

The Effect of Additives on Structural and Magnetic Properties of CoNi Alloy Thin Film Coatings Produced by Electrodeposition

Rasim ÖZDEMİR

Kilis 7 Aralık University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Electricity and Energy, 79000, KİLİS

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Received: 22/05/2019

Revision 17/07/2019

Accepted: 18/08/2019

Highlights

- CoNi thin films with coumarin and thiourea additives were successfully deposited
- Hysteresis loops were obtained from VSM measurements.
- CoNi thin films showed ferromagnetic properties.
- The cobalt in the film content had a great effect on the magnetic properties.

Keywords

Additives
Coumarin and thiourea
Cobalt-nickel
Thin film
Magnetization

In this study; CoNi alloy thin film coatings were produced by electrodeposition method without additives and using additional additives (organic coumarin and thiourea). The structural and magnetic properties of the produced thin films were investigated. When coumarin was added to the bath composition, it was determined that cobalt in the film content decreased from 67.94% to 43.82%, when it was added to thiourea, it decreased to 34.33% and both films showed amorphous properties. Magnetization measurements were performed and hysteresis curves were obtained.

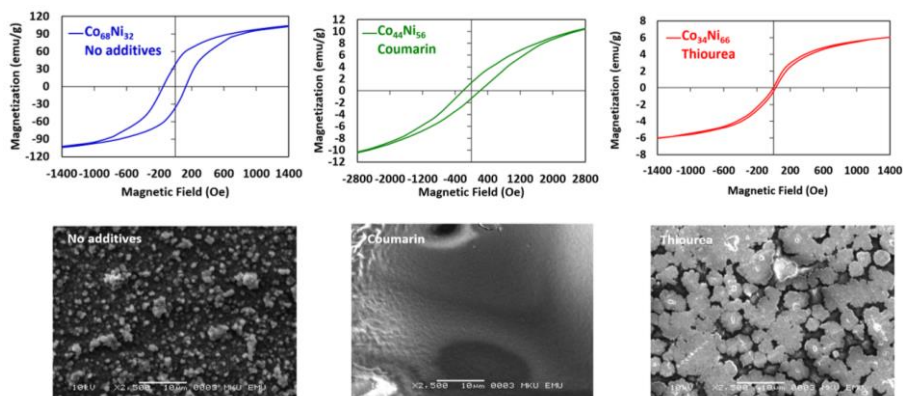


Figure A. Hysteresis loops obtained from magnetic measurements of CoNi alloy thin films, and SEM images

Purpose: In this study; It was aimed to produce CoNi alloy thin films by using coumarin and thiourea as an additive in the electrolyte and to investigate the structural and magnetic properties. The effects of additives on the amount of substance deposited in the thin film, crystal structure and magnetic properties (coercivity, saturation magnetization and permanent magnetization) were investigated.

Theory and Methods: CoNi alloy thin films were produced by electrodeposition method. A potentiostat with constant direct current and voltage control as a power source was used in the setting. Platinum wire as the opposite electrode saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode and aluminum substrate as the working electrode were used. The structural and magnetic properties of the produced films were investigated by CV, ICP, XRD, SEM and VSM analyzes.

Results: CoNi alloy thin films were successfully deposited on aluminum substrates. XRD measurements and SEM images obtained from thin films were analyzed. Thin films deposited with the additive of organic thiourea and coumarin did not crystallize and showed amorphous properties. It was confirmed by hysteresis loops that all three thin-film coatings produced exhibited ferromagnetic material behavior. It was seen that the additives had a significant effect on the amount of material in the alloy film, crystal structure, and magnetic properties.

Conclusion: Organic coumarin and thiourea additives were found to significantly change the amount of cobalt and nickel in the deposited thin-film content. The amount of cobalt and nickel material changes the crystal structure, grain size and magneto-crystal anisotropy of the thin film. By controlling these changes, it was understood that the desired soft and hard magnetic materials could be produced.



Elektrodepolama ile Üretilen CoNi Alaşım İnce Film Kaplamaların Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Ek Katkı Maddelerinin Etkisi

Rasim ÖZDEMİR

Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, 79000, KİLİS

Öz

Metallerin ve alaşımların elektrodepolanması bir veya daha fazla organik veya inorganik ek katkı maddeleri içerebilir. Ek katkılar; depolanan ince film kaplamaların yüzey morfolojisine, tane büyüklüğüne ve kristal yapısına etki etmektedir. Bu çalışmada CoNi alaşım ince film kaplamalar, katkı madde olmadan ve ek katkı maddeleri (organik kumarin ve tiyouüre) kullanılarak elektrodepolamayla üretildi. Ek katkısız depolanan CoNi alaşım ince film kaplamasının; kristal yapısının yüzey merkezli kübik (fcc) ve kaplama içeriğindeki kobalt miktarının % 67.94 olduğu bulundu. Banyo kompozisyonuna, kumarin katıldığında film içeriğindeki kobaltın % 43.82'ye, tiyouüre katıldığında %34.33'e düştüğü ve her iki filmin amorf özellik gösterdiği belirlendi. Uygulanan manyetik alan, -75000 Oe ile +75000 Oe arasında değiştirilerek, manyetizasyon değerleri ölçüldü ve histeresis eğrileri elde edildi. Katkı maddelerinin alaşım film içerisindeki madde miktarına, kristal yapıya ve manyetik özelliklere büyük etki ettiği görüldü.

Makale Bilgisi

Başvuru: 22/05/2019

Düzeltilme: 17/07/2019

Kabul: 18/08/2019

Anahtar Kelimeler

Ek katkılar

Kumarin ve tiyouüre

Kobalt-nikel

İnce film

Manyetizasyon

The Effect of Additives on Structural and Magnetic Properties of CoNi Alloy Thin Film Coatings Produced by Electrodeposition

Keywords

Additives

Coumarin and thiourea

Cobalt-nickel

Thin film

Magnetization

Abstract

Electrodeposition of metals and alloys may contain one or more organic or inorganic additives. Additives it affects the surface morphology, grainsize and crystal structure of the thin film coatings. In this study, CoNi alloy thin film coatings were produced by electrodeposition without additives and using additives (organic coumarin and thiourea). CoNi alloy thin film coating produced without additional additive; It was found that the crystal structure was face centered cubic (fcc) and the cobalt content of the coating was 67.94%. When coumarin was added to the bath composition, cobalt in the film content decreased to 43.82%, decreased to 34.33% when thiourea was added, and both films showed amorphous properties. The magnetic field applied was changed between -75000 Oe to +75000 Oe, magnetization values were measured and hysteresis curves were obtained. It was seen that the additives had a great effect on the amount of matter, crystal structure and magnetic properties in the alloy film.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kobalt nikel (CoNi) alaşım malzemelerin manyetik özelliklerini araştırmak için yapılan çalışmalar, nano teknolojinin gelişmesiyle büyük ilgi çekmektedir [1]. Nanoyapılı malzemelerle ilgili araştırmalar çeşitli ince film üretim teknikleri ile yapılmakta ve bu malzemeler, elektronik, enerji kaynakları, bilgi depolama ve tıp alanında başarıyla uygulanmaktadır [2-5]. Ayrıca CoNi alaşımları, korozyonu önlemede, organik maddelerle katkılanarak biyomedikal mikro cihazlarda, sensör ve biyosensörlerin yapımında ve mikrodalga emicilerde kullanılmaktadır [6-8].

CoNi alaşım ince film kaplama malzemelerin mikro ve nanoyapılı olarak üretimi için elektriksiz kaplama, elektrokimyasal depolama (elektrodepolama), sol-gel işlemi, spin kaplama, kimyasal buhar depolama, moleküler ışın epitaksi (MBE), manyetik alanda sıçratma (sputtering) gibi yöntemler kullanılmaktadır [9-13]. Bu yöntemler içerisinde en fazla kullanılanlardan biriside elektrodepolama sistemidir. Elektrodepolama sisteminde; ince film üretimi, işlem sürecinin basitliği, ucuzluğu, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ve kaplama banyosu içeriğinin kontrol edilebilmesi nedeniyle, vakum gerektiren ve pahalı olan diğer yöntemlere göre daha uygundur. Bu yöntemle yüksek depolama hızlarına ulaşılabilir, seri üretimle ve çok değişik parametrelerle denemeler yapılmasına imkân sağlar. Ayrıca kaplama olarak

malzemelerde daha sonra meydana gelebilecek olan aşınma, paslanma gibi dış etkilere karşı dayanıklılığını artırmak ve sert yüzeyler elde etmekte de kullanılır [14,15]. Elektrodepolanan ince film kaplamaları; çözelti içerisindeki metal iyon konsantrasyonları, çözelti pH'ı, katkı maddeleri, akım yoğunluğu, depozisyon (katot) potansiyeli, çözelti sıcaklığı, çözeltinin karıştırılması, akımın darbeli (puls) ya da sürekli olması, depolama süresi gibi durumlar etkilemektedir [16-19].

