.
Proje No: 1204 D 0110

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

....../....../.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.


Rasim ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER TABLOSU	V
ÇİZELGELER TABLOSU	XXI
1. GİRİŞ	1
1.1. Bakır-Çinko Alaşımları	4
1.1.1. Çinko	4
1.1.2. Çinkonun Kullanım Alanları	6
1.1.3. Bakır	6
1.1.4. Bakırın Kullanım Alanı	8
1.1.5. Bakır Çinko Alaşımları	8
1.1.6. CuZn Alaşımın Faz Yapısı	10
1.1.7. Bakır Çinko Alaşımların Şekil Hafıza (Shape Memory) Özelliği	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Elektrokimyasal Depolama	27
3.1.1. Alaşımların Depolanması	30
3.1.2. Standart Elektrot Potansiyeli	34
3.1.3. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler	36
3.1.4. Elektrokimyasal Depolama Sistemi	37
3.1.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)	40
3.2. Elektrokimyasal Depolama Sistemi Deney Düzenegi	41
3.2.1. Cu, Zn ve CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektrodopolama İle Üretim Çalışmaları	43
3.2.2. Cu, Zn ve CuZn Alaşımı Üretiminde Kullanılan Deney Gereçleri	44
3.2.3. Altlıkların Hazırlanması	46
3.3. Yüzey ve Yapı Analizi	47
3.3.1. X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)	47
3.3.2. CuZn Alaşım İnce Filmlerin XRD Ölçümleri	52
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	52
3.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)	53
3.3.5. CuZn Alaşım İnce Filmlerin SEM ve EDX Analiz Ölçümleri	54
3.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	55
3.4. Elektriksel Özdirenç	58
3.4.1. Elektriksel Dirence Katkısı Olan Fiziksel Faktörler	63
3.4.2. Elektronların Safsızlıklardan Saçılması	64
3.4.3. Elektron-Elektron Saçılması	64
3.4.4. Elektron-Fonon Saçılması	65
3.5. Elektriksel Özdirenç Ölçme Metodları	66
3.5.1. İki Nokta Kontak Metoduyla Özdirenç Ölçme Devresi:	67
3.5.2. Dört Nokta Kontak Metodları	68
3.5.3. Dört Nokta Prob Metodu	69
3.5.4. Van Der Pauw Metodu	70

3.5.5.	Özdirencin Sıcaklıkla Değişiminin Dört Nokta Kontak Yöntemiyle Ölçümü	72
3.6.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektriksel Özdirenç Ölçümleri	73
3.6.1.	Kapalı Devre Helyum Soğutmalı İletkenlik ve Direnç Ölçme Sistemi	75
3.6.2.	Azot Soğutmalı Elektriksel Özdirenç Ölçme Sistemi	77
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	79
4.1.	Cu, Zn ve CuZn İnce Alaşım Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	79
4.1.1.	Elektrodepolama İle Sitrat Banyosundan Bakır (Cu) İnce Film Üretimi	80
4.1.2.	Elektrodepolama İle Sitrat Banyosundan Çinko (Zn) İnce Film Üretimi	80
4.1.3.	Elektrodepolama İle Sitrat İçermeyen Sadece Cu ve Zn'den Oluşan Banyodan İnce Filmin Üretilmesi	81
4.1.4.	CuZn İnce Film Üzerine Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	82
4.1.5.	CuZn İnce Film Üzerine Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	82
4.1.6.	CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit İçerisindeki Sodyum Sitrat Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	83
4.1.7.	CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit pH Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	84
4.1.8.	CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit Sıcaklık Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	84
4.1.9.	CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit Akım Yoğunluğu Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	85
4.1.10.	CuZn Alaşımı İnce Film Üzerine Üretim Süresi Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi	86
4.2.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry) Ölçümleri	87
4.2.1.	Saf Suyun Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	87
4.2.2.	Saf Su ve Sodyum Sitrattan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	87
4.2.3.	Saf Su ve Saf Su+Sodyum Sitrattan oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	88
4.2.4.	Sodyum Sitratsız Bakır Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	88
4.2.5.	Sodyum Sitratsız Çinko Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	89
4.2.6.	Sodyum Sitrat ve Bakırdan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	90
4.2.7.	Sodyum Sitrat ve Çinkodan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	90
4.2.8.	Saf Su, Sodyum Sitrat, Çinko ve Sodyum Sitrat+Çinko İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi	91
4.2.9.	Saf Su, Sodyum Sitrat, Bakır ve Sodyum Sitrat+Bakır İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi	92
4.2.10.	Cu, Zn ve CuZn Alaşım İnce Filmler İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi	92

4.2.11.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Bakır Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi.....	93
4.2.12.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Çinko Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi.....	96
4.2.13.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sodyum Sitrat Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi.....	99
4.2.14.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki pH Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi	102
4.2.15.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi.....	107
4.3.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi.....	109
4.3.1.	Sodyum Sitrat ve Bakır İçeren Elektrolitten Üretilen Cu İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	110
4.3.2.	Sodyum Sitrat ve Çinko İçeren Elektrolitten Üretilen Zn İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	110
4.3.3.	Sodyum Sitrat İçermeyen Elektrolitten Üretilen Cu-Zn İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	111
4.3.4.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	112
4.3.5.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	116
4.3.6.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sodyum Sitrat Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	120
4.3.7.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki pH Değeri Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	123
4.3.8.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	128
4.3.9.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Depolama Akım Yoğunluğunun SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	132
4.3.10.	CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki İnce Film Üretim Süresi Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi	136
4.4.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin XRD Analizleri İle İncelenmesi	139
4.4.1.	Sodyum Sitratla Üretilen Bakır İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi.....	140
4.4.2.	Sodyum Sitratla Üretilen Çinko İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi.....	141
4.4.3.	Sodyum Sitrat İçermeyen Banyodan Üretilen Cu-Zn İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi.....	142
4.4.4.	Elektrolitteki Cu Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	143
4.4.5.	Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	147
4.4.6.	Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	151
4.4.7.	Elektrolitteki pH Değeri Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	156
4.4.8.	Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	159

4.4.9.	Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	163
4.4.10.	Elektrolitteki İnce Film Üretim Süresi Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi.....	168
4.5.	CuZn İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme (Mikro Strain) Hesaplamaları.....	172
4.5.1.	Sodyum Sitratla Üretilen Cu İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları	172
4.5.2.	Sodyum Sitratla Üretilen Zn İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları	173
4.5.3.	Sodyum Sitratsız Üretilen CuZn İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları	173
4.5.4.	Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	174
4.5.5.	Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	176
4.5.6.	Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	179
4.5.7.	Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	181
4.5.8.	Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	183
4.5.9.	Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	186
4.5.10.	İnce Film Üretim Süresi Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları.....	188
4.6.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektriksel Özdirenç Ölçümleri ve Sıcaklıkla Değişimleri.....	189
4.6.1.	Sodyum Sitratla Üretilen Cu İnce Filmin Elektriksel Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi	189
4.6.2.	Sodyum Sitratla Üretilen Zn İnce Film Elektriksel Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi	190
4.6.3.	Sodyum Sitratsız Üretilen Cu-Zn İnce Filmin Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi	191
4.6.4.	Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	192
4.6.5.	Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	201
4.6.6.	Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri.....	208

4.6.7.	Elektrolitteki pH Değerleri Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	214
4.6.8.	Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	219
4.6.9.	Elektrolit Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri	226
4.7.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin Özdirençlerinin Latis Parametresi ve Tane Büyüklüğüne Göre Değişimi	231
4.7.1.	Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	231
4.7.2.	Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	233
4.7.3.	Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	234
4.7.4.	Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	236
4.7.5.	Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	237
4.7.6.	Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi	239
4.8.	CuZn Alaşım İnce Filmlerin Isıl Özelliklerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri İle İncelenmesi	241
4.8.1.	Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC İle Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	242
4.8.2.	Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	242
4.8.3.	Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	243
4.8.4.	Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	244
4.8.5.	Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	245
4.8.6.	Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi	246
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER	248
6.	KAYNAKLAR	255
	TEŞEKKÜR	264
	ÖZGEÇMİŞ	265

ÖZET

Farklı elektrodopolama şartları altında bir sitrat banyosundan alüminyum altlık üzerine altı seri elektrodopolama deneyi yapıldı. Bu deneylerin birinci amacı Cu, Zn ve ikili CuZn alaşım ince filmlerinin sitrat banyosu içerisindeki davranışlarını anlamak ve ikili alaşımlar için uygun koşulları tespit etmektir. İkincisi ise seri deneylerle üretilen ince filmlerin yapısal, ısı ve elektriksel ölçüm teknikleri yardımı ile deneysel karakterizasyonlarından oluşmuştur. Banyo kompozisyonu, pH değeri, sıcaklığı, akım yoğunluğu, üretim süresi ve sitrat iyon konsantrasyonunun, CuZn alaşımları üzerine etkisi incelendi. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışması, depolama prosesini incelemek için yapıldı. Galvanostatik depolamalar, deneyde elde edilen kaplamaların düzgünlüğünü incelemek için yapılan tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile, kompozisyonun dağılımını incelemek için enerji-dispersive x-ray analizi (EDX) ile ve var olan fazları belirlemek için x-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri ile tamamlandı. Alaşımların ısısal özellikleri ısısal kararlılıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemi ile belirlendi. Filmlerin tane büyüklükleri Scherrer formülü kullanılarak hesaplandı. Yoğun, iyi tutunan, pürüzsüz ve düzgün ikili CuZn alaşımları yüksek depolama oranlarında elde edildi. Banyo şartlarının elektriksel direnç üzerine olan etkisi, sıcaklığa karşı akım-voltaj ölçümleri kullanılarak yapıldı. Cu ve Zn miktarlarının CuZn alaşımlarının elektriksel ve yapısal özelliklerini güçlü bir biçimde etkilediği görüldü.

DSC ve elektriksel ölçümler gerçekleştirilerek sonuçlar analiz edildi. İnce filmin üretimini etkileyen parametrelerin değişmesi oluşan filmdeki Cu ve Zn miktarını önemli bir biçimde etkilemiştir. Filmlerin yüzey merkezli kübik(FCC), cisim merkezli kübik (BCC) ve hegzagonal sıkı paket (HCP) yapılarait kristal yapı sergiledikleri ve bu özelliklerin depolanan bakır ve çinkonun miktarlarıyla alakalı olduğu görülmüştür. Ek olarak, yapısal değişikliğin elektriksel özdirenç üzerine büyük etki yaptığı görülmüştür.

2013, 265 sayfa

Anahtar Kelimler: İnce film, CuZn alaşım, elektrodopolama, elektriksel özdirenç, şekil hafıza, ısısal özellik

ABSTRACT

Six series of electroplating experiments have been carried out onto aluminum substrate in a citrate electroplating baths under different electrodeposition conditions. The first objective of the experiments is to understand the behavior of electrodeposition of Cu, Zn and binary CuZn alloy thin films in the citrate baths and to explore the electroplating conditions, which are appropriate for fabricating binary coatings. The second series of experiments deals with an experimental study on characterization of these thin films using structural, thermal and electrical measurement techniques. The influence of bath composition, electrolyte pH, temperature, current density, deposition time and citrate ion concentration on the compositions and properties of CuZn alloys coatings have been studied. The study was carried out using cyclic voltammetry (CV) to examine the electroplating process of the films. Galvanostatic depositions were complemented by scanning electron microscopy (SEM) to examine the uniformity of the coatings developed in this experiment energy-dispersive x-ray analysis (EDX), and x-ray diffraction (XRD) to assess the compositional uniformity of coating and phases present in the coating, respectively. Thermal properties and thermal stability of alloys were measured by differential scanning calorimetry (DSC). Grain sizes of the films were calculated using the Scherrer's formula. Dense, adherent, smooth and uniform binary Cu-Zn and alloys coatings especially can be deposited with high deposition rate. The effect of bath conditions on the electrical resistivity was investigated by the current-voltage measurements versus temperature, also. Cu and Zn contents were shown to strongly affect the electrical resistivity and the structure of CuZn alloys.

DSC and electrical resistivity measurements were performed and the results were analyzed. It was seen that changing the parameters affecting the production of thin films also hugely impacted the ratio of deposited copper and zinc in the films. The crystal structure of the films showed the face centered cubic (FCC), and body centered cubic (BCC) hexagonal close packed (HCP) properties, and it was seen that these properties were changed according to the ratio of copper and zinc in the films. Additionally, it was seen that the structural alteration has a huge impact over electrical resistivity.

2013, 265 pages

Key Words: Thin film, CuZn alloy, elektrodeposition, electrical resistivity, shape memory, thermal property

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Celcius derece (santigrat)
A	Akım birimi, Amper
A	Kaplama alanı
B	Magnetik alan
e	Elektron yükü
E	Elektrik alan
F	Faraday sabiti
F	Kuvvet
f	Aktivasyon kodu
G	Düzeltilme faktörü
H	Planck sabiti
I	Akım şiddeti
J	Akım yoğunluğu
K	Dalga vektörü
K	Kelvin
l	Serbest yol
m^*	Etkin kütle
M	Molar kütle
m	Kütle
n	Elektron sayısı
P	Momentum
R	Direnç
r	Korelasyon katsayısı
s	Spin kuantum katsayısı
t	Film kalınlığı
T	Zaman
T	Sıcaklık
T_0	Referans sıcaklık
V	Hacim
V	Gerilim birimi, volt
$V(\epsilon)$	Durum yoğunluğu
x	Filmdeki arınmış konsantrasyon değeri
Z	Orantı sabiti
α	Sıcaklık katsayısı
α	CuZn dönüşüm fazı
β	CuZn dönüşüm fazı
γ	CuZn dönüşüm fazı
$\Delta\rho$	Özdirenç değişimi
ϵ	Dielektrik sabiti
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
λ	Uzaklık
μ	Mikron
π	Radyan
ρ	Özdirenç

ρ_i	İdeal özdirenç
ρ_0	Artık özdirenç
ρ_T	Toplam özdirenç
σ	Elektriksel iletkenlik
τ	İki çarpışma arasında geçen zaman
Ω	Ohm
κ	Isıl iletkenlik

Kısaltmalar

Ag	Gümüş
BCC	Cisim merkezli kübik
cm	Santimetre
Co	Kobalt
Cu	Bakır
CuSO ₄ .5H ₂ O	Bakır sülfat
CuZn	Bakır-çinko alaşım
CV	Dönüşümlü Voltametri (cyclic voltammetry)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FCC	Yüzey Merkezli Kübik
Fe	Demir
HCl	Hidroklorikasit
HCP	Hacim Merkezli Kübik
mm	Mili metre
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Sodyum sitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
Ni	Nikel
NiTi	Nikel-titanyum
pH	Asitlik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMA	Shape Memory Alloy (şekil hafızalı alaşım)
XRD	X ışını Kırınım ölçer
Zn	Çinko
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Çinko sülfat
μm	Mikron metre
$\mu\Omega\text{cm}$	Mikro ohm santimetre

ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1.	Çinkonun kullanım alanları (Anonim,2012).....	5
Şekil 1.2.	Çinkonun atom modeli, toz ve cevher olarak görünümü.....	5
Şekil 1.3.	Bakırın atom modeli (Anonim, 2012), toz ve cevher olarak görünümü	7
Şekil 1.4.	Bakıra ilave edilen alaşım elementleri etkisinin şematik olarak gösterimi (Anonymous, 2012).	9
Şekil 1.5.	CuZn Alaşımının sıcaklığa bağlı faz dönüşüm grafiği (Page,2001).....	10
Şekil 3.1.	Tipik bir elektro depolama düzeneği (Karahana, 2002)	28
Şekil 3.2.	Farklı iki metal Alaşımının depolanması için polarizasyon eğrisi (Paunovic,2006)	31
Şekil 3.3.	Elektro depolama düzeneği (gamry.com)	38
Şekil 3.4.	Elektrodepolama hücresi ve referans elektrot (gamry.com)	38
Şekil 3.5.	Elektrokimyasal depolama düzeneği	39
Şekil 3.6.	Dönüşümlü voltametri de potansiyelin zamanla değişimi	40
Şekil 3.7.	Tersinir bir sistem için dönüşümlü voltametri grafiği.	41
Şekil 3.8.	Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği bağlantı şeması,.....	42
Şekil 3.9.	Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği kurulumu fotoğrafı	42
Şekil 3.10.	Elektrokimyasal depolama deneyinde kullanılan sabit akım ve gerilim kaynağı, voltmetre ve ampermetre olarak kullanılan multimetre	42
Şekil 3.11.	CuZn alaşım ince film üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler	45
Şekil 3.12.	a) Hassas terazi, b) pH metre, c) Isıtıcı ve karıştırıcı cihaz	45
Şekil 3.13.	Depolama için hazırlanan alüminyum altlıklar	46
Şekil 3.14.	Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları	48
Şekil 3.15.	Enerji ayırmalı spektrometrenin (EDX) şematik düzeni (Beşergil,2013)	54
Şekil 3.16.	DSC ölçme sistemi düzeneği ile birlikte sistemi oluşturan elemanların ayrı ayrı görünümü.....	56
Şekil 3.17.	Ölçme yapılacak örnekler için numune kabı altlığı ve kapağı (Pans)	56
Şekil 3.18.	Örnek numunenin preslemeye hazır hale getirilmesi	57
Şekil 3.19.	Örnek numune pres aleti ve presleme	57
Şekil 3.20.	Örnek numune ve referans numunenin DSC cihazına yerleşimi	57
Şekil 3.21.	DSC ölçümlerinde ölçme sistemini kontrol amacıyla kullanılan Bilgisayar yazılım programı monitör görüntüsü	58
Şekil 3.22.	Metal içerisindeki elektronların karşılaşabileceği örgü düzeni ve kusur diyagramı a) Kusursuz bir örgü düzeni ve b) Kusurlu bir örgü düzeni.....	62
Şekil 3.23.	Farklı oranlarda katkılanmış iki metal numunesinin öz direnci	62
Şekil 3.24.	İki-probu metotla öz direnç ölçme devresi	67
Şekil 3.25.	Dört nokta prob ölçme sisteminin esası	69
Şekil 3.26.	Van Der Pauw Metodu ölçme şekilleri	70
Şekil 3.27.	Van Der Pauw Metodunda termal etkilerin giderilmesi	70
Şekil 3.28.	$R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği.....	71

Şekil 3.29.	Özel geometrik formlu örnekler	72
Şekil 3.30.	Bilgisayar kontrollü kapalı devre He soğutmalı dört nokta öz direnç ölçme düzeneği (Okur, 2005)	73
Şekil 3.31.	Kapalı devre helyum soğutmalı ve azot soğutmalı sisteminin bulunduğu P.Ü Fizik Araştırma Laboratuvarı	73
Şekil 3.32.	Labview 4-Wire Resistance Software elektriksel direnç, öz direnç ve iletkenlik ölçme programının monitörde görünümü	74
Şekil 3.33.	Lake Shore 331 sıcaklık kontrol ünitesi	75
Şekil 3.34.	KEITHLEY 2400 akım-voltaj kaynağı ölçme cihazı	75
Şekil 3.35.	Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ve iletkenlik ölçme sisteminde kullanılan a) crygonics marka he-kompresör b) Pfeiffer turbo moleküler vakum pompası	76
Şekil 3.36.	Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ölçme sistemine ait fotoğraflar	76
Şekil 3.37.	Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ölçme sisteminde örnek numunelerin montaj fotoğrafları	77
Şekil 3.38.	Azot soğutmalı elektriksel öz direnç ölçme sistemi fotoğrafları	78
Şekil 3.39.	Elektriksel öz direnç ölçme sisteminde örnek numunelerin lehimlemesi a) Ölçülecek numunenin hazırlanması b) Ölçme düzeneğine montajı	78
Şekil 4.1.	Saf su dönüşümlü voltametri (CV) grafiği	87
Şekil 4.2.	Saf su ve 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrattan (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği	88
Şekil 4.3.	Saf su ve saf su+0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇), CV grafiklerinin beraber gösterimi.	88
Şekil 4.4.	Banyo kompozisyonuna saf su içerisine 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O katılarak alüminyum altlıkla alınan CV grafiği	89
Şekil 4.5.	Banyo kompozisyonuna saf su içerisine 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O katılarak alınan CV grafiği	89
Şekil 4.6.	Elektrolit içeriği 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve bakırdan (CuSO ₄ .5H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği, 3.8 cm ² alüminyum altlık üzerine	90
Şekil 4.7.	Elektrolit içeriği 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) ve 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinkodan (ZnSO ₄ .7H ₂ O) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği	91
Şekil 4.8.	Saf su, sodyum sitrat, çinko ve sodyum sitrat+çinko banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiklerinin beraber gösterimi.	91
Şekil 4.9.	Saf su, sodyum sitrat, bakır ve sodyum sitrat+bakırdan oluşan CV grafiklerinin karşılaştırılması	92
Şekil 4.10.	Sodyum sitrat banyosunda üretilen; Cu, Zn ve CuZn alaşım ince film banyo kompozisyonları CV lerinin karşılaştırılması	92
Şekil 4.11.	Bakır miktarı değişimine göre; 0.02 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği	94
Şekil 4.12.	Bakır miktarı değişimine göre; 0.04 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği	94
Şekil 4.13.	Bakır miktarı değişimine göre; 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği	94

Şekil 4.14.	Bakır miktarı değişimine göre; 0.08 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği	94
Şekil 4.15.	Bakır miktarı değişimine göre; 0.10 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği	95
Şekil 4.16.	Elektrolitteki 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Sodyum sitrat ve 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko banyosuna; sırasıyla 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt ⁻¹ bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması	95
Şekil 4.17.	Çinko miktarı değişimine göre; 0.1 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği	96
Şekil 4.18.	Çinko miktarı değişimine göre; 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği	96
Şekil 4.19.	Çinko miktarı değişimine göre; 0.3 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği	97
Şekil 4.20.	Çinko miktarı değişimine göre; 0.4 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği	97
Şekil 4.21.	Çinko miktarı değişimine göre; 0.5 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği	97
Şekil 4.22.	Çinko konsantrasyonu değişimi için 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O banyosuna; sırasıyla 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt ⁻¹ çinko (ZnSO ₄ .7H ₂ O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması	98
Şekil 4.23.	CuZn ince film üretiminde, 0.1 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği	100
Şekil 4.24.	CuZn ince film üretiminde, 0.3 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği	100
Şekil 4.25.	CuZn ince film üretiminde, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği	100
Şekil 4.26.	CuZn ince film üretiminde, 0.7 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği	101
Şekil 4.27.	CuZn ince film üretiminde, 0.9 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği	101
Şekil 4.28.	Sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması	101
Şekil 4.29.	Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 4.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği	103
Şekil 4.30.	Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve pH =5.0 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği	103
Şekil 4.31.	Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 5.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği	103

Şekil 4.32.	Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 6.0 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği	104
Şekil 4.33.	Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 6.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği	104
Şekil 4.34.	pH değişimine göre pH=4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 değerlerinde üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması	105
Şekil 4.35.	pH değişimine (pH=5.0, 5.5, 6.0, 6.5) göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması	105
Şekil 4.36.	Elektrolit sıcaklığı 20 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği	107
Şekil 4.37.	Elektrolit sıcaklığı 30 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği	107
Şekil 4.38.	Elektrolit sıcaklığı 40 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği	108
Şekil 4.39.	Elektrolit sıcaklığı 50 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği	108
Şekil 4.40.	Elektrolit sıcaklığı 60 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği	108
Şekil 4.41.	Sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması	109
Şekil 4.42.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₅ H ₆ O ₇ olan çözeltiden üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği.....	110
Şekil 4.43.	Sadece 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O çinko ile 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) içeren çözeltiden üretilen ince filmin SEM görüntüleri ve EDX analizi grafiği	111
Şekil 4.44.	Sodyum sitrat içermeyen, banyodan üretilen Cu-Zn ince filmin XRD analizleri ile incelenmesi	111
Şekil 4.45.	İçerisindeki bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) miktarı 0.02 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	112
Şekil 4.46.	İçerisindeki bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) miktarı 0.04 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	112
Şekil 4.47.	İçerisindeki bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) miktarı 0.06 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	113
Şekil 4.48.	İçerisindeki bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) miktarı 0.08 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	113
Şekil 4.49.	İçerisindeki bakır (CuSO ₄ .5H ₂ O) miktarı 0.10 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	113
Şekil 4.50.	Elektrolit içerisindeki bakır oranı (%) değişiminin film içerisindeki bakır (%) miktarına etkisi	115
Şekil 4.51.	Elektrolit içerisindeki bakır oranı (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) miktarına etkisi.....	115
Şekil 4.52.	EDX analizlerine göre; elektrolit içerisindeki bakır (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) ve bakır (%) oranına etkisinin grafik gösterimi	116

Şekil 4.53.	İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	116
Şekil 4.54.	İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	117
Şekil 4.55.	İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	117
Şekil 4.56.	İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	117
Şekil 4.57.	İçerisindeki çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	118
Şekil 4.58.	Elektrolit içerisindeki çinko (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) değişimine etkisinin grafik gösterimi	119
Şekil 4.59.	Elektrolitteki bakır (%) değişiminin film içerisindeki bakır (%) değişimine etkisinin grafik gösterimi	119
Şekil 4.60.	Elektrolit içerisindeki çinko (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) ve bakır (%) miktarı değişimine etkisinin grafik gösterimi	119
Şekil 4.61.	İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	120
Şekil 4.62.	İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	120
Şekil 4.63.	İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	121
Şekil 4.64.	İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.7 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	121
Şekil 4.65.	İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.9 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	121
Şekil 4.66.	EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki bakırın (%) değişim grafiği.	123
Şekil 4.67.	EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki çinkonun (%) değişim grafiği.	123
Şekil 4.68.	EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki bakır ve çinkonun (%) değişim grafiği.	123
Şekil 4.69.	Elektrolitteki pH değeri 4.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	124
Şekil 4.70.	Elektrolitteki pH değeri 5.0 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	124
Şekil 4.71.	Elektrolitteki pH değeri 5.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	125
Şekil 4.72.	Elektrolitteki pH değeri 6.0 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	125

Şekil 4.73.	Elektrolitteki pH değeri 6.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	125
Şekil 4.74.	Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki bakır oranı (%) değişimi.....	126
Şekil 4.75.	Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki çinko oranı (%) değişimi.....	127
Şekil 4.76.	Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki bakır ve çinko (%) oranı değişimi.....	128
Şekil 4.77.	Elektrolit sıcaklığı 20 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	129
Şekil 4.78.	Elektrolit sıcaklığı 30 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	129
Şekil 4.79.	Elektrolit sıcaklığı 40 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	129
Şekil 4.80.	Elektrolit sıcaklığı 50 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	130
Şekil 4.81.	Elektrolit sıcaklığı 60 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği.....	130
Şekil 4.82.	CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit sıcaklığının (°C) film içerisindeki bakır (%) oranı değişimine etkisi	131
Şekil 4.83.	CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit sıcaklığının (°C) film içerisindeki çinko (%) oranı değişimine etkisi	132
Şekil 4.84.	Elektrolit sıcaklığı (°C) değişiminin ince film içeriğindeki bakır ve çinko (%) oranı değişimine etkisi	132
Şekil 4.85.	20 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	133
Şekil 4.86.	40 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	133
Şekil 4.87.	60 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	133
Şekil 4.88.	80 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	134
Şekil 4.89.	100 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği.....	134
Şekil 4.90.	Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki bakır (%) oranı değişimine etkisinin grafik olarak gösterimi	135
Şekil 4.91.	Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki çinko (%) oranı değişimine etkisinin grafik olarak gösterimi	135
Şekil 4.92.	Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki bakır ve çinko (%) miktarı değişimine etkisinin grafik gösterimi	135
Şekil 4.93.	Üretim süresi 10 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	136
Şekil 4.94.	Üretim süresi 20 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	136
Şekil 4.95.	Üretim süresi 30 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	137
Şekil 4.96.	Üretim süresi 40 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	137

Şekil 4.97.	Üretim süresi 50 dk olan $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	137
Şekil 4.98.	Üretim süresi 60 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği	138
Şekil 4.99.	CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki bakır miktarı (%) değişimine etkisi	139
Şekil 4.100.	CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki çinko miktarı (%) değişimine etkisi.....	139
Şekil 4.101.	CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki çinko miktarı (%) değişimine etkisi.....	139
Şekil 4.102.	İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ olan çözeltiden üretilen ince filmin XRD grafiği	141
Şekil 4.103.	Sodyum sitrat+Zn içeren çözeltiden üretilen ince filmin XRD analiz grafiği.....	142
Şekil 4.104.	Sodyum sitratsız CuZn ince filmin XRD analiz grafiği	143
Şekil 4.105.	İçeriği $0.02 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	144
Şekil 4.106.	İçeriği $0.04 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	144
Şekil 4.107.	İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	145
Şekil 4.108.	İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	146
Şekil 4.109.	İçeriği $0.10 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	146
Şekil 4.110.	İçeriği $0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ve $0.10 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri.....	147
Şekil 4.111.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği.....	149
Şekil 4.112.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği.....	149
Şekil 4.113.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği.....	149
Şekil 4.114.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği.....	149
Şekil 4.115.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği.....	150
Şekil 4.116.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarının $0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1}$ oranlarında değişiminin CuZn ince film üzerindeki etkisinin XRD grafiği ile gösterimi	150

Şekil 4.117. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.1 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	152
Şekil 4.118. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.2 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	152
Şekil 4.119. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.3 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	153
Şekil 4.120. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.4 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	153
Şekil 4.121. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.5 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	153
Şekil 4.122. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.6 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	153
Şekil 4.123. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.7 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	154
Şekil 4.124. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.8 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	154
Şekil 4.125. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.9 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	154
Şekil 4.126. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 1.0 Mol.Lt ⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği	154
Şekil 4.127. Elektrolitteki sodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) miktarının 0.1 ile 1.0 Mol.Lt ⁻¹ oranları arasında değişiminin CuZn ince film üzerindeki etkisinin XRD grafiği ile gösterimi	155
Şekil 4.128. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 4.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	157
Şekil 4.129. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 4.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	157
Şekil 4.130. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	157
Şekil 4.131. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	158
Şekil 4.132. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	158
Şekil 4.133. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 6.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	158
Şekil 4.134. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ve pH değeri 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafiği	159
Şekil 4.135. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği	160

Şekil 4.136. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 30 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	161
Şekil 4.137. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 40 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	161
Şekil 4.138. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 50 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	161
Şekil 4.139. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 60 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	162
Şekil 4.140. İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8 ve sıcaklığı 20, 30, 40, 50 ve 60 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri.....	162
Şekil 4.141. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 10 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	164
Şekil 4.142. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 20 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	164
Şekil 4.143. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 30 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	165
Şekil 4.144. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 40 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	165
Şekil 4.145. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	165
Şekil 4.146. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	166
Şekil 4.147. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 70 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	166
Şekil 4.148. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 80 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	166
Şekil 4.149. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 90 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	167
Şekil 4.150. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 100 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	167
Şekil 4.151. İçeriği 0.08 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 10,	

	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mA'de üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri	168
Şekil 4.152.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 10 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	169
Şekil 4.153.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 20 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	169
Şekil 4.154.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 30 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	170
Şekil 4.155.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 40 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	170
Şekil 4.156.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 50 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	170
Şekil 4.157.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 60 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği.....	171
Şekil 4.158.	İçeriği 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.2 Mol.Lt ⁻¹ ZnSO ₄ .7H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika sürede üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafik analizleri.....	171
Şekil 4.159.	Elektrolit içerisindeki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğünün (nm) değişim grafiği.....	175
Şekil 4.160.	Elektrolitteki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafiği.....	175
Şekil 4.161.	Elektrolitteki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafikleri.....	176
Şekil 4.162.	Elektrolitteki çinko (Mol.Lt ⁻¹) miktarı ile CuZn ince filmlerin tane büyüklüğünün değişim grafiği.....	177
Şekil 4.163.	Elektrolitteki çinko (Mol.Lt ⁻¹) miktarı ile CuZn ince filmlerin mikro birim şekil değiştirme değerinin değişim grafiği.....	178
Şekil 4.164.	Elektrolitteki çinko (Mol.Lt ⁻¹) oranına bağlı CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafikleri.....	178
Şekil 4.165.	Elektrolitteki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) değeri değişiminin grafik olarak gösterimi	179
Şekil 4.166.	Elektrolitteki sodyum sitrat (Mol.Lt ⁻¹) değişimine göre üretilen CuZn ince filmin mikro-birim şekil değiştirme değerinin grafik olarak gösterimi	180
Şekil 4.167.	Elektrolitteki sodyum sitrat (Mol.Lt ⁻¹) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin grafik olarak gösterimi	180
Şekil 4.168.	pH oranına göre CuZn ince filmin tane büyüklüğü (nm) değişimlerinin grafik gösterimi.....	182

Şekil 4.169. pH oranına göre CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değeri değişimlerinin grafik olarak gösterimi.....	182
Şekil 4.170. pH oranına göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değeri değişimleri grafiği olarak gösterimi.....	183
Şekil 4.171. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüklerinin (nm) akım yoğunluğu (mA) ile değişimleri grafiği.....	184
Şekil 4.172. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin akım yoğunluğu (mA) ile değişimleri grafiği.....	185
Şekil 4.173. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimleri grafiği.....	185
Şekil 4.174. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın tane büyüklüğüne (nm) etkisinin grafik olarak gösterimi	186
Şekil 4.175. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi	187
Şekil 4.176. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi	187
Şekil 4.177. CuZn ince film üretim süresi değişiminin tane büyüklüğü (nm) değerine etkisinin grafik olarak gösterimi	188
Şekil 4.178. CuZn ince film üretim süresi değişiminin mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi	189
Şekil 4.179. Elektrolit içeriğinde 0.06 Mol.Lt ⁻¹ CuSO ₄ .5H ₂ O, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ bulunan çözeltiden üretilen bakır (Cu) ince filmin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	190
Şekil 4.180. Elektrolit içeriğinde 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt ⁻¹ sodyum sitrat bulunan çözeltiden üretilen çinko (Zn) ince filmin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	191
Şekil 4.181. Elektrolit içeriğinde 0.2 Mol.Lt ⁻¹ çinko, 0.06 Mol.Lt ⁻¹ bakır bulunan çözeltiden üretilen CuZn ince filmin elektriksel öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	191
Şekil 4.182. İçerisindeki bakır miktarı 0.02 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	192
Şekil 4.183. İçerisindeki bakır miktarı 0.04 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	193
Şekil 4.184. İçerisindeki bakır miktarı 0.06 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	193
Şekil 4.185. İçerisindeki bakır miktarı 0.08 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	193
Şekil 4.186. İçerisindeki bakır miktarı 0.10 Mol.Lt ⁻¹ olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği	194
Şekil 4.187. Elektrolit içerisindeki bakır miktarı (Mol.Lt ⁻¹) değişimine göre, CuZn ince filmin elektriksel öz direncinin (μΩcm) sıcaklıkla (K) değişim grafiği	196

Şekil 4.188. Elektrolit içerisindeki çinko değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ince film sıcaklıkları karşısında normalize edilmiş grafikleri.....	197
Şekil 4.189. Elektrolit içerisindeki bakır miktarı (Mol.Lt^{-1}) oranına göre, CuZn ince filmin özdirencindeki ($\mu\Omega\text{cm}$) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) özdirençlerin karşılaştırılması	199
Şekil 4.190. Film içerisindeki bakır (%) oranına göre, filmin özdirencindeki ($\mu\Omega\text{cm}$) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) özdirençlerinin karşılaştırılması.....	199
Şekil 4.191. Film içerisindeki çinko (%) oranına göre, filmin özdirencindeki ($\mu\Omega\text{cm}$) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) özdirençlerinin karşılaştırılması.....	199
Şekil 4.192. İçerisinde 0.02 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması	200
Şekil 4.193. İçerisinde 0.04 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması	200
Şekil 4.194. İçerisinde 0.06 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması	200
Şekil 4.195. İçerisinde 0.08 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması	201
Şekil 4.196. İçerisinde 0.10 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması	201
Şekil 4.197. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	202
Şekil 4.198. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	202
Şekil 4.199. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	203
Şekil 4.200. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	203
Şekil 4.201. Elektrolit içerisindeki çinko miktarı (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri.....	204
Şekil 4.202. Elektrolit içerisindeki çinko değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ince film sıcaklıkları karşısında normalize edilmiş grafikleri.....	204
Şekil 4.203. Elektrolit içerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin özdirençlerinin çeşitli sıcaklıklarda değişiminin grafik gösterimi	206

Şekil 4.204. Elektrolit içerisindeki çinko (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin içerisindeki çinko (%) değişiminin çeşitli sıcaklıklarda özdirence etkisinin grafik gösterimi	206
Şekil 4.205. Elektrolit içerisindeki çinko (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin içerisindeki bakır (%) değişiminin çeşitli sıcaklıklarda özdirence etkisinin grafik gösterimi	206
Şekil 4.206. İçerisindeki çinko miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği	207
Şekil 4.207. İçerisindeki çinko miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği	207
Şekil 4.208. İçerisindeki çinko miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği	207
Şekil 4.209. İçerisindeki çinko miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği	208
Şekil 4.210. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	209
Şekil 4.211. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	209
Şekil 4.212. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.7 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	210
Şekil 4.213. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.9 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği	210
Şekil 4.214. Sodyum sitrat miktarı (Mol.Lt^{-1}) değiştirilerek üretilen ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri	211
Şekil 4.215. Sodyum sitrat miktarı (Mol.Lt^{-1}) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş özdirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri.....	211
Şekil 4.216. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda özdirençlerinin değişim grafiği	212
Şekil 4.217. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda film içerisindeki bakır oranına göre özdirençlerinin değişim grafiği	212
Şekil 4.218. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda film içerisindeki çinko oranına göre özdirençlerinin değişim grafiği	212
Şekil 4.219. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi.....	213
Şekil 4.220. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi.....	214
Şekil 4.221. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.7 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi.....	214
Şekil 4.222. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.9 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi.....	214

Şekil 4.223.	pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	215
Şekil 4.224.	pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	216
Şekil 4.225.	pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	216
Şekil 4.226.	pH değeri 6.5 olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	216
Şekil 4.227.	Elektrolit içerisindeki pH oranı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	217
Şekil 4.228.	Elektrolit içerisindeki pH oranı değişimine göre, filmin normalize edilmiş öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	218
Şekil 4.229.	Elektrolitteki pH oranına göre, CuZn ince filmin elektriksel öz direncinin çeşitli sıcaklıklarda değişiminin grafik gösterimi.....	218
Şekil 4.230.	pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği.....	219
Şekil 4.231.	pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği.....	219
Şekil 4.232.	pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği.....	219
Şekil 4.233.	Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	221
Şekil 4.234.	Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	221
Şekil 4.235.	Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişimi	221
Şekil 4.236.	Üretim akımı değişimine göre CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimi	222
Şekil 4.237.	Üretim akımı değişimine göre CuZn alaşım ince filmlerin normalize edilmiş öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimi	222
Şekil 4.238.	Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda akım değerine göre öz dirençlerinin değişimi.....	224
Şekil 4.239.	Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda içerisindeki bakı miktarına (%) göre öz dirençlerinin değişimi	224
Şekil 4.240.	Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda film içerisindeki çinko miktarına göre öz dirençlerinin değişim grafiği	224
Şekil 4.241.	40 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	225
Şekil 4.242.	60 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	225
Şekil 4.243.	80 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	225
Şekil 4.244.	Elektrolit sıcaklığı 20 °C’de üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği	227
Şekil 4.245.	Elektrolit sıcaklığı 30 °C’de üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği	227

Şekil 4.246. Elektrolit sıcaklığı 50 °C’de üretilen CuZn ince filmin öz direncinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği	227
Şekil 4.247. Elektrolit sıcaklığı 20, 30 ve 50 °C’de üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla (K) değişim grafikleri.....	229
Şekil 4.248. Elektrolit sıcaklığı 20, 30 ve 50 °C’de üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz dirençlerinin sıcaklıkla (K) değişim grafikleri	229
Şekil 4.249. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin sıcaklık (K) karşısında öz dirençlerinin değişimi grafiği.....	230
Şekil 4.250. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin, film içerisindeki bakır oranı değişimine göre belirli sabit sıcaklıklardaki öz dirençlerinin değişim grafikleri	230
Şekil 4.251. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin, film içerisindeki çinko oranı değişimine göre belirli sabit sıcaklıklardaki öz dirençlerinin değişim grafikleri	230
Şekil 4.252. Film içerisindeki bakır (%) miktarına göre öz direnç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması.....	232
Şekil 4.253. Film İçerisindeki bakır miktarına göre öz direnç ve latis parametresinin karşılaştırılması	233
Şekil 4.254. Film içerisindeki çinko (%) miktarına göre öz direnç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması.....	233
Şekil 4.255. Film içerisindeki çinko (%) miktarına göre öz direnç ve latis parametresinin karşılaştırılması	234
Şekil 4.256. Sodyum sitrat (Mol.Lt ⁻¹) değişiminin elektriksel öz direnç ve tane büyüklüğüne etkisinin grafik olarak gösterimi	235
Şekil 4.257. Sodyum sitrat (Mol.Lt ⁻¹) değişimine göre üretilen CuZn filmlerin elektriksel öz direnç ve latis parametresi değişiminin grafik olarak gösterimi	235
Şekil 4.258. Elektrolitteki pH değeri 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz direnci ve tane büyüklüğü değişimlerinin grafik olarak gösterimi.....	236
Şekil 4.259. Elektrolitteki pH değeri 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz direnci ve latis parametresi değişiminin grafik olarak gösterimi	237
Şekil 4.260. Elektrolit içerisindeki akım değişimine göre üretilen CuZn ince filmin içerisindeki bakır (%) miktarına göre, öz direnç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması.....	238
Şekil 4.261. Elektrolit içerisindeki akım değişimine göre üretilen ince film içerisindeki bakır (%) miktarına göre, öz direnç ve latis parametresinin karşılaştırılması	239
Şekil 4.262. Elektrolit içerisindeki 20, 30 ve 50 °C sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde, elektrolit sıcaklığı değişiminin öz direnç ve tane büyüklüğüne etkisinin grafik olarak gösterimi.....	240
Şekil 4.263. Elektrolit içerisindeki 20, 30 ve 50 °C sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde, elektrolit sıcaklığı değişiminin öz direnç ve latis parametresi değişimlerine etkisinin grafik olarak gösterimi	240

Şekil 4.264. Elektrolit içeriğindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	242
Şekil 4.265. Elektrolit içeriğindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	243
Şekil 4.266. Elektrolit içeriğindeki pH'nın 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 değerlerinde değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	244
Şekil 4.267. Elektrolit içeriğindeki sodyum sitrat miktarı 0.4, 0.5, 0.6 ve 0.7 Mol.Lt^{-1} de üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	244
Şekil 4.268. Elektrolit içerisinden geçen akım yoğunluğu 20, 40, 60, 80 ve 100 mA değerlerinde değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	246
Şekil 4.269. Elektrolit içeriğindeki sıcaklığın 20, 30, 40, 50 ve 60 °C olarak değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri.....	246

ÇİZELGELER TABLOSU

Çizelge 1.1.	Şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlar ve özellikleri.....	13
Çizelge 3.1.	Standart elektrot potansiyelleri.....	35
Çizelge 3.2.	Örnek numunenin indekslenmesinin belirlenme çalışmaları	50
Çizelge 4.1.	Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitrat banyosundan Zn üretimi.....	80
Çizelge 4.2.	Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitrat banyosundan Zn üretimi.....	81
Çizelge 4.3.	Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitratsız Cu-Zn üretimi.....	81
Çizelge 4.4.	Bakır oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri.....	82
Çizelge 4.5.	Çinko oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri.....	83
Çizelge 4.6.	Sodyum sitrat oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri.....	83
Çizelge 4.7.	pH oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri.....	84
Çizelge 4.8.	Sıcaklık oranı değişimi banyo kompozisyonu ve üretim verileri.....	85
Çizelge 4.9.	İnce film akım yoğunluğu değişimi için banyo kompozisyonu ve üretim verileri	86
Çizelge 4.10.	İnce film üretim sürresi değişimi banyo kompozisyonu ve üretim verileri.....	86
Çizelge 4.11.	Elektrolitteki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen CuZn alaşımı ince film EDX Analiz sonuçları.....	114
Çizelge 4.12.	Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen ince film alaşımı EDX Analiz sonuçları.....	118
Çizelge 4.13.	Elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin EDX analizleri	122
Çizelge 4.14.	Elektrolit pH değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin EDX analizleri	126
Çizelge 4.15.	Elektrolit sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin EDX analizleri	131
Çizelge 4.16.	Elektrolitteki akım yoğunluğu değişimine göre EDX analiz sonuçları	134
Çizelge 4.17.	İnce film üretim süresi değişimine göre EDX analiz sonuçları.....	138
Çizelge 4.18.	Sodyum sitrat banyosundan üretilen çinko (Zn) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi.....	140
Çizelge 4.19.	Sodyum sitrat banyosundan üretilen çinko (Zn) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi.....	141
Çizelge 4.20.	Sodyum sitrat içermeyen bakır+çinko içeren ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi.....	142
Çizelge 4.21.	Bakır oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri	143
Çizelge 4.22.	Bakır oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri	148
Çizelge 4.23.	Sodyum sitrat oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri.....	151
Çizelge 4.24.	pH oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri.....	156

Çizelge 4.25.	Sıcaklık oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri	160
Çizelge 4.26.	Akım oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri	163
Çizelge 4.27.	İnce film Üretim süresi değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri	169
Çizelge 4.28.	Sodyum sitratla üretilen Cu ince filmin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları	173
Çizelge 4.29.	Sodyum sitratla üretilen Zn ince filmin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları	173
Çizelge 4.30.	Sodyum sitratsız üretilen Cu- Zn ince film tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları	174
Çizelge 4.31.	Bakır oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları	174
Çizelge 4.32.	Çinko oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları	177
Çizelge 4.33.	Sodyum sitrat oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları	179
Çizelge 4.34.	pH Oranı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları	181
Çizelge 4.35.	Akım yoğunluğu değişimine göre üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin hesaplanması	183
Çizelge 4.36.	Elektrolitteki sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin hesaplanması	186
Çizelge 4.37.	İnce film üretim süresi değişimi göre tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları	188

1. GİRİŞ

Elektrokimyasal depolama veya kısaca elektrodopolama yöntemi fiziksel üretim metotlarına karşı alternatif bir yöntemdir. Elektrodopolama ile yüksek depolama hızlarına ulaşmak ve film kompozisyonu üzerinde iyi bir kontrol sağlamak mümkündür (Dulal, 2007). Elektrodopolama tekniği, vakum gerektirmeyen, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen ve pek çok parametreyi içeren bir üretim yöntemidir. Uygulanması basit ve kolay, düşük maliyetli, seri üretime ve çok değişik parametreler ile denemeler yapılmasına imkan tanıyan bir yöntemdir. Alaşım kompozisyonunun banyo koşulları sayesinde kontrol altında tutulabilmesi, ince alaşım tabakalarının oluşturulabilmesi ve metalürjik yöntemlerle elde edilen alaşımlardan farklı özellikler gösterebilmesi elektrodopolamanın avantajlarından bazılarıdır (Schwarzacher, 1996; Doğan,2013; Karahan 2014).

Cu-Zn alaşımlar korozyon karşısında koruması, plastik ve çelik üzerine iyi yapışması, iyi bir mekanik dayanımı ve uygunluğu, sertlik ve dekoratif özelliğinden dolayı endüstride geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Cu ve Zn alaşımlarının elektrodopolama yöntemiyle üretiminde çevre için zararlı olan siyanür kullanılmaktadır. Siyanür yerine zehirli olmayan çevreci çözeltiler kullanılarak çeşitli katkı maddeleriyle de elektrodopolama gerçekleştirilebilmektedir (Silva, 2010). Bu alaşımlara yeni elementler katılarak derinlemesine araştırılması daha çevreci yöntemlerle üretimin sağlanması çalışmaları devam etmektedir.

Bakır mekaniksel çalışmayla elektriksel iletkenliği ve ısı iletkenliğini birleştiren iyi bir metaldir. Ancak oksitlenmeden dolayı korozyona karşı korumasızdır. Korozyona karşı korumak için uygun ortamlar oluşturulmalıdır. Birçok çalışmada korozyona karşı koruma amacıyla çözeltiler içerisine çeşitli katkı maddeleri katılmaktadır (Curkovic, 2010)

Çinko ve alaşımları iyi bir korozyon direncine sahip olup endüstride birçok alanda kullanılmakta ve çevreci bir özelliğe sahiptir. Zn ve alaşımlarının korozyon direncini artırmak için çözeltiler içerisine son zamanlarda organik katkılar eklenmektedir (Guaus, 2003; Mouanga, 2006). Böylece yüzey özellikleri ve tane büyüklükleri kontrol edilebilmektedir (Mouanga, 2006).

CuZn alaşımları pirinç olarak bilinmektedir, iyi bir termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Elektrik ve elektronikte, aydınlatma ürünlerinde, ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Endüstride; çelik ve plastik üzerine tutunması, dekoratif

amaçlı kullanımı, korozyona karşı dirençli olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Juskenas, 2007).

Bakır endüstride dekoratif kaplama amacıyla, çok katlı kaplamalarda alt tabakalarda çinkonun altında ve bakır-çinko alaşımı olarak elektrokimyasal depolama ile de üretilerek kullanılmaktadır. Son on yıl içerisinde elektronikte büyük ölçekli entegre devrelerde bağlantıların geliştirilmesinde, LED diyotların üretiminde kullanılmaktadır. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha ucuz maliyetle üretim yapılabilmektedir (Lehr ve Saidman, 2012).

Her maddenin sahip olduğu fiziksel özellikler farklıdır. Alaşım malzeme içerisindeki elementlerin veya oranların değişmesi fiziksel özellikleri üzerinde büyük değişikliklere yol açabilmektedir. Malzemeler kullanıldığı yere göre; esneklik, yumuşaklık, dökülebilirlik, dövülebilirlik, sertlik, korozyona dayanım, ergime derecesi, ısı iletkenlik, manyetik özellik, elektriksel iletkenlik, öz direnç gibi özelliklerinin belirli değerlerde olması istenir. Bu nedenle amaca uygun malzemelerin elde edilmesi ve daha iyi özellikler kazandırmak için çeşitli alaşımlar üretilmeye çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında; Zn, Cu ve ZnCu'dan oluşan alaşım malzemeler elektrokimyasal depolama yöntemi ile ince film şeklinde üretilmiş, ince filmlerin üretimine etki eden parametreler değiştirilerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. CuZn ince film içeriğine etki eden parametrelerle ilgili karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için, elektrolitteki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.02 Mol.Lt^{-1} ile 0.1 Mol.Lt^{-1} arasında, çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.1 ile 0.5 Mol.Lt^{-1} arasında, etken madde olarak kullanılan sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) konsantrasyonu 0.1 Mol.Lt^{-1} ile 1 Mol.Lt^{-1} arasında, elektrolit pH değeri 4 ile 6.5 arasında, elektrolit sıcaklığı 20°C ile 60°C arasında, akım yoğunluğu 10 mA ile 100 mA arasında ve ince film üretim süresi 10 dakika ile 60 dakika arasında değiştirilerek ince filmler üretilmiştir.

Üretilen Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin yapısal ve yüzeysel karakterizasyon çalışmaları için araştırma ve incelemeler yapılmıştır. Bu amaçla; bir potansiyostat-galvanostat yardımıyla depolanma potansiyellerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) görüntüleri, X-ışını difraksiyon spektrometresi ile (XRD) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

(EDX) analizi ile, ısı özellikleri ile ilgili DSC (Differential Scanning Calorimetry) ölçümleri, dört nokta kontak yöntemiyle özdirenç ölçümleri yapılarak kriyostat yardımıyla özdirençin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

XRD ölçümlerinde elde edilen sonuçlardan yararlanarak Debye-Scherrer eşitliği ile ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri hesaplanmıştır. XRD sonuçlarına göre ince filmlerin kristal yapıları ve yönelimleri miller indisleri belirlenmiş latis parametreleri hesaplanmıştır. Deneysel verilerden elde edilen özdirenç değerlerinin sıcaklıkla, tane büyüklüğü ve latis parametreleri değişimi grafik olarak çizilerek incelenmiştir.

Banyo kompozisyonu içerisinde yer alan bakır ve çinkonun (%) oranları ile Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi ile elde edilen ince film içerisinde depolanan madde miktarları oranları (%) grafik olarak çizilerek karşılaştırılmıştır.

Özdirenç; özellikle elektrik devrelerinde ve elektrikle çalışan cihazlarda kullanılan malzemelerin seçiminde çalışma özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir.

Elektriksel özdirenç ölçümü genellikle küçük değerlikli direnç ölçme grubuna girmektedir. Küçük değerlikli direnç ölçmelerinde dirençler dört uçlu yapılar ve bunların ölçülmesinde çeşitli metotlar kullanılır (Erimez, 1992). İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesinde; genellikle dört nokta kontak metodu (Wander Pauw Tekniği) kullanılmaktadır. Ölçülecek örnek üzerinden akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümü bu yöntemin temeli olup hassas ölçme istenilen yerlerdir. Üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ölçümünde dört nokta kontak metodu kullanılmış, ölçme sırasında kriyostat yardımıyla sıcaklık 100 K ile 400 Kelvin arasında değiştirilerek sıcaklıkla özdirençin değişimi ölçülmüştür.

DSC ölçümleri; parçanın ısıtılması ve soğutulması sırasında oluşan enerji farklılıklarındaki değişimlerini analiz eder. DSC ölçümleri, üretilen ince filmlerin ısı özelliklerini araştırmak için yapılmıştır. CuZn ince filmin sıcaklığı arttıkça özdirenç değerinin arttığı ısı iletkenlik değerinin ise düştüğü görülmüştür. CuZn alaşımı içerisindeki çinko oranı %38.5 ile %41.5 aralığında olduğunda şekil hafıza özelliği göstermektedir. Bu özellik DSC analizi ile yapılan ısı özelliklerinin belirlenmesi ile tespit

edilebilmektedir. Elektrokimyasal depolama yöntemiyle şekil hafızalı alaşım elde etme çalışmalarıda yoğun bir şekilde devam etmektedir (Page, 2001).

İnce film üretimi sırasında değiştirilen parametrelerin her birinin sonuca ayrı ayrı etki ettiği tespit edilmiş, film içerisinde depolanan bakır ve çinko miktarları oranlarına büyük oranda etkilerinin olduğu görülmüştür. Üretime etki eden parametrelerin değiştirilmesiyle film içerisinde bakır ve çinko oranının değiştirilebileceği ve istenilen oranlarda CuZn alaşımlarının elde edilebileceği görülmüştür.

Literatürde siyanür kullanılmadan elektrokimyasal depolama yöntemi ile sodyum sitrat maddesi ile üretilmiş ayrıntılı bir CuZn alaşım ince film üretim çalışmaları bulunmamaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatüre önemli katkı sağlayacak ve yapılacak başka çalışmalarda istenilen özelliklerde CuZn alaşımı ince filmlerin üretilmesinde (örneğin şekil hafıza) temel oluşturabilecek niteliktedir.

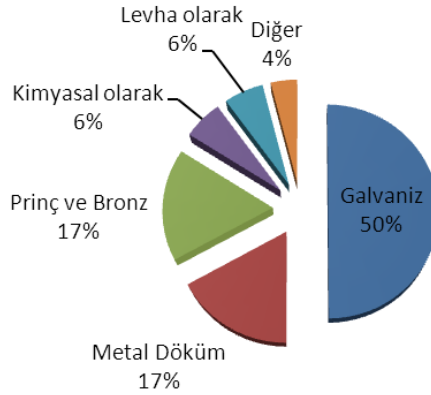
1.1. Bakır-Çinko Alaşımları

1.1.1. Çinko

Çinko çevremizde var olan ve yeryüzünde doğal olarak bulunan bileşendir. Sadece kaya veya toprak içerisinde değil aynı zamanda havada suda ve canlı organizma olan her yerde bulunmaktadır (Anonymous,2012).

Dünya genelinde yıllık 11.000.000 tonun üzerinde üretilmektedir. Bu miktarın %55'i çelikleri korozyondan korumak amacıyla galvaniz işlemlerinde kullanılmaktadır (Anonymous, 2012). Mineraller ve metaller çoğu zaman yeryüzünden elde edilir. Yeryüzünde çinko ortalama 10 ve 300 mg/kg. arasında bulunmaktadır. Genel olarak ortalama bulunma seviyesi ise 70 mg/kg.dır. Bazı bölgelerde yeraltında ve yeryüzünde doğal olarak veya kimyasal işlemler sonucu (5-15% veya 50,000-150,000 mg/kg) elde edilebilmektedir. Şekil 1.1'de çinkonun kullanım alanı verilmiştir. Günümüzde üretilen çinkonun %70'i maden filizlerinden %30'u ise geri dönüşümden elde edilmektedir. Çinko; atom numarası 30, atom ağırlığı 65.409 gr/mol olan yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sıradadır. Oda koşullarında (25°C 298 K), parlak açık gri renkli metaldir. Periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer alır. Değerliği 2, özgül ağırlığı 7.14 tür. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Dökülmüş halde sert

ve kırılmandır. Normal sıcaklıklarda kırılmandır ama 120 °C'de şekillendirilebilir. Fakat oda sıcaklığına soğutulduğunda yeniden kırılman hal alır (Anonim,2012).

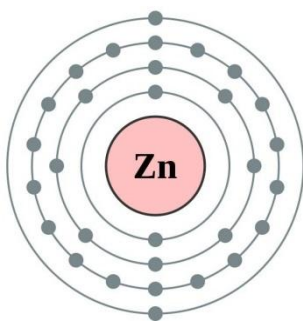


Şekil 1.1. Çinkonun kullanım alanları (Anonim,2012).

Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilir. Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde genelde iyonik bağ yapar.

Periyodik cetvelde 4.periyot 12.elementidir. Çinkonun atom modeli içerisinde her bir yörüngede elektron sayısı 2, 8, 18, 2 ve dizilimi $3d^{10} 4s^2$ şeklindedir. Molekül ağırlığı 287.56 gr.dır. Çinkonun atom modeli, toz ve cevher olarak görünümü Şekil 1.2’de resim olarak verilmiştir (Anonim, 2012).

Elektrokimyasal depolama ile çinko kaplamada, diğer etkenler aynı tutulup çinko anot ve katotlar kullanıldığında, çinkonun kaplanmaya başlaması için teorik olarak 0.7618 Volt gerekmektedir.



Şekil 1.2. Çinkonun atom modeli, toz ve cevher olarak görünümü

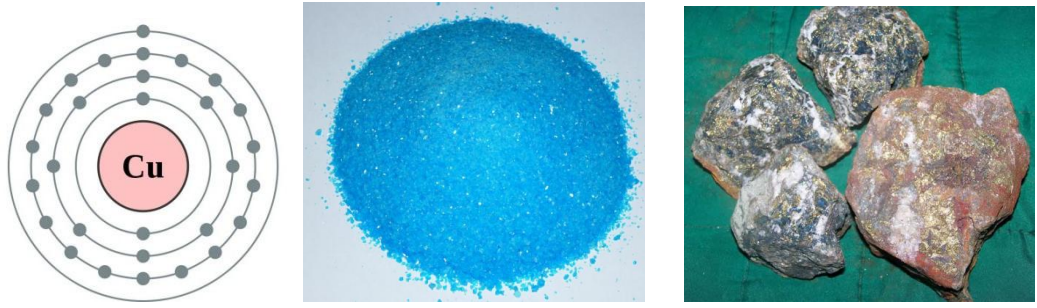
1.1.2. Çinkonun Kullanım Alanları

Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum, ve bakırdan sonra gelir. Çinko; elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerde olması nedeniyle anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Genellikle korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde, pirinç, nikel içeren gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında, otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında ve pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır.

Çinko temelli alaşımlar yüksek dayanım ve sertlikleri ile malzemelerin üretiminde, preslenmesinde, makine yapımında ideal bir alternatiftir. Makinelerin gövdelerinin korunmasında ince bir tabaka oluşturarak ile mükemmel bir elektriksel performans gösterir (Böyük ve ark., 2010). Elektronik bağlantılarında koruma özelliklerinin yanı sıra, haberleşmede küçük el aletlerinde ve bilgisayar donanımlarında kullanılmaktadır (Cubberly ve Bakerjian, 1989; Andersson ve Andrews, 1999). Bunun yanı sıra çinko temelli alaşımlar birçok uygulamada, mobil telefon antenlerinde, taşınabilir bilgisayarlarda, disk sürücülerinde, aletlerin hassas olarak bir birine bağlanmasında, soğutucu olarak, kameralar içerisinde ışık kesme açma mekanizmasında kullanılmaktadır.

1.1.3. Bakır

Bakır pembemsi renkte, özgül ağırlığı 8.92 gr/cm^3 olan bir metaldir. Kolayca biçimlendirilebilir ve elektriksel iletkenlik bakımından gümüşten sonra en iyisi bakırdır. 1 veya 2 değerlikli olabilir. Sembolü Cu ile gösterilir ve atom ağırlığı 63.57 dir. Şekil 1.3'de bakırın atom modeli, toz ve cevher olarak görünümü verilmiştir. Bakır; cevher ve bakır hurdasından üretilmektedir. Çoğu bakır sülfür cevher tortusundan çıkarılmaktadır. Bakır sülfür, bakır sülfür cevher tozundan çıkarıldığı için ergitilebilen çeşitli cevher temizlemeleri ile bir ürün elde etmek amacıyla yoğunlaştırılır (Anonim, 2012).



Şekil 1.3. Bakırın atom modeli (Anonim, 2012), toz ve cevher olarak görünümü

Bakır; yumuşak olup kolay biçimlendirilebilir, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözültiden kolaylıkla kaplanabilir. Yüksek elektrik iletkenliği, korozyon direnci, kolay fabrikasyon, yeterli çekme dayanımı, kontrol edilebilen tavlama özellikleri ve genel lehimleme ve birleştirme özellikleridir.

Bakır metalinin dış tabakaları havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlendiği için bakırın dış yüzeyi kararır ve kırmızı ile siyah arasında bir renk alır. Asidik atmosferde yeşil renkli bir pas oluşur (bakır pası, bakır yeşili). Bu oksit tabakası koruyucu bir tabaka olarak davranır ve bakırın oksijenle daha fazla reaksiyona girmesini engeller.

Bakırın bir elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşikler, cuprous veya bir değerlikli bakır bileşikler olarak adlandırılır. Bakırın iki elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşiklere ise, cupric veya iki değerlikli bakır bileşikler denir.

Bir değerlikli bakır bileşikler su içinde çözüldüğünde, bakır tuzu iyonize olur ve bir elektron kaybetmiş haldeki bakır iyonları ortaya çıkar, bu iyonlar net olarak bir pozitif (+) yüklü e sahiptirler. İki değerlikli bakır bileşikler iyonize olduklarında, bunlar iki elektron kaybederler ve net olarak iki pozitif yüklü hale geçerler. +1 değerlikli bakır (Cuprous) iyonunu metalik bakıra geri döndürmek için 1 elektron; +2 değerlikli bakır (Cupric) iyonunu metalik bakır haline geri döndürmek için 2 elektron gerektiğinden dolayı; şurası gayet açıktır ki; +1 değerlikli bakır iyonunun bakıra dönüşmesi için gereken enerji miktarı daha azdır. “Coulomb” ile anlatacak olursak; +1 değerlikli bakır çözültisi kullanılarak belli ağırlıktaki bakır metalin kaplanması için gereken elektrik enerjisi miktarı, +2 değerlikli bakır çözültisi kullanılarak yapılara göre yarı yarıya daha azdır.

Bakır birçok değişik çözeltiden kaplanabilir ve bu çözeltiler iki ana gruba ayrılır. Bunlar; pH'ı 7'nin altında olan asidik tip banyolar ve pH'ı 7'nin üzerinde olan alkalik tip banyolardır.

Bakır alaşımsız şartlarda ve de diğer metallerle alaşımlarında yaygın olarak kullanıldığı için önemli bir mühendislik metalidir. Alaşımsız yapıda olağan üstü özellikler kombinasyonuna sahiptir. Bu özellikler bakırı elektrik ve savunma endüstrisinin esas malzemesi haline getirmiştir. Bu özelliklerinden bazıları, yüksek elektrik iletkenliği, korozyon direnci, kolay fabrikasyon, yeterli çekme dayanımı, kontrol edilebilen tavlama özellikleri ve genel lehimleme ve birleştirme özellikleridir.

Bakırın elektrodepolanması dekoratif kaplamada ve işlevsel olarak kaplama geniş olarak endüstride kullanılmaktadır (Brauskas, 2000). Bakırın elektrodepolanması çok katlı kaplamalar içerisinde kullanılmakta ve çinko ve kalaydan önce alt tabaka olarak görev yapmaktadır. Son yıllarda bakırın elektrodepolanması elektronikte büyük ölçekli entegre devre bağlantılarının birleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bakır alüminyum ile karşılaştırıldığında daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir (Cho ve ark., 1993; Lühn ve ark., 2009). Elektrodepolanan bakır aynı zamanda LED (light emitting diodes) diyotların üretiminde yardımcı metal cihaz olarak kullanılmaktadır (Kim ve ark., 2009). Bakır filmin elektrodepolanması bilinen diğer (CVD ve PVD) gibi tekniklere göre daha ucuzdur (Shlesinger ve Paunovic, 2000).

1.1.4. Bakırın Kullanım Alanı

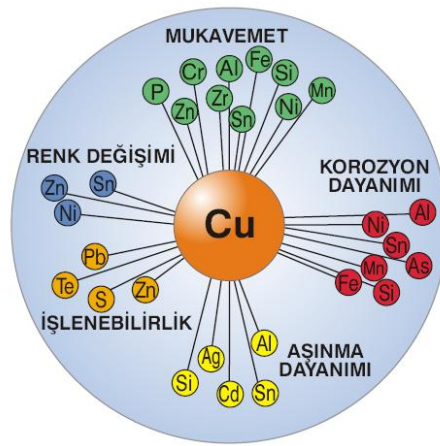
Bakır, mükemmel elektrik iletkenliği nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Saf bakırın elektrik iletkenliğinin bu sektörde kullanım için gerekli değeri yaklaşık 56 m/mm²Ω dur. Elektrik endüstrisinde telgraf ve telefon sistemlerinde tel formunda, radyo ve televizyon sistemlerinde, bina ve cihazlarda, yıldırım ve şimşeklerden korunma sisteminde, hava hatlarında ayrıca su borularında kullanılır. Otoyol, gemi, demiryolu endüstrilerinde, yüksek sıcaklık uygulamalarında ve ısı değiştiricilerinde de kullanılır.

1.1.5. Bakır Çinko Alaşımları

İçerisinde %45'in üzerinde çinko bulunan alaşımlar pirinç olarak adlandırılır. Bakır çinko ile her oranda alaşım yapabilmektedir. Alaşım içerisindeki çinko miktarı

arttıkça kırmızıdan sarıya doğru renk değiştirir (Eker, 2008). Bakır alaşımları pirinç, bronz ve alümiyum bronzları olarak genellikle üç başlık altında sınıflandırılır.

Saf bakıra ilave edilebilen elementler; alümiyum, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, manganez, nikel, oksijen, fosfor, silisyum, gümüş, kükürt, tellür, kalay, çinko ve zirkonyum gibi elementlerdir. Saf bakırın alaşımlandırılması genellikle mukavemet artışı, korozyon direnci, işlenebilirliğin arttırılması, dekoratif görünüm kazandırma gibi amaçlarla yapılmaktadır. Bu alaşım elementlerinin saf bakıra olan etkileri ise Şekil 1.4’deki resimde gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Bakıra ilave edilen alaşım elementleri etkisinin şematik olarak gösterimi (Anonim, 2012).

Pirinçler dövme, döküm ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilmektedir. Ancak, genellikle döküm yoluyla üretilen pirinçler, dövme pirinçler kadar homojen bir yapıya sahip değildir.

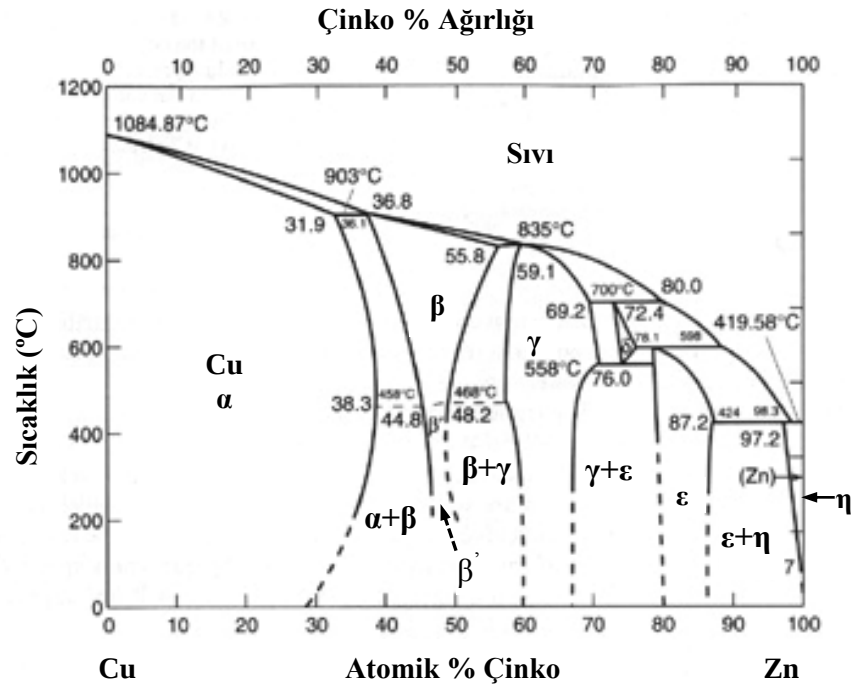
Bakıra çinko ilavesiyle ergime sıcaklığı, yoğunluk, elektrik iletkenliği, ısı iletkenlik ve elastik modülü azalmaktadır. Ancak, çinko ilavesiyle mukavemet, sertlik, süneklik ve ısıl genleşme özellikleri ise artmaktadır. Pirincin sıcak-ışıl özellikleri, %20’ye kadar artan çinko içeriğiyle birlikte azalma eğilimi göstermektedir (Barlas, 2009). Aşağıda prinç bir malzemenin özellikleri verilmiştir.

- Çok iyi bir işlenebilirliğe sahiptir.
- Isı ve elektrik iletkenliği yüksektir.
- Yeniden kullanılabilirlik özelliği vardır.
- Sünektir ve dövülebilir.
- Kıvılcım çıkarmaz.

- Kaplama için uygundur.
- İstenilen boyutta elde edilmesi mümkündür.
- Korozyona karşı dayanıklıdır.
- Bakıra göre daha mukavemetlidir.
- Dekoratif kullanım için uygun renkte elde edilebilir.
- 200 °C ‘nin altında fiziksel özelliklerini kaybetmez.
- Gün ışığından zarar görmez.
- Maliyeti bakıra nazaran daha ucuzdur.

1.1.6. CuZn Alaşımının Faz Yapısı.

CuZn alaşımının sıcaklığa bağlı faz dönüşüm grafiği Şekil 1.5’de görülmektedir. Grafikte Cu ve Zn oranları (%) ağırlıklı olarak verilmiştir. Farklı sıcaklarda faz dönüşümü gerçekleşmektedir. Faz yapısı; sıvı ve katı olmak üzere iki bölgeden oluşmaktadır. Diyagram üzerinde de görüldüğü gibi CuZn alaşım sistemi 7 katı faz bölgesinden meydana gelmekte ve alaşımlar α , ($\alpha + \beta$), β , ($\beta + \gamma$), γ , ϵ , η fazlarında bulunabilmektedir. Bu durum aşağıdaki CuZn alaşımları faz dönüşüm grafiğinde de görülmektedir. (Page,2001).



Şekil 1.5. CuZn Alaşımının sıcaklığa bağlı faz dönüşüm grafiği (Page,2001)

Saf bakır kristal yapısı yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda, saf çinko kristal yapısı ise hexagonal (HCP) yapıdadır. CuZn alaşımları ise içerdiği Cu ve Zn oranlarına göre kristal yapılarda FCC, BCC ve basit kübik yapılarda bulunmaktadır.

Sıvı bölgede metal alaşımların kompozisyonuna bağlı olarak ergime dereceleri değişmektedir. Bu durum Şekil 1.5'deki grafikte de görülmektedir. 1100 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda her bir metal sıvı bölge içerisinde. Katı-sıvı bölge donma noktası olarak da isimlendirilebilir. Metal alaşımların içeriğine göre bu sıcaklık farklılık gösterir. Dar bir aralık içerisinde gerçekleşir.

Eriyik bir alaşım, donduğu zaman kristalleşir. Katı bir CuZn içeren alaşım kristalleştiği zaman homojen bir dağılım meydana gelir. Meydana gelen faz yapıları Şekil 1.5'deki grafik üzerinde gösterilmiştir.

CuZn alaşımı faz yapısında, α fazında FCC yapı elektron/atom oranı 1.35, β fazı BCC yapıda elektron/atom oranı 1.5, γ fazı karışık kübik yapıda elektron/atom oranı 1.62 ve ϵ fazı HCP yapıda elektron/atom oranı 1.75 değerindedir (Hume-Rothery, 1926; Mott, 1936) .

1.1.6.1. α -Fazı

Şekil 1.5'de α fazının görülmesi, 458 °C'de maximum % 38.3 çinko oranında iken, 903 °C'lik peritektik (iki katı ve bir sıvı fazı arasındaki denge) ısıda %31.9'a düştüğünü göstermektedir. Alaşımın yapısal dengeye ulaşmasını sağlayan soğutmanın aşırı düşük oranlarında bakırdaki çinko çözünübilirliği 200 °C'de tekrar %32'ye düşer. Bu bölgede oluşmuş katı çözeltiler alfa fazı temsil etmektedir. Bu faz bakır örgüye bağlı yüzey merkezli kübik (FCC) yapı ve düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu alaşımlar biçimlendirilebilir ve işlenebilir kırmızıdan altın sarısına birçok farklı renkte oluşabilir.

1.1.6.2. β -Fazı

Eğer çinko miktarı %38.3 den fazla arttırılırsa, bir başka faz olan β fazı pirincin yavaş yavaş soğutulması ile ortaya çıkar. Bu faz düzenli cisim merkezli kübik (BCC) yapıya sahiptir. Yaklaşık oda sıcaklığında, β faz bölgesi atomik çinko yüzdesini %48'den %50'ye genişletir. 458 °C üzerinde, bu faz kendini değiştirerek β ile gösterilen düzensiz bir faz olur. Bu dönüşüm faz diyagramında 458 den 468 °C ye devam eden tek bir çizgi ile gösterilmektedir. Bu faz dönüşümün hızı ile ilgili deneysel zorluklardan kaynaklanan nedenlerden dolayı ayrıntılı bir bilgi yoktur. Fakat β ve β' bölgeleri normal

bir iki faz bölgesi $\beta + \beta'$ ile ayrılır. β ve $\alpha + \beta$ fazı alaşımları 600 °C'nin altındaki ısılarda serttir ve alaşımların rengi toprak sarısından altın sarısına kadar değişmektedir (Page,2001) .

1.1.6.3. γ -Fazı

Bu faz sert ve kırılgandır. Uygulamada %50'den daha az bakır içeren sert pirinç alaşımlarda bulunur. γ gama fazı, 835 °C'de ikinci peritektik bölgede katı β fazı ve artık sıvı arasında, çinko içeriğinde artışla oluşur. Kristal yapısı gama pirinç yapıları da denilen Cu_5Zn_8 olan karmaşık iki katlı kübik şeklindedir. Karmaşık kübik yapıdadır.

1.1.6.4. Diğer Fazlar

δ fazı, cisim merkezli kübik (BCC) yapıdadır. Bu faz 558 °C'den 700 °C'ye değişen sınırlı ısı aralığında kararlıdır. ϵ fazı, sıkı paket hexagonal (HCP) yapıya sahiptir. η fazı çinko örgüsüne bağlı sıkı paket hekzagonal (HCP) yapıya sahiptir.

1.1.6.5. Uygulamada Bakır ve Çinko (pirinç) Alaşımlar

Uygulamada bakır-çinko alaşımları, içerdikleri çinko miktarına bağlı olarak Cu-Zn faz diyagramı esas alınarak ticari pirinçler olarak iki önemli gruba ayrılabilir. Bu özellikler alfa (α) ve beta (β) fazları tarafından belirlenmektedir. Ticari olarak kullanılan bu pirinçler metalografik yapılarına göre ikiye ayrılırlar:

α Pirinci: % 62'den fazla bakır içeren ve yalnız α katı eriyik kristallerini içeren yumuşak bir alaşımdır. Bileşiminde en fazla % 37 Zn içerir. Bakır miktarına göre yer değiştirir. Döküm veya plastik şekil verme sonucu oluşan artık gerilmelerden doğan mevsim kırılganlığı, α pirinçlerinde sıkça görülür.

$\alpha + \beta$ Pirinci : % 62'den az bakır içerir. Serttir. Döküm alaşıımıdır. Oda sıcaklığında $\alpha + \beta$ vardır. Yalnız 454 °C'de β' dönüşümü vardır. % 38 - 48 arası çinko içerirler. β' , α 'dan daha sert ve gevrekli. Bu nedenle soğuk şekillendirilmesi zordur. Yüksek sıcaklıklarda β fazının plastisitesi yüksek olduğundan plastik şekil verilebilir. Sarı pirinç veya Muntz Metali olarak bilinir (çoğunlukla % 60 Cu - % 40 Zn). Kurşun ilavesi ile işlenebilme kabiliyeti artırılır.

1.1.7. Bakır Çinko Alaşımların Şekil Hafıza (Shape Memory) Özelliği

Bir malzemenin mekanik olarak deforme edilmesi sonrasında ısıtılması ile orijinal şekline geri dönebilmesi şekil hafıza etkisi olarak tanımlanabilir. Malzeme oda sıcaklığına geri döndüğünde de orijinal şeklini korur. Söz konusu özellik “tek yönlü şekil hafıza etkisi” olarak adlandırılır. Bunun yanı sıra malzeme düşük sıcaklıkta belli bir şekilde, yüksek sıcaklıkta diğer bir şekilde bulunuyor ve sıcaklık değişimleri sırasında her iki yönde de şekil değişimi gösteriyorsa bu özelliğe “iki yönlü şekil hafıza etkisi” adı verilir. Martensitik yapılı şekil hafızalı alaşım, dönüşüm sıcaklığının altında ikizlenme ve kayma mekanizmaları ile deforme edilebilir. İlk faza dönüşüm için ısıtma uygulandığı zaman ikizlenmiş olan yapı eski haline döner, dolayısıyla deformasyon yok edilebilmektedir. Şekil hafıza etkisi gösteren çok sayıda alaşımlar bulunmakta bunlar arasında en fazla bakır esaslı ve nikel-titanyum alaşımları ilgi görmektedir (Akdoğan, 2008).

Çizelge 1.1. Şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlar ve özellikleri

Alaşım	Kimyasal Bileşim	Sıcaklık Dönüşüm Aralığı (°C)	Yaklaşık Dönüşüm Histerisisi (°C)
Ag-Cd	44-49 %Cd	-190 ~ -50	15
Au-Cd	46..5-50 %Cd	30 ~ 100	15
Cu-Al-Ni	14-14,5 %Cd	-140 ~ 100	35
	3-4,5 %Ni		
Cu-Sn	Yaklaşık 15 %Sn	-120 ~ 30	
Cu-Zn	38,5-41,5 %Zn	-180 ~ -10	10
Cu-Zn-X(X=Si,Sn,Al)	Az %X	-180 ~ 200	10
İn-Ti	18-23 %Ti	60 ~ 100	4
Ni-Al	36-38 %Al	-180 ~ 200	10
Ni-Ti	49-51 %Ni	-50 ~ 110	30
Fe-Pt	Yaklaşık 25 %Pt	~ -130	4
Mn-Cu	5-35 %Cu	-250 ~ 180	25
Fe-Mn-Si	32 %Mn, 6%Si	-200 ~ 150	100

TiNi şekil hafızalı alaşımların dışında keşfedilmiş birçok SMA’lar bulunmaktadır. Bunların arasında bakır temelli olanlar hemen hemen pratik olarak en kullanışlı olanlardır. Bu gruplar arasında iki temel grup güncel olarak araştırılmaktadır. Bunlar Cu-Al temelli olanlar ve diğeri Cu-Zn temelli olanlardır. Şekil hafızalı alaşımların sayısız kullanım alanları vardır. Bu alaşımların seçiminde ekonomik olarak elde edilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Bazı durumlarda CuZn SMA’lar

NiTi SMA'lara göre 10 kat daha ucuz elde edilebilmektedir (Page, 2001). Çizelge 1.1'de şekil hafıza etkisi özelliği gösteren malzemeler verilmiştir

CuZn alaşımı içerisindeki çinko oranı %38.5 ile %41.5 aralığında iken şekil hafıza özelliği göstermektedir. Şekil hafıza özelliğinin tespiti DSC cihazı ile yapılabilecek analiz ile ortaya çıkarılabilmektedir. Çizelge 1.1'de de görüldüğü gibi sıcaklık dönüşüm aralığı -180 °C ile -10 °C arasında çok düşük sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır (Page, 2001).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

100 yılı aşkın bir süredir pirinç (CuZn) kaplamalar yapılabilmektedir. Her ne kadar siyanüre alternatif banyolar araştırılmış olsa da, endüstriyel kuruluşlarda sadece siyanürden oluşan çözeltiler elektrokimyasal depolamada kullanılmaktadır. Bunun nedeni, depolamanın parlak, iyi yapışması ve iyi renkte olmasındandır. En önemlisi, banyo kompozisyonu depolama potansiyelinin kontrol edilebilmesidir. Metalürjik olarak üretilen katı bir çözeltide bir pirinç alaşımının içerisinde bulunan α fazından ϵ fazına kadar faz değişimi, elektrokimyasal depolama ile üretilmektedir (Raub, 1944; Banerjee, 1948; Page, 2001).

Alaşımların depolanması tek metallerin depolanmasında olduğu gibi eski bir sanat ve bilimdir ve tek metallerin kaplanması olduğu gibi aynı bilimsel prensiplere bağlıdır (Paunovic, 2006).

Elektrokimyasal depolama tekniği günümüz teknolojisinde geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler, yüksek uç kaplamaları, iç bağlantılar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılabilmektedir (Romankiw, 1997).

Ticari olarak kullanılan CuZn alaşımların elektrodolanması siyanür banyolarından yüksek kalitede üretilmesine rağmen, kullanılan siyanür atık halde çevre problemleri ortaya çıkarmaktadır. Çevre problemleri ortaya çıkarmayacak, tatmin edici alternatif bir elektrolit için geniş bir araştırma yapılmıştır (Carlos, 2004).

Cu ve alaşımlarının geleneksel üretiminde siyanür kullanılmaktadır. Son yıllarda çevre dostu siyanür içermeyen elektrolit içerisinde farklı maddeler ile de CuZn alaşımları üretilmektedir (Karahana, 2014).

CuZn alaşımları siyanür içeren elektrolit banyolarından başka, sorbitol (Carlos, 2004), mannitol (Juskenas, 2007), sorbitol bazlı alkali (Almeida, 2011), nitritriasetik asit (NTA), (Krishnan, 1996), pirofosfat (Page, 2001; Johannsen, 2001; Senna, 2003), sitrat (Johannsen, 2001; Senna, 2003), sitrat bazlı sistein ve benzotriazol (Silva, 2013), tartarat (Defilippo, 1992), gliserin (Vagramyan, 1979; Brenner, 1963), ve sülfat (Rashwan, 2007) banyolarından da üretilmektedir.

Cu-Zn alaşımların sitrat banyosundan depolanması geniş ölçüde araştırılmamıştır. Sitrat banyosu ile sadece 0.02 Mol.Lt^{-1} bakır içeren banyo kompozisyonu çalışılmıştır. Bu çalışma ile yeterli açıklayıcı bilgi elde etmek mümkün

değildir. Bu nedenle yaptığımız tez çalışmasında sodyum sitrat banyosu kullanılarak ayrıntılı bir araştırma yapılmıştır.

2014 yılında Karahan ve arkadaşları CuZn alaşımı ince filmini elektrodopolama yöntemiyle sitrat banyosundan üretmişler, bakır konsantrasyonunun üretilen CuZn ince filminin üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan incelemede elektrolit içerisindeki bakır konsantrasyonu arttıkça filmde depolanan bakır miktarı artmış, bakır miktarı artışıyla üretilen ince filmlerin öz dirençleri azalmıştır. XRD analizleri sonuçlarından Scherrer formülünü kullanarak ince filmin tane büyüklüğünü ve mikro birim şekil değiştirme değerini hesaplamışlar, tane büyüklüğü ile mikro birim şekil değiştirme değerinin ters orantılı değiştiğini, filmin α , β ve γ fazlarında bulunabildiğini kristal yapısının BCC ve FCC yapıda olduğunu bulmuşlardır (Karahan, 2014).

2010 yılında Silva ve arkadaşları, CuZn alaşımını elektrodopolama yöntemiyle banyo çözeltisi içerisine sodyum sitrat ve katkı maddeleri olarak benzotriazole ile sistein katarak çelik altlık üzerine farklı ince filmler üretmişlerdir. Altlık üzerine depolanan filmin düzensiz olarak meydana geldiği belirtilmiş ve elde edilen ince filmin yüzeyinin parlak olmasına rağmen korozyon direncinin zayıf olduğunu bulmuşlardır. Üretilen farklı filmlerin korozyon değişimini incelemişlerdir. (Silva, 2010).

2013 yılında Garcia ve arkadaşları CuZn alaşımını elektrodopolama yöntemiyle çelik altlık üzerine sitrat banyosundan oluşan çözeltiye alil alkol ve sistein katarak üretmişlerdir. Üretilen filmlere sistein katıldığında kırmızımsı renk, alil alkol katıldığında filmin renginin sarıya doğru değiştiği belirtilmektedir. Banyo kompozisyonu içerisinde ek katkı maddelerinin varlığının anti korozyon özelliği üzerine önemli bir katkı sağlamadığı görülmüş ancak çözelti içerisine katılan ek katkı maddelerinin film yüzeyindeki tane büyüklüğünün küçülmesi ve daha parlak görünmesine etki etmiş pürüzlülük çatlak görünümüler ortadan kalkmıştır (Garcia, 2013).

2003 yılında Carlos ve arkadaşları, CuZn alaşımını Elektrodopolama yöntemiyle siyanür içermeyen banyo çözeltisi içerisine sorbitol katarak 1010 çelik altlık üzerine ince film olarak elde etmişlerdir. İnce film üretiminde potansiyel gerilimi -1.14 ve -1.60 Volt aralığında değiştirilmiştir. Düşük voltaj değerinde ince film içerisinde bakır, voltaj yükseldiğinde daha fazla çinko depolanmıştır. Elde edilen ince filmler altın ve grimsi renklerde oluşmuştur (Carlos, 2003).

2013 yılında De Vreese ve arkadaşları CuZn alaşımını elektrodopolamayla bakır çinko içeren çözelti içerisine kolin asetat ve triethanolamine maddesi katarak üretmişlerdir. Üretilen ince filmin düz parlak sarı renkten pempeye doğru değiştiği, iyi bir yapışma sağladığı ve %90 bakır içeren ince filmin α fazında olduğunu göstermişlerdir (De Vreese, 2013).

2011 yılında Almeida ve arkadaşları, CuZn alaşımını elektrodopolama yöntemiyle siyanür içermeyen banyo çözeltisini EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt) ile hazırlayarak çinko ve bakır oranı $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$, $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ olan ince filmleri üretmişlerdir. Filmin depolanması sırasında uygulanan gerilim -1.45 Volt ve -1.60 Volt arasında değiştirilmiş, düşük voltajda daha çok bakır içeren $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ filminin depolandığı, daha yüksek olan -1,60 Volt değerinde ise çinko ağırlıklı $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{70}$ filminin depolandığı belirtilmektedir. Üretilen filmlerin XRD analizlerinde film içeriklerinin Cu, CuZn, Cu_5Zn_8 , CuO'den oluştuğunu bulmuşlardır. (Almeida, 2011)

Stevanovic ve arkadaşları elektrokimyasal depolama yöntemiyle Zn^{2+} , Cu^{2+} ve pyrophosphate (pirofosfat) banyosu kullanarak oda ısısında çeşitli oranlarda CuZn alaşımları üretmişlerdir. XRD ile film üretimi sırasında potansiyel değişiminin elde edilen alaşımların faz yapıları üzerine etkisini bulabilmek için α , ($\alpha + \beta$), β , ($\beta + \gamma$) faz oluşumlarını araştırmışlar ve farklı potansiyellerde üretilen alaşımların faz yapılarının farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Yapılan incelemelerde bakır oranı yüksek alaşımların α fazında ve yüzey merkezli kübik (FCC) özellik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca β fazına, α fazına göre çok daha küçük miktarlarda ve düzensiz olarak rastlanmıştır (Stevanovic,1992).

2003 yılında Beattie ve arkadaşları elektrodopolama yöntemiyle potasyum pirofosfat banyosundan CuZn alaşımları üretmişlerdir. CuZn alaşımının üretimine banyo içerisindeki Cu molaritesi ve akım yoğunluğunun etkisini araştırmışlardır. Analiz sonucunda, elektrolit içerisindeki Cu konsantrasyonu arttıkça film içerisinde depolanan Cu miktarının arttığı Zn miktarının azaldığını, elektrolit içerisindeki akım yoğunluğu arttıkça filmde depolanan Cu miktarının azaldığını ve Zn miktarının arttığını bulmuşlardır. Aynı zamanda XRD analizlerinde CuZn alaşımı ince film içerisindeki çinko miktarı arttıkça faz yapısının α fazından β fazına ve ϵ fazına doğru değiştiğini göstermişlerdir (Beattie, 2003).

2009 yılında Haberkorn ve arkadaşları CuZn alaşım ince filmini elektrodopolama yöntemiyle pirofosfat grafiti üzerine depolayarak shape memory özelliğini incelemiştir. Üretilen ince filmi tavlama ve shape memory etkisini ölçmeye çalışmışlar ancak ölçememişlerdir. Belirli sıcaklıklarda üretilen filmlerin dirençlerinde meydana gelen değişimlere göre shape memory özelliğini açıklamaya çalışmışlardır. (Haberkorn, 2009)

2007 yılında Juskenas ve arkadaşları CuZn alaşımını elektrodopolama yöntemiyle alkali çözelti içerisine d-mannitol katkı maddesi ekleyerek çelik altlık üzerine ince film olarak elde etmişlerdir. Üretilen filmin yüzey morfolojisini ve faz yapısını incelemiştir. İnce film içerisindeki çinko oranı $Zn \leq 38.3$ olduğunda kristal yapının yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda α fazının bulunduğu, $Zn \leq 48.2$ ye kadar olan oranlarda ince filmlerin cisim merkezli kübik (BCC) yapıda ve β fazı içerdiğini bulmuşlardır. Çinko oranının % 58-66 aralığına kadar artmasıyla β' fazında filmlerin CsCl kübik yapıda olduğunu, çinko oranının artmasıyla γ , ϵ ve η fazlarının ortaya çıktığını belirtmektedirler. Ayrıca aynı filmin içerisinde α , $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$, γ , $\gamma+\epsilon$, ϵ , $\epsilon+\eta$, η fazlarının ayrı ayrı veya bazılarının birlikte bulunabileceği, filmin hem FCC hemde BCC yapıda olabileceğini göstermişlerdir (Juskenas, 2007).

Eba ve arkadaşları CuZn ince filmi elektrodopolama yöntemiyle 16 mm çapında anottan oluşan silindirik bir tabaka üzerine, silindir şeklinde katot yerleştirerek üretmişlerdir. Üretim sonucu bir ağacın kolları gibi dekoratif bir desen elde etmişlerdir. Elde edilen filmlerin XRD analizlerinde film içerisinde α , ϵ ve η fazlarının birlikte bulunduğu kristal yapısının HCP yapıda olduğunu göstermişlerdir (Eba, 2004).

Tam ve arkadaşları β fazlı CuZn alaşımın sıcaklık ve basınçla bağlı örgü parametresinin değişimini hesap yoluyla incelemiştir. Sıcaklığa bağlı olarak örgü parametresinin değerinin arttığını bulmuşlardır (Tam, 2011).

2005 yılında Degtyareva ve arkadaşları Cu-Zn ikili alaşımlarının basınç altında faz yapılarında meydana gelecek olan Hume-Rothery faz değişimleri olarak adlandırılan yapısal özellikleri incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada CuZn prinç alaşım malzeme üzerine değişik basınçlar uygulandıktan sonra faz yapıları tespit edilmiştir. Cu_3Zn prinç yapının α -(fcc), CuZn yapısının β -(bcc) ve Cu_8Zn_5 yapısının γ -(cI 52) karışık kübik yapıda olduğu belirtmişlerdir (Degtyareva, 2005)

2000 yılında Chen ve arkadaşları CuZn alaşımlarını ZnCl_2 -EMIC banyosunda üretmişler, elektrolit sıcaklığının filmin depolanma potansiyeli üzerine etkisini 50 °C, 80 °C ve 100 °C de araştırmışlar, sıcaklık arttıkça voltametrik akımın arttığını bulmuşlardır. Ayrıca bakırca zengin CuZn alaşımların elektrokimyasal depolanmasından α ve β fazının ortaya çıktığını belirtmişlerdir. CuZn içerisindeki Zn oranının %35 sınırına kadar, alaşımın kristal yapısının yüzey merkezli kübik (FCC) özelliği gösterdiği, CuZn alaşım içerisindeki Zn oranı orta seviyelerde ise cisim merkezli kübik (BCC) yapıda özellik gösterdiğini, alaşım içerisindeki Cu oranının azalmasıyla β fazının ortaya çıktığını tespit etmişlerdir (Chen, 2000).

Juskenas ve arkadaşları, Bakır oranı ($\text{Zn} < 38.3$) fazla ise alfa fazının FCC yapı, daha yüksek %48 oranlarına kadar Zn varsa alfa ve beta fazının birlikte yer aldığını ve BCC yapı özelliği gösterdiğini ifade etmektedirler. Bu değerlerin 468 °C sıcaklığa kadar olanlar için geçerli olduğu, oda ısısında ise daha yüksek çinko oranları içeren alaşımların BCC yapı özelliği gösterdiği, düşük ısılarda beta fazının CsCl deki gibi kübik yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca XRD incelemesi ile CuZn alaşımın 2θ pik değerlerini ve kristal yönelimlerini belirlemişlerdir (Juskenas, 2007).

Zuo Ke-sheng ve ark. CuZn alaşımları üzerine mekanik ve ısı etkisini incelemişlerdir. Yapılan incelemede CuZn_5 alaşımının ϵ fazında, Cu_5Zn_8 alaşımının γ fazında olduğu, $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ alaşımının ise α fazında olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca XRD analizi grafiği ile CuZn alaşımın pik değerlerini göstermişlerdir Zuo Ke-Sheng, 2009).

Elektrokimyasal depolamayla üretilen CuZn alaşım ince filmlerle ilgili yapılan çalışma dışında birçok araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Lodhi ve arkadaşları, ZnCo ve ZnCoFe alaşımlarını klorür banyolarından elektrodpozisyon tekniği ile elde etmişlerdir. Elektrolitte Fe^{+2} iyonlarının artışının Co içeriğini artırdığını ve Zn birikimini azalttığını bulmuşlardır. Ayrıca Fe^{+2} iyonlarının artışı sonucu geçiş akım yoğunluğunun daha düşük bir değere kaydığını ve depozisyonadaki Co azalmasının ise daha yüksek bir akım yoğunluğu oluşturduğunu görmüşlerdir (Lodhi, 2007).

