

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİYLE NİKEL VE
NANO-PARTİKÜL DESTEKLİ NİKEL KOMPOZİT
ÜRETİMİ**

Metalurji ve Malzeme Müh. Oğuz ÇAVDARLI

**F.B.E Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ.....	8
TABLO LİSTESİ.....	11
ÖNSÖZ	13
ÖZET	14
ABSTRACT	15
1.GİRİŞ.....	16
2.NİKEL ELEKTRODEPOZİSYONUN KRONOLOJİSİ.....	18
3.ELEKTRODEPOZİSYONUN TEMELLERİ	19
3.1 FARADAY KANUNU.....	22
3.2 ORTALAMA KAPLAMA KALINLIĞI	23
3.3 AKIM VE METAL DAĞILIMI	25
3.4 FIRLATMA GÜCÜ	25
3.5 İÇ GERİLMELER	28
3.6 YAPIŞMA	29
3.7 KATMANLAŞMA VE MİKRO FIRLATMA GÜCÜ.....	29
4. KAPLANMIŞ FİMLERİN MİKROYAPI KONTROL TEORİSİ.....	31
4.1 GİRİŞ	31
4.2 ELEKTRODEPOZİSYON TEKNOLOJİSİNDE ARAŞTIRMA PROSESİ.....	34
4.3 ÖNCEKİ MKT VE DEPOZİT EDİLEN FİMLERİN İNCELENMESİ	37
4.4 KAPLANMIŞ FİMLER İÇİN MKT	40
4.4.1 Metalurjik Yapı:	40
4.4.2 Yüzey Morfolojisi:.....	44
4.4.2.1 Yüzey Morfolojisinin Artan Film Kalınlığıyla Değişmesi:.....	44
4.4.2.2 Yüzey Morfolojisinin Akım Yoğunluğu İle Değişimi (Artık-Potansiyel):	55
4.4.2.3 Yüzey Morfolojisinin Çözelti Sıcaklığı İle Değişimi:	62

4.4.2.4 Yüzey Morfolojisinin Çözelti Hareketi İle Değişimi:	62
4.4.3 Tane Boyutu (tane boyu, tane şekli,...):	66
4.4.4 Tercihli Yönlenme:	68
4.4.5 Altlık ile Bağlanma ve Kristalografik Eşleşme(epitaxy):	70
4.4.6 Artık Gerilmeler (bası, çeki,...):	75
4.4.7 Anormal Morfoloji:	77
4.4.7.1 Nodüller:	77
4.4.7.2 Çukurcuklar:	79
4.4.7.3 Çatlaklar:	82
5. MANYETİK MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ	83
5.1 MALZEMELERİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ	83
5.2 YUMUŞAK MANYETİK MALZEMELER	84
5.2.1 Manyetik Özellikler:	84
5.2.1.1 Geçirgenlik:	84
5.2.1.2 Artık Manyetizm:	85
5.2.1.3 Manyetik Doygunluk:	85
5.2.1.4 Histerezis Kaybı:	85
5.3 SERT MANYETİK MALZEMELER	85
5.3.1 Manyetik Özellikler:	86
5.3.2 Artık Manyetizm:	87
5.3.3 Artık Mıknatıslanma:	87
5.3.4 Manyetik Doyma:	87
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	88
6.1 MALZEME HAZIRLAMA İŞLEMLERİ.....	88
6.2 ÖLÇÜMLER.....	98
6.3 SONUÇLAR	100

6.5 DEĞERLENDİRME	109
KAYNAKLAR.....	110
ÖZGEÇMİŞ	112

SİMGE LİSTESİ

H_c	Artık Manyetizma
J_s	Yüzey Akım Yoğunluğu
DC	Direct Current
GMR	Giant Magnetoresistance
PED	Pulsed Electrodeposition
SEP	Standart Elektrot Potansiyeli
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
q	Yük Miktarı
F	Faraday Sabiti
A	Film Yüzey Alanı

a	Akım Etkivitesidir
MKT	Mikroyapı Kontrol Teorisi
μ	Artık Potansiyel
H	Manyetik Alan Şiddetli
B	Manyetik İndüksiyonun
M	Manyetik Doygunluk

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3-1: Üç elektrotlu elektrokimyasal depozisyon sisteminin şematik diyagramı.....	21
Şekil 4-1: Elektrodpozisyon yöntemiyle elde edilmiş 7 mikro yapı tipi.....	33
Şekil 4-2: Elektrodpozisyon prosesinde araştırma süreci işleyiş diyagramı	34
Şekil 4-3: Metalurjik işlemler sonucu ortaya çıkabilen çeşitli kristal yapılar	41
Şekil 4-4: Elektrodpozisyon prosesi sırasında saf bir metalin kristal yapısının oluşumu	43
Şekil 4-5: Amorf bir altlık üstüne depozit edilen elektrolitik bir kalay filmin morfolojisinin film kalınlığına göre değişimi.....	46
Şekil 4-6: Amorf altlık üzerine depozit edilen elektrolitik kadmiyum filminin yüzey morfolojisinin artak film kalınlığı ile değişimi	47
Şekil 4-7: Elektrodpozisyon yöntemiyle 100A/m^2 'lik sabit akım yoğunluğu ile amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik çinko filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	48
Şekil 4-8: Elektrodpozisyon yöntemiyle 150A/m^2 'lik sabit akım yoğunluğu ile amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik gümüş filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	49
Şekil 4-9: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik bakır filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	50
Şekil 4-10: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik nikel filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	51

Şekil 4-11: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik kobalt filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	52
Şekil 4-12: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Fe filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi	53
Şekil 4-13: Elektrodpozisyon prosesi esnasında film kalınlığı artışına paralel yüzey düzensizliklerinde meydana gelen artış mekanizması.....	54
Şekil 4-14: Elektrodpozisyon prosesi sırasında değişen akım yoğununa bağlı olarak düşük ergime sıcaklıklı metallerin kristal yapıları ve yüzey morfolojilerinin oluşum şekillerinin şematik diyagram yardımıyla gösterimi	56
Şekil 4-15: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 5 μm kalınlığındaki elektrolitik Kobalt filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi	58
Şekil 4-16: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 6,73 μm kalınlığındaki elektrolitik Kadminyum filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi	59
Şekil 4-17: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 10 μm kalınlığındaki elektrolitik Gümüş filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi	60
Şekil 4-18: Akım yoğunluğunun değişiminin yüzey morfolojisi üzerine etkisini gösteren şematik bir diyagram.....	61
Şekil 4-19: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 10 μm kalınlığındaki elektrolitik Gümüş filmlerin Kristal boyutlarının artan çözelti sıcaklığı ile değişimi	63
Şekil 4-20: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Nikel filmlerin yüzey morfolojilerinin artan Depozisyon sıcaklığı ile değişimi	64
Şekil 4-21: Elektrodpozisyon yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Nikel filmlerin yüzey morfolojilerine çözelti karıştırmasının etkisi	65
Şekil 4-22: Elektrolitik nikel filmlerin çeşitli derinliklerden elde edilmiş TEM resimleri	67
Şekil 4-23: Kristal boyu ve yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki	69
Şekil 4-24: Çok kristalli bakır altlık üzerine depozit edilen elektrolitik nikel kaplamanın yüzey morfolojisinin değişen film kalınlığı ile değişimi.....	71
Şekil 4-25: Çeşitli altlıklar üzerine biriktirilmiş altın filmleri (a) tek-kristal bakır, (b) bakır {110}, {111} bakır. (A) Yüzey morfolojisi, (B) Elektron difraksiyon resimleri, (C) İçerikli difraksiyon resimleri	72

Şekil 4-26: Depozit edilmiş altın film ile bakır altığı arasındaki epitaxy ilişkisi.....	73
Şekil 4-27: Elektrolitik Ni/Fe altlık arayüzeyinin TEM resimleri ve Elektron difraksiyon resimleriyle, içerikli difraksiyon resimleri.....	74
Şekil 4-28: Film ile tek-kristal altlık arasında büyüme sırasında oluşan epitaxy yapı (a) pseudomorfizm, (b) misfit dislokasyonu, (c) misfit ikizlenmesi.....	76
Şekil 4-29: Çok kristalli mikroyapıya sahip bakır altlıklar üzerine depozit edilmiş Ni/P film yüzeyindeki Nodül yapıları	78
Şekil 4-30: Elektrolitik Nikel film üzerindeki çukurcuk oluşumları	80
Şekil 4-31: Elektrolitik nikel filmler üzerinde oluşan çeşitli çukurcuk tipleri	81
Şekil 5-1: BH düzleminde belirtilen manyetik malzemelerin özellikleri	83
Şekil 6-1: SiO ₂ Partiküllerinin Tem Görüntüsü.....	90
Şekil 6-2: Kullanılan SiO ₂ partiküllerinin boyut ve adet olarak gösterilişi	91
Şekil 6-3: Al ₂ O ₃ Partiküllerinin Tem Görüntüsü	92
Şekil 6-4: Kullanılan Al ₂ O ₃ partiküllerinin boyut ve adet olarak gösterilişi.....	93
Şekil 6-5: Sinyal Jeneratörü	94
Şekil 6-6: Depozisyon sonrası Ni+SiO ₂ kompozitinin TEM görüntüsü.....	95
Şekil 6-7: Depozisyon sonrası Ni+Al ₂ O ₃ kompozitinin TEM görüntüsü.....	96
Şekil 6-8: Depozisyon sonrası Ni+SiO ₂ kompozitinin TEM görüntüsü.....	97
Şekil 6-9: Depozisyon sonrası Ni+Al ₂ O ₃ kompozitinin TEM görüntüsü.....	97
Şekil 6-10: Mikro-Sertlik Ölçüm Cihazı	98
Şekil 6-11: Saf Nikel filmlerinde Artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerleri ve artık manyetizma değerlerinde oluşan değişimin karşılıklı olarak gösterimi....	101
Şekil 6-12: Ni+SiO ₂ kompozit filmlerinde Artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak Artık manyetizmada oluşan değişim	102
Şekil 6-13: Ni+SiO ₂ kompozit filmlerinde Artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinde oluşan değişim.....	103
Şekil 6-14: Ni+SiO ₂ kompozit filmlerinde Artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerleri ve artık manyetizma değerlerinde oluşan değişimin karşılıklı olarak gösterimi.....	104

Şekil 6-15: Ni+SiO ₂ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak yüzey akım yoğunluğu değerlerinde oluşan değişim.....	105
Şekil 6-16: Ni+Al ₂ O ₃ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinde oluşan değişim.....	106
Şekil 6-17: Ni+Al ₂ O ₃ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak Artık manyetizmada oluşan değişim	107
Şekil 6-18: Ni+Al ₂ O ₃ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak yüzey akım yoğunluğu değerlerinde oluşan değişim.....	108

TABLO LİSTESİ

Tablo 3-1:Bazı metallerin 25 °C de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (Bard ve Faulkner 1980).	20
Tablo 3-2: Nikel Elektrodpozisyon Dataları	24
Tablo 3-3: Çeşitli Elektrodpozisyon Çözeltilerinin Fırlatma Gücü Değerleri.....	26
Tablo 3-4: Yüksek/Sülfat Çözeltisinin Birçok Değişik Akım Yoğunluklarında Kompozisyonları Ve Fırlatma Güçleri.....	28
Tablo 3-5:Nikel Elektrodpozisyon Çözeltileri.....	30
Tablo 4-1: Filmlerin ergime noktaları ile kristal boyutları arasındaki ilişki	68
Tablo 6-1: Kullanılan banyo çeşitleri ve Banyoların özellikleri	89
Tablo 6-2: SiO ₂ Partiküllerinin Özellikleri (Aerosil 300, Degussa AG).....	90
Tablo 6-3: Nikel anot malzemesi kimyasal kompozisyonu.....	91
Tablo 6-4: Al ₂ O ₃ partiküllerinin özellikleri	91

ÖNSÖZ

Çalışmalarımnda ve üniversite hayatımda benden bilgi birikimini ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet Ekerim'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımnda benden yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Werner Riehemann'a gönülden teşekkür ederim. Ayrıca tüm destek ve yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Agnieszka Mielczarek'e teşekkürü bir borç bilirim.

Benim bugünlere gelmemde en büyük emeği olan Annem, Babam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım

ÖZET

Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen saf Nikel malzemelerin tane boyutu ortalama 300 nm' dir. Elektrolit içerisine eklenen Al_2O_3 ve SiO_2 gibi nano-seramik partiküllerinin yardımıyla tane boyutunun 60nm ile 150 nm arasına düştüğü görülmüştür. Numunelerin mikro-sertlik ve coercivity (gidergenlik) değerleri, yapılan sabit sıcaklık artışlı ısıt işlemlerden sonra ölçülmüştür. Isıt işlemler sonunda numunelere su verilmiştir. Artan ısıt işlem sıcaklığıyla birlikte sertlik ve coercivity(gidergenlik) değerlerinde gözle görülebilir bir azalma kaydedilmiştir. Ayrıca bu tip malzemelerin yapıları içersinde kalan hidrojen sertlik üzerinde bir etki yapar. Tane büyümesinin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu da bize tane boyutunun, bu iki özellik üzerine etkisi olduğunu göstermektedir. Burdan yola çıkarak Nano-kristalin Nikel malzemelerde bu iki özelliğin tane boyutuyla kontrol edilebileceğini görebiliriz.

Anahtar Kelimeler: Nano-kristalin nikel, elektrodepozisyon, artık manyetizm, sertlik

ABSTRACT

Microstructural changes of different nano- and ultra fine-crystalline Nickel specimens were produced by electrochemical deposition. As electrodeposited, pure Nickel had a mean grain size of 300 nm. By dispersion of nanoscale ceramic particles in the electrolyte, such as SiO_2 and Al_2O_3 it was possible to reduce the grain size to 60 nm and 150 nm, respectively. Micro-hardness and coercivity of the samples were measured immediately after electrochemical deposition and after successive isochronal heat treatments with increasing annealing temperature. After isochronal heat treatment the samples were quenched in water. Hardness as well as coercivity decreased with increasing annealing temperature. In this way, the grain growth process could be observed. The correlation between grain size, coercivity and micro-hardness was analysed. It could be shown that mainly the grain size governs both hardness and coercivity. Hardness is also influenced by solute hydrogen in a low temperature region where grain growth is negligible. It is shown that hardness as well as coercivity measurements can be calibrated for grain size determination in nanocrystalline Nickel.

Keywords: Nano-crystalline Nickel, electrodeposition, coercivity, hardness

1. GİRİŞ

Elektrobiriktirme çok çeşitli metal kaplama üretiminde kullanılan, göreceli olarak pahalı olmayan ve kontrolü kolay olan bir kaplama üretim yöntemidir. Kaplama özelliklerini geliştirmek için bu yöntemin DC (direct current), PED (pulsed electrodeposition) gibi çeşitli türleri geliştirilmiştir. Ayrıca kompozitin kaplama sırasında tanelerinin büyümesini engellemek amacıyla, kaplama yapılacak elektrolitin içersine çeşitli nano-partiküller katılmaktadır. Bu sayede kaplamanın mekanik dayanımı ve korozyon direnci gibi özellikleri iyileştirilmektedir (Steinbach J. ve Ferkel H. 2001).

Metal bir matriks içine iyi dağılmış mikro yada mikro altı partiküller dislokasyonları kilitleyerek dayanımda büyük bir artış sağladığı aşıkardır. Nikel ve nikel alaşımlarında bu dayanım artışını sağlayacak optimum partikül tane boyutu 10 nm'dir (Müller B. Ve Ferkel H. 1998).

Metal matriks kompozitler aşınmaya karşı koruma amaçlı, kendiliğinden yağlanabilir filmler ve termal bariyer kaplamaları gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca manyetik özellikleri sayesinde sensörler, aktivatörler ve mikro-fabrikasyon gibi birçok alanda elektrodepozisyon yöntemiyle üretilmiş nano partikül destekli Nikel kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır (Lingzhong Du ve Binshi Xu ve Shiyun Dong ve Hua Yang, Weiyi Tu, 2004).

Geçtiğimiz son 20 yılda nanokompozit malzemelere duyulan büyük ihtiyaçtan içlerinde manyetik süperörgüler, nanokontaklar ve nano-teller gibi birçok yeni nesil nanomalzemelerin bulunduğu malzemeler elektrobiriktirme tekniği sayesinde geliştirilip çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Dayanımı arttırılmış bu nanokompozitlerin, devrelerin elektrik dirençlerini arttırmak, bilgi depolama sistemlerinde GMR (giant magnetoresistance)'ın arttırılması ve mikro-elektromekanik sistemler içinde kullanılan mikro-aletlerin mikrosertliklerinin arttırılması gibi konularda çalışmalar odaklanmıştır (Boussaad S ve Tao NJ, 2002).

Fosil yakıtların küresel ısınmaya neden olmaları ve yüksek maliyetli olmaları gibi nedenlerden dolayı daha temiz ve daha güçlü enerji kaynakları arayışı son yıllarda hız kazanmıştır. Bu yüzden geliştirilen Termoelektrik enerji konverterleri geliştirilmiştir. Bu tip konverterler, sıfır emisyon, bakım istemeyen ve uzun ömürlü olmak gibi birçok avantaja sahiptirler. Termoelektrik enerji konverterleri, birçok biriktirme yöntemiyle üretilebildiği gibi, en başarılı olarak elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmektedir (Robertson A. ve Erb U. 1999).

Tribo-korozyon yada korozyon-aşınma, malzemenin mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal yüklere maruz kaldığı ortamlardaki davranışlarını açıklar. Bu yüklemeler sırasında malzemede, kayma, yuvarlanma ya da korozyif ortam tarafından oluşan erezyon gibi nedenlerden dolayı bir kayıp oluşur. Tribo-korozyon tam olarak anlaşılacakla beraber; yüksek bağıl nemli açık havada çalışan çelik konveyörler, otomotiv endüstrisinde kullanılan konnektörler, dolgu malzemeleri ve kalça protezleriyle türbin kanatları bu duruma örnek olarak verilebilir. Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş Nikel matriksli nano-kompozit kaplamalar bu alanda asıl malzemenin tribo-korozyif dayanımını arttırmakla beraber, konu hakkında halen bazı soru işaretleri bulunmaktadır (Benea L., Wenger F. ve Ponthiaux P, 2007).

Bu çalışmada elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş nano-partikül destekli Nikel kaplamaların kullanım alanlarını belirleyen mikro-serlik, manyetik özellikleri (H_c, J_s, λ_s) belirlenmiş ve bu özelliklerin yapılan isokronik ısı işlemlerden nasıl etkilendiği saptanmıştır.

2. NİKEL ELEKTROBİRİKTİRMENİN KRONOLOJİSİ

Nikel biriktirmesi için ilk pratik formülasyon sıvı nikel ve amonyum sülfattan oluşan bir çözelti olup Bottger tarafından 1843 yılında geliştirilmiştir. Fakat bu alanda daha önceye ait referanslar bulunmaktadır. Nikel klorid ya da sülfat çözeltisinden platinyum elektrod üzerine 1837 yılında nikel biriktirmesini gerçekleştiren Bird ve 1840 yılında nikel-nitrat çözeltisine patent alan Shore bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bottger tarafından geliştirilen bu çözelti ticari olarak 70 yıl boyunca kullanılmıştır. Bununla birlikte Bottger nikel biriktirmenin öncüsü kabul edilmektedir (DiBari A.G 1999).

Harvard Üniversitesi ve Paris'teki Ecole De Medicine'nde eğitim gören doktor Isaac Adams, ABD'de ticari olarak ilk nikel biriktirme uygulamaları yapmıştır ve prosesine aldığı patentle çalışmış olduğu şirketi 1869 yılından 1886 yılına kadar tekel olmasını sağlamıştır. Aldığı patent saf nikel amonyum sülfatın kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Isaac Adam'ın çözeltisi Bottger tarafından geliştirilen çözeltiyle çok büyük benzerlikler göstermesine rağmen, Dr. Adam'ın prosesin doğal pH'ı üzerinde gösterdiği dikkat ve kontrolü, çözeltiye katılan yüksek miktarda amonyum ve buna bağlı olarak düşük katot etkinliği ve biriktirmesi yapılan nikelde kırılabilirlik oluşumundan beri çok önemlidir. Adam tarafından geliştirilen bu prosesler ve çözeltiler sayesinde dünyada bilinir hale gelmiştir ve nikel biriktirmesinde kullanılan nikel miktarı 1886 yılında 135 metrik tona ulaşmıştır (DiBari A.G, 1999).

Wisconsin Üniversitesinde bulunan ve bütün bu gelişmelerin farkında olan Profesör Oliver P. Watts 1916 yılında nikel sülfat, nikel klorid ve borik asitin optimize edilmiş karışımından oluşan nikel elektrobiriktirmesini sağlayan çözeltiyi geliştirilmiştir. Yüksek hız ve sıcaklık gibi avantajlar, formülün diğer çözeltileri ve çözeltilerde kullanılan nikel amonyum sülfat gibi çözelti komponentlerini elimine etmesini sağlamıştır. Günümüzde Watts çözeltisi çok geniş bir alanda kabul görmüş ve modern nikel elektrobiriktirme teknolojisine olan katkısı rakipsizdir (DiBari A.G, 1999).

Dekoratif nikel kaplamaları uygulamalarında kullanılan çözeltiler orjinal Watts çözeltisinin birer varyasyonlarıdır ve aralarındaki temel farklılık nikel depositi daha parlak ve katmanlı olmasını sağlamak için çözelti içersine eklenen organik ve metal çözelti komponentleridir (DiBari A.G, 1999).

3.ELEKTROBİRİKTİRMENİN TEMELLERİ

Bir metalin elektrobiriktirmesi, metal iyonlarını içeren bir elektrokimyasal kabın katodunda iyonlarının indirgenmesi ile meydana gelir. İyonlar katottan elektron alarak metale indirgenir. Katotta meydana gelen reaksiyon:



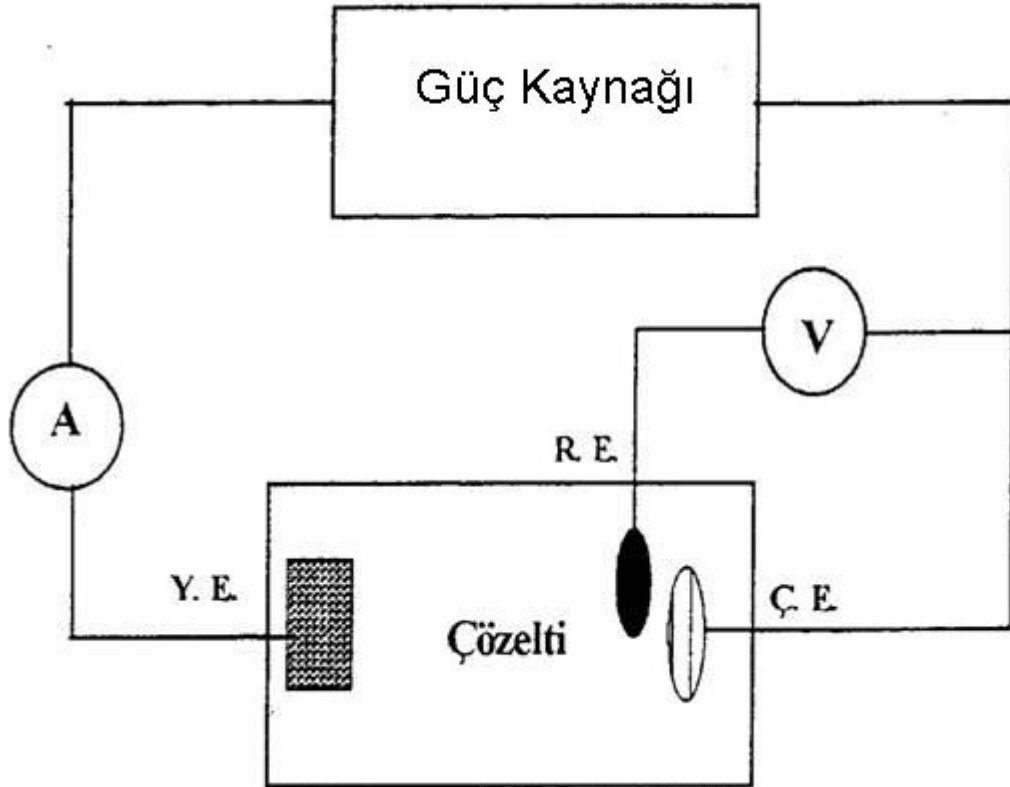
biçiminde yazılabilir. Burada M^{n+} ve M sırasıyla metal iyonunu ve metal atomunu göstermektedir, e^{-} elektronu ve n atom başına transfer edilen elektron sayısını (metal değerliğini) temsil etmektedir. Her bir metalin çözeltideki konsantrasyonuna bağlı olan bir indirgenme potansiyeli vardır. Konsantrasyon bir mol olduğu zaman bu elektrot potansiyeli 'standart elektrot potansiyeli (SEP)' olarak adlandırılır ve mutlak olarak tanımlanamadığından bir referans elektroda göre ölçülür. Uluslararası kabul edilen referans elektrot standart hidrojen elektrot (SHE) tur. Bu aynı zamanda normal hidrojen elektrot (NHE) olarak da bilinir. Bu elektrotun potansiyeli sıfır olarak tanımlanır (Bard ve Faulkner 1980). Rutin deneyler sırasında NHE' nin kullanımı pratik olmadığından referans elektrot olarak daha ziyade doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılır. Bu elektrotun potansiyeli NHE' ye göre 0,242 voltur (V). NHE ve SCE' ye göre bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri (SEP) (Tablo 3.1)' de verilmiştir. Bir metalin standart elektrot potansiyeli ne kadar pozitif ise o metal o kadar soydur. Buna göre (Tablo 3.1)' den Cu' nun, Ni ve Co' dan daha soy olduğu oysa Ag' den daha az soy olduğu anlaşılmaktadır (DiBari A.G, 1999).

Tablo 3-1: Bazı metallerin 25 °C de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (Bard ve Faulkner 1980)

Reaksiyon	NHE'ye göre SEP (V)	SCE'ye göre SEP
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,7996	0,5581
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,28	-0,5215
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,3402	0,0987
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,409	-0,6505
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,23	-0,4715
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,7628	-1,0043
$\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}$	1,68	1,4385
$\text{Pt}^+ + \text{e} = \text{Pt}$	1,2	0,9585
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,0000	-0,2415
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ (SCE)	0,2415	0,0000

Bir türden daha fazla metal iyonlarını içeren çözeltelerde, Ag ve Cu gibi daha soy olan metallerin iyonları Ni ve Co gibi daha az soy olan metallerinkine kıyasla daha fazla indirgenir. Bu nedenle daha soy metallerin çözeltilerdeki konsantrasyonları daha az olsa bile, filmdeki konsantrasyonları daha az soy metallerinkinden daha fazla olabilir. Bununla birlikte demir (Fe) grubu metallerinden bir veya daha fazlasını içeren çözeltelerde, genellikle anormal ortak-biriktirme gözlenir, yani daha az soy metal daha fazla depozit olur (Brenner 1963a). Bu olay, Fe-Ni, Ni-Co, Ni-Zn, Co-Zn gibi çeşitli alaşım sistemlerinin biriktirilmesinde görülebilir. Örneğin Fe ve Ni metallerinin biriktirmelerinde, Ni, Fe' den daha fazla soy olduğundan tercihen Fe' ye kıyasla daha fazla depozit olması beklenir. Oysa tam tersi bir davranış gözlenir; yani filmdeki Ni' nin Fe' ye oranı çözeltidekinden çok daha düşük olabilir. Bu anormal ortak-biriktirmesini açıklamak için bir model geliştirilmiştir. Bu modele göre biriktirme sırasında hidrojenin açığa çıkmasından dolayı elektrot yüzeyine yakın yerde pH' da lokal bir artış meydana gelir ve daha az soy metalin hidroksiti elektrot civarında absorplanır. Bu, soy metalin biriktirimini yasaklarken daha az soy metalinkine izin verir (Bard ve Faulkner 1980).

Prensip olarak metal biriktirmesi basitçe iki elektrotlu (anot ve katot) bir sistem kullanılarak gerçekleştirilebilir. Anot bir elektrokimyasal güç kaynağının (Potentiostat/Galvanostat) yardımcı elektrot ucuna bağlanırken katot çalışma elektrotu ucuna bağlanmaktadır. Çözeltiden akım geçirildiği zaman, elektrot potansiyelleri de değişeceğinden iki elektrotlu sistem pek yaygın şekilde kullanılmaz. Bunun yerine üç elektrotlu sistem tercih edilmektedir (Şekil 3.1). Bu sistemde çalışma elektrotuna ve yardımcı elektroda ilaveten bir de referans elektrot kullanılır. Bu elektrot çalışma elektrotuna mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Referans elektrot çok az bir akım çektiğinden deney sırasında değişmeyen, sabit bir potansiyel sağlar. Burada Potentiostat çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyeli kontrol eder (DiBari A.G 1999).



Şekil 3-1: Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik diyagramı (DiBari A.G 1999)

Elektrokimyasal biriktirme sırasında depozit edilecek madde miktarı Faraday kanunu kullanarak hesaplanabilir, çünkü bu kanuna göre geçen yük miktarı (q), depozit edilecek metalin mol sayısı ile (N) orantılıdır ve:

$$q = nF$$

(3-2)

bağıntısı ile verilir. Burada n metalin değeri ve F Faraday sabiti (bir mol elektronun temsil ettiği yük miktarı: 96485 Coulomb/mol) dir. Depozit edilen mol sayısı (N), depozit edilen metalin kütlesinin (m) atomik kütlesi (M_a)' ne bölünmesiyle bulunabilir. Bundan dolayı, depozit edilen filmin kalınlığı (t):

$$t = \frac{qM_a}{A\rho Fn} \quad (3-3)$$

bağıntısından hesaplanabilir. Burada A filmin yüzey alanı ve ρ depozit edilen maddenin yoğunluğudur.

Nikel elektrobiriktirme diğer elektrobiriktirme prosesleriyle birçok yönden benzerdir, direk akım iki elektrod arasında iletken ve nikel tuzlarından oluşan çözelti aracılığıyla akar. Bu akım sonucu bir elektrodan çözülen nikel iyonları diğer elektrod üzerine kaplanır. Nikel çözelti içerisinde (Ni^{++}) pozitif yüklenmiş iyonlar şeklinde bulunur. Çözeltiden akım geçirildiğinde pozitif nikel iyonları iki elektronla ($2e^-$) reaksiyona girerek katot yüzeyinde (Ni^0) metalik nikel dönüşür (DiBari A.G 1999).

3.1 FARADAY KANUNU

Katot üzerinde biriktirilen nikel miktarı ve anot üzerinden çözülen nikel miktarı, çözeltiden geçen akım yoğunluğu ve zamanla direk olarak orantılı olup şu denklemle hesaplanabilir:

$$m = 1,095(a)(I)(t) \quad (3-4)$$

Burada, m (gr), katotta biriken nikel miktarı (veya anottan çözülen nikel miktarı), I (amper), çözelti içerisindeki akım, t (saat), akımın uygulandığı süre, a , akım etkinliğidir.

Orantı sabiti ($1,095\text{gr/A.sa}$) M/nF e eşittir. Burada M Nikelin atom ağırlığı(58,69), n elektrokimyasal reaksiyondaki elektron sayısı ve son olarak da F faraday sabitidir ($26,799\text{A.sa}$).

Eğer kesin değerlere ulaşmak isteniyorsa orantı sabiti gerçek elektrot etkinliği ile çarpılmalıdır. Nikel çözünmesinde anot etkinliği pratik elektrobiriktirme koşullarında her zaman yaklaşık %100'dür. Fakat çözelti pH'ı çok yüksek veya çözelti içerisindeki klorid iyonları konsantrasyonu çok düşük ise, hidroksil iyonları tercihli olarak nikel çözünmesi yerine oksijen oluşmasına sebep olabilirler. Bu oluşan sıradışı koşullar altında nikel anot pasif hale gelir ve anot çözünmesindeki etkinlik değeri sıfıra yaklaşır (DiBari A.G 1999).

Nikel elektrobiriktirmesi çözeltilerinde katot etkinliği, efektif akım oranına (a)' ya bağlı olarak %90 ile %97 arasında değişir. Çözelti içersine gönderilen akımın küçük bir kısmı sudaki hidrojenin parçalanmasına harcanır. Bu parçalanma reaksiyonu katot etkinliğini %96'ya kadar düşürür. Parçalanmış su moleküllerinden ortaya çıkan hidrojen atomları kabarcıklar şeklinde katot yüzeyinde görülebilir (Bard ve Faulkner 1980).

Anot ve katot etkinliklerinin eşit olmamasından dolayı elektrobiriktirme işlemi süresince çözelti pH'ı ve çözelti içersindeki nikel iyon konsantrasyonunda artış gözlenir. Çözelti içersindeki nikel iyon konsantrasyonundaki artışın sebebi anot ve katot etkinliği arasındaki farktır. Katot etkinliği %90 ile % 96 arasında değişirken, anot etkinliği neredeyse %100'dür. Ayrıca nikel iyon konsantrasyonu elektrobiriktirme çözelti türüne ve kullanılan eriyen nikel anot malzemesine bağlıdır. Çözelti içersindeki nikel iyon konsantrasyonunu kontrol etmek amacıyla eriyen nikel anot çözeltisi yanında yardımcı olarak özel erimeyen anot malzemeler geliştirilmiştir (DiBari A.G 1999).

3.2 ORTALAMA KAPLAMA KALINLIĞI

Nikel kalınlığını s 'i(μm) hesaplamak için (3-4) numaralı eşitlik nikel yoğunluğu(d) ve kaplanacak yüzey alanı A , kaplama kalınlığını mikrometre cinsinden elde etmek için tüm bunları 100 ile çarparak aşağıdaki formül elde edilir.

$$s = \frac{(m)(100)}{(d)(A)} = \frac{(109,5)(a)(I)(t)}{(8,097)(A)} = \frac{(12,294)(a)(I)(t)}{(A)} \quad (3-5)$$

Yukarıdaki bağıntıdan kaplama kalınlığının (I/A) 'ya yani akım yoğunluğuna ve (t) zamana bağlı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda depozite edilen nikel miktarıda bu değişkenlere bağlıdır. (Tablo 3-2)'den belirli nikel kaplama kalınlıklarının ne kadar sürede ve hangi akım yoğunluklarında elde edilebileceğini görebiliriz. Bu tablodan seçilmiş koşullardan ortalama kaplama kalınlıklarını bulabiliriz (Mürsel A., 2003).

