

**MnB YUMUŞAK MANYETİK İNCE FİLMLEİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOFT
MAGNETIC MnB THIN FILMS**

MUSTAFA RIZALAR

PROF. DR ŞADAN ÖZCAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

MnB Yumuşak Manyetik İnce Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Mustafa Rizalar

Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan Özcan

Ocak 2021, 87 sayfa

ÖZET

Bu çalışmada, yumuşak ferromanyetik özelliğe sahip manganbor (MnB) ince filmlerin magnetron sputter yöntemi ile üretilmesi ve özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. İnce filmler, sputter tekniği ile eş-zamanlı ve çok katmanlı olarak 75 nm ve 500 nm olmak üzere iki farklı kalınlıkta Si (100) alttaşların üzerine büyütülmüştür. Kalınlıkların böyle belirlenmesinin sebebi hem ince filmler üzerinde ki etkisini hem de görece kalın filmler üzerinde etkisinin incelenmesi amaçlanmasındandır. Eş zamanlı büyütülen kalınlığı 75 nm olan MnB ince film üzerine 10 nm Ti koruyucu üst katmanı büyütülen örnek için oksitlenmenin en az olduğu ve ortorombik Mn₅₀B₅₀ fazında olduğu X-ışını Fototelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümlerinden belirlenmiştir. Üretilen MnB ince filmlerin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile manyetik alana [M(H)] ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma [M(T)] ölçümlerinden doyum mıknatıslanmasının 760 emu/cc ve Curie Sıcaklığının ise 566 K olduğu belirlendi. Bu değerlerin literatürde raporlanan yığın MnB yapısının manyetik özellikleri ile uyumlu olduğu ve MnB ince filmlerin literatürde ilk kez bu çalışmada başarıyla üretildiği anlaşıldı.

Sentezlenen 75 nm ve 500 nm kalınlığındaki MnB ince filmlerde hem oksit yapısından kurtulmak hem de kristallenmeyi arttırarak manyetik özellikleri iyileştirmek amacıyla vakum sistem içinde (in-situ) ve yüksek sıcaklık fırınında (ex-situ) üretim sonrası ısıtım işlem uygulanmıştır. Vakum sisteminde 500 °C’de tavlanan 75 nm kalınlığına sahip ince filmlerin ısıtım işlem sonrasında amorf olduğu belirlenmiştir. Kalınlığı 500 nm olan

örneklerin ise yüksek sıcaklık fırınında (hangi ortamda?) 800, 850 ve 900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanması sonucunda kristallendiği, fakat istenilen fazın yanında belirlenemeyen yan fazlarında oluştuğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak mıknatıslar, değiş-tokuş etkileşimli, ferromanyetik, Curie Sıcaklığı, Manyetik ince filmler, MnB, Sputter yöntemi

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Soft Magnetic MnB Thin Films

Mustafa RIZALAR

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

January 2021, 87 pages

In this study, manganese monoboride (MnB) thin films with soft ferromagnetic properties are fabricated by magnetron sputtering technique. Thin films are grown via two different techniques; co-sputtering and multilayer sputtering. Mn_xB_{100-x} thin films with different thicknesses (75 nm and 500 nm) and atomic compositions varying in the range of $x = 45 - 55$ were produced to achieve the $Mn_{50}B_{50}$ structure. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements have shown that 75 nm MnB thin film with 10 nm Ti capping layer is successfully synthesized at $x = 50$ at%. Magnetic properties of the as-made MnB thin films are determined by magnetic field-dependent magnetization $[M(H)]$ and temperature-dependent magnetization $[M(T)]$ measurements using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Results showed that 75 nm thick MnB thin films contain 7% B_2O_3 structure. Saturation magnetization and Curie temperature of the samples are found to be 760 emu/cc and 566 K, respectively. These values are in good agreement with the reported values of magnetic properties for bulk MnB in the literature.

Synthesized 75 nm and 500 nm thick MnB films were annealed in-situ and ex-situ in order to get rid of the oxide structure and improve the magnetic properties by increasing crystallization.

As a result of X-Ray Diffractometry (XRD) measurements, it was understood that thin films with 75 nm thickness which was annealed in-situ at 500°C were not crystalline after annealing and still amorphous. The synthesized samples with 500 nm thickness were annealed at ex-situ to higher temperatures such as 800, 850 and 900°C and as a result of this it was observed that the samples crystallized in XRD pattern but besides the desired phases, undesirable and undetectable phases were observed.

Keywords: Soft Magnetic Materials, exchange-interacting magnets, ferromagnetic, Curie Temperature, Magnetic thin films, MnB, Sputter

TEŞEKKÜR

Beni bilgi ve deneyimleriyle bu noktaya getiren, desteğini hiçbir konuda benden esirgemeyen ve her konuda fikirlerimi özgürce tartışmama ve uygulamama olanak sağlayan danışmanım Prof. Dr. Şadan Özcan'a çok şey borçluyum. Saygıdeğer hocam'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana hem bilimsel hem de manevi açıdan her zaman destek olan Prof. Dr. Abdullah Ceylan'a, Dr. Mehmet Burak Kaynar'a, Dr. Telem Şimşek'e ve tüm SNTG laboratuvarı üyelerine, bana karşı göstermiş oldukları sabır, iyi niyet ve dostluktan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca laboratuvar arkadaşlarım olan Ali Rıza Yıldırım, Deha Kesik, Tuğra Kılıç ve daha ismini saymadığım dostlarımla ve diğer birçok konuda uzun konuşmalarımız oldu. Hepsinin bu teze katkısı var, hepsine ayrı ayrı teşekkürler.

Bu tez çalışması 17009 nolu ve Magnetron Sputter Tekniği ile MnB İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin Araştırılması adlı proje kapsamında Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmektedir. Hacettepe Üniversitesine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Aileme ve arkadaşlarıma hep yanımda oldukları için ve yardımlarını hiç bir zaman esirgemedikleri için hepsine çok şey borçluyum, hepsine teşekkürler.

Son olarak eşim Berin'e hiç tükenmeyen sabrı, tüm yardımları ve tüm fedakarlıkları için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. Temel BİLGİLER	8
2.1. İnce Filmler	8
3. DENEYSEL YÖNTEM	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5. SONUÇLAR	76
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1 Bir mıknatısın B-H eğrisi ve $(BH)_{maks}$ değerinin bu eğriden hesaplanması	2
Şekil 2 Zaman içinde geliştirilen farklı kalıcı mıknatısların $(BH)_{maks}$ enerji çarpanının değişimi [8-10].....	4
Şekil 3 NdFeB mıknatısların yıla göre üretimi ve 2010 yılında farklı kalıcı mıknatısların satış yüzdeleri [4]	5
Şekil 4 Kalıcı mıknatıslarda $(BH)_{maks}$ 'ın artırılması için olası yaklaşımlar [15].....	6
Şekil 5 Bethe-Slater Eğrisi [44]	12
Şekil 6 MnB'un kristal yapısı.....	13
Şekil 7 Sputter işleminin şematik gösterimi [23].....	16
Şekil 8 Kullanılan sputter sistemi.....	17
Şekil 9 Düzeltme Faktörünün sistemdeki etkisinin şematik gösterimi	18
Şekil 10 Düzeltme Faktörü hesabı için örneklerin sisteme yerleştirilme şekli.....	20
Şekil 11 7Mn/7B Çok katmanlı kaplama işleminin şematik gösterimi	22
Şekil 12 5Mn/5B Çok katmanlı kaplama işleminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 13 Eş zamanlı sputter işleminin deneysel gösterimi.....	23
Şekil 14 Eş zamanlı kaplanan filmin şematik gösterimi	23
Şekil 15 Kullanılan DEK-TAK profilometre	25
Şekil 16 Atomik Kuvvet Mikroskopunun çalışma prensibi	26
Şekil 17 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi cihazının çalışma prensibi [31]	28
Şekil 18 Titreşimli Örnek Manyetometresinin çalışma prensibi	30
Şekil 19 B hedefin düzeltme faktörü hesabı için profilometre ölçümleri (a) Cam1 (b) Cam2 (c) Si1 (d) Si2	31
Şekil 20 Farklı DC sputter güçlerinde büyütülen Mn filmlerde büyüme hızının gaz basıncına bağlı değişimi	34
Şekil 21 Farklı RF sputter güçlerinde büyütülen B filmlerde büyüme hızının gaz basıncına bağlı değişimi	34
Şekil 22 (a) 5 mTorr (b) 10 mTorr (c) 15 mTorr (d) 20 mTorr gaz basıncında büyütülen B filmlerin AFM görüntüleri	36
Şekil 23 (a) 5mTorr (b) 10mTorr (c) 15mTorr (d) 20mTorr basınçta hazırlanan Mn filmlerin AFM görüntüleri	37
Şekil 24 $Mn_{50}B_{50}$ atomik oranında sentezlenen örneğin Mn 2p spektrumu	38
Şekil 25 $Mn_{50}B_{50}$ atomik oranında sentezlenen örneğin B 1s spektrumu.....	39
Şekil 26 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) filmin Mn 2p spektrumu.....	41
Şekil 27 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) filmin B 1s spektrumu.....	42
Şekil 28 Fitting işlemi yapılmış B 1s spektrumu	43
Şekil 29 Fitting işlemi yapılmış Mn 2p spektrumu	43
Şekil 30 ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin Mn 2p spektrumu.....	44

Şekil 31 ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğın B 1s spektrumu.....	45
Şekil 32 Sentezlenen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğın XRD deseni	46
Şekil 33 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ve ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğın 300K M(H) eğrileri	47
Şekil 34 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğın 320K-700K M(T) eğrisi	48
Şekil 35 Sistem içinde 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) örneğın Mn 2p spektrumu.....	49
Şekil 36 Sistem içinde 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) örneğın B 1s spektrumu.....	50
Şekil 37 500°C de 20dk tavlanan ÇKMnB(75nm) örneğın Mn 2p spektrumu.....	51
Şekil 38 500°C' de 20 dk tavlanan ÇKMnB(75nm) örneğın B 1s spektrumu.....	52
Şekil 39 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneğın 300K M(H) eğrileri	53
Şekil 40 500°C de 20dk tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneğın XRD desenleri	54
Şekil 41 850 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	55
Şekil 42 900 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	56
Şekil 43 950 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	57
Şekil 44 Farklı sıcaklıklara tavlanan EZSMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneklerin 300K M(H) eğrileri	58
Şekil 45 850°C de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	59
Şekil 46 900 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	60
Şekil 47 950°C de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi .	61
Şekil 48 Farklı sıcaklıklarda tavlanan EZSMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) filmin 300K M(H) eğrisi	62
Şekil 49 850 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	63
Şekil 50 900 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	64
Şekil 51 950 °C' de 5 saat tavlanan EZSMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	65
Şekil 52 Farklı sıcaklıklarda tavlanan EZSMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın 300K M(H) eğrileri	66
Şekil 53 850 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi	67
Şekil 54 900 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi .	67
Şekil 55 950 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi .	68
Şekil 56 Farklı sıcaklıklarda tavlanan ÇKMn ₄₅ B ₅₅ (500nm) örneklerin 300 K M(H) eğrileri.....	69
Şekil 57 850 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi	70
Şekil 58 900 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi	71
Şekil 59 950 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi	71
Şekil 60 ÇKMn ₅₀ B ₅₀ (500nm) örneğın farklı sıcaklıklara tavlama sonrası örneklerin 300K M(H) eğrileri	72
Şekil 61 850 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi	73
Şekil 62 900 °C' de 5 saat tavlanan ÇKMn ₅₅ B ₄₅ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi .	73

Şekil 63 950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi	74
Şekil 64 Farklı sıcaklıklara tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğın 300 K M(H) eğrileri	75
Şekil 65 EZS kaplanan örneklerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına göre doyum manyetizasyonunun değışimi	78
Şekil 66 ÇK kaplanan örneklerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına bağılı olarak doyum mıknatıslanmasının değışimi.....	79

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1 Farklı RF sputter güçlerinde büyütülen B filmlerde gaz basıncının büyüme hızına etkisi	33
Tablo 2 Farklı DC sputter güçlerinde büyütülen Mn filmlerde gaz basıncının büyütme hızına etkisi	33
Tablo 3 200 W RF gücünde büyütülen B filmlerin basınca bağlı pürüzlülük değişimi	35
Tablo 4 40 W DC sputter gücünde üretilen Mn filmde basınca bağlı pürüzlülük değişimi	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

N	Avagadro Sayısı
ρ	Malzemenin yoğunluğu
V	Birim hacmi
M	Molekül ağırlığını
M	Mıknatıslanma
T_c	Curie Sıcaklığı
H_c	Koerzivite
M_s	Doyum mıknatıslanması
$(BH)_{maks}$	Maksimum enerji çarpanı

Kısaltmalar

XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PPMS	Fiziksel Ölçüm Sistemi
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
$M(T)$	Mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi
$M(H)$	Mıknatıslanmanın alana bağlı değişimi
EZS	Eş zamanlı Sputter
ÇK	Çok Katmanlı Sputter

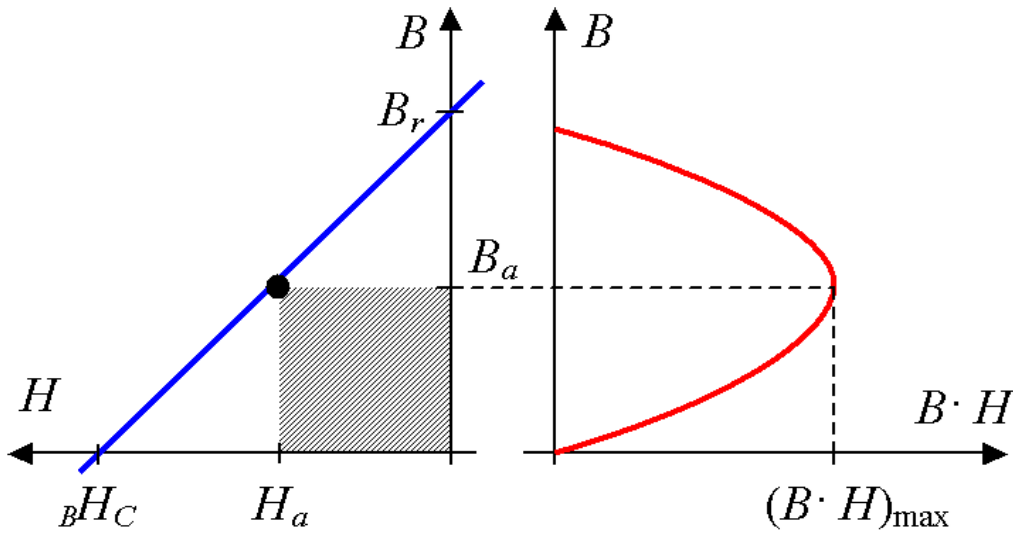
1. GİRİŞ

Günlük hayatta teknoloji ve modern yaşamın temelini oluşturan malzemelerden önemli biri kalıcı mıknatıslardır. Örneğin bir arabada motordan, sensörlere kadar yüzlerce mıknatıs bulunur. Elektronik aygıtlarda video ve ses üretmek ve kaydetmek için, tıp uygulamalarında manyetik rezonanstan hipertermiye, rüzgar tribünleri ve yeni nesil otomobillerde ise elektrik motorlarına kadar neredeyse her alanında kalıcı mıknatıslar kullanılmaktadır. Son yüzyılda endüstrinin ve teknolojinin hızlı gelişimi, daha fazla enerji kaynağına ihtiyaç duyulmasına ve dolayısıyla kalıcı mıknatısların öneminin artmasına neden olmuştur. Enerji kaynaklarının sürekli azalmasına karşılık enerji ihtiyacının hızla artması, yeni enerji kaynakları arayışını ve var olanların ise en verimli şekilde kullanımını zorunlu kılmaktadır. Elektromekaniksel enerji dönüşümü sağlayan jeneratörler ve motorlar, enerji tüketiminde ve üretiminde çok önemli rol oynarlar. Bu nedenle jeneratörler ve motorlarda verimliliğin artırılması iklim değişikliğine karşı savaşta ve artan enerji gereksinimlerinin karşılanmasında oldukça önemlidir. Kalıcı mıknatıs teknolojisi manyetik bilgi depolama ve elektrik motorları gibi yeni nesil birçok uygulamada kullanılabilir, gelişmekte olan bir alandır. Bu bağlamda hem çevreye duyarlı hem de daha verimli sistemlerin geliştirilebilmesi gibi kritik konularda yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknolojilerin gelişmesinde sert ve yumuşak manyetik malzemeler katkı sağlayabilecek fonksiyonel malzemeler arasında önde yer almaktadır [1].

Mıknatısların teknolojide bu kadar önemli olmasının temel nedeni, cihazlarda enerji dönüşümüne olanak vermeleridir. Örneğin mıknatıslar elektrogitar, sensör ve mikrofonlarda mekanik enerjinin elektriğe dönüşümünü sağlarken motor, aktüatör ve hoparlörlerde elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürürler. Ayrıca elektronik aygıtların daha küçük, hafif ve enerji açısından verimli olmasında mıknatıslar temel rol oynarlar. Mıknatısların tarihçesi incelendiğinde, manyetizmanın doğal olarak mıknatıslanmış demir cevheri parçaları olan magnetit (Fe_3O_4)'in keşfi ile başladığı görülür. Mıknatısların ve özelliklerinin bilinen en eski açıklamaları 2500 yıl önce Yunanistan, Hindistan ve Çin'de yapılmıştır. Tarihçesi 2500 yıl öncesine dayanmasına

rağmen mıknatıslar ilk kez 1000 sene önce Çin’de pusula olarak kullanılmıştır [2]. Uzun yıllar sonra ise mıknatısların özellikleri 20. yy.’da sanayi devrimi ile katbekat geliştirilmiş ve farklı özellikte birçok kalıcı mıknatıs geliştirilmiştir.

Bir kalıcı mıknatısın depoladığı manyetik enerjinin, dolayısıyla da mıknatısın performansının ölçüsü “maksimum enerji çarpanı $(BH)_{maks}$ ” değeri ile tanımlanır [3]. Bu değer bir malzemede uygulanan manyetik alana bağlı olarak elde edilebilecek en yüksek manyetik akıyı ifade eder. Şekil 1’de bir mıknatısın $B-H$ eğrisi ve bu eğriden $(BH)_{maks}$ değerinin nasıl hesaplandığı gösterilmektedir. 20. yy.’da yeni mıknatısların keşfiyle mıknatısların performansları oldukça artmıştır. Magnetitten sonra ilk olarak 1930’larda demir tabanlı tungsten kalıcı mıknatıslar ve ardından da Japonya’da kobalt tabanlı çelik mıknatıslar üretildi. 1950’lerde ise alüminyum, nikel, kobalt ve demir içeren Alnico mıknatısların bulunması, 7 MGOe’lik maksimum enerji çarpanı ile sert manyetik malzeme çalışmalarını daha da ileriye taşıdı. Bu mıknatıslar diğer mıknatıslardan farklı olarak yüksek şekil anizotropisine sahip çift fazlı yapılardır. Bu mıknatısların yapısı genellikle Al-Ni matris içine gömülü iğne şeklinde FeCo nanoparçacıklardan oluşur. Alnikolar iyi mekanik özelliklere sahip olmaları ve yüksek Curie sıcaklıkları ($T_C > 1200$ K) nedeniyle çok sık kullanılan malzemelerdir. Fakat kolay demanyetize olmaları kullanım alanlarını kısıtlamaktadır [4].

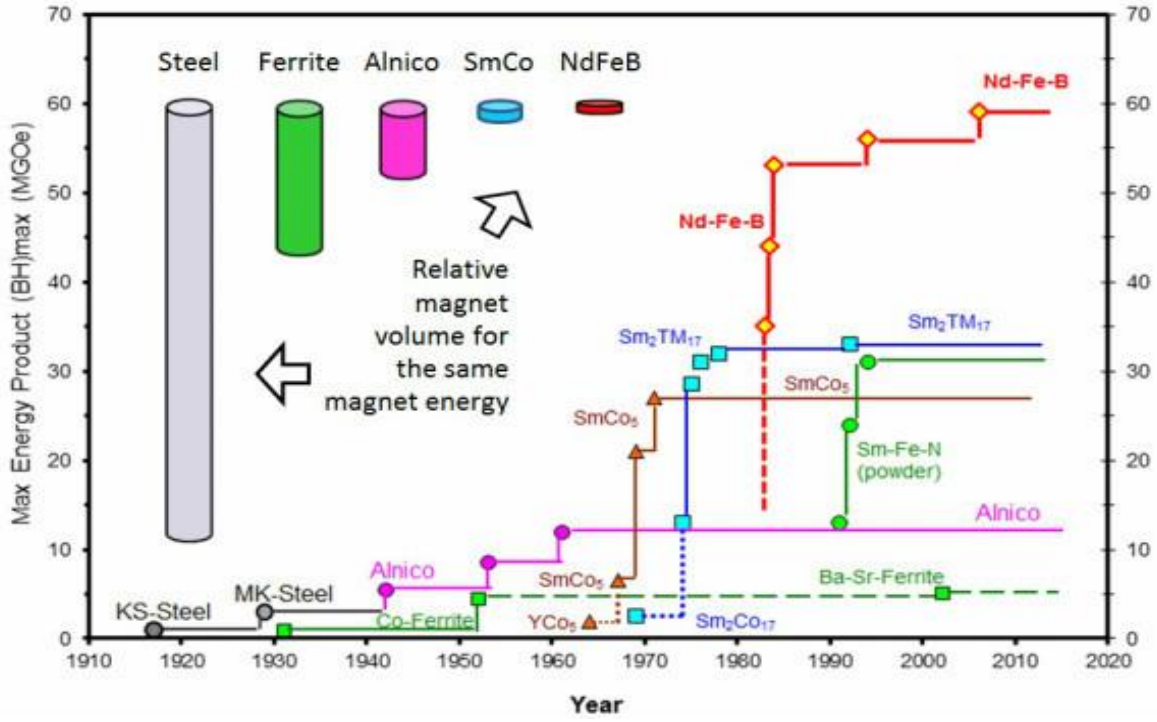


Şekil 1 Bir mıknatısın $B-H$ eğrisi ve $(BH)_{maks}$ değerinin bu eğriden hesaplanması [1]

1960'larda ise Philips laboratuvarlarında seramik baryum/stronsiyum hekzagonal ferrit ((Ba/Sr)Fe₁₂O₁₉) mıknatısları üretildi [4,5]. Bu mıknatıslar Alnico mıknatıslara göre yüksek manyetokristalite anizotropilerinden dolayı yüksek koerziviteye sahiptirler. Fakat bu mıknatısların düşük Curie sıcaklıkları ve mıknatıslanmaları, performanslarını azaltmaktadır. Yine de oksit yapıda olduklarından kimyasal kararlılıkları çok iyi olan hekzagonal ferritler, özellikle sensör uygulamalarında mıknatıs pazarında oldukça büyük payı almaktadır.

Kalıcı mıknatıs teknolojisindeki en önemli gelişme 1970'lerde nadir toprakelementi (R) ve kobalt içeren RCo₅ tipi kalıcı mıknatısların keşfi ile olmuştur. Bu mıknatıslar önceden üretilen mıknatıslarla karşılaştırıldığında çok daha yüksek $(BH)_{maks}$ çarpanına sahiptirler ve ilk nesil kalıcı mıknatıslar olarak adlandırılırlar. Özellikle bu mıknatıs sınıfına dahil olan hekzagonal kristal yapısındaki samaryumkobalt 1:5 (SmCo₅), yüksek manyetokristalite anizotropisi ve yüksek koerzivitesi ile çok yüksek maksimum enerji çarpanına sahiptir [6,7]. Ayrıca SmCo₅'in yüksek ısıl kararlılığı, teknoloji uygulamaları için bu mıknatısın çok iyi bir aday olmasını sağlamıştır. Daha sonra üretilen ve az miktarda Cu, Fe ya da Zr içeren Sm₂Co₁₇ mıknatısları ise ikinci nesil sert mıknatıslar olarak adlandırılırlar. Önceki nesillere göre, daha yüksek mıknatıslanmaya ve Curie sıcaklığına sahip olan bu mıknatıslar, genellikle uzay araştırmalarında ve tıp sektöründe farklı kullanılmaktadırlar.

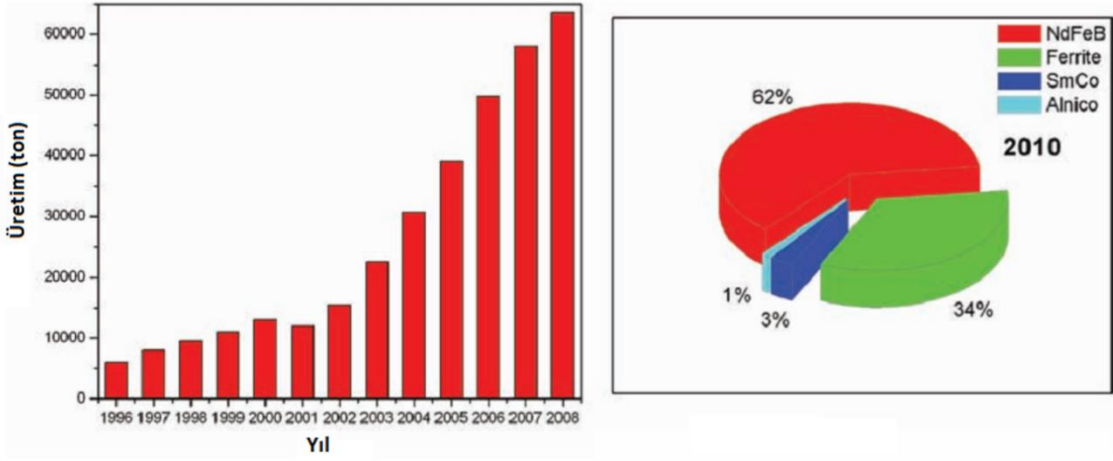
Sm ve Co elementlerini içeren bu mıknatısların iyi performanslarına karşılık çok yüksek maliyetli olmaları, 1970'lerden sonra benzer özelliklere sahip demir ve nadir toprak elementi içeren alaşım mıknatısların araştırılmasına yönlendirdi. 1984 yılında ilk üçlü alaşım olan sinterlenmiş ve hızlıca soğutulmuş neodyumdemirbor (Nd₂Fe₁₄B) kalıcı mıknatıslarını Sagawa ve arkadaşları ile Croat ve arkadaşları ürettiler [9]. Maksimum enerji çarpanı bu zamana kadar üretilen tüm mıknatıslardan yüksek olan NdFeB mıknatıslar, mıknatıs teknolojisinde devrim yarattı ve pazarın büyük bir kısmına hakim oldu. Bu mıknatıslar teknolojide üçüncü nesil kalıcı mıknatıslar olarak adlandırıldılar. Şekil 2'de zamana göre yeni mıknatısların bulunmasıyla $(BH)_{maks}$ çarpanının gelişimi verilmektedir.



Şekil 2 Zaman içinde geliştirilen farklı kalıcı mıknatısların $(BH)_{maks}$ enerji çarpanının değişimi [8-10].

$Nd_2Fe_{14}B$ mıknatıslar, oda sıcaklığında sahip oldukları iyi manyetik özelliklerden ve enerji yoğunluğu başına düşen fiyatları oldukça makul olduğundan, son 30 yılda dünya pazarında en önemli payı aldılar. Sinterlenmiş $Nd_2Fe_{14}B$ mıknatısların üretimi 1996 yılında 6000 ton civarındayken 2008'de 63000 tona yükseldi (Şekil 3). $NdFeB$ mıknatısların %80'i Çin'de üretilirken Amerika'daki üretimin 2004'den beri durduğu bilinmektedir [4].

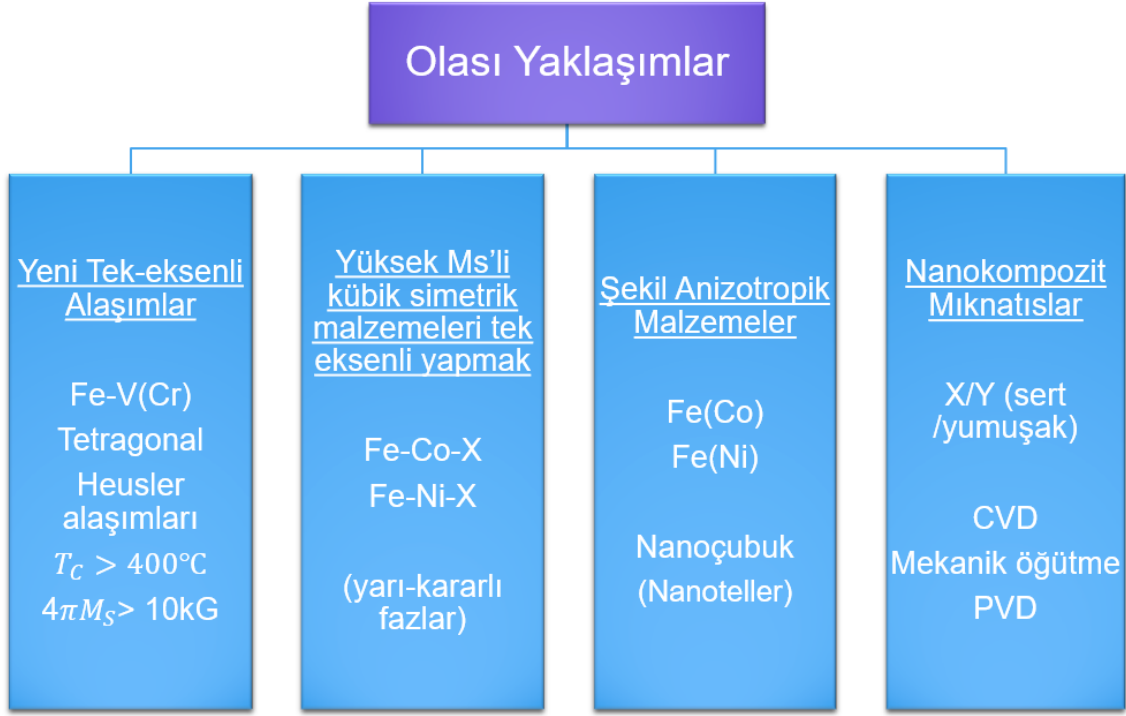
$NdFeB$ mıknatısların $100^\circ C$ 'nin üzerinde çalışabilmesi ve manyetokristalite anizotropisinin artırılabilmesi için Dy ve Tb gibi ağır nadir toprak elementleri ile katkıları gerekir. Kaynakları Çin'in bünyesinde olan bu ağır nadir toprak elementlerin ithaline Çin'in 2009 yılında ambargo ve kota koyması, mıknatıs pazarında krize sebep oldu. Bu kriz, bilim dünyasında yeni nesil kalıcı mıknatısların aranmasına ve hali hazırda yapılan araştırmaların hızlanmasına neden oldu [11-14].



Şekil 3 NdFeB mıknatısların yıla göre üretimi ve 2010 yılında farklı kalıcı mıknatısların satış yüzdeleri [4]

Son yıllarda, özellikle enerji sektöründe çok önemli hale gelen elektrik arabaları ve rüzgar tribünlerinde kullanılan kalıcı mıknatısların yüksek sıcaklıklarda çalışması gerekmektedir. Nadir toprak elementi içeren mıknatısların $(BH)_{maks}$ çarpanı yüksek olmasına karşın, bu gibi teknolojilerde kullanmak için çalışma sıcaklıkları uygun değildir ve pazar fiyatları da oldukça yüksektir [14]. Bu nedenle nadir toprak elementi içermeyen ve yüksek sıcaklık performansı iyi olan yeni nesil kalıcı mıknatısların bulunması ve üretilmesi, sanayi ülkeleri için en önemli araştırma konularından biri haline gelmiştir. Bu yeni nesil mıknatısların nanobüyükte sert ve yumuşak manyetik fazların bir arada bulundurulması ve morfolojinin değiştirilmesi ile nanokompozit mıknatısın özelliklerinin değiştirilebileceği yapılar olabileceği öngörülmektedir [15].

$Nd_2Fe_{14}B$ 'un manyetik özellikleri oldukça iyidir ve onun mıknatıslanmasından, manyetokristalite anizotropisinden ve Curie sıcaklığından daha yüksek değerlere sahip bir malzemenin bulunması üstesinden gelmesi oldukça zor bir problemdir. Bu yüzden mıknatısların $(BH)_{maks}$ değerini artırmak için yeni malzemeler keşfedilmesinin yanı sıra var olan malzemelerin yeni yaklaşımlar aracılığıyla maksimum enerji çarpanının artırılması bilim dünyasında ele alınan diğer bir yöntemdir. Bu bağlamda, en çok umut vaat eden olası yaklaşımlar Şekil 4'te verilmektedir.



Şekil 4 Kalıcı mıknatıslarda $(BH)_{maks}$ 'ın artırılması için olası yaklaşımlar [15]

Bu olası yaklaşımlardan ilki, yeni tek eksenli tetragonal FeV, FeCr ve Heusler alaşımlarının bulunmasını içermektedir. İkinci bir olası yöntem ise yüksek mıknatıslanmaya sahip kübik simetrikli manyetik malzemelere başka bir element katılması yoluyla anizotropilerinin tek eksenli manyetokristalite anizotropisine çevrilmesidir. Ancak bu yaklaşımda yarı kararlı fazlar üretilmesi gerektiğinden başarılması oldukça zordur. Üçüncü yaklaşım ise, manyetik bir matris içinde nanoçubuk ya da nanotel gibi yüksek şekil anizotropisine sahip malzemelerin eklenmesi ile $(BH)_{maks}$ 'ın artırılmasıdır. Son ve diğer yaklaşımlar arasında en umut vaat eden yaklaşım ise sert ve yumuşak manyetik fazların bir arada bulunduğu değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatıslar üretilmesidir [15]. Böyle bir yapıda yumuşak manyetik fazın yüksek doyum mıknatıslanması özelliği ile sert fazın yüksek koerzivite özelliğinin birleştiği iyi kalıcı mıknatıslar üretmek mümkündür. Bu yaklaşım için mekanik öğütme, ince film biriktirme, hızlı soğutma gibi farklı birçok yöntemler kullanılarak $(BH)_{maks}$ çarpanının belirgin şekilde iyileştirildiği manyetik sert ve yumuşak fazlar içeren nanokompozit şerit, toz ve ince film örnekler literatürde başarıyla üretilmiştir [16-19].

Bu tezde, nanokompozit mıknatıs üretimi gibi uygulamalar için yumuşak faz olarak kullanılması öngörülen Manganbor (MnB) ince filmler ilk kez üretildi. Üretilen MnB ince filmler yüksek manyetizasyon ve düşük koerzivite değerleri ile iyi bir yumuşak faz olarak literatüre katkı verecek ve ileriki çalışmalarda sert manyetik faz ile birlikte kullanılarak, yüksek performanslı nadir toprak elementi içermeyen nanokompozit mıknatıs çalışmalarına öncülük edecektir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. İnce Filmler

İnce bir film, kalınlık olarak bir nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen bir malzeme katmanıdır. Malzemelerin ince filmler olarak kontrollü büyüme (biriktirme olarak adlandırılan bir işlem), birçok uygulamada temel bir adımdır. Tanıdık bir örnek, tipik olarak bir cam levhanın arkasında yansıtıcı bir arayüz oluşturmak için ince bir metal kaplamaya sahip olan ev aynasıdır. Gümüşleme işlemi bir zamanlar aynalar üretmek için yaygın olarak kullanılırken, son zamanlarda metal katmanlarını püskürtme yöntemi gibi teknikler kullanılarak biriktirildi. 20. yüzyıl boyunca ince film biriktirme tekniklerindeki gelişmeler, manyetik kayıt ortamı, elektronik yarı iletken cihazlar, Entegre pasif cihazlar, LED'ler, optik kaplamalar (yansıma önleyici kaplamalar gibi), kesici aletlerde sert kaplamalar gibi alanlarda çok çeşitli teknolojik atılımlar sağlamıştır. İnce filmler enerji sektöründe de önemli rol oynamaktadırlar. Güneş gözelerini verimliliğini artırma çalışmalarında ve depolama kısımlarında kullanılmaktadırlar. Bunların yanında gelişen yöntemler ile birlikte ilaç hedefleme, kanser tedavisi gibi yerlerde kullanılmak için çalışmalar devam etmektedir. Üst üste birden fazla katmanlı büyütülen ince filmler çok katmanlı ince film olarak bilinirler. İnce filmler, uygulamalı ilgi alanlarına ek olarak, yeni ve benzersiz özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesinde ve incelenmesinde önemli bir rol oynar. Örnekler arasında multiferroik malzemeler ve kuantum fenomenleri bulunmaktadır.

İnce göreceli bir kavramdır, ancak çoğu ince film büyüme tekniği 10 nm içinde ki katman kalınlıklarını kontrol edebilecek hassasiyete sahiptir. İnce filmleri büyüme yöntemleri Kimyasal ve Fiziksel olmak üzere iki ana başlık altında ayrılırlar.

Kimyasal metodlarda kimyasal bir tepkime tetiklenerek ince film büyütülmesi gerçekleştiği metodlardır. Bunlar arasında CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme), Döndürme ile kaplama, Daldırma ile kaplama gibi yöntemler bulunmaktadır.

Fiziksel yöntemler ise ince film oluşturmak için mekanik, elektromekanik veya termodinamik yöntemler kullanır. Malzemelerin çoğu birbirlerine yüksek enerjiler ile tutunduğundan ve kimyasal yöntemler kullanılmadığından bu yöntemleri gerçekleştirmek için düşük basınç seviyelerine gidilmesi şarttır. Bu yöntemlerin çoğu PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) katagorisine girmektedir. Bu yöntemler arasında Ark ile kaplama, Sputter ile kaplama, Darbeli lazer ile biriktirme yöntemleri bulunmaktadır.

2.2. İnce Filmlerin Manyetik Özellikleri

Yeni manyetik malzeme arayışında ince filmler çok ümit vaatmektedir. Manyetik katman kalınlıkları ince filmlerde çok önemlidir. Bu kalınlıklar manyetizmada bazı karakteristik uzunluk ölçekleriyle karşılaştırılabilir. Bunlar: Fermi dalga boyu, değiş-tokuş etkileşimlerinin aralığı, domain duvar kalınlığı, elektronların ortalama serbest yolu olarak gösterilebilir. Genel olarak manyetizma, yerel atomik ortama çok duyarlıdır. Olduğu gibi ince filmlerde bu ortamı çok kontrollü bir şekilde değiştirmek mümkündür ve yığın malzemelerde gözlenemeyen benzersiz özellikleri bu ortamı kontrol ederek gözleyebilmek mümkündür. Bu fenomenler bulk formunda varolmayan ve kararsız durumda olan yeni kristalografik fazları stabilize etme olasılığını içermektedir. Buna örnek verilecek olursa çok katmanlı filmler arasında ki manyetik çiftlenim etkileri olarak söylenebilir. Bunların yanı sıra, ince filmler ve çok katmanlılar özellikle manyetik veya manyeto-optik kayıt alanında birçok uygulaması bulunmaktadır. Bunun yanında manyetik ince filmlerin yeni nesil mıknatısların geliştirilmesinde de büyük önemi vardı.

Bir kalıcı mıknatısın performansının ölçüsü olan (BH)_{maks} çarpanı artık mıknatıslanma ve manyetokristalite anizotropisinden kaynaklanan koerziviteye bağlıdır. Son yy.'da bu çarpan 1 MGOe'den az bir değerden 50MGOe'e artış göstermiştir. Bu inanılmaz artış yeni nadir toprak elementi-geçiş elementi bileşiklerinin bulunması ile gerçekleşti. Özellikle en güçlü mıknatıslarda ana faz olan Nd₂Fe₁₄B'un bulunmasından beri bilim insanları çalışmalarını sürdürmelerine rağmen son 25 yılda bu mıknatıstan daha güçlü yeni manyetik malzemeler geliştirilememiştir. Nd₂Fe₁₄B'un manyetik özellikleri o kadar iyidir ki, onun mıknatıslanmasından, manyetokristalite anizotropisinden ve Curie sıcaklığından daha yüksek değerlere sahip bir malzemenin bulunması belki de çok küçük bir ihtimaldir. Bu nedenle, mıknatısların enerji çarpanını daha da artırmak için yeni malzemeler aramaktansa yeni yaklaşımlar aranması gerekir. Bu olası yaklaşımlar Şekil 4. de verilmiştir. Bu yaklaşımlar arasında en umut vaat eden yaklaşım ise sert ve yumuşak manyetik fazların bir arada bulunduğu değiş-tokuş etkileşimli nanokompozit mıknatıslar üretilmesidir. İnce filmlerin bu yaklaşımlarda ki önemi ise manyetik ince filmlerin kalınlıklarının kontrol edilebilmesidir. Şimdiye dek değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli nanokompozit mıknatıslarda koerzivite klasik domain çekirdeklenmesi ya da domain duvarı sabitlenmesi gibi modeller ile açıklanmaya çalışılsa da, bu mıknatıslarda mekanizma çok daha karmaşık gibi gözükmektedir. Koerzivitenin yumuşak faza bağlı değişimi literatürde birçok çalışmada incelenmiştir. Örneğin, PrCo-Co nanokompozit

mıknatıslarda Co katmanının kalınlığı arttıkça, koerzivite mekanizmasının sabitlenme tipinden çekirdeklenme tipine değiştiği gözlenmiştir [49]. Zhao ve ark. yaptıkları çalışmalarda ise bunun tersine daha ince yumuşak fazların çekirdeklenme tipini indüklerken kompozitte yumuşak fazın daha kalın olmasının sabitlenme mekanizmasını baskın hale getirdiği belirlenmişlerdir [50,51]. Bu alışmalar da göstermektedir ki yumuşak manyetik fazın kalınlığının hassas kontrolü çokça önemlidir. Bu alışmalar kapsamında büyütülecek olan yumuşak manyetik fazın ince film olmasına karar verilmiştir. Bunun sebebi ince film büyütme yöntemleri ile kalınlık kontrolünün çok hassas bir şekilde gerekleştirilebilinmesidir. İnce film biriktirme tekniği de MnB yumuşak manyetik fazı ve değiş-tokuş etkileşimli yapıların sentezlenmesinde kullanılabilir. Bu katlı yapılarda katman kalınlıkları daha hassas şekilde ayarlanabileceğinden, yumuşak ve sert manyetik fazlar arasındaki değiş-tokuş etkileşimi çok daha hassas şekilde kontrol edilebilir. Böylece performansı katman kalınlığına ve katman sayısına bağlı değiştirilebilen nanokompozit mıknatısların üretimi mümkün olacaktır. Bu tezin temel amacı daha önce literatürde ince film olarak büyütülmemiş yumuşak manyetik ince film olan MnB sentezlemek ve bunun ilerki nanokompozit çalışmalara ışık tutmasını sağlamaktır.

2.3. Amorf Alaşımlar

Atomların düzenli ve kararlı bir kristal yapıya sahip olmadığı katılara amorf denir. Amorf katılar başka bir şekilde düzensiz katılar olarak bilinmektedir. Amorf alaşımlar kristal olmayan alaşımlara verilen isimdir. Amorf alaşımlarda atomların düzenlenimleri uzun mesafede periyodik bir düzende değildir. Diğer bir ifade ile amorf alaşımları diğer alaşımlardan ayıran en belirgin özellik, normal kristallerde bulunan atomik düzene ve kristal yapıya ve düzene sahip olmamalarıdır. Amorf alaşımlar, ilk olarak 1960 yılında Duwez ve arkadaşları tarafından $Au_{75}Si_{25}$ alaşımının sıvı azot sıcaklığında hızlı soğutmasıyla üretilmiştir. Genellikle hızlı soğutma yöntemi ile elde edilirler.

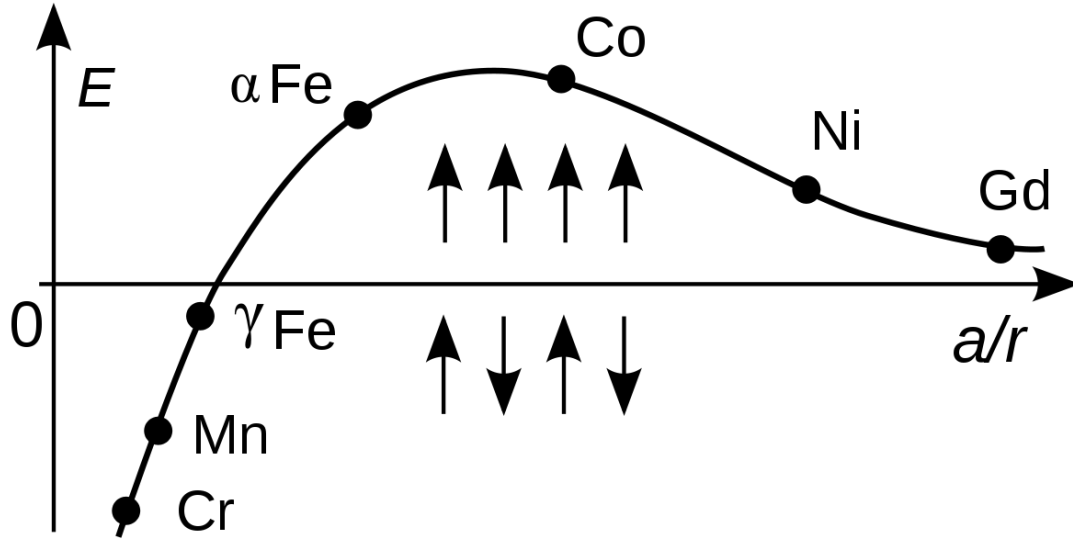
Manyetik malzemeler yumuşak ve sert manyetik olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Manyetik alan uygulanan malzeme küçük manyetik alan uygulanarak doyuma giderse bu tür malzemelere yumuşak manyetik malzemeler eğer doyuma ulaşması için yüksek manyetik alan gerekirse bu tür malzemelere de sert manyetik malzemeler denmektedir. Amorf alaşımlar, yüksek doygunlukta manyetik indüksiyon ve düşük koerzivite özellikleri ile

mükemmel yumuşak manyetik özelliklere sahiptir. Genellikle amorf alaşımlar Fe,Co,Ni gibi elementlere B,C,Ge gibi elementlerin katkılanmasıyla ve soğuk alttaş üzerlerine vakum ortamında biriktirilmesiyle elde edilir. Amorf alaşımların bazı özellikleri normal kristallerden çok daha iyidir. Normal kristallere göre daha hafif, daha sert, daha iyi elektriksel ve manyetik özellikler göstermesi amorf alaşımların öne çıkan özellikleridir [53,54]. Bu yüzden literatürde Mg, Fe, Ni, B tabanlı amorf alaşımlar konusunda oldukça fazla çalışma bulunmaktadır [52,53]. B atomik boyutunun küçük olması nedeni ile katkılı olduğu alaşımların yapısına girerek doyum manyetizasyonunu artıran bir özelliğe sahiptir. Literatürde B katkılı Fe amorf alaşımlar gibi çalışmalar bulunmaktadır [55,56]. Amorf alaşımlar yarı kararlı yapıya sahip olduğundan bu alaşımlara ısısal işlem uygulandığında enerjileri artar ve amorf alaşımlar yarı kararlı durumdan kararlı duruma (kristal) geçerler.

2.4.MnB ALAŞIMI

Mangan (Mn), periyodik tabloda teknolojik uygulamalarda her alanda kullanılan Fe elementine komşudur ve 25 elektrona sahiptir. Geçiş elementleri olan Mn, Fe, Co ve Ni atomlarının manyetik özellikleri basitçe Hund kuralları kullanılarak hesaplandığında; Mn, Fe, Co ve Ni'nin sırasıyla 5, 4, 3, 2 μ B değerinde spin manyetik momentine sahip oldukları görülür. Atomik olarak oda sıcaklığında ferromanyetik olan Fe, Co ve Ni'den daha fazla spin manyetik momenti olan Mn'nin metallik halde ferromanyetik özellik göstermesinin nedeni, bölgesel elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin negatif olmasıdır. Genellikle α -Mn fazında bulunan Mangan kübik yapıdadır (uzay grubu, I-43m) ve Neel sıcaklığı 100 K'dir [42,43].

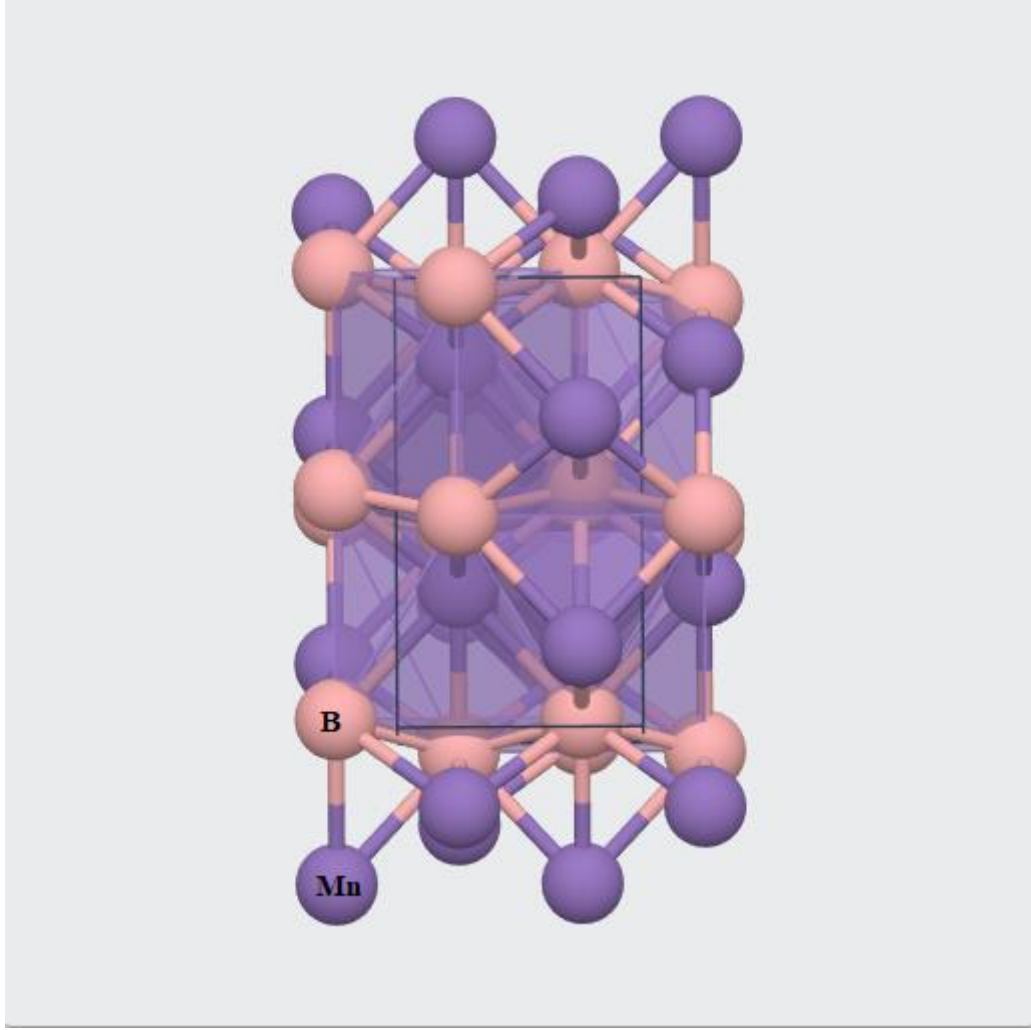
Metalik Mn yapısında spinler arası değiş-tokuş etkileşiminin pozitif olması sağlanabilirse, oda sıcaklığında Fe'den daha yüksek mıknatıslanmaya sahip ferromanyetik özellik elde edilmiş olur. Bu özelliğe sahip bir malzemedeki teknolojiye elektrik motorlarından tıp uygulamalarına kadar çok geniş bir yelpazede faydalanmak mümkün olacaktır. Şekil 5'de geçiş elementleri için değiş-tokuş enerjisinin, atomlar arası uzaklığın 3d elektron kabuğunun çapına oranına bağlı değişimi gösterilmektedir (Bethe-Slater eğrisi) [45].



Şekil 5 Bethe-Slater Eğrisi [44]

Bu eğriye göre, değiş-tokuş enerjisi negatif olan ve antiferromanyetik özellik gösteren Mn'ın atomlar arası uzaklığı (a) yeterince arttırılabilirse enerji pozitif değerlere kayar ve Mn'ın ferromanyetik özellik göstermesi teorik olarak mümkün olur.

Mn atomları arası mesafeyi arttırmak için atomik yarıçapı hem etkileşim enerjisini pozitifte kaydıracak kadar büyük olan, hem de etkileşimin erim sınırları içinde kalacak kadar küçük olan B atomu çok uygun bir adaydır. Mn ve B atomlarının oluşturdukları kararlı ortorombik yapı Şekil 6'da gösterilmiştir [46].



Şekil 6 MnB'un kristal yapısı

Literatürde MnB alaşımı üzerine çalışma oldukça azdır. Zhu ve arkadaşları 2005'te Mn ve B çiplerini ark ergitme yöntemiyle alaşım haline getirmişlerdir [47]. MnB alaşımının yığın şekilde elde edildiği bu çalışmada, malzemenin oda sıcaklığında 113 emu/g değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun ardından literatürde Ozcan ve ark.'ın 2015 yılında yaptığı çalışmada Ark ergitme yöntemiyle hazırladıkları tek fazlı MnB alaşımların 130 emu/g değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu belirlemişlerdir [37]. Bu değer, örneğin teknolojik uygulamalarda çok sık kullanılan yığın magnetitin (Fe_2O_3) oda sıcaklığındaki doyum mıknatıslanmasından 48 emu/g daha yüksektir [48]. İnce film olarak ise MnB alaşımı literatürde henüz sentezlenmemiş ve özellikleri incelenmemiş bir alaşımdır.

Bu çalışma kapsamında literatürde ilk kez ince film olarak yumuşak manyetik faza sahip olan MnB yapısı sputter ile kaplama yöntemi kullanılarak EZS metodu ile ve üzerine Ti koruyucu katmanı büyütülerek elde edilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Deneysel yöntem başlığı altında öncelikle MnB ince filmlerin üretim tekniği olan sputter tekniği, sistemin kalınlık ölçerinin kalibrasyonu ve örneklerin hazırlanması, ardından örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

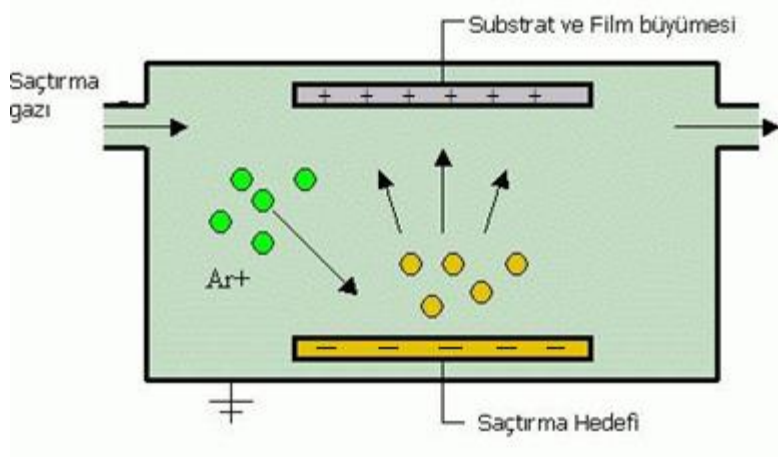
3.1. Örnek Hazırlama

Bu çalışma kapsamında sistemin optimize edilmesi sonrasında MnB ince film örnekler çok katmanlı ve eş-zamanlı sputter yöntemi olmak üzere iki şekilde üretildi. Üretimin detayı kesim 3.6. ve 3.7. de verilmektedir. İnce film MnB örneklerin hazırlanmasında magnetron sputter yöntemi kullanılmıştır. Filmleri büyütme işlemi için Mn (DC) ve B (RF) olmak üzere iki farklı hedef kullanıldı. Deneylerde alttaş olarak Si(100) kullanıldı. MnB fazının oluşumuna, hazırlama koşullarının etkisini belirleyebilmek için ince filmler eş-zamanlı (EVS) ve çok-katmanlı (ÇK) olmak üzere iki farklı şekilde büyütüldü. Büyütülen örneklerin XRD ile yapılan karakterizasyonları sonucunda amorf olması nedeniyle, kristal MnB fazın elde edilebilmesi için 75 nm olarak büyütülen ince filmlerin üzerine kaplama sonrası Mn ve B olası oksitlenmelerini engellemek amacı ile üretim aşamasında 10 nm kalınlığında koruyucu Ti ince film ile kaplandı. Koruyucu Ti katmanı kaplanmadan büyütülen 75 nm kalınlığında $Mn_{50}B_{50}$ kompozisyonunda büyütülen örnekler sistem içerisinde (in-situ) 500 °C de 20 dk ve yine koruyucu katmanı atılmadan 500 nm olarak büyütülen filmler Mn_xB_{100-x} yapısında $x=45, 50, 55$ atomik oranları taranacak şekilde büyütülerek sistem dışında (ex-situ) 850, 900 ve 950 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 300 dk süre ile tavlандılar. Tavlama işlemi her iki örnek grubu için oksitlenmeyi önlenmek ve kristallenme elde etmek amacı ile forming gaz ortamında gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Magnetron Sputter Yöntemi

Sputter yöntemi enerjik parçacıklar ile hedef malzemedan atom ve molekül koparma işlemidir. Kopan parçacıklar alttaşa ulaşarak kaplama işlemi gerçekleştirir. Bunun için vakum odası genellikle 10^{-6} Torr civarındaki basınç değerinde tutulur [21]. Hedef malzeme negatif potansiyeldeki elektrota, alttaş ise pozitif elektrota yerleştirilir. Hedef

malzemeyi koparmak için genellikle Argon (Ar) gibi asal gazlar kullanılır [21]. Kullanılan sputter işlem gazı genel olarak argondur (Ar). Ar büyük atom ağırlığına sahip olması ve hiçbir malzeme ile reaksiyona girmemesi tercih edilmesinde büyük rol oynamaktadır. Ortamda bulunan bir serbest elektron ile çarpışan Ar atomu, iyonlaşıp Ar⁺ haline gelerek elektriksel alanın etkisiyle negatif elektrotta bulunan hedef malzemeye çarpar. Bu işlem sırasında Ar atomuna ait olan elektron (e⁻) diğer Ar atomlarını iyonlaştırarak bu şekilde bir plazma ortamı meydana getirmektedir. Sputter kaynağı içinde bulunan merkez ve kenar kısımlarda birbirine ters kutuplu yerleştirilmiş olan ve yönleme “magnetron” ismini veren mıknatıslar, oluşturdukları manyetik alan çizgileri sayesinde elektronları hedef üzerindeki bölgede yoğun bir şekilde hapsederek plazmanın bu bölgede güçlenmesini sağlamaktadır [20]. Plazmanın yoğun olduğu bu bölgede Ar⁺ iyonları elektriksel enerji ile kazandıkları momentumu hedef malzemeye aktararak yüzeyinden atom (veya molekül) koparmaktadır. Kopan bu parçacıklar ilk hızlarıyla birlikte altına doğru ve diğer yönlere doğru hareket etmektedirler. Altına yüzeyine gelen atomlar burada çekirdeklenerek filmi oluşturmaktadır. Bu mıknatısların oluşturduğu manyetik alan sayesinde ortamdaki serbest elektronların manyetik alana hapsedilmesine yardımcı olurken, o bölgedeki elektron yoğunluğu artmış olur. Kullanılan hedef malzemeye göre RF ya da DC güç kaynağı kullanılır [22]. Eğer hedef iletken bir malzeme ise, sabit bir gerilim iyonları ivmelendirmek için kullanılabilir. İyonlar hedef yüzeye çarptığı zaman yükler kolaylıkla malzemeye geçebilir, bu da herhangi bir yük birikmesine yol açmaz. Kullanılan hedef malzeme yalıtkan ise, yüzeye çarptığı sırada yükler iletkenlik bandında serbest şekilde hareket edemeyeceğinden yükleri birikmiş olur dolayısıyla plazma oluşturmak mümkün olamaz [22,23]. Bunu engellemek için, yüksek frekansta RF kaynağı kullanılır (~13,6 MHz). Yüksek frekanstaki hızlı değişimi ağır iyonlar takip edemeyeceğinden sadece elektronlar yükü nötrlemek için yüzeye çarparlar. Kopartma yönteminin avantajlarından biri paralel plaka düzeneğinin kullanılmasıdır. Bundan dolayı hedefteki bütün malzeme aynı oranda kopartılır. Kopan malzemeler küçük parçacık boyutuna sahiptirler [23]. Atom ya da iyonun 21 sahip olduğu enerji yaklaşık (1 – 10 eV) aralığındadır. Şekil 7’de RF magnetron kopartma tekniğinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 7 Sputter işleminin şematik gösterimi [23]

Bu çalışmada, MnB ince filmleri Nanovak marka NVTs-400 sputter sistemi kullanılarak büyütüldü (Şekil 8). Kullanılan sisteminin içinde 4 adet hedef bulunmaktadır. Bunlardan 2 tanesi DC güç kaynağı diğer iki tanesi ise RF güç kaynağı ile beslenmektedir. Böylece sistemde hem RF güç kaynağını hem de DC güç kaynağını aynı anda kullanarak 2 hedef ile kaplama işlemi yapılabilmektedir.

Sputter işleminde yüksek saflıkta (%99,9) 2 inç çapında Mn ve B hedefler kullanılmıştır. Çalışmada yüksek manyetik özelliklere sahip $Mn_{50}B_{50}$ fazı elde edilmesi amaçlandığı için sputter sisteminde, altaş ile hedefler arasındaki mesafe sabit tutularak Ar basıncının kaplama hızına etkileri araştırılmıştır. Detaylar kesim 4.2 de Ar basıncının ve kaplama hızının yüzey morfolojisine etkisi başlığının altında verilmektedir. Bu işlemlerin ardından kompozisyonun doğruluğunun test edilmesi için $Mn_{40}B_{60}$, $Mn_{45}B_{55}$ ve $Mn_{50}B_{50}$ kompozisyonlarında örnekler hazırlanmış ve bu örneklerin kompozisyonları XPS ölçümleri ile belirlenmiştir.



Şekil 8 Kullanılan sputter sistemi

3.2. Altaş Temizliği

MnB ince filmler, Si(100) altaş üzerine büyütülerek üretilmiştir. Üretilen ince filmlerinin kalitesinin yüksek olması için dış faktörlerin etkisini minimuma indirebilmek için hem ortamın hem de altaşların temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle deneyler öncesinde altaş temizleme prosedürü uygulanmıştır.

Altaşları temizlemek için aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

Altaşlar;

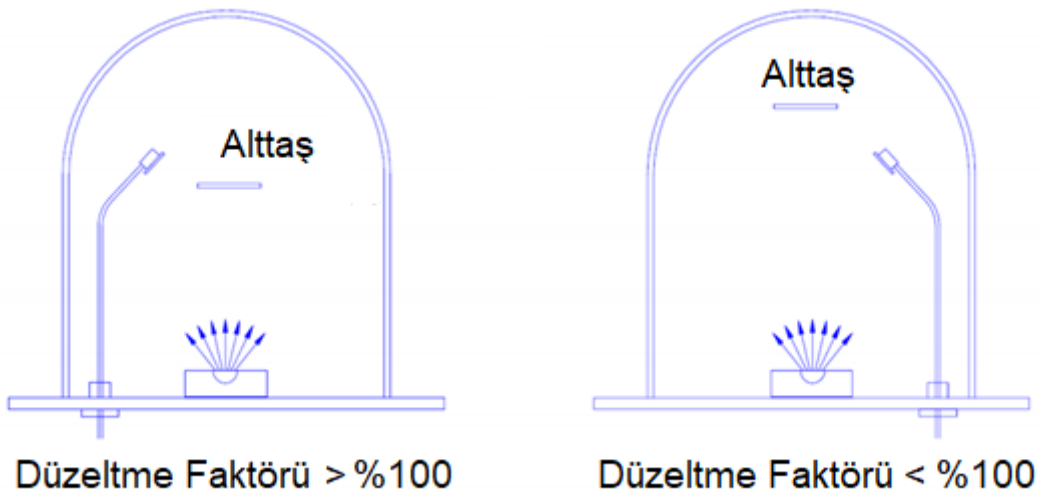
1. Sabunla yıkandıktan sonra Argonla durulandı.
2. Si altaşlara aseton/alkol içinde 5 dk ultrasonik banyo yaptırıldı.
3. Asetondan çıkartılıp Argonla durulandı.
4. Alkol içinde 5 dk ultrasonik banyoda yıkama yaptırıldı.

5. Alkolden çıkartılıp Argonla durulandı.
6. Deiyonize su içinde 5 dk ultrasonik banyo yaptırıldı.
7. Argonla durulandı.

3.3. Düzeltme Faktörü (Tooling Faktör)

Kalınlık ölçeri veya kaplama hızı monitörleri yüksek vakum sistemlerinde kullanılan cihazlardır. Bu monitörlere malzeme hakkında yoğunluk, z-faktörü ve düzeltme faktörü doğru girildiğinde büyütülecek malzemenin kalınlığı hakkında bize bilgi verirler.

Düzeltme Faktörü altaş ve sensör arasındaki mesafeden kaynaklanan hataları düzeltmek için kullanılan parametredir. Kalınlık ölçerine, kaplanacak malzemenin bilinen bilgileri (yoğunluk, Z-Faktör) girildikten sonra altaş'ın duruş açısı ve altaş ile sensör arasındaki mesafe bilgisi hataya sebep olan tek etkendir. Şekil 9'da görüldüğü gibi sensör ve altaş arasında bir mesafe bulunduğundan, sensör altaş üzerine kaplanan filmlerin kalınlığını bir miktar hatalı ölçer [24]. Bu yüzden düzeltme faktörü hesaplanıp kalibre edilmesi gereklidir.



Şekil 9 Düzeltme Faktörünün sistemdeki etkisinin şematik gösterimi [25]

Düzeltilme faktörünün belirlenmesi için aşağıdaki adımlar izlenir [25]:

1. Malzemenin Z faktörü ve yoğunluğu sisteme girilir.
2. Düzeltilme faktörü bilinmediğinden rastgele bir düzeltilme sisteme girilir.
3. Malzeme her hangi bir kalınlıkta kaplanır.
4. Malzemenin gerçek kalınlığı ölçülür. Çalışmada profilometre ile kalınlıklar ölçülmüştür.
5. Düzeltilme Faktörü Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanır [25].

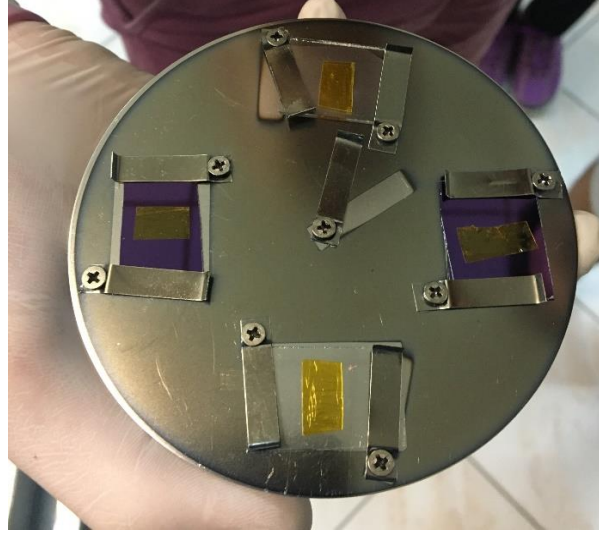
$$\text{Düzeltilme}_{\text{gerçek}} = \text{Düzeltilme}_{\text{girilen değer}} \times \frac{\text{Gerçek Kalınlık}}{\text{Monitörde Okunan Kalınlık}} \quad \text{Eşitlik 1.}$$

Sputter parametreleri optimizasyonu için düzeltilme faktörünün belirlenmesi, film kalitesini açısından önemlidir. Çalışma kapsamında alttaş ve hedef arasında ki mesafe ve uygulanan güç sabit tutulmuştur. Bu şekilde argon basıncı değiştirilerek kaplama hızının üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bu işlem için öncelikle kalınlık ölçerin Mn ve B için düzeltilme faktörü belirlenmiş sonrasında Ar basıncının Mn ve B hedefler için kaplama hızına ve yüzey morfolojilerine etkileri araştırılmıştır.

3.3.1. Hedeflerin Düzeltilme Faktörünün Belirlenmesi

Deneyler yapılırken temizlenen iki Cam ve iki Silisyum (Si (100)) alttaşlar örnek tutucuya yerleştirilerek vakum sistemine yüklendi. Örnekler Şekil 10'da görüldüğü üzere ortadaki demir çubuk saat 12 yi gösterecek şekilde saat yönünde Cam1, Silikon1, Cam2, Silikon2 olarak adlandırıldı. Örneklerin ortalarına kapton bant atıldı. Bu bantlar büyütme işleminden sonra çıkarılarak kaplanmayan bölge yardımcı ile kalınlık ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 10 Düzeltme Faktörü hesabı için örneklerin sisteme yerleştirilme şekli

B hedefin düzeltme faktörü belirlenmesi için kalınlık ölçere düzeltme değeri 150 girilerek 100W güçte ve 10 mTorr Ar basıncında deney yapıldı. Kalınlık ölçer 50 nm gösterdiğinde shutter ve güç kapatıldı. Örnek sentezinden sonra Dektak profilometre kalınlık ölçümü gerçekleştirildi. Kalınlık ölçerde okunan değer ile profilometrede ölçülen değer eşit olana kadar bu işlem tekrarlandı.

Mn hedefin düzeltme faktörü belirlenirken hedeflerin alttaşa olan uzaklığı her 4 hedef için de eşit olduğundan ve düzeltme faktörü alttaş ile hedef arasında ki mesafeye bağlı olacağından ve bütün hedeflerin açısı aynı olduğundan daha önce B için yapılan ölçümlerde düzeltme faktörü 140 olarak hesaplandığı için Mn düzeltme faktörü hesabı yapılırken bu değerlere yakın değerler ile deneyler tekrarlandı. Düzeltme değeri 137 girilerek ve 66 W güçte, 10mTorr Ar basıncında deney yapıldı. Kalınlık ölçer 100 nm gösterdiğinde shutter ve güç kapatıldı.

Ti için düzeltme değeri 138 girilerek, 280 V gerilim 200 mA akım uygulayarak 56 W güçte 10 mTorr Ar basıncında büyütme yapıldı. Sistemin kalınlık ölçeri 100 nm gösterdiğinde shutter ve güç kapatıldı. Dektak ölçümlerinde filmlerin ortalama kalınlığı 100 nm olarak ölçüldü. Ti hedef için düzeltme faktörü 138 olarak belirlendi. Kalınlık ölçere 138 olarak kaydedildi.

3.4. Sputter Basıncının ve Kaplama Hızının Yüzey Morfolojisine Etkileri

Düzeltilme faktörü belirlenmesinin ardından sentezlenecek örnekler için bir diğer önemli faktör ise büyütme basıncının belirlenmesidir. Büyütme basıncının örneklerin kaplama hızlarında ve yüzey morfolojilerinde önemli etkisi vardır. Bu yüzden büyütme basıncını belirlemek için farklı Ar basınçlarında ve güçlerde Mn ve B kaplamaları yapıldı. Kaplama aşamasında kalınlık ölçerden kaplama hızları kaydedildi. Kaplama sonrasında örneklerin Atomik kompozisyonlarının belirlenmesi için XPS ve yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için AFM ölçümleri gerçekleştirildi.

3.5. İnce Film Kompozisyonun Belirlenmesi

Düzeltilme Faktörü ve yüzey morfolojisi optimize edildikten sonra, en yüksek mıknatılsanmaya sahip Mn₅₀B₅₀ fazını hazırlanması için atomik kompozisyonun belirlenmesi gereklidir. Kompozisyon belirleme işlemi için Eşitlik 2 kullanıldı [34]:

$$\text{Atom sayısı} = \frac{N \times \rho \times V}{M} \quad \text{Eşitlik 2.}$$

Burada N Avagadro Sayısı, ρ malzemenin yoğunluğu, V birim hacmi ve M molekül ağırlığını temsil eder.

Hem Mn hedef hem de B hedef için bu hesaplamalar yapıldıktan sonra eş zamanlı sputter tekniği ile Mn₄₀B₆₀, Mn₄₅B₅₅ ve Mn₅₀B₅₀ atomik oranlarında ve 75 nm kalınlıkta 3 farklı MnB ince film örnek büyütüldü. Örneklerin kompozisyonlarını teyid etmek için her bir örneğin XPS derinlik profili ölçümleri alındı.

3.6. Çok Katmanlı Sputter

Kaplama parametreleri olan uygulanan güç ve Ar basıncı optimizasyonu sonrasında kristal MnB fazını elde edebilmek amacıyla iki farklı örnek üretildiği belirtilmişti. ÇK sputter da, Si(100) alttaş üzerine 10 mTorr Ar basıncında sırasıyla B hedefe 200 W RF güç Mn hedefe 40 W DC güç uygulandı. 500 nm kalınlığında MnB ince filmler için 30 nm B ve 50 nm Mn olmak üzere 7 katman kaplandılar. 75 nm kalınlığında filmler içinse sırasıyla B ve Mn için toplam 5 katman, 6 nm ve 10 nm olacak şekilde kaplandılar.

Hazırlanan örneklerin katman yapısı şematik olarak Şekil 11 ve Şekil 12’de gösterilmektedir.



Şekil 12 5Mn/5B Çok katmanlı kaplama işleminin şematik gösterimi



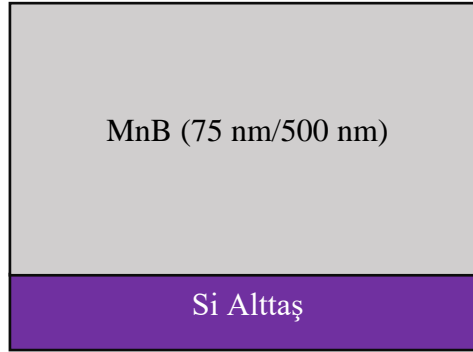
Şekil 11 7Mn/7B Çok katmanlı kaplama işleminin şematik gösterimi

3.7. Eş Zamanlı Sputter

Eş zamanlı kaplama tekniğinde örnekler, Şekil 13’de görüldüğü gibi Si alttaş üstüne B hedefe ve Mn hedefe birlikte güç uygulayarak biriktirildi. Şekil 14’de verildiği gibi tek seferde MnB alaşımının elde edilmesi hedeflendi. Bu kaplama işlemi yapılırken öncelikle hedeflerin kaplama oranı hesaplanarak (eşitlik 2) hedeflere uygulanacak güçler kaplama hızlarına bağlı olarak belirlendi. Bu hesaplamalarda sputter oranı hedeflere göre aynı zaman içerisinde Mn kalınlığı 45 nm B kalınlığı 30 nm olacak şekilde hesaplandı.



Şekil 13 Eş zamanlı sputter işleminin deneysel gösterimi



Şekil 14 Eş zamanlı kaplanan filmin şematik gösterimi

3.8. Isıl İşlem

Isıl işlem malzemelerin kristallenme, fazlar arası geçiş ya da oksit tabakasının temizlenmesi v.b. süreçler için metalürjide sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada ısıl işlem iki farklı amaçla kullanıldı. İlki sputter yöntemi ile üretilen MnB alaşımının kristallenmesini sağlamak, ikincisi ise malzemedeki oksit tabakasından kurtulup daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip örnekleri üretmek amacıyla. Bu bağlamda, çalışma kapsamında büyütülen ince film örnekler tüp fırında ve sistem

içerisinde indirgeyici özelliği olan forming gaz (%95 Ar + %5 H₂) atmosferinde 75 nm kalınlığa sahip filmler 500 °C'de ve 500 nm kalınlığa sahip örnekler 800, 850 ve 900 °C de ısıtılma maruz bırakıldı.

3.9. Karakterizasyon Teknikleri

Çalışma kapsamında, üretilen MnB ince filmlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla farklı yapısal ve manyetik karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Düzeltme Faktörü ayarı için kalınlıklar profilometre ile ölçüldü. Yüzey morfolojisi analizi AFM yardımı ile belirlenerek çalışma basıncının ve kaplama hızının ince filmlerin yüzey morfolojisine etkisi incelendi. Yapısal analiz için XRD ve yüksek çözünürlüklü XPS yöntemleri kullanıldı. Bu yöntemler ile örneklerin kristal yapısı, atomik kompozisyonu ve elementlerin değerlik durumları belirlendi. Örneklerin doyum mıknatıslanması (M_s), koerzivite (H_c), Curie Sıcaklığı (T_C) gibi manyetik özellikleri ise Fiziksel Özellikler Ölçüm Sisteminin (PPMS) bir bileşeni olan Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) kullanılarak analiz edildi. Tüm bu analiz yöntemleri ve kullanılan cihazlardan aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

3.9.1. Profilometre

Bu yöntemde kalınlık ölçümü yapmak için bir elmas ucu, bir numune ile temas halinde dikey olarak hareket ettirilir ve daha sonra belirli bir mesafe ve belirtilen temas kuvveti için numune boyunca yanlamasına hareket ettirilir. Bir profilometre, konumun bir fonksiyonu olarak dikey tip ucu yer değiştirmesinde küçük yüzey değişimlerini ölçebilir. Tipik bir profilometre, yüksekliği 10 nm'den 1 mm'ye kadar değişen küçük dikey özellikleri ölçebilir. Elmas kaleminin yükseklik konumu dijital bir sinyale dönüştürülen, depolanan, analiz edilen ve gösterilen bir analog sinyal üretir. Elmas probun uç yarıçapı 20 nm ile 50 µm arasında değişir ve yatay çözünürlük tarama hızı ve veri sinyali örnekleme hızı ile kontrol edilir [26,27].

Kontakt profilometrelerin avantajı kabul, yüzey bağımsızlığı, çözünürlük ve modelleme gerektirmeyen, doğrudan bir teknik olmasıdır. Yüzeye temas etmek, temassız yöntemlerin yüzeyin kendisi yerine yüzey kirlenmelerini ölçebileceği kirli ortamlarda genellikle bir avantajdır. Tip yüzeye temas ettiğinden, bu yöntem yüzey yansıtmasına veya rengine duyarlı değildir. Tipin uç yarıçapı 20 nm kadar küçük olabilir. Çalışma kapsamında ince filmlerin kalınlık ölçümleri Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü Star Lab.'da

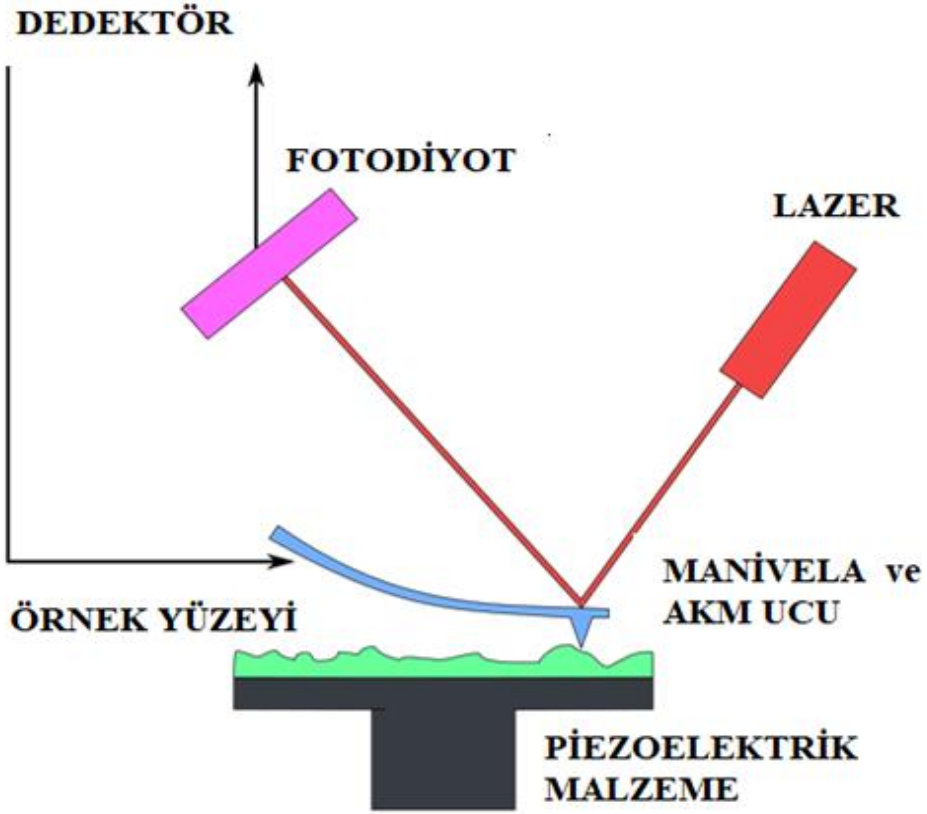
bulunan Veeco marka Dektak 150 profilometre ile yapıldı. Ölçüm cihazı Şekil 15’de gösterilmektedir.



Şekil 15 Kullanılan DEK-TAK profilometre

3.9.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) esnek bir maniveladan ve yüzeyi taramak için kullanılan buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Manivela genellikle silikon ya da silikon nitrürdür ve nm ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır. Uç numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu gereğince manivelanın bükülmesine yol açar. Buna bağlı olarak AFM'de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, Casimir kuvveti, çözünme kuvveti, vb... olabilir [28]. Kuvvetler ile birlikte, diğer başka özellikler eş-zamanlı olarak özel tip algılama teknikleri ile ölçülebilir [29]. Genellikle maniveladaki bükülme, manivelanın bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Sistemin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 16’da gösterilmektedir.



Şekil 16 Atomik Kuvvet Mikroskobunun çalışma prensibi

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir geri besleme kullanılır. Tipik olarak numune, z yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, x ve y yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x , y , z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç ayaklı düzeneği ile de tarama yapılabilir. Daha yeni nesil düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grup kullanılarak x ve y doğrultularını tarar. Açığa çıkan $z = f(x,y)$ haritası yüzeyin topografisini temsil eder. AFM uygulamaya bağlı olarak çeşitli modlarda kullanılabilir. Bu görüntüleme modları “statik” (temas) ya da “dinamik” (temassız) olabilir. Dinamik modlar manivelanın akustik ya da manyetik yollarla titreştirilmesini gerektirir ve yumuşak yüzeyler için daha yaygın olarak kullanılır [29].

3.9.3. X-Işını Kırınım Yöntemi

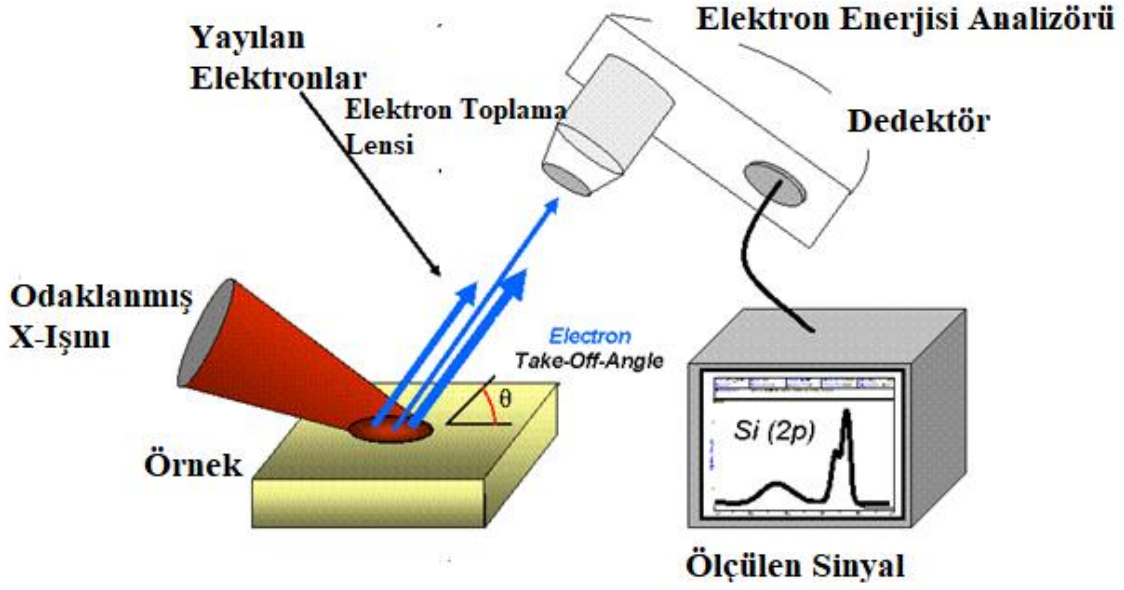
X-ışını kırınımı tekniği, malzemelerin kristal yapılarının, kristalit büyüklüklerinin ve seçimli yönelim özelliklerinin incelenmesi için etkili bir yöntemdir. X-ışınlarının kırınımı, iki ya da daha fazla sayıda dalga arasındaki belirli faz ilişkisine bağlıdır. Bu dalgalar faz ilişkilerine bağlı olarak yapıcı ya da yıkıcı biçimde girişime uğrarlar. X-ışını kırınımının yapıcı olması belirli açı değerlerinde mümkündür. Bunun için;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eşitlik 3.}$$

Bragg koşulunun sağlanması gerekir. Burada θ gelen ışın ile kristal düzlemi arasındaki açı, n tamsayı, λ X-ışınının dalga boyu ve d atomik düzlemler arası mesafedir. Bir kristal malzeme için, her pikin bir atomik düzleme karşılık geldiği karakteristik bir kırınım deseni vardır. Bu desen kullanılarak malzemeler birbirinden ayırt edilebilir. Kırınım deseninin şiddeti hem her bir atomun X-ışınına ne kadar saçtığına hem de kristal örgüde bu atomların birbirlerine göre nasıl yerleştiğine (kristal simetrisine) bağlıdır. Bir kristal düzlemden yansımanın açısal büyüklüğü kristalit büyüklüğü, dış fiziksel etkiler ya da malzemedeki kusurlar gibi pek çok parametreye bağlıdır. Scherrer formülü ile kırınım piki şiddetinin yarı değer genişliği kullanılarak ortalama kristalit büyüklüğünü hesaplamak mümkündür.

3.9.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

XPS tekniği, örneğin vakum altında tek enerjili yumuşak X-ışınları (<5 keV) ile bombardıman edilmesi ve örnekten koparılan fotoelektronların enerjilerinin ölçülmesi prensibine dayanan bir yüzey analiz yöntemidir [30]. Cihaz şematik olarak Şekil 17'de gösterilmektedir.



Şekil 17 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi cihazının çalışma prensibi [31]

Fotoelektronların kinetik enerjisi Einstein'ın teorisine göre [31] ;

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad \text{Eşitlik 4.}$$

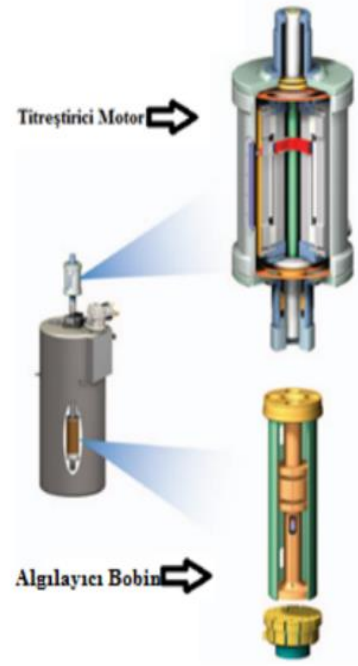
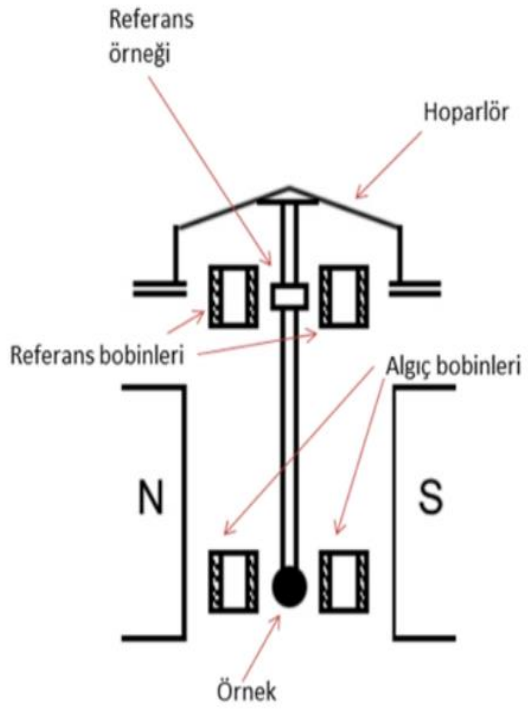
şeklinde. Burada $h\nu$ fotonun enerjisi, BE bağlanma enerjisi ve ϕ iş fonksiyonudur. Elektronun bağlanma enerjisi atoma özgü bir nicelik olduğundan her elementin kendine özgü bir spektrumu vardır ve farklı elementlerin olduğu bir örnekte spektrum pikleri her elemente özgü piklerin toplamı şeklinde gözlenir. Bu yöntem elementin kimyasal çevresi ve değerlik durumu hakkında bilgi verir. Farklı kimyasal çevrelerle ilişkili atomlar, kimyasal kayma olarak adlandırılan küçük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji pikleri üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır [31]. Spektrumdaki pik yüksekliği ya da pik altında kalan alandan, örneğin nicel analizini yapmak mümkündür. Ayrıca pik pozisyonları ve pikler arası mesafe tam olarak ölçülerek elementlerin kimyasal durumu hakkında bilgi elde edilebilir. Elektronların ortalama

serbest yolu çok küçük olduğundan, ölçümde yalnızca örneğin yüzeye yakın atomik katmanlarından gelen elektronlar algılanabilir (10-100 Å).

Çalışmada XPS tekniği, üretilen MnB alaşımlarının kimyasal kompozisyonlarının ve alaşımlarda Mn'nin ve B 'nin değerlik durumunun belirlenmesi amacıyla kullanıldı. Örnekler Bilkent-UNAM'daki Thermo Scientific marka XPS sistemi ile ölçümleri gerçekleştirildi.

3.9.4. Titreşimli Örnek Manyetometresi

Titreşimli örnek manyetometresi yöntemi (VSM), manyetik alan içindeki örneğin bir bobin yakınında titreştirildiğinde, Faraday yasası uyarınca bobinde akı değişimi oluşturması prensibine dayanır. Şekil 18'de görüldüğü gibi, bir titreştirici aracılığı ile titreşen örneğin manyetik alanı algıç bobinlerinde alternatif emk indüklenmesine neden olur. Eş zamanlı olarak titreşen referans örneği de referans bobinlerinde bir alternatif emk indükler. Referans ve algıç bobinlerinde indüklenen gerilimler karşılaştırıldığında aradaki fark örneğin manyetik momenti ile orantılı bir değer verir [32]. Ölçüm kolay ve hassastır. Tipik bir VSM de gözlenebilecek en düşük manyetizasyon değeri 1×10^{-6} emu mertebesindedir. Bu çalışmada örneklerin dış manyetik alana ve sıcaklığa bağlı DC manyetik özellikleri, SNTG Laboratuvarı'ndaki Quantum Design Model 600 Fiziksel Özellikler Ölçüm Düzenegi (PPMS)'in VSM opsiyonu kullanılarak ölçüldü. Sistemde 1,9-1000 K sıcaklık aralığında ve ± 9 T manyetik alanda ölçüm yapmak mümkündür. Aynı opsiyonu kullanarak örnekleri belirli alan altında ısıl işlem uygulanarak manyetizasyon değerleri ölçülerek örneklerdeki manyetik faz değişimi gözlemek ve bu şekilde deörneklerin Curie sıcaklıklarını belirlemek mümkündür.

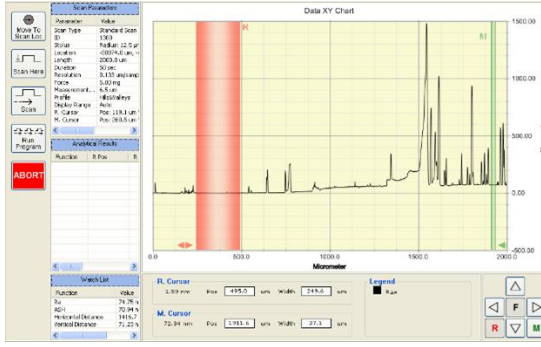


Şekil 18 Titreşimli Örnek Manyetometresinin çalışma prensibi

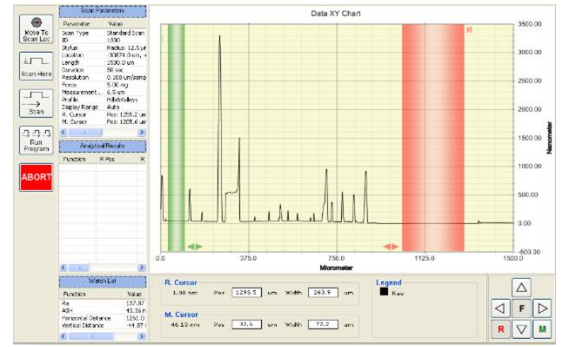
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Düzeltme Faktörünün Hesaplanması

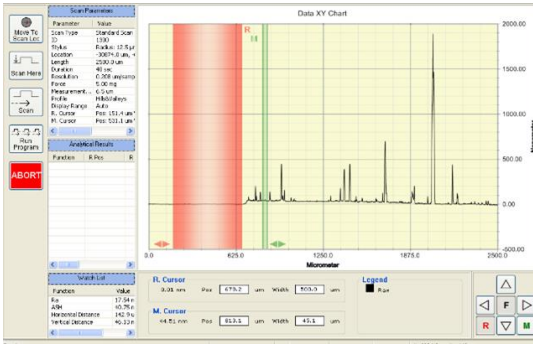
Düzeltme faktörünün belirlenebilmesi için kesim 3.3’de detayları verildiği gibi Cam1, Cam2, Si1 ve Si2 alttaşlar üzerine B, Mn ve Ti ince filmler kaplandı. Şekil 19’da B ince filmin profilometre ile yapılan kalınlık ölçüm sonuçları verilmektedir.



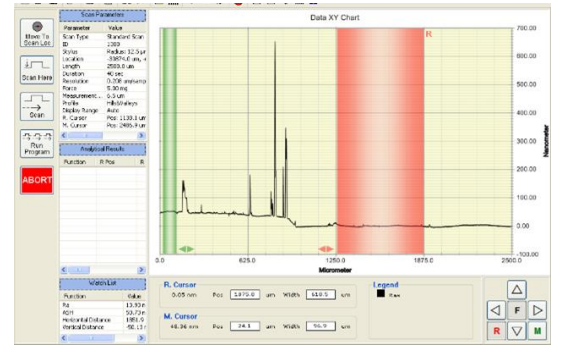
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 19 B hedefin düzeltme faktörü hesabı için profilometre ölçümleri
(a) Cam1 (b) Cam2 (c) Si1 (d) Si2

Ölçümlerden örneklerin ortalama film kalınlığı 60 nm olarak belirlendi. Bu değerlerden Eşitlik 1. kullanılarak düzeltme faktörü 180 olarak hesaplandı ve kalınlık monitörüne girildi. Deneyler ve hesaplamalar kalınlık ölçerle okunan değerle profilometrede ölçülen değer ile aynı olana kadar tekrarlandı. Ölçümler ve hesaplamalar sonucunda B için

düzeltilme faktörü 140 olarak belirlendi. Kalınlık ölçer ve profilometreden okunan değerlerin ± 3 nm hata içerdiği belirlendi.

Mn ve Ti filmler için de B filmler için yapılan işlemler tekrarlandı. Mn ve Ti için düzeltilme faktörü 138 olarak belirlendi.

4.2. Kaplama Basıncı ve Hızının Yüzey Morfolojisine Etkileri

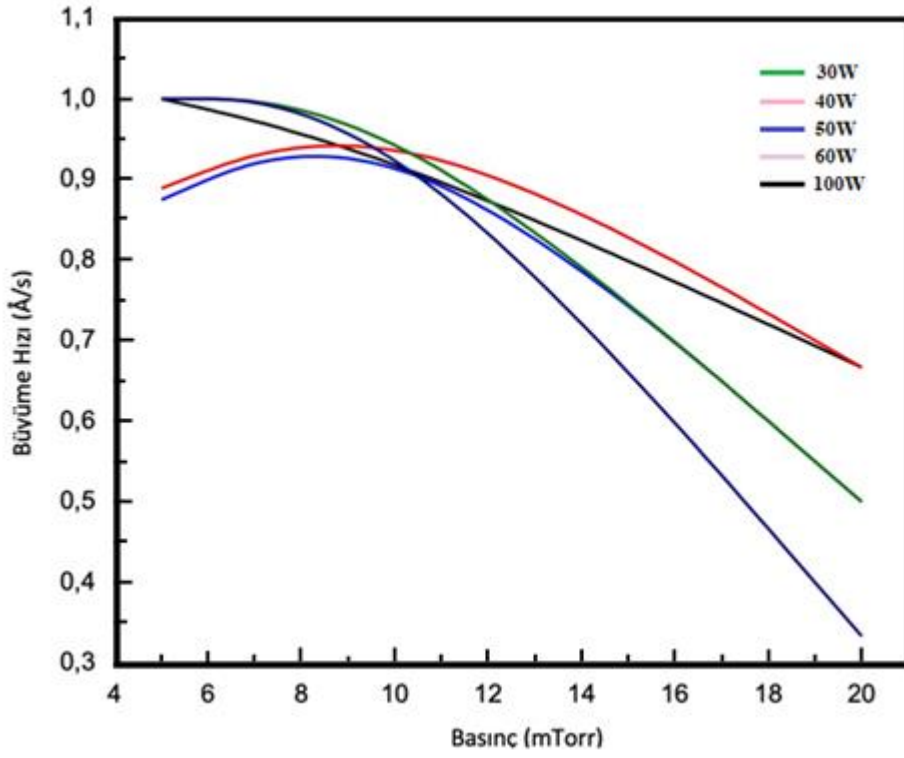
Sputter ile kaplama yönteminde kaplama hızı ve argon basıncı kaplama hız ve yüzey porozitesini belirleyen faktörlerdir. Çalışmada kaplama hızına argon basıncı ve uygulanan gücün etkilerini belirlemek için B için 5, 10, 15 ve 20 mTorr Ar gazı basınçlarında, sputter RF gücü 100 ila 300 W aralığında ve Mn için ise aynı basınçlarda DC güç 10 ile 100 W aralığında değiştirilerek kalınlık ölçerden kaplama hızları ölçüldü (Tablo 1 ve 2). Genel olarak tablolardan film büyüme hızının artan Ar gaz basıncıyla azaldığı ve artan sputter gücü ile arttığı gözlenmektedir. En düşük Ar gazı basıncı ve en yüksek sputter gücünde B ve Mn için sırasıyla 0,6 Å/s ve 1,5 Å/s büyüme hızları elde edildi. Değişimlerin daha belirgin olması için farklı sputter güçlerinde normalize büyüme hızının Ar gaz basıncına bağlı değişimi çizildi (Şekil 20 ve 21). Şekil 20 ve 21'den görüldüğü gibi büyüme hızı artan güç ile artmakta ve B için 300 W'ta en yüksek değerine ulaşmaktadır. Benzer davranış Mn için de geçerlidir. Sonuçlar artan sputter gücü ile orantılı olarak büyüme hızının arttığını göstermektedir. Oysa Ar gazı basıncına bağlı davranış oldukça farklıdır. B elementi için Ar gaz basıncı ile büyüme hızı öncelikle artmakta 10 mTorr'da maksimum değerine ulaşıp ardından azalmaktadır. Mn için ise 50 ve 60 W DC sputter gücünde B'ye benzer bir davranış gözlenmektedir. Bunun sebebi kesim 5 sonuçlar kısmında detaylıca tartışılmıştır.

Tablo 1 Farklı RF sputter güçlerinde büyütülen B filmlerde gaz basıncının büyüme hızına etkisi

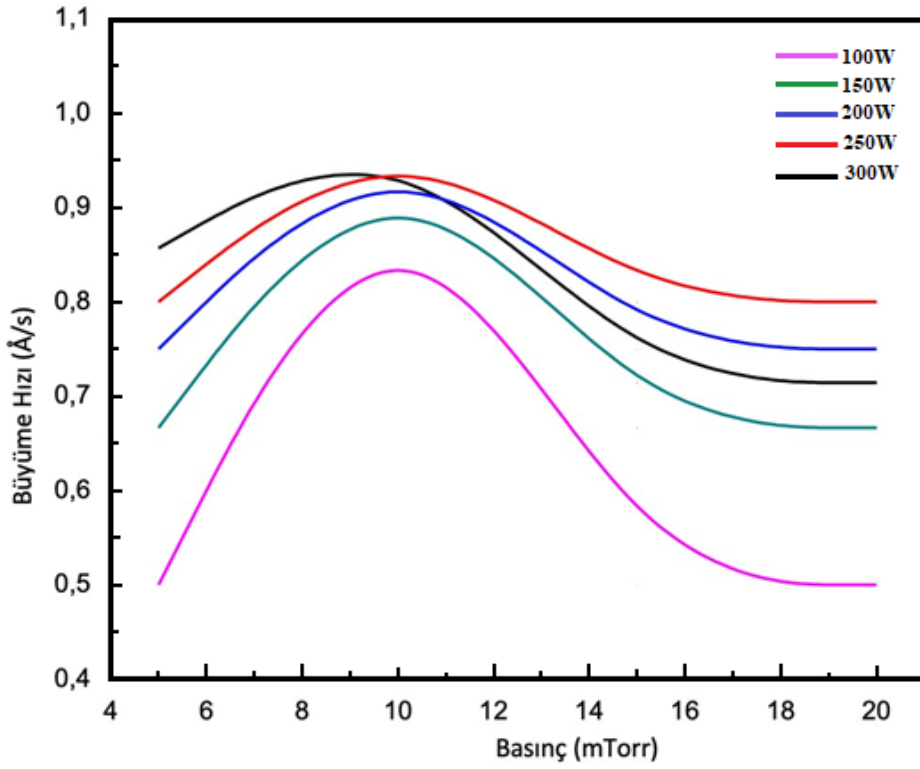
Sputter Gücü (W)					
	100	150	200	250	300
Ar Basıncı (mTorr)	Büyüme Hızı (Å/s)				
5	0,2	0,2	0,3-0,4	0,4	0,6
10mTorr	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
15mTorr	0,1-0,2	0,2	0,3-0,4	0,4	0,5
20mTorr	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Tablo 2 Farklı DC sputter güçlerinde büyütülen Mn filmlerde gaz basıncının büyüme hızına etkisi

Sputter Gücü (W)					
	30	40	50	60	100
Gaz Basıncı	Büyüme Hızı (Å/s)				
5mTorr	0,4	0,6	0,7	0,8	1,5
10mTorr	0,4	0,6	0,7	0,8-0,9	1,4
20mTorr	0,2	0,3	0,4	0,6	1,0-1,1



Şekil 21 Farklı RF sputter güçlerinde büyütilen B filmlerde büyüme hızının gaz basıncına bağlı değişimi

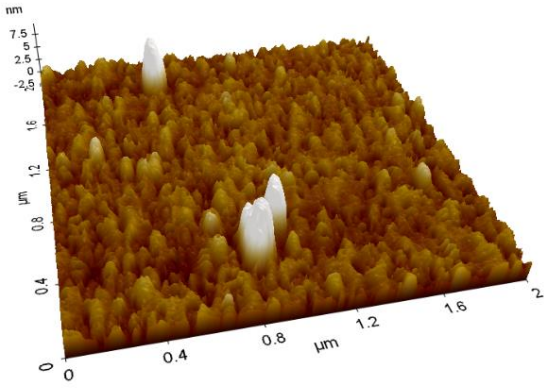


Şekil 20 Farklı DC sputter güçlerinde büyütilen Mn filmlerde büyüme hızının gaz basıncına bağlı değişimi

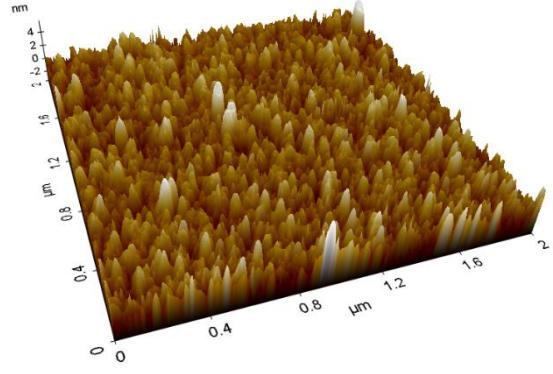
Mn için 40 W ve B için 200 W sabit güç uygulanarak farklı basınçlarda büyütülen örneklerin, Şekil 22 ve Şekil 23-a,b,c,d de AFM görüntüleri verilmektedir. AFM görüntüleri örnek yüzeyinden 2 µm x 2 µm lik bir alan taranarak elde edilmiştir. Tablo 3'de görülmektedir ki 5 mTorr ve 10 mTorr basınçta yüzey porozitesi değişmezken basınç 15 ve 20 mTorr'a artırılınca yüzey porozitesinin arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 3 200 W RF gücünde büyütülen B filmlerin basınca bağlı pürüzlülük değişimi

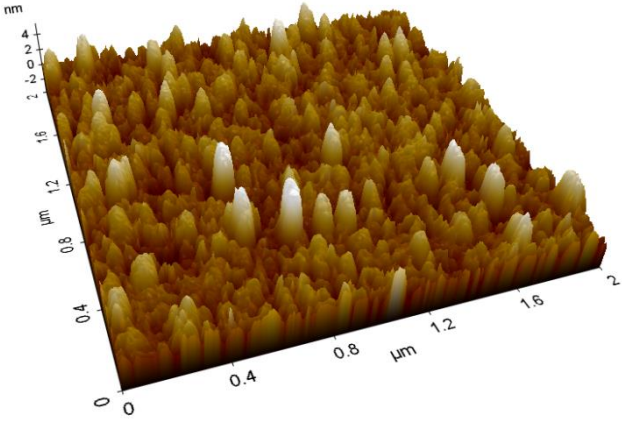
Basınç (mTorr)	5	10	15	20
Pürüzlülük (nm)	0,7	0,7	1	1,1



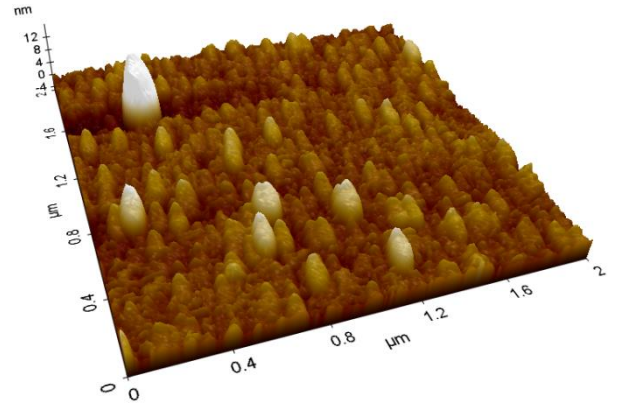
(a)



(b)



(c)

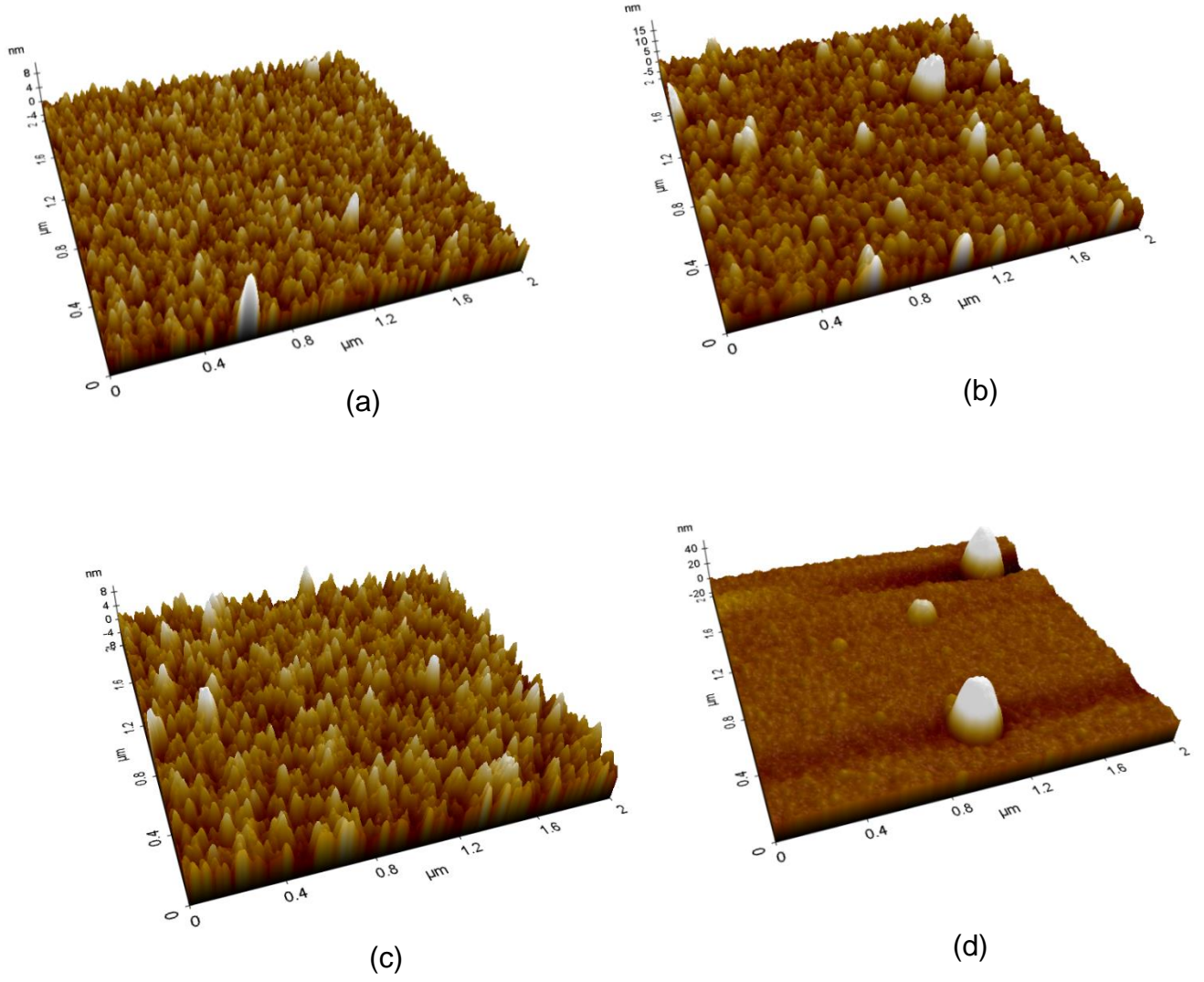


(d)

Şekil 22 (a) 5 mTorr (b) 10 mTorr (c) 15 mTorr (d) 20 mTorr gaz basıncında büyütülen B filmlerin AFM görüntüleri

Tablo 4 40 W DC sputter gücünde üretilen Mn filmde basınca bağlı pürüzlülük değişimi

Basınç (mTorr)	5	10	15	20
Pürüzlülük (nm)	1,2	1,1	1,6	1,7

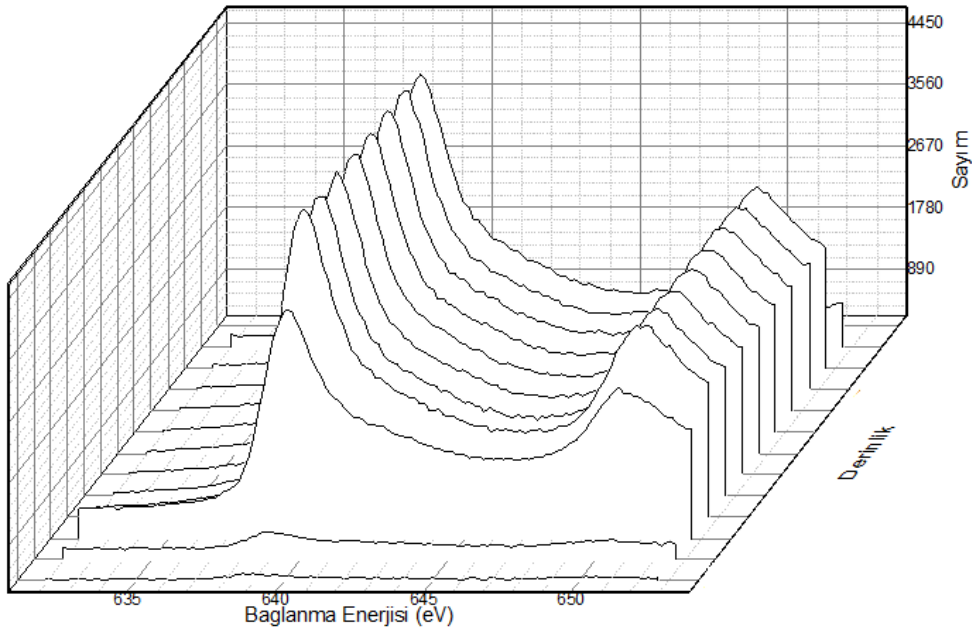


Şekil 23 (a) 5mTorr (b) 10mTorr (c) 15mTorr (d) 20mTorr basınçta hazırlanan Mn filmlerin AFM görüntüleri

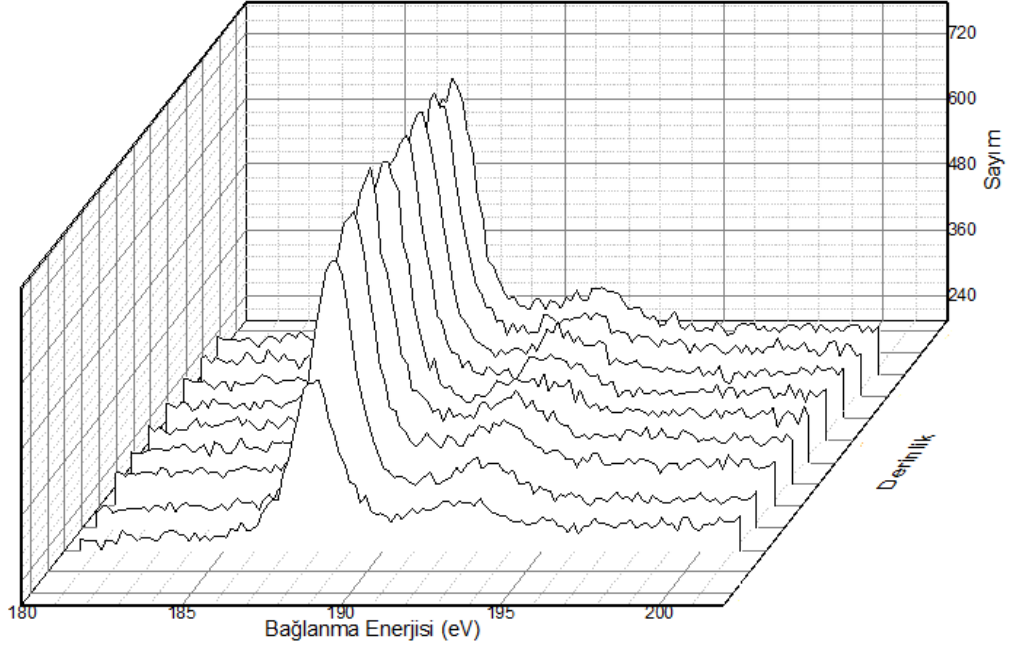
Şekil 23-a,b,c,d de Mn filmlerin AFM görüntüleri ve Tablo 4'te bu görüntülerden elde edilen yüzey pürüzlülükleri özetlenmiştir. Yapılan incelemelerde görülmüştür ki Mn filmler için 5 mTorr da yüzey porozitesi 1,2 nm iken 10 mTorr Ar basıncın da bu değer 1,1 nm olmuştur. Bu değer 10 mTorr'un üzerine artırıldığında yüzey porozitesinin Ar basıncı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir (Tablo 4). Yapılan ölçümler sonucunda hem kaplama hızı hem de AFM görüntülerinden yüzey poroziteleri hesaplandığında ideal çalışma basıncı 10 mTorr olarak belirlenmiştir. Bu nedenle ince filmlerin büyütülmesi için 10 mTorr Ar basıncı kullanılmıştır.

4.3. İnce Film Kompozisyonun Belirlenmesi

Kaplama sisteminin ve hedefler için optimizasyonların tamamlanmasının ardında, kompozisyon belirlenmesi amacıyla Eşitlik 2 kullanılarak yapılan hesaplamalardan eş zamanlı sputter yöntemi ile 75 nm kalınlığında MnB ince film üretildi. Üretilen filmin kompozisyonu XPS ölçümünden belirlendi. Şekil 24 ve Şekil 25’de MnB ince filmin B ve Mn için alınmış derinlik profili ölçümleri verilmektedir. Ölçüm sonuçlarından Mn 2p ve B 1s spektrumlarının altında kalan alandan Thermo Advantage yazılımı kullanılarak fit işlemi yapıldıktan sonra $Mn_{50}B_{50}$ oranında olan örneğin en iyi eş atomik kompozisyona sahip olduğu ve atomik olarak örneğin Mn ve B oranının %50,2-%49,8 olduğu hesaplandı. Bu da yapılan atomik hesaplamaların doğru olduğunu ve cihazın düzeltme faktörünün doğru ayarlandığını kanıtlar niteliktedir. Örneğin Mn ve B oranının %50-%50 ölçülmesinin yanında oksit fazları da gözlenmiştir. Atomik kompozisyonun belirlenmesinin ardından, olası oksitlenmelerin örneklerin sistem çıkarılması sonrasında oluştuğu düşünülerek Ti koruyucu kaplama katmanı içeren ince filmler ve Ti koruyucu katmanı büyütülmeden tavlanan ince filmler üretilmiştir.



Şekil 24 $Mn_{50}B_{50}$ atomik oranında sentezlenen örneğin Mn 2p spektrumu



Şekil 25 $Mn_{50}B_{50}$ atomik oranında sentezlenen örneğin B 1s spektrumu

4.4. MnB İnce Filmler

Basınç, yüzey porozitesi ve düzeltme faktörü optimizasyonu ve atomik kompozisyonun belirlenmesinin ardından MnB örnek hazırlama aşamasına geçilmiştir. Örneklerin büyütülmesi ve tavlama detayları kesim 3.1 de verilmiştir. Örnekler 2 grup altında incelenmiştir. Birinci grup 75 nm kalınlığa sahip üzerine Ti koruyucu katmanı atılmış ve koruyucu katmanı kaplanmadan tavllanmış EZS ve ÇK filmler, ikinci grup ise yine EZS ve ÇK olarak büyütülen ve tavlanan 500 nm kalınlığa sahip olan filmlerdir.

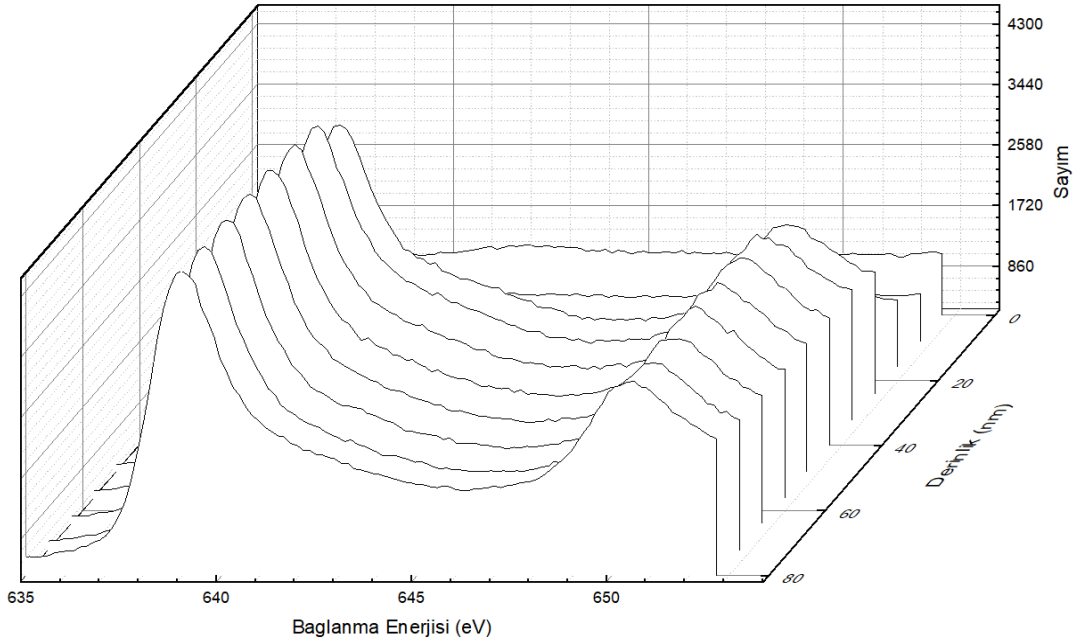
4.4.1 75 nm MnB İnce Filmler

Kompozisyonun belirlenmesi aşamasında gözlenen oksit tabakasından kurtulmak için EZS ve ÇK olarak $Mn_{50}B_{50}$ kompozisyonunda hazırlanan MnB filmler 10 nm Ti koruyucu katman ile kaplandı. Örnekler kolay takip için EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ve ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) olarak adlandırıldı.

Örneklerin XPS analizlerini daha detaylı inceleye bilmek için öncelikle Mn ve B spektrumları için literatür taraması yapılmıştır. Yapılan çalışmada ki Mn 2p spektrumu XPS değerlendirmeleri literatürde bulunan referans Mn 2p spektrumundan yararlanarak yapılmıştır. Mn 2p spektrumunda metalik olduğunun anlaşılması için 2p_{3/2} pikinin konumunun 638,7 eV da bulunması ve 2p_{1/2} piki ile arasında 11,2 eV fark olması gerekmektedir [35]. Bunun dışında 641,4 eV da bulunan uydu pikleri Mn yapısının oksitlendiğinin göstergesidir. Bundan yola çıkarak büyütülen örneklerin alaşım olması beklendiği için Mn'ın 2p XPS spektrumunun metalik özellik göstermesi beklenmektedir.

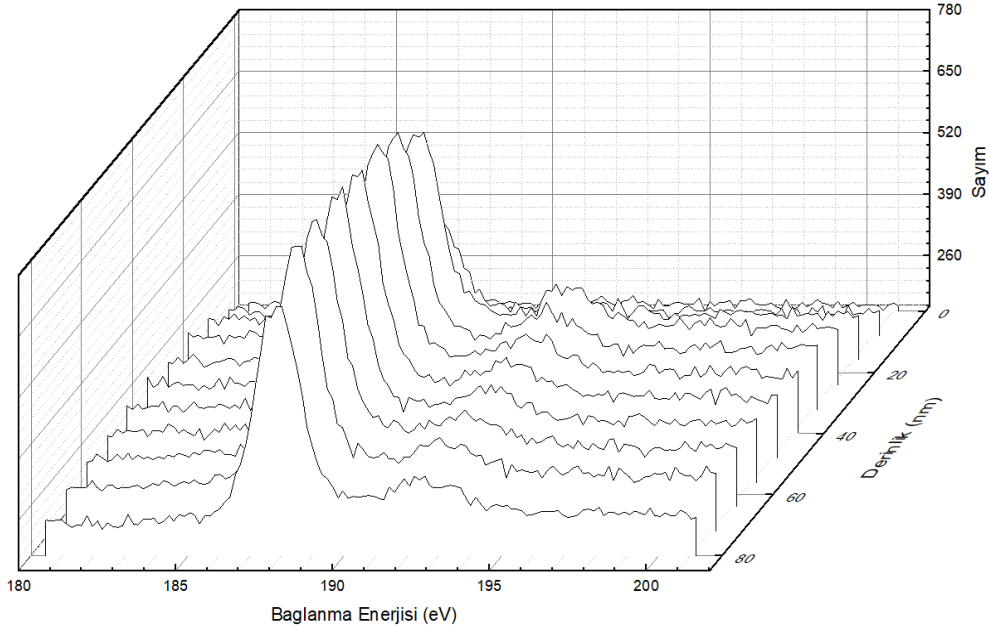
Yapılan çalışmada ki B 1s spektrumu değerlendirmeleri literatürde bulunan referans B 1s spektrumundan yola çıkarak yapılmıştır. Metalik B pikinin konumu 187.3 eV'da iken B₂O₃ piki 192.4 eV'da bulunmaktadır [36]. Sentezlenen örneklerden alınan XPS ölçümlerinin sonuçlarında metalik B davranışı beklendiği için B1s spektrumunda yalnızca 187.3 eV'da pik beklenmektedir.

Tüm ölçümlerde XPS spektrumları analizleri yapılmadan önce C (Karbon) 1s düzeltmesi yapıldı (285eV). Bütün örneklerin atomik yüzde oranlarını hesaplamak ve yapı analizi yapmak için piklere fit işlemi yapıldı. Şekil 28 ve Şekil 29 da yapılan fitting işlemlerinin bir örneği gösterilmektedir. Örneklerin analizleri ve fitting işlemleri Thermo Advantage programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



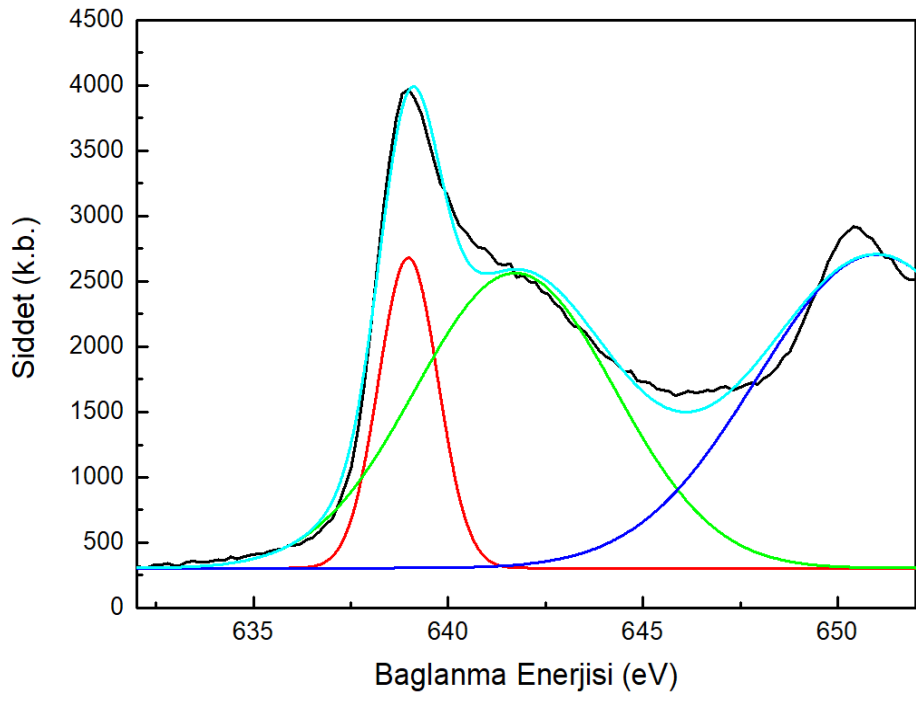
Şekil 26 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) filmin Mn 2p spektrumu

EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örnek Mn ve B'nin atomik yüzdeleri %50-%50 olacak şekilde büyütülmüştür. Mn 2p spektrumunda pik konumlarının Mn $2p_{3/2}$ pikinin 638,8 eV ve Mn $2p_{1/2}$ 650 eV'de olduğu saptandı. Mn $2p_{3/2}$ 'nin bağlanma enerjisi ve Mn $2p_{3/2}$ - Mn $2p_{1/2}$ tepe noktaları arasındaki mesafenin 11,2 eV olması, literatürle kıyaslandığında Mn'in metalik olduğunu göstermektedir ve Mn $2p_{3/2}$ - Mn $2p_{1/2}$ arasında fazladan pik bulunmaması ve pikler arası mesafe büyütülen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ince filmde Mn yapısının oksitlenmediğini kanıtlamaktadır [35]. Örnek Şekil 26 ve Şekil 27 de bulunan Mn 2p ve B1s derinlik profilleri film boyunca incelendiğinde yapının 75 nm derinlik boyunca homojen olduğu homojenitenin yapı boyunca koruduğu ve silikon içine difüzyon olmadığı gözlemlenmiştir.

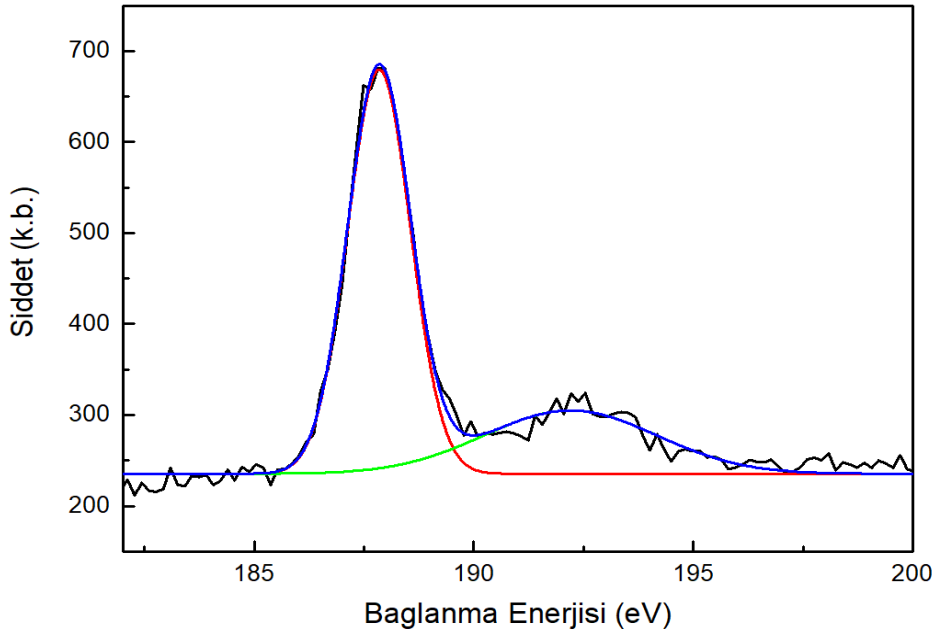


Şekil 27 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) filmin B 1s spektrumu

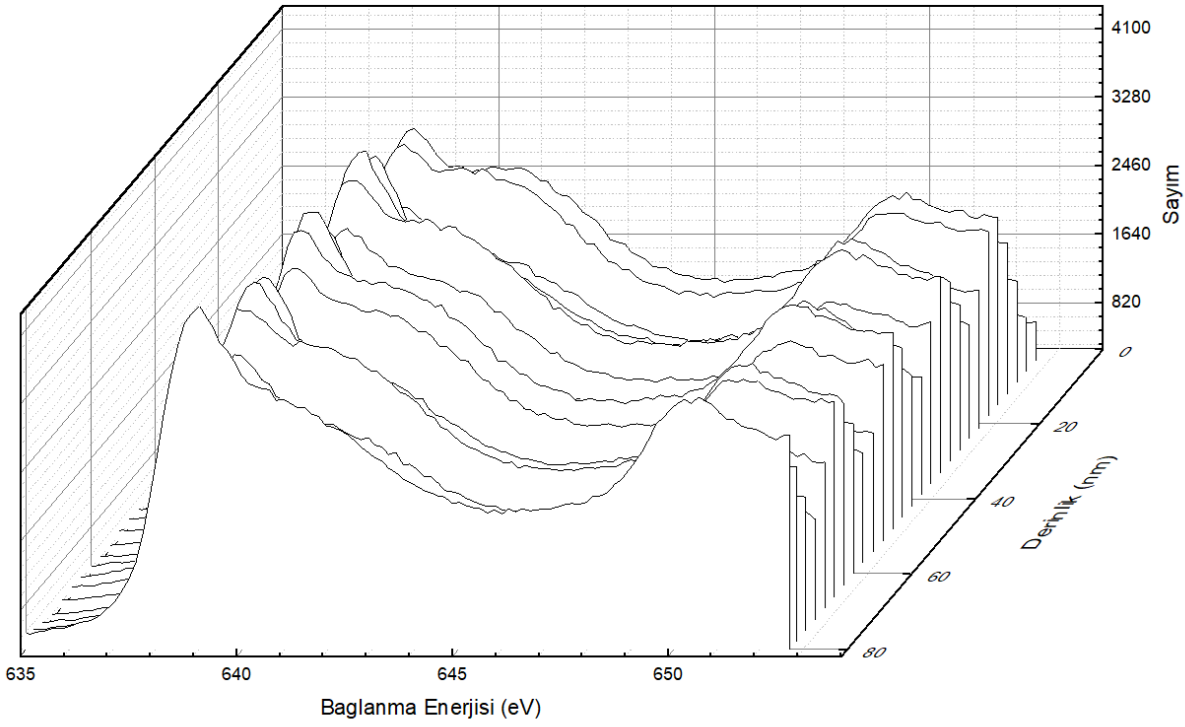
EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin B 1s spektrumu ise Şekil 27'de gösterilmektedir. Sonuçlar referans B1s spektrumuyla kıyaslandığında, 187,5 eV'de bulunan B 1s pikinin metalik bor davranışını sergilediğini gösterirken, B 1s spektrumundaki 192,6 eV'deki pik yapıda oksit fazının da varlığını gösterir [36]. Malzeme içindeki oksit oranı eğrinin altında kalan alandan hesaplandığında örneğin %7'inin B_2O_3 fazında olduğu anlaşılmıştır. Şekil 27 de ki derinlik profilinden bütün film boyunca analiz yapıldığında yapının homojen olduğunu örnekte ki B_2O_3 oranının Si altına ulaşana kadar sabit kaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 29 Fitting işlemi yapılmış Mn 2p spektrumu

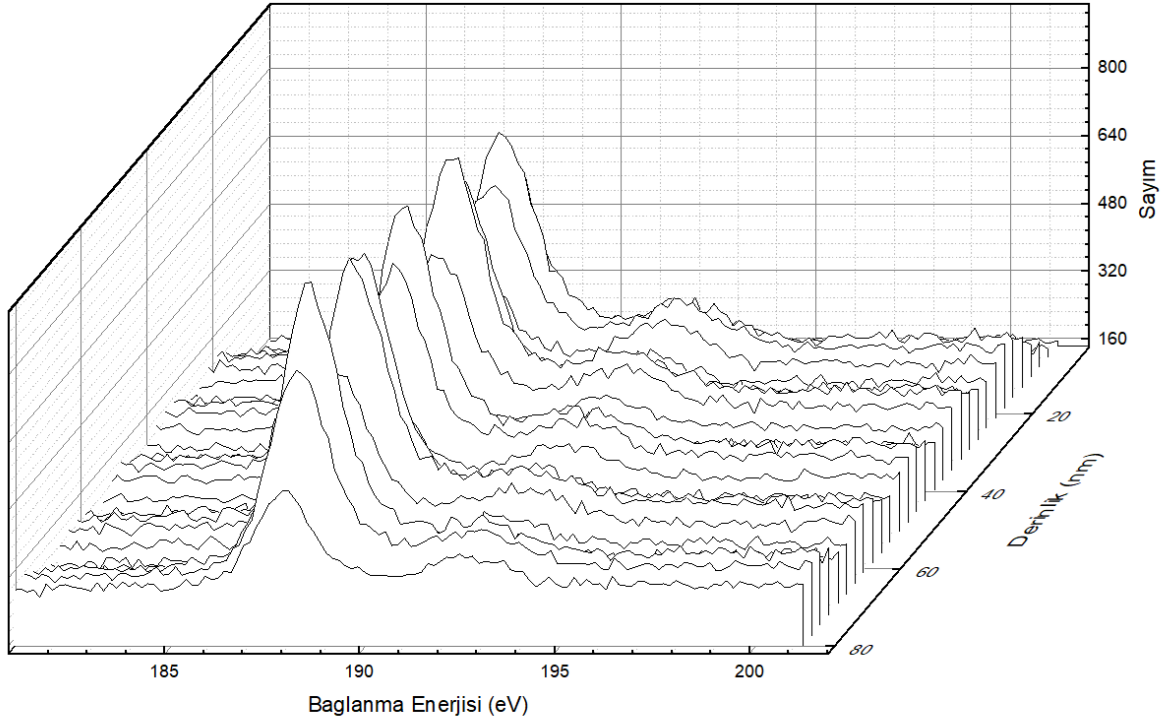


Şekil 28 Fitting işlemi yapılmış B 1s spektrumu



Şekil 30 ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin Mn 2p spektrumu

Şekil 30'da verilen ÇKMnB/Ti(10nm) filmin Mn2p spektrumunda pik konumları incelendiğinde, Mn $2p_{3/2}$ pikinin 638,7eV ve Mn $2p_{1/2}$ pikinin 650,1eV'de bulunduğu saptandı. Fakat 641,5eV'da bulunan uydu piki referansla kıyaslığında, Mn yapısının oksitlendiği ve malzemede MnO fazının da bulunduğu belirlendi. Piklerin altında kalan alandan yapılan hesaplamalar örneğin %61'inin Mn metalik fazında iken %39'unun ise MnO fazını içerdiğini gösterdi. Örneğin çok katmanlı büyütülmesi derinlik profilinden belli olmaktadır. Örneğin Bor katmanlarının kaplandığı yerlerde Mn atomik oranında azalmalar gözlemlenmiştir. Fakat Bor katmanlarının olduğu bölgelerde Mn atomlarının oranı 0 değildir. Bu da bize kaplama sırasında difüzyon olduğunu göstermektedir.

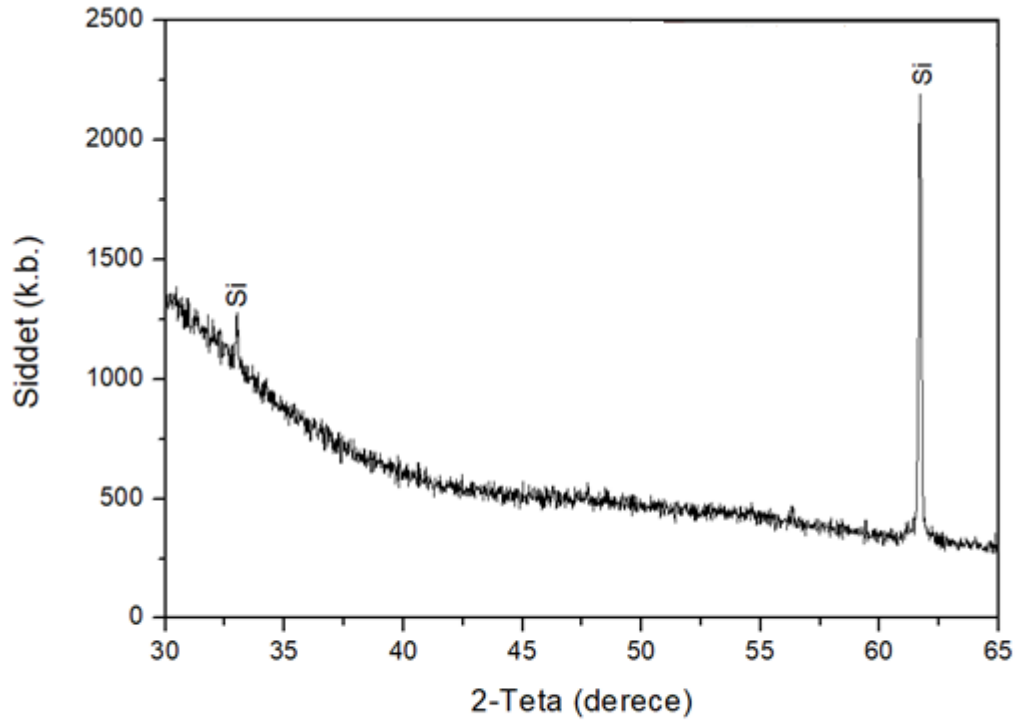


Şekil 31 ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğın B 1s spektrumu

Aynı örneğın Şekil 31’de bulunan B 1s spektrumuna bakıldığında EZS yöntemi ile hazırlanan örnekle benzer bir grafik gözlenmiştir. B 1s spektrumundaki 192,6 eV’daki pik, yapıda oksit fazının olduğunu gösterir. Malzeme içindeki oksit oranını eğrinin altında kalan alandan hesaplandığında örneğın %10’unun B₂O₃ fazı olduğu belirlendi. B1s derinlik profili incelendiğinde örnekte ki Mn2p spektrumuna benzer grafik gözlenmektedir. Mn katmanlarının olduğu bölgelerde B atomik oranı azalmaktadır fakat 0 değildir. Bu ölçüm sonuçları bize kaplama sırasında B atomlarının Mn atomları içine difüzlendiğini göstermektedir.

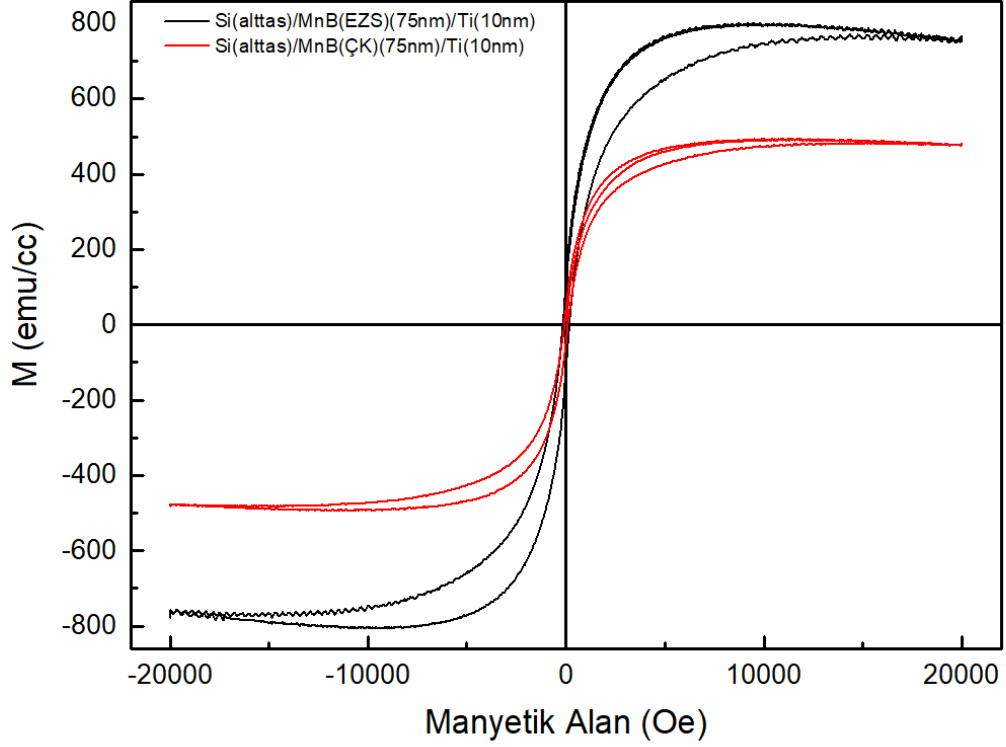
Hazırlanan Ti koruyucu katmanlı MnB ince filmlerin XPS spektrumları kıyaslandığında EZS tekniğı ile hazırlanan örneğın ÇK örneğe göre Mn elementinin %39, B elementinin ise %3 daha az oksitlendiğı saptandı. Özellikle filmlerde B 1s spektrumunda pek farklılık gözlenmese de, EZS olarak hazırlanan örneğın aksine ÇK örnekte Mn katmanlarının oksitlendiğı belirlendi. Bunun sebebi çok katmanlı örnekler hazırlanırken Mn

katmanından sonra B hedefe güç uygulayıp kaplanana kadar örneğin sistem içinde bulunan oksitten etkilenmesi olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 32 Sentezlenen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin XRD deseni

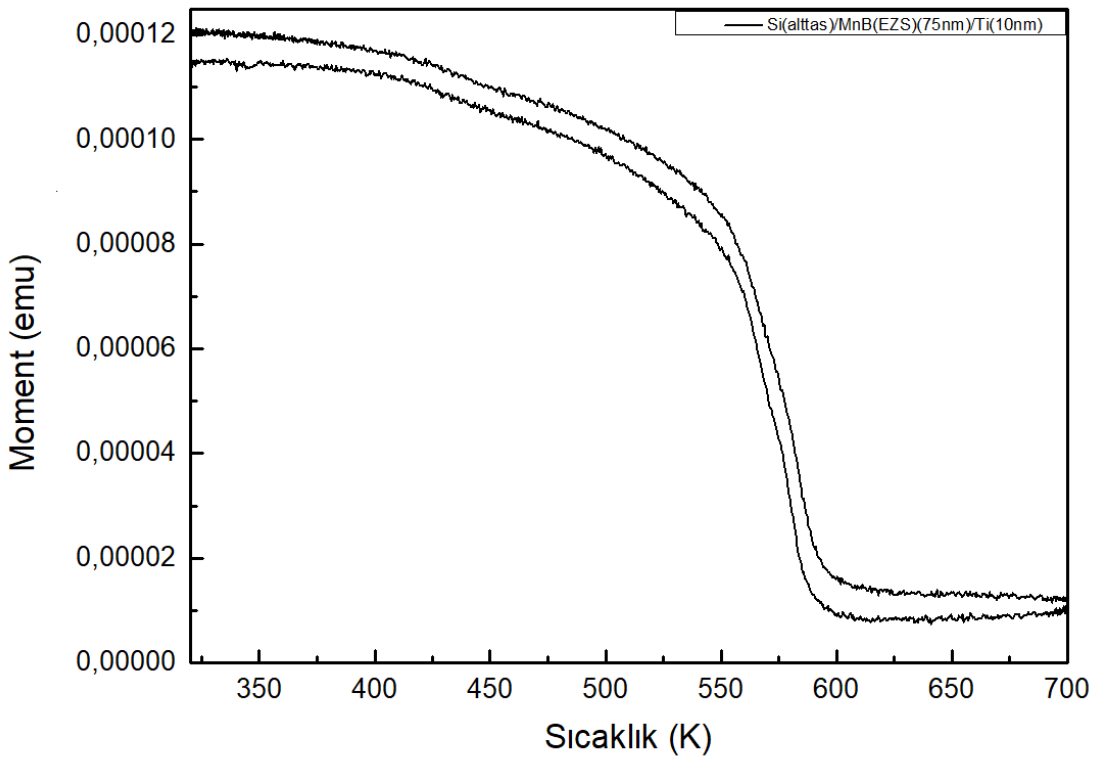
EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin XRD deseni Şekil 32'de gösterilmektedir. Her iki örnek için de XRD deseni amorf olarak gözlenmiştir.



Şekil 33 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ve ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin 300K M(H) eğrileri

Şekil 33'de örneklerin oda sıcaklığında ölçülen manyetik alana bağlı mıknatıslanma (M(H)) eğrileri verilmektedir. EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğinin doyum mıknatıslanma değeri 760 emu/cc (117 emu/g) olarak belirlenirken, ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğinin doyum mıknatıslanma değeri 480 emu/cc (74 emu/g)'dir . EZS örneğinin çok katmanlı örneğe göre çok daha yüksek mıknatıslanmaya sahip olmasının sebebi, EZS örnekte Mn 2p spektrumunun tamamının metalik davranış gösterirken ÇK örneğinin %39 oranında MnO fazı içermesi ve EZS örnekte %7 B₂O₃ fazı varken ÇK örnekte bu oranın %10 olmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Üretilen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) MnB ince filmin literatürde yığın olarak sentezlenen MnB (130 emu/g) örneklerle kıyaslandığında %10 daha düşük doyum manyetizasyonuna sahip olduğu görülmektedir [37]. Bunun sebebi ince film formunda yapıdaki yüzey spinlerindeki düzensizliğin artmasıdır. Artan yüzey spin düzensizliğinden dolayı M_s değerinin azalması nanomıknatıslarda beklenen bir sonuçtur [39-41]. Büyütülen örneklerden en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olan EZS örneği 300K

den 700K'e kadar, 1000 Oe alan varlığında ısıtılırken manyetizasyon ölçümleri yapılarak Curie sıcaklığı belirlendi. Şekil 34'de büyütülen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ince filmin 300 K ila 700 K arası sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M(T)) eğrisi görülmektedir. Örneğin ferromanyetik özellikten paramanyetik özelliğe geçiş yaptığı Curie Sıcaklığı 566 K olarak belirlendi. Bu değer daha önce literatürde yığın olarak sentezlenen MnB değeriyle uyumaktadır [37]. EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğinin yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olması ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M(T)) eğrisi analiz edildiğinde tek fazlı manyetik yapı içermesi, örneğin ortorombik MnB yapısında olduğunu kanıtlar niteliktedir.

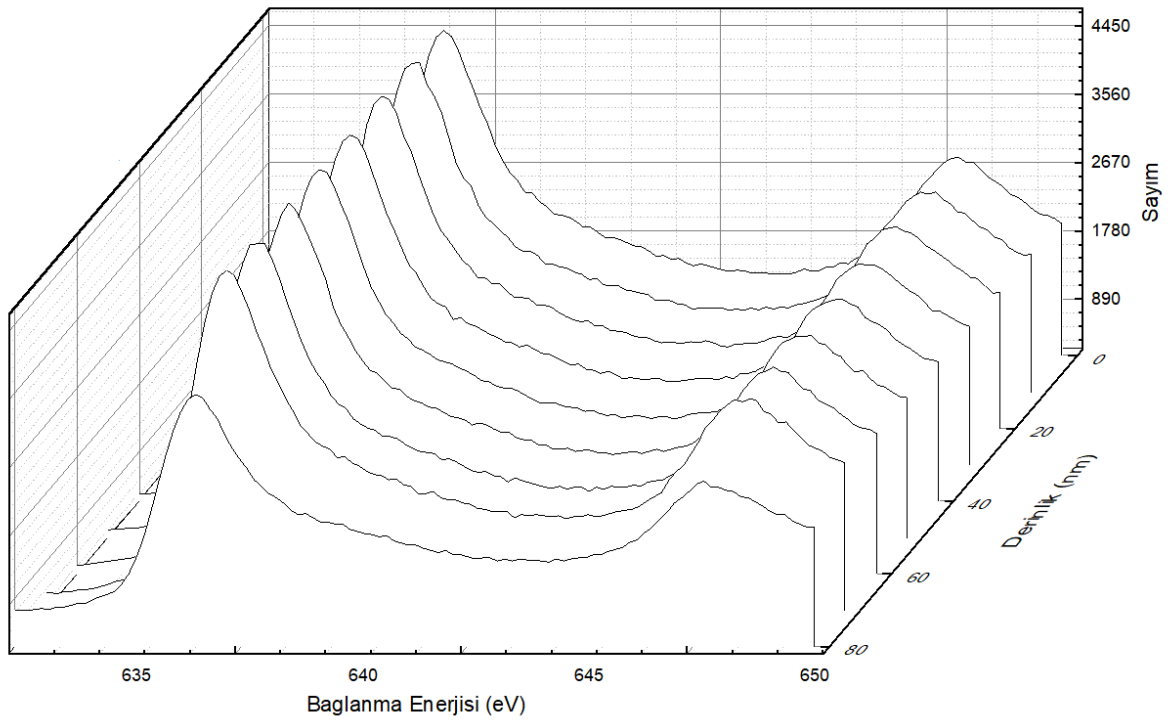


Şekil 34 EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğinin 320K-700K M(T) eğrisi

Sentezlenen ve üzerine Ti koruyucu katmanı atılan örneklerin XPS spektrumlarında oksitlenme gözlemlendiği ve XRD ölçüm sonuçlarında amorf desen görüldüğü için örnekler aynı parametrelerde büyütülerek üzerine Ti koruyucu katman kaplanmadan oksitten kurtulmak ve kristallenme elde ederek doyum manyetizasyonunu iyileştirmek amacı ile indirgeyici özelliği olan forming gaz (%95 Ar + %5 H₂) atmosferinde in-situ olarak tavlama planlanmıştır.

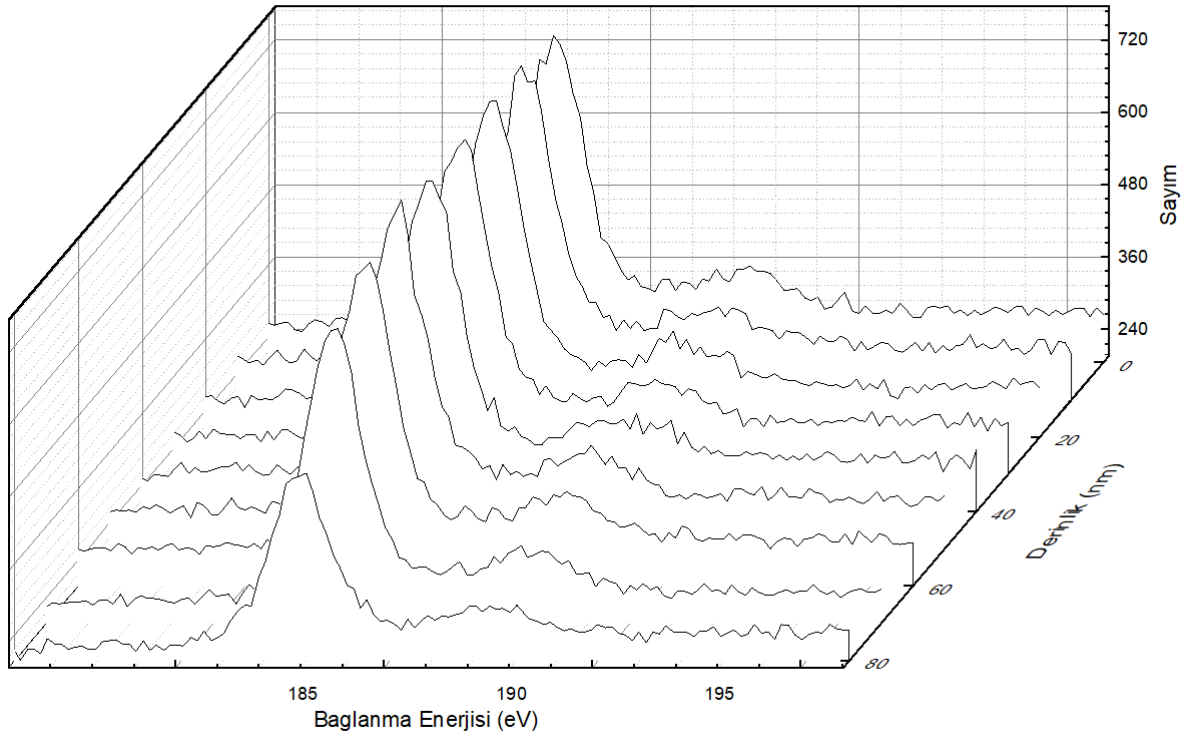
75 nm kalınlığında büyütülen filmler de oksitlenmekten kurtulmak ve kristallenme elde etmek amacıyla örnekler büyütme aşamasından sonra sistem içinde 10 mTorr forming gaz varlığında in-situ olarak tavlandı.

EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örnekler sistem vakumu bozulmadan ve 10 mTorr Forming gaz basıncı varlığında, 500 °C sıcaklıkta ve 20 dk boyunca ısıl işleme tabii tutuldu. Sistem içinde tavlanan EZSMnB(75nm) örneğin Mn2p ve B1s spektrumları Şekil 35 ve Şekil 36 da görülmektedir.



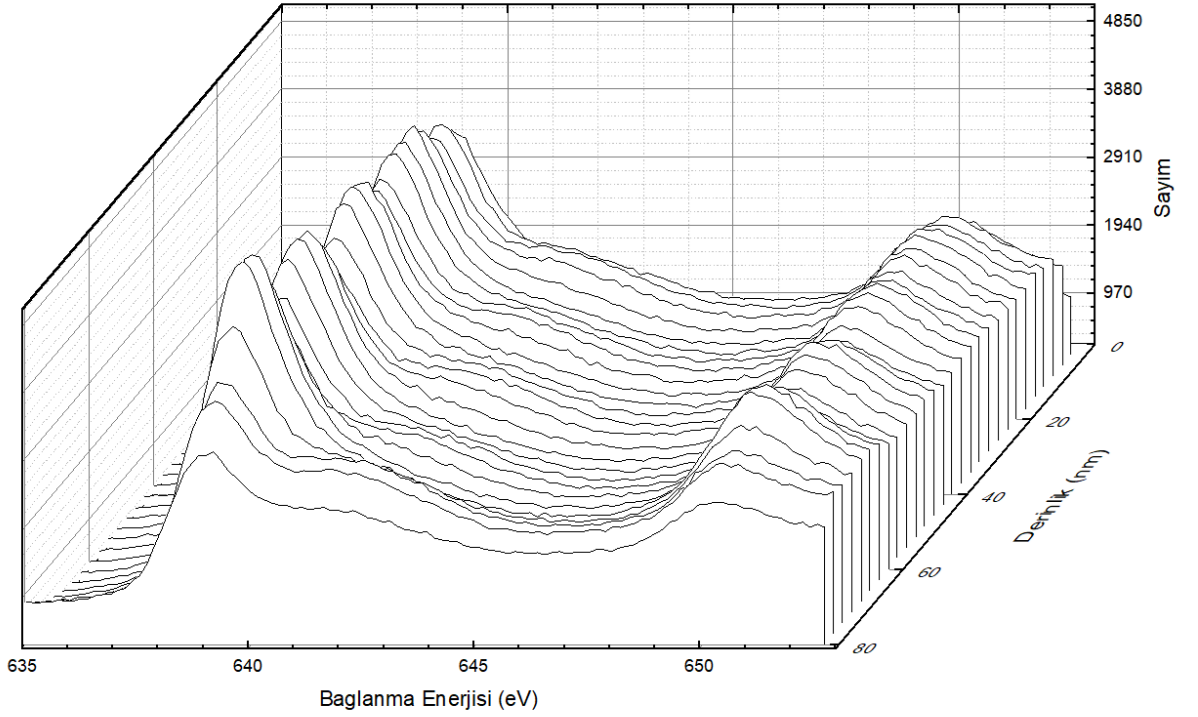
Şekil 35 Sistem içinde 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) örneğin Mn 2p spektrumu

Örneğin Mn 2p spektrumunda pik yerleşimleri incelendiğinde Mn2p_{3/2} - Mn2p_{1/2} tepe noktaları arasındaki mesafenin 11,2 eV olması ve bu iki pik arasında başka bir pik veya hörgücün bulunmaması ince filmdeki Mn yapısının oksitsiz ve metalik olduğunu göstermektedir. Şekil 35 de bulunan Mn 2p derinlik profilinde Mn yapısının Si altına kadar homojen ve metalik yapıda olduğu gözlenmektedir.



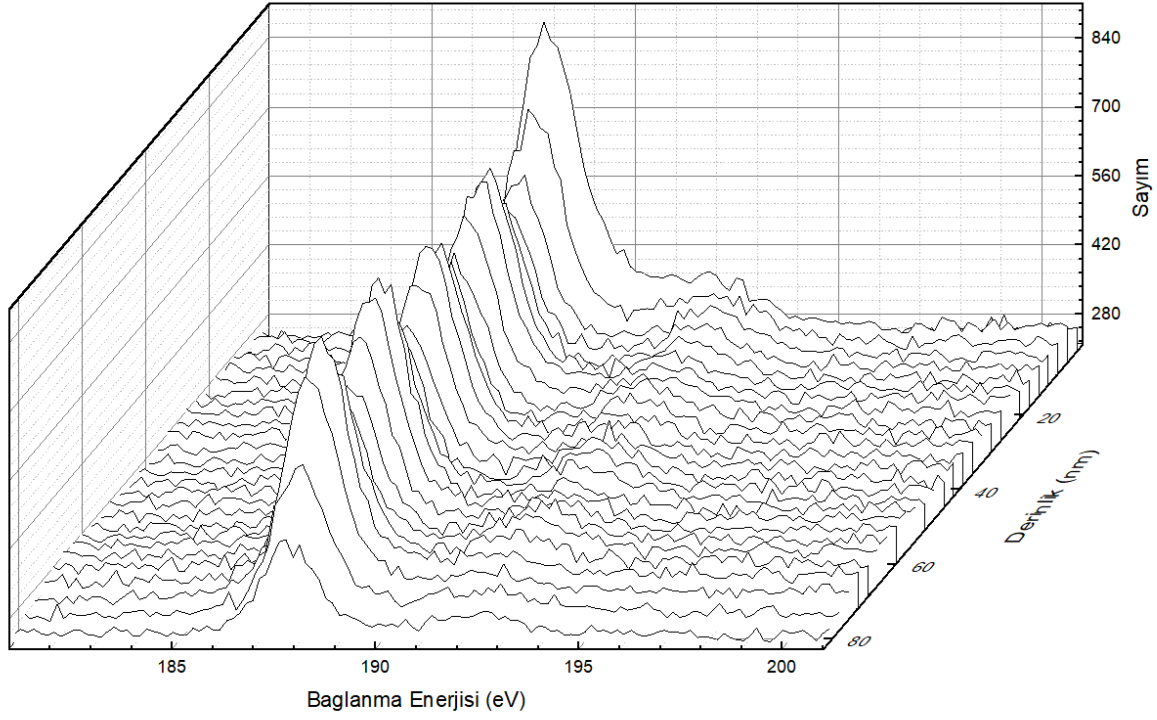
Şekil 36 Sistem içinde 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) örneğın B 1s spektrumu

Aynı örneğın Şekil 36 da bulunan B1s spektrumuna incelendiğinde ve referans B 1s spektrumuyla kıyaslandığında, 187,5 eV'de bulunan B 1s pikinin metalik davranış sergilediğini göstermektedir. B 1s spektrumundaki 192,6 eV'deki pik yapıda oksit fazının varlığının bir sonucudur. Malzeme içindeki oksit oranı eğrinin altında kalan alandan hesaplandığında örneğın %11'inin B₂O₃ fazı olduğu belirlendi. Örneğın XPS ölçümü tavlınmamış hali ile kıyaslandığında oksit oranının %3 arttığı gözlenmiştir.



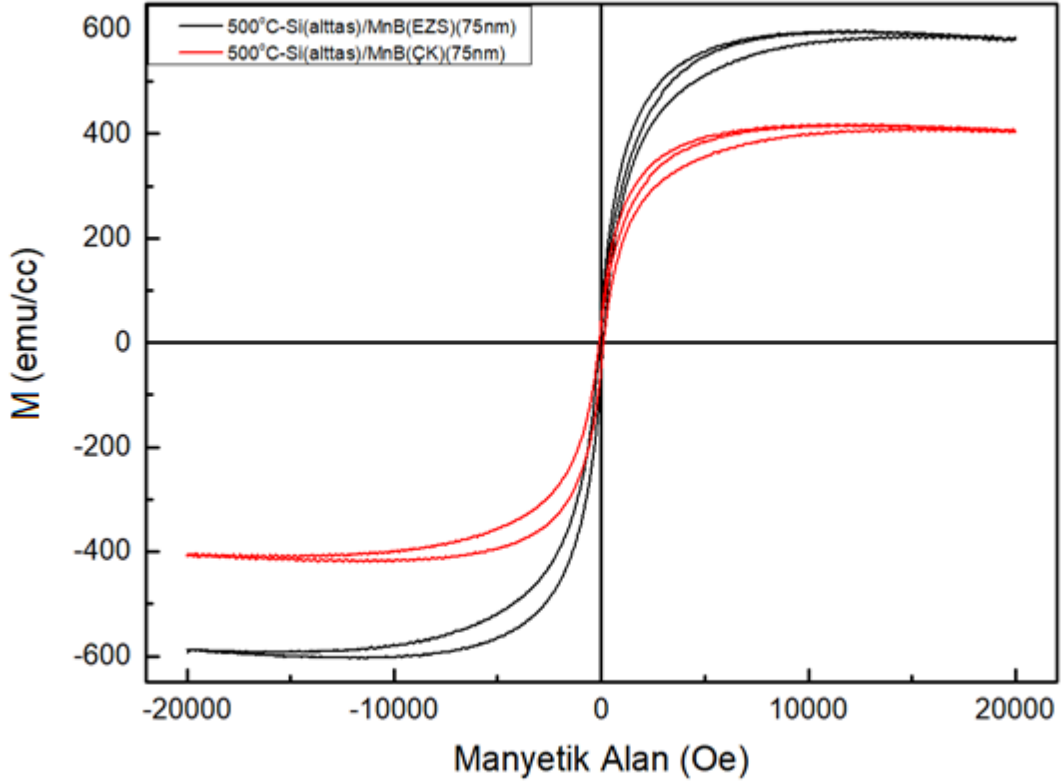
Şekil 37 500°C de 20dk tavlanan ÇKMnB(75nm) örneğin Mn 2p spektrumu

Şekil 37’de 500 °C de 20 dk tavlanan ÇKMnB(75nm) örneğin Mn 2p spektrumunda pik konumları incelendiğinde, Mn $2p_{3/2}$ pikinin 638,8 eV ve Mn $2p_{1/2}$ 650 eV’de bulunduğunu gözlemlendi. Ancak 641,6 eV’da bulunan uydu piki referansla kıyaslandığında, Mn yapısının oksitlendiği ve malzemede MnO fazının bulunduğu saptandı. Piklerin altında kalan alandan yapılan hesaplamada örneğin %80 Mn metalik fazında %20 ise MnO fazında olduğu belirlendi. Daha önce büyütülen tavlannamış çok katmanlı örneklerle kıyaslandığında oksit oranının da %20 lik bir azalma gözlemlenmiştir. Örneğin Bor katmanlarının olduğu bölgelerde Mn katmanlarının da ki Oksit miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi B hedef kaplanmaya başlamadan Mn ince filmin sistemde ki bulunan oksitten etkilenmesi olabilir.



Şekil 38 500°C’ de 20 dk tavlanan ÇKMnB(75nm) örneğin B 1s spektrumu

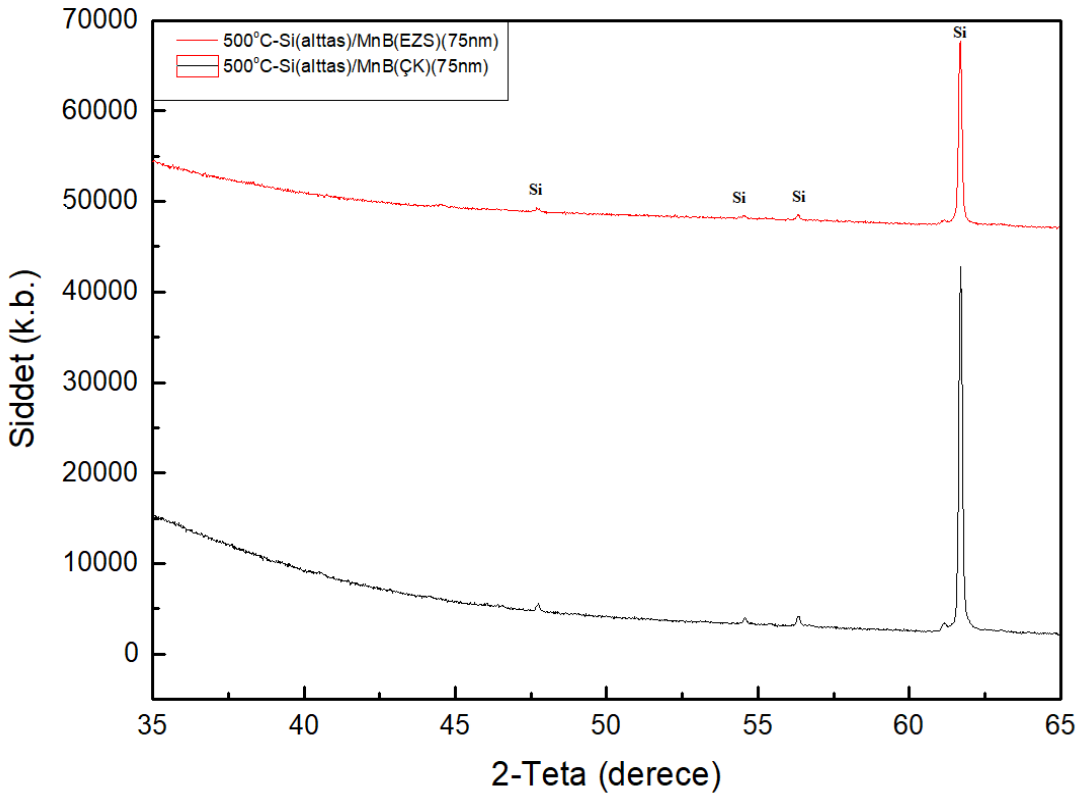
Şekil 38’de 500 °C’de tavlanan ÇKMnB(75nm) filmin B 1s spektrumu verilmektedir. B 1s spektrumundaki 192,7 eV’deki pik yapıda oksit fazının olduğunu gösterir. Malzeme içindeki oksit oranını eğrinin altında kalan alandan hesaplandığında örneğin %14’inin B₂O₃ fazı olduğu belirlendi. Hem EZS hem de ÇK olarak büyütülen ince filmlerde tavlama sonrası B için belirlenen oksit oranları neredeyse aynı olup, tavlammamış olan örneklerle kıyaslandığında iki örnekte de B’nin oksit fazında azalma gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi sıcaklığın veya tavlama süresinin oksit fazdan kurtulmak için yeterli olmaması olarak düşünülmektedir.



Şekil 39 500°C de 20 dk tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneğin 300K M(H) eğrileri

Tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneklerin oda sıcaklığında ölçülen M(H) eğrileri Şekil 39’da gösterilmektedir. EZS yöntemi ile büyütülen örneğin doyum manyetizasyonu 590 emu/cc iken ÇK örneğin doyum manyetizasyonu 410 emu/cc olduğu belirlendi. Ölçümler sonucunda tavlınmamış örnekler gibi EZS ile hazırlanan örneğin ÇK örneğe göre daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olduğu gözlenmektedir. Bunun sebebi ÇK örneğin yüksek oranda oksit fazı içermesidir. Her iki örnekte tavlınmamış halleri ile kıyaslandıklarında doyum manyetizasyonun azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, tavlama işlemi sonrasında yapıda farklı fazların oluşmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Yapının analiz edilmesi için tavlanan örneklerde XRD ölçümü yapıldı. Şekil 40 da görüldüğü üzere örneklerin XRD ölçümü yalnızca Si alttaş pikleri yani amorf yapı gözlenmektedir.

Tavlama işlemi EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ve ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneklerinde gözlenen oksit oranının azaltılması ve örneklerin kristallenerek manyetizasyonunu iyileştirme işlemi sağlamak için yapılmış olsa dahi tavlama işleminden sonra EZS yöntemi ile büyütülen örneklerde ki oksit oranının arttığı ve doyum manyetizasyonunun düştüğü fakat ÇK yöntemi ile büyütülen örneklerde oksit oranının azaldığı ve doyum manyetizasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. ÇK olarak büyütülen ve tavlanan örneklerde oksit oranı azalmış olsa bile örnekte hala %20 oranında MnO yapısı bulunmaktadır. Tavlama sonrasında beklenen kristallenme her 2 yöntemle büyütülen örnek için de görülememiştir. Bunların sebebi tavlama sıcaklığının veya süresinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

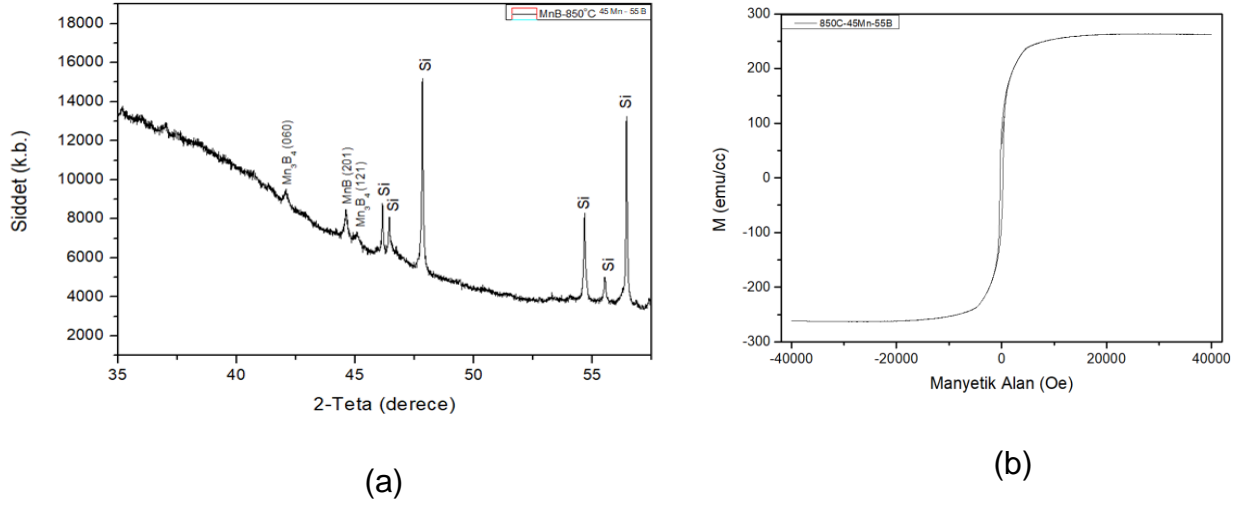


Şekil 40 500°C de 20dk tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneğin XRD desenleri

4.4.2 500 nm MnB Filmler

Örnek içindeki fazların ve tavlama işleminin yapısal özelliklere etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için örnekler 500 nm kalınlığında büyütüldü ve Mn_xB_{100-x} ($x=45, 50, 55$) atomik kompozisyonunda örnekler üretilmesi planlandı. Kompozisyonun daha önce belirlenmiş olmasına rağmen örneklerin, yüksek sıcaklıklara tavlancak olması, B ve Mn olası Si alttaş içerisine difüzyonu veya yapıdan uzaklaşma gibi olasılıkları nedeniyle kompozisyon yeniden taranmıştır. Detayları kesim 3.1’de verildiği gibi üretilen filmler, Forming gaz atmosferi altında 850, 900 ve 950 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta tüp fırında 300 dk süre ile tavlandı. Sistematik olarak 18 farklı örnek hazırlanarak XRD ölçümleri ve manyetizasyon ölçümleri yapıldı.

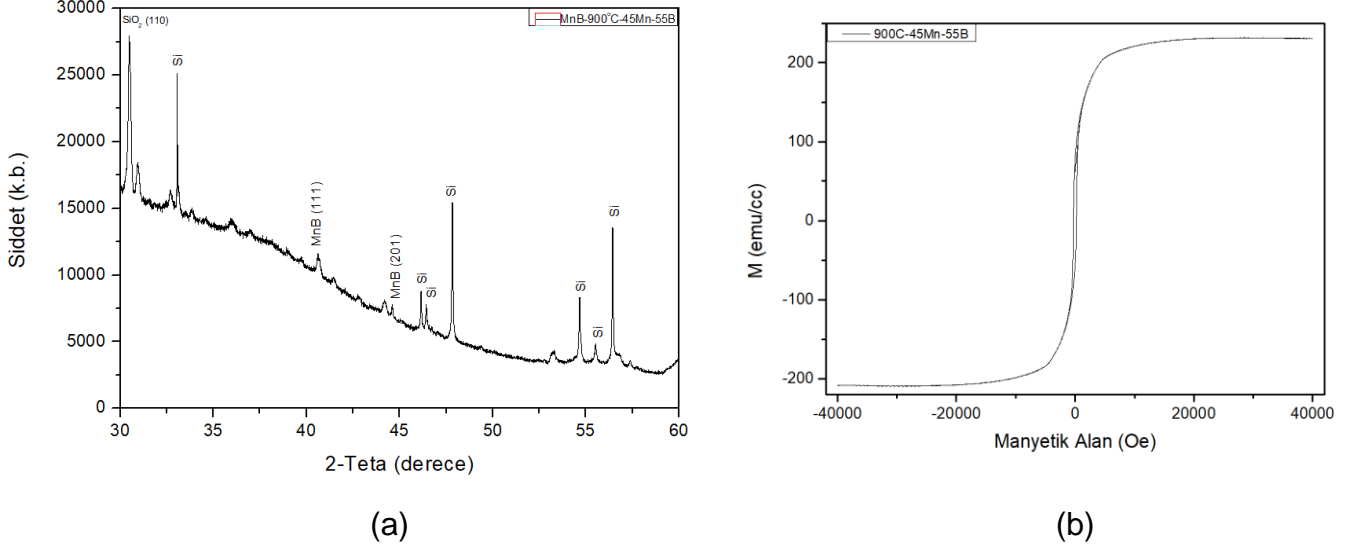
4.4.3.1. EZSMn₄₅B₅₅(500nm) Filmler



Şekil 41 850 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

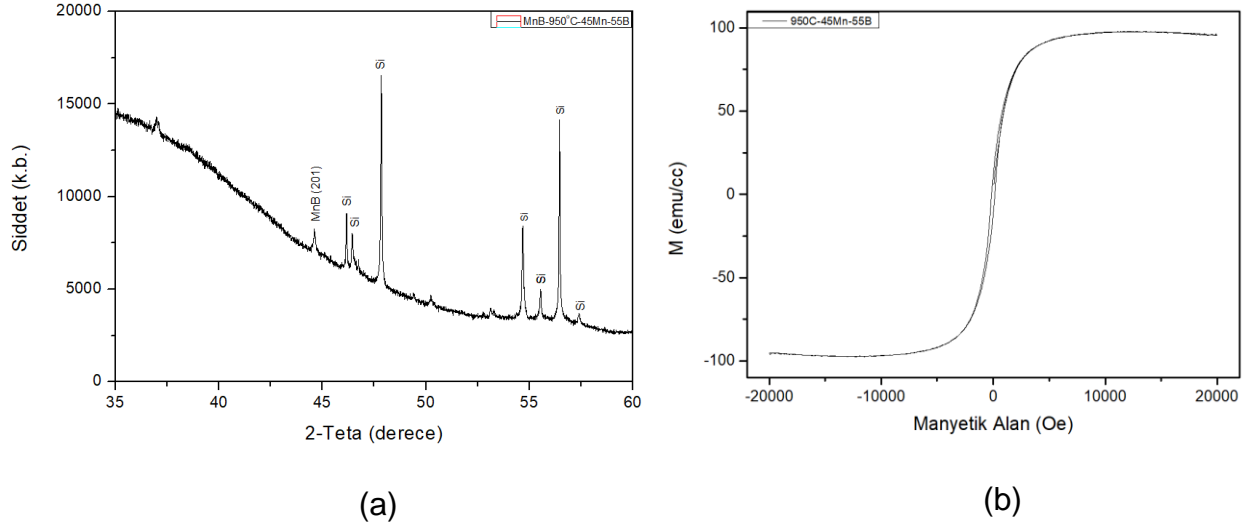
850 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğinin XRD deseni Şekil 41a’da verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi örneğin tek fazlı olmadığı ve MnB fazının yanında Mn₃B₄ fazını da içerdiği belirlendi. Maud(Material Analysis Using Diffraction) programı kullanarak XRD deseni analiz edildi. Yapılan analiz sonucunda MnB piklerinin altında kalan alan toplam alana oranlanarak örnek içinde ki MnB faz oranı hesaplandı. Bu hesaplama ile örneğin %34,7 sinin MnB olduğu belirlendi. Örneğin oda sıcaklığında

ölçülen M(H) eğrisi Şekil 41b’de verilmektedir. Örneğin doyum mıknatıslanması 265 emu/cc olarak belirlendi.



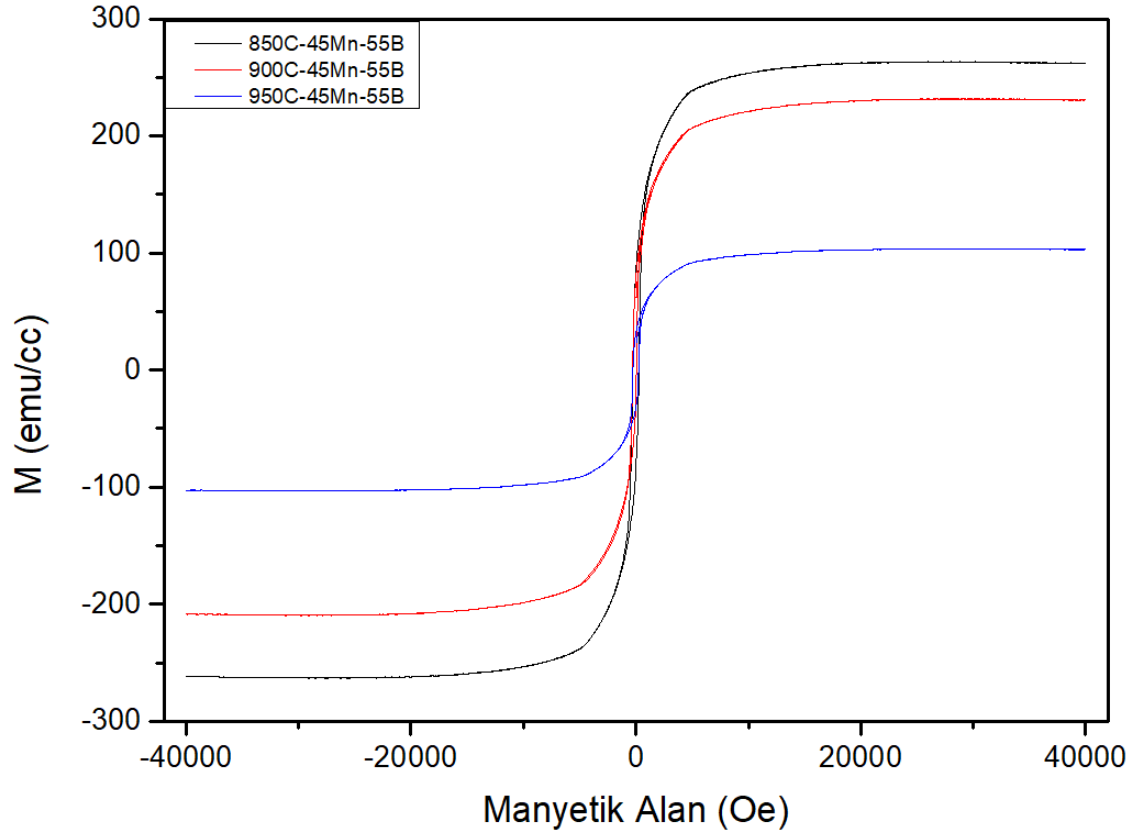
Şekil 42 900 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

Şekil 42a’da 900°C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) tavlanan örneğin XRD deseni verilmektedir. Örneğin MnB yapısının yanı sıra indislenemeyen pikler dolayısıyla farklı kristal yapılar içerdiği gözlemlendi. Faz analizleri örneğin %27,2 MnB fazı içerdiği belirlendi. Örneğin tavlama sıcaklığı arttıkça MnB yapısının faz oranının azaldığı ve örneğin kaotik bir yapıya doğru dönüştüğü XRD ölçümlerinden belirlendi. Tavlama sıcaklığı arttıkça MnB yapısının yanı sıra oluşan Mn₃B₄, MnB₂, Mn₂B gibi yapıların belirlenemeyen piklere neden olduğu düşünülmektedir. 900°C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) tavlanan örneğin doyum mıknatıslanması 220 emu/cc’dir (Şekil 42b). Örneğin 850 °C’de tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğe göre daha düşük doyum manyetizasyonuna sahip olmasının sebebi %7 daha az kristallenen MnB fazı içermesi olarak düşünülmektedir.



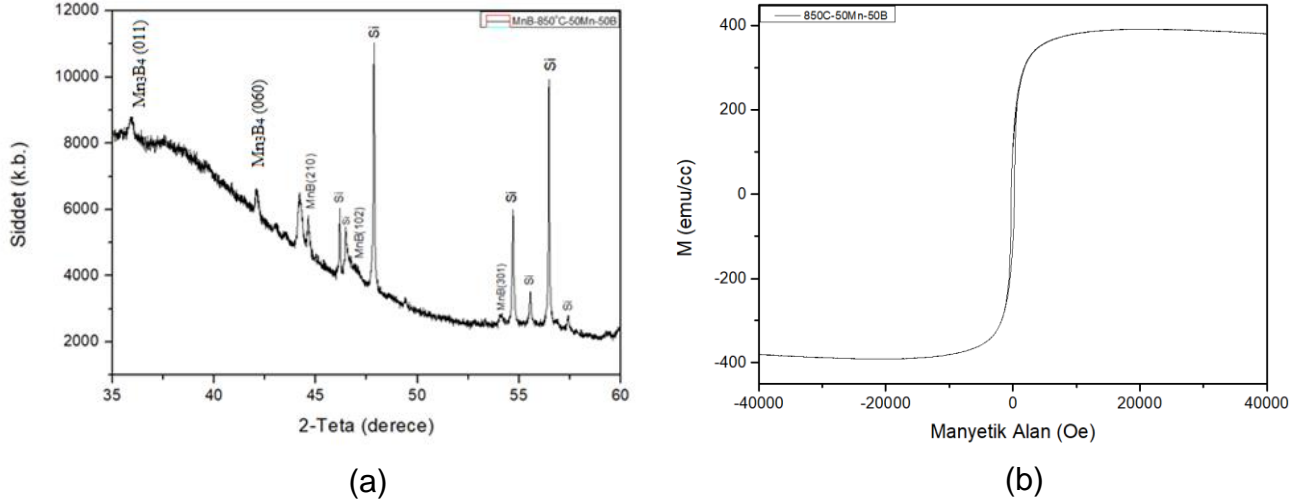
Şekil 43 950 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

950 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğin XRD deseni Şekil 43a’da görülmektedir. XRD deseni MnB pikinin yanı sıra indislenemeyen pikler içermektedir. Her üç farklı sıcaklıkta tavlanan örnekte MnB yapısının oluştuğu belirlenmekle birlikte MnB fazının oranlarının farklı olduğu ve MnB yapısının yanında yüksek sıcaklıklarda farklı fazlarında oluştuğu belirlendi. Oda sıcaklığı M(H) ölçümü 950 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneğin doyum manyetizasyonunun 102 emu/cc olduğunu gösterdi (Şekil 43b). Şekil 44’de üç farklı sıcaklıkta tavlanan örneğin M(H) eğrisi birlikte incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığı ile doyum mıknatıslanmasının azaldığı gözlemlendi. Bunun sebebi sıcaklık arttıkça örneklerde belirlenemeyen faz oranının artması ve MnB faz oranının belirgin şekilde azalmasıdır.



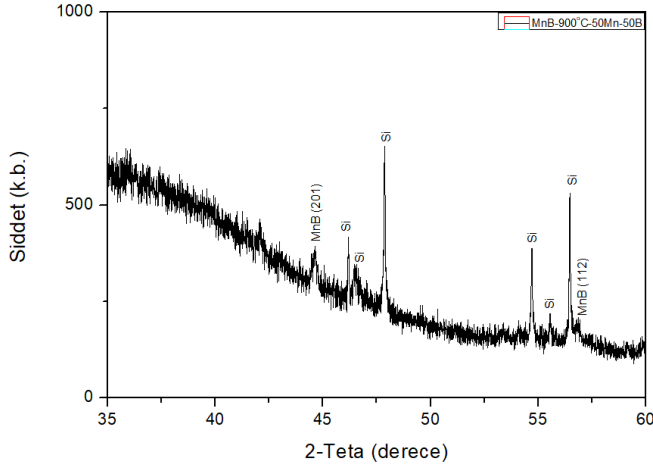
Şekil 44 Farklı sıcaklıklara tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örneklerin 300K M(H) eğrileri

4.4.3.2 EZSMn₅₀B₅₀(500 nm) Filmler

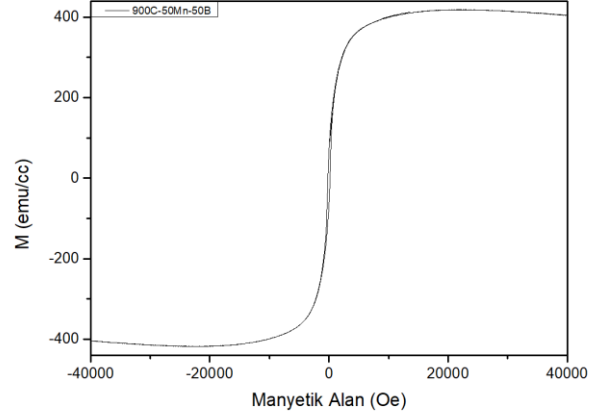


Şekil 45 850°C de 5 saat tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

850 °C'de 5 saat tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örneğin XRD deseni incelendiğinde MnB ve Mn₃B₄ piklerinin yanı sıra indislenemeyen piklerin varlığı gözlenmektedir (Şekil 45a). Maud programı kullanılarak XRD deseninin de MnB piklerinin altında kalan alanı tüm örnek piklerinin altında kalan alana oranlayarak örneğin % 46,4 MnB fazı içerdiği hesaplandı. Şekil 45b'de verilen 300 K M(H) eğrisi incelendiğinde ise örneğin doyum manyetizasyonunun 395 emu/cc olduğu belirlendi. 850 °C'ye tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örnekle kıyaslandığında örneğin doyum manyetizasyonunun yaklaşık 2 katına çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi Mn₅₀B₅₀ atomik yüzdesinde hazırlanan filmin %11.7 daha fazla MnB fazına sahip olmasıdır.



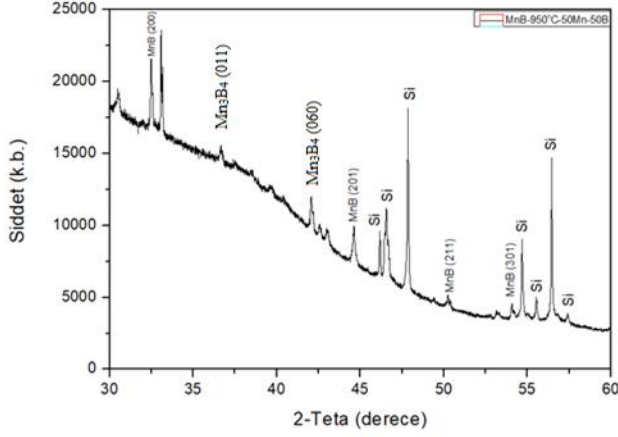
(a)



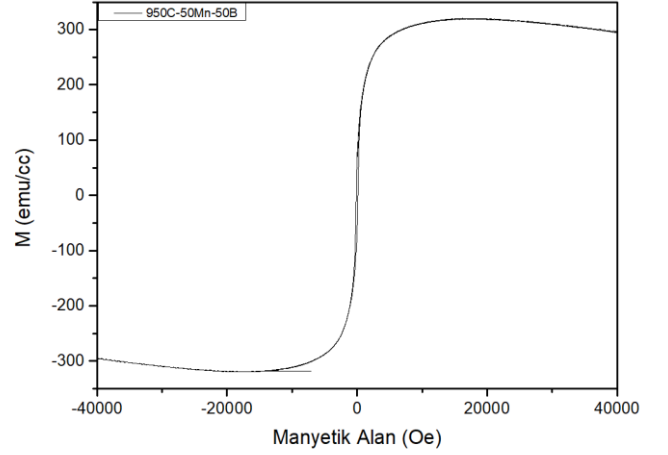
(b)

Şekil 46 900 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

900 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örneğin XRD deseni Şekil 46a’da gösterilmektedir. Desen analiz edildiğinde örneğin Mn₃B₄ ve MnB piklerinin yanı sıra indislenemeyen pikler yani belirlenemeyen fazlar içerdiği belirlendi (Şekil 46a). Desenden örneğin %51,2 MnB fazı içerdiği ve doyum manyetizasyonun 420 emu/cc olduğu hesaplandı (Şekil 46b). Örneğin doyum manyetizasyonu 850 °C ve 900 °C ’de tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örnekler ile karşılaştırıldığında doyum manyetizasyonunun arttığı gözlemlendi. Bunun nedeni örneğin bu örneklerden sırasıyla % 4,7 ve % 24 daha fazla MnB fazı içermesidir.



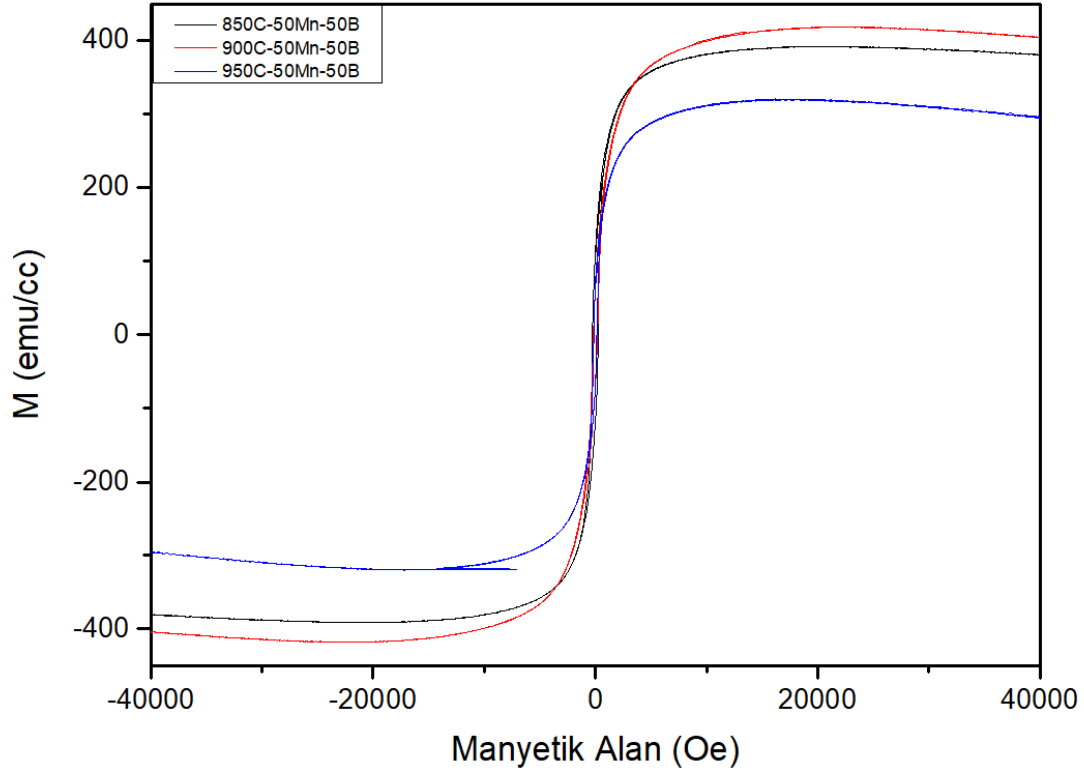
(a)



(b)

Şekil 47 950°C de 5 saat tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

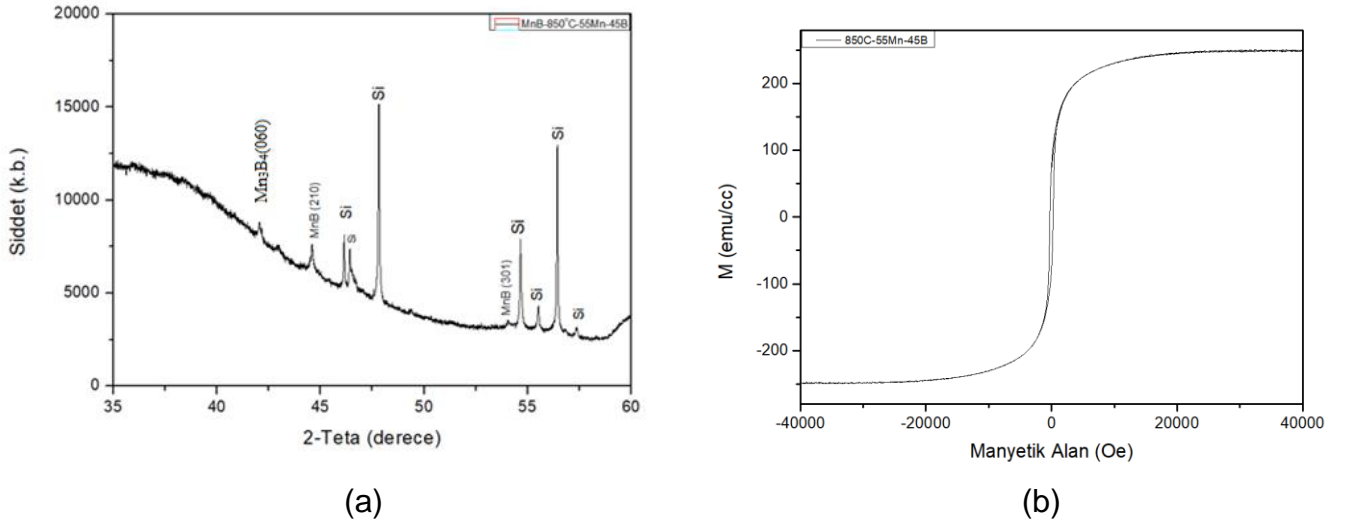
Şekil 47a incelendiğinde aynı atomik oranlarda büyütülen örnek 950 °C'ye tavlendiğinde XRD deseninde indislenemeyen piklerin arttığı belirlendi. XRD deseninden örneğin % 40,2 oranında MnB fazı içerdiği hesaplandı. Örneğin doyum manyetizasyonu 325 emu/cc olarak belirlendi (Şekil 47b). Örnekte MnB fazının 850 °C ve 900 °C'ye tavlanan örneklerle göre % 10 civarında azalması, doyum manyetizasyonunun da azalmasına sebep olmuştur. Örnek 950 °C'de tavlanan EZSMn₄₅B₅₅(500nm) örnekle kıyaslandığında mıknatıslanmanın belirgin şekilde arttığı belirlendi. Bunun sebebi EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örnekte MnB fazının daha % 26,1 daha fazla olmasıdır.



Şekil 48 Farklı sıcaklıklarda tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) filmin 300K M(H) eğrisi

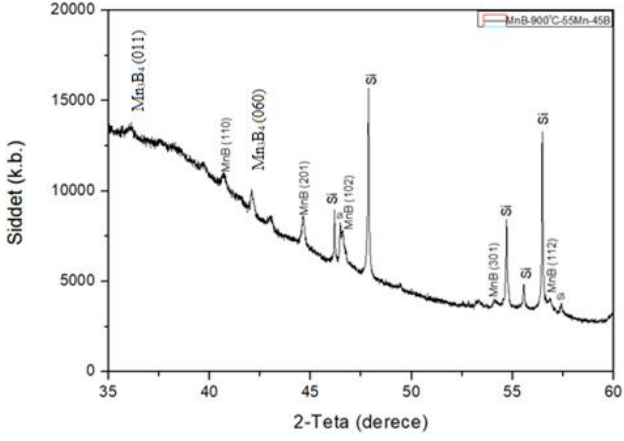
Şekil 48’de farklı sıcaklıklarda tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) filmlerin oda sıcaklığı M(H) eğrisi verilmektedir. Sonuçlar en yüksek doyum mıknatıslanmasının 900 °C’de tavlanan örnekte elde edildiği belirlendi. Bunun nedeni, MnB faz oranının en yüksek olduğu örneğin %51.1 oranla 900 °C’de tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) film olmasıdır.

4.4.3.3 EZSMn₅₅B₄₅(500nm) Filmler

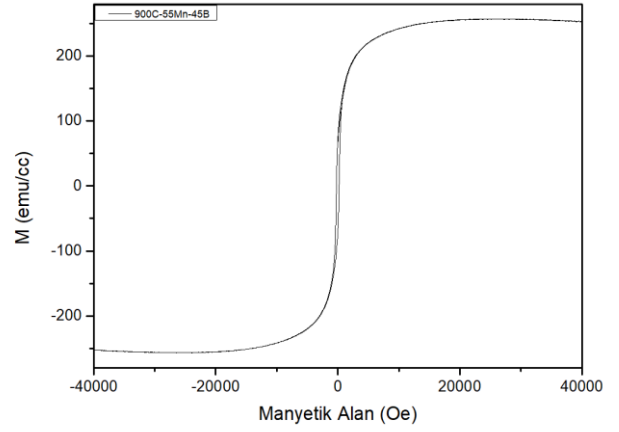


Şekil 49 850 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

850 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin XRD deseni incelendiğinde MnB fazının yanı sıra Mn₃B₄ ve indislenemeyen piklerin varlığı belirlendi (Şekil 49a). Örneğin % 30,0 oranında MnB fazı içerdiği hesaplandı. Oda sıcaklığı M(H) ölçümünden örneğin doyum mıknatıslanmasının 230 emu/cc olduğu belirlendi (Şekil 49b). Örnek 850 °C’ye tavlanan ve farklı atomik oranlara sahip diğer örneklerle kıyaslandığında doyum mıknatıslanmasının en düşük olduğu saptandı. Bunun sebebi örneğin 850 °C’ye tavlanan ve farklı atomik oranlara sahip diğer örneklerle kıyaslandığında en düşük oranda MnB fazına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Örneklerin doyum mıknatıslanması ve içerdiği fazlar kıyaslandığında EZS yöntemi ile üretilen en ideal örneğin 850 °C’ye tavlanan. Mn₅₀B₅₀ atomik yüzdeye sahip örnek olduğu belirlendi.



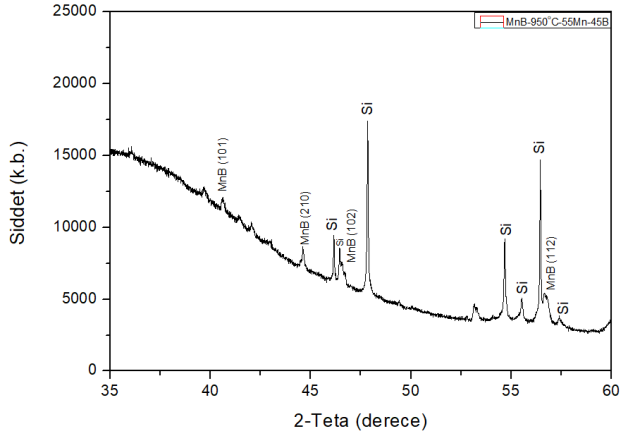
(a)



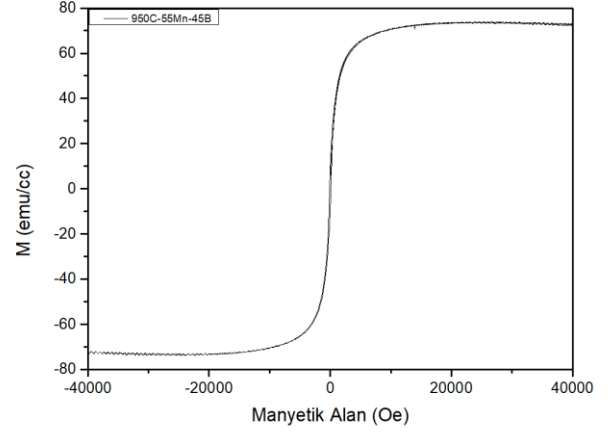
(b)

Şekil 50 900 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

Şekil 50a’da 900 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin XRD deseni verilmektedir. Örneğin % 35,4 oranında MnB fazı ve indislenemeyen pikler içerdiği saptandı. Oda sıcaklığı M(H) ölçümü ise örneğin 255 emu/cc doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu gösterdi (Şekil 50b). Örnek Mn₄₅B₅₅ atomik oranında büyütülüp 900 °C sıcaklıkta tavlanan örneklerle kıyaslandığında doyum mıknatıslanmasının ve MnB fazlarının oranlarının neredeyse aynı olduğu belirlendi. Fakat aynı örnek Mn₅₀B₅₀ atomik oranında büyütülen örnekle kıyaslandığında doyum mıknatıslanmasında %40 ve MnB fazı oranının da ise %15.7’lik bir azalma olduğu saptandı. EZS yönteminde büyütülüp 900 °C sıcaklıkta tavlanan örnekler içinde en ideal örneğin Mn₅₀B₅₀ oranında büyütülen örnek olduğuna karar verildi.



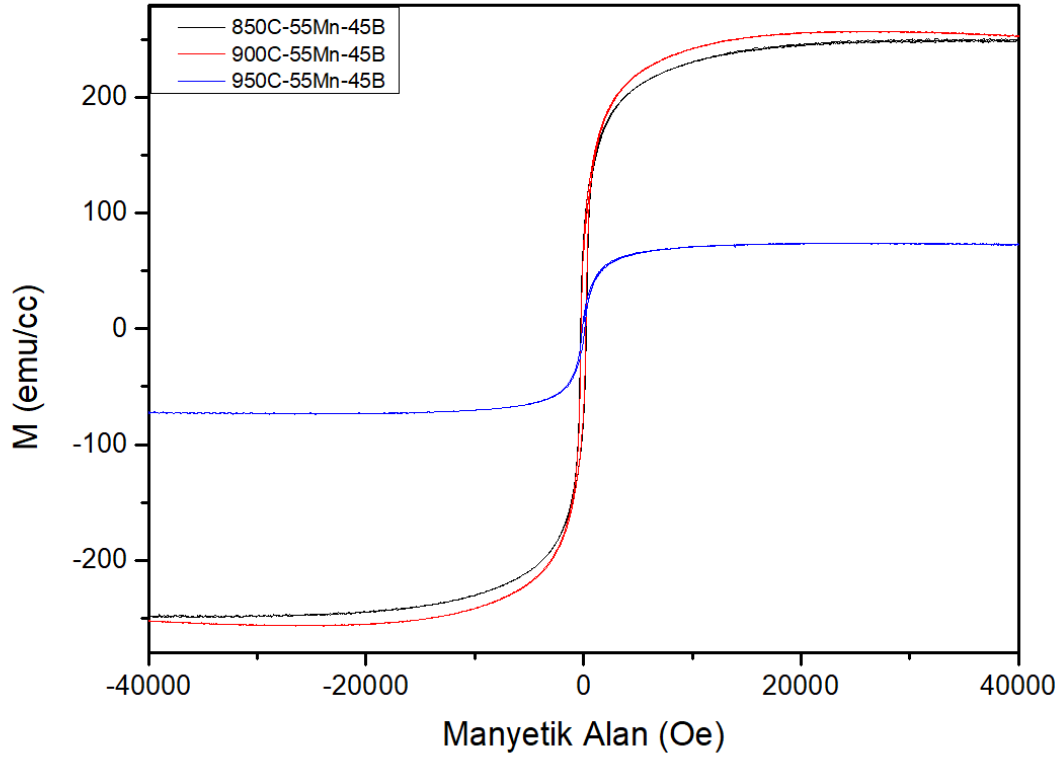
(a)



(b)

Şekil 51 950 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

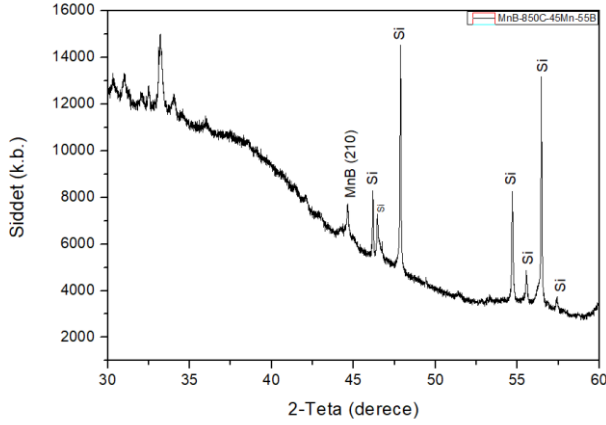
Şekil 51a’da gösterilen 950 °C’de 5 saat tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğin XRD deseninde indislenemeyen çok fazla pikin varlığı gözlemlendi. Örneğin % 13,8 MnB fazı içerdiği ve doyum mıknatıslanmasının 80 emu/cc olduğu belirlendi (Şekil 51b). Bunun sebebi 950 °C’nin tavlama sıcaklığının çok yüksek olması ve örneğin belirlenemeyen yapılar içeren çok fazlı bir yapıya dönüşmesidir.



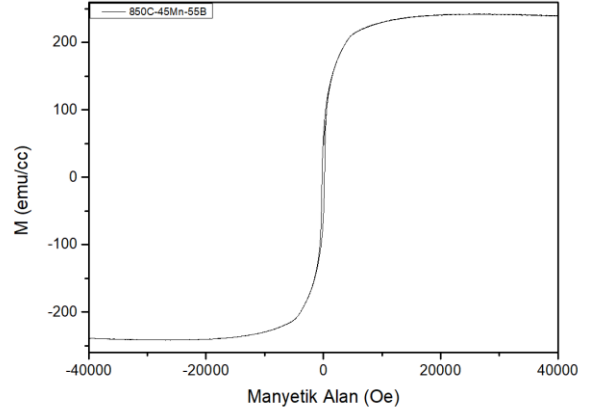
Şekil 52 Farklı sıcaklıklarda tavlanan EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneğın 300K M(H) eğrileri

EZSMn₅₅B₄₅(500nm) örneklerin farklı sıcaklıklarda tavlınmasının ardından ölçülen oda sıcaklığı M(H) eğrileri Şekil 52’de gösterilmektedir. Örnekler arasında en yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip örneğın 900 °C sıcaklıkta tavlanan örnek olduğu belirlendi. Ancak bu örnek 900 °C’de tavlanan EZSMn₅₀B₅₀(500nm) örnekle karşılaştırıldığında % 39 daha az doyum manyetizasyonuna sahip olduğu saptandı.

4.4.3.4 $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) Filmler



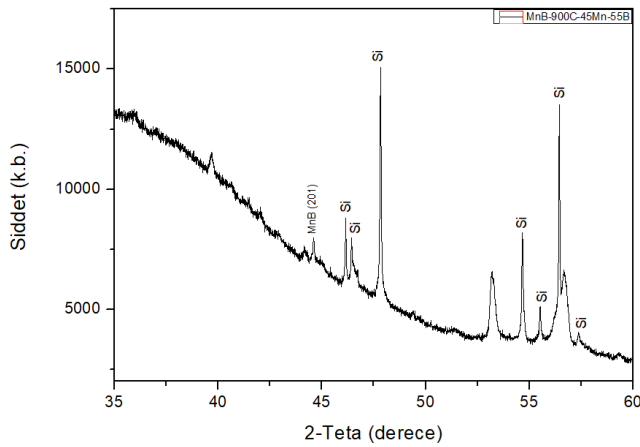
(a)



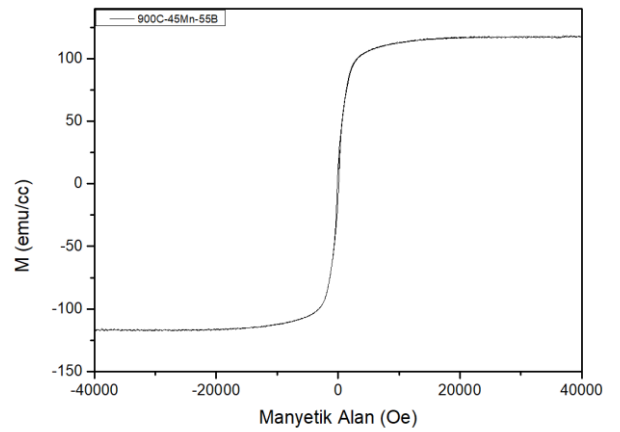
(b)

Şekil 53 850 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi

850 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğın XRD deseninde incelendiğinde MnB yapısının yanında çok sayıda indislenemeyen pikin olduğu görölmektedir (Şekil 53a). Örneğın % 30,2 oranında MnB fazına sahip olduğu hesaplandı. Örneğın doyum manyetizasyonu ise 240 emu/cc olarak belirlendi (Şekil 53b).



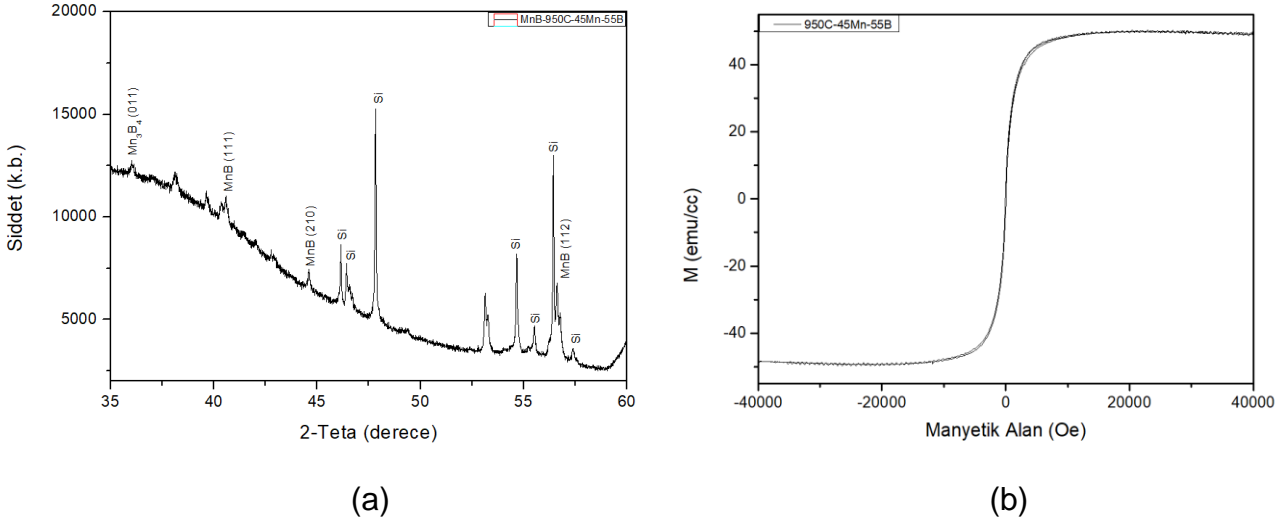
(a)



(b)

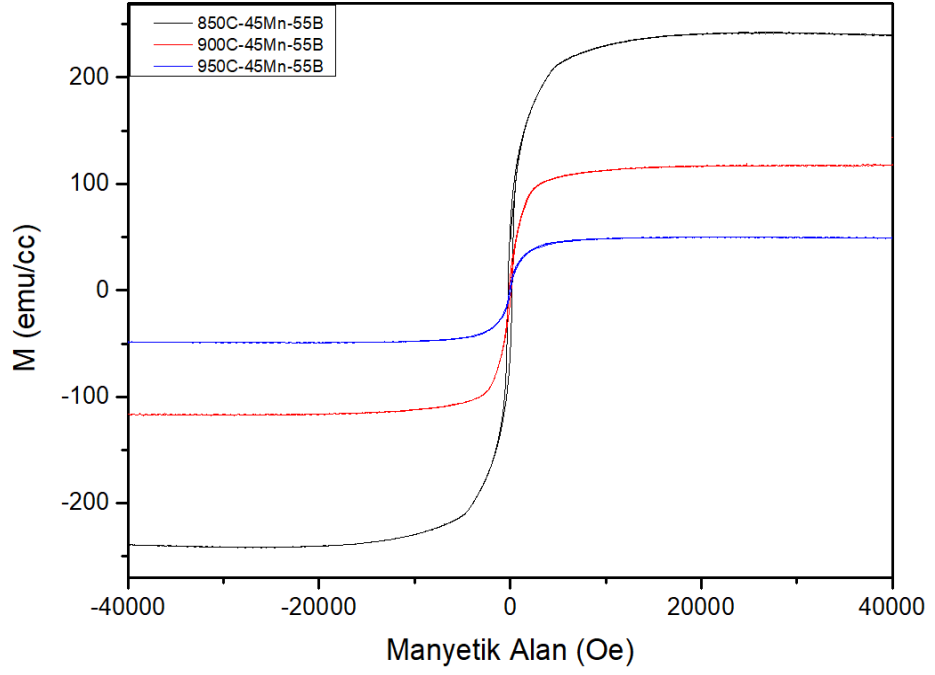
Şekil 54 900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğın (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğin XRD deseninde ise indislenemeyen pik şiddetlerinde artış olduğu belirlendi. XRD deseninden görülen bu artış örnekte belirlenemeyen fazların oranının arttığını göstermektedir (Şekil 54a). Şekil 54a’dan örneğin %12,5 oranında MnB fazı içerdiği hesaplandı. Şekil 54b’de verilen oda sıcaklığı M(H) eğrisi örneğin 130 emu/cc doyum mıknatıslanmasına sahip olduğunu göstermektedir. Örnek 850 °C’de tavlanan örneğe kıyasla %45 daha düşük doyum mıknatıslanmasına ve % 17,7 oranında daha az MnB fazına sahiptir. Örnekte belirlenemeyen fazların oranı arttıkça doyum mıknatıslanmanın azaldığı ve tek fazlı MnB yapısından uzaklaştığı belirlendi.



Şekil 55 950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

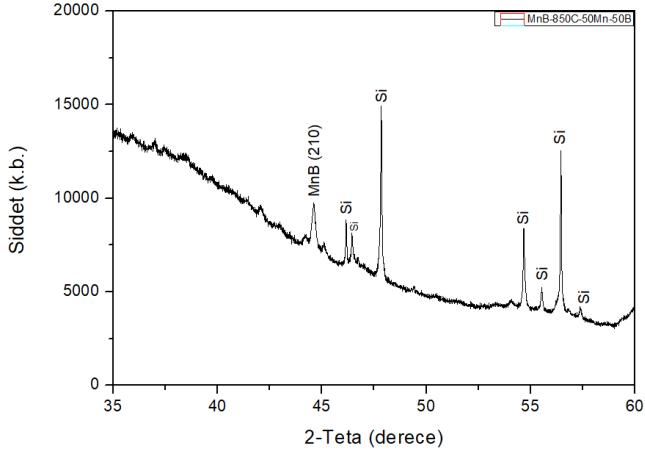
Şekil 55a’da 950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örneğin XRD deseni verilmektedir. Desenden örneğin % 7,3 oranında MnB fazına sahip olduğu ve Mn_3B_4 ve belirlenemeyen yan fazlar içerdiği saptandı (Şekil 55a). Örneğin doyum manyetizasyonu ise 54 emu/cc olarak hesaplandı (Şekil 55b). 850 °C ve 900 °C’de tavlanan örneklerle kıyaslandığında, 900 °C’de tavlanan örneğin doyum manyetizasyonunun ve MnB faz oranının çok daha düşük olduğu belirlendi.



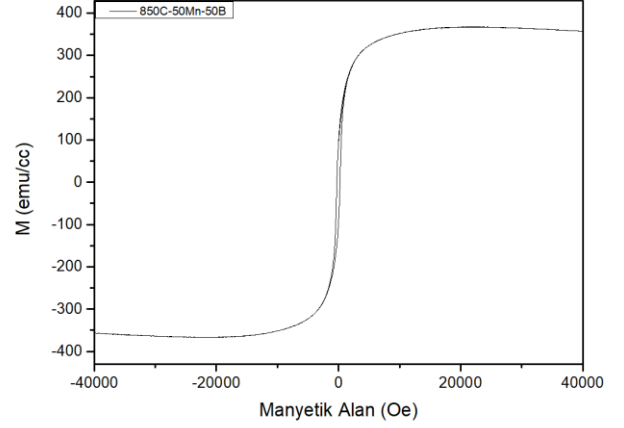
Şekil 56 Farklı sıcaklıklarda tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}(500\text{nm})$ örneklerin 300 K M(H) eğrileri

Şekil 56'da farklı sıcaklıklarda tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}(500\text{nm})$ örneklerin 300 K M(H) eğrileri verilmektedir. Örneklerde tavlama sıcaklığı arttıkça doyum mıknatıslanmasının belirgin şekilde azaldığı belirlendi (Şekil 56). Bunun sebebi tavlama sıcaklığının artması ile örnekte oluşan farklı fazlardır. Bu atomik oran için en yüksek doyum mıknatıslanması ve MnB fazı 850 °C'de tavlanan örnekte elde edilmiştir.

4.4.3.5 $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) Filmler



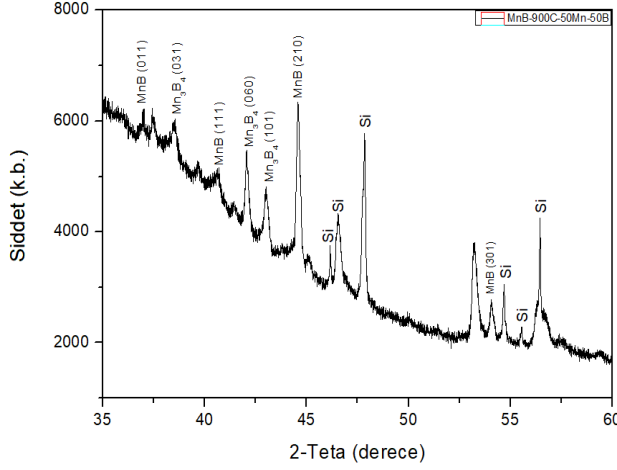
(a)



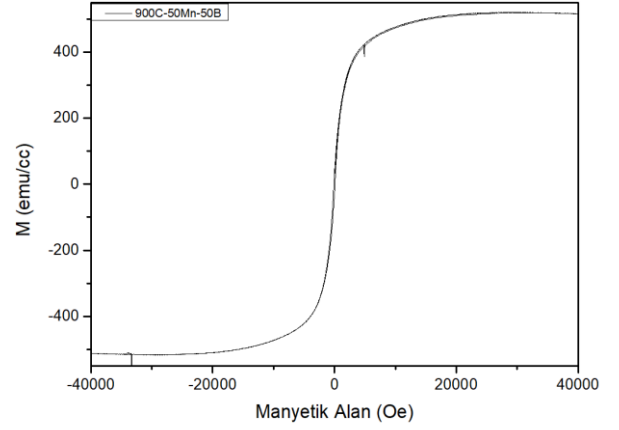
(b)

Şekil 57 850 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi

850 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) örneğin XRD deseni Şekil 57a’da verilmektedir. Desenden örneğin %46,8 oranında MnB yapısı içerdiği hesaplandı. Oda sıcaklığı M(H) ölçümünden örneğin doyum mıknatıslanmasının 380 emu/cc olduğu saptandı (Şekil 57b). Örnek 850 °C’de tavlanan $\text{ÇKMn}_{45}\text{B}_{55}$ (500nm) örnek ile kıyaslandığında ise doyum mıknatıslanmasının neredeyse 1,5 kat arttığı saptandı. Bunun sebebi Mn atomik oranı arttığında örneğin MnB fazının yaklaşık %16,7 artmasıdır.



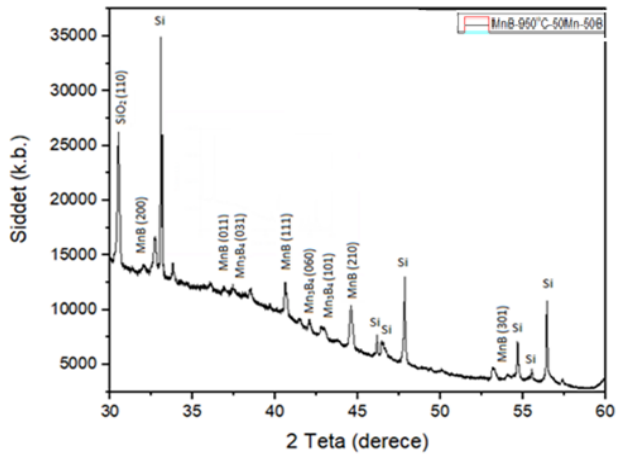
(a)



(b)

Şekil 58 900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi

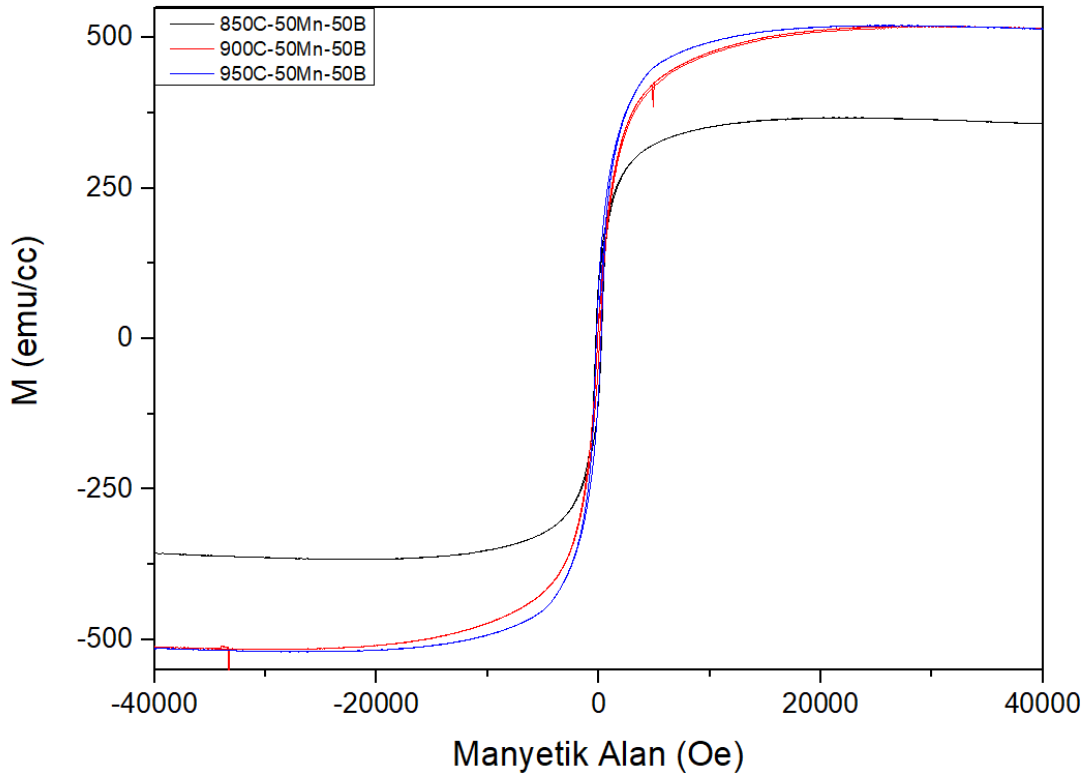
900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) örneğin XRD deseninde MnB ve Mn_3B_4 fazlarının yanında indislenemeyen piklerin olduğu görülmektedir. Örneğin % 60,2 oranında MnB fazına sahip olduğu hesaplandı (Şekil 58a). Şekil 58b’den örneğin doyum manyetizasyonu ise 465 emu/cc olarak belirlendi. Örneğin 850 °C’de tavlanan örneğe kıyasla çok daha yüksek doyum manyetizasyonuna ve %13 oranında daha çok MnB fazına sahip olduğu saptandı.



(b)

Şekil 59 950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi

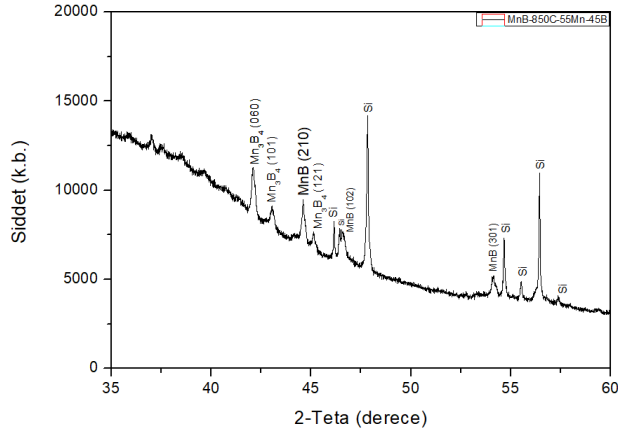
950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}(500\text{nm})$ örneğin XRD deseninin 900 °C’de tavlanan $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}(500\text{nm})$ örnekle benzerlik gösterdiği gözlemlendi. Şekil 59a’da verilen XRD deseninden örneğin % 66,2 oranında MnB fazının yanında Mn_3B_4 fazını da içerdiği saptandı. Örneğin 507 emu/cc değerinde doyum mıknatıslanması sahip olduğu belirlendi (Şekil 59b).



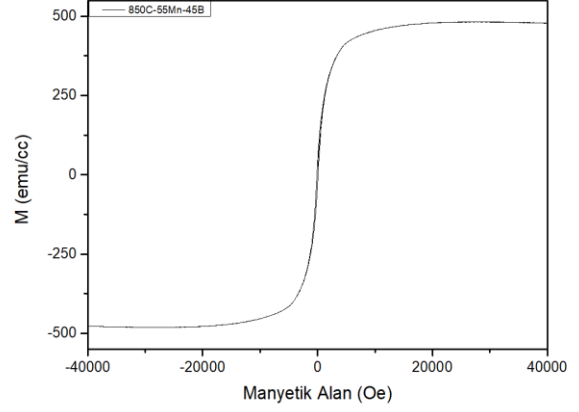
Şekil 60 $\text{ÇKMn}_{50}\text{B}_{50}(500\text{nm})$ örneğin farklı sıcaklıklara tavlama sonrası örneklerin 300K M(H) eğrileri

Örneklerin doyum mıknatıslanmasının tavlama sıcaklığına bağlı değişimi irdelendiğinde, tavlama sıcaklığı arttıkça örneğin doyum mıknatıslanmasının da arttığı belirlendi (Şekil 60). Bunun sebebi tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerde MnB faz oranının % 46,8’den %66,2’ya artmasıdır.

4.4.3.6 $\text{CKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) Filmler



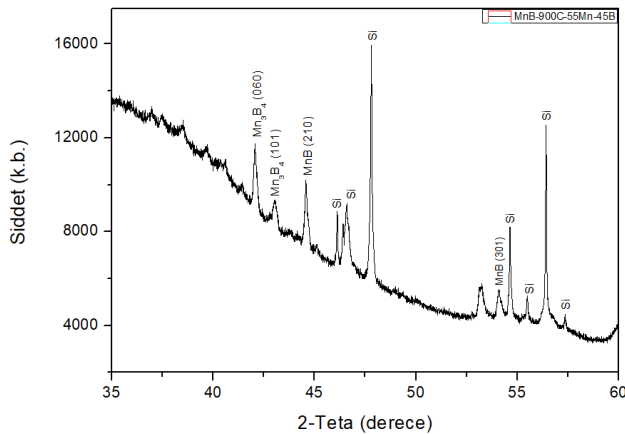
(a)



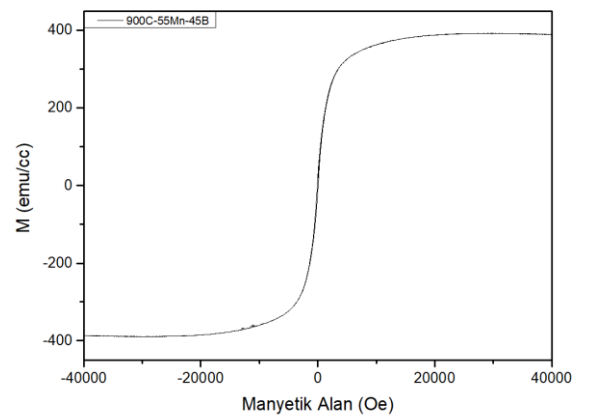
(b)

Şekil 61 850 °C’de 5 saat tavlanan $\text{CKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300 K M(H) eğrisi

Şekil 61a’da 850 °C’de tavlanan $\text{CKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin XRD deseni verilmektedir. Örneğin % 61,3 oranında MnB faz içerdiği ve doyum mıknatıslanmasının ise 490 emu/cc olduğu belirlendi (Şekil 61b). Örnek 850 °C’de tavlanan diğer örnekler ile kıyaslandığında doyum mıknatıslanmasının ve MnB fazının daha yüksek olduğu saptandı.



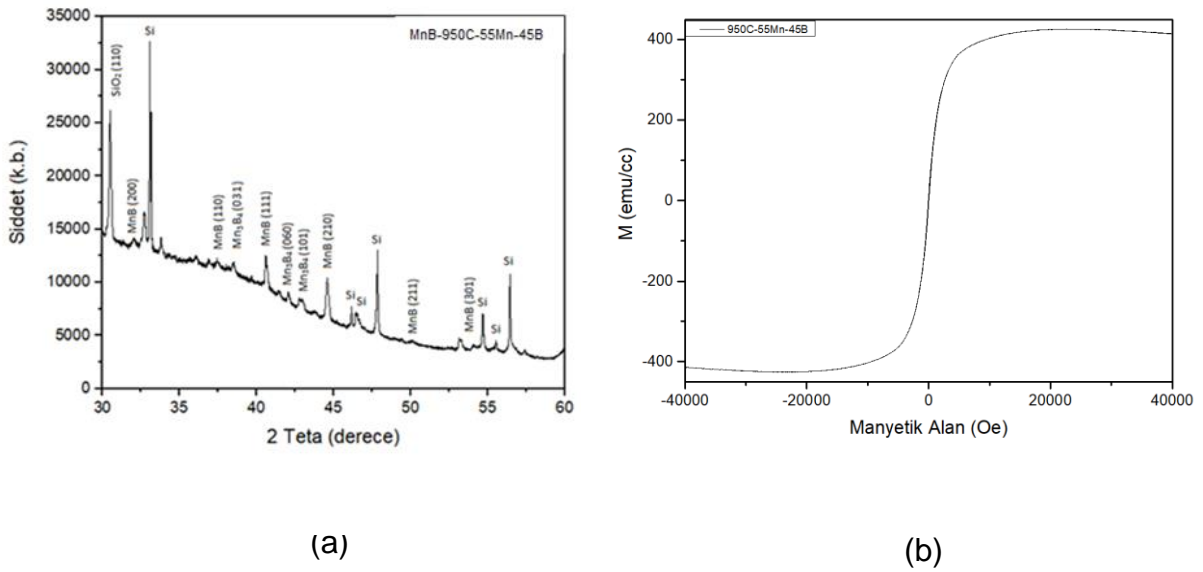
(a)



(b)

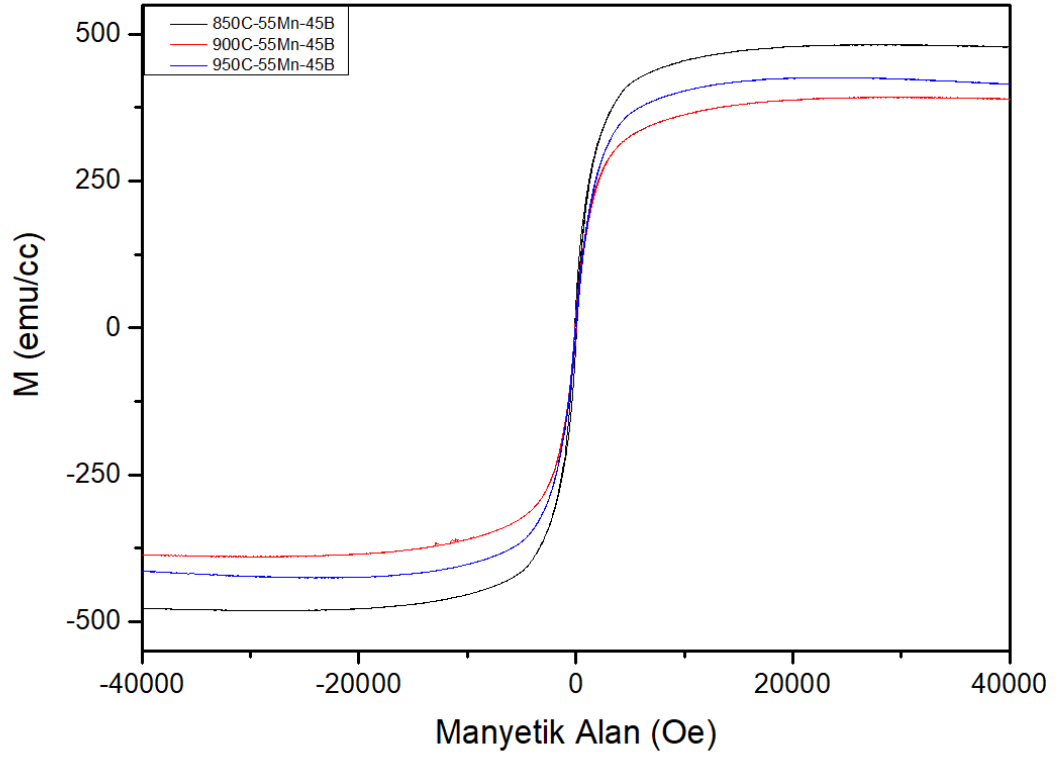
Şekil 62 900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{CKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin MnB ve Mn_3B_4 fazının yanı sıra belirlenemeyen fazlar içerdiği belirlendi (Şekil 62a). Örneğin XRD deseninden % 46,7 oranında MnB fazı içerdiği ve doyum manyetizasyonunun 390 emu/cc değerinde olduğu hesaplandı (Şekil 62b). Örnek 850 °C’de tavlanan aynı filme göre daha az doyum manyetizasyonuna sahiptir. 900 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneği, 900°C ye tavlanan eş atomik $\text{Mn}_{50}\text{B}_{50}$ filmi ile karşılaştırıldığında ise daha fazla indislenemeyen XRD piki içerdiği, filmde MnB fazının azaldığı ve dolayısıyla doyum manyetizasyonunun düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 63 950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin (a) XRD deseni (b) 300K M(H) eğrisi

950 °C’de 5 saat tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğin XRD deseninden filmin %50,8 oranında MnB fazı içerdiği belirlendi. Ek olarak, $\text{Mn}_{50}\text{B}_{50}$ örneğine kıyasla filmin XRD deseninde indislenemeyen yansımaların varlığı gözlemlendi (Şekil 63a). Örneğin Şekil 63b’de verilen M(H) ölçümü incelendiğinde ise 410 emu/cc doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi. Örnek aynı atomik oranda büyütelen örneklerle karşılaştırıldığında ise 850 °C’de tavlanan örnekten %17 daha az doyum mıknatıslanmasına sahip olsa da 900 °C’de tavlanan örnekten %5 kadar daha fazla doyum mıknatıslanmasına sahiptir (Şekil 64).



Şekil 64 Farklı sıcaklıklara tavlanan $\text{ÇKMn}_{55}\text{B}_{45}$ (500nm) örneğın 300 K M(H) eğrileri

5. SONUÇLAR

Çalışmanın temel amacı, kalıcı mıknatısların performansını artırmak amacıyla değiş-tokuş etkileşimi çiftlenimli mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak umut vaat eden MnB ince filmlerin üretilmesidir. Yumuşak manyetik faz olarak MnB literatürde yığın halde incelense de ince film formunda henüz çalışılmamıştır. Yığın MnB yapısının mutlak sıcaklıkta teorik olarak 158 emu/g ve deneysel olarak ise oda sıcaklığında 130 emu/g'lık yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu rapor edilmiştir [37]. Bu sonuç, MnB yapısının nanokompozit mıknatıslarda yumuşak manyetik faz olarak kullanılması gibi ileri teknoloji uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir.

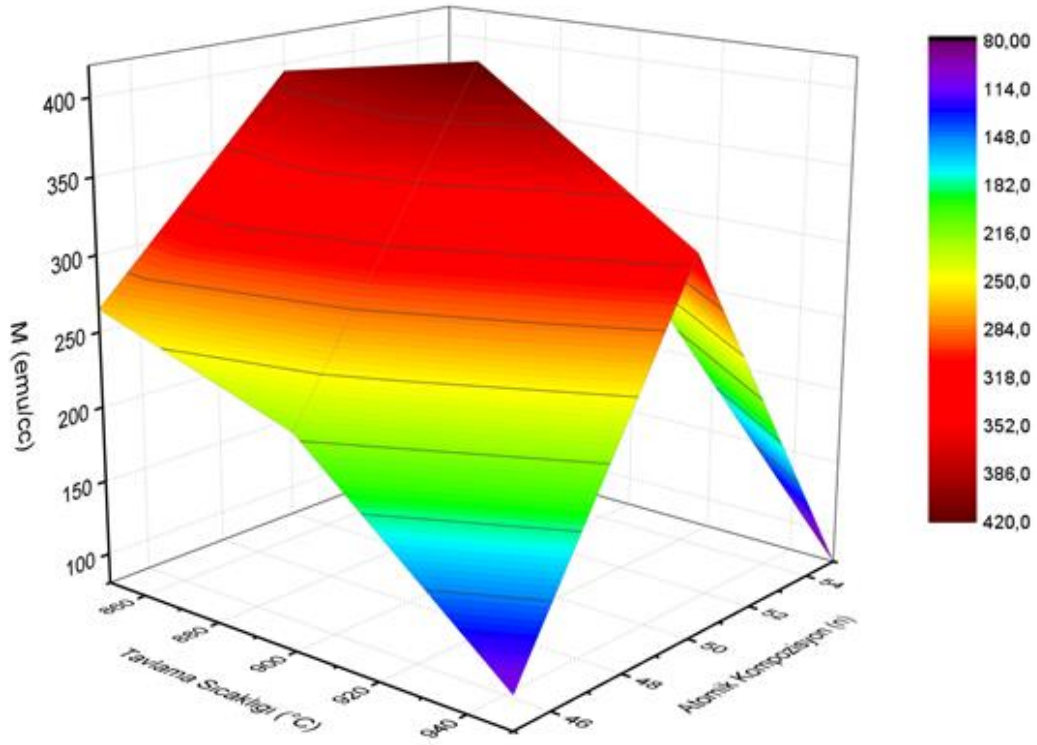
Başlangıçta örneklerin büyütülme aşamasından önce sputter yöntemi ve ince filmlerin kalitesi için önemli olan Ar gazı basıncı, uygulanacak güç ve yüzey porozitesi gibi önemli parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar düşük Ar gazı basıncında büyüme hızı düşük olup malzemenin Ar plazmasındaki iyonları ile çarpışmaları az olacağından, daha yoğun düzgün kristallenmiş ince filmler büyütülebileceğini, artan Ar gazı basıncında ise büyüme hızı ilk başta arttığı sonrasında hedeften çıkan atomların alttaşa ulaşmaya kadar daha çok sayıda Ar iyonları ile çarpışmaları artmasıyla büyüme hızının düşmeye başlamasıyla mikro yapının daha pürüzlü, yönelimin düşük ve dolayısıyla kristalleşmenin kötüleşmesine neden olduğu gösterilmiştir [33]. Bu nedenle en iyi sonuç veren deney basıncının tam olarak belirlenebilmesi için yüzey porozitesi de önemli bir fiziksel nicelik taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında, hem Mn hem de B atomları için en iyi kaplama basıncı Afm görüntülerinde ki yüzey porozitesi hesaplamalarından sonra 10 mTorr olarak belirlendi.

Çalışmanın geri kalanı iki ana başlık altında incelenebilir: bunlardan ilki 75 nm kalınlığına sahip Mn_xB_{100-x} ($x=50$) filmlerin üretimi ve yapısal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesidir. Diğeri ise 75 nm kalınlığında Mn_xB_{100-x} ($x=50$) ve 500 nm kalınlığında Mn_xB_{100-x} ($x=45-55$) filmlerin büyütülerek tavlama işlemi uygulanmasının ardından yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırılmasıdır.

75 nm kalınlığa sahip ince filmlerde EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğe göre daha yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin ÇKMnB(75nm)/Ti(10nm) şeklinde büyütülen ince filmlerde Mn 2p spektrumundan %39 MnO fazı içerdiği saptanırken, EZS olarak büyütülen örneğin Mn 2p spektrumunda herhangi bir oksit yapısına rastlanmamasından

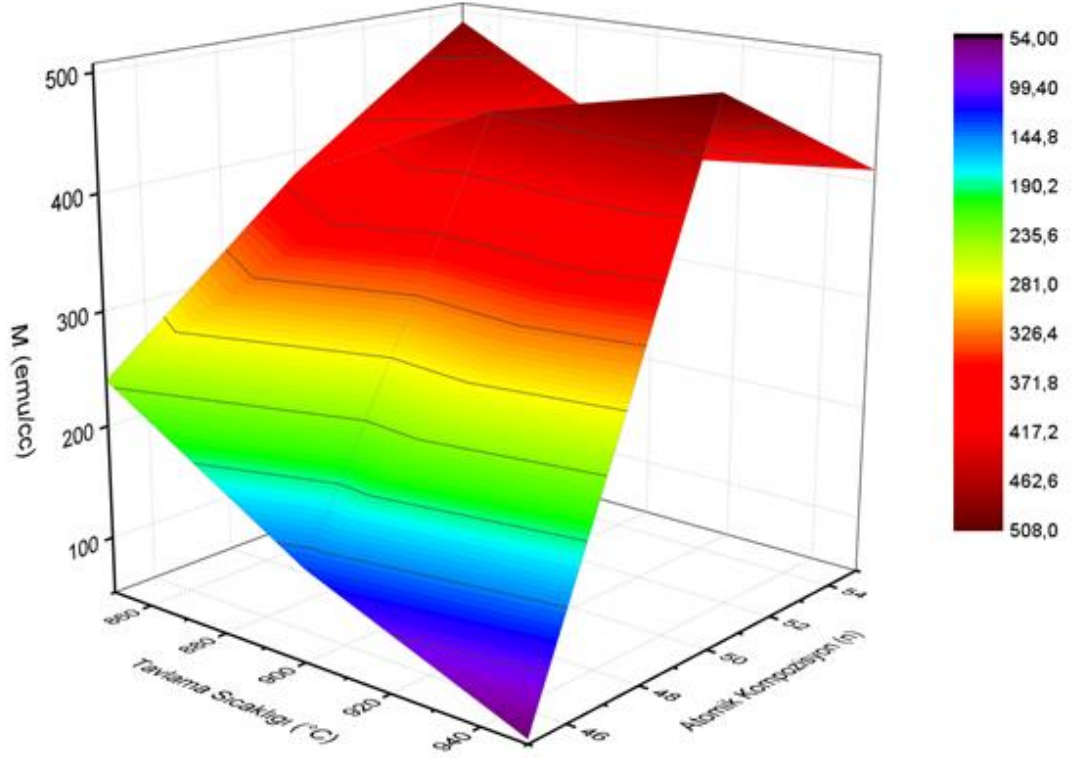
kaynaklanmaktadır. Örneklerin B 1s spektrumları analiz edildiğinde ise ÇK olarak büyütülen örneğin %10 B₂O₃ fazını ve EZS olarak büyütülen örneğin ise %7 B₂O₃ fazını içerdiği belirlenmiştir. Örneklerin oda sıcaklığı manyetik özellikleri kıyaslandığında ÇK olarak büyütülen filmin 480 emu/cc ve EZS büyütülen filmin ise 760 emu/cc (117 emu/g) değerinde doyum mıknatıslanmasına sahip olduğu belirlendi. Üretilen EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) MnB ince filmin literatürde yığın olarak sentezlenen MnB (130 emu/g) örneklerle kıyaslandığında %10 daha düşük doyum manyetizasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ince film formunda, yapıdaki yüzey spinlerindeki düzensizliğin artmasıdır [39-41]. EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğinin yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip olması ve sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M(T)) eğrisi analiz edildiğinde tek fazlı manyetik yapı içermesi, örneğin ortorombik MnB yapısında olduğunu kanıtlar niteliktedir fakat örneğin XRD deseni incelendiğinde yapının amorf olduğu gözlenmektedir. Örneğin amorf olmasının sebebi B ile yapılan çalışmalar da düşük miktarda B katkılanan malzemede ki uyumsuzluk nedeni ile kristallenmeyi engellerken, yüksek miktarlarda B katkısı ise alaşımların amorf bir malzeme gibi davranmasına yol açtığı göstermektedir [57]. Yüksek B katkısının amorf davranışa sebep olduğunu gösteren çalışmalara literatürde mevcuttur [57,58]. Bunun yanında alttaşın kristal düzlemi ile malzemenin kristal örgüsünün yanlış eşleşmesinden kaynaklanması da olasılıklar arasındadır. Örneğin amorf, alaşım ve iyi bir yumuşak manyetik malzeme olması, örneği amorf alaşım kategorisine yerleştirmek için yeterli özelliklerdir. Amorf alaşımların kristallere kıyasla daha iyi manyetik özelliklere sahip olması amorf alaşımların literatürde öne çıkmasının sebeplerindendir [53,54].

Büyütülen MnB örneklerin amorf olduğunun gözlenmesi, XPS ölçümleri sonucu oksitlenmelerin gözlenmesi nedeniyle kristal örnekler hemde oksitlenmeden kurutulmak amacıyla örnekler forming gaz ortamında tavlama işlemine maruz bırakıldı. Büyütülen ve sistem içinde 500 °C'de tavlanan EZSMnB(75nm) ve ÇKMnB(75nm) örneklerin EZS olarak büyütülüp tavlınmamış olan örneklere benzer özellikler gösterdiği, ÇK olarak büyütülen örneklerin oksit oranında ise tavlama ile azalma olmakla birlikte filmlerin %20 oranında MnO ve %10 oranında B₂O₃ fazı içerdiği belirlendi. Örnek içindeki fazların ve tavlama işleminin yapısal özelliklere etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için örnekler 500 nm kalınlığında büyütüldü ve Mn_xB_{100-x} (x=45, 50, 55) atomik kompozisyonunda örnekler üretildi. Tavlanan örneklerin XRD desenlerinde örneklerin MnB ve Mn₃B₄ kristal fazlarının yanı sıra indislenemeyen yansımaların olduğu tespit edildi.



Şekil 65 EZS kaplanan örneklerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına göre doyum manyetizasyonunun değişimi

Şekil 65’de EZS kaplanan filmlerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına göre doyum manyetizasyonu değişimi gösterilmiştir. EZS örnekler içinde en en yüksek doyum mıknatıslanmasına sahip örneğin, % 51,1 ile en fazla MnB faz oranı içeren 900 °C’de tavlanan $Mn_{50}B_{50}$ örneği olduğu Şekil 65’de görülmektedir. Sonuç olarak, EZS yöntemiyle büyütülen örnekler içinde en ideal örnek 900 °C’de tavlanan $EZSMn_{50}B_{50}(500nm)$ örneğidir. Fakat örnek aynı parametrelerde büyütülen $EZSMn_{50}B_{50}(75m)/Ti(10nm)$ örneğe göre %45 daha düşük doyum mıknatıslanmasına sahiptir. Bunun sebebi, 75 nm kalınlıkta üretilen örneklerin üstünde olan Ti koruyucu katmanının 500 nm büyütülen örneklere atılmaması ve bu nedenle örneklerin tavlama işlemi sırasında oksitlenmesidir.



Şekil 66 ÇK kaplanan örneklerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak doyum mıknatıslanmasının değişimi

Şekil 66'de ÇK kaplanan filmlerin atomik oran ve tavlama sıcaklığına göre doyum manyetizasyonu değişimi gösterilmiştir. Büyütülen ÇK kalın filmler arasında % 66.2 oranında en fazla MnB fazına ve 507 emu/cc'lik en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip olan örnek 950 °C'de tavlanan ÇKMn₅₀B₅₀(500nm) olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, tavlansız EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) ince filmi 760 emu/cc (117 emu/g) ile en yüksek doyum manyetizasyonuna sahiptir. Örnekte %7 oranında B₂O₃ fazı bulunmasına rağmen tek fazlı MnB yapısına en çok yaklaşılan örnek olarak belirlenmiştir. Örneğin Mn 2p ve B 1s spektrumundan Mn ve B'un örnekte elemental yapıda olması, ortorombik MnB yapısının elde edildiğini kanıtlar niteliktedir. Örneğin yaklaşık 100 Oe koerziviteye, 760 emu/cc değerinde yüksek doyum mıknatıslanmasına ve 566 K Curie sıcaklığına sahip olması literatürle uyumaktadır [37].

Çalışma kapsamında literatürde ilk kez MnB ince filmleri sputter yöntemi ile başarıyla sentezlendi. Büyütülen EZS ve ÇK örneklerler tavlandığında, yapısal analizler örneklerin belirlenemeyen fazlar içeren kaotik bir yapıya evrildiğini gösterdi. Büyütülen örnekler

arasında EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneklerin yumuşak manyetik özellik gösterdiği ve doyum mıknatıslanmasının 760 emu/cc olduğu belirlendi. Örnekler sistem içinde veya dışında tavlendiğinde doyum mıknatıslanmasında berliğin azalma olduğu tespit edildi. Bunun sebebi tavlama ile oluşan yan fazlardır. İlerleyen çalışmalarda EZSMnB(75nm)/Ti(10nm) örneğin üstüne çalışılıp %7 B₂O₃ fazından kurtularak ve kristallenme elde ederek tek fazlı ortorombik MnB üretilmesi hedef olarak belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G., Ping Liu J., Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient, *Advanced Materials*, 23, 821–842, **2011**.
- [2] Andrade, E.N.D.C., The early history of the permanent magnet, *Endeavour*, 17, 1-9, **1958**.
- [3] Strnat, K.J., Modern permanent magnets for applications in electrotechnology, *Proceedings of IEEE*, 78, 923-946, **1990**.
- [4] Coey, J. M. D., Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets, *Engineering*, **2019**.
- [5] Cochardt, A., Recent Ferrite Magnet Developments, *Journal of Applied Physics*, 37, 1112, **1966**.
- [6] Strnat, K.J., The recent development of permanent magnet materials containing rare earth metals, *IEEE Transactions on Magnetics*, 182-190, **1970**.
- [7] Becker, J.J., Rare---earth---compound permanent magnets, *Journal of Applied Physics*, 41, 1055, **1970**.
- [8] Gutfleisch, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G., & Liu, J. P. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials*, 23(7), 821–842, **2010**.
- [9] Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., Yamamoto, H., Matsuura. Y, New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, *Journal of Applied Physics*, 55 2083, **1984**.
- [10] Ojima, T., Tomizawa, S., Yoneyama, T., Hori, T., Magnetic properties of a new type of rare-earth cobalt magnets $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{M})_{17}$, *IEEE Transactions on Magnetics*, 13, 1317-1319, **1977**.
- [11] Herbst, J.F., $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects, *Reviews Modern Physics*, 63, 819, **1991**.
- [12] Kim, A.S., Camp, F.E., High performance NdFeB magnets, *Journal of Applied Physics*, 79 5035, **1996**.
- [13] Gong, W., Li Q., Yin, L., Temperature feature of NdDyFeB magnets with ultrahigh coercivity, *Journal of Applied Physics*, 69, 5512, **1991**.

- [14] Pan, M., Zhang, P., Li, X., Ge, H., Wu, Q., Jiao, Z., Liu, T., Effect of Terbium addition on the coercivity of the sintered NdFeB magnets, *Journal of Rare Earths*, 28, 399, **2010**.
- [15] Hadjipanayis, G.C., Moving Beyond Neodymium-Iron Permanent Magnets for Electric Vehicle Motors, *Trans-Atlantic Workshop on Rare-Earth Elements and Other Critical Materials for a Clean Energy Future*, Cambridge, Massachusetts, December 3, **2010**.
- [16] Ding, J., McCormick, P.G., Street, R., Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm₇Fe₉₃-nitride, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 124, **1993**.
- [17] Donnell, O., Kuhrt C., Coey, J.M.D., Influence of nitrogen content on coercivity in remanence-enhanced mechanically alloyed Sm-Fe-N, *Journal of Applied Physics*, 76 ,7068, **1994**.
- [18] Al-Omari, I.A., Sellmyer, D.J., Magnetic properties of nanostructured CoSm/FeCo films, *Physical Review B*, 52, 3441, **1995**.
- [19] Lewis, L.H., Welch D.O., Panchanathan, V., Curie-temperature enhancement of Nd₂Fe₁₄B in nanocomposite exchange-spring alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 175, 275, **1997**.
- [20] R. Behrisch and W. Eckstein (eds.) *Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*. Springer, Berlin, **2007**.
- [21] Sigmund, P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 27(1), 1–20, **1987**.
- [22] Ohring, Milton. *Materials Science of Thin Films* (2nd ed.). Academic Press. p. 215, **2001**.
- [23] Depla, D., Mahieu, S., & Greene, J. E. Sputter Deposition Processes. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 253–296, **2010**.
- [24] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (2nd ed.). Academic Press, **2001**.
- [25] Nava Ariel-Sternberg, *Tooling Factor Calibration Standard Operating Procedure*, Columbia University, **2014**.

- [26] Walecki, W. J., Szondy, F., & Hilali, M. M. Fast in-line surface topography metrology enabling stress calculation for solar cell manufacturing for throughput in excess of 2000 wafers per hour. *Measurement Science and Technology*, **2008**.
- [27] Jean M. Bennett, Lars Mattsson, *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America, **1999**.
- [28] Ohnesorge, Frank, "True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces". *Science*. 260(5113): 1451–6, **1993**.
- [29] Geisse, N. A. AFM and combined optical techniques. *Materials Today*, 12(7-8), **2009**.
- [30] Watts J.F., Wolstenholme, J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England; New York, **2003**.
- [31] Desimoni, E., & Brunetti, B. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Chemosensors*, 3(2), 70–117, **2015**.
- [32] Macintyre, Steven A. "Magnetic field measurement" CRC Press LLC. Retrieved, **2014**.
- [33] Ling, L., Tao, X., Zhongxiao, S., Chunliang, L., & Fei, M. (2016). Effect of Sputtering Pressure on Surface Roughness, Oxygen Vacancy and Electrical Properties of a-IGZO Thin Films. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(8), **1992–1996**.
- [34] Clayton T. Crowe; Martin Sommerfeld; Yutaka Tsuji, *Multiphase flows with droplets and particles: allelochemical interactions*, CRC Press, p. 18, **1998**.
- [35] MC Biesinger et al., *Applied Surface Science* 257, 2717-2730, **2011**.
- [36] Ong et al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 7, 1 April **2004**.
- [37] Simsek, T., & Ozcan, S. Structural and Magnetic Properties of Mn_xB_{100-x} Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(7), 1–3, **2015**.
- [38] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, *NIST Standard Reference Database 20*, Version 3.4 **2003**.
- [39] Chen, J.P., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., Hadjipanayis, G.C., Devlin, E., Kostikas, A., Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ fine particles synthesized by coprecipitation, *Physical Review B*, 54, 9288, **1996**.

- [40] Morales, M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Montero, M.I., Serna,C.J., Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 11, 3058–3064, **1999**.
- [41] Gangopadhyay, S., Hadjipanayis, G.C., Dale, B., Sorensen, C.M., Klabunde, K.J., Papaefthymiou, V., Kostikas, A., Magnetic properties of ultrafine iron particles, *Physical Review B*, 45, 9778, **1992**.
- [42] Patrick, L., Antiferromagnetism of manganese, *Physical Review Letters*, 93, 3, **1954**.
- [43] Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., sCRC Press, Boca Raton, 12-119, **2003**.
- [44] Cullity, B.D., Graham C.D., *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [45] Chikazumi, S., *Physics of ferromagnetism*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 125, **1997**.
- [46] Jain, A., Ong, S.P., Hautier, G. et al., The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *Applied Physics Letters Materials*, 1, 011002, **2013**.
- [47] Zhu, H., Ni, C., Zhang, F., Du, Y., Xiao, J.Q., Fabrication and magnetic property of MnB alloy, *Journal of Applied Physics*, 97, 10M512, **2005**.
- [48] O’Grady, K., Bradbury, A., Particle size analysis in ferrofluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 39, 9, **1983**.
- [49] Liu, J.P., Liu Y., Sellmyer, D.J., Coercivity and exchange coupling in PrCo:Co nanocomposite films, *Journal of Applied Physics*, 83, 6608-6610, **1998**.
- [50] Zhao, G.P., Wang, X.L., Nucleation, pinning, and coercivity in magnetic nanosystems: an analytical micromagnetic approach, *Physical Review B*, 74, 012409-4, **2006**.
- [51] Zhao, G.P., Zhao, M.G., Lim, H.S., Feng, Y.P., Ong, C.K., From nucleation to coercivity, *Applied Physics Letters*, 87, 162513, **2005**.

- [52] Mahadeva, S., Fan, J., Biswas, A., Sreelatha, K., Belova, L., & Rao, K. Magnetism of Amorphous and Nano-Crystallized Dc-Sputter-Deposited MgO Thin Films. *Nanomaterials*, 3(3), 486–497, **2013**.
- [53] Li, Q., & Yi, S. Improvement of Glass Forming Ability and Soft Magnetic Properties of Fe-C-Si-P Amorphous Alloys Through a Flux Treatment Technique. *Met. Mater. Int.*, Vol. 20, No. 1, pp. 7-11, **2014**.
- [54] Chang, C., Li Z., Dong Y., Pauly S., Wei R., Li F., Wang X.-M. Enhanced soft magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores by longitude magnetic field annealing. *Journal of Alloys and Compounds* 706-1-6, **2017**.
- [55] Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Materialia*, 61(3), 718–734, **2013**.
- [56] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering*, **2015**.
- [57] Yang, G.-R., Abburi, M., & Tong, B. Y. Boron Induced Changes in the Structural Properties of Amorphous Silicon Boron Alloys. *MRS Proceedings*, 403, **1995**.
- [58] Shin, H.-S., Hong, J.-W., Jang, T., Yoon, E.-P., Kim, I., Yeum, G.-Y., & Park, J.-W. Effect of microstructures on the coercivity of Fe_{1-x}B_x (0 ≤ x ≤ 0.2) films prepared by dc magnetron sputtering. *Vacuum*, 67(2), 185–189, **2002**.