Karahan, Al ve çelik altlıklar üzerine potansiyostatik depolama ile 4 tane ZnFeNi alaşım filmi oluşturmuş, dönüşümlü voltametri ve SEM tekniklerini kullanarak

korozyon özellikleri, yapısı ve elektrolitteki Fe_2SO_4 konsantrasyonunun fonksiyonunu incelemiştir. Yapılan analizler bütün numunelerin aynı kristal yapıda olduğunu fakat farklı kristal yönelimlerinin nedeninin demir ve nikelin küçük miktarlarda film içerisinde yer alması sonucu olduğunu göstermiştir. $\text{Zn}_{88}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_2$ alaşımının en büyük korozyon direncine sahip olduğunu bulmuştur. (Karahana,2008).

Karahana ve arkadaşları, elektrodopolama yöntemi ile potansiyostatik şartlarda çelik ve alüminyum altlıklar üzerine ZnCo alaşımları üretmiş, bunların yapısal ve korozyon özellikleri üzerine CoSO_4 miktarının etkisini incelemişler (Karahana,2009)

Karahana (2007), koruyucu ZnFe kaplamalarını asit-sülfat banyosundan elde etmiş, alaşımların uygun kaplama davranışlarını ve korozyon özelliklerini, dönüşümlü voltametri ve linear sweep voltametri metotlarını kullanarak araştırmıştır. Ayrıca demir içeriğinin etkisi, elektrik öz direnci, ZnFe alaşımının yapısı ve AISI 4140 çelik altlıkların korozyon direnci üzerinde araştırmalar yapmıştır. Araştırma sonucu banyodaki Fe içeriğinin artışının ZnFe alaşımının elektrik iletkenliğini artırdığını ve korozyon direncini azalttığını bulmuştur (Karahana,2007).

Karahana ve Ekicibil (2008), elektrodopolanan ZnFeNi alaşımlarının yapısını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. ZnFeNi filmlerini Al alttabaka üzerine elektrodpozisyon tekniği ile üretmişler, filmlerin Fe konsantrasyonunun banyo elektrolitlerinin demir içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. XRD analizinde depolanan Fe içeriği azalmasıyla tane büyüklüğünün küçüldüğünü görmüşlerdir. Titreşimli magnetometre yardımıyla filmlerin magnetik özelliklerini ölçmüşler ve filmlerin ferromagnetik olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca filmlerin yüksek bir Zn içeriği oluşturduğunu ve altıgen şekline yakın, HCP yapısını gösterdiğini bulmuşlardır (Karahana,2008).

Vinokurov ve ark. pirinç kaplamada daha az zehirli atık içeren gluconate banyosundan CuZn alaşımı üretmeye çalışmışlardır. Üretim sırasında akım yoğunluğunu değiştirerek ince film üzerine etkisini incelemişlerdir (Vinokurov,2010).

Elektrokimyasal depolama yoluyla üretilen ince filmlerden CuZn alaşımlarının öz dirençlerinin incelenmesi ile literatürde ayrıntılı bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak öz dirençlerinin incelenmesi ile ilgili yapılmış farklı kısmi çalışmalar bulunmaktadır. Üretilen filmlerin öz dirençleri, öz direncin sıcaklıkla değişimi, latis

parametre değerleri, tane büyüklükleri ve mikro-birim Şekil değiştirme değerleri çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Bu çalıŐmalarla ilgili bilgilerden bazıları aşağıda verilmiştir.

Argent ve arkadaşları bakır çinko ve altın alaşımların 77, 195, 273 ve 373 Kelvin sıcaklıklarında özdirençlerini incelemişler, sıcaklık arttıkça özdirencin düzenli bir Şekilde arttığını bulmuşlardır (Argent, 1964).

Sun ve arkadaşları Van Der Pauw Metoduyla llen örneğin boyut Őeklinin değişmesine bağlı olarak özdirencinde meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. rnek numune Şekline bağlı olarak meydana gelen lme hatası standart sapması en büyük değerinin %4.1 olduğunu bulmuşlardır (Sun, 1996).

Suresh ve arkadaşları $(\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{17}$ alaşımının özdirencini dört nokta prob tekniği ile ölçmüşler ve metalik davranışını bulmak için 16 K ile 400 K arasında sıcaklığı deęiŐtirmiŐlerdir. Özdirencin sıcaklığa bağlı olarak elektron-spin saçılmasından dolayı arttığını bulmuşlardır (Suresh, 1996).

Karahan ve arkadaşları $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ alaşım ince filmi elektrokimyasal depolama yöntemi ile retmiŐleridir. Elektrolit içerisindeki kobalt miktarını değiştirerek üretilen ince filmlerin elektriksel özdirenci ve mıknatıslanma özelliklerini incelemişlerdir. Elektriksel zdiren değerini dört nokta kontak tekniği ile ve bir kryostat yardımıyla özdirencin sıcaklıkla değişimini ölçmüşler, sıcaklık arttıkça özdirencin sıcaklığa bağlı olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca XRD analizlerine göre elektrolit içeriğindeki kobalt değişiminin latis parametresi değişimine etkisini incelemişler, elektrolitteki kobalt konsantrasyonu arttıkça latis parametre değerinin küçüldüğünü tespit etmişlerdir. (Karahan, 1998)

Costa ve arkadaşları düşük sıcaklıklarda Fe-Cr-Sn alaşımların içerisindeki Sn konsantrasyonunu değiştirerek sigma ve alfa fazında meydana gelen deęiŐikleri araştırmışlardır. Sıcaklık ve Sn miktarı arttıkça elektriksel özdirenç değerinin arttığı alfa fazında ise küçülme meydana geldiğini bulmuşlardır (Costa,2000).

Camacho termal buharlaŐtırma yoluyla cam altlık üzerine elde edilen 3 nm ile 100 nm arasındaki Al, Au ve Cu ince filmlerin özdirencini incelemişlerdir. AFM görüntülerinden tane büyüklüğünü hesaplamışlar, tane büyüklüğü sınırının özdirence büyük bir oranda etki ettiğini bulmuşlardır (Camacho, 2005).

Popovic ve arkadaşları, %6.8 magnezyum içeren alüminyum alaşımda soğuk deformasyon sonucu oluşan mikro yapısal değişikliği incelemek için özdirencini incelemişler ve özdirencin deformasyonla değiştiğini tespit etmişlerdir. (Popovic, 2008).

Karahan ve ark. (2009), Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarını asidik klorür ve sülfat elektrolitlerinden elektrodepolama yöntemi ile elde etmişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Farklı klorür, sülfat ya da klorür-sülfat banyolarından elde edilen; Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarının korozyon direnci ve uygun elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri yöntemi ile araştırmışlar, yapılan analizler sonucunda ZnNi alaşımının en iyi korozyon koruyucu özelliği gösterdiğini bu film içerisindeki demir oranı arttıkça elektriksel öz direnç değerinin de arttığını bulmuşlardır. Bu durum Ghazanfar ve arkadaşları tarafından yapılan ZnNi alaşımlarında değişen nikel oranıyla öz direncin artması şeklinde (Ghazanfar, 2005), Van Den Broek ve arkadaşları tarafından metalik SiCr filmlerinde (Broek,1998), Pazourek ve arkadaşları tarafından FeAl filmlerinde Al yüzdesini değiştirirken (Pazourek,2010), Yoon ve arkadaşları BaTiO₃ filmlerinde Nb'nin yüzdesini değiştirerek (Yoon, 2002), Lilly ve arkadaşları FeAl filmlerinde Al'nin yüzdesini değiştirerek (Lilly, 1998) öz direncin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca korozyon geriliminin negatif yönde polarizasyon değeri arttıkça öz direnç değerinde küçük artışlar meydana geldiğini gözlemlemişlerdir.

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

Ni_{0.65-x}Cd_xZn_{0.35}Fe₂O₄'den alaşımın magnetik ve elektriksel öz direnç özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca banyo kompozisyonuna bağlı olarak tane büyüklüğü ve latis parametresinde meydana gelen değişimi incelemişlerdir. Konsantrasyona bağlı olarak tane büyüklüğünün ve latis parametre boyutunun büyüdüğünü göstermişlerdir. Cd'un konsantrasyon etkisi ile öz direnç değerinin belirli

bir değere kadar arttığını ancak konsantrasyon oranı %12'yi geçtiğinde öz direnç de azalma meydana geldiğini bulmuşlardır (Prasad, 2011).

Ornat ve arkadaşları ikili üçlü maddeden oluşan amorf alaşımların banyo kompozisyonundaki konsantrasyon değişikliği ile öz dirençlerinin faz değişimi ile değişip değişmediğini fermi enerjilerine bağlı olarak hesap yoluyla incelemişler ve yeni bir hesap yöntemi geliştirmişlerdir. 30'dan fazla alaşımda yaptıkları incelemede öz direncin madde miktarı değişimi ile birlikte arttığı belirli bir konsantrasyon değerinden sonra düştüğünü bulmuşlardır (Ornat, 2011).

Lee ve arkadaşları polyimide üzerine darbeli sinyallerle bakır ince film depolamışlardır. Tane büyüklüğü ile depolama akımının elektriksel öz dirence etkisini incelemiş, tane büyüklüğü küçük iken öz direnç yüksek, büyük iken öz direnç değeri azalmıştır. Ayrıca akım yoğunluğu arttıkça tane büyüklüğü artmış azaldıkça düşmüştür (Lee, 2011).

Neurohr ve arkadaşları, Co-Pb alaşımı elektrodopolamayla değişik banyo kompozisyonlarıyla üreterek elektriksel öz direncini ölçmüşlerdir. Ölçme sonucu Co-Pb alaşımın öz direncinin banyo kompozisyonuyla değiştiğini ve sıcaklık arttıkça öz direncinin de arttığını bulmuşlardır (Neurohr, 2012).

Yang-Bing ve arkadaşları elektrodopolama ile üretilen p-tipi yarı iletken malzemenin elektriksel öz direncini üretilen malzemeyi ısıtma işlemi tabii tutarak elektriksel öz direncini ölçmüşlerdir (Yang-Bing, 2012).

Antonova ve arkadaşları, Cu-40Pd (%) alaşımın ağır bir plastik şekil bozukluğu etkisi altında öz direncinde ve mikro yapısında meydana gelen değişikliği incelemiştir. Alaşımın öz direncini dört nokta prob metodu ile ölçmüşlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak alaşımın öz direncinin arttığını bulmuşlardır (Antonova, 2012).

Chowdhury ve arkadaşları, nano boyutlu Ag, Cu ve Al metal ince filmlerin, düşük enerjili radyasyon etkisi altında öz direncinde meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. İnce filmlerin öz dirençlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığını bulmuşlardır (Chowdhury, 2013).

Rafaja ve arkadaşları, DC Magnetron Sputtering tekniği ile ürettikleri Mo ince filmin elektriksel öz direncine etki eden mikro yapı kusurlarını araştırmış, elektriksel öz direnci dört nokta probe tekniği ile ölçmüşlerdir. Latis parametresini hesaplamış sıcaklıkla değişimi incelemişlerdir. Alaşım içerisinde C, N, O, Na, Si ve Ar gibi

maddelerin varlığının latis parametresi ve özdirencin değerini arttırdığını bulmuşlardır (Rafaja, 2013).

Patro ve arkadaşları darbeli sinyalle lazer depolama tekniği kullanarak cam altlık üzerine BaSnF_4 den oluşan ince film depolamışlardır. Depolanan ince filmin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerini Debye-Scherrer yöntemini kullanarak hesaplamışlardır (Patro, 2013).

Fernandes ve arkadaşları, şekil hafıza (shape memory) özelliği gösteren Ni-Ti alaşımının eş zamanlı olarak faz dönüşümünü ve elektriksel özdirencindeki değişimini incelemiştir (Fernandes, 2013).

Literatürde tane büyüklüğü ve mikrobirim (mikrostrain) şekil değiştirme değerleri ile ilgili yapılan çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Singh ve arkadaşları ZnO nanotoz üretimi için kimyasal buhar biriktirmeli yöntemi kullanmışlardır. Üretmiş oldukları filmin kristal yapısının Zn ile aynı yapıda hexagonal özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Scherrer formülü kullanılarak tane büyüklüğü hesaplaması yapılmış ve ayrıca latis parametreleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla latis parametresi ve tane büyüklüğünün değişimini incelemiştir. Sıcaklıkla birlikte tane büyüklüğü ve latis parametre boyutlarının arttığını gözlemlemiştir (Singh, 2008).

Kawar ve arkadaşları kimyasal banyo tekniği ile ürettikleri ZnS filmin tane büyüklüğünü XRD analiz sonuçlarından Scherrer formülü ile hesaplamışlar ve nano boyutta olduğunu bulmuşlardır (Kawar, 2010).

Sun ve arkadaşları CdS ince filmin yapısal özelliklerini incelemek için Scherrer formülünü kullanarak tane büyüklüğünü hesaplamışlardır (Sun, 2011).

San ve arkadaşları soğuk haddeleme işleminden geçirdikleri Cu ve Cu-Al alaşımının özelliklerini XRD analizi ile incelemişler, Scherrer formülü ile tane büyüklüğü mikro-birim şekil değiştirme değerini ve latis parametresini bulmuşlardır. Tane büyüklüğü küçülürken mikro birim şekil değiştirme değerinin arttığını tespit etmişlerdir (San, 2012).

Hashim ve arkadaşları Ni-Zn ferrite nano parçacıklar içerisine Al katmış ve örgü parametreleri ile tane büyüklüklerini Debye-Scherrer yöntemiyle incelemiştir.

Alüminyum katkılanmasıyla örgü parametresi ve tane büyüklüğünün küçüldüğünü tespit etmişlerdir (Hashim, 2012).

Kumar ve arkadaşları ZnCuO nano parçacıkların yapısal özellikleri için XRD analiz verilerinden Scherrer formülü ile tane büyüklüğü ve mikro birim şekil değiştirme değerini hesaplamışlar, çözelti içerisine etanol maddesi katıldıkça tane büyüklüğünün arttığı mikro birim şekil değiştirme değerinin azaldığını bulmuşlardır (Kumar, 2013).

Özdirenç ve ısı iletkenlik arasındaki konunun incelenmesi üzerine yapılmış bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Brandt ve arkadaşları Al ve Al alaşımlarının özdirençlerini dört nokta prob tekniği ile ölçmüşler ve sıcaklıkla özdirençin arttığını bulmuşlardır. Aynı zamanda termal iletkenliği araştırmışlar özdirenç arttıkça termal iletkenliğin azaldığını tespit etmişlerdir (Brandt, 2007).

Ari ve arkadaşları, Sn-Zn alaşımların ısı ve elektriksel özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapmışlar, alaşımların özdirençlerinin sıcaklıkla arttığını termal iletkenliğinin ise azaldığını tespit etmişlerdir (Ari, 2008).

Kaya ve arkadaşları Zn ve Cu dan oluşan alaşımların elektriksel özdirençini dört nokta prob tekniği ile ölçmüşler, sıcaklık arttıkça özdirençin arttığını termal iletkenliğin azaldığını bulmuşlardır (Kaya, 2010).

Çadırılı ve arkadaşları Sn-3.5 % Ag'den oluşan alaşımların elektriksel özdirenç ve sıcaklıkla değişim özellikleri çalışılmıştır. Elektriksel özdirenç dört nokta prob tekniği ile, termal ölçümler ise DSC ile yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça özdirençin arttığı termal iletkenliğin ise azaldığını tespit etmişlerdir (Çadırılı, 2011).

Tsuchiya Zirkonyum hidridin elektriksel özdirenç ve ısı yayılım özelliğini incelemişler ve sıcaklıkla beraber özdirençin arttığı, termal yayılım özelliğinin ise azaldığını bulmuşlardır (Tsuchiya, 2012).

Pan ve arkadaşları, Mg-Al ve Mg-Zn alaşımların elektriksel özdirençlerini ölçmüşler, özdirençin değişik kompozisyonlarda elde edilen alaşım içerisindeki madde miktarı, sıcaklık ve termal iletkenlikle değişimini incelemişlerdir. Özdirençin sıcaklıkla beraber değerinin artarken termal iletkenliğinin düştüğünü bulmuşlardır (Pan, 2013).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm içerisinde; Zn, Cu ve CuZn'dan oluşan alaşım malzemelerin elektrokimyasal depolama yöntemi ile ince film şeklinde üretilmesi, üretilen ince filmlerin yapı ve yüzey analizleri, ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ölçülmesi ve sıcaklıkla değişimleri konuları anlatılmıştır.

Bölüm içerisinde üretilen ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal depolama sistemi ve bu sistem ile büyütülen Cu, Zn ve CuZn alaşım filmlerinin hazırlanması için kullanılan işlemler sırasıyla verilmiştir ve üretilen ince filmlerin fiziksel özelliklerini tespit etmek için yapılan analizler, kullanılan deneysel teknikler ve yapılan ölçümler izah edilmiştir. Filmin üretiminde, elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılırken, ince filmlerin depolanma potansiyelleri dönüşümlü voltametri (CV) ile elde edilen filmlerin kristal yapıları X-ışını difraksiyon spektrometresi (XRD) ile film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizi ile morfolojik özellikleri Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) ile, termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile yapıldı.

Elektrokimyasal depolama ile ince filmlerin üretilmesinde alüminyum ve çelik altlıklar denenmiş ve elde sonuçlara göre karakterizasyonlarının yapılabilmesi için alüminyum altlıklar üzerinde filmler üretilmiştir. Çalışmada ortam sıcaklığı, iyon konsantrasyonu, elektrolit pH'ı, kullanılan akım, çözelti içerisindeki katkı maddeleri voltaj gibi parametreler değiştirilerek ince filmler üretilmiş ve filmlerin en kaliteli şekilde üretilmesi için şartların optimize edilmesine çalışılmıştır.

Elektriksel özdirenç ölçümü ve özdirençlerinin sıcaklıkla değişimleri dört nokta kontak (Van Der Pauw Metodu) yöntemiyle Pamukkale Üniversitesi Fizik Araştırma Laboratuvarında yapıldı. Ölçmede her bir alaşımın elektriksel özdirenç değeri kriyostat yardımıyla düşük sıcaklıklardan başlayarak çeşitli sıcaklık değerleri için ayrı ayrı ölçülmüştür. Bölüm içerisinde özdirenç ölçme yöntemleriyle ilgili bilgiler verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan analiz yöntemleri, ölçme sistemleri ve kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler konu başlıkları altında verilmiştir.

3.1. Elektrokimyasal Depolama

Son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki gelişmeler birçok alanda olduğu gibi ince film üretiminde de çeşitli değişimlere neden olmuştur. İnce filmler üzerinde yapılan araştırmalar 1950’li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemler denenerek yapılmıştır. İnce film elde etmede kullanılan ilk teknik elektroliz yöntemidir. İnce filmlerin elde edilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. İnce filmler, kalınlıkları 100 Angstrom ile birkaç μm arasında değişen kaplamalar olup, atomların ya da moleküllerin kaplanacakları yüzeye tek tek dizilmeleriyle hazırlanabilmektedir. Yarıiletken filmler kalınlıklarına göre kalınlığı $1\mu\text{m}$ ve daha ince olanlar “ince film” (Thin film), kalınlığı $1\mu\text{m}$ den daha fazla olanlar ise “kalın film” (Thick film) olarak adlandırılır (Wasa, 1992).

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

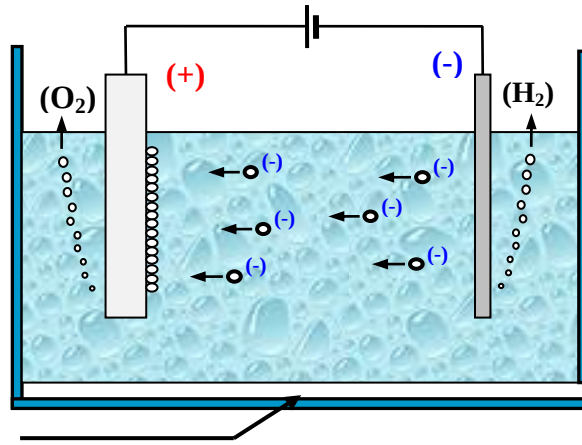
Elektrodepolama; bir elektrolitik çözelti içerisindeki metal iyonlarının katot üzerine indirgenerek depolanması veya iletken bir banyo içerisinden bir akım geçirmek şartıyla metallerin iletken bir yüzey üzerinde indirgenmesi prensibine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrokimyasal mikro fabrikasyon diye genelleştirilebilecek bir dizi işlem gruplarından biri olup, kendisine alternatif diğer teknolojilere göre bazı avantajlara sahiptir.

Kaplama için vazgeçilmez bir yöntemi olan elektrodpozisyon tekniğinin endüstrideki kullanımında genel amaç; malzemelerde daha sonra meydana gelebilecek olan aşınma, paslanma gibi dış etkilere karşı dayanıklılığını artırmak ve sert yüzeyler elde etmektir. Endüstride en çok kullanılan metallere örnek olarak bakır, çinko, altın, krom, kadmiyum, nikel, gümüş, kalay ve bu metallerin alaşımları örnek verilebilir.

19. Yüzyılın ortalarında, elektrolizle şekillendirme banknotlar için yazma düzlemlerinin üretimi için uygulanıyordu. Elektrokimyasal teknoloji elektronik endüstrisine düşük sonlu yazı devre tahtaları uygulamaları için 50 yıl önce girdi. Sert magnetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. Mikro sistem ve

elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrodopolamayı oluşturan banyo kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, üretim sırasındaki sıcaklık, çalkalama gibi parametre değerlerinin değişimi üretilen ince filmin öz direnç özelliklerini de değiştirmektedir. (Karahan, 2002; Özdemir, 2010)

Günümüzde elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır (Romankiw, 1997). Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir doğrulukta yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde gittikçe önemli rol oynamaktadır (Karahan, 2002).



Şekil 3.1. Tipik bir elektro depolama düzeneği (Karahan, 2002)

Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde meydana gelen olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. Basit bir elektrokimyasal depolama sistemi Şekil 3.1’de verilmiştir. Elektrokimyasal hücreler elektrolitik ve galvanik hücreler olmak üzere iki gruba ayrılır. Galvanik hücreler içinde bulunan elektrotlar bir iletken yardımı ile dıştan bağlandığı zaman, kendiliğinden elektrotlar ile elektrolit arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Elektrolitik hücrelerde ise kimyasal reaksiyon oluşması için harici bir güç kaynağından elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.

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

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

$$m \propto I.t \text{ veya } m = z.I.t \quad (3.1.)$$

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

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

$$\frac{m_1 \cdot \alpha \cdot M_1}{n_1 \cdot \alpha \cdot z_1} \text{ ve } \frac{m_2 \cdot \alpha \cdot M_2}{n_2 \cdot \alpha \cdot z_2} \quad (3.2.)$$

Denklem 3.2'de; m_1 ve m_2 ana ürünün kütlesi (g),

M_1, M_2 = Molar kütle (g. mol⁻¹)

n_1, n_2 = reaksiyondaki elektronların sayısı

z_1, z_2 = elektrokimyasal eşdeğerleri gösterir.

Denklem 3.1 ve 3.2'deki kanunlar birleştirilerek bir tek bağıntı çıkarılabilir. Denklem 3.2'deki z yi çekip, Denklem 3.1'deki $m=z.I.t$ eşitliğinde z yerine konulursa

$$m = \frac{k.M}{n.I.t} \text{ elde edilir. Burada k bir sabittir. veya } m = 1/F. M/n. I. T \text{ dir.}$$

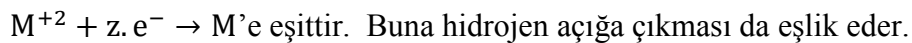
F, Faraday sabitidir. Faraday kanunu tüm dünya tarafından kabul edilen evrensel bir sabittir. Faraday kanunun en önemli kullanımı elektrodepolama parametreleri ile film kalınlığının önceden hesaplanabilmesidir.

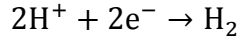
Sabit akımda Denklem 3.1 eşitliğinden $m = \frac{I.t.M}{n.F}$ elde edilir. Burada $m = V\rho$ denirse, (V=hacim) olmak üzere; $V\rho = \frac{I.t.M}{n.F}$ olur. Buradan $V\rho = I.t.M/n.F$ 'ye bu eşitlikten de $V = \frac{I.t.M}{n.F} \cdot \frac{1}{\rho}$ elde edilir. Fakat burada $V=A.x$ (A=kaplama alanı, x=depolamanın derinliği)

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

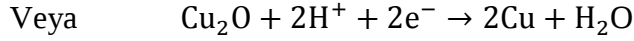
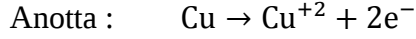
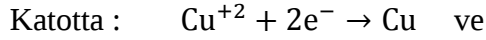
$$x = I.t/A.M/m.F.1/\rho \text{ veya } x = j.t.M/n.F. 1/\rho,$$

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





Katotta oluşan diğer reaksiyonlarda olabilir. Örneğin



Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır.

Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

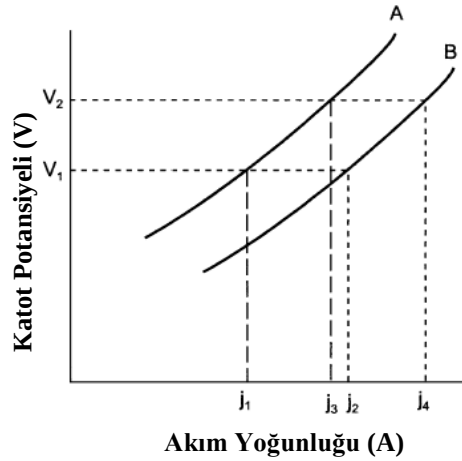
- Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etmede
- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesi,
- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektrodopolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.
- Seçici bir şekilde iş parçalarından metali açık devre çözeltisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.
- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.
- Çevrecidir.

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

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

3.1.1. Alaşımların Depolanması

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



Şekil 3.2. Farklı iki metal Alaşımın depolanması için polarizasyon eğrisi (Paunovic,2006)

Şekil 3.2’de farklı iki tane A ve B metale ait ayrı ayrı tipik bir polarizasyon eğrisi görülmektedir. A ve B metalinin depolama potansiyeli akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak değişmektedir. A metalinin depolanması J_1 akım yoğunluğunda V_1 potansiyelinde, B metalinin depolanması J_2 akım yoğunluğunda V_1 potansiyelinde olması gerektiği görülmektedir. Bu eğrilerden, A ve B metalinin metal iyonları içeren bir banyodan, j_3/j_4 akım yoğunluğu oranında iki metalin birlikte depolanabilmesi için V_2 potansiyelinde olması gerektiği sonucu çıkarılır. Tek metal veya alaşımların katodik depolanması üç adımda gerçekleşir

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

oda sıcaklığındaki (25°C) ve birleşim etkinlik değeriindeki çözeltiler için literatürde verilmektedir.

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

Normal tip depolamada, elektodepolanan alaşımlardaki metallerin bağıl oranları bilinebilir ya da elektrolitteki metallerin denge potansiyeline dayanarak tahmin edilebilir. Dengeli alaşım depolama aslında tam normal bir depolama iken, oysa düzenli ve düzensiz alaşım depolama ise daha fazla pozitif olan metallerin tercihli olarak depolanmasıdır (Popov, 2002).

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

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

Burada [A] ve [B] depolanan metaller, C_A ve C_B çözelti içerisindeki metal iyon konsantrasyonları anlamındadır. Düzenli alaşım depolamada, alaşım difüzyon kontrol şartları altında depolanır. Bu durumda, alaşımdaki daha asal (soy) metalin miktarı solüsyondaki toplam metal iyon konsantrasyonunun artması, akım yoğunluğunda ki azalma, sıcaklık artışı ve karıştırma hızının artışı ile birlikte artar. Düzenli depolama genelde metallerin potansiyelleri birbirinden uzakken ve metaller katı çözelti oluşturmadıkları zaman gerçekleşir. Bi-Cu, Mn-Ni, Cd-Zn ve Ag-Cu düzenli depolamanın tipik örnekleridir.

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

Dengeli depolama ana metallerin dengede oldukları depolama ile karakterize edilir. Bu tip depolama, depolanan metal oranının (düşük akımdaki kaplama) çözeltideki metallerin oranlarına eşit olduğu tek depolama tipidir. Dengeli depolama nadir bir durumdur ve sadece Cu-Bi ve Pb-Sn (asidik solüsyonlardan depolanmış) gibi

birkaç kaplama sistemlerinde araştırılmıştır. Birlikte eşdeğer dengeye sahip olmayan metaller, düzenli ya da düzensiz kaplama sistemlerine ait alaşımlardır.

Anormal ve endüktif depolama normal olmayan elektro depolama alaşımları olarak sınıflandırılır. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metallere soy metal denir. Soy metaller kendilerinden daha az soy olan metallerden daha fazla birikirler. Bu yüzden soy metallerin çözelti içerisindeki miktarları azda olsa film içerisindeki miktarlarından daha fazla olabilmektedir. Fakat demir grubu metallerin üçünden birini (Ni, Co, Fe) veya daha fazlasını içeren çözeltilerde genellikle anormal depolama gözlenir. Anormal depolanma daha az soy olan metalin depozisyonunun tercih edilmesidir. Bu olay Fe-Ni, Co-Ni, Ni-Zn, Fe-Co ve Co-Zn gibi çeşitli alaşım depozisyon sistemlerinde görülebilir. Anormal depolanmanın bazı alaşımlarda gözlenme derecesi $CoNi > NiFe > CoFe$ olacak şekildedir. Örneğin; Fe-Ni depolanmasında Ni, Fe' den daha soydur ve depolanmada tercih edilmesi beklenir fakat tam tersi gerçekleşir ve depolanmış Ni' in Fe' e göre konsantrasyon oranı çözeltidekinden daha düşük olur. Anormal depolanmada elektrot yüzeyi yakınında pH değerindeki bölgesel yükselme depozisyon sırasında hidrojen çıkışına bağlı olarak meydana gelir ve daha az soy metalin hidroksiti elektrotun çevresinde absorblanır. Bu da daha soy metalin depolanmasının engellenmesi ama daha az soy olan metalin depolanmasına izin verilmesi şeklinde tanımlanmaktadır (Özergin, 2008).

Tungsten (W), molibden (Mo), germanyum (Ge) ve fosfor (P) gibi Bu türdeki elementler bazı sulu çözeltilerden, tek başına depolanamaz. Yine de, onlar kolayca bir alaşım oluşturan, demir-grubunu elementlerle birlikte depolanabilir. Daha önce bu olayı uyartımlı (indüklenmiş) depolamayla ilk açıklayanlardan birisi Abner Brenner'dir (Brenner, 1963). İşlemin bu tür iyi bilinen bir örneği, uyartımsız olarak depolanma esnasında Ni-P ve P-Co alaşımların oluşumudur.

Vegard kanununa göre katı çözelti içerisinde çözünen element miktarı ile matriks elementin kristal sabiti doğru orantılı olarak azalır (Karahan, 2002). İki ya da daha fazla bileşenden oluşan bir karışımdan üretilen A_xB_{1-x} alaşımının örgü sabiti, ayrı ayrı her bir bileşenin örgü sabitlerinin ağırlıklı ortalamasından oluşur (Mishra, 2008). Alaşımların örgü sabiti (a), Vegard kanunu ile hesaplanabilir. Vegard yasasına göre üçlü alaşımların örgü sabiti $A_{\text{alloy}} = x.a_A + (1-x).a_B$ deki gibi ifade edilebilir. Eşitlikteki a_A ve a_B değeri A ve B'den oluşan ikili alaşımın örgü sabitleridir (Razeghi, 2002).

3.1.2. Standart Elektrot Potansiyeli

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

Çözelti içerisindeki metalin denge elektrot potansiyeli, çözeltideki iyonların derişimine göre değişebilir. Elektrot potansiyeli ile çözelti derişimi arasındaki bu bağıntı Nernst denklemiyle verilir (Paunovic, 2006); Şafak, 2005).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log c f_a \quad (3.3.)$$

Denklem 3.3’de verilen E° standart elektrot potansiyeli, T sıcaklık, n değerlik elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 coulomb/mol), R ideal gaz sabiti (8.314 J/K mol), f_a metal iyonun aktiflik katsayısı, c ise metal iyonlarının molaritesidir. Net bir akım gözlemlmek için elektrota, denge değerinden farklı bir potansiyel uygulamak gerekir. Eğer uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha negatifse katodik akım geçer ve elektrodpozisyon olayı gerçekleşir. Uygulanan elektrot potansiyeli, denge potansiyelinden daha pozitifse anodik akım geçer. Hücre voltajı bu durumda, Denklem 3.4’deki gibi verilir (E_{uyg});

$$E_{uyg.} = E_{denge} + \eta + iR_s \quad (3.4.)$$

Burada η aşırı potansiyel, iR_s çözeltideki gerilim düşümüdür. Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler de olduğu gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Burada R_s elektrotlar arasında çözelti direncidir. Aşırı potansiyel, elektrot potansiyelinin denge değerinden sapması ve elektrotun polarizasyon derecesi olarak tanımlanır. Aşırı potansiyel, elektrottaki elektron aktarımı tepkimelerinin yavaş olması, (yük aktarımı aşırı gerilim, η_{ya}), elektroda ulaşması gereken maddelerin yeterince hızlı gelmemesi (kütle aktarımı aşırı gerilim, η_{ka}), ve elektrotta tepkimeye girecek maddenin yavaş bir çözelti tepkimesi ile üretilmesi (kimyasal tepkime aşırı gerilim, η_{kt}) nedenleriyle ortaya çıkar. Tüm bu etkiler etkiler göz önüne alındığında, η bütün bunların toplamına eşittir (Şafak, 2005).

$$\eta = \eta_{ya} + \eta_{ka} + \eta_{kt}$$

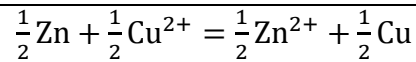
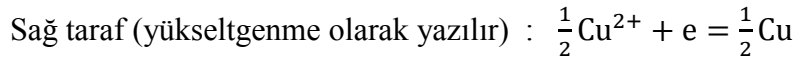
3.1.2.1. CuZn Alaşımı Standart Depolanma Potansiyeli

Standart elektrot potansiyelleri Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi E° değeri bakır için 0.345 Volt, çinko değeri için -0.762 Volttur. Cu ve Zn’nin potansiyel değerine göre alaşım olarak depolanması hemen hemen imkânsız olarak gözükmektedir. Ancak bu farklılık ortadan kaldırılarak yeniden düzenlenebilir, değerler tersine çevrilebilir (Paunovic, 2006). Potansiyel değeri farklı olan iki element bir hücre içerisine konularak bu farklılıktan faydalanılabilir.

Çizelge 3.1. Standart elektrot potansiyelleri

Metal/ Metal İyon Çiftleri	Elektrot Reaksiyonu	Standart Değerler (V)
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Au	1.692
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e $\rightleftharpoons$ Au	1.498
Pd/Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Pd	0.951
Cu/ Cu ⁺	Cu ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Cu	0.521
Cu/ Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Cu	0.345
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e $\rightleftharpoons$ Fe	-0.037
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Pb	-0.126
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Ni	-0.257
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Co	-0.280
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Fe	-0.447
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Zn	-0.762
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e $\rightleftharpoons$ Al	-1.662
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Na	-2.710

Bakır ve çinko aynı hücre içerisine konulduğunda hücre içerisindeki elektromotor kuvvetin (e.m.k) potansiyel değeri Denklem 3.5’deki gibi olmaktadır.



Hücre içerisindeki bu iki elementin potansiyelinin toplamı Denklem 3.6’daki gibi hücrenin toplam elektromotor kuvvetidir (emk) (Paunovic, 2006).

$$E_0 = E_0^{\text{Zn}; \text{Zn}^{2+}} + E_0^{\text{Cu}^{2+}; \text{Cu}} = 0.762 - (-0.345) = 1.107 \text{ V} \quad (3.6.)$$

3.1.3. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler

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

- 1) Depozisyon potansiyeli
- 2) Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı
- 3) Çözelti pH'ı
- 4) Akım yoğunluğu
- 5) Elektrolit sıcaklığı
- 6) Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri

Yukarıda elektrodopolamayı etkileyen önemli faktörler verilmiştir. Bu etkenlerin dışında; çözeltinin iletkenliği, üretim sırasında veya önce çözeltinin karıştırılması, seçilen elektrotların türleri, elektrotlar arası mesafe, depozit edilecek maddelerin çözelti içindeki molar konsantrasyonları, depolama alını ve çözeltinin koyulduğu kabın şekli depozisyonu etkileyen diğer parametrelerdir.

3.1.3.1. Depozisyon Potansiyeli

İnce film üretiminde depozisyon potansiyeli önemli rol oynamaktadır. Uygulanacak olan potansiyel aralığı dönüşümlü voltametri ile belirlenebilir. Uygulanan potansiyelin değeri filmin oluşturulabilmesi ve kalitesi için önemlidir. Bu tez çalışması içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) deneyi ile potansiyel belirleme işlemi yapılan bütün deneyler için gerçekleştirilmiştir. Bakır için standart depozisyon potansiyeli 0.345 Volt, çinko değeri için -0.762 Volttur.

3.1.3.2. Elektrolite Katılan Maddelerin Cinsi ve Miktarı

Oluşan filmin içeriği ve hangi özelliklere sahip olacağı elektrolite katılan maddelerin neler oldukları ve konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir.

3.1.3.3. Çözelti pH'ı

Depozisyonu etkileyen faktörlerden biri olan elektrolit pH'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve $pH = -\log_{10}(H^+)$ ifadesi ile verilir. Çözeltideki pH değerinin değişmesi çözelti içindeki H^+ iyonlarının konsantrasyonunun artması veya

azalması anlamına gelmektedir. H^+ iyonlarının çıkması sonucunda da film kalitesi etkilenir ve akım verimliliği değişir.

3.1.3.4. Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Bu özellik yüzey morfolojisini ve filmin kristal yapısını etkileyebilir. Genellikle kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilir. Akımın düşük veya yüksek olması, elektrotlara birikmek üzere gelen atomların elektrotlara çarpma hızı ile ilişkilidir. Uygulanan depozisyon potansiyeli ile akım yoğunluğu doğru orantılı olduklarından akım yoğunluğunun özellikleri depozisyon potansiyeli içinde geçerlidir (Myung, 2001).

3.1.3.5. Elektrolit Sıcaklığı

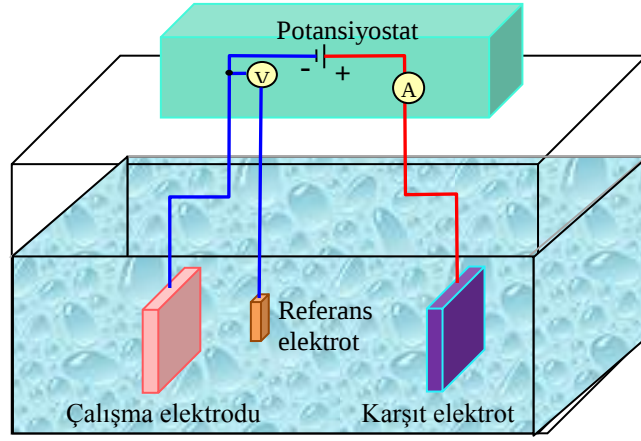
Elektrodepozisyon oda sıcaklığında üretilmesine karşılık, elektrolit sıcaklığında meydana gelebilecek küçük değişimler film kalitesini, depozisyon potansiyeli, pH veya akım yoğunluğunun etkilediği büyüklükte olmasa da sonucu etkilemektedir.

3.1.3.6. Kimyasal Katkı Maddeleri

Biriktirme işleminde kullanılan çözelti içine bazen katkı maddeleri katmak gerekmektedir (glisin, jelatin ve bazı organik maddeler). Katkı maddeleri ince film kalitesini arttırmak, tane büyüklüklerini düzenlemek ve bazen de depolama potansiyelini ayarlamak için kullanılır. Alaşımların ve metallerin elektrokimyasal depolanmasında kullanılan çoğu çözeltilerdeki bir veya daha fazla organik ve inorganik katkılar depolama işlemi içerisinde özel işlevlere sahiptir. Bu katkı maddeleri depolanma potansiyeli, kristal yapı oluşum işlemlerini ve katodun yüzeyine tutunmayı etkiler. (Paunovic, 2006)

3.1.4. Elektrokimyasal Depolama Sistemi

Basit bir elektrokimyasal depolama sistemi düzeneği Şekil 3.3’de verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 3.3 Elektro depolama düzeneği (gamry.com)

3.1.4.1. Referans Elektrot

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



Şekil 3.4. Elektrodepolama hücresi ve referans elektrot (gamry.com)

Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır (Alanyalıoğlu, 2006). Şekil 3.4’de örnek bir elektrodepolama hücresi ve referans elektrot verilmiştir.

3.1.4.2. Çalışma Elektrotu

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

bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş gibi bazı metaller tercih edilir.

3.1.4.3. Yardımcı (karşıt) Elektrot

Hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlar. Çalışma elektrotu ile çift oluşturur. Soy bir maddeden yapılır. Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşıt elektrot olarak grafit elektrot kullanılmıştır.

3.1.4.4. Potansiyotat

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



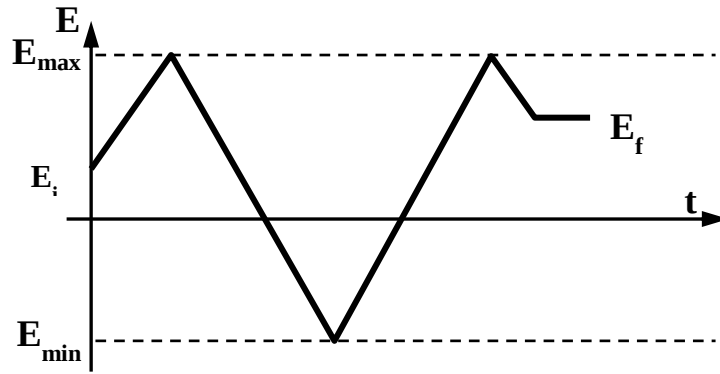
Şekil 3.5. Elektrokimyasal depolama düzeneği

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrokimyasal depolama sistemi bilgisayar kontrollü olarak yapılmaktadır. Şekil 3.5’de bilgisayar kontrollü olarak elektrokimyasal depolama yapabilen M.K.Ü. Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan elektrokimyasal Parstat 2273 model depolama düzeneği (Potansiyotat/Galvanostat) görülmektedir. Bilgisayarda bulunan Power Suit paket programı yardımıyla ölçme sırasında birçok parametreler ölçülebilmekte ve değerler kaydedilmektedir. Şekil 3.5’de

görülen deney düzeneği ile üretilen bütün CuZn ince filmler için dönüşümlü voltametri (CV) deneyi gerçekleştirilmiştir.

3.1.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)

Elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonları incelemek için metotlar arasında en yaygın kullanılanı potansiyel taramalı metotlardır. Herhangi bir elektrokimyasal hücreye dışardan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında, hücrede gerçekleşen tepkimenin denge haline dönmeye çalışmasından dolayı sistemden bir akım geçer. Bu geçen akım yoğunluğuna karşı çizilen grafiğe voltamogram denir. Eğer potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak şekilde tersine çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Şekil 3.6'da dönüşümlü voltametri de potansiyelin zamanla değişimine örnek bir grafik verilmiştir.



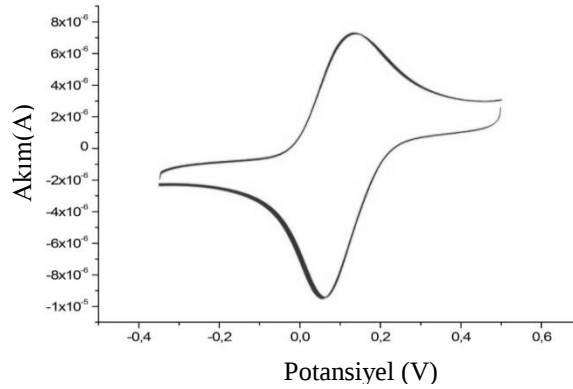
Şekil 3.6. Dönüşümlü voltametri de potansiyelin zamanla değişimi

Voltametri yöntemi küçük alana sahip bir çalışma elektrotuna uygulanan ve zamanla değiştirilen voltaja karşı akım yoğunluğunun ölçüldüğü elektrokimyasal bir yöntemdir. Elektrot üzerine zamanla sürekli belli bir hızda değişen potansiyel uygulanması ve elektrotun akım cevabının gözlemlenmesi şeklinde tanımlanabilecek bu metotlar arasında elektrokimyasal (redoks) reaksiyonları tanımlamak için kullanılan en yaygın iki metot doğrusal taramalı voltametri (linear sweep voltametry) ve dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry) metotudur.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde elektroda uygulanan potansiyel E_i gibi bir ilk değerden başlayarak belirlenen bir potansiyele doğru lineer olarak v tarama hızıyla taranır, belirlenen potansiyele ulaşıldıktan sonra elektrota uygulanan potansiyel E_f gibi

bir potansiyele doğru aynı hızda tarama ters olarak gerçekleştirilir. E_f potansiyeli genellikle ilk olarak belirlenen E_i potansiyeliyle aynıdır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen grafikler elektrokimyasal sistem hakkında, bize birçok bilgi verebilir. Kimyasal hücrede indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinin kaç adımda, hangi potansiyel değerinde olduğu, tersinir olup olmadığı, ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrot tepkimesine etki eden maddelerin yüzeye tutunmaları CV eğrilerinin incelenmesiyle öğrenilebilir (Yıldız ve ark. 1997, Kılıç ve ark. 1998). Şekil 3.7’de tersinir bir sistem için örnek dönüşümlü voltametri grafiği (cyclic voltamogram) görülmektedir.

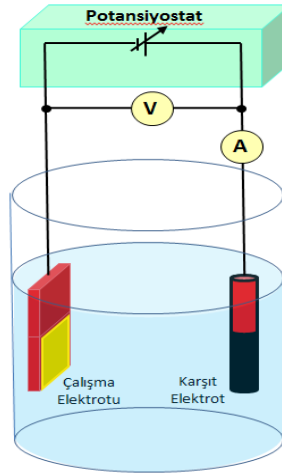


Şekil 3.7. Tersinir bir sistem için dönüşümlü voltametri grafiği.

CV ölçümleri için Şekil 3.5 deki fotoğrafta görülen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan PARSTAT 2273 model cihaz kullanılmıştır.

3.2. Elektrokimyasal Depolama Sistemi Deney Düzenegi

Elektrokimyasal depolama sisteminde Şekil 3.8’de görülen deney düzeneğindeki bağlantı şeması kullanılmıştır. Bu sistem içerisinde karşıt elektrot olarak grafit, çalışma elektrotu olarak alüminyum altlık kullanılmıştır. Şekil 3.9’da elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneğinin fotoğrafı verilmiştir. Deney sırasında çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçmek için dijital bir voltmetre, devre üzerinden geçen akımı ölçebilmek için dijital bir ampermetre bağlanmıştır. İnce film üretimi deneyi sırasında elektrotlar arası mesafe sabit tutulmuştur ve bütün deneylerde beher içerisindeki çözelti ince film üretimi sırasında sürekli bir karıştırıcıyla karıştırılmıştır.



Şekil 3.8. Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği bağlantı şeması,



Şekil 3.9. Elektrokimyasal depolama sistemi deney düzeneği kurulumu fotoğrafı



Şekil 3.10. Elektrokimyasal depolama deneyinde kullanılan sabit akım ve gerilim kaynağı, voltmetre ve ampermetre olarak kullanılan multimetre

Potansiyostat olarak içerisinde otomatik, ayarlı sabit akım ve ayarlı sabit voltaj kaynağı bulunan, istenilen değerlerde ayarlanabilen Şekil 3.10'da görülen güç kaynağı kullanılmıştır.

3.2.1. Cu, Zn ve CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektrodopolama İle Üretim Çalışmaları

Bu çalışmada; CuZn ince film alaşımların elektrodopolama ile üretiminde, üretime etki eden, bakır ve çinko madde miktarı, elektrolit içerisine etken madde olarak katılan sodyum sitrat miktarı, elektrolit sıcaklığı, elektrolit pH değeri, ince film üretim süresi ve akım büyüklüklerinden her bir parametre belirli oranlarda değiştirilmiş ve ince filmler üretilmiştir. Elektrodopolama ile ince film üretimi sırasında aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler;

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

CuZn alaşım ince filmlerin elektrodopolama yöntemiyle üretiminde sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) banyosu kullanılmıştır. İnce film üretimine etki eden parametreler 3.1.3 elektrokimyasal depolamayı etkileyen parametreler başlığı altında açıklanmıştır. İnce film üretimine etki eden bu büyüklüklerin bulunabilmesi amacıyla aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

- ✓ Sodyum sitratın depolamaya etkisini araştırmak amacı ile elektrokimyasal depolama deney yöntemi kullanılarak saf Zn ve saf Cu ince filmlerin üretimi elektrolit içerisine sodyum sitrat katılarak ve katılmadan üretim gerçekleştirilmiştir.
- ✓ CuZn alaşımı üretiminde sodyum sitrat banyosu kullanılarak üretime etki eden aşağıdaki parametreler değiştirilerek ince filmler üretilmiştir.
- ✓ Elektrolit içerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.02 Mol.Lt^{-1} ile 0.10 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilerek,
- ✓ Elektrolit içerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonu 0.1 Mol.Lt^{-1} ile 0.5 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilerek,

- ✓ Elektrolite eklenen sodyum sitrat miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} ile 1.0 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilerek,
- ✓ Elektrolitin pH değeri 4.5 ile 6.5 arasında değiştirilerek,
- ✓ Elektrolitin ortam sıcaklığı $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değiştirilerek,
- ✓ İnce film üretim süresi 10 dk ile 60 dk arası farklı sürelerde,
- ✓ Farklı akım değerleri sabit tutularak 10-100 mA arası çeşitli akım değerlerinde üretilmiştir.

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

3.2.2. Cu, Zn ve CuZn Alaşımı Üretiminde Kullanılan Deney Gereçleri

CuZn alaşımının üretiminde Cu ve Zn maddelerinin potansiyelleri arasında büyük fark olmasından dolayı, üretimin yapılabilmesi için bu farkı ortadan kaldıracak etken madde olarak sodyum sitrat kullanıldı. Sodyum sitrat depolama esnasında ani çökelmeleri engellemek için kullanılır. “Complexing agent” olarak bilinen bu tür iyonik kompleksler oluştukları metalin özelliklerinden oldukça farklı davranışlara sahiptirler. Bir metalin kompleks hali onun kararlı ve her hangi bir reaksiyon için daha az istekli hali olarak görülebilir. Gerçektende kompleks iyon, iyonlarına ayrılarak dağılmadıkça reaksiyona katılmazlar. Eğer metal iyonu kompleks yapıya çok güçlü bir şekilde bağlıysa depolama esnasında complexing agent olarak katılan kimyasal indirgenmez, yani depolanmaz. Complexing agent olarak katılan madde banyo kararlılığını etkiler, depolamanın başlamasını kolaylaştırır ve depolama oranını artırır. Banyo koşullarının depolanan malzemenin yapısını değiştirdiği düşünüldüğünde, kompleksleştiren malzemenin depolama reaksiyonunda anahtar bir rol oynadığı görülebilir.

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

CuZn alaşımı ince film üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler; çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorikasit (HCl) dir. CuZn ince alaşım film üretimi deneylerinde MERC marka kimyasal malzemeler kullanılmıştır. Laboratuvarda kullanılan kimyasal malzemelerin fotoğrafı Şekil 3.11’de verilmiştir.

Film üretimi sırasında pH değerini ayarlayabilmek için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorikasit (HCl) maddeleri kullanılmıştır.



Şekil 3.11. CuZn alaşım ince film üretiminde kullanılan kimyasal malzemeler



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.12. a) Hassas terazi, b) pH metre, c) Isıtıcı ve karıştırıcı cihaz

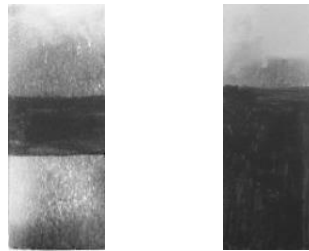
Banyo kompozisyonunun hazırlanması ve deneyin yapılması sırasında çeşitli cihaz ve gereçler kullanılmıştır. Malzemelerin tartımında Şekil 3.12-a'da görülen PRECİSA XB 220A model hassas tartı cihazı kullanılmış, pH metre olarak HANNA marka Şekil 3.12-b'de görülen alet ve üretim sırasında çözeltiyi karıştırma ve gerekli sıcaklığı sağlamak için Şekil 3.12-c'deki ısıtıcılı karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.3. Altlıkların Hazırlanması

Elektrokimyasal depolama tekniğinde filmin büyütülmesini, altlıkların (alt tabaka) seçimi ve üretime hazırlanması önemli ölçüde etkilemektedir. Depolama işleminde, altlık üzerinde bulunan kir, yağ ve oksit tabakası veya oluşabilecek oksitleşme, altlık üzerinde depolamanın oluşmamasına ve sonuçların hatalı çıkmasına neden olmaktadır. Bu tür karşılaşılan hataları azaltmak amacıyla altlıkların elektrokimyasal depolamaya hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle altlıklar üretim işleminden önce tamamen temizlenmiş olmalıdır. Bu tez çalışmasında ince filmlerin depolama işleminde alüminyum altlıklar kullanılmış ve her bir altlık Şekil 3.13’de görüldüğü gibi 2x6 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. İnce film üretiminde kullanılan alüminyum altlıklar sırasıyla aşağıdaki temizleme işlemine tabi tutulmuştur.

- ✓ Alüminyum altlık ilk önce deiyonize su ile iyice yıkandı.
- ✓ Alkali NaOH çözeltisinde köpük çıkana kadar dağlandı,
- ✓ Tekrar deiyonize su ile iyice yıkandı.
- ✓ Altlık yüzeyi iyice temizlenerek parlatıldı ve kurulandı
- ✓ Tekrar seyreltik NaOH çözeltisinde kısa süre bekletildi.
- ✓ Tekrar deiyonize su ile iyice yıkandı.
- ✓ Altlık yüzeyi temizlenip kurulandı

Alüminyum altlıklar üzerinde depolanacak ince filmlerin depolama alanı 3.8 cm^2 (2x1,9 cm) olarak altlıkların bir taraf yüzeyi olarak belirlenmiş ve buna göre boyutları hazırlanmıştır. İnce film büyütme işleminin, altlığın bir yüzeyinde istenilen alanda depolanması için çözelti içerisinde kalacak altlığın diğer kısımları yalıtkan malzemelerle kaplanmıştır. Şekil 3.13’de CuZn ince film üretimi için hazırlanan alüminyum altlıkların resimleri görülmektedir.



Şekil 3.13. Depolama için hazırlanan alüminyum altlıklar

3.3. Yüzey ve Yapı Analizi

Bu konu içerisinde; Zn, Cu ve CuZn alaşım ince filmlerin elde edilmesinde kullanılan yüzey ve yapısal analizlerinde kullanılan yöntemler ve fiziksel olaylarla ilgili açıklamalar verilmiştir. Bu amaçla üretilen CuZn alaşımı ince filmlerin yüzey ve yapısal analizinde filmlerin kristal yapıları X-ışını difraksiyon spektrometresi XRD analizleri ile, morfolojik özellikleri Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM) ile, film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri ile ince filmlerin faz yapıları ve ısı özelliklerinin tespiti için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri ile incelenmiştir. Kullanılan metotlar ve işlemler hakkında aşağıda konu başlıkları altında açıklamalar yapılmıştır.

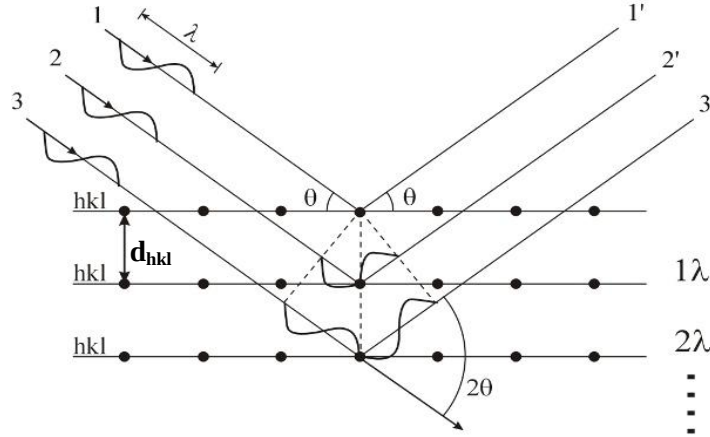
3.3.1. X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-ışını kırınımı (difraksiyon) tekniği ile ölçülecek numuneye zarar vermeden, bir malzemenin kristal yapısı, atomlar yada düzlemler arası mesafeler, tek kristal veya tane yönelimi belirlenebilir. Bir çok maddenin periyodik yapıda olması, kristaldeki atomlar arası uzaklığın X-ışını dalgaboyu mertebesinde olması gibi etkenler kristal yapıyı belirlemede bu tekniği etkili bir yöntem haline getirmektedir. Kristalin yapısı ve etkileşime giren ışının dalga boyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri oluşur. Kristale gönderilen ışının dalgaboyu, kristalin örgü sabitine eşit veya daha küçükse gelen ışın kırınıma uğrar (Cullity, 2001). Belirli yönlerdeki ışınlardan bir kısmı birbirini yok ederken (yıkıcı girişim), bazıları ise birbirini kuvvetlendirerek yapıcı girişim (difraksiyon) oluşturur. Difraksiyon yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir. Bragg yasası, örneğe bilinen dalgaboyunda ışın göndererek açısının ölçülmesiyle kristal düzlemleri arasındaki d uzaklığının bulunmasında kullanılır.

X-ışını kullanılarak kristal düzlemlerinin tayini ve örgü sabitlerinin bulunuşu, atomik düzlemlerden yansıyan X-ışını dalgalarının girişim yapması ve bunların algılanarak anlamlandırılması esasına dayanır. Bu yöntemde numune yüzeyine herhangi bir θ açısı ile gönderilen X-ışını demeti atomik örgü içine girer. Gönderilen ışınlardan birinin üst atomik tabakadan, diğerinin alt atomik tabakadan yansıdığını düşünelim. Bu durumda ikinci ışın $2a$ ($a=d.\sin\theta$) mesafesi kadar fazladan yol alacaktır. Eğer $2a$

mesafesi gelen X-Işınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur. Bu durumda eşitlik Denklem 3.7'deki gibi olur.

$$2a = n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (3.7)$$



Şekil 3.14. Numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansıması

Bu eşitliğe “Bragg eşitliği” denir. Bu eşitlikten yola çıkılarak numune yüzeyi belirli bir açı aralığında tarandığı zaman, mesafesinin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlara ait açılar, numuneyi meydana getiren atomik düzlemler hakkında bize bir bilgi verir. Şekil 3.14’de numune yüzeyine gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansıması gösterilmiştir. Denklem 3.7’den d_{hkl} değeri;

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \quad (3.8)$$

Bağıntısı ile bulunabilir (Denklem 3.8) . Aynı düzlem için d’yi a,b,c ve α,β,γ parametreleri bulunabilir.

3.3.1.1. Kristal Yapıların Belirlenmesi

X-ışını kırınımı ile kristallerin yapısı, saflığı, doğrultuları ve örgü sabitleri belirlenebilmektedir. Günümüzde kristallerde kırınım, kristal yapıların hemen hemen hepsinin yapısının bilinmesi nedeniyle, kristalin mükemmelliği ve doğrultularının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Arslan, 2010).

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

içerisindeki atomların durumu ve piklerin açısal pozisyonlarından birim hücrenin biçimi ve şeklini hesaplamak mümkündür (Suryanarayana, 1998).

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

Bir kristalin yapısının belirlenmesi ampiriktir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezinden (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir. Bu veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler düzlemler arası uzaklık mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Veriler en şiddetli çizginin (d) değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddesinin en şiddetli (d) mesafelerine bir piknometrenin yüzde bir ikisi kadar yaklaşan (d) değerleri alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin (d) değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört (d) değeri bileşiğin şüphe bırakmayacak şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde bu işlemler bilgisayar tarama programları yardımıyla da yapılabilmektedir.

Eğer numune iki veya daha fazla kristal halinde bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır. Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının kantitatif analizini yapmak mümkündür (Bulun, 2010)

Bilinmeyen bir kristal yapının belirlenmesi üç adımdan oluşur;

1. Difraksiyon pikinin açısal pozisyonundan birim hücrenin biçimi ve büyüklüğünün hesaplanması
2. Örnek numunenin şekli ve büyüklüğü, ölçülen yoğunluğu ve kimyasal kompozisyonundan birim hücredeki atom sayısının hesabı
3. Difraksiyon piklerinin bağıl yoğunluklarından birim hücre içerisindeki atomların yerlerinin belirlenmesidir.

Kristal yapıların belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bu tez çalışmasında CuZn alaşımların kristal yapılarının belirlenmesinde aşağıda anlatılan sistemle belirlenmiş sonuçlar literatürde bulunan diğer verilerle karşılaştırılmıştır. Latis parametrelerinin belirlenmesinde C.Suryanarayana ve M.Grant Norton ait “X-Ray Diffraction A practical Approach” kitabından yararlanılmıştır.

Latis parametreleri örnek içerisindeki kırınımın yansımalarından sistematik varlığı veya yokluğundan tanımlanabilir. Kübik yapıdaki örgülerin parametreleri $h^2+k^2+l^2$ değerleri, basit kübik, cisim merkezli kübik (BCC), yüzey merkezli kübik (FCC) ve hacim merkezli kübik yapılar için X-ışını yansıma değerlerinden bulunur. Aşağıda kübik yapılardan basit (primitive), cisim merkezli ve yüzey merkezli yapılarda ışınların yansıma dizileri verilmiştir (Suryanarayana, 1998).

Basit kübik (Primitive): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, ...

Cisim merkezli kübik(BCC) : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ...

Yüzey merkezli kübik (FCC) : 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, ...

Çizelge 3.2. Örnek numunenin indekslenmesinin belirlenme çalışmaları

Pik	2θ	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \theta}{3}$	$\frac{\sin^2 \theta}{4}$	$\frac{\sin^2 \theta}{5}$	$\frac{\sin^2 \theta}{6}$	$\frac{\sin^2 \theta}{8}$	$\frac{\sin^2 \theta}{9}$	$\frac{\sin^2 \theta}{10}$	(hkl)
1											
2											
3											
4											

Örnek bir numunenin yapısının belirlenmesi miller indislerinin bulunabilmesi için ölçme yapılan bir numunenin 2θ yansıma değerlerinde verdiği X-ışını piklerinden faydalanılır. Çizelge 3.2’de ölçülen örnek bir numunenin pik değerlerinden miller indisleri (h,k,l) değerlerinin belirlenme çalışmaları örneği görülmektedir. Ölçme yapılan numunelerin pikleri sırayla çizelgede yerlerine yazılır. Piklerin yansıma değerleri 2θ yazıldıktan sonra, 1.sütündaki $\sin^2 \theta$ değeri bulunur. Daha sonra $\sin^2 \theta$ değeri sırayla (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, ...) bölünür. Sonuçlar arasında değeri en küçük olan ve yukarıdaki basit kübik, cisim merkezli kübik ve yüzey merkezli kübik dizilerindeki sayılara uygun tekrar eden rakam bulunur. Örneğin; 2, 4, 6, 8. sütunlarda tekrar eden sayı varsa bu cisim merkezli kübik (BCC) yapıdadır ve tespit edilen sütun değerlerinden (h,k,l) değerleri tespit edilir. 2. Sütündaki sayı için 2 rakamı verilir.

Bunun anlamı miller indisleri $2=1^2+1^2+0=(110)$, $1^2+0+1^2=(101)$ veya $0+1^2+1^2=(011)$ olabilir. Sırasıyla diğerleri de örnekteki işlemde yapıldığı gibi bulunur ve indis değerleri tespit edilmiş olur.

3.3.1.2. Tane Büyüklüğü, Mikro-Birim Şekil Değiştirme (Strain) ve Latis Parametreleri

Bir X-ışını difraktometresi; monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Elde piklerin miller indisleri belirlendikten sonra her bir pik için Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası mesafe ve örgü sabitleri bulunabilir. Kristalografide mikron altı parçacık veya kristalitlerin tane boyutları (grain-size) Denklem 3.9'da verilen Scherrer formülünden yararlanılarak hesaplanır.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.9)$$

Denklemde; d; tane boyutu, K; Scherrer sabiti (0.89), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, β pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Scherrer formülü sadece nano boyutlu parçacıkların boyutlarının tespiti için uygun olup, 0.1 μm 'den daha büyük boyutlu parçacıklar için kullanılamaz (Cullitty ve Stock, 2001; Glatter ve Klatky, 1982; Kahraman, 2010).

Mikro-Birim Şekil Değiştirme (Strain) Değeri; İnce filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değeri X ışını ile ölçülen xrd verileri değerlerinden Denklem 3.10'da verilen formül ile hesaplanır,

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos\theta}{4} \quad (3.10)$$

Denklem 3.10'da β pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (1.5400 Å), ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır.

Latis Parametresi; Kübik yapılarda (basit kübik, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli Kübik) latis parametresi 3.11'da verilen denklem ile hesaplanır.

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.11)$$

Denklemde a değeri latis parametresini (nm), λ değeri X ışınının dalga boyunu, θ değeri pikin Bragg yansıma açısını, h,k,l ise pikler için tespit edilen miller indislerini temsil eder.

Hexagonal yapılarda latis parametrelerinde a ve c değeri hesaplanır. Hacim merkezli kübik yapılardır (HCP), iki yaklaşımla bulunur. Hesaplama a değeri için hk0 olarak l=0 alınır. Bu durumda Denklem 3.12'deki eşitlikte formül ile bulunur (Suryanarayana, 1998).

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (3.12)$$

“c” değeri ise Denklem 3.13'de gösterilen formülle bulunur

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} l \quad (3.13)$$

3.3.2. CuZn Alaşım İnce Filmlerin XRD Ölçümleri

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

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm

veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik X-Işınları ve sürekli ışımlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılır, bu elektronlara geri saçılmış (back scattered) elektronlar denir. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır.

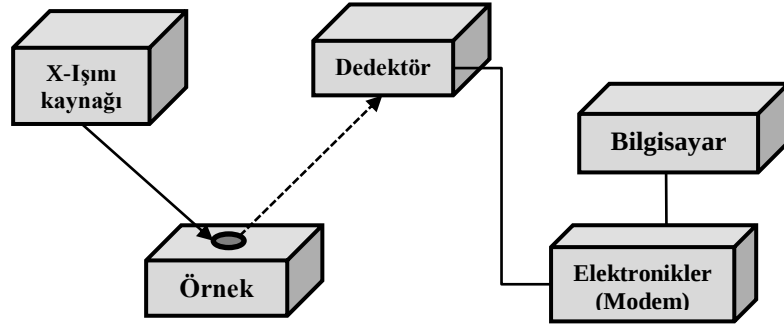
3.3.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi yöntemi X-Işını Floresans (XRF) Yöntemlerindendir. İnce film içerisindeki madde miktarlarının dağılımı Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX veya EDS) analizi ile yapılmıştır.

X-ışını cihazları genellikle iki grupta toplanırlar. Bunlar; dalga boyu ayırmalı cihazlar ve enerji ayırmalı cihazlardır. EDX cihazları enerji ayırmalı cihazlar gurubundadır.

İnce bir tabaka halindeki maddeden dar bir X-ışını demeti geçirildiğinde, absorbsiyon ve saçılma (scattering) nedeniyle, ışının şiddetinde (veya gücünde) bir azalma olur. Önemli derecelerde absorbsiyonun olduğu dalga boyu bölgelerinde saçılmanın etkisi oldukça azalır. Bir elementin absorbsiyon spektrumu, emisyon spektrumunda olduğu gibi, basittir ve birkaç iyi-tanımlanmış absorbsiyon piki bulunur. Burada da piklerin dalga boyları elemente özgüdür ve elementin kimyasal durumuna bağımlı değildir. Ölçülecek örneklerin X-ışını emisyon spektrumu, örneğin bir X-ışını tüpünün hedef alanı içine konulması yoluyla çizilebilir. Genellikle bir radyoaktif bir kaynaktan alınan X-ışınları demeti ile örneğin ışınlandırılması yöntemi uygulanır. Örnekteki elementler gelen ışını absorblayarak uyarılırlar ve sonra kendi özel floresans X-ışınlarını yayarlar. Bu işleme "X-ışını floresansı" veya "emisyon" yöntemi denir. X-ışını floresansı, atom sayıları oksijenden daha büyük (>8) olan elementlerin

sınıflandırılma çalışmalarında çok kullanılır; ayrıca bu elementlerin sınıflandırılma ve niteliklerinin belirlenmesinde uygun bir yöntemdir (Beşergil, 2013).



Şekil 3.15. Enerji ayırmalı spektromerenin (EDX) şematik düzeni (Beşergil,2013)

EDX analizinde iletken örnek üzerine elektron demeti gönderilir. Gönderilen elektron demetinin enerjisi 10-20 keV civarındadır. X- ışınları madde ile 2 µm kalınlık civarında etkileşirler. Filmdeki her bir elementin madde içerisindeki resmi elektron demetinin taşınmasıyla SEM'e benzer bir davranış elde edilir.

EDX analizi SEM cihazıyla beraber birbirine akuple edilerek de kullanılmaktadır. SEM ve EDX'den oluşan cihaz içerisine konulan örneğin ölçümleri bilgisayar yardımıyla kontrol edilerek ayrı ayrı alınabilmektedir. Söz konusu özellikteki cihaz Gaziantep Üniversitesi Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunmakta olup yaptığımız çalışmada CuZn örneklerinin SEM görüntüleri ve EDX ölçümleri alınmıştır.

3.3.5. CuZn Alaşım İnce Filmlerin SEM ve EDX Analiz Ölçümleri

Üretilen Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin yüzeysel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. CuZn ince filmlerin yüzey morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla; taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) görüntüleri alınmış, film içerisindeki madde miktarlarının dağılımını bulabilmek için analiz ölçümleri EDX ile yapılmıştır.

Cu, Zn, CuZn alaşımı ince filmlere ait SEM ve EDX analizleri ölçümleri Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan JEOL JSM-6390LV marka SEM ve buna sisteme bağlanarak akuple edilmiş EDX analiz cihazıyla (XRF) gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDX ölçme işlemi örnek numune üzerinde bir yazılım programı yardımıyla bilgisayar kontrollü olarak SEM görüntüsü alınmakta ve daha sonra EDX analizi yapılmaktadır.

Cihaz içerisine yerleştirilen örnek numunelerin önce SEM görüntüleri alınmış daha sonra EDX analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri 15 KV luk gerilimde 1000 kat büyütmede 10 μm , 5000 kat büyütmede 5 μm ve 10000 defa büyütmede 1 μm boyutlarında görüntüler alınmıştır. SEM görüntüleri 10000 büyütmede 1 μm boyutlarında alınmaya çalışılmış ancak bazı filmlerde yansımadan dolayı alınamamıştır. Bu nedenle bazı serilerde 5 μm görüntüler alınmıştır. Bakır ince filmin 10 μm altında SEM görüntüsü alınamamıştır.

EDX ile yapılan analizler sırasında örnek numune üzerine 20 KV altında enerji uygulanmış ve ölçme sonuçları elde edilmiştir.

3.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry) veya kısaca DSC tekniği malzemelerin ısı özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde sıcaklığın zamana bağlı değişimini yani örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Sistemde ölçme işlemi bir bilgisayar tarafından kontrol edilerek gerçekleştirilir.

DSC ölçümünde ısı arasındaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır. DSC ölçümü sonunda sıcaklık-ısı akışı grafiği elde edilir. Temel uygulama alanları endotermik (numunenin ısı alması) veya ekzotermik (numunenin ısı vermesi) ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin belirlenmesinde kullanılır (Anonim, 2013).

3.3.6.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümlerinin Yapılması

DSC ölçümleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka Pyris-6 model DSC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz azot soğutmalı olup -50 °C ile +450 °C arasında vakum ortamında örnek üzerinde ölçümler yapılabilir. Şekil 3.16'da laboratuvarında bulunan DSC ölçümlerinin yapılması sırasında ölçme sistemi ile ilgili çekilen fotoğraflar görülmektedir. Fotoğraflarda DSC ölçme sistemi düzeneği ile birlikte sistemi oluşturan elemanların ayrı ayrı görünümü verilmiştir.



Şekil 3.16. DSC ölçme sistemi düzeneği ile birlikte sistemi oluşturan elemanların ayrı ayrı görünümü



Şekil 3.17. Ölçme yapılacak örnekler için numune kabı altlığı ve kapağı (Pans)

Şekil 3.17’de Ölçme yapılacak örnekler için numune kabı altlığı ve kapağı (Pans) verilmiştir. Ölçme yapılacak numuneler içerisine konulduktan sonra numunenin üzeri kapakla kapatılmaktadır (Şekil 3.18)



Şekil 3.18. Örnek numunenin preslemeye hazır hale getirilmesi

Şekil 3.18’de İçerisine örnek numuneler konulan kabl (PAN) press aleti ile preslenmektedir. Şekil 3.19’da press aleti ve preslenmiş bir örnek numune görülmektedir.



Şekil 3.19. Örnek numune pres aleti ve presleme

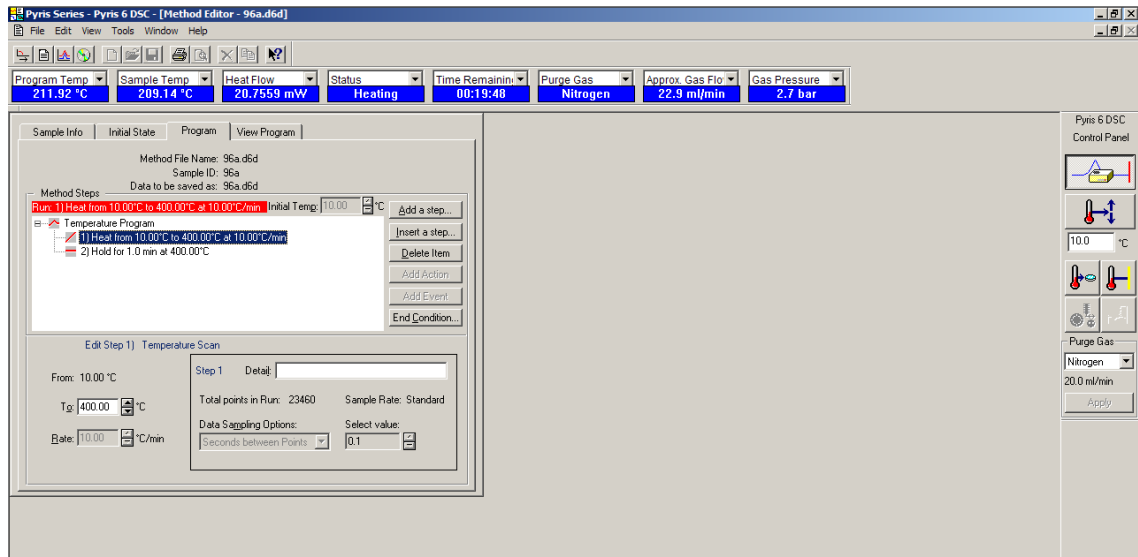
Şekil 3.20’de ölçmeye hazır hale getirilmiş bir numune ile referans olarak kullanılacak içerisi boş olarak hazırlanmış ve preslenmiş bir kabın cihaz içerisine yerleştirilmiş şekli görülmektedir.



Şekil 3.20. Örnek numune ve referans numunenin DSC cihazına yerleşimi

3.3.6.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri ve Sonuçları

DSC ölçümleri bilgisayar kontrolünde tam otomasyonla yapılmaktadır. Bu amaçla Pyris-6 DSC için özel yazılım paket programı kullanılmaktadır. Kullanılan paket programa ait ekran görüntüsü Şekil 3.21’de verilmiştir. Bu program yardımıyla ölçme sırasında örnek numune üzerine uygulanan sıcaklıkların değerleri, ölçmede alınan veri aralıkları, tarama hızı gibi birçok parametre kontrol edilebilmektedir. Ölçülen değerleri ölçme işlemi sonunda grafik ve sayısal olarak bir dosya içerisinde alınabilmektedir.



Şekil 3.21. DSC ölçümlerinde ölçme sistemini kontrol amacıyla kullanılan Bilgisayar yazılım programı monitör görüntüsü.

3.4. Elektriksel Özdirenç

Elektriksel özdirenç alanında en önemli ilk adım Thomson’un elektronu keşfiyle daha sonra Drude (1900, 1902) ve Lorentz (1904-1905) tarafından metallerde serbest elektron modeliyle atılmıştır. Uygulanan bir elektrik alanı altında iletkenlik elektronlarının meydana getirdiği akım, elektronların örgü noktaları ile çarpışmaları neticesinde bir dirençle karşılaşmaktadır. Elektronlar, birbiri ile etkileşmeyen mükemmel bir gaz gibi kabul edilerek dağılımı Maxwell-Boltzman istatistiği ile verilebilir.

Herhangi bir dış alan yokken, elektronlar örgü noktaları arasında sıcaklığa bağlı olarak v hızı ile hareket etmektedirler. Uygulanan bir elektrik alanı, elektronları E alanı

doğrultusunda v_d ortalama sürüklenme hızı ile harekete zorlar ve bu hız termal hızdan çok daha küçüktür. Denge durumunda, elektronların hızlarının artması yerine örgü noktalarının tesiri ile elektronlar çarpışmakta ve bu esnada alandan kazandıkları enerjiyi harcamaktadırlar. Bu niceliklerin ışığında akım yoğunluğu

$$j = \frac{1}{3} e^2 E [v^2 \tau v(\varepsilon)]_{\varepsilon=\mu} \quad (3.14)$$

şeklinde elde edilir (Abrikosov, 1988). İletkenlik; $j = \sigma E$ şeklinde, j akım yoğunluğu ile E elektrik alanı arasındaki orantı faktörü olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik ve öz direnç için

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 [v^2 \tau v(\varepsilon)]_{\mu} \quad (3.15)$$

$$\rho = \left[\frac{1}{3} e^2 [v^2 \tau v(\varepsilon)]_{\mu} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

ifadeleri yazılabilir. Burada v , elektronun sürüklenme hızı, τ iki çarpışma arasında geçen süre ve $v(\varepsilon)$, fermi yüzeyine yakın elektronların durum yoğunluğunu ε , elektronların enerjisini ve μ , kimyasal potansiyeli göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen iletkenlik ya da onun tersi olan öz direnç, çok küçük sıcaklıklar hariç genellikle sıcaklığın bir fonksiyonudur. Düşük sıcaklıklarda da var olan ve artık direnç olarak bilinen ρ_0 sıcaklıktan bağımsızdır. ρ_0 , numunenin yapısında var olan örgü kusurları ile sonradan bilerek ilave edilen safsızlıklardan kaynaklanır. Bununla birlikte ısı işleme tabi tutulmuş saf metallerde bu artık direnç oldukça küçüktür. ρ_0 artık direnci ölçülen dirençten çıkarıldığında, saf bir numuneden elde edilen değerlerle bir direnç değeri elde edilmektedir ve bu değerler tamamen sıcaklığın bir fonksiyonudur. Magnetik olmayan metallerden elde edilen sıcaklığa bağlı direnç değerleri, ideal direnç olarak adlandırılır. Bu öz direnç T sıcaklığında $\rho_i(T)$ şeklinde gösterilir ve elektronların birbirleriyle ve örgü titreşimleriyle etkileşmelerinden kaynaklanır. Toplam öz direnç ρ_T nin sıcaklığa bağlı ve sıcaklıktan bağımsız kısımlarının ayrılması Mattheissen kuralı olarak bilinir ve

$$\rho_T = \rho_0 + \rho_i(T) \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. ρ_0 artık direnci, magnetik ve magnetik olmayan safsızlık atomlarından kaynaklanmaktadır (Karahan, 2002).

Elektriksel iletkenlikte yalnız elektronlar yük taşımakta iken ısı iletkenlikte hem elektronlar hem de fononlar aynı zamanda enerji de taşımaktadırlar. Elektrik yüklerinin

taşıması elektronlar tarafından yapılmaktadır. Elektron gazı modelinin parçacık yoğunluğu, elektronların yoğunluğuna eşit olduğundan elektrik akımının, elektron gazı modelinde bir elektriksel alanın etkisi altında meydana geldiği göz önüne alınabilir. Isıl iletkenlik, ısı akısı ve sıcaklık gradienti arasında orantı sabiti olarak tanımlanmıştır. Buradan;

$$q = -\chi \nabla T \quad (3.18)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadeden ısı iletkenlik için, κ ısı iletkenlik olmak kaydıyla;

$$\kappa = \frac{1}{9} \pi^2 T (v v^2 \tau)_\mu \quad (3.19)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadelerden

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3e^2} \quad (3.20)$$

ifadesi bulunur. Eşitliğin sağ tarafı sadece elektriksel iletkenliğe bağlıdır ve metalin bir karakteristik özelliğini içermemektedir. Bu sabit Lorentz sabiti olarak adlandırılır. (3.20) ifadesi Widemann-Franz kanunu olarak bilinmektedir. Anizotropik metalde elektrik alan ve akım arasındaki ilişki

$$j = \sum_{i,k} \sigma_{ik} E_k \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Yalnız σ niceliği yerine σ_{ik} tensörü alınmaktadır. Bu ısı iletkenlik için de geçerlidir. Widemann-Franz kanunu σ_{ik} ve κ_{ik} bileşenlerinin oranını vermektedir. Eğer çarpışma elastik değilse Widemann-Franz kanunu sağlanmaz. Metallerin yapılarından kaynaklanan, sıcaklık ve magnetik alan gibi dış fiziksel şartlardan dolayı ortaya çıkan direnç değerleri ayrı ayrı tartışılmıştır. Serbest elektronun kütlesi m ve hızı $\vec{v}$ ise momentumu ile $\vec{k}$ dalga vektörü arasında

$$m \cdot \vec{v} = \hbar \cdot \vec{k} \quad (3.22)$$

bağıntısı vardır. Bu elektronun elektrostatik yükünü e olarak alır ve $\vec{E}$ elektrik alanı ile $\vec{B}$ magnetik alanının birlikte bulunduğu bir ortam içerisinde hareket ettiğini düşünürsek, elektron üzerine etki eden toplam kuvvet;

$$\vec{F} = -e[\vec{E} + (1/c)\vec{v} \times \vec{B}] \quad (3.23)$$

büyükliğünde olacaktır. Burada Newton'un ikinci hareket kanununa göre;

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + (1/c)\vec{v} \times \vec{B}] \quad (3.24)$$

yazabiliriz. Herhangi bir çarpışma yoksa, $\vec{k}$ uzayında Fermi küresinin merkezi, uygulanan elektrik alanın etkisiyle, sabit bir hızla yer değiştirir. $\vec{B} = 0$ ile integral alınırsa

$$\vec{k}_{(t)} - \vec{k}_{(0)} = -e \cdot \vec{E} \cdot t / \hbar \quad (3.25)$$

bulunur.

Elektriksel iletkenlik σ göz önüne alınarak;

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (3.26)$$

olacaktır. Buradan;

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2}{m} \tau \text{ bulunur.} \quad (3.27)$$

Elektriksel öz direnç, iletkenliğin tersi olarak tanımlanmaktadır. Buna göre, öz direnç, ρ ;

$$\rho = m / (n \cdot e^2 \cdot \tau) \quad (3.28)$$

bulunur. İletim elektronlarının ortalama serbest yol uzunluğu, v_f Fermi yüzeyindeki hız olmak üzere;

$$l = v_f \cdot \tau \quad (3.29)$$

olarak alınırsa, metaller için ortalama serbest yol uzunluğunun bir hayli uzun olduğu görülür. Öz direncin sıcaklığa bağlılığını ifade eden bağıntı;

$$\rho = [2 \cdot (3 \cdot k \cdot m \cdot T)^{1/2}] / e^2 \cdot n \cdot l \quad (3.30)$$

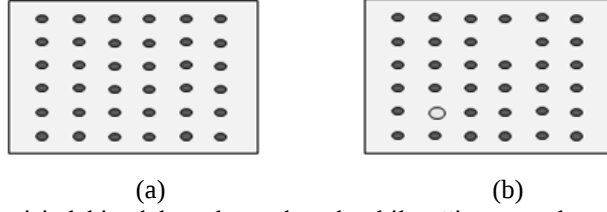
olarak verilmektedir. Her ne kadar klasik teori metallerin elektriksel öz dirençlerinin $\rho \approx T^{1/2}$ ile değiştiğini gösterse de, geniş bir sıcaklık alanını kapsayacak şekilde yapılan deneyler

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (3.31)$$

bağıntısıyla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Burada ρ_0 , T_0 referans sıcaklığındaki iletkenin öz direncidir. α ise seçilen sıcaklık bölgesine uygun öz direncin sıcaklık katsayısıdır (Haliday vd., 1981; Kittel, 1986).

Birçok metalin elektriksel öz direncini meydana getiren önemli etken sıcaklığa bağlı elektronların örgü fononlarıyla çarpışması neticesinde oluşan öz direnç ρ_L ve iletkendeki katkı atomları ve kusurlarla, elektronların çarpışması neticesinde oluşan öz direnç ρ_i dir.

Düşük sıcaklıklarda fononların sayısı azalacağından, bu sıcaklıklarda iletkendeki katkı atomları ve kusurlarla çarpışmaların neticesinde oluşan öz direnç olan ρ_i etkin olurken, yüksek sıcaklıklarda fononlarla elektronların çarpışması sonucu oluşan ρ_L etkin olmaya başlar.



Şekil 3.22. Metal içerisindeki elektronların karşılaşabileceği örgü düzeni ve kusur diyagramı
a) Kusursuz bir örgü düzeni ve b) Kusurlu bir örgü düzeni

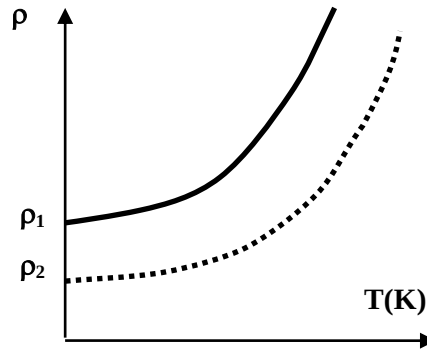
Bu çarpışmaların oldukça iyi bir yaklaşıklıkla birbirinden bağımsız olduğu varsayılır. Buna göre elektrik alan kaldırıldığında momentum dağılımının tekrar taban durumuna dönebilmesi için gerekli durulma zamanı τ ;

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i} \quad (3.32)$$

olur. Burada τ_L ve τ_i sırasıyla, fononlardan ve katkılardan saçılma zamanlarıdır. Net öz direnç;

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (3.33)$$

olarak yazılırsa (Omar, 1975), ρ_L ısısal fononların, ρ_i ise elektronların örgü düzenini bozan statik kusurlara da saçılmasının neden olduğu öz dirençtir. Örgü kusurları yoğunluğu az ise ρ_L etkin olur, ρ_i ise düşük sıcaklık bölgesinde etkindir.



Şekil 3.23. Farklı oranlarda katkılanmış iki metal numunesinin öz direnci

Farklı iki metalin 20 K altında elektrik özdirencinin sıcaklıkla değişimi, Şekil 3.23’de verilmiştir. 0 K sıcaklığında ki özdirençlerin farklı olmasının iki numunedeki farklı katkı yoğunluğu ve statik kusurlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 3.23’de, $T \rightarrow 0$ olurken ρ_L sıfır olduğundan,  zdiren  0 K sıcaklığına uzatılarak elde edilen $\rho_i(0)$ değerine kalıntı özdirenç denir. Bir metal numunesinin özdirenç oranı, oda sıcaklığındaki özdirencinin kalıntı özdirencine oranı olarak tanımlanır. Bu büyüklük numunenin saflık derecesinin bir ölçüsüdür. Elektrik özdirencinin sıcaklığa bağlı olan kısmı elektronun ısısal fononlarla ve elektronlarla çarpışma sıklığına bağlıdır. Fononlarla  arpışma sıklığı ısısal fonon yoğunluğuyla orantılıdır. θ Debye sıcaklığından yukarı limitte fonon yoğunluğu sıcaklıkla orantılı olur. $T > \theta$ için $\rho \propto T$ ’dir.

Bir iletkenin direnci ise özdirencine bağlı olarak

$$R = \rho \cdot l/A \quad (3.34)$$

şeklinde verilir. Burada l iletkenin uzunluğu, A kesit alanı, ρ ise  zdiren tir.

$R = \rho \cdot l/A$ eşitliğinden ρ özdirenç değerini burada yerine koyarsak

$$R = \frac{m \cdot l}{n \cdot e^2 \cdot T \cdot A} = \frac{V}{I} \quad (3.35)$$

olur. Burada V iletkenin iki ucu arasındaki potansiyel farkı ve I iletkenin üzerinden geçen akım şiddetidir. Dolayısıyla V ve I bilinerek eşitliğin diğer tarafındaki nicelikler ve özdirenç hesaplanabilir. T sıcaklığındaki bir metalin elektriksel direnci;

$$\rho(T, H) = \rho_0 + \rho(T) + \Delta\rho_M(T, H) \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ρ_0 iletim elektronlarının safsızlıklardan saçılmaları yüzünden oluşan sabit direnç, $\rho(T)$ fonon ve magnonlardan saçılmayı içeren direnç ve $\Delta\rho_M(T, H)$ uygulanan magnetik alan ile dirençteki değişimdir. T sıcaklık, H uygulanan dış magnetik alanı göstermektedir (Yu vd., 1996).

3.4.1. Elektriksel Dirence Katkısı Olan Fiziksel Faktörler

Metallerde direnç, iletkenlik elektronlarının elektrik alan doğrultusundaki hareketleri esnasında safsızlıklardan (elektron-safsızlık), diğer elektronlardan (elektron-elektron) ve örgü titreşimlerinden (elektron-fonon) saçılmalarından kaynaklanmaktadır. Bu saçılmalarla ilgili geliştirilmiş bir çok teorik yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlar,

dirence yukarıda bahsedilen saçılmalardan gelen katkılar hakkında yeterince bilgi vermektedirler. Aşağıda bu saçılmalar ayrı ayrı incelenmiştir (Karahana, 2002).

3.4.2. Elektronların Safsızlıklardan Saçılması

Metallerdeki elektronların, momentum uzayındaki $\varepsilon(p)$ enerji fonksiyonları çok karmaşıktır. Bundan dolayı elektriksel ve ısısal iletkenliklerin gerçek sayısal değerlerini elde etmek oldukça zordur. Buna rağmen ısısal iletkenlik (κ) ve elektriksel iletkenlik (σ) katsayılarının sıcaklığa bağımlılıklarını ve büyüklüklerini bulmak kolaydır. Bu katsayıları elde etmek için çoğu durumlarda kinetik eşitliği çözmek yerine serbest yol yaklaşımını kullanmak yeterlidir. σ ve κ 'yı veren ifadeler, safsızlıkların neden olduğu saçılmalar ve kalitatif gözlemlerden elde edilmiştir.

Safsızlık atomlarının elektronlar üzerindeki etkin potansiyelleri hakkında farklı kabuller yapılabilir. Biz burada atomların nötr olduğunu ve atomik boyutlarda katı bir küre modelinin uygulanabildiği durumu göz önüne alalım. Bu yapıldığında;

$$\sigma \approx \frac{hv}{p_0 c_i Q_{\text{eff}}} \approx \frac{h}{mc_i Q_{\text{eff}}} \approx \frac{10^{-27} \text{gcm}^2 \text{s}^{-1}}{10^{-27} \text{gc}_i Q_{\text{eff}}} \approx \frac{10^{-26} \text{gs}^{-1}}{c_i} \quad (3.37)$$

elde edilir. Burada iletkenliğin sıcaklıktan bağımsız olduğu açıkça görülmektedir.

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3e^2} \text{ Widemann-Franz kuralı ve } \sigma \text{ ifadesinden}$$

$$\kappa \propto 10^4 T [\text{K}] c_i^{-1} \text{erg/cmsK} \quad (3.38)$$

elde edilir (Karahana, 2002).

3.4.3. Elektron-Elektron Saçılması

Elektronların hareket mekanizmalarında etkili olan diğer bir faktör, elektron-elektron saçılmasıdır. Fermi parçacıklarının birbirlerinden saçılmalarının incelenmesi, saçılma ihtimalinin sıcaklığın karesi (T^2) ile orantılı olduğunu göstermiştir. Saçılma ihtimali $\propto \frac{1}{\tau}$ olduğundan, τ 'nın, T^{-2} ile orantılı olduğu görülür. Elektron-elektron etkileşmelerinin potansiyel enerjisi, kinetik enerjiyle aynı büyüklükte olmasından dolayı $\tau \sim \hbar m / T^2$ olmaktadır. $e^2 \sim \hbar v$ durumu göz önüne alınarak, iletkenlik ifadesi;

$$\sigma \approx \frac{ne^2 \hbar \mu}{m T^2} \approx \frac{ne^2 p_0 \mu}{m^2 T^2} \approx \left(\frac{\mu}{T} \right) \frac{ne \hbar^2 p_0}{\mu m^2} \approx \left(\frac{\mu}{T} \right) \frac{ne \hbar^2}{p_0 m} \quad (3.39)$$

$$\approx \left(\frac{\mu}{T}\right)^2 \left(\frac{p_0}{\hbar}\right)^3 \left(\frac{\hbar^2}{p_0 m}\right) \approx \left(\frac{\mu}{T}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{m}\right)^3 \left(\frac{p_0}{\hbar}\right)^3$$

olarak elde edilir. $\hbar / p_0 \sim 10^{-8}$ cm olduğu dikkate alınırsa σ için yaklaşık olarak,

$$\sigma \sim 10^{-16} (\mu/T)^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.40)$$

değeri elde edilir.

Burada görüldüğü gibi, iletkenlik T^{-2} ile değişmektedir. Elektronlar arasındaki çarpışmalar elastik olarak göz önüne alınamaz. Çünkü momentum değişimleri p_0 mertebesinde. Bu, elektronların Coulomb potansiyelinin, atomik mesafelerdeki safsızlık potansiyelleri ile aynı şekilde perdelenmesi ve böyle saçılmalardaki momentum değişiminin büyüklük derecesinin $\hbar/r_D \sim p_0$ a eşit olması demektir. Ancak ortalama serbest yol kavramı momentum ve enerjinin değişiminde etkin olan her çarpışmayı anlamada kullanılamaz. Bundan dolayı $\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3e^2}$ Widemann-Franz formülü uygulanabilir. Buna göre termal iletkenlik için

$$C \approx \frac{10^{12} \text{ erg}}{T[\text{K}] \text{ cmsK}} \quad (3.41)$$

elde edilir (Karahana,2002).

3.4.4. Elektron-Fonon Saçılması

İdeal periyodik bir örgüde elektron, serbest bir parçacık gibi hareket ederken örgü noktaları $T=0$ K da bile sabit değildir. Çünkü atomlar sıfır nokta titreşimi olarak bilinen titreşimler yapmaktadırlar. Saçılma olaylarının, elektronların örgü titreşimlerinden veya örgü titreşimlerinin elektronlardan enerji ve momentum transfer etmeleriyle sonuçlanmasından dolayı $T=0$ K da elektriksel direnç yoktur. $T \neq 0$ K durumunda örgü noktaları kuantumlu titreşimler yapmaktadır. Bu quantalara fononlar denir. Bu durumda saçılma olayları, elektronların fonon soğurması veya yayınlamasıyla sonuçlanır. $T=0$ K da fonon olmadığı için soğurulma veya salınma mümkün değildir.