Metal ve alaşım ince filmlerin elektrodepolanmasında kullanılan banyo kompozisyonları, bir veya daha fazla organik veya inorganik katkı maddeleri içerebilir. Bu katkı maddeleri, katot yüzeyinde adsorbe edildiği için depolanma ve kristal oluşma işlemlerini etkiler [20]. Kobalt (Co), çinko (Zn), nikel (Ni) ve krom (Cr) gibi metalleri içeren banyo kompozisyonlarına, kumarin, tiyoüre, üre, sakarin, glisin, sitrik asit, tartarik asit ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) gibi organik katkı maddeleri katılabilmektedir. Bu katkı maddelerinin depolanma üzerine etkileri birçok çalışmada çalışılmış ve yapılan araştırmalar devam etmektedir [21-24]. Ancak kumarin ve tiyoüre gibi organik katkı maddeleri katılarak üretilen, CoNi alaşımlar ve manyetik özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Genel olarak katkı maddeleri ince film kaplama banyolarında, yüzey morfolojisini, kristal yapıyı kontrol etmek ve tane büyüklüğünü iyileştirmek için kullanılır [25]. Organik katkı maddelerinin varlığı, depolanma filmler üzerinde, parlaklık, iç gerilme, oyuklaşma, korozyon davranışı, fiziksel ve mekanik özelliklerini de etkilemektedir [26,27].

Organik kumarin ve tiyoüre maddeleri, elektrodepolanan malzemelerin yüzey parlaklığını arttırmada, tane büyüklüğünü küçültmede, alaşımların depolanmasında siyanür içeren elektrolitlere alternatif olarak indirgenme potansiyel farklarının azaltılmasında etken madde olarak kullanıldığı literatürde rapor edilmektedir [28-30].

CoNi alaşımların elektriksel özelliklerinden en fazla, dış manyetik alan karşısında değişen mıknatıslanma, özdirenç ve manyeto rezistans (MR) gibi özellikleri incelenmektedir. Uygulanan dış manyetik alan şiddeti değiştirildiği zaman elektriksel direnç değerinde de değişimler meydana gelir. CoNi gibi ferromanyetik malzemelerde, MR değeri akımın manyetik alana paralel (boyuna) olduğu durumlarda artan manyetik alan ile artmakta (Boyuna MR, BMR) ve dik olduğu durumlarda da (Enine MR, EMR) azalmaktadır. Bu durum Anizotropik Manyeto Rezistans (AMR)" olarak da adlandırılır. Manyetik filmlerdeki MR değişim oranı, malzemenin cinsi, filmin kalınlığı, kristal yapısı, tane büyüklüğü ve filmin yüzeyine bağlıdır. CoNi alaşım içerisindeki kobalt miktarı artışıyla filmin özdirencinin arttığı yapılan çalışmalarda bildirilmektedir [31-33]. Yapılan bu çalışmada üretilen ince filmlerin koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon özellikleri incelendi.

CoNi alaşım malzemelerin manyetik özellikleri, alaşım film içerisindeki madde miktarı ve kristal yapı özelliklerinden büyük oranda etkilenmektedir [34]. Malzemelerin manyetik özelliklerini, ters yönde zorlayıcı alan kuvveti olan koersivite (Hc) değeri, doyum manyetizasyon (Ms) değeri ve manyetik etki sonrası malzeme üzerindeki kalıcı manyetizasyon (Mr) yani artık mıknatısiyet belirlemektedir. CoNi alaşımı içerisindeki kobalt miktarı, malzemenin tane büyüklüğü, manyeto kristal anizotropi, Hc, Ms ve Mr değerlerine büyük etki etmektedir [35]. Manyetik malzemelerin Hc, Ms ve Mr değerleri histerezis eğrisi grafiklerinden bulunabilmektedir [36].

Demir (Fe), Ni, Co ve bunların bileşiminden oluşan CoFe, CoNi, NiFe gibi alaşımlar, en önemli ferromanyetik malzemelerdir [37]. Ferromanyetik malzemeler Hc değerine göre sert manyetik (Hc>12.6 Oe) ve yumuşak manyetik malzemeler (Hc<12.6 Oe) olarak iki grupta incelenir [38]. Birçok manyetik malzemedeki yüksek Ms, düşük Hc değeri istenir. Hc değerinin düşürülmesi için daha küçük tane boyutlu malzemeler, banyo kompozisyonu içerisine katılan çeşitli katkı maddeleri, farklı alt tabakalar ve farklı üretim teknikleriyle yapılmaya çalışılmaktadır [39,40].

Bu çalışmada; CoNi alaşım ince film kaplamalar, banyo kompozisyonu içerisine organik tiyoüre ve kumarin ek katkı maddeleri katılarak ve katkısız olarak elektrodepolama yöntemiyle üretildi. Üretilen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerine ek katkıların etkisini belirleyebilmek için; dönüşümlü voltametri (CV), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X ışını difraktometresi (XRD), indüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve titreşimli örnek manyetometre (VSM) analizleri yapıldı.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHODS)

Kobalt nikel alaşım ince film kaplamalar 2.89 cm^2 'lik kare şeklinde yüzey alana sahip alüminyum altlıklar üzerine depolandı. Filmler, organik tiyoüre ve kumarin ek katkı maddeleri içeren ve ek katkı içermeyen farklı üç banyo kompozisyonundan üretildi. Altlıkları üretime hazır hale getirmek için altlık yüzeyi önce saf su içerisinde temizlendi ve 1 Mol.L^{-1} sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içerisinde dağlandı. Daha sonra yüzeyi silinerek pürüzlülüğü giderilerek parlatıldı ve tekrar ikinci kez saf su ile temizlenerek iyice kurutuldu. Depolama sırasında çözelti sürekli olarak bir manyetik karıştırıcıyla 400 d/dk sabit hızda karıştırıldı ve ısıtıcıyla sıcaklığı $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit tutuldu. Depolanma işlemi üretilen bütün ince film kaplamalar için galvanostatik olarak 173.01 A.m^{-2} 'lik sabit doğru akımda hazırlanan 50 mL 'lik çözeltiler içerisinde gerçekleştirildi.

Tablo 1. CoNi alaşımı İnce film banyo kompozisyonu ve üretim verileri

Banyo No	Filmin Adı	Elektrolit İçerisindeki Maddeler (Mol.L^{-1})					
		Kobalt Sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Nikel Sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Borik Asit (H_3BO_3)	Tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	Kumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$)
1	$\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$	0.08	0.10	0.20	0.25	0.00	0.00
2	$\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$	0.08	0.10	0.20	0.25	0.00	0.22
3	$\text{Co}_{34}\text{Ni}_{66}$	0.08	0.10	0.20	0.25	0.20	0.00

Elektrodepolama işleminde ince film kaplama işlemi; gerilim ve akım kontrolünü sağlayan bir potansiyostatla beraber, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak doyumlu kalomel elektrot (SCE) ve çalışma elektrotu olarak alüminyum altlıkların kullanıldığı 3 elektrotlu üretim sistemiyle gerçekleştirildi. Üretilen ince film kaplamaların banyo kompozisyonları Tablo 1'de verildi. pH değeri sodyum hidroksit ve hidroklorik asit (HCl) kullanılarak ayarlandı ve bir pH metreyle (Hanna Scientific pH-meter) ölçülerek bütün deneylerde sabit değerde (4.5) tutuldu. CoNi alaşım ince filmlerin en uygun depolanma akımı ve potansiyelini belirlemek için $+0.60 \text{ V}$ ve -1.70 V aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltmetri (CV) deneyleri gerçekleştirildi.

Tablo 1'de verilen CoNi alaşım ince film kaplama banyolarında yüksek saflığa sahip Merck marka, nikel (II) klorür ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nikel sülfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kobalt sülfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3), tiyoüre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) ve kumarin ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$) kimyasal malzemeleri kullanıldı. Banyo kompozisyonları içerisindeki kobalt Co^{2+} , nikel Ni^{2+} metal iyon konsantrasyonları (Co %23.69, Ni %74.31) ile 0.25 Mol.L^{-1} borik asit (H_3BO_3) miktarı sabit tutuldu. $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ (Banyo no 1) ince filmi kaplama banyosu içerisine ek katkı madde katılmadan üretildi. $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$ (Banyo no 2) ince filmi kaplama banyosuna kumarin, $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{66}$ (Banyo no.3) ince filmi kaplama banyosuna tiyoüre ek katkı maddeleri katıldı.