Tablo 3-2: Nikel Elektrobiriktirme Dataları (Mürsel A., 2003)

Kaplama Kalınlığı (μM)	Birim Alanda Ağırlık (g.dm^{-2})	Birim Alanda Amper. Saat (Ah.dm^{-2})	Varolan Akım Yoğunluğunda Kaplama Oluşması İçin Geçen Süre (dk.)									
			0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
2	0,18	0,17	20	10	6,8	5,1	3,4	2,6	2,0	1,7	1,3	1
4	0,36	0,34	41	20	14	10	6,8	5,1	4,1	3,4	2,6	2
6	0,53	0,51	61	31	20	15	10	7,7	6,1	5,1	3,8	3,1
8	0,71	0,68	82	41	27	20	13	10	8,2	6,8	5,1	4,1
10	0,89	0,85	100	51	34	26	17	13	10	8,5	6,4	5,1
12	1,1	1,0	120	61	41	31	20	15	12	10	7,7	6,1
14	1,2	1,2	140	71	48	36	24	18	14	12	8,9	7,1
16	1,4	1,4	160	82	54	41	27	20	16	14	10	8,2
18	1,6	1,5	180	92	61	46	31	23	18	15	11	9,2
20	1,8	1,7	200	100	68	51	34	26	20	17	13	10
40	3,6	3,4	410	200	140	100	68	51	41	34	26	20

3.3 AKIM VE METAL DAĞILIMI

Yapılan nikel kaplamanın kaplanacak yüzeydeki gerçek kalınlığı o noktadaki akım yoğunluğuna bağlıdır. Elektrobiriktirme yapılacak parçanın üzerindeki her noktadaki akım yoğunluğu iş parçasının bu yoğunluğu nasıl dağıttığı ile ilgilidir. Nikel elektrobiriktirmesinde akım dağılımı büyük ölçüde kaplanacak malzemenin geometrik faktörü olan şekil, çözeltide anoda göre nereye yerleştirildiği ve elektrobiriktirme sisteminin boyutları tarafından tayin edilir. Çok temel ve basit şekilli parçalar hariç, uzak bölgelere nazaran anoda yakın olan bölgelerde kaplamada belirli bir şekilde kalınlaşma ve çıkıntılaşıma oluşmasından dolayı uniform ve kalın nikel kaplamalar elde etmek zordur. Kısa anot-katot mesafesinden ve düşük akım direnci nedeniyle bu gibi kalınlaşmış ve çıkıntılaşımış bölgelerde akım yoğunluğu yüksektir. Buna zıt olarak, çekinik bölgeler yani anoda uzak olan bölgelerde, yükselen akım direncine bağlı olarak düşük akım yoğunluğu görülür. Bu kaçınılmazlık anoda yakın bölgelerin çekinik bölgelere göre daha kalın olacağı anlamına gelir (DiBari A.G 1999).

Nikel biriktirmede büyük etkisi olan ve akım yoğunluğunu direkt olarak etkileyen bütün bu geometrik faktörler akım dağılımını etkilediği gibi metal dağılımında aynı şekilde etkiler. Uniform olmayan kaplama kalınlığına çare olarak kalkanlar ve yardımcı anotlar kabul edilebilir bir kaplama üniformitesi için efektif olarak kullanılabilir. Kalkanlar iletken olmayan malzemelerden imal edilip, anot üzerine, katot üzerine yada anot ile katot arasına yerleştirilerek akımın kontrolünü yada akımın engellenmesini sağlarlar. Yardımcı anotlar eriyen yada erimeyen malzemeden üretilebilirler ve katota normal anottan daha yakın olarak yerleştirilerek çekinik kalan bölgelerde akım yoğunluğunu arttırarak kaplama üniformitesine katkı sağlarlar. Son zamanlarda bütün bu geometrik faktörlerin bilgisayar modellemeleri giderek ilgi uyandıran bir konu olmaktadır (DiBari A.G 1999).

3.4 FIRLATMA GÜCÜ

Geometrik faktörlere ek olarak, metal dağılımı katot polarizasyonundan, katot etkinliği-akım yoğunluğu ilişkisi ve çözeltinin elektrik iletkenliğinden etkilenir. Akım dağılımını ve dolayısıyla metal dağılımını etkileyen faktörler arasındaki kompleks ilişki “Fırlatma Gücü” olarak adlandırılır. Yüksek fırlatma gücüne sahip bir çözelti çekinik ve baskın bölgeleri neredeyse eşit kalınlıklara sahip bir kaplama elde etmemizi sağlar. Örnek olarak, bakır-siyanit çözeltilerinde, yüksek katot polarizasyonu ve uygun katot etkinliği- akım yoğunluğu

ilişkisi (katot etkinliği, yüksek akım yoğunluklarında düşük akım yoğunluğuna göre daha düşük olması) çok muhteşem bir fırlatma gücüne sebep olur. Basit tuzlardan oluşan nikel elektrobiriktirme çözeltilerinde katot polarizasyonu ve akım etkinliği fırlatma gücü üzerinde büyük rol oynamaz. Katot polarizasyonu düşük ve katot etkinliği yüksek olup bağımlı sabit 1 A.dm^{-2} ' dir (DiBari A.G 1999).

Bazı bağımlı değerleri belirlemek için fırlatma gücü ölçülebilir. Bazı nikel elektrobiriktirme çözeltilerinde fırlatma gücünü belirlemek amacıyla yapılan ölçümler , çözeltilerin, çözelti akım yoğunluğunu düşürerek, elektrik iletkenliğini artırarak, anot ve katot arasındaki mesafeyi artırarak, pH ve sıcaklığı artırarak geliştirebileceğini göstermiştir. (Tablo 3.3)'de Watson'un Hull hücresiyle yaptığı çalışmalar temel alınarak birçok farklı elektrobiriktirme çözeltisinin fırlatma güçleri verilmiştir. En iyi fırlatma gücüne sahip nikel elektrobiriktirme çözeltisi anhidrous sodium sulfat içeren çözeltidir ve içeriği (Tablo 3.4)'de verilerek, akım yoğunluğu artışıyla fırlatma gücünün azaldığı gösterilmiştir (Mürsel A., 2003).

Tablo 3-3: Çeşitli elektrobiriktirme çözeltilerinin fırlatma gücü değerleri (Mürsel A., 2003)

Çözelti	Ortalama Akım Yoğunluğu		İlk Akım Yoğunlukları Oranında Fırlatma gücü (%)		
	A.dm ⁻²	A.ft ⁻²			
			5:1	12:1	25:1
Watts Nikel	4,3	40	8	7	14
Sülfamat Nikel	4,3	40	11	13	19
Klorid Nikel	4,3	40	18	18	27
Na/Yüksek Sülfat	4,3	40	23	31	40
Mg/Yüksek Sülfat	4,3	40	16	18	32
Patentli Parlak Nikel A	4,3	40	1	-12	-6
Patentli Parlak Nikel B	4,3	40	3	-12	-6
Asit Bakır	4,3	40	0	-29	-61
Rochelle Bakır	4,3	40	86	91	93
Konvansiyonel Krom	16	40	-42	-48	-100

Tablo 3-4: Yüksek/Sülfat çözeltisinin birçok değişik akım yoğunluklarında kompozisyonları ve fırlatma güçleri (Mürsel A., 2003)

İlk Akım Yoğunlukları Oranında				
Ortalama Akım Yoğunluğu		Fırlatma Gücü (%)		
A.dm ⁻²	A.ft ⁻²	5:1	12:1	25:1
0,2	2	63	76	85
1,0	10	38	50	64
4,3	40	23	31	40

Not: Nikel Sülfat-100 g.lt⁻¹, Nikel Klorid-38 g.lt⁻¹, Borik Asit- 25 g.lt⁻¹, Sodyum Sülfat 180 g.lt⁻¹.

3.5 İÇ GERİLMELER

İç gerilmeler, elektrobiriktirme sırasında oluşan elektrokristalleşme prosesi ve hidrojen, sülfür ve diğer elementler gibi empüritelerin kaplama içersinde biriktirilmesi sonucu oluşan ve iç yapıyı etkileyen kuvvetlerdir. İç gerilmeler doğal olarak çekme yada basma kuvvetleri şeklinde olarak oluşurlar. Çekme gerilmeli biriktirmelerde, kafes içersindeki nikel atomların birbirlerinden ortalama uzaklığı olması gerekenden çok fazladır, buda atomları tekrar birbirlerine yaklaştırmaya çalışan bir kuvvetin oluşmasına neden olur. Çekme şeklinde iç gerilmesi olan bir kaplama altlığından çıkartılırsa, kısalır. Tek taraflı bir biriktirme yapılmış ise ince film yüzeyden kaldırılırken kıvrılır yada eğilir. Basma gerilmeli kaplamalarda, atomlar birbirlerine çok yakındır ve oluşan kuvvet onları ayırmaya çalışır. Bu gibi gerilmeleri olan kaplamaları altlıktan kaldırdığımız zaman kaplama genişler ve uzar, daha önce açıklandığı gibi tek taraflı kaplanmış nikel kaplamalar ise anottan bükülerek ayrılır. Dislokasyon teorisi elektrodpozitlerde görülen bu gibi durumları mantıklı olarak açıklamaya yardımcı olabilir (DiBari A.G 1999).

Elektrobiriktirme işlemiyle üretilmiş nikel' de, çözelti koşullarına ve işlem koşullarına bağlı olarak çok büyük bir yelpazede değişkenlik gösterir. Genel olarak katkısız bir Watts çözeltisi ve (Tablo 3-4)'deki koşullar altında elektrobiriktirme işlemiyle üretilmiş nikelin çekme dayancı 125 ile 180 mPa arasındadır. Sulfamate çözeltileri 0–55 mPa arasında çok düşük

çekme dayancı gösterirler. Sülfür içeren katkılı çözeltilerden elde edilen basma gerilmeli nikel depozitleri, parlak nikel çözeltileriyle benzerdir.

3.6 YAPIŞMA

Altlık ve depozit arasındaki yapışma tüm uygulamalarda kritiktir. Uygun koşullarda altlık olarak kullanılan malzemenin kristal yapısı depozit içersine devam eder (epitaxy). Elektrobiriktirmesi yapılan nikel atomları, altlık malzemesinin atomlarına karşılık gelecek şekilde yönelir ve yüzeyde bu karşı atomlar arasında kurulan metalik, kovalent, iyonik, polar yada diğer tip bağlar ile bağlanırlar. En mükemmel yapışma bağ kuvveti komponentlerden küçük çekme dayancına sahip olanından daha yüksek olanıdır. Buda yapılan yapışma testinde kopmanın arayüzeyde değil, ya altlık malzemede ya da kaplamada olmasıyla belirlenir. Ticari elektrobiriktirmede iyi yapışma ASTM tarafından belirlenmiş hazırlık ve işlem koşullarında elde edilir (DiBari A.G 1999).

3.7 KATMANLAŞMA VE MİKRO FIRLATMA GÜCÜ

Elektrobiriktirmede çözeltilerin yüzeydeki çizik ve hataları doldurma yeteneğini “katmanlaşma” olarak adlandırılır. Depozit hataları ve ince çizikleri doldurarak, yada örtterek kaplama kalınlaştıkça yüzeyin daha pürüzsüz ve düzgün olmasını sağlar. Organik katkıları, hata ve çizikler tarafından yakalanarak o bölgedeki akım yoğunluğunu ve dolayısıyla o bölgenin doldurulmasını sağlar (DiBari A.G 1999).

Mikro fırlatma gücü, bir elektrobiriktirme çözeltisinin ince ve çok derin olmayan yarık ve çatlakları doldurma ve hataları herhangi bir katmanlaşma yapmadan düzeltme ve doldurma yeteneğidir. Katkisız nikel elektrobiriktirme çözeltileri çok yüksek mikro fırlatma gücüne sahiptirler fakat katmanlaşma yetenekleri çok düşüktür. Organik katkıların bulunmayışı düşük polarizasyon ve yüksek katot etkinliği neden olur ve çoğu nikel biriktirme çözeltisinde akım yoğunlukları mikropikler ve mikro artışların üniform oluşuna sebeptir (Dini J.W., 1993).

Tablo 3-5: Nikel elektrobiriktirme çözeltileri (Dini J.W., 1993)

	Elektrolit Kompozisyonu (g.lt ⁻¹)		
	Watts Nikel	Nikel Sülfamat	Temel Yarı-Parlak Banyo
Nikel Sülfat, NiSO ₄ .6H ₂ O	225–400		300
Nikel Sülfamat, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂		300–450	
Nikel Klorid, NiCl ₂ .6H ₂ O	30–60	0–30	35
Borik Asit, H ₃ BO ₃	30–45	30–45	45
İşlem Koşulları			
Sıcaklık(C ^o)	44–66	32–60	54
Karıştırma	Hava veya Mekanik	Hava veya Mekanik	Hava veya Mekanik
Katot Akım Yoğunluğu(A.dm ⁻²)	3–11	0,5–30	3–10
Anotlar	Nikel	Nikel	Nikel
pH	2–4,5	3,5–5	3,5–4,5
Mekanik Özellikler			
Çekme Dayanımı(mPa)	345–485	415–610	-
Uzama (%)	10–30	5–30	8-20
Vickers Sertlik (100g yük)	130–200	170–230	300–400

4. KAPLANMIŞ FİMLERİN MİKROYAPI KONTROL TEORİSİ

4.1 GİRİŞ

Günümüzde elektrobiriktirme teknolojisi alanında en önemli araştırma hedefi, öngörülen ve spesifik kullanım alanlarının gereksinimlerini karşılayan mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan kaplamalar üretmektir.

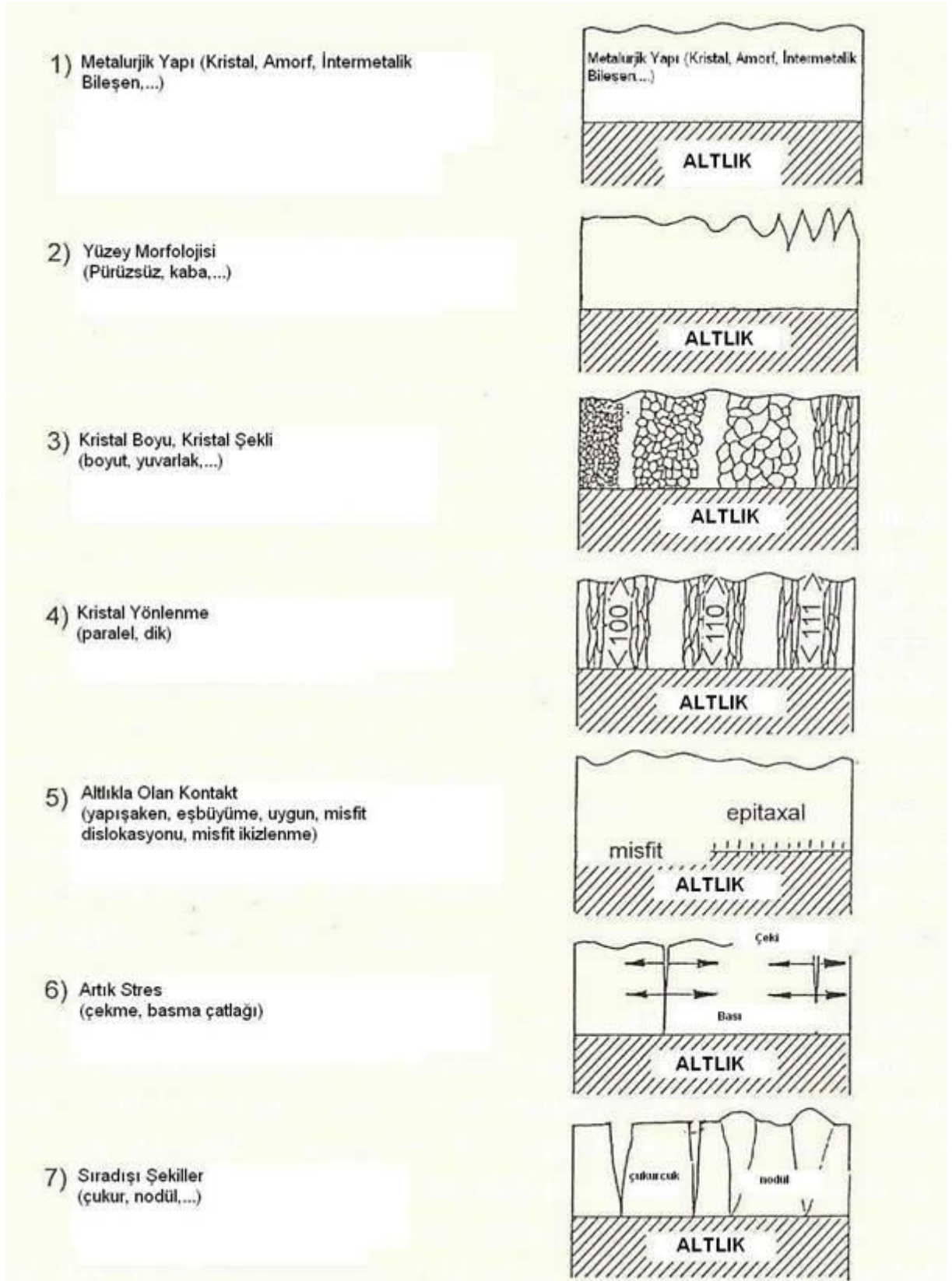
Geçmişte elektrobiriktirme teknolojilerini konu alan birçok makale ve çalışma yayınlanmıştır, bu araştırmaların neredeyse hepsi elektrokimyasal çalışmaları ve teorileri vurgulamaktadır. Bununla beraber, bütün bu yapılan araştırmalar mikroyapı ve kaplamanın özelliklerini kontrol etmek için tek bir teori elde etmek için yapılmıştır. Böyle bir teoriyi elde etmek iyi kontrol edilmiş deney parametreleri elde edilemediği için başarısız olmuştur. Parametrelerden birini düzeltirken diğer bir parametrenin kontrolden çıkmasına yol açıldığı için deney parametreleri aynı anda düzeltilip optimum düzeye getirilememiştir. Bunların ötesinde elektrobiriktirme prosesi süresince gerçekleşen birçok kimyasal reaksiyon henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bütün bu deneysel zorluklar ve belirsizlikler sonucu elektrobiriktirme teknolojisinde teorik çalışmalar ile deneysel kontrol arasında güvenli bir link kurabilecek bir teori bulunamamıştır (Watanabe, 2001).

Günümüze kadar elde edilen tecrübelerden elektrobiriktirme malzemelerinin özelliklerinin mikroyapılarıyla yakından ilgili olduğu sonucuna varılmıştır.

Örnek olarak, kaplanmış ince filmin mikroyapı-alaşım kompozisyonu ilişkisinden yola çıkarak mikroyapısal detayları inceleyerek elde ettiğimiz bilgiler, elektrobiriktirme sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar hakkında bugüne kadar kazanılmış bilgilere ve tecrübelere nazaran elektrobiriktirme ve film özellikleri hakkında daha doğru ve detaylı bilgiler sunmaktadır.

Eğer elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin metalurjik malzemeler olduklarını hatırlarsak, bu malzemelerin özelliklerinin mikroyapılarına bağlı olduğunu ve metalurjik bilgiler ve teoriler ışığında mikroyapıyı daha mantıklı bir şekilde açıklayabiliriz.

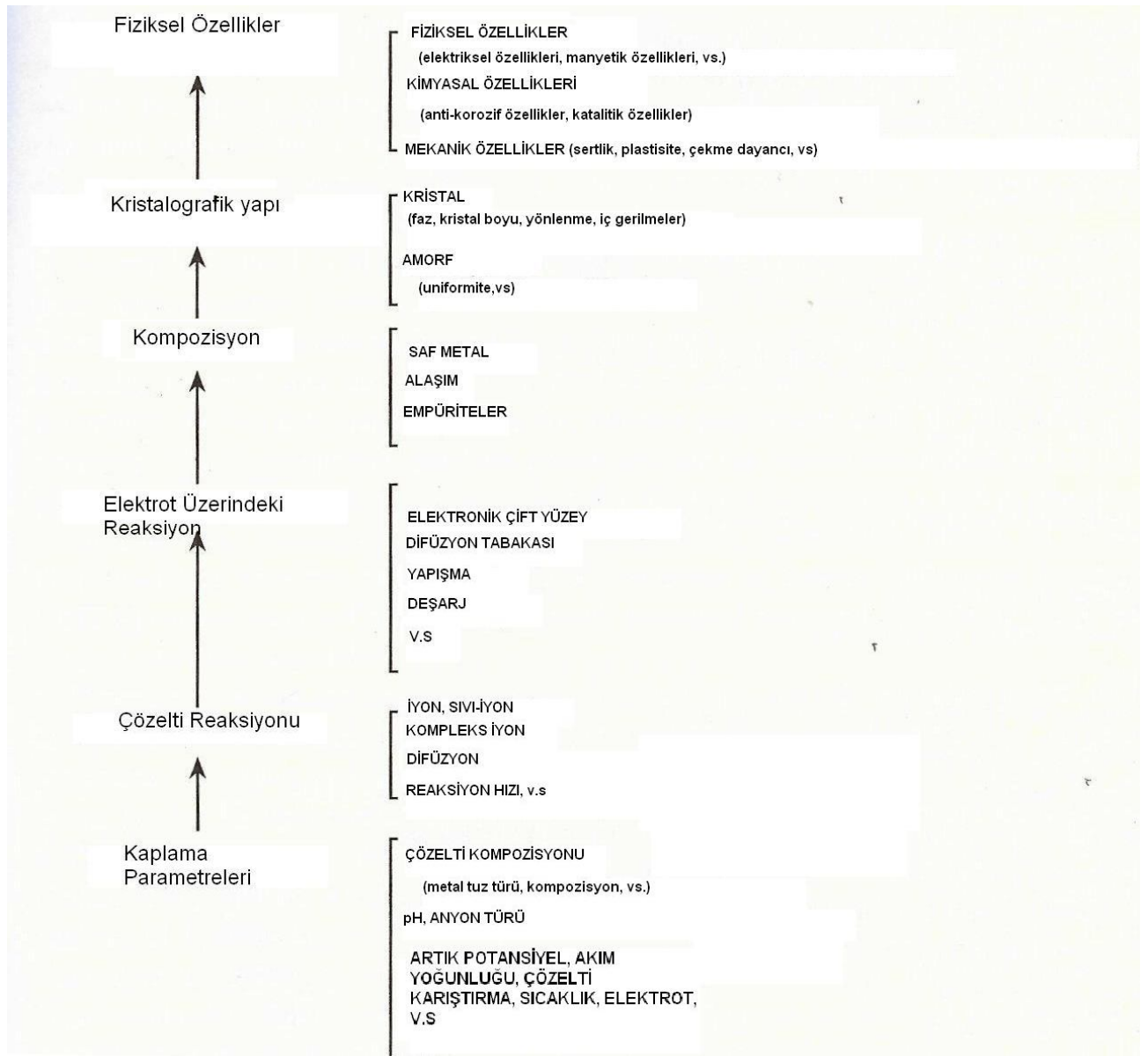
Mikroyapıyı daha iyi anlamının sonucu olarak ortaya bu tip elektrobiriktirmeyle üretilmiş filmlerin mikroyapılarını kontrol etmekte kullanılabilecek bir teori çıkmıştır. Bu teori mikroyapı kontrol teorisi (MKT) olarak adlandırılmaktadır. Önceki çalışmalar ve geçmiş literatür ışığında, elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin mikroyapıları (Şekil 4-1) 'de gösterildiği gibi 7 ana gruba ayrılmıştır. MKT iyi anlaşılıp her mikroyapı kategorisi için ayrı ayrı geliştirildiğinde, tüm filmlerin fiziksel özelliklerini kontrol edilebilecektir (Inoue K., Nakata T., Shindio Y. ve Watanabe T., 2001).



Şekil 4-1: Elektrobiriktirme yöntemiyle elde edilmiş 7 mikro yapı tipi (Inoue K., Nakata T., Shindio Y. ve Watanabe T., 2001)

4.2 ELEKTROBİRİKTİRME TEKNOLOJİSİNDE ARAŞTIRMA PROSESİ

Elektrobiriktirme araştırma sürecini özetleyen diyagram Şekil. 3'te verilmiştir. Geçmişte yapılan çalışmalar biriktirme parametrelerinin optimizasyonu, yapılan çok sayıda deneylerden elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak ampirik bir deneme yanılma metoduyla bulunmalarıyla gerçekleştirilmiştir. Daha sonra üretilen filmin özellikleri istenen özelliklerle karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.



Şekil 4-2: Elektrobiriktirme prosesinde araştırma süreci işleyiş diyagramı (Watanabe, 2001)

Burada ki problem aşağıda belirtilen elektrobiriktirme parametrelerinin çok fazla oluşudur. Kaplama değişkenleri aşağıdaki gibidir:

- a) Altlık malzemesi (metal, seramik, plastik),
- b) Altlık malzemeye uygulanan ön işlemler (deoksidasyon, temizleme, kurutma),
- c) Metal türü (saf metal, Alaşım),
- d) zelti konsantrasyonu (konsantrasyon, alaşım kompozisyonu),
- e) Metalik tuzların türleri (Anyon tip efekti),
- f) Kompleksite ajanları miktarı ve türleri,
- g) zelti pH'ı
- h) Katkıları (parlatıcı, katmanlaşma ajanları, stres gidericiler, ek elektrolit),
- i) Akım yoğunluğu (DC, darbeli, katodik veya anodik akım yoğunluğu),
- j) Artık potansiyel,
- k) Kaplama tankı şekli,
- l) Anot malzemesinin türü (eriyen, erimeyen),
- m) Elektrotlar arası mesafe,
- n) Karıştırma (durgun, karıştırmalı, baloncuklu, ultrasonik, titreşimli),
- o) Kaplama sıcaklığı,
- p) Diğer parametreler,

İşlem sırasında değişen parametreler:

- a) Metal konsantrasyonu,
- b) Katkıların tüketimi,
- c) pH,
- d) Kompleksite ajanlarının yapısal değişimi,

- e) Çözelti sıcaklığı,
- f) Kaplama kalınlığının artmasıyla yüzey morfolojisinin değişimi,
- g) Sabit akıma bağlı olarak potansiyel değişimi,
- h) Akım yoğunluğundaki değişim,
- i) Katot yüzeyindeki hidrojen oluşumu,
- j) Anot üzerinde gaz oluşumu,
- k) Diğer parametreler.

Yukarıdaki değişkenlere ek olarak, elektrolit içersindeki tüm empritelerin türleri ve miktarlarını bilmemiz gerekir. Örnek olarak, ticarı olarak satılan ve elektrolit yapımında kullanılan yüksek saflıktaki tüm kimyasallar çeşitli empüriteler içerirler. Bu empüritelerin metalik olanları genellikle belirtilir, fakat organik empüriteler belirtilmez. Organik empüritelerin miktarı çok önemlidir çünkü, küçük miktarlarda bile elektrolit içersinde bulunmaları film özelliklerini ve film morfolojisini çok ciddi bir şekilde etkilemektedir. Bunun dışında, yukarıda belirtilen tüm parametreler sadece saf metaller için geçerli olup, herhangi bir alaşım metali kullanıldığında eklenen parametreler hesaba katılmalıdır. Bütün bu parametrelerin kombinasyonları astronomik rakamlara ulaşmaktadır. Bu yüzden, bütün bu parametreleri içeren ve mikroyapı ile özellikler arası ilişkiyi gösteren bir teori ortaya koymak neredeyse imkânsızdır. Pratikte, elektrobiriktirme teknolojisi araştırmalarında geleneksel deneme yanılma yöntemi kullanımı terk edilmiştir. Deneme yanılma metodunun etkinliğinin çok düşük oluşundan beri, biriktirme artık potansiyelini ve elektrolit içersindeki metal-kompleks iyonları analiz eden elektrokimyasal teknikler kullanılmaktadır. Elektrokimyasal-kimyasal bilgilere dayanan bir teori elektrobiriktirme fenomeninin açıklanması için geliştirilmiştir. Sunulan birçok teori olmakla beraber, sıklıkla tartışılan ve genel geçerli olmayan teorilerdir (Watanabe, 2001).

(Şekil 4.2)'de görüldüğü gibi filmin fiziksel özellikleri direkt olarak filmin mikroyapısıyla ilgilidir. Önceki yapılan çalışmaların yarım kalmasının nedeni sıklıkla X-ray difraksiyon metodunun kullanılmasıdır. X-ray difraksiyon metodu genellikle mikroyapı üniform olduğu zaman işe yarar. Bu kaplanmış filmlerin mikroyapılarının özellikle filmin kalınlaşma yönünde üniform olmadığı göstermektedir. Bu yüzden X-ray difraksiyon metodunun mikroyapı hakkında doğru bilgi veremediği anlaşılmıştır. X-ray difraksiyonunun karışlaştığı bir diğer

zorluk da kristal olmayan veya termodinamik olarak kararsız olan fazların yapılarıyla ilgili bilgi eksikliğidir (Watanabe, 2001).

Film içersindeki faz kompozisyonu ve empürite içeriği hakkındaki önemli bilgiler sayesinde mikroyapısal sonuçlara tercümanlık eder. Eğer sadece yüzey bitirme işlemi için elektrobiriktirme işlemi kullanılacak ise basit bir kimyasal analiz yeterli olmaktadır. Fakat son zamanlardaki ileri kullanım alanları nedeniyle yüksek performans beklentisi olan bol eklentili ve karmaşık kimyasal bileşime sahip çözeltiler kullanan elektrobiriktirme sistemleri çok detaylı kimyasal analiz gerekmektedir. Elektrolit içersinde bulunan düşük miktardaki bir organik empürite bile filmin fiziksel özelliklerinde büyük etkilere yol açar. Empürite kompozisyonu hakkında bilgi mikroyapı empürite miktarı hakkında bir ilişki kurmak için elzemdir. Örnek olarak elektrobiriktirme prosesinde en sık görülen hafif element olan hidrojen verilebilir. Hidrojen birçok metalin yapısını değiştirmekle kalmayıp, aynı zamanda mekanik özelliklerini de kötü şekilde etkiler. Ayrıca proseste hidrojen bulunuşu ile depozit edilen film yapısında stres ve çatlaklar oluşumu arasında bağlantı vardır (Watanabe, 2001).

4.3 ÖNCEKİ MKT VE BİRİKTİRMEYLE EDİLEN FİMLERİN İNCELENMESİ

MKT konsept teorisini açıklamadan önce elektrobiriktirme fenomeniyle ilgili bundan önce ortaya konulan teorilere tekrar inceleyelim. Gerisher'e göre (1960), elektrolit içersindeki metal iyonları potansiyel gradyan sayesinde katoda (altlık) doğru difüze olurlar. Katot üzerinde metal iyonları Helmholtz çift tabakası adı verilen yere elektrolitten soyularak geçerler. Katottan gelen elektronlar ile indirgenen iyonlar devam eden bu prosesle nötr atomlar (adatom) haline gelirler. Bu adatomlar sonradan altlık malzeme tarafından absorbe edilir ve finalde kristal yapıya dönüşürler. Kossel(1927) ve Stranski(1928) kristal büyümesinde bir mekanizma öne sürdüler, buna göre altlık yüzeyindeki adatomlar yüzey difüzyonuyla yüzeyde bulunan çizik veya basamaklar gibi aktif bölgelere göç ederler. Gerischer(1960) vida dislokasyonları gibi bölgelerdeki spiral kristal büyümesini açıklamıştır. Fischer(1960) ve Seiter(1960) iki boyutlu bir çekirdeklenme modelini ortaya koymuşlardır. Kossel(1927) ve Stranski(1928)'nin ortaya koydukları teori ışığında Fischer(1960) ve Seiter(1960) katot yüzeyindeki düzensizliklerin ve çatlak gibi aktif zonların etrafında empürite atomları veya moleküllerinin birikmesi sonucu bu gibi bölgelerde uniform kristal büyümesi engellendiğini ortaya koymuşlardır (Watanabe, 2001).

Gerischer(1960) katot yüzeyi ile iyonize olmuş atomlar arasında bir değişim reaksiyonunun oluştuğunu açıklamıştır. Bockris(1964) ve Bockris ve Razmney(1967) bu atomlara Adion adını vermişlerdir. Böyle bir değişim reaksiyonuna adionlar adatomlar yerine katıldığından beri tüm kristal büyüme süreci elektrobiriktirme artık potansiyelinden etkilenmektedir. Biriktirme artık potansiyeli (μ), çözünme artık potansiyeli (μ_{ds}), difüzyon artık potansiyeli (μ_d), reaksiyon artık potansiyeli (μ_r) ve kristalizasyon artık potansiyelinden (μ_{cr}) oluşur. Bütün bu artık potansiyel değerleri daha sonra mikroyapıyı belirler. Artık potansiyel teorisi elektrokimyasal teorilerden elde edilmiştir ve günümüzde kabul edilen tek teoridir. Burdan sonra bu teoriyi artık-potansiyel teorisi (AT) olarak adlandıracağız. (AT) tane boyutunun kontrolünde ve yüzey düzensizliklerinin kontrolünde metal veya alaşımların elektrobiriktirmelerinde kullanılabilir. Yüksek artık potansiyellerde biriktirme oranı artan adion konsantrasyonuna bağlı olarak çok yüksektir. Artan adionlar çekirdeklenmeyi artırır ve taneleri küçültür. Küçük taneler film yüzeyinin daha pürüzsüz olmasını sağlarlar. Buna ters olarak düşük artık potansiyellerde, biriktirme oranı düşer taneler büyür. Bunun sonucu olarak kaba yüzeyler oluşur. Bir başka ifade şekliyle (AT), yüzey düzensizliklerinin tane boyutuyla ilgili olduğunu söyler. Bu öngörü akla yatkın gibi gözükebilir fakat pratikte yüksek artık potansiyel küçük taneli yapı anlamına her zaman gelmez. Yalnızca darbeli elektrobiriktirme söz konusu olduğunda çok yüksek artık potansiyellerle çok küçük tane boyutları elde edilebilir. Bugüne kadar hiçbir başarılı darbeli biriktirme rapor edilmemiştir. Amorf yapılar düşük artık potansiyellerde bile depozit edilebilir. Fakat ultra-ince taneli yapılar yüksek artık potansiyellerde depozit edilebilir. Artık-potansiyel teorisi bu sonuçları açıklamakta çelişki içersinde kalmaktadır. Buna ek olarak artık-potansiyel teorisi metallurjik yapıların ve intermetalik bileşenlerin kontrolüyle ilgili bir metod değildir. Film yapısında tercihli yönelenminde artık potansiyelle değiştirilebileceği konusunda da birkaç makale mevcuttur. Fakat bütün bu yönelme fenomeninin sadece artık-potansiyel teorisiyle açıklanamayacağı aşikârdır. Winand(1994) yayınladığı raporda tane boyutu ve yüzey morfolojisinin, kristal büyümesinin yavaşlamasını belirleyen adsorbsiyon gücü şiddeti tarafından anormal bir şekilde adsorblanan anyonlardan etkilenmektedir. Aynı şekilde tane büyümesinin ve yüzey morfolojisinin tane büyümesine etki eden ve yavaşlama etkisinin derecesini belirleyen anyonlar, akım yoğunluğu ve metal iyon konsantrasyonun fonksiyonu olarak bir harita çizmiştir (Watanabe, 2001).