Aynı zamanda elektron gazı, taban durumunda fonon da yayınlamaz. Çünkü fonon yayılımı için gerekli olan enerji yoktur. $T \neq 0$ olduğu durumlarda soğurulma ve salınma meydana gelebilir. Bu durumda daha önce olduğu gibi σ ve κ nın büyüklük derecesi ve sıcaklığa bağımlılığı bulunabilir. k 'nın küçük değerleri yani uzun dalga boyu için ses dalgaları elde edilir ve $\omega = sk$ dir. Bu bağıntı k 'nın büyük değerleri için de

doğru sonuç verir. k 'nın maksimum fiziksel değeri, Brillion Bölgesinin yüzeylerine karşılık gelir. Yani $K_{\min} \sim \pi/a$ büyüklüğüne eşit olduğundan, fonon frekansının limiti;

$$\omega_D \sim sK_{\min} \sim s \pi a \quad (3.42)$$

büyükliktedir. Bu limit Debye Frekansı olarak adlandırılır. Metaller için bu birkaç yüz derece olduğundan $\hbar/a \sim p_0$, elektronların Fermi momentumudur. $\hbar\omega_D \sim sp_0$ yaklaşımı yapılabilir. Bose dağılımını kullanarak fononların sayısı n_k ,

$$n_k = (e^{\hbar\omega/T} - 1)^{-1} \quad (3.43)$$

şeklinde yazılır.

Bu konuda teorik olarak çalışmalar mevcut olup hala araştırmacıların ilgi odağı olmaktadır (Cote *et al.* 1981, Harris *et al.*, Rao *et al.* 1983, Ziman 1961, Evans *et al.* 1971). Bu çalışmalarda, ilk olarak Zimann 1961 tarafından ortaya atıldıktan sonra Evans ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ifadeler kullanılmıştır. Örgü bozukluklarının potansiyellerinden elektron saçılmaları temel alınarak yapılmıştır, bu çalışmalarda direncin sıcaklığa bağımlılığı

$$\rho(T) = \frac{30\pi^3 \hbar^3}{me^2 k_F^2 E_F \Omega} \sin^2[\eta_2(E_F)] S_T(2k_F) \quad (3.44)$$

şeklinde verilmektedir. Bu ifadede k_F ve E_F sırası ile Fermi dalga faktörü ve Fermi enerjisidir. Ω atomik hacim $\eta(E_F)$, iyon korlarından elektron saçılmalarını vermektedir. Bu şartlar altında dirence oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda numunenin yapı faktörü ve alaşım miktarlarından dirence gelen katkı

$$\rho(T) = \frac{30\pi^3 \hbar^3}{me^2 k_F^2 E_F \Omega} \sin^2[\eta_2(E_F)] \left\{ W_k(0) + 4W_k(0) \frac{\pi^2}{6} \left[\frac{T}{\theta_D} \right]^2 \right\} T \ll \theta_D \dots \quad (3.45)$$

veya

$$\rho(T) = \frac{30\pi^3 \hbar^3}{me^2 k_F^2 E_F \Omega} \sin^2[\eta_2(E_F)] \left\{ S_0(2k_F) + \left[\frac{2\pi}{\theta_D} \right]^2 \frac{W_0}{3} [1 - S_0(2k_F)] T^2 \right\} T \ll \theta_D \quad (3.46)$$

şeklinde verilmiştir (Karahan, 2002).

3.5. Elektriksel Özdirenç Ölçme Metodları

Elektriksel direnç ölçme metotları direnç değerinin büyüklüğüne göre sınıflandırılarak uygun yöntemlerle ölçülür. Dirençler değerleri bakımından değeri 0.1 Ω dan küçük olan küçük değerlikli dirençler, değeri 0.1-10⁶ Ω olan orta değerlikli

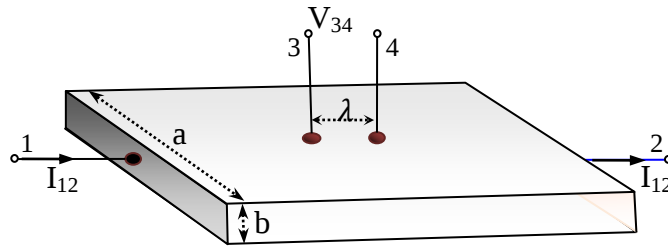
dirençler ve değeri $10^6 \Omega$ dan büyük olan dirençler olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Elektriksel öz direnç ölçümü bu sınıflandırmalardan genellikle küçük değerlikli direnç ölçme grubuna girmektedir. Küçük değerlikli direnç ölçmelerinde dirençler dört uçlu yapılırlar ve bunların ölçülmesinde çeşitli metotlar kullanılır (Erimez, 1975).

Küçük değerlikli dirençlerin ölçülmesinde ölçme düzeneğini oluşturan ölçü aletleri hataları, bağlantı iletkenleri dirençleri ve bağlantı noktaları arasında meydana gelen temas dirençleri sonuca etki etmekte ve ölçülen değerin hatalı bulunmasına neden olmaktadır. Bu ölçme hatalarının en aza indirilebilmesi ve ölçme yapılabilmesi için iki nokta kontak ve dört nokta kontak metotları geliştirilmiştir.

İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesinde; genellikle iki nokta kontak ve dört nokta kontak metotları kullanılmaktadır. Ölçülecek örnek üzerinden akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümü bu yöntemlerin temeli olup daha hassas ölçme yapılabilen dört nokta kontak metotları yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.5.1. İki Nokta Kontak Metoduyla Öz direnç Ölçme Devresi:

İki nokta kontak metodu öz direnç ölçümlerinde kullanılan bir metot (Schroder, 1990) olup, ölçme yapılacak örneklerin şekli düzgün dikdörtgen ve geometrik şeklinde, sabit bir kesit alanına sahip olmalıdır. Ölçmede kullanılan örnek üzerinde Şekil 3.24’de görüldüğü gibi akım için kullanılan 1 ve 2 numaralı omik kontaklar bulunmakta, gerilim ölçümleri (V_{34}) için akım çizgileri üzerine yerleştirilen 3 ve 4 numaralı küçük alanlı, birbirinden λ uzaklıkta omik kontaklar yapılmaktadır. Homojen bir örneğin öz direnç değeri; aşağıdaki formül ile hesaplanır. Burada I_{12} , 1 ve 2 numaralı kontaklardan geçen sabit akım, V_{34} ; 3 ve 4 numaralı kontaklar (problar) arasında oluşan gerilim, λ ; ise 3 ve 4 numaralı kontakları arasındaki uzaklıktır.



Şekil 3.24. İki-problu metotla öz direnç ölçme devresi

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

$$\rho = \frac{S.V_{34}}{\lambda.I_{12}}(\text{Ohm.cm}) \quad (3.47)$$

3.5.2. Dört Nokta Kontak Metodları

Dört nokta prob metodu İlk olarak 1916 yılında Wenner tarafından toprak öz direncinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiştir (Wenner, 1915). Bu yöntemde toprağa çakılan iki paslanmaz metal-çelik elektrot aracılığı ile yer içine elektrik akımı gönderilir. Yeryüzündeki diğer iki noktada yerleştirilen iki elektrot yardımı ile de oluşan gerilim farkı ölçülür. Elde edilen Akım (I) ve Gerilim (V) değerinden öz direnç hesap edilir. Bu yöntem jeofizikte Wenner metodu olarak bilinmektedir. Yer altının sismik araştırmalarında da kullanılmaktadır. 1954 yılında Valdes yarıiletkenlerin öz dirençlerinin ölçülmesi amacıyla bu metodu elektroniğe uygulamıştır (Lewis , 2005).

İnce metal filmlerin ve yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin öz dirençlerinin ölçülmesinde genellikle dört nokta kontak metotları kullanılır (Dieter, 1990). İki nokta kontak metodunda kontak dirençleri etkisi yok edilememekte ancak dört nokta kontak metoduyla bu etki en az düzeye indirilebilmekte ve hassas ölçme yapılabilmektedir (Valdes, 1954; Jones, 1993). Bu nedenle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Dört nokta kontak metodu iki grupta incelenebilir. Bunlar;

- a) Dört nokta prob metodu
- b) Van Der Pauw metotlarıdır.

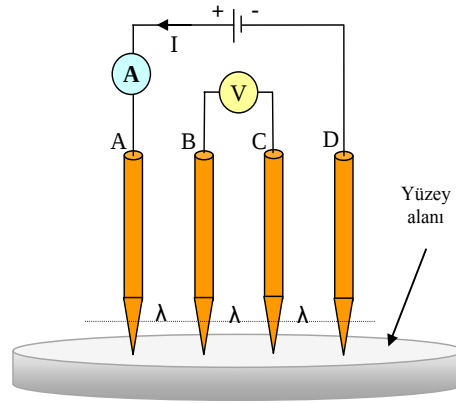
Dört Nokta (prob) Kontak ve Van Der Pauw Metodu birbirine benzeyen metotlardır. Ölçülecek örnekten akım geçerken, belirli bir bölgesinde elektrik potansiyel farkı ölçümleri bu metotların temelidir. Bu metotlarla ince film malzemelerin ve yarıiletkenlerin; öz direnç, iletkenlik, manyeto rezistans direnci,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

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

3.5.3. Dört Nokta Prob Metodu

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

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



Şekil 3.25. Dört nokta prob ölçme sisteminin esası

Dört nokta kontak metodunda, Şekil 3.25’de görülen ölçme sisteminde olduğu gibi dıştaki iki uca (A ve D) akım kaynağı bağlanır. İçteki iki uçtan (B ve C) potansiyel fark ölçülür. Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile Denklem 3.48’deki formül yardımıyla elektriksel öz direnç değeri hesaplanarak bulunmaya çalışılır. Kontaklar aynı düzlem üzerinde ve eşit aralıklarda olmalıdır (Schroder, 1990). Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci,

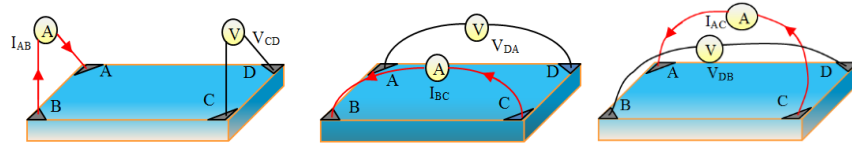
$$\rho = G \cdot \frac{V}{I} (\Omega \text{cm.}) \text{ ile bulunur.} \quad (3.48)$$

Burada I, A ve D isimli kontaklardan geçen akımı, V; B ve C isimli kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Düzeltme faktörü numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve geometrik öz direnç düzeltme katsayısı olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar

sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir. Ölçme sırasında problar ölçülen şeklin tam ortasına temas ediyorsa düzeltme faktörü hesaba katılmaz. Ortasında değil ise geometrik faktör bulunarak hesaplamaya dahil edilir (Vadbaek, 1966).

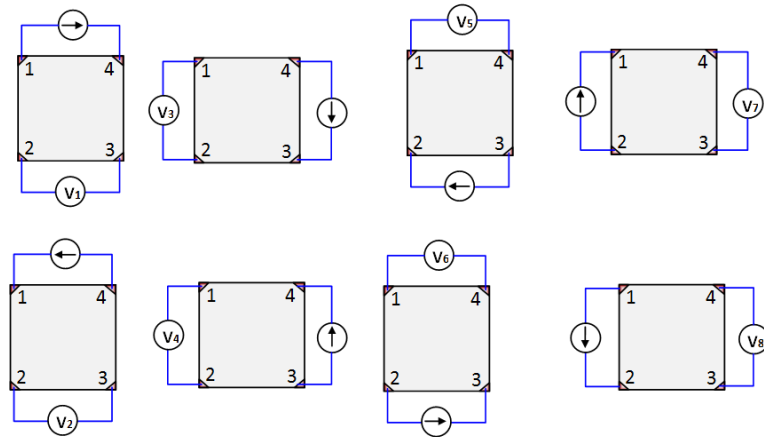
3.5.4. Van Der Pauw Metodu

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



Şekil 3.26. Van Der Pauw Metodu ölçme şekilleri

Van der Pauw metoduyla dört nokta kontak ölçümünde, öz direnci hesaplamak için, Şekil 3.26’da görüldüğü gibi A, B, C ve D noktalarından elektrotlar numune yüzeyine temas ettirilir.



Şekil 3.27. Van Der Pauw Metodunda termal etkilerin giderilmesi

Bir ölçüm noktasında sıcaklık sabit tutulurken örneğin üzerindeki dış kontaklardan akım sürülüp iç kontaklar arasındaki gerilim düşmesi ölçüldükten sonra akım yönü değiştirilerek tekrar gerilim ölçümü yapılmakta ve bu iki ölçümün ortalaması dc direnç olarak alınmaktadır. Bu işlemin amacı örnek üzerinde termal gradientler dolayısıyla oluşan gerilim farklarını yok etmektir. Şekil 3.27’de Van Der Pauw Metodunda termal etkilerin giderilmesi ile ilgili ölçme işlemleri gösterilmiştir (Özdemir, 2010).

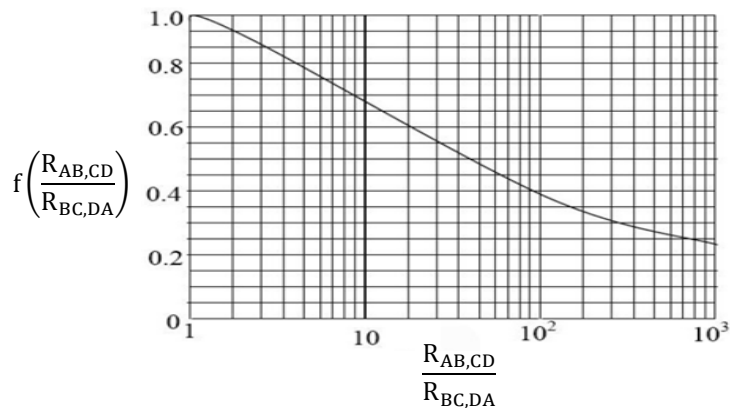
$R_{AB,CD}$ direnci, A ve B noktaları arasındaki akıma karşılık gelen D ve C noktaları arasındaki V_D-V_C potansiyeli olarak tarif edilir. $R_{BC,DA}$ direnci de benzer şekilde tarif edilir. Aşağıdaki Denklem 3.49 ile öz direnç bulunur (Berger, 1958).

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (\Omega \text{cm.}) \quad (3.39)$$

Formüldeki “d” numunenin kalınlığıdır. $R_{AB,CD}$ direnci; A ve B temas noktaları arasındaki akıma karşı, C ve D temas noktaları arasında oluşan dirençtir. Formülde verilen “f” değeri ise $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ değerlerinin farklı çıkması durumundaki düzeltme faktörüdür ve Denklem 3.50’deki formül ile hesaplanır (Xu vd.,2000).

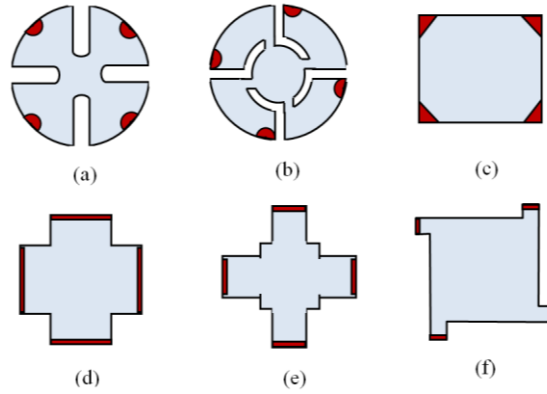
$$f = \left[\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right] = 1 - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^2 \left[\frac{\ln 2}{2} \right] - \left[\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right]^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} \right] - \left[\frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (3.40)$$

$f(R_{AB,CD} / R_{BC,DA})$ düzeltme fonksiyonudur. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranı ile bağlı olan düzeltme fonksiyonunun grafiği Şekil 3.28’de gösterilmektedir.



Şekil 3.28. $R_{AB,CD}$ ve $R_{BC,DA}$ dirençlerin oranına bağlı düzeltme fonksiyonunun grafiği

$R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ oranının birden çok az ($\pm \%10$) farklı olduğu durumda, bu metotla örneklerin öz direnci yüksek doğrulukla ölçülmektedir.



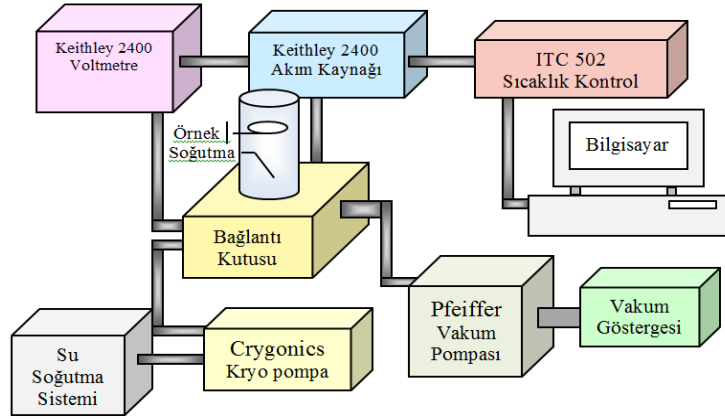
Şekil 3.29. Özel geometrik formu örnekler

Kontakların alanı büyüktür ve örneğin kenar yüzeyinden düzlem yüzeyine yayıldığı durumda, öz direnç ölçü hataları artmaktadır. Bu hataların sebeplerini ortadan kaldırmak veya azaltmak için Şekil 3.29’da görüldüğü gibi özel geometrik formu örnekler kullanılmaktadır (Demirci, 2006).

3.5.5. Öz direncin Sıcaklıkla Değişiminin Dört Nokta Kontak Yöntemiyle Ölçümü

Dört nokta kontak sistemiyle öz direncin sıcaklıkla değişiminin ölçülebilmesi amacıyla Şekil 3.30’da görülen devre gibi bir ölçme sisteminin kurulması gerekir. Dört nokta kontak metodu ile ölçme için hazırlanan örneğin direnç-sıcaklık ölçümleri bilgisayar kontrollü soğutma sistemi ile yapılmaktadır. Soğutma sistemi sayesinde sıcaklıkla dirençteki değişim değerleri özel paket programlarla kontrol edilerek bilgisayara kaydedilmektedir (Okur, 2005).

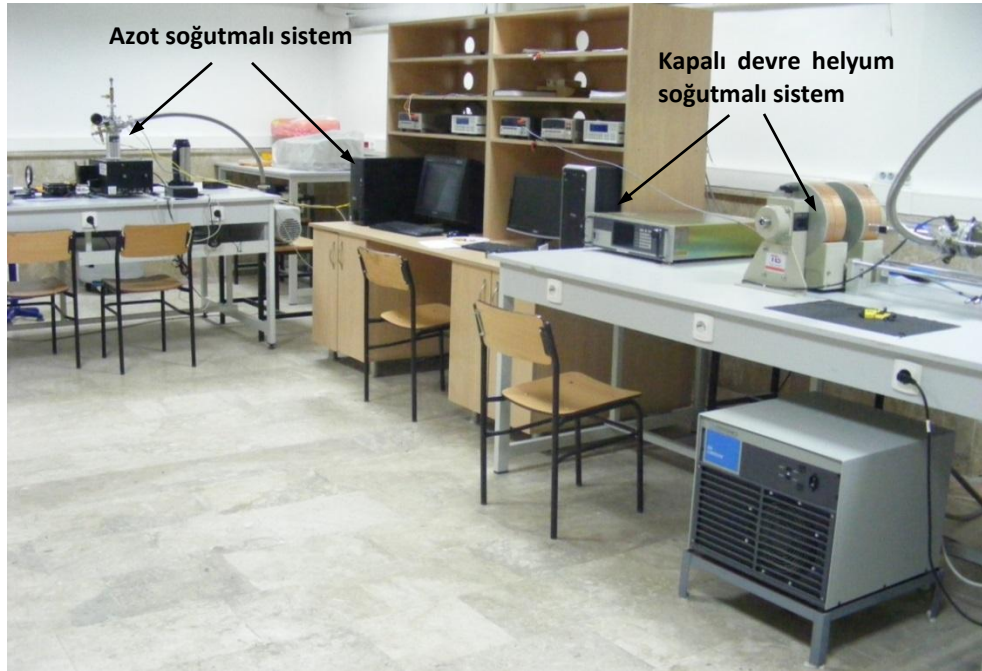
Şekil 3.30’da ki öz direnç ölçme sisteminde örneğe akım göndermek için Keithley 2400 akım kaynağı ve uçlardaki voltajı ölçmek için ise Keithley 2400 dijital multimetre kullanılmaktadır. Kryopompa sistemini soğutmak için ise kapalı devre su kaynağı, sıcaklığı kontrol etmek için ise IEEE standartları ile çalışan ITC 502 bilgisayar kontrollü sıcaklık kontrol ünitesi, GPIB bağlantılı olarak deneyle eş zamanlı olarak verilerin elde edilmesi için Labview akım voltaj programı kullanılmaktadır. Her bir örnek için küçük miktarlarda artan akımlar gönderilerek bunlara karşılık gelen sıcaklık ve voltaj değerleri kaydedilerek öz direnç grafikleri çizilebilmektedir.



Şekil 3.30. Bilgisayar kontrollü kapalı devre He soğutmalı dört nokta öz direnç ölçme düzeneği (Okur, 2005)

3.6. CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektriksel Öz direnç Ölçümleri

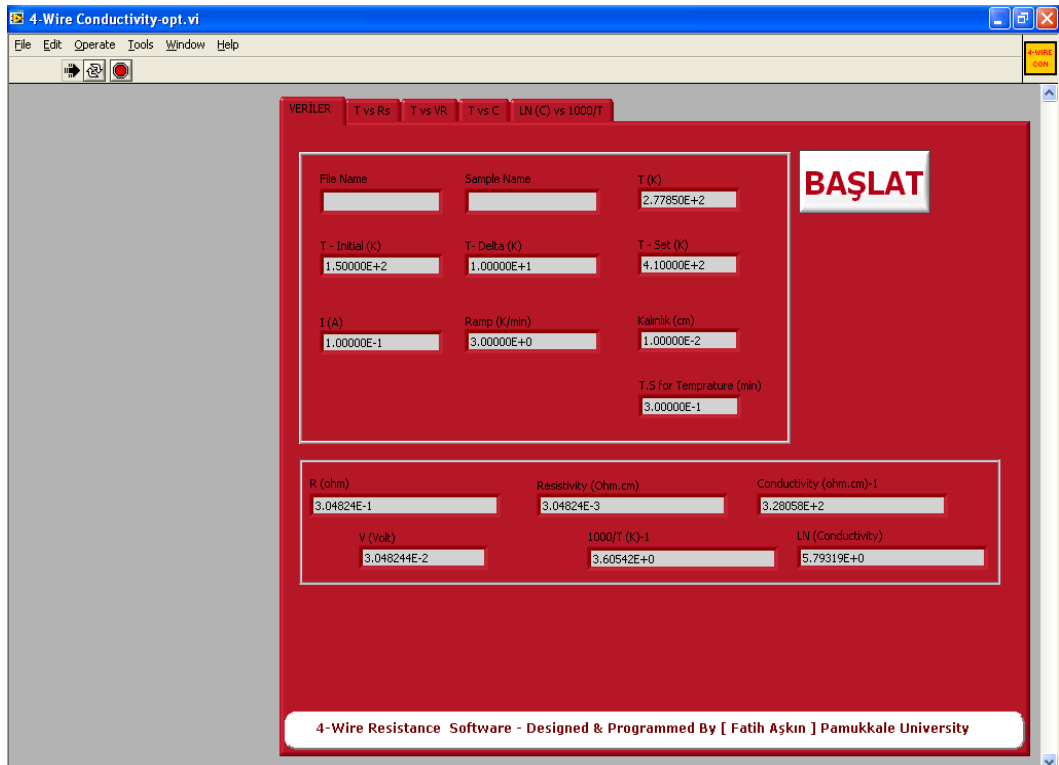
Elektrokimyasal depolama ile üretilen Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz direnç ölçümleri Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Araştırma Laboratuvarında Şekil 3.31’de görüldüğü gibi, iki adet dört nokta kontak sistemi ile öz direnç ölçümü yapılan kapalı devre helyum soğutmalı sistem ile azot soğutmalı sistem sistem bulunmaktadır. Ölçme işlemleri her iki sistemde de denemiş ve test edilmiştir.



Şekil 3.31. Kapalı devre helyum soğutmalı ve azot soğutmalı sisteminin bulunduğu P.Ü Fizik Araştırma Laboratuvarı

Bir numunenin öz direncini ölçme işlemi azot soğutmalı sistemde yaklaşık 4 saat, kapalı devre helyum soğutmalı sistemde ise 6 saat sürmektedir. Aslında elektriksel öz direnç ölçme işlemi 2 saat kadar sürede bitmekte ancak sistemin istenilen sıcaklıklarda dengeye gelmesi ve cihazın zarar görmemesi için bekleme süresi azot sisteminde 2 saat, helyum sisteminde ise 4 saati bulmaktadır.

Elektriksel öz direnç ölçme sisteminin her ikisinde de ölçme işlemleri bilgisayar kontrollünde Labview programı ile tam otomasyonlu olarak kontrol edilmektedir. Şekil 3.32’de ölçme işleminde kullanılan yazılım programına ait ekran görüntüsü verilmiştir. Program her bir ölçme işleminde aynı anda; direnç, öz direnç ve iletkenlik değerlerini istenilen aralıklarda ölçerek kaydedip dosya halinde çıktısını vermektedir. Öz direnç ölçümlerinde sıcaklık değişimi her iki sistemde de bilgisayar kontrollünde kriyostat yardımıyla 100 K ve 400 K arasında otomatik olarak değiştirilmiş veriler 10 °C aralıklarla alınmış ve değerler labview programı kontrollünde kaydedilmiştir.



Şekil 3.32. Labview 4-Wire Resistance Software elektriksel direnç, öz direnç ve iletkenlik ölçme programının monitörde görünümü

Elektriksel öz direnç ölçümleri yapılan CuZn alaşım ince filmlerin ölçme işlemi sonuçları konu başlıkları altında her birisi ayrı ayrı verilmiştir. Ölçme işlemleri yapılan

örnek numuneler ait ölçme sonuçları, sıcaklıkla öz dirençlerinin değişimi ile normalize edilmiş öz direnç grafikleri konularına göre sınıflandırılmıştır.

Elektriksel öz direnç değerlerinin; banyo kompozisyonuna bağlı olarak elektrolit içerisindeki bakır ve çinko oranlarına göre değişimi, üretilen CuZn alaşımları ince film içerisindeki madde miktarına bağlı orantısal olarak % değişimleri ve belirli sabit sıcaklıklardaki öz dirençlerinin elektrolit ve film içerisindeki madde içeriğine göre değişimlerinin grafikleri her bir ölçülen seri için çizilmiştir.

3.6.1. Kapalı Devre Helyum Soğutmalı İletkenlik ve Direnç Ölçme Sistemi

Elektriksel öz direnç ölçme işlemleri sırasında, kapalı devre helyum soğutmalı sistemde sıcaklık kontrolü Şekil 3.33’de görülen Lake Shore 331 sıcaklık kontrol ünitesi ile gerçekleştirilmiş, akım kaynağı olarak Şekil 3.34’de gösterilen KEITHLEY 2400 akım-voltaj kaynak ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.33. Lake Shore 331 sıcaklık kontrol ünitesi



Şekil 3.34. KEITHLEY 2400 akım-voltaj kaynağı ölçme cihazı

Ölçümler 100-400 K sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ölçüm yapılabilmesi için kapalı devre helyum soğutmalı Şekil 3.35-a’da

görülen crygonics marka he-kompresör ve numunenin içinde bulunduğu kriyostatu vakuma almak için Şekil 3.35-b’de görülen Pfeiffer Turbo Moleküler vakum pompası kullanılmıştır.



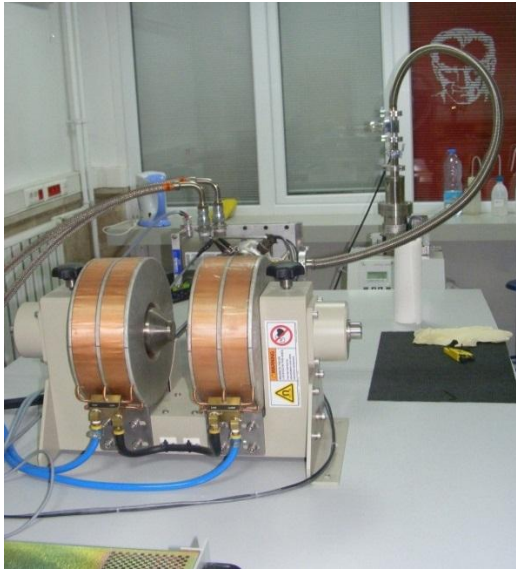
(a)



(b)

Şekil 3.35. Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ve iletkenlik ölçme sisteminde kullanılan a) crygonics marka he-kompresör b) Pfeiffer turbo moleküler vakum pompası

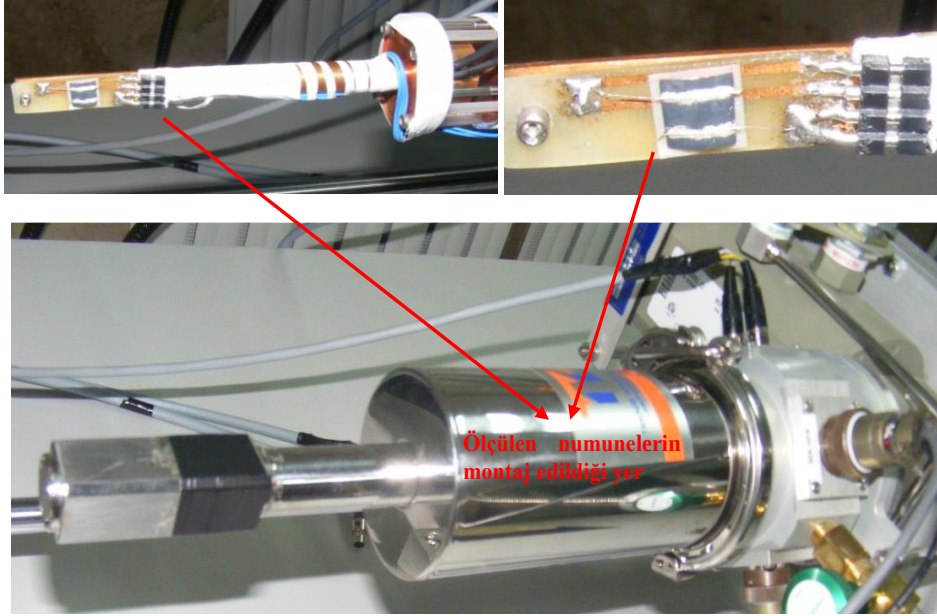
Kapalı devre helyum soğutmalı sistemine ait fotoğraflar Şekil 3.36’da görülmektedir.



Şekil 3.36. Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ölçme sistemine ait fotoğraflar

Kapalı devre helyum soğutmalı öz direnç ölçme sisteminde örnek bir numunenin montaj fotoğrafları Şekil 3.37’de verilmiştir. Kapalı devre helyum soğutmalı sistemde

özdirenç ölçme işlemini örnek bir numune için yapabilmek için, ölçülecek örnek gümüş pasta lehim ile önce Şekil 3.37’de görüldüğü gibi cihaz üzerine lehimle tutturularak montajı yapılmakta ve oda sıcaklığında bulunan cihaz içerisine montaj edilmektedir.



Şekil 3.37. Kapalı devre helyum soğutmalı özdirenç ölçme sisteminde örnek numunelerin montaj fotoğrafları

Özdirenç ölçme işleminde numunelerin bulunduğu ortam basıncı ve sıcaklık bilgisayar kontrolünde 100 K’e kadar düşürüldü ve ölçme işlemi bu sıcaklıkta başlatılarak 400 K’e kadar arttırıldı. 400 K’den sonra yeni bir ölçme işlemi için oda ısısında sistem dengeye gelinceye kadar beklenmekte ve yeni numunenin montajı edilip ölçmeye hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Bütün bu işlemlerin toplamı seçilen sıcaklığa bağlı olarak 5-6 saate yakın sürmektedir.

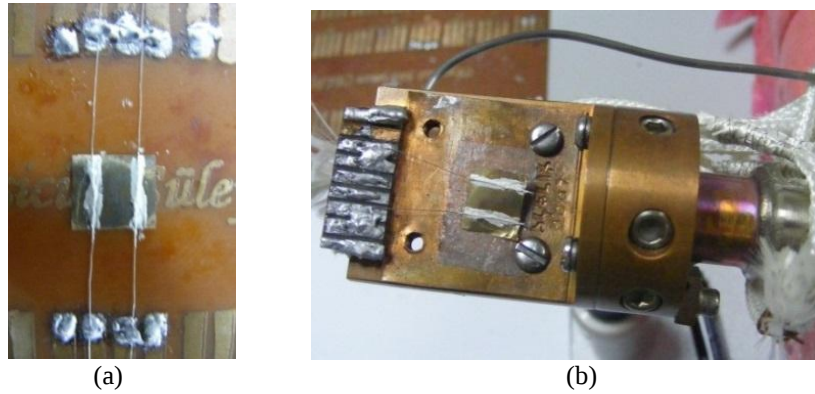
3.6.2. Azot Soğutmalı Elektriksel Özdirenç Ölçme Sistemi

CuZn alaşımı ince filmlerin elektriksel özdirenç ölçme işlemlerini gerçekleştirebilmek için numuneler Şekil 3.38’de görülen azot soğutmalı JANİS marka kriyostat içerisine yerleştirildi. Özdirenç ölçümü sırasında sıcaklık bilgisayar programı kontrolü yardımıyla 100 K ile 400 K arasında değiştirildi. Düşük sıcaklıklarda ölçümlerin gerçekleştirilmesi sırasında numunelerin üzerinde oksitlenme ve buzlanma gibi istenmeyen durumların oluşmaması ve karşılaşılmaması için kriyostat, Edwards marka RV-12 model vakum pompası ile vakuma alınmıştır.



Şekil 3.38. Azot soğutmalı elektriksel özdirenç ölçme sistemi fotoğrafları

Ölçme işlemlerinde, sıcaklık kontrolü azot soğutmalı sistemde olduğu gibi daha önce fotoğrafı Şekil 3.33’de verilen Lake Shore 331 sıcaklık kontrol ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Sistemde akım kaynağı olarak daha önce fotoğrafı Şekil 3.34’de verilen KEITHLEY 2400 akım-voltaj kaynağı ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.39. Elektriksel özdirenç ölçme sisteminde örnek numunelerin lehimlemesi a) Ölçülecek numunenin hazırlanması b) Ölçme düzeneğine montajı

Elektriksel özdirenci ölçülecek numunelerin ölçme işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için numuneler ölçme düzeneğine ölçme işleminden önce gümüş pasta ile Şekil 3.39’da görüldüğü gibi lehimlenerek tutturulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında çevreci sitrat banyosundan CuZn alaşım ince filmlerin elektrodepolama yöntemiyle üretimi, elektriksel özdirençlerinin ölçülmesi, ince film üretimine etkiyen parametreler ve bunlara bağlı olarak ince film içeriğinde ve elektriksel özdirençte meydana gelen değişimlerin bulunması hedeflenmiştir. Bu amaçla Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin üretiminin yanı sıra, yapısal ve fiziksel özelliklerinin bulunabilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Araştırma esnasında; depolanma potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) morfolojik görüntüleri, X-ışını difraksiyon spektrometresi ile (XRD) kristalografik yapı incelemesi, film içerisindeki madde miktarlarının tespiti için, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ölçümleri, ısı özelliklerinin tespiti için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile ısı değişimi (termal analiz) ölçme deneyleri yapılmıştır. Ayrıca dört nokta kontak metodu kullanılarak özdirenç ölçümü ve kriyostat yardımıyla da özdirençin sıcaklıkla değişimi deneyleri yapılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar, CuZn ince filmlerinin üretimi ve üretilen filmlerle ilgili yapılan karakterizasyon çalışmaları olarak iki ayrı başlık içerisinde verilmiştir. Bunlar;

1. Elektrokimyasal depolama sistemi ile CuZn ince filmlerin üretilmesi
2. Üretilen ince filmlerin karakterizasyon işlemleri ve analiz çalışmalarından oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan analiz yöntemleri, ölçme sistemleri ve kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler konu başlıkları altında verilmiştir.

4.1. Cu, Zn ve CuZn İnce Alaşım Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

CuZn alaşımının üretiminde Cu ve Zn maddelerinin standart potansiyelleri arasında büyük fark (Cu:-0.345 V, Zn:+0.762 V) olmasından dolayı, depolamanın yapılabilmesi için bu farkı ortadan kaldıracak sodyum sitrat kullanıldı. Üretilen bütün ince filmler 20 °C ortam sıcaklığında alüminyum altlıklar (3.8 cm²) üzerine depolanmıştır. Üretim süresi genellikle 60 dakika, üretim akımı 30-60 mA ve pH değeri 5.8 olarak alınmıştır. Deney sırasında beher içerisindeki toplam elektrolit miktarı bütün deneyler için 50 cc olarak alınmıştır.

Cu, Zn ve CuZn alaşım filmlerin üretimi anında elektrolit bir manyetik karıştırıcıyla 400 devir/dakika sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır.

İnce filmler; çözeltili içerisindeki Cu ve Zn madde miktarı, sodyum sitrat miktarı, elektrolit pH değeri, elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu, ince film üretim süresi belirli oranlarda sistematik olarak değiştirilerek her bir parametre değişimi için ayrı ayrı seriler halinde üretilmiştir.

4.1.1. Elektrodepolama İle Sitrat Banyosundan Bakır (Cu) İnce Film Üretimi

Saf bakır üretimi için sodyum sitratlı ve sodyum sitratsız olmak üzere iki farklı banyoda ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin banyo kompozisyonu ve verileri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Sodyum sitrattan 50 cc hacimde hazırlanan elektrolit içeriğine, 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır sülfat (CuSO₄.5H₂O) ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) katılmış ve pH değeri 5.80 olarak alınmıştır. Altlık olarak alüminyum altlıklar kullanılmış ince film depolama alanı 3.8 cm² olarak belirlenmiştir.

Deney sırasında; ince film üretim süresi 60 dk, akım yoğunluğu 60 mA alındığında, bir süre sonra oluşan ince film alüminyum altlık üzerine tutunamayıp dökülmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle; akım yoğunluğu 30 mA ve üretim süresi 40 dk alındığında ise ince film üretimi başarılı olmuştur. Alüminyum altlık üzerinde depolanan ince filmde sadece bakır oluştuğu gözlenmiş, XRD sonuçları ve EDX analizleri ile de üretilen ince filmin % 100 bakır olduğu doğrulanmıştır.

Çizelge 4.1. Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitrat banyosundan Zn üretimi

Elektrolit İçerisindeki Maddeler		pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (Mol.Lt ⁻¹)				
0.06	0.5	5.8	30	40	20

4.1.2. Elektrodepolama İle Sitrat Banyosundan Çinko (Zn) İnce Film Üretimi

Saf çinko üretimi için banyo kompozisyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sodyum sitrattan 50 cc hacimde hazırlanan elektrolit içeriğine, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko sülfat (ZnSO₄.7H₂O) ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat katılmış ve pH değeri 5.80 olarak alınmıştır. Altlık olarak alüminyum altlıklar kullanılmış ince film depolama alanı 3.8 cm² olarak belirlenmiştir. Deney sırasında; akım yoğunluğu 60 mA, üretim süresi 60 dk

alınmış, 20 °C ortam sıcaklığında alüminyum altlık üzerinde biriken ince filmin sadece çinkodan oluştuğu gözlenmiştir. XRD sonuçları ve EDX analizi ile de üretilen ince filmin % 100 çinkodan oluştuğu doğrulanmıştır.

Çizelge 4.2. Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitrat banyosundan Zn üretimi

Çözelti İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre (dk)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			
0	0.2	0.5	5.8	60	60

4.1.3. Elektrodepolama İle Sitrat İçermeyen Sadece Cu ve Zn'den Oluşan Banyodan İnce Filmin Üretilmesi

Sodyum sitratın depolamaya etkisini araştırmak amaçlı yapılan bu çalışmada, banyo kompozisyonu Çizelge 4.3'de verilen elektrolit, beher içerisine 50 cc hacimde hazırlanmış ve içerisine sadece 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır sülfat (CuSO₄.5H₂O) ve 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko sülfat (ZnSO₄.7H₂O) katılmış, sodyum sitrat ise katılmamıştır. Yaptığımız deneylerde akım oranı genelde 60 mA ve pH değeri 5.80 olarak alınmasına rağmen bu değerlerde yapılan ince film üretiminde alüminyum altlık üzerine film tutunamamıştır. pH değeri 5.10 değerini aştığında çözeltide bozulma ve çökme meydana gelmektedir. Bu nedenle yapılan bir çok denemelerden sonra pH=5.10 değerinde ve akım yoğunluğu 30 mA alındığında ince film üretimi başarılı olmuştur. Alüminyum altlık üzerinde biriken ince filmin sadece bakır renginden oluştuğu gözlenmiş, yapılan XRD ve EDX analizlerinde de ince filmin % 100 bakırdan meydana geldiği doğrulanmıştır.

Çizelge 4.3. Elektrodepolama yöntemiyle sodyum sitratsız Cu-Zn üretimi

Çözelti İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre (dk)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			
0.06	0.2	0	5.1	30	60

4.1.4. CuZn İnce Film Üzerine Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

CuZn alaşımı ince film üzerine elektrolit içerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı değişiminin etkisinin bulunabilmesi için Çizelge 4.4 verilen banyo kompozisyonu hazırlanmış ve bakır konsantrasyonu değiştirilerek ince filmler üretilmiştir.

Çizelge 4.4. Bakır oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt^{-1})			pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$				
0.02	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.04	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.10	0.2	0.5	5.80	60	60	20

İnce film üretiminde elektrolit içerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.2 Mol.Lt^{-1} ve sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt^{-1} miktarları sabit tutulmuş, Cu miktarı ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.1 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilerek CuZn ince filmler üretilmiştir. İnce filmlerin üretiminde; pH değeri 5.80, akım yoğunluğu 60 mA, üretim süresi 60 dakika, ortam sıcaklığı 20°C alınmış ve 3.8 cm^2 alüminyum altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir.

4.1.5. CuZn İnce Film Üzerine Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

Elektrolit içerisindeki bakır miktarı ve sodyum sitrat miktarı sabit tutulmuş çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilmiş ve CuZn ince filmler üretilmiştir. İnce filmlerin üretiminde, banyo kompozisyonu Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi pH değeri 5.8, akım yoğunluğu 60 mA, üretim süresi 60 dakika, ortam sıcaklığı 20°C alınmış ve 3.8 cm^2 alüminyum altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir.

Elektrolit içerisindeki çinko oranı 0.5 Mol.Lt^{-1} oranında iken çözelti içerisinde çinkoda çökelmeler meydana gelmektedir.

Çizelge 4.5. Çinko oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
0.06	0.1	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.3	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.4	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.5	0.5	5.80	60	60	20

4.1.6. CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit İçerisindeki Sodyum Sitrat Miktarı Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit içerisindeki çinko miktarı 0.2 Mol.Lt⁻¹ ve bakır miktarı 0.06 Mol.Lt⁻¹ sabit tutularak, sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarları 0.1 ile 1 Mol.Lt⁻¹ arasında 0.1'er Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilmiş, sodyum sitrat banyosunun CuZn ince film üzerine depolanma etkisi araştırılmıştır. İnce filmlerin üretimi banyo kompozisyonu Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi pH değeri 5.8, akım yoğunluğu 60 mA, üretim süresi 60 dakika, ortam sıcaklığı 20 °C alınmış ve 3.8 cm² alüminyum altlıklar üzerine gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin üretimi sırasında bir manyetik karıştırıcı yardımıyla elektrolit 400 devir/dakika sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır.

Çizelge 4.6. Sodyum sitrat oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
0.06	0.2	0.1	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.2	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.3	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.4	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.6	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.7	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.8	5.80	60	60	20
0.06	0.2	0.9	5.80	60	60	20
0.06	0.2	1.0	5.80	60	60	20

4.1.7. CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit pH Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit içerisindeki pH oranı değiştirilmesinde film üretimi 60 mA ve 30 mA değerlerinde ayrı ayrı denenmiştir. 60 mA de üretilen ince filmlerin çoğunluğunda aşırı kırılkanlıklar ve altlık üzerine tutunma problemi ile karşılaşmıştır. Özdirenç ölçümü için 30 mA de üretilen filmler daha sağlıklı elde edildiğinden pH değişimi ince film üretimi 30 mA de gerçekleştirildi.

Elektrolit içerisindeki bakır 0.06 Mol.Lt^{-1} , çinko miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} ve sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt^{-1} miktarlarında sabit tutularak pH miktarı 3.5 ile 7.5 oranları arasında değiştirilmiş ve alüminyum altlıklar üzerine ince filmler üretilmeye çalışılmıştır. İnce filmlerin üretiminde banyo kompozisyonu Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi akım yoğunluğu 30 mA, üretim süresi 60 dakika, ortam sıcaklığı 20°C alınmış ve 3.8 cm^2 ’lik alüminyum altlıklar üzerine farklı pH oranlarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.7. pH oranı değişiminde banyo içeriği ve deneysel üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt^{-1})			pH	Akım (mA)	Süre (dk)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$				
0.06	0.2	0.5	4.0	60	30	20
0.06	0.2	0.5	4.5	60	30	20
0.06	0.2	0.5	5.0	60	30	20
0.06	0.2	0.5	5.5	60	30	20
0.06	0.2	0.5	6.0	60	30	20
0.06	0.2	0.5	6.5	60	30	20

Yapılan çalışmalarda elektrolit pH değeri 3.5 iken ince film oluşmamış, pH değeri 7, 7.5 ve 8 değerlerinde ise ince filmler oluşmuş, ancak ince filmlerin aşırı derecede kırılkan ve alüminyum altlıklar üzerine tutunma problemleri nedeniyle üretim sırasında dökülmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle üretilen ince filmlerin pH değerleri 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 değerlerinde seçilmiştir.

4.1.8. CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit Sıcaklık Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit içerisindeki sıcaklık değiştirilerek film üretimi 60 mA de yapılmıştır. Banyo kompozisyonu Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi, film üretiminde elektrolit içerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve

sodyum sitrat miktarı, pH değeri 5.8 ve akım yoğunluğu 60 mA olarak sabit alınmıştır. Elektrolit sıcaklığı için 5 farklı deney gerçekleştirilmiş, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C sabit sıcaklıklarda ince filmler üretilmiştir. Elektrolit manyetik karıştırıcı yardımıyla film üretimi sırasında sürekli olarak 400 d/dk hızında karıştırılmıştır.

Çizelge 4.8. Sıcaklık oranı değişimi banyo kompozisyonu ve üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre Dk	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	30
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	40
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	50
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	60

Elektrolit sıcaklığı ile ilgili ince filmlerin üretimi sırasında 40 °C, 50 °C ve 60 °C değerlerindeki sıcaklıklarda alüminyum altlıklara tutunma problemi ortaya çıkmış ve filmler 60 dakikalık üretimin sonuna yaklaştıkça dökülmeler meydana gelmektedir. Bu nedenle çok sayıda üretim yapılmış, filmler kırılğan olduğu için öz direnç ölçümü için sağlam numuneler elde edilmeye çalışılmıştır.

4.1.9. CuZn Alaşım İnce Film Üzerine Elektrolit Akım Yoğunluğu Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

Elektrolit içerisindeki bakır miktarları 0.8 Mol.Lt⁻¹, çinko miktarları 0.2 Mol.Lt⁻¹ ve sodyum sitrat miktarları 0.5 Mol.Lt⁻¹, pH değerleri 5.80, ortam sıcaklığı 20 °C’de sabit tutulmuşlardır. Akım yoğunluğu 10 mA ile 100 mA arasında 10 mA’lık aralıklarla değiştirilmiş ve ince filmler 3.8 cm²’lik alüminyum altlıklar üzerine üretilmiştir. CuZn ince filmlerin üretimi sırasında elektrolit bir karıştırıcı yardımıyla 400 d/dk sabit hızda sürekli karıştırılmıştır. Çizelge 4.9’da akım oranı değişimine göre üretilen ince filmlerin üretiminde hazırlanan banyo kompozisyonu toplu olarak verilmiştir.

Akım yoğunluğu 10 mA den başlayarak 100 mA’e kadar arttırıldığında, üretilen ince filmler bazı akım değerlerinde alüminyum altlık üzerine iyi tutunmasına rağmen 40 dakika üretim süresini geçtiğinde altlık üzerinden kırılmalar meydana gelmekte veya dökülmektedir. Üretim süresi 60 dakikadan 40 dakikaya düşürüldüğünde altlık üzerine tutunma ve kırılma problemi ortadan kalkmıştır. Bu nedenle akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen ince film serisinde üretim süresi 40 dakika olarak alınmıştır.

Çizelge 4.9. İnce film akım yoğunluğu değişimi için banyo kompozisyonu ve üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre Dk	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
0.08	0.2	0.5	5.80	10	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	20	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	30	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	40	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	50	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	60	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	70	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	80	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	90	60	20
0.08	0.2	0.5	5.80	100	60	20

4.1.10. CuZn Alaşımı İnce Film Üzerine Üretim Süresi Değişiminin Etkisi ve Film Üretimi

CuZn alaşımı ince filmlerin elektrolit içerisindeki bakır, çinko ve sodyum sitrat miktarları, pH değeri, ortam sıcaklığı ve akım yoğunluğu sabit tutulmuş, üretim süresi 10 dakika ile 60 dakika arasında değiştirilmiş ve 3.8 cm² lik alüminyum altlıklar üzerine depolanmıştır. CuZn ince filmlerin üretim sırasındaki akım yoğunlukları 60 mA’de deney süresince sabit tutulmuş, elektrolit manyetik bir karıştırıcı yardımıyla 400 d/dk sabit hızda sürekli karıştırılmıştır. Çizelge 4.10’da üretim süresi değişimine göre üretilen ince filmlerin üretiminde hazırlanan banyo kompozisyonu toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.10. İnce film üretim sürresi değişimi banyo kompozisyonu ve üretim verileri

Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.Lt ⁻¹)			pH	Akım (mA)	Süre Dk	Sıcaklık (°C)
CuSO ₄ .5H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇				
0.06	0.2	0.5	5.8	60	10	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	20	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	30	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	40	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	50	20
0.06	0.2	0.5	5.8	60	60	20

4.2. CuZn Alaşım İnce Filmlerin Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry) Ölçümleri

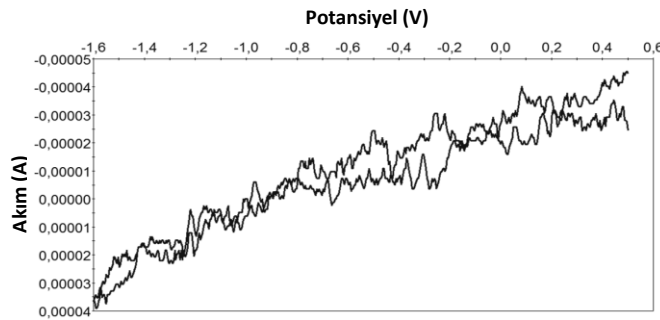
Bakır çinko alaşımının elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek, banyo içerisindeki maddelerin elektrokimyasal depolamadaki etkisini bulabilmek için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri yapıldı.

Dönüşümlü voltametri deneyleri bölüm 4.2 başlığı altında verilen konu başlıkları ile ilgili üretilen her bir film banyo kompozisyonu için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca banyo kompozisyonlarına etkisini araştırmak amacıyla saf su ve sodyum sitrat banyosu için dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV ölçümlerinde Platin karşıt elektrot, SCE referans elektrot ve Alüminyum çalışma elektrotu kullanıldı ve ölçümler oda sıcaklığında elde edildi.

CuZn alaşımı ince filmlerin üretilmesi için, CV deneylerinde alınan ölçme sonuçları konu başlıkları altında ayrı ayrı ve topluca grafik olarak verilmiştir.

4.2.1. Saf Suyun Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

Saf suya ait dönüşümlü voltametrimin büyütülmüş orandaki grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Deneyler 50 cc’lik beher içerisinde gerçekleştirilmiş, deneyde potansiyel aralığı +0.6 Volt ile -1.6 Volt arasında alınmıştır. Şekil 4.1’deki grafikte görüldüğü gibi akım yoğunluğu mikroamper düzeylerinde geçmektedir. Herhangi bir sapma ve pik değeri vermemiştir. Artan gerilimle birlikte bir miktar gaz çıkışı gözlenmektedir.

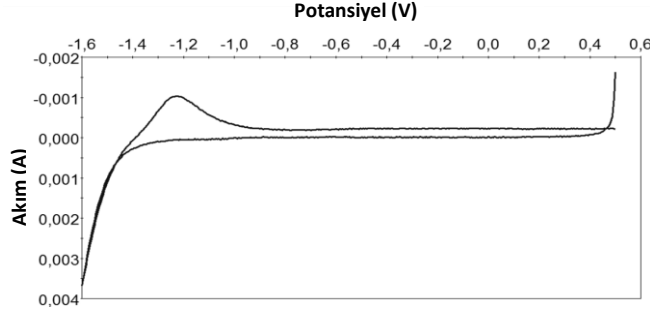


Şekil 4.1. Saf su dönüşümlü voltametri (CV) grafiği

4.2.2. Saf Su ve Sodyum Sitrattan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

Saf su ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrattan (Na₃C₆H₅O₇) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Deneyde 3.8 cm² lik alüminyum

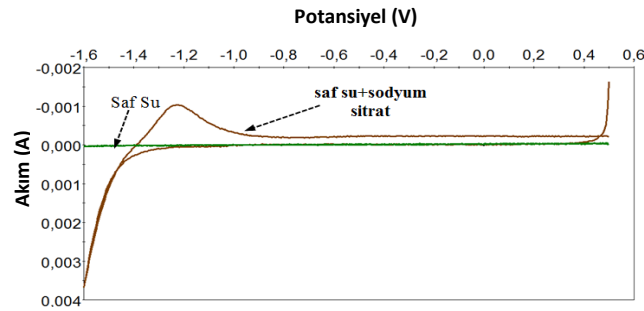
altlık kullanılmış ve potansiyel dönüşüm aralığı +0.6 Volt ile -1.6 Volt arasında alınmıştır. Grafikte görüldüğü gibi akım yoğunluğu 3-4 mA düzeyler düzeylerinde geçmektedir. -1.5 Volt potansiyel civarında ani akım artışı meydana gelmiştir. Dönüşte -1.3, -1.2 Volt aralığında geniş bir anodik pik vermiştir.



Şekil 4.2. Saf su ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrattan (Na₃C₆H₅O₇) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği

4.2.3. Saf Su ve Saf Su+Sodyum Sitrattan oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

Saf su ve Saf su+sodyum sitrattan oluşan banyo kompozisyonlarından ayrı ayrı elde edilen CV grafiklerinin her ikisi beraber çizilerek Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Yeşil çizgiyle gösterilen saf su grafiği hemen hemen düz bir çizgi şeklinde görülmektedir. Çünkü saf su CV'sinde geçen akım 40 µA düzeylerinde sodyum sitrat CV'sinde elde edilen grafikte geçen akım 3.7 mA düzeyindedir. İki grafik karşılaştırıldığında saf suyun etkisi yok gibi görülmektedir.

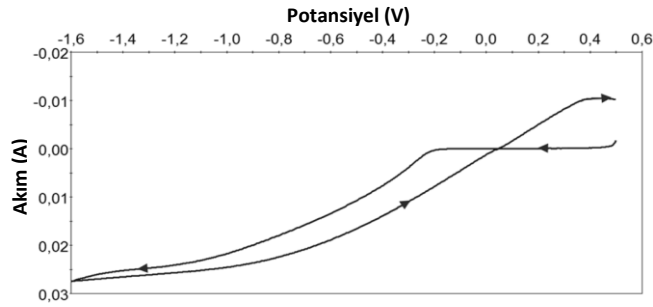


Şekil 4.3. Saf su ve saf su+0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇), CV grafiklerinin beraber gösterimi.

4.2.4. Sodyum Sitratsız Bakır Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

Sodyum sitrat içermeyen banyo kompozisyonuna saf su ve içerisine 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O katılarak alüminyum altlıkla CV grafiği alınmış ve alınan grafik Şekil 4.4'de verilmiştir. Potansiyel dönüşüm aralığı +0.6 Volt ile -1.6 Volt arasında

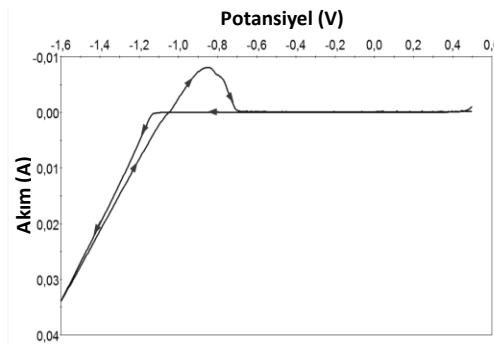
alınmıştır. İçerisinde bakır bulunan çözeltiden katodik olarak depolanma -0.3 Volt civarı başlamış katodik yönde akım artışıyla beraber depolanma akım yoğunluğu da artmış -1.6 Voltta 28 mA düzeylerine ulaşmıştır. Dönüş eğrisinde anodik yönde akım yoğunluğu 0.46 Voltta geçmeye başlamış ve maksimum 10.5 mA düzeylerine ulaşmıştır.



Şekil 4.4. Banyo kompozisyonuna saf su içerisine 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O katılarak alüminyum altlıkla alınan CV grafiği

4.2.5. Sodyum Sitratsız Çinko Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

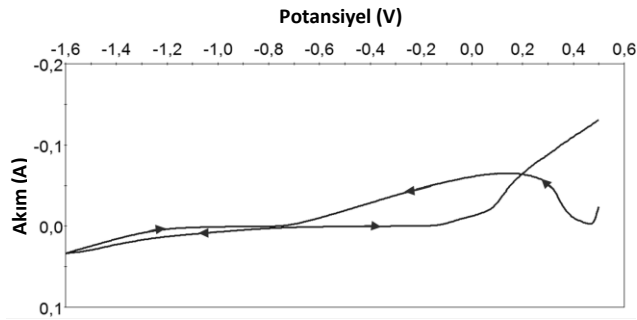
Sodyum sitrat içermeyen banyo kompozisyonuna saf su ve içerisine 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O katılarak alüminyum altlıkla CV deneyi yapılmış ve Şekil 4.5'de ki grafik elde edilmiştir. Deney sırasında potansiyel dönüşüm aralığı +0.6 Volt -1.6 Volt alınmıştır. İçerisinde sadece çinko bulunan çözeltiden katodik olarak depolanma -1.2 Volt civarı başlamış katodik yönde akım artışıyla beraber depolanma akım yoğunluğuda artmıştır. Depolanma akımı -1.6 Voltta 34 mA düzeylerine ulaşmaktadır. Grafik üzerinde de görüldüğü gibi -1.05 ile -0,7 Volt aralığında maksimum akımı 8 mA olan anodik yönde çözünme piki ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.5. Banyo kompozisyonuna saf su içerisine 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O katılarak alınan CV grafiği

4.2.6. Sodyum Sitrat ve Bakırdan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

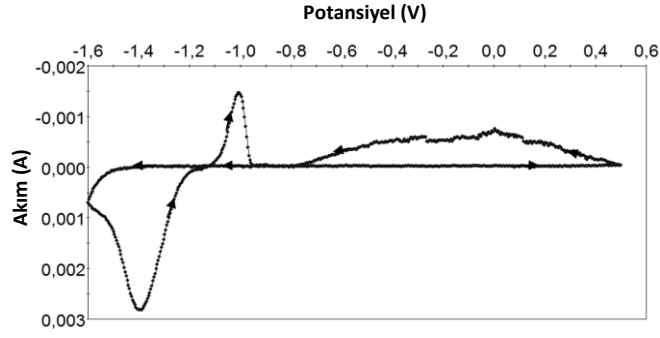
İçerisinde 0.5 Mol.Lt^{-1} sodyum sitrat ve 0.06 Mol.Lt^{-1} bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bulunan banyo kompozisyonundan 3.8 cm^2 alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Sodyum sitrat olmadan alınan CV grafiğinde (Şekil 4.10) bakır -0.3 Volt civarı katodik olarak depolanmaya başlarken içerisine sodyum sitrat katılınca (Şekil 4.6) depolanma potansiyeli katodik olarak -0.8 Volt civarında başlamaktadır. Yani sodyum sitrat, bakırın depolanma potansiyelini daha (–) bölgeye doğru kaydırmıştır. Depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.6 Volta $30\text{-}40 \text{ mA}$ civarındadır.



Şekil 4.6. Elektrolit içeriği 0.5 Mol.Lt^{-1} sodyum sitrat ve bakırdan ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği, 3.8 cm^2 alüminyum altlık üzerine

4.2.7. Sodyum Sitrat ve Çinkodan Oluşan Elektrolitin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

İçerisinde 0.5 Mol.Lt^{-1} sodyum sitrat ve 0.2 Mol.Lt^{-1} çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bulunan banyo kompozisyonundan 3.8 cm^2 alüminyum altlık üzerine alınan CV grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Sodyum sitrat olmadan alınan CV grafiğinde (Şekil 4.5) çinko -1.2 Volt civarı katodik olarak depolanmaya başlarken içerisine sodyum sitrat katılınca (Şekil 4.7) depolanma potansiyeli katodik olarak -1.45 Volt civarında başlamaktadır. Yani sodyum sitrat çinkonun depolanma potansiyelini daha (–) bölgeye doğru kaydırmıştır.

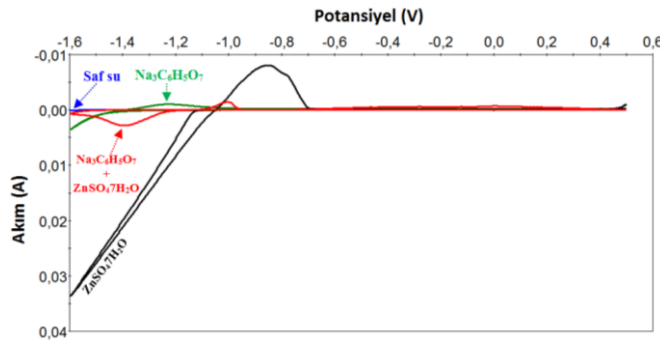


Şekil 4.7. Elektrolit içeriği 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) ve 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinkodan (ZnSO₄.7H₂O) oluşan banyo kompozisyonu CV grafiği

Depolama akımı grafikte görüldüğü gibi -1.6 voltta 0.4 mA civarındadır. Halbuki bu akım sodyum sitratsız 34 mA civarındaydı. Sodyum sitrat banyo kompozisyonunu büyük oranda değiştirmektedir. Grafik üzerinde geri dönüş eğrisi -1.1 Volt civarı geçen akımın yönü değişmekte ve ters yönde bir pik vermektedir.

4.2.8. Saf Su, Sodyum Sitrat, Çinko ve Sodyum Sitrat+Çinko İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi

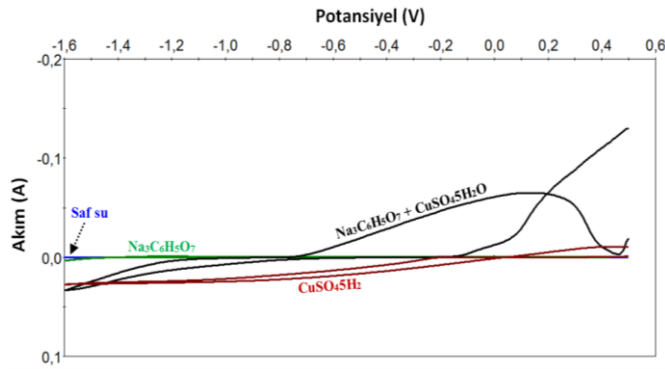
Şekil 4.8’de Saf su, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko (ZnSO₄.7H₂O) ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat+0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko (Na₃C₆H₅O₇+ ZnSO₄.7H₂O) dan oluşan ayrı ayrı alınan CV grafikleri beraber gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi çinko bulunan banyo kompozisyonuna sodyum sitratın katılması depolanma potansiyelini büyük oranda değiştirmekte ve -1.15 V değerinden -1.25 V civarlarına getirmektedir. Alaşım depolamada depolama potansiyellerinin birbirine yakın olması gerektiği düşünülürse, bu durumda sodyum sitratın ortamda bulunmasının alaşım depolama açısından faydalı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Saf su, sodyum sitrat, çinko ve sodyum sitrat+çinko banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiklerinin beraber gösterimi.

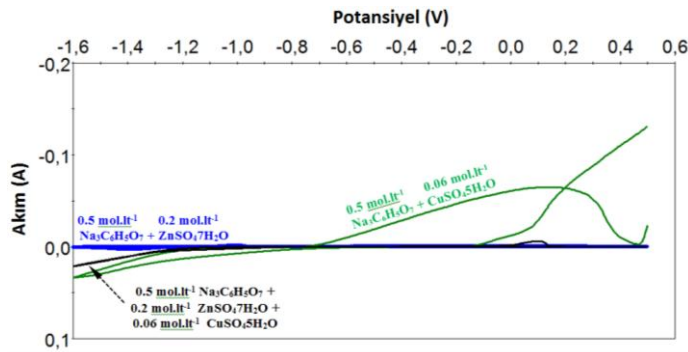
4.2.9. Saf Su, Sodyum Sitrat, Bakır ve Sodyum Sitrat+Bakır İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi

Şekil 4.9’da saf su, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat, 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat+0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır (Na₃C₆H₅O₇+ CuSO₄.5H₂O) dan oluşan ayrı ayrı CV deneyleri yapılan grafiklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sodyum sitrat katılmayan bakır elementi -0.25 V civarında depolanmaya başlarken, sodyum sitrat (kompleksing ajanı) katılan çözeltide bakır -0.8 V civarında depolanmaya başlamış yani depolanma potansiyeli yaklaşık -0.55 V artmıştır. Bakır çinko alaşımı yapma amaçlı bu çalışmada bakırın çinko ile ortak depolanmasını sağlamak açısından sodyum sitratın isabetli bir seçim olduğu ortadadır.



Şekil 4.9. Saf su, sodyum sitrat, bakır ve sodyum sitrat+bakırdan oluşan CV grafiklerinin karşılaştırılması

4.2.10. Cu, Zn ve CuZn Alaşım İnce Filmler İçin Alınan Dönüşümlü Voltametri Grafiklerinin İncelenmesi



Şekil 4.10. Sodyum sitrat banyosunda üretilen; Cu, Zn ve CuZn alaşım ince film banyo kompozisyonları CV lerinin karşılaştırılması

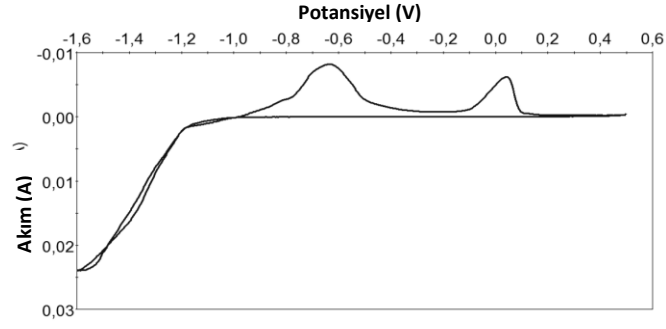
CuZn alaşım ince filmlerin elektrodepolanmasındaki özelliklerin anlaşılabilmesi için Şekil 4.10’da görülen üç grafik karşılaştırılmıştır. Bunlar; 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2

Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitratdan oluşan CuZn alaşım ince film banyosu, bakır+sodyum sitrat ve çinko+sodyum sitrat banyo kompozisyonları CV'lerinin karşılaştırılmasıdır.

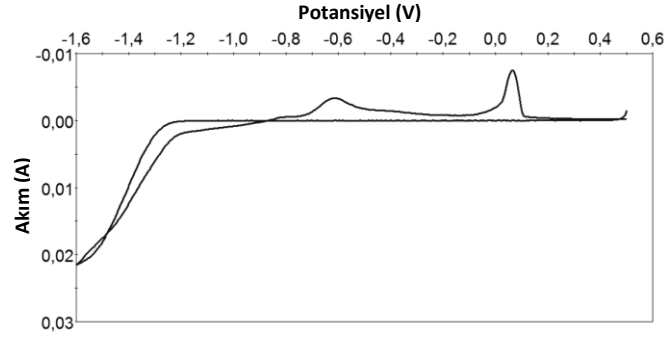
Bakır ve sodyum sitrattan oluşan çözeltiden üretilen Cu için depolanma potansiyelinin daha önce verilen Şekil 4.6'daki CV grafiğinde -0.8 Volt, çinko ve sodyum sitrattan oluşan çözeltiden üretilen Zn için depolanma potansiyelinin Şekil 4.7'deki CV grafiğinde -1.45 Volt olduğu, banyo kompozisyonu bakır+çinko+sodyum sitrattan oluşan çözeltiden üretilen CuZn için depolanma potansiyelinin Şekil 4.13'de görüldüğü gibi -1.1 Voltta başladığı görülmektedir. Bu üç grafik Şekil 4.10'da verildiği gibi beraber incelendiğinde, CuZn alaşımı CV grafiğinin yalnız Cu ile yalnız Zn için elde edilen CV grafikleri arasında oluştuğu ve CuZn alaşımını oluşturma potansiyelini ortaya koyduğu görülmektedir. Bu duruma benzer Lodhi ve arkadaşları ZnCo filmi üretiminde Zn, Co ve ZnCo alaşımı üretimi için CV grafiklerini her birisi için almışlar ZnCo'nun CV grafiğinde depolanma potansiyeli Zn ve Co'nun arasında bir değer çıkmıştır (Lodhi, 2007). Rashwan Zn, Cu, Co ve ZnCoCu alaşımı depolanma potansiyeli için CV grafiği almış, ZnCoCu için depolanma potansiyelini Co ve Zn arasında elde etmiştir (Rashwan, 2005). Literatürde çalışmamızı desteklemektedir.

4.2.11. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Bakır Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

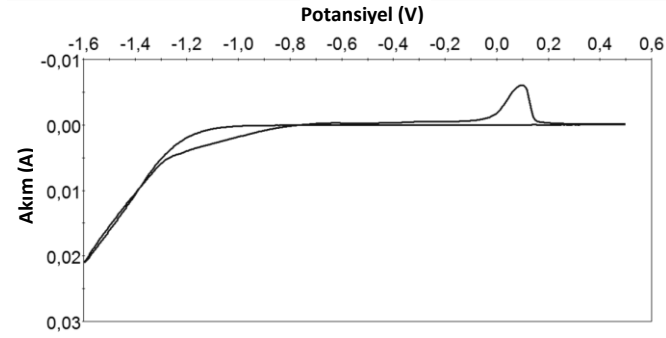
CuZn alaşım ince film üretiminde banyo kompozisyonu içerisindeki bakır (CuSO₄.5H₂O) miktarı 0.02 Mol.Lt⁻¹, 0.04 Mol.Lt⁻¹, 0.06 Mol.Lt⁻¹, 0.08 Mol.Lt⁻¹ ve 0.10 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilmiş, çinko 0.2 Mol.Lt⁻¹, sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt⁻¹ oranlarında sabit tutulmuştur. Ortam sıcaklığı 20 °C, pH değeri 5.8, alüminyum altlık 3.8 cm² alınmıştır. CV deneyinde potansiyel aralığı +0.6 V ile -1.6 V arasında, tarama hızı 10 mV/sn olarak alınmıştır. Her bir oran için ayrı ayrı CV deneyi yapılmış Şekil 4.11'de bakır oranı 0.02 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.12'de 0.04 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.13'de 0.06 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.14'de 0.08 Mol.Lt⁻¹ ve Şekil 4.15'de 0.10 Mol.Lt⁻¹ olan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



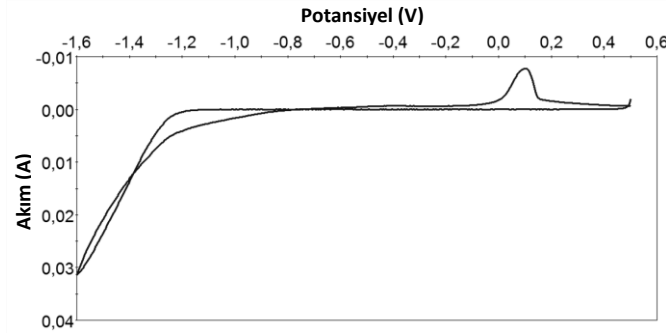
Şekil 4.11. Bakır miktarı değişimine göre; 0.02 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren banyo CV deney grafiği



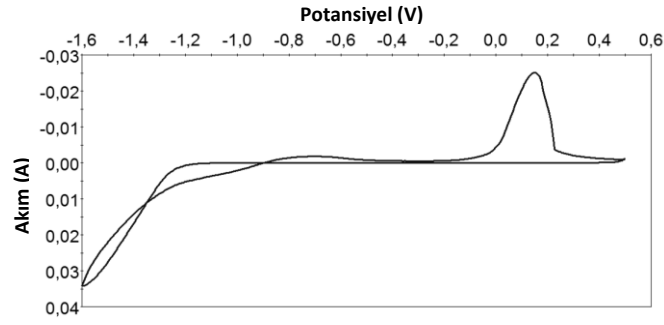
Şekil 4.12. Bakır miktarı değişimine göre; 0.04 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren CV deney grafiği



Şekil 4.13. Bakır miktarı değişimine göre; 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren CV deney grafiği

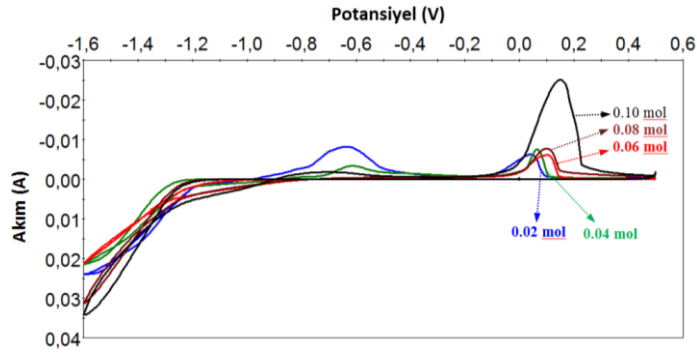


Şekil 4.14. Bakır miktarı değişimine göre; 0.08 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği



Şekil 4.15. Bakır miktarı değişimine göre; 0.10 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) içeren banyo kompozisyonunda yapılan CV deney grafiği

Şekil 4.16'da bakır oranı değişimine göre üretilen ince filmlerin CV grafikleri toplu olarak çizilmiş ve bakır konsantrasyonunun depolamaya etkisi incelenmiştir



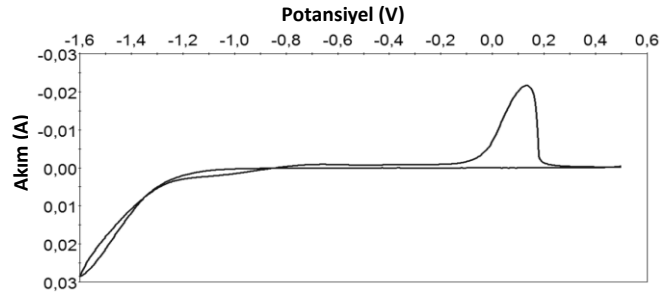
Şekil 4.16. Elektrolitteki 0.5 Mol.Lt⁻¹ Sodyum sitrat ve 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko banyosuna; sırasıyla 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması

Görüldüğü gibi Cu molaritesi arttıkça 0.1 V civarında oluşan soyulma piki gittikçe büyümüş ve sağa doğru kaymıştır. Alaşım çözülme piki yoğunlukla bu değer civarında olmuştur. Katodik bölgede -1,15 V değerinden sonra depolama başlamış, artan değerlerde yüksek miktarda hidrojen çıkışıyla birlikte depolama sürmüştür. Akım verimliliğinin molarite ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. 0.02 ve 0.04 M Cu oranlarında -0,6 civarlarında ikinci bir anodik pik gözlenmektedir. Dönüşümlü voltametrenin katodik tarafına doğru gittikçe depolanma potansiyeline kadar ulaşılması ve daha sonra H çıkışı ile birlikte metal depolanmaya başlama aşaması oluşurken, ters dönüşte katodik akım yoğunluğu akımın 0 değerine ulaşmasına kadar hızla düşer. Pozitif yönde daha fazla tarama yapılırsa anodik pik oluşur. Anodik akımın 0 olması elektrolit yüzeyindeki metalik bakırın oksidatif çözülümünün tamamlandığını gösterir. Anodik yönde bakırın zaten bakırla kaplanmış olan yüzeyden oksidasyonu başlar ki bu

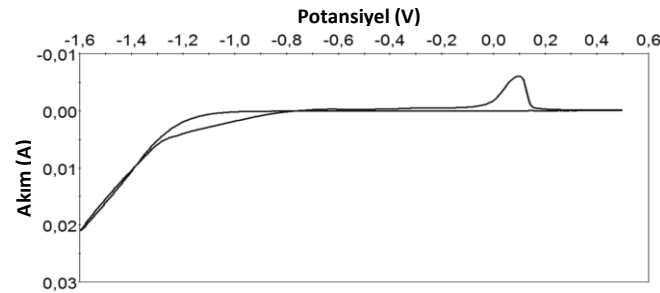
Cu/Cu² denge potansiyeline yakın bir potansiyelde yaklaşmasına neden olur. Depolanma ve çözünme potansiyellerinin farkından dolayı anodik ve katodik akımlar arasında bir çaprazlanma (crossover) meydana gelir (Kemp, 1985). Bu çaprazlanmanın olması elektrot üzerinde bir çekirdeklenmenin olduğunun işaretidir (Grujicic, 2002).

4.2.12. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Çinko Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

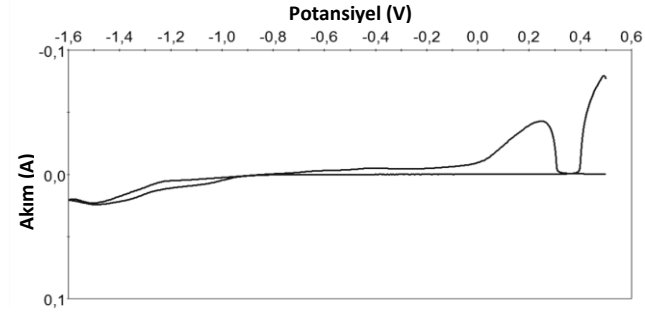
CuZn alaşım ince film üretiminde banyo kompozisyonu içerisindeki çinko (ZnSO₄.7H₂O) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹, 0.2 Mol.Lt⁻¹, 0.3 Mol.Lt⁻¹, 0.4 Mol.Lt⁻¹ ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilmiş, bakır 0.06 Mol.Lt⁻¹, sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt⁻¹ oranlarında sabit tutulmuştur. Ortam sıcaklığı 20 °C, pH değeri 5.8, alüminyum altlık 3.8 cm² alınmıştır. CV deneyinde potansiyel aralığı +0.6 V ile -1.6 V arasında tarama hızı 10 mV/sn olarak alınmıştır. Her bir oran için ayrı ayrı CV deneyi yapılmış, Şekil 4.17’de çinko oranı 0.1 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.18’de 0.2 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.19’da 0.3 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.20’de 0.4 Mol.Lt⁻¹ ve Şekil 4.21’de 0.5 Mol.Lt⁻¹ olan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



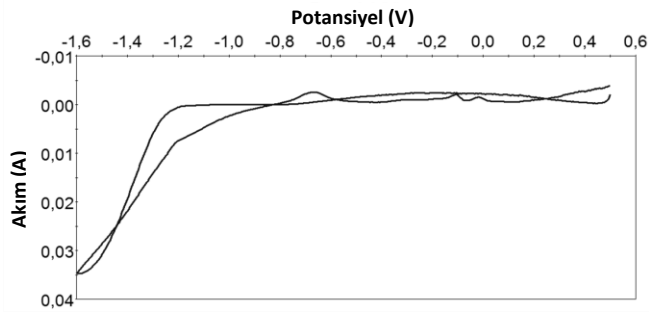
Şekil 4.17. Çinko miktarı değişimine göre; 0.1 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği



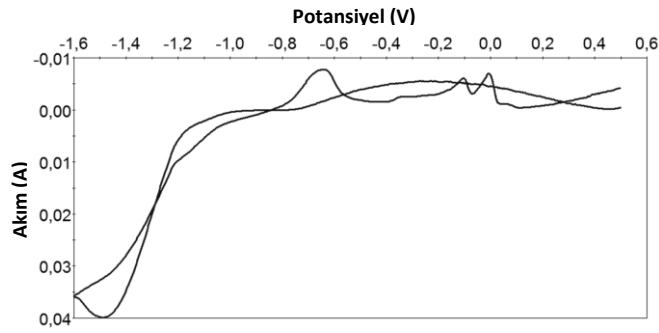
Şekil 4.18. Çinko miktarı değişimine göre; 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği



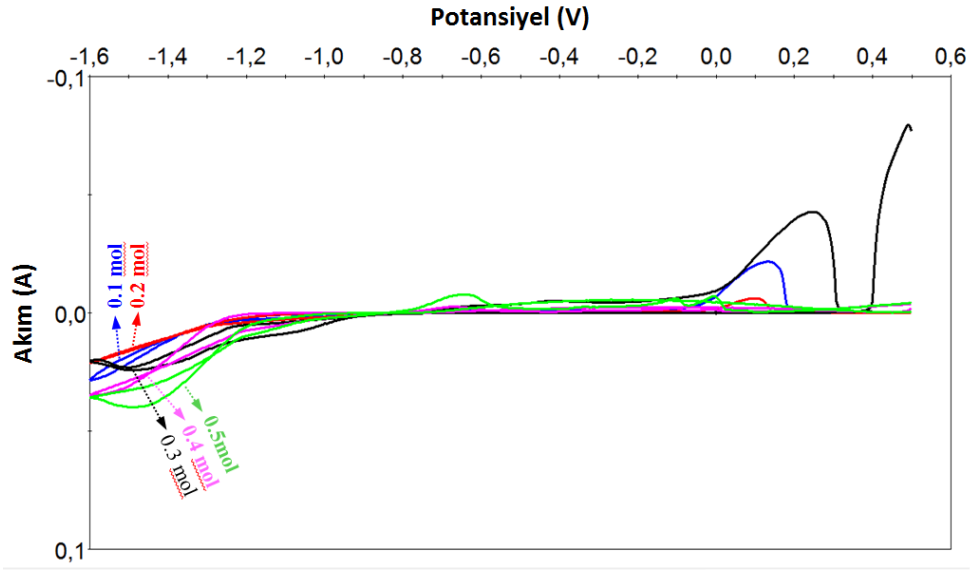
Şekil 4.19. Çinko miktarı değişimine göre; 0.3 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği



Şekil 4.20. Çinko miktarı değişimine göre; 0.4 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği



Şekil 4.21. Çinko miktarı değişimine göre; 0.5 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O içeren banyoda yapılan CV deney grafiği



Şekil 4.22. Çinko konsantrasyonu değişimi için 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O banyosuna; sırasıyla 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ çinko (ZnSO₄.7H₂O) katılarak yapılan deneylerin CV grafikleri ve karşılaştırılması

Çinko oranı değişimine göre üretilen ince filmlerin CV grafikleri Şekil 4.22’de toplu olarak gösterilmiş ve çinko konsantrasyonunun depolamaya etkisi incelenmiştir.

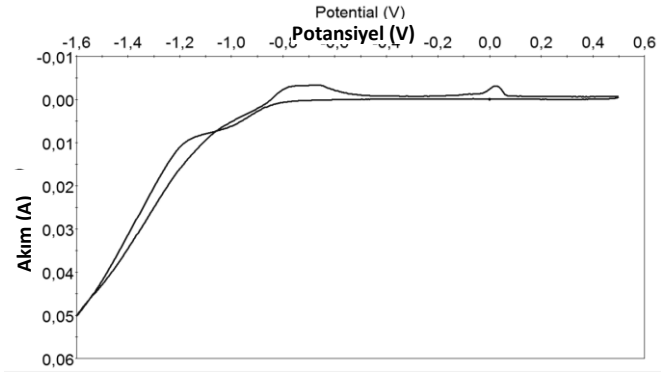
Şekil 4.22’de toplu olarak verilen, çinko miktarı 0.1 mol olan ve mavi çizgi ile gösterilen grafikte, CuZn alaşımı depolanma potansiyeli -1.02 Voltta başlamış -1,6 Volt değerinde maksimum akımı 28 mA’e ulaşmıştır. Dönüş eğrisinde -0.12 Volt ile 0.21 Volt arasında maksimum akımı 22 mA olan çözünme piki vermiştir. Çinko miktarı 0.2 mol olan ve kırmızı çizgi ile gösterilen grafikte alaşımın depolanma potansiyeli biraz daha negatif kısma kaymış -1.15 Voltta başlamış ve -1.6 Voltta maksimum 28 mA’e ulaşmıştır. Dönüş eğrisinde -0.058 Volt ile 0.17 Volt arasında maksimum akımı 6 mA olan çözünme piki vermiş ve biraz daha pozitif kısma doğru kaymıştır. Çinko miktarı 0.3 mol olan ve siyah çizgi ile gösterilen grafikte alaşımın depolanma potansiyeli pozitif kısma kaymış -0.9 Voltta başlamış -1.5 Voltta maksimum 24.3 mA’e ulaşmış -1.6 Voltta ise 21 mA’e düşmüştür. Dönüş eğrisinde -0.14 Volt ile 0.32 Volt arasında maksimum akımı 4 mA olan negatif ve pozitif kısma her iki tarafa doğru daha geniş bir alana yayılan çözünme piki vermiştir. Çinko miktarı 0.4 mol olan ve pembe çizgi ile gösterilen grafikte alaşımın depolanma potansiyeli biraz daha negatif kısma kaymış -1.17 Voltta başlamış ve -1.6 Voltta maksimum 35 mA’e ulaşmıştır. Dönüş eğrisinde iki tane anodik pik vermiştir. Birincisi -0.8 ile -0.6 Volt arasında maksimum akımı 2.5 mA olan, ikincisi -0.15 ile -0.075 Volt arasında maksimum akımı 2 mA çözünme piki

vermiştir. Çinko miktarı 0.5 mol olan ve yeşil çizgi ile gösterilen grafikte alaşımın depolanma potansiyeli pozitif kısma kaymış -0.98 Voltta başlamış -1.5 Voltta maksimum 40 mA'e ulaşmış -1.6 Voltta ise 36 mA'e düşmüştür. Dönüş eğrisinde iki tane anodik pik vermiştir. Birincisi -0.85 ile -0.5 Volt arasında maksimum akımı 7.8 mA olan, ikincisi -0.2 ile -0.07 Volt arasında maksimum akımı 6 mA çözünme piki vermiştir.

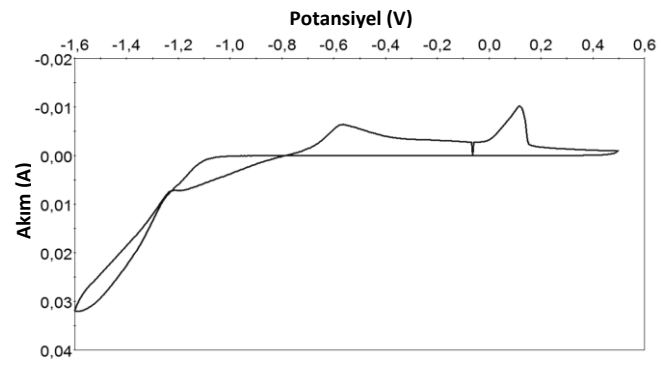
CV grafinde katodik tarafa doğru gittikçe depolanma potansiyeline kadar ulaşılması ve daha sonra H çıkışı ile birlikte metal depolanmaya başlar ve ters dönüşte katodik akım yoğunluğu akımın 0 değerine ulaşmasına kadar hızla düşer. Pozitif yönde daha fazla tarama yapılırsa anodik pik oluşur. Anodik akımın 0 olması elektrolit yüzeyindeki metalik bakırın oksidatif çözülümünün tamamlandığını gösterir. Anodik yönde bakırın zaten bakırla kaplanmış olan yüzeyinden oksidasyonu başlar ki bu Cu/Cu² denge potansiyeline yakın bir potansiyelde yaklaşmasına neden olur. Depolanma ve çözünme potansiyellerinin farkından dolayı anodik ve katodik akımlar arasında bir çaprazlanma (crossover) meydana gelir (Kemp, 1985). Bu çaprazlanmanın olması elektrod üzerinde bir çekirdeklenmenin olduğunun işaretidir (Grujicic, 2002).

4.2.13. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sodyum Sitrat Konsantrasyonu Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

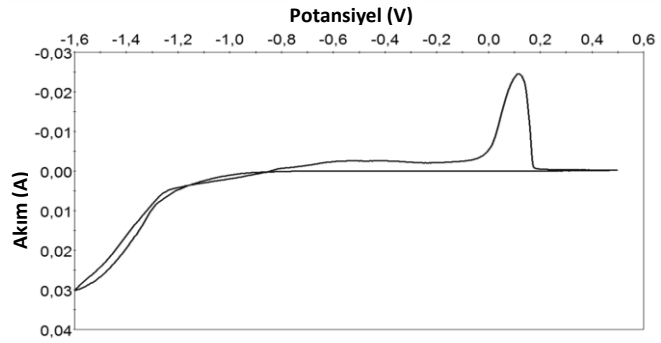
CuZn alaşım ince film üretiminde banyo kompozisyonu içerisindeki sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ ile 1.0 Mol.Lt⁻¹ arasındaki oranlarda değiştirilmiş, bakır 0.06 Mol.Lt⁻¹, çinko 0.2 Mol.Lt⁻¹ miktarlarında, ortam sıcaklığı 20 °C, pH değeri 5.8 ve alüminyum altlık 3.8 cm² sabit alınmıştır. CV deneyinde potansiyel aralığı +0.6 V ile -1.6 volt arasında, tarama hızı 10 mV/sn olarak alınmıştır. Her bir orandaki banyo kompozisyonu için ayrı ayrı CV deneyleri yapılmış, Şekil 4.23'de çinko oranı 0.1 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.24'de 0.3 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.25'de 0.5 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.26'da 0.7 Mol.Lt⁻¹ ve Şekil 4.27'de 0.9 Mol.Lt⁻¹ olan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



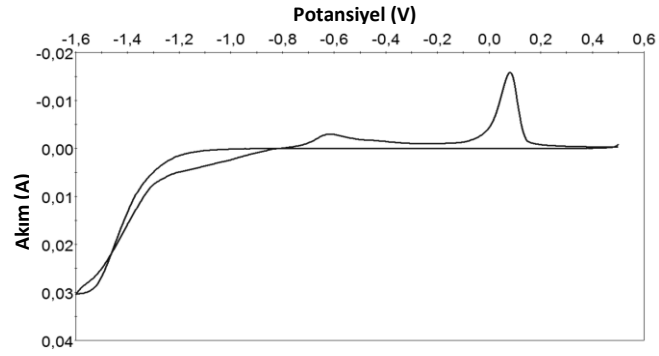
Şekil 4.23. CuZn ince film üretiminde, 0.1 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği



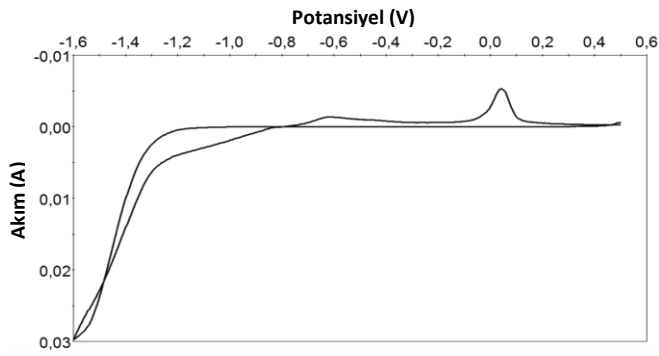
Şekil 4.24. CuZn ince film üretiminde, 0.3 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği



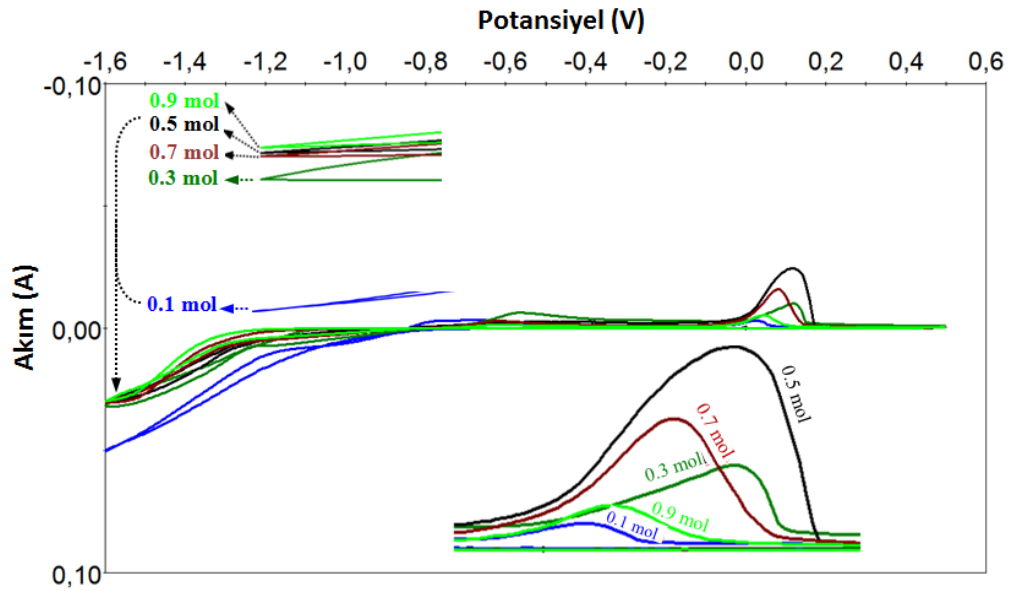
Şekil 4.25. CuZn ince film üretiminde, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği



Şekil 4.26. CuZn ince film üretiminde, 0.7 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği



Şekil 4.27. CuZn ince film üretiminde, 0.9 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı değiştirilerek oluşturulan banyo kompozisyonu CV deney grafiği



Şekil 4.28. Sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması

CuZn alaşımı ince film üretiminde sodyum sitrat miktarı değiştirilerek alınan CV grafikleri Şekil 4.28’de toplu olarak gösterilmiştir. Sodyum sitrat miktarı 0.1 mol

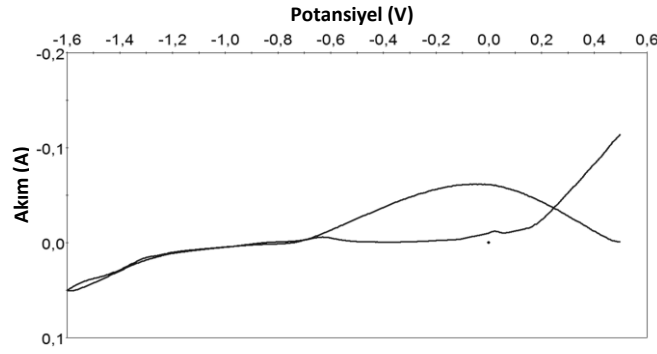
değerinde iken depolanma potansiyeli -0.8 Volt, maksimum akım yoğunluğu -1.6 Voltta 50 mA'dır. Dönüş eğrisinde -0.85 ile -0.5 Volt aralığında maksimum akımı 3.4 mA olan anodik 1.pik ile -0.06 ile 0.051 Volt aralığında maksimum akımı 3.14 mA olan ikinci bir anodik pik vermiştir. Sodyum sitrat miktarı 0.3 mol değerinde iken depolanma potansiyeli -1.05 Volt, maksimum akım yoğunluğu -1.6 Voltta 32 mA'dır. Dönüş eğrisinde -0.79 ile 0.5 Volt aralığında anodik yönde sürekli 3 mA düzeyinde akım geçmiş -0.56 Voltta maksimum akımı 6.4 mA olan 1. anodik pik ile 0.12 Voltta maksimum akımı 10.2 mA olan ikinci bir anodik pik vermiştir. Sodyum sitrat miktarı 0.5 mol değerinde iken depolanma potansiyeli -0.95 Volt maksimum akım yoğunluğu -1.6 Voltta 30.2 mA'dır. Dönüş eğrisinde -0.1 ile 0.19 Volt aralığında maksimum akımı 24.5 mA olan anodik bir pik vermiştir. Sodyum sitrat miktarı 0.7 mol değerinde iken depolanma potansiyeli -1.09 Volt, maksimum akım yoğunluğu -1.6 Voltta 30.4 mA'dır. Dönüş eğrisinde -0.75 ile -0.35 Volt aralığında anodik yönde 3 mA pik ile -0.12 Volt ile 0.22 Volt arasında maksimum akımı 15.8 mA olan ikinci bir anodik pik vermiştir. Sodyum sitrat miktarı 0.9 mol değerinde iken depolanma potansiyeli -1.18 Volt maksimum akım yoğunluğu -1.6 Voltta 29.8 mA'dır. Dönüş eğrisinde -0.74 ile -0.30 Volt aralığında anodik yönde 1.37 mA pik ile -0.11 Volt ile 0.18 Volt arasında maksimum akımı 5.3 mA olan ikinci bir anodik pik vermiştir.