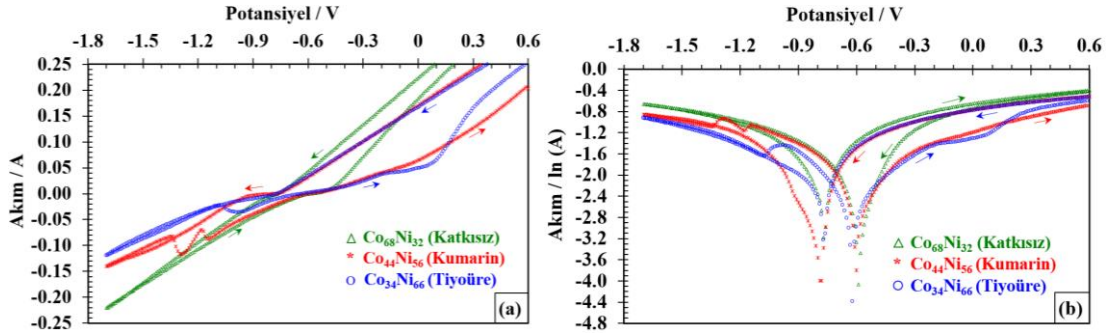
CoNi alaşım ince film kaplamaların içeriğindeki nikel ve kobalt konsantrasyon oranları indüktif eşleşmiş plazma (ICP) deneyleri ile belirlendi. Üretilen filmlerin kristalografik yapısı Rigaku marka bir X ışını difraktometresi (XRD) ile analiz edildi. XRD ölçümleri; 3.0251 derece/dk tarama hızında, 40 kV , 30 mA , $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ve 5° ile 90° aralığında yapıldı. İnce film kaplamaların yüzey morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM, JEOL JSM-5500LV, Japan) ile analiz edildi. Manyetik özellikleri belirlemek için titreşimli örnek manyetometre (VSM) ölçümleri, 300 K sabit sıcaklık ve -75 ila $+75 \text{ kOe}$ aralığında, manyetik alan değişmesine karşı oluşan manyetizasyon (emu/g) ölçümleri histerezis eğrisi elde edilecek şekilde gerçekleştirildi.

3. DENEYSEL BULGULAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

3.1 CoNi Alaşımların Elektrodepolanması ve CV Analizleri (Electrodeposition of the CoNi Alloys and CV Analysis)

Üretilen CoNi alaşım ince filmlerin elektrokimyasal karakterizasyon davranış özellikleri, depolanma potansiyeli ve akım değerinin tespit edilebilmesi için dönüşümlü voltmetri (CV) deneyleri, 10 mV.s^{-1} tarama hızında alüminyum altlıklar (2.89 cm^2) üzerine yapıldı. Deneyde elde edilen ölçme sonuçları Şekil 1(a)'da akım-gerilim (I-V), Şekil 1(b)'de $\ln I$ -V şeklinde grafik olarak verildi. CV deneyleri $+0.60 \text{ V}$ ile -1.70 V aralığında gerçekleştirildi.

Ek katkısız olarak hazırlanan ve Tablo 1’de banyo kompozisyonu verilen $Co_{68}Ni_{32}$ ince filminin CV deneyi I-V grafiği Şekil 1(a)’da verildi. Grafikte görüldüğü gibi, +0.60 V pozitif değerden negatif yöne doğru $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında başlatılan deneyde -0.77 V değerine kadar anodik yönde akım geçişi oldu ve herhangi bir depolanma olmadı. Uygulanan potansiyel değeri negatif yönde -0.77 V’ a ulaştığında katodik yönde akım geçişi başladı ve altlık üzerinde depolanma başladı. Şekil 1(a)’da görüldüğü gibi depolanma ve çözünme potansiyelleri arasında meydana gelen farktan dolayı katodik ve anodik akımlar arasında bir çaprazlanma (crossover) oluşur [41,42]. Meydana gelen bu çaprazlanma elektrot üzerinde oluşan çekirdeklenmeyi işaret eder [43]. Deney sırasında depolanmanın göstergesi olan baloncukların hidrojen gazı çıkışına eşlik ettiği ve daha çok altlık üzerinde yoğunlaştığı görüldü. Katodik yönde geçen akım şiddeti uygulanan potansiyel değeri -0.86 V’ a ulaştıktan sonra hızla artmaya başladı ve -1.70 V değerinde maksimum 0.2203 A ’ e ulaştı. Depolanma akım şiddetinin artmasıyla hidrojen gaz çıkışı ve baloncuklarının da artışı gözlemlendi. Negatif yönden -1.70 V pozitif yöne doğru +0.6 V potansiyel uygulanmaya başlandığında -0.59 V değerine kadar katodik yönde akım geçişi ve depolanma devam etti. Ancak -0.59 V değerinden +0.6 V değerine kadar anodik yönde akım geçişinin başlamasıyla altlık üzerinde depolanmış ince film kaplamanın çözünmeye başladığı görüldü. Bu çözünme ve depolanma potansiyellerinin başladığı değerler Şekil 1(b)’de verilen ln I-V grafiklerinde de görülmektedir.



Şekil 1. CoNi ince filmlerin üretimi için; ek katkısız ($Co_{68}Ni_{32}$), kumarin ($C_9H_6O_2$) katkılı ($Co_{44}Ni_{56}$) ve tiyöüre (CH_4N_2S) katkılı ($Co_{34}Ni_{66}$) olarak hazırlanan banyolardan elde edilen CV deneyleri **a)** I-V grafikleri **b)** ln I- V grafikleri

Organik kumarin ($C_9H_6O_2$) ek katkı maddesinin kullanıldığı Tablo 1’de verilen 2 nolu banyo kompozisyonundan elde edilen CV grafikleri Şekil 1(a) ve Şekil 1(b)’de verildi. Banyo kompozisyonunda kumarinin kullanılması katodik yönde akım geçişi başlangıç değeri depolanma potansiyelini negatif yönde -0.77 V’ dan -0.79 V değerine yükseltti. Negatif yönde uygulanan potansiyel değeri -1.70 V olduğunda katodik akım değeri maksimum -0.1402 A değerine ulaştı. Negatif yönden (-1.70 V) pozitif yöne doğru (+0.60 V) tarama yapıldığında -0.61 V’ da anodik yönde akım geçişi başladı ve altlık üzerinde çözünme gözlemlendi.

CoNi alaşım kaplama banyosuna (Tablo 1, Banyo no 3) organik tiyöüre (CH_4N_2S) ek katkı maddesi katıldığında ise, Tablo 1’de verilen Banyo no 1’deki ince film kompozisyona göre, depolanmanın başlangıç potansiyeli Şekil 1(a) ve Şekil 1(b)’de görüldüğü gibi -0.77 V değeri değişmedi. Ancak -1.70 V potansiyel değerinde katodik yöndeki akım geçişi maksimum değeri -0.119 A değerine düştü. Depolanmış filmde çözünmenin başladığı anodik yönde akım geçiş başlangıç değeri ise -0.59 V’ dan -0.63 V değerine yükseldi.

Şekil 1’de verilen grafiklerde görüldüğü gibi, kumarin CoNi alaşım ince filmin depolanma potansiyelini negatif yöne doğru kaydırarak ve akım geçişini azalttı. Tiyöüre katıldığında depolanma potansiyeli aynı kalmasına rağmen akım verimliliği büyük oranda düştü. Kumarin ve tiyöürenin varlığı hidrojen iyonlarını engelleyerek nikelin depolanmasını kolaylaştırdı, kobaltın depolanmasını ise zorlaştırdı. Literatürde; banyo kompozisyonu içerisine katılan organik ek katkı maddelerinin, altlık yüzeyine tutunan metal iyonlarını engelleyerek depolanmayı zorlaştırdığı, yük transferini, çekirdeklenmeyi ve kristal yapı gelişimini örgü içerisine nüfuz ederek değiştirdiği birçok çalışmada rapor edilmektedir [44-46].