Yukarıda anlatıldığı gibi, artık-potansiyel teorisi mikroyapısal değişimleri tam olarak açıklayamamaktadır. Deneysel ve teorik bilgiler arasında böyle bir uçurumun oluşunun nedeni

elektrolit içersindeki empüritelerin birbirinden bağımsız olarak yaptıkları etkilerdir, yada yapılan ölçümlerde karşılaşılan büyük zorluklardır. Daha önce belirtilen dört farklı artıkpotansiyelin ayrı ayrı ölçümü neredeyse imkânsız olduğundan dolayı elektrobiriktirmede mikroyapı kontrolü neredeyse imkânsızdır. Bunun sonucu olarak elektrobiriktirme teknolojilerinin geliştirme ve iyileştirme çalışmalarında geleneksel klasik deneme-yanılma metoduna güvenilmeye devam edilmektedir (Watanabe, 2001).

Önceden dile getirdiğimiz gibi elektrobiriktirme fenomeni için elektrokimyasal hedefli bir teori analizi ortaya konmuştur. Elektrokimyasal hedefli bir araştırma sadece iyonize olabilen türler için bir açıklama getirebilir, fakat metaldışı malzemeler olan B, C, N, P, S gibi elementler için sağlıklı bir açıklama getiremez. Ek olarak bu gibi elementlerin nicel analizlerini yapmak genelde zordur. Bu yüzden, bu gibi metaldışı elementlere empürite yerine hafif alaşım elementleri olarak algılamak olayı daha basite indirgememizi sağlar.

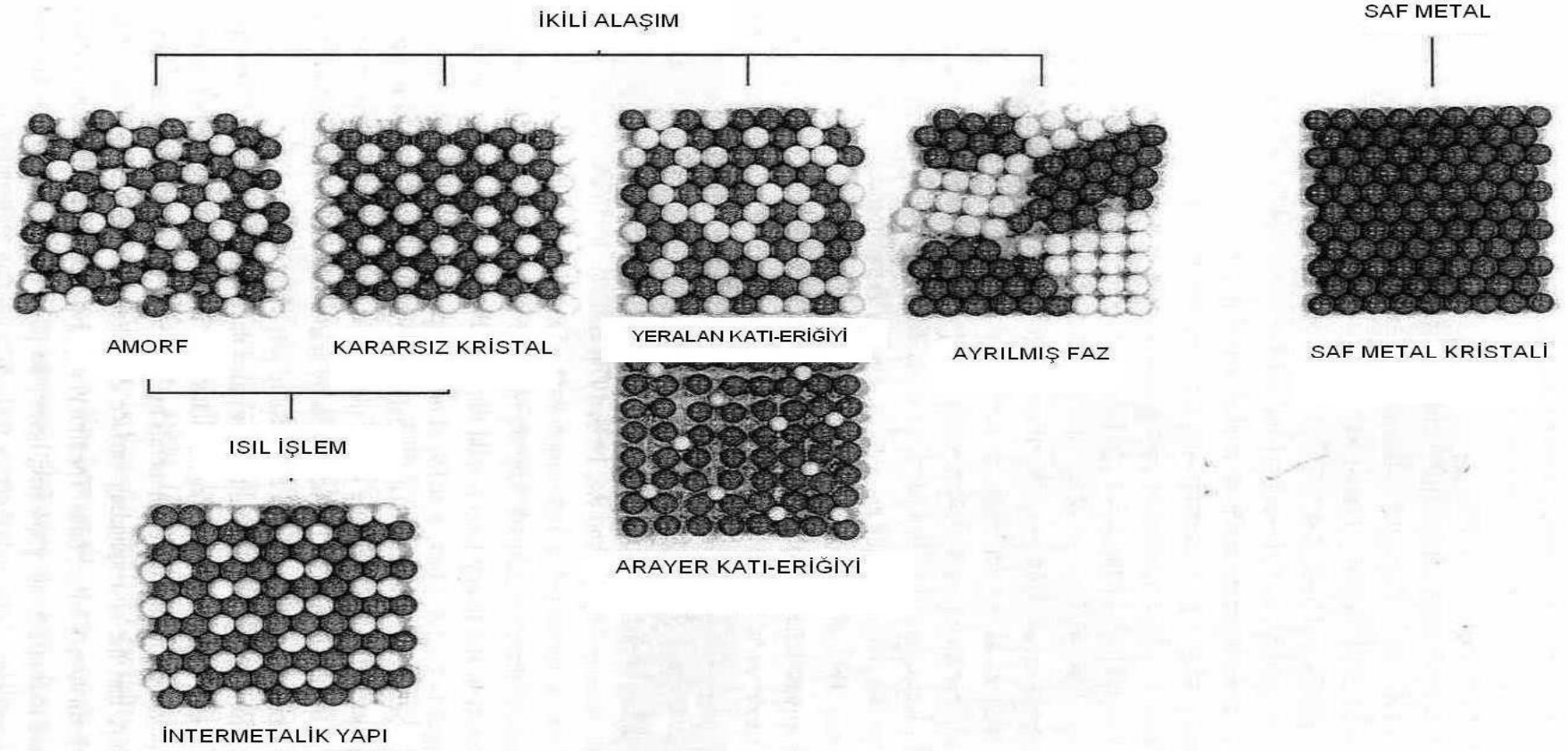
Kaplanmış filmlerin analizinde metalurjik konseptin eksik olduğunu görmemek imkansızdır. Kimyada yada elektrokimyada metal-metal bağına sahip atomlar metal olarak nitelendirilmektedirler, fakat Ni_3P yada Ni_3B gibi metal olmayan inorganik elementler içerebilirler. Metalurjik bakış açısına göre, metal olmayan elementler taşıyan bu organik bileşenler metaller, çoğu kez alaşımlar olarak algılanırlar. Anlaşılmalıdır ki depozit edilmiş metal filmler ancak metalurjik bir bakış açısıyla tam olarak algılanabilirler. Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş bu tip filmlerin tam olarak anlaşılamamasının nedeni olarak metalurjik bakış açısının eksik oluşu görülmektedir. Gerisch(1960) tarafından öngörülen bir modelde özel metal iyonlarının katotda indirgenmesi verilebilir. Buna rağmen bu önemli adım gözden kaçmıştır, bu adımda iyon değişimi sırasında büyük bir ısı enerjisi oluşabilir. Örnek olarak 1 ^0C 'lik elektrik şarjı 10^{16} atomun biriktirtilmesinden ortaya çıkacak enerjiye eşittir. Her redüklenen atomdan ısı üretildiği için katot yüzeyi yüksek derecede ısıtılması beklenir. Bu nedenle depozit edilen film yüzeyi sürekli bir su verme işlemine tabi olur. Buda yapısal olarak büyük etki yaratır (Watanabe, 2001).

4.4 KAPLANMIŞ FİLMLER İÇİN MKT

Elektrobiriktirmeyle üretilmiş filmlerin mikroyapıları (Şekil 4.1)'de görüldüğü gibi yedi ana grupta incelenebilir. Bununla birlikte her yapı türü kendi içersinde tek tek incelenebilir. Bunları sırasıyla açıklayalım.

4.4.1 Metalurjik Yapı:

(Şekil 4.3)'de metalurjik bir proseste bir metal veya metal alaşımlarında ortaya çıkabilecek mikroyapılar gösterilmektedir. Burada alaşım derken sadece metal-metal bileşenlerini içeren alaşımları düşünmemek gerekir, aynı zamanda metal-metal olmayan (B, P, As, N) sistemleride düşünmek gerekir. Hatta metal-hidrojen sistemleride alaşım olarak değerlendirilir. Hidrojen fiziksel özellikleri nedeniyle yapıyı ciddi biçimde etkiler. Şekil 4a'da saf bir metalin mikroyapısı görülmektedir. Genelde saf metallerin kristal yapıları değiştirilemez bunun yerine sadece tane boyutlarıyla oynanabilir. Faz değişimi olan bu tip metallerde mikroyapıyı elektrobiriktirme yöntemiyle değiştirmek mümkün olabilir. İkili alaşımların mikroyapıları (Şekil 4.3b-f)'te gösterilmiştir. (Şekil 4.3b)'deki alaşım bir ötektik alaşımıdır ve iki farklı faza ayrışır (Kaneo Y., 1992).

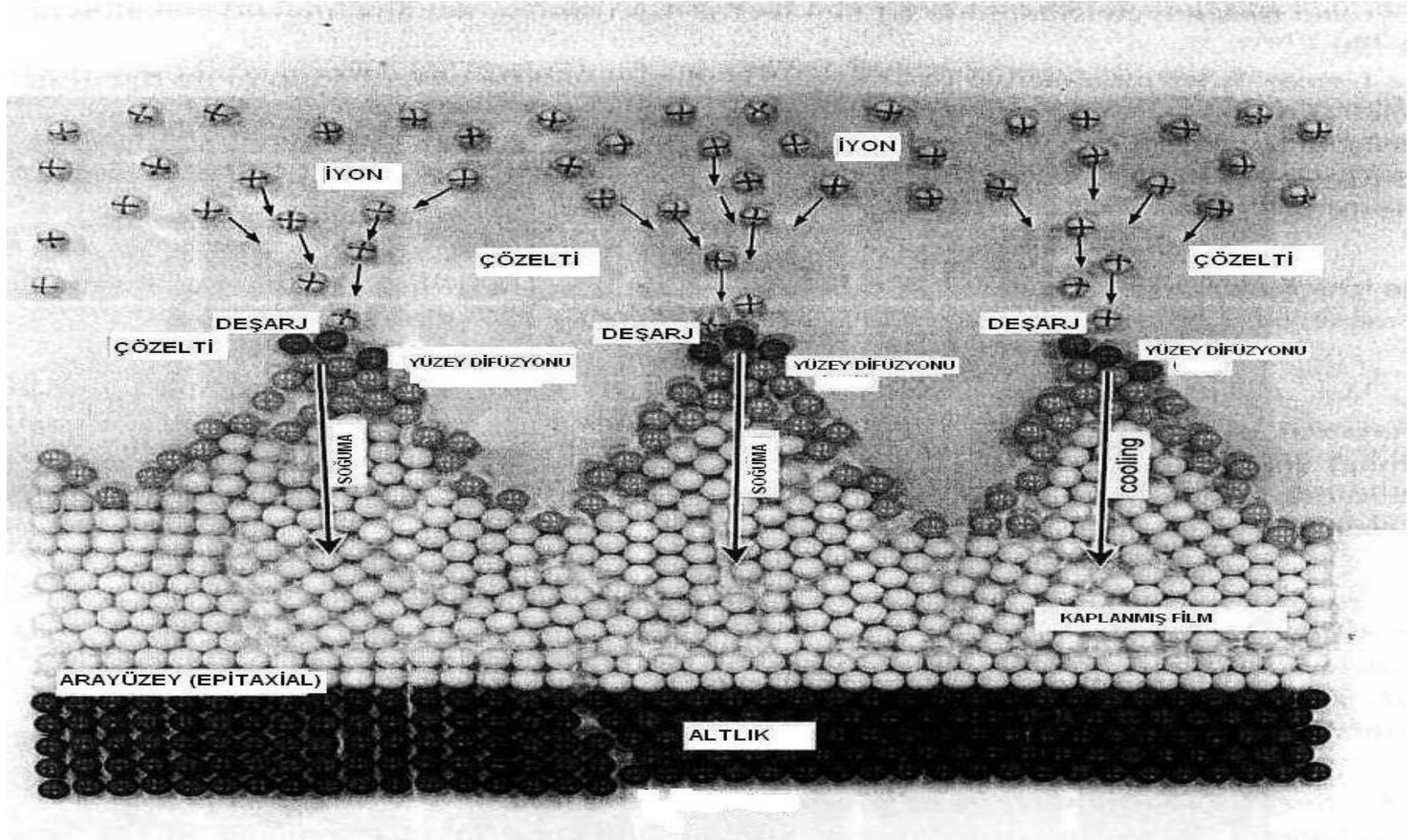


Şekil 4-3: Metalurjik işlemler sonucu ortaya çıkabilen çeşitli kristal yapılar (Kaneo Y., 1992)

Daha önce açıklandığı gibi kaplanmış filmler metalurjik malzemelerdir ve bu malzemelerin mikroyapıları onların faz diyagramlarıyla yakından ilgilidir. Yapılan birçok detaylı deneysel çalışmalar sonucu, bu malzemelerin faz diyagramlarındaki davranışlarının elektrobiriktirme yöntemiyle üretimleri sonucunda oluşan mikroyapılarla olan karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucu birçok eğilim ortaya konulmuştur. Eğer iki metalde düşük ergime sıcaklığına sahip ve verilen tüm kompozisyon oranlarında yakın çözünme oranlarına sahip iseler, biriktirme sonunda filmin son mikroyapısı aynı malzemenin ikili faz diyagramında gösterilen yapıyla aynıdır. Fakat, eğer kullanılan metal bileşenlerin ergime sıcaklıkları fazla ve intermetalik bir bileşik oluşturuyorlar ise, biriktirme sonucu oluşan yapı sıklıkla çok karmaşık ve ikili denge diyagramında gösterilen yapıdan çok farklıdır. Bu uyumsuzluk yapıda beklenen intermetalik bileşen, yapıda oluşan kararsız ara fazlar yada amorf fazlar ve aşırı doymuş fazların oluşumuyla açıklanabilir. Film yapısı içerisinde oluşan kararsız fazlar genellikle X-ray difraksiyon piklerini etkilemez. Bununla birlikte kararsız yapılar daha sonra ısıtılma işlemleri ile daha kararlı yapılara dönüşebilirler (Kane Y., 1992).

Elektrobiriktirme işlemi sonucu neden kararsız ve amorf fazların oluştuğu şöyle açıklanabilir, elektrobiriktirme prosesi bir enerji alış veriş prosesisidir ve burada atom başına birkaç eV miktarında bir metal iyonları alış veriş olur burada atom başına 10 000 C°'a karşılık gelen bir değerdir. Daha ileri olarak, elektrolit ile altlık arasında 10^7 V/cm'lik bir elektrik alanı olduğu için joule ısınmasında oluşur. Her bir metal atomu indirgendiği zaman yüksek ısıda bir adatom oluşur. Bu yolla, yüksek ısıda adatomlar yüzeye difüzyon yoluyla dağılırlar ve sonunda katı bir film oluştururlar (Şekil 4.4) (Watanabe, 2001). Katı film yüksek sıcaklıkta oluşmasına rağmen kararlıdır. Aynı zamanda ara yüzeyde oluşan bu sıcaklık çözelti içersine ve altlık üzerine dağılır. Çözelti sıcaklığı genelde oda sıcaklığında yada 100 C° civarında tutulur. Çözeltinin ısı kapasitesi genelde çok iyidir ve elektrobiriktirme çözeltisinin soğuması çok etkilidir (Watanabe, 2001).

Yüksek ergime ısıda saf metaller yüksek soğuma oranlarına sahiptirler. Bu oran, çok fazla çekirdeklenmeye burada ultra-ince yapıda tanelerin oluşmasına sebep olur. Buna uygun olarak düşük ergime sıcaklıklı metaller difüzyon hızının az oluşuna bağlı olarak yavaş soğuma eğilimindedirler. Bu yüzden bu tip metallerin yapısal dönüşümleri sonucu büyük taneler ortaya çıkar. Filmin saflık derecesinde bu adatomların difüzyon yolunu etkiler ve dolayısıyla tane boyutunda film saflığından etkilenir. Film ne kadar saf olursa tanelerde o kadar büyük olur.



Şekil 4-4: Elektrobiriktirme prosesi sırasında saf bir metalin kristal yapısının oluşumu (Watanabe, 2001)

Alaşım sistemlerinde, katottaki ani soğuma kaplanmış filmlerin mikroyapılarında ek değişimlere neden olmaktadır. İntermetalik fazlarının bileşiminin yakınında olan alaşımlar için, bu intermetalik bileşenin kristalleşmesi için gereken süre ve enerji boyunca oluşum sürer. Ani soğumaya bağlı olarak gerekli dönüşüm enerjisi sağlanamazsa, oluşması gereken bileşen oluşamaz. Bunun yerine, bu alaşımın kararsız yapısı ya da amorf fazı oluşur (Watanabe, 2001). Daha önceden rapor edilmeyen yada beklenmeyen difraksiyon pikleri ortaya çıkar. Bazen aşırı doymuş katı-eriyikler ortaya çıkar. Elektrobiriktirme çözeltisi sıcaklığı ve biriktirme artık-potansiyeli bu tip dönüşümler için ek enerji kaynaklarıdır ve son kristal yapı oluşumu için hesaba katılması gereken faktörlerdir.

Yukarda belirtildiği gibi elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmler metalurjik malzemeler olmalarının dışında süper-soğutulmuş katılardır. Bu yüzden, bu filmler kendi yapılarında bulundurdıkları metallerin faz diyagramlarında gösterilen mikroyapılarda olmayabilirler. Bu şu şekilde özetlenebilir, kaplanmış filmlerin mikroyapıları, filmlerin temel olarak içerdikleri elementler ve bu elementlerin kompozisyonları tarafından kaplama koşullarına bağlı olmaksızın belirlenir.

Burada “temel olarak” sözcüğü yüksek artık-potansiyelinin veya çözelti sıcaklığının atomlara ekstra enerji tedarik ederek mikroyapıyı etkileyebilir olmasını vurgular. Çözelti karıştırması da biriktirme oranını veya indirgenmiş adatomların soğuma etkilerini etkileyerek final mikroyapıyı etkileyebilir (Riehemann W. 2008).

4.4.2 Yüzey Morfolojisi:

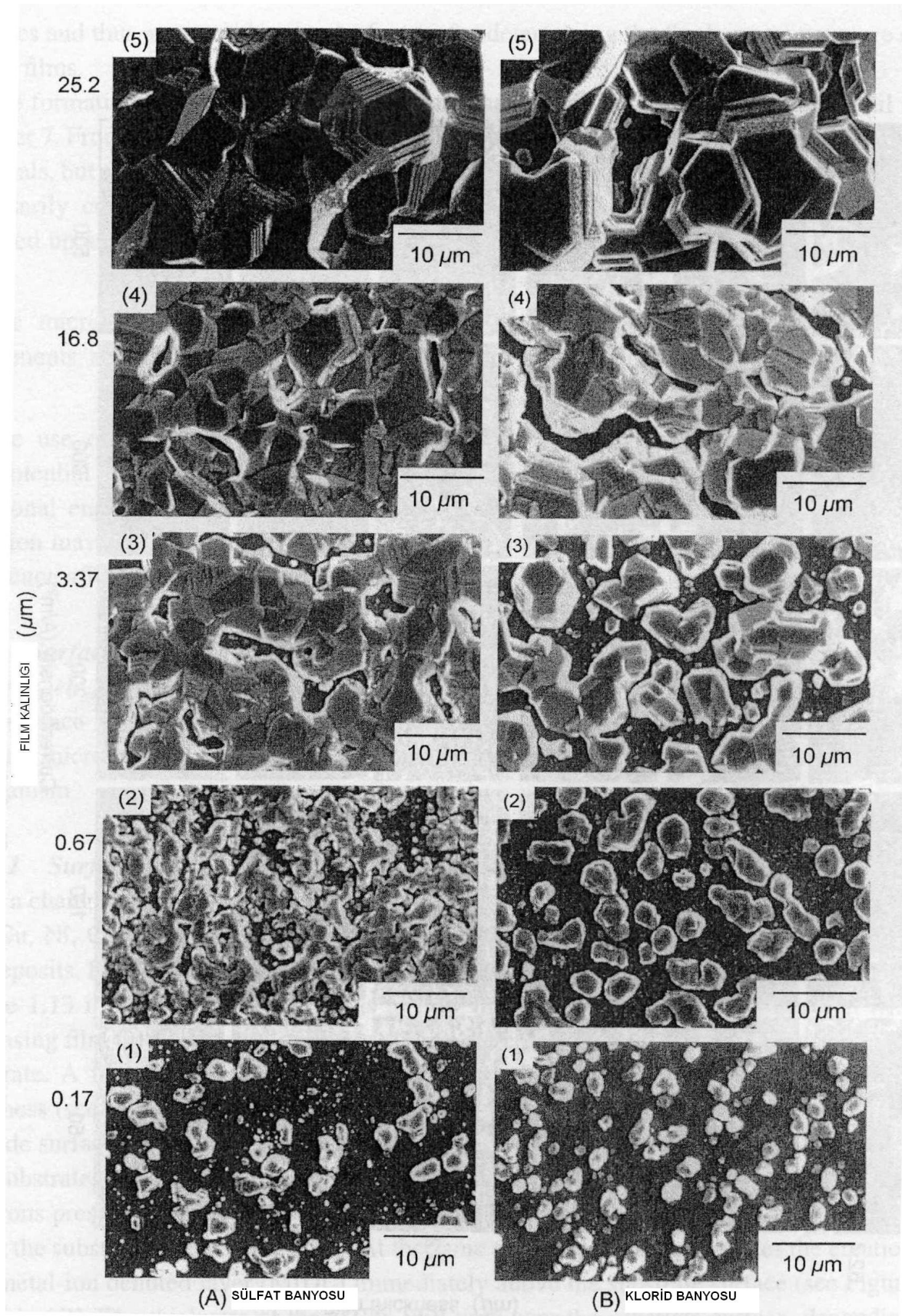
Kaplanmış filmlerin yüzey morfolojisi, kaplama parametreleri etkisiyle değişkenlik gösterir. Çeşitli morfolojik değişimler ve bu değişimlerin nedenlerini ve mekanizmalarını açıklayacağız.

4.4.2.1 Yüzey Morfolojisinin Artan Film Kalınlığıyla Değişmesi:

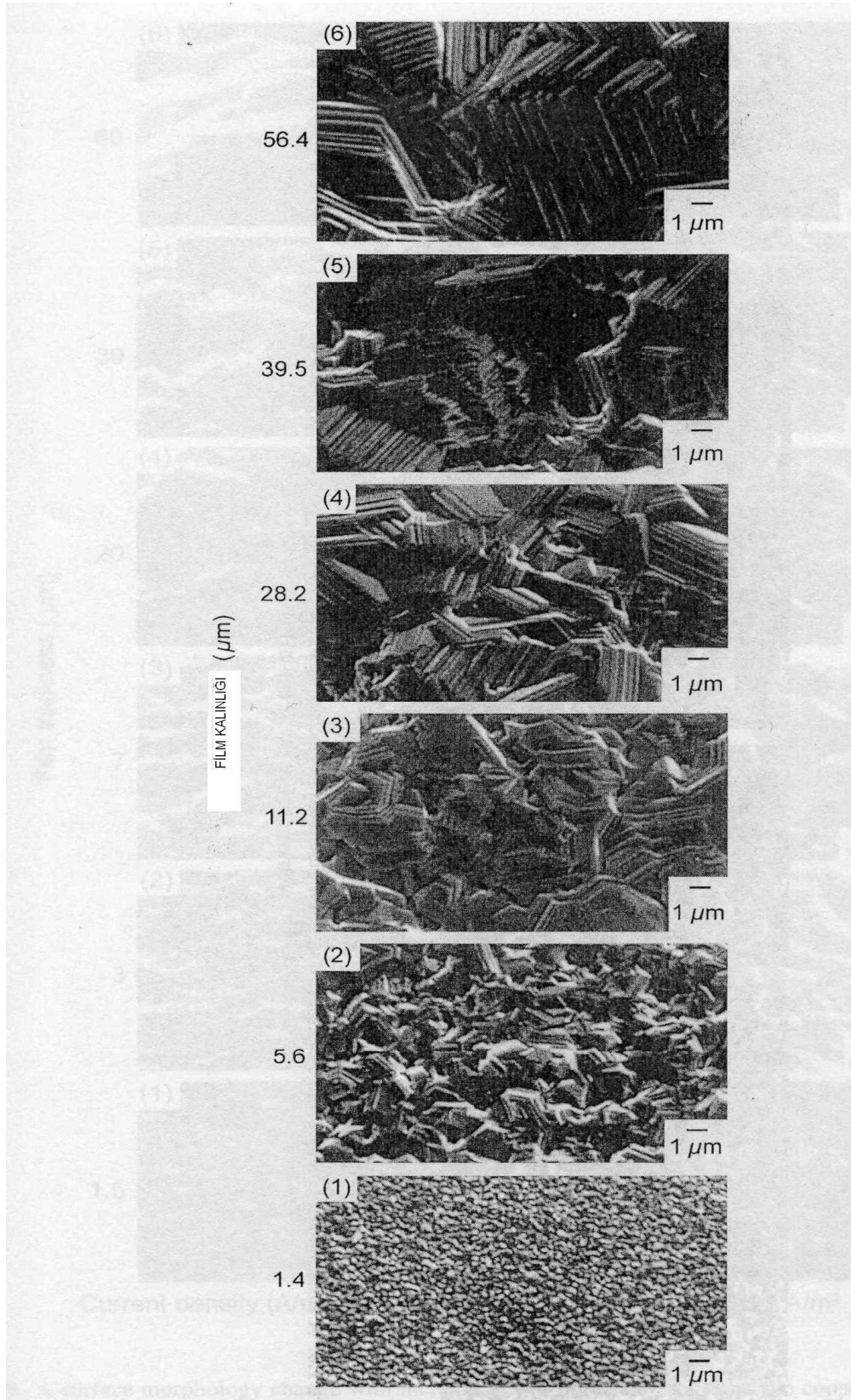
Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş Sn, Cd, Zn, Ag, Cu, Ni, Co ve Fe filmlerinin artan film kalınlığıyla birlikte yüzey morfolojilerinin değişimi (şekil 4.5)-(şekil 4.12) arasında gösterilmiştir. Amorf altlık malzemeler tüm biriktirmeler için ortak olarak kullanılmıştır. Tüm biriktirmelerde yüzey düzensizlikleri artan film kalınlığıyla artış göstermiştir. (şekil 4.13)’de, bahsedilen bu yüzey düzensizliklerinin artan film kalınlığıyla artışının mekanizması

gösterilmiştir. (Şekil 4.13a)'da altlığın kesit görünüşü verilmiştir. Biriktirmeye başladıktan hemen sonraki oluşan film düz ve üniformdur (Şekil 4.13b). Katot yüzeyindeki çözelti kompozisyonu tüm elektrolit ile aynıdır. Altlığa potansiyal uygulandıktan hemen sonra, katot yüzeyine yakın olan metal iyonları katottaki elektronlar tarafından indirgenir. Bu redüksiyon altlık yüzeyini üniform olarak kaplayan ince taneli bir metal filmin oluşumunu sağlar. Aynı anda bu indirgenme, altlık yüzeyinin hemen üzerinde metal iyonlarından arındırılmış bir bölge (MIDL) oluşumuna neden olur (Şekil 4.13b-d). Altlık yüzeyi üzerindeki bu bölgenin kalınlığı indirgenme olayının genişliğine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu bölgedeki kalınlık değişimi metal biriktirmesini yakından etkiler. Aşıkârdır ki metal iyonlarının indirgenme prosesi artık üniform olarak gerçekleşmek yerine altlık yüzeyindeki seçilmiş noktalarda yoğunlaşacaktır. Bu noktalarda artan indirgenme olayları, anyon tedarikini ve kation emisyonunu arttırılmasıyla elektrot reaksiyonunda bir artışa neden olan ısı artışına neden olur. Bu gibi aktif bölgelerde daha çok atom depozit olur. Buda lokal olarak film kalınlığını arttırır. Fakat diğer bölgelerde oluşmayan metal iyon indirgenmesi sonucu film depozisyonu oluşmaz. Bu gibi lokal iyon indirgenmeleri zaman içerisinde yüzey pürüzlülüğünü destekler (Watanabe, 2001).

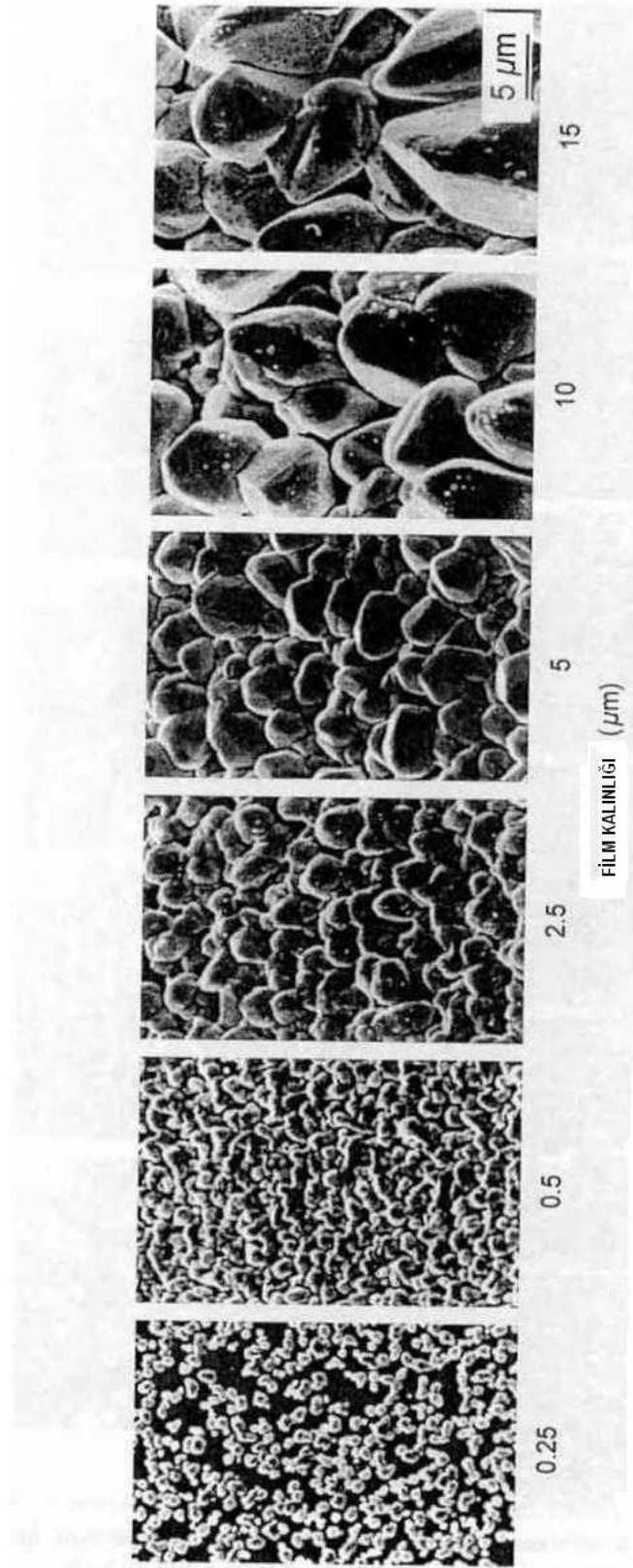
Şekil 4-5: Amorf bir altlık üstüne depozit edilen elektrolitik bir kalay filmin morfolojisinin film kalınlığına göre değişimi (Watanabe, 2001)



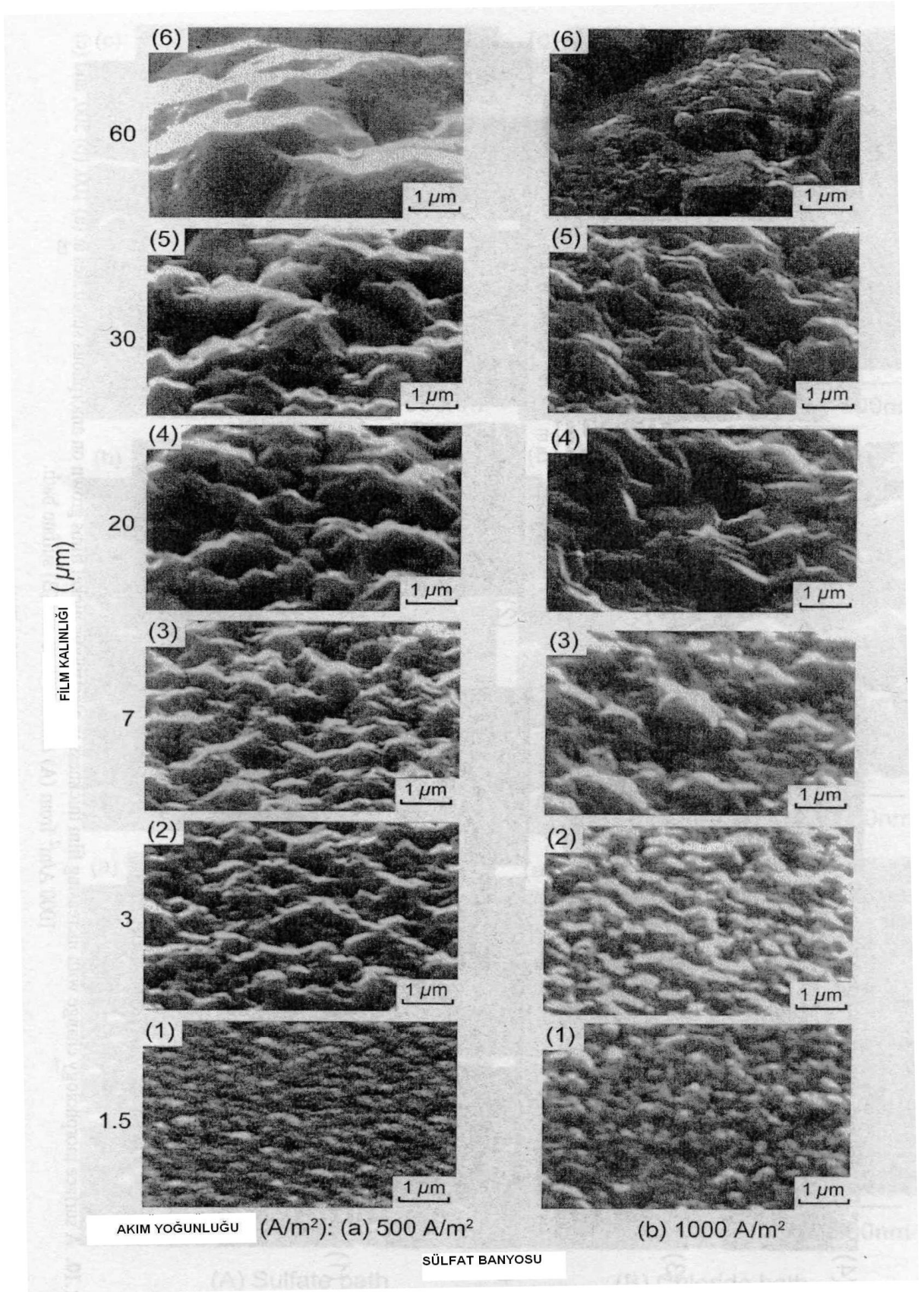
Şekil 4-6: Amorf altlık üzerine depozit edilen elektrolitik kadmiyum filminin yüzey morfolojisinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)



Şekil 4-7: Elektrobiriktirme yöntemiyle 100 A/m^2 'lik sabit akım yoğunluğu ile amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik çinko filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