Grafikte ve verilen değerlerden de anlaşılabileceği gibi sodyum sitrat oranı artışı ile depolanma potansiyeli yükselmekte bununla birlikte -1.6 V potansiyel değerinde akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu sonuç literatürle uyum içerisindedir (Chraibi, 2001). Anodik piklerde ise 0.1 mol değerinden 0.5 mol değerine doğru sodyum sitrat miktarı ile birlikte anodik pikin artarak sağa doğru büyüdüğü bu değerden sonra ise 0.7 ve 0.9 mol değerlerinde molarite ile birlikte azalma olduğu gözlenmektedir.

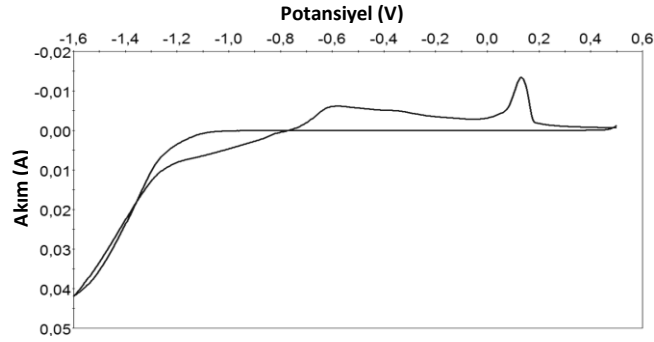
4.2.14. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki pH Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

CuZn alaşım ince film üretiminde banyo kompozisyonu içerisindeki pH değeri 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında değiştirilmiş, sodyum sitrat 0.1 Mol.Lt^{-1} , bakır 0.06 Mol.Lt^{-1} , çinko 0.2 Mol.Lt^{-1} miktarlarında, ortam sıcaklığı 20°C , alüminyum altlık 3.8 cm^2 değerlerinde sabit tutulmuştur. CV deneyinde potansiyel aralığı +0.6 V İle -1.6 volt arası alınmış ve tarama hızı 10 mV/sn de gerçekleştirilmiştir. Her bir orandaki banyo

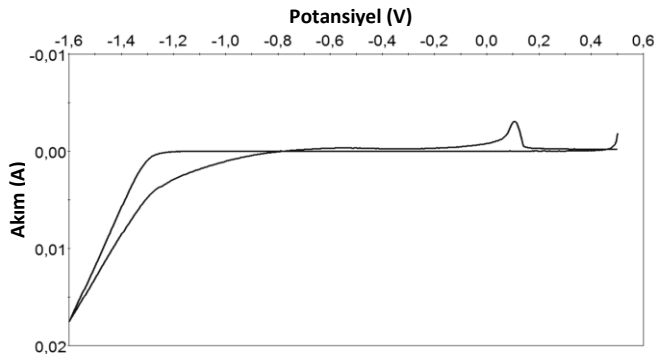
kompozisyonu için ayrı ayrı CV deneyleri yapılmış, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de sırasıyla pH değeri 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 değerlerinde yapılan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



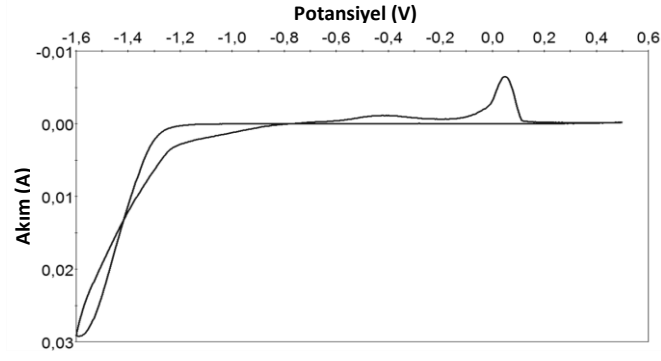
Şekil 4.29. Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 4.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği



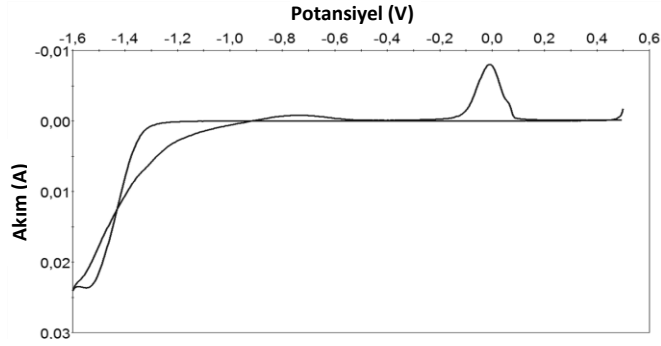
Şekil 4.30. Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 5.0 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği



Şekil 4.31. Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 5.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği

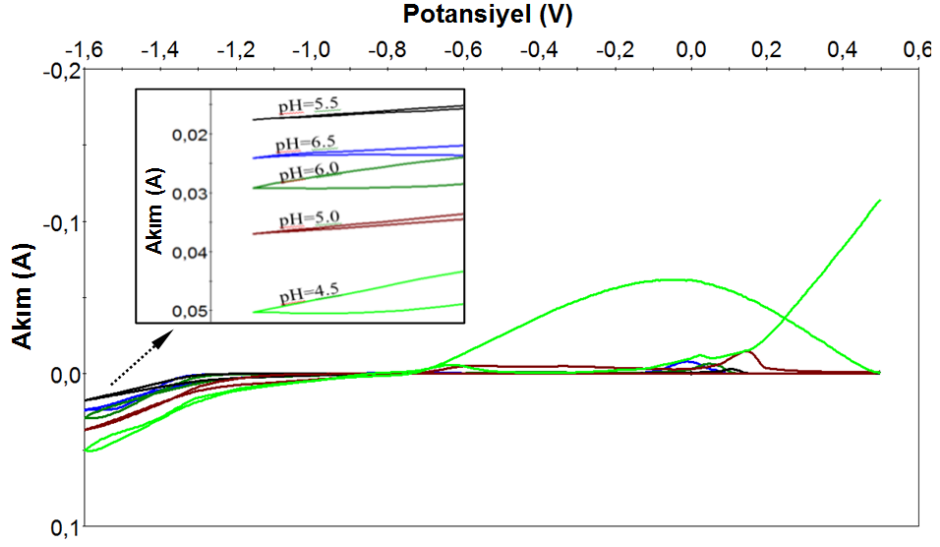


Şekil 4.32. Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 6.0 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği

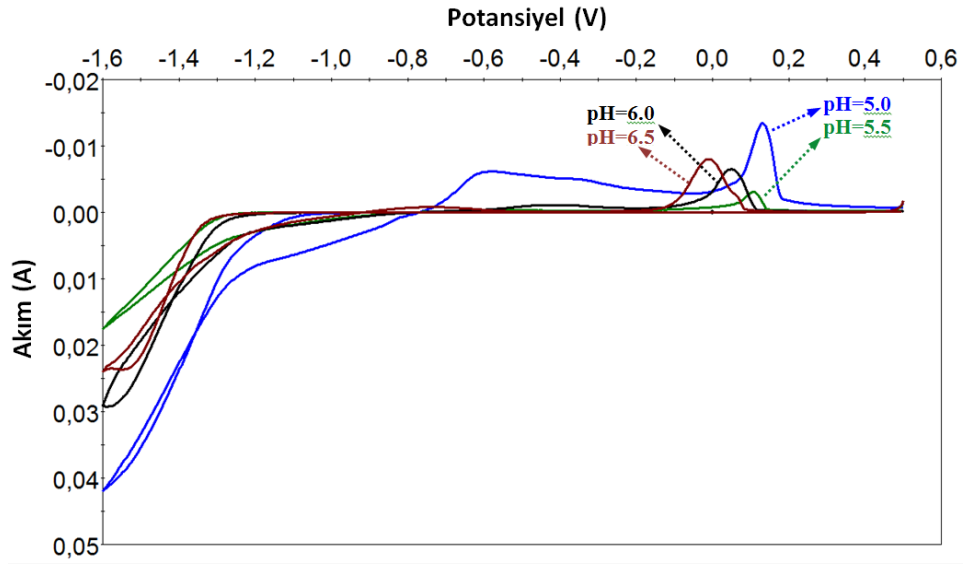


Şekil 4.33. Alüminyum altlık üzerine, elektrolit içeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır, 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat ve pH = 6.5 olan banyo kompozisyonunda tarama hızı 10 mV/sn alınmış, CV deney grafiği

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de pH oranları değiştirilerek hazırlanan banyo kompozisyonlarından elde edilen CV deney grafikleri toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.34'de pH değeri 4.5, 5.0, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 olan banyo kompozisyonları, Şekil 4.35'de pH değeri 5.0, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 olan banyo kompozisyonları CV grafikleri beraber verilmiştir.



Şekil 4.34. pH değişimine göre pH=4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 değerlerinde üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması



Şekil 4.35. pH değişimine (pH=5.0, 5.5, 6.0, 6.5) göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması

Şekil 4.35'e göre her bir pH değeri için bir katodik ve bir anodik pik kaydedilmiştir. Elektrolit pH değerine bağlı olarak Cu-Zn alaşımının depolanmaya başlama potansiyeli düzgün bir biçimde değişim göstermiş ve artan pH değeri ile daha negatif değerlere kaymıştır. Doğrudan tarama esnasında artan bir katodik akım pH=4.5 için -0,9 V değerinde gözlenirken bu değer yükselen pH değeri ile daha negatif değerlere doğru gelerek pH=6.5 için -1.25 V değerini almıştır. Bu sonuç elektrolit pH değerinin depolanma potansiyelini değiştirdiğinin açık bir delilidir. Bu depolanma

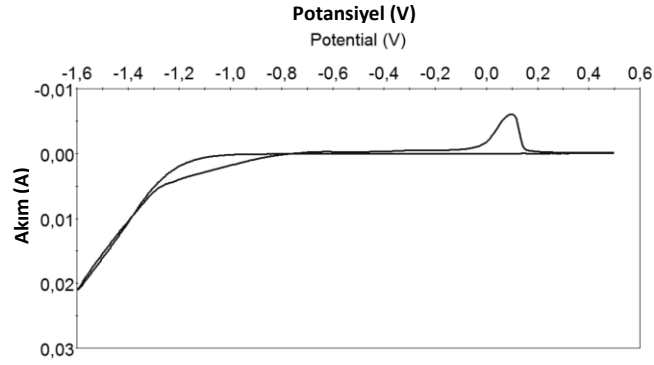
potansiyeli kayması düşük pH değerleri durumunda protonlardan ve yüksek pH değerlerinde ise hidrojen iyonlarından etkilenmektedir. Ters yönde tarama esnasında anodik potansiyel artan pH değeri ile birlikte katodik doğrultuya doğru kaymıştır. Tüm voltamogramlarda katodik ve anodik tarama çizgilerinin bir çaprazlanma halinde düğümlendiği görülmektedir. Bu düğümlenme çekirdeklenme ve büyüme işlemi içeren yeni bir faz oluştuğunun göstergesidir (Sonnenfeld, 1990).

Banyo pH değeri arttıkça depolanan tanelerin büyüklükleri, oluşan stress ve akım etkinliği beraberinde artar. Bu durum Hidrojen evrimi reaksiyonu ve hidrojen absorpsiyonu ile ilgili bir durumdur. Elektrolit pH değeri arttığında açık devre potansiyeli daha negatif değere kayar ve metal indirgenmesi için akım yoğunluğu sınırlaması artar ve polarizasyon düşer. Metalin açık devre potansiyeli zamanla değişmez, çünkü açık devre potansiyeli çözeltinin pH değerine bağlıdır ve pH değeri düştükçe daha negatif değerlere düşer. Elektrolit pH değerinin düşmesi hidrojen evrim reaksiyonunu ve hidrojen gaz çıkışını arttırır, buda metal indirgenmesi için gerekli olan etkin yüzey alanını ve yapışma oranını azaltır. Neticede kütle transfer katsayısını arttırarak toz veya dendritik bir yapıda film yüzeyi oluşturur (Seo, 2005).

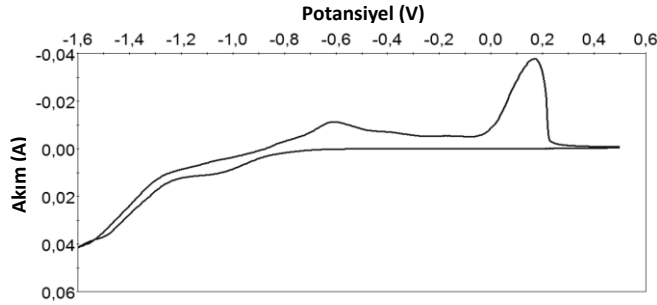
Çözelti pH değerinin azalması H^+ iyon sayısında bir artış yüzünden akım yoğunluğunun artmasına vesile olur. Bu H^+ iyon sayısındaki artış indirgenme potansiyelini arttırır. Bu şartlarda büyük depolama akımı meydana gelir ve hidrojen gazı filmin yüzeyinde düzensizlik oluşturarak evrime uğrar (Pawer, 2007; Dual, 2007). Elektrolit içerisinde daha düşük hidrojen konsantrasyonu varken daha yüksek hidrojen aşırı voltajı olması durumunda hidrojen evrim reaksiyonunun azalması ve hidrojen gaz çıkışının hidrojen reaksiyonu tarafından işgal edilen alanda bir düşmeye neden olur. Hidrojen evriminin azalması sayesinde kütle transferi kontrol altına alınır ve kompakt depolamalar elde edilir. Hidrojen gazının oluşturduğu sıvı gaz fazı elektrolitin iyon iletkenliği için bir engel olarak davranır. Böylece elektrolitin daha yüksek pH değeri çözelti iletkenliğini ve ara fazın emilimini arttırır, metal depolamanın aktivasyon polarizasyonunu azaltır, bu sayede yoğun kompakt depolamaların oluşmasını tetikler. Yine yüksek pH değeri metal depolama için toplam yüksek potansiyel değerini düşürerek aktivasyon ve difüzyon polarizasyonlarını da azaltır. Bu yüksek pH değeri çekirdeklenme oranını azaltarak depolamanın tane boyutunu arttırır. Depolanan filmin stresi pH değeri ile artar (Natter, 1996; Seo, 2005; Dual, 2007).

4.2.15. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin Dönüşümlü Voltametri İle İncelenmesi

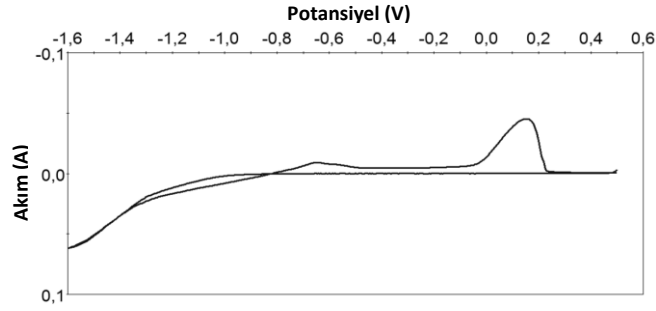
CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit sıcaklığı 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C değerlerinde değiştirilmiş, sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt⁻¹, bakır 0.06 Mol.Lt⁻¹, çinko 0.2 Mol.Lt⁻¹ miktarlarında, elektrolit pH değeri 5.8 ve alüminyum altlık 3.8 cm² değerlerinde sabit tutulmuştur. CV deneyinde potansiyel aralığı +0.6 V İle -1.6 volt arasında tarama hızı 10 mV/sn de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan banyo kompozisyonu için her bir sıcaklıkta ayrı ayrı CV deneyleri yapılmıştır. Elektrolit sıcaklığı şekil 4.36’da 20 °C, şekil 4.37’de 30 °C, şekil 4.38’de 40 °C, şekil 4.39’da 50 °C ve şekil 4.40’da 60 °C değerlerinde alınarak yapılan CV deneylerinin grafikleri verilmiştir.



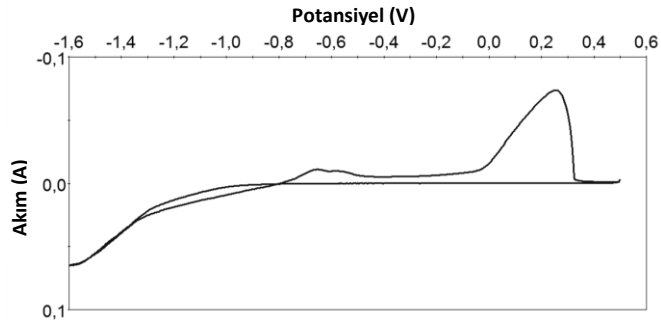
şekil 4.36. Elektrolit sıcaklığı 20 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği



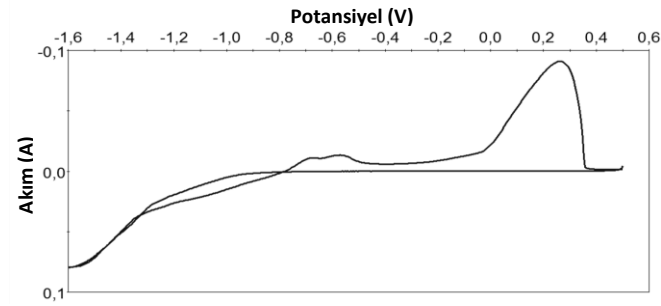
şekil 4.37. Elektrolit sıcaklığı 30 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği



Şekil 4.38. Elektrolit sıcaklığı 40 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği



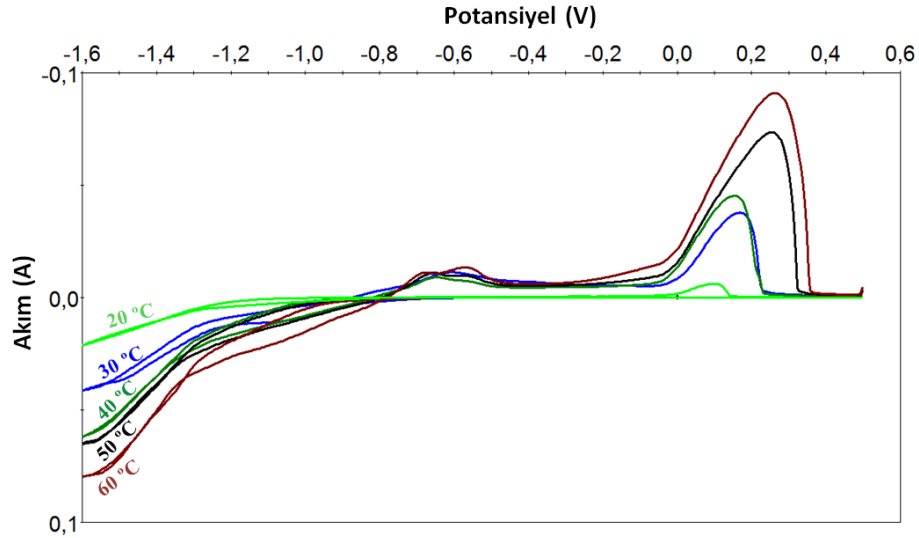
Şekil 4.39. Elektrolit sıcaklığı 50 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği



Şekil 4.40. Elektrolit sıcaklığı 60 °C de üretilen CuZn ince filmin banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafiği

Şekil 4.41’de CuZn ince film üretimi için hazırlanan banyo kompozisyonları elektrolit sıcaklıkları 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C değerlerinde değiştirilerek elde edilen CV deney grafikleri toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.41’deki grafikte görüldüğü gibi elektrolit sıcaklığı 20 °C iken CuZn alaşımı depolama potansiyeli -1.15 Voltta başlamakta sıcaklık 60 °C’ye ulaştığında depolama potansiyeli -0.81 Volt’a düşmekte akım yoğunluğu artarak -1.6 Voltta maksimum 79.8 mA’e ulaşmaktadır. Yine dönüş eğrisinde anodik kısımda 20 °C’de -0.058 Volt ile 0.17 Volt arasında maksimum

akımı 6 mA olan çözünme piki sıcaklık 60 °C'ye ulaştığında -0.2 Volt ile 0.4 Volt aralığı arasında artarak yayılmış maksimum akım yoğunluğu 91 mA'e çıkmıştır.



Şekil 4.41. Sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin CV deneylerinde elde edilen grafiklerin karşılaştırılması

Banyo sıcaklığının depolama akım yoğunluğunu sistematik olarak arttırdığı, depolanma potansiyelini düşürdüğü ve yine anodik pikin seviyesini artıran sıcaklıkla beraber düzgün bir sıralama ile artırdığı gözlenmektedir. Benzer şekilde Chen ve arkadaşları CuZn alaşımı $ZnCl_2$ -EMIC banyosunda üretmişler, elektrolit sıcaklığının filmin depolanma potansiyeli üzerine etkisini 50 °C, 80 °C ve 100 °C de araştırmışlar sıcaklık arttıkça voltametrik akımın arttığını bulmuşlardır (Chen, 2000).

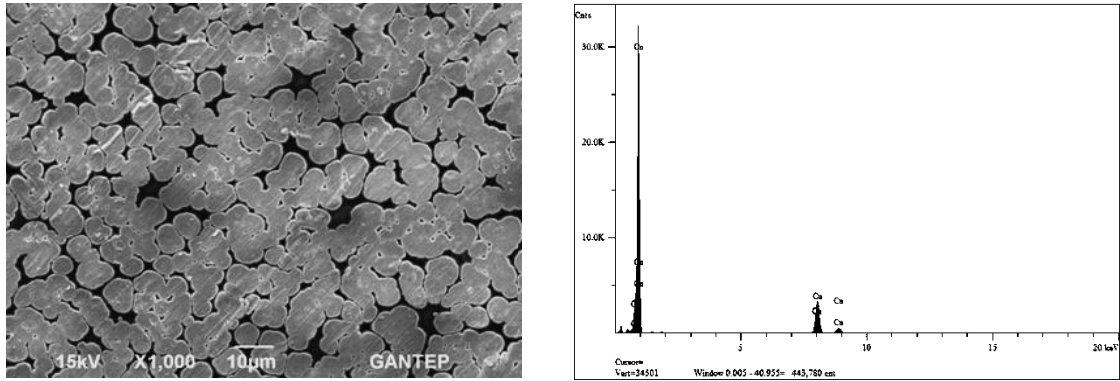
4.3. CuZn Alaşım İnce Filmlerin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

Analizi yapılan CuZn alaşım ince filmlere ait SEM görüntüleri ve EDX analiz grafikleri yan yana verilmiş aynı zamanda EDX analiz sonuçları her bir seri için çizelge halinde çıkarılmıştır.

SEM görüntüleri ve EDX analizlerinde, üretime etki eden elektrolit içerisindeki çinko, bakır ve sodyum sitrat madde miktarı, elektrolit pH'ı, elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu ve üretim süresi değişimine göre üretilen CuZn ince filmler incelenmiş EDX analiz sonuçları grafik halinde karşılaştırılarak konu başlıkları içerisinde verilmiştir.

4.3.1. Sodyum Sitrat ve Bakır İçeren Elektrolitten Üretilen Cu İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

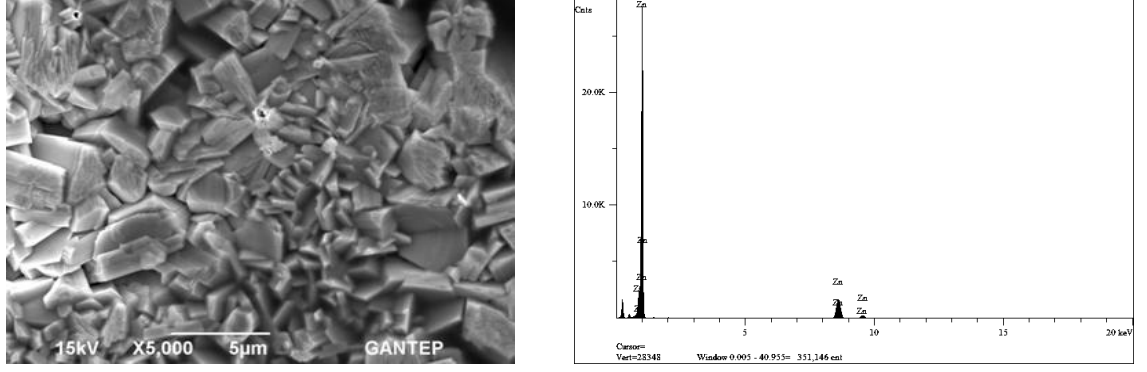
Elektrolit içerisindeki banyo kompozisyonu daha önce Çizelge 4.1’de verilen Cu ince filmin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Üretilen ince filmin banyo kompozisyonu bakır ve sodyum sitrattan oluşmaktadır. Şekil 4.42’deki Cu ince filmin SEM görüntüsü 15 KV altında 1000 büyütmede alınmıştır. SEM görüntülerinde Cu ince filmin granüler yapıda olduğu görülmektedir. EDX analizinde ince film içeriğinde %100 bakır depolandığı tespit edilmiş analiz grafiği ise Şekil 4.42’de verilmiştir. Ayrıca XRD analizlerinde film içerisinde sadece bakıra ait pikler tespit edilmiştir.



Şekil 4.42. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ olan çözeltiden üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği

4.3.2. Sodyum Sitrat ve Çinko İçeren Elektrolitten Üretilen Zn İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

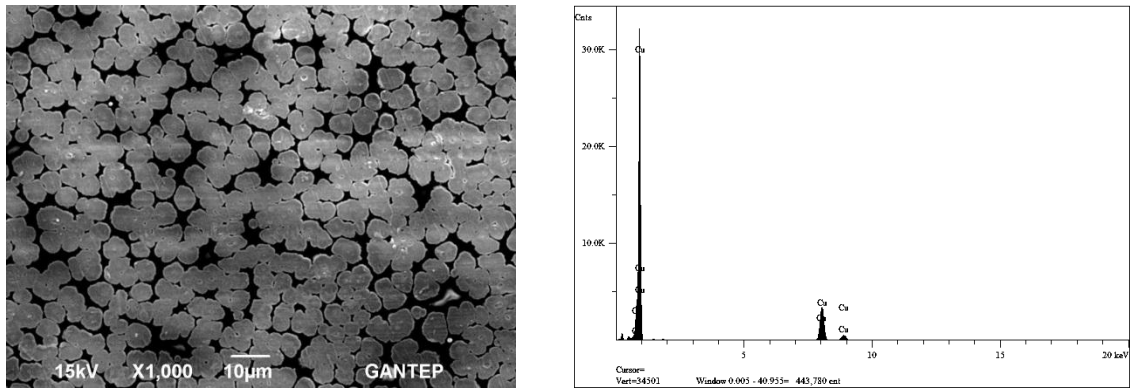
Şekil 4.43’de sodyum sitrat ve Zn içeren, banyo kompozisyonu Çizelge 4.2’de verilen Zn ince filmin EDX sonuçları analiz grafiği görülmektedir. Analiz sonuçlarında beklendiği gibi film içerisinde %100 Zn elde edilmiştir. Şekil 4.43’deki SEM görüntüsü 15 KV altında 5000 büyütmede alınmıştır. SEM görüntüsünde filmin granüler yapıda olduğu ancak tane boyutlarının homojen olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.43. Sadece 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO4.7H2O çinko ile 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) içeren çözeltiden üretilen ince filmin SEM görüntüleri ve EDX analizi grafiği

4.3.3. Sodyum Sitrat İçermeyen Elektrolitten Üretilen Cu-Zn İnce Filmin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

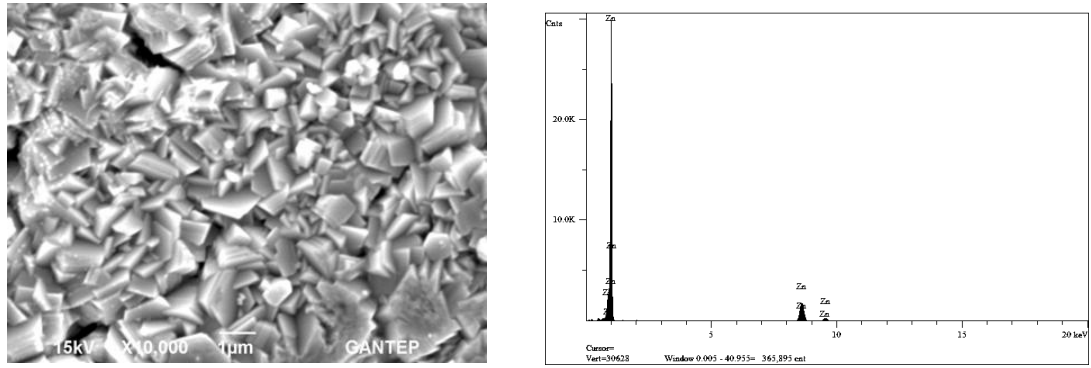
Çizelge 4.3’de banyo kompozisyonu verilen ince filmin EDX analizlerinde çözeltinin Zn içermesine rağmen ince filmde %100 bakır depolandığı tespit edilmiştir. SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği Şekil 4.44’de verilmiştir. XRD analizlerinde de ince filmin sadece bakıra ait piklerden oluştuğu görülmüştür. SEM görüntülerinde Cu filmin granüler yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.42’deki SEM ile kıyaslanacak olursa tane boyutlarının daha küçük olduğu görülmektedir. Banyo kompozisyonu içerisine katılan sodyum sitratın daha küçük granüler yapıda film oluşmasına neden olduğu görülmektedir.



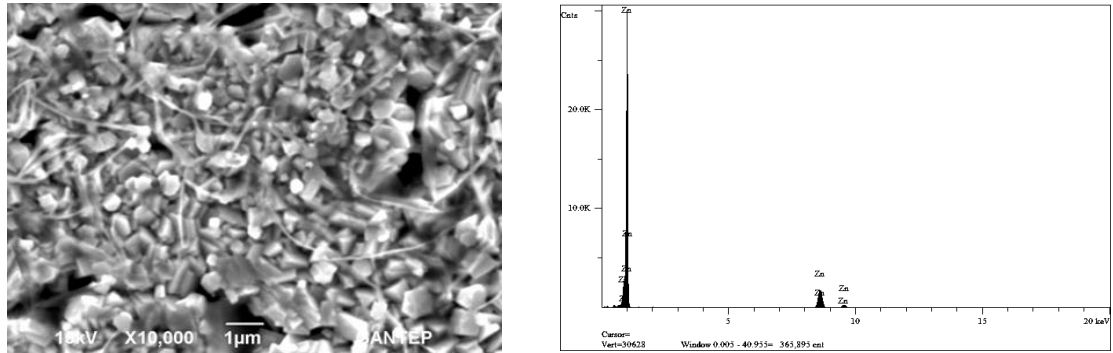
Şekil 4.44. Sodyum sitrat içermeyen, banyodan üretilen Cu-Zn ince filmin XRD analizleri ile incelenmesi

4.3.4. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

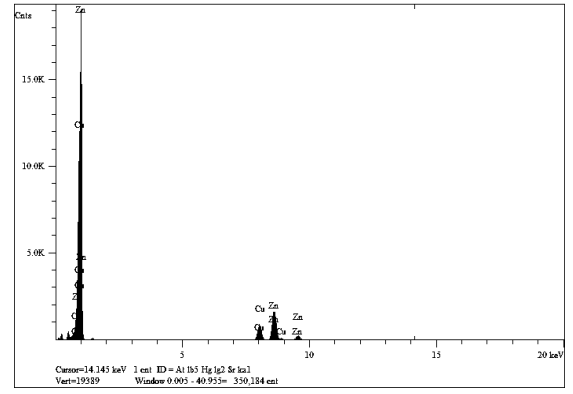
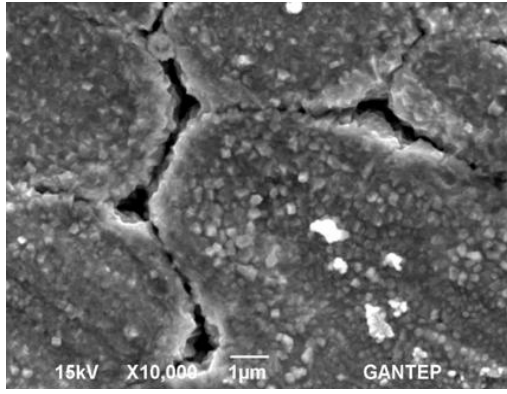
Elektrolitteki bakır miktarı 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt⁻¹ değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince filmlerin banyo kompozisyonları Çizelge 4.4’de, SEM görüntüleri Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da verilmiştir. SEM görüntülerinde bakır miktarı değişimine göre filmin yüzey görüntülerinin tane boyutlarının değiştiği görölmektedir. Özellikle 0.02 mol içeren çözeltiden elde edilen SEM görüntüsü çinko ile aynıdır. Bu durum EDX analizlerinde de doğrulanmaktadır. İnce film içerisindeki bakır miktarı arttıkça tane büyüklüğünün küçüldüğü SEM görüntülerinde görölmekte bu durum XRD sonuçlarından elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan tane boyutlarıyla da doğrulanmaktadır.



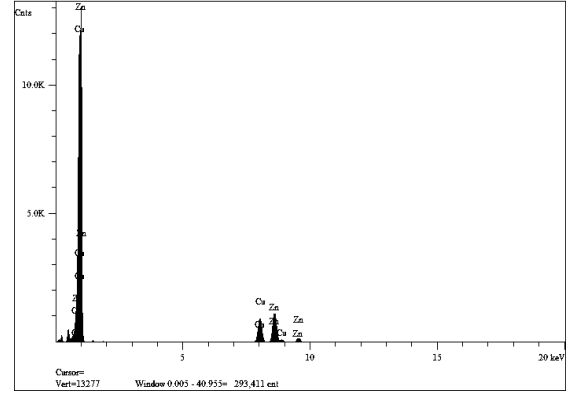
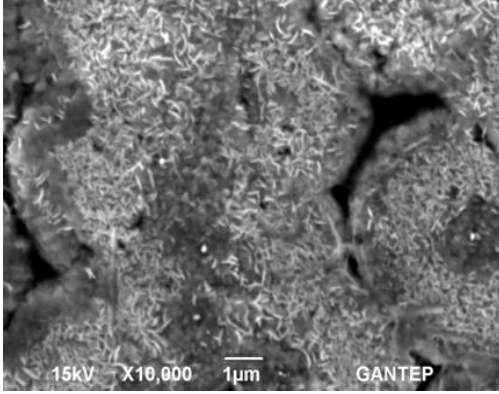
Şekil 4.45. İçerisindeki bakır (CuSO₄.5H₂O) miktarı 0.02 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



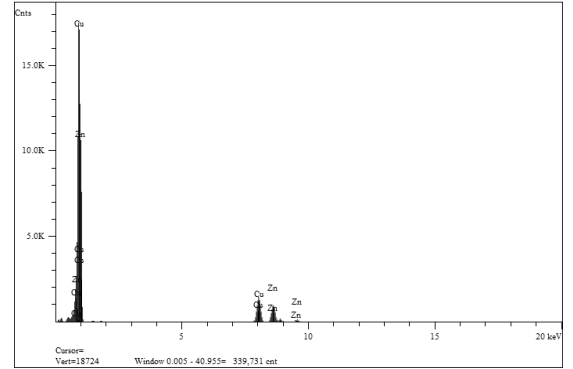
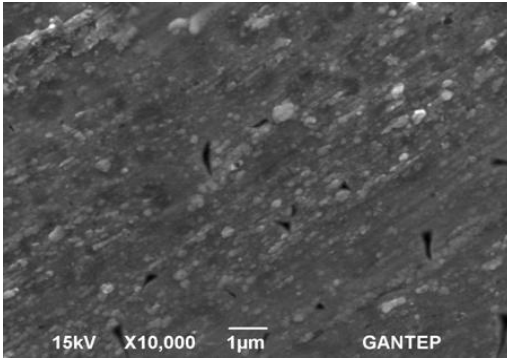
Şekil 4.46. İçerisindeki bakır (CuSO₄.5H₂O) miktarı 0.04 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.47. İçerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.06 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.48. İçerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.08 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.49. İçerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.10 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Bakır miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin EDX analiz sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. EDX analizlerinde; Cu oranı 0.02 ve 0.04 Mol.Lt^{-1} olan 60 mA ’lık akımda üretilen ince filmin içeriğinde %100 çinko depolandığı görülmektedir.

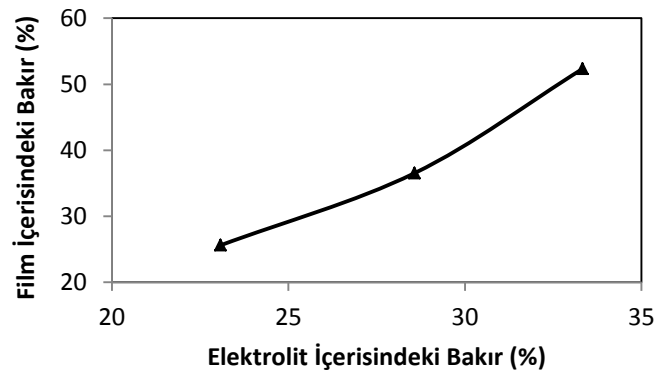
Bu sonuçlar XRD analiz incelemelerinde de film içerisinde Zn depolandığını doğrulamıştır. Elektrolit içerisine $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklendikçe 60 mA sabit akımda CuZn ince filmin depolanması için gerekli potansiyel değerinin düştüğü görülmüştür. İnce film depolanmasında uygulanan potansiyel arttıkça depolanan çinko miktarı artmış, bakır miktarı azalmış, uygulanan potansiyel azaldıkça filmde depolanan bakır miktarı artmış çinko miktarı ise azalmıştır. Potansiyel değeri sabit tutulduğunda ise elektrolite katılan Cu miktarı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Benzer sonuçları Vinokurov ve arkadaşları elektropolamaya CuZn alaşımı üretmişler elektrolit içerisindeki Cu konsantrasyonu arttıkça akım yoğunluğunun arttığı Zn konsantrasyonu arttıkça akım yoğunluğunun düştüğünü göstermişlerdir (Vinokurov, 2010). Carlos ve arkadaşları elektropolama yöntemiyle CuZn alaşımı elektrolit içerisine sorbitol katarak benzer sonuçları bulmuşlardır (Carlos, 2003). Bu sonuçlar dönüşümlü voltametri sonuçları ile benzer sonuçlar göstermiştir. Ayrıca Lodhi ve arkadaşları ZnCo alaşımı üretiminde elektrolit içerisindeki Co miktarı arttıkça depolanan film içerisinde Co miktarının arttığını bulmuşlardır (Lodhi, 2007). CuZn alaşım ince filmlerinin depolanma potansiyellerinin elektrolit içerisine katılan bakır miktarı ile değişimi 4.2.11 konu başlığı altında yapılan CV deneyleri ile incelenmiş ve sonuçları grafik halinde verilmiştir. CV grafikleri incelendiğinde elektrolit içerisine katılan madde miktarının depolanma potansiyelini önemli derecede etkilediği görülmektedir.

Çizelge 4.11. Elektrolitteki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen CuZn alaşımı ince film EDX Analiz sonuçları

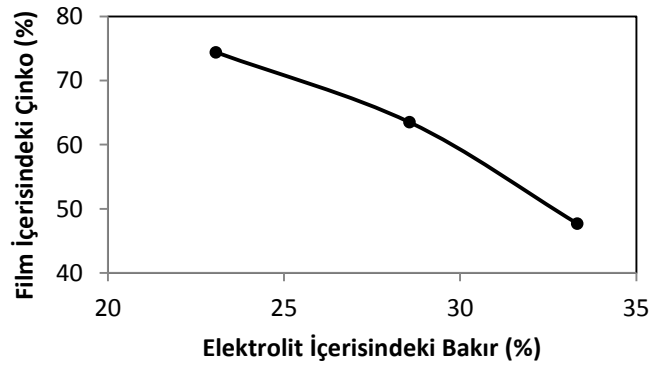
<u>Elektrolit (Mol.Lt^{-1})</u>		<u>Elektrolitte</u>		<u>Filmde</u>	
Bakır	Çinko	Bakır %	Çinko %	Bakır%	Çinko%
0.02	0.2	9.09	90.91	0	100
0.04	0.2	16.67	83.33	0	100
0.06	0.2	23.08	76.92	25.61	74.39
0.08	0.2	28.57	71.43	36.54	63.46
0.10	0.2	33.34	66.66	52.34	47.66

Elektrolit içerisindeki bakır oranının % 9.09'dan % 33.34 değerine doğru artmasıyla ince film içerisinde depolanan Cu miktarı % 0'dan % 52.34 değerine ulaşmaktadır. Bu durum Çizelge 4.11'de verilen EDX analiz sonuçlarında ve Şekil 4.50'de verilen grafikte de görülmektedir. Şekil 4.51'de ise elektrolitteki bakır oranı arttıkça film içerisindeki çinko miktarının azaldığı görülmektedir. Elektrolit içerisine

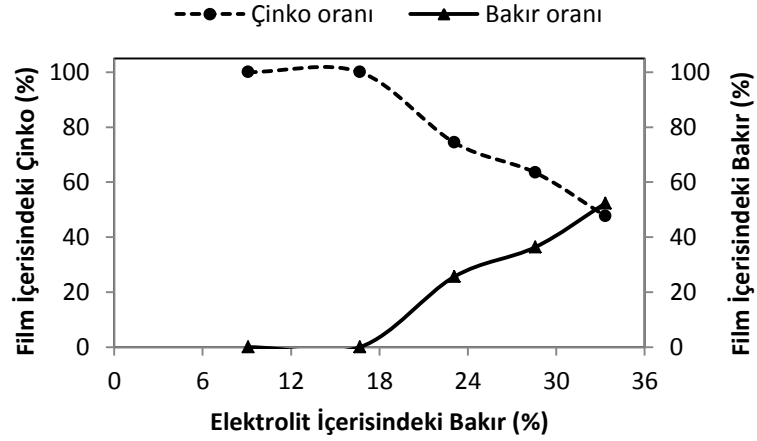
katılan bakır ve çinko madde miktarı oranları yüzdesi ile ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko madde miktar oranlarının yüzdesi ile aynı oranda bulunmadıkları görülmektedir. Bu durum anormal depolama olarak adlandırılmaktadır. Benzer bir çalışmada; Brenner, ZnFe alaşımlarının elektrolite katılan demir oranının filmde depolanan Fe oranı ile kıyaslandığında düşük değerlerde kaldığından anormal depolama olarak nitelendirmiştir (Brenner, 1963). Şekil 4.52’de ise elektrolit içerisindeki bakır oranı değişiminin filmde depolanan bakır ve çinko miktarına etkisi grafik olarak birlikte verilmiştir.



Şekil 4.50. Elektrolit içerisindeki bakır oranı (%) değişiminin film içerisindeki bakır (%) miktarına etkisi



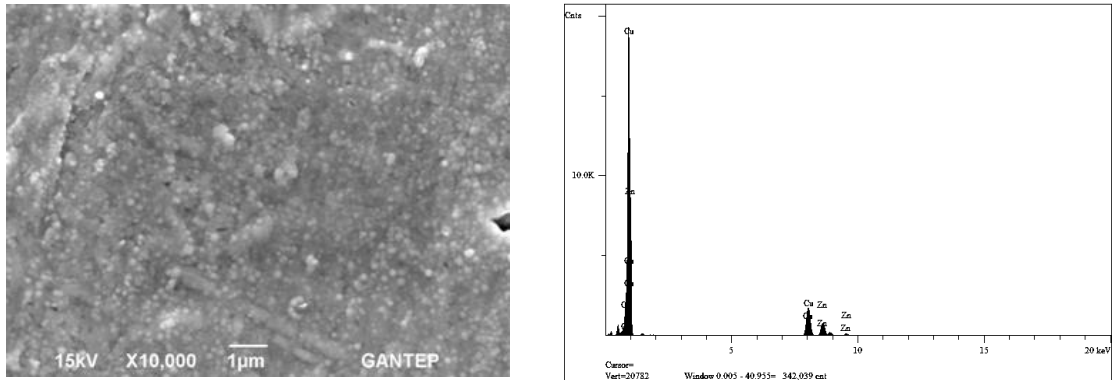
Şekil 4.51. Elektrolit içerisindeki bakır oranı (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) miktarına etkisi



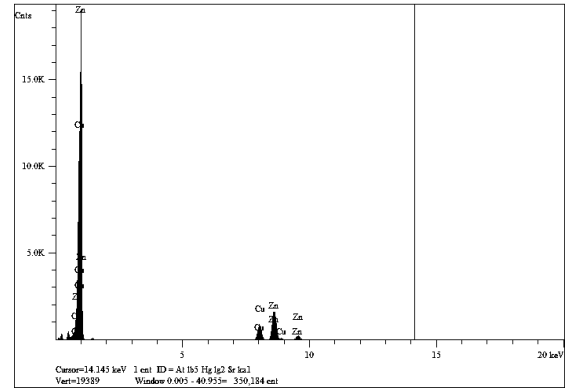
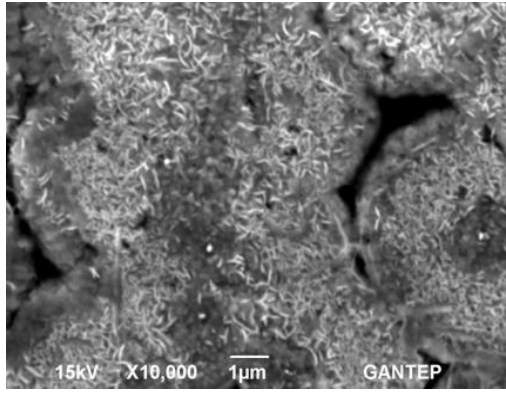
Şekil 4.52. EDX analizlerine göre; elektrolit içerisindeki bakır (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) ve bakır (%) oranına etkisinin grafik gösterimi

4.3.5. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

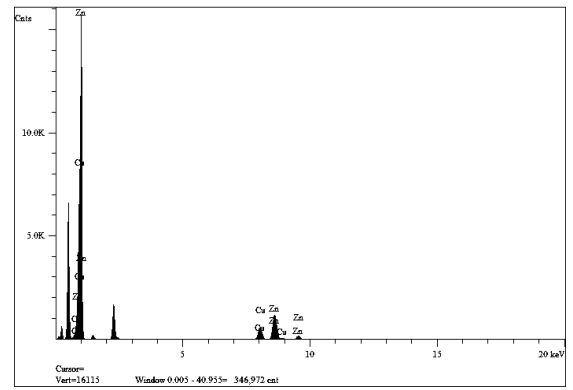
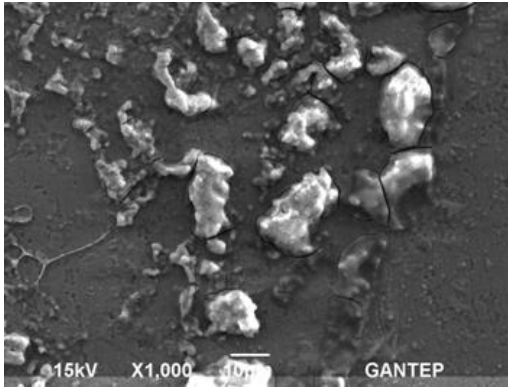
Elektrolit içerisindeki çinko oranı değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince film SEM görüntüleri ve EDX analiz grafiği Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55, Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de verilmiştir. Banyo kompozisyonu Çizelge 4.5’de verildiği gibi elektrolit içerisindeki Zn miktarı 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 Mol.Lt⁻¹ olarak artırıldığında filmin içeriğinde depolanan çinko oranının da arttığı EDX analizlerinde görülmektedir. 0.5 Mol.Lt⁻¹ de üretilen ince filmin üretimi sırasında çinko miktarında çökelmeler meydana gelmesi nedeniyle EDX analizlerinde bu oranın farklı çıktığı görülmektedir. SEM görüntülerinde çinko oranı artışıyla tane büyüklüklerinin arttığı görülmektedir.



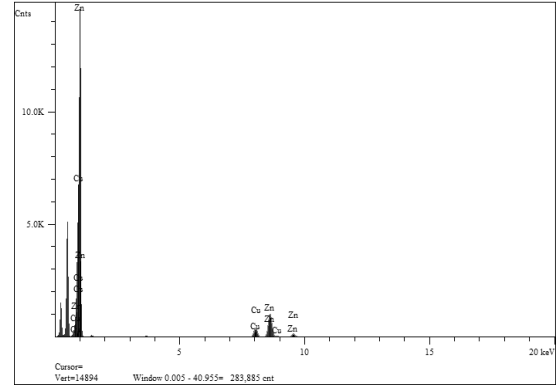
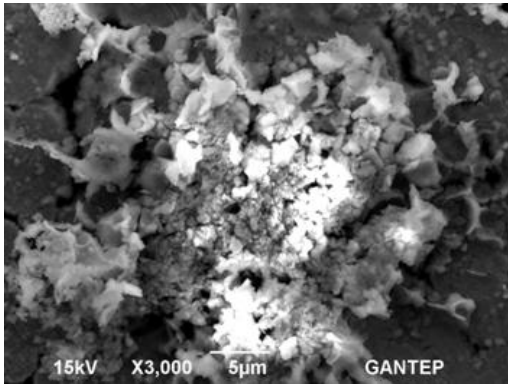
Şekil 4.53. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



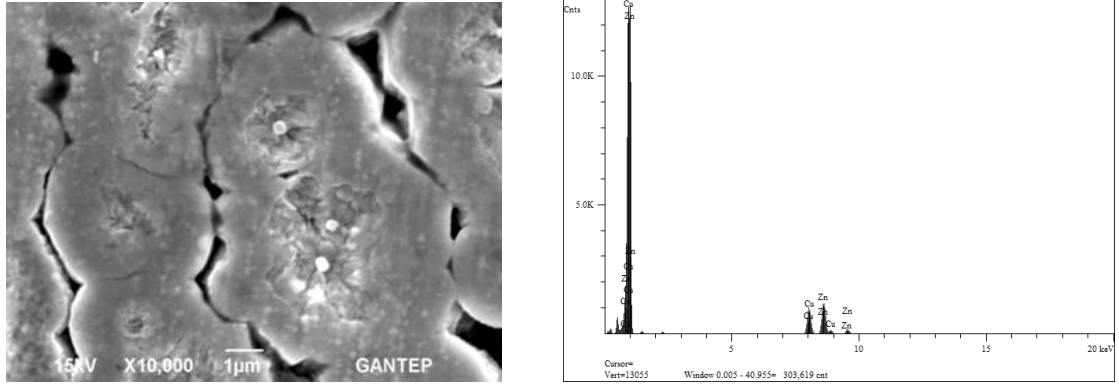
Şekil 4.54. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.55. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.56. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

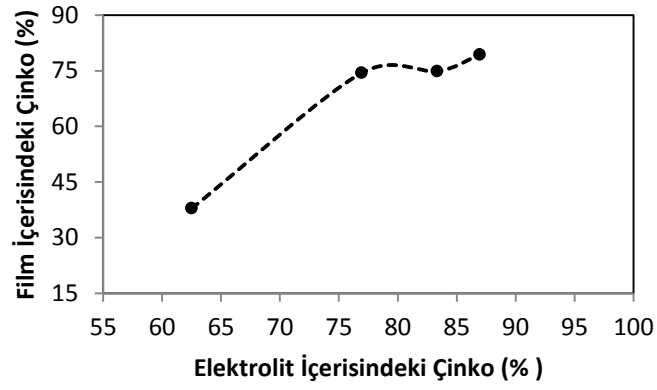


Şekil 4.57. İçerisindeki çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Çizelge 4.12. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değiştirilerek üretilen ince film alaşımı EDX Analiz sonuçları

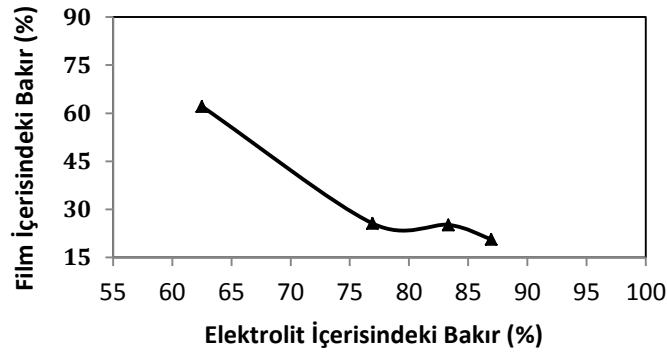
<u>Elektrolit (Mol.Lt^{-1})</u>		<u>Elektrolitte</u>		<u>Filmde</u>	
Bakır	Çinko	Bakır %	Çinko %	Bakır%	Çinko%
0.06	0.1	37.50	62.50	62.14	37.86
0.06	0.2	23.08	76.92	25.61	74.39
0.06	0.3	16.67	83.33	25.18	74.82
0.06	0.4	13.04	86.96	20.67	79.33
0.06	0.5	10.71	89.29	37.20	62.80

Elektrolit içerisindeki çinko oranının % 62.5'den % 89.29'a doğru artmasıyla CuZn ince film içerisinde depolanan çinko miktarının % 37.86'dan % 79.33'e çıktığı Çizelge 4.12'de görülmektedir. Elektrolit içerisindeki çinko oranı 0.5 Mol.Lt^{-1} 'de çözelti içerisindeki çinkoda çökelme meydana geldiği depolanan film içerisindeki çinko oranı farklı çıkmıştır. Elektrolit içerisine katılan bakır ve çinko madde miktarı oranları yüzdesi ile ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko madde miktar oranlarının yüzdesi ile aynı oranda bulunmadıkları görülmektedir. Bu durum Çizelge 4.12'de verilen EDX analiz sonuçlarında ve Şekil 4.58'de verilen elektrolit içeriğindeki çinko oranına göre, ince film içerisindeki çinko oranının değiştiği grafikte de görülmektedir. Bu durum literatürle uygun sağlamaktadır. Bir başka çalışmada Ashuri ve arkadaşları kalay çinko alaşımında elektrolit içerisindeki kalay oranı arttıkça depolanan çinkonun azaldığını, azaldıkça arttığını bulmuşlardır (Ashuri, 1996). Kazimierczak ve arkadaşları Kalay çinko alaşımı elektrodepolamayla üretmişler, elektrolit içerisindeki çinko artışıyla filmde depolanan çinko miktarında arttığını bulmuşlardır (Kazimierczak, 2014).

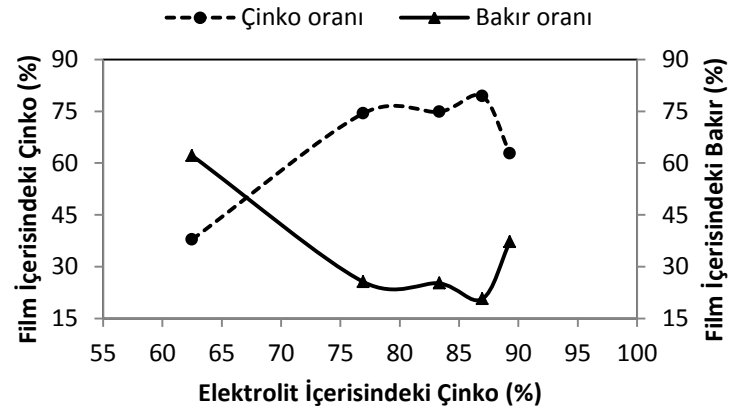


Şekil 4.58. Elektrolit içerisindeki çinko (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) değişimine etkisinin grafik gösterimi

Şekil 4.59’da ise elektrolitteki çinko oranı (%) arttıkça film içerisinde depolanan bakır miktarının (%) azaldığı görülmektedir. Şekil 4.60’da ise elektrolitteki çinko oranı değişimine göre CuZn ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko (%) oranı değişimi birlikte verilmiştir.



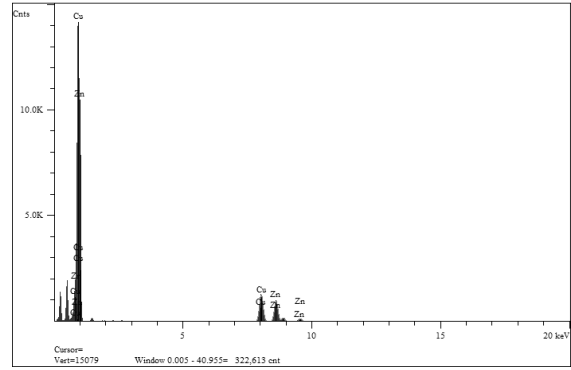
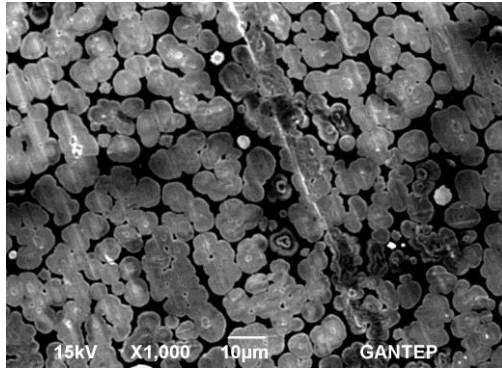
Şekil 4.59. Elektrolitteki bakır (%) değişiminin film içerisindeki bakır (%) değişimine etkisinin grafik gösterimi



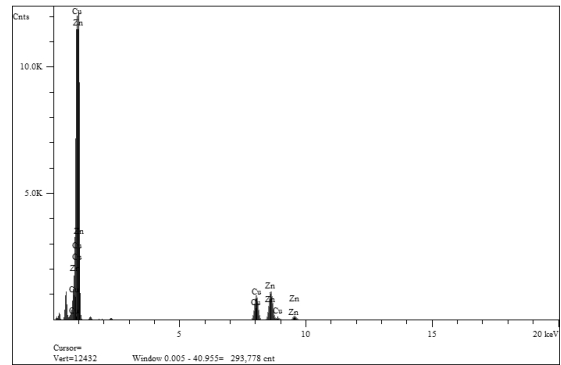
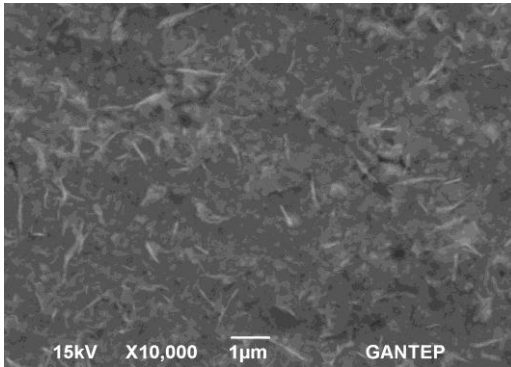
Şekil 4.60. Elektrolit içerisindeki çinko (%) değişiminin film içerisindeki çinko (%) ve bakır (%) miktarı değişimine etkisinin grafik gösterimi

4.3.6. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sodyum Sitrat Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

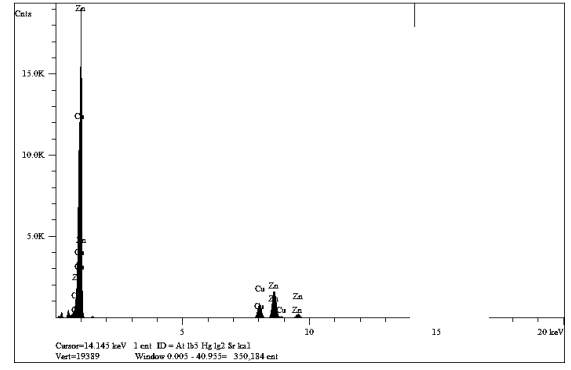
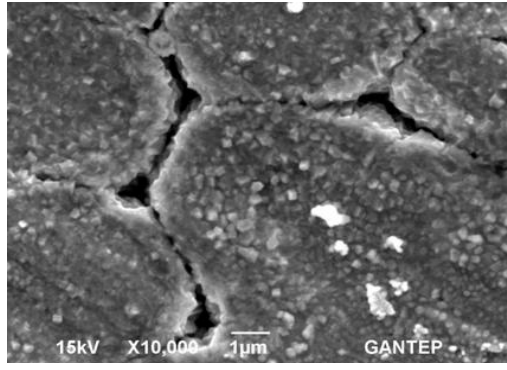
Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarları değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin banyo kompozisyonları daha önce verilen Çizelge 4.6’da görülebileceği gibi 0.1 Mol.Lt⁻¹ ile 1 Mol.Lt⁻¹ arasında değiştirilmiş ve ince filmler üretilmiştir. Ancak üretilen filmlerden 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 oranlarında üretilenlerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Analizleri yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.61, Şekil 4.62, Şekil 4.63 Şekil 4.64 ve Şekil 4.65’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde sodyum sitrat oranları değişimi ile ince filmlerin yapısal özellikleri arasında büyük farklar gösterdiği görülmektedir. Sodyum sitrat oranı artışı ile film içeriğinde daha çok oranda çinko depolandığı bakır miktarının azaldığı Çizelge 4.13’de görülmektedir.



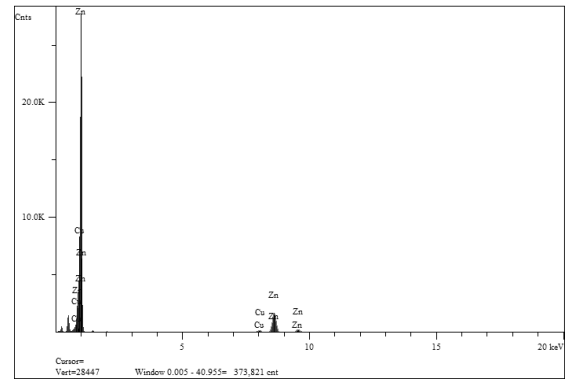
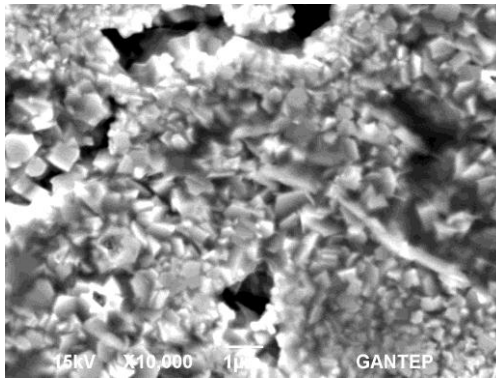
Şekil 4.61. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



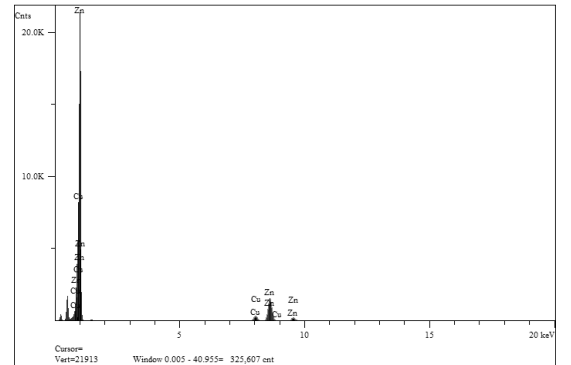
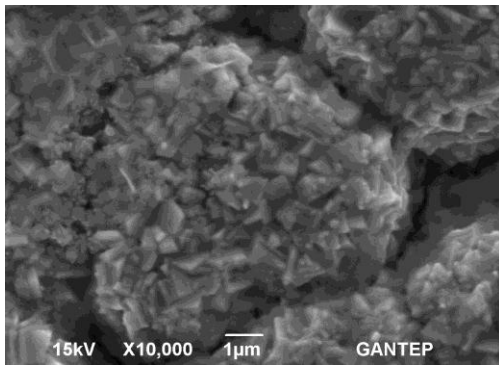
Şekil 4.62. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.63. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.64. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.7 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.65. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarı 0.9 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği

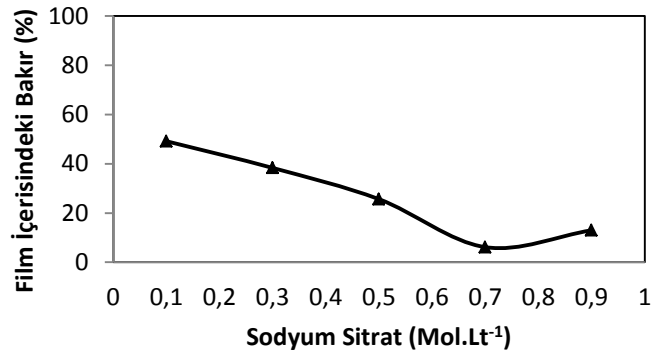
CuZn ince filmlerin üretiminde elektrolit içerisine katılan sodyum sitrat miktarı arttıkça 60 mA sabit akımda depolanma potansiyel değerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum daha önce 4.2.13 konu başlığı altında verilen CV deney sonuçları grafiklerinde de görülebilmektedir. Sodyum sitrat konsantrasyonu arttıkça, depolanma potansiyeli

katodik yönde artmakta akım yoğunluğu ise düşmektedir. Katodik yönde depolanma potansiyeli artışı ince film içerisindeki depolanan çinko miktarını arttırmaktadır. Akım yoğunluğunu sabit 60 mA tutmak için gerekli potansiyel küçültülmüştür. Buna rağmen filmde depolanan çinko miktarı oranı artmıştır. Normalde potansiyel azaltıldığında depolanan bakır miktarının artması çinkonun miktarının azalması gerekirdi. Bunun nedeni CV grafiklerinde görülebileceği gibi akım yoğunluğu sabit tutulduğu için sodyum sitrat konsantrasyonu ince film depolanma potansiyelini aşağı çektiği görülmüştür. Akım yoğunluğu sabit tutulduğundan konsantrasyon arttıkça daha yüksek potansiyel uygulanmış olduğundan filmde depolanan çinko miktarı da artmıştır. Aynı şekilde Chraibi ve arkadaşları sodyum sitrat maddesinin bakırın depolanma potansiyelini değiştirdiğini göstermişlerdir (Chraibi,2001). Zin ve arkadaşları da CuNi alaşım ince filmi sitrat banyosundan depolamışlar, elektrolit içerisindeki sitrat miktarını arttırdıklarında depolanan Ni miktarı azalmış bakır miktarı ise artmıştır (Zin, 2014).

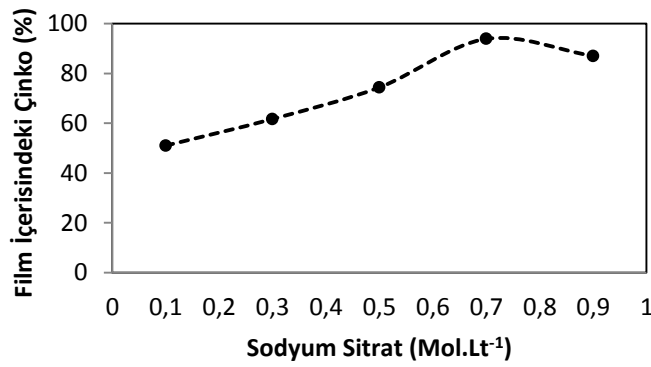
Çizelge 4.13. Elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin EDX analizleri

Sodyum Sitrat Na₃C₆H₅O₇ (Mol.Lt⁻¹)	<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>	
	Cu %	Zn %	Cu %	Zn %
0.1	23,08	76,92	49,16	50,98
0.3	23,08	76,92	38,31	61,69
0.5	23,08	76,92	25,61	74,39
0.7	23,08	76,92	6,15	93,85
0.9	23,08	76,92	13,01	86,99

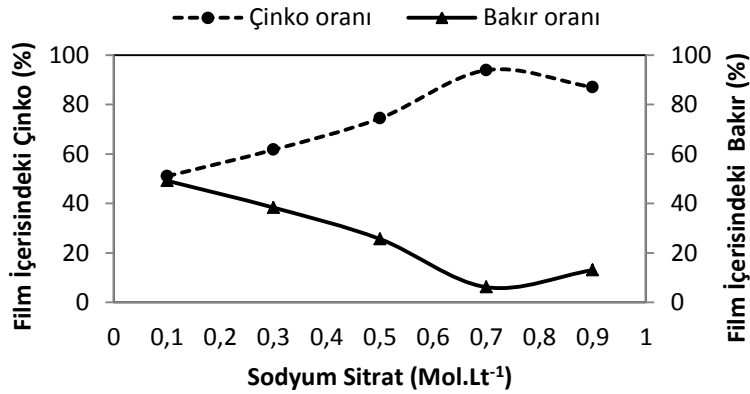
Elektrolit içerisinde sodyum sitrat miktarının 0.1 Mol.lt⁻¹'den 0.9 Mol.lt⁻¹'ye çıkartılmasıyla ince film içerisinde depolanan çinko miktarı oranı % 58.98'den %93.85'e çıkmakta ve bakır miktarı % 49.16'dan % 6.15'e düşmektedir. Bu durum Çizelge 4.13'de verilen EDX analiz sonuçlarında, Şekil 4.66'da ve Şekil 4.67'deki grafiklerde görülmektedir. Şekil 4.68'de ise elektrolitteki sodyum sitrat oranı değişimine göre CuZn ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko (%) oranları değişimi birlikte grafik olarak verilmiştir.



Şekil 4.66. EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki bakırın (%) değişim grafiği.



Şekil 4.67. EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki çinkonun (%) değişim grafiği.

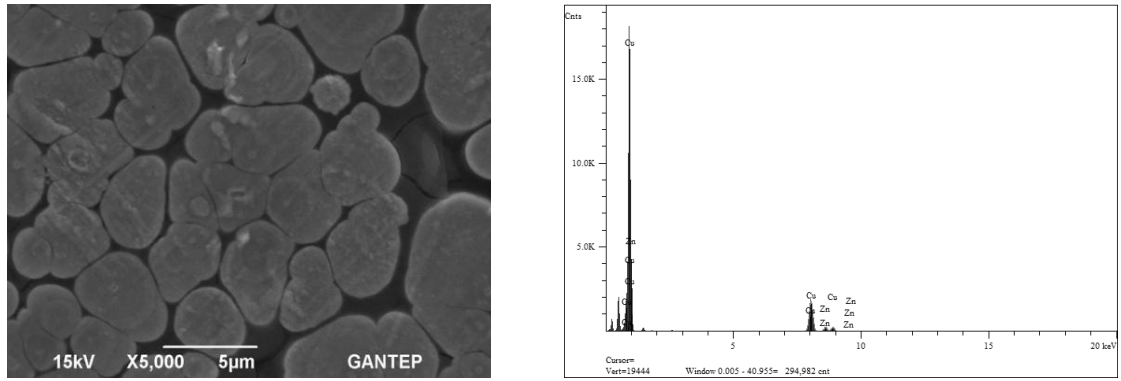


Şekil 4.68. EDX analizlerine göre elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı (Mol.Lt^{-1}) değişimine bağlı ince film içerisindeki bakır ve çinkonun (%) değişim grafiği.

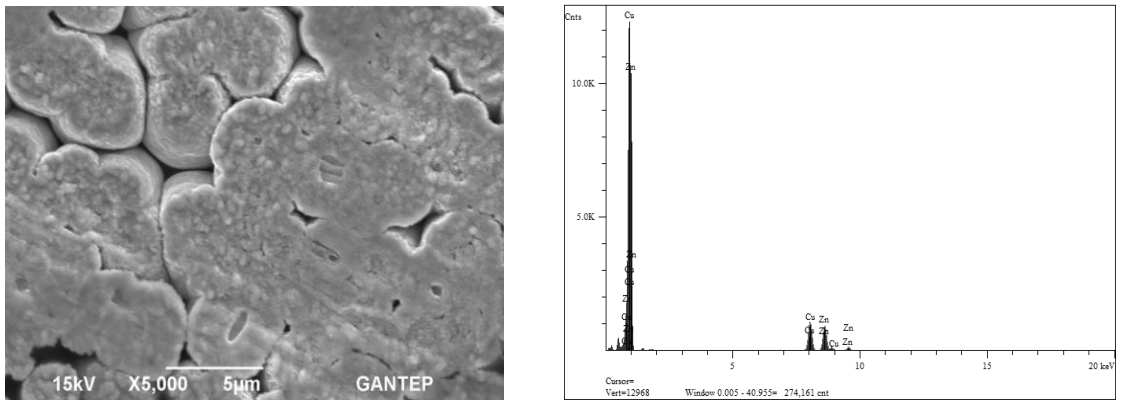
4.3.7. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki pH Değeri Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

Elektrolit içerisindeki pH değeri daha önce verilen Çizelge 4.7'deki banyo kompozisyonunda da görülebileceği gibi 4 ile 6.5 arasında değiştirilmiş ve CuZn ince

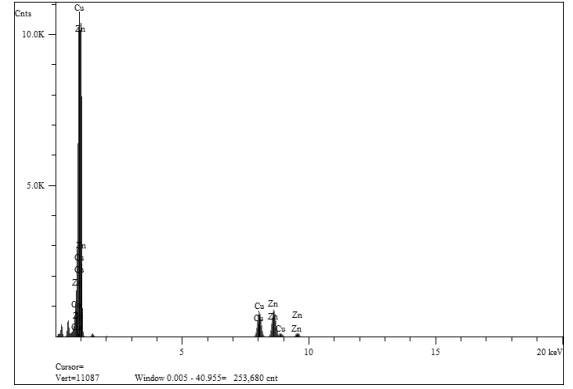
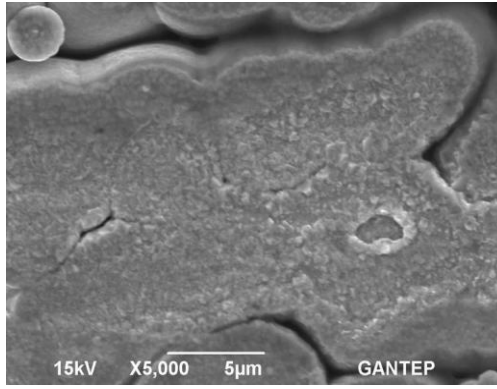
filmler üretilmiştir. Ancak filmlerden 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında üretilenlerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Analizleri yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71 Şekil 4.72 ve Şekil 4.73’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde pH değeri değişimi ile ince filmlerin yüzey görünümleri arasında büyük farklar ortaya çıktığı, pH değeri artışı ile film içeriğinde bakır ve çinkonun depolanma miktarının ve buna bağlı morfolojik özelliklerinin değiştiği görülmektedir. EDX analiz sonucu elde edilen ince film içerisindeki madde miktarları (%) oranları Çizelge 4.14’de verilmiştir. Benzer bir çalışmada elektrolitteki pH değerini değiştirerek Haerifar ve arkadaşları da MnCu alaşım ince filmi üretmişler, pH değeri arttıkça elektrolitteki akım yoğunluğunun arttığını filmde depolanan Cu miktarının azaldığını ve alınan SEM görüntülerinde filmin yüzey morfolojisinin değiştiğini bulmuşlardır (Haerifar, 2013).



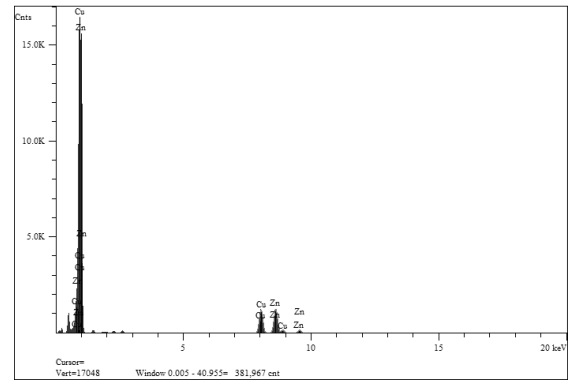
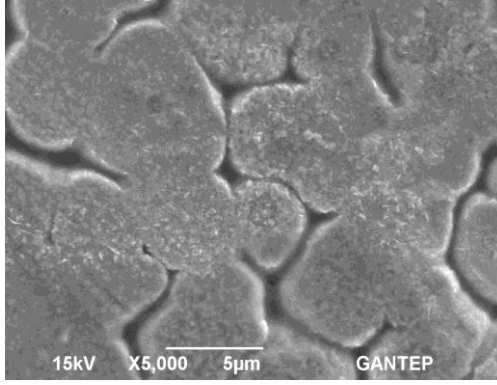
Şekil 4.69. Elektrolitteki pH değeri 4.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



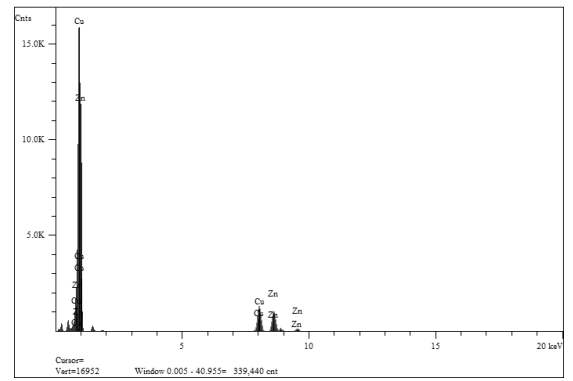
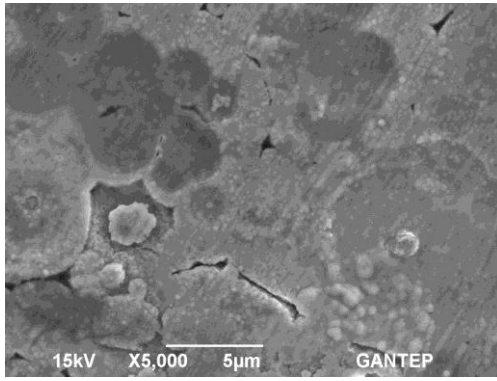
Şekil 4.70. Elektrolitteki pH değeri 5.0 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.71. Elektrolitteki pH değeri 5.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.72. Elektrolitteki pH değeri 6.0 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği

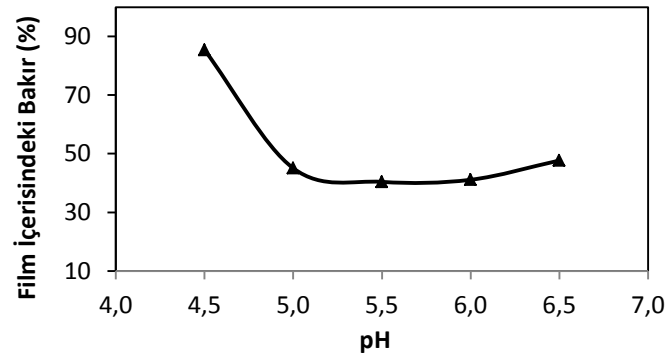


Şekil 4.73. Elektrolitteki pH değeri 6.5 olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği

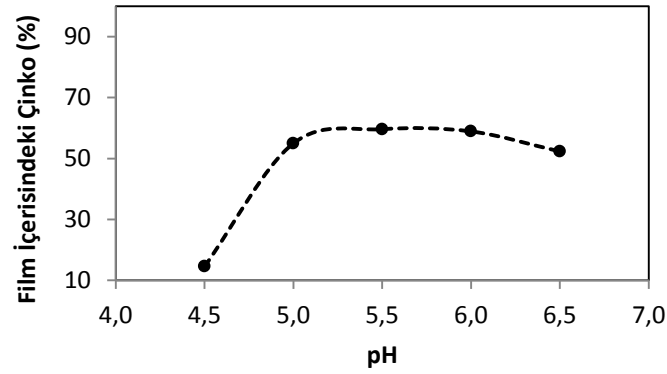
Çizelge 4.14. Elektrolit pH değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin EDX analizleri

pH	<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>	
	Cu %	Zn %	Cu %	Zn %
4.50	23,08	76,92	85,39	14,61
5.00	23,08	76,92	45,04	54,96
5.50	23,08	76,92	40,39	59,61
6.00	23,08	76,92	41,12	58,88
6.50	23,08	76,92	47,69	52,31

Elektrolit içerisindeki pH değerinin 4.5’den 6.5 değerine artırılmasıyla ince film içerisinde depolanan çinko miktarı % 14.61 ile % 59.61 arasında ve bakır miktarı % 40.39 ile % 85.39 arasında değişmektedir. Bu durum Çizelge 4.14’de verilen EDX analiz sonuçlarında, Şekil 4.74 ve Şekil 4.75’de verilen elektrolit içeriğindeki pH değerine göre ince film içerisindeki bakır ve çinko oranının değiştiği grafikte görülmektedir. Benzer bir çalışmada, 2001 yılında Karahan ve arkadaşları CuCo filmi elektrodepolama ile üretmişler, elektrolit içerisindeki pH değerinin artmasıyla daha fazla Co depolandığını, Co artışıyla da latıs parametresinin küçüldüğünü bulmuşlardır (Karahan, 2001)



Şekil 4.74. Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki bakır oranı (%) değişimi

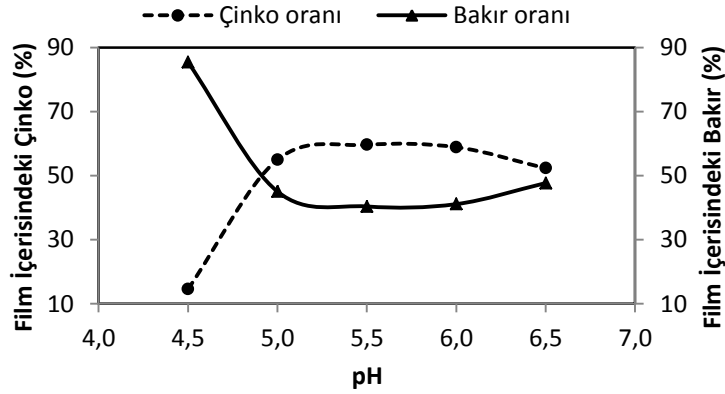


Şekil 4.75. Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki çinko oranı (%) değişimi

Elektrolit pH değeri arttığında depolamanın akım etkinliği, tane büyüklüğü ve iç gerilimi artar. Bu durum hidrojen dönüşümü reaksiyonu ve hidrojen emiliminin azaltılması ile ilgilidir. Elektrolitin pH değeri arttırıldığı zaman açık devre potansiyeli negative doğru kayar ve akım yoğunluğunu sınırlandırır azalan metali arttırmak için kutuplaşma polarizasyonu arttırılır. Metallerin açık devre potansiyelleri zamanla değişmez, potansiyel çözeltinin pH değerine bağlıdır, pH azaldığında daha fazla negatif olur. Elektrolitin pH değerinin azalmasının göstergesi hidrojen dönüşümünün ve hidrojen baloncuklarının artmasıdır ve bunlar yüzeye yapışır ve metal indirgeme reaksiyonu etki alanını azaltır ve bu hidrojen dönüşümü kütle transfer katsayısını artırır ve depolanma toz tane biçiminde veya ağaç dalları biçiminde olur. Çözeltinin pH değerinin azaltılmasıyla, H^+ iyonundaki artma nedeniyle akım yoğunluğunu artırır. H^+ iyonunun bu artışı, indirgeme potansiyelini artırır. Bu durumda büyük bir depozisyon akımı vuku bulur ve hidrojen gazı açığa çıkar, filmin yüzeyinin düzensiz büyümesine yol açar (Sahoo, 2008).

Elektrolit içerisindeki pH oranı değiştirilerek 30 mA sabit akımda üretilen ince filmlerin pH değeri arttıkça gerekli depolanma potansiyelinin de arttığı görülmüştür. Bu durum daha önce 4.2.14 konu başlığı altında verilen pH oranları değiştirilerek yapılan CV deneyleri grafiklerinde de görülebilir. CV grafiklerinde görülebileceği gibi pH değeri CuZn ince film depolanma potansiyelini değiştirmekte, potansiyelin değişmesiyle film içerisinde depolanan çinko ve bakır miktarı oranlarını değiştirmektedir. Şekil 4.76'da elektrolitteki pH değeri ile film içerisinde depolanan çinko ve bakır miktarı oranları (%) değişimi grafik olarak birlikte verilmiştir. Elektrolit içerisindeki pH değerini değiştirerek Hacıismailoğlu ve arkadaşları CuNi alaşımı

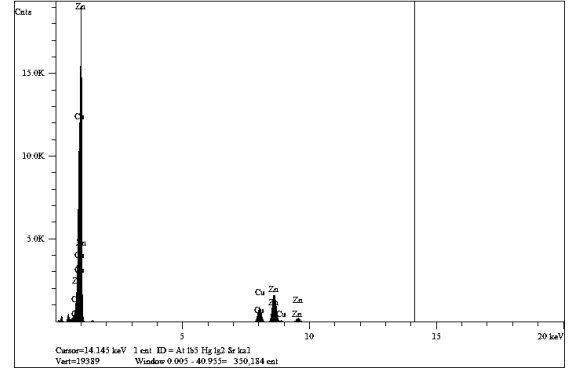
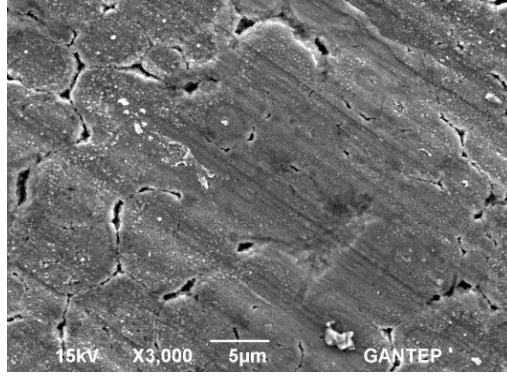
depolamışlar, pH değeri düştükçe depolanan alaşımın içerisindeki Ni miktarının arttığını Cu miktarının ise azaldığını bulmuşlardır (Hacıismailoğlu, 2011). Qiang ve arkadaşları FeCo filmi elektrodepolama ile üretmişler, pH değerini 2.0 ile 4.5 arasında değiştirdiklerinde, pH değeri arttıkça film içerisinde depolanan Co miktarı azalmış demir miktarı ise artmıştır (Qiang, 2010). Zin ve arkadaşlarıda CuNi alaşım ince filmi sitrat banyosundan depolamışlar, değişik molaritelerde elektrolitlerin pH değerleri değiştirdiklerinde depolanan ince film içeriğinde Ni miktarı artmış bakır ise azalmıştır (Zin, 2014). Chao-qun ve arkadaşları sodyum sitrat banyosunda elektrodepolama ile Ni ince filmi farklı pHdeğerlerinde üretmişler pH değeri 4'e kadar katodik yönde akım yoğunluğu artarken pH değeri 4'ü aştığında kataodik akım yoğunluğu azalmaya başlamıştır (Chao-qun, 2007).



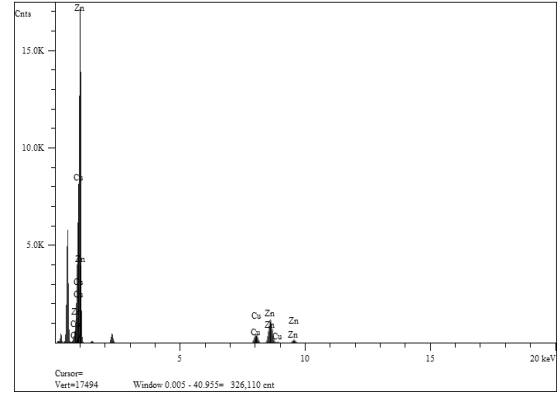
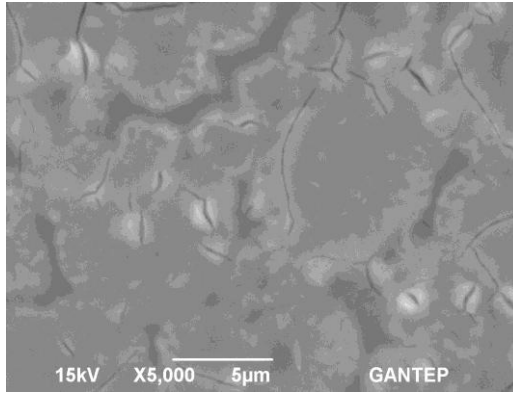
Şekil 4.76. Elektrolitteki pH oranı değişimine bağlı film içerisindeki bakır ve çinko (%) oranı değişimi

4.3.8. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

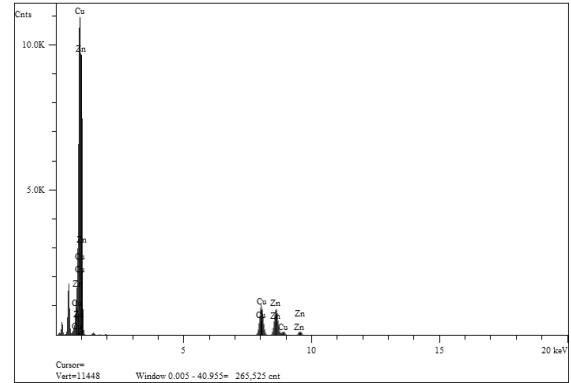
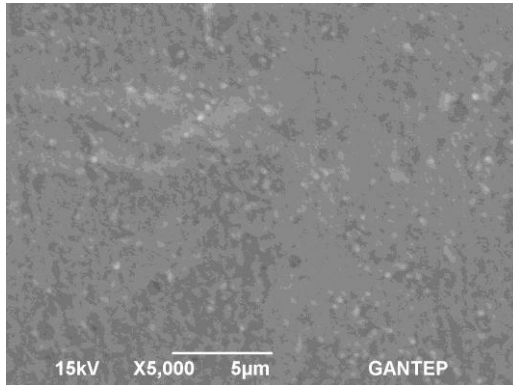
Banyo kompozisyonu Çizelge 4.8 de görülebileceği gibi elektrolit ortam sıcaklığı 20°C, 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C ısılarında sabit tutularak ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği SEM görüntüleri ve EDX analizleri ile incelenmeye çalışılmıştır. Analizleri yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79 Şekil 4.80 ve Şekil 4.81'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analizlerinde elektrolit sıcaklık değeri değişimi ile ince filmlerin yapısal özellikleri arasında büyük farklar meydana geldiği görülmektedir. Elektrolit sıcaklığı artışı ile film içerisinde depolanan bakır miktarı artmakta çinko miktarı ise azalmaktadır.



Şekil 4.77. Elektrolit sıcaklığı 20 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği



Şekil 4.78. Elektrolit sıcaklığı 30 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği

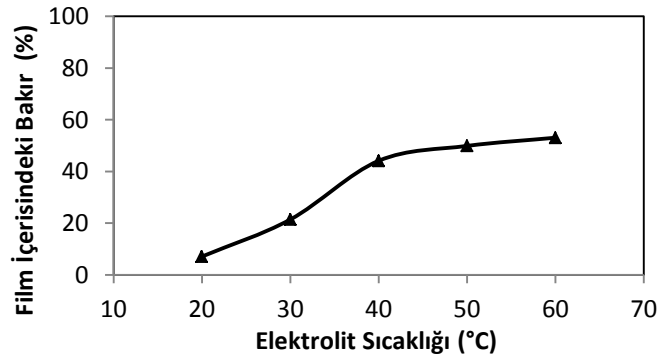


Şekil 4.79. Elektrolit sıcaklığı 40 °C olan banyo kompozisyonundan üretilen ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analiz grafiği

başka çalışmada ZnCo alaşımı üretiminde Lodhi ve arkadaşları elektrolit sıcaklığının depolanan ince film üzerindeki etkisini çalışmışlar sıcaklık arttıkça ince filmde depolanan Co miktarının arttığını bulmuşlardır (Lodhi,2007). Chao-qun ve arkadaşları sodyum sitrat banyosunda elektrodopolama ile Ni ince filmi değişik banyo sıcaklıklarında üretmişler ve banyo sıcaklığı arttıkça elektrolitten geçen akım yoğunluğunun arttığını bulmuşlardır (Chao-qun, 2007). Rashwan ZnCoCu alaşımı alkalın glisinat içeren (sülfat) banyodan çelik altlık üzerine depolayarak, banyo kompozisyonunun, katodik potansiyelde akımın ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Sıcaklık arttıkça filmde Cu miktarının daha fazla depolandığını, banyo kompozisyonu ile filmin yapısının değiştirilerek kontrol edilebildiğini göstermişlerdir (Rashwan, 2005).

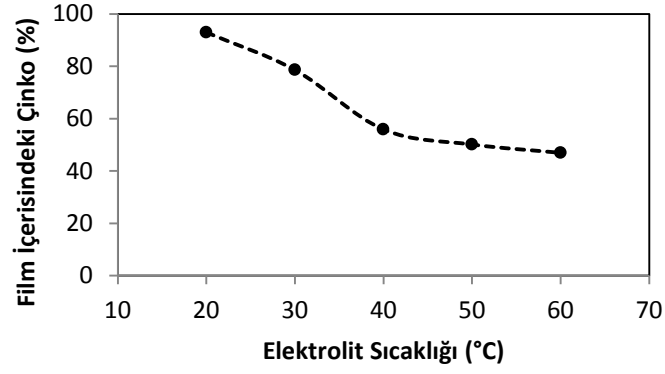
Çizelge 4.15. Elektrolit sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin EDX analizleri

Sıcaklık (°C)	<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>	
	Cu %	Zn %	Cu %	Zn %
20	23,08	76,92	7,08	92,92
30	23,08	76,92	21,43	78,57
40	23,08	76,92	44,14	55,86
50	23,08	76,92	49,89	50,11
60	23,08	76,92	53,07	46,93

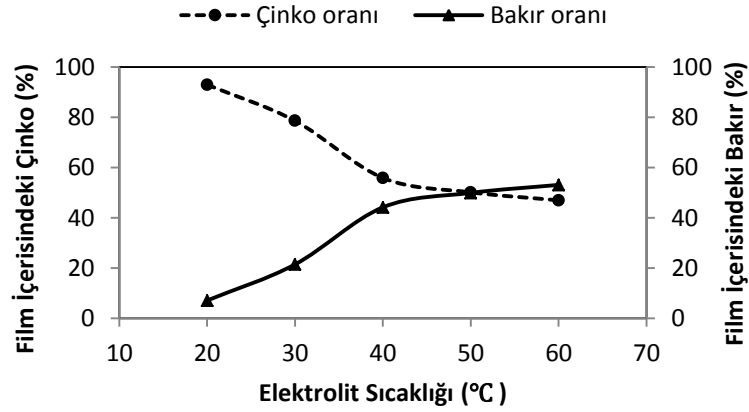


Şekil 4.82. CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit sıcaklığının (°C) film içerisindeki bakır (%) oranı değişimine etkisi

Şekil 4.83’de Elektrolit içerisindeki sıcaklıkla ince film içerisindeki çinko oranı değişiminin grafiği verilmiştir. Şekil 4.84’de ise elektrolitteki sıcaklık değişimine göre CuZn ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko (%) oranı değişimi birlikte verilmiştir.