3.2 ICP Analizleri (ICP Analysis)

CoNi alaşım ince filmlerin içeriğindeki metal iyon madde miktarı oranları ICP deneyleri ile belirlendi ve sonuçları Tablo 2’de verildi. Ek katkısız üretilen Co₆₈Ni₃₂ ince filmin banyo içeriğindeki kobalt iyon miktarı %23.69, nikel metal iyon miktarı %76.31 iken depolanan film içerisinde kobalt % 67.94 nikel %32.06 olarak tespit edildi. Elektrolit içeriğindeki kobalt Co²⁺ ve nikel Ni²⁺ metal iyon miktarı oranlarının depolanan ince filmlerin içeriğindeki kobalt-nikel madde miktarı oranlarının aynı olmayıp farklı olmasının nedeni anormal depolanma davranışı sergilemeleridir. Daha az soy olan kobalt Co²⁺ iyonlarının tercihli olarak nikel Ni²⁺ iyonlarına göre katot yüzeyinde daha fazla depolanması anormal depolanma olarak adlandırılmaktadır [47-49].

Tablo 2. İnce film ve elektrolit içeriğindeki Co, Ni madde miktarı oranları

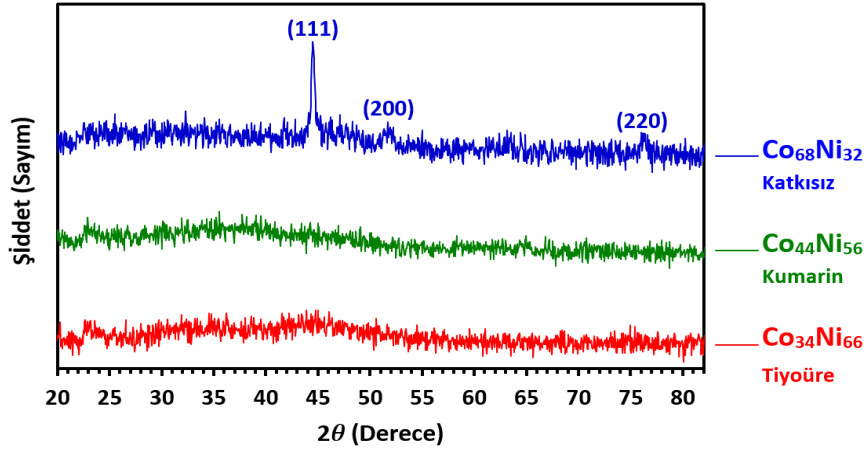
Film No	Elektrolit İçeriğindeki			Film İçeriğindeki	
	% Co	% Ni	Ek Katkı	% Co	% Ni
Co ₆₈ Ni ₃₂	23.69	76.31	Yok	67.94	32.06
Co ₄₄ Ni ₅₆	23.69	76.31	Kumarin	43.82	56.18
Co ₃₄ Ni ₆₆	23.69	76.31	Tiyöüre	34.33	65.67

Banyo kompozisyonu içeriğindeki kobalt Co²⁺ ve nikel Ni²⁺ metal iyon konsantrasyon oranları sabit tutulup, kumarin katıldığında Tablo 2’de verilen Co₄₄Ni₅₆ alaşım ince filmi depolandı. Katkısız olarak üretilen Co₆₈Ni₃₂ filmine göre; depolanan film içeriğindeki kobalt miktarı %43.82’ye düştü, nikel %56.18’e yükseldi [44]. Banyo kompozisyonuna tiyöüre katıldığında Co₃₄Ni₆₆ alaşım filmi depolandı ve kobalt miktarının %34.33’e düştüğü nikelin %65.67’ye yükseldiği belirlendi [50]. Banyo kompozisyonu içerisine katılan organik ek katkı maddeleri katot yüzeyinde adsorbe edilmekte ve depolanmayı, kristal oluşma işlemlerini, filmin kalitesini, yüzey parlaklığını, pürüzlülüğünü, tane büyüklüğünü, depolanma potansiyeli ve akımını etkilemektedir [20,51,52]. Banyo kompozisyonuna organik kumarin ve tiyöüre ek katkı maddesi katıldığında depolanma potansiyelinin (Şekil 1(a) ve Şekil 1(b)’de negatif bölgeye doğru kaydığı, yük transferi ve altlık üzerine yüzey difüzyonunu engellemesi nedeniyle akım değerinin düştüğü CV grafiklerinde görülmektedir [22,53]. CoNi alaşım ince filmlerin elektrodepolanmasında akım değeri 173.01 A.m⁻² olarak sabit tutuldu. Kumarin ve tiyöüre katılmasıyla düşen akım değerini 173.01 A.m⁻² de sabit tutabilmek için depolama potansiyeli artırıldı, potansiyelin artırılması film içeriğindeki Co²⁺ metal iyonlarının azalarak %34.33’e düşmesine nikel Ni²⁺ metal iyonlarının ise %65.67’ye yükselmesine neden oldu [44].

CoNi alaşım ince film kaplamaların manyetik özellikleri, depolanan filmin kristal yapısına, film içeriğindeki kobalt ve nikel konsantrasyon oranlarına bağlıdır. Bu alaşımlar sert ve yumuşak manyetik malzeme özelliği gösterebilmektedir. Bunlara bağlı olarak koersivite katsayısı (Hc), kalıcı manyetizasyon (Mr) ve doyum manyetizasyonu (Ms) gibi değerleri değişmektedir [54,55].

3.3 XRD Analizleri (XRD Analysis)

Üretilen CoNi alaşım ince film kaplamaların kristal yapılarını inceleyebilmek için XRD ölçümleri gerçekleştirildi ve ölçme sonuçları Şekil 2’de grafik olarak verildi. XRD analizleri grafiğinde, ek katkı maddesi olmadan üretilen Co₆₈Ni₃₂ alaşım ince filminin, kristal bir yapıya sahip olduğu, kristal yönelimi piklerinin (111), (200) ve (220) doğrultularında olduğu görüldü. Elde edilen piklerde şiddeti en büyük ve baskın olan pikin yöneliminin (111) doğrultusunda, örgü sabiti (latis) değerinin a = 3.5239 Å, kristal yapısının yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda ve β fazında olduğu tespit edildi. Co₆₈Ni₃₂ alaşım ince filminin analiz sonuçlarının Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD, 01-074-5694) verileriyle uyumlu olduğu tespit edildi [5,56,57].



Şekil 2. İnce film kaplamaların XRD analiz sonuçları grafiği ($Co_{68}Ni_{32}$, $Co_{44}Ni_{56}$, $Co_{34}Ni_{66}$)

XRD analizleri ile kristallerin yapısı, saflığı, doğrultuları ve örgü sabitleri belirlenebilmektedir. Kristal yapıların bilinmesi faz dönüşümü, alaşımın biçimi, şekil değiştirmenin anlaşılabilmesi için ön şarttır. Kristal yapı içerisinde piklerin şiddetleri birim hücre içerisindeki atomların dizilişini, yansıma pikleri ise açılmal pozisyonları birim hücre şekli ve boyutu belirler. Katı malzemelerde atomlar (iyonlar), belirli bir örnek biriminin üç boyutlu bir düzen içerisinde tekrarından periyodik bir yapı oluşturduğunda tek bir kristal yapı olarak adlandırılır. Çok kristalli malzemelerde tane sınırlarında bu tekrar eden periyodiklik kesintiye uğrar ve atomların düzenli yapısı tahrip olur. Ancak kristalleşme sırasında tanecikler arasında kalan atomlar komşu taneciklere uyum sağlayamaz ve düzensiz bir bölge oluştururlar. Atomların rastgele bir düzen içerisinde oluşturduğu bu tür malzemeler amorf malzemeler olarak adlandırılır. Amorf malzeme katı gibi davranan bir sıvının atomik yapısına sahiptir [20-58].

Organik ek katkı maddesi kumarin ve tiyoüre katılarak üretilen $Co_{44}Ni_{56}$ ve $Co_{34}Ni_{66}$ alaşım ince filmlerin Şekil 2’de verilen XRD grafiğinde görüldüğü gibi yansıma pikleri elde edilemedi. Bu durum depolama sırasında altlıklar üzerinde kristalleşme çekirdeklenmesinin meydana gelmesine rağmen, oluşan kristal taneciklerinin arasına kumarin ve tiyoüre katkı maddelerinin örgü içerisine girmesiyle düzenli bir yapı oluşmadığı, atomların komşularıyla uyum sağlayamadığı için amorf bir yapı meydana geldiği düşünülmektedir [59,60]. Daha önce yapılan birçok çalışmada banyo kompozisyonu içerisine tiyoüre ve kumarinin katılmasının metal ve alaşımlarının depolanmasında kristal yapının oluşmasını baskı altına alarak kristalleşmeyi engellediği ve amorf bir yapı meydana gelmesine neden olduğu belirtilmektedir [61,62].

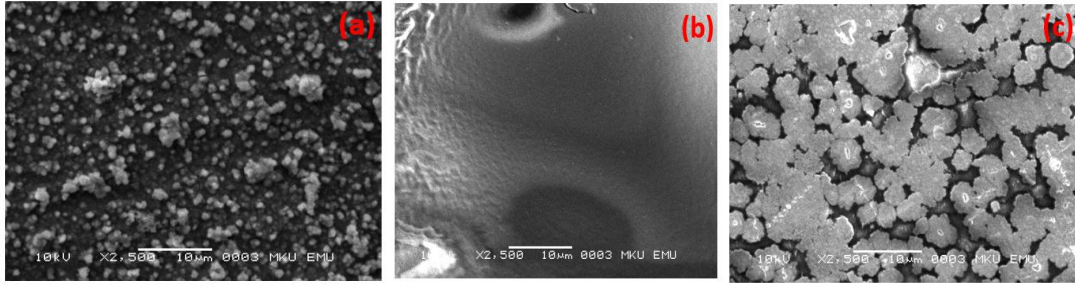
Tane büyüklüğü XRD analizlerinden bulunabilmektedir. XRD sonuçlarına göre en büyük ve baskın olan pik (111) verilerinden Denklem 1’de verilen Debye Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamada tane büyüklüğü 29.7 nm olarak bulundu. Denklem 1’de verilen eşitlikte; D tane büyüklüğü, β en büyük şiddete sahip pikin maksimum değerinin yarısı (FWHM), λ X-ışını dalga boyu ve θ değeri X-ışını kırınım açısıdır [63].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

1

3.4 İnce Film Yüzeylerinin İncelenmesi (Examination of the Thin Film Surfaces)

Ek katkısız olarak ve organik kumarin ile tiyoüre katılarak üretilen ince film kaplamaların yüzey morfolojik özelliklerini incelemek için alınan SEM görüntüleri Şekil 3’de verildi. Şekil 3(a)’da ek katkı madde olmadan üretilen $Co_{68}Ni_{32}$ alaşım ince filmde kristalleşme ve tanecikli yapının oluştuğu görülmektedir. SEM görüntüsünün XRD ölçümlerinde elde edilen analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu ve sonuçların birbirini doğruladığı tespit edildi. Şekil 3(b)’de organik kumarin, Şekil 3(c)’de organik tiyoüre katılarak üretilen ince filmlerin SEM görüntüleri verildi. Her ikisinde de altlık üzerinde film oluşmasına rağmen düzgün bir kristalleşme ve taneciklenmenin oluşmadığı, amorf bir yapı meydana geldiği görüldü.



Şekil 3. İnce filmlerin SEM görüntüleri; **a)** Ek katkısız $Co_{68}Ni_{32}$, **b)** Kumarin katkılı $Co_{44}Ni_{56}$ **c)** Tiyöüre katkılı $Co_{34}Ni_{66}$

Şekil 2’de verilen kumarin ve tiyöürenin XRD analiz grafiklerinde, kristalleşmenin göstergesi olan X-ışını yansıma piklerinin elde edilememesi amorf bir yapı oluştuğunu doğrulamaktadır. Üretilen bütün ince filmlerin yüzeyleri düzgün ve parlak görünümündü, ancak kumarin katkılı ince filmin yüzeyinin daha düzgün ve parlak olduğu görüldü [64]. Kumarin ve tiyöüre gibi organik katkı maddelerinin katılması, ince film kaplamalarda daha küçük tanecikli ve parlak bir yüzey elde edilmesine, kristal yapının oluşmasında ve depolanan madde miktarı üzerinde önemli derecede etkili olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda rapor edilmektedir [22,25,65]. Ancak bu malzemelerin manyetik özellikleri üzerine yapılmış yeterli çalışma bulunmamaktadır.

3.5 Manyetik Özellikler (Magnetic Properties)

Elektronların spin ve yörüngesel hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler atomik düzeyde manyetizasyona sebebiyet verir. Elektronların spinleri zıt yönlüdür ve çiftlenmiş halde bulunurlar. Çiftlenmiş elektronlar söz konusu ise net manyetik moment oluşmaz. Sıfır net manyetik momente sahip olmasına rağmen, uygulanan alana belirli bir şekilde tepki veren, manyetik alınganlıkları sıfırdan küçük olan malzemelere diyamanyetik malzemeler denir. Zayıf bir manyetik alan dahi uygulandığında, birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahip malzemelere ferromanyetik malzemeler denir. Ferromanyetik malzemelerde uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik dipollerin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve kalıcı manyetik özellik kazanırlar. Paramanyetik malzemeler çiftlenmemiş elektronlara sahiptir. Manyetik alan uygulanmadığında atomik momentler birbirini yok eder ve net bir mıknatıslanma oluşmaz. Buna karşı manyetik alan uygulandığında atomik manyetik momentler manyetik alan doğrultusunda yönlendirilir ve malzemede uygulanan manyetik alan yönünde az da olsa bir mıknatıslanma meydana gelir. Bu tür maddelere paramanyetik maddeler denir. Manyetik alan kaldırıldığında kalıcı manyetizasyon göstermezler [33,66].

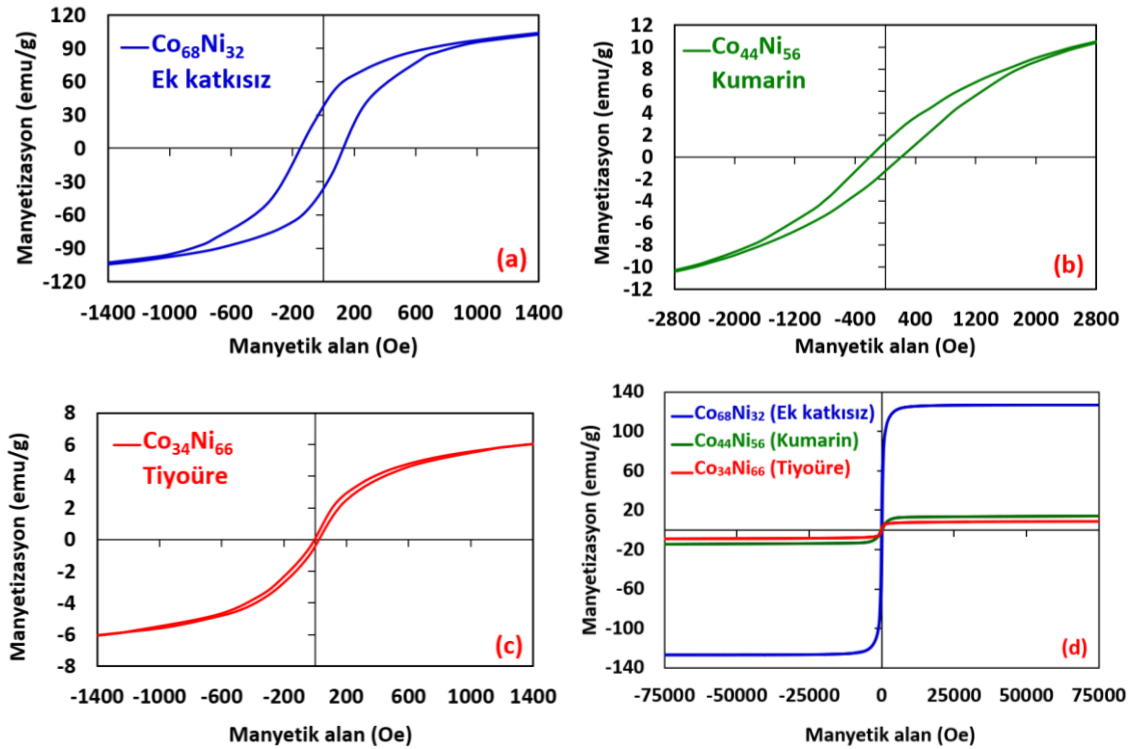
Bir malzeme üzerine manyetik alan uygulandığında manyetizasyon meydana gelir. Histerezis eğrileri uygulanan manyetik alana karşı oluşan manyetizasyonu gösterir. Bu eğrilerden bir malzemenin, ferromanyetik, paramanyetik veya diyamanyetik olup olmadığı anlaşılabilir. Eğer elde edilen histerezis eğrisinin alanı küçükse yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük zorlayıcı kuvvete (koersivite) sahiptir. Bu tür malzemeler yumuşak mıknatıslardır. Büyük alana sahip bir histerezis eğrisi sert bir manyetik malzeme göstergesi olup bu malzemelere sert mıknatıs denir. Histerezis eğrisinin daralması malzemenin kolay mıknatıslanabileceğini ve düşük artık mıknatıslanmaya sahip olacağını, geniş olması ise malzemenin zor mıknatıslanabileceğini ve daha kuvvetli bir artık mıknatıslanmaya sahip olacağını gösterir [66].