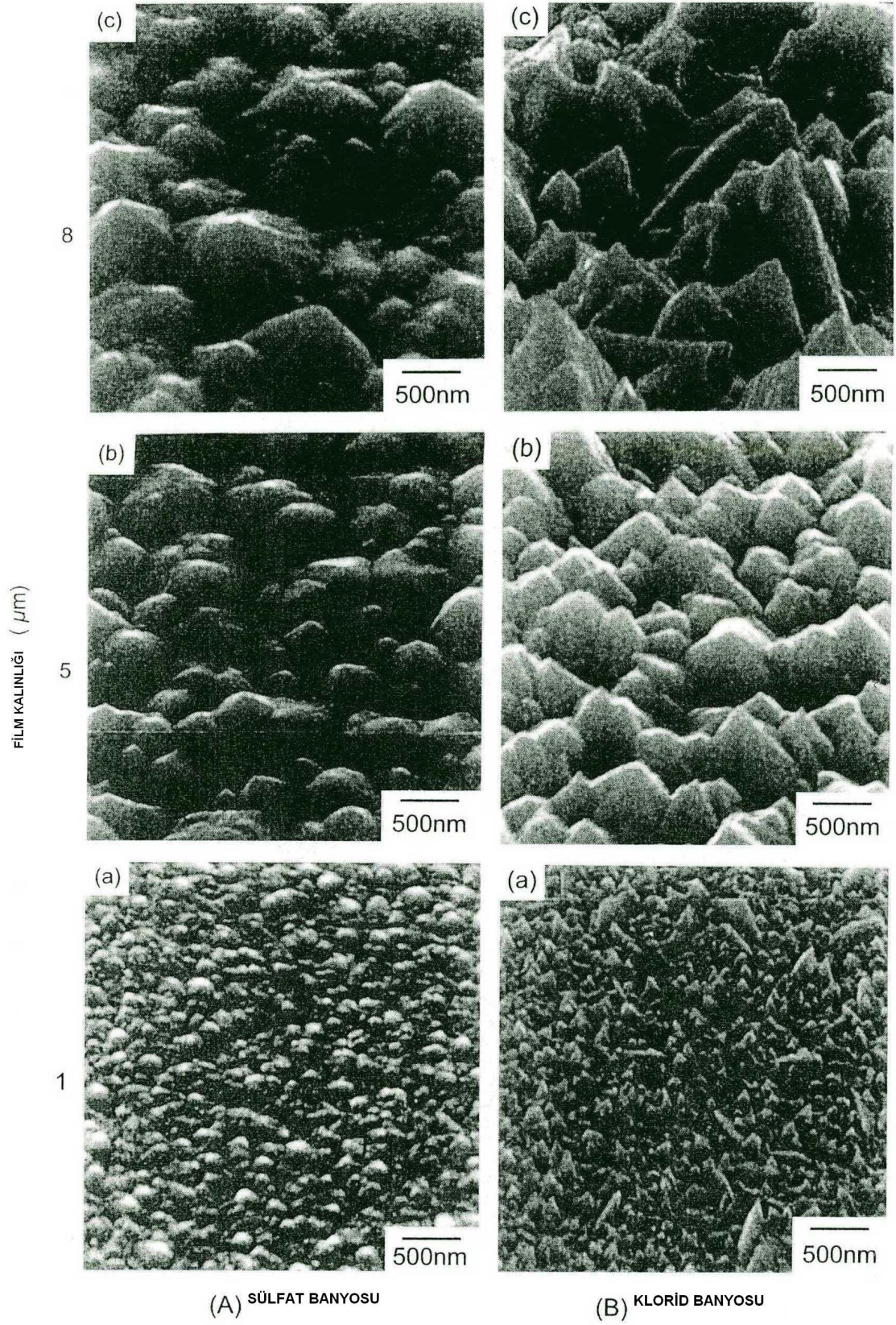


Şekil 4-8: Elektrobiriktirme yöntemiyle 150A/m^2 'lik sabit akım yoğunluğu ile amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik gümüş filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)



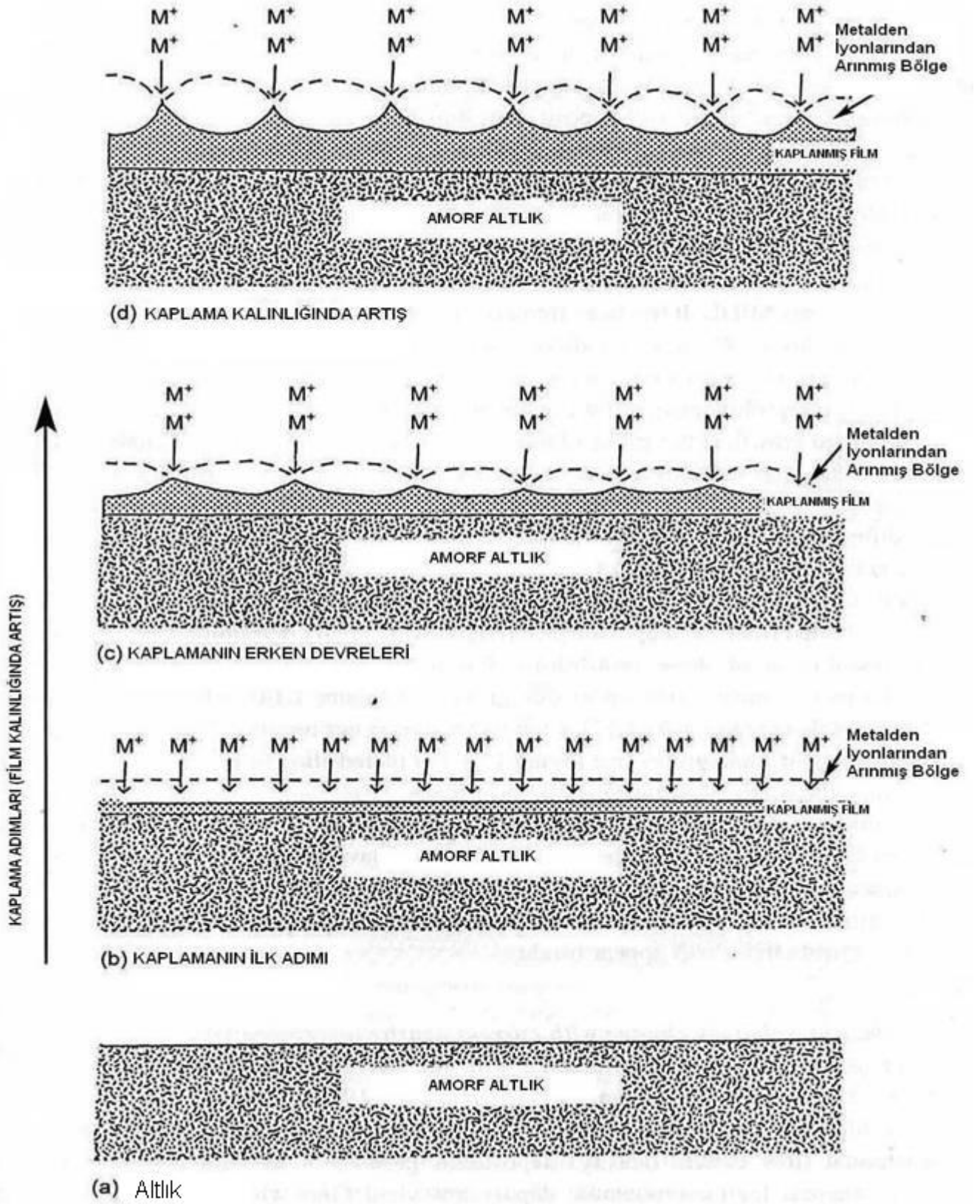
Şekil 4-9: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik bakır filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

Şekil 4-10: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik nikel filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)



Şekil 4-11: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik kobalt filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

Şekil 4-12: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Fe filmlerin yüzey morfolojilerinin artan film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)



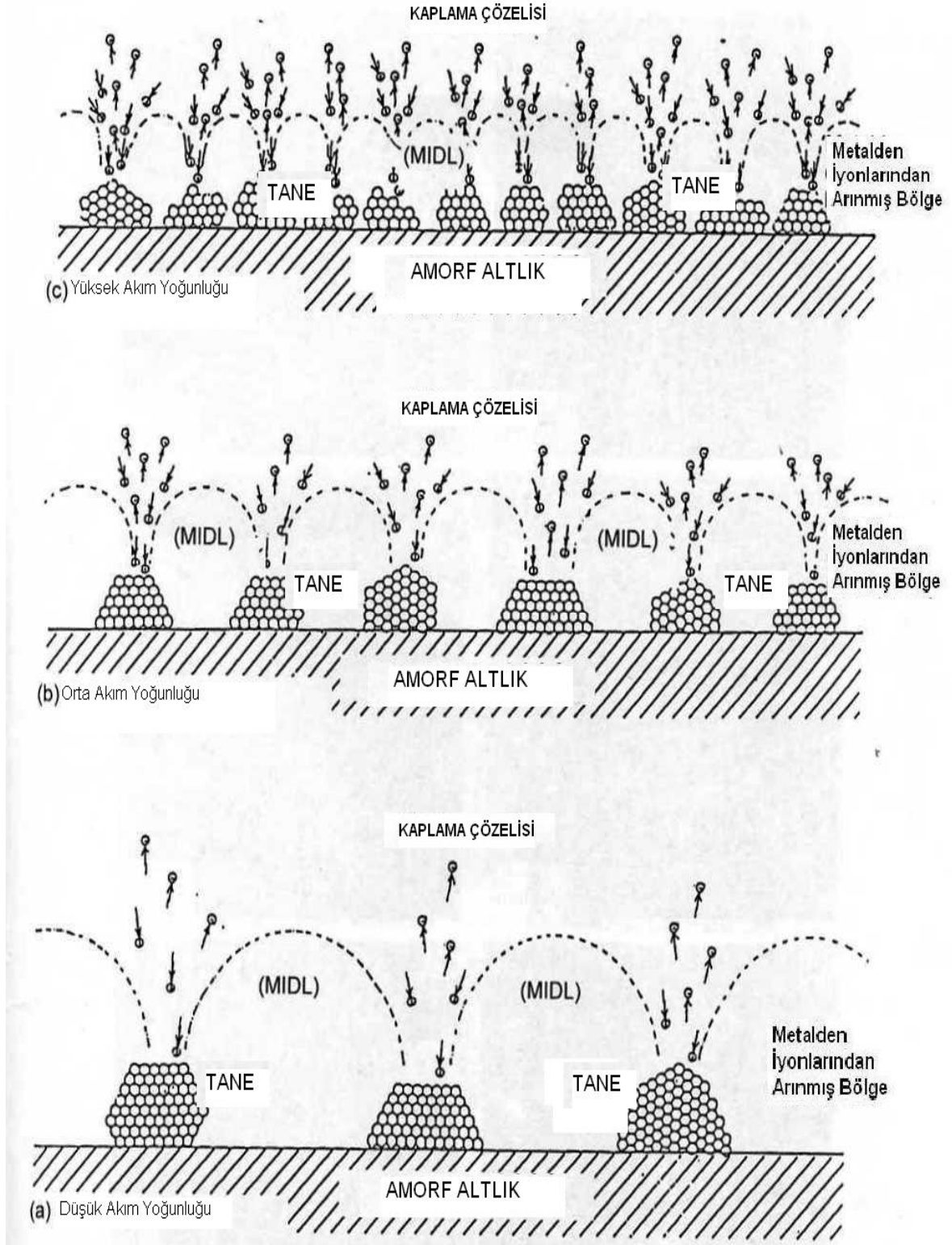
Şekil 4-13: Elektrobiriktirme prosesi esnasında film kalınlığı artışına paralel yüzey düzensizliklerinde meydana gelen artış mekanizması (Kaneo Y., 1992)

Yukarıda açıkladığımız resim içersinde artan film kalınlığıyla yüzey pürüzlülüğünün artış mekanizmasını açıklamış olduk. (Şekil 4.13b-d) gösterilen noktalı alanlar (MIDL) temsil etmektedirler. Metal iyonlarının tedarik edilmesinde difüzyon tabakasının kullanıldığı düşünülmektedir. Fakat bizim ulaştığımız daha farklı bir metal tedarik teorisi var. Bu teoriye göre, katot yüzeyinde birbirinden farklı iki bölge bulunmaktadır. Bunlardan biri metal iyonlarının tedarik edildiği (çıkıntı) ve diğeri ise metal iyonlarının tedarik edilemediği (vadi) bölgelerdir. Vadi bölgelerinde film büyümesi sadece çıkıntı bölgelerinden gelen artık atomların bu bölgeye akması sonucu olur. Akış mesafesi adatomların yüzey difüzyonuyla yol aldığı ortalama yola eşdeğerdir. Bu mesafe çıkıntı bölgelerinin şeklini belirler; difüzyon mesafesinin kısa oluşu çok çıkıntılı yapının oluşumunu sağlar. Buna ters olarak, difüzyon mesafesi uzun olursa daha yuvarlak çıkıntılı bölgeler oluşur. Uzun difüzyon mesafesi, noktasal çıkıntılı bölgelerin şekillerini eşdeğer fakat daha yuvarlak bölgelere dönüştürerek kristallerin yüzey enerjilerinin azalmasına imkân tanır. Yüzey pürüzlülüğü son olarak çıkıntıların sayısı, şekli ve dağılımına bağlıdır. Düşük ergime sıcaklığına sahip metaller için (Şekil 4.5–4.8) her çıkıntı bir taneden oluşur (Şekil 4.14), fakat bu yüksek ergime sıcaklığına sahip metaller (Şekil 4.9–4.12) için her çıkıntı taneler topluluğundan oluşur şeklindedir. Alaşımların yüzey pürüzlülüklerini çoğu kez çok kristalli taneler belirler.

Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri dalgaboyu yada dalga yüksekliği terimleriyle ifade edilir. Örnek olarak, eğer yüzey pürüzlülük değeri görülebilir ışığın dalga boyundan büyük ise film yüzeyi ışığı rastgele dağıtarak yüzeyin yarı parlak yada mat görünmesine sebep olur. Görülebilir ışık dalga boyutundan daha büyük dalga boyutunda kaplamalara sahip olan filmlerin yüzeyleri ise parlak görünür (Watanabe, 2001).

4.4.2.2 Yüzey Morfolojisinin Akım Yoğunluğu İle Değişimi:

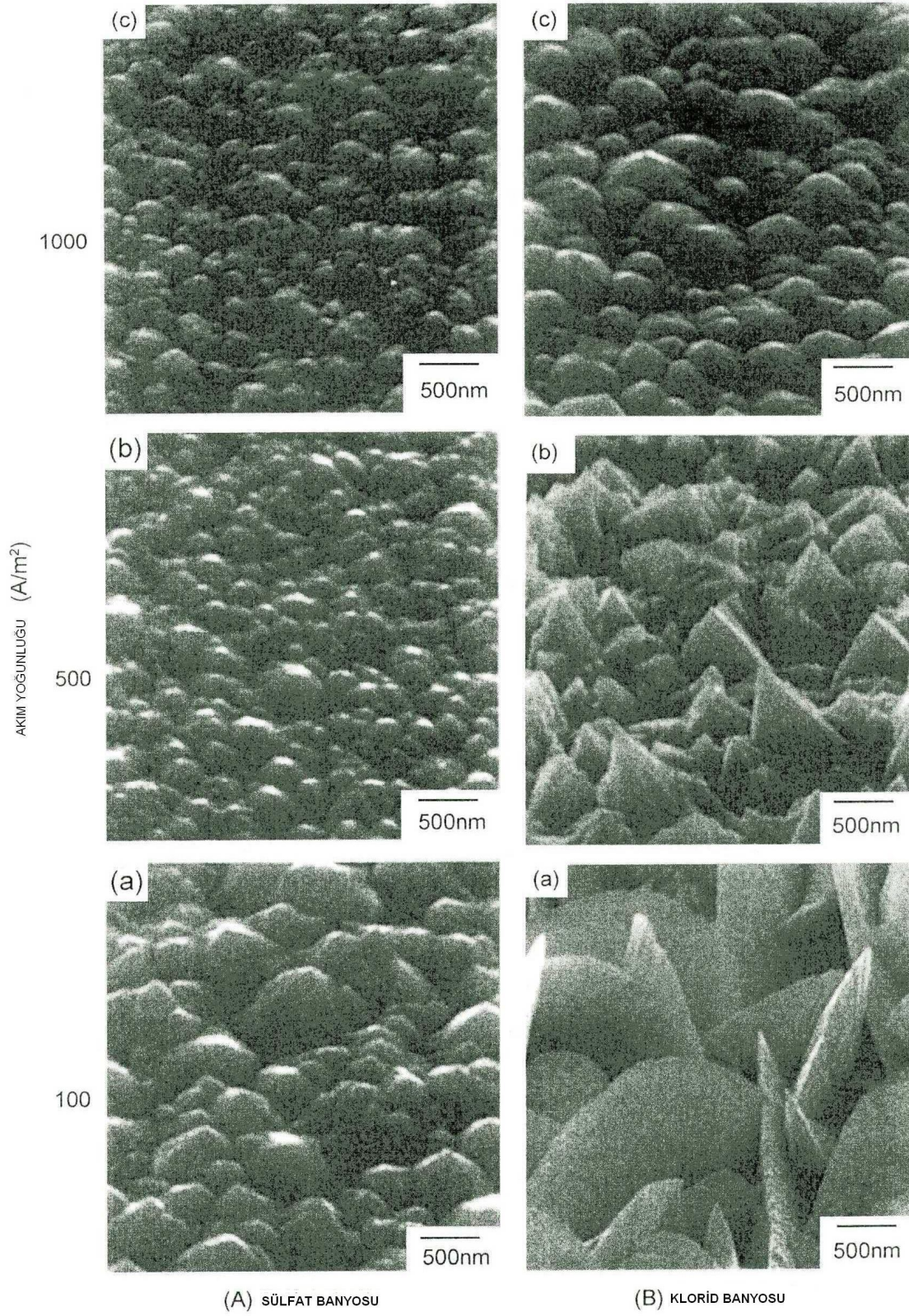
Yüzey pürüzlülüğünün artık-potansiyel ile değiştiği birçok çalışmada söylenmiştir (Ohno ve Haruyama, 1991; Winand, 1994). Buna ek olarak, yüzey pürüzlülüğü düşük artık-potansiyellerde yüksek ve yüksek artık-potansiyellerde düşüktür. Düşük artık-potansiyelli (Akım yoğunluğu) biriktirme prosesleri büyük yüzey düzensizliklerine sahip filmler üretirken, yüksek artık-potansiyelli proseslerden daha düzgün yüzeyler elde edilmektedir. Bu trend kalınlıkları $2,6 \mu$ 'nin altında olan nikel filmleri (Şekil 4.10), kobalt filmleri (Şekil 4.15), Kadmiyum filmleri (Şekil 4.16) ve gümüş filmleri (Şekil 4.17) ile yapılan çalışmalardan elde edilmiştir.



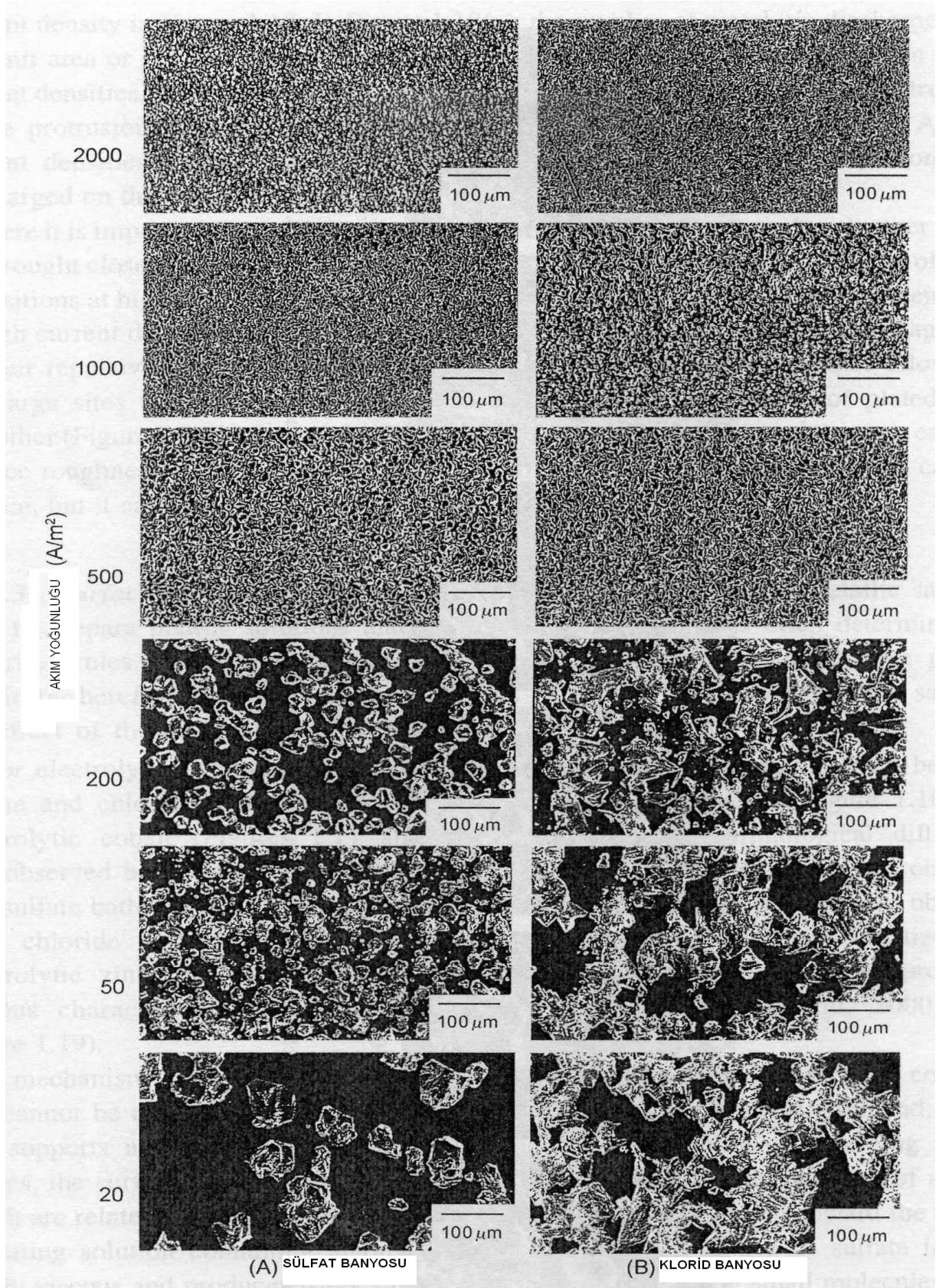
Şekil 4-14: Elektrobiriktirme prosesi sırasında değişen akım yoğunluğuna bağlı olarak düşük ergime sıcaklıklı metallerin kristal yapıları ve yüzey morfolojilerinin oluşum şekillerinin şematik diyagramı yardımıyla gösterimi (Kaneo Y., 1992)

Yüzey pürüzlülüğündeki değişimin artık-potansiyelle ilgisi olduğuna inanılmaktadır. (Şekil 4.18)'da yüzey pürüzlülüğünün akım yoğunluğu ile nasıl değiştiği gösterilmektedir. (Şekil

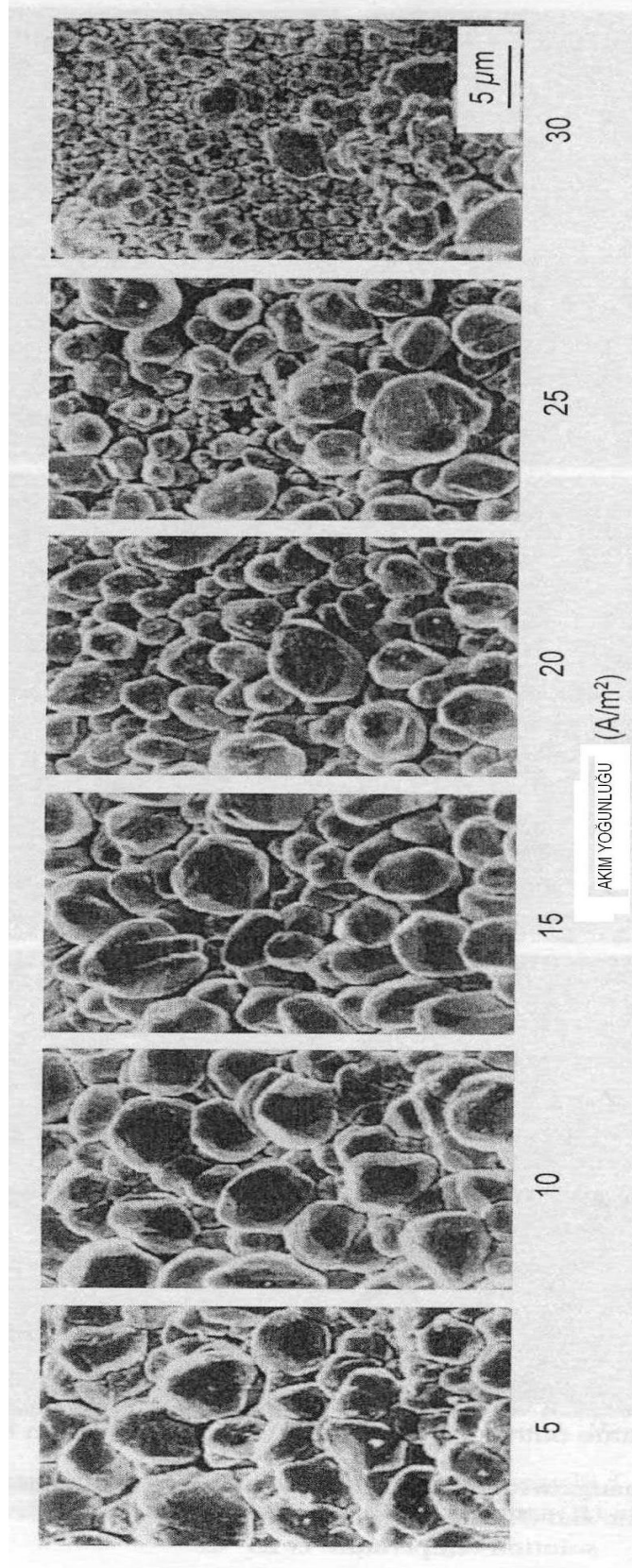
4.18a)'da düşük akım yoğunluklarında metal iyonlarının yüklerini boşaltma olayının çok küçük boyutlarda gerçekleştiği görülmektedir. Düşük akım yoğunluklarında bile metal iyonlarının yük değişimi tercihli olarak çıkıntı bölgelerinde olmaktadır. Bu çıkıntılar büyüyerek sonunda yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip filmlerin oluşmasına sebep olurlar. Yüksek akım yoğunluklarında (Şekil 4.18b-c), yüksek sayıda metal iyonlarının katot yüzeyinde yük boşalttıkları görülür (Watanabe, 2001).



Şekil 4-15: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 5 μm kalınlığındaki elektrolitik Kobalt filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi (Watanabe, 2001)

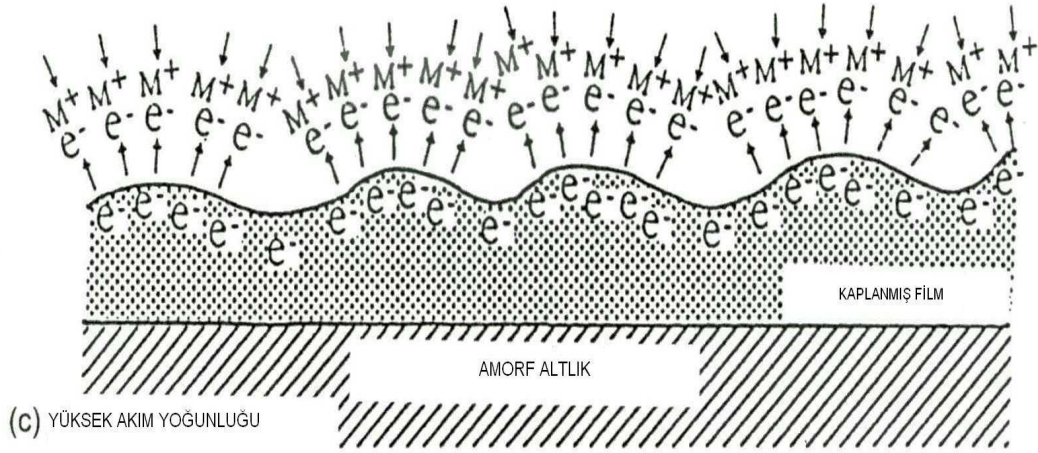


Şekil 4-16: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 6,73 μm kalınlığındaki elektrolitik Kadmiyum filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi (Watanabe, 2001)

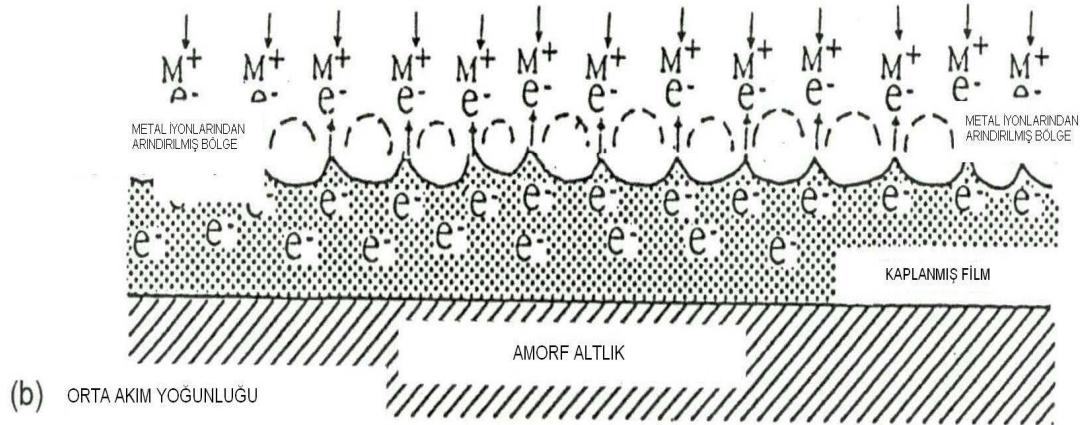


Şekil 4-17: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 10 µm kalınlığındaki elektrolitik Gümüş filmlerin yüzey morfolojilerinin artan akım yoğunluğu ile değişimi (Watanabe, 2001)

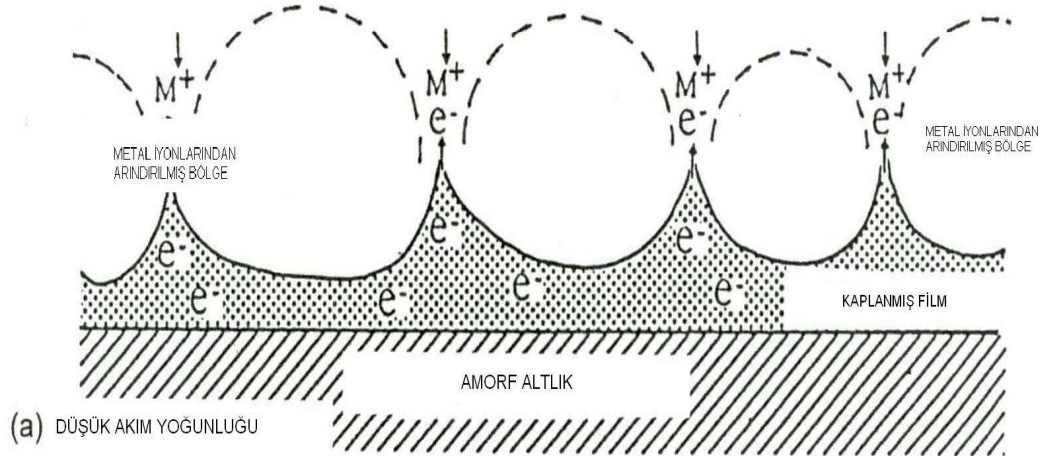
KAPLAMA ÇÖZELTİSİ



KAPLAMA ÇÖZELTİSİ



KAPLAMA ÇÖZELTİSİ



Şekil 4-18: Akım yoğunluğunun değişiminin yüzey morfolojisi üzerine etkisini gösteren şematik bir diyagram (Watanabe, 2001)

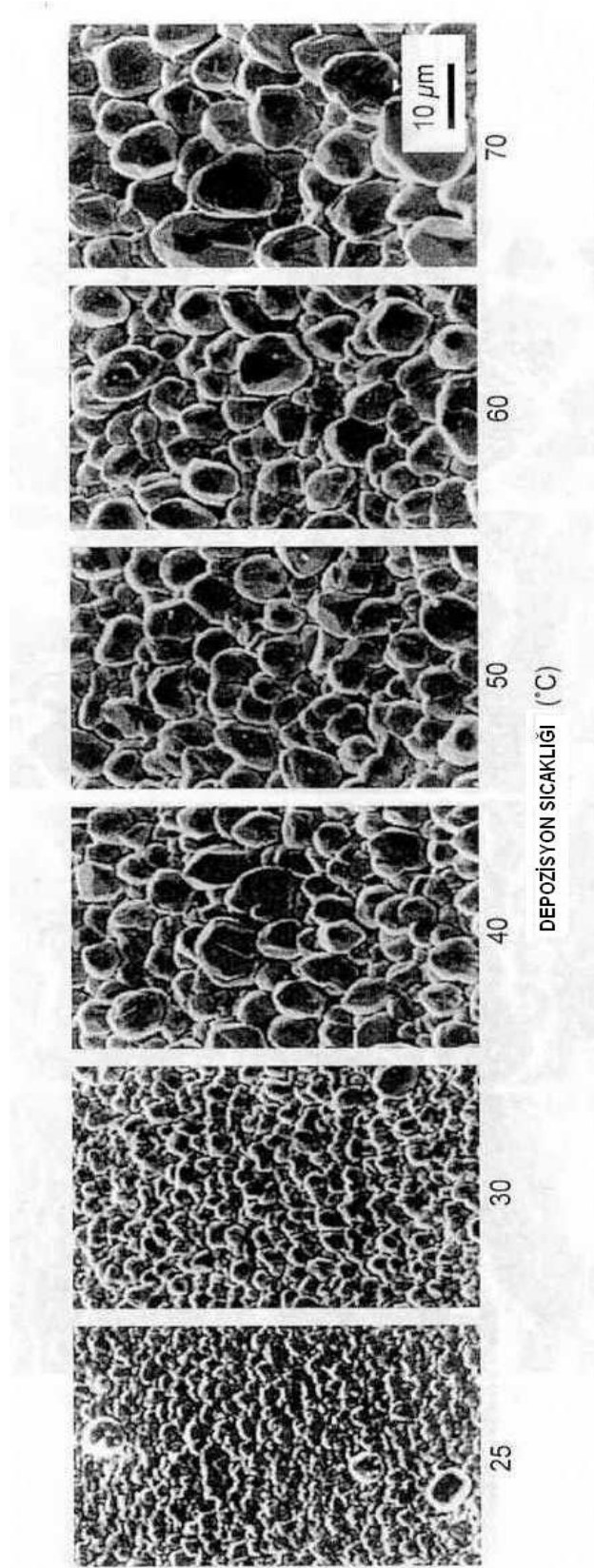
Burada hatırlanması gereken en önemli kural, aynı yüklenmiş partiküllerin birbirlerine yaklaştırıldığı zaman birbirlerini itme eğiliminde olmalarıdır. Bu yüksek akım yoğunluklu biriktirme işlemlerinde ne kadar doğru olduğunu göstermektedir. Yüksek akım yoğunluklarında meydana gelen yüksek yoğunluklu metal iyonları ve elektronlar yukarıda bahsedilen item kuvvetiyle yüzey üzerine dağılırlar. Bu itme gücü film büyümesinin daha üniform olmasını sağlar bu sayede de film yüzeyi daha pürüzsüz olur (4.18b-c). Buradan elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin yüzey pürüzlülüğünü etkileyen bir faktöründe akım yoğunluğu olduğu sonucunu çıkarabiliriz (Watanabe, 2001).

4.4.2.3 Yüzey Morfolojisinin Çözelti Sıcaklığı İle Değişimi:

Çözelti sıcaklığının yüzey morfolojisine etkisi (Şekil 4.19)'deki gümüş ve (Şekil 4.20)'deki Nikel filmleri yardımıyla gösterilmiştir. Çözelti sıcaklığı yüzey morfolojisine etki eden birkaç önemli faktörden biridir. Yüksek çözelti sıcaklıkları genel olarak pürüzlü yüzeye sahip film oluşumuna yol açarlar. Düşük ergime sıcaklığına sahip elektrolitik gümüş filmlerinde çözelti sıcaklığının artışına paralel olarak tanelerde irileşir (Şekil 4.19). Çözelti sıcaklığının artışına bağlı olarak tanelerin büyümesi metal iyonlarının tedarik hızının artışı ile katyonların artan difüzyon mesafesi ile ve adatomların yüzey üzerindeki difüzyon ile kat etmeleri gerek yolların uzaması ile yakından ilgilidir (Watanabe, 2001).

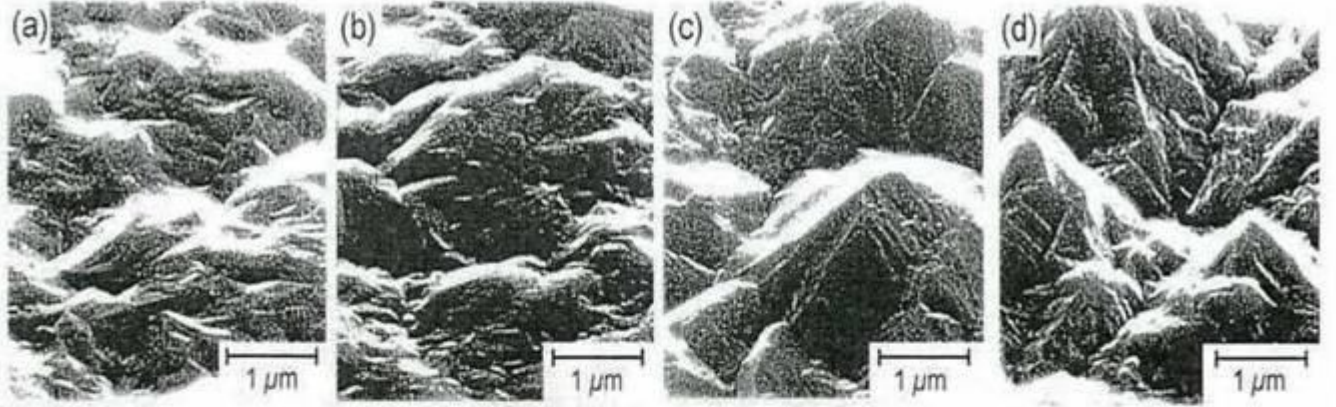
4.4.2.4 Yüzey Morfolojisinin Çözelti Hareketi İle Değişimi:

(Şekil 21) klorid banyosundan üretilmiş elektrolitik nikel'in yüzey morfolojisinin çözelti karıştırmasıyla nasıl değiştiğini göstermektedir. Karıştırma manyetik bir karıştırıcı vasıtası ile değiştirilmiştir. Çözeltisi karıştırılmadan biriktirmesi yapılan bir nikel filmde birçok yüzey pürüzlülüğü görülmüştür (Şekil 21a). Karıştırma hızının çok yüksek oluşuda yan yüzeylerde ikincil pürüzlülüklere neden olur (Şekil 21b-d). Bu ikincil pürüzlülükler metal iyonlarının çok fazla difüze olmasından ileri gelir (Watanabe, 2001).

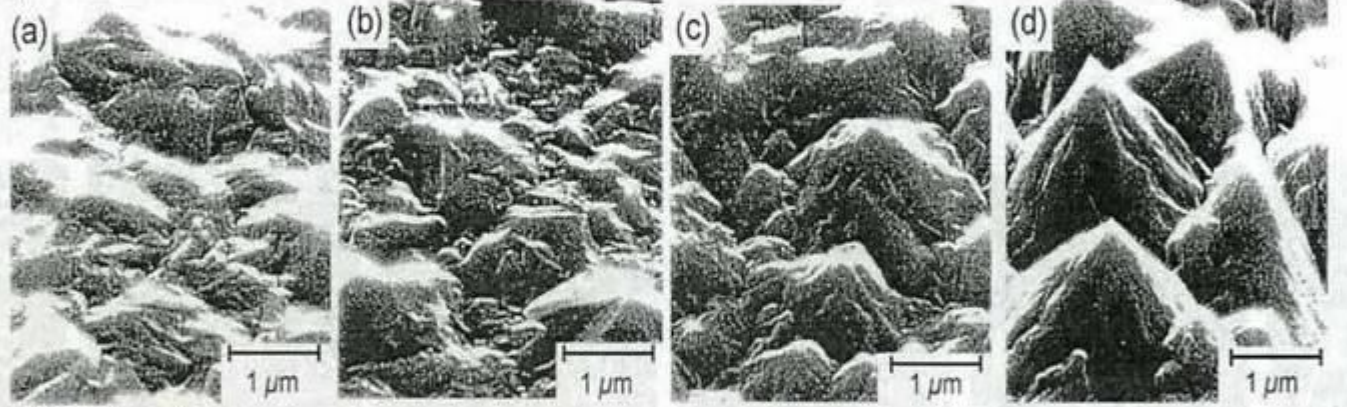


Şekil 4-19: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen 10 µm kalınlığındaki elektrolitik Gümüş filmlerin Kristal boyutlarının artan çözelti sıcaklığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

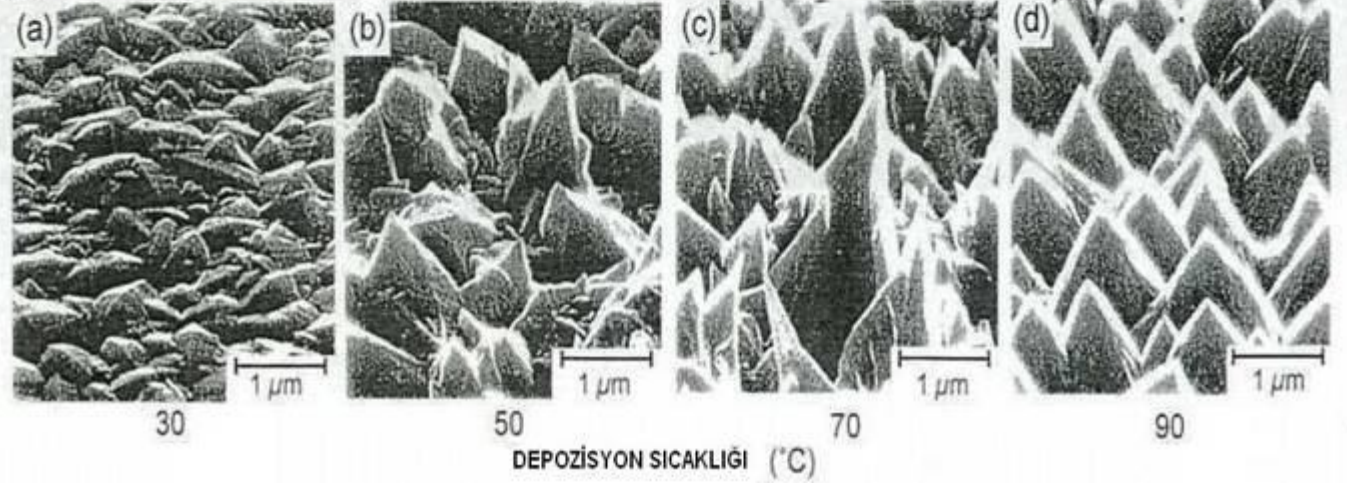
(A) Sülfat Banyosu



(B) Watts Banyosu



(C) Klorid Banyosu



Şekil 4-20: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Nikel filmlerin yüzey morfolojilerinin artan Biriktirme sıcaklığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

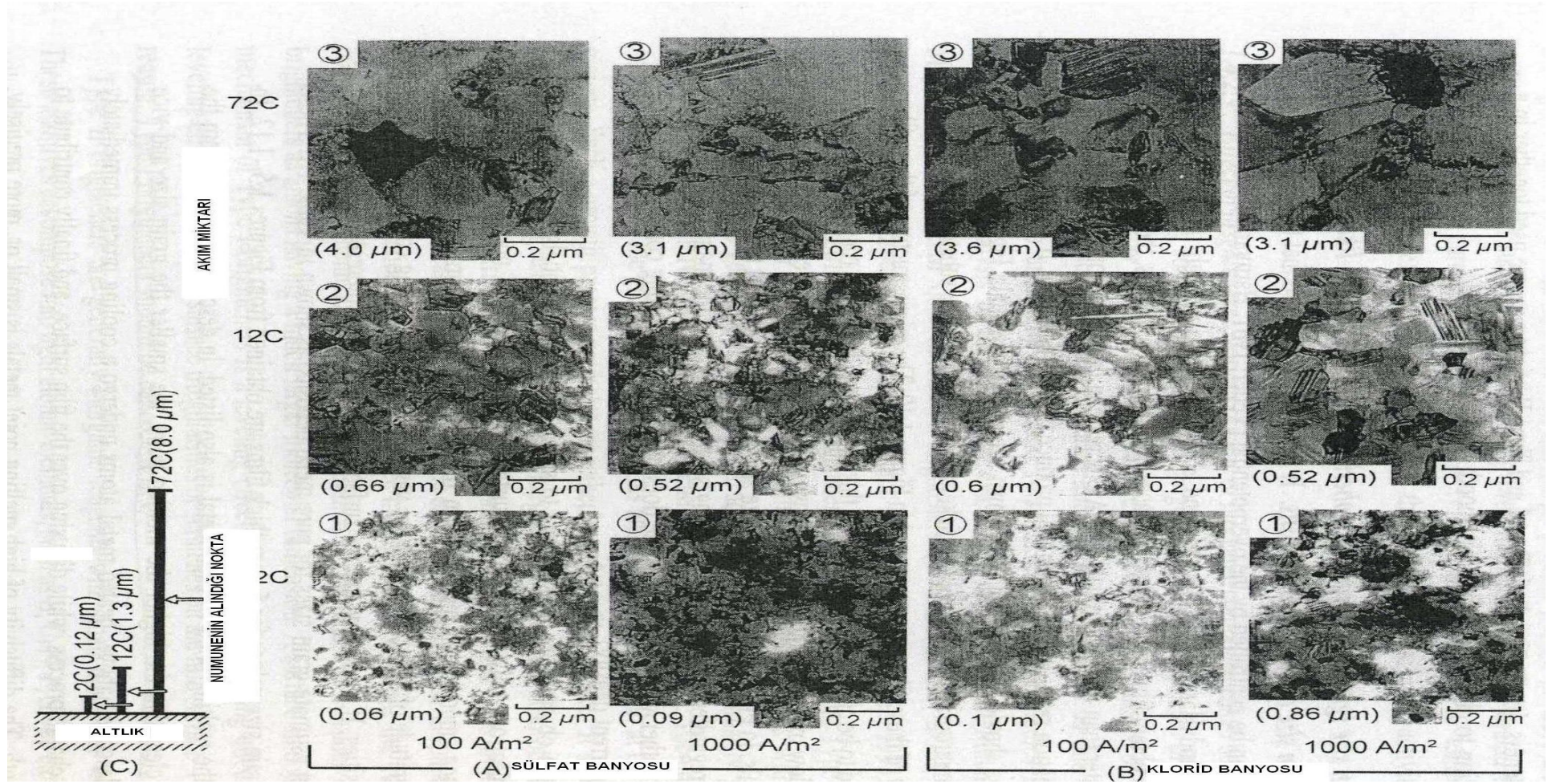
Şekil 4-21: Elektrobiriktirme yöntemiyle amorf bir altlık üzerine üretilen elektrolitik Nikel filmlerin yüzey morfolojilerine çözelti karıştırmasının etkisi (Watanabe, 2001)

4.4.3 Tane Boyutu:

Elektrobiriktirme prosesinde tane boyutunun genel olarak artık-potansiyel tarafından kontrol edildiği otoriteler tarafından kabul edilir (Ohno ve Haruyama, 1991; Winand, 1994). Yüksek düzgünlükte yüzeyler elde etmek için yüksek artık-potansiyellerde biriktirme yapılması önerilir. Yüksek artık-potansiyellerde, biriktirme oranı filmin büyüme hızından büyüktür. Biriktirme oranında meydana gelen bu artış çekirdeklenmeyi teşvik eder ve bu sayede film ince taneli olur. Eğer bu mantık doğru ise, yüksek artık-potansiyellerde küçük tanelerin oluşması gerekir. (Şekil 4.22)'de altlığından ayrılmış elektrolitik bir nikel filmin TEM mikro-grafigi görülmektedir. Bu gibi filmlerin yüzey morfolojileri (Şekil 4.8)'da daha önce gösterilmişti. Bu filmlerin mikroyapıları çubuksu olarak kabul edilebilir. Yapılan bu çalışmaya göre, düşük artık-potansiyellerde filmlerin yüzeyleri kaba, yüksek artık-potansiyellerde ise yüzeyler pürüzsüz olarak elde edilmektedir. Ayrıca (Şekil 4.22)'de filmin tanelerinin her kalınlıkta ve farklı akım yoğunluklarında aynı olduğu gözlemlenmiştir. Buradan tane boyu kaplama parametrelerinden etkilenmemektedir (Watanabe, 2001).

Elde edilen bu sonuçlardan denilebilir ki; yüzey pürüzlülüğü iyi filmler elde etmek için yüksek artık-potansiyelli sistemler kullanılabilir. Bununla birlikte depozit edilen iyi yüzey pürüzlülüğüne sahip bu filmlerin ince tane yapısına da sahip olacağını söylemek doğru olmaz.

Depozit edilen bir filmin yüzey pürüzlülük oranı akım yoğunluğu gibi birçok kaplama parametresinden etkilenir. Eğer yüzey pürüzlülüklerinin tane boyutu tarafından temsil edildiğini farz edersek, (Tablo 4.1)'de görüldüğü gibi saf metallerin tane boyutlarını hesaplayabiliriz. 5 µm film kalınlığı için öngörülen bu tane boyutları, (Şekil 4.5-4.12)'ten elde edilmiştir. (Tablo 4.1)'te her metalin ergime sıcaklıkları da verilmiştir. Tablodan ergime sıcaklığı yüksek olan metalin tane boyutunun küçük olduğu görülmektedir. Yukarıda açıkladığı üzere, ısıtılmış metal atomları yüzey üzerinde difüze olurken deşarj olduktan sonra hızlı bir soğuma sürecine girerek kristalleşmeye katkıda bulunurlar. Yüksek ergime noktalı metallerin difüzitesi düşüktür yada bir başka deyişle, ergime noktası yüksek olan metallerin ortalama difüzyon mesafeleri kısadır. Yada yüksek ergime noktalı metaller ergime noktası düşük olana göre daha hızlı soğurlar. Soğuma oranı direkt olarak tane büyümesini ve sonuç olarak tane boyutunu etkiler (Watanabe, 2001).



Şekil 4-22: Elektrolitik nikel filmlerin çeşitli derinliklerden elde edilmiş TEM resimleri (Watanabe, 2001)

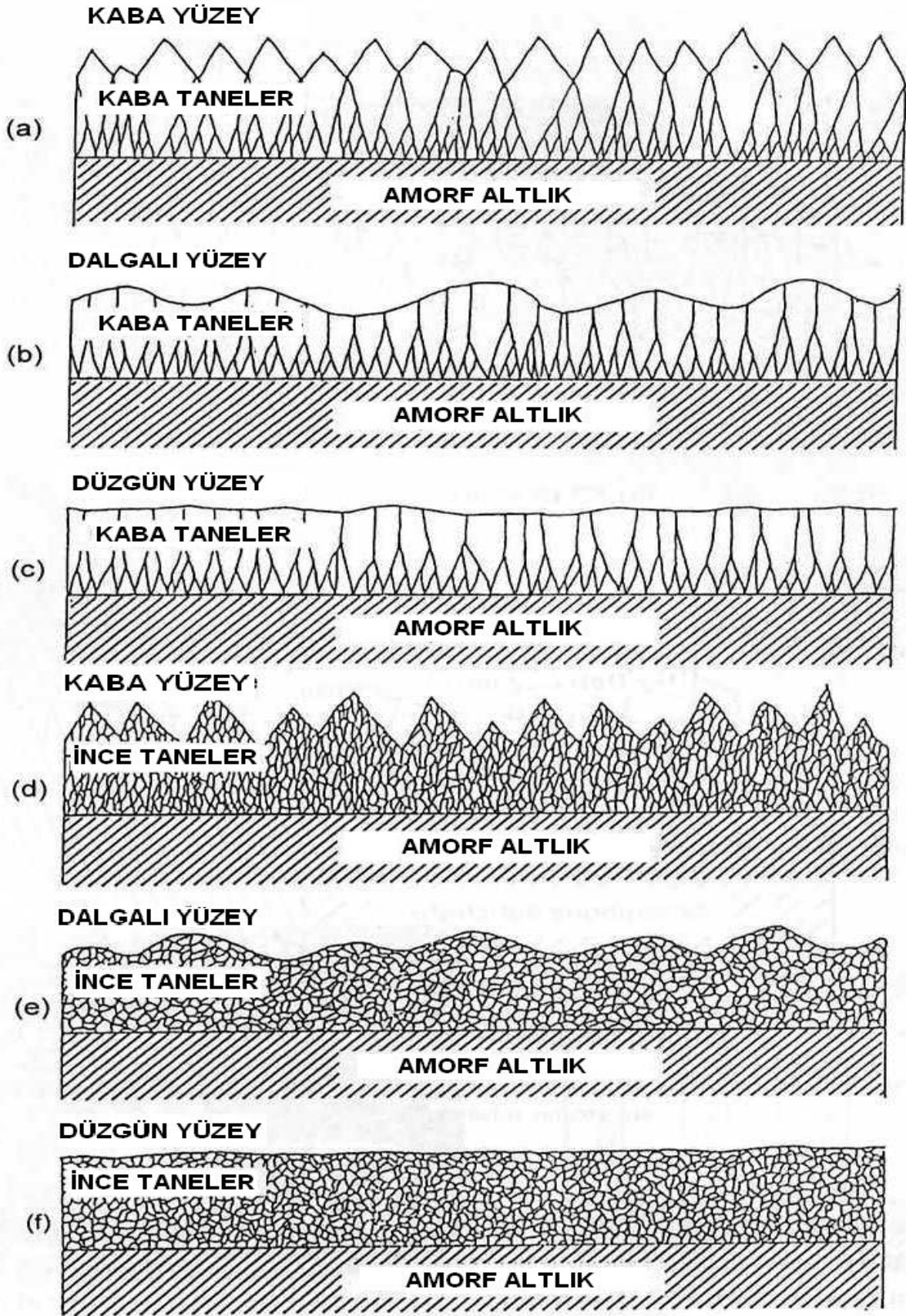
Tablo 4-1: Filmlerin ergime noktaları ile kristal boyutları arasındaki ilişki (Watanabe, 2001)

Metal	5 μm Kalınlıktaki Noktada	Ergime Noktası (C^0)
	Kristal Boyu (μm)	
Fe	?	1537
Co	0,5 civarı	1495
Ni	0,5 civarı	1453
Cu	0,5 civarı	1063
Ag	3 civarı	960
Zn	2 civarı	420
Cd	8 civarı	321
Sn	10 civarı	232

4.4.4 Tercihli Yönlenme:

Daha önce belirtildiği gibi elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmler ince kristal yapıya sahiptir. Bu kristaller kendilerini filmin normal doğrultusunda yerleşecek şekilde organize ederler (Şekil 4.23a). Bu fenomen tercihli yönlenme (doku) ismini alır. (Şekil 4.23b) buna uymayan dokusuz bir yapıyı göstermektedir. Sadece filmin bu dokusuyla oynayarak çeşitli multi-fonksiyonel filmleri üretmeyi amaçlayan birçok çalışma mevcuttur (Tajiri, 2000).

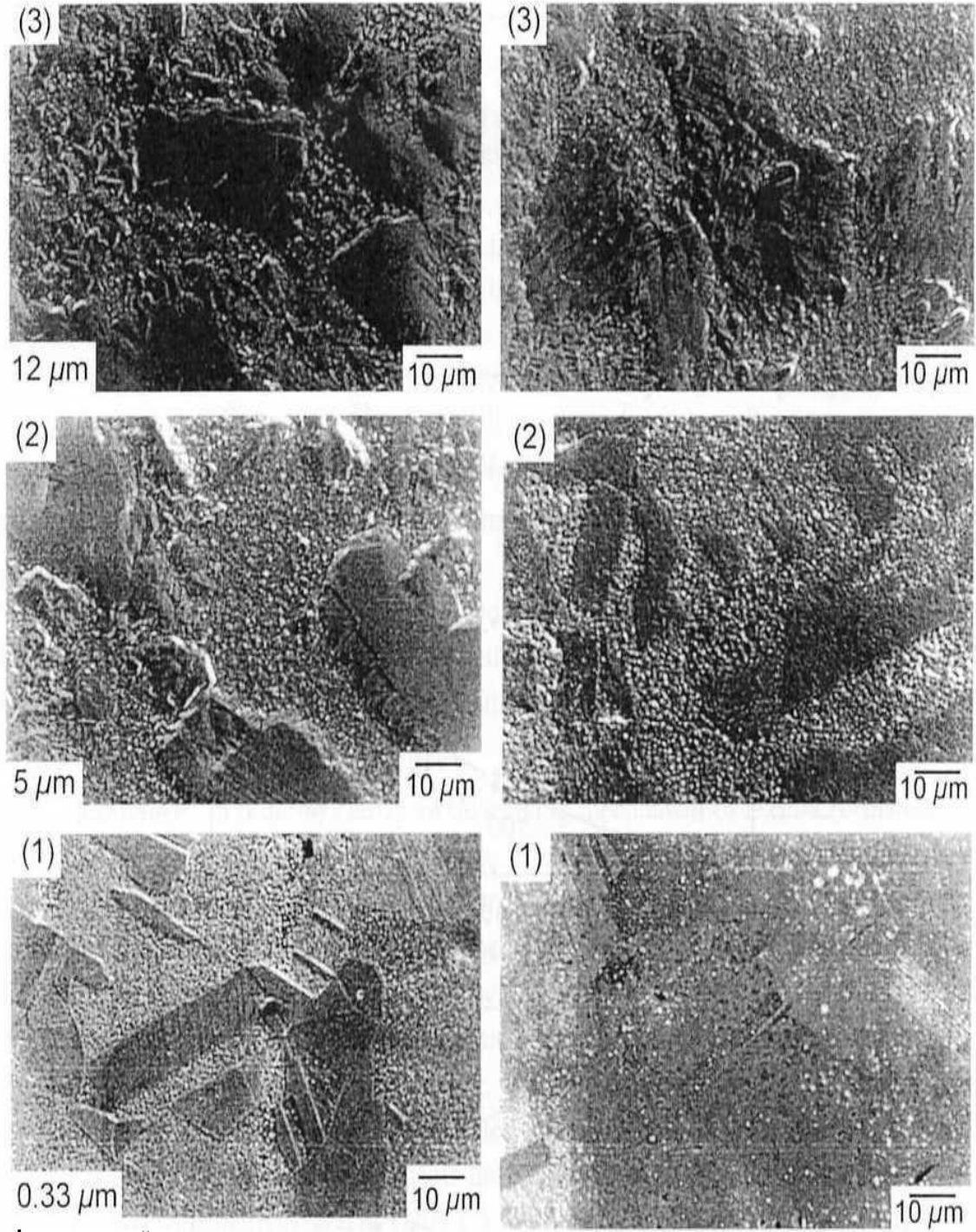
Pangarov (1965) bahsettiğimiz bu tercihli yönlenme fenomeni hakkında bir teori geliştirdi ve filmin dokusunun sadece artık-potansiyel tarafından kontrol edildiğini ortaya attı. O'nun teorisi bütün dünyadaki bütün otoriteler tarafından kabul edildi. Daha sonra söyleyeceğimiz gibi doku sadece artık-potansiyele değil, bunun yanında kaplama sıcaklığı ve kaplama kalınlığında bağlıdır (Watanabe, 2001).



Şekil 4-23: Kristal boyu ve yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki (Watanabe, 2001)

4.4.5 Altlık ile Bağlanma ve Kristalografik Eşleşme:

(Şekil 4.24) çok kristalli bakır altlık üzerine büyütülmüş nikel filmin yüzey morfolojisini göstermektedir. İki farklı akım yoğunluğunun ve üç farklı film kalınlığının film yüzeyinin morfolojisine etkisi görülmektedir. Çok kristalli bakır altlığın kristalografisi 12 μm kalınlığa kadar nikel film yapısına kopyalanmıştır. Altın filmin yapısına, altlık malzemenin yapısının ve yönelmenin etkisi (Şekil 4.25)'de gösterilmiştir. Tek-kristalli altlık malzemesinin yüzey morfolojisi ve karakteristik kristalografik yapısı tamamiyle elde edilmiştir. Elektron difraksiyon resimleri altın-altlık kompozit yapısından alınıp, (Şekil 4.25B)'de gösterilmiştir. (Watanabe, 2001)



FİLM KALINLIĞI

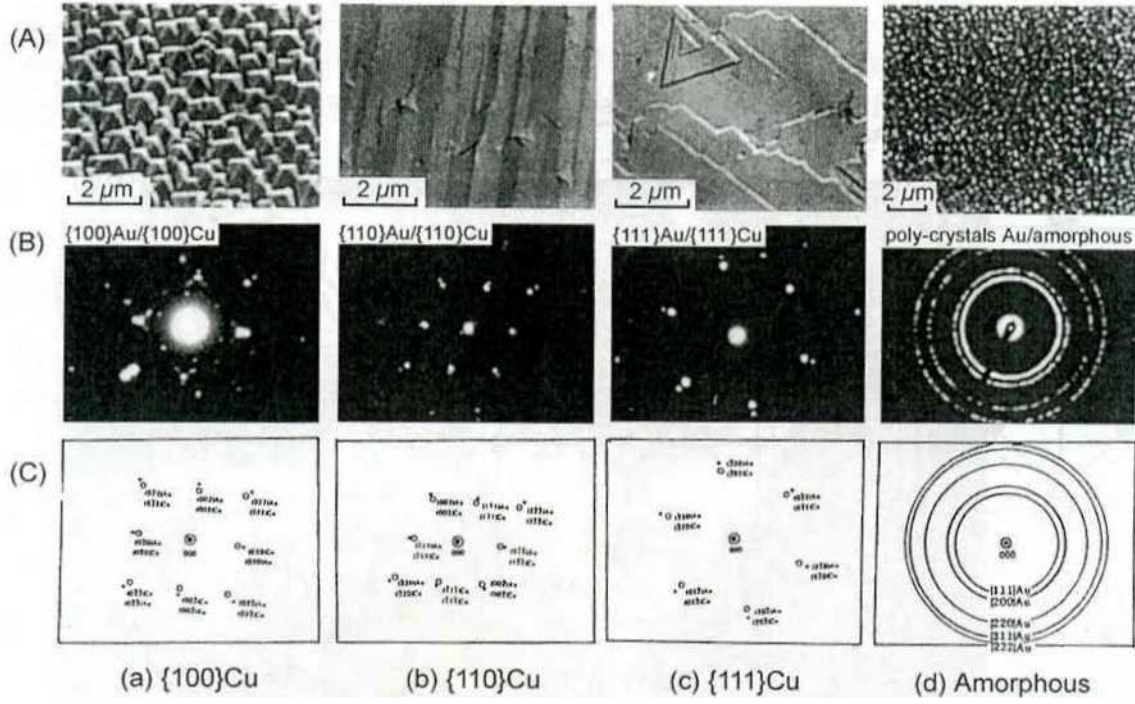
AKIM YOĞUNLUĞU (a) 100 A/m²

(b) 1000 A/m²

WATTS BANYOSU

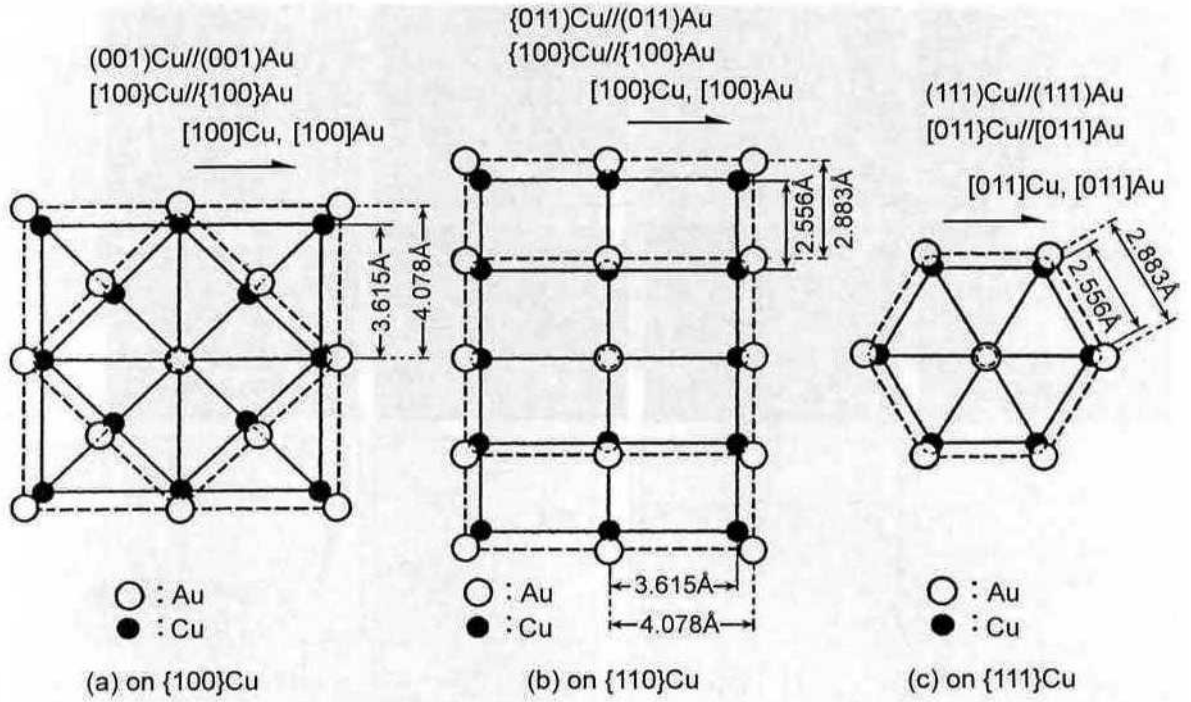
Şekil 4-24: Çok kristalli bakır altlık üzerine depozit edilen elektrolitik nikel kaplamanın yüzey morfolojisinin değişen film kalınlığı ile değişimi (Watanabe, 2001)

Tek kristal altın filmleri altlık malzemesiyle latis eşleşmesi eğilimi göstermektedir. Bu sonuçlar baz alınarak, atomsal boyutta her iki malzemeninde yerleşimi (Şekil 26)'de gösterilmiştir. Altın filmin üst kısımları tek kristal yönlenmesine simetri göstermektedir (Şekil 4.25A). Amorf altlık üzerine büyütülen altın filmleri çok kristalli bir yapıya sahip olmakla beraber herhangi bir karakteristik yüzey morfolojisi göstermemektedir (Watanabe, 2001).



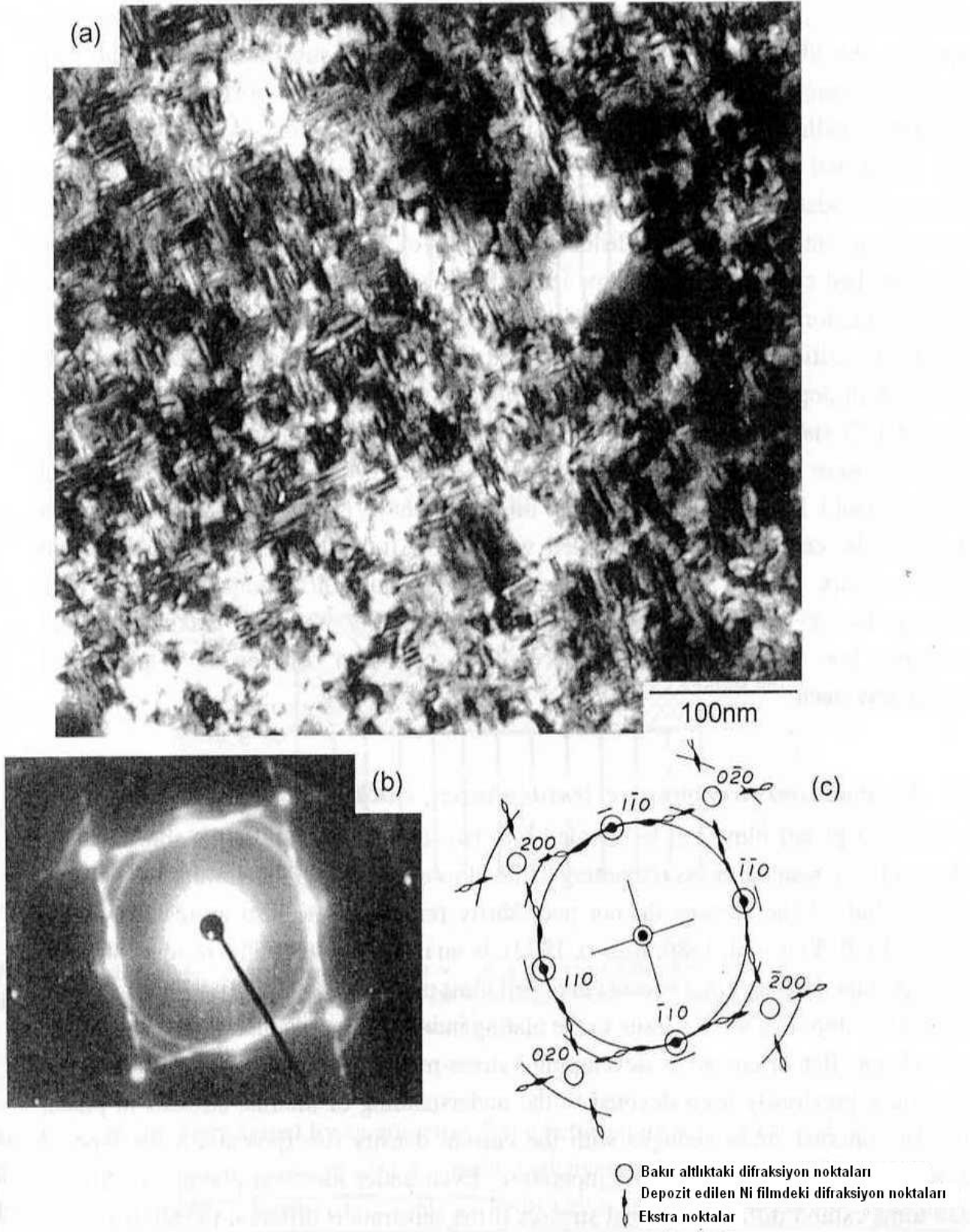
Şekil 4-25: Çeşitli altlıklar üzerine biriktirilmiş altın filmleri (a) tek-kristal bakır, (b) bakır {110}, {111} bakır. (A) Yüzey morfolojisi, (B) Elektron difraksiyon resimleri, (C) İçerikli difraksiyon resimleri (Watanabe, 2001)

Latis eşleşmesi gibi bir döndürme gücü film ile altlık malzeme arasındaki arayüzey enerjisini minimize etmeye çalışır. Eğer altlık malzemesinin kristal yapısı filmin kristal yapısından çok farklı ise, depozit edilen film dönerek yanlış eşleşme dislokasyonları (misfit dislokasyon) yada yanlış eşleşme ikizlenmelerini (misfit ikizlenmeleri) oluşmasına neden olur (Watanabe, 2001).



Şekil 4-26: Depozit edilmiş altın film ile bakır altığı arasındaki epitaxy ilişkisi (Watanabe, 2001)

(Şekil 4.27)'de bakır altlık üzerine depozit edilmiş Fe filmin üstten alınmış bir TEM resmini görmekteyiz. Resimde iki tane ortogonal misfit dislokasyonu görülmektedir. Misfit dislokasyonları altlık ile film arasında oluşan yanlış eşleşmeyi azaltmak için arayüzeyde oluşur. Aynı üst görünüşte (Şekil 4.27)'de Fe altlık üzerine depozit edilen Nikel filmi görülmektedir (Watanabe, 2001). Birçok epitaxy sistemine karşın birçok mikro-ikizlerin oluşumu görülmektedir. Birçok elektron difraksiyon bulgularından yola çıkılarak, bu ikizlerin arayüzeydeki yanlış eşleşmeleri gidermek için ortaya çıktığı ve bu sebeple onlara misfit-ikizleri adı verildiği anlaşılr.



Şekil 4-27: Elektrolitik Ni/Fe altlık arayüzeyinin TEM resimleri ve elektron difraksiyon resimleriyle, içerikli difraksiyon resimleri (Watanabe, 2001)

Yukarıda anlatıldığı gibi, depozit ile ince film arasında oluşabilecek üç farklı yerleşme mekanizması vardır, bunlar:

- a) Tam eşleşme (Pseudomorfizm) (Şekil 4.28a),
- b) Misfit dislokasyonları (Şekil 4.28b),
- c) Misfit ikizlenmeleri (Şekil 4.28c).

Biriktirme prosesi süresinde kalınlıkları artan latis olarak eşleşmiş taneler kritik bir değere ulaşır. Bu kritik değerden sonra tane sınırlarının oluşum şekli latis eşleşmesine engel olur. Bu kritik film kalınlığı kaplama koşullarıyla film malzemesi-kaplanacak altlık malzeme arasındaki ilişki ile ilgilidir (Watanabe, 2001).

4.4.6 Artık Gerilmeler:

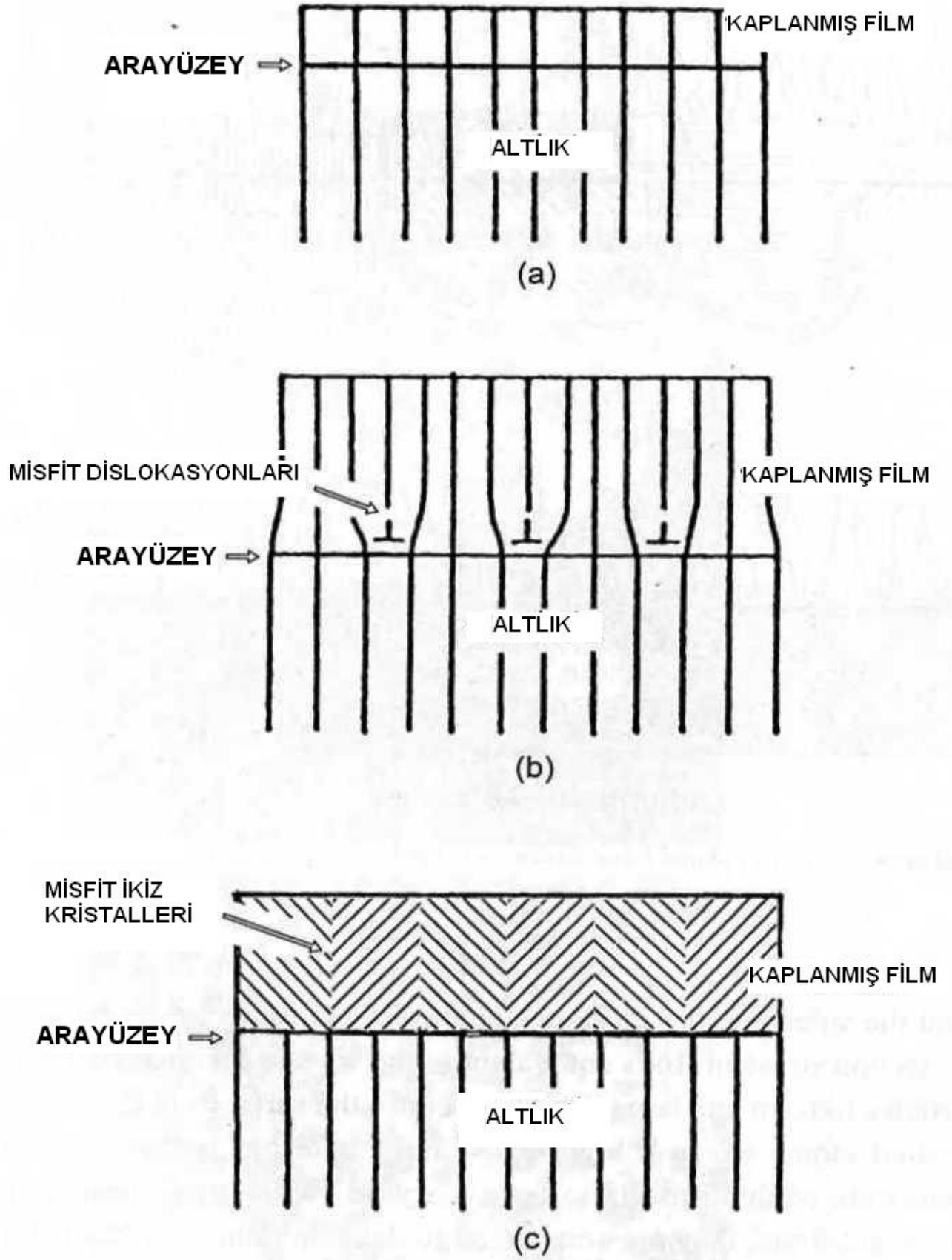
Biriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin yapısındaki gerilmeler iki grupta incelenebilirler:

- a) Biriktirme sırasında bünyede oluşan gerilmeler,
- b) Biriktirme sonrasında bünyede kalan artık gerilmeler.

Endüstriyel bazda, artık gerilmeler daha önemlidir. Yüksek artık gerilmeli yapılar, yapıda daha sonra ortaya çıkabilecek çatlaklar, eğilmeler gibi ciddi sorunlara sıklıkla neden olurlar. Artık gerilmeden arındırılmış film üretme fikri sıklıkla tartışılmakla beraber, çözüm olarak artık gerilme giderici ajanların yapıya eklenmek görülebilir. Yapı içersinde oluşan artık gerilme, çözeltiye içersinde bulunan eklentilerin türleri, akım yoğunluğu ve çözelti sıcaklığından etkilenir. Eğer altlık malzeme ile film malzeme arasında yapısal olarak farklar varsa, bütün kaplama koşullarının ideal olarak sağlanması bile artık gerilmelerin oluşmasını engellemez (Yoshioka, 1999).

Filmlerin içyapılarında kalan artık gerilmeler şu şekilde sınıflandırılmıştır:

- a) Depozit edilen film ile altlık arasındaki kristalografik bir hatalı eşleşme,
- b) Kristal oluşumu sırasında üç-boyutlu kristaller arasında oluşan bası gerilmeleri,
- c) Yüksek artık-potansiyele bağlı olarak oluşan artık gerilmeler,
- d) Hidroksitler gibi empüriteler tarafından oluşturulan gerilmeler,
- e) Hidrojen artıklarının oluşturduğu gerilmeler.



Şekil 4-28: Film ile tek-kristal altlık arasında büyüme sırasında oluşan epitaxy yapı (a) pseudomorfizm, (b) misfit dislokasyonu, (c) misfit ikizlenmesi (Yoshioka, 1999)

Daha önceki çalışmalara dayanarak (a) mekanizması kabul edilemez oluşunu söyleyebiliriz. Oluşan film taneleri ile altlık malzemesinin kristalleri arasında oluşan hatalı eşleşmelerin filmin yapısını etkilemediği söylenebilir. İki küresel partikülün birleşerek yüzey enerjileri sonucu birleşerek daha büyük tek bir partiküle dönüşmelerindeki oluşan gerilmeleri (b) mekanizmasındaki bası gerilmelerinin kaynağıdır. Daha önce açıkladığımız gibi depozit edilen atomlar yüksek sıcaklığa sahip atomlardır ve bunlar yüzey difüzyonu veya kristal oluşumu sırasında ani soğumaya uğrarlar. Bu gibi atomlar altlık üzerinde bir kristali oluşturmak için soğudukları zaman, termal genleşme katsayılarının farklı oluşundan dolayı termal bir hatalı eşleşme meydana getirirler. (c)'de bahsedilen mekanizmaya, altlık ile film malzemesinin termal genleşme katsayıları fark temel oluşturur. (d) maddesinde belirtilen ve empüritelerin ortaklaşa davranarak oluşturdukları söylenen artık gerilmeler olduğunu söylemek doğru olmaz. Söylenen son mekanizma olan (e)hidrojen birleşmesi, şüphe yoktur ki artık gerilme oluşumunda ki en büyük aktörlerden biridir. Film oluşumu sırasında hidrojen molekülleri birleşerek yapıda büzülme ya da genleşme gibi birçok türde iç gerilme oluştururlar. Metal içersindeki hidrojenin yapıdaki durumu çok karmaşıktır. Örneğin, hidrojen metal yapısı içersinde yeralan ve arayer atomu olarak bulunabileceği gibi, hidrojen molekülü olarak da yapıda çözünebilir (Watanabe, 2001).

4.4.7 Anormal Morfoloji:

4.4.7.1 Nodüller:

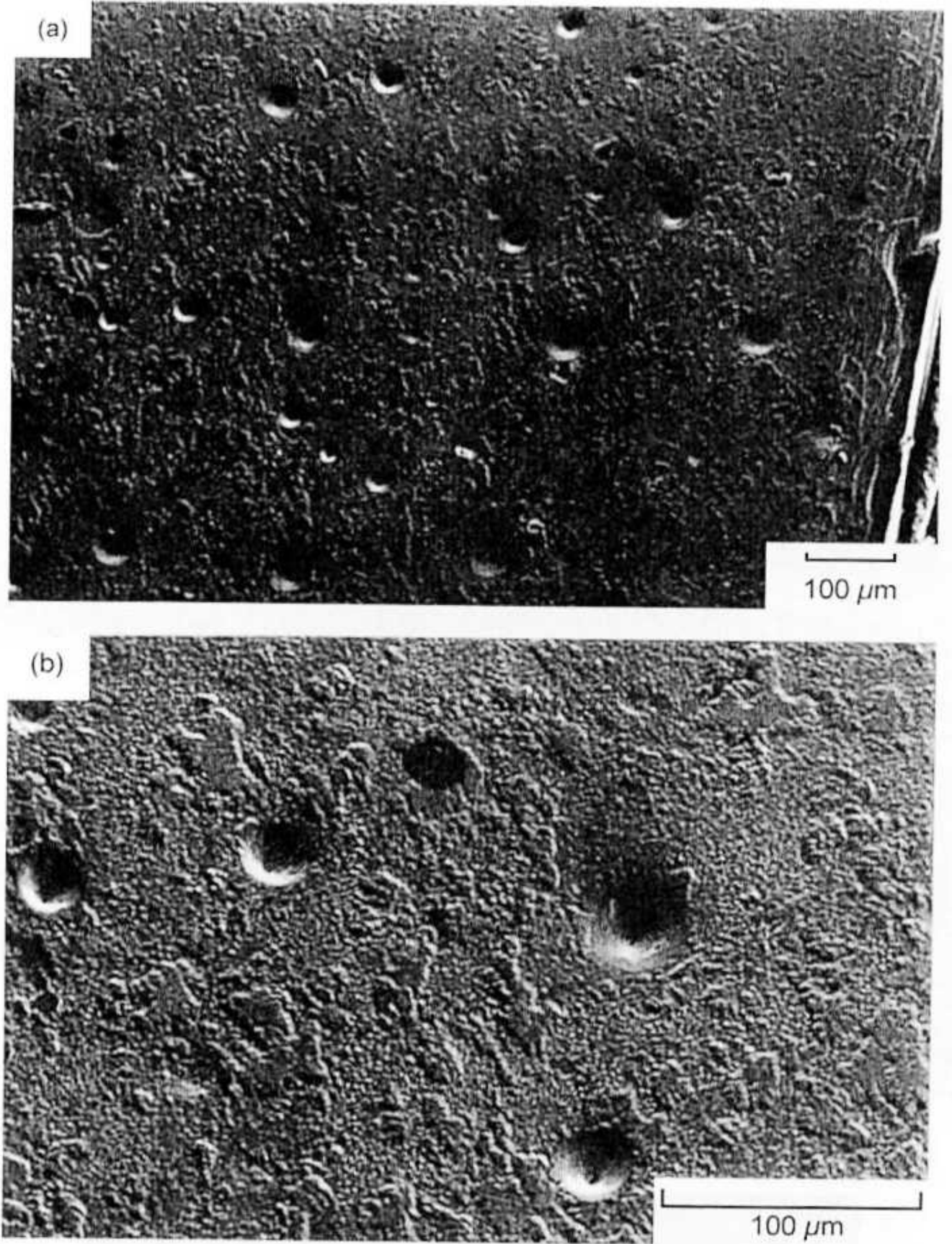
Nodüller, elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerin yüzeylerinde ortaya çıkan yarı küresel yüzey anormallikleridir. Bir nodülün iç kesimindeki yapı onu saran matriks ile aynıdır. Yüzey üzerinde oluşan bir eğme kuvveti ile yüzeyden çatlama sonucu dışarı doğru büyür. Burda etken yapısal olarak bu çıkıntıların bağ zayırlıklarıdır. Bu zayıflıklara genelde hidrojen veya fosfor gibi empüriteler neden olur.

Şekil 4-29: Çok kristalli mikroyapıya sahip bakır altlıklar üzerine depozit edilmiş Ni/P film yüzeyindeki Nodül yapıları (Yoshioka, 1999)

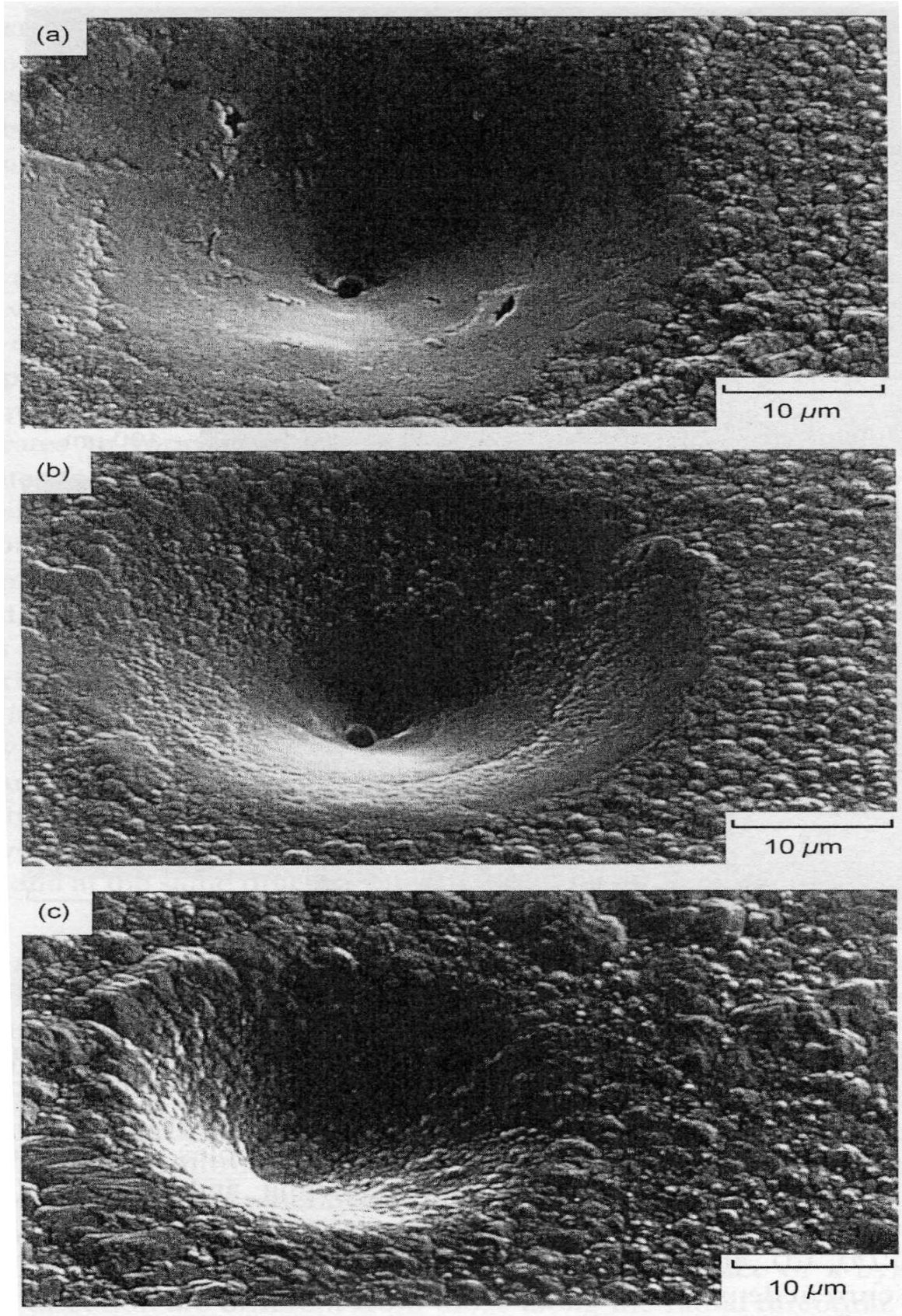
4.4.7.2 Çukurcuklar:

Biriktirme yapılan filmlerin yüzeylerin sıklıkla ince delikler olan küçük çukurcuklar barındırır. Bu tip çukurcuklar ticari anlamda üretilen kaplamalarda kabul edilemez. Bunun birinci nedeni bu gibi çukurcukların çeşitli maddeler tarafından doldurulmasıdır. Bu maddeler biriktirmenin o bölge için durmasını ve biriktirme sonunda film içersinde boşluklar oluşmasına neden olurlar. Hidrojen bu tip çukurcukların oluşumunda büyük sorumluluk taşır. Hidrojen elektrobiriktirme sırasında film içersine difüze olur ve burada biraraya gelip hidrojen gaz baloncuklarını oluştururlar. Bu noktalarda da çukurcuklar oluşur.

Bunların örnekleri (Şekil 4.30) ve (Şekil 4.31)'de görülmektedir. Bu çukurcuklar yerde açılan top mermisi izlerine benzerler ve tam merkezlerinde bir adet bulundurulurlar. Bu noktalar çeşitli yabancı malzemelerin yapı içersinde birikip bu noktalarda biriktirmeyi engellemeleri sonucu oluşurlar (Watanabe, 2001).



Şekil 4-30: Elektrolitik nikel film üzerindeki çukurcuk oluşumları (Watanabe, 2001)



Şekil 4-31: Elektrolitik nikel filmler üzerinde oluşan çeşitli çukurcuk tipleri (Watanabe, 2001)

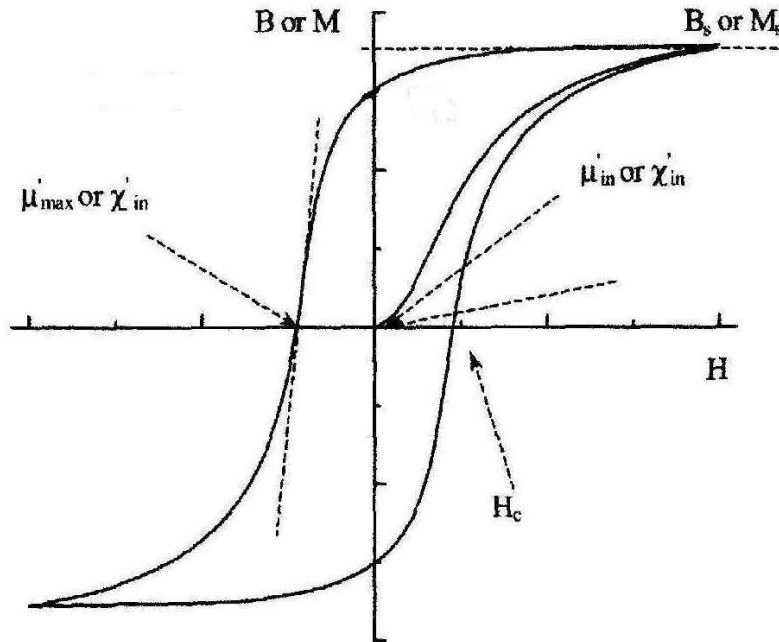
4.4.7.3 Çatlaklar:

Elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş filmlerinde yüzey çatlakları oluşumu iç gerilimler ile bağıntılıdır. Çatlaklar, film yapısı içindeki çeki iç gerilimlerinin film malzemesinin çekme dayancına ulaştığı zaman oluşurlar. Bu çeki gerilimi önceki bölümlerde ele alınmasına rağmen tam olarak anlaşılamamıştır. Bu yüzden çatlakları önlemek için henüz genel geçer bir teori oluşturulamamıştır. Yüzey çatlakları biriktirme işlemi sırasında yada sonrasında filmin iç gerilimini azaltmak amacıyla oluşurlar (Watanabe, 2001).

5. MANYETİK MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

5.1 MALZEMELERİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Malzemelerin manyetik özellikleri (Şekil 5.1)'de görüldüğü gibi malzemenin çeşitli manyetik alanlar içersinde bırakılarak elde edilen çeşitli noktalar ve bu noktaların türevleri yardımıyla ölçülür. Manyetik malzemeler, sert ve yumuşak olmak üzere temel olarak iki grupta incelenirler. Yumuşak manyetik malzemeler, göreceli olarak zayıf bir manyetik alanla bile mıknatıslanabilirler ve bu alan kaldırıldığında malzeme yapısında çok az bir artık mıknatıslanma kalır. Yumuşak manyetik malzemeler tipik olarak 400 ile $0,16 \text{ A.m}^{-1}$ arası artık mıknatıslanım değeri gösterirler. Yumuşak manyetik davranış, manyetik endüksiyonda değişim oluşturan kullanım alanlarında çok önemlidir. Sert manyetik malzemeler, manyetik alana maruz bırakılıp alan kaldırıldıktan sonra yüksek değerlerde artık mıknatıslanım gösterirler. Bu tip malzemeler 10 kA.m^{-1} ile 1 MA.m^{-1} arasında artık mıknatıslanım değerleri gösterirler ve bu aralık kalıcı mıknatısların bulunduğu değer aralığıdır. Bu değerlere sahip malzemeler genelde manyetik alan kaynağı olarak kullanılırlar (Jiles D.C, 2003).



Şekil 5-1: BH düzleminde belirtilen manyetik malzemelerin özellikleri (Jiles D.C, 2003)

Malzemelerin manyetik özellikleri genel olarak iki grupta incelenir, bunlar yapısal-hassas olan ve yapısal-hassas olmayan olarak adlandırılırlar. Yapısal-hassas olmayan, malzemeye

uygulanan herhangi bir işlem (ısıtma işlemi, mekanik işlemler) etkilenmeyen veya yapısal kompozisyonun değişiminden etkilenmeyen anlamına gelir. Bu özellikler içinde manyetik doyma (satürasyon) ve öz dirençte vardır. Bu özellikler yapının kompozisyonuna bağlıdır ve yapılan herhangi bir üretim işleminden etkilenmezler.

Yapısal-hassas özellikler malzemenin içerdiği herhangi bir empiyüriteden çok büyük oranda etkilenen özelliklerdir. Karbon, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi elementler manyetik malzemelerin iç yapılarında arayer atomu olarak küçük miktarlarda bulunurlar ve metalin kafes yapısının çarpılmasına neden olurlar. Bu tip elementlerin küçük miktarlarda manyetik malzemelerin yapılarında bulunmalarının bile manyetik özellikler üzerine büyük etkileri olabilir. Geçirgenlik, artık manyetizm, histerisis kayıpları, artık mıknatıslanma ve magnetik stabilite yapısal-hassas özellikler olarak değerlendirilirler. Bu yapısal-hassas özellikler bütün mekanik ve ısıtma işlemleri tarafından kontrol edilirler (Jiles D.C, 2003).

5.2 YUMUŞAK MANYETİK MALZEMELER

Yumuşak manyetik malzemeler, düşük artık manyetizm, yüksek geçirgenlik ve düşük histeri kayıpları gibi özellikleri olan malzemelerdir. Bu tip manyetik malzemeler manyetik alan yardımıyla oluşan manyetik akı yoğunluğunun artırılmasında kullanılabilirler. Yumuşak manyetik malzemelerin özellikleri devamlı olarak gelişmekte ve bu sayede bu malzemeler daha geniş kullanım alanlarına sahip olmaktadır. Normal olarak bu, anisotropiyi azaltmak ile yada duvar bölgelerinin kilitlemelerinin engellenmesiyle elde edilir. Bahsedilen sebeplerden ikincisi direkt olarak yapı içerisindeki empiyüritelerden etkilenir (Jiles D.C, 2003).

5.2.1 Manyetik Özellikler:

5.2.1.1 Geçirgenlik:

Geçirgenlik, belirli bir manyetik alan şiddetli (H) alan içerisinde bulunan malzemenin ürettiği manyetik indüksiyonun (B) miktarını belirlediği için yumuşak manyetik malzemeler için çok önemli bir özelliktir. Malzemelerin kendilerine ait geçirgenlik değerleri amorf alaşımlarda $\mu_r=1000.000$, sürekli mıknatıslarda $\mu_r=1,1$ olmak üzere farklılık gösterir. Manyetik malzemelerin, geçirgenlik ile artık manyetizma özellikleri arasında ikili bir ilişki

bulunmaktadır. Yüksek artık manyetizma özelliğine sahip malzemeler aynı anda buna bağlı olarak düşük geçirgelik özellikleri gösterirler (Jiles D.C, 2003).

5.2.1.2 Artık Manyetizm:

Artık manyetizm, manyetik malzemeleri yumuşak ve sert olarak ikiye ayırmakta kullanılan temel özelliktir. Genel olarak 1000 A.m^{-1} 'den daha düşük artık manyetizma değeri gösteren malzemeler yumuşak manyetik malzemeler olarak adlandırılırlar. 10.000 A.m^{-1} 'den fazla artık manyetizma gösteren manyetik malzemelere de sert manyetik malzemeler denir. Düşük artık manyetizmalar nikel alaşımlarında elde edilirler ve $0,4 \text{ A.m}^{-1}$ 'ye varan artık manyetizma değerleri gösterirler (Jiles D.C, 2003).

5.2.1.3 Manyetik Doygunluk:

En yüksek manyetik doygunluk değeri %35 Kobalt içeren Demir-Kobalt alaşımlarında görülür ve yaklaşık olarak, $M_s = 1,95 \times 10^6 \text{ A/m}$ 'dir. Bu sınırın alt noktası genellikle sıfıra yaklaşıp. Manyetik malzemelerin bu özelliği konusunda son 100 yıl neredeyse içersinde kayda değer hiçbir ilerleme olmamıştır (Jiles D.C, 2003).

5.2.1.4 Histerezis Kaybı:

Histerezis kaybı, B ve H düzlemlerini üzerinde histerezis çevrimi ile çevrelenmiş bölgeye verilen addır. Histerezis kaybı, her histerezis çevrimi sırasında birim hacimce tüketilen enerji miktarını temsil eder. Histerezis çevrimi sırasında ulaşılan maksimum manyetik alan şiddeti sonucu histerezis kaybı artış gösterir. Bu artık manyetizma ile yakından ilgilidir ve malzemeye uygulanan artık manyetizmayı azaltıcı tüm işlemler aynı zamanda histerezis kaybını azaltır. Genel olarak düşük histerezis kayıpları yumuşak manyetik malzemelerin karakteristik özelliklerindendir (Jiles D.C, 2003).

5.3 SERT MANYETİK MALZEMELER

Sert manyetik malzemeler, manyetizmalarını giderici manyetik alanlara karşı yüksek dirençli davranış gösteren manyetik malzemeler olarak tanımlanırlar. Artık manyetizma bu noktada yumuşak ile sert manyetik malzemeleri ayırmakta kullanılır. Artık manyetizması 10 kA.m^{-1} 'in

üzerindeki değerlerdeki manyetik malzemeler olarak adlandırılırlar. Bu gruba kalıcı mıknatıslarda girmektedir. Çok yakın zamanda geliştirilen kalıcı mıknatıslar yukarıda verilen artık manyetizma değerinin yaklaşık iki katına varan değerlere sahiptirler (Jiles D.C, 2003).

Kalıcı mıknatıslar manyetik alan oluşturmak için kullanılırlar. Manyetik alanın oluşturulması için gereken enerji kalıcı mıknatısın şarj edilmesi sırasında depolanır. Kalıcı mıknatısların temeli, mıknatıs yapısı içersinde bulunan manyetik momentlerin tümünün ortaklaşa çalışması sonucu oluşan yüksek manyetik indüksiyondur. Oluşan bu indüksiyon, genellikle yüksek bir anisotropi sonucu demagnetizasyona direnç gösterimiyle korunur. Ferromanyetik malzemeler olan Demir ve Kobalt gibi elementler sıklıkla kullanılır ve genelde bu elementler yapıya yüksek anisotropi sağlayıp yüksek artık manyetizma değerleri elde etmek için doğal elementlerle alaşımlanırlar. Mangan ve Krom gibi diğer elementlerde alaşımlanarak ferromanyetik yapılırlar. Ferromanyetik malzemeler diğer metaller ile yada oksitler ile birleştirilerek ferrimanyetik malzeme haline dönüştürülürler. Seramik mıknatıslar bu tip manyetik malzemelerdir (Jiles D.C, 2003).

Günümüzde birçok kalıcı mıknatıs türleri endüstrinin kullanımındadır ve bu malzemelerin geliştirmeleri ve artık mıknatıslanım ve maksimum enerji üretimleri hali hazırda geliştirilmektedir. Bu özellikler geliştirilirken çift fazlı yapılardan faydalanılır.

5.3.1 Manyetik Özellikler:

Ferromanyetik malzemeler kalıcı mıknatıs olarak kullanıldıkları zaman, sadece kendi demanyetizasyon alanlarında kullanılmalılardır. Diğer şekilde, kalıcı mıknatısın etrafında bulunan diğer demanyetize edici alanlardan etkilenmesi kaçınılmazdır. Bu yüzden kalıcı mıknatısların kolay demanyetize olmamaları çok önemlidir. Bu nedenle bu tip manyetik malzemelerin yüksek artık mıknatıslanım ve yüksek enerji üretmeleri gerekmektedir. Kalıcı mıknatıslarda maksimum enerji üretimi çok önemlidir, çünkü bu tip malzemeler manyetik akı yoğunluğu oluşturmakta kullanılırlar. Kalıcı mıknatıs olarak kullanılan bu tip malzemelerin maksimum enerji kapasiteleri ve diğer temel özellikleri histerezis çevrimlerinin ikinci çeyreği olan demanyetizasyon eğrisinde en iyi şekilde açıklanmaktadır (Jiles D.C, 2003).

5.3.2 Artık Manyetizm:

Kalıcı mıknatıslarda demanyetizasyona gösterilen direnç çok gerekli bir özelliktir ve bunun için yüksek artık manyetizm gereklidir. Geçen yıllar boyunca süregelen ve çok daha yüksek artık manyetizm gösteren kalıcı mıknatıs malzemeleri geliştirilmektedir. Buna örnek olarak, $1,1 \text{ MA.m}^{-1}$ artık manyetizm gösteren Neobyum-demir-Boron gibi alaşımlar geliştirilmiştir.

5.3.3 Artık Mıknatıslanma:

Manyetik alan kaynağı olarak kullanılacak kalıcı mıknatıslar, etkisi altında kaldıkları manyetik alan ortamdan kaldırıldığında yüksek mıknatıslanma değerleri göstermelidirler. Buda yüksek artık mıknatıslanmanın gerekliliğini ortaya koyar ve bu kaçınılmazlık yüksek bir manyetik doyma anlamına gelir. Bu artık mıknatıslanma M_r arta kalan maksimum mıknatıslanma olup, demanyetizasyon olmayan en küçük çevrim konfigürasyonudur. Buradan yüksek artık mıknatıslanma ve yüksek manyetizmanın birarada gerekli olduğu görülür. Artık mıknatıs olarak kullanılan geliştirilmiş en son malzemelerden biri olan $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $M_r = 1,2 \text{ Am}^{-1}$ ($B_r = 1,5 \text{ Tesla}$) artık mıknatıslanım göstermektedir (Jiles D.C, 2003).

5.3.4 Manyetik Doyma:

Artık mıknatıslanım direkt olarak manyetik doymaya bağlıdır. Bundan dolayı, kalıcı mıknatısların manyetik doyma değerleri çok yüksek olmalıdır. Bütün bu koşulları gerekli olmakla beraber yeterli değildir. Bunun nedeni geniş manyetik doyma elde edilebilmesi için M_r/M_s oranının bire olabildiğince yakın olması gerekir. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 'in manyetik doyma değeri $M_s = 1,27 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$ ($B_s = 1,6 \text{ Tesla}$)'dır (Jiles D.C, 2003).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 MALZEME HAZIRLAMA İŞLEMLERİ

Elektrobiriktirme yöntemiyle üç farklı tipte numune hazırlanmıştır. Bunlar:

- a) Saf Nikel,
- b) $\text{Ni}+\text{SiO}_2$,
- c) $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 'dır.

Yukarıda adı geçen numuneler klasik sülfamat banyosunda elektrobiriktirme işlemiyle üretilmişlerdir (Tablo 6.1). Bu tablodan ayrıca biriktirme koşullarını da görebiliriz.

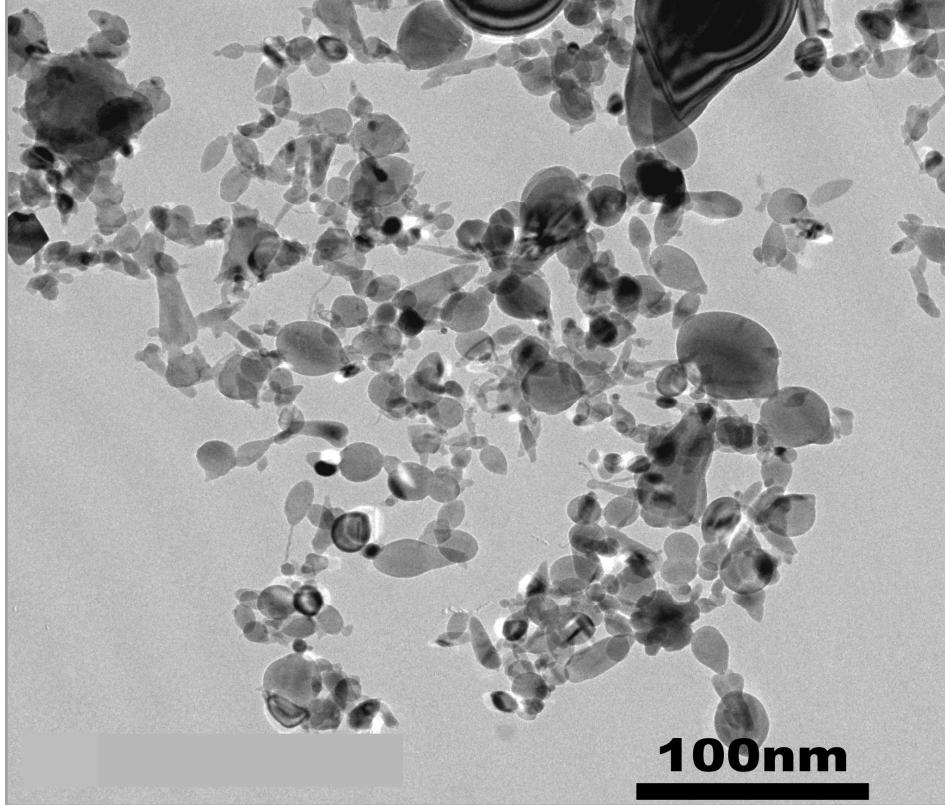
Tablo 6-1: Kullanılan banyo çeşitleri ve Banyoların özellikleri

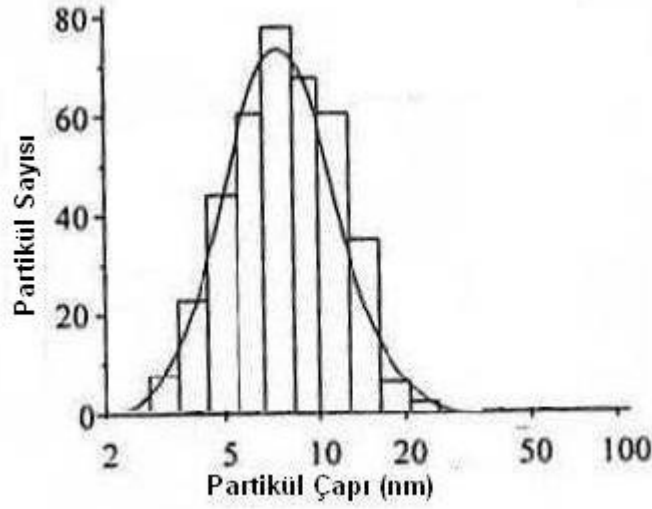
	Elektrolit Kompozisyonu (g.lt ⁻¹)		
	Watts Nikel	Nikel Sülfamat	Temel Yarı-Parlak Banyo
Nikel Sülfat, NiSO ₄ .6H ₂ O	225–400		300
Nikel Sülfamat, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂		485	
Nikel Klorid, NiCl ₂ .6H ₂ O	30–60	8	35
Borik Asit, H ₃ BO ₃	30–45	22	45
İşlem Koşulları			
Sıcaklık(C°)	44–66	25	54
Karıştırma	Hava veya Mekanik	Mekanik	Hava veya Mekanik
Katot Akım Yoğunluğu(A.dm ⁻²)	3–11	0,5–30	3–10
Anotlar	Nikel	Nikel	Nikel
pH	2–4,5	3,1	3,5–4,5

Ni+SiO₂ biriktirmesinde kullanılan SiO₂ nano-partikülleri 7 nm gibi bir partikül boyut medyanına sahiptirler ve tane yapıları topaklaşmayı engelleyici şekilde küreseldir (Şekil 6.1). Bu partiküllere ait özellikler Tablo (6.2)'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6-2: SiO₂ Partiküllerinin Özellikleri (Aerosil 300, Degussa AG)

Fizisel & Kimyasal Bilgiler		
Özellik	Birim	Tipik Değer
Spesifik Yüzey Alanı	m ² /g	300 ± 30
Ortalama Tane Boyu	nm	7
Sıkıştırılmış Yoğunluk	g/l	Yaklaşık 60
Nem	% ağırlık	≤ 1.6
Yakma Kaybı	% ağırlık	≤ 2
pH		3,7-4,7

Şekil 6-1: SiO₂ Partiküllerinin Tem Görüntüsü



Şekil 6-2: Kullanılan SiO₂ partiküllerinin boyut ve adet olarak gösterilişi

SiO₂ yapı içerisinde hacimce %2 oranında bulunması için 10 g/l miktarında çözeltiye katılmıştır. % 99.9 saflıkta Nikel malzeme anot olarak kullanılmıştır. Nikel anot malzemenin kimyasal kompozisyonu (Tablo 6.3)'de verilmiştir.

Element	Miktar (% ağırlık)
Ni	99.98
Cu	0,0001
Fe	0,0005
Co	0,0002
C	0,002
S	0,0002

Tablo 6-3: Nikel anot malzemesi kimyasal kompozisyonu

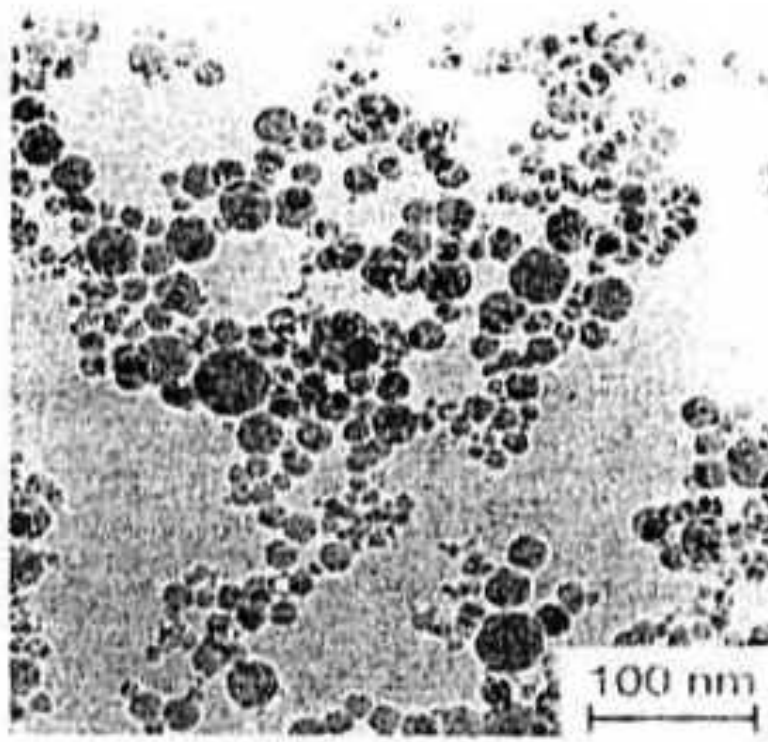
Yapılan üçüncü biriktirme sonucu elde edilen Ni+Al₂O₃ filmin yapısında bulunan Al₂O₃ partiküllerinin özellikleri (Tablo 6.4)'da gösterilmiştir. Bu tanelerinde tane şekilleri küreseldir.

Tablo 6-4: Al₂O₃ partiküllerinin özellikleri

Fizisel & Kimyasal Bilgiler

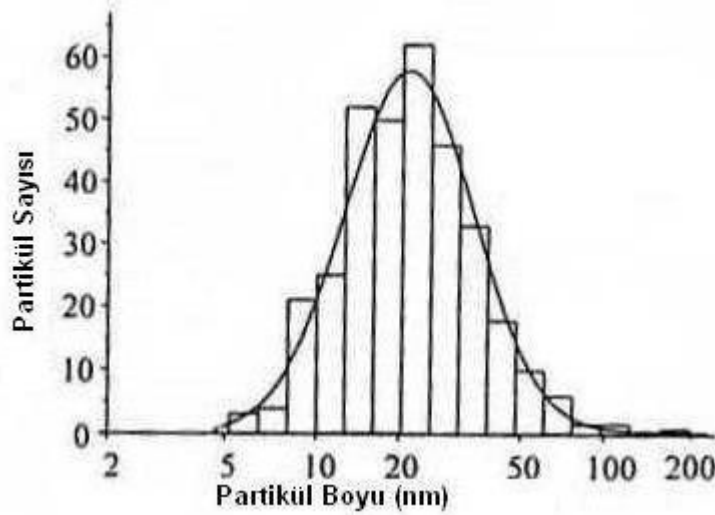
Özellik	Birim	Tipik Değer
Spesifik Yüzey Alanı	m ² /g	45
Ortalama Tane Boyu	nm	25
Sıkıştırılmış Yoğunluk	g/l	Yaklaşık 250
Nem	% ağırlık	≤ 3,2
Yakma Kaybı	% ağırlık	≤ 3,5

(Şekil 6.3) ve (Şekil 6.4)'da Al₂O₃ partiküllerinin Tem görüntüsü ve partikül boyu ve partikül çapı grafiği verilmiştir. Bu şekillerden Al₂O₃ partiküllerinin küresel yapıda olduğu ve tane boyutları medyanlarının d=25 nm olduğu saptanmıştır.



Şekil 6-3: Al₂O₃ Partiküllerinin Tem Görüntüsü

SiO_2 partiküllerinde olduğu gibi Al_2O_3 partiküllerinde de biriktirme çözeltisine bu partiküllerden 10 g/l oranında katılmıştır. Ayrıca hazırlanan her üç elektrolit sıvı manyetik bir karıştırıcı yardımıyla dört saat süre boyunca mekanik karıştırmaya maruz bırakılmıştır.

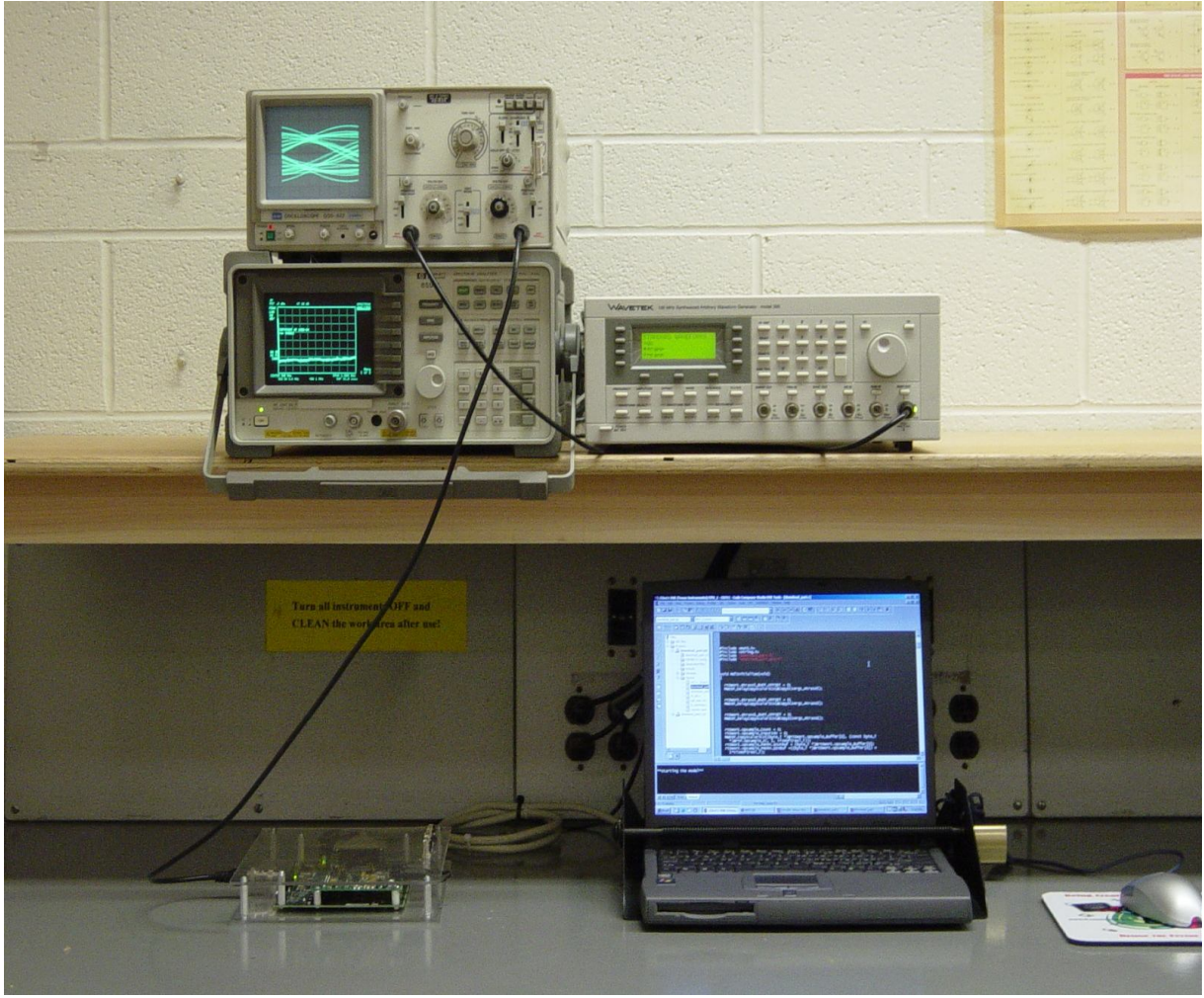


Şekil 6-4: Kullanılan Al_2O_3 partiküllerinin boyut ve adet olarak gösterilişi

Elektrobiriktirme işlemi için 100x10x1 mm ölçülerinde bir yüzeyi bakır kaplı plastik elektrotlar kullanılmıştır. Depozisyon işlemi sonucu oluşan filmler, mekanik olarak katottan ayrılarak analizler yapılmıştır. Biriktirmeden önce bütün katotlar tartılmıştır. Bu sayede çok basit olarak kaplama hızı ölçülmüştür.

Ayrıca elektrobiriktirme işlemi sırasında elektrolit içerisinde bulunan partiküllerin topaklanmasını engellemek amacıyla tüm hücre ultrasonik bir banyonun içerisinde bulunmaktadır.

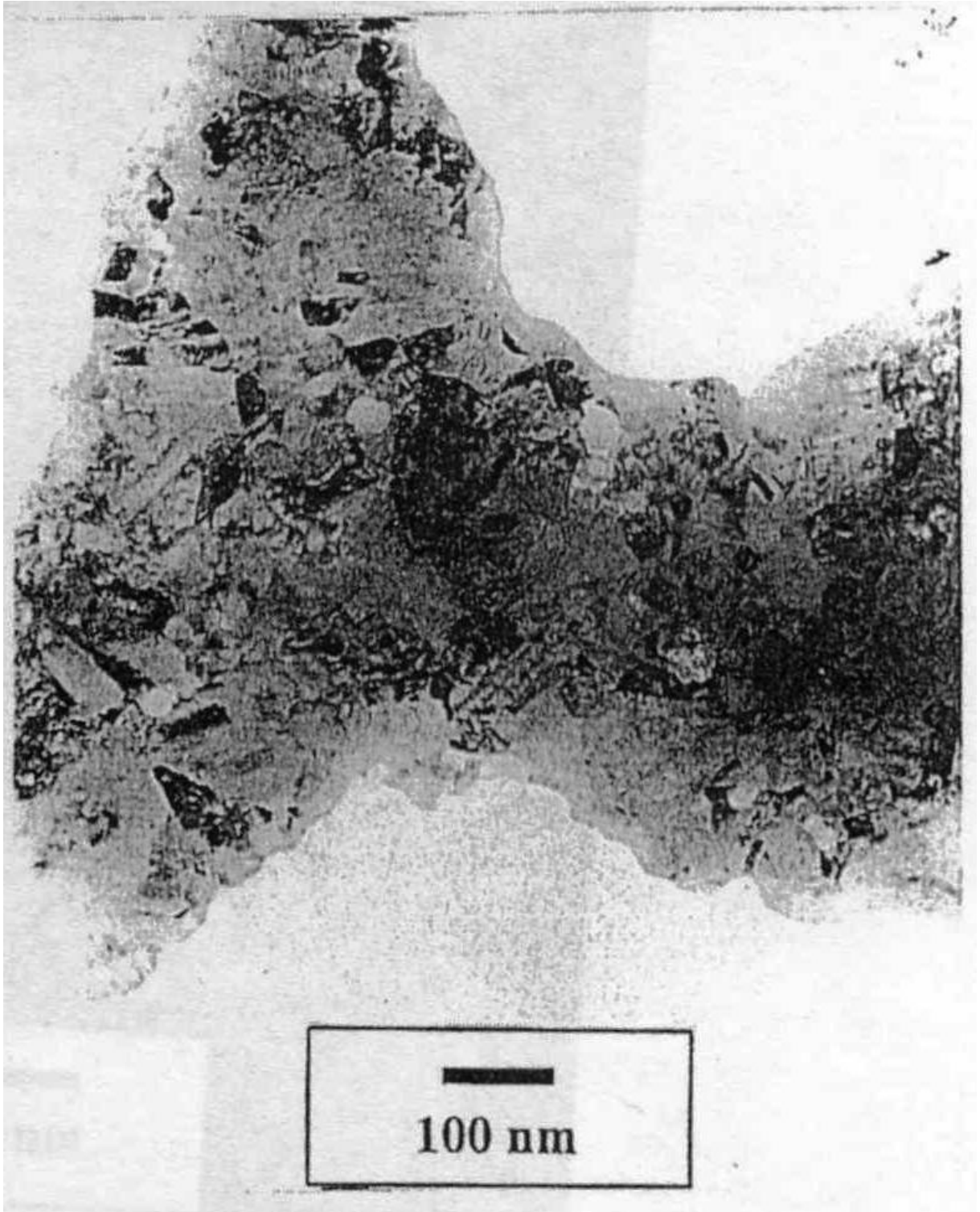
Elektrobiriktirme işlemi sırasında $\text{Ni}+\text{SiO}_2$ için 25 mA/cm^2 , $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ için 15 mA/cm^2 akım yoğunluklarıyla yapılır. Burada kullanılan akım (DC) direkt akımdır. Ayrıca uygulanan voltaj değeri de 2-3 V arasında değişir. Bütün bu akım ve voltaj kesintisiz güç kaynağına bağlı olan bir sinyal jeneratörü tarafından kontrol edilir (Şekil 6.5).



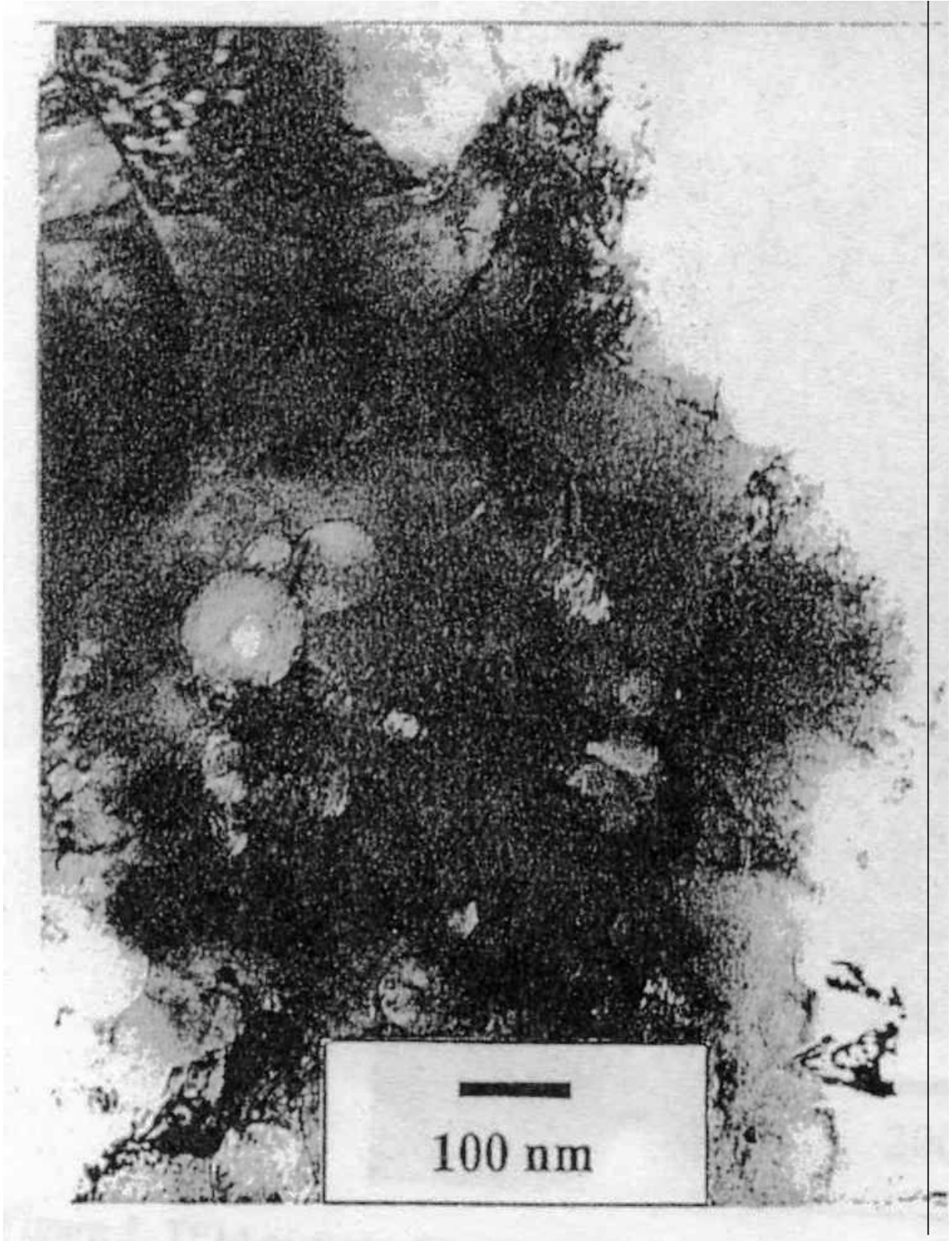
Şekil 6-5: Sinyal Jeneratörü

Bu tam kontrollü jeneratör sayesinde süreç süresince değişen akım potansiyellerine doğru tepkileri vererek gönderilen akımın buna uygun olarak düzenlenmesini sağlar.

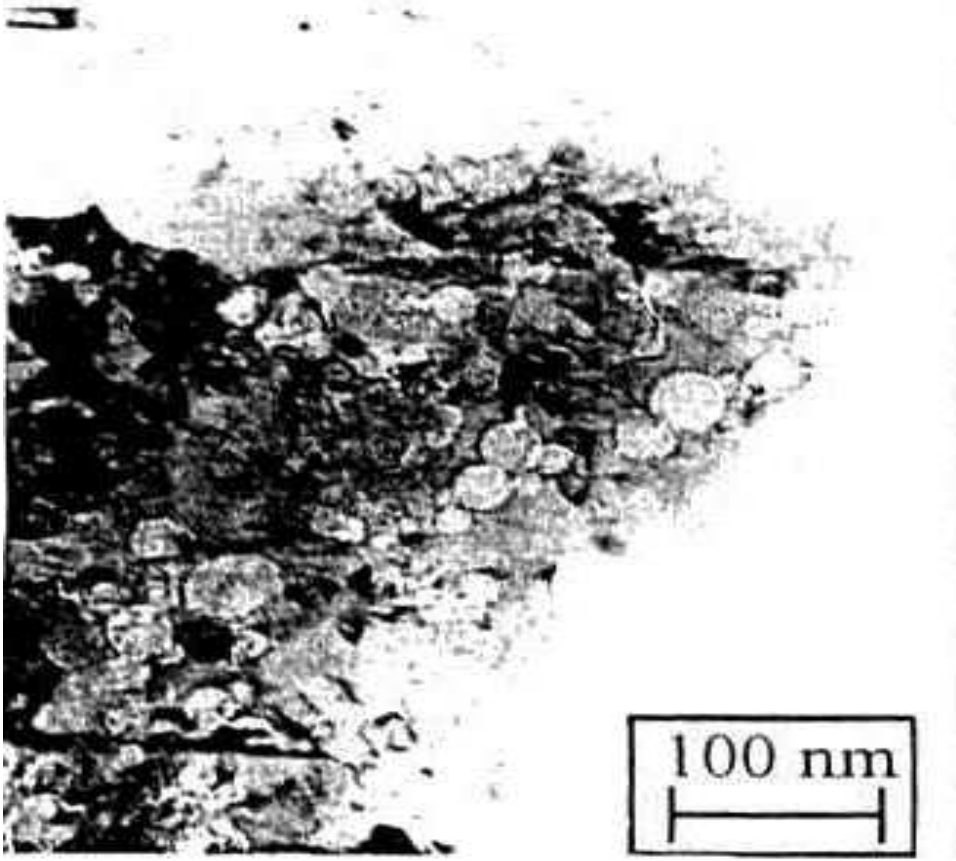
Biriktirme sonucu oluşan yapıların TEM resimleri şöyle oluşmaktadır:



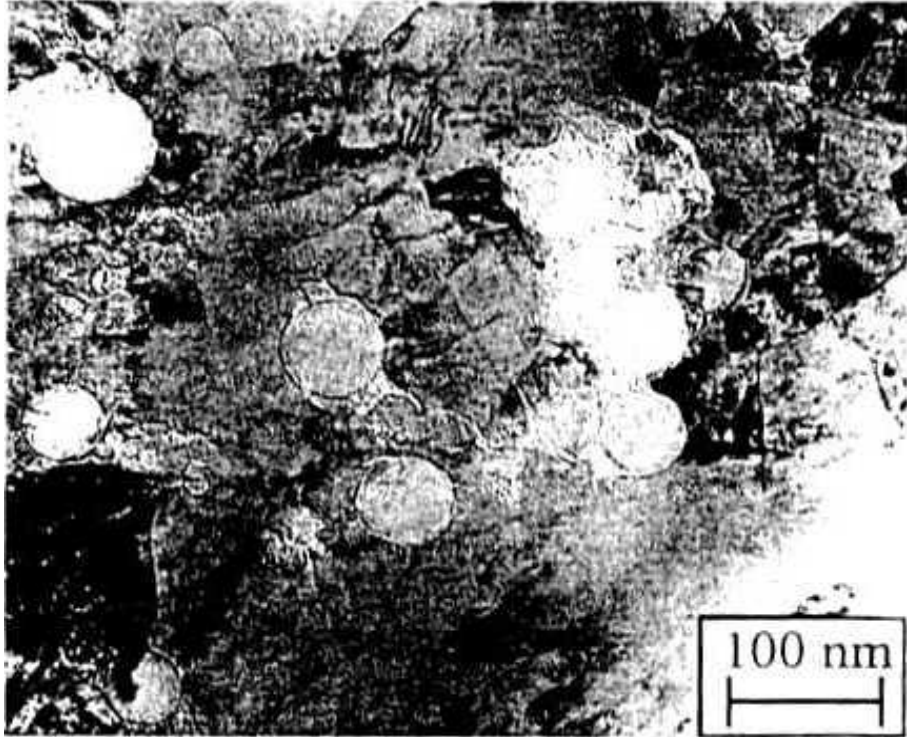
Şekil 6-6: Biriktirme sonrası Ni+SiO₂ kompozitinin TEM görüntüsü



Şekil 6-7: Biriktirme sonrası Ni+Al₂O₃ kompozitinin TEM görüntüsü



Şekil 6-8: Biriktirme sonrası Ni+SiO₂ kompozitinin TEM görüntüsü



Şekil 6-9: Biriktirme sonrası Ni+Al₂O₃ kompozitinin TEM görüntüsü

6.2 ÖLÇÜMLER

Elektrobiriktirme prosesi ile üretilen Nikel matrisli nano-kompozit filmlerin mekanik ve manyetik özelliklerinin termal stabilitesi, bu malzemelerin mikrosertlik ve artık manyetizma gibi özelliklerinin ölçülmesiyle ve isokronik olarak 125 C⁰'den 425 C⁰'ye 25 C⁰'lik kademelerle yapılan ısıt işlemler sonucu bu özelliklerdeki değişimlerin gözlenmesiyle belirlenmiştir. Bu ısıt işlemler 20 dakika boyunca devam etmiş ve sonunda malzemeye su verilmiştir.

Yapılan bütün bu ısıt işlemleri müteakip, filmlerin mikrosertlikleri ölçülmüştür. Bu ölçüm Struers Duramin-20 Vickers mikrosertlik ölçme cihazıyla yapılmıştır (Şekil 6.10).



Şekil 6-10: Mikro-Sertlik Ölçüm Cihazı

Üretilen numunelerin artık mıknatıslanım değerleri, numunelerin manyetik alan oluşturulmakta kullanılan bakır bobin ve bu bobine akım gönderen ekipmanlar yardımıyla hesaplanır. Numune bobinin tam ortasına yerleştirildikten sonra, manyetik alan şiddeti pozitif yönde maksimuma getirilir. Daha sonra bu manyetik alan ortadan kaldırılır. Numune yapısında artık kalan manyetizma göstergenin değer olarak tam sıfırdan sapmasına neden olur. Bu sapma daha hassas olan başka bir akım kaynağı ile düzeltilir. Bu ikincil akım kaynağının üzerindeki göstergeden numunenin sahip olduğu artık mıknatıslanma değeri okunur (H_c). Bu işlem üç kez pozitif yönde üç kez negatif yönde tekrarlanır. Sonuç olarak bulunan değerlerin ortalaması alınarak malzemenin artık mıknatıslanması belirlenir.

$$H_c = J = \frac{V}{R} \times 9995 \quad (6-1)$$

Burada V yerine bulduğumuz ortalama değeri kullanıyoruz. Bobinin direnci ise $R=0.01\Omega$ 'dur. Denklemden 9995 m^{-1} olarak kullanılan değer bobinin sarım yoğunluğundan gelen sabit bir değerdir. Bobin uzunluğu 200 mm'dir. Bulunan bu artık mıknatıslanım değerinden aşağıdaki bağıntıdan faydalanılarak:

$$J_s = \frac{H_c \frac{A}{m}}{13345 \frac{1}{m}} \quad (6-2)$$

yüzey akım yoğunluğu hesaplanır. Burada 13345 1/m bobin sabitidir.

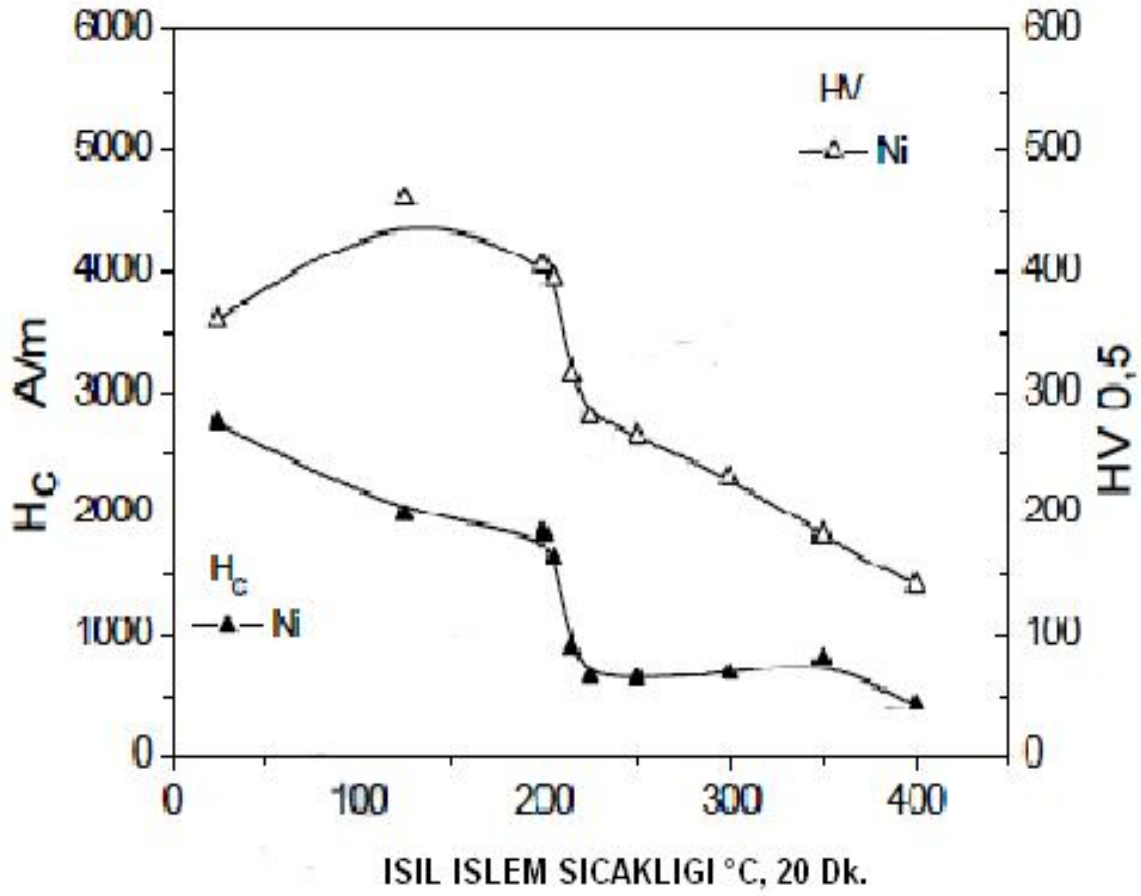
Numunelerin tüm mikro-sertlik ölçümleri DURAMIN mirosertlik ölçüm cihazı (Struers A/S) yardımıyla, 5 N yük kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz numune yüklemesi hariç tam otomatiktir (Şekil 6.10).

6.3 SONUÇLAR

Elde edilen TEM görüntülerinden (Şekil 38, Şekil 40), Ni+SiO₂ nano-kompozit numunenin tane boyutunun ortalama 60 nm olduğu görülmektedir. Yapı içersindeki nano-SiO₂ partikülleri tüm yapı içersine homojen olarak dağıldığı ve çok sık olmamakla beraber nano-partiküllerin topaklanma gösterdiği görülmüştür. Oluşan bu topaklanmaların boyutları çok büyük olmayıp yapıya içersine de homojen olarak dağılmışlardır. Ayrıca mikro yapı içersinde çok sayıda ikizlenme göze çarpmıştır.

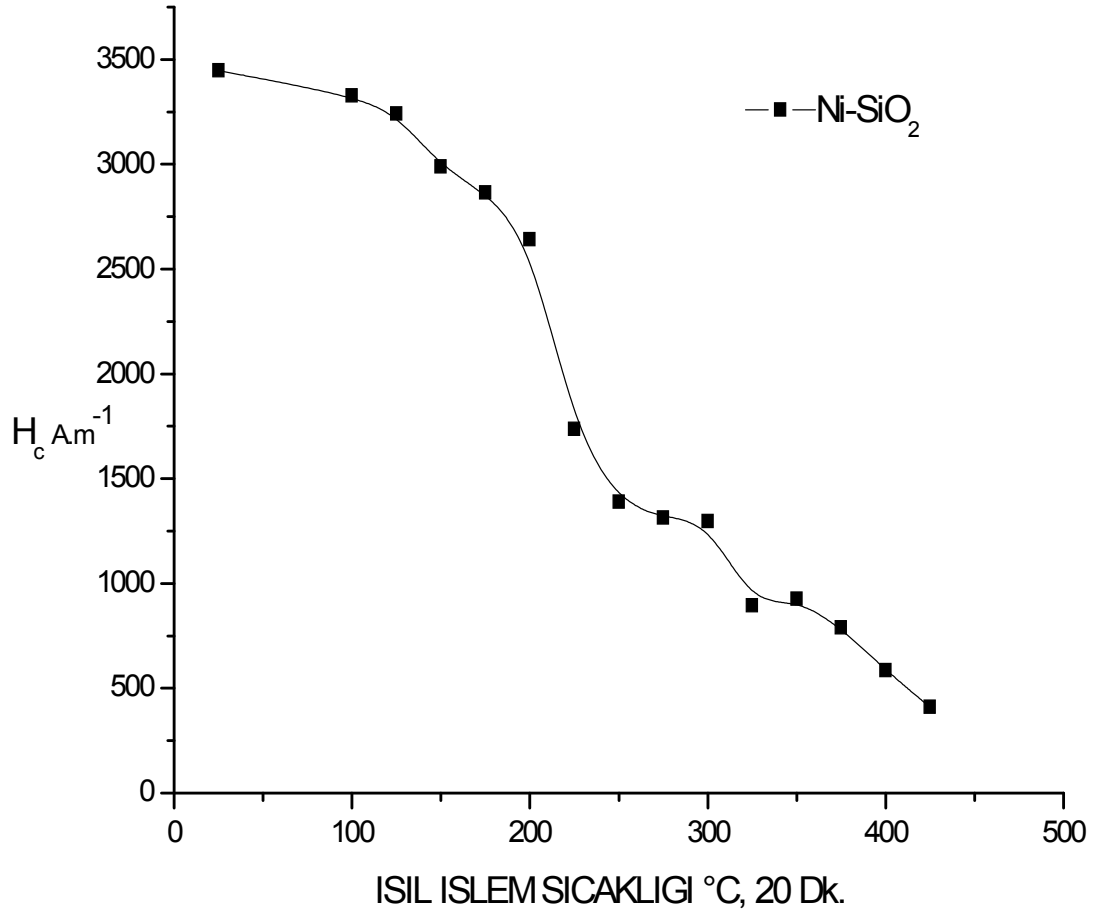
Depozit edilen diğer nano-partikül olan Al₂O₃ içeren Ni+Al₂O₃ kompozitlerin ortalama tane boyutları 150 nm civarında olduğu görülmektedir. Yapı içersinde nano-partikül dağılımı çok iyi olduğu elde edilen bulgulardan anlaşılmıştır. Oluşan bu dağılma sertlikte bir artış olarak kendini göstermekle birlikte artık manyetizma üzerinde de etkin olmaktadır.

Yapılan deneylerden ve hesaplamalardan ortaya çıkan değerler yardımıyla aşağıdaki grafikler çizilmiştir.



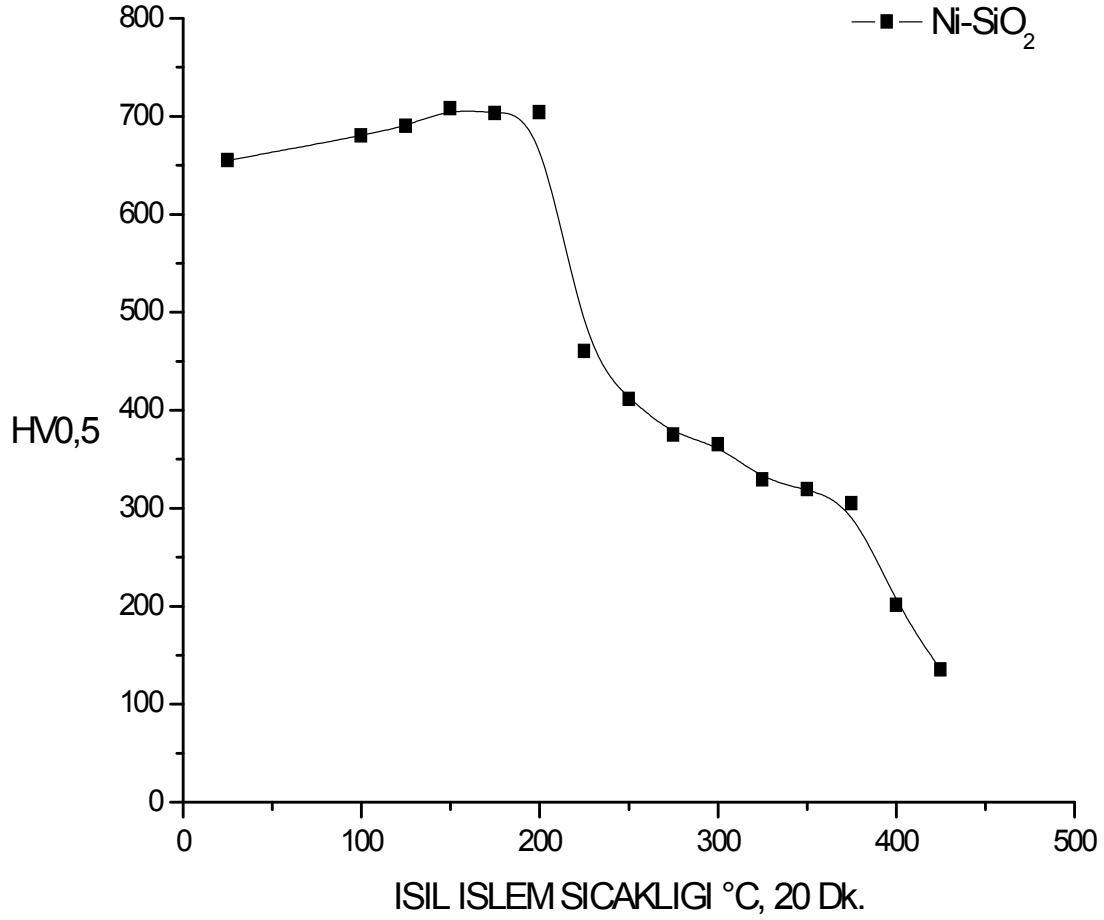
Şekil 6-11: Saf Nikel filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerleri ve artık manyetizma değerlerinde oluşan değişimin karşılıklı olarak gösterimi

Yukarıda gösterilmekte olan grafikte elektrobiriktirme yöntemiyle üretilmiş saf nikel filmlerin mikro-sertlik ve artık manyetizma değerleri verilmiştir. Bu grafikten yola çıkılarak sertlik ve artık manyetizma özelliklerinin artan ısıtım sıcaklığı ile azaldığını söyleyebiliriz. Buna artan ısıtım derecesiyle birlikte mikroyapıda gözlemlenen tane irileşmesi sebep olarak gösterilebilir.



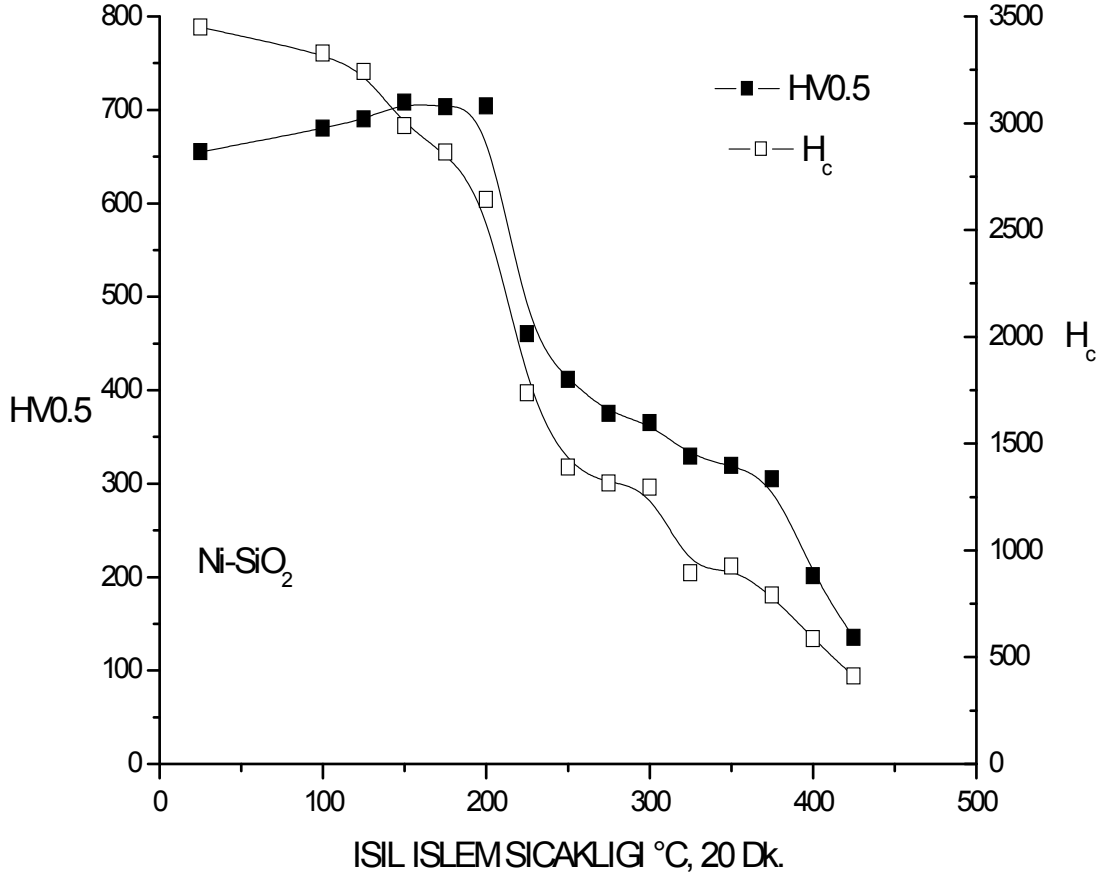
Şekil 6-12: Ni+SiO₂ kompozit filmlerinde artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak artık manyetizmada oluşan değişim

Elektrobiriktirme yöntemiyle ürettiğimiz Ni+SiO₂ nano-kompozitlerin gösterdiği artık manyetizma artan ısıtım derecesiyle birlikte belirgin bir azalma göstermektedir. Buna sebep olarak etkin duvar bölgelerinin hareketini engelleyici rol oynayan nano-partiküller gösterilebilir. Artan ısıtım derecesiyle bu taneler irileşerek daha az etkin bölgeyi engellemekte ve sonuç olarak artık manyetizma değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir.



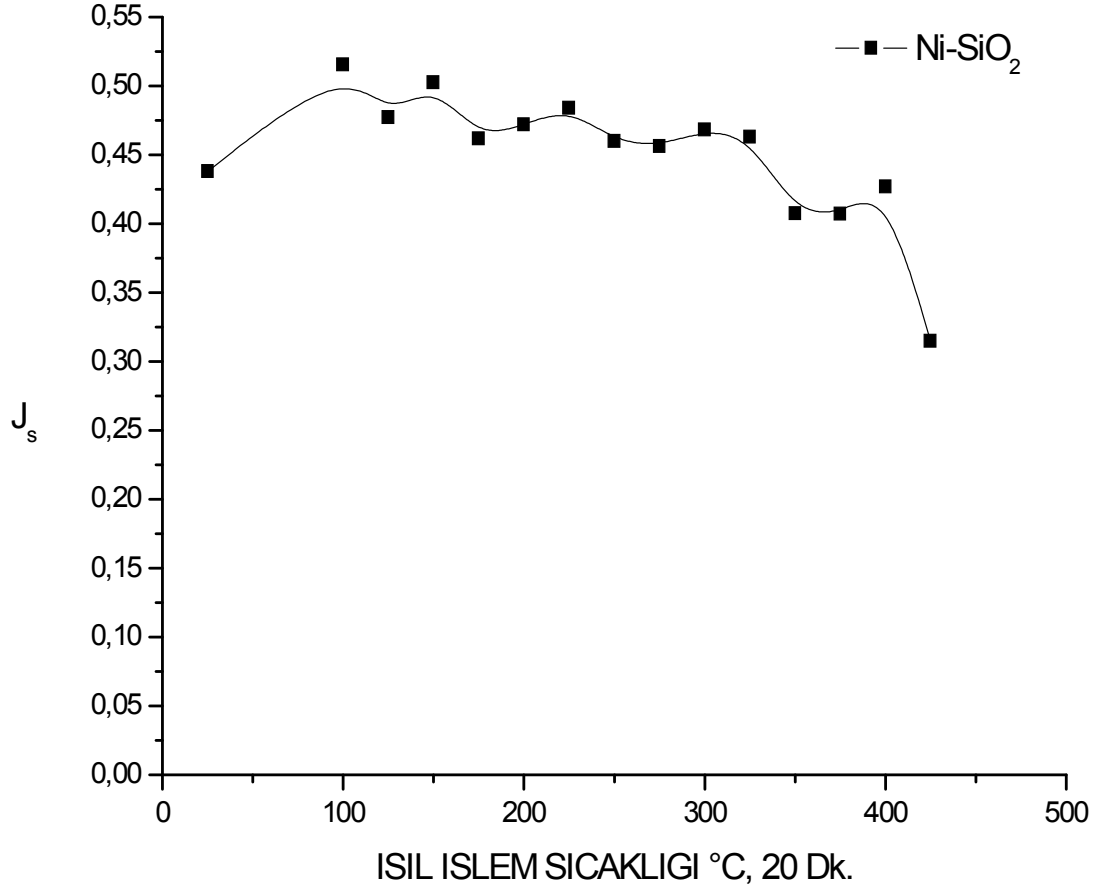
Şekil 6-13: Ni+SiO₂ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinde oluşan değişim

Artık manyetizma değerlerinde meydana gelen durum yani düşüş aynı şekilde mikro-sertlik değerlerinde de gözlemlenmektedir. Bu durumu açıklamak için de SiO₂ nano-partiküllerinin yapı içersindeki dağılımını kullanabiliriz. Bu dağılım (Şekil 6.13)'den de görüldüğü gibi mikro sertlik üzerine büyük etkide bulunmuştur. Zira artan ısıtım derecesiyle mikroyapıda, partiküllerin dağılımının homojitesinde ya da bir başka deyişle topaklanma eğilimlerinde bir artışa yol açmıştır. Kısacası, oluşan tane irileşmesi sonucu dislokasyon hareketliliği ve tane sınırı hareketliliği artışı ile mikro-sertlik değerlerinde bir düşüş oluşmuştur.



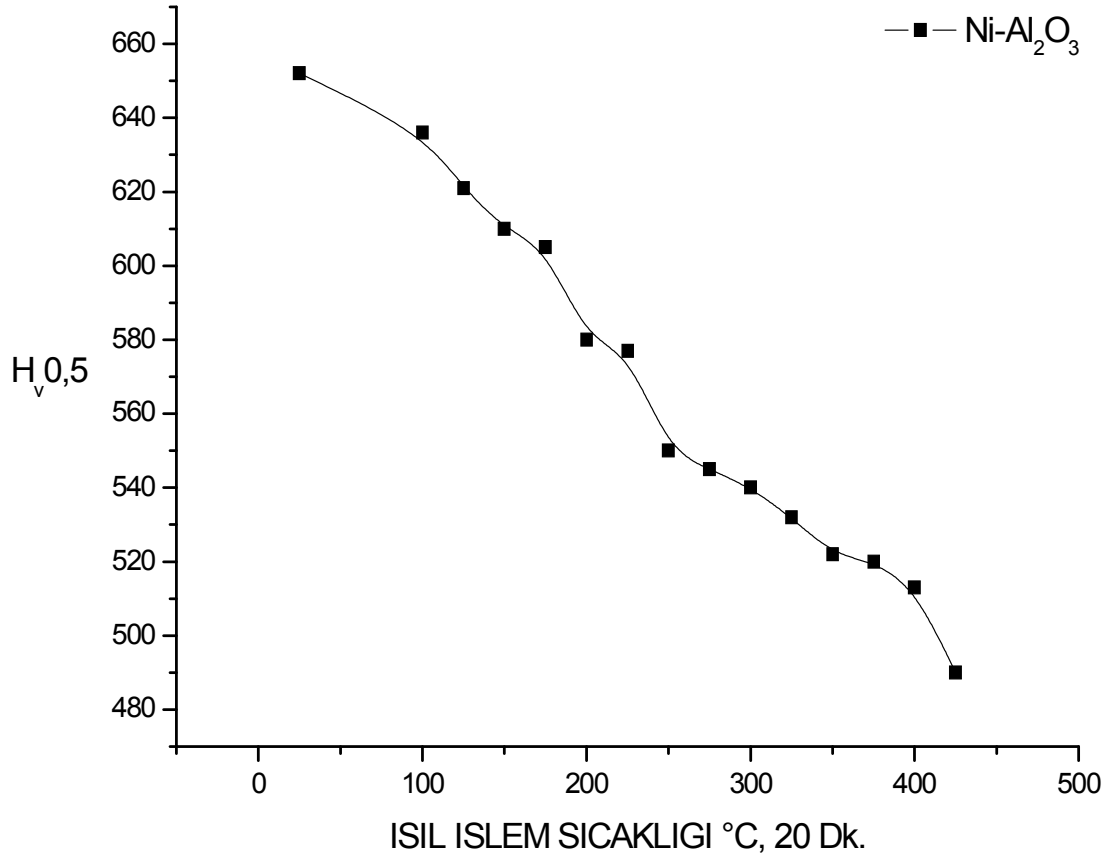
Şekil 6-14: Ni+SiO₂ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerleri ve artık manyetizma değerlerinde oluşan değişimin karşılıklı olarak gösterimi

(Şekil 6.14)'den, mikro-sertlik ve artık manyetizma özelliklerinin birbirleriyle yakından ilgili olduklarını görmekteyiz. Bunun nedeni her iki özelliğinde mikro-yapı değişimlerinden muazzam derecede etkilenmeleridir.



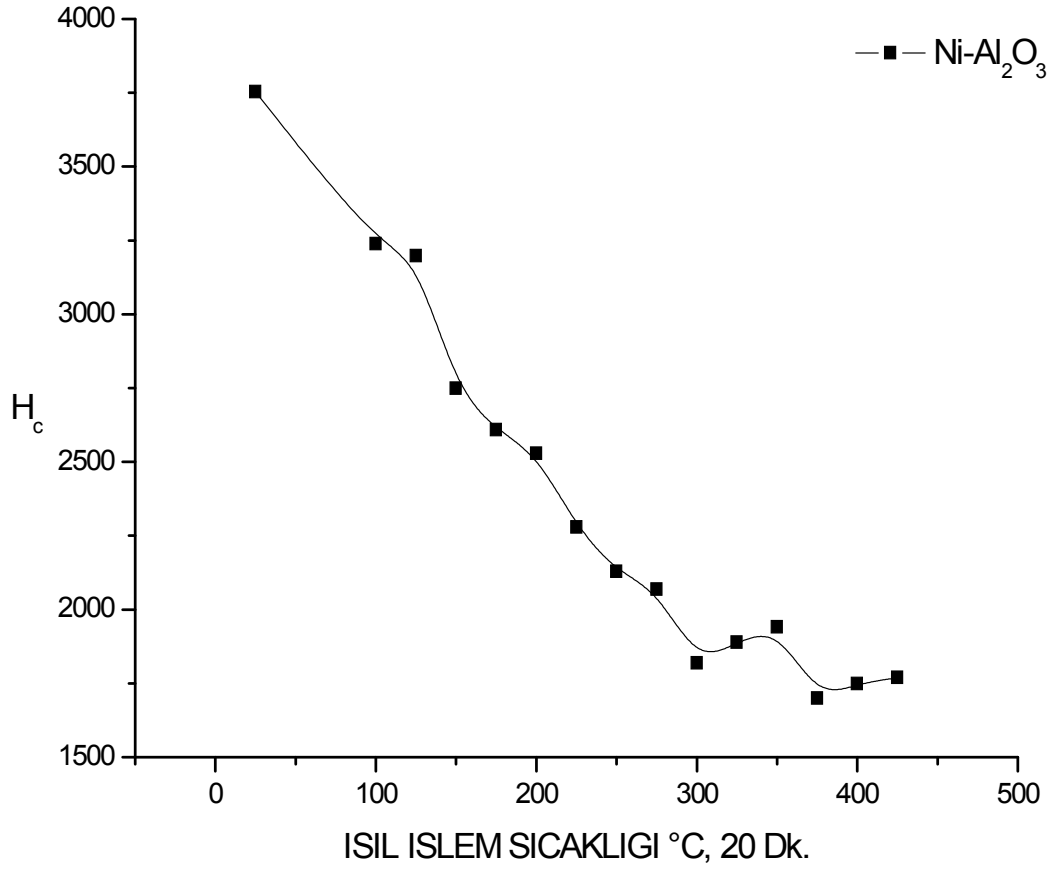
Şekil 6-15: Ni+SiO₂ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak yüzey akım yoğunluğu değerlerinde oluşan değişim

Yapılan biriktirme işlemi sonucu yapı içersine homojen olarak dağılmış SiO₂ nano-partikül destekli kompozit filmlerin, uygulanan ısıtım işlemler sonucu yüzey akım yoğunluğundaki değişim yukarıdaki grafikteki gibi olmaktadır. Grafikten de anlaşıldığı gibi yüzey akım yoğunluğu değeri artan ısıtım derecesine rağmen fazla bir değişim göstermemektedir. Bunun nedeni tam olarak açıklanamamakla beraber, ölçümler sırasında beklenmedik bir durum sonucu ortaya çıktığı öngörülmektedir.



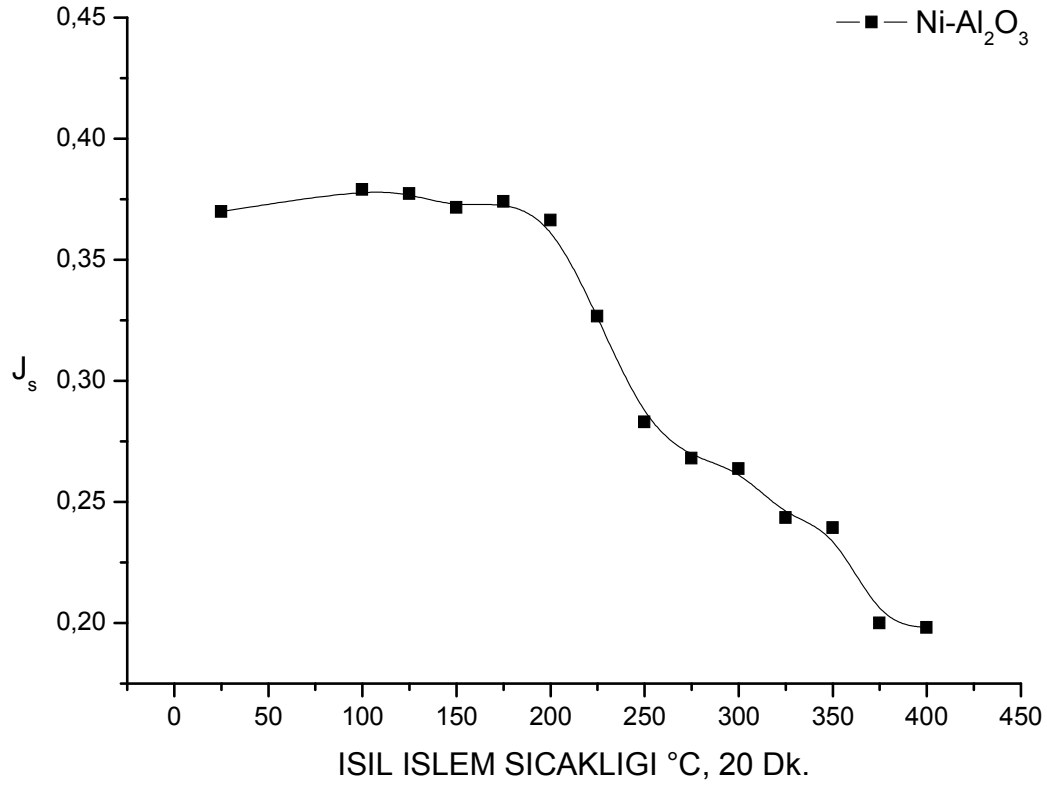
Şekil 6-16: $Ni+Al_2O_3$ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak mikrosertlik değerlerinde oluşan değişim

Diğer numune özelliklerine paralel olarak mikroyapıda gözlemlenen değişimler, $Ni+Al_2O_3$ nano-kompozit film özellikleri üzerinde de belirgin etkiler göstermektedir. Bunlardan birincisi mikro-sertliktir (Şekil 6.16). Artan ısıtım derecesine bağlı olarak yapıda meydana gelen değişimler sertlik üzerine etkin olmuşlardır. Mikroyapıdaki değişim, tane büyümesi ve yapı içerisindeki Hidrojenin serbest kalmasıdır.



Şekil 6-17: Ni+Al₂O₃ kompozit filmlerinde Artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak Artık manyetizmada oluşan değişim

Elektrobiriktirme yöntemiyle ürettiğimiz Ni+Al₂O₃ nano-kompozitlerin gösterdiği artık manyetizma artan ısıtım derecesiyle birlikte belirgin bir azalma göstermektedir. Buna sebep olarak etkin duvar bölgelerinin hareketini engelleyici rol oynayan nano-partiküller gösterilebilir. Artan ısıtım derecesiyle bu taneler irileşerek daha az etkin bölgeyi engellemekte ve sonuç olarak artık manyetizma değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir.



Şekil 6-18: Ni+Al₂O₃ kompozit filmlerinde artan ısıtım sıcaklığına bağlı olarak yüzey akım yoğunluğu değerlerinde oluşan değişim

(Şekil 6.18)'de elektrobiriktirme yöntemiyle ürettiğimiz Ni+Al₂O₃ nano-kompozitlerin gösterdiği yüzey akım yoğunluğu değerleri artan ısıtım derecesiyle birlikte belirgin bir azalma göstermektedir. Buna sebep olarak etkin duvar bölgelerinin hareketini engelleyici rol oynayan nano-partiküller gösterilebilir. Artan ısıtım derecesiyle bu taneler irileşerek daha az etkin bölgeyi engellemekte ve sonuç olarak yüzey akım yoğunluğu değerleri değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir.

6.5 GENEL SONUÇLAR

Elektrobiriktirme yöntemiyle nano-kristalize nikel, $\text{Ni}+\text{SiO}_2$ ve $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ nano-kompozitleri başarıyla üretilmişlerdir. Her iki nano-partikülle desteklenmiş kompozitlerde katkısız üretilen nikelde göre kayda değer miktarda tane boyutunda küçülme gözlemlenmiştir. Üretimi takip yapılan ısıt işlemler sonucu numunelerin mikro-yapılarında değişimler meydana gelmiştir. İncelenen malzemede özellikleri doğrultusunda, yapılan bu ısıt işlemlerin etkileri araştırılmıştır.

İki farklı nano-partikül kullanımında da, ısıt işlemler sonucu gerek mikro-sertlik gerekse artık manyetizma özelliklerinde bir düşüş gözlemlenmiştir. Buradan her iki özelliğinde mikro yapısal değişimlerden etkilendikleri anlaşılmaktadır. Her iki numunede de artan ısıt işlem sıcaklığı ile mikro-sertlik ve artık manyetizma değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu düşüş iki numune içinde $200\text{ }^\circ\text{C}$ civarında ani bir seyir göstermektedir. Mikro-sertlik ve artık manyetizma değerlerinde $200\text{ }^\circ\text{C}$ ile $250\text{ }^\circ\text{C}$ arasında görülen bu ani düşüş tane büyümesiyle yakından ilgilidir. Fakat buna sebep olan asıl neden biriktirme işlemi sırasında çözelti içerisinde oluşan hidrojenin yapı içerisinde kalarak hidrojen gevrekliğine sebep olması ve daha sonra 200°C civarında yapı içersinden ayrılarak bu sertliğin azalmasına yol açmasıdır. Bu sıcaklıktan sonra mikro-sertlikte zayıf bir artış ve artık manyetizma değerlerinde küçük bir düşüş görülür. Buna sebep olarak daha önce açıklanan nikel biriktirme işlemi sırasında elektrolit içerisinde oluşan ve nikelin kafes yapısı içinde arayer atomu olarak bulunan ve artan ısıt işlem sıcaklığı ile birlikte bir kısmı yapıyı tekeden ve bir kısmı da difüzyon yoluyla dislokasyonlarda toplanan hidrojen gösterilebilir (Flejszar A., Mielczarek A., Vidrich G. ve Riehemann W., 2008). Hidrojen katı-eriyikleri dislokasyonlar için çok iyi engellerdir ve mikro-sertliğin artmasına yol açarlar. Fakat bu atomlar etkin bölgelerin hareketinde herhangi bir rol oynamadıkları için artık manyetizm üzerine de hiçbir etkileri yoktur.

SiO_2 ve Al_2O_3 ' ün yapıda dağılımı ve dislokasyon hareketini engellemeleri de mikro-sertliği artırır. Buna kanıt olarak partikül destekli nano-kompozit yapıların grafiklerindeki mikro-sertlik değerlerinin bütün ısıt işlem sıcaklıklarında saf nikelin mikro-sertliğinden fazla olması gösterilebilir. Isıt işlemlerde $200\text{ }^\circ\text{C}$ civarına kadar tanelerde çok hızlı bir büyüme gözlemlenmemiştir.

Daha farklı nano-partiküller ile elektrobiriktirme işlemi tekrar edilip özelliklerin karşılaştırılması, uygun özelliklerin ya da etkilerin saptanmasında gereklidir.

KAYNAKLAR

- Bard A.J. ve Faulkner L.J. (1980), *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York
- Bockris, J.O.M (1964), "The Mechanism of Electrodeposition of Metals", *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol.3, Butterworths, London, p.224.
- Bocris J.O.M ve Razmneey G.A., (1967), "Fundamental Aspects of Electrocrystallization, Plenum Pub. Co., pp. 155-185.
- DiBari A.G (1999) "Electrodeposition of Nickel" John Wiley, 4th edition
- Dini J.W., (1993), "Electrodeposition", *The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publ. Park Ridge, NJ, ch.9, p. 279; ch. 11, p. 331.
- Fischer H. (1960), *Electrochem. Acta*, 2, 50.
- Flejszar A., Mielczarek A., Vidrich G. ve Riehemann W., (2008) "Amplitude dependent damping in electrodeposited nano-crystalline Nickel after various heat treatments" TU Clausthal
- Flejszar A., Mielczarek A., Vidrich G. ve Riehemann W., (2008) "Effects of grain growth on microhardness and coercivity in electrodeposited nanocrystalline Nickel" TU Clausthal
- Gerischer H. (1960), *Electrochemical Acta*, 2, 1
- Inoue K, Nakata T., Shindio Y. ve Watanabe T., (2001) *J. Japan Inst. Metals*, 65, 229
- Jiles D.C, (2003) "Recent advances and future directions in magnetic materials", *Acta Materialia* 51-5907–5939
- Kaneo Y, (1992) *Journal of Surface Finishing Soc., Japan*, 43, 667
- Kossel W, (1927) *Nachr. Gea., Göttingen, Math-Physik*, K1, 135.
- Lingzhong D., Binshi X., Shiyun D., Hua Y. ve Weiyi T., (2004) "Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano-particle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication", *Wear* 257-1058–1063
- Müller B. Ve Ferkel H., (1998) "Al₂O₃-nanoparticle distribution in plated nickel composite films" *Institut für Werkstofftechnik und Werkstoffkunde*, TU Clausthal
- Mürsel A., (2003), "Magnetic süperörgülerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi. Proje No:TBAG-1771(198T162).
- Ohno I. ve Haruyama S., (1991) *J.Japan Inst. Metals*, 30, 735
- Robertson A. ve Erb U., (1999) "Practical application for electrodeposited nanocrystalline materials", PII SO9659773(99)00294-9
- Steinbach J. ve Ferkel H., (2001) "Nanocrystalline Nickel ve Nickel-Alumina films produced by DC and pulsed DC electroplating" *Institut für Werkstofftechnik und Werkstoffkunde*, TU Clausthal

Seiter H, Fisher H. ve Albert L., (1960) *Electrochem. Acta*, 2, 90.

Stranski I.N. (1928) *Z. Phys. Chem.*, 136, 259.

Tajiri K., (2000) "Proceedings of the 59th fine plating meeting" p.13

Watanabe T., Arai K. ve Hirose T., (2001) *J. Japan Inst. Metals*

Winand R., (1994) *Electrochem. Acta*, 38,1091.

Yoshioka S., Chikazawa M. ve Watanabe T., (1999), "Abstract 99th Surface finishing Soc. Japan, p. 16

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 30.11.1984

Doğum yeri İstanbul

Lise 1998-2002 Pertevniyal Anadolu Lisesi

Lisans 2002-2006 Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı, Üretim
Programı

Çalıştığı kurumlar

2007-2008 TU Clausthal, Institut für Werkstoffkunde und
Werkstofftechnik, ALMANYA