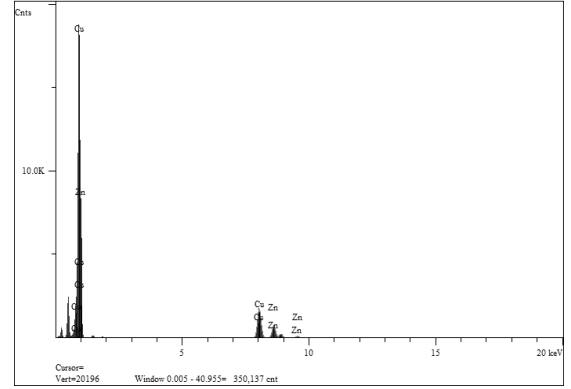
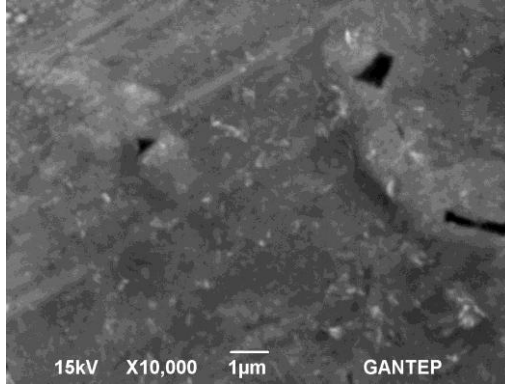
Şekil 4.83. CuZn alaşım ince film üretiminde elektrolit sıcaklığının (°C) film içerisindeki çinko (%) oranı değişimine etkisi



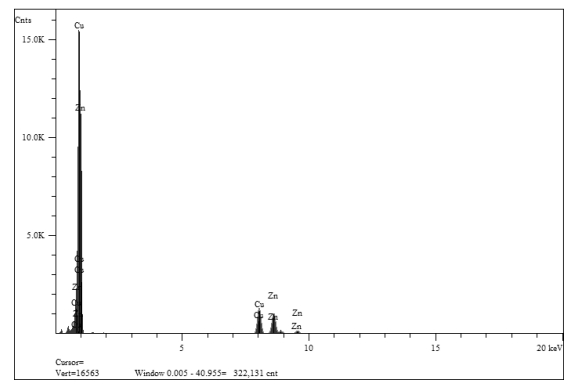
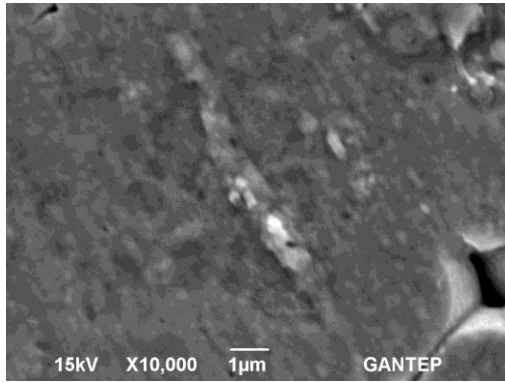
Şekil 4.84. Elektrolit sıcaklığı (°C) değişiminin ince film içeriğindeki bakır ve çinko (%) oranı değişimine etkisi

4.3.9. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki Depolama Akım Yoğunluğunun SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

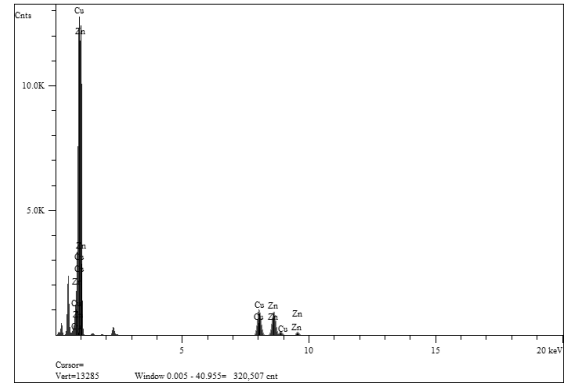
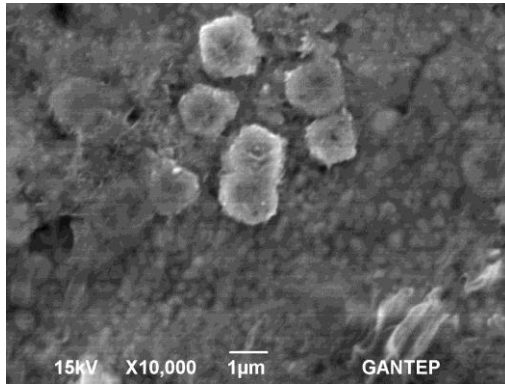
Elektrolitten geçen akım yoğunluğuna göre üretilen ince filmlerin banyo kompozisyonu Çizelge 4.9'da verilmiştir. Toplam 10 adet ince film üretilmiş ancak bunlardan 5 tanesinin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Analizleri yapılan filmlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.85, Şekil 4.86, Şekil 4.87, Şekil 4.88 ve Şekil 4.89'da verilmiştir. EDX analiz sonuçları ve SEM görüntüleri incelendiğinde düşük akım yoğunluğunda üretilen filmlerde depolanan bakır miktarının yüksek fakat tane büyüklüğünün küçük olduğu, akım yoğunluğu büyüdükçe üretilen ince filmlerin içerisindeki çinko miktarının artmasıyla tane büyüklüğünün de arttığı görülmektedir.



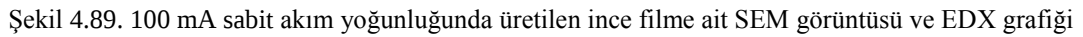
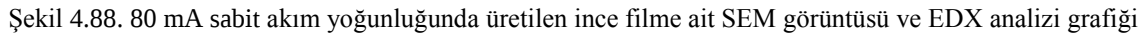
Şekil 4.85. 20 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.86. 40 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği



Şekil 4.87. 60 mA sabit akım yoğunluğunda üretilen ince filme ait SEM görüntüsü ve EDX grafiği

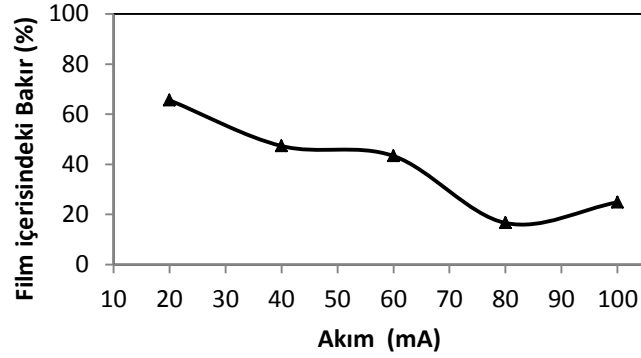


İnce film üretiminde elektrolit içerisindeki madde miktarları ve depolanma şartları akım yoğunluğu dışında sabit tutulmuştur. Akım yoğunluğu 10 mA iken uygulanan depolanma potansiyeli 2.75 V, akım yoğunluğu 100 mA olduğunda ise uygulanan depolanma potansiyeli 3.90 V olmaktadır. 20 mA de ince film içerisinde depolanan bakır miktarı % 65.55 iken 100 mA de % 24.87'ye düşmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça CuZn ince film içerisinde depolanan bakır miktarı azalmakta çinko miktarı ise artmaktadır.

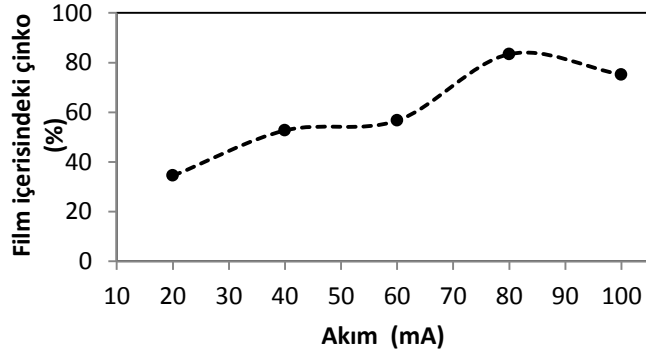
Çizelge 4.16. Elektrolitteki akım yoğunluğu değişimine göre EDX analiz sonuçları

Akım (mA)	<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>	
	Cu %	Zn %	Cu %	Zn %
20	28.57	71.43	65.55	34.45
40	28.57	71.43	47.31	52.69
60	28.57	71.43	43.33	56.67
80	28.57	71.43	16.62	83.38
100	28.57	71.43	24.87	75.13

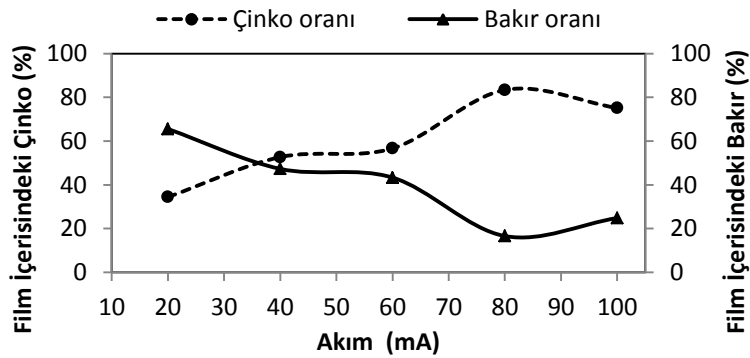
Bu durum Çizelge 4.16 da verilen EDX analiz sonuçlarında ve Şekil 4.90’da verilen elektrolit içerisinde geçen akıma göre bakır oranı değişimi grafiğinde de görülmektedir. Şekil 4.91’de elektrolit içerisinde geçen akım ile ince film içerisindeki çinko oranı değişiminin grafiği verilmiştir. Şekil 4.92’de ise elektrolitteki akım değişimine göre CuZn ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko (%) oranı değişimi birlikte verilmiştir.



Şekil 4.90. Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki bakır (%) oranı değişimine etkisinin grafik olarak gösterimi



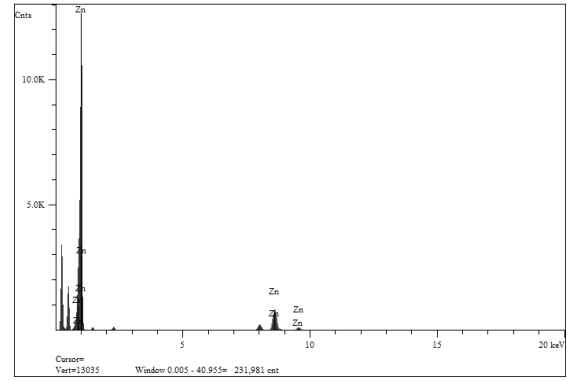
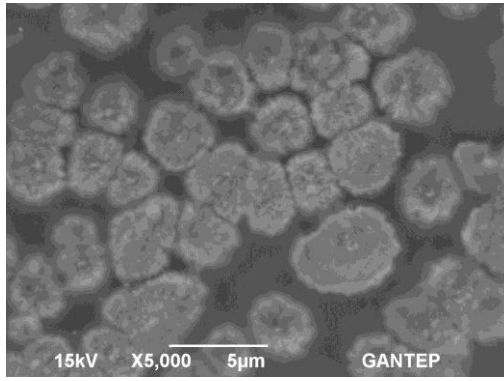
Şekil 4.91. Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki çinko (%) oranı değişimine etkisinin grafik olarak gösterimi



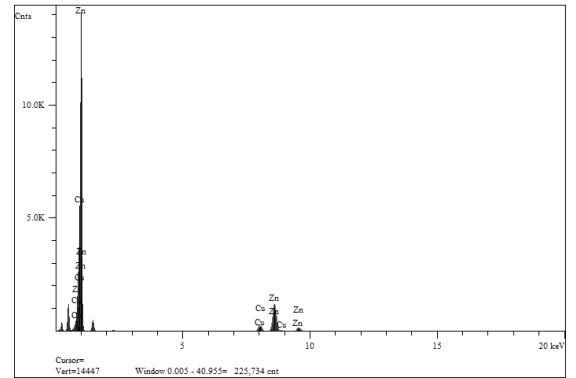
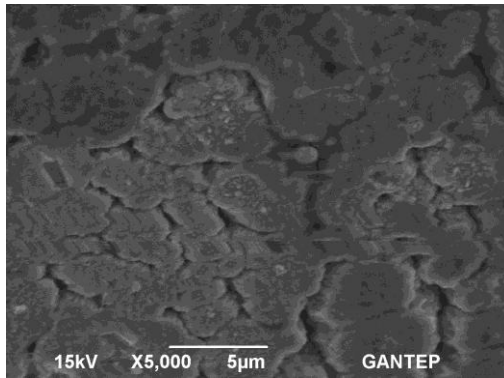
Şekil 4.92. Elektrolitteki akım (mA) değişiminin film içerisindeki bakır ve çinko (%) miktarı değişimine etkisinin grafik gösterimi

4.3.10. CuZn Alaşım İnce Film Üretiminde Elektrolitteki İnce Film Üretim Süresi Değişiminin SEM ve EDX Analizleri İle İncelenmesi

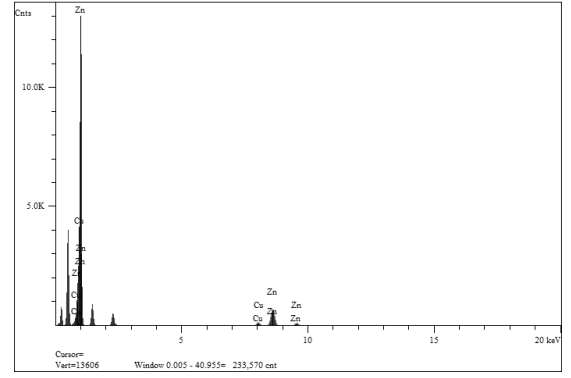
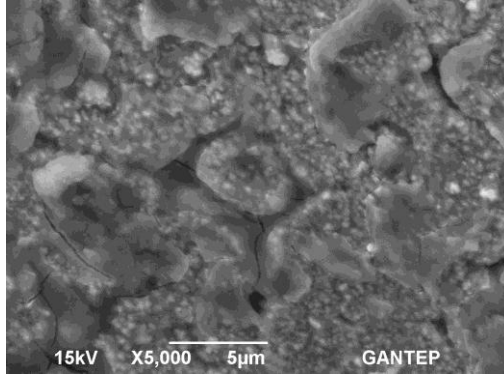
Banyo kompozisyonu Çizelge 4.10’da görülebileceği gibi ince film üretim süresi 10 dakika ile 60 dakika arasında alınarak ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği SEM görüntüleri ve EDX analizleri ile incelenmeye çalışılmıştır. Analizleri yapılan ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX grafikleri Şekil 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95, Şekil 4.96, Şekil 4.97 ve Şekil 4.98’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDX analizlerinde üretim süresi değişimi ile ince filmlerin madde içeriğinde çok fazla bir değişimin ortaya çıkmadığı ancak kristal yapılaşmada farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Özellikle ilk 10 dakikada üretilen ince filmin kristalleşmesinin yetersiz olduğu görülmektedir.



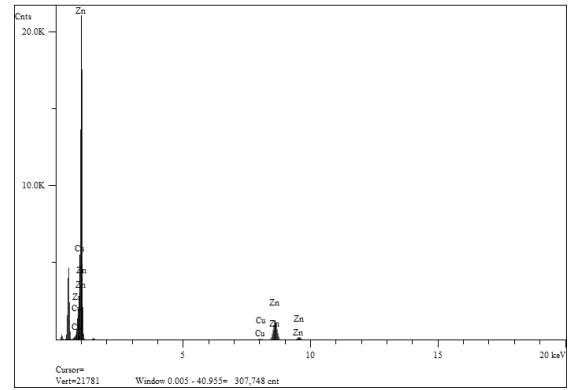
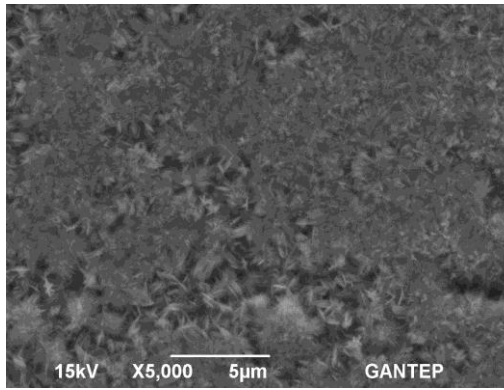
Şekil 4.93. Üretim süresi 10 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği



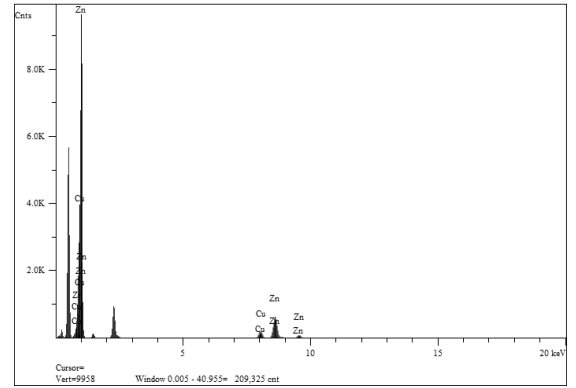
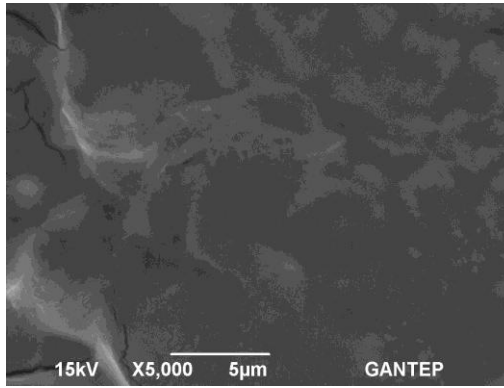
Şekil 4.94. Üretim süresi 20 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği



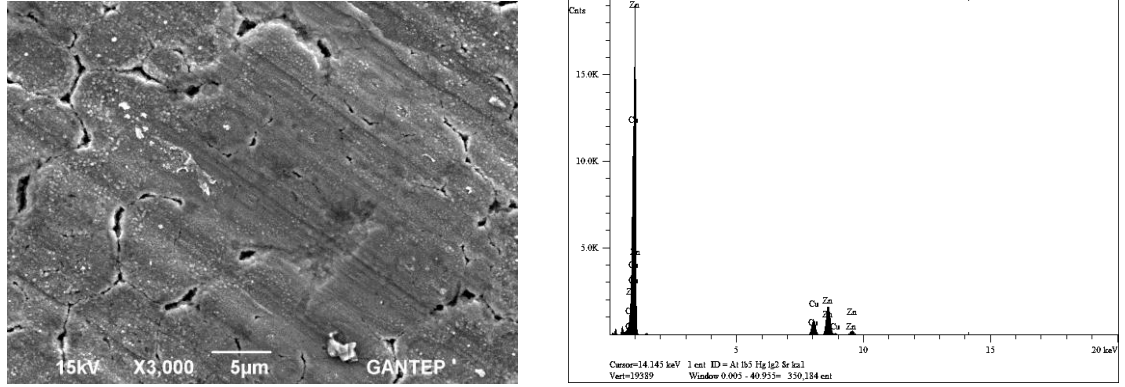
Şekil 4.95. Üretim süresi 30 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği



Şekil 4.96. Üretim süresi 40 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği



Şekil 4.97. Üretim süresi 50 dk olan Cu_{1-x}Zn_x ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği

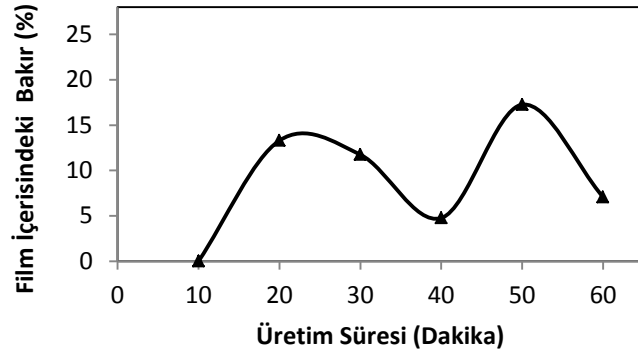


Şekil 4.98. Üretim süresi 60 dk olan CuZn ince filmin SEM görüntüsü ve EDX analizi grafiği

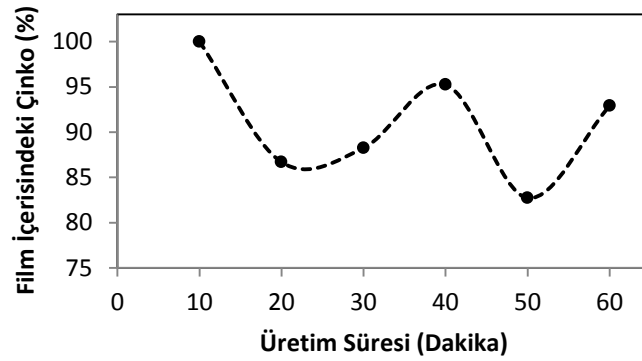
Çizelge 4.17. İnce film üretim süresi değişimine göre EDX analiz sonuçları

Süre (Dakika)	Elektrolitteki		Filmdeki	
	Cu %	Zn %	Cu %	Zn %
10	23.08	76.92	0	100
20	23.08	76.92	13.30	86.70
30	23.08	76.92	11.74	88.26
40	23.08	76.92	4.76	95.24
50	23.08	76.92	17.26	82.74
60	23.08	76.92	7.08	92.92

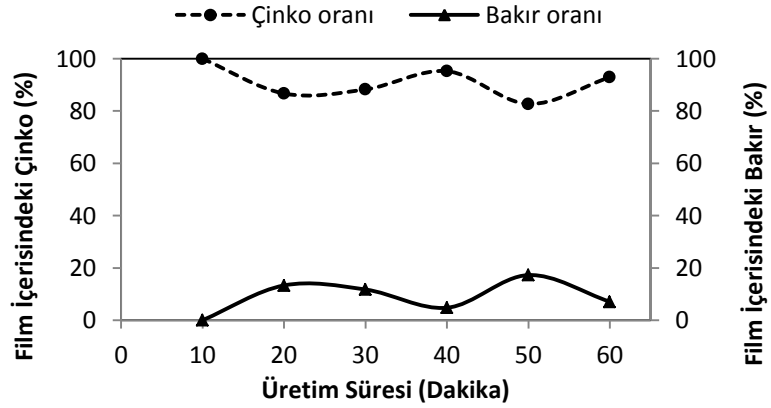
İnce film üretim süresinin artışı film içeriğine büyük oranda etki etmemektedir. Ancak çok az bakır düzeyinde artış olmaktadır. Bunun nedeni elektrolit üzerinden 60 mA sabit akım geçmesi için uygulanan potansiyel değeri deney süresi uzadıkça düşmesinden kaynaklanabilir. 60 mA sabit akımı koruyabilmek için potansiyel değerinde küçük miktarda düşmeler meydana gelmektedir. Potansiyel değer düşmesiyle CuZn alaşımı içerisinde daha fazla bakır depolanmaktadır. Bu durum Çizelge 4.17’de verilen EDX analiz sonuçlarında ve Şekil 4.99’da üretim süresi ile bakır oranı değişimi grafiğinde görülmektedir. Şekil 4.100’de üretim süresi ile ince film içerisindeki çinko oranı değişiminin grafiği verilmiştir. Şekil 4.101’de ise elektrolitteki sıcaklık değişimine göre CuZn ince film içerisinde depolanan bakır ve çinko (%) oranı değişimi birlikte verilmiştir.



Şekil 4.99. CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki bakır miktarı (%) değişimine etkisi



Şekil 4.100. CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki çinko miktarı (%) değişimine etkisi



Şekil 4.101. CuZn alaşım ince film üretim süresi değişiminin film içerisindeki çinko miktarı (%) değişimine etkisi

4.4. CuZn Alaşım İnce Filmlerin XRD Analizleri İle İncelenmesi

Bu konu içerisinde Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin XRD analizi incelemeleri yapılmıştır. CuZn alaşım ince filmlerin XRD analizinin yapılabilmesi için faz yapıları hakkında bilgi sahibi olunması gerekir. Konuyla ilgili bilgiler 1.1.6 konu

başlığı içerisinde verilmiştir. CuZn alaşım filmlerin XRD ölçümlerinden alınan verilerinden kristal yapıları belirlendi sonuçları konu başlıkları altında incelenerek literatürle karşılaştırıldı.

Saf bakır kristal yapısı yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda, saf çinko kristal yapısı ise hexagonal yapıdadır. CuZn alaşımları ise içerdiği Cu ve Zn oranlarına göre kristal yapılarda FCC, BCC ve basit kübik yapılarda bulunabilmektedir. Literatürden elde edilen bilgilerden faydalanılarak ve 3.3.1.1 konu başlığı altında açıklanan kristal yapıların belirlenmesi yöntemiyle yapılan hesaplamalarla deneyde üretilen ince filmlerin XRD verileri sonuçları analiz edilmeye çalışılmıştır. Yapılan incelemelerde üretilen ince filmlerin FCC, BCC ve HCP yapıda olduğu görülmüştür. Filmlerin çoğunluğunun BCC yapıda olduğu, bazı filmlerde her iki kristal yapının birlikte bulunduğu tespit edilmiştir.

CuZn alaşımları α , ($\alpha + \beta$), β , ($\beta + \gamma$), γ fazlarında bulunabilmektedir. Bu durum daha önce Şekil 1.5 de verilen CuZn alaşımları faz dönüşüm grafiğinde de görülmektedir. Yaptığımız incelemede üretilen filmlerin faz yapılarının literatür ile uyumlu olduğu faz yapılarının α , ($\alpha + \beta$), β , ($\beta + \gamma$), γ fazlarından oluştuğu görülmüştür.

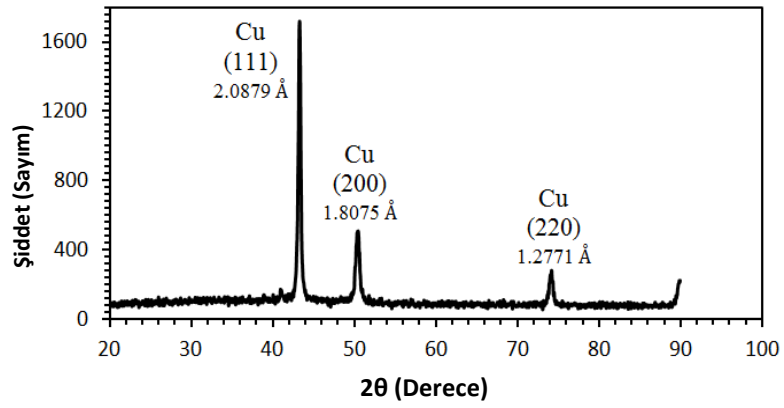
XRD analizi ile incelenen filmlerin grafikleri, kristal yapı yönelimleri (miller indisleri) ve yapıları ile hesaplanan latis parametreleri çizelge halinde verilmiştir.

4.4.1. Sodyum Sitratla Üretilen Bakır İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi

Sodyum sitrat içeren Cu ince filmin yapılan XRD analizinde elde edilen grafik Şekil 4.102’de verilmiştir. XRD analizinde elde edilen verilere göre yapılan hesaplamalarda ince filmin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda olduğu ve (111), (200) ve (220) yönelimlerinde pikler verdiği tespit edilmiştir. Yang ve arkadaşları da Cu için yapmış oldukları XRD analizinde piklerin değerini aynı şekilde (111), (200) ve (220) olarak bulmuşlardır (Yang, 2007). XRD analizi sonuçları ile ilgili veriler Çizelge 4.18 içerisinde verilmiştir.

Çizelge 4.18. Sodyum sitrat banyosundan üretilen çinko (Zn) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi

CuSO ₄ .5H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	2 θ (Derece)	d (Å°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a)
0.06	43.3	2.0879	1586	0.348	111	0.399



Şekil 4.102. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$ olan çözeltiden üretilen ince filmin XRD grafiği

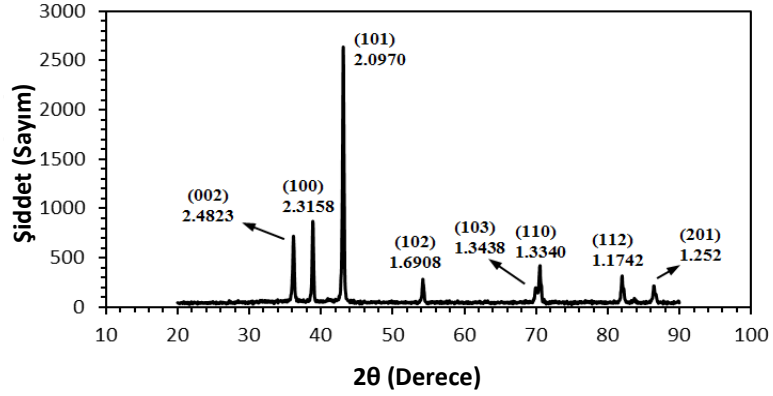
Cu ince filmin XRD analiz sonuçları verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda %100 bakırdan oluşan ince filmin tane büyüklüğünün 110 nm, mikro-birim şekil değiştirme değerinin 0.0828, ve latis parametresi $a=0.399$ olarak bulunmuştur.

4.4.2. Sodyum Sitratla Üretilen Çinko İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi

Sodyum sitrat içeren Zn ince filmin XRD analizinde elde edilen grafik Şekil 4.103'de verilmiştir. XRD analizinde elde edilen verilere göre yapılan hesaplamalarda Zn ince filmin kristal yapısının hexagonal ve hacim merkezli kübik (HCP) yapıda olduğu tespit edilmiştir. En güçlü pik değerini $2\theta=43.102^\circ$ de, (101) yöneliminde vermiş ve latis parametresi $a=0.267$, $c=0.496$ olarak bulunmuştur. Ramanuskas ve arkadaşları da Zn için yapmış oldukları XRD analizinde pik değerlerini Şekil 4.103'de verilen grafikteki gibi bulmuşlardır (Ramanuskas, 1997). Zn ince filmin XRD analizi verileri ve latis parametresi ile ilgili hesaplama sonuçları Çizelge 4.19 içerisinde verilmiştir.

Çizelge 4.19. Sodyum sitrat banyosundan üretilen çinko (Zn) ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mol.Lt^{-1})	2θ (Derece)	d ($\text{\AA}$)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a)	(c)
0.2	43.102	2.0970	2569	0.236	101	0.267	0.496



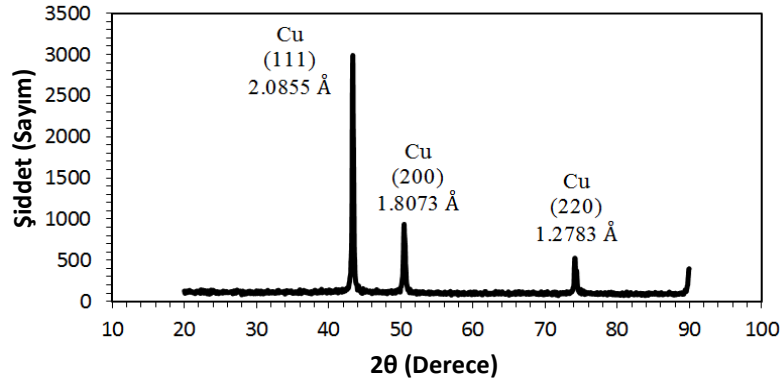
Şekil 4.103. Sodyum sitrat+Zn içeren çözeltiden üretilen ince filmin XRD analiz grafiği

4.4.3. Sodyum Sitrat İçermeyen Banyodan Üretilen Cu-Zn İnce Filmin XRD Analizi İle İncelenmesi

Saf su içerisine sadece çinko ve bakır katılarak üretilen ince filmin, XRD ölçümleri sonucu elde edilen verilerinin grafiği Şekil 4.104’de verilmiştir. Yapılan incelemede ince filmin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda olduğu tespit edildi. En güçlü pik değerini $2\theta=43.351^\circ$ de vermiş yönelimi (111), latis parametresi $a=0.430$ olarak bulunmuştur. EDX analizlerinde ince filmin içeriğinde %100 bakır depolandığı ve XRD analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Cu ince filmin XRD pikleri grafikte görüldüğü gibi (111), (200) ve (220) olarak bulunmuştur. Aynı şekilde Xing-yuan ve arkadaşları da Cu ince filmin XRD piklerini (111), (200) ve (220) olarak bulmuşlardır (Xing-yuan, 2012). Sodyum sitratsız üretilen CuZn ince filmin XRD analizi verileri ve latis parametresi ile ilgili hesaplama sonuçları Çizelge 4.20 içerisinde verilmiştir.

Çizelge 4.20. Sodyum sitrat içermeyen bakır+çinko içeren ince filmin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemi ve örgü parametresi

2θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
43.351	2.0855	2847	0.235	111	0.430



Şekil 4.104. Sodyum sitratsız CuZn ince filmin XRD analiz grafiği

4.4.4. Elektrolitteki Cu Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

Elektrolit içerisindeki bakır miktarları 0.02 Mol.Lt^{-1} ile 0.10 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilmiştir. CuZn ince filmlerin XRD analizlerinde 0.02 Mol.Lt^{-1} bakır içeren elektrolitten elde edilen ince filmin EDX analizlerinde de tespit edildiği gibi %100 çinkodan oluştuğu, XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi ince filmin çinkoya ait piklerden oluştuğu ve hexagonal yapıda olduğu, 0.04 Mol.Lt^{-1} bakır içeren elektrolitten elde edilen ince filmin EDX analizlerinde %100 çinkodan oluştuğu ancak XRD grafiklerinde de görüldüğü gibi içerisinde CuZn alaşıma ait piklerin oluştuğu görülmüştür.

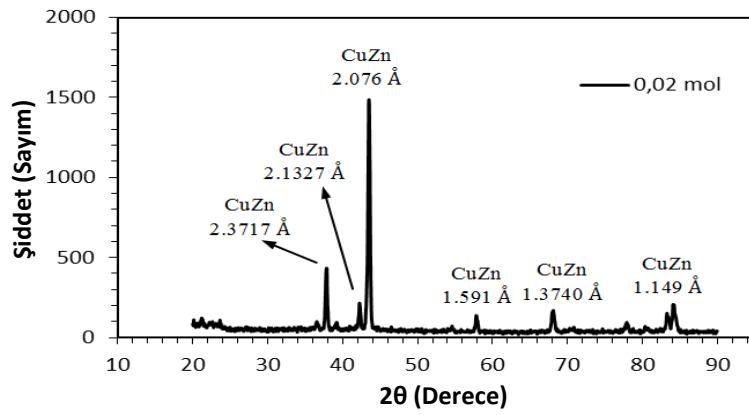
Çizelge 4.21. Bakır oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

CuSO ₄ .5H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	2θ (Derece)	d(Å°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
0.02	43.561	2.0760	1506	0.283	111	0.286
0.04	43.256	2.0899	1226	0.468	110	0.307
0.06	43.201	2.0924	1861	0.382	110	0.286
0.08	43.240	2.0906	735	0.579	110	0.300
0.10	42.306	2.1346	586	0.541	111	0.179

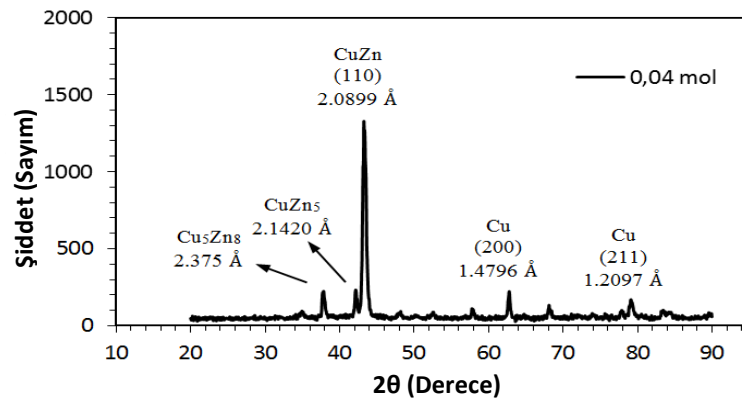
Diğer üretilen filmlerden 0.06 Mol.Lt^{-1} ve 0.08 Mol.Lt^{-1} çinko içeren elektrolitten üretilen ince filmlerin ise cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu 0.10 Mol.Lt^{-1} bakır içeren elektrolitten elde edilen ince filmin ise yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde Page elektrodepolama ile ürettiği

CuZn ince filmin, bakır ve çinko oranına göre FCC ve BCC yapıda bulunabildiğini, bazı filmlerin her iki kristal yapı özelliğini beraber gösterdiğini bulmuştur (Page, 2001). CuZn ince filmlerin XRD analizlerinde bulunan kristal yapı yönelimleri ve latis parametresiyle ilgili yapılan hesaplama sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Şekil 4.105’de 0.02 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği görülmektedir. EDX analizlerinde %100 çinko içerdiği tespit edilmiştir. SEM analizlerinde de saf çinko tanelerinin görünümünde görüntüler elde edilmiştir. Saf çinkonun verdiği ana pikler elde edilmiş ancak küçük kaymalar meydana gelmiştir. Bunun nedeninin EDX analizinde tespit edilemese de CuZn faz diyagramında görülen η fazından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.105 İçeriği 0.02 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

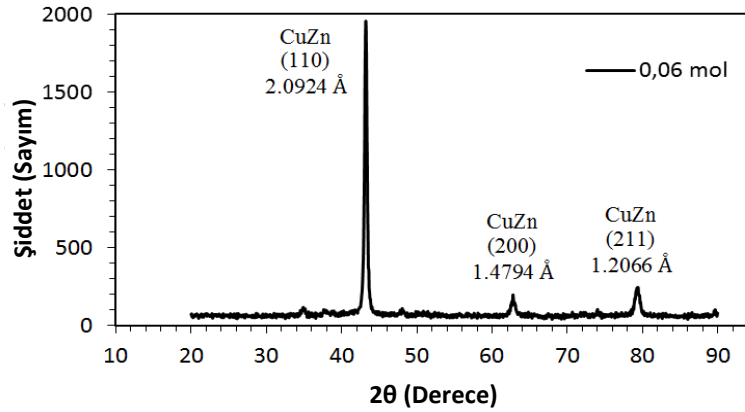


Şekil 4.106. İçeriği 0.04 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.106’da 0.04 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği görülmektedir. EDX analizlerinde %100 çinko içerdiği tespit edilmiştir.

SEM analizlerinde de çinko tanelerinin görüntüleri elde edilmiş, ancak film içerisindeki tane boyutlarında şekil değişimi ve küçülmeler görülmektedir. XRD analizlerinde EDX analizinden farklı olarak CuZn pikleri tespit edilmiştir. Grafikte piklerin yönelimleri verilmiştir. XRD analizlerinde cismin BCC yapıda olduğu tespit edilmiştir.

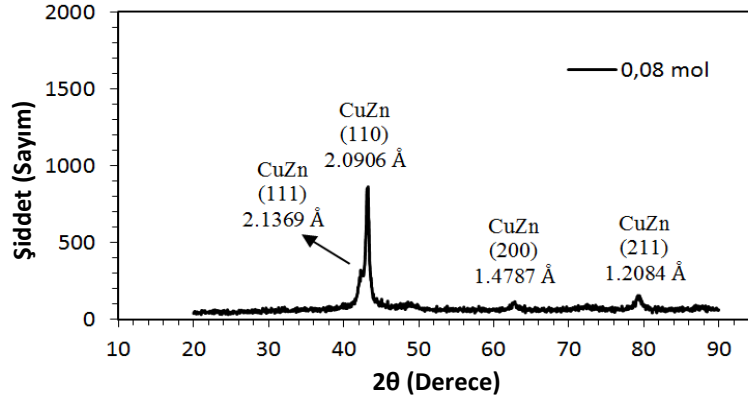
Şekil 4.107’de 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği görülmektedir. EDX analizlerinde üretilen CuZn alaşım ince film içerisinde %25.61 Cu, %74.39 Zn depolandığı tespit edilmiştir. SEM analizlerinde de granüler yapıda Cu ve Zn tanelerinin görünümünden farklı olarak CuZn alaşımına ait tanelerinin oluştuğu görülmüştür. XRD analizlerinde de Şekil 4.107’de görüldüğü gibi 2θ değeri 43.201° lik açıda en şiddetli yönelimi (110) olmak üzere (200), (211) doğrultusunda pikler vermiş ve kristal yapısının BCC yapıda olduğu tespit edilmiştir.



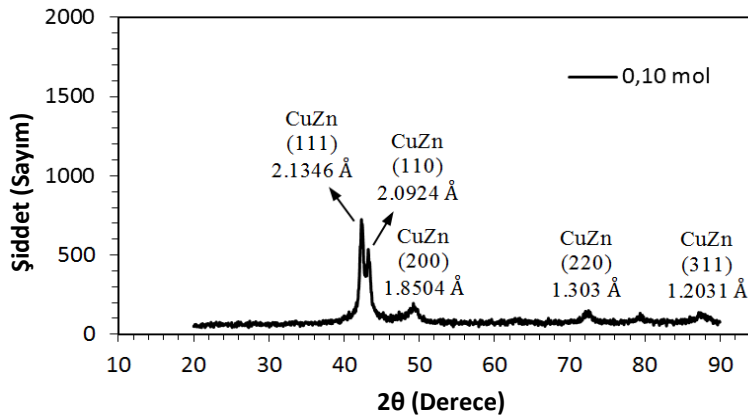
Şekil 4.107. İçeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.108’de 0.08 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği görülmektedir. EDX analizlerinde üretilen CuZn alaşım ince film içerisinde %36.54 Cu, %63.46 Zn depolandığı tespit edilmiştir. SEM analizlerinde de granüler yapıda CuZn alaşımına ait tanelerinin oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.108’deki XRD analizinde görüldüğü gibi 2θ değeri 43.240° lik açıda en şiddetli yönelimi (110) olmak üzere (200), (211) doğrultusunda pikler vermiş ve kristal yapısının ağırlıklı olarak BCC yapıda ve β fazında olduğu tespit edilmiştir. Daha önce verilen CuZn faz dönüşüm grafiğinde de görülebileceği gibi kristal yapıda BCC ve FCC yapı birlikte bulunabilmektedir. Şekil 4.108’deki XRD grafiğinde görüldüğü gibi 42.258° de (111) yöneliminde FCC yapıya ait α fazında bulunan pik tespit edilmiştir. Bu sonuç bize ince filmin kristal yapısının α+β fazından oluştuğu, FCC ve BCC yapı özelliği gösterdiğini

vermektedir. Bu sonuçlara benzer De Micco ve arkadaşları CuZn alaşımı XRD analizleri ile incelemişler, analiz sonucu XRD piklerinin (110), (200) ve (211) doğrultularında, kristal yapısının β fazında ve $\alpha+\beta$ fazının birlikte bulunabildiğini göstermişlerdir (De Micco, 2008).



Şekil 4.108. İçeriği 0.08 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

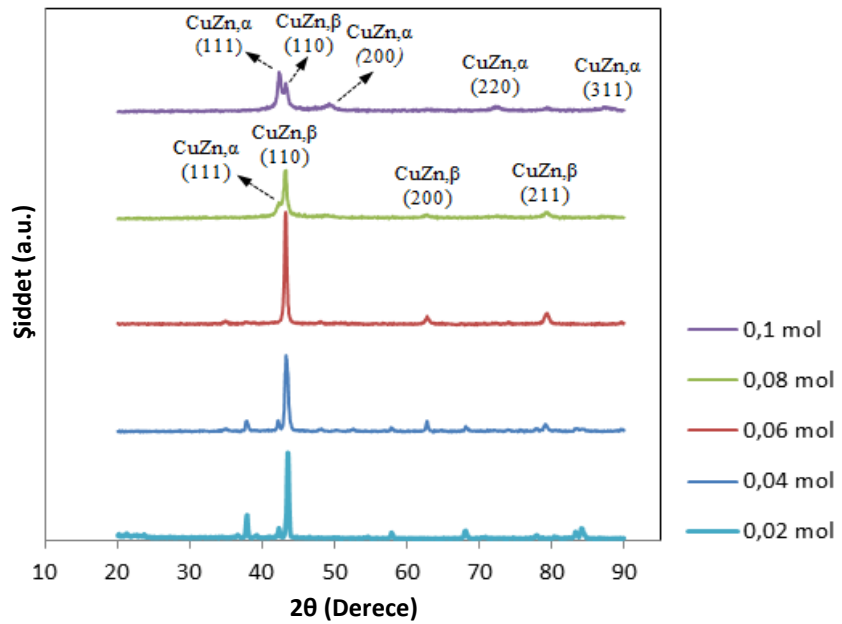


Şekil 4.109. İçeriği 0.10 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.109’da 0.10 Mol.Lt⁻¹ bakır içeren elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği görülmektedir. EDX analizlerinde filmin içerisinde %52.34 Cu, %47.66 Zn depolandığı tespit edilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi 2θ değeri 42.306° lik açıda en şiddetli yönelimi (111) olmak üzere (220), (311) doğrultusunda pikler vermiş ve kristal yapısının ağırlıklı olarak FCC yapıda ve α fazında olduğu tespit edilmiştir. Daha önce verilen CuZn faz dönüşüm grafiğinde de görülebileceği gibi kristal yapıda BCC ve FCC yapı birlikte bulunabilmektedir. Grafikte görüldüğü gibi 43.202° de (110) yöneliminde

BCC yapıya ait β fazında bulunan pik tespit edilmiştir. Bu sonuç bize ince filmin kristal yapısının $\alpha+\beta$ fazından oluştuğu, FCC ve BCC yapı özelliği gösterdiğini vermektedir.

Şekil 4.110'da Cu oranı değişimine göre üretilen imce filmlerin XRD analiz grafikleri toplu olarak verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi Cu konsantrasyonuna bağlı olarak ince film içeriğinde meydana gelen değişimler XRD grafiklerinde görülmektedir. İnce filmlerin kristal yapıları bakır oranının artışıyla beraber HCP yapıdan BCC yapıya ve FCC yapıya doğru değişmiştir. Film içerisinde α , β ve γ fazlarına ait pikler görülmekte, en güçlü olanı pikler β fazına ait olan (110) yöneliminde, α fazına ait pikler ise (111) yönelimindedir. Grafikte de görüldüğü gibi 0.08 Mol.Lt⁻¹ ve 0.10 Mol.Lt⁻¹'de üretilen ince filmlerin $\alpha+\beta$ fazlarını birlikte içerdiği, 0.08 Mol.Lt⁻¹ 'de üretilen ince film ağırlıklı olarak kristal yapısının BCC özellik gösterirken Cu miktarı artışı ile kristal yapısı ağırlıklı olarak FCC özellik göstermektedir. Bu sonuçlar literatürle uyumlu olup aynı şekilde Juskenas'da CuZn filmin α , $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$, γ fazlarında ayrı ayrı veya beraber bulunabildiğini göstermiştir (Juskenas, 2007).



Şekil 4.110. İçeriği 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA'de üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri

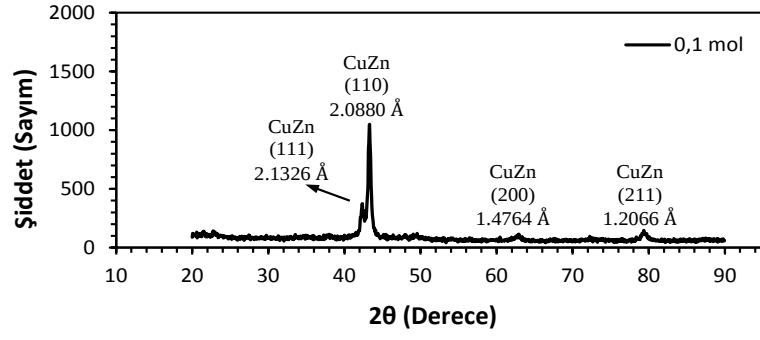
4.4.5. Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

Elektrolit içerisindeki çinko miktarları 0.1 Mol.Lt⁻¹ ile 0.5 Mol.Lt⁻¹ arasında değiştirilmiş ve üretilen her bir CuZn ince film için XRD analizi yapılmıştır. EDX

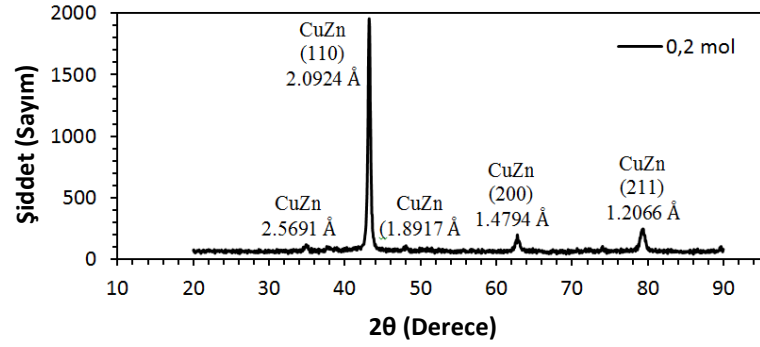
analizlerinde 0.1 Mol.Lt⁻¹ çinko içeren elektrolitten üretilen ince filmde %62.14 bakır, %37.86 çinko depolandığı tespit edilmiştir. Şekil 4.111'deki XRD analiz grafiğinde görüldüğü gibi ince filmin kristal yapısının ağırlıklı olarak BCC yapıya ait (110), (200) ve (211) yöneliminde piklerden oluştuğu ancak içerisinde FCC yapıya ait (111) yöneliminde bir pikinde bulunduğu içerisinde hem α fazı hem de β fazının birlikte olduğu görülmektedir. 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ miktarlarında üretilen ince filmlerde bakır miktarının %20.67 ile %37.20 arasında, çinko miktarının %79.33 ile %69.80 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu oranların değişimi kristal yapının ve faz yapısının değişmesine neden olmaktadır. Sırasıyla 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ elektrolitten üretilen ince filmlerin XRD grafikleri Şekil 4.112, Şekil 4.113, Şekil 4.114 ve Şekil 4.115'de verilmiştir. Bu CuZn ince filmlerin XRD analizlerinde faz yapılarının ağırlıklı olarak BCC yapıya ait (110), (200) ve (211) yöneliminde bulunan piklerden ve β fazından oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara benzer Page elektrodepolama ile ürettiği CuZn ince filmin, bakır ve çinko oranına göre FCC ve BCC yapıda bulunabildiğini, bazı filmlerin her iki kristal yapı özelliğini beraber gösterdiğini bulmuştur (Page, 2001). CuZn ince filmlerin XRD analizleri kristal yapı yönelimleri ve latis parametresiyle ilgili yapılan hesaplamaların sonuçları Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Bakır oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

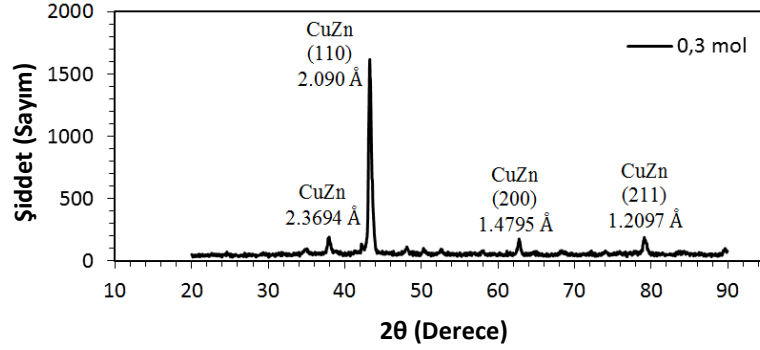
ZnSO ₄ .7H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	2 θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
0.1	43.298	2.0880	937	0.430	110	0.325
0.2	43.201	2.0924	1861	0.382	110	0.286
0.3	43.254	2.0900	1525	0.401	110	0.306
0.4	43.111	2.0966	486	0.452	110	0.258
0.5	43.108	2.0967	1808	0.348	110	0.257



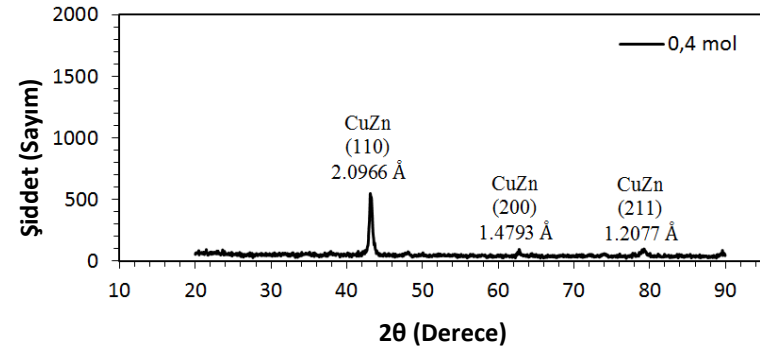
Şekil 4.111. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



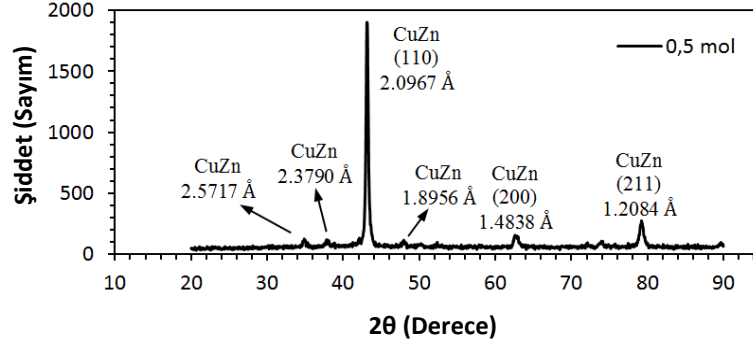
Şekil 4.112. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.2 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



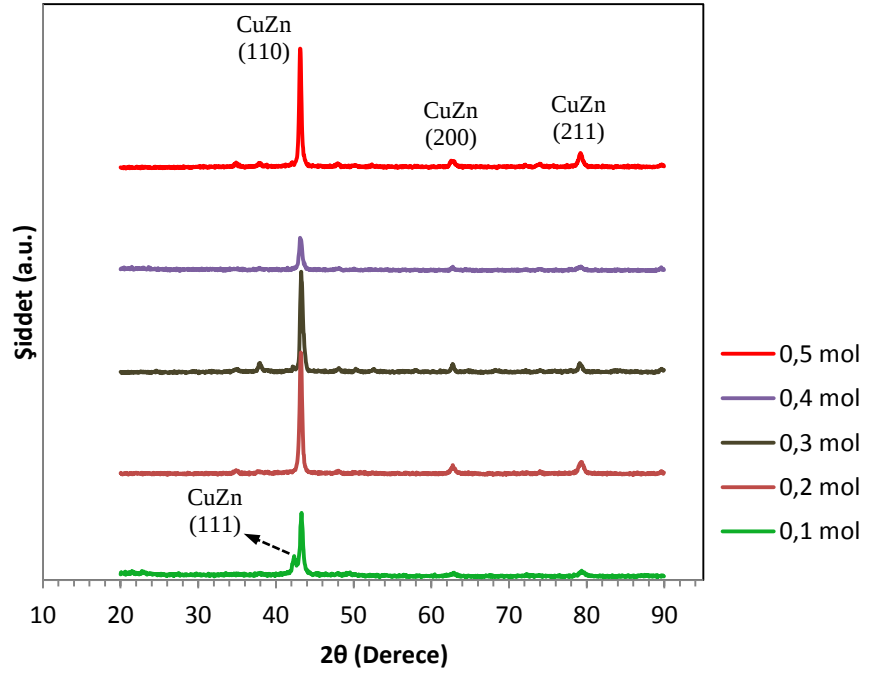
Şekil 4.113. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.114. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.115 Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.116. Elektrolitteki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarının $0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1}$ oranlarında değişiminin CuZn ince film üzerindeki etkisinin XRD grafiği ile gösterimi

Şekil 4.116’da Elektrolitteki Zn miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analizlerinin sonuçları, elektrolitteki çinko molaritelerine bağlı olarak ince film içeriğinde meydana gelen değişimlerinin grafiği toplu olarak verilmiştir. 0.1 Mol ’da üretilen ince filmin içeriğinde depolanan Cu oranı diğerlerine göre en fazla olup XRD Grafiğinde ince film en güçlü pik değerine göre β fazında BCC yapıda ve kristal yönelimi (110) gözükmesine rağmen, α fazına ait daha zayıf (111) pik de görülmektedir. Diğer oranlarda çinko oranı artışıyla α fazı ortadan kaybolmaktadır. Tespit edilen pikler birbiriyle uyumlu gözükmekte ve bütün oranlar için kristal yapıda bulunan pik değerleri (110), (200) ve (211) yönelimindedir. Aynı sonuçları Chen ve arkadaşları Elektrokimyasal depolama ile ürettikleri bakırca zengin CuZn alaşım ince filmlerde α ve

β fazlarının birlikte bulunduklarını belirtmişlerdir. CuZn alaşım içerisindeki Zn oranı %35 sınırına kadar alaşımın kristal yapısının yüzey merkezli kübik (FCC) yapı özelliği gösterdiği, CuZn alaşım içerisindeki Zn oranı orta seviyelerde ise cisim merkezli kübik (BCC) yapıda özellik gösterdiğini bulmuşlar, alaşım içerisindeki Cu oranının azalmasıyla da β fazının ortaya çıktığını tespit etmişlerdir (Chen, 2000).

4.4.6. Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

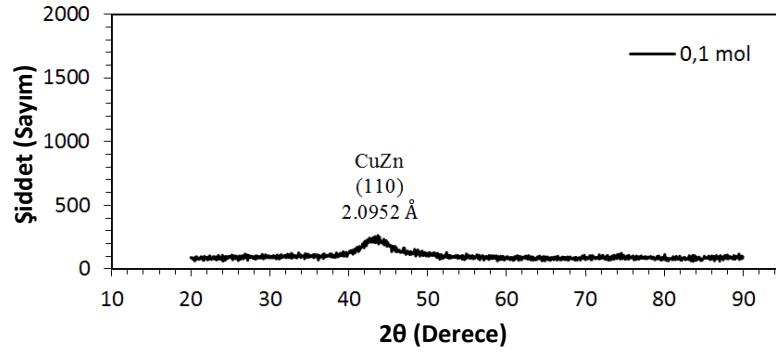
Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat oranları 0.1 Mol.Lt^{-1} ile 1 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirilmiş 10 adet CuZn alaşım ince film üretilmiştir. Sodyum sitrat değişimiyle üretilen ince filmlerin XRD analizlerinde elde edilen verilerin grafikleri Şekil 4.117, Şekil 4.118, Şekil 4.119, Şekil 4.120, Şekil 4.121, Şekil 4.122, Şekil 4.123, Şekil 4.124, Şekil 4.125 ve Şekil 4.126’da verilmiştir. Üretilen ince filmlerin kristal yapılarının belirlenmesi, doğrultularının tespiti ve latis parametrelerinin hesabı yapılmış sonuçları Çizelge 4.23’de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Sodyum sitrat oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

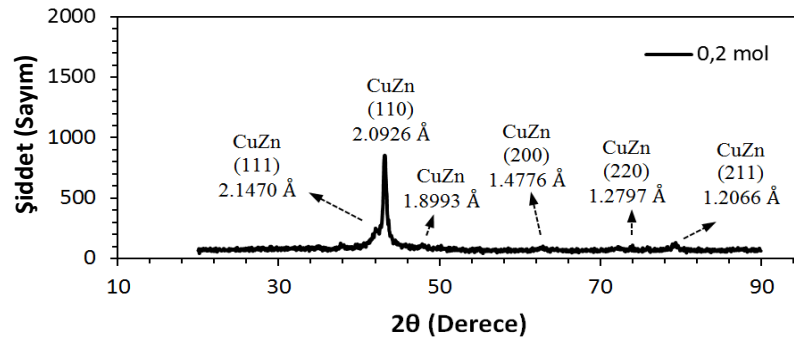
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Mol.Lt^{-1})	2θ (Derece)	$d(\text{\AA})$	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
0.10	43.142	2.0952	65	0.595	110	0.267
0.20	43.198	2.0926	655	0.421	110	0.285
0.30	43.158	2.0944	1981	0.336	110	0.296
0.40	43.250	2.0902	1359	0.371	110	0.304
0.50	43.201	2.0924	1861	0.382	110	0.286
0.60	43.204	2.0923	1397	0.408	110	0.287
0.70	43.253	2.0900	1415	0.389	110	0.305
0.80	43.252	2.0901	1309	0.417	110	0.305
0.90	43.151	2.0948	1720	0.385	110	0.270
1.00	43.250	2.0902	1643	0.331	110	0.304

XRD analizlerinde sodyum sitrat değişimi ile üretilen ince filmlerin çoğunluğunun cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu tespit edilmiştir. Grafiklerde de görülebileceği gibi β fazında, piklerin yönelimleri (110), (200), (220) ve (211) olarak belirlenmiştir. Ancak XRD pikleri incelendiğinde α fazına ait piklerde görülmektedir.

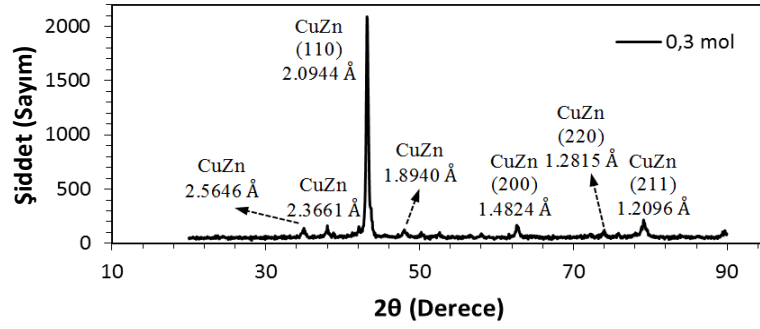
Benzer çalışmalarda Page ve Juskenas elektrodepolama ile ürettikleri CuZn ince filmlerin, bakır ve çinko oranlarına göre FCC ve BCC yapıda bulunduğunu, bazı filmlerin her iki kristal yapı özelliğini birlikte gösterdiğini, filmlerin α , $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$, γ fazlarında bulunabildiğini göstermişlerdir (Page 2001; Juskenas 2007). Stevanovic ve arkadaşları elektrokimyasal depolama yöntemiyle pyrophosphate (pirofosfat) banyosu kullanarak oda ısısında çeşitli oranlarda CuZn alaşımları üretmişler ve XRD ile film üretimi sırasında potansiyel değişiminin elde edilen alaşımların faz yapıları üzerine etkisini bulabilmek için faz yapısı oluşumlarını araştırmışlardır. Farklı potansiyellerde üretilen alaşımların faz yapılarının farklı olduğunu tespit etmişler üretilen ince filmlerin faz yapılarının içerdiği CuZn miktarına göre α , β , γ , ϵ ve η fazlarında bulunabildiğini göstermişlerdir (Stevanovic,1992).



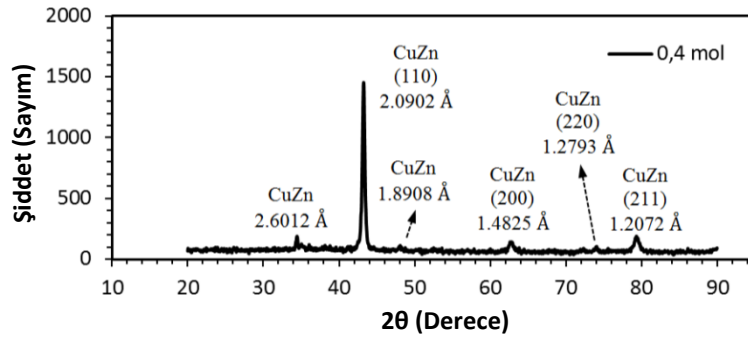
Şekil 4.117. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.1 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



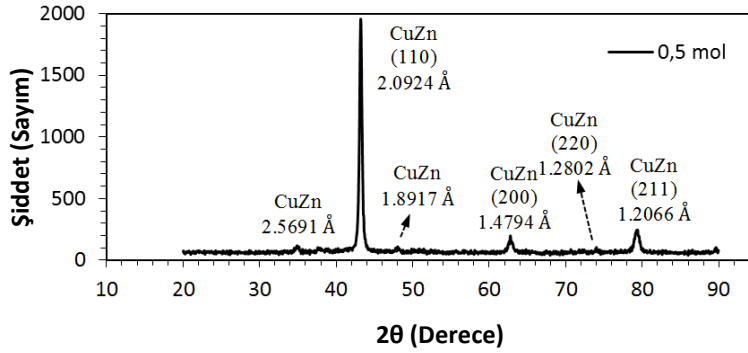
Şekil 4.118. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.2 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



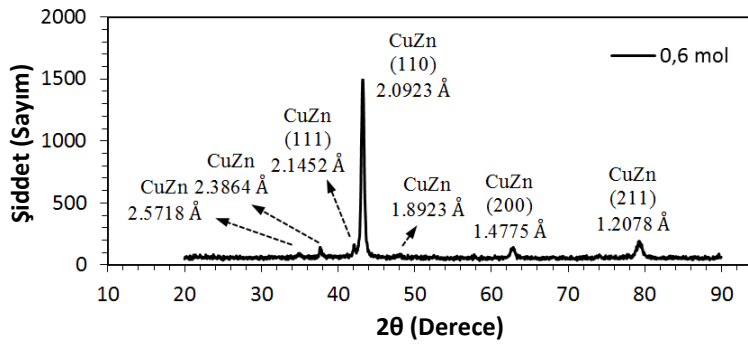
Şekil 4.119. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



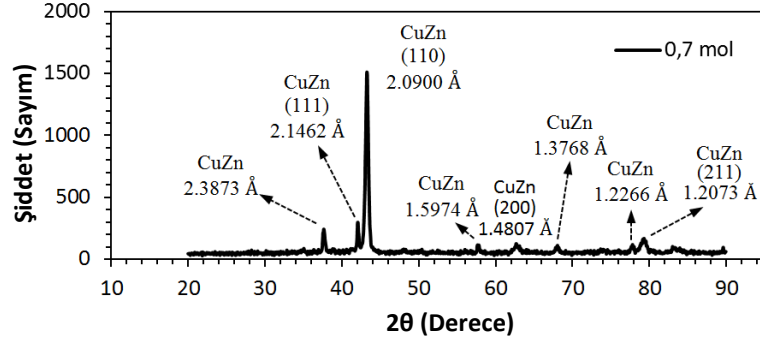
Şekil 4.120. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.4 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



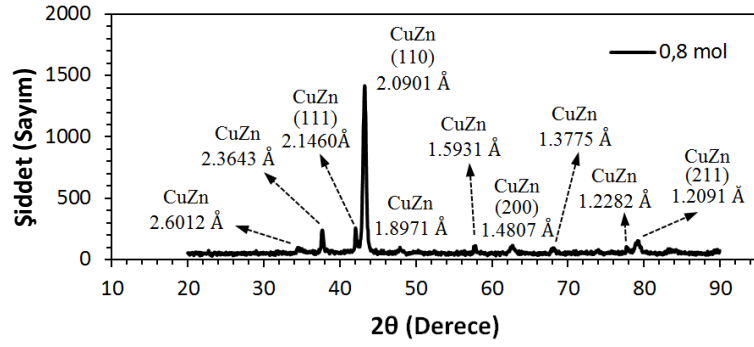
Şekil 4.121. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.5 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



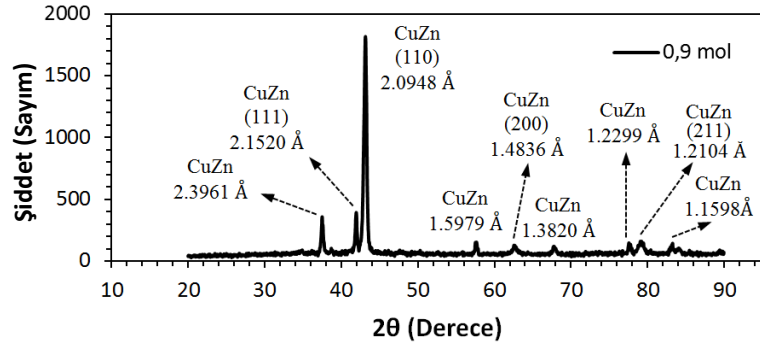
Şekil 4.122. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.6 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



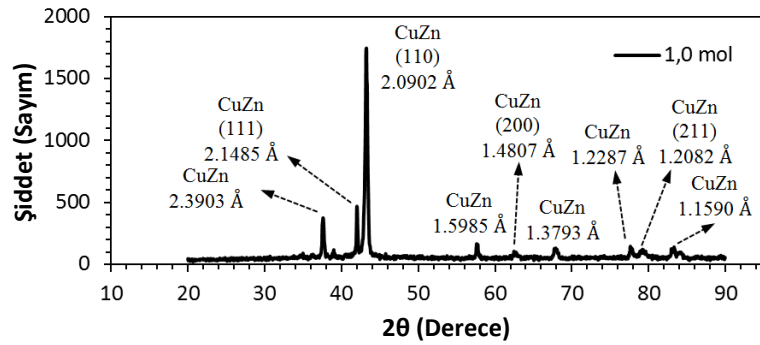
Şekil 4.123. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.7 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.124. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.8 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği

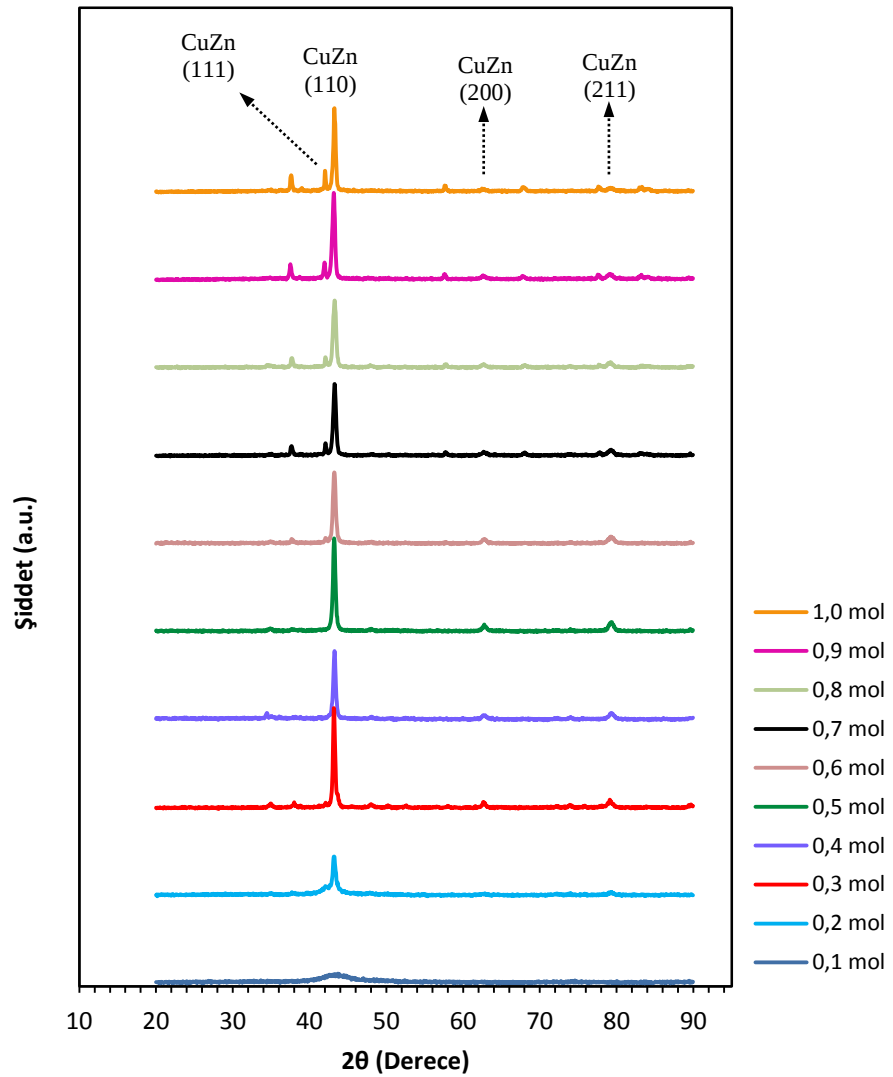


Şekil 4.125. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 0.9 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.126. Elektrolitteki sodyum sitrat oranı 1.0 Mol.Lt⁻¹ olan CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.127’de sodyum sitrat oranı değişimine göre üretilen ince filmlerin XRD analiz grafikleri toplu olarak verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sodyum sitrat miktarına bağlı olarak ince film içeriğinde meydana gelen değişimler XRD grafiklerinde görülmektedir. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı az iken ince film içerisinde depolanan CuZn alaşımın kristalleşme yönelimi şiddeti az, sodyum sitrat miktarı arttıkça yönelimin şiddeti de artmaktadır.



Şekil 4.127. Elektrolitteki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) miktarının 0.1 ile 1.0 Mol.Lt^{-1} oranları arasında değişiminin CuZn ince film üzerindeki etkisinin XRD grafiği ile gösterimi

Şekil 4.127’deki grafikte görüldüğü gibi XRD pikleri periyodik olarak birbirini takip etmektedir. Sodyum sitrat oranı artışıyla bir miktar çinko oranı da artmış γ fazına ait küçük şiddette piklerde görülmektedir. İnce filmlerin kristal yapılarının β fazında

BCC yapıda olduğu en şiddetli pik değerini (110) yöneliminde vermiştir. Bütün ince filmlerin XRD analiz grafiklerinde görüldüğü gibi kristal yapıya ait pik değerlerinin (110), (200) ve (211) yöneliminde olduğu görülmektedir. Diğer oranlarda küçük şiddetlerde α fazı ve β fazı pikleri de görülmektedir. Aynı şekilde De Micco ve arkadaşları CuZn alaşımı XRD analizleri ile incelemişler, XRD piklerinin (110), (200) ve (211) doğrultularında, kristal yapısının β fazında ve $\alpha+\beta$ fazının birlikte bulunabildiğini göstermişlerdir (De Micco, 2008).

4.4.7. Elektrolitteki pH Değeri Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

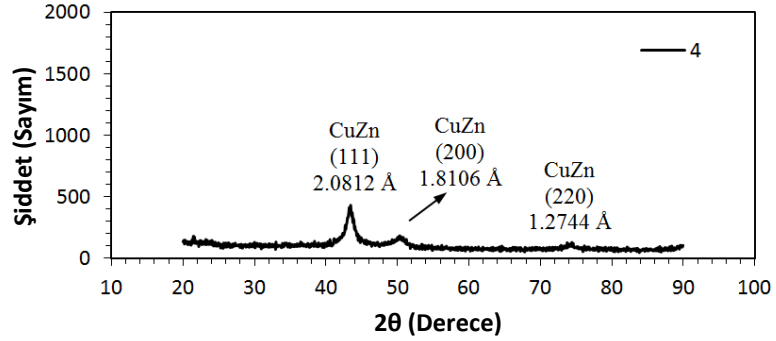
Elektrolit içerisindeki pH oranı 4.0 ile 6.5 arasında değiştirilmiş 6 adet farklı oranda CuZn alaşım ince film üretilmiştir. XRD analizleri yapılan ince filmlerin Şekil 4.128, Şekil 4.129, Şekil 4.130, Şekil 4.131, Şekil 4.132 ve Şekil 4.133’de grafikleri verilmiştir. CuZn alaşımı ince filmlerin kristal yapılarının belirlenmesi, doğrultularının tespiti ve latis parametrelerinin hesabı yapılmış sonuçları Çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24. pH oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

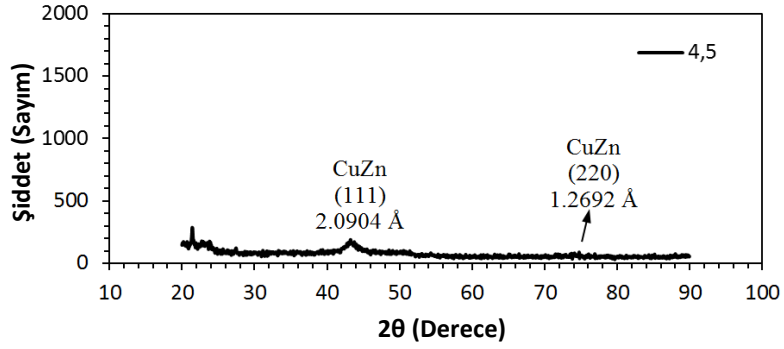
pH	2 θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
4.0	43.445	2.0812	248	0.742	111	0.503
4.5	43.245	2.0904	63	0.595	111	0.370
5.0	43.248	2.0903	992	0.359	110	0.303
5.5	43.345	2.0858	187	0.624	110	0.348
6.0	43.251	2.0901	732	0.397	110	0.305
6.5	43.202	2.0924	1357	0.335	110	0.286

Elektrolit içerisindeki pH değeri 4.0 ve pH değeri 4.5’de üretilen CuZn ince filmlerin XRD analizlerinde bu filmlerin kristal yapılarının yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda ve α fazında bulunduğu, pH değeri 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5’de üretilen CuZn ince filmlerin kristal yapılarının ise cisim merkezli kübik (BCC) yapıda ve β fazında olduğu tespit edilmiştir. Grafiklerde de görülebileceği gibi, α fazında, piklerin yönelimleri (111), (200), (220), β fazında piklerin yönelimleri (110), (200) ve (211) olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçları Beattie ve arkadaşları elektrodopolama yöntemiyle potasyum pirofosfat banyosundan CuZn alaşımları üretmişler ve XRD analizlerinde

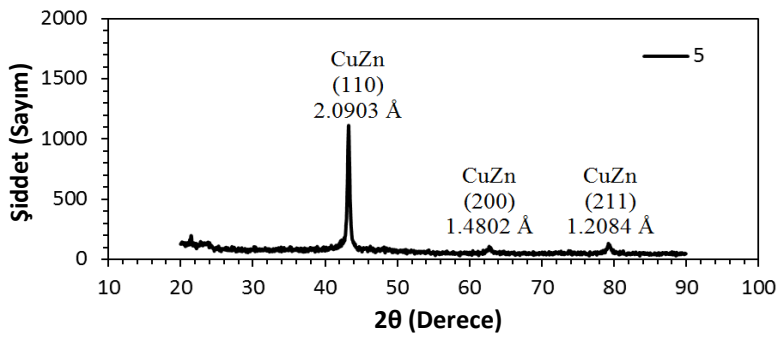
CuZn alaşımlı ince film içerisindeki çinko miktarı arttıkça faz yapısının α fazından β fazına ve ϵ fazına doğru değiştiğini göstermişlerdir (Beattie, 2003).



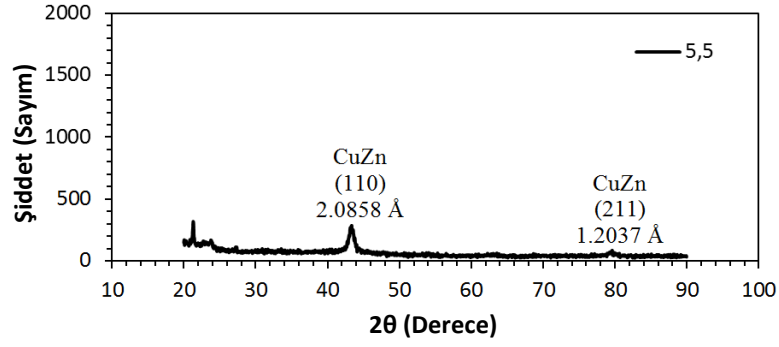
Şekil 4.128. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 4.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



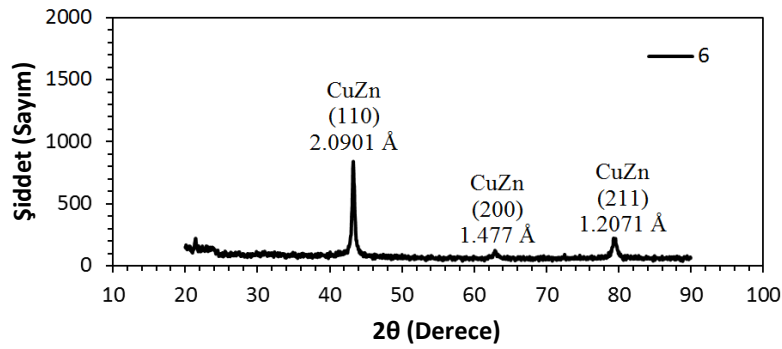
Şekil 4.129. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 4.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



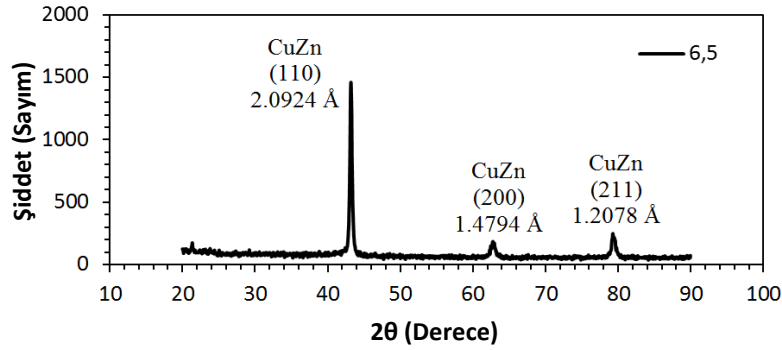
Şekil 4.130. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.131. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



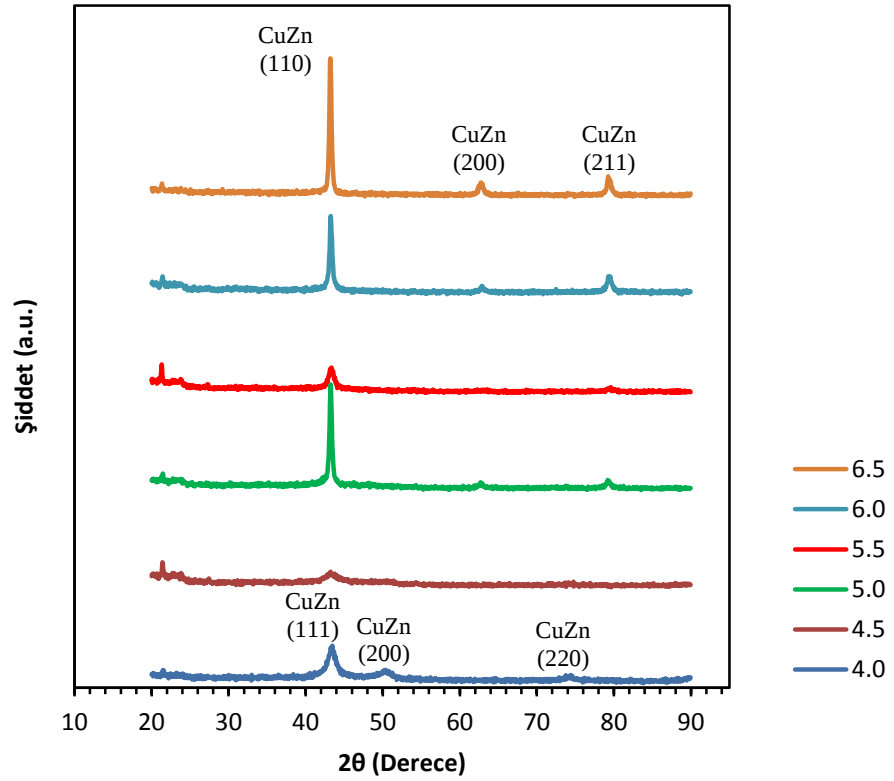
Şekil 4.132. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.133. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 6.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.134’de pH oranı değişimine göre üretilen ince filmlerin XRD analiz grafikleri toplu olarak verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi pH miktarına bağlı olarak ince film içeriğinde meydana gelen değişimler XRD grafiklerinde görülmektedir. pH değeri arttıkça ince film içerisindeki kristalleşme yönelimlerindeki pik şiddetleri artmıştır. pH değeri 4 ve 4.5 olan filmler FCC yapıda olup (111) doğrultularında vermiş

olduğu pik değerlerinin şiddetleri düşük düzeydedir. pH değeri 5 ve daha büyük olanlar β fazında BCC yapıda kristal yönelimleri (110) olarak tespit edilmiştir. Elektrolitteki pH değeri arttıkça üretilen ince filmlerin içerisinde depolanan Cu ve Zn madde miktarı değişmekte, bu değişime bağlı olarak kristal yapı özelliği ve faz yapılarında FCC yapıdan BCC yapıya geçmektedir. Benzer sonuçları Zuo Ke-sheng ve ark. CuZn alaşımların mekanik ve ısı özelliklerini incelemişler, yapılan incelemede alaşımın içerdiği madde miktarlarına göre, CuZn_5 alaşımının ϵ fazında, Cu_5Zn_8 alaşımının γ fazında olduğu, $\text{Cu}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}$ alaşımının ise α fazında olduğunu, CuZn alaşımının içerisindeki madde miktarına bağlı olarak FCC ve BCC yapısının değiştiğini göstermişlerdir (Zuo Ke-Sheng, 2009).



Şekil 4.134. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ve pH değeri 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafiği

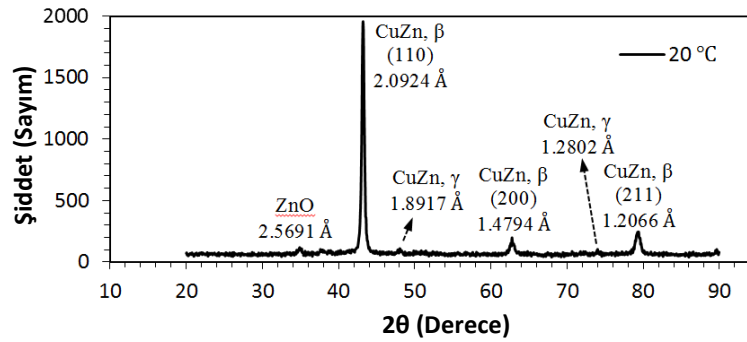
4.4.8. Elektrolitteki Sıcaklık Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

Elektrolit sıcaklığı 20°C , 30°C , 40°C , 50°C ve 60°C değerlerinde değiştirilmiş ve CuZn ince filmler üretilmiştir. XRD analizleri yapılan ince filmlerin Şekil 4.135, Şekil 4.136, Şekil 4.137, Şekil 4.138 ve Şekil 4.139'da grafikleri, CuZn ince filmlerin

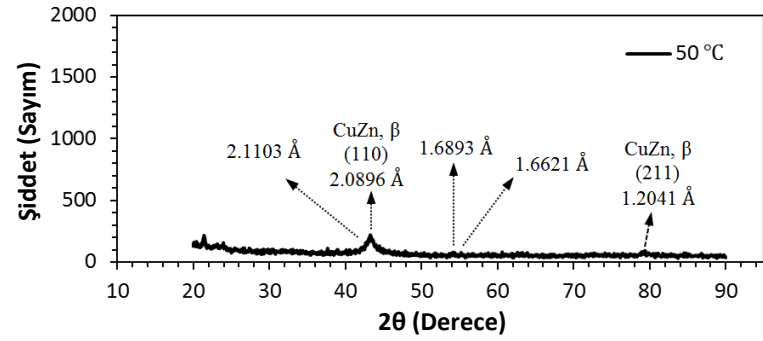
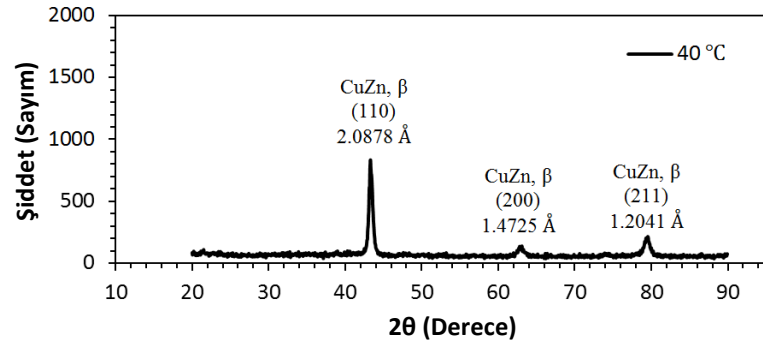
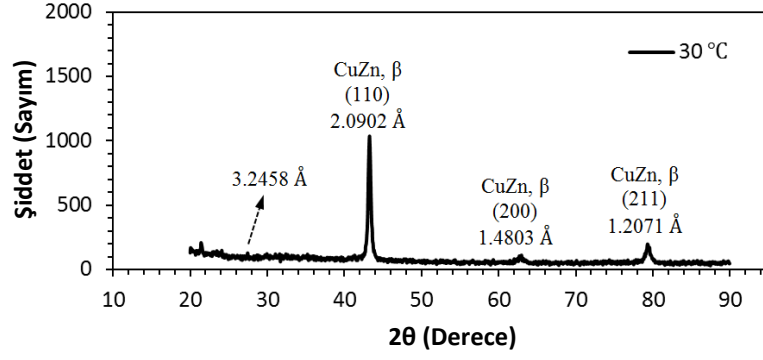
kristal yapılarının belirlenmesi, doğrultularının tespiti ve latis parametrelerinin hesabı ile ilgili sonuçları ise Çizelge 4.25’de verilmiştir. XRD analizleri yapılan filmlerin ağırlıklı olarak cisim merkezli kübik yapıda (BCC) olduğu, ince filmler içerisinde α, β, γ fazlarına ait piklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Benzer bir araştırmada Haberkorn ve arkadaşları CuZn alaşım ince filmini elektrodopolama yöntemiyle pirofosfat grafiti üzerine depolayarak shape memory özelliğini incelemişlerdir. İnce filmin XRD analizinde α ve β fazının film içerisinde birlikte bulunabileceğini, ürettikleri ince filmin kristal yapı yönelimlerinin (110), (200) ve (211) doğrultularında ve β fazında olduğunu göstermişlerdir (Haberkorn, 2009). Bir başka çalışmada Degtyareva ve arkadaşları Cu-Zn ikili alaşımlarının basınç altında faz yapılarında meydana gelecek faz değişimleri incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada CuZn dan oluşan prinç alaşım malzeme üzerine değişik basınçlar uygulandıktan sonra faz yapıları ölçülmüş, Cu₃Zn princinin α -(fcc), CuZn princinin β -(bcc) ve Cu₈Zn₅ princin γ -(cI 52) karışık kübik yapıda olduğunu göstermişlerdir (Degtyareva, 2005).

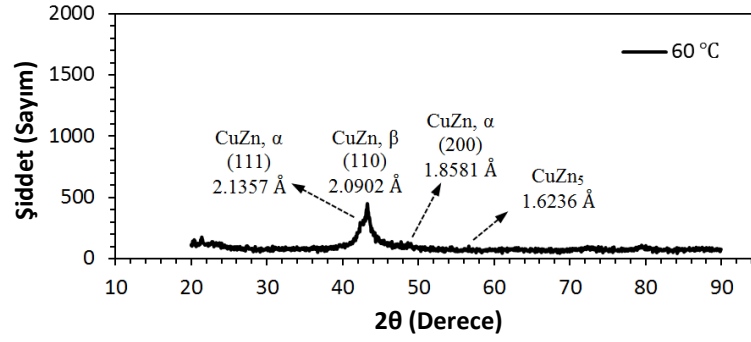
Çizelge 4.25. Sıcaklık oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

Sıcaklık (°C)	2 θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
20	43.201	2.0924	1861	0.382	110	0.286
30	43.25	2.0902	943	0.399	110	0.304
40	43.303	2.0878	748	0.494	110	0.327
50	43.262	2.0896	100	0.549	110	0.309
60	43.25	2.0902	233	0.581	110	0.304



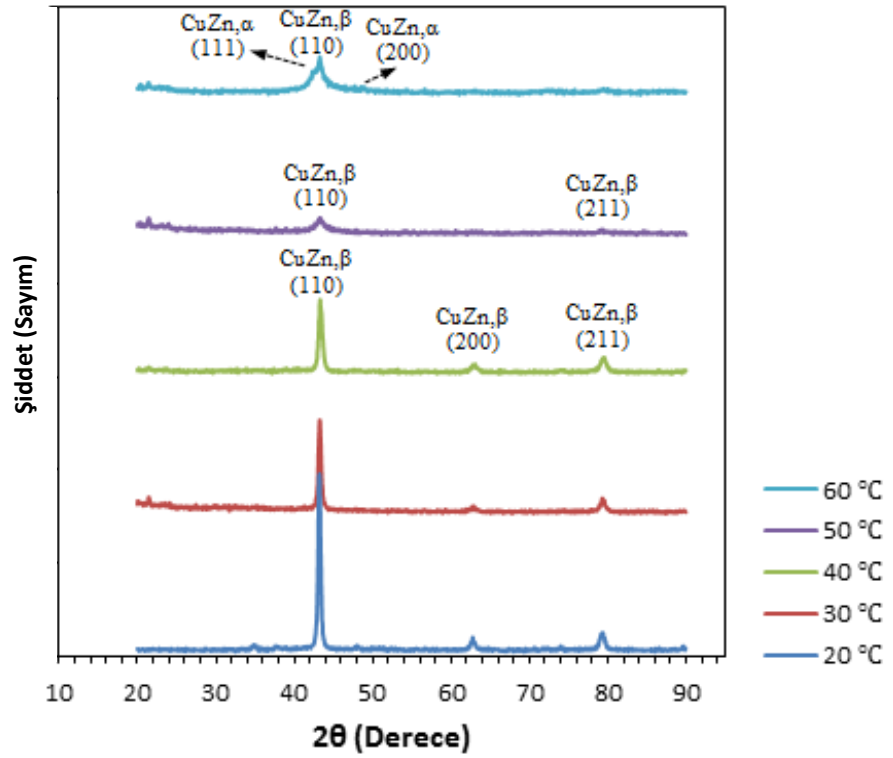
Şekil 4.135. İçeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8 ve sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği





Şekil 4.139. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{pH}=5.8$ ve sıcaklığı 60°C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Şekil 4.140’da elektrolit sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarının grafikleri toplu olarak verilmiştir. İncelenen filmlerin ağırlıklı olarak cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.140. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{pH}=5.8$ ve sıcaklığı $20, 30, 40, 50$ ve 60°C olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri

İnce filmlerin tamamının incelenmesinde α , β ve γ fazları görülmüş, β fazının yanı sıra $\alpha+\beta$ ve $\beta+\gamma$ fazlarının aynı film içerisinde birlikte bulunduğu tespit edilmiştir. 20°C de üretilen ince filmlerin incelenmesinde kristal yapının ağırlıklı olarak BCC

yapıda ve $\beta+\gamma$ fazlarına ait pikler tespit edilmiştir. β fazı piklerinin kuvvetli, γ fazına ait piklerin ise zayıf olduğu Şekil 4.135'deki grafikte de görülmektedir. 30 °C, 40 °C ve 50 °C de üretilen filmlerin BCC yapıda ve piklerin β fazına ait olduğu tespit edilmiştir. 60 °C'de üretilen ince filmlerde $\alpha+\beta$ fazlarının birlikte bulunduğu kristal yapının FCC ve BCC yapıya ait piklerden oluştuğu ancak β fazına ait BCC yapıya ait piklerin daha güçlü olduğu görülmektedir. Benzer bir çalışmada Eba ve arkadaşları elektrodopolama ile ürettikleri CuZn alaşımı ince filmleri XRD analizleri ile incelemişler kristal yapısının HCP yapıda ve filmin α , ϵ ile η fazlarını birlikte içerdiğini göstermişlerdir (Eba, 2004).