Manyetik malzemelerin koersivite, doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon değerleri VSM ölçümlerinden elde edilen histerezis eğrisi grafiklerinden bulunabilmektedir [36]. Demir, nikel, kobalt ve bu malzemelerin alaşımları ferromanyetik malzemeler olup, uygulanan manyetik alan (+) veya (-) yönde değiştirilerek artırıldığında malzeme üzerinde manyetik momentler meydana gelmektedir [37]. Manyetik alan, uygulanan alan yönünde dizilir ve belirli bir değerden sonra manyetik alan değeri artırılırsa da oluşan manyetizasyon değeri değişmez bu değere doyum manyetizasyonu (M_s) denir. Bir malzeme üzerinde dış manyetik alan etkisi sıfırda ölçülen manyetizasyon değeri kalıcı mıknatıslanma (M_r), artık mıknatıslanma veya remanans olarak adlandırılır. Manyetik malzemeler üzerinde oluşan kalıcı manyetizasyon değerini sıfıra indirmek için uygulanan ters yöndeki zorlayıcı manyetik alan değeri koersivite (H_c) olarak adlandırılır [66].

CoNi alaşım malzemelerin manyetik özelliklerini, alaşım içerisindeki madde miktarı ve kristal yapı özellikleri etkilemektedir. CoNi alaşımı içerisindeki kobalt miktarı, manyeto kristal anizotropi, tane büyüklüğü ve o malzemenin özellikle Hc, Ms ve Mr değerlerine büyük oranda etki etmektedir [67,68]. İnce film kaplama banyolarında, organik kumarin ve tiyoüre gibi ek katkı maddeleriyle, malzemenin kristal yapısı, tane büyüklüğü ve yüzey morfolojisini değiştirip düşük koersiviteli malzemeler üretilmeye çalışılmaktadır. Manyetik malzemeler, Hc değeri 12.6 Oe'den büyükse sert manyetik, küçükse yumuşak manyetik malzeme olarak adlandırılır [38].

3.6 VSM Ölçümleri ve Analizleri (VSM Measurements and Analysis)

Üretilen $Co_{68}Ni_{32}$, $Co_{44}Ni_{56}$, $Co_{34}Ni_{66}$ alaşım ince filmlerin manyetik özellikleri VSM ölçümleri yapılarak incelendi. VSM ölçümleri yapılan numunelerin her biri tartıldı ve manyetizasyon birimi kütle cinsinden emu/g olarak alındı [58]. Manyetizasyon birimi yoğunluk cinsinden emu/cm³ olarak da alınabilmektedir [38]. Kompozit ve amorf malzemelerde XRD verileriyle yoğunluk kesin olarak doğrulanmadığı için kütle birimi cinsinden emu/gr'da tercih edilmektedir. VSM yöntemiyle 300 K sabit oda sıcaklığında, uygulanan manyetik alan şiddeti +75000 Oe ile -75000 Oe ve -75000 ile +75000 Oe arasında değiştirilerek alaşım filmler üzerine meydana gelen manyetizasyon (emu/g) değerleri ölçüldü ve Şekil 4'de verilen histerezis eğrileri elde edildi.



Şekil 4. İnce filmler üzerine uygulanan manyetik alan karşısında oluşan manyetizasyon (histerezis) eğrileri; a) +1400 ile -1400 Oe arasında b) +2800 ile -2800 Oe arasında c) +1400 ile -1400 Oe arasında d) +75000 ile -75000 Oe arasında

Histerezis eğrilerinden Ms, Hc, Mr değerleri bulundu ve sonuçları Tablo 3 içerisinde verildi. Histerezis eğrisi sonuçları üretilen her üç alaşım film kaplamanın ferromanyetik malzeme davranışı sergilediğini gösterdi [69].

Tablo 3. Histerezis eğrisi analiz sonuçları

Film No	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)
$Co_{68}Ni_{32}$	140.5	37.00	126.90
$Co_{44}Ni_{56}$	210.0	1.32	14.38
$Co_{34}Ni_{66}$	14.0	0.24	8.85

Ek katkısız olarak elektrodepolamayla üretilen $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ alaşım filminin, +1400 Oe ile -1400 Oe arasında değişen manyetik alan karşısında meydana gelen manyetizasyon değeri ölçümleri Şekil 4(a)'da histerezis eğrisi şeklinde grafik olarak verildi. Histerezis eğrisinden Hc değeri 140.5 Oe, Ms 126.90 emu/g ve Mr değeri 37 emu/g olarak bulundu. Hc değerinin 140.5 >12.6 Oe'den büyük olması nedeniyle sert manyetik malzeme özelliği gösterdiği tespit edildi [38].

Şekil 4(b)'de organik kumarin katılarak üretilen $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$ alaşım ince filminin +2800 Oe ile -2800 Oe arasında değişen manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon değeri sonuçları histerezis eğrisi şeklinde grafik olarak verildi. Organik katkı maddesi kumarinin katılması Hc değerini katkısız olarak üretilen ince film kaplamaya göre 210 Oe değerine yükselterek sert manyetik malzeme özelliği göstermesine, Ms değerinin 14.38 emu/g, Mr değerinin 1.32 emu/g'a düşmesine neden oldu. CoNi ince film banyo kompozisyonu içerisine kumarin katılması Hc değerini yükseltmiş, Ms değerini ise Şekil 4(d) görüldüğü gibi büyük oranda düşürmüştür. Mr değerinin 37 emu/g'dan 1.32 emu/g değerine büyük oranda düşmesi iki nedenden kaynaklanabilir. Bunlardan birincisi Tablo 2'de ki ICP analiz sonuçlarında görüldüğü gibi, CoNi alaşım film içerisindeki Co madde miktarının %67.94'den %43.82'ye düşmesinden [40,70], ikincisi de SEM ve XRD analiz sonuçlarında tespit edildiği gibi $\text{Co}_{44}\text{Ni}_{56}$ alaşım ince film kaplamanın amorf malzeme özelliği göstermesinden kaynaklanmaktadır [71]. Literatürde amorf özellik gösteren manyetik malzemelerin manyetik momentlerinin (Ms) kristal yapıdaki manyetik malzemelere göre çok daha düşük değerlere sahip olduğu rapor edilmektedir [72,73].

Şekil 4(c)'de tiyoüre katılarak üretilen $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{66}$ alaşım ince film kaplamanın +1400 Oe ile -1400 Oe arasında değişen manyetik alan karşısında ölçülen manyetizasyon değeri grafik olarak verildi ve histerezis eğrisi elde edildi. Banyo kompozisyonu içerisine organik tiyoüre katılması, ek katkısız üretilen ince film malzemenin manyetik özelliklerine göre büyük etkide bulundu ve Hc değerinin 14 Oe, Mr değerinin 0.24 emu/g'a ve Ms değerinin 8.85 emu/g'a düşmesine neden oldu. Bunun nedeni kumarin maddesinde olduğu gibi tiyoüre katılarak üretilen $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{66}$ alaşım film kaplamanın kristal yapısının XRD ve SEM analizleriyle de tespit edildiği gibi amorf malzeme özelliği göstermesi ve içeriğindeki kobalt miktarının azalmasıdır. Organik tiyoüre katılarak üretilen alaşım ince film kaplamanın Hc değeri, manyetik malzemelerde istenilen yumuşak manyetik malzeme özelliğine (14 >12.6 Oe) çok yakın değerdedi, ancak Ms malzemenin amorf özellik göstermesi nedeniyle düşük değerde elde edildi.

Birçok manyetik malzemede yüksek Ms düşük Hc değeri istenmektedir. Bu amaçla organik ek katkı maddeleri, elektrodepolamayla üretilen banyo kompozisyonları içerisinde kullanılarak, filmin tane büyüklüğü ve kristal yapısını kontrol edip istenilen manyetik özelliklere sahip malzemeler üretilmeye çalışılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada; CoNi alaşım ince film kaplama banyosuna organik tiyoüre ve kumarin maddelerinin katılması, ek katkısız olarak üretilen ince film alaşımına göre, malzemenin kristal yapısına, Hc değerine, Ms ve Mr değerine büyük oranda etki ederek manyetik özelliklerini değiştirdiği görüldü. Ek katkı madde miktarı oranları veya ek katkı maddeleri değiştirilerek çok daha iyi sonuçların elde edilebileceği ve istenilen manyetik özelliklere sahip malzemelerin üretilebileceği görüldü. Literatürde, CoNi alaşımları içerisine tiyoüre ve kumarin katılarak üretilen malzemeler bulunmasına rağmen, bu malzemelerin manyetik özellikleri üzerine etkisi hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır. Yaptığımız bu çalışmanın, manyetik özelliklerle ilgili yapılacak bundan sonraki araştırmalara katkı sağlayacağı kanaatindeyiz.

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Kobalt-Nikel alaşım ince film kaplamalar, ek katkısız olarak ve banyo kompozisyonu içerisine organik kumarin ve tiyoüre maddeleri ayrı ayrı katılarak elektrodepolama yöntemiyle üretildi. Üretilen filmlerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerine ek katkı maddelerinin etkileri CV, ICP, XRD, SEM ve VSM analizleri ile araştırıldı.

Ek katkısız olarak üretilen $\text{Co}_{68}\text{Ni}_{32}$ alaşım ince film kaplamanın XRD analizlerinde, kristal yapısının fcc olduğu, β fazında ve tane büyüklüğünün 29.7 nm ve film içeriğindeki kobalt miktarının % 67.94 nikel miktarının %32.06 olduğu tespit edildi.

Organik tiyoüre ve kumarin katılarak depolanan CoNi alaşım ince filmlerde kristalleşmenin oluşmadığı, amorf özellik gösterdiği XRD analizleri ve SEM görüntüleriyle tespit edildi. Ayrıca alaşım içerisinde

depolanan kobalt miktarı, kumarin katıldığında % 43.82'ye tiyoüre katıldığında %34.33'e düştüğü ve film içeriğindeki madde miktarını büyük oranda etkilediği görüldü.

CoNi alaşım film kaplamaların manyetik özelliklerini belirlemek için VSM tekniğiyle, uygulanan manyetik alan şiddeti -75000 Oe ile +75000 Oe arasında değiştirilerek meydana gelen manyetizasyon değerleri (emu/g) olarak ölçüldü. Histerezis eğrileri elde edilerek Ms, Hc ve Mr değerleri bulundu. Organik madde katılarak üretilen ince filmlerin amorf özellik göstermesi nedeniyle Ms (8.85 emu/g) ve Mr (0.24 emu/g) değerleri çok düşük değerlerde elde edildi. Hc'nin kumarin katıldığında 140.5 Oe'den 210 Oe'e çıktığı, tiyoüre katıldığında 14 Oe'e düştüğü görüldü. Üretilen ince film kaplamaların her üçünün de sert manyetik malzeme olduğu ve ferromanyetik malzeme davranışı sergilediği, histerezis eğrileriyle doğrulandı.

Banyo kompozisyonu içerisine organik kumarin ve tiyoüre katılarak, alaşım film içerisindeki; kobalt ve nikel madde miktarı, kristal yapı, tane büyüklüğü ve manyeto kristal anizotropiyi kontrol edip, istenilen yumuşak ve sert manyetik malzemelerin üretilebileceği görüldü.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma, Kilis 7 Aralık Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP-2014/02/LTP/05).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] F.Z. Bouzit, A. Nemamcha, H. Moumeni, J.L. Rehspringer, Morphology and Rietveld analysis of nano structured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities, *Surface & Coatings Technology*, (2017) 172-180.
- [2] L. Wang, X. Lu, Y. Ye, L. Sun, Y. Song, Nickel-cobalt nanostructures coated reduced graphene oxide nano composite electrode for non enzymatic glucose, *Electrochimica Acta*, 114 (2013) 484-493.
- [3] X. Sun, Q. Yuan, D. Fang, H. Zhang, Electrodeposition and characterization of CoNiMnP permanent magnet arrays for MEMS sensors and actuators, *Sensors and Actuators A*, 188, (2012) 190-197.
- [4] H. Ateş, E. Bahceci, Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri, *GU J Sci Part C*, 3(2) (2015) 483-499.
- [5] A. Karpuz, H. Koçkar, M. Alper, The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni-Co films, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3632-3635.
- [6] F. Noori, A. Ramazani, M.A. Kashi, Controlling structural and magnetic properties in CoNi and CoNiFe nanowire arrays by fine-tuning of Fe content, *Journal of Alloys and Compounds*, 756 (2018) 193-201.
- [7] N.S. Nguyen, G. Das, H.H. Yoon, Nickel/cobalt oxide-decorated 3D graphene nano composite electrode for enhanced electrochemical detection of urea, *Biosensors and Bioelectronics*, 77 (2016) 372-377.
- [8] W. Yan, D. Wang, G.G. Botte, Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 61 (2012) 25-30.
- [9] D. Kim, R. Shanmugam, M.R. Choi, B. Yoo, Formation of CoNi alloy thin films on silicon by electroless deposition, *Electrochimica Acta*, 75 (2012) 42-48.
- [10] S. Temel, M. Nebi, D. Peker, Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *GU J Sci Part C*, 5(3) (2017) 51-59.
- [11] R. Özdemir, C.A. Korkmaz, İ.H. Karahan, Investigation of the structural and magnetic properties of the cobalt-nickel alloys fabricated in various electrolyte solutions, *Acta Physica Polonica A*, 132 (3) (2017) 1045-1049.

- [12] S. Yıldırım, Sol-Gel Döner Kaplama Yöntemiyle Oluşturulmuş Ta₂O₅ İnce Film Kondansatörün Düşük Sıcaklık Bölgesi Dielektrik Özellikleri ve AC İletkenlik Davranışı, GU J Sci Part C, 6(4) (2018) 851-861.
- [13] M.Y. Rafique, L. Pan, A. Farid, From nano-dendrite to nano-sphere of Co_{100-*x*}Ni_{*x*} alloy: Composition dependent morphology, structure and magnetic properties, Journal of Alloys and Compounds, 656 (2016) 443-451.
- [14] R. Özdemir, İ.H. Karahan, O. Karabulut, A study on the electrodeposited Cu-Zn alloy thin films, Metallurgical and Materials Transactions A, 47A (2016) 5609-5617.
- [15] R. Solmaz, G. Kardas, Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis, Electrochimica Acta, 54 (2009) 3726-3734.
- [16] Y. Jeon, S. Choe, H.C. Kim, M.J. Kim, J.J. Kim, Electrodeposition of Cu-Ag films in ammonia-based electrolyte, Journal of Alloys and Compounds, 775 (2019) 639-646.
- [17] H. Kirou, L. Atourki, L. Essaleh, A. Taleb, M.Y. Messous, K. Bouabid, M. Nya, A. Ihlal, Towards phase pure Kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films via Cu-Zn-Sn electrodeposition under a variable applied potential, Journal of Alloys and Compounds, 783 (2019) 524-532.
- [18] M.A. Raj, S. Arumainathan, Comparative study of hydrogen evolution behavior of nickel-cobalt and nickel cobalt magnesium alloy film prepared by pulsed electrodeposition, Vacuum, 160 (2019) 461-466.
- [19] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys Principles and Practice, Chap., Academic Pres. NewYork, (1963) 457.
- [20] M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, (Fifth Edition) Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2010) p.737.
- [21] K.B. Gudasi, M.S. Patil, R.S. Vadavi, Synthesis, characterization of copper(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) complexes of [7-hydroxy-4-methyl-8-coumarinyl] glycine and a comparative study of their microbial activities, European Journal of Medicinal Chemistry, 43 (2008) 2436-2441.
- [22] R. Fukui, Y. Katayama, T. Miura, The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type, ionic liquid, Electrochimica Acta, 56 (2011) 1190-1196.
- [23] B. Sahin, F. Bayansal, M. Yuksel, N. Biyikli, H.A. Çetinkara, Effect of coumarin concentration on the physical properties of CdO nanostructures, Ceramics International, 40 (2014) 5237-5243.
- [24] G.M.D. Oliveira, I.A. Carlos, Silver-zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA, Electrochimica Acta, 54 (2009) 2155-2163.
- [25] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte, Surface and Coatings Technology, 183 (2004) 127-133.
- [26] K.R. Marikkannu, G.P. Kalaigan, T. Vasudevan, The role of additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloy from acetate electrolyte, Journal of Alloys and Compounds, 438 (2007) 332-336.
- [27] P. Cojocar, L. Magagnin, E. Gómez, E. Vallés, Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes, Journal of Alloys and Compounds, 503 (2010) 454-459.
- [28] E. Gomez, J.G. Torres, E. Valles, Study and preparation of silver electrodeposits at negative potentials, Journal of Electroanalytical Chemistry, 594 (2006) 89-95.

- [29] D. Hamulić, I. Milošev, D.L. Hecht, The effect of the deposition conditions on the structure, composition and morphology of electrodeposited cobalt materials, *Thin Solid Films*, 667 (2018) 11-20.
- [30] Z. Feng, D. Li, Q. Sun, L. Wang, P. Xing, M. An, Insight into the role and mechanism of 2,2-bipyridine as a novel additive for nano-electrodeposition of Zn-Ni alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 765 (2018) 1026-1034.
- [31] M. Şafak, M. Alper, H. Koçkar, Parameters affecting microstructure and magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu alloy films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 304 (2006) 784-786.
- [32] H. Chiriac, M. Urse, M. Lozovan, A. E. Moga, On the galvanomagnetic and structural properties of granular $(\text{CoNi})_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$ thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2 (5) (2000) 693-697.
- [33] Ali Karpuz, Elektrodepozisyonla büyütülen NiCo filmlerinin karakterizasyonu ve manyetorezistans davranışının incelenmesi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi, (2011) Balıkesir.
- [34] Q. Xu, C.X. Sun, Z.J. Wang, J.J. Liu, Y.X. Ren, S.Z. Hao, J.L. Zhu, Y.B. Sun, H.Y. Sun, Preparation and characterization of iridescent $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ containing anodic aluminum oxide films, *Dyes and Pigments*, 147 (2017) 313-317.
- [35] Q. Xu, Z.J. Wang, Y.G. Wang, H.Y. Sun, The effect of Co content on the structure and the magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanotubes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419 (2016) 166-170.
- [36] C.Y. Ho, T.H. Lin, Y.J. Chang, Influence of various annealed Ni-Co nanowire properties upon the capability of immobilization of histidine-tagged protein, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 726-731.
- [37] N. Fenineche, C. Coddet, Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Co-Ni alloys, *Surface and Coatings Technology*, 41 (1990) 75-81.
- [38] A. Karpuz, H. Koçkar, M. Alper, Effect of film thickness on properties of electrodeposited Ni-Co films, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5046-5051.
- [39] D. Li, A. Levesque, A. Franczak, Q. Wang, J. He, J.P. Chopart, Evolution of morphology in electrodeposited nanocrystalline Co-Ni films by in-situ high magnetic field application, *Talanta*, 110 (2013) 66-70.
- [40] A. Karpuz, H. Koçkar, M. Alper, O. Karaagaç, M. Hacıismailoglu, Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 4005-4010.
- [41] İ.H. Karahan, R. Özdemir, Effect of Cu concentration on the formation of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ shape memory alloy thin films, *Applied Surface Science*, 318 (2014) 100-104.
- [42] S. Olvera, E.M.A. Estrada, J.S. Marcos, F.J. Palomares, L. Vazquez, P. Herrasti, Effect of the low magnetic field on the electrodeposition of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ alloys, *Materials Characterization*, 105 (2015) 136-43.
- [43] D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper the nucleation mechanisms, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2901-2912.
- [44] M. Mouanga, L. Ricq, P. Berçot, Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 1645-1651.

- [45] Y. Li, H. Jiang, D. Wang, H. Ge, Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni–Co alloys, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 4952-4956.
- [46] Z. Moghadam, M.S. Nooshabadi, M. Behpour, Electrochemical performance of aluminium alloy in strong alkaline media by urea and thiourea as inhibitor for aluminium-air batteries, *Journal of Molecular Liquids*, 242 (2017) 971-978.
- [47] J.V. Arenas, M. Pritzker, Steady-state model for anomalous Co–Ni electrodeposition in sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 66 (2012) 139-150.
- [48] J. Vilana, M. Lorenzo, E. Gómez, E. Vallés, Electrochemical deposition of CoNi micro/ nanostructures as new materials for electrochemical sensing of glucose, *Materials Letters*, 159 (2015) 154-158.
- [49] V.M. Maksimović, U.Č. Lačnjevac, M.M. Stoiljković, M.G. Pavlović, V.D. Jović, Morphology and composition of Ni–Co electrodeposited powders, *Materials Characterization*, 62 (2011) 1173-1179.
- [50] O. Ergeneman, K.M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A.M. Hirt, M.D. Baró, B.J. Nelson, Morphology, structure and magnetic properties of cobalt–nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1399-1408.
- [51] L. Tian, J. Xu, C. Qiang, The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4689-4694.
- [52] S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, M.H. Shariat, Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 8311-8316.
- [53] Y.L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, T. Miura, Electrochemical behavior of Ni(II)/Ni in a hydrophobic amide-type room-temperature ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7502-7506.
- [54] Q.S. Chen, Z.Y. Zhou, G.C. Guo, S.G. Sun, Electrodeposition of nano structured CoNi thin films and their anomalous infrared properties, *Electrochimica Acta*, 113 (2013) 694-705.
- [55] R. Turton, *Katıların Fizigi (2. Baskı)*, Çeviren Prof. Dr. Yahya Kemal Yoğurtçu, İstanbul: Aktif Yayınevi, (2007) 435.
- [56] A. Moskaltsova, M.P. Proenca, S.V. Nedukh, C.T. Sousa, A. Vakula, G.N. Kakazei, S.I. Tarapov, J.P. Araujo, Study of magnetoelastic and magneto crystalline anisotropies in $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowire arrays, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374 (2015) 663-668.
- [57] B. Ali, S.M. Tasirin, P. Aminayi, Z. Yaakob, N.T. Ali, W. Noori, Non-supported nickel-based coral sponge-like porous magnetic alloys for catalytic production of syngas and carbon bio-nanofilaments via a biogas decomposition approach, *Nanomaterials*, 8 (12) (2018) 2-28.
- [58] S. Budi, B. Kurniawan, D.M. Mott, S. Maenosono, A.A. Umar, A. Manaf, Comparative trial of saccharin-added electrolyte for improving the structure of an electrodeposited magnetic FeCoNi thin film, *Thin Solid Films*, 642 (2017) 51-57.
- [59] P.Y. Li, J.A. Syed, X.K. Meng, Sol–gel preparation and characterization of NiCo and Ni_3Fe nanoalloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 512 (2012) 47–51.
- [60] S. Yoon, J.Y. Yun, J.H. Lim, B. Yoo, Enhanced electrocatalytic properties of electrodeposited amorphous cobalt-nickel hydroxide nanosheets on nickel foam by the formation of nickel nanocones for the oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 693 (2017) 964-969.

- [61] H. Guo, N. Youliwasi, L. Zhao, Y. Chai, C. Liu, Carbon-encapsulated nickel-cobalt alloys nanoparticles fabricated via new post-treatment strategy for hydrogen evolution in alkaline media, *Applied Surface Science*, 435 (2018) 237-246.
- [62] B.M. Mundotiya, W. Ullah, K. Kumar, Electrodeposition Approaches to Deposit the Single-Phase Solid Solution of Ag-Ni Alloy, *Electric Power Conversion Online*, First IntechOpen, (2018) 1-16.
- [63] S. Aydoğu, G. Çabuk, M.B. Çoban, The effects of different Ga doping on structural, optical and electrical properties of CdO films, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23 (1) (2019) 140-147.
- [64] A. Kola, X. Geng, E.J. Podlaha, Ag–W electrodeposits with high W content from thiourea-citrate electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 761 (2016) 125-130.
- [65] Kh. Saber, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Pulse current electrodeposition of nano crystalline zinc, *Materials Science and Engineering A*, 341 (2003) 174-181.
- [66] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, First edition, Thomson Press (India) Ltd, New Delhi, (1991) 440.
- [67] R. Madhavan, S. Suwas, Evolution of deformation texture and magnetic properties in a nano crystalline nickel-20 wt% cobalt alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378 (2015) 239-245.
- [68] S. Pane', E. Go'mez, J.G. Amoro's, D. Velasco, E. Valle's, Modulation of the magnetic properties of CoNi coatings by electrodeposition in the presence of a redox cationic surfactant, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2964-2968.
- [69] D.A. Shishkin, A.S. Volegov, N.V. Baranov, Iron for nickel substitution effects on magnetic and magnetocaloric properties of melt-spun $Gd_{75}(Ni_{1-x}Fe_x)_{25}$ alloys, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498 (2018) 130-133.
- [70] A. Sharma, S. Chhangani, R. Madhavan, S. Suwas, Correlation between crystallographic texture, microstructure and magnetic properties of pulse electrodeposited nano crystalline Nickel-Cobalt alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 434 (2017) 68-77.
- [71] M.C. Esteves, P.T.A. Sumodjo, E.J. Podlaha, Electrodeposition of CoNiMo thin films using glycine as additive: anomalous and induced codeposition, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9082–9087.
- [72] F.E. Luborsky, Magnetic Properties of Amorphous Alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 7 (1978) 143-149.
- [73] H. Kronmuller, M. Fahnle, M. Domann, H. Grimm, R. Grimm, B. Grocer, Magnetic Properties of Amorphous Ferromagnetic Alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 13 (1979) 53-70.