4.4.9. Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

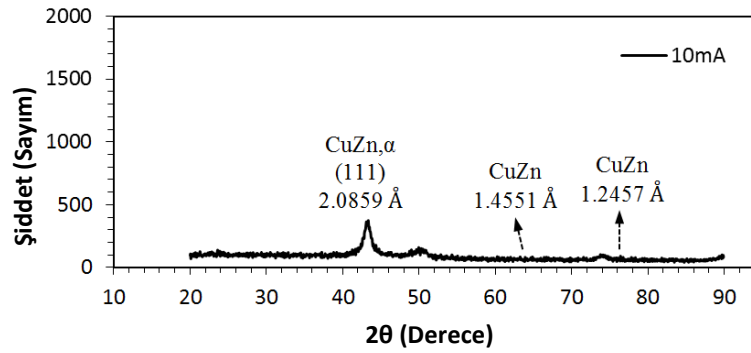
Elektrolit içerisindeki akım yoğunluğu 10 mA ile 100 mA arasında değiştirilmiş 10 adet CuZn ince film üretilmiştir. Akım yoğunluğu değişimiyle üretilen ince filmlerin XRD analizlerinde elde edilen verilerin grafikleri Şekil 4.141, Şekil 4.142, Şekil 4.143, Şekil 4.144, Şekil 4.145, Şekil 4.146, Şekil 4.147, Şekil 4.148, Şekil 4.149 ve Şekil 4.150'de gösterilmiştir. Kristal yapılarının belirlenmesi, doğrultularının tespiti ve latis parametrelerinin hesabı yapılmış sonuçları Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Akım oranı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

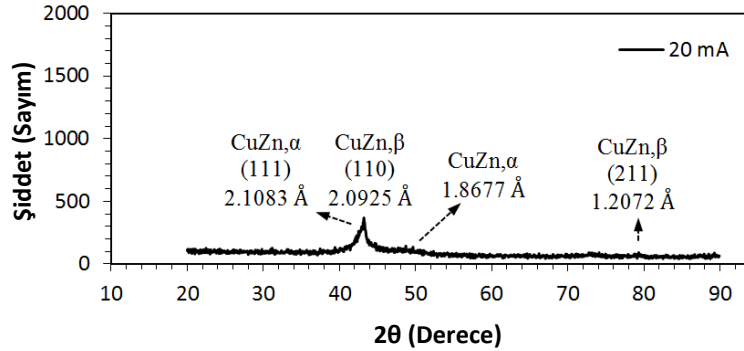
Akım (mA)	2 θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Sayım)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
10	43.343	2.0859	213	0.706	111	0.425
20	43.200	2.0925	188	0.501	110	0.350
30	43.247	2.0903	343	0.504	110	0.303
40	43.149	2.0948	402	0.582	110	0.269
50	43.254	2.0900	1552	0.396	110	0.306
60	43.147	2.0949	1729	0.429	110	0.329
70	43.244	2.0905	1805	0.379	110	0.370
80	43.096	2.0973	1280	0.402	110	0.311
90	43.248	2.0903	1746	0.414	110	0.303
100	43.152	2.0947	1593	0.401	110	0.270

Akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen ince filmlerin çoğunluğunun cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu tespit edilmiştir. Grafiklerde de görülebileceği

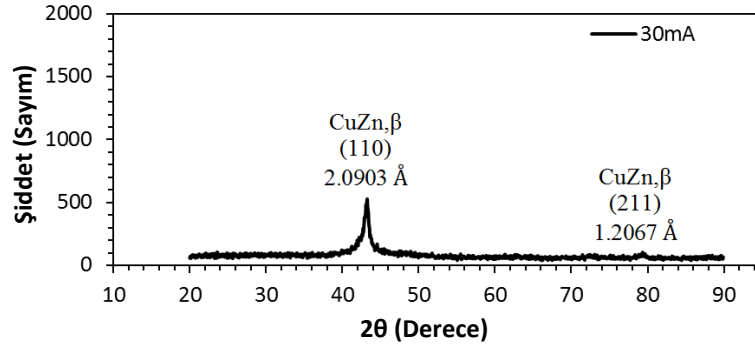
gibi α fazında yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda piklerin yönelimleri (111) olarak belirlenmiş diğerleri çok zayıf piklerdir, β fazında BCC yapı ve piklerin yönelimleri (110), (200) ve (211) olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde Beattie ve arkadaşları elektrodopolama yöntemiyle potasyum pirofosfat banyosundan CuZn alaşımları üretmişler ve XRD analizlerinde CuZn alaşımı ince film içerisindeki çinko miktarı arttıkça faz yapısının α fazından β fazına ve ϵ fazına doğru değiştiğini göstermişlerdir (Beattie, 2003). Hsu ve arkadaşları da CuZn alaşımının XRD analizi ile incelemişler $\alpha+\beta$ fazının birlikte bulunduğunu, β fazına ait piklerin (110), (200) ve (211) yöneliminde olduğunu göstermişlerdir (Hsu, 1999).



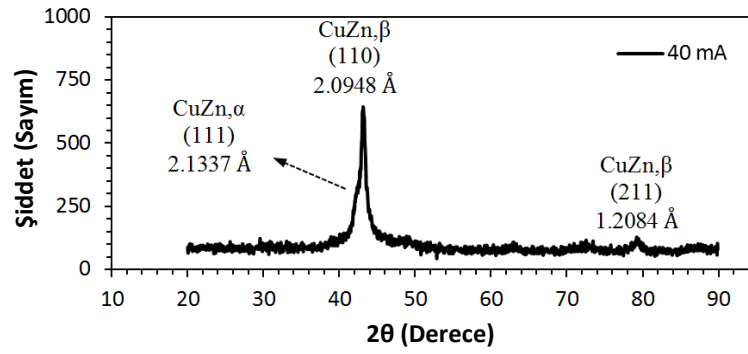
Şekil 4.141. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 10 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



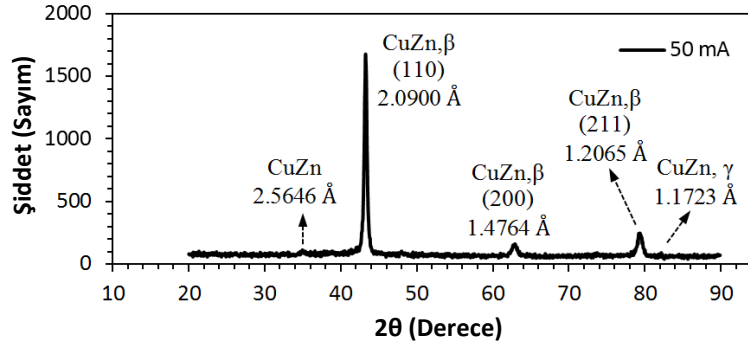
Şekil 4.142. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 20 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



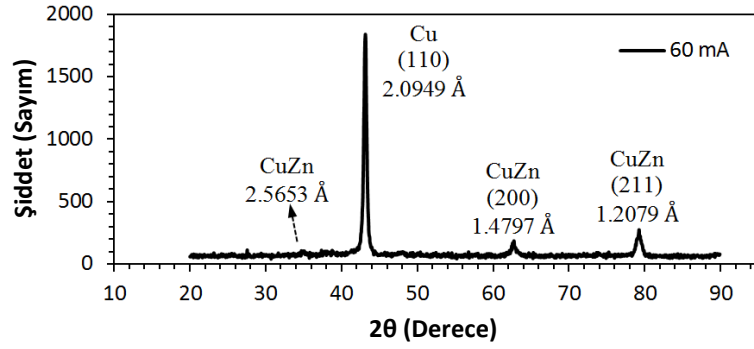
Şekil 4.143. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 30 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



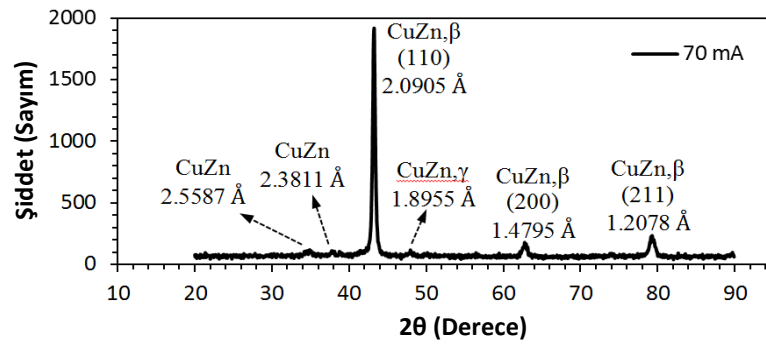
Şekil 4.144. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 40 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



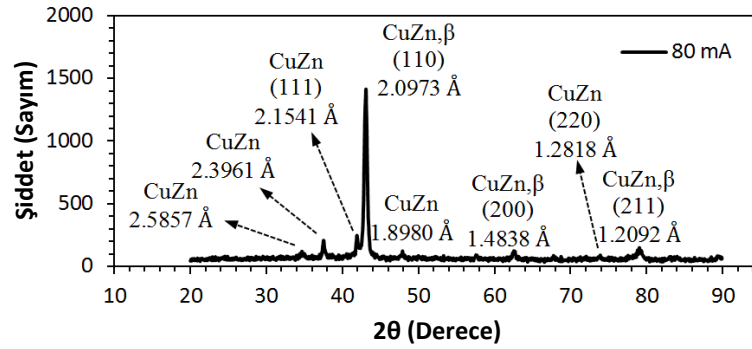
Şekil 4.145. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 50 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



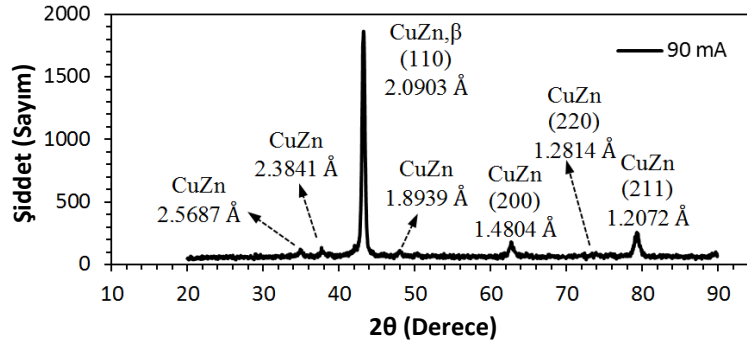
Şekil 4.146. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



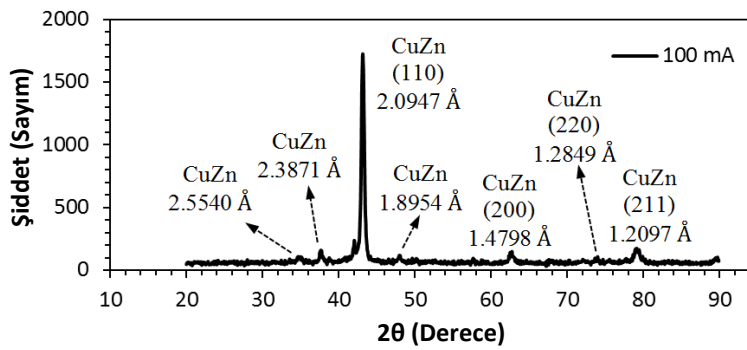
Şekil 4.147. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 70 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.148. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 80 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

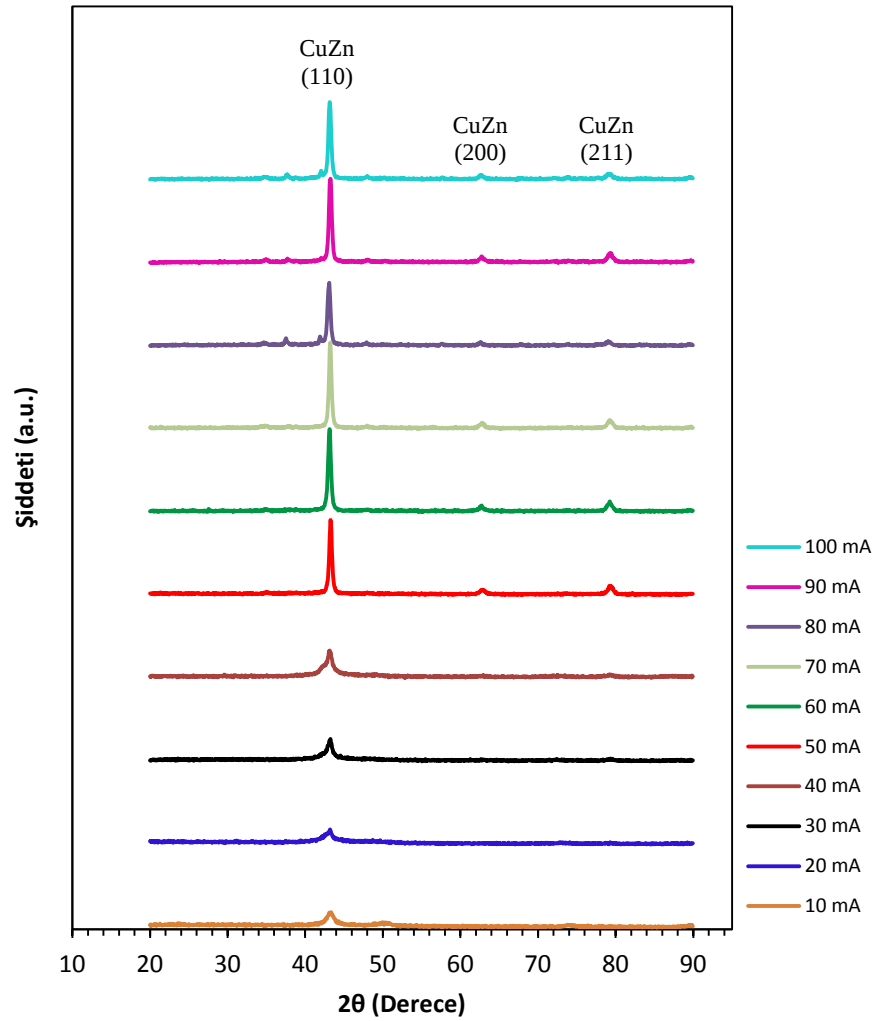


Şekil 4.149. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 90 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.150. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 100 mA’de üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği

Akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen ince filmlerin XRD analiz grafikleri toplu olarak Şekil 4.151’de verilmiştir. Grafiklerde de görülebileceği gibi 10 mA’de üretilen ince filmin α fazı FCC yapıda, diğerleri ise BCC yapıda kristal yapı yönelimlerinin (110), (200) ve (211) doğrultalarında olduğu tespit edilmiştir. Grafikler incelendiğinde CuZn ince filmlerin bazılarında her iki kristal yapı özelliğini beraber gösterdiği, filmin α , $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$ fazlarının beraber bulunduğu görülmektedir. Aynı sonuçları Chen ve arkadaşları Elektrokimyasal depolama ile ürettikleri bakırca zengin CuZn alaşım ince filmlerde α ve β fazlarının birlikte bulunduklarını belirtmektedirler. CuZn alaşım içerisindeki Zn oranı %35 sınırına kadar alaşımın kristal yapısının yüzey merkezli kübik (FCC) özelliği gösterdiği, CuZn alaşım içerisindeki Zn oranı orta seviyelerde ise cisim merkezli kübik (BCC) yapıda özellik gösterdiğini, alaşım içerisindeki Cu oranının azalmasıyla β fazının ortaya çıktığını tespit etmişlerdir (Chen, 2000).



Şekil 4.151. İçeriği $0.08 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mA’de üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafikleri

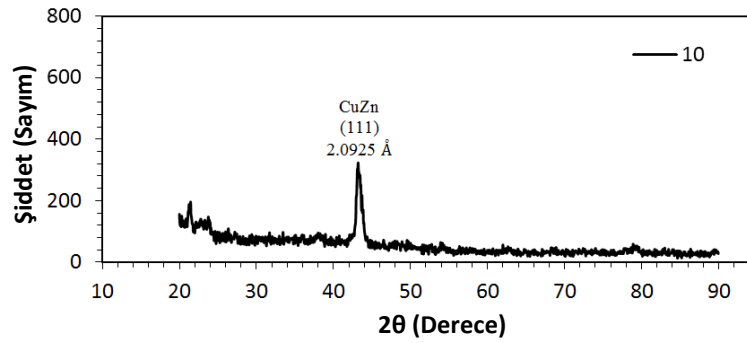
4.4.10. Elektrolitteki İnce Film Üretim Süresi Değişiminin CuZn Alaşımı İnce Filmleri Üzerindeki Etkisinin XRD Analizleri İle İncelenmesi

İnce film üretim süresi 10 dakika ile 60 dakika arasında değiştirilmiş 6 farklı oranda CuZn ince film üretilmiştir. XRD analizleri yapılan filmlerin Şekil 4.152, Şekil 4.153, Şekil 4.154, Şekil 4.155, Şekil 4.156 ve Şekil 4.157’de grafikleri verilmiştir. XRD analizlerinde üretilen ince filmlerin β fazında ve cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu tespit edilmiştir. Kristal yapılarının belirlenmesi, doğrultularının tespiti ve latis parametrelerinin hesabı yapılmış sonuçları Çizelge 4.27’de verilmiştir. Grafiklerde de görülebileceği gibi, β fazında piklerin yönelimleri (110), (200), (220) ve (211) olarak belirlenmiştir. Benzer bir araştırmada Haberkorn ve arkadaşları İnce filmin XRD

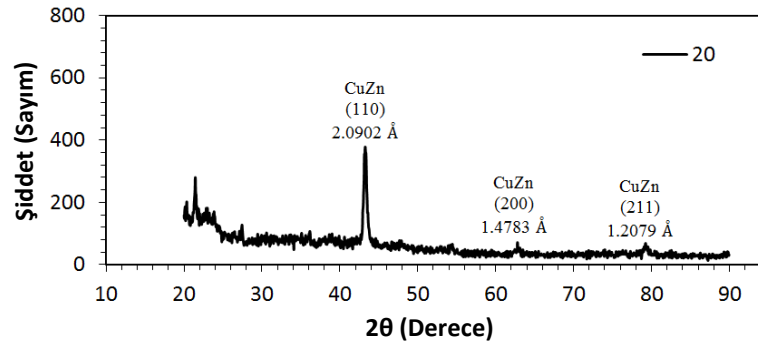
analizinde α ve β fazının film içerisinde birlikte bulunabileceğini, ürettikleri ince filmin kristal yapı yönelimlerinin (110), (200) ve (211) doğrultularında ve β fazında olduğunu göstermişlerdir (Haberkorn, 2009).

Çizelge 4.27. İnce film Üretim süresi değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin X-Işını kırınım değerlerine göre (hkl) düzlemleri ve örgü parametreleri

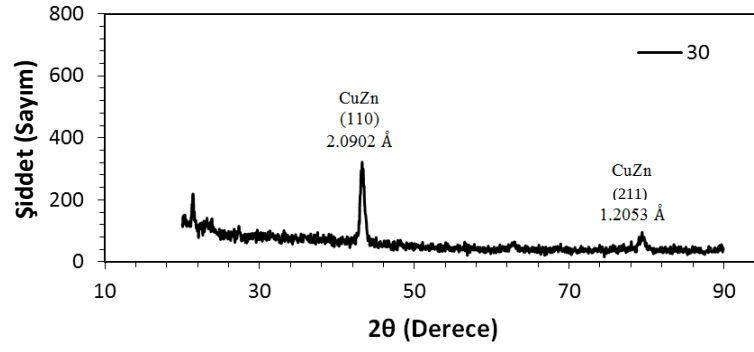
Üretim Süresi (dk)	2 θ (Derece)	d(A°)	Şiddet (Derece)	FWHM	(hkl)	Latis (a) (nm)
10	43.199	2.0925	243	0.602	111	0.350
20	43.25	2.0902	304	0.429	110	0.304
30	43.25	2.0902	249	0.523	110	0.304
40	43.552	2.0764	499	0.37	110	0.510
50	43.053	2.0993	532	0.525	110	0.243
60	43.148	2.0949	331	0.401	110	0.269



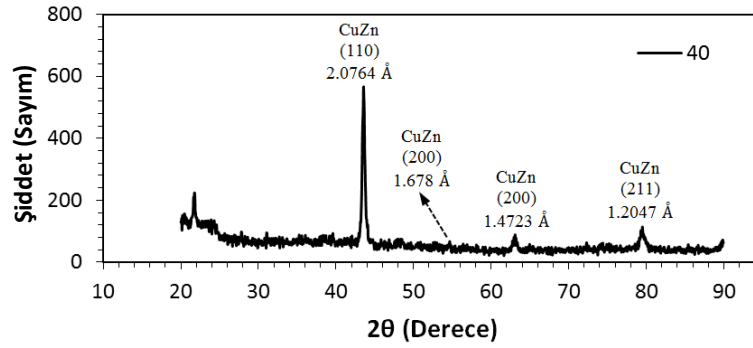
Şekil 4.152. İçeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de 10 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



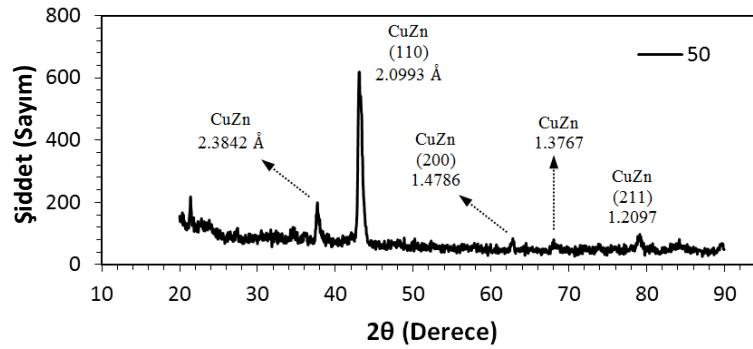
Şekil 4.153. İçeriği 0.06 Mol.Lt⁻¹ CuSO₄.5H₂O, 0.2 Mol.Lt⁻¹ ZnSO₄.7H₂O, 0.5 Mol.Lt⁻¹ Na₃C₆H₅O₇, pH=5.8, sıcaklığı 20 °C olan elektrolitten 60 mA’de 20 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



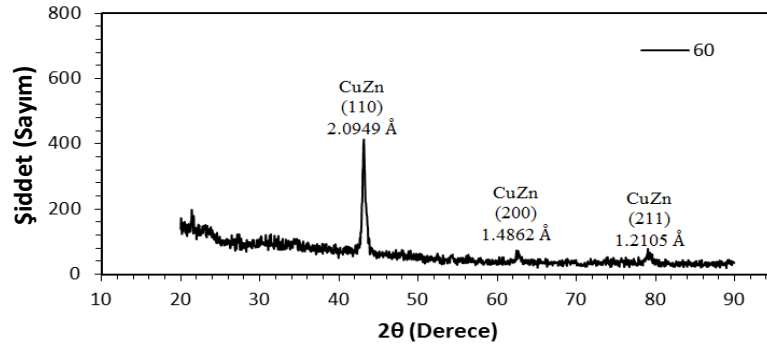
Şekil 4.154. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA 'de 30 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



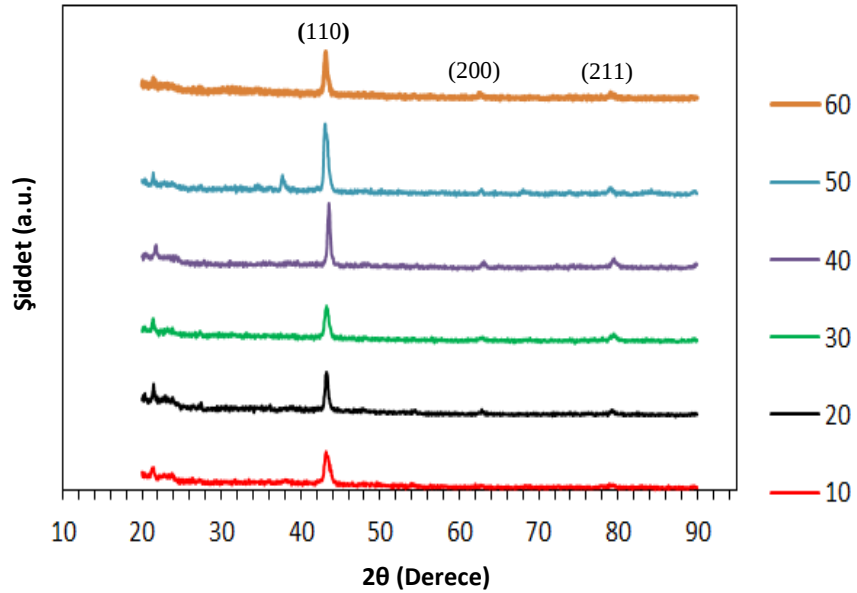
Şekil 4.155. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA 'de 40 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.156. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA 'de 50 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.157. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de 60 dakika sürede üretilen CuZn ince filmin XRD grafiği



Şekil 4.158. İçeriği $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, pH=5.8, sıcaklığı 20°C olan elektrolitten 60 mA’de 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakika sürede üretilen CuZn ince filmlerin XRD grafik analizleri

Şekil 4.158’de Elektrolitteki üretim süresi değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz grafikleri toplu olarak verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi süre değişimine bağlı olarak ince film içeriğinde küçük miktarda değişimler meydana gelmiştir. İlk 10 dakika içerisinde üretilen ince filmde yeterli kristalleşme meydana gelmemiştir. Bu durum SEM görüntülerinde de tespit edilebilmektedir. Üretim süresi artışıyla beraber kristal yapı yönelimleri daha belirgin hale gelmektedir. İnce filmler β fazında BCC yapıda kristal yönelimleri (110), (200) ve (211) olarak tespit edilmiştir.

4.5. CuZn İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme (Mikro Strain) Hesaplamaları

CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri, Xrd analizlerinden elde edilen verilerden, daha önce bölüm 3.3.1.2 konu başlığında verilen Scherrer formülüyle hesaplanarak bulunmuştur.

Hesaplamaları yapılan CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri, elektrolit ve film içerisindeki madde miktarları değişimine göre grafikleri çizilerek değerlendirilmeye çalışılmış, yapılan incelemelerle ilgili açıklamalar konu başlıkları altında verilmiştir. CuZn alaşımı ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri incelendiğinde her iki büyüklüğün birbiriyle ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Akım yoğunluğu arttığında tane büyüklüğünün arttığı bakır oranının azaldığı, sıcaklık arttıkça yine bakır oranı artmış tane büyüklüğü küçülmüştür. CuZn alaşım ince film içerisindeki bakır ile çinko oranı değişimi ve faz yapısının tane büyüklüğündeki değişimde etkili olduğu görülmüştür. Literatürde tane büyüklüğü ve mikro birim şekil değiştirme değerinin bulunması ile ilgili yapılan çok sayıda çalışmalar bulunmaktadır. Bunlarla ilgili örnek araştırmalar önceki çalışmalar kısmında verilmiştir.

Üretilen her bir ince film için ayrı ayrı değerlendirilerek hesaplamalar yapılmış, hesaplamaların sonuçları çizelgeler içerisinde ve grafikler halinde konu başlıkları altında verilmiştir.

4.5.1. Sodyum Sitrata Üretilen Cu İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Sodyum sitrat banyosundan üretilen Cu ince filmin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamada %100 bakırdan oluşan filmin tane büyüklüğünün 110.1 nm ve mikro-birim şekil değiştirme değerinin 0.1178 olduğu bulunmuş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.28’de toplu olarak verilmiştir. Benzer bir çalışmada Dudin ve arkadaşları hexafluorosilicate banyosundan elektrodepolama ile ürettikleri ürettikleri Cu ince filmin akım yoğunluğuyla tane büyüklüğündeki değişimi incelemişler, tane büyüklüğünü XRD analiz sonuçlarından elde edilen verilerden Scherrer formülünü kullanarak hesaplamışlardır. Banyo içerisine

katılan hexafluorosilicate maddesinin geleneksel yöntemlere göre tane büyüklüğünü iki kat arttırdığını bulunmuşlardır (Dudin, 2010).

Çizelge 4.28. Sodyum sitratla üretilen Cu ince filmin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları

<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>		<u>Hesaplamalar</u>	
Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
100	0	100	0	0.1178	110.1

4.5.2. Sodyum Sitratla Üretilen Zn İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Zn ince filmin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamada %100 çinkodan oluşan ince film tane büyüklüğünün 161.8 nm ve mikro-birim şekil değiştirme değerinin 0.0656 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.29’da verilmiştir. Benzer bir araştırmada Saber ve arkadaşları nanokristal yapıda çinkoyu elektrodepolama yöntemiyle darbeli sinyalle üretmişler ve tane büyüklüğünü Scherrer formülü ile hesaplamışlardır (Saber, 2003).

Çizelge 4.29. Sodyum sitratla üretilen Zn ince filmin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları

<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>		<u>Hesaplamalar</u>	
Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
0	100	0	100	0.0656	161.8

4.5.3. Sodyum Sitratsız Üretilen CuZn İnce Filmin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Sodyum sitrat içermeden üretilen Cu-Zn ince filmin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamada %100

bakırdan (Cu) oluşan ince film tane büyüklüğünün 163.1nm ve mikro-birim şekil değiştirme değerinin ise 0.0828 olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Sodyum sitratsız üretilen Cu- Zn ince film tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları

Elektrolitteki		Filmdeki		Hesaplamalar	
Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
23.1	76.9	100	0	0.0828	163.1

4.5.4. Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

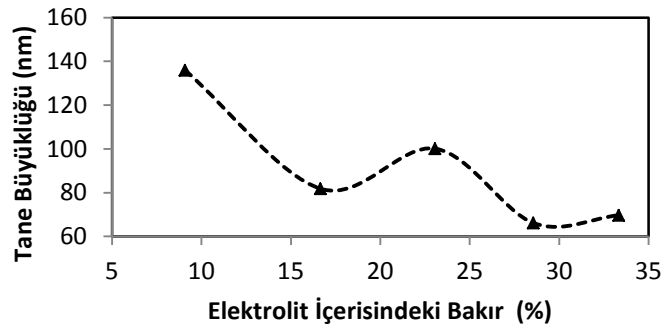
Elektrolitteki bakır miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.31’de gösterilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi Cu oranı değişimi ile tane büyüklükleri değişmektedir.

Çizelge 4.31. Bakır oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları

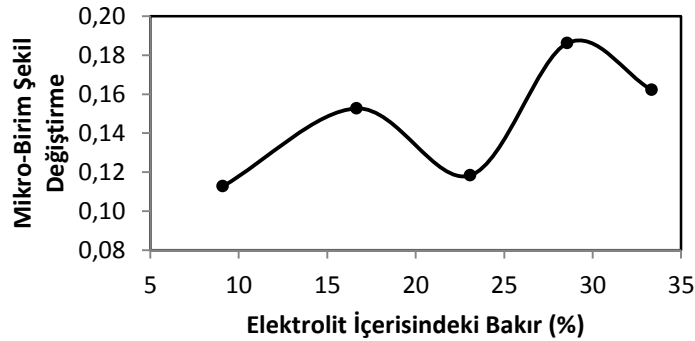
CuSO ₄ .5H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	Elektrolitteki		Filmdeki		Hesaplamalar	
	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
0.02	9.09	90.91	0	100	0.113	135.9
0.04	16.67	83.33	0	100	0.153	81.8
0.06	23.08	76.92	25.61	74.39	0.118	100.1
0.08	28.57	71.43	36.54	63.46	0.186	66.1
0.10	33.33	66.67	52.34	47.66	0.162	69.7

Şekil 4.159’daki grafikte elektrolitteki bakır oranı değişiminin CuZn alaşım ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi ince filmdeki bakır oranının % 0’dan % 52.34 değerine artışıyla tane büyüklüğü 135.9 nm değerinden küçülerek 66.1 nm değerine düşmektedir. Tane büyüklüğünde meydana gelen değişimler kristal yapıda meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı

düşünülmektedir. Karahan ve arkadaşları 2014 yılında CuZn alaşım ince film için Scherrer formülü ile tane büyüklüğünü hesaplamışlar elektrolitteki Cu katkı miktarının değişmesinin tane büyüklüğünü değiştirdiğini göstermişlerdir (Karahan, 2014). Karahan CuCo film için, Toth ve arkadaşları benzer şekilde Ni-Co alaşımları için elektrodopolama yoluyla değişik banyo konsantrasyonlarında üretmişler ve tane büyüklüğünün matriks yapıya alaşımlanan Co artışıyla küçüldüğünü bulmuşlardır (Karahan,1998; Toth, 2010).



Şekil 4.159. Elektrolit içerisindeki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğünün (nm) değişim grafiği

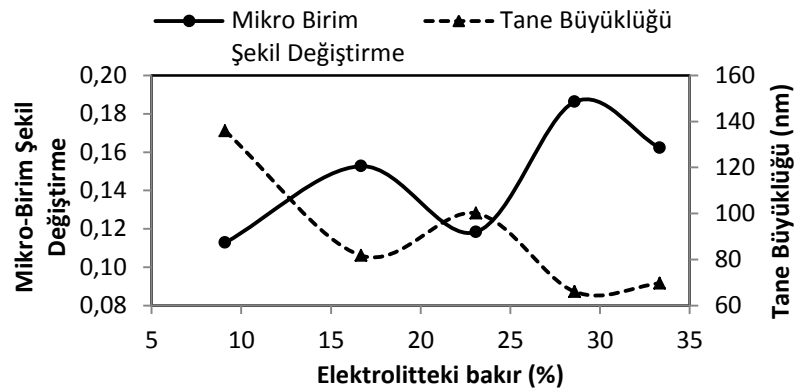


Şekil 4.160. Elektrolitteki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafiği

Şekil 4.160'daki grafikte elektrolitteki bakır oranı değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Bakır oranının %0'dan % 52.34 değerine yükselmesiyle mikro-birim şekil değiştirme değeri 0.113'den 0.186'ya yükselmektedir. Mikro-birim şekil değiştirme değerinde meydana gelen değişimler kristal yapıda meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır. Prasad ve arkadaşları $Ni_{0.65-x}Cd_xZn_{0.35}Fe_2O_4$ 'den alaşımın elektriksel özdirenç özelliklerini, banyo kompozisyonuna bağlı olarak tane

büyükliğini ve latis parametresinde meydana gelen değişimi incelemişler alaşım içerisindeki Cd konsantrasyon artışıyla tane büyüklüğü ve latis parametresinin arttığını bulmuşlardır (Prasad, 2011).

Şekil 4.161’de Elektrolitteki bakır oranı değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri üzerine etkisi grafik olarak birlikte gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi elektrolitteki bakır oranı artışıyla tane büyüklüğü düşme eğiliminde, mikro-birim şekil değiştirme değeri ise artış eğilimindedir. Her iki büyüklük birbirine ters orantılı değişmektedir. Benzer bir çalışmada Kumar ve arkadaşları ZnCuO nano parçacıkların yapısal özellikleri için XRD analiz verilerinden Scherrer formülü ile tane büyüklüğü ve mikro birim şekil değiştirme değerini hesaplamışlar, çözelti içerisine athanol maddesi katıldıkça tane büyüklüğünün arttığı mikro birim şekil değiştirme değerinin azaldığını bulmuşlardır (Kumar, 2013).



Şekil 4.161. Elektrolitteki bakır (%) oranı değişimine göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafikleri

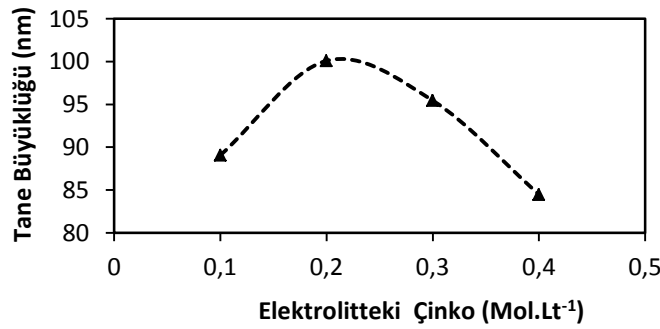
4.5.5. Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Elektrolitteki çinko miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.32 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.32. Çinko oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları

Elektrolitteki			Filmdeki		Hesaplamalar	
ZnSO ₄ .7H ₂ O (Mol.Lt ⁻¹)	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
0.1	37.50	62.50	62.14	37.86	0.145	89
0.2	23.08	76.92	25.61	74.39	0.118	100
0.3	16.67	83.33	25.18	74.82	0.131	95
0.4	13.04	86.96	20.67	79.33	0.127	84
0.5	10.71	89.29	37.20	62.80	0.097	110

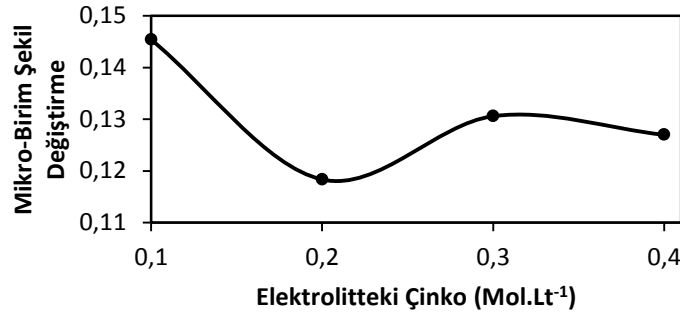
Şekil 4.162'deki grafikte elektrolitteki çinko miktarı değişiminin depolanan CuZn alaşım ince film tane büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi çinko miktarı 0.1 Mol ile 0.5 Mol arasında değiştirildiğinde tane büyüklüğü 84 nm ile 110 nm arasında değişmektedir. Tane büyüklüğünde meydana gelen değişimler elektrolit içerisindeki çinko miktarı değişirken depolanan film içeriğindeki Cu ve Zn madde miktarlarının filmin kristal yapısındaki (FCC, BCC), α , β ve γ fazlarını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Kristal yapı faz yapısındaki değişimler XRD analizleri konu başlığında yapılan incelemelerde görülebilecektir. Tane büyüklüğü ile ilgili Hashim ve arkadaşları Ni-Zn ferrite nano parçacıklar içerisinde Al katmışlar ve örgü parametreleri ile tane büyüklüklerini Debye-Scherrer yöntemiyle hesaplamışlar, elektrolite alüminyum katkılanmasıyla örgü parametresi ve tane büyüklüğünün küçüldüğünü tespit etmişlerdir (Hashim, 2012).



Şekil 4.162. Elektrolitteki çinko (Mol.Lt⁻¹) miktarı ile CuZn ince filmlerin tane büyüklüğünün değişim grafiği

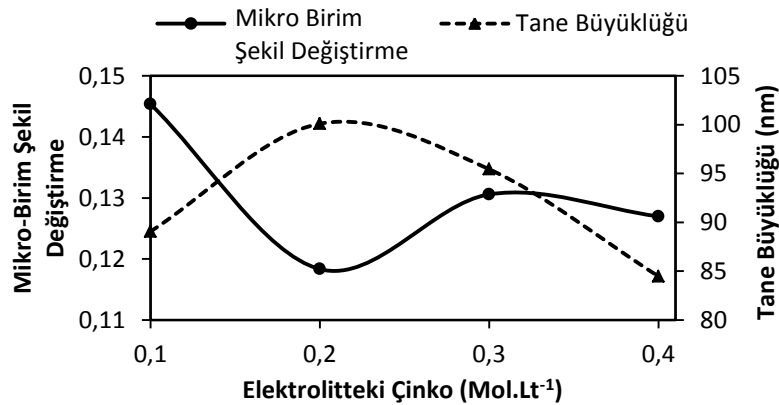
Şekil 4.163'deki grafikte elektrolitteki çinko miktarı değişiminin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Çinko miktarı 0.1 Mol ile 0.5 Mol arasında değiştirildiğinde mikro-birim şekil değiştirme değeri 0.097 ile

0.145 arasında değişmektedir. Mikro-birim şekil değiştirme değerinde meydana gelen değişimler kristal yapıda meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.163. Elektrolitteki çinko (Mol.Lt⁻¹) miktarı ile CuZn ince filmlerin mikro birim şekil değiştirme değerinin değişim grafiği

Şekil 4.164’de Elektrolitteki çinko miktarı değişiminin CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi elektrolitteki çinko miktarı artışıyla tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri birbirine ters orantılı değişmektedir. Benzer sonuçları San ve arkadaşları soğuk haddeleme işleminden geçirdikleri Cu ve Cu-Al alaşımının özelliklerini XRD analizi ile incelemişler, Scherrer formülü ile tane büyüklüğünü, mikro-birim şekil değiştirme değerini ve latis parametresini hesaplamışlar, tane büyüklüğü küçülürken mikro birim şekil değiştirme değerinin arttığını bulmuşlardır (San,2012).



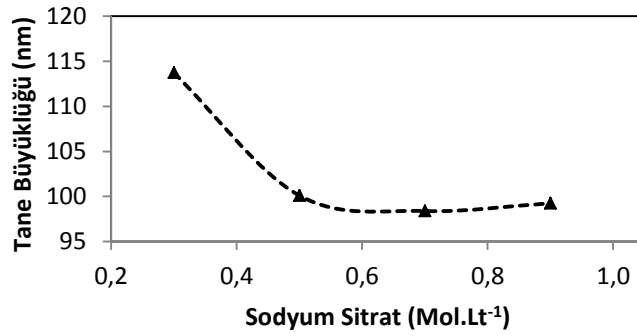
Şekil 4.164. Elektrolitteki çinko (Mol.Lt⁻¹) oranına bağlı CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri grafikleri

4.5.6. Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.33 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.33. Sodyum sitrat oranı değişimine göre mikro-birim şekil değiştirme ve tane büyüklüğü hesaplamaları

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Mol.Lt ⁻¹)	Elektrolitteki		Filmdeki		Hesaplamalar	
	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
0.1	23.08	76.92	49.02	50.98	0.173	64.2
0.3	23.08	76.92	38.31	61.69	0.100	113.7
0.5	23.08	76.92	25.61	74.39	0.118	100.1
0.7	23.08	76.92	6.15	93.85	0.127	98.4
0.9	23.08	76.92	13.01	86.99	0.113	99.2

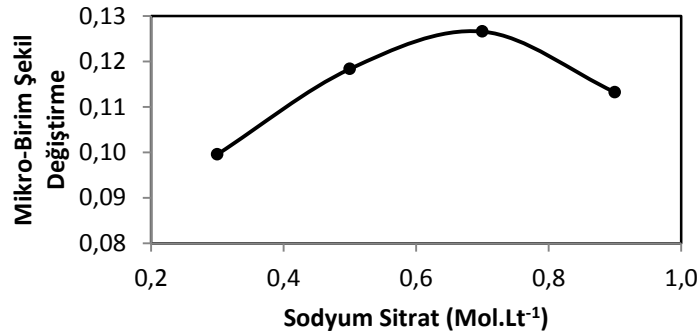


Şekil 4.165. Elektrolitteki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) değeri değişiminin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.165'deki grafikte elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sodyum sitrat miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ ile 0.9 Mol.Lt⁻¹ arasında değiştirildiğinde tane büyüklüğü 64.2 nm ile 113.7 nm arasında değişmektedir. Tane büyüklüğündeki değişimler filmin içeriğinde madde miktarı değişimlerine bağlı olarak CuZn ince filmin kristal yapısında meydana gelen α , β ve γ faz değişimlerinden

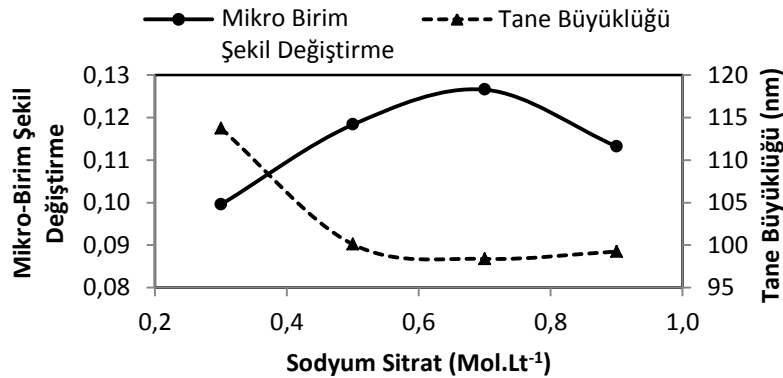
kaynaklanmaktadır. CuZn ince filmlerin kristal yapıları ve faz yapılarındaki değişimler XRD analizleri 4.4.6 konu başlığı altında yapılan incelemelerde görülebilecektir.

Şekil 4.166'daki grafikte elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sodyum sitrat miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} ile 0.9 Mol.Lt^{-1} arasında değiştirildiğinde mikro-birim şekil değiştirme değerlerinde 0.1 ile 0.173 değerleri arasında değişiklikler meydana gelmektedir. Mikro-birim şekil değiştirme değerinde meydana gelen değişimler kristal yapıda meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.166. Elektrolitteki sodyum sitrat (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen CuZn ince filmin mikro-birim şekil değiştirme değerinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.167'de Elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri üzerine etkisi grafik olarak birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.167. Elektrolitteki sodyum sitrat (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.167'deki grafikte görüldüğü gibi elektrolitteki sodyum sitrat miktarı artışıyla tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerinde değişimler meydana gelmektedir. Her iki büyüklük grafikte görüldüğü gibi birbirine ters orantılı değişmektedir. Benzer sonuçları San ve arkadaşları soğuk haddeme işleminden geçirdikleri Cu ve Cu-Al alaşımını XRD analizi ile incelemişler, Scherrer formülü ile tane büyüklüğü mikro-birim şekil değiştirme değerini ve latıs parametresini bulmuşlardır. Tane büyüklüğü küçülürken mikro birim şekil değiştirme değerinin arttığını tespit etmişlerdir (San,2012).

4.5.7. Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

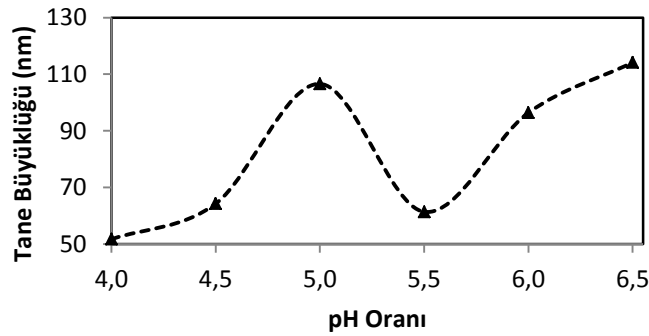
Elektrolitteki pH oranı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçları verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.33 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.34. pH Oranı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları

pH	<u>Elektrolitteki</u>		<u>Filmdeki</u>		<u>Hesaplamalar</u>	
	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
4.00	23.08	76.92	Ölçülemedi		0.859	51.7
4.50	23.08	76.92	85.39	14.61	0.192	64.3
5.00	23.08	76.92	45.04	54.96	0.116	106.6
5.50	23.08	76.92	40.39	59.68	0.219	61.4
6.00	23.08	76.92	41.12	58.88	0.129	96.4
6.50	23.08	76.92	47.69	52.31	0.104	114.1

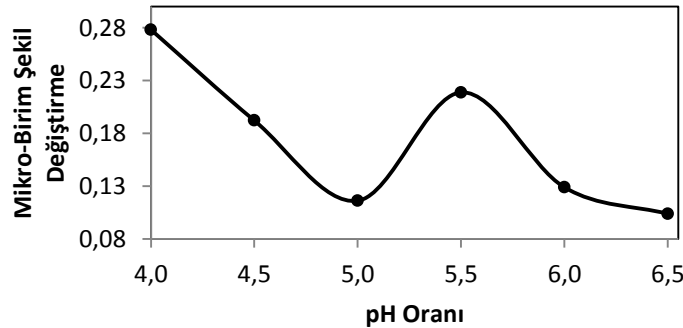
Şekil 4.168'deki grafikte elektrolitteki pH değeri değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi pH değeri 4 ile 6.5 arasında değiştirildiğinde tane büyüklüğünde 51.7 nm ile 114.1 nm arasında değişiklikler meydana gelmektedir. Tane büyüklüğünde meydana gelen değişimler filmin içerisindeki bakır ve çinko miktarı oranının değişmesiyle filmin kristal yapısında meydana gelen α , β ve γ fazlarının değişmesinden

kaynaklanmaktadır. pH değişimi ile ince filmin kristal yapısında meydana gelen değişimler XRD analizleri ile ilgili konu başlığında yapılan incelemelerde görülebilecektir. pH ile ilgili benzer bir çalışmada elektrolitteki pH değerini değiştirerek Haerifar ve arkadaşları da MnCu alaşım ince filmi üretmişler, pH değeri arttıkça elektrolitteki akım yoğunluğunun arttığını filmde depolanan Cu miktarının düzenli olarak azaldığını ancak tane büyüklüğünün düzensiz bir şekilde büyüyüp küçüldüğünü bulmuşlardır (Haerifar, 2013).



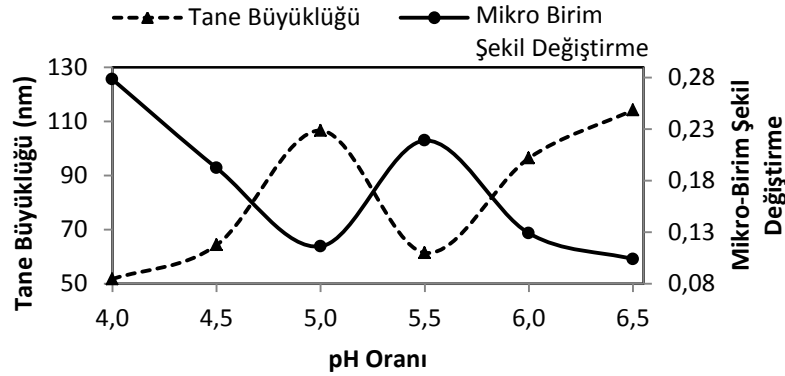
Şekil 4.168. pH oranına göre CuZn ince filmin tane büyüklüğü (nm) değişimlerinin grafik gösterimi

Şekil 4.169'daki grafikte elektrolit içerisindeki pH değeri değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Elektrolit içerisindeki pH değerinin 4'den 6.5 değerine arttırılmasıyla mikro-birim şekil değiştirme değerinde 0.104 ile 0.859 arasında değişiklikler meydana gelmektedir. Mikro-birim şekil değiştirme değerinde meydana gelen değişimler ince film içerisindeki madde miktarları değişimlerinden ve buna bağlı olarak kristal yapıda meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.169. pH oranına göre CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değeri değişimlerinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.170’de Elektrolitteki pH değeri değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi elektrolitteki pH değeri artışıyla tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerleri birbirine ters orantılı değişmektedir. İnce film içerisindeki çinko ve bakır oranı değişimi kristal yapıyı ve tane büyüklüğü değişimini etkilemektedir.



Şekil 4.170. pH oranına göre CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değeri değişimleri grafiği olarak gösterimi

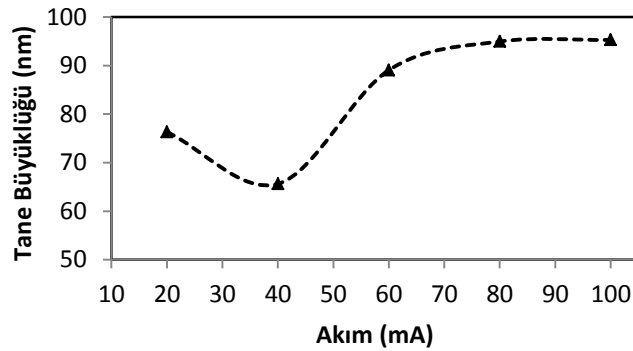
4.5.8. Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Akım yoğunluğu değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.35’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.35. Akım yoğunluğu değişimine göre üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin hesaplanması

Akım (mA)	Elektrolitteki		Filmdeki		Hesaplamalar	
	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
20	28.57	71.43	65.55	34.45	0.155	76.3
40	28.57	71.43	47.31	52.69	0.171	65.6
60	28.57	71.43	43.33	56.67	0.126	89.1
80	28.57	71.43	16.62	83.38	0.111	95.0
100	28.57	71.43	24.87	75.13	0.118	95.3

Düşük akım yoğunluklarında iyon akışı yavaş bir şekilde olur ve bu yüzden çekirdeklenmenin büyüme oranı yenilerinin oluşum hızını artması gerekir; bu şartlar altında elde edilen depolama kabaca kristal haldedir. Çekirdeklenmenin oluşum oranı akım yoğunluğu ile arttığı için depolanan film daha iyi taneli olacaktır. Çok yüksek akım yoğunluklarında katodun etrafındaki çözeltide taşıma için gereken iyonlar tükenmiş olur ve sonuç olarak kristaller daha yüksek bir konsantrasyonda dışa doğru büyüme eğiliminde olup, kristalin ağaç dalı, yumru veya çıkıklar şeklinde meydana gelecektir. Eğer akım yoğunluğu belirli bir elektrolit için sınır değerini aşarsa, metal depolaması ile aynı zamanda hidrojen açığa çıkacak, genellikle kristal büyümesini engelleyen kabarcık oluşumu gözlenecek ve neticede gözenekli, süngerimsi bir depolanma elde edilecektir. Hidrojen iyonlarının taşınması genellikle katodun yakınlığında, sulu oksitler veya bazik tuzların çökmesi ile çözeltinin alkali olmasına neden olur, bunlar kötü görünümlü ince taneli bir depolama elde edilmesine vesile olur (Sahoo, 2008).

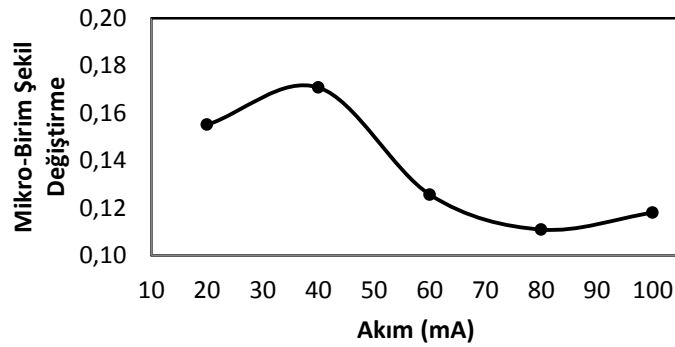


Şekil 4.171. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüklerinin (nm) akım yoğunluğu (mA) ile değişimleri grafiği

Şekil 4.171'deki grafikte akım yoğunluğu değişimlerinin CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım yoğunluğunun 20 mA'den 100 mA'ye çıkmasıyla ince filmin tane büyüklüğü 65.6 nm değerinden 95.3 nm değerine doğru büyümektedir. Akım değeri büyüyünce ince filmin tane büyüklüğü ve pürüzlülüğü SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi artmaktadır. Benzer çalışmalarda Lee ve arkadaşları polyimide üzerine alternatif akımla bakır ince film depolamışlar, akım yoğunluğu arttıkça tane büyüklüğü artmış akım yoğunluğu azaldıkça tane büyüklüğü düşmüştür (Lee, 2011). Tane büyüklüğünde meydana gelen artış, akım yoğunluğu artışıyla filmlerin içerisindeki bakır ve çinko

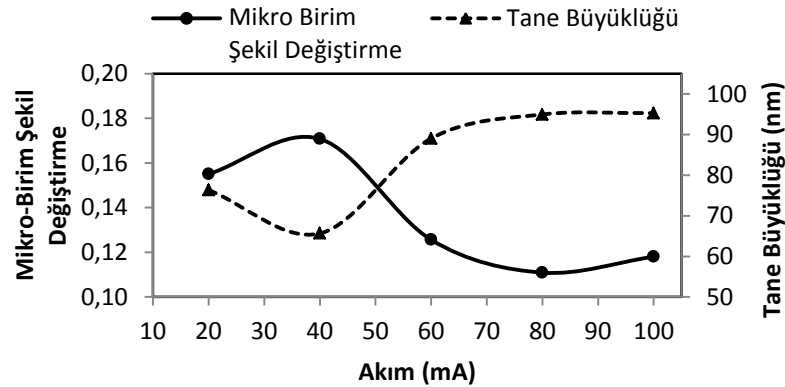
miktarlarının değişmesi nedeniyle filmlerin kristal yapılarında meydana gelen değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Kristal yapıdaki değişimler bölüm 4.4.9 konu başlığında yapılan XRD incelemelerinde görülmektedir.

Şekil 4.172'deki grafikte akım oranı değişiminin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Akım yoğunluğunun 20 mA'den 100 mA'ye arttırılmasıyla mikro-birim şekil değiştirme değerinde 0.171 ile 0.111 değerleri arasında azalma eğiliminde değişiklikler meydana gelmektedir.



Şekil 4.172. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin akım yoğunluğu (mA) ile değişimleri grafiği

Şekil 4.173'de akım oranı değişiminin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri üzerine etkisi grafik olarak birlikte gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım oranı artışıyla tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerinde değişimler meydana gelmektedir. Her iki büyüklük grafikte görüldüğü gibi birbirine ters orantılı değişmektedir.



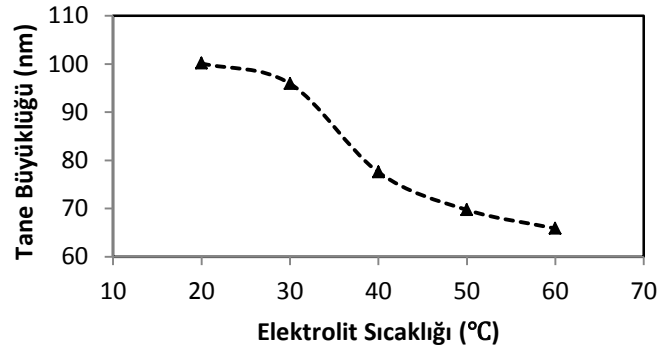
Şekil 4.173. Akım oranına değişime göre üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin akım yoğunluğu ile değişimleri grafiği

4.5.9. Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

Elektrolitteki sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerinden Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.36 da verilmiştir.

Çizelge 4.36. Elektrolitteki sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen ince filmlerin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin hesaplanması

Sıcaklık (°C)	Elektrolitteki		Filmdeki		Hesaplamalar	
	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
20	23.08	76.92	7.08	92.92	0.118	100.1
30	23.08	76.92	21.43	78.57	0.129	95.9
40	23.08	76.92	44.14	55.86	0.168	77.5
50	23.08	76.92	49.89	50.11	0.180	69.7
60	23.08	76.92	53.07	46.93	0.189	65.9

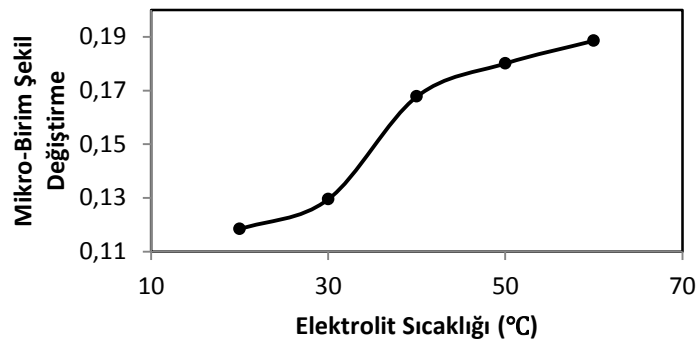


Şekil 4.174. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın tane büyüklüğüne (nm) etkisinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.174'deki grafikte elektrolitteki sıcaklık değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkileri grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık miktarının 20 °C'den 60 °C'ye artırılmasıyla tane büyüklüğü 100.1 nm değerinden 65.9 nm değerine doğru küçülmektedir. Sıcaklık arttığında CuZn alaşım ince film içerisindeki bakır miktarı artmakta çinko miktarı ise azalmaktadır. Tane büyüklüğünde küçülme bakır miktarı oranının artışından kaynaklanmaktadır. Benzer bir çalışmada Singh ve arkadaşları ZnO nanotoz üretimi için kimyasal buhar biriktirmeli

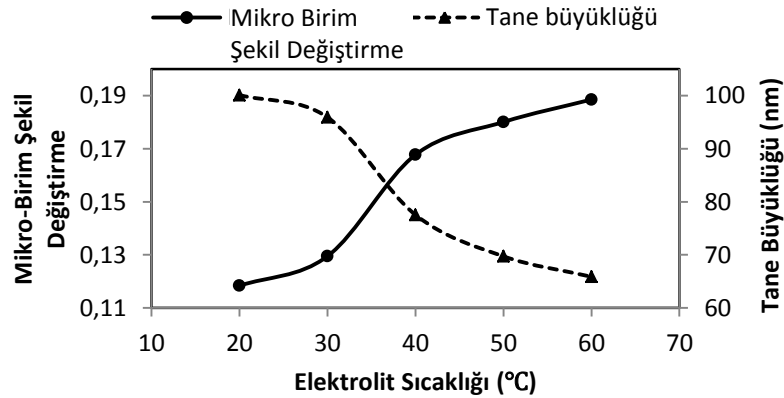
yöntemi kullanmışlardır. Üretmiş oldukları filmlerin tane büyüklüğünü Scherrer formülünü kullanarak hesaplamışlar, latis parametresi ve tane büyüklüğünün sıcaklıkla değişimini incelemişler, sıcaklıkla birlikte latis parametresi ve tane büyüklüğü boyutlarının arttığını gözlemlemişlerdir (Singh, 2008).

Şekil 4.175’deki grafikte elektrolitteki sıcaklık değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Sıcaklık miktarının 20 °C’den 60 °C’ye artırılmasıyla mikro-birim şekil değiştirme değeri 0.118 değerinden 0.189 değerine doğru artışlar meydana gelmektedir.



Şekil 4.175. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.176’da sıcaklık oranı değişiminin tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değeri üzerine etkisi grafik olarak birlikte gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme değerinde değişimler meydana gelmektedir. Her iki büyüklük grafikte görüldüğü gibi birbirine ters orantılı değişmektedir.



Şekil 4.176. Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde sıcaklığın tane büyüklüğü (nm) ve mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi

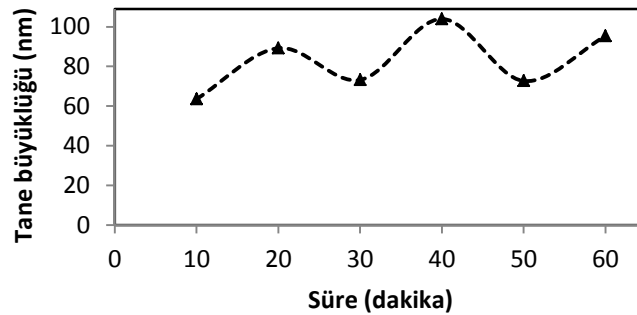
4.5.10. İnce Film Üretim Süresi Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşım İnce Filmlerin Tane Büyüklüğü ve Mikro-Birim Şekil Değiştirme Hesaplamaları

İnce film üretim süresi değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen verilerden, Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları yapılmış ve hesaplama sonuçları Çizelge 4.37’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.37. İnce film üretim süresi değişimi göre tane büyüklüğü ve mikro-birim şekil değiştirme hesaplamaları

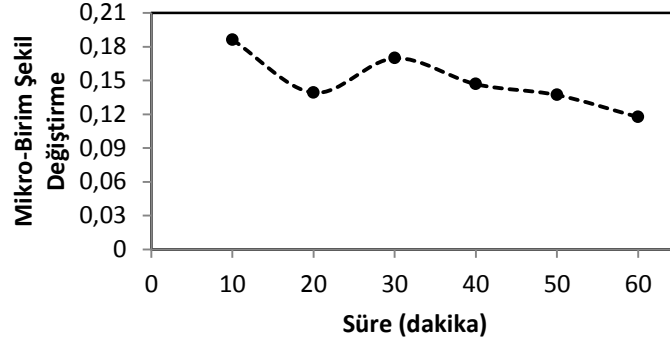
<u>Elektrolitteki</u>			<u>Filmdeki</u>		<u>Hesaplamalar</u>	
Süre (Dakika)	Bakır %	Çinko %	Bakır %	Çinko %	Mikro-Birim Şekil Değiştirme	Tane Büyüklüğü (nm)
10	23.08	76.92	0	100	0.186	63.5
20	23.08	76.92	13.31	86.69	0.139	89.2
30	23.08	76.92	11.75	88.25	0.169	73.2
40	23.08	76.92	4.76	95.24	0.146	103.9
50	23.08	76.92	17.26	82.74	0.137	72.7
60	23.08	76.92	7.08	92.92	0.117	95.3

Şekil 4.177’deki grafikte ince film üretim süresi değişiminin üretilen CuZn ince filmlerin tane büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi üretim süresi 10 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığında, tane büyüklüğü 63.5 nm ile 103.9 nm arasında değişmektedir. Süre artışıyla çok azda olsa bakır içeriği bir miktar artmaktadır. Bunun nedeni üretim sırasında akım yoğunluğunu sabit tutmak için potansiyel değerinde yapılan küçültmeden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.177. CuZn ince film üretim süresi değişiminin tane büyüklüğü (nm) değerine etkisinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.178'deki grafikte ince film üretim süresi değişiminin mikro-birim şekil değiştirme büyüklüğü üzerine etkisi grafik olarak gösterilmiştir. Üretim süresi 10 dakikadan 60 dakikaya arttırıldığında mikro-birim şekil değiştirme değeri 0.186 değerinden 0.117 değerine doğru azalmaktadır.



Şekil 4.178. CuZn ince film üretim süresi değişiminin mikro-birim şekil değiştirme değerine etkisinin grafik olarak gösterimi

4.6. CuZn Alaşım İnce Filmlerin Elektriksel Özdirenç Ölçümleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

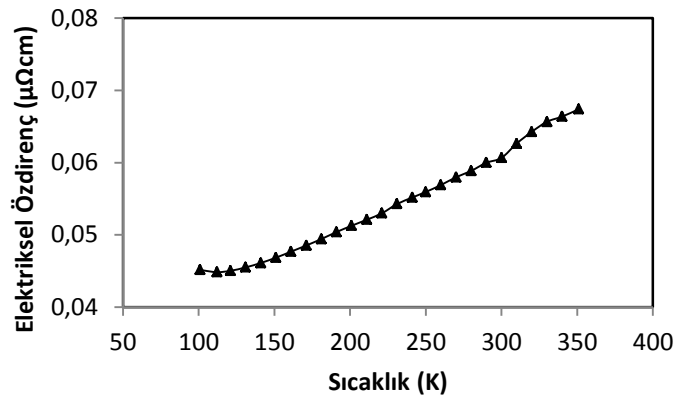
Elektrolit içerisindeki bakır ve çinko miktarı, sodyum sitrat miktarı, pH değeri, akım yoğunluğu ve sıcaklık değeri değişimlerine göre üretilen CuZn alaşımı ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ölçme sonuçları incelenmiştir. Ölçme işlemleri yapılan örnek numunelere ait elde edilen sonuçlar, sıcaklıkla CuZn ince filmlerin özdirençlerinin değişimi ile normalize edilmiş özdirençlerinin sıcaklıkla değişimlerinin grafikleri çizilmiştir. Ayrıca CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ve elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimleri aynı grafik içerisinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

CuZn ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri madde miktarı ve sıcaklığa bağlı değişimleri grafik olarak ve belirli sabit sıcaklıklardaki özdirençlerinin değişim grafikleri her bir ölçülen seri için konu başlıkları altında verilmiştir.

4.6.1. Sodyum Sitratla Üretilen Cu İnce Filmin Elektriksel Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi

Elektrolit içeriğinde 0.06 Mol.Lt^{-1} $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5 Mol.Lt^{-1} sodyum sitrat kullanılarak üretilen saf bakır (Cu) ince filmin elektriksel özdirenç ölçümü bilgisayar kontrollü olarak dört nokta kontak metodu ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların

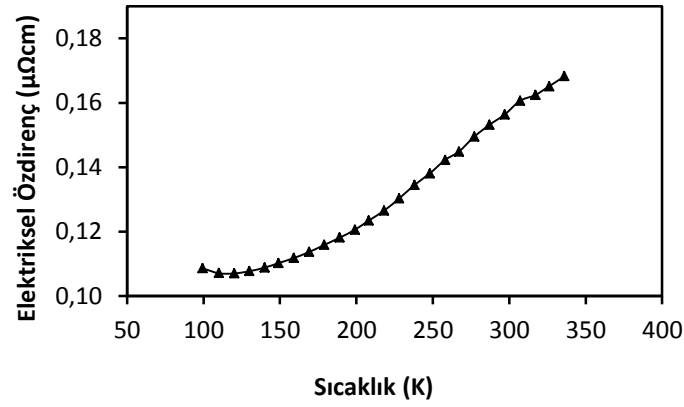
grafiği Şekil 4.179’da verilmiştir. Ölçme sırasında ince filmin sıcaklığı kriyostat yardımıyla 100 K ile 400 K arasında değiştirilmiştir. Cu ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiğinde görüldüğü gibi 100 K’de $0.045 \mu\Omega\text{cm}$ olan özdirenci sıcaklığa bağlı olarak 351 K’de $0.067 \mu\Omega\text{cm}$ değerine çıkmıştır. Özdirencin sıcaklıkla artmasının nedeni ince filmi oluşturan malzemenin kristal yapısı içerisindeki örgü noktalarında bulunan fononların sıcaklık artışıyla daha fazla titreşmeleri nedeniyle elektronların geçiş yolunu daralttığı için daha fazla fononlarla çarpışmaya maruz kalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.179. Elektrolit içeriğinde $0.06 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ bulunan çözeltiden üretilen bakır (Cu) ince filmin elektriksel özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

4.6.2. Sodyum Sitratla Üretilen Zn İnce Film Elektriksel Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi

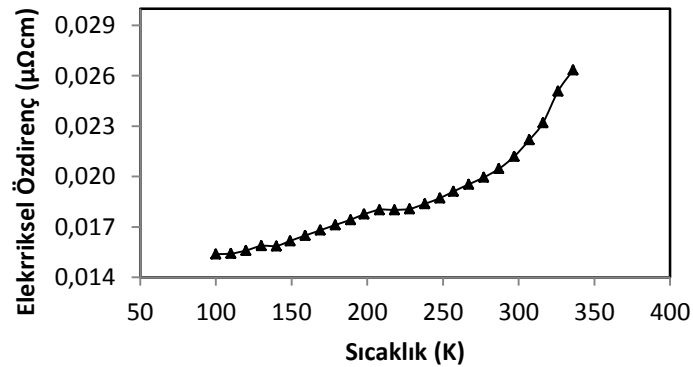
Elektrolit içeriğinde $0.2 \text{ Mol.Lt}^{-1} \text{ ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.5 Mol.Lt^{-1} sodyum sitrat kullanılarak üretilen saf çinko (Zn) ince filmin elektriksel özdirenc ölçümü dört nokta kontak metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçme sonucu elde edilen Zn ince filminin özdirenc grafiği Şekil 4.180’de verilmiştir. Ölçme sırasında ince filmin sıcaklığı 100 K ile 400 K arasında kriyostat yardımıyla bilgisayar kontrollü olarak değiştirilmiştir. Zn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiğinde görüldüğü gibi 100 K’de $0.105 \mu\Omega\text{cm}$ olan özdirenci sıcaklığa bağlı olarak 351 K’de $0.168 \mu\Omega\text{cm}$ değerine çıkmıştır.



Şekil 4.180. Elektrolit içeriğinde 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat bulunan çözeltiden üretilen çinko (Zn) ince filmin elektriksel özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

4.6.3. Sodyum Sitratsız Üretilen Cu-Zn İnce Filmin Özdirenci ve Sıcaklıkla Değişimi

Sodyum sitrat katılmadan sadece 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko (ZnSO₄.7H₂O), 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ sodyum sitrat içeren çözeltiden alüminyum altlık üzerine % 100 Cu'dan oluşan ince film elde edilmiştir. Üretilen ince filmin ölçümünde elde edilen özdirenç verilerinin grafiği Şekil 4.181 de verilmiştir. Ölçme sırasında ince filmin sıcaklığı kriyostat yardımıyla 100 K ile 400 K arasında değiştirilmiştir. Özdirencin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.181'deki grafikte görüldüğü gibi ince filmin sıcaklığı arttıkça %100 bakır olarak elde edilen filmin özdirenci de sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Grafikte görüldüğü gibi ince filmin 100 K'deki 0.015 μΩcm olan özdirenci 346 K sıcaklığında 0.026 μΩcm değerine çıkmaktadır.

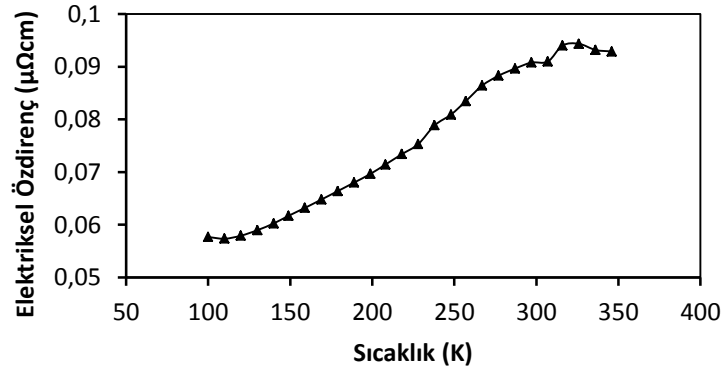


Şekil 4.181. Elektrolit içeriğinde 0.2 Mol.Lt⁻¹ çinko, 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır bulunan çözeltiden üretilen CuZn ince filmin elektriksel özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

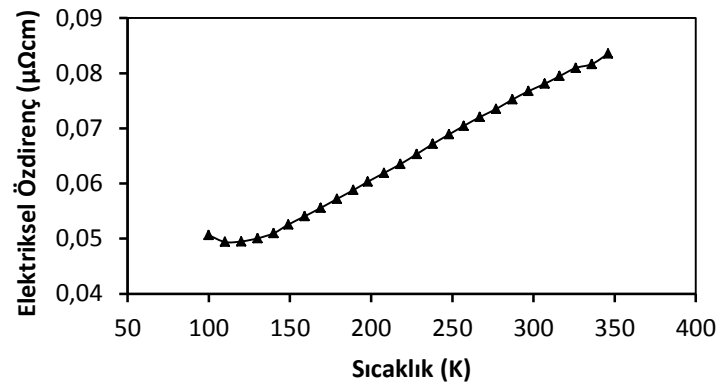
4.6.4. Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

Elektrolit içerisindeki bakır miktarı değişiminin ince filmlerin elektriksel özdirençlerine etkisini bulabilmek için elektrolit içerisindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt^{-1} miktarlarında değiştirilmiş diğer parametreler sabit tutularak üretilmiştir. Özdirenç ölçümü yapılan filmlerin banyo kompozisyonları ile ilgili ayrıntılı bilgiler daha önce Çizelge 4.4’de verilmiştir. Üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençleri bir kryostat yardımıyla sıcaklıkları bilgisayar kontrollü olarak 100 K ile 400 K arasında değiştirilerek dört nokta kontak metodu ile ölçülmüştür. Sıcaklık 100 K aşağısına indiğinde ölçme yapılan bazı filmlerde kırılmalar meydana gelmiştir. Bu nedenle 100 K’den aşağıdaki sıcaklıklara inilmemiştir.

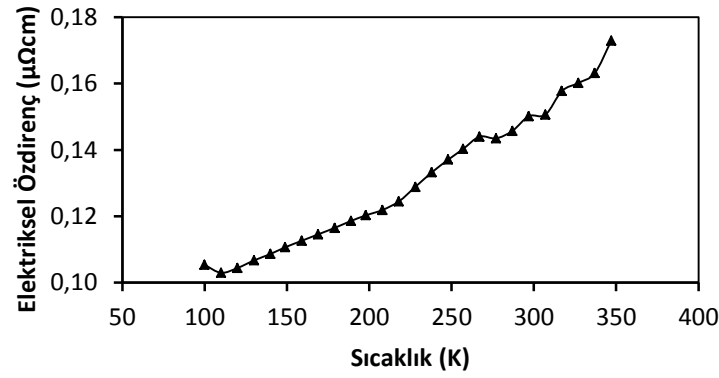
CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirenç ölçümleri verilerinin değerlendirilebilmesi için, elektrolitteki bakır miktarı katkılarına göre üretilen ince filmlerin sıcaklıkla özdirençlerinin değişim grafikleri çizilmiştir. Elektrolit içerisindeki bakır miktarı 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt^{-1} değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.182, Şekil 4.183, Şekil 4.184, Şekil 4.185 ve Şekil 4.186’da verilmiştir.



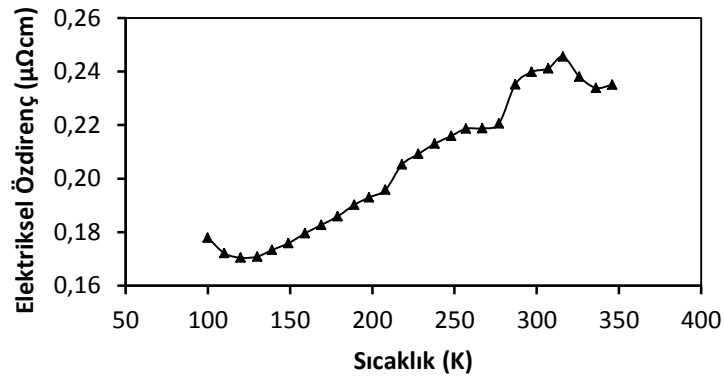
Şekil 4.182. İçerisindeki bakır miktarı 0.02 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirençinin sıcaklıkla değişim grafiği



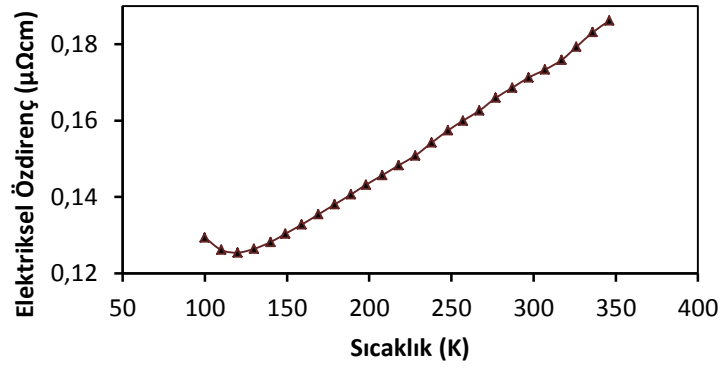
Şekil 4.183. İçerisindeki bakır miktarı 0.04 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.184. İçerisindeki bakır miktarı 0.06 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.185. İçerisindeki bakır miktarı 0.08 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.186. İçerisindeki bakır miktarı 0.10 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

CuZn alaşım ince filmlerin sıcaklıkla özdirençlerinin değişim grafikleri incelendiğinde, özdirenç değerlerinin sıcaklık arttıkça doğru orantılı olarak arttığı ve içerisindeki katkı madde oranlarına göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde Ghazanfar ve arkadaşları ZnNi alaşımlarında değişen nikel oranıyla özdirencin arttığını (Ghazanfar, 2005), Karahan ve ark. CuCo ince filmin üretiminde banyodaki Co konsantrasyonu değişimiyle üretilen ince filmin özdirencinin değiştiğini (Karahan, 1998), Lilly ve arkadaşları FeAl filmlerinde Al'nin yüzdesini değiştirerek (Lilly, 1998) özdirencin arttığını, Toth ve arkadaşları Ni-Co alaşımları elektrodepolama yoluyla değişik banyo konsantrasyonlarında, Co oranı % 45'e kadar çıktığında film özdirencinin arttığı %45'den sonra filmin özdirencinin düşmeye başladığını (Toth 2010), Prasad ve ark. $\text{Ni}_{0.65-x}\text{Cd}_x\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alaşımının Cd'un konsantrasyon etkisi ile özdirenç değerinin belirli bir değere kadar arttığını ancak konsantrasyon oranı %12'yi geçtiğinde özdirenç de azalma meydana geldiğini (Prasad, 2011). Neurohr ve arkadaşları, Co-Pb alaşımını elektrodepolamayla üretmişler alaşımın özdirencinin banyo kompozisyonuyla değiştiğini bulmuşlardır (Neurohr, 2012).

Katkı (safsızlık) oranının yüksek olması durumunda ortalama serbest yol küçük olacak ve elektronlar yeterli hıza sahip olamadan tekrar çarpışmaya maruz kalacaklardır. Bu durumda kaybedecekleri enerji, çarpışma hızlarının düşük olmasından dolayı daha düşük olacağından, iletkenliğe katkısı daha düşük olacaktır. Başka bir açıdan, safsızlık oranı düşük olan numunelerin tanecik boyutlarının büyük olması nedeniyle birim alana düşen grain sayısı az olacak ve taşıyıcılar hareketleri esnasında daha az kristalcik sınırları ile karşılaşacaklardır, hızlarındaki azalma birim alana daha

fazla kristalcik düşen numunelere kıyasla daha küçük olacaktır. Dolayısıyla daha az sayıda çarpışmalara neden olacaktır (Karahan 2002).

Bu incelemeler sonucunda alaşımların direncinde, sıcaklığın en fazla etkili olduğu bölge ile en az etkili olduğu bölge arasında veya diğer bir deyişle safsızlık etkilerinin fazla olduğu düşük sıcaklık bölgesi ile fononların etkili olduğu yüksek sıcaklık bölgesi arasındaki mesafeler daralmaktadır. Daralan bu bölgelerdeki safsızlık oranı az olan numunelerde dirence gelen katkı küçük, safsızlık oranı fazla olan numunelerde ise dirence gelen katkının daha büyük olduğu dikkat çekmektedir. Safsızlık oranı düşük numunelerde elektron-elektron ve elektron-fonon etkileşmesinin birlikte olduğu bölgede safsızlık oranına bağlı olarak bir daralma olduğu görülmektedir. Bu bölgelerde elektron-elektron ve elektron-fonon etkileşmelerinin birlikte bulunduğu bölgeler, düşük sıcaklık bölgesinden sonra yerini tamamen elektron- fonon etkileşmelerine bıraktığı şeklinde yorumlanmıştır.

Yüksek sıcaklık bölgelerinde ise fonon etkileri baskın olduğu için bütün numunelerde dirence gelen katkı aynı mertebede olmaktadır. Direncin sıcaklığa bağlı olarak artmaya başladığı yüksek sıcaklık bölgelerindeki direnç ideal ya da maddenin yapısına bağlı direnç (intrinsic) olarak isimlendirilmiştir ve $\rho_i(T)$ sembolü ile gösterilir. Toplam ölçülen direnç

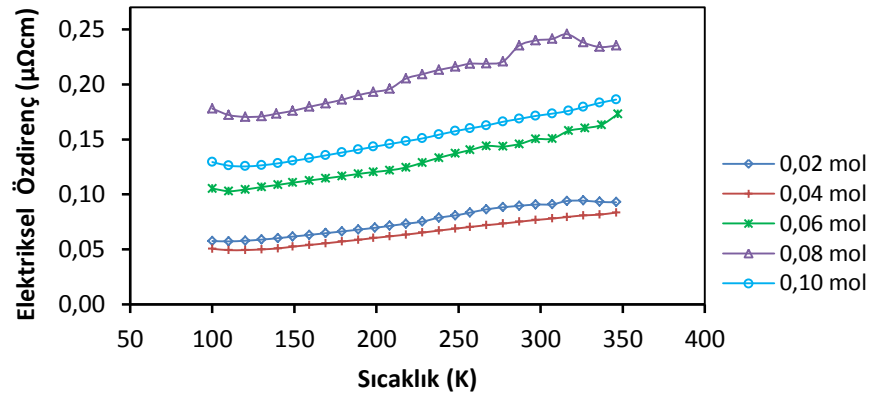
$$\rho_{ölç} = \rho_0(c) + \rho_i(T)$$

şeklinde olur. Burada ρ_0 örgü kusurlarının konsantrasyonu c nin bir fonksiyonudur. Bu basit bağıntı Matheissen kuralı olarak bilinir. CuZn alaşımların öz dirençlerinin sıcaklığa bağlı olarak düşmesi $\rho_i(T)$ bileşeninin azalmasından dolayıdır. Bu ise bu numunelerde elektron - fonon çarpışmasının azalan sıcaklıkla azaldığını gösterir.

Sıcaklık arttıkça öz direncin arttığını dört nokta kontak metodu ile Karahan ve ark. CuCo ince filmin öz direncini, (Karahan, 1998), Suresh ve ark. $(Er_{1-x}Pr_x)_2Fe_{17}$ alaşımının öz direncini (Suresh, 1996), Toth ve arkadaşları Ni-Co alaşımların öz direncini (Toth, 2010), Chowdhury ve ark., nano boyutlu Ag, Cu ve Al metal ince filmlerin öz dirençlerini ölçerek bulmuşlardır (Chowdhury, 2013).

Bakır molaritesi değiştirilerek üretilen ince filmlerin öz dirençleri elektrolit içerisine katılan bakır miktarı katkı oranı arttırıldıkça ince film içerisinde depolanan bakır miktarı artmakta buna bağlı olarak öz direnç değerlerinde farklılık göstermektedir. Karahan ve arkadaşları CuZn alaşım ince filmin elektrolit içersindeki Cu katkı miktarını

değiştirdiklerinde ince film içerisinde depolanan Cu oranının arttığını öz direnç değerinin ise düştüğünü bulmuşlardır (Karahana, 2014). Sıcaklık karşısında öz dirençlerin değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.187’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde üretilen filmlerin öz dirençleri sıcaklık 100 K’den 346 K’e arttırıldığında 0.02 Mol.Lt⁻¹’de 0.057 $\mu\Omega\text{cm}$ ’den 0.097 $\mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.04 Mol.Lt⁻¹’de 0.050 $\mu\Omega\text{cm}$ ’den 0.087 $\mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.06 Mol.Lt⁻¹’de 0.105 $\mu\Omega\text{cm}$ ’den 0.172 $\mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.08 Mol.Lt⁻¹’de 0.177 $\mu\Omega\text{cm}$ ’den 0.235 $\mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.1 Mol.Lt⁻¹’de 0.129 $\mu\Omega\text{cm}$ ’den 0.186 $\mu\Omega\text{cm}$ ’ye çıktığı ve bütün filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunun nedeni CuZn ince filmin örgü yapısındaki fononların titreşimi nedeniyle elektronların geniş yolunun daralması ve daha fazla fononlarla çarpışması nedeniyle geçişlerinin zorlaşmasından dolayıdır. Öz dirençlerin farklılık göstermesinin nedeni; EDX analizleri ile ince filmlerin içerisindeki bulunan madde miktarları, CV ölçümleri ile depolanma potansiyelleri ve XRD ölçme sonuçlarından elde edilen verilerle kristal yapı analizi ile açıklanabilmektedir.



Şekil 4.187. Elektrolit içerisindeki bakır miktarı (Mol.Lt⁻¹) değişimine göre, CuZn ince filmin elektriksel öz direncinin ($\mu\Omega\text{cm}$) sıcaklıkla (K) değişim grafiği

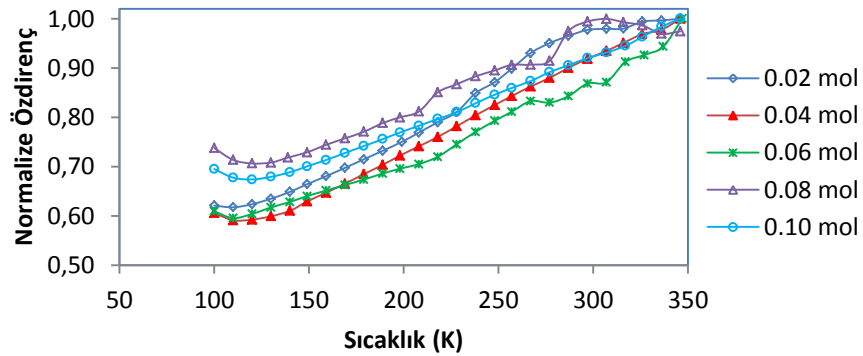
Daha önce verilen Çizelge 4.11’de de görülebileceği gibi, bakır miktarı 0.02 Mol.Lt⁻¹ alınarak üretilen ince filmin içeriği EDX analizinde % 100 Zn, 0.04 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriği %100 çinko, 0.06 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriği %25,61 Cu, %74,39 çinko, 0.08 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriği %36,54 Cu %63,46 çinko, 0.10 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriği %52,34 Cu, %47,66 çinko depolanmaktadır.

Filmlerin kristal yapıları; XRD analizlerine göre 0.02 Mol.Lt⁻¹ ve 0.04 Mol.Lt⁻¹ de üretilenler hacim merkezli kübik (HCP) yapıda, 0.06 ve 0.08 Mol.Lt⁻¹de üretilen cisim merkezli kübik (BCC) yapıda 1.0 Mol.Lt⁻¹de üretilen yüzey merkezli kübik

(FCC) yapıda çıkmaktadır. İnce filmler α , $\alpha+\beta$, β , $\beta+\gamma$ gibi farklı fazlarda bulunabilmektedir. İncelenen filmler farklı fazlar içerdiğinden öz direnç değişimi elektrolit içerisindeki bakır katkı oranı değişimine göre periyodik değişimden farklılık göstermektedir. Ancak üretilen bütün ince filmlerin sıcaklıkla elektriksel öz direnç değerleri doğru orantılı olarak artmaktadır.

Özdirencin sıcaklık ve katkı madde miktarı ile değiştiği yapılan başka çalışmalarda da incelenmiştir. Bunlar; Karahan ve arkadaşları CuCo alaşım ince filmi elektrolit içerisindeki kobalt miktarını değiştirerek üretmişler, ince filmlerin elektriksel öz direnci ve miknatıslanma özelliklerini incelemiştir. Elektriksel öz direnç değerini dört nokta kontak tekniği ve bir kryostat yardımıyla öz direncin sıcaklıkla değişimini ölçmüşler, sıcaklık arttıkça öz direncin sıcaklığa bağlı olarak arttığını gözlemlemişlerdir (Karahan, 1998). Toth ve arkadaşları Ni-Co alaşımları elektrodepolama yoluyla değişik banyo konsantrasyonlarında üretmişler, banyo içerisindeki Co (%) değişimi ile öz direncin değiştiğini dört nokta prob tekniğiyle bulmuşlardır. Banyo içerisindeki Co oranı % 45'e kadar çıktığında film öz direncinin arttığı %45'den sonra filmin öz direncinin düşmeye başladığını, sıcaklığa bağlı olarak öz direnç değerlerinin arttığını Co (%) oranı artışıyla tane büyüklüğünün küçüldüğünü bulmuşlardır (Toth, 2010).

Şekil 4.188'de, Şekil 4.187'de verilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençleri normalize edilerek verilmiştir. Normalize öz direnç bağıl öz direnç olarak da adlandırılabilir. Bağıl öz direnç değeri 0 ile 1 arasında bir değer almaktadır. Ölçme yapılan en yüksek değere bütün veriler bölünerek değerler normalize edilmiştir.

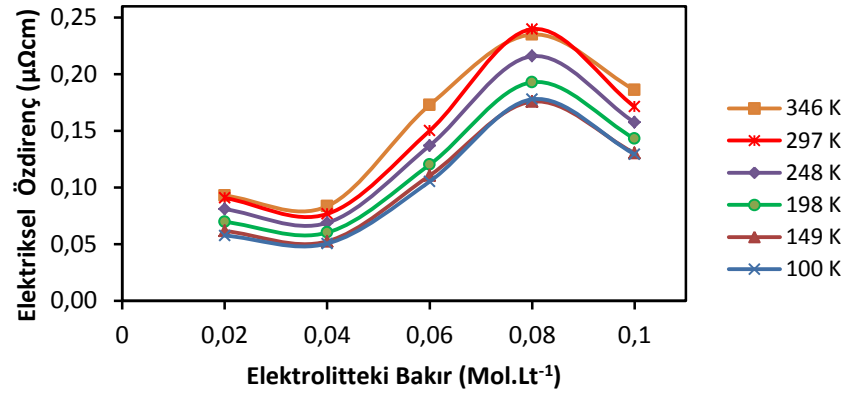


Şekil 4.188. Elektrolit içerisindeki çinko değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin ince film sıcaklıkları karşısında normalize edilmiş grafikleri

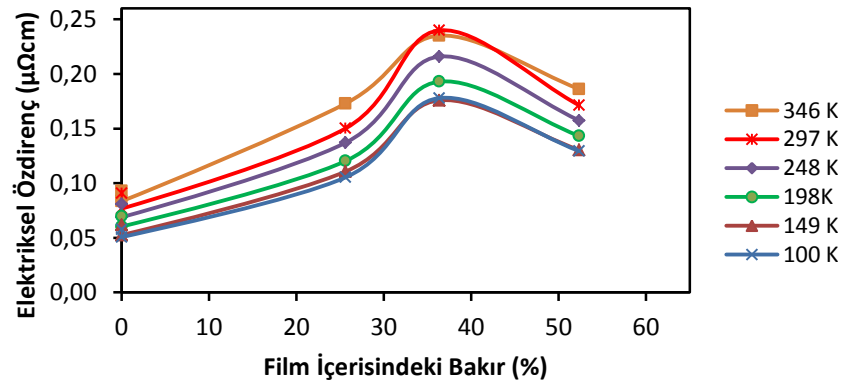
Banyo kompozisyonundaki bakır katkı miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin; farklı sıcaklıklardaki değişimleri Şekil 4.189'da,

CuZn alaşımları ince film içerisindeki Cu ve Zn madde miktarına bağlı değişimleri Şekil 4.190 ve Şekil 4.191’de grafik olarak çizilmiştir. Şekil. 4.189’daki grafikte elektrolit içerisindeki bakır (Mol.Lt^{-1}) miktarı değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100 K, 149 K, 198K, 248 K, 297 K ve 346 K sabit sıcaklıklarda özdirençlerinde ölçme sırasında meydana gelen değişimleri karşılaştırılarak verilmiştir.

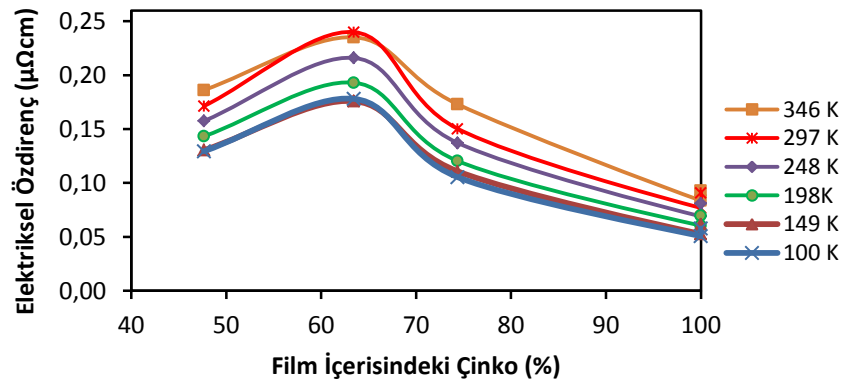
Şekil-189’daki grafik incelendiğinde ince filmlerin özdirençleri sıcaklığa bağlı olarak periyodik bir şekilde değiştiği ve sıcaklıkla değerinin arttığı görülmektedir. Özdirençin artış nedeni daha öncede açıklandığı gibi sıcaklık nedeniyle fononların titreşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Argent ve arkadaşları da aynı şekilde bakır çinko ve altın alaşımların 77K, 195K, 273K ve 373 K sıcaklıklarında özdirençlerini incelemişler, sıcaklık yükseldikçe özdirenç değerlerinin düzenli bir şekilde arttığını bulmuşlardır (Argent, 1964). Aynı şekilde Karahan ve arkadaşları değişik molaritelerde üretilen CuZn ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişimini incelemişler, sıcaklık arttıkça özdirenç değerinin arttığını bulmuşlardır (Karahan, 2014). Şekil. 4.190’da Film içerisindeki bakır (%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklıklarda özdirençlerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde özdirençin ince film içerisindeki sıcaklığına ve bakır miktarı (%) değişimine bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve değerinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Şekil. 4.191’de ince film içerisindeki çinko (%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklık artışlarında özdirençlerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklığa ve içerdiği çinko miktarına (%) bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve sıcaklıkla değerlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.189. Elektrolit içerisindeki bakır miktarı (Mol.Lt⁻¹) oranına göre, CuZn ince filmin öz direncindeki (μΩcm) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) öz dirençlerin karşılaştırılması



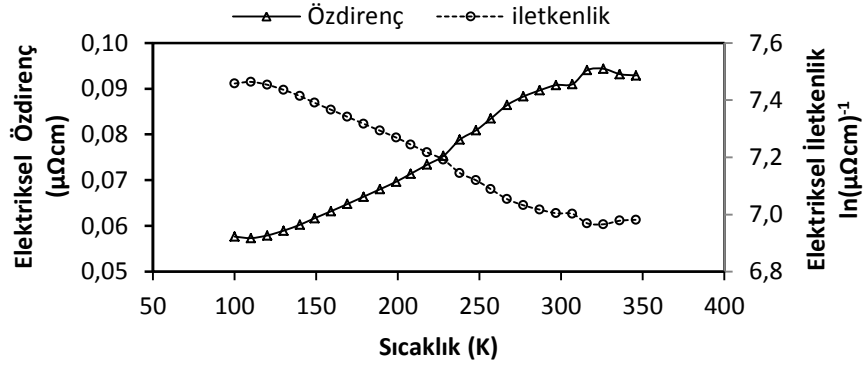
Şekil 4.190. Film içerisindeki bakır (%) oranına göre, filmin öz direncindeki (μΩcm) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) öz dirençlerinin karşılaştırılması



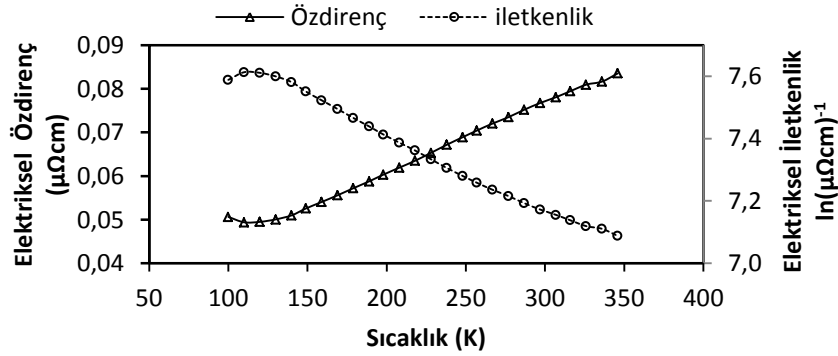
Şekil 4.191. Film içerisindeki çinko (%) oranına göre, filmin öz direncindeki (μΩcm) değişimi ve çeşitli sıcaklıklarda (K) öz dirençlerinin karşılaştırılması

Özdirenç ve iletkenlik değerleri ölçülen her bir CuZn alaşım ince film için bulunmuştur. İletkenlik öz direncin tersi olarak da tanımlanmaktadır. Grafikler içerisinde verilen iletkenlik değerleri; öz direncin tersinin logaritması alınarak ($\ln \rho^{-1}$)

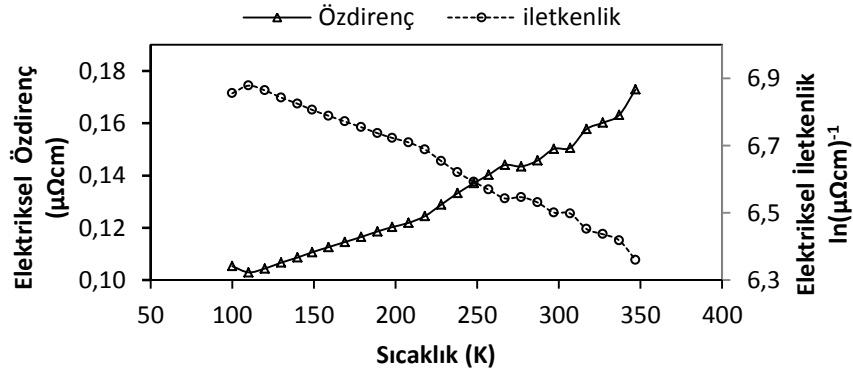
bulunmuştur. Burada $\rho^{-1}=(\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine eşittir. Özdirençin iletkenliklerle kıyaslanması elektrolit içerisinde bulunan bakır miktarlarına göre Şekil 4.192, Şekil 4.193, Şekil 4.194, Şekil 4.195 ve Şekil 4.196’da verilmiştir. Çizilen grafiklerin hepsinde sıcaklık arttıkça ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin arttığı ve elektriksel iletkenlik değerlerinin düştüğü görülmüştür.



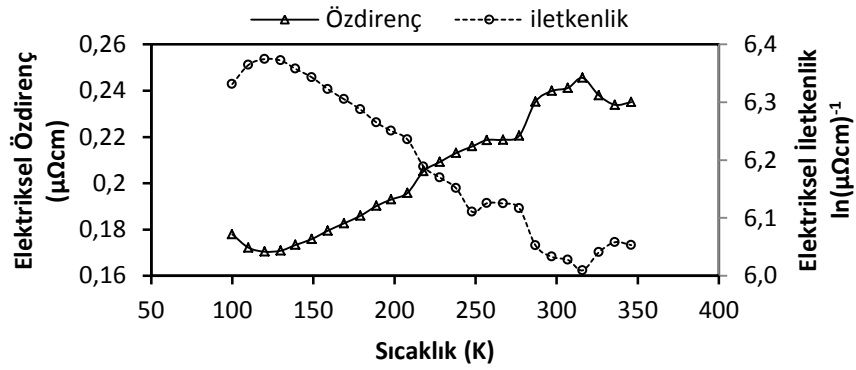
Şekil 4.192. İçerisinde 0.02 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması



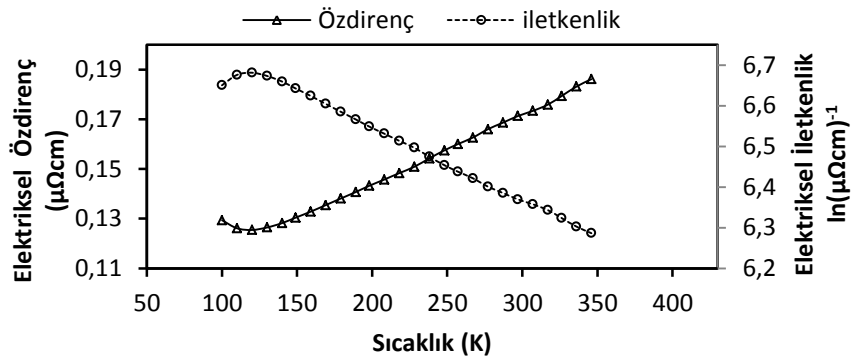
Şekil 4.193. İçerisinde 0.04 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması



Şekil 4.194. İçerisinde 0.06 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması



Şekil 4.195. İçerisinde 0.08 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması



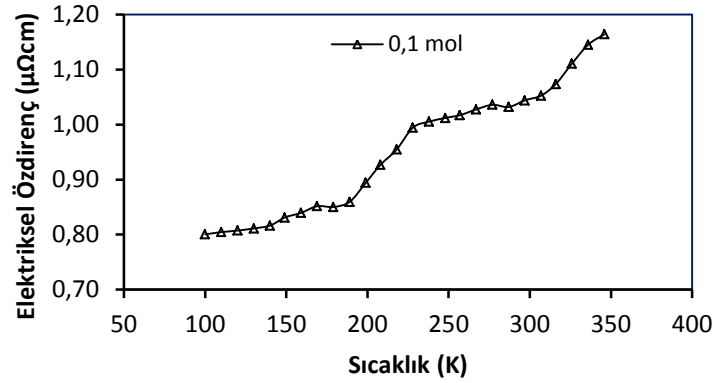
Şekil 4.196. İçerisinde 0.10 Mol.Lt⁻¹ bakır (CuSO₄.5H₂O) bulunan elektrolitten üretilen, CuZn ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ve karşılaştırılması

4.6.5. Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Öz dirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

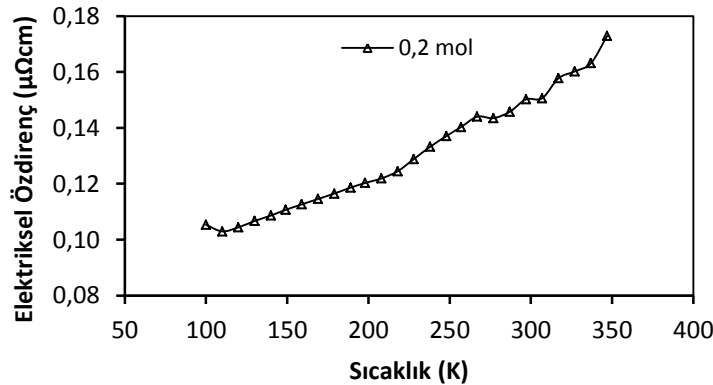
Elektrolit içerisindeki çinko miktarı değişiminin ince film üzerindeki elektriksel öz dirence etkisini bulmak amacıyla elektrolit içerisindeki çinko (ZnSO₄.7H₂O) katkı miktarı 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilmiş, bakır miktarı 0.06 Mol.Lt⁻¹, sodyum sitrat miktarı 0.5 Mol.Lt⁻¹, pH=5.8, elektrolit sıcaklığı 20 °C sabit tutularak üretilen CuZn alaşım ince filmlerin öz direnç ölçümleri yapılmıştır. Öz direnç ölçümü yapılan filmlerin banyo kompozisyonları ile ilgili ayrıntılı bilgiler daha önce Çizelge 4.5 içerisinde verilmiştir. CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençleri bir kryostat yardımıyla sıcaklıkları 100 K ile 400 K arasında bilgisayar kontrolünde değiştirilerek dört nokta kontak metodu ile ölçülmüştür.

Elektrolit içerisindeki çinko (ZnSO₄.7H₂O) miktarı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 Mol.Lt⁻¹ olan ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri, sırasıyla Şekil 4.197, Şekil 4.198, Şekil 4.199 ve Şekil 4.200'de grafik olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde

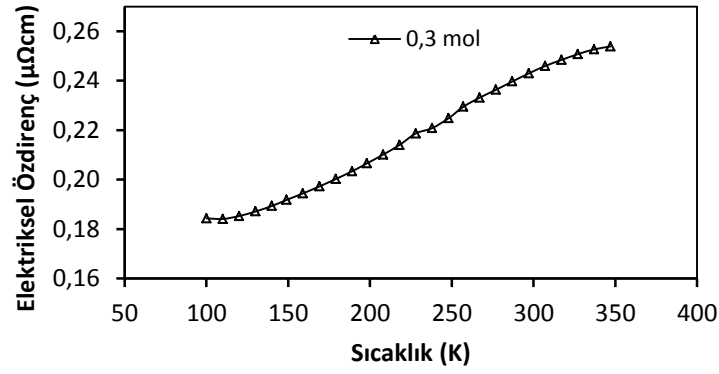
CuZn alaşım ince filmlerin özdirençlerinin elektrolit içeriğindeki çinko katkı madde miktarı ile değiştiği ve sıcaklık arttıkça özdirençlerinin de sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Özdirencin katkı madde oranı ile değişmesinin nedeni ince filmlerin içeriğindeki çinko madde miktarının değişimiyle kristal yapıdaki örgü yapısının değişmesinden, sıcaklığa bağlı değişimi ise örgü noktalarındaki fononların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Özdirencin katkı madde miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini aynı şekilde Karahan ve ark. CuCo ince filmin özdirencini, (Karahan, 1998), Suresh ve ark. $(Er_{1-x}Pr_x)_2Fe_{17}$ alaşımının özdirencini (Suresh, 1996)., Toth ve arkadaşları Ni-Co alaşımların özdirencini (Toth, 2010), Chowdhury ve ark., nano boyutlu Ag, Cu ve Al metal ince filmlerin  zdiren lerinin (Chowdhury, 2013) sıcaklıkla arttığını dört nokta kontak metoduyla ölçerek bulmuşlardır.



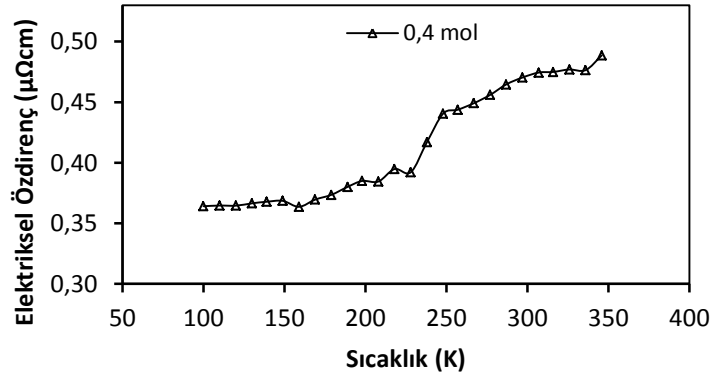
şekil 4.197. İçerisindeki  inko ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



şekil 4.198. İçerisindeki  inko ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) miktarı 0.2 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

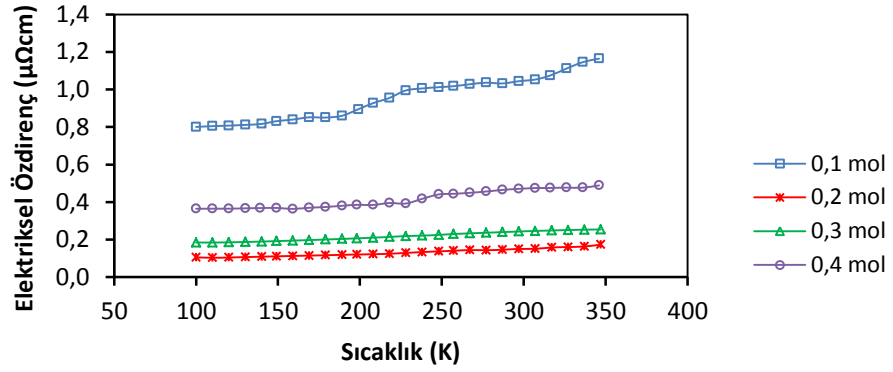


Şekil 4.199. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.3 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



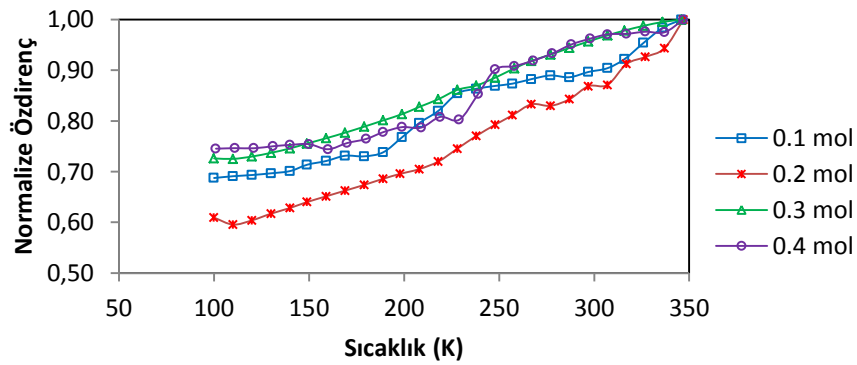
Şekil 4.200. İçerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

Çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) molaritesi değiştirilerek üretilen ince filmlerin özdirençleri elektrolit içerisine katılan çinko miktarı katkı oranı arttırıldıkça ince film içerisinde depolanan çinko miktarı artmakta buna bağlı olarak özdirenç değerleri de farklılık göstermektedir. Çinko konsantrasyonu değiştirilerek üretilen CuZn alaşımı ince filmlerin özdirençlerinin, sıcaklık karşısında değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.201’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde üretilen filmlerin özdirençleri sıcaklık 100 K’den 346 K’e arttırıldığında 0.1 Mol.Lt^{-1} ’de $0.80 \mu\Omega\text{cm}$ ’den $1.164 \mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.2 Mol.Lt^{-1} ’de $0.105 \mu\Omega\text{cm}$ ’den $0.172 \mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.3 Mol.Lt^{-1} ’de $0.184 \mu\Omega\text{cm}$ ’den $0.253 \mu\Omega\text{cm}$ ’ye, 0.4 Mol.Lt^{-1} ’de $0.364 \mu\Omega\text{cm}$ ’den $0.488 \mu\Omega\text{cm}$ ’ye çıktığı ve bütün filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunun nedeni CuZn ince filmin örgü yapısındaki fononların titreşimi nedeniyle elektronların daha fazla fononlarla çarpışması nedeniyle geçişlerinin zorlaşmasından dolayıdır.



Şekil 4.201. Elektrolit içerisindeki çinko miktarı (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri

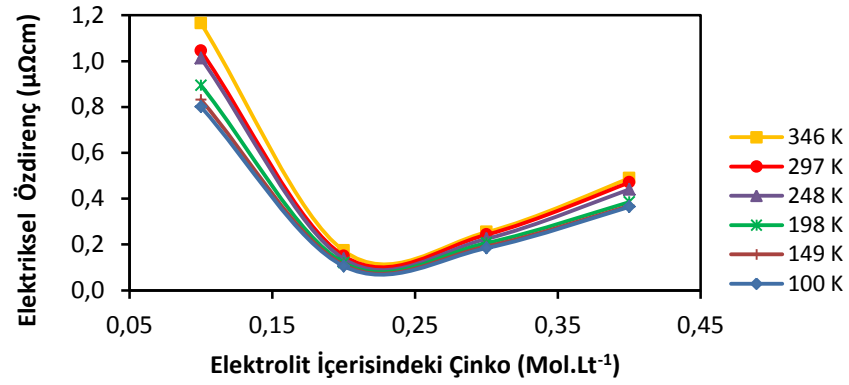
Daha önce verilen Çizelge 4.12’de de görülebileceği gibi, 0.1 Mol.Lt^{-1} de üretilen ince filmin içeriği %62,14 Cu, %37,86 çinko, 0.2 Mol.Lt^{-1} de üretilen ince filmin içeriği %25,61 Cu, %74,39 çinko, 0.3 Mol.Lt^{-1} de üretilen ince filmin içeriği %25,17 Cu %74,82 çinko, 0.4 Mol.Lt^{-1} de üretilen ince filmin içeriği %20,67 Cu, %79,33 çinko depolanmaktadır. XRD analizlerinde; içerisindeki çinko miktarı 0.1 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin kristal yapısının cisim merkezli kübik (BCC) ve yüzey merkezli kübik (FCC) yapıda, filmin α ve β fazlarından oluştuğu, çinko miktarı 0.2, 0.3, ve 0.4 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmlerin kristal yapılarının cisim merkezli kübik (BCC) yapıda ve β fazında olduğu, ince filmlerin içerdiği madde miktarları açısından birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür. Elektrolit içerisindeki katkı madde oranlarındaki değişimler depolanan ince filmlerin öz dirençlerini büyük oranda etkilemekte ve değerlerinin farklı çıkmasına neden olmaktadır. Sıcaklık arttıkça öz direnç değerleri sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde artmaktadır.



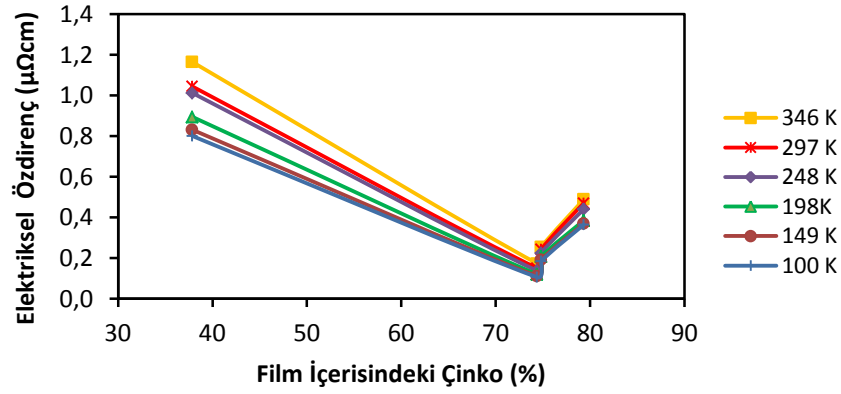
Şekil 4.202. Elektrolit içerisindeki çinko değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin ince film sıcaklıkları karşısında normalize edilmiş grafikleri

Şekil 4.202’de CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençleri normalize edilerek verilmiştir. Elektrolit içerisindeki çinko katkı miktarı değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin elektrolit içerisindeki katkı miktarlarına göre ince filmlerin ölçme sırasındaki sıcaklık değişimlerinin özdirençte meydana getirdiği değişimler normalize edilerek grafiği çizilmiştir. Grafikte özdirençin elektrolite katılan çinko miktarı ve sıcaklıkla doğru orantılı değiştiği görülmektedir.

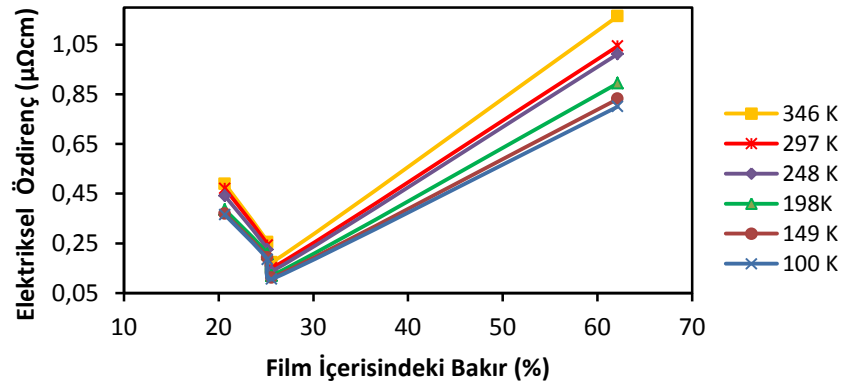
Banyo kompozisyonundaki çinko miktarına bağlı, belirli sabit sıcaklıklarda ince filmin elektriksel özdirençinin değişimi Şekil 4.203’de, CuZn alaşımları ince filmlerin içerisindeki Cu ve Zn madde miktarına bağlı değişimleri Şekil 4.204 ve Şekil 4.205’de grafik olarak verilmiştir. Şekil 4.203’de elektrolit içerisindeki çinko miktarı değişimlerine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda, özdirençlerinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Grafik incelendiğinde özdirençin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve özdirenç değerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklığa bağlı özdirenç değerindeki artışın nedeni örgü noktalarındaki fononların sıcaklık artışıyla daha fazla titreşmesi nedeniyle elektronların geçiş yolunun daralması ve örgü noktalarındaki fononlarla çarpışmalarının artmasından dolayıdır. Sıcaklık arttıkça CuCo ince filmler için özdirenç değerinin arttığını Karahan ve ark. (Karahan, 1998), bir başka çalışmada Al, Zn ve Au film alaşımlar için Argent’de aynı şekilde sıcaklıkla özdirençin arttığını bulmuştur (Argent, 1964). Şekil 4.204’de film içerisindeki çinko (%) miktarı değişimlerine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda meydana gelen özdirençlerindeki değişimleri karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde özdirenç değerinin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Şekil 4.205’de film içerisindeki bakır (%) miktarı değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklıklarda özdirençlerinde meydana gelen değişimler karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde özdirençin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve sıcaklıkla değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.203. Elektrolit içerisindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin çeşitli sıcaklıklarda değişiminin grafik gösterimi



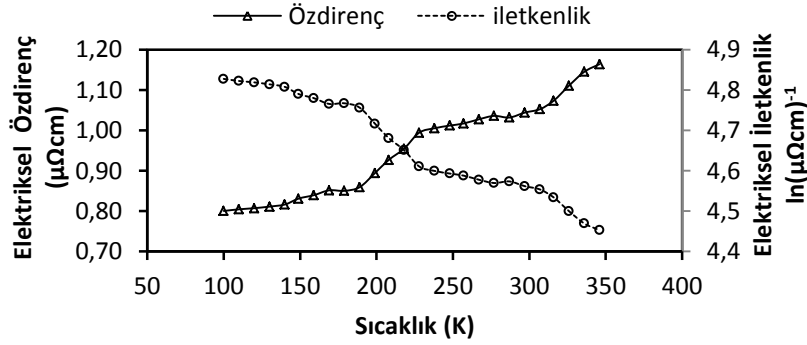
Şekil 4.204. Elektrolit içerisindeki çinko (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin içerisindeki çinko (%) değişiminin çeşitli sıcaklıklarda öz dirence etkisinin grafik gösterimi



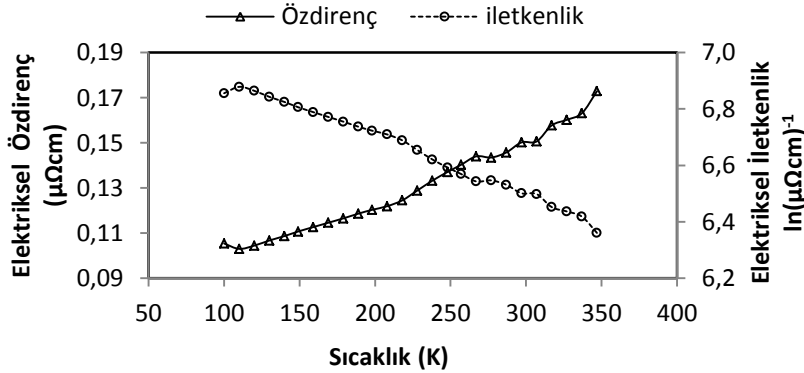
Şekil 4.205. Elektrolit içerisindeki çinko (Mol.Lt^{-1}) değişimine göre üretilen, CuZn ince filmlerin içerisindeki bakır (%) değişiminin çeşitli sıcaklıklarda öz dirence etkisinin grafik gösterimi

Özdirenç ve iletkenlik değerleri her bir ölçülen CuZn alaşım ince film için bulunmuştur. Grafikler içerisinde verilen iletkenlik değerleri; özdirençin tersinin logaritması alınarak ($\ln \rho^{-1}$) bulunmuştur. Burada $\rho^{-1} = (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine eşittir. Özdirençin iletkenliklerle kıyaslanması elektrolit içerisinde bulunan çinko miktarlarına

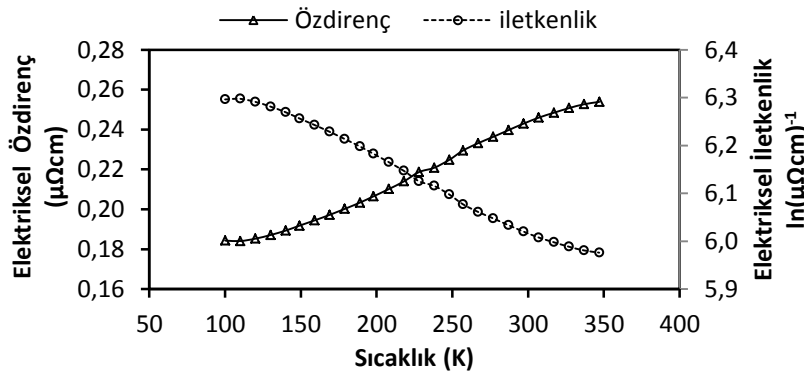
göre Şekil 4.206, Şekil 4.207, Şekil 4.208 ve Şekil 4.209’da verilmiştir. Şekil 4.206’da 0.1 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.207’de 0.2 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.208’de 0.3 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.209’da 0.4 Mol.Lt⁻¹’de üretilen CuZn ince filmlerin özdirençleri ve iletkenlikleri birbiriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizilen grafiklerin hepsinde sıcaklık arttıkça özdirencin arttığı iletkenlik değerinin ise düştüğü görülmektedir.



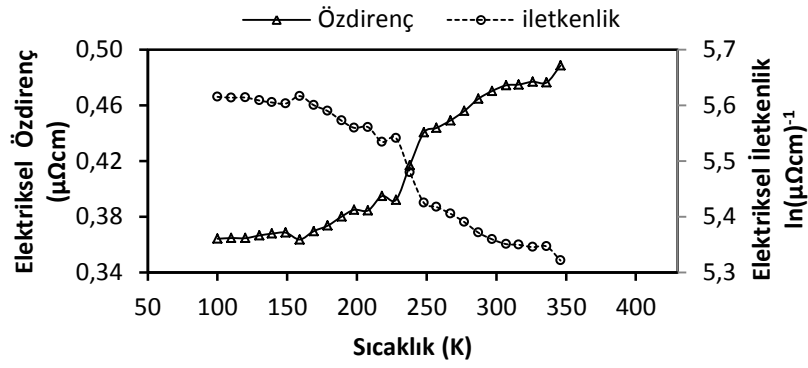
Şekil 4.206. İçerisindeki çinko miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.207 İçerisindeki çinko miktarı 0.2 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.208. İçerisindeki çinko miktarı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.209. İçerisindeki çinko miktarı 0.4 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direnci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişim grafiği

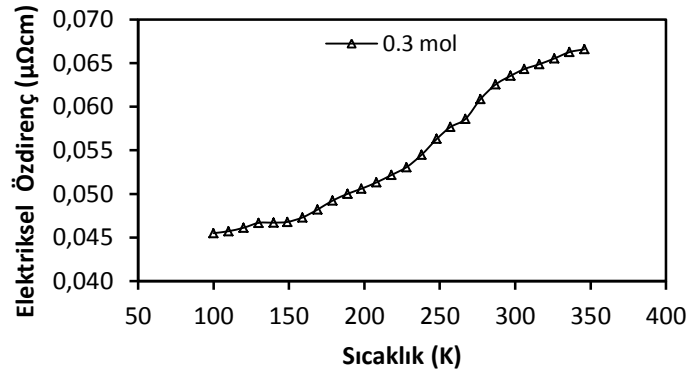
4.6.6. Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Öz dirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

CuZn alaşım ince filmlerin üretiminde elektrolit içerisindeki sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) miktarı 0.1 Mol.Lt⁻¹ den başlayarak 0.1'er Mol.Lt⁻¹'lik katkılarla artırılarak 1 Mol.Lt⁻¹ değerine kadar değiştirilmiş ve toplam 10 adet ince film üretilmiştir. Üretim sırasında sodyum sitrat dışındaki parametreler; çinko miktarı 0.2 Mol.Lt⁻¹, bakır miktarı 0.06 Mol.Lt⁻¹, ortam sıcaklığı 20 °C ve üretim akım yoğunluğu 60 mA değerinde sabit tutulmuştur. Üretilen ince filmlerin banyo kompozisyonu ile ilgili bilgiler daha önce verilen Çizelge 4.6'da bulunmaktadır. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 Mol.Lt⁻¹ üretilen ince filmlerin öz dirençleri ölçülmüştür.

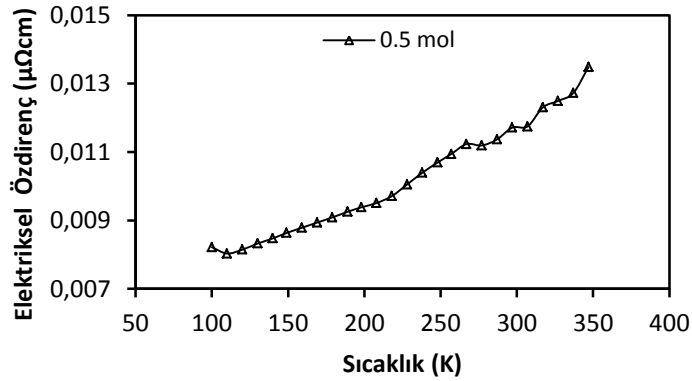
CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin ölçme işlemi bir kryostat yardımıyla bilgisayar kontrollü olarak sıcaklıkları değiştirilerek dört nokta kontak metodu ile ölçülmüştür. Ölçme sırasında ince filmin sıcaklıkları 100 K ile 400 K arasında değiştirilmiştir.

Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarlarına göre üretilen ince filmlerin sıcaklıkları ile öz dirençlerinin değişimlerinin değerlendirilebilmesi için grafikleri çizildi. Çizilen grafikler sırasıyla Şekil 4.210, Şekil 4.211, Şekil 4.212 ve Şekil 4.213'de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerinin sodyum sitrat katkı miktarı arttıkça değiştiği ve ayrıca sıcaklık arttıkça öz dirençlerinin de sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarının değişimi CuZn ince filmin depolanma potansiyelini değiştirmektedir. Depolanma poansiyelinin değişmesi üretilen ince filmin içeriğinde depolanan bakır ve

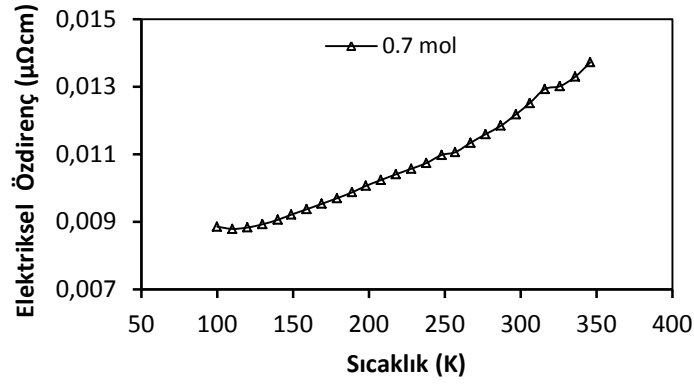
Çinko oranlarını ve dolayısıyla kristal yapıyı değiştirmektedir. Kristal yapıdaki örgü yapısının değişmesi safsızlık nedeniyle özdirenç değerinin de değişmesine neden olmaktadır. Özdirencin sıcaklığa bağlı artması kristal yapıdaki örgü noktalarında bulunan fononların daha fazla titreşim yaparak elektronların geçiş yollarının daralması nedeniyle çarpışmalarının artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık arttıkça özdirencin arttığını Karahan ve ark. CuCo ince filmin (Karahan, 1998), Suresh ve ark. $(Er_{1-x}Pr_x)_2Fe_{17}$ alaşımının (Suresh, 1996)., Toth ve arkadaşları Ni-Co alaşımların (Toth, 2010), Chowdhury ve ark., nano boyutlu Ag, Cu ve Al metal ince filmlerin (Chowdhury, 2013) ölçerek bulmuşlardır.



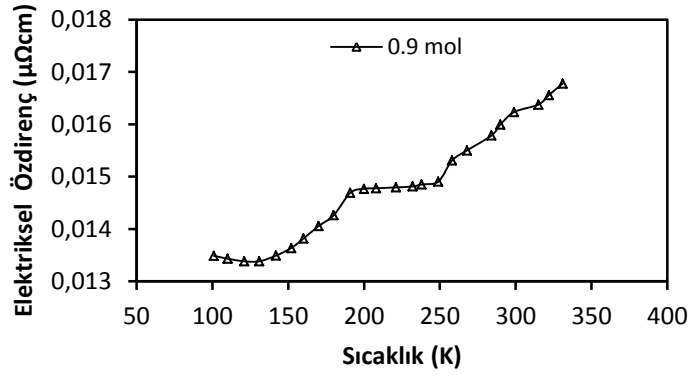
Şekil 4.210. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.211. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.5 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



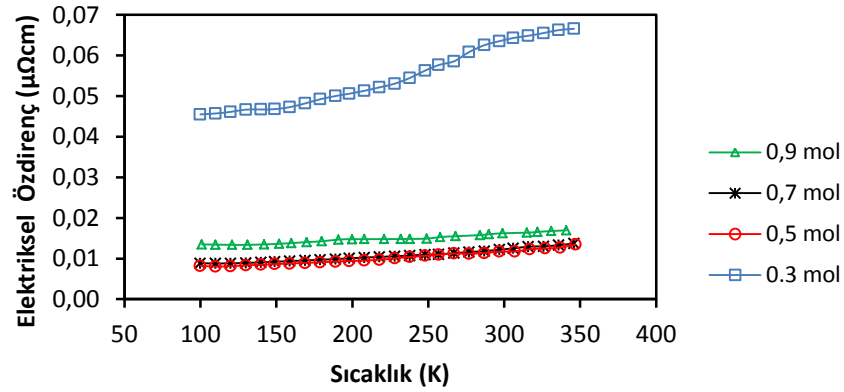
Şekil 4.212. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.7 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirençinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.213. İçerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.9 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirençinin sıcaklıkla değişim grafiği

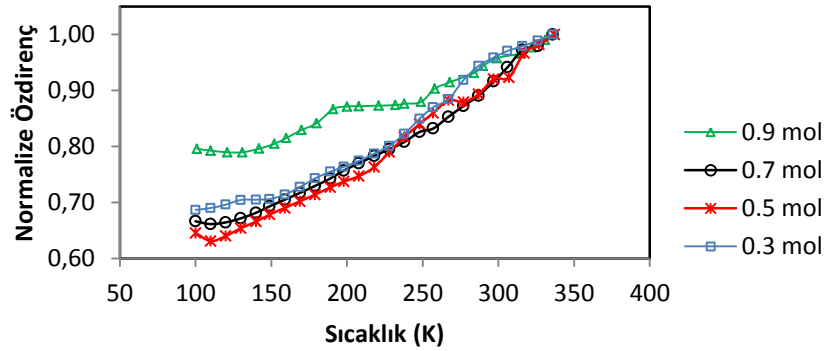
Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat molaritesi değiştirilerek üretilen ince filmlerin özdirençlerinin, sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.214’de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.214’deki grafik incelendiğinde üretilen filmlerin özdirençlerinin sıcaklık 100 K’den 346 K’e arttırıldığında 0.3 Mol.Lt⁻¹’de 0.045 μΩcm’den 0.066 μΩcm’ye, 0.5 Mol.Lt⁻¹’de 0.0082 μΩcm’den 0.0134 μΩcm’ye, 0.7 Mol.Lt⁻¹’de 0.0088 μΩcm’den 0.0137 μΩcm’ye, 0.9 Mol.Lt⁻¹’de 0.0134 μΩcm’den 0.0169 μΩcm’ye çıktığı ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Sodyum sitrat miktarı değiştirilerek üretilen ince filmlerin içeriğinde; daha önce verilen Çizelge 4.13’deki EDX sonuçlarında da görülebileceği gibi, 0.3 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriğinde %38,31 Cu, %61,69 çinko, 0.5 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriğinde %25,61 Cu, %74,39 çinko, 0.7 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriğinde %6,15 Cu %93,85 çinko ve 0.9 Mol.Lt⁻¹ de üretilen filmin içeriğinde %13,01 Cu, %86,99 çinko depolanmaktadır. XRD analizlerinde; üretilen ince filmlerin kristal yapılarının ağırlıklı

olarak BCC yapıda olduğu, faz yapılarının ise α ve β fazlarını birlikte içerdiği madde miktarları açısından birbirlerinden farklı oldukları görülmüştür. Bu farklılıklar ince filmlerin öz dirençlerini büyük oranda etkilemektedir. Sodyum sitrat molaritesinin değişmesi ince film içeriğindeki bakır ve çinko miktarı depolanma oranlarını değiştirmekte buna bağlı olarak kristal yapı ve faz yapıları da değişmektedir.



Şekil 4.214. Sodyum sitrat miktarı (Mol.Lt^{-1}) değiştirilerek üretilen ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri

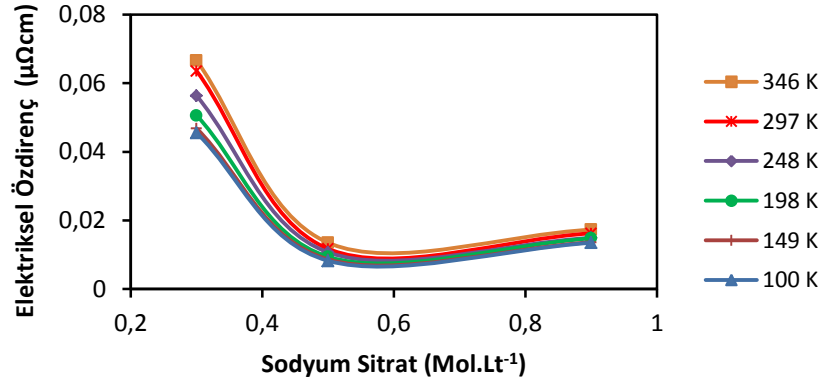
Şekil 4.214’de verilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençleri Şekil 4.215’de, normalize edilerek verilmiştir. Öz direnç değerlerinin normalize edilerek bulunan yeni değerlerine bağlı öz direnç değerleri de denilebilir. Normalize edilmiş değerler ölçme sırasında meydana gelen hataların etkisini azaltmaktadır.



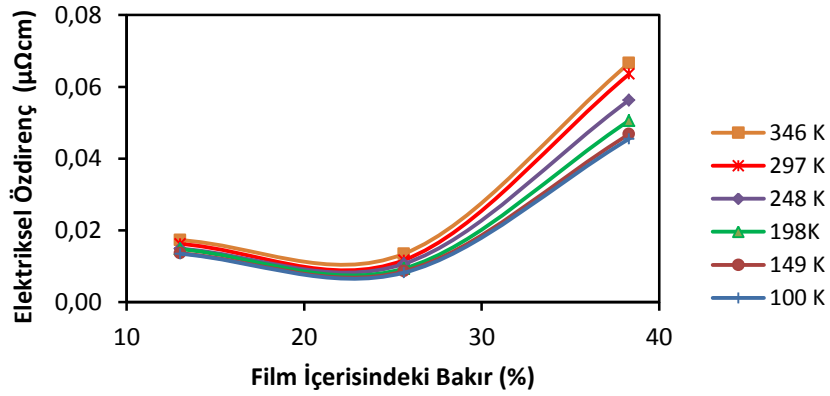
Şekil 4.215. Sodyum sitrat miktarı (Mol.Lt^{-1}) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri

Elektrolit banyo kompozisyonundaki sodyum sitrat değişim miktarına göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklardaki öz dirençlerinin, sodyum sitrat molaritesine bağlı değişimi Şekil 4.216’da grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde sodyum sitrat katkı miktarı (Mol.Lt^{-1})

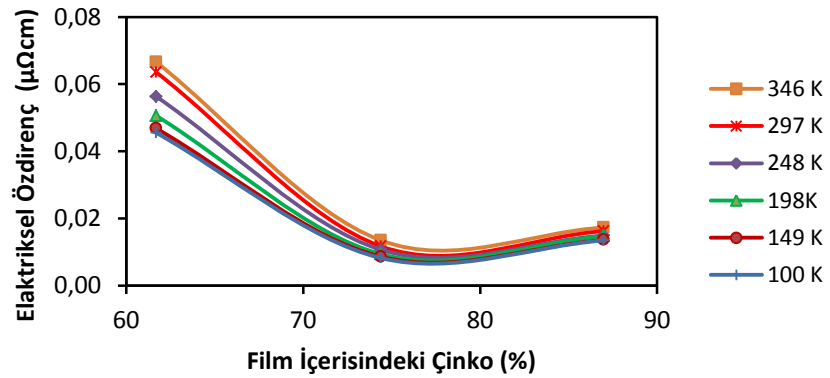
artışına bağlı olarak öz direnç değeri değişmektedir. Aynı zamanda ince filmin öz direncinin farklı sıcaklıklarda metal alaşımlarında olması gerektiği gibi sıcaklık arttıkça öz direnç değerin periyodik olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 4.216. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda öz dirençlerinin değişim grafiği



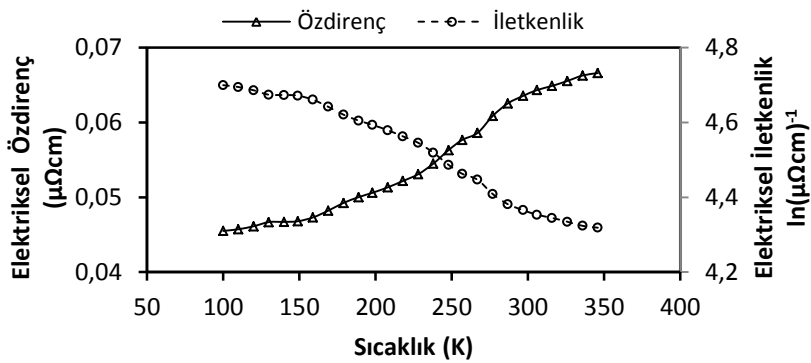
Şekil 4.217. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda film içerisindeki bakır oranına göre öz dirençlerinin değişim grafiği



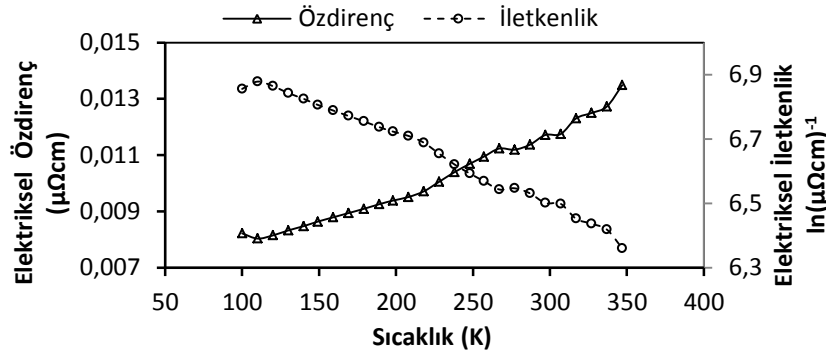
Şekil 4.218. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin çeşitli sıcaklıklarda film içerisindeki çinko oranına göre öz dirençlerinin değişim grafiği

Şekil. 4.217’de Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat katkı miktarı değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda film içerisindeki bakır (%) miktarına göre, sıcaklığa bağlı öz dirençlerinde meydana gelen değişimler grafik olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde öz direncin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde değiştiği ve direnç değerinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.218’de CuZn alaşım ince filmin içerisindeki çinko (%) miktarına göre sıcaklıkla değişiminin grafiği verilmiştir. Öz direncin sıcaklığa bağlı olarak artışı daha önce açıklandığı gibi örgü noktalarındaki fononların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

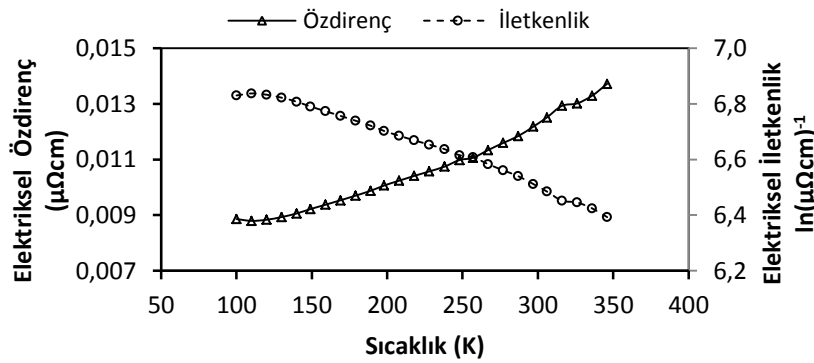
Öz direnç ve iletkenlik değerleri sodyum sitrat değişimine göre üretilen her bir CuZn alaşım ince film için bulunmuştur. İletkenlik öz direncin tersi olarak da tanımlanmaktadır. Bir anlamda elektronların geçişine karşı gösterilen kolaylıktır. Grafikler içerisinde verilen iletkenlik değerleri; öz direncin tersinin logaritması alınarak ($\ln \rho^{-1}$) bulunmuştur. Burada $\rho^{-1} = (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine eşittir. Öz direncin iletkenliklerle kıyaslanması elektrolit içerisinde bulunan çinko miktarlarına göre Şekil 4.219, Şekil 4.220, Şekil 4.221 ve Şekil 4.222’de verilmiştir. Şekil 4.219’da 0.3 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.220’de 0.5 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.221’de 0.7 Mol.Lt⁻¹, Şekil 4.222’de 0.9 Mol.Lt⁻¹’de üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençleri ve iletkenlikleri birbiriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizilen grafiklerin hepsinde sıcaklık arttıkça öz direncin arttığı iletkenlik değerinin düştüğü görülmektedir.



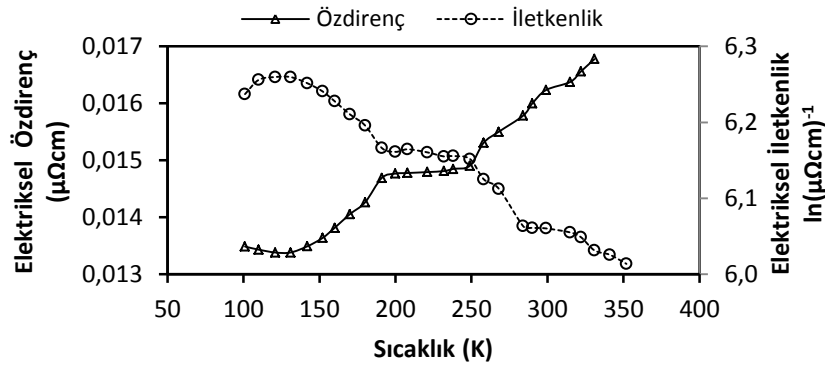
Şekil 4.219. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.3 Mol.Lt⁻¹ olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla öz direnci ve iletkenliğinin değişimi



Şekil 4.220. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.5 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi



Şekil 4.221. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.7 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi



Şekil 4.222. İçerisindeki sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) oranı 0.9 Mol.Lt^{-1} olan elektrolitten üretilen ince filmin sıcaklıkla özdirenci ve iletkenliğinin değişimi

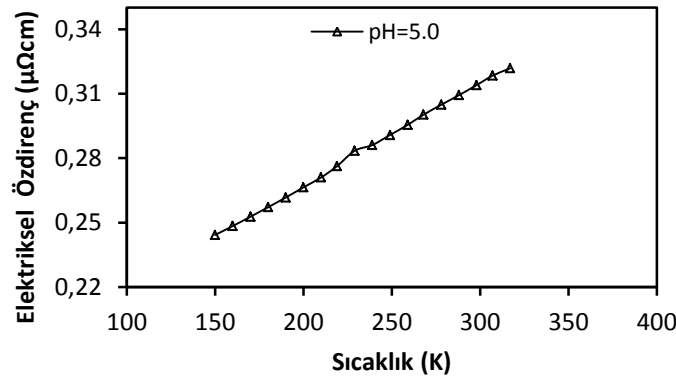
4.6.7. Elektrolitteki pH Değerleri Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

pH değişimine göre üretilen ince filmlerin banyo kompozisyonu değerleri daha önce Çizelge 4.7 içerisinde verilmiştir. Elektrolit içerisindeki sadece pH değeri değiştirilmiş diğer parametreler; bakır 0.06 Mol.Lt^{-1} , çinko 0.2 Mol.Lt^{-1} , sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt^{-1} , akım yoğunluğu 30 mA ve sıcaklık 20°C 'de sabit alınmıştır.

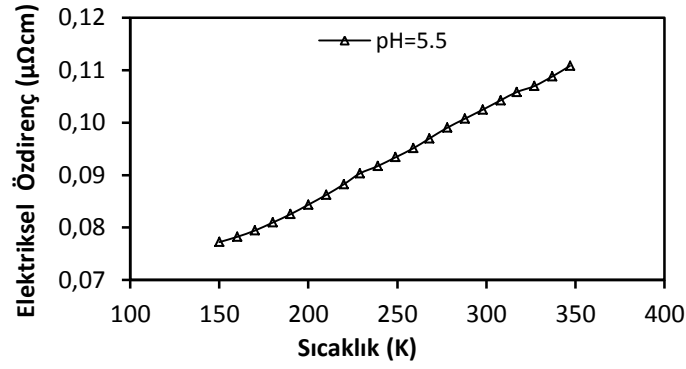
pH değeri 5.0, 5.5, 6.0, ve 6.5 olan elektrolitten üretilen CuZn alaşım ince filmlerden dört tanesinin öz direnci ölçülmüştür. CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençleri bir kryostat yardımıyla sıcaklıkları 150 K ile 400 K arasında bilgisayar kontrolünde değiştirilerek dört nokta kontak metodu ile ölçülmüştür.

Elektrolit içerisindeki pH değeri 5.0, 5.5, 6.0, ve 6.5 değerine göre üretilen ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.223, Şekil 4.224, Şekil 4.225 ve Şekil 4.226’da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerinin pH değeri ile değiştiği ve sıcaklıkla doğru orantılı arttığı görülmektedir.

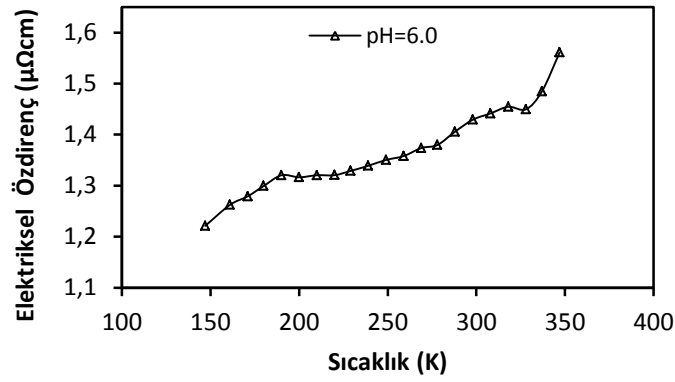
pH değerine bağlı olarak CuZn ince filmlerde meydana gelen değişimlerin nedeni depolanma potansiyelinin pH değeri ile değişmesinden kaynaklanmaktadır. Konuyla ilgili ayrıntılı bilgi daha önce 4.2.14 konu başlığı altında pH değişimi ile ilgili CV deneyleri açıklamalarında verilmiştir. Depolanma potansiyelinin değişmesi ince film içerisinde depolanan Cu ve Zn madde miktarı oranları üzerinde etkili olmaktadır. Madde miktarı oranlarında meydana gelen değişimler ince filmin kristal yapısını, faz yapısını ve örgü yapısını değiştirmekte buna bağlı olarak öz direnç değerileride farklılık göstermektedir. Benzer çalışmalarda Karahan ZnFe alaşımı üretiminde banyo içerisindeki Fe içeriğinin artışının ZnFe alaşımının elektriksel iletkenliğini artırdığını (Karahan,2007). Antonova ve arkadaşları, Cu-40Pd (%) alaşımın öz direncini dört nokta prob metodu ile ölçmüşlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak alaşımın öz direncinin arttığını bulmuşlardır (Antonova, 2012).



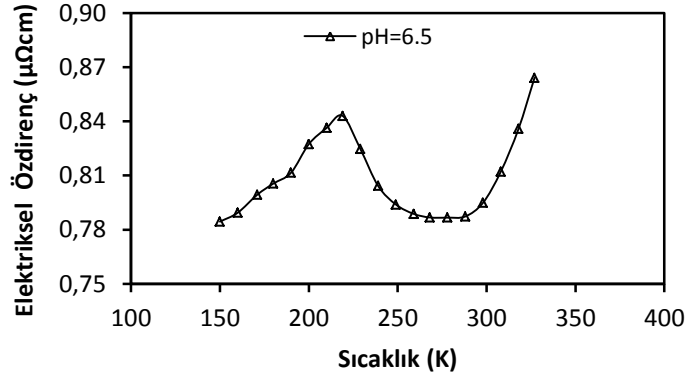
Şekil 4.223. pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen ince filmin öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.224. pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



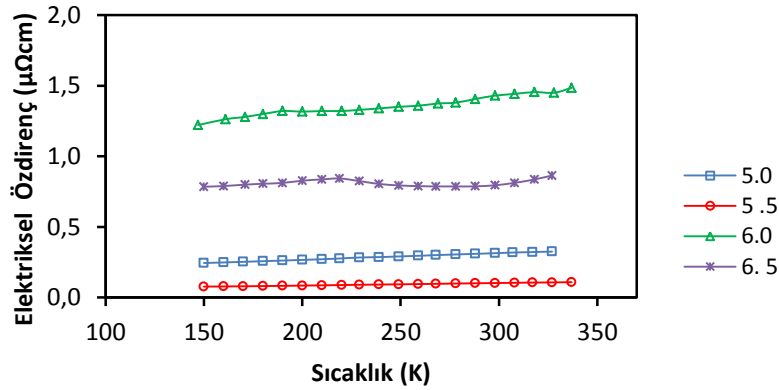
Şekil 4.225. pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği



Şekil 4.226. pH değeri 6.5 olan elektrolitten üretilen ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişim grafiği

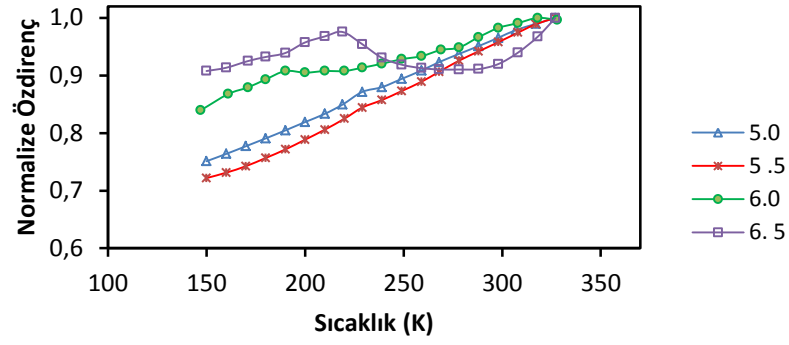
pH değiştirilerek üretilen CuZn alaşımı ince filmlerin özdirençlerinin, sıcaklıkla değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.227’de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.227’de görüldüğü gibi üretilen ince filmlerin özdirençleri pH değeri değişimiyle ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Grafik incelendiğinde CuZn alaşımı ince filmlerin özdirençleri sıcaklık 150 K’den 337 K’e arttırıldığında pH=5.0 değerinde 0.244

$\mu\Omega\text{cm}$ 'den $0.325 \mu\Omega\text{cm}$ 'ye, pH=5.5 değerinde $0.077 \mu\Omega\text{cm}$ 'den $0.108 \mu\Omega\text{cm}$ 'ye, pH=6.0 değerinde $1.221 \mu\Omega\text{cm}$ 'den $1.449 \mu\Omega\text{cm}$ 'ye, pH=6.5 değerinde $0.784 \mu\Omega\text{cm}$ 'den $0.864 \mu\Omega\text{cm}$ 'ye çıktığı ve bütün filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Elektrolit içerisindeki pH değeri değiştirilerek depolanan ince filmlerin içeriğinde daha önce verilen Çizelge 4.14'deki EDX analiz sonuçlarında da görülebileceği gibi, elektrolit pH=5.0 değerinde iken %45.04 Cu %54.96 çinko, pH=5.5 değerinde iken %40.39 Cu %59.61 çinko, pH=6.0 değerinde iken %41.12 Cu %58.88 çinko ve pH=6.5 değerinde iken %47.69 Cu %52.31 çinko depolanmıştır. Değerlerde görüldüğü gibi pH değeri değişimi depolanan ince film içeriğindeki madde miktarını büyük ölçüde etkilemekte ve madde miktarı değişimleri filmlerin kristal yapılarının değişmesine neden olmaktadır. Kristal yapıdaki bu değişimler XRD analizleri ile incelenmiş; elektrolitteki pH değeri 5 olan ince filmin kristal yapısının FCC yapıda ve α fazında olduğu, pH değeri 5.5, 6.0 ve 6.5 olan ince filmlerin ağırlıklı olarak BCC yapıda ve β fazında olduğu, faz yapılarının içerdiği madde miktarları açısından birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür. Faz yapısındaki farklılıklar ince filmlerin kristal yapıdaki örgü yapısını ve dolayısıyla öz dirençlerini büyük oranda etkilemektedir.



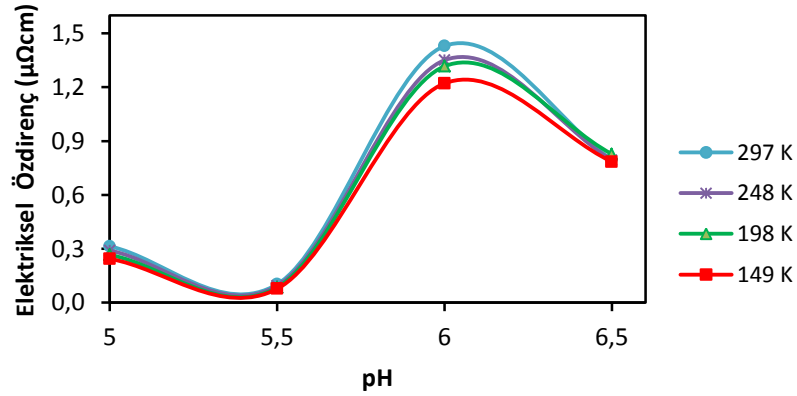
Şekil 4.227. Elektrolit içerisindeki pH oranı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

Şekil 4.228'deki grafik elektrolit içerisindeki pH değeri değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençlerinin normalize edilerek verilen grafiğidir. Şekil 4.227 ve Şekil 4.227'deki iki grafik incelendiğinde Şekil 4.227'de öz direnç değeri en fazla olan pH=6.0 da üretilen ince filmin öz direnci normalize edilmiş grafikte bir alt sıraya inerek yer değiştirdiği görülmektedir.



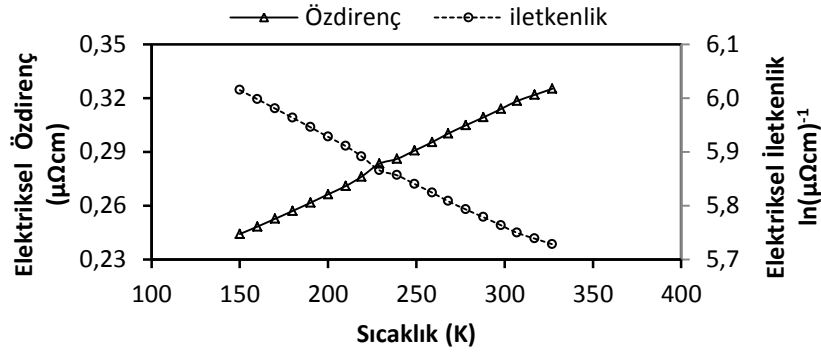
Şekil 4.228. Elektrolit içerisindeki pH oranı değişimine göre, filmin normalize edilmiş öz direncinin sıcaklıkla değişim grafiği

Elektrolit içerisindeki banyo kompozisyonunda sadece pH değeri değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda, öz dirençlerinin elektrolit içerisindeki pH değerine bağlı değişimi Şekil 4.229'da grafik olarak verilmiştir.

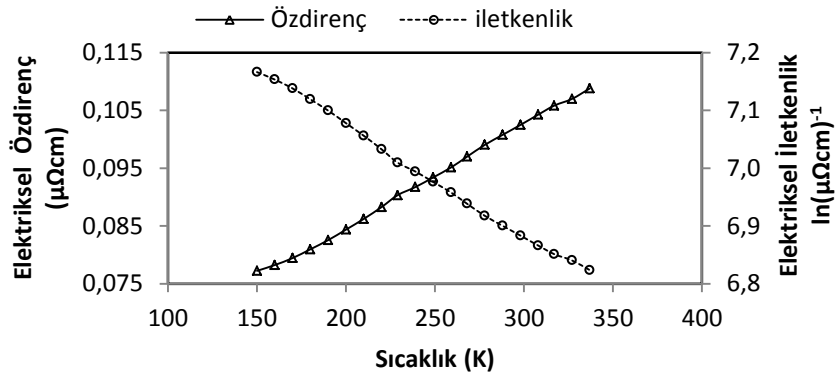


Şekil 4.229. Elektrolitteki pH oranına göre, CuZn ince filmin elektriksel öz direncinin çeşitli sıcaklıklarda değişiminin grafik gösterimi

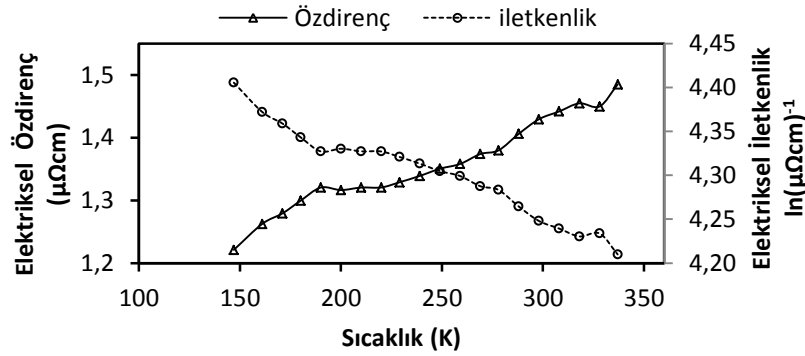
Özdirenç ve iletkenlik değerleri pH değişimine göre üretilen her bir CuZn alaşım ince film için bulunmuştur. Grafikler içerisinde verilen iletkenlik değerleri; öz direncin tersinin logaritması alınarak ($\ln \rho^{-1}$) bulunmuştur. Burada $\rho^{-1} = (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ değerine eşittir. Öz direncin iletkenliklerle kıyaslanması elektrolit içerisinde bulunan pH miktarlarına göre Şekil 4.230, Şekil 4.231, Şekil 4.232'de verilmiştir. Şekil 4.230'da pH değeri 5,0, Şekil 4.231'de pH değeri 5,5, Şekil 4.232'de pH değeri 6,0 da üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençleri ve iletkenlikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizilen grafiklerin hepsinde sıcaklık arttıkça öz direncin arttığı iletkenlik değerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.230. pH değeri 5.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği



Şekil 4.231. pH değeri 5.5 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği



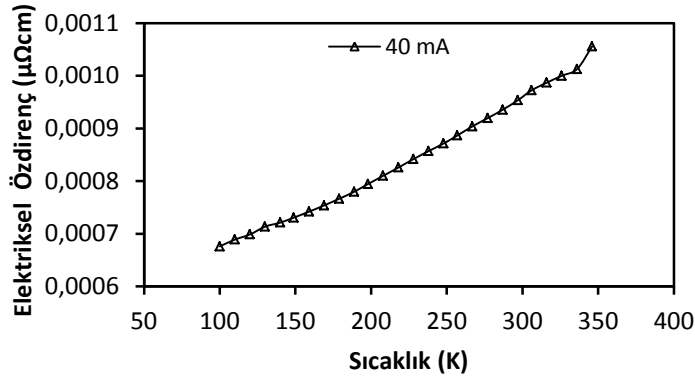
Şekil 4.232. pH değeri 6.0 olan elektrolitten üretilen CuZn ince filmin özdirenci ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi grafiği

4.6.8. Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

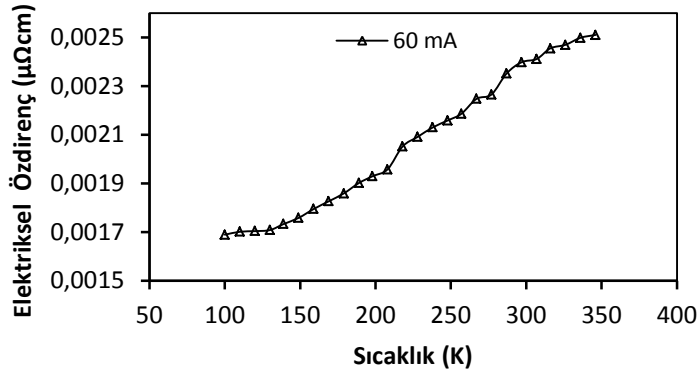
Elektrolitteki akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen banyo kompozisyonunda diğer parametrelerden, bakır miktarı, çinko miktarı, sodyum sitrat miktarı, pH değeri ve

ortam sıcaklığı gibi değerler sabit tutulmuştur. Akım yoğunluğu 10 mA ile 100 mA arasında değiştirilmiş toplam 10 adet ince film üretilmiş ve üretilen ince filmlerden 4 tanesinin öz direnci ölçülmüştür. Akım yoğunluğu değiştirilerek 40 mA, 60mA, 80 mA ve 100 mA de üretilen ince filmlerin elektriksel öz dirençleri bir kryostat yardımıyla sıcaklıkları değiştirilerek dört nokta kontak metodu ile ölçülmüştür. Ölçme sırasında sıcaklık 100 K ile 400 K arasında değiştirilmiştir. 100 mA de üretilen ince filmin ölçme deneyi birkaç defa tekrarlanmasına rağmen sağlıklı bir sonuç elde edilememiştir.

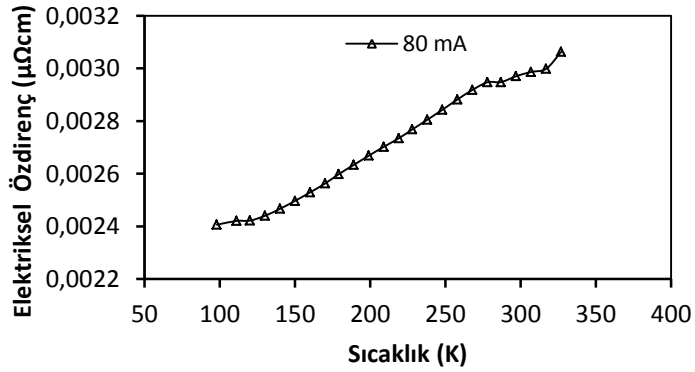
CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz direnç ölçümlerinde elde verilerin değerlendirilebilmesi için, akım yoğunluklarına göre üretilen ince filmlerin sıcaklıkla öz dirençlerinin değişim grafikleri çizildi. Buna göre; akım yoğunluğu 40 mA, 60mA ve 80 mA de üretilen ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimi, sırasıyla Şekil 4.233, Şekil 4.234 ve Şekil 4.235’de grafik olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklık arttıkça öz dirençlerinin de sıcaklığa bağlı doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Elektriksel öz direncin değişimi ile ilgili yapılan benzer çalışmalarda; Rashwan ZnCoCu alaşımı alkalin glisinat içeren (sülfat) banyodan çelik altlık üzerine depolayarak, banyo kompozisyonunun, katodik potansiyelde akımın ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Sıcaklık arttıkça filmde Cu miktarının daha fazla depolandığını, banyo kompozisyonu ile filmin yapısının değiştirilerek kontrol edilebildiğini göstermişlerdir (Rashwan, 2005). Vinokurov ve ark. pirinç kaplamada daha az zehirli atık içeren gluconate banyosundan CuZn alaşımı üretmeye çalışmışlardır. Üretim sırasında akım yoğunluğunu değiştirerek ince film üzerine etkisini incelemişlerdir (Vinokurov,2010). Lee ve arkadaşları polyimide üzerine darbeli sinyallerle bakır ince film depolamışlardır. Tane büyüklüğü ile depolama akımının elektriksel öz dirence etkisini incelemiş, tane büyüklüğü küçük iken öz direnç yüksek, büyük iken öz direnç değeri azalmıştır. Ayrıca akım yoğunluğuna bağlı olarak akım arttıkça tane büyüklüğü artmış azaldıkça küçülmüştür (Lee, 2011).



Şekil 4.233. Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişimi



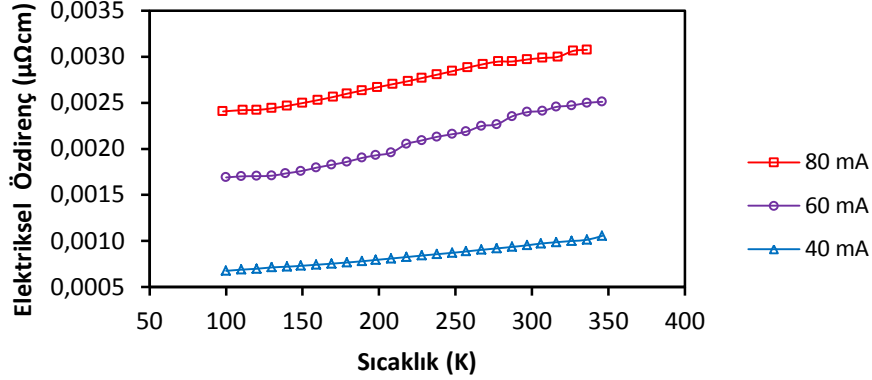
Şekil 4.234. Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişimi



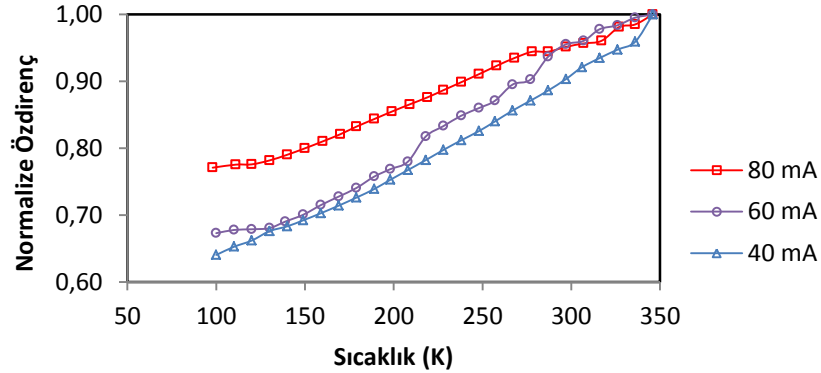
Şekil 4.235. Üretim akımı 40 mA olan CuZn alaşım ince filmin özdirencinin sıcaklıkla değişimi

Akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen ince filmlerin özdirençlerinin, sıcaklıkla değişimlerinin grafik olarak karşılaştırılması Şekil 4.236’da toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.236’daki grafikte görüldüğü gibi üretilen ince filmlerin özdirençleri akım yoğunluğuna bağlı olarak ve sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Grafik incelendiğinde üretilen filmlerin özdirençleri, sıcaklık 100 K’den 346 K’e arttırıldığında

akım yoğunluğu 40 mA değerinde 0.0006 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.001 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye, akım yoğunluğu 60 mA değerinde 0.0016 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.0025 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye, akım yoğunluğu 80 mA değerinde 0.0024 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.0030 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye çıktığı ve bütün filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 4.236. Üretim akımı değişimine göre CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimi

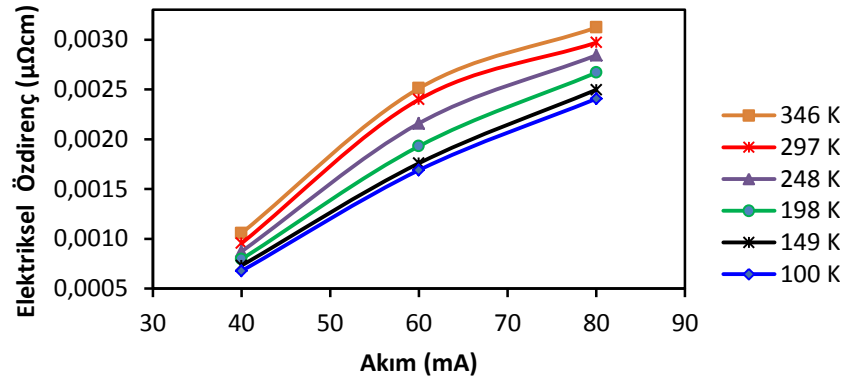


Şekil 4.237. Üretim akımı değişimine göre CuZn alaşım ince filmlerin normalize edilmiş öz dirençlerinin sıcaklıkla değişimi

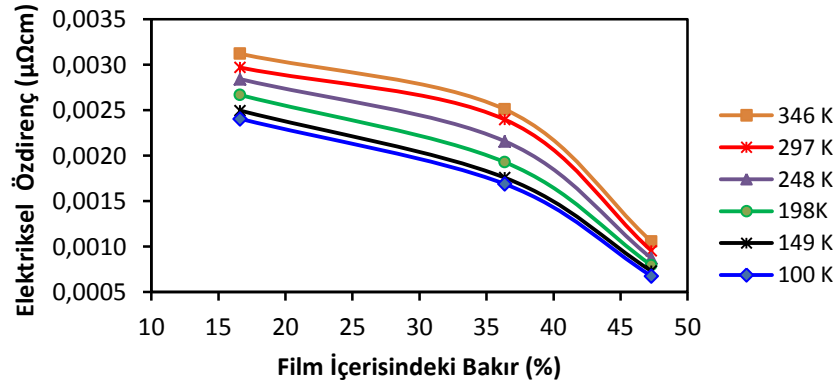
CuZn alaşımı ince filmlerin üretiminde akım yoğunluğu arttıkça elektrolite uygulanan potansiyelde artmaktadır. Elektrolitteki potansiyelin artışıyla ince film depolanma potansiyeli değişmekte ve film içerisinde daha fazla çinko (Zn) depolanmaktadır. Bu durum daha önce verilen Çizelge 4.16'daki EDX analizlerinde görülebileceği gibi; 40 mA'de üretilen film içeriğinde %47.31 Cu %52.69 çinko, 60 mA'de üretilen ince filmin içeriğinde %43.33 Cu, %56.67 çinko ve 80 mA'de üretilen ince filmin içeriğinde %16,61 Cu %83.39 çinko depolanmaktadır. EDX analizlerinde görüldüğü gibi akım yoğunluğu CuZn ince film içerisinde depolanan çinko ve bakır madde miktarı oranını büyük ölçüde değiştirmektedir. İnce film içerisinde madde

miktarı oranlarının değişmesi filmin kristal yapısını değiştirmektedir. Kristal yapı ise XRD analizleri ile incelenmektedir. CuZn ince filmlerin XRD analizlerinde; ince filmlerin kristal yapılarının ağırlıklı olarak cisim merkezli kübik (BCC) yapıda ve β fazında olduğu görülmüştür. Faz yapılarının α ve β fazını birlikte içerdiği ancak β fazının baskın olduğu görülmektedir. İnce filmlerin içeriğindeki Cu ve Zn miktarı oranlarındaki değişimler ince filmlerin kristal yapı ve faz yapılarında değişimlere neden olmaktadır. Bu değişimler CuZn alaşım ince filmlerin özdirençlerini büyük oranda etkilemektedir. Şekil 4.237'deki grafik elektrolit akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin normalize edilerek verilen grafiğidir. Şekil 4.236 ve Şekil 4.237'deki iki grafik incelendiğinde her iki grafikte de özdirençlerin büyüklüklerinin aynı sırada olduğu görülmektedir.

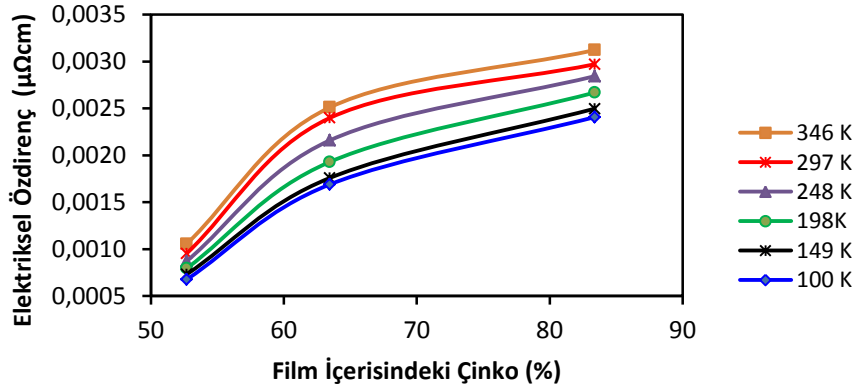
Şekil. 4.238'de Akım değişim (mA) yoğunluğuna göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda, sıcaklığa bağlı özdirençlerinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Grafik incelendiğinde akım yoğunluğu ve sıcaklık arttıkça özdirençin düzgün bir şekilde arttığı görülmektedir. Şekil. 4.239'da film içerisindeki bakır (%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklıklarda özdirençinde meydana gelen değişimler karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde film içerisindeki bakır oranı arttıkça özdirençin değerinin düştüğü ancak sıcaklık artışıyla özdirenç değerinin düzgün bir şekilde arttığı görülmektedir. Şekil 4.240'da Film içerisindeki çinko (%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklıklarda özdirençinde meydana gelen değişimler karşılaştırılarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde film içerisindeki çinko oranı arttıkça özdirençin değerinin arttığı ve ayrıca sıcaklığa bağlı olarak da düzgün bir şekilde özdirençin arttığı görülmektedir. Özdirençin artma nedeni kristal yapı içerisinde bulunan örgü noktalarındaki fononların sıcaklığın artmasıyla daha fazla titreşmekte ve elektronların geçiş yolunu daraltmaktadır. Elektronların geçiş yolunun daralması nedeniyle fononlarla çarpışmaları artırmakta ve bu durum geçişi zorlaştırdığı için özdirenç değeri artmaktadır.



Şekil 4.238. Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda akım değerine göre öz dirençlerinin değişimi



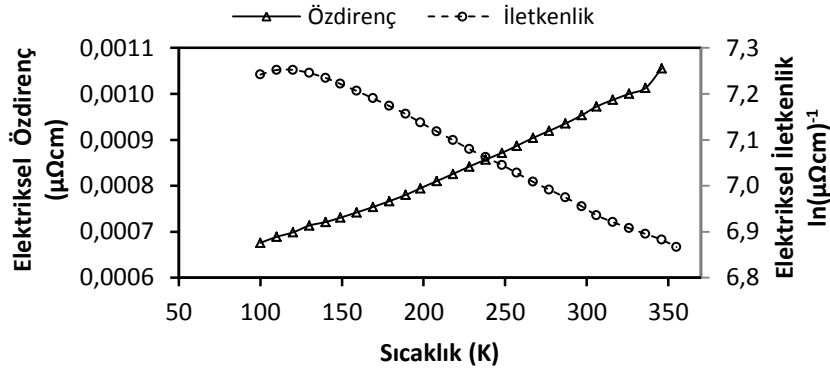
Şekil 4.239. Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda çerisindeki bakır miktarına (%) göre öz dirençlerinin değişimi



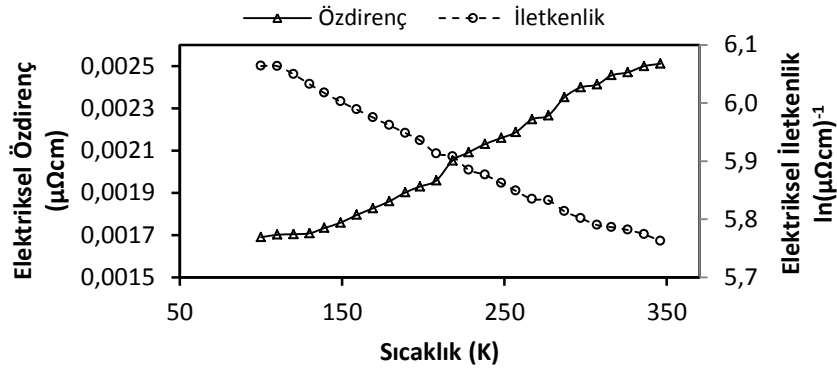
Şekil 4.240. Akım değişim miktarına göre üretilen CuZn ince filmlerin belirli sabit sıcaklıklarda film içerisindeki çinko miktarına (%) göre öz dirençlerinin değişim grafiği

Elektriksel öz direnç ve elektriksel iletkenlik değerleri akım yoğunluğu değişimine göre üretilen her bir CuZn alaşım ince film için bulunmuştur. Akım değişimine göre üretilen ince filmlerin öz direncinin ve iletkenliğinin sıcaklık değişimi

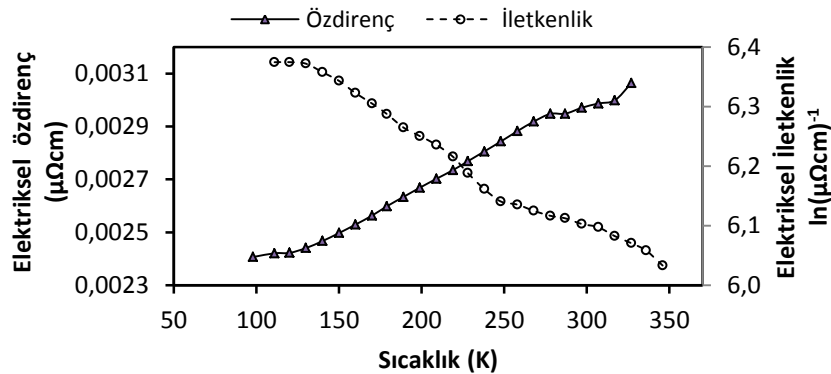
ile karşılaştırılması Şekil 4.241, Şekil 4.242 ve Şekil 4.243’de verilmiştir. Şekil 4.241’de 40 mA, Şekil 4.242’de 60 mA, Şekil 4.243’de 80 mA de üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençleri ve iletkenlikleri birbiriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizilen grafiklerin hepsinde sıcaklık arttıkça öz direncin arttığı iletkenlik değerinin ise düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.241. 40 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.242. 60 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi



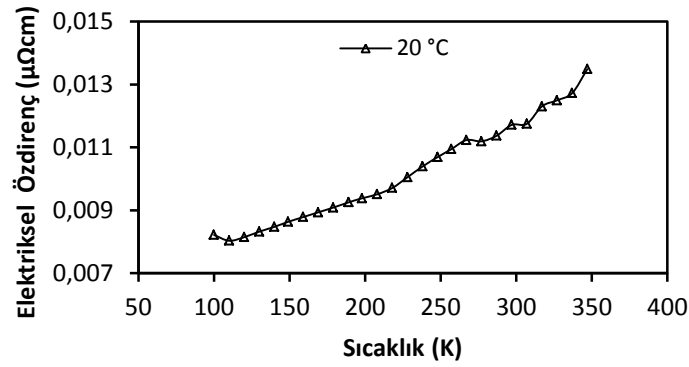
Şekil 4.243. 80 mA akım yoğunluğunda üretilen ince filmin öz direnç ve iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

4.6.9. Elektrolit Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn Alaşımı İnce Filmlerin Elektriksel Özdirençleri ve Sıcaklıkla Değişimleri

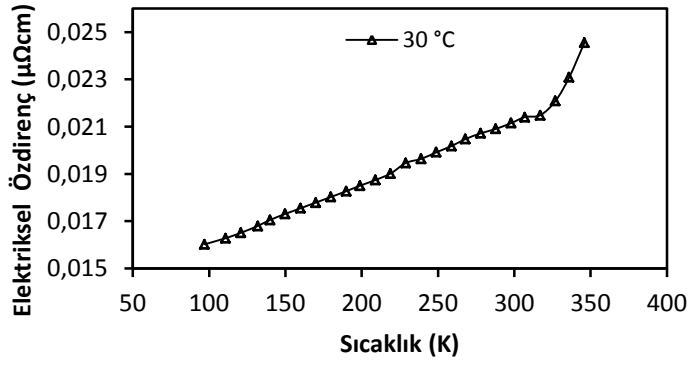
Elektrolit banyo kompozisyonu sıcaklıkları 20°C, 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C değerlerinde değiştirilerek CuZn alaşım ince filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerden özdirenç ölçümleri 20°C, 30°C ve 50°C'deki ince filmler için gerçekleştirilmiştir.

Elektrolit sıcaklığı dışında diğer parametreler, bakır 0.06 Mol.Lt⁻¹, çinko 0.2 Mol.Lt⁻¹, sodyum sitrat 0.5 Mol.Lt⁻¹ ve akım yoğunluğu 60 mA'de sabit tutulmuştur. Elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin elektriksel özdirençleri dört nokta kontak metoduyla ve bir kryostat yardımıyla sıcaklıkları 100 K ile 400 K arasında bilgisayar kontrolünde değiştirilerek ölçülmüştür.

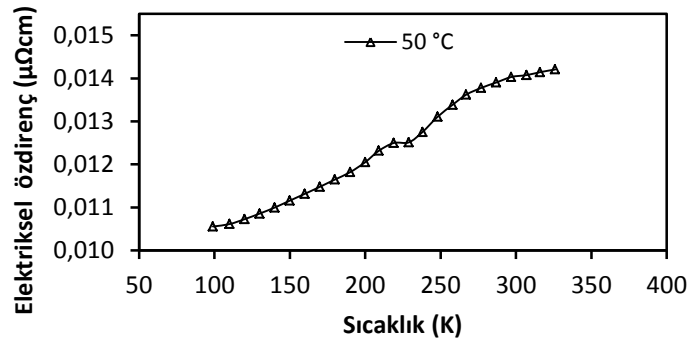
CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirenç ölçümleri verilerinin değerlendirilebilmesi için, elektrolit sıcaklığına göre üretilen ince filmlerin ölçme anındaki filmin sıcaklığıyla özdirençlerinin değişim grafikleri çizildi. Elektrolit sıcaklığı 20°C, 30°C ve 50°C de üretilen ince filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişim grafikleri, sırasıyla Şekil 4.244, Şekil 4.245 ve Şekil 4.246'da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde CuZn alaşım ince filmlerin özdirençlerinin elektrolit sıcaklığına bağlı depolanan madde miktarına bağlı olarak değiştiği ve filmin sıcaklığı arttıkça özdirençlerinin de arttığı görülmektedir. Özdirençle ilgili benzer çalışmalarda 2005 yılında Rashwan ZnCoCu alaşımı alkalın glisinat içeren (sülfat) banyodan çelik altlık üzerine depolayarak, banyo kompozisyonunun, katodik potansiyelde akımın ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Sıcaklık arttıkça filmde Cu miktarının daha fazla depolandığını, banyo kompozisyonu ile filmin yapısının değiştirilerek kontrol edilebildiğini göstermişlerdir (Rashwan, 2005). Pan ve ark., Mg-Al ve Mg-Zn alaşımların elektriksel özdirençlerini ölçmüşler ve özdirencin değişik kompozisyonlarda elde edilen, alaşım içerisindeki madde miktarı, sıcaklık ve termal iletkenlikle değişimini incelemişler sıcaklıkla özdirencin arttığını bulmuşlardır (Pan, 2013).



Şekil 4.244. Elektrolit sıcaklığı 20 °C’de üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği



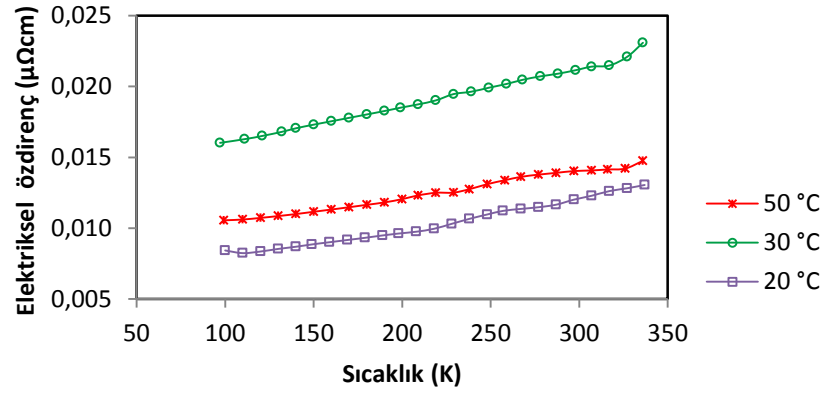
Şekil 4.245. Elektrolit sıcaklığı 30 °C’de üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği



Şekil 4.246. Elektrolit sıcaklığı 50 °C’de üretilen CuZn ince filmin özdirencinin sıcaklıkla (K) değişim grafiği

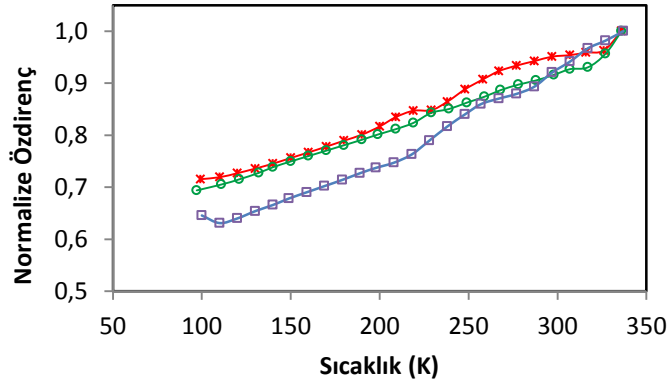
Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen ince filmlerin özdirençlerinin ölçme sırasında sıcaklık karşısında değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.247’de verilmiştir. Şekil 4.247’de görüldüğü gibi üretilen ince filmlerin özdirençleri elektrolit sıcaklığına ve ince filmin sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. Grafik incelendiğinde

Üretilen filmlerin lme anındaki sıcaklıkları 100 K'den 346 K'e arttırıldığında 20 °C değerinde üretilen filmin özdirencinin 0.0084 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.013 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye, 30 °C değerinde üretilen filmin özdirencinin 0.016 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.023 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye, 50 °C değerinde üretilen filmin özdirencinin 0.010 $\mu\Omega\text{cm}$ 'den 0.014 $\mu\Omega\text{cm}$ 'ye çıktığı ve bütün filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. CuZn alaşımı ince filmlerin zdirenlerine bakıldığında elektrolit sıcaklığı değiştikçe üretilen ince filmlerin özdirençlerinin de değiştiği görülmektedir. Bunun nedeni daha önce verilen şekil 4.41'deki CV grafikleri incelendiği zaman CuZn alaşımı ince filmin depolanma potansiyelinin sıcaklık arttıka daha düşük değerlerde oluşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Düşük potansiyel değerlerinde ince film içerisinde depolanan bakır miktarı artmakta, daha yüksek potansiyelerde ise çinko miktarı artmaktadır. Elektrolit sıcaklığının artmasıyla sabit akım yoğunluğunda uygulanması gereken potansiyel düşmekte, akım yoğunluğunu korumak için potansiyel değerinin düşürülmesi nedeniyle ince film içeriğinde daha fazla bakır depolanmaktadır. Sonuçta banyo kompozisyonu sıcaklığına bağlı olarak ince film içeriğindeki madde miktarı oranlarının değişimi kristal yapının değişmesine, ince filmin kristal yapısının değişmesi özdirenç değerinin de değişmesine neden olmaktadır. Elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin içeriğinde; daha önce verilen izelge 4.15'deki EDX analizlerinde de görülebileceği gibi, 20 °C'de üretilen filmin içeriğinde % 7.08 Cu % 92.92 inko, 30 °C'de üretilen filmin içeriğinde % 21.43 bakır, % 78.57 çinko ve 50 °C'de üretilen ince filmin içeriğinde % 49.89 bakır % 50.11 çinko depolanmaktadır. Bu sonuçlar, üretim sırasında elektrolit sıcaklığının değişmesinin depolanan ince film içeriğindeki madde miktarını büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir. İnce film içerisindeki madde miktarı değişimi filmin kristal yapısının değişmesine neden olmaktadır. Filmin kristal yapısındaki değişim XRD analizleri ile incelenmektedir. CuZn ince filmin XRD analizlerinde; üretilen ince filmlerin kristal yapılarının ağırlıklı olarak cisim merkezli kübik (BCC) yapıda olduğu, faz yapılarının içerdiği madde miktarları açısından birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılıklar ince filmlerin özdirençlerini de büyük oranda etkilemektedir.



Şekil 4.247. Elektrolit sıcaklığı 20, 30 ve 50 °C'de üretilen CuZn ince filmlerin öz dirençlerinin sıcaklıkla (K) değişim grafikleri

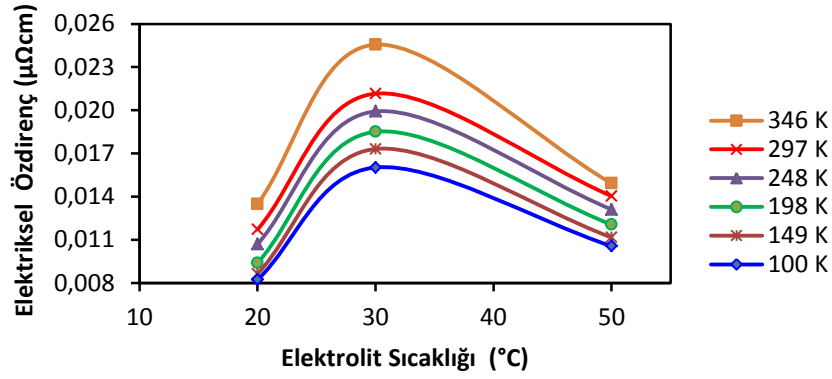
Şekil 4.248'de Elektrolit sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel öz dirençleri normalize edilerek verilmiştir. Şekil 4.247 ve Şekil 4.248'deki grafikler incelendiğinde her iki grafikte öz direncin elektrolit sıcaklığı ve filmin sıcaklığıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.



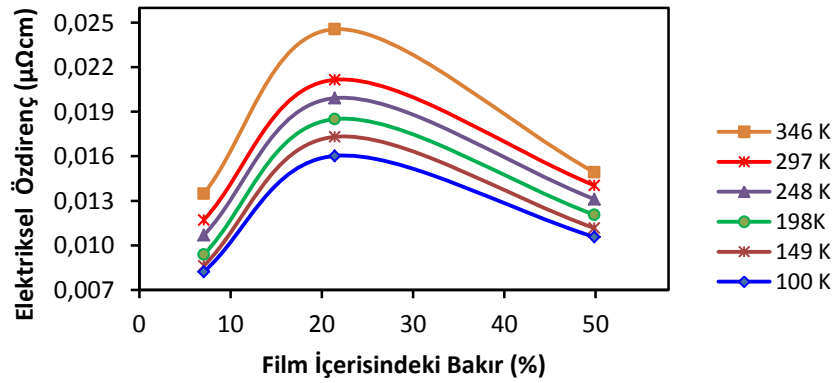
Şekil 4.248. Elektrolit sıcaklığı 20, 30 ve 50 °C'de üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz dirençlerinin sıcaklıkla (K) değişim grafikleri

Şekil. 4.249'da Elektrolit sıcaklık (°C) değişimine göre üretilen CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda öz dirençlerinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Grafik filmin öz direncinin sıcaklık miktarı 149 K'den 346 K'e doğru arttıkça, düzgün bir şekilde değiştiği ve değerinin arttığı görülmektedir. Bu artışın nedeni sıcaklık artışıyla örgü noktalarında daha fazla titreşen fononların elektronlarla çarpışmasının artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.250'de elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin farklı sıcaklıklarda içerisindeki bakır oranı değişiminin öz direnç değişimine etkisinin grafik gösterimi verilmiştir. Bakır

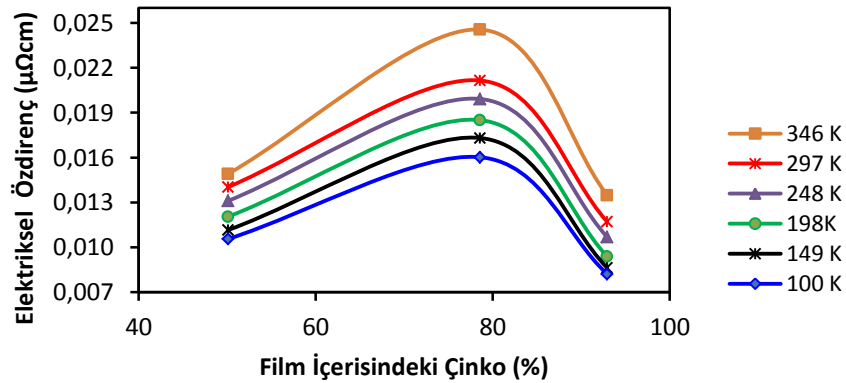
(%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sabit sıcaklıklarda öz direncinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Grafik incelendiğinde sıcaklık 100 K'den 346 K'e doğru arttıkça filmin öz direncinin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 4.249. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin sıcaklık (K) karşısında öz dirençlerinin değişimi grafiği



Şekil 4.250. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin, film içerisindeki bakır oranı değişimine göre belirli sabit sıcaklıklardaki öz dirençlerinin değişim grafikleri



Şekil 4.251. Elektrolit sıcaklığı (°C) değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin, film içerisindeki çinko oranı değişimine göre belirli sabit sıcaklıklardaki öz dirençlerinin değişim grafikleri

Elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin farklı sıcaklıklarda film içerisindeki çinko oranı değişiminin öz direnç değişimine etkisinin grafik gösterimi Şekil 4.251’de verilmiştir. Grafikte çinko (%) miktarına göre, CuZn alaşım ince filmlerin 100K, 149K, 198K, 248K, 297 ve 346K sıcaklıklarda öz direncinde meydana gelen değişimler verilmiştir. Grafik incelendiğinde sıcaklık 100 K’den 346 K’e doğru arttıkça filmin öz direncinin sıcaklığa bağlı olarak düzgün bir şekilde değerinin arttığı görülmektedir.

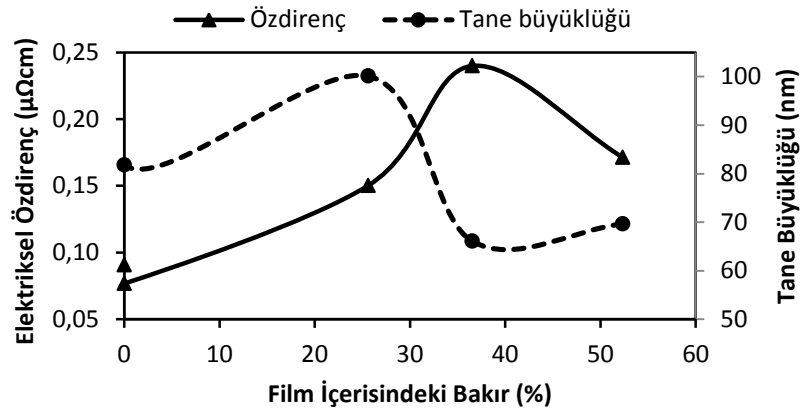
4.7. CuZn Alaşım İnce Filmlerin Öz dirençlerinin Latis Parametresi ve Tane Büyüklüğüne Göre Değişimi

CuZn alaşım ince filmler; elektrolit içerisindeki bakır miktarı, çinko miktarı, sodyum sitrat miktarı, pH değeri, akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığının her birisi ayrı ayrı değiştirilerek üretilmiştir. Her bir parametre değişiminin öz dirence, latis parametresi ve tane büyüklüğü değişimlerine etkisi ayrı ayrı konu başlıkları altında incelenmiştir. CuZn ince filmlerin latis parametresi, tane büyüklüğü değerleri XRD analizleri ölçme sonuçlarından elde edilen veriler yardımıyla Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin öz direnç değerleri bilgisayar kontrollü olarak ölçme anındaki sıcaklık bir kryostat yardımıyla değiştirilerek dört nokta kontak metodu yardımıyla ölçülerek bulunmuş ve sonuçları daha önceki konularda çizelge ve grafik olarak verilmiştir. Bu bölüm içerisinde daha önce ayrı ayrı verilen grafikler tekrar öz direncin tane büyüklüğü ve latis parametresine bağlı olarak değişimi yeniden grafik olarak birbiriyle karşılaştırmalı olarak çizilerek verilmiş ve değerlendirilmeye çalışılmıştır. Bu kısımdaki bütün öz direnç verileri, 297K sıcaklığında ölçülen ince filmlerin öz direnç değerleridir.

4.7.1. Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Öz dirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

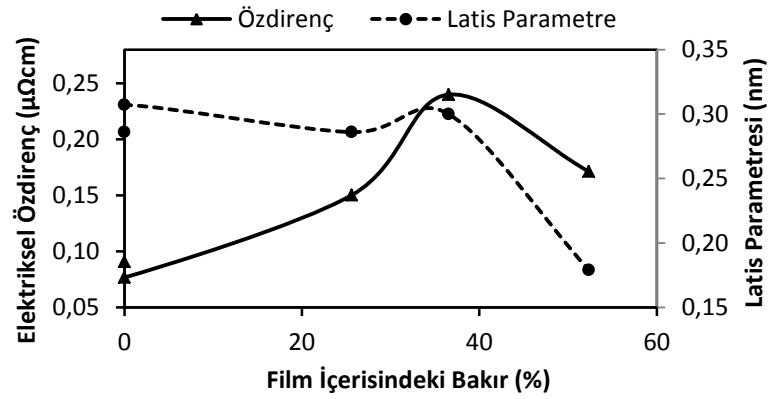
Elektrolitteki bakır miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin içerisinde depolanan bakır miktarına göre öz direncin ve tane büyüklüğünün değişimi Şekil 4.252’de grafik olarak verilmiştir. Grafikteki öz direnç 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçülen ince filmlerin öz direnç değerleridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 4.252’deki grafikte; ince filmde depolanan bakır miktarı %52.34 değerine kadar artarken öz direnç değerinin 0.0767 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.239

$\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 69.7 nm ile 100.1 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeni ince filmlerin içerisinde depolanan bakır ve çinko miktarının değişmesi ile filmin kristal yapısının ve faz yapısının dolayısıyla örgü yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Örgü yapısındaki bu değişiklik özdirencin değişmesine neden olmaktadır. Bakır miktarı değişiminin kristal yapı ve faz değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.4 konu başlığı altında, özdirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.4 konu başlığı altında yapılmıştır.



şekil 4.252. Film içerisindeki bakır (%) miktarına göre özdirenç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması

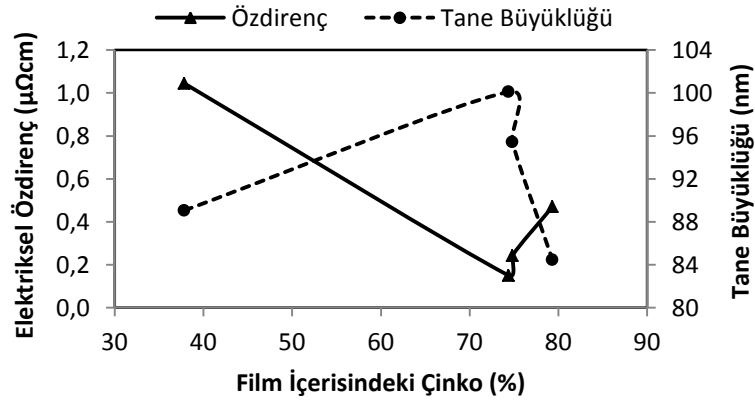
şekil 4.253’de film içerisindeki bakır miktarına göre 297 K derecesindeki özdirenç ve hesaplanan latis parametreleri karşılaştırılmıştır. şekil 4.253’deki grafikte; ince filmde depolanan bakır miktarı %52.34 değerine kadar artarken özdirenç değerinin 0.0767 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.239 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresinin 0.179 nm ile 0.307 nm arasında değiştiği görülmektedir. Filmin içerisindeki bakır miktarı arttıkça kristal örgü sabitinin küçüldüğü görülmektedir. Bunun nedeni örgü içerisinde çinkodan daha küçük olan bakır atomlarının örgüye yerleşmesi olarak açıklanmaktadır. Yapılan benzer çalışmalarda Singh ve arkadaşları ZnO filmin, sıcaklıkla latis parametresi ve tane büyüklüğünün değişimini incelemişler, sıcaklık arttıkça tane büyüklüğü ve latis parametre boyutlarının arttığını bulmuşlardır (Singh, 2008). San ve arkadaşları Cu ve Cu-Al alaşımının tane büyüklüğü mikro-birim şekil değiştirme değerini ve latis parametresini bulmuşlardır. Tane büyüklüğü küçülürken mikro birim şekil değiştirme değerinin arttığını tespit etmişlerdir (San,2012).



Şekil 4.253. Film İçerisindeki bakır miktarına göre öz direnç ve latis parametresinin karşılaştırılması

4.7.2. Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Öz dirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

Elektrolitteki çinko miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin içerisinde depolanan çinko miktarına göre öz dirençlerinin ve tane büyüklüklerinin değişimi Şekil 4.254'deki grafikte verilmiştir. Grafikteki öz direnç, 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçülen ince filmlerin değeridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

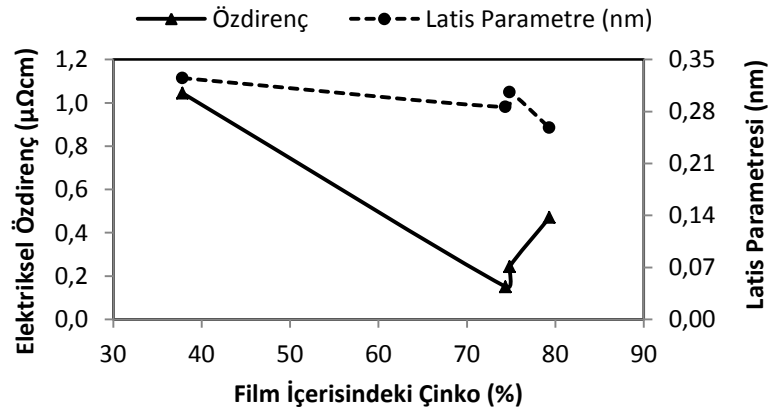


Şekil 4.254. Film içerisindeki çinko (%) miktarına göre öz direnç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması

Şekil 4.254'deki grafikte; ince filmde depolanan çinko miktarı %37,86 ile %79,33 arasında değişirken öz direnç değerinin 0,15 μΩcm ve 1,04 μΩcm arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 84 nm ile 100 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeni ince filmlerin içerisinde depolanan bakır ve çinko miktarının değişmesi ile filmin kristal yapısının, faz yapısının dolayısıyla örgü yapısının değişmesi nedeniyledir. Örgü yapısındaki bu değişiklik öz direncin değişmesine neden olmaktadır.

Çinko miktarı değişiminin kristal yapı ve faz değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.5 konu başlığı altında, öz dirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.5 konu başlığı altında yapılmıştır.

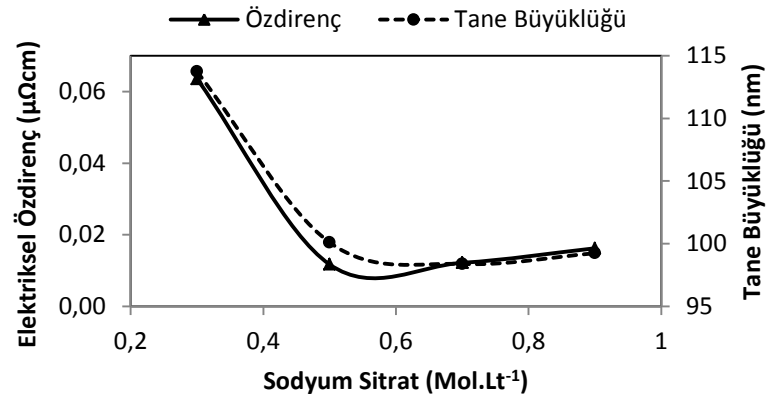
Şekil 4.255'deki grafikte film içerisindeki çinko miktarına göre 297 K derecesindeki öz direnç ve hesaplanan latis parametreleri karşılaştırılmıştır. Grafikte; ince filmde depolanan çinko miktarı %37.86 ile %79.33 arasında değişirken öz direnç değerinin 0.15 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 1.04 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresinin 0.258 nm ile 0.325 nm arasında değiştiği görülmektedir. Prasad ve ark. $\text{Ni}_{0.65-x}\text{Cd}_x\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 'den alaşımın elektriksel öz direnç özelliklerini, alaşım içerisindeki Cd konsantrasyonunu değiştirerek tane büyüklüğü ve latis parametresinde meydana gelen değişimi incelemiştir. Alaşım içerisindeki Cd konsantrasyonu arttıkça latis parametre ve tane büyüklüğü değerinin arttığı öz direncinin konsantrasyon oranının 0.12 değerine kadar artış gösterdiği bu değerden sonra değerinin düştüğünü bulmuşlardır (Prasad, 2011).



Şekil 4.255. Film içerisindeki çinko (%) miktarına göre öz direnç ve latis parametresinin karşılaştırılması

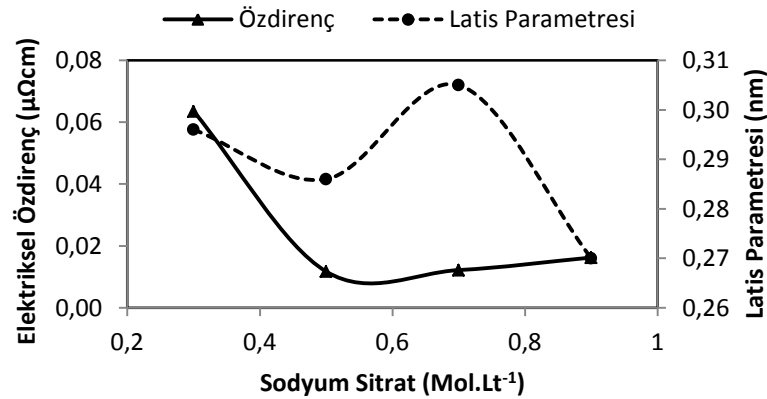
4.7.3. Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Öz dirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı değiştirilerek üretilen CuZn filmlerin sodyum sitrat miktarı (Mol.Lt^{-1}) değişiminin CuZn alaşım ince filmlerin öz dirençlerine ve tane büyüklüğüne etkisi Şekil 4.256'da grafik olarak beraber verilmiştir. Grafikteki öz direnç; 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçülen CuZn ince filmlerin değeridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.256. Sodyum sitrat (Mol.Lt⁻¹) değişiminin elektriksel özdirenç ve tane büyüklüğüne etkisinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.256'daki grafikte; elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.3 ile 0.9 Mol.Lt⁻¹ arasında değiştirken, üretilen ince filmin özdirenç değerinin 0.012 μΩcm ve 0.063 μΩcm arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 98.3 nm ile 113.7 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeni sodyum sitrat değişimine bağlı olarak üretilen ince filmlerin içerisindeki bakır ve çinko madde miktarları oranlarının değişmesi ve buna bağlı olarak filmin kristal yapı ve faz değişiminde meydana gelen değişikliklerden dolayıdır. Sodyum sitrat miktarı değişiminin kristal yapı ve faz yapısı değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.6 konu başlığı altında, özdirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.6 konu başlığı altında yapılmıştır.



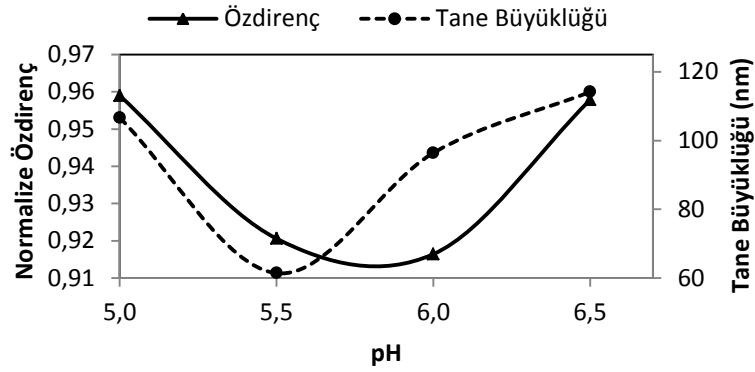
Şekil 4.257. Sodyum sitrat (Mol.Lt⁻¹) değişimine göre üretilen CuZn filmlerin elektriksel özdirenç ve latis parametresi değişiminin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.257'de film içerisindeki sodyum sitrat miktarına göre 297 K derecesindeki özdirenç ve hesaplanan latis parametreleri karşılaştırılmıştır. CuZn alaşım

ince filmlerin özdirenç ve latis parametresinin sodyum sitrat miktarı ile değiştiği grafikte görülmektedir. Grafikte; elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.3 ile 0.9 Mol.Lt⁻¹ arasında değişirken, üretilen ince filmin özdirenç değerinin 0.012 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.063 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresinin 0.27 nm ile 0.305 nm arasında değiştiği görülmektedir.

4.7.4. Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

Elektrolit içerisindeki pH değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin pH değişimine göre özdirençinin ve tane büyüklüğünün değişimi Şekil 4.258’de grafik olarak verilmiştir. Grafikteki özdirenç değerleri 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçülen ince filmlerin bulunan değerleridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

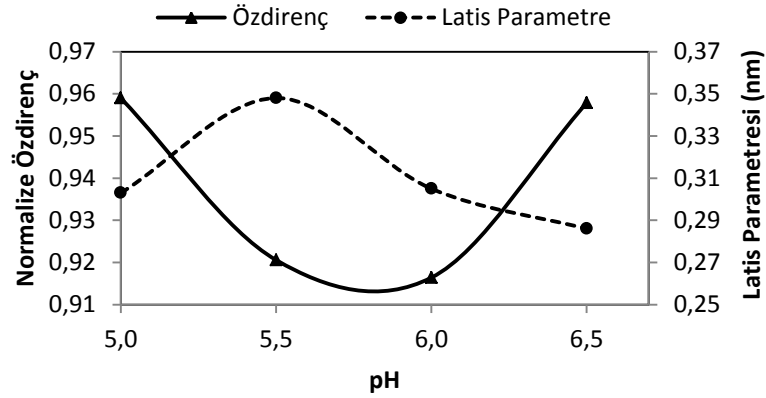


Şekil 4.258. Elektrolitteki pH değeri 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş özdirenci ve tane büyüklüğü değişimlerinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.258’deki grafikte; elektrolit içerisindeki pH değeri 5.0 ile 6.5 arasında değişirken, üretilen ince filmin özdirenç değerinin 0.916 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.958 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 61.4 nm ile 114.1 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeni; pH değişimiyle film içeriğinde depolanan bakır ve çinko madde miktarları değişmekte buna bağlı olarak filmin kristal yapısı ve faz yapısında değişiklikler meydana gelmektedir. Filmin krsital yapısındaki bu değişiklik örgü yapısını ve dolayısıyla özdirencini etkilemektedir. pH değeri değişiminin kristal yapı ve faz yapısı değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.7 konu başlığı altında, özdirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.7 konu başlığı altında yapılmıştır. Elektrolit içerisindeki pH değerini değiştirerek

Hacıismailoğlu ve arkadaşları CuNi alaşımı depolamışlar, pH değeri düştükçe depolanan alaşımın içerisindeki Ni miktarı artmış Cu miktarının ise azalmış buna bağlı olarak tane büyüklüğü ve latis parametresinin küçüldüğünü bulmuşlardır (Hacıismailoğlu, 2011).

Şekil 4.259'daki grafikte elektrolit içerisindeki pH değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin elektrolit pH değerleri ile öz dirençlerinin ve latis parametrelerinin değişimleri karşılaştırılmıştır. Grafikte; elektrolit içerisindeki pH değeri 5.0 ile 6.5 arasında değişirken, üretilen ince filmin öz direnç değerinin 0.916 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.958 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresinin 0.286 nm ile 0.348 nm arasında değiştiği görülmektedir.

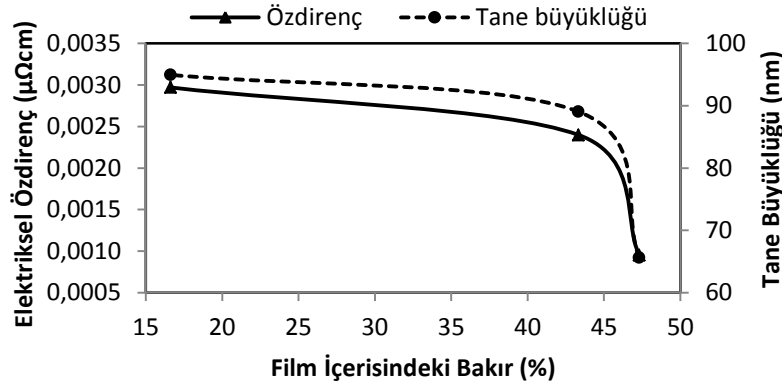


Şekil 4.259. Elektrolitteki pH değeri 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin normalize edilmiş öz direnci ve latis parametresi değişiminin grafik olarak gösterimi

4.7.5. Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin Öz dirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

Elektrolitteki akım yoğunluğu artışıyla filmde depolanan bakır miktarı ve çinko miktarı değişmektedir. Elektrolit içerisindeki çinko miktarı, bakır miktarı, sodyum sitrat miktarı, elektrolit pH değeri, elektrolit sıcaklığı, filmin altlığı, üretim süresi gibi parametreleri sabit tutup sadece akım yoğunluğunu değiştirmek için elektrolite uygulanan potansiyelin değiştirilmesi gerekmektedir. Elektrolite uygulanan potansiyel arttırıldığında geçen akım yoğunluğu da artmaktadır. Akım arttırıldığında ise potansiyel seçeri yükselmekte, yüksek potansiyelde CuZn alaşım ince film içerisinde daha fazla çinko depolanmakta bakır miktarı ise azalmaktadır. Film içerisindeki madde miktarındaki bu değişim filmin kristal yapısı ve faz yapısını dolayısıyla örgü yapısını

etkilemektedir. Şekil 4.260’da Akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerde depolanan bakır miktarına göre öz direncin ve tane büyüklüğünün değişimi verilmiştir. Grafikteki öz direnç, 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçülen ince filmlerin değeridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

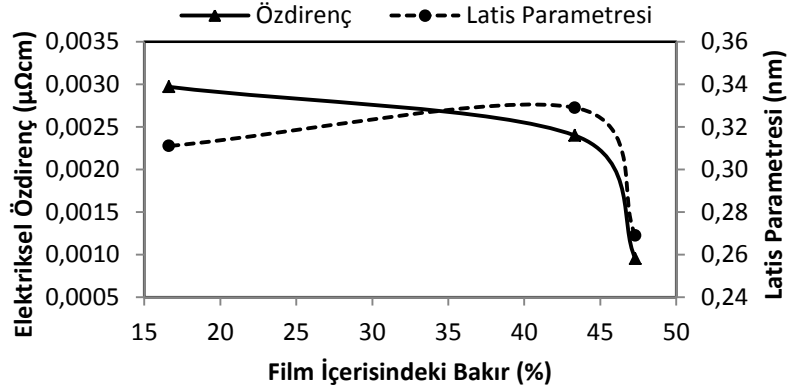


Şekil 4.260. Elektrolit içerisindeki akım değişimine göre üretilen CuZn ince filmin içerisindeki bakır (%) miktarına göre, öz direnç ve tane büyüklüğünün karşılaştırılması

Şekil 4.260’daki grafikte; elektrolit akım yoğunluğu değerine göre üretilen ince filmlerin içerisindeki bakır oranı %16.61 ile %47.31 arasında değişirken, üretilen ince filmin öz direnç değerinin 0.0029 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.0009 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 65.6 nm ile 95 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu değişimin nedeni film içeriğindeki madde miktarına bağlı olarak filmin kristal yapı ve faz değişiminde meydana gelen değişikliklerden dolayıdır. Akım yoğunluğu değişiminin kristal yapı ve faz yapısı değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.9 konu başlığı altında, öz dirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.8 konu başlığı altında yapılmıştır. Ayrıca akım yoğunluğu artmasıyla film içerisindeki bakır miktarı azalmakta, akım düşüşüne paralel tane büyüklüğü de küçülmektedir (Şekil 4.171). Benzer şekilde Lee ve arkadaşları polyimide üzerine darbeli sinyallerle bakır ince filmi depolamışlar, tane büyüklüğü küçük iken öz direnç değerinin yüksek, büyük iken öz direnç değerinin azaldığını, ayrıca akım yoğunluğu arttıkça tane büyüklüğünün arttığını azaldıkça küçüldüğünü bulmuşlardır (Lee, 2011).

Şekil 4.261’de akım yoğunluğu değişimine göre üretilen ince film içerisinde depolanan bakır miktarı (%) ile, 297 K derecesinde ölçülen öz direnç ve hesaplanan latis parametreleri karşılaştırılmıştır. Grafikte; elektrolit akım yoğunluğu değerine göre

üretileen ince filmlerin içerisindeki bakır oranı %16.61 ile %47.31 arasında değişirken, üretileen ince filmin özdirenç değerinin 0.0009 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.0029 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresinin 0.269 nm ile 0.329 nm arasında değiştiği görölmektedir.

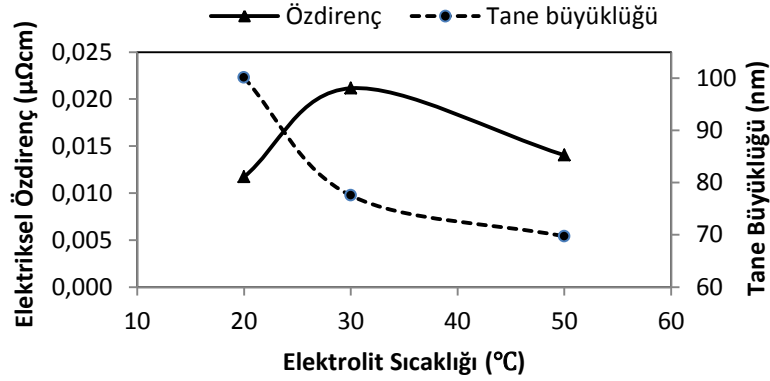


Şekil 4.261. Elektrolit içerisindeki akım değişimine göre üretileen ince film içerisindeki bakır (%) miktarına göre, özdirenç ve latis parametresinin karşılaştırılması

4.7.6. Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretileen CuZn İnce Filmlerin Özdirençlerinin Tane Büyüklüğü ve Latis Parametresi İle Değişimi

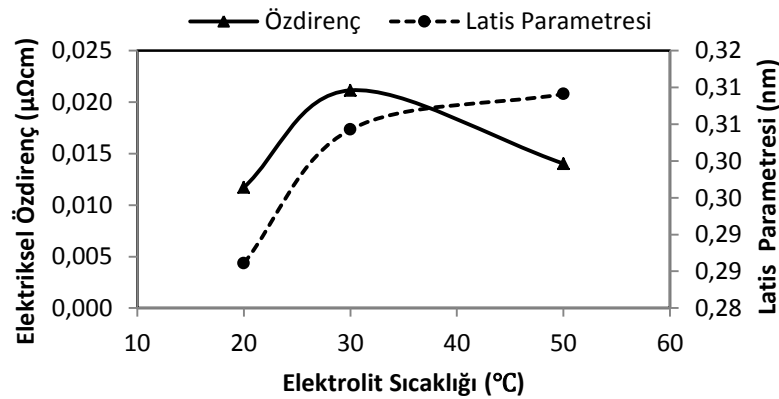
Elektrolit içerisindeki sıcaklık değeri artışıyla ince filmde depolanan bakır miktarı artmakta çinko miktarı ise azalmaktadır. Bunun nedeni daha önce verilen Şekil 4.41'deki CV grafiklerinde de görölebileceği gibi sıcaklıkla beraber CuZn ince film depolanma potansiyelinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Potansiyelin azalması nedeni ile filmde daha fazla bakır depolanmaktadır. İnce film içerisinde depolanan madde miktarlarının değişmesi filmin kristal yapısının ve faz yapısının değişmesine neden olmaktadır. Kristal yapının değişmesi filmin kristal yapısındaki örgü yapısının değişmesine dolayısıyla özdirençin değişmesine neden olmaktadır. Şekil 4.262'de Elektrolit sıcaklığına göre üretileen CuZn ince filmlerin, elektrolit sıcaklığına bağlı olarak özdirençinin ve tane büyüklüğünün değişimi verilmiştir. Özdirenç; 297 K sıcaklığında dört nokta kontak metoduyla ölçölen ince filmlerin değeridir. Tane büyüklüğü ise Scherrer formölü ile hesaplanmıştır. Şekil 4.262'deki grafikte; elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretileen ince filmlerin üretim sırasındaki elektrolit sıcaklığı 20 $^{\circ}\text{C}$ ile 50 $^{\circ}\text{C}$ arasında değişirken, üretileen ince filmin özdirenç değerinin 0.0117 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.0211 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 69.7 nm ile 100.1 nm arasında değiştiği görölmektedir. Bu değişimin nedeni film içeriğindeki madde miktarına bağlı

olarak filmin kristal yapı ve faz değişiminde meydana gelen değişikliklerden dolayıdır. Elektrolit sıcaklık değişiminin filmin kristal yapısı ve faz yapısı değişimine etkisi ile ilgili ayrıntılı açıklamalar daha önce verilen XRD analizlerindeki 4.4.8 konu başlığı altında, öz dirençle ilgili ayrıntılı açıklamalar 4.6.9 konu başlığı altında yapılmıştır.



Şekil 4.262. Elektrolit içerisindeki 20, 30 ve 50 °C sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde, elektrolit sıcaklığı değişiminin öz direnç ve tane büyüklüğüne etkisinin grafik olarak gösterimi

Şekil 4.263'deki grafikte elektrolit sıcaklığına göre üretilen CuZn ince filmlerin elektrolit sıcaklığına göre 297 K derecesindeki öz direnç ve hesaplanan latis parametreleri karşılaştırılmıştır. Grafikte; elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin üretim sırasındaki elektrolit sıcaklığı 20 °C ile 50 °C arasında değişirken, üretilen ince filmin öz direnç değerinin 0.0117 $\mu\Omega\text{cm}$ ve 0.0211 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, latis parametresini 0.286 nm ile 0.309 nm arasında değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.263 Elektrolit içerisindeki 20, 30 ve 50 °C sıcaklık değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerde, elektrolit sıcaklığı değişiminin öz direnç ve latis parametresi değişimlerine etkisinin grafik olarak gösterimi

Elektrolit sıcaklığı arttıkça latis parametre değeri de artmıştır. Benzer şekilde Singh ve arkadaşları ZnO filmin latis parametresi ve tane büyüklüğünün değişimini incelemişler, sıcaklık arttıkça tane büyüklüğü ve latis parametresinin değiştiğini (Singh, 2008), Rafaja ve ark. Mo ince filmin elektriksel öz direncini, latis parametresinin sıcaklıkla değişimini incelemişlerdir. Alaşım içerisinde C, N, O, Na, Si ve Ar gibi maddelerin varlığının latis parametresi ve öz direncin değerini arttırdığını bulmuşlardır (Rafaja, 2013).

4.8. CuZn Alaşım İnce Filmlerin Isıl Özelliklerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri İle İncelenmesi

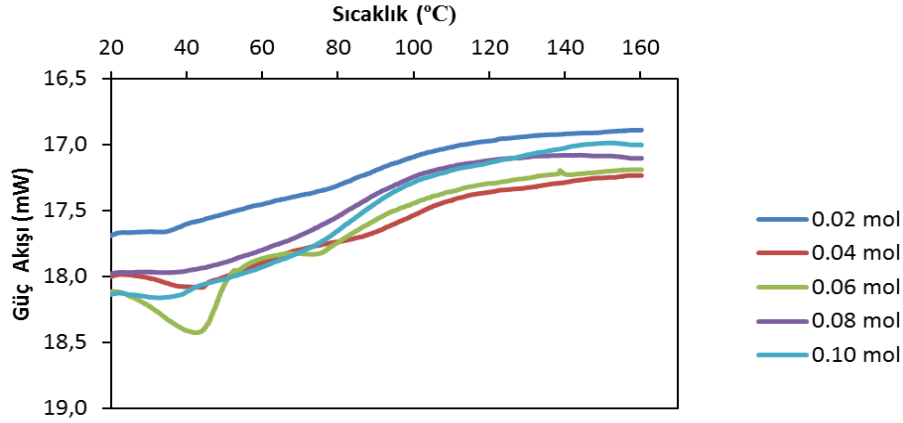
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry) veya kısaca DSC ölçümleri; parçanın ısıtılması ve soğutulması sırasında oluşan enerji farklılıklarındaki değişimlerini analiz eder. DSC ölçümleri, üretilen ince filmlerin ısıl özelliklerini araştırmak için yapılmıştır. Elektriksel iletkenlikte yalnız elektronlar yük taşımakta iken ısıl iletkenlikte hem elektronlar hem de fononlar aynı zamanda enerji de taşımaktadırlar. Bir metalin elektriksel iletkenliği ile termal iletkenliği arasında bağıntı Widemann-Franz kanunu ile açıklanmaktadır. Metal içerisindeki serbest elektronlar ısı ve enerjiyi birlikte taşımaktadırlar (Kaya, 2010). Buna göre öz direnç artışıyla, elektriksel iletkenlikle birlikte ısıl iletkenlikte düşmektedir.

Bölüm 4.6’da verilen öz direnç grafikleri ve DSC grafikleri incelendiğinde CuZn alaşımın öz direnciyle ısıl iletkenliği arasında bağıntı olduğu anlaşılmaktadır. Bazı oranlarda öz direnç değerlerinin periyodik artıştan farklı çıkması DSC ölçümlerinde de görülmektedir. Bu durum faz yapısının farklı olmasından kaynaklanmakta ve XRD sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır. CuZn ince filmin sıcaklığı arttıkça öz direnç değeri artmakta ısıl iletkenlik değeri ise düşmektedir. Aynı sonuçları Brandt Al ve alaşımları için (Brandt,2007), Ari Sn-Zn alaşımı için (Ari,2008), Kaya ve arkadaşları Zn ve Cu alaşımları için (Kaya,2010), Çadırılı ve arkadaşları Sn-3.5 % Ag den oluşan alaşım için (Çadırılı, 2011), Tsuchiya Zirkonyum hidrid için ((Tsuchiya, 2012), Pan ve ark., Mg-Al ve Mg-Zn alaşımlar için (Pan, 2013) bulmuşlardır.

DSC ölçümleri bakır, çinko, pH, sodyum sitrat, akım ve sıcaklık oranı değişimine göre üretilen filmler için gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları konu başlıkları altında grafik olarak her birisi için verilmiştir.

4.8.1. Elektrolitteki Bakır Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC İle Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

Elektriksel iletkenlikte yalnız elektronlar yük taşımakta iken ısı iletkenlikte hem elektronlar hem de fononlar aynı zamanda enerji de taşımaktadırlar. Özdirenç değeri değişimine bağlı olarak CuZn alaşımların ısı özellikleri de değişmektedir. Elektrolitteki bakır oranına göre üretilen ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, sonuçları grafik halinde Şekil 4.264’de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi bakır oranı değişik olan ince filmlerin ısınma karşısında birim zaman içerisinde ısı alma ve ısı güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 18.14 mW ile 16.9 mW arasında değişmektedir. Daha önce Şekil 4.187 ve Şekil 4.188’de verilen grafiklerdeki elektriksel özdirenç ve normalize edilmiş elektriksel özdirenç değerleri incelendiği zaman DSC ölçümlerinde alınan ısı taşıma kapasitesi ile özdirenç eğrisi değişimlerinin birbiriyle bağlantılı olduğu görülmektedir. Benzer çalışmalarda Pan ve arkadaşları Mg-Al ve Mg-Zn alaşımların elektriksel özdirençlerini değişik kompozisyonlarda elde edilen alaşım içerisindeki madde miktarı, sıcaklık ve termal iletkenlikle değişimini incelemişler, sıcaklık arttıkça özdirencin arttığı termal iletkenliğinin ise azaldığını bulmuşlardır (Pan, 2013).

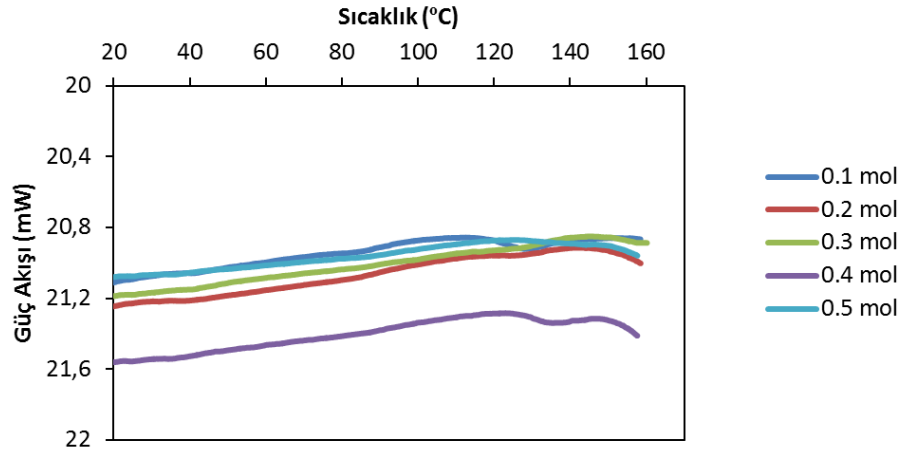


Şekil 4.264. Elektrolit içeriğindeki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.10 Mol.Lt^{-1} oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

4.8.2. Elektrolitteki Çinko Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

Elektrolitteki çinko miktarı değişimine göre üretilen ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafik halinde Şekil 4.265’de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi çinko oranı değişik olan ince filmlerin ısınma karşısında birim

zaman içerisinde ısı alma ve ısı güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 21.55 mW ile 20.87 mW arasında değişmektedir. Şekil 4.265’de verilen grafik, daha önce verilen Şekil 4.201 ve Şekil 4.202’deki elektriksel özdirenç ile normalize edilmiş elektriksel özdirenç grafikleri beraber incelendiği zaman, DSC ölçümlerinde direnç değeri en yüksek olan malzemenin daha az güç akışı, direnç değeri en düşük olan malzemenin daha fazla güç akışını sağladığı görülmektedir. Bu sonuç ölçülen özdirenç değerleriyle de uyumlu bir sonuç vermektedir. Grafikte sıcaklık arttıkça bütün CuZn alaşım ince filmlerin ısı iletkenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde 2010 yılında Kaya ve arkadaşları Zn ve Cu dan oluşan alaşımın elektriksel özdirencini dört nokta prob tekniği ile ısı özelliklerini için DSC ile ölçmüşler, sıcaklık arttıkça özdirencin arttığını termal iletkenliğin azaldığını bulmuşlardır (Kaya, 2010).

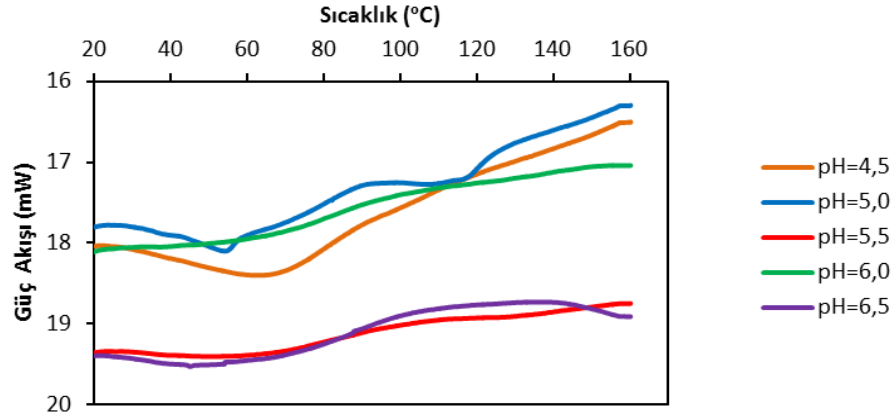


Şekil 4.265. Elektrolit içeriğindeki çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) miktarı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 Mol.Lt⁻¹ oranlarında değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

4.8.3. Elektrolitteki pH Değeri Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

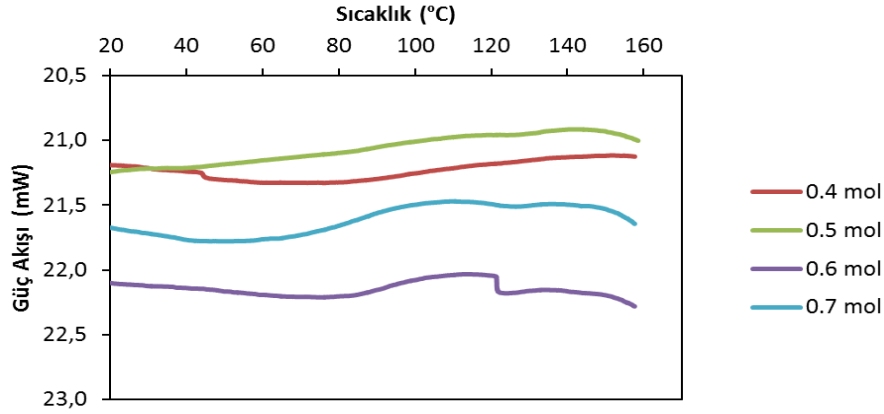
Elektrolitteki pH değeri değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafik halinde Şekil 4.266’da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi pH değeri değişik olan ince filmlerin ısınma karşısında birim zaman içerisinde ısı alma ve ısı güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 19.4 mW ile 16.9 mW arasında değişmektedir. Şekil 4.227 ve Şekil 4.228’de elektriksel özdirenç ve normalize edilmiş özdirenç grafiğindeki değerler incelendiği zaman DSC ölçümlerinde alınan ısı taşıma kapasitesi ile özdirenç eğrisinde direnç değerlerinin değişim değerlerinin bir biriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da ölçülen değerlerin

doğruluğunu da test etmektedir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça CuZn ince filmlerin termal iletim değerleri azalmaktadır. Benzer şekilde Brandt ve arkadaşları Al ve Al alaşımlarının öz dirençlerini dört nokta prob tekniği ile ölçmüşler ve sıcaklıkla öz direncin arttığını bulmuşlardır. Aynı zamanda termal iletkenliği araştırmışlar öz direnç arttıkça termal iletkenliğin azaldığını tespit etmişlerdir (Brandt, 2007).



Şekil 4.266. Elektrolit içeriğindeki pH'ın 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5 değerlerinde değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

4.8.4. Elektrolitteki Sodyum Sitrat Miktarı Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi



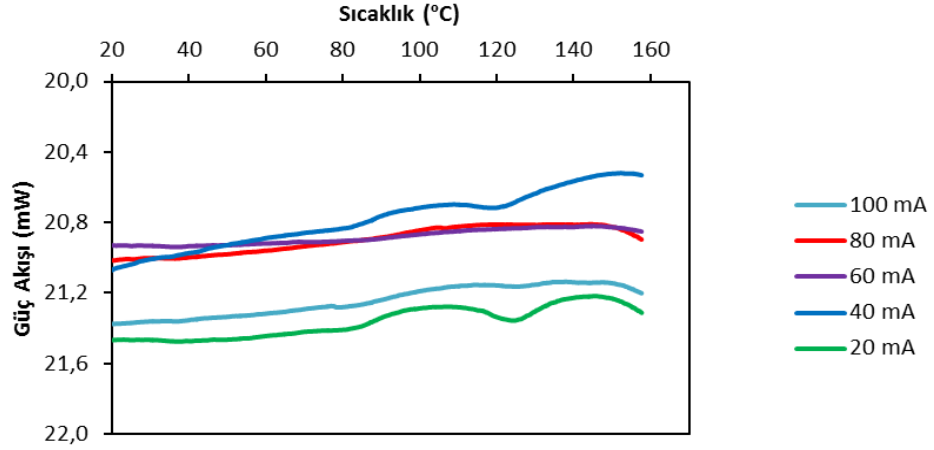
Şekil 4.267. Elektrolit içeriğindeki sodyum sitrat miktarı 0.4, 0.5, 0.6 ve 0.7 Mol.Lt⁻¹ de üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

Elektrolitteki sodyum sitrat miktarı değişimine göre üretilen CuZn ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafik halinde Şekil 4.267'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sodyum sitrat değeri değiştirilerek üretilen ince filmlerin ısınma

karşısında birim zaman içerisinde ısı alma ve ısıl güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 22.08 mW ile 20.96 mW arasında değişmektedir. Daha önce verilen Şekil 4.214 ve Şekil 4.215’de elektriksel özdirenç ve normalize edilmiş özdirenç grafiğindeki değerler Şekil 4.267 ile beraber incelendiği zaman DSC ölçümlerinde alınan ısı taşıma kapasitesi ile özdirenç eğrisinde direnç değerlerinin değişim değerlerinin bir biriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça CuZn ince filmlerin termal iletim değerleri azalmaktadır. 2012 yılında aynı şekilde Tsuchiya Zirkonyum hidridin elektriksel özdirenci ve ısıl yayılım özelliğini incelemişler ve sıcaklıkla beraber özdirencin arttığı, termal yayılım özelliğinin ise azaldığını bulmuşlardır (Tsuchiya, 2012).

4.8.5. Elektrolitteki Akım Yoğunluğu Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

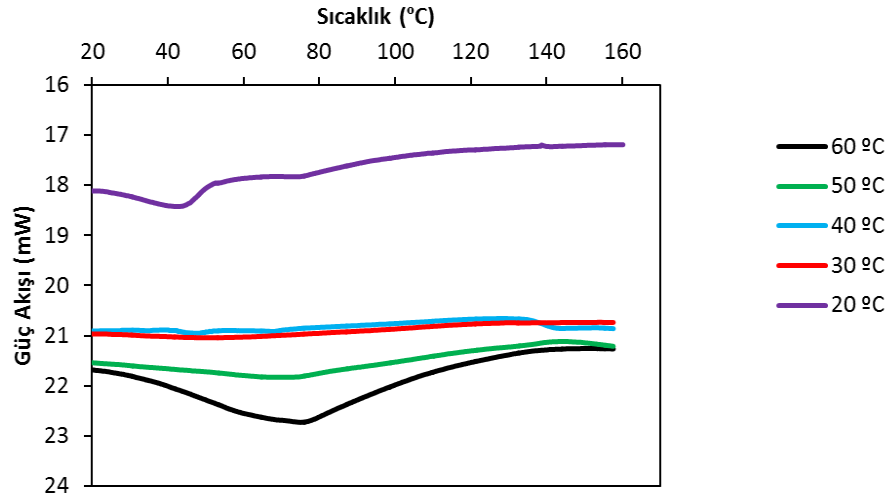
Elektrolitteki akım yoğunluğuna göre üretilen CuZn ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafik halinde Şekil 4.268’de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi akım yoğunluğu değiştirilerek üretilen ince filmlerin ısınma karşısında birim zaman içerisinde ısı alma ve ısıl güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 21.46 mW ile 20.52 mW arasında değişmektedir. Şekil 4.268’deki DSC grafiği daha önce verilen Şekil 4.236 ve Şekil 4.237’de elektriksel özdirenç ve normalize edilmiş özdirenç grafiklerindeki değerlerle beraber incelendiği zaman DSC ölçümlerinde alınan ısı taşıma kapasitesi ile özdirenç eğrisinde direnç değerlerinin değişim değerlerinin bir biriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça CuZn ince filmlerin termal iletim değerleri azalmaktadır. Aynı şekilde 2008 yılında Ari ve arkadaşları, Sn-Zn alaşımların ısı ve elektriksel özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapmışlar, alaşımın özdirencinin sıcaklıkla arttığını termal iletkenliğinin ise azaldığını tespit etmişlerdir (Ari, 2008).



Şekil 4.268. Elektrolit içerisinde geçen akım yoğunluğu 20, 40, 60, 80 ve 100 mA değerlerinde değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

4.8.6. Elektrolitteki Sıcaklık Değişimine Göre Üretilen CuZn İnce Filmlerin DSC ile Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

Elektrolitteki sıcaklık oranına göre üretilen CuZn ince filmlerin DSC analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar grafik halinde Şekil 4.269’da verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin ısınma karşısında birim zaman içerisinde ısı alma ve ısıl güç taşıma değerleri 20 °C ile 160 °C arasında 21.38 mW ile 17.19 mW arasında değişmektedir.



Şekil 4.269 Elektrolit içeriğindeki sıcaklığın 20, 30, 40, 50 ve 60 °C olarak değiştirilerek üretilen CuZn ince filmlerin DSC grafikleri

Şekil 4.269’daki grafik daha önce verilen Şekil 4.247 ve Şekil 4.248’deki elektriksel öz direnç ve normalize edilmiş öz direnç grafikleri ile beraber incelendiği

zaman DSC ölçümlerinde alınan ısı taşıma kapasitesi ile öz direnç eğrisinde direnç değerlerinin değişim değerlerinin bir biriyle uyumlu olarak değiştiği görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça CuZn ince filmlerin termal iletim değerleri azalmaktadır. Buna benzer sonuçları Çadırılı ve arkadaşları Sn-3.5 % Ag den oluşan alaşımın elektriksel öz direncini ve sıcaklıkla değişim özelliklerini incelemişler sıcaklık arttıkça öz direncin arttığı termal iletkenliğin ise azaldığını tespit etmişlerdir (Çadırılı, 2011).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Cu ve Zn ince filmler ile bu iki metalin katı çözeltisi olan CuZn alaşımı elektrodepolama yöntemiyle çevre için zararlı olan zehirli siyanür yerine alternatif çevreci bir banyo olan sitrat çözeltisinden elde edilmiştir. Literatürde farklı banyolardan elde edilen CuZn alaşımları bulunsada, elektrodepolama ile CuZn ince alaşım filmlerin sitrat çözeltisinden üretilerek üretim parametrelerinin ayrıntılı bir biçimde incelendiği, bu filmlerin özelliklerinin elektriksel özdirenç ve ısıl özellikler üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca çözeltinin ve dolayısıyla elde edilen filmin tüm özelliklerine etki eden bir katkı maddesi olarak sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) maddesi kullanılarak ve bu katkının oranları taranarak elde edilen CuZn alaşımları da bu tezin bir yeniliğidir. Cu, Zn ve CuZn'dan oluşan alaşım ince filmlerin üretim ve karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için ince filmlerin üretimine etki eden elektrolitteki bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), çinko ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum sitrat konsantrasyonları, elektrolit pH değeri, elektrolit sıcaklığı, elektrolit akım yoğunluğu ve üretim süresi gibi parametreler değiştirilmiştir.

Üretilen Cu, Zn ve CuZn alaşım ince filmlerin yapısal, morfolojik, termal ve elektriksel karakterizasyonlarının yapılabilmesi amacıyla çeşitli incelemeler yapılmıştır. Depolanma şartlarının belirlenebilmesi ve oluşum mekanizmalarının belirlenmesi amacı ile dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, filmin yüzey görüntülerinin elde edilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri, kristal yapı analizi için ise X-ışını difraksiyon spektrometresi (XRD) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Film içerisindeki madde miktarlarının dağılımının belirlenmesi için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ölçümleri, ısıl özellikleri ile ilgili Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri, dört nokta kontak yöntemiyle özdirenç ölçümü ve kriyostat yardımıyla özdirencin sıcaklıkla değişimi ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları analiz edilerek grafikler ve çizelgeler halinde verilmiştir.

CuZn alaşım ince film içerisindeki depolanan madde miktarlarının dağılım oranları (%) olarak EDX analizleri ile tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarında; banyo kompozisyonu içerisinde yer alan bakır ve çinkonun (%) oranları ile ince film içerisinde depolanan madde miktarları (%) oranlarının aynı olmadığı yani yapılan elektrodepolamanın anormal depolanma sınıfında incelenebileceği görülmüştür.

CuZn ince filmlerinin XRD analizi verilerinden yararlanarak Debye- Scherrer eşitliği ile tane büyüklüğü, mikro-birim şekil değiştirme değerleri, kristal yapıları ve yönelimleri Miller indisleri ile belirlenmiş, latis parametreleri hesaplanmıştır. İnce film üretimine etki eden her bir parametrenin değiştirilmesiyle, film içeriğindeki bakır ve çinko madde miktarlarının, öz dirençlerinin, tane büyüklüklerinin, mikro-birim şekil değiştirme değerlerinin, latis parametre değerlerinin ve ısı özelliklerinin değiştiği görülmüştür. Toplamda değiştirilen 6 adet parametrenin elde edilen CuZn alaşım filmler üzerine etkileri maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

1. Cu miktarı değişimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. CuZn alaşımı ince film üretiminde elektrolit içerisindeki bakır miktarının %9.09, %33.34 arasında değiştirildiğinde film içerisinde depolanan bakır oranının % 0 dan % 52.34'e çıktığı, çinko oranının % 100'den % 47.66'ya düştüğü,
- b. Bakır konsantrasyonu değişimiyle ince filmlerin tane büyüklüklerinin 66.1 nm ile 135.9 nm arasında, mikro birim şekil değiştirme değerlerinin 0.113 ile 0.186 arasında değiştiği,
- c. XRD analizlerinde ince filmlerin ağırlıklı olarak kristal yönelimlerinin (110), (200), (211) doğrultularında, BCC yapıda ve β fazında, bakırca zengin olan filmin kristal yönelimlerinin (111), (220), (311) doğrultularında FCC yapıda ve α fazında, bazı ince filmlerin içerisinde $\alpha+\beta$ veya $\beta+\gamma$ fazlarının birlikte bulunduğu,
- d. Latis parametrelerinin bakır oranıyla 0.307 nm ile 0.179 nm arasında azalarak değiştiği,
- e. Bakır molaritesine bağlı olarak üretilen CuZn ince filmlerin elektriksel öz direnç değerlerinin 100 K sıcaklığında iken $0.049 \mu\Omega\text{cm}$ ile $0.177 \mu\Omega\text{cm}$ arasında, 346 K sıcaklığında iken $0.092 \mu\Omega\text{cm}$ ile $0.235 \mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği ve sıcaklıkla öz dirençlerinin arttığı,
- f. Isıl iletim özelliği için ölçülen İnce filmlerin birim zamandaki güç ısı akışı değeri 20 °C'de en fazla 18.14 mW'dan sıcaklık artışıyla 160 °C'de 16.9 mW değerine düşmüş, azalan bu değerin öz dirençle uyumlu olarak değiştiği görülmüştür.

2. Zn miktarı değişimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. Elektrolit içerisindeki çinko miktarı %62.5 ile %82.29 arasında değiştirildiğinde, CuZn alaşımı ince film içerisinde depolanan çinko oranının %37.86 ile %79.33 arasında değiştiği, bakır oranının % 62.14'den % 20.67'ye düştüğü,

- b. CuZn ince filmlerin tane büyüklüklerinin değişen Zn oranı ile 84 nm ile 110 nm arasında değiştiği, mikro birim şekil değiştirme değerlerinin 0.097 ile 0.145 arasında değiştiği ve tane büyüklüğü ile ters orantılı olduğu,
- c. İnce filmlerin tamamının kristal yönelimlerinin (110), (200), (211) doğrultularında BCC yapıda ve β fazında olduğu bazı filmlerin α fazında içerdiği,
- d. Latis parametrelerinin ince film içerisindeki çinko miktarıyla 0.257 nm ile 0.325 nm arasında değiştiği,
- e. Çinko molaritesi değişimiyle üretilen ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri 100 K sıcaklığında iken 0.102 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 0.80 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında, 346 K sıcaklığında iken 0.172 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 1.164 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği,
- f. Çinko oranına göre üretilen filmlerin ısı iletim özelliği için ölçülen birim zamandaki güç ısı akışı değerleri 20 °C’de 21.55 mW’dan sıcaklık artışıyla beraber 160 °C’de 20.87 mW değerine düşmüş, sıcaklıkla azalan bu değer in özdirençle bağıntılı olarak değiştiği görülmüştür.

3. Sodyum Sitrat miktarı değişimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. Elektrolit içerisindeki sodyum sitrat miktarı 0.1 Mol ile 0.9 Mol arasında değiştirildiğinde, CuZn alaşımı ince film içerisinde depolanan bakır oranının %49.16’dan %6.15’e düştüğü, çinko oranının % 50.98’den % 93.85’e çıktığı,
- b. Tane büyüklüklerinin 64 nm ile 113 nm arasında, mikro birim şekil değiştirme değerlerinin 0.10 ile 0.173 arasında değiştiği,
- c. Sodyum sitrat değiştirilerek üretilen ince filmlerin kristal yönelimlerinin genellikle (110), (200), (211) doğrultularında, BCC yapıda ve β fazında olduğu, bazı filmlerin α fazını β fazıyla birlikte içerdiği,
- d. Sodyum sitrat değişimiyle latis parametrelerinin 0.267 nm ile 0.305 nm arasında değiştiği,
- e. Sodyum sitrat değişimiyle üretilen ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri 100 K sıcaklığında iken en az 0.008 $\mu\Omega\text{cm}$ ile en fazla 0.045 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında, 346 K sıcaklığında iken en az 0.013 $\mu\Omega\text{cm}$ ile en fazla 0.066 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği,
- f. Isıl iletim özelliği için ölçülen ince filmlerin birim zamandaki güç ısı akışı değerleri 20 °C’de 22.08 mW’dan sıcaklık artışıyla beraber 160 °C’de 20.96 mW değerine düşmüş, bu değerlerin özdirençle beraber uyumlu değiştiği görülmüştür.

4. Elektrolit asitlik değeri (pH) değışimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. Elektrolitin pH değeri 4.5 ile 6.5 arasında değıştirildiğinde, CuZn alaşımı ince filminde depolanan bakır oranının %40.39 ile %85.39 arasında, çinko oranının % 14.61 ile % 59.61 arasında değıştiğı,
- b. pH değışimiyle ince filmlerin tane büyüklüklerinin 61.4 nm ile 114.1 nm arasında, mikro birim şekil değıştirme değeri 0.104 ile 0.219 arasında değıştiğı,
- c. CuZn ince filmlerin pH değışimiyle kristal yapı yönelimlerinin (110), (200), (211) doğrultularında BCC yapıda ve β fazında olduğı ancak bakırca zengin olan filmin kristal yapı yönelimlerinin (111), (200), (220) doğrultularında FCC yapıda α fazını içerdiiğı,
- d. İnce filmlerin latis parametrelerinin pH değışimiyle 0.286 nm ile 0.37 nm arasında değıştiğı,
- e. Elektriksel özdirenç değeri 150 K sıcaklığında iken 0.077 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 1.22 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında, 327 K sıcaklığında iken 0.106 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 1.449 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değıştiğı ve sıcaklıkla arttığı,
- f. Elektrolit asitlik değeri değıştirilerek üretilen ince filmlerin birim zamandaki güç ısı akışı değeri 20 °C’de 19.4 mW’dan sıcaklık artışıyla beraber 160 °C’de 16.9 mW değeri düşmüş, bu değerin özdirençle bağıntılı olarak değıştiğı görülmüştür.

5. Elektrolit akım yoğunluğı değışimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. Elektrolit akım yoğunluğı değeri 20 mA’dan 100 mA’ye artırıldığında, CuZn alaşımı ince film içerisinde depolanan bakır oranının %65.55’den %16.62’ye düştüğü, çinko oranının % 34.45’den % 83.38’e çıktığı,
- b. Akım yoğunluğı artışı ile birlikte ince filmlerin tane büyüklüklerinin 65.6 nm’den 95.3 nm’ye çıktığı, mikro birim şekil değıştirme değeri 0.171’den 0.111’e düştüğü,
- c. İnce filmlerin kristal yönelimlerinin (110), (200), (211) doğrultularında BCC yapıda ve β fazında olduğı bazı filmlerin α veya γ fazlarını β fazıyla birlikte içerdiiğı,
- d. Elektrolit akım yoğunluğı 40 mA ve 80 mA arasında üretilen ince filmlerin latis parametrelerinin 0.269 nm ile 0.37 nm arasında değıştiğı,

- e. İnce filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinin 100 K sıcaklığında iken 0.0006 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 0.0024 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında, 346 K sıcaklığında iken 0.001 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 0.0031 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği ve sıcaklıkla değerinin arttığı,
- f. Isıl iletim özelliği için ölçülen birim zamandaki güç ısı akışı değerleri 20 °C’de 21.46 mW’dan sıcaklık artışıyla beraber 160 °C’de 20.52 mW değerine düşmüş, bu değer in özdirençle birlikte değiştiği görülmüştür.

6. Elektrolit sıcaklığı değişimi ile elde edilen sonuçlar:

- a. Elektrolit sıcaklık değeri 20 °C ile 60 °C arasında değiştirildiğinde, CuZn alaşımı ince film içerisinde depolanan bakır oranının %7.08’den %53.07’ye çıktığı, çinko oranının % 92.92’den % 46.93’e düştüğü,
- b. İnce filmlerin tane büyüklükleri elektrolit sıcaklığı arttıkça 100.1 nm değerinden 65.1 nm değerine düştüğü, mikro birim şekil değiştirme değerlerinin 0.118’den 0.189’a çıktığı,
- c. Elektrolit sıcaklığı değiştirilerek üretilen ince filmlerin kristal yönelimlerinin (110), (200), (211) doğrultularında BCC yapıda ve β fazında olduğu bazı filmlerin α veya γ fazlarını da birlikte içerdiği tespit edilmiş,
- d. Elektrolit sıcaklık değişimi ile ince filmlerin latis parametresinin 0.286 nm ile 0.327 nm arasında değiştiği,
- e. Banyo sıcaklığı 20 °C ile 50 °C arasında üretilen ince filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinin 100 K sıcaklığında iken 0.008 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 0.016 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında, 346 K sıcaklığında iken 0.013 $\mu\Omega\text{cm}$ ile 0.024 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği, sıcaklıkla özdirençlerinin arttığı,
- f. Isıl iletim özelliği için ölçülen birim zamandaki güç ısı akışı değerleri 20 °C’de 21.38 mW’dan sıcaklık artışıyla beraber 160 °C’de 17.19 mW değerine düşmüş, bu değer in özdirençle bağıntılı olarak değiştiği görülmüştür.

Sonuçlar genel olarak ele alındığında, değişen tüm parametreler içerisinde bakır ve çinko oranlarının minimum ve maximum değerleri açısından sonuçlar şu şekilde incelenmektedir. CuZn alaşımı ince filmlerin analiz sonuçlarında elektrolit içerisindeki bakır, çinko, sodyum sitrat maddeleri katkı miktarları, elektrolit pH değeri, elektrolit akım yoğunluğu ve elektrolit sıcaklığı değiştirildiğinde ince film içerisinde depolanan bakır oranının %0 ile %85.39 arasında değiştiği, çinko oranının % 14.61 ile %100 arasında değiştiği, tane büyüklüğünün 61.4 nm ile 135.9 nm arasında değiştiği, mikro

birim şekil değiştirme değerlerinin 0.097 ile 0.219 arasında değiştiği, latis parametrelerinin 0.179 nm ile 0.370 nm arasında değiştiği bulunmuştur. Elektriksel özdirenç dört nokta kontak metoduyla ölçme anındaki sıcaklık değiştirilerek bir kryostat yardımıyla ölçüldüğünde, değerinin 100 K'de 0.001 $\mu\Omega\text{cm}$ 0.8 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında 346 K'de 0.01 ile 1.164 $\mu\Omega\text{cm}$ arasında değiştiği tespit edilmiştir. CuZn filmlerin ısıt özelliklerinin incelenmesinde, 20 °C sıcaklık da ince filmlerin üzerinden birim zamanda taşınan güç değeri 22.08 mW'dan, sıcaklık ve özdirenç artışıyla beraber bir metalin elektriksel iletkenliği ile termal iletkenliği arasındaki bağıntıyı veren Widemann-Franz kanununa uygun olarak 160 °C'de güç değeri 16.9 mW'a düşmüştür.

İnce filmlerin üretimine etki eden parametrelerin değiştirilmesi CuZn ince filmlerin içerisinde depolanan bakır ve çinko oranlarının değişmesi nedeniyle alaşımların faz yapılarına etki ederek değişik fazlarda bulunmasına neden olmuştur. Faz yapılarının değişmesi kristal yapılarının da değişmesine neden olmaktadır. Üretilen CuZn ince filmlerin genel olarak kristal yönelimlerinin 2 θ değeri; 43.096° ile 43.303° arasında iken (110) yöneliminde, 62.548° ile 63.085° arasında iken (200) yöneliminde, 79.05° ile 79.546° arasında iken (211) yönelimlerinde BCC yapıda ve β fazında olduğu bulunmuştur. Bakırca zengin CuZn alaşım ince filmlerin kristal yönelimlerinin 2 θ değeri; 42.283° ile 42.86° arasında (111) yöneliminde, 49.202° ile 50.35° arasında (200) yöneliminde, 72.48°'de (220) yöneliminde, 87.151°'de (311) doğrultusunda, FCC yapıda ve α fazında olduğu bulunmuştur. Ayrıca XRD analizlerinde çinko ağırlıklı bazı filmlerin (β + γ) fazlarına ait pikleri, bakır oranı yüksek olan filmlerin (α + β) fazlarına ait pikleri birlikte içerdiği, filmlerin baskın olan yönelimdeki piklere göre kristal yapının BCC veya FCC yapı özelliğini gösterdiği tespit edilmiştir. Filmlerin kristal yapısındaki bu değişimler, kristalin örgü yapısını değiştirerek elektriksel özdirençlerinin değişmesinde de büyük rol oynamaktadır.

Üretilen CuZn alaşım ince filmlerin elektriksel özdirençlerinin ölçümünde dört nokta kontak metodu kullanılmış, ölçme sırasında ince filmlerin sıcaklığı kryostat yardımıyla 100 K ile 400 Kelvin arasında bilgisayar kontrollü olarak değiştirilmiş ve sıcaklıkla CuZn ince filmlerin özdirençlerinin değişimleri ölçülmüştür.

Üretilen CuZn alaşımı ince filmlerin özdirençlerinin değişmesinin iki farklı sebepten kaynaklandığı görülmüştür. Bunlardan birincisi; üretim parametrelerinin değiştirilmesinin film içerisinde depolanan bakır ve çinko miktarları oranlarını

değiştirdiği, buna bağlı olarak ince filmlerin faz yapısını, kristal yapıdaki örgü yapısını ve latis parametre sabitini değiştirdiği görülmüştür. Kristal yapı ve örgü yapısının değişmesiyle, örgü noktalarında bulunan fononları değiştirmekte, bu değişikliğin fononlarla elektronların çarpışmalarına etki ederek özdirenç değerlerinin farklı çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Özdirencin değişmesinin ikinci nedeni CuZn alaşımı ince filmlerin bulunduğu ortam sıcaklıklarının artmasıyla filmin kristal yapısındaki örgü noktalarında bulunan fononlar titreşmeye başlarlar. Sıcaklık arttıkça titreşim daha da artar. Fononların artan titreşimi filmde geçen elektronların geçiş yolunu daraltmakta ve elektronların fononlarla daha fazla çarpışmasına neden olmaktadır. Bu nedenle sıcaklıkla özdirencin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.

Tez içerisinde CuZn alaşımı ince filmlerin karakterizasyon çalışmalarında üretilen ince filmlerin ısı özellikleri de incelenmiştir. Bir metalin elektriksel iletkenliği ile termal iletkenliği arasında bağıntı Widemann-Franz kanunu ile açıklanmaktadır. Buna göre özdirenç artışıyla beraber elektriksel iletkenlikle beraber ısı iletkenlikte düşmektedir. Deneysel verilerin sonuçlarından da görülebileceği gibi özdirenç değeri değişimine bağlı olarak CuZn alaşımların ısı özelliklerinin değiştiği, sıcaklıkla beraber ısı iletkenlik değerinin düştüğü sonuçların Widemann-Franz kanunu ile uyumlu olduğu görülmüştür.

İnce film üretiminde değiştirilen parametrelerin her birinin film içeriğine ayrı ayrı etki ettiği, film içerisinde depolanan bakır ve çinko miktarları oranlarını belirlediği, üretime etki eden parametrelerin değiştirilmesiyle film içerisindeki bakır ve çinko oranlarının değiştirilebileceği ve istenilen oranlarda CuZn alaşımlarının üretilebileceği (örneğin şekil hafıza özelliği olan alaşım) görülmektedir. Özdirenç değerinin bilinmesi uygulamada kullanılan alaşımların seçiminde önemli bir rol oynamaktadır. Sitrata banyosu ile üretilmiş CuZn alaşımların özdirençleri üzerine yapılmış ayrıntılı bir araştırma bulunmamaktadır. Bu araştırma bu alandaki boşluğu dolduracak ve elde edilen sonuçların literatüre ve istenilen özelliklerde CuZn alaşımlarının üretilmesine önemli katkı sağlayacağı, daha sonra yapılacak bu tür çalışmalar için temel oluşturabilecek nitelikte bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abrikosov, A.A., 1988. Fundamentals of The Theory of Metals, **Elsevier Sciences Publishing Company**, Inc., New York.
- Akdoğan, A., Nurveren K., 2003, Şekil Hafızalı Alaşımlar, **Mühendis ve Makine**. 521, 35-44.
- Alanyalıoğlu M., 2006, S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve PbS, PbSe ve PbTe'ün Yeni Bir Elektrodpozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı**, Doktora Tezi.
- Almeida M.R.H. and Friends., 2011. Electrodeposition of copper–zinc from an alkaline bath based on EDTA, **Surface&Coatings Technology**, 206 (2011) 95-102.
- Anonim, 2013. www.non-ferrous.co.uk/nfs-products/copper-alloy.
- Anonim, 2013. [www.polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramalı-kalorimetri-dsc](http://www.polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc).
- Anonim 2008, <http://www.copperinfo.co.uk/alloys/brass/brasses-properties-andapplications.shtml>, 10.2008.
- Anonim, 2012. Precision Metal Specialists www.non-ferrous.co.uk/nfs-products.
- Anonim, 2012. Cells, http://www.gamry.com/Products/MultiPort_Pics.htm.
- Anonim, 2012. Precision Metal Specialists., www.non-ferrous.co.uk/nfs-products/copper-alloy.
- Anonim, 2012. Product Literature, http://www.aalco.co.uk/literature/pdfs/Aalco_Copper_Alloys.pdf.
- Antonova O.V., Volkov A.Y., 2012. Changes of microstructure and electrical resistivity of ordered Cu-40 Pd (at.%) alloy under severe plastic deformation. **Intermetallics**, 21, p.1-9.
- Argent B.B., Lee K.T., 1964. The electrical resistivities and lattice parameters of copper-gold-zinc alloys. **Brit. J. Appl. Phys.**, Vol. 15.
- Ari M., at al., 2008, Thermo-electrical characterization of Sn–Zn alloys, **Materials Characterization**. 59, p.757-763.
- Arslan, T; 2010. X-Işınları Ve Kullanım Alanları, Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, **Fizik Eğitim Anabilim Dalı**, Ankara
- Ashiru O.A., Shirokoff J., 1996. Electrodeposition and characterization of tin-zinc alloy coatings. **Applied Surface Science**, 103, p.S9- 169.
- Bakkaloğlu Ö.F ve Karahan İ.H., 2001. Magnetoresistance Measurements on Electrodeposited Co_xCu_{1-x} Alloy Films. **Türk J. Phy. TÜBİTAK**, 25, p.27-33.
- Banerjee T. and Allmond A. J., 1948, Trans. Faraday Soc. Vol. 44, p.819
- Barlas, Z., 2009. Sürtünme Karıştırma Kaynak Yöntemiyle Birleştirilen Cu İle CuZn₃₇ Levhaların Mekanik Ve Mikroyapı Özellikleri, Metal Eğitimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya
- Beattie S.D., at al, 2003. Comparison of electrodeposited copper-zinc alloys Prepared individually and combinatorially, **J. Electrochem. Soc.**, 150(11): p.802-806.
- Berger, L.I., 1958. Van Der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1-18.
- Beşergil, B., 2013. X - Işını Spektroskopisi ders notları , C.B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa

- Böyük.U, Kaya H., Çadırılı E., Maraşlı N., Ülgen A., 2010. Investigation of the effect of solidification processing parameters on microhardness and determination of thermo-physical properties in the Zn–Cu peritectic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 491 (2010) 143–148
- Brandt R., 2007. Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of Pure Aluminum and Aluminum Alloys up to and above the Melting Temperature. **International Journal of Thermophysics**, Vol. 28, No. 5, October 2007, DOI: 10.1007/s10765-006-0144-0.
- Brenner A., 1963. Electrodeposition of Alloys,.V1, **Academic Press**, New York, p. 411.
- Broek, V.D., Donkers, T.M., Rijt, V.D., Janssen J.T.M., 1998. Metal Film Precision Resistors, Resistive Metal Films And A New Resistor Concept. **Philips Journal of Research**, 51, 429-447.
- Bulun, G., 2010. 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal Ve Manyetik Özellikleri. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi
- Camacho J.M, Oliva A.I., 2005. Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures. **Microelectronics Journal**, 36, p.555-558
- Carlos A.I., Almeida M.R.H., 2003. Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper–zinc films from a non-cyanide bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 562, 153–159.
- Chao-qun Li., at al., 2007. Nickel electrodeposition from novel citrate bath. Trans. **Nonferrous Met. SOC.**, China 17, p.1300-1306.
- Chen Po-Yu, at all., 2000. Electrodeposition of Cu-Zn Alloy from a Lewis Acidic $ZnCl_2$ -EMIC Molten Salt. **Journal of The Electrochemical Society**, 147 (9) p.3350-3355.
- Cho J.S.H., Kang H., Wong S.S., 1990. Shacham-Diamand Y., **NRS Bull.**, 18, 31.
- Chowdhury A., Bhattacharjee S., 2013 Experimental investigation of change in sheet resistance and Debye temperatures in metallic thin films due to low-energy ion beam irradiation. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 46, 435304.
- Chraïbi F., at al, 2001. Influence of Citrate Ions as Complexing Agent for Electrodeposition of $CuInSe_2$ Thin Films. **phys. stat. sol.**, (a) 186, No. 3, p.373-381.
- Costa B.F.O., Pereira A.M.M., Amado M.M., Sousa J.B., Ayres de Campos N., 2000. Low temperature resistivity studies of Fe–Cr–Sn alloys in alpha and sigma phases. **Journal of Alloys and Compounds**, 297, 15-20.
- Cote, B.J. at al., 1981. in Glassy Metals I: Ionic Structure, Elektronik Transport and Crystallisationedit by H.J. Güntheodt and H.Beck, **Springer-Verlag**, Berlin, 141.
- Cubberly W., Bakerjian Ramon, 1989. Tool and Manufacturing Engineers Handbook (Desk Edition). **Society of Manufacturing Engineers**, Dearborn, Mich, p.c15, 40-41.
- Cullity B. D., Stock S. R., Elements of X-Ray Diffraction (Third Edication).
- Curkovic .H.O., Stupnisek E.L., Takenouti H., 2010. The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper. **Corrosion Science**, 52, 398–405.
- Çadırılı E., at al., 2011. Dependence of electrical and thermal conductivity on temperature in directionally solidified Sn–3.5 wt% Ag eutectic alloy. **J**

- Mater Sci: Mater Electron**, 22:1709–1714, DOI 10.1007/s10854-011-0350-9.
- De Micco G., at al., 2008. Interactions during the chlorination of a copper–zinc alloy, **Thermochimica Acta**, 470, p.83-90.
- Defilippo D., Rossi A., Atzei D., 1992. A Tartrate-Based Alloy Bath For Brass-Plated Steel Wire Production. **J. Appl. Electrochem**, 22 p.64-72.
- Degtyareva VF., ve ark., 2005. Stability of Hume-Rothery phases in Cu–Zn alloys at pressures up to 50 GPa. **J. Phys. Condens. Matter**, 17 (2005) 7955-7962.
- Demirci, B., 2006. İndiyum katkılı ZnO ince filmlerin bazı fiziksel özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi.
- Dogan M., Tirasoglu E., Karahan İ.H., Aylikci N.Kup, Aylikci V, Khoul A., Cetinkara H.A., Serifoglu O., (2013). Alloying effect on K X-Ray intensity ratio and production cross section values of Zn and Zn-Cr alloys, **Radiation Physics and Chem.**, 87 6-15
- Drude, P., 1900. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen Der Physik**, 1(4), 566-613.
- Drude, P., 1902. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen Der Physik**, 7(4), 687-692.
- Dual S.M., 2007. **Electrochimica Acta**, 53:pp. 934-943.
- Dudin P.V., at al., 2010. High rate of copper electrodeposition from the hexafluorosilicate bath. **Surface & Coatings Technology**, 204, p.3141-3146.
- Dulal SMSI, Yoon HJ, Shin CB, Kim CK., 2007. **Electrochim Acta.**, 53:934.
- Dulal SMSI, Yoon HJ, Shin CB, Kim CK., 2007. Electrodeposited in solution with D-mannitol. **Journal of Electroanalytical. Soc**, 154:D494.
- Eba H., at al., 2004. Pattern transition in Cu–Zn binary electrochemical deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 571, p.149–158.
- Eker, A., 2008. Bakır ve Bakır alaşımları ders notları. **Yıldız Teknik Üniversitesi.**
- Erimez, E., vd. 1975. Elektrik Ölçmesi Problemleri. **İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi**, İstanbul.
- Evans, R., at al., 1971. Phys.Lett. 35 A, 57.
- F.A. Lowenheim, 1974. Modern Electroplating. Wiley, New York.
- Fernandes F.M. B. at al., 2013. Simultaneous probing of phase transformations in Ni-Ti thin film shape memory alloy by synchrotron radiation-based X-ray diffraction and electrical resistivity. **materials characterization**, 76, 35-38.
- Garcia J. R., et al., 2013. Statistic Evaluation of Cysteine and Allyl Alcohol as Additives for Cu-Zn Coatings from Citrate Baths. **Materials Research**, 16(2): p.392-403, D10.1590/S1516-14392012005000181.
- Ghazanfar, U., Siddiqi, S.A., Abbas, G., 2005. Study of room temperature dc resistivity in comparison with activation energy and drift mobility of NiZn ferrites. **Materials Science and Engineering**, 132-134.
- Glatter, O., Klatky, O., 1982. Small Angle X-ray Scattering. **Academic Press, Inc.**, 515 s., London.
- Grujicic, D., at all, 2002. Electrodeposition of copper, the nucleation mechanisms. **Electrochimica Acta**, 47, p.2901-2912.
- Guaus E., Torrent-Burgue J., 2003. Tin /zinc electrodeposition from sulphate gluconate baths. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 549, 25-36.

- Haberkorn N., Ahlers M., Lovey F.C., 2009. Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu–Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing. **Scripta Materialia**, 61, p.821–824.
- Hacıismailoglu M., Alper M., 2011. Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni–Cu alloy films. **Surface & Coatings Technology**, 206, p.1430-1438.
- Haerifar M., at all., 2013. Effect of current density and electrolyte pH on microstructure of Mn-Cu electroplated coatings. **Applied Surface Science**, 284, p.126-132.
- Halliday, D., Resnick, R., 1981. Fiziğin Temelleri. John Willey and Sons Incorporated, **J. Electrochem. Soc.**, 148 (3), C136-C144.
- Harris, Olsen., 1983. in Glassy metals II Atomic Structure and Dynamics, Electronic Structure, Magnetic Properties. edited by Beck, H., and Güntherodt, **Springer Verlag**, Berlin, p.325.
- Hashim M., at al., 2012. Structural., magnetic and electrical properties of Al³⁺ substituted Ni–Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, 511, p.107-114.
- Hsu Y.F., at al, 1999. Microstructure and Martensitic Transformations in a Dual-Phase α/β Cu-Zn Alloy. **Metallurgical And Materials Transactions A**, Volume 30a, March 1999-729.
- Hume-Rothery, W., 1926. Researches on the nature, properties, and condition of formation of intermetallic compounds. **J. Inst. Metals**, 359, p.319-335.
- Ismail K.M., Elsherif R.M., Badawy W.A., 2004. Effect of Zn and Pb contents on the electrochemical behaviour of brass alloys in chloride-free neutral sulfate solutions. **Electrochim. Acta**, 49, p.5151-5160.
- Johannsen K., P., 2001. Effect of temperature & bulk stirring on electroplating of brass from pyrophosphate electrolyte. **Surf. Finish.**, 88 p.104-108.
- Juskenas ve ark., 2007. Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 602, p.237-244.
- Kahraman, S. 2010. ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu. **Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Hatay.
- Karahan İ.H., Özdemir R., 2014. Effect of Cu concentration on the formation of Cu_{1-x}Zn_x shape memory alloy thin films, **Appl. Surf. Sci.**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc>.
- Karahan, İ. H. and Güder, H. S., 2009. Electrodeposition and properties of Zn, Zn–Ni, ZnFe and Zn–Fe–Ni alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, Vol 87, No:13, p.155-158.
- Karahan, İ. H., Karabulut, O. and Alver, Ü., 2009. A study on electrodeposited Zn-Co alloys. **Physica Scripta**, 79, 055801.
- Karahan, İ.H., 1998. Magnetic studies on electrodeposited Cu_{1-x}Co_x alloy films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 190, p.193-198.
- Karahan, İ.H., 2002. Elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen CuCo ve Cu-Co-Ni alaşım filmlerinin yapısal ve magnetorezistans özellikleri. Doktora Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Karahan, İ.H., 2007. A study on electrodeposited Zn_{1-x}Fe_x alloys. **J. Matter Science**, 42:10160–10163 DOI 10.1007/s10853-007-2116-6.

- Kawar S. S., 2010. Nanocrystalline grain size in ZnS thin films deposited by chemical bath technique, **J Mater Sci: Mater Electron.**, 21:906–909, DOI 10.1007/s10854-009-0016-z
- Kaya H., et al., 2010. Measurements of Microhardness and Thermal and Electrical Properties of the Binary Zn-0.7wt.%Cu Hypoperitectic Alloy. **Journal of Electronic Materials**, Vol. 39, No. 3, DOI: 10.1007/s11664-009-1061-3
- Kazimierczak H., et al., 2014. Tin–zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths. **Surface & Coatings Technology**.
- Kemp, T.J., 1985, Instrumental Methods in Electrochemistry Southampton Electrochemistry Group, in: T.J. Kemp (Ed.), , **Ellis Horwood Ltd**, Chichester, UK.
- Kılıç, E., F. Köseoğlu, H. Yılmaz. 1998. Enstrümental Analiz Teknikleri. **Bilim Yayıncılık**, Ankara. 267-411s.
- Kim S., Jang J.-H., Lee J.-S., Duquette D.J., 2007. **Electrochim. Acta**, 52 (16), 5258.
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. **John Wiley and Sons Incorporated**, 6. Edition, Newyork, USA.
- Krishnan R.M., Muralidharan VS., Natarajan S.R., 1996. A Non-cyanide brass plating bath. **Bull. Electrochem.**, 12, p.274-277.
- Kumar M. A., et al., 2013. Effect of solvents on the structural, optical and morphological properties of Zn_{0.96}Cu_{0.04}O nanoparticles. **J Mater Sci: Mater Electron**, 24:4050–4059, DOI 10.1007/s10854-013-1360-6.
- Leblebici, D., 1983. Elektronik Devreler-1. **İstanbul Teknik Üniversitesi**, 234-43.
- Lee C.M., et al., 2011. Effect of peak current density on the mechanical and electrical properties of copper/polymide fabricated by a pulsed electrodeposition process. **Current Applied Physics**, 11, p.128-131.
- Lehr I.L., Saidman S.B., 2012. Influence of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) on zinc electrodeposition. **Applied Surface Science**, 258, p.4417-4423.
- Lilly, A.C., Deevi, S.C., Gibbs, Z.P., 1998. Electrical properties of iron aluminides. **Materials Science and Engineering**, A258, p.42-49.
- Lodhi Z.F., et al., 2007. Electrodeposition of Zn–Co and Zn–Co–Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coatings Technology**, 202, p.84-90.
- Lorentz, H.A., 1904-1905. Proceedings of the Academy Science. Amsterdam, 7,438, 585, 68.
- Lühn O., Van Hoof C., Ruythooren W., Celis J.P., 2009. **Electrochim. Acta**, 54 (9).
- M. Paunovic, M. Schlesinger, 2006. Fundamentals of electrochemical deposition. **2nd. Ed. by John Wiley**, ISBN-13: 978-0-471-71221-3.
- Mishra U.K., Singh, J., 2008. Semiconductor Device Physics And Design. (e-book) ISBN 978-1-4020-6481-4.
- Mott, N.F. and Jones, 1936. H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. **Oxford University Press**, London.
- Mouanga M., Ricq L., Douglade G., Douglade J. Berçot P., 2006. Influence of coumarin on zinc electrodeposition. **Surface & Coatings Technology**, 201, p.762-767.
- Myung N. V, Nobe K., 2001. “Electrodeposited Iron Group Thin – Film Alloys”.
- Natter H., 1996. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, Bath temperature and pH. **J. Phys. Chem.**, Vol 50, issue 100: p. 19525-19532.

- Neuróhr K. et al., 2012. Composition, morphology and electrical transport properties of Co-Pb electrodeposits. **Journal of Alloys and Compounds**, 545, p.111-121.
- Nist., 2009. Resistivity and Hall Measurement, <http://www.eeel.nist.gov/812/fig3.htm>.
- Okur, S., 2005. Üstün iletken MgB_2 tellerin üretimi ve karektarizasyonu. **Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu**, proje no:TBAG-2215.
- Omar, M.A., 1975. Elementary Solid State Physics. **Addison Wesley Publishing Company**, 148.
- Ornat M., Paja A., 2011. Electrical resistivity of liquid binary and ternary alloys. **Appl Phys A.**, 102: p.379-385.
- Özdemir, R., 2010. Elektrodepolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Öz direnç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis.
- Özergin E., 2008. Elektrodepozisyon Tekniği İle Büyütülen CoFeCu Filmlerin Yapısal Manyetik Ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi.
- Page D.G., 2001. Electrodeposition of thin film shape memory alloys. Doctor Of Philosophy Degree, **New Castle University Library**.
- Pan H., et al., 2013. Correlation on the Electrical and Thermal Conductivity for Binary Mg–Al and Mg–Zn Alloys. **Int J Thermophys**, 34: p.1336-1346, DOI 10.1007/s10765-013-1490-3.
- Patro L.N., Ravi Chandra Raju N., Meher S.R., Kamala Bharathi K., 2013. Physical properties of high performance fluoride ion conductor BaSnF_4 thin films by pulsed laser deposition. **Appl Phys A**, 112: p.727-732.
- Paunovic M., and Schlesinger M., 2006. Fundamentals of electrochemical deposition. second edition, p.177.
- Pawer S.M., et al., 2007. **Materials letter**, 61: p.1034-1038.
- Pazourek, A., Pfeiler, W., Sima, V., 2010. Dependence of electrical resistivity of Fe-Al alloys on composition. Pearson Prentice Hall, **New Jersey Intermetallics**, 1-3.
- Popov K.I., 2002. Fundamental Aspects Of Electrometallurgy. **Kluwer Academic Publishers**, New York, Print ISBN: 0-306-47269-4.
- Popovic M., Romhanji E., 2008. Characterization of microstructural changes in an Al-6.8 wt.% Mg alloy by electrical resistivity measurements. **Materials Science and Engineering A**, 492, p.460–467.
- Prasad M.R.S, Prasad B.B.V.S.V., Rajesh B., Rao K.H., Ramesh K.V., 2011. Magnetic properties and DC electrical resistivity studies on cadmium substituted nickel–zinc ferrite system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 323, p.2115-2121.
- Qiang C., et al., 2010. The influence of pH and bath composition on the properties of Fe–Co alloy film electrodeposition. **Applied Surface Science**, 257, p.1371-1376.
- Rafaja D., Köstenbauer H., Mühle U., Löffler C., Schreiber G., Kathrein M., Winkler J., 2013. Effect of the deposition process and substrate temperature on the microstructure defects and electrical conductivity of molybdenum thin films. **Thin Solid Films**, 528, p.42-48.

- Ramanuskas, R. and at al., 1997. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings, **Surface and Coatings Technology**, 92, p.16-21.
- Rashwan S.M., 2007. Trans. Inst. **Metal Finish**. 85, p.217.
- Rashwan S.M., 2005. Study on the behaviour of Zn-Co-Cu alloy electroplating. **Materials Chemistry and Physics**, 89, p.92-204.
- Raub E., and Krause D., 1944. Z. **Elektrochem**, Vol. 50, p.91.
- Razeghi M., 2002. Fundamentals Of Solid State Engineering. **Kluwer Academic Publishers**, eBook ISBN: 0-306-47567-7.
- Saber Kh., at al, 2003. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. **Materials Science and Engineering A**, 341, p.174-181.
- Sahoo S., 2008. Effect Of Operating Parameters On Electrochemical Deposition Of Metallic Thin Films In Presence Of Ultrasound. Dept. Of Metallurgical And Materials Engineering. **National Institute of Technology**, Rourkela, India
- San X.Y., 2012. Effect of stacking fault energy on mechanical properties of ultrafine-grain Cu and Cu–Al alloy processed by cold-rolling. **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, China 22, p.819-824.
- Schroder D.K., 1990. Semiconductor Material and Device Characterization. **Wiley**, New York.
- Schroder, D.K., 1990. Eds Renewable Energy. **2 World Renewable Energy Congress**, Pergamon Pres. Oxford, New York.
- Schwarzacher W., Lashmore D.S., 1996. Giant magnetoresistance in electrodeposited films. **IEEE Trans. Magn.**, MAG-32, p.3133-3153.
- Senna L.F., Díaz S.L., Sathler L., 2003. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **J. Appl. Electrochem.**, 33, p.1155-1161.
- Seo M.H., Kim D.J., Kim J.S., 2005. The effect of PH and temperature of Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits. **Thin solid films**, Vol 489, Issue 12, p.122-129.
- Shlesinger M., Paunovic M., 2000. Modern Electroplating. **fourth ed. Wiley**, New York, NY.
- Silva F. L. G., Lago D. C. B., D'Elia E., 2010. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. **J Appl Electrochem**, 40: p.2013-2022.
- Singh P, Kumar A., Kaushal A., Kaur D., Pandey A. And Goya R.N., 2008. In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition. **Bull. Mater. Sci.**, Vol. 31, No. 3, p. 573–577.
- Sonnenfeld R, Schneier; J, Hansma PK., 1990. White RE, Bockris JO'M, Conway BE (eds.) **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol. 21. Plenum, New York.
- Stevanovic J., at al., 1992. Phase-structure analysis of brass by anodic linear-sweep voltammetry. **Journal Of Applied Electrochemistry**, 22, p.172-178.
- Sun Y, Shi J, Meng Q., 1996. Measurement of sheet resistance of cross microareas using a modified van der Pauw method. **Semicond. Sci. Technol.**, 11, p.805–811. Printed in the UK.
- Sun Y.H., 2011. Structural and optical analysis of CdS thin films grown by magnetron sputtering technique, **Journal of Physics: Conference Series** 276, 012187 doi:10.1088/1742-6596/276/1/012187.

- Suresh K.G., Rama Rao K.V.S., 1996. Electrical resistivity studies on $(\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{17}$. **Journal of Alloys and Compounds**, 238, p.90-94.
- Suryanarayana, C. And Norton, M.G., 1998. X-Ray Diffraction A Practical Approach. **Plenum Press**, ISBN 0-306-45744-X, New York.
- Şafak M., 2005. Co-Cu alaşımlarının elektrodpozisyonu ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, **Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Fizik Anabilim Dalı.
- Tam P.D., Tan P.D., Hoc N.Q., Hai D.T.P, Binh N.T., 2011. Order Theory Of Alloy β -CuZn. **Proc. Natl. Conf. Theor. Phys.**, 36,, p.195-200.
- Toth B.G., Peter L., Revesz A., Padar J., and Bakonyi I., 2010. Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magneto resistance (AMR) of electrodeposited Ni-Co alloys. DOI: 10.1140/epjb/e2010-00132-4, **Eur. Phys. J. B**, 75, p.167–177.
- Vadbaek, 1966. Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement., 472-13
- Vagramyan T., Leach J.S.L., Moon J.R., 1979. A method for pH measurement in the immediate vicinity of the electrode surface. **Electrochim. Acta**, 24, p.231-236.
- Valdes, L.B., 1954. Resistivity measurements on germanium for transistors. **Proceedings of the institute of radio engineers**, 42, p.420–427.
- Vinokurov E.G., Kandyrin K.L., Bondar V.V., 2010. Modeling of the Solution Composition and a Study of the Electrodeposition of the Cu–Zn Alloy. **published in Zhurnal Prikladnoi Khimii**. Vol. 83, No. 4, p.606–610.
- Vreese P. D., at all, 2013. Electrodeposition of copper–zinc alloys from an ionic liquid-like choline acetate electrolyte. **Electrochimica Acta**, 108, p.788– 794.
- Wasa ve ark., 2004. Thin Film Materials Technology. **sputtering of compound materials**, ISBN: 0-8155-1483-2, p.1-2.
- Wenner, F., 1915. A method of measuring earth resistivity. **Bull of Bureau of Standards**, 12, p.469–478.
- Xing-yuan, S., at all, 2012. Effect of stacking fault energy on mechanical properties of ultrafine-grain Cu and Cu–Al alloy processed by cold-rolling. **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, China 22, p.819-824.
- Xu, M., Chai, C., Luo, G., Yang, T., Mai, Z., Lai, W., 2000. **Thin solid films**, 375, p.205-209.
- Yan-Bing Zhu, Wei Wang, 2012. Microstructure and thermoelectric properties of p-type Bi–Sb–Te–Se thin films prepared by electrodeposition method. **Thin Solid Films**, Volume 520, Issue 7, p.2474-2478.
- Yang, J.G., at all., 2007. Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method. **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, China 17, p.1181-1185.
- Yıldız, A., Ö. Genç, S. Bektaş. 1997. Enstrümental Analiz. **Hacettepe Yayınları**, A-64, s.96-247.
- Yoon, S.H., Kim, H., 2002. Effect of donor Nb. concentration on the bulk electrical resistivity of Nb-doped barium titanate. **Journal Of Applied Physics**, 92, p.1039-1047.
- Yu, R.H., Zhang, X.X., Tejeda, J., 1996. Correlation between anisotropy and oxygen or substituted cation in high-temperature superconductors. **Journal of Applied Physics**, 79, 1979.
- Ziman, M.N., 1961. *Phylos. Mag* 6, 1013.

- Zin V., et al., 2014. Characterization of CuNi alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed. **Sonoelectrochemistry Materials Chemistry and Physics xxx**, p.1-8
- Zuo Ke-sheng et al., 2009. Effect of temperature on mechanical alloying of Cu-Zn and Cu-Cr system. **Trans. Nonferrous Met. Soc., China** 19, p.1206–1214

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusunun belirlenmesi, ve çalışmaların takip edilmesinde her türlü yardımı esirgemeyen Tez İzleme Komitesi Üyeleri Doç.Dr. Hacı Ali ÇETİNKARA ve Doç.Dr. Erdoğan ÖZBAY'a, tez çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen Mustafa Kemal Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Elemanları ve çalışanlarına, deneylerin yapılması aşamasında Kilis'te Fizik Araştırma Laboratuvarını kullanma konusunda her türlü kolaylığı gösteren Öğretim Elemanlarına, elektriksel özdirenç ölçümünün yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Orhan KARABULUT'a, XRD ölçümlerinin alınmasına katkıda bulunan Trabzon'daki Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Araştırma Laboratuvarı görevlilerine, ismi burada zikredilmeyen yardımlarını esirgemeyen herkese teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen eşim Hatice, çocuklarım Merve, Feyza, Meryem Şule, Mehmet Hüseyin'e çok teşekkür ederim

Ayrıca bu doktora tez çalışmasını rahmetli babam Hüseyin ÖZDEMİR ve rahmetli annem Meryem ÖZDEMİR anısına ithaf ediyorum.

Rasim ÖZDEMİR
Antakya, Aralık 2013

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Darende’de doğdum. İlkokul, ortaokul ve Endüstri Meslek Lisesi Elektrik Bölümündeki öğrenimimi Osmaniye’de yaptım. 1984 yılında girdiğim Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Elektrik İşleri Öğretmenliği Bölümünden 1988 yılında mezun oldum. 1989 yılında Gaziantep Üniversitesi Kilis Meslek Yüksek Okulu Elektrik Programı’nda Öğretim Görevlisi olarak işe başladım. Eylül 2008-Haziran 2010 yılları arasında Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimimi tamamladım. Halen Kilis 7 Aralık Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Elektrik ve Enerji Bölümü’nde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktayım