T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co NANOTELLERİN HAZIRLANMASI VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU

Ali Cemil BAŞARAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Co NANOTELLERİN HAZIRLANMASI VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU

Ali Cemil BAŞARAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

GEBZE
2008

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Co Nanotellerin Hazırlanması ve Manyetik Karakterizasyonu

TEZİN YAZARI : Ali Cemil BAŞARAN

Düzgün altıgen yapılı Anodik Alüminyum Oksit (AAO) maske içerisinde Kobalt (Co) nano-teller elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle büyütülerek dc ve ac manyetik özellikleri oda sıcaklığında FMR ve VSM tekniği ile incelendi. Özellikle nano ölçekteki malzemeler için fiziksel boyutlar malzemenin manyetik özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Bundan dolayı bu çalışmada çapları tamamen aynı (40nm) ve boyları değişken olan (200nm, 300nm, 400nm, 1μm ve 10μm) 5 farklı numune incelenmiştir. İncelenen numunelerin yeterince homojen bir dağılıma sahip olduklarının gösterilmesinde ve nano tellerin çapları, iki nano tel arasındaki mesafe gibi parametrelerin belirlenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleme yöntemi kullanıldı. Kristalografik özellikleri X-ışınları Kırınımı (X-Ray Difraction) tekniği ile incelendi. Anizotropinin karakterini belirlemek amacıyla FMR ölçümlerinde film yüzeyine dik (out-of plane, dış manyetik alan film düzlemine dik) ve film yüzeyine paralel (in plane, dış manyetik alan film düzlemine paralel) olmak üzere iki farklı geometride ölçümler yapıldı. Film yüzeyine paralel geometride beklendiği gibi anizotropi gözükmedi ve sadece şiddet değişimi gözlendi. Film yüzeyine dik geometride ise dış manyetik alanın örneğe paralel olduğu durumdan dik olduğu duruma kadar açısal çalışma yapılarak magnetik anizotropinin formu ve büyüklüğü belirlendi. Deneysel mıknatıslanma ölçümlerinden örneklere ait koersif alan (H_c), kalıcı mıknatıslanma (M_r) ve doyum mıknatıslanması (M_s) belirlendi. Belirlenen bu parametrelerin değişen nano-tel boyuna bağımlılığı tartışıldı.

SUMMARY

THESIS TITLE: Preperation of Co Nanowires and Magnetic Characterization

AUTHOR : Ali Cemil BAŞARAN

Co nano-wires have been growth by electro deposition technique into hexagonally arrayed AAO membrane and dc/ac magnetic properties were investigated by FMR and VSM techniques at room temperature. Especially the dimensions of nano-scale materials are very affected on the magnetic properties. Therefore in this study, five samples which have same diameter (40nm) and different length (200nm, 300nm, 400nm, 1μm and 10μm) were investigated. Scanning Electron Microscope (SEM) was performed to determination of diameters, center-to-center distance and the sample arrays of nano-wire which shows to sample homogeneity. Crystallographic property of the samples was investigated by XRD technique. The FMR measurements have been done for the determining of the behaviors of magnetic anisotropies at out-of-plane geometry (H is perpendicular of film plane) and in-plane geometry (H is parallel of film plane). As expected, at in-plane geometry the effect of magnetic anisotropies were not observed but changing of peak amplitude was observed. On the other hand, the type and amplitude of magnetic anisotropy at out-of-plane geometry has been determined by performing angular measurement. Coercive field (H_c), remenant magnetization (M_r) and saturation magnetization (M_s) were determined from experimental data. Dependence of the magnetic properties on the length of nano-wire was discussed

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını konu olarak veren, ölçümlerini alırken ve hazırlarken emeğini, sabrını, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yaptığım bu tez çalışmasının tüm aşamalarında destek ve yardımlarından dolayı başta Fizik Bölüm Başkanı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bekir AKTAŞ' a, örneklerin hazırlanmasında ve deneysel sonuçların yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Orhan YALÇIN' a ve Dr. Giray KARTOPU'na, faydalı tartışmaları ve bilimsel desteğinden dolayı Araş. Gör. Sinan KAZAN ve Doç. Dr. Faik MİKAİLOV'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme ve sıkıntılarımı paylaşıp sevgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen çok kıymetli hayat arkadaşım, eşim Emel BAŞARAN' a ve dünyaya henüz gözlerini açan sevgili kızım Zeynep Sena BAŞARAN' a en içten duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

		SAYFA
ÖZET		iv
SUMMARY		v
TEŞEKKÜR		vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ		vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ		viii
ŞEKİLLLER DİZİNİ		x
TABLOLAR DİZİNİ		xiii
1	GİRİŞ	1
2	GENEL BİLGİLER	4
2.1	Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Yapının Hazırlanması	4
2.2	Manyetik Nano tellerin AAO içerisinde büyütülmesi	6
2.3	Örneklerin yapısal karakterizasyonu	6
3	TEORİK İNCELEME	10
3.1	Ferromanyetizma Hakkında Genel Bilgiler	10
3.2	Ferromanyetik Rezonans	11
3.3	Mıknatıslanma için genel hareket denklemi	14
3.4	Rezonans koşulunun türetilmesi	16
3.5	Manyetik Nano teller İçin Enerji İfadesi	23
4	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1	Ferromanyetik Rezonans Ölçümleri	28
4.2	dc Mıknatıslanma için VSM Ölçümleri	44
5	SONUÇ	55
KAYNAKLAR		57
ÖZGEÇMİŞ		61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ESR:	Elektron Spin Rezonans
FMR:	Ferromanyetik Rezonans
VSM:	Titreşim Yoluyla Mıknatıslanma Ölçme Tekniği
RF:	Radyo Frekans
M:	Mıknatıslanma
M_S:	Doyum Mıknatıslanması
M_d:	Demagnetizasyon Mıknatıslanması
C:	Curie Sabiti
μ:	Manyetik Moment
μ_B:	Bohr magnetonu
Co:	Kobalt
Pt:	Platinyum
Si:	Silisyum
SiO_2:	Silisyum Dioksit
Al:	Alüminyum
AAO:	Anodik Alüminyum Oksit
F:	Serbest Enerji
J:	Exchange (değiş-tokuş) Sabiti
S:	Spin Açısal Momentumu
H_d:	Demagnetizasyon Alanı
N_d:	Demagnetizasyon Sabiti
M_d:	Demanyetizasyon Mıknatıslanması
ω:	Açısal Frekans
γ:	Jiromagnetik Oran
H_{eff}:	Toplam Efektif Manyetik Alan
T_c:	Curie Sıcaklığı
T:	Tesla
Oe:	Oersted
r:	Nano Teller Arası Uzaklık
d:	Bir Nano Telin Yarıçapı
f:	Doldurma Faktörü
α:	Gilbert Sönüm Sabiti

G:	Gauss
GHz:	Giga Hertz
h:	Planck sabiti
F:	Serbest Enerji
OPG:	Out-of-plane Geometri
IPG:	In-plane Geometri
m:	Aspect ratio

ŞEKİLLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
2.1.	AAO yapının hazırlanması için kullanılan anodizasyon düzeneği.	5
2.2	AAO yapının yüksek çözünürlükteki SEM görüntüleri. (a) Gözenek çapları 40 nm olan AAO yapı, (b) Co nano teller büyütüldükten sonra, (c) dikey kesit görüntüleri.	7
2.3	d=40nm ve L=10μm lik Co nano tellerin AAO kalıp içerisindeki dikey kesitten yüksek çözünürlükteki SEM görüntüsü	8
2.4	İçerisinde çapları d=40nm ve boyları L=10μm lik Co nano tellerin büyütüldüğü AAO kalıp ile alınan XRD sonucu.	8
3.1	H dış manyetik alanı altındaki toplam mıknatıslanması M olan sistem için koordinat eksen takımının gösterimi	17
3.2.	AAO içerisinde elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi ile büyütülen Co nano teller için örnek ile dış manyetik alan arasındaki eksen takımını göstermektedir.	24
4.1	d = 40nm L = 10 μm lik 1. örnek (m=250) için oda sıcaklığında alınan OPG deki FMR spektrumları.	30
4.2	d = 40nm L = 10 μm lik 1. örnek (m=250) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri	31

Şekil		Sayfa
4.3.	d = 40nm L = 1 μm lik 2. örnek (m=25) için alınan OPG deki FMR spektrumları.	33
4.4.	d = 40nm L = 1 μm lik 2. örnek (m=25) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri.	34
4.5	d = 40nm L = 400 nm lik 3. örnek (m=10) için alınan OPG deki FMR spektrumları.	36
4.6	d = 40nm L = 400 nm lik 3. örnek (m=10) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri.	37
4.7.	d = 40nm L = 300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için alınan OPG deki FMR spektrumları.	39
4.8	d = 40nm L = 300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi.	40
4.9	d = 40nm L = 200 nm lik 5. örnek (m=5) için alınan OPG deki FMR spektrumları.	42
4.10	d = 40nm L = 200 nm lik 5. örnek (m=5) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi.	43

Şekil		Sayfa
4.11	d = 40nm L=10 μm lik 1. örnek (m=250) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.	45
4.12	d = 40nm L=1 μm lik 2. örnek (m=25) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.	45
4.13	d = 40nm L=400 nm lik 3. örnek (m=10) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.	46
4.14	d = 40nm L=300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.	46
4.15	d = 40nm L=200 nm lik 5. örnek (m=5) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.	47
4.16	d = 40nm olan üç farklı boydaki L=10 μm (a), 400 nm (b) ve 200 nm (c) lik 3. örnek için oda sıcaklığında alınan M-H eğrilerinin karşılaştırılması.	48
4.17	Co nano tellere paralel ve dik pozisyondaki Mr/Ms oranı (a), koersif alan (b) ve prolate küresel örnekler için demagnetizasyon faktörünün (c) aspect ratio (boy/çap, m) ya göre grafiği.	49
4.18	$(dM/dH)_{H=0}$ (a) ve efektif anizotropi alanının (H_{eff}) (b) Co nano tellerin aspect ratio suna göre grafiği. Birbirine paralel iki magnetik tel arasındaki (ρ~0,4) magnetostatik etkileşme enerjisinin aspect ratio ya göre hesaplanan grafiği (c).	51

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo		Sayfa
4.1.	Elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle AAO içerisinde hazırlanan aynı çapta ve farklı uzunluktaki Co nano tellerin özellikleri.	27

1 GİRİŞ

Son zamanlarda meydana gelen baş döndürücü hızdaki teknolojik gelişmeler ve bu gelişmelerin göz kırptığı konular insanlık tarihinin altın çağını yaşamasına sebep olmaktadır. Kuşkusuz bu dönemde bilimin daha da ilerlemesini nano-teknolojideki yenilikler sağlayacaktır. Nano teknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanma kabiliyetini ifade eder. Kuantum fiziğinin etkileri ancak nano boyutlarda kendini aksettirmekte ve yeni yeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano boyutlarda kuantum fizik yasaları devreye girer ve malzemelerin optik, elektronik, manyetik özellikleri tamamıyla değişir.

Teknolojik uygulamalar açısından maddenin karakteristik özelliklerini belirlemek, özellikle elektrik, manyetik, ısıl ve optik özellikleri çok önemlidir. Son yıllarda nano boyutlarda pek çok farklı yapı hazırlanmaktadır. Üç boyutlu küresel Nano-tozlar (nanopowder) ve nano-parçacıklar (nanoparticle), iki boyutlu ince filmler, tek boyutlu nano-teller (nanowire), nano-tüpler (nanotube) ve nano-noktalar (nanodot) gibi hepside birbirinden farklı özelliğe sahip yapılar üzerinde bir yandan üretim teknikleri bir yandan da karakterizasyon çalışmaları hızla devam etmektedir.

Nano yapıları homojen ve özdeş yani yüksek simetri ve düzende elde edebilmek oldukça önemlidir. 100 nanometrenin altındaki boyutlarda endüstriyel amaçlı üretim için litografik yöntem ekonomik maliyetinin yanı sıra teknolojik açıdan da bazı problemler ortaya çıkarmaktadır. Yani teknik limitler zorlanmaktadır. Bundan dolayı nano-skalalarda alternatif üretim teknikleri araştırılmaktadır. Bu tekniklerin başında Anodik Alüminyum Oksit (AAO) kalıpların üretilmesi ve bu kalıpların içerisinde nano tellerin elektro-kimyasal yer değiştirme yöntemiyle büyütülmesi gelmektedir. Bu yöntem ile hazırlanan örneklerin alternatif diğer yöntemlere oranla daha ucuz ve hızlı, kontrol edilebilir gözenek boyutları,

periyodikliği, gözenekler arasındaki mesafenin ayarlanabilmesi, dikey kesitten bakıldığında gözeneklerin nano boyutlarda neredeyse kusursuz şekilde düzgün olarak kendiliğinden oluşması gibi pek çok avantajı vardır. Bu yöntemde gözenek boyutları çap ve silindir uzunluğu son derece homojen (mono disperse) dağılımlıdır ve gözenekler ideal silindir veya ideal altıgen (arı peteği) yapısına sahiptir [1–5]. Yukarıda bahsedilen bazı avantajları ile bu yöntem düzenli nano yapıların geniş bir yüzey alanı üzerinde oluşturulmasında bilinen optik litografi metotlarına göre daha umut vericidir.

Günümüzdeki ticari anodizasyon yöntemleri kullanılarak elde edilen geniş yüzeyli yapılarda gözeneklerin yapısı oldukça düzensizdir. Masuda ve ekibi [6], uygun deney koşulları belirleyerek düzgün altıgen gözenek yapılarını oluşturmayı başarmışlardır. Masuda ve ekibinin çalışmasından sonra nano tellerin içerisinde büyüyebileceği gözeneklerin hazırlanması, düzenliliğin kontrol edilebilmesi ve daha ileri nano yapıların üretilmesinde Anodik Alüminyum Oksit malzemelerin kalıp olarak kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu tür nano yapıların çok geniş teknolojik uygulama alanlarına sahip olması beklenmektedir. Örneğin ultra yüksek kapasiteli manyetik depolama aygıtlarından [7] güneş pillerine [8], karbon nano tüplerden [9] metalik-manyetik nano tellere [10] ve düzgün periyodik fotonik kristallere kadar pek çok alanda hızla çalışılmaya devam edilmektedir.

Özellikle bir boyutlu manyetik nano yapılar, ultra yüksek kapasiteli manyetik depolama aygıtlarında potansiyel uygulamalara sahiptir. Nano boyutlu manyetik yapıların, son yıllardaki gelişmelerin gösterdiğine göre 100Gbit/in^2 den daha fazla kayıt kapasitesine ulaşmasından dolayı, yüksek kapasiteli kayıt ortamı olarak kullanılması düşünülmektedir. Bu kayıt kapasitesi günümüzdeki ticari hard disklerden çok daha yüksektir (mevcut hard disklerde yaklaşık olarak bu rakam 3,7 GBit/in^2 dir.). Literatüre göre AAO kalıplar ısısal dengede, 10^{11}-10^{13} /cm^2 yoğunlukta düzenli altıgen gözenekli yapıda oluşmaktadır[11]. Manyetik nano-tellerin bir birim hücresi bir kayıt hücresi gibi davranış gösterir. Bu gibi özellikleri manyetik nano-tellerin hazırlanması için AAO yu ideal bir ortam yapmaktadır.

Önemini kısaca anlatmaya çalıştığımız gibi AAO içerisindeki manyetik nano teller ile yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Gerek üretim teknikleri gerekse de

elde edilen yapıların fiziksel özellikleri hakkında açıklanması gereken pek çok soru işareti vardır. Bizde bu çalışmamızda AAO yapının hazırlanması ve elektrokimyasal yollarla içerisinde manyetik Co nano tellerin büyütülmesinden kısaca bahsederek elde edilen yapıların manyetik özelliklerini inceledik.

Bu çalışmamızda sırasıyla örneklerin hazırlanması ve morfolojik yapısı ortaya konuldu. Ayrıca Anodik Alüminyum Oksit (AAO) yapı içerisine elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle Co nano yapıların hazırlanması anlatıldı. Hazırlama sürecinde etkili olan deney koşulları belirtildi. Daha sonraki bölümde manyetik karakterizasyon için gerekli olan bazı teorik altyapı bilgileri kısaca anlatılmaya çalışıldı. Dördüncü bölümde ayrıntılı şekilde deneysel FMR ve VSM sonuçları verildi. Elde edilen sonuçların grafikleri gösterilerek, bu grafiklerin malzemenin hangi özelliklerine bağlı olabileceği tartışıldı. Son bölümde hazırlanan Co nano tellerin deneysel sonuç ve analizleri manyetik özellikler açısından ayrıntılı olarak tartışıldı. Elde edilen bilgiler doğrultusunda bu tür malzemelerin özellikleri hakkında yorum ve tespitlerde bulunuldu.

2 GENEL BİLGİLER

Bu bölümde Anodik Alüminyum Oksit (AAO) yapının oluşturulması ve elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle kobalt nano-tellerin büyütülmesi ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Düzenli Co nano tel yapısının kristal yapısı ve faz özellikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Nano-tellerin hazırlanmasında genel olarak, çok katmanlı nano-tellerin hazırlanmasına da imkan veren elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem kimyasal çözeltide kullanılacak asidin cinsi, molar derişimi, çözelti sıcaklığı, uygulanma süresi, uygulanan voltajın büyüklüğü gibi pek çok farklı parametrenin bir anda kontrol edilmesini gerektirmektedir. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile farklı gözenek çapına sahip, farklı derinlikte, farklı yoğunlukta yapılar hazırlanabilir. Yani isteğe bağlı olarak uygulama alanı ve kullanılış amacına uygun yapılar elde edilebilir.

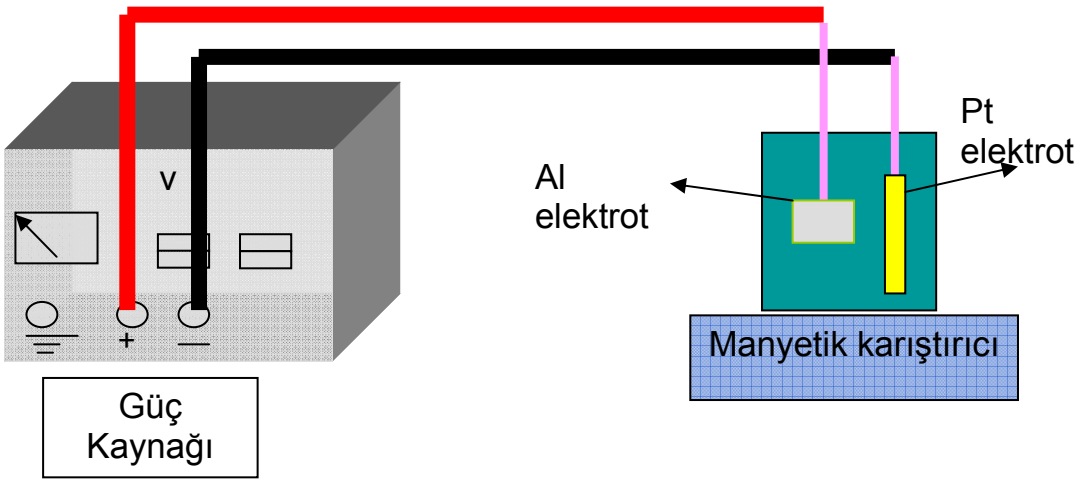
2.1 Anodik Alüminyum Oksit (AAO) Yapının Hazırlanması

Anodik oksidasyon yöntemi endüstride Al, Nb, Ta, Ti, W, Zr gibi metallerin yüzeylerinin elektrokimyasal olarak oksitlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu metaller üzerinde oluşturulacak oksit tabaka kalınlığı elektrokimyasal şartlara bağlı olduğu kadar metalin cinsine de bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemle hazırlanan alüminyum ve tantal teknolojik uygulamalar ve ticari anlamda büyük önem taşımaktadır.

Biz bu çalışmamızda bir boyutlu Ferromanyetik Co nano telleri yüksek simetri ve yoğunlukta elde edeceğimiz düzenli altıgen yapı için Al u seçtik. Alüminyumun hem manyetik olmaması hem de diğer metallere göre daha rahat bulunabilmesi, ucuz

olması, ayrıca yüksek simetride kendiliğinden düzenli altıgen yapılarının oluşturması kullanılacak metalin Al olarak seçilmesinde rol oynamıştır.

Masuda ve ekibi de AAO yapılarını benzer şekilde elde etmiştir[6]. Burada kısaca bahsetmek gerekirse; yüksek saflıktaki Al folyo (%99,999) 0,3 M oxalic asit kullanılarak yaklaşık 15 ^{0}C de ve 40 V dc potansiyel altında anodize edilmiştir. Birinci anodizasyon süresi oldukça uzun (17 saat) tutulan örnekler daha sonra 70 ^{0}C deki fosforik asit kromik asit karışımına alınarak, gözeneklerin düzenliliğinin artırılması ve oluşan düşük kaliteli oksit tabakasının kalkması sağlanmıştır. İkinci anodizasyon süresi 8 saat olarak ayarlanmıştır. Al ile gözenekli oksit yapı arasında kalan bölgede oksitlenmemiş Al tabakayı kaldırmak için kimyasal delme (etching) işlemi uygulanmıştır. Yumuşak bir delici çözeltide (%5 lik H_3PO_4) 5 dakika kadar bekletilerek gözeneklerin çapı (d) 40 nm olarak ayarlanmıştır. Bütün numunelerde gözenekler arası mesafe (center-to-center) ~105 nm dir.



Şekil 2.1. AAO yapının hazırlanması için kullanılan deneysel anodizasyon düzeneği.

Kullanılan deney düzeneğinin şematik bir gösterimi Şekil 2.1 de görülmektedir. Kobalt nano teller, oxalic asit kullanılarak 60 µm kalınlığında elde edilmiş olan AAO kalıp içerisinde dc elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle Co nano tellerin AAO içerisinde büyütülmesi için de Şekil 2.1 e benzer bir düzenek kullanılmıştır.

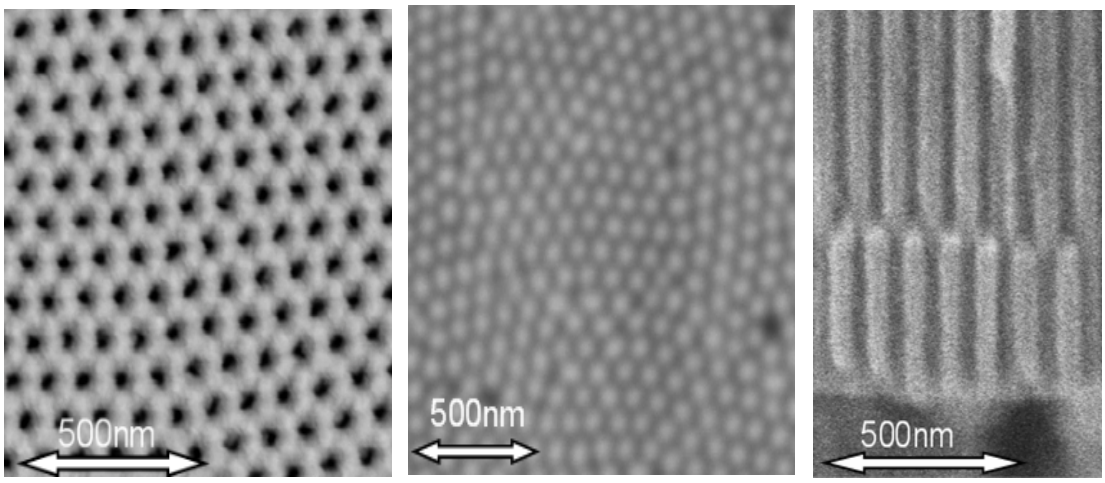
2.2 Manyetik Nano tellerin AAO içerisinde büyütülmesi

Kobalt nano tellerin hazırlanan AAO içerisinde büyültmesinden önce, elektriksel olarak iletkenliğini sağlamak amacıyla AAO yapının arka tarafı sputter kullanılarak ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra bu yapıyı kuvvetlendirmek amacıyla yine iyi iletken olan bakır ile daha kalın bir tabaka ile (yaklaşık olarak 1 μm) kaplanmıştır. Bu kaplama $CuSO_4$ çözeltisinde elektrokimyasal olarak yapılmıştır (pH=1, -0,1 $V_{Ag/AgCl}$, 10 dak). Elde edilen bakır yüzey uygun çözelti kullanılarak iyice temizlenmiş ve yine üç elektrotlu hücreye AAO gözenekler elektrolite gelecek şekilde konulmuştur (Şekil 2.1 e benzer). Co elektrodepozisyonuna başlamadan önce, hücre de-iyonize su ile doldurulmuş ve 10 dakika boyunca ultrasonik temizleyici ile temizlenmiştir. Böylece alttaş yüzeyinde homojen ve temiz bir kaplama olmasına çalışılmıştır.

Gözenekleri istenilen ölçüde oluşturulmuş ve iyice temizlenmiş olan AAO yapı içerisine Co nano teller üç elektrotlu hücrede sulu 100 g/l $CoSO_4$ ve 50 g/l H_3BO_3 çözeltisi ile büyütülmüştür. Elektrodepozisyon oda sıcaklığında ve Ag/AgCl referans elektrota göre -1.1 V sabit potansiyelde yapılmıştır. Nano teller normal şekilde Au elektrotun olduğu tabandan açık olan uca doğru gözeneklerin içerisinde büyütülmüştür. Nano tellerin ortalama boyu elektrodepozisyon süresince geçen yük miktarı ile kontrol edilmiştir. Bu şekilde çapları aynı (40nm) ve boyları farklı (0,2μm-10μm) olan beş farklı örnek hazırlanmıştır.

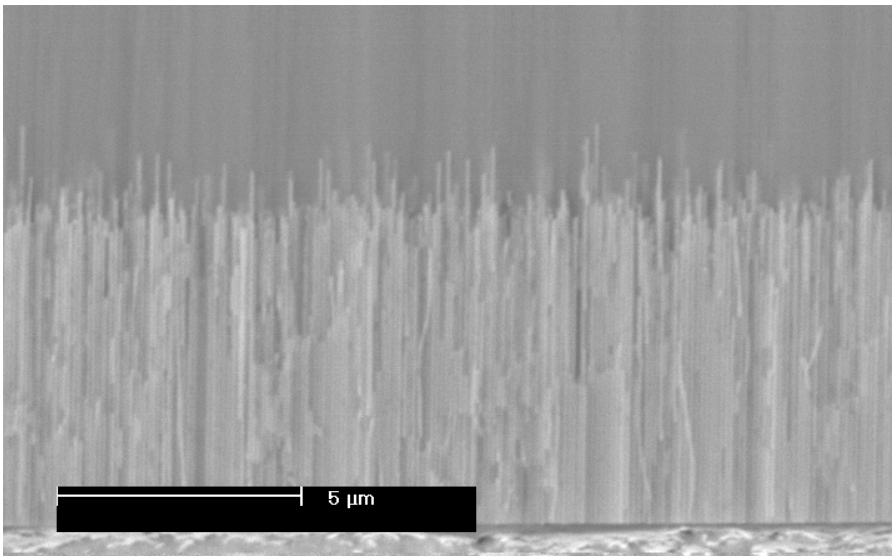
2.3 Örneklerin yapısal karakterizasyonu

Elde edilen örneklerin mikro-yapısal karakterizasyonu için, yüksek çözünürlükteki taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30) ile alınan görüntüleri Şekil 2.2 de görülmektedir.



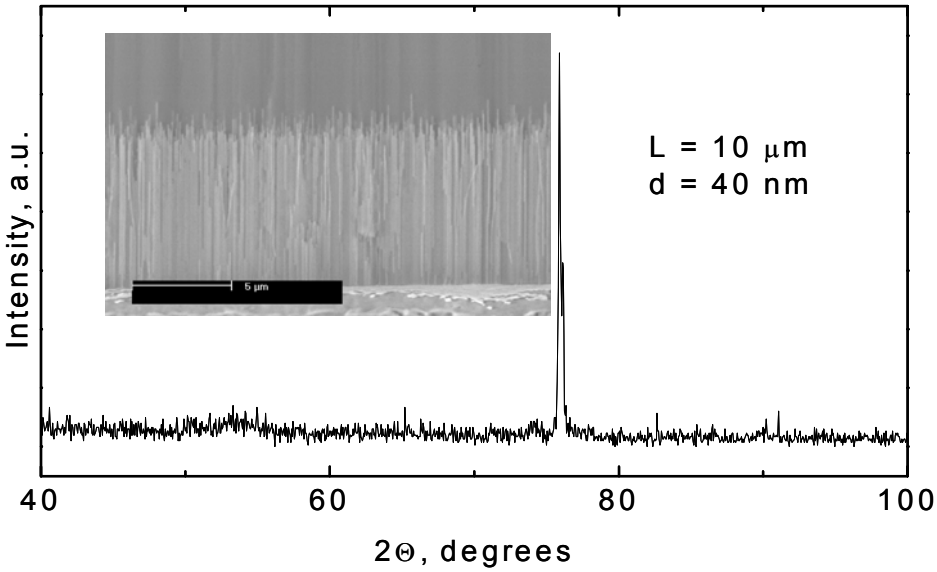
Şekil 2.2. AAO yapının yüksek çözünürlükteki SEM görüntüleri. (a) Gözenek çapları 40 nm olan AAO yapı, (b) Co nano teller büyütüldükten sonra, (c) dikey kesit görüntüleri.

Örneklerin dikey kesitten görüntüleri basit şekilde örnekler kırılarak çekilmiştir. Üstten topografik görüntü için önce parlatma (polishing) işlemi yapılmıştır. Şekil 2.2 de de açıkça görüldüğü gibi hazırlanan örnekler düzgün altıgen ve yeterince geniş alanda (birkaç μm^2) tek tip örnek boyutuna sahiptir. Topografik görüntüye dikkat edilirse doluluk oranı %90 lardan daha yukarı olmuştur. Çok az sayıda gözenek boş gibi görünse de bu durum kısa nano tellerin polish edilen yüzeyin altında kalmasından kaynaklanmaktadır. Dikey kesitten alınan görüntüler (Şekil 2.3) zaten doluluk oranının yüksek olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 2.3. d=40nm ve L=10µm lik Co nano tellerin AAO kalıp içerisindeki dikey kesitten yüksek çözünürlükteki SEM görüntüsü

Kobalt nano tellerin faz ve kristal yapısını anlamak için X ışınları kırınımı (XRD, Seifert 3000 PTS 4 – circle – diffractometer, Cu K_α, λ=1,5418 ^{0}A) θ-2θ alınmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. İçerisinde çapları d=40nm ve boyları L=10µm lik Co nano tellerin büyütüldüğü AAO kalıp ile alınan XRD sonucu.

XRD sonuçlarını içeren Şekil 2.4 de açıkça görüldüğü gibi $2\theta=75,9^0$ de şiddetli tek bir pik gözlenmiştir. Bu pikin (110) hcp yapısından mı yoksa (220) yüzey merkezli kübik (fcc) yapılı kobalttan mı geldiği henüz tam olarak belli değildir. Bu iki yansıma arasındaki fark $2\theta<0,1^0$ kadar küçüktür. Bulk Co için oda sıcaklığında denge durumunda sadece hcp yapı olduğu bilinmesine rağmen, nano boyutlardaki yapılarda veya ince filmlerde kobalt için fcc faz da görülebilmektedir [12]. Bu konuya ilişkin literatürde sadece hcp yapılı veya hcp ve fcc fazlarının karışımı olduğu iddia edilmektedir [13,14]. Bundan başka Şekil 2 den, düşük sinyal/gürültü oranına sahip olunması ile tek kristal yapıda olmadığını daha ziyade polikristal yapıda olduğunu anlayabiliriz. Co nano tellerin kesin olarak hangi yapıda olduklarını söyleyebilmek için daha fazla araştırma yapmak gerekmektedir. TEM ile birlikte elektron kırınımı (ED) veya X ışınları soğurma spektroskopisi (XAS) alınıp sonuçlar incelenerek Co nano tellerin yapısal karakterizasyonu hakkında detaylı ve güvenilir bilgi edinilebilir. Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir.

3 TEORİK İNCELEME

3.1 Ferromanyetizma Hakkında Genel Bilgiler

Manyetik maddeler, dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmasa bile kendiliğinden var olan net bir manyetik momente sahip olan maddelerdir [15]. Bu manyetik moment atomların çiftlenmemiş elektronlarından kaynaklanır. Ferromanyetizma elektron spinlerinden kaynaklanan bu manyetik momentlerin, düzenli yönelimine bağlı olarak uyumlu bir şekilde yerleşmiş olduklarını gösterir. Yani Ferromanyetizma da her bir atomun büyüklüğü μ olan kalıcı manyetik momentlerin bir düzen içerisine girmesidir. Klasik bir yaklaşımla, spinleri aynı yönde yönlendirebilmek için çok düşük sıcaklıklarda bile yüksek manyetik alanlara ihtiyaç vardır. Halbuki di-polar etkileşmeler bu kadar büyük iç manyetik alan doğurmazlar. O halde spinler arası etkileşme manyetik olmaktan çok elektrostatik temellidir. Bu etkileşmeye değiş-tokuş (exchange) etkileşmesi denir. N tane spinden oluşan bir sistem için Heisenberg tarafından önerilen değiş-tokuş etkileşme enerjisi;

$$U = -2J \sum_{p=1}^{N} \vec{S}_p . \vec{S}_{p+1} \qquad (3.1)$$

biçimindedir. Burada J komşu iki moment arsındaki değiş-tokuş etkileşme sabitini, $\vec{S}_p$ ise p. spini göstermektedir.

Ferromanyetizmanın önemli bir özelliği manyetik alana konulan bu tür maddelerin alan yönündeki net mıknatıslanmasının belli bir değerden sonra sabit bir M_0 değerini almasıdır. Bu sabit M_0 değerine doyum mıknatıslanması denir. Bu değer tüm spinlerin yöneliminin dışarıdan uygulanan manyetik alana paralel olması

durumundaki mıknatıslanmaya karşılık gelir ve her madde için belirleyici bir özellik gösterir.

Paramanyetik fazda manyetik duygunluk χ, Curie-Weiss yasasına göre;

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{C}{T - C\lambda} \tag{3.2}$$

şeklinde verilir. Burada C Curie sabiti, T sıcaklık ve λ da ortalama alan (mean field) sabitidir. Bu ifadeden de açıkça görüldüğü gibi manyetik duygunluğun değeri sıcaklık ile değişmektedir. Maddenin sıcaklığının artması mıknatıslanmasının düşmesi demektir. Yukarıdaki ifadeye göre duygunluğun sonsuza gittiği sıcaklığa Curie sıcaklığı denir ve T_c ile gösterilir. Bu sıcaklığın altında malzemede dışarıdan herhangi bir manyetik alan uygulanmasa bile komşu spinlerin oluşturacağı iç alan etkisiyle kendiliğinden bir mıknatıslanma oluşur. Curie sıcaklığı Ferromanyetik maddeler için belirleyici bir özelliktir. Yani, Curie sıcaklığı spinler arası etkileşmenin bozulduğu veya düzenin oluştuğu sıcaklığa karşı gelir.

3.2 Ferromanyetik Rezonans

Ferromanyetik rezonans tekniği kullanılarak manyetik malzemelerin özellikleri hakkında pek çok bilgi edinilebilir. Belirli bir sıcaklıktaki ferromanyetik malzeme statik bir **H** dış manyetik alanı içerisine yerleştirildiğinde, manyetik momentler malzemeye özgü karakteristik bir ω_0 frekansıyla presesyon hareketi yaparak denge durumuna geçerler. Dışarıdan uygulanan **H** statik manyetik alanına dik yönde uygulanan mikrodalganın frekansı ile manyetik momentlerin öz titreşim frekansları (Larmor frekansı) çakıştıkları anda bir güç soğurması olur. Soğurulan bu güç miktarı sadece malzemenin iç yapısına bağlı olmayıp aynı zamanda dışarıdan uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne ve yönelimine de bağlıdır. Manyetik momentlerin presesyon frekansı ω_0 ile **H** arasında maddenin yapısıyla da ilişkili olan bir bağıntı vardır. Bu bağıntı kullanılarak; malzemenin manyetik yapısını belirleyen

değiş-tokuş etkileşme parametresi, hacimsel (bulk) anizotropi enerji yoğunluğu, yüzey anizotropi enerji yoğunluğu, spektroskopik yarılma faktörü, kristal anizotropisi, durulma zamanları ve benzeri parametreler belirlenebilir [16].

Sistemin ω_0 öz frekansı sadece iç manyetik enerjilere değil, aynı zamanda uygulanan **H** statik manyetik alanına da bağlıdır. Dispersiyon (dağılım) bağıntısı olarak adlandırılan ω_o ile **H** arasındaki ilişkinin sonucunu veren ifade ile malzemenin manyetik özelliklerini karakterize eden parametreleri belirlemek mümkündür.

Ferromanyetik örneklerde alternatif manyetik duygunluğun enine bileşenleri oldukça büyüktür. Bunun nedeni manyetik alan içerisindeki ferrromanyetik maddenin mıknatıslanmasının, aynı alan değerindeki paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasından çok daha büyük olmasıdır. Alternatif alan manyetik duygunluk ifadesi;

$$\chi = \chi_1 - i\chi_2 \tag{3.3}$$

biçiminde tanımlanır. Burada χ_1 ve χ_2 sırasıyla manyetik duygunluğun gerçek ve imajiner bileşenlerini gösterirler [17–19]. Manyetik duygunluğun her iki bileşeni de sistemin manyetik parametrelerinin ve alternatif manyetik alanın frekansının ve genliğinin fonksiyonudurlar.

Şayet mikrodalga etkileştiği maddenin her yerine homojen olarak nüfus etmiş ise (örneğin boyutları girginlik derinliğinden <skin depth> küçük ise), iyi bir yaklaşıklık ile örneğin birim hacim başına mikrodalgadan soğurduğu güç [20];

$$\langle P \rangle = \frac{1}{2}\omega\chi_2 h_1^2 \tag{3.4}$$

biçiminde verilir. Burada ω mikrodalganın frekansını, $\mathbf{h_1}$ ise mikrodalganın manyetik alan bileşeninin genliğini göstermektedir. Maddenin içerisindeki

mikrodalga homojen kabul edilebileceğinden, örnek tarafından soğurulan toplam güç bu ifadenin örnek hacmi üzerinden alınacak integraline eşittir.

$$\langle P \rangle = \int_V \langle P \rangle \, dV = \frac{1}{2} \omega h_1^2 \int_V \chi_2 \, dV \tag{3.5}$$

burada açıkça görüldüğü gibi soğurulan güç ifadesi yalnızca manyetik duygunluğun imajiner bileşenini içermektedir.

Örnek kalınlığı girginlik derinliğinden fazla olduğu durumlarda hem mikrodalganın manyetik alan bileşeni malzeme içerisinde değişir hem de soğurulan enerjiye manyetik duygunluğun her iki bileşeninden de katkı gelir [21].

Ferromanyetik malzemelerde bir diğer önemli konu numunenin geometrik şeklidir. Mıknatıslanma büyük olduğundan, örneğin demagnetizasyon alanının (mıknatıslanmadan kaynaklanan ve mıknatıslanmaya ters yönde ortaya çıkan iç alandır) büyüklüğü;

$$\vec{H}_{de} = -\tilde{N}\vec{M}_{de} \tag{3.6}$$

ile verilir ve değeri çoğu kez uygulanan alanla karşılaştırılabilecek büyüklüktedir. Burada $\vec{M}_{de}$ ilgili doğrultudaki mıknatıslanmanın bileşeni ve $\tilde{N}$ ise uygulanan alan doğrultusuna karşı gelen ve örneğin geometrisine bağlı olarak değişen demagnetizasyon faktörü olup;

$$\tilde{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \qquad \text{ve} \qquad N_x + N_y + N_z = 4\pi \tag{3.7}$$

şartını sağlar.

Ferromanyetizma ya katkıda bulunan çiftlenmemiş elektron spinleri arasındaki değiş-tokuş etkileşme enerjisi, çizgi genişliğine neden olan ve Ferromanyetik elektronlarda oldukça kuvvetli olması beklenen di-polar genişlemenin etkisini büyük oranda yok edecek biçimde, çizgi daralmasına neden olur. Bu nedenle uygun koşullarda Ferromanyetik rezonans çizgileri beklenenden çok daha keskin bir şekilde ortaya çıkar.

3.3 Mıknatıslanma için genel hareket denklemi

Ferromanyetik malzemelerde toplam (makroskopik) mıknatıslanma olan M, birim hacimdeki tüm manyetik momentlerin toplamından ibarettir. Yani

$$\vec{M}=\sum_i \vec{\mu}_i \tag{3.8}$$

biçimindedir. Manyetik momentlerin özdeş oldukları durumda spektroskopik yarılma faktörü olan γ tüm spinler için aynı olur. Dolayısıyla **H** dış manyetik alanı içerisindeki **M** mıknatıslanma vektörüne etki eden tork bilindiği gibi [19];

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\left[\vec{M},\vec{H}\right] \tag{3.9}$$

denklemi ile verilir. Burada sadece dış manyetik alan dikkate alınmıştır. Ancak gerçek sitemlerde iç anizotropik manyetik alanlar ve spinler arası (spin-spin) manyetik etkileşmeler ile spin-örgü etkileşmeleri gibi daha birçok yerel etkileşme söz konusudur. Bu etkileşmeler de yukarıdaki denklemin sağına dış manyetik alana ilave terimler olarak eklenmelidir. Bu terimlere ilave olarak mıknatıslanmanın ilelebet presesyon hareketi yapamayacağı prensibine dikkate alarak çeşitli biçimlerde ifade edilen yani sönümü tanımlayan terimler eklenmelidir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlar;

i) Landau-Lifshthitz tipi sönüm terimi (Heinrich 1985)

$$-\frac{\lambda}{M_0^2}\vec{M}\times\vec{M}\times\vec{H}_{etkin} \tag{3.10}$$

ii) Gilbert tipi sönüm terimi (Frait 1985)

$$-\frac{\alpha}{M_0^2}\vec{M}\times\frac{d\vec{M}}{dt} \tag{3.11}$$

iii) Bloch-Bloembergen tipi sönüm terimi (Bloembergen 1950)

$$-\frac{M_{x,y}}{T_2}-\frac{M_z-M_0}{T_1} \tag{3.12}$$

biçiminde fenomenolojik olarak tanılanmaktadır. Burada λ, α, T_1 ve T_2 sönüm parametreleri ve durulma zamanlarını karakterize ederler ve dolayısıyla rezonans eğrisinin çizgi genişliği üzerinde etkilidirler. Her üç sönüm terimi de soğurma enerjisinde yaklaşık olarak aynı etkiyi gösterirler. Dolayısıyla amaca göre herhangi birisi kullanılabilir.

Spin-örgü durulma zamanı T_1 (boyuna durulma zamanı) uyarılmış düzeydeki elektronların tekrar taban enerji seviyesine geçmeleri için geçen süredir. T_2 ise spin-spin etkileşmesi olup enine durulma zamanına karşılık gelmektedir. Ferromanyetik örnekler için spin-spin durulma zamanı magnon-magnon etkileşmelerini içerir. Ferromanyetik örneklerde spinler birbirlerine çok yakın oldukları için manyetik karakterli spin-spin etkileşmesi oldukça şiddetlidir. İlk bakışta bu etkinin eğri genişliğinde kendisini şiddetli bir biçimde göstermesi beklenir. Halbuki Ferromanyetik örneklerde soğurma eğrisi oldukça dardır. Örneğin Yittrium Iron

Garnet (YIG) tek kristali için çizgi genişliği 1 Gauss civarındadır [22]. Bunun nedeni spinler arasındaki exchange etkileşmesidir. Bu etkileşme elektriksel karakterli olup manyetik etkileşmeler ile kıyaslanamayacak kadar şiddetli olduğundan bu etki çizgilerde bir daralmaya neden olarak spin-spin etkileşmelerinden kaynaklanan genişlemeyi bastırır. Bu olaya exchange narrowing denir.

3.4 Rezonans koşulunun türetilmesi

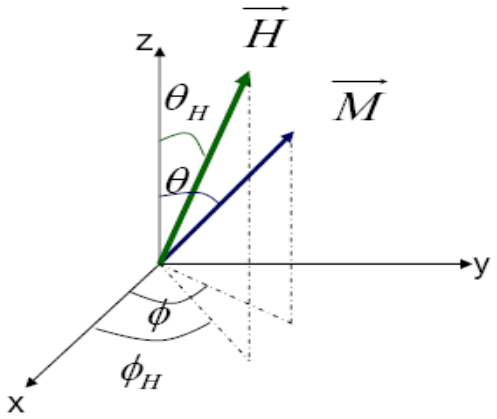
Mıknatıslanma için genel tork denklemi denklem 3.9 da verildiği gibidir. Şimdilik sönüm terimlerini dikkate almamaktayız. Küresel koordinat sisteminde mıknatıslanma vektörü ve dış manyetik alanın bileşenleri;

$$\begin{cases} M_x = M.\ \sin\theta.\ \cos\varphi \\ M_y = M.\ \sin\theta.\ \sin\varphi \\ M_z = M.\ \cos\theta \end{cases} \tag{3.13}$$

ve

$$\begin{cases} H_M(\text{radial}) = H_x \sin\theta\ \cos\varphi + H_y \sin\theta\ \sin\varphi + H_z \cos\theta \\ H_\theta(\text{polar}) = H_x \cos\theta\ \cos\varphi + H_y \cos\theta\ \sin\varphi - H_z \sin\theta \\ H_r(\text{azimuthal}) = -H_x \sin\varphi + H_y \cos\varphi \end{cases} \tag{3.14}$$

ifadeleri ile verilir.



Şekil 3.1. H dış manyetik alanı altındaki toplam mıknatıslanması **M** olan sistem için koordinat eksen takımının gösterimi.

M toplam mıknatıslanma vektörünün zamanla değişimi kendi bileşenleri cinsinden

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{\partial M_x}{\partial t}\hat{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t}\hat{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t}\hat{k} \qquad (3.15)$$

dir ve aynı zamanda denklem 3.9 dan

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\left[\vec{M},\vec{H}_{eff}\right] \qquad (3.16)$$

Olduğu bilinmekte idi. Burada dış manyetik alanı $\mathbf{H_{eff}}$ şeklinde göstererek diğer anizotropi alanlarının da bu terimin içerisine eklendiği anlatılmak istenmiştir. Denklem 3.16 nın sağ tarafındaki vektörel çarpma işlemi açılırsa;

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\left[\vec{M},\vec{H}_{eff}\right] = -\gamma\begin{pmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ H_x & H_y & H_z \end{pmatrix}$$
$$= -\gamma\left[\hat{i}\left(M_yH_z - M_zH_y\right) - \hat{j}\left(M_xH_z - M_zH_x\right) + \hat{k}\left(M_xH_y - M_yH_x\right)\right] \tag{3.17}$$

elde edilebilir. O halde mıknatıslanmanın z yönündeki bileşeni için denklem 3.17 den

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma(M_xH_y - M_yH_x) \tag{3.18}$$

olur. Diğer yandan denklem 3.13 ten ,

$$M_z = M\cos\theta \Rightarrow \frac{dM_z}{dt} = -M\dot{\theta}\sin\theta \tag{3.19}$$

idi. Burada $\dot{\theta}$ ile θ nın zamana göre türevi anlatılmak istenmiştir. Denklem 3.18 deki ve 3.19 daki toplam mıknatıslanmanın z yönündeki bileşeninin zamana göre türevleri birbirine eşit olmalıdır.

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = -\gamma(M_xH_y - M_yH_x) = -M\dot{\theta}\sin\theta \tag{3.20}$$

burada M_x ve M_y değerlerini de denklem 3.13 den yerine yazarsak;

$$- M\dot{\theta}\sin\theta = - \gamma(M\sin\theta \cos\varphi H_y - M\sin\theta \sin\varphi H_x) \tag{3.21}$$

elde edilir. θ nın zamana göre değişimi için;

$$\dot{\theta} = \gamma(\cos\varphi H_y - \sin\varphi H_x) \tag{3.22}$$

Parantez içerisindeki ifade H_φ ye eşittir (denklem 3.14). Öyleyse;

$$\dot{\theta} = \gamma H_\varphi \tag{3.23}$$

elde edilir. Benzer şekilde φ nin zamana göre değişimi için;

$$\dot{\varphi} \sin\theta = - \gamma H_\theta \tag{3.24}$$

bulunur. θ ve φ açılarının zamana göre değişimleri oldukça önemlidir. Hareket denklemi için;

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \gamma H_\varphi \\ \frac{d\varphi}{dt}\sin\theta &= - \gamma H_\theta \end{aligned} \tag{3.25}$$

elde edilir.

Termodinamik denge durumunda mıknatıslanma vektörü $\vec{M}$, toplam efektif manyetik alan yönünü tercih eder. Toplam efektif manyetik alan serbest enerji yoğunluğunun (F) türevi şeklinde verilir.

$$\vec{H}_M = -\frac{\partial F}{\partial M} \qquad \left\{\vec{H}_M = -\vec{\nabla} F\right\} \tag{3.26}$$

Dikkat edilirse H_θ ve H_φ bu eşitlikte yer almaz. Denge durumunda H ın θ ve φ bileşenleri olmaz. Öyleyse denge durumunda; (minimum enerji ilkesi gereği)

$$\begin{aligned} F_\theta &\equiv \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \\ F_j &\equiv \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned} \tag{3.27}$$

olmalıdır.

Bu denklemleri analitik olarak çözebilmek için bazı özel durumları göz önüne almalıyız. Öncelikle sistem tam olarak denge durumunda değil de, denge durumu etrafında çok küçük salınımlar yapsın. Bu durumda denklem (3.26) doğru olmaz. Buna göre;

$$\begin{aligned} H_\theta &= -\frac{F_\theta}{M} \\ H_\varphi &= -\frac{F_\varphi}{M\sin\theta} \end{aligned} \tag{3.28}$$

Denge durumundan çok küçük ötelemeler için

$$\begin{aligned} \delta\theta(t) &= \theta(t) - \theta_0 \\ \delta\varphi(t) &= \varphi(t) - \varphi_0 \end{aligned} \tag{3.29}$$

olmak üzere

$$\begin{aligned} F_\theta &= F_{\theta\theta}\delta\theta + F_{\theta\varphi}\delta\varphi \\ F_\varphi &= F_{\varphi\theta}\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \end{aligned} \tag{3.30}$$

Burada $F_{\theta\theta}$, $F_{\varphi\varphi}$ ve $F_{\theta\varphi}$ ifadelerinden kasıt sırasıyla θ ya göre iki kere türev, φ ye göre iki kere türev ve önce θ sonra da φ ye göre türev anlamına geliyor. Yazım kolaylığı açısından kısaltılmıştır. ($F_{\theta\theta}=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2}\right)_{\theta=0}$)

Denklem (3.30), (3.27) ve (3.25) birlikte ifade edilirse;

$$\begin{aligned} F_\theta &= \frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\dot{\varphi} = F_{\theta\theta}\delta\theta + F_{\theta\varphi}\delta\varphi \\ F_\varphi &= -\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\dot{\theta} = F_{\varphi\theta}\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \end{aligned} \tag{3.31}$$

ve sapmalar çok küçük olduğundan $\begin{pmatrix} \dot{\varphi}=\delta\dot{\varphi} \\ \dot{\theta}=\delta\dot{\theta} \end{pmatrix}$ alınabilir. ($\frac{d\delta\theta}{dt}=\frac{d(\theta-\theta_0)}{dt}=\frac{d\theta}{dt}$)

$$\begin{aligned} \frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\delta\dot{\varphi} &= F_{\theta\theta}\delta\theta + F_{\theta\varphi}\delta\varphi \\ -\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\delta\dot{\theta} &= F_{\varphi\theta}\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \end{aligned} \tag{3.32}$$

ω frekans olmak üzere $\delta\theta, \delta\varphi = e^{i\omega t}$ önerilirse;

$$\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}(i\omega\,\delta\varphi) = F_{\theta\theta}\delta\theta + F_{\theta\varphi}\delta\varphi$$
$$-\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}(i\omega\,\delta\theta) = F_{\varphi\theta}\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \qquad (3.33)$$

ve buradan da

$$0 = F_{\theta\theta}\delta\theta + \left(F_{\theta\varphi} - i\omega\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\right)\delta\varphi$$
$$0 = \left(F_{\varphi\theta} + i\omega\frac{M\sin\theta_0}{\gamma}\right)\delta\theta + F_{\varphi\varphi}\delta\varphi \qquad (3.34)$$

Bu denklem sisteminin çözümü için katsayılar determinantı sıfır olmalıdır.

$$F_{\varphi\theta}^{\;2} - F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} + \frac{\omega^2}{\gamma^2}M^2\sin^2\theta_0 = 0 \qquad (3.35)$$

Buradan rezonans koşulu elde edilmiş olur.

$$\omega_0 = \gamma H_{eff} = \frac{\gamma}{M\sin\theta_0}\left\{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\varphi\theta}^{\;2}\right\}^{1/2}$$
$$\left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2\sin^2\theta}\cdot\left\{\frac{\partial^2 F}{\partial\theta^2}\cdot\frac{\partial^2 F}{\partial\varphi^2} - \left(\frac{\partial F}{\partial\theta}\frac{\partial F}{\partial\varphi}\right)^2\right\} \qquad (3.36)$$

3.5 Manyetik Nano teller İçin Enerji İfadesi

Sistemi tarif eden serbest enerjiyi doğru şekilde yazabilmek ve rezonans koşulunda (3.36) bu enerji ifadesini doğru şekilde kullanmak son derece önemlidir. En genel olarak manyetik sistemlerde görülen bazı anizotropi enerjileri aşağıda verilmiştir.

$$F=F_z+F_{de}+F_{mc}+F_{me}+F_{ex}+F_d+\ldots \qquad (3.37)$$

Bu anizotropi enerjilerini daha da arttırmak mümkündür ancak burada sadece en önemlileri alınmıştır. Bu denklemde sırasıyla terimler;

F_z = zeeman enerjisi (θ (M,H) ya bağlı)

F_{de} = demagnetizasyon alanı (yüzey magnetik yüklerinden)

F_{mc} = magneto kristal anizotropi enerjisi

F_{me} = magneto elastik (strain) anizotropi

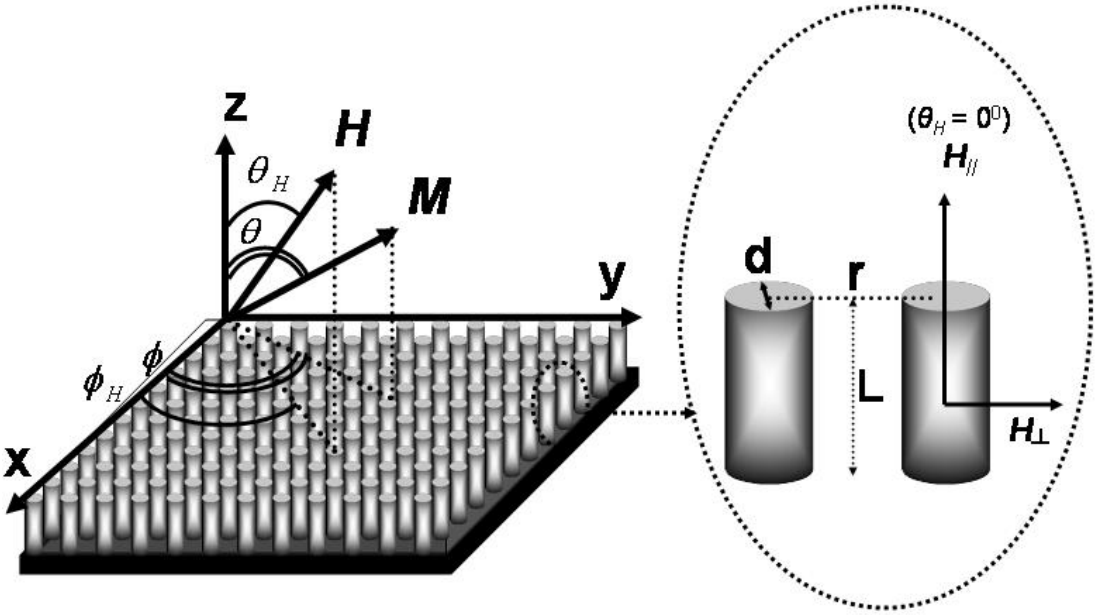
F_{ex} = Değiş tokuş (Exchange) enerjisi

F_D = Domain duvarı (domain wall) enerjisi

İfadelerini tarif etmektedir. Bu enerji türlerinin her birisi kendine özgü ağırlıkta toplam enerjiye katkı sağlar. Sistemi tarif ederken eklenecek her bir enerji terimi toplam enerji ifadesine pertürbe bir katkı sağlar. Bizim çalıştığımız örneklerde sisteme uygun olan enerji ifadesi aşağıda verilecektir (Denk. 3.38).

Nano teller için deneysel ve teorik koordinat sistemleri, dc manyetik alan ve toplam magnetizasyon vektörü Şekil 3.2 de görülmektedir. Film yüzeyine dik olarak hazırlanan Co nano teller sanki AAO kalıp yokmuş gibi gösterilmiştir. Bu şekilde manyetik olmayan ve mıknatıslanmaya hiçbir katkısı bulunmayan AAO yapının içerisinde deneylerde asıl teşkil eden manyetik Co nano tellerin daha rahat görülmesi amaçlanmıştır. Şeklin sağ tarafında birbirine paralel iki nano telin büyütülmüş resmi görülmektedir. Burada nano teller için çap d, uzunluk L ve iki nano tel arasındaki

mesafe r ile gösterilmiştir. Dış manyetik alanın nano tellere göre olan doğrultusunun paralel (θ_H=0) ve dik (θ_H=90) olduğu iki farklı özel durum gösterilmiştir.



Şekil 3.2.AAO içerisinde elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi ile büyütülen Co nano teller için örnek ile dış manyetik alan arasındaki eksen takımını göstermektedir.

Homojen dağılımlı Ferromanyetik nano tellerden oluşmuş bu sistem için serbest enerji yoğunluğu;

$$F = -MH\left(\sin\theta \sin\theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos\theta \cos\theta_H\right) + K_{eff} \sin^2\theta \quad (3.38)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki birinci terim örneğin Zeeman enerjisi ve ikinci terim nano teller için efektif anizotropi enerjisidir. (θ,ϕ) ve (θ_H,ϕ_H) küresel koordinat sisteminde toplam magnetizasyon vektörü **M** ile uygulanan dış manyetik alan **H** arasındaki açıdır. K_{eff} ise efektif uniaxial anizotropi terimidir ve

$$K_{eff} = \pi M^2\left(1 - 3f\right) + K_U \quad (3.39)$$

şeklinde verilir. Bunlardan başka diğer anizotropi terimlerini de bu ifadeye eklemek mümkündür. Ancak sistem üzerinde en etkili olan enerji terimleri bunlardır ve diğerlerinin katkısı ihmal edilebilir mertebededir. Denklem 3.39 daki birinci terim birbirine paralel manyetik nano teller arasındaki magnetostatik etkileşmeden kaynaklanan enerji terimidir ve açısal bağımlılığı veya dış manyetik alnının şiddetine bağımlılığı yoktur, yani her örnek için sabit değer alır. K_U ile verilen ikinci terim ise tel ekseni ile simetri ekseni arasındaki ikinci seviyeden bazı ilave uniaxial anizotropi terimlerini içermektedir. Birbirine tamamen paralel olarak dizilmiş manyetik nano teller için doldurma faktörü f;

$$f = \left(\pi d^2 / 2\sqrt{3}\, r^2\right) \tag{3.40}$$

şeklindedir. f doldurma faktörü artarsa, yani nano tellerin çapları büyür ve nano teller arasındaki mesafe azalırsa, magnetizasyon için tercihli olan kolay yön, tel eksenine göre paralelden dike doğru değişir. (Bu durumda örnek sürekli ince film şekline dönüşür.)

Denge durumu için $F_\theta \equiv \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$ koşulu daha önceden belirtilmişti. Bu durumda Denklem 3.38 ile verilen serbest enerjinin θ ya göre türevini alırsak;

$$F_\theta = -MH\left(\cos\theta \sin\theta_H \cos(\varphi-\varphi_H) - \sin\theta \cos\theta_H\right) + K_{eff} \sin 2\theta = 0 \tag{3.41}$$

elde edilir. Rezonans koşulu denkleminde (dispersiyon bağıntısı, Denklem 3.36) F serbest enerjisinin gerekli olan birinci ve ikinci türevleri alınıp yerine yazılır, ve de mıknatıslanmanın hareket denklemini Bloch- Bloembergen tipi sönüm terimiyle (Denklem 3.12) birlikte kullanırsak;

$$\left(\omega_0/\gamma\right)^2 = \left(H\cos(\theta - \theta_H) + H_{eff}\cos(2\theta)\right)\times\left(H\cos(\theta - \theta_H) + H_{eff}\cos^2\theta\right) + \left(1/\gamma T_2\right)^2 \tag{3.42}$$

olur. Burada $\left(\omega_0/\gamma\right) = g\mu_B H$ ile verilen dış dc manyetik alandaki mıknatıslanmanın Larmor frekansı ve efektif manyetik alan ile verilen ifade,

$$H_{eff} = 2\pi M_S\left(1 - 3f\right) + \left(2K_u/M_s\right) \tag{3.43}$$

olup Denklem 3.38 deki anizotropi enerjisinden türetilmiş efektif anizotropi alanıdır. Bu efektif alan ifadesine dikkat edilirse; $f \rightarrow 0$ durumunda izole edilmiş tek bir tel, $f \rightarrow 1$ durumunda ise sürekli bir film şeklini almaktadır.

4 DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

AAO kalıp içerisinde Co nano teller dc elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi kullanılarak çapları aynı boyları farklı olan 5 farklı numune şeklinde sentezlenmiştir. Özellikle ultra yüksek kapasiteli manyetik kayıt cihazlarında kullanılması planlanan bu yapıların tel boyuna olan bağımlılığı araştırılmıştır. Yüzeyin dikine kayıt yapabilmek ve okuyabilmek için nano tellerin boyları belirleyici bir parametre olarak karşımıza çıkar. Nano skaladan başlayarak mikron mertebelerine kadar tel boyları Tablo 4.1 deki gibi değiştirilmiştir.

Tablo 4.1 Elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle AAO içerisinde hazırlanan aynı çapta ve farklı uzunluktaki Co nano tellerin özellikleri.

Co-Nanotel	Çap (d) (nm)	Boy (L)	Aspect Ratio (L/d)
Örnek1	40	10 μm	250
Örnek 2	40	1 μm	25
Örnek 3	40	400nm	10
Örnek 4	40	300nm	7,5
Örnek 5	40	200nm	5

Elde edilen numunelerin manyetik karakterizasyonunu yapabilmek için iki farklı ölçüm tekniği kullanılmıştır. Bunlardan birincisi dinamik (ac) mıknatıslanmayı ölçen Ferromanyetik Rezonans tekniği (FMR) ve diğeri ise dc mıknatıslanmayı ölçen titreşim yoluyla mıknatıslanmayı ölçme tekniğidir (VSM). Her iki teknik de oldukça zengin ve anlamlı sonuçlar veren, maddelerin manyetik karakterizasyonu yapılırken en çok başvurulan yöntemlerdir. FMR için Bruker marka X-bant (9.8GHz) ESR cihazı, VSM için ise Quantum Design PPMS cihazı kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında (~300 K) yapılmıştır. Alınan sonuçlar ve bunların grafikleri aşağıda verilmektedir.

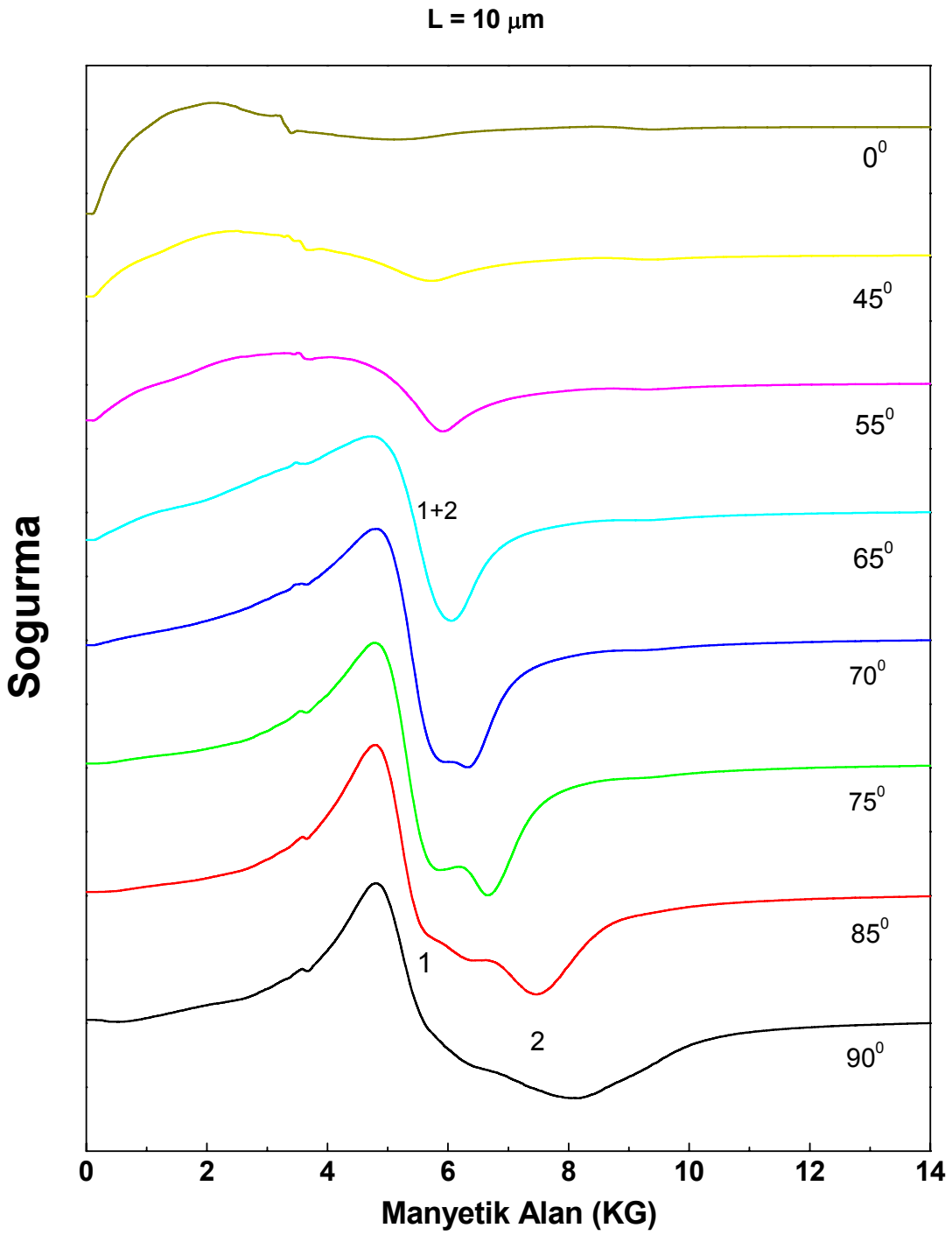
4.1 Ferromanyetik Rezonans Ölçümleri

Ferromanyetik rezonans tekniği kullanılarak örneklerin dinamik mıknatıslanması incelenmiştir. FMR tekniği ile bu gibi örneklerde iki farklı geometride ölçüm yapılmaktadır. Bunlardan birincisi statik dış manyetik alanın film düzlemine dik olduğu Out of Plane Geometri (OPG) ve diğeri de statik dış manyetik alanın film düzlemine paralel olduğu In Plane Geometri (IPG) dir. Bu iki farklı oryantasyonda ölçümler yapılarak malzemelerin anizotropik davranışları analiz edilir. Genel olarak IPG de anizotropik davranış görebilmek için hazırlanmış olan örneklerin tek kristal yapıda olmaları beklenir. Bizim hazırladığımız nano teller de IPG geometride herhangi bir anizotropi görülmemiştir, sadece şiddet değişimi vardır. Buda birbirine paralel düzenli yapıda silindirik manyetik teller için beklenen bir sonuçtur.

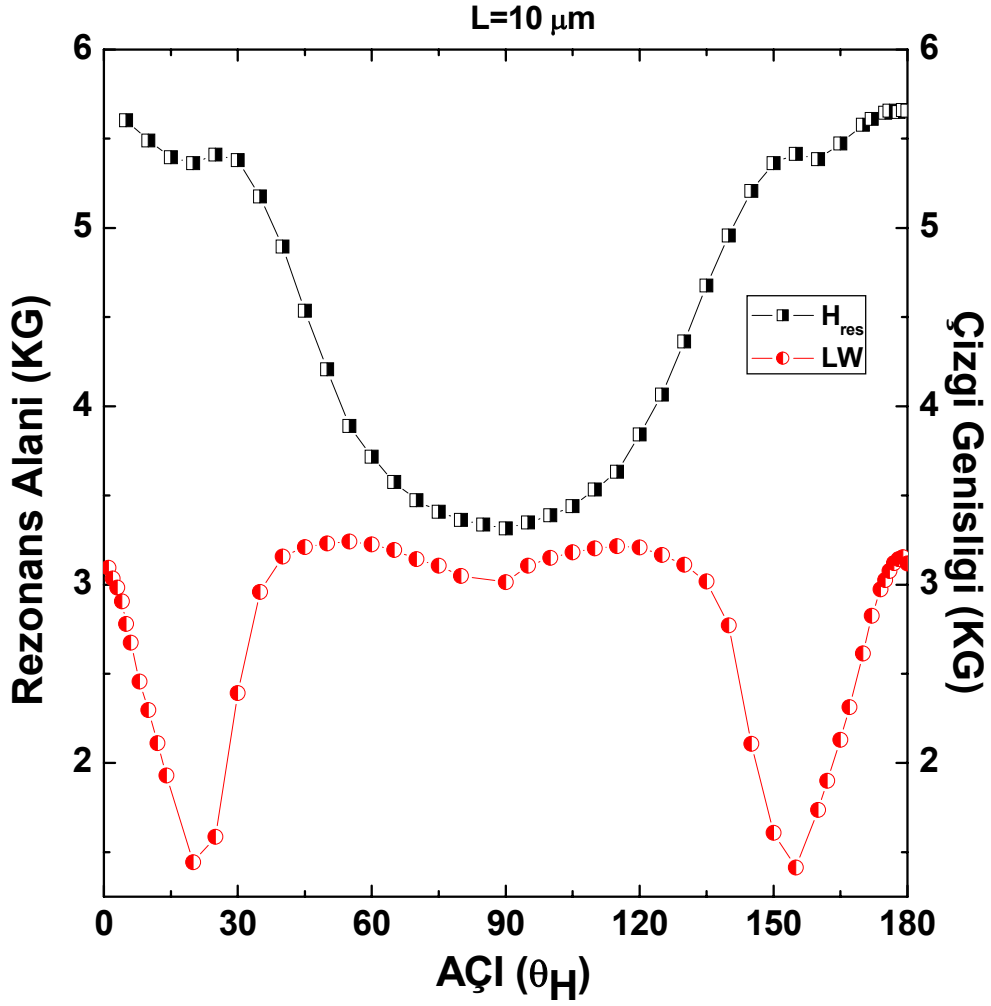
Çapları aynı boyları farklı olan AAO içerisindeki Co nano tellere ait OPG geometride alınan FMR spektrumları aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Burada film düzlemine paralel olan pozisyon 90 derece ve dik olan pozisyon da 0 derece olarak isimlendirilmiştir. Co nano teller film düzlemine dik olarak büyütüldüğünden, bu durumda film düzlemine paralel pozisyon (90 derece) tel eksenine göre dik olan pozisyona ve film düzlemine dik olan pozisyon da (0 derece) tel eksenine paralel olan pozisyona karşılık gelmektedir. Yani açısal derecelendirme silindirik nano tellerin eksenine göre yazılmıştır.

Silindirik yapıdaki manyetik nano teller için beklenen rezonans alan değerleri tel eksenine dik olan pozisyonda daha büyük ve paralel olan pozisyonda daha küçük olmasıdır. Bu durum deneysel olarak ta gözlenmiştir. 10 μm lik 1. örnek için 65-45 dereceler arasında tek bir pik gözlenirken (S_1+S_2) diğer açılarda iki pik gözükmektedir (Şekil 4.1). Orta açılarda birinci spin wave mod ile ikinci spin wave mod üst üste gelmektedir. 1. örnek için FMR rezonans alan değeri tel eksenine göre paralelden dike doğru gidildikçe artmaktadır. Pik genişliği önce azalıp sonra tekrar artmaktadır. Sağ tarafta görülen açılar nano tellerin uzun ekseninin dış manyetik alanla yaptığı açılardır. 3400G civarında görülen ufak soğurma piki kaviteden gelen referans pikimizdir. Yatay eksen KG olarak kısaltılan Kilo Gauss birimindedir.

Boyu 10 μm olan birinci örneğimiz için, Şekil 4.2 ye dikkat edilirse OPG de 90 derecelik simetri gözükmektedir. Yani 0–90 ile 90–180 dereceler arasındaki rezonans alanları ve çizgi genişliği simetrik olmaktadır. Bu zaten silindirik yapıdaki manyetik nano teller için beklenen sonuçtur. Diğer yandan IPG de herhangi bir anizotropi görülmemektedir ve buraya alınmamıştır. Açısal değişim nano tellerin eksenine göre verilmiştir. Üstte siyah renkli olarak rezonans alanının (H_{res}) açısal değişimi, altta kırmızı renkte çizgi genişliği (Line Width, LW) değerlerinin açısal değişimi görülmektedir. Her iki değişim de 90 derecelik simetriye sahiptir.



Şekil 4.1. d = 40nm L = 10 μm lik 1. örnek (m=250) için oda sıcaklığında alınan OPG deki FMR spektrumları.

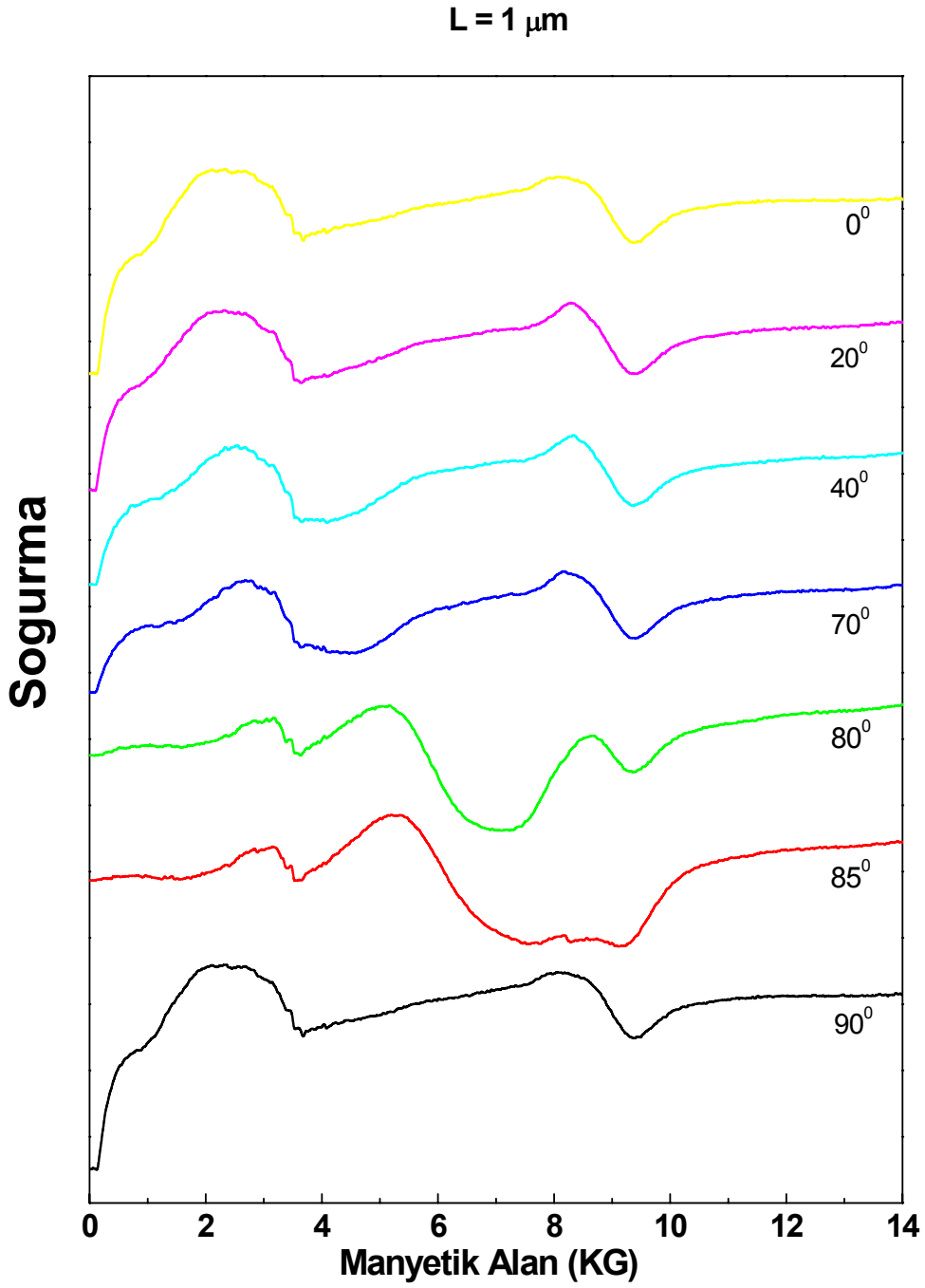


Şekil 4.2. d = 40nm L = 10 μm lik 1. örnek (m=250) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri.

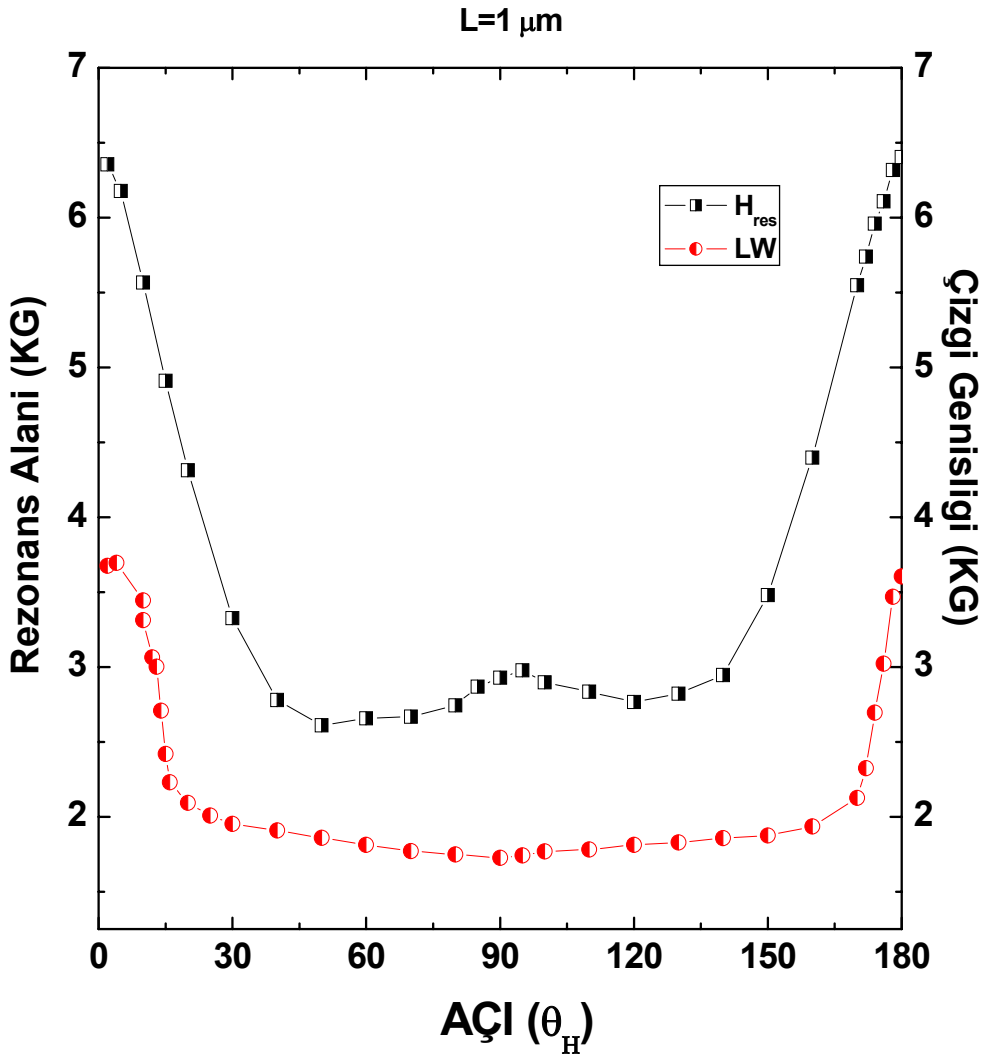
Şekillerde örneklerin oda sıcaklığındaki FMR rezonans alanlarının uygulanan dış manyetik alanla yaptığı açıya bağımlılığı görülmektedir.1 μm lik 2. örnek için (Şekil 4.3) orta açılarda birinci spin wave mod ile ikinci spin wave mod üst üste gelmektedir. Yine 2. örnek için de FMR rezonans alan değeri tel eksenine göre paralelden dike doğru gidildikçe artmaktadır. Pik genişliği önce azalıp sonra tekrar artmaktadır. Sağ tarafta görülen açılar nano tellerin uzun ekseninin dış manyetik alanla yaptığı açılardır. Dış manyetik alanın tellere dik olduğu pozisyonda (θ=90) iki adet spin wave mod varken orta açılarda bunlar birleşmekte ve tek moda inmektedir.

Boyu 1 μm olan ikinci örneğimiz için, Şekil 4.4 e dikkat edilirse OPG de 90 derecelik simetri gözükmektedir. Yani 0–90 ile 90–180 dereceler arasındaki rezonans alanları ve çizgi genişliği simetrik olmaktadır. Açısal değişim nano tellerin eksenine göre verilmiştir. Üstte siyah renkli olarak rezonans alanının açısal değişimi, altta kırmızı renkte çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi görülmektedir. Her iki değişim de 90 derecelik simetriye sahiptir.

Şekil4.2 ve 4.4 de manyetik alanın tel ekseni ile yaptığı açı artarken rezonans alan değerinin de arttığı görülmektedir. Bu artış 10 μm lik örnek için yavaşça olurken 1μm lik örnek için dik pozisyonun yakınlarında hızlıca olmaktadır. 10 ve 1 μm lik bu örnekler için gözlenen rezonans piki dış manyetik alana çok şiddetli şekilde bağlıdır ve güçlü anizotropi sergilemektedir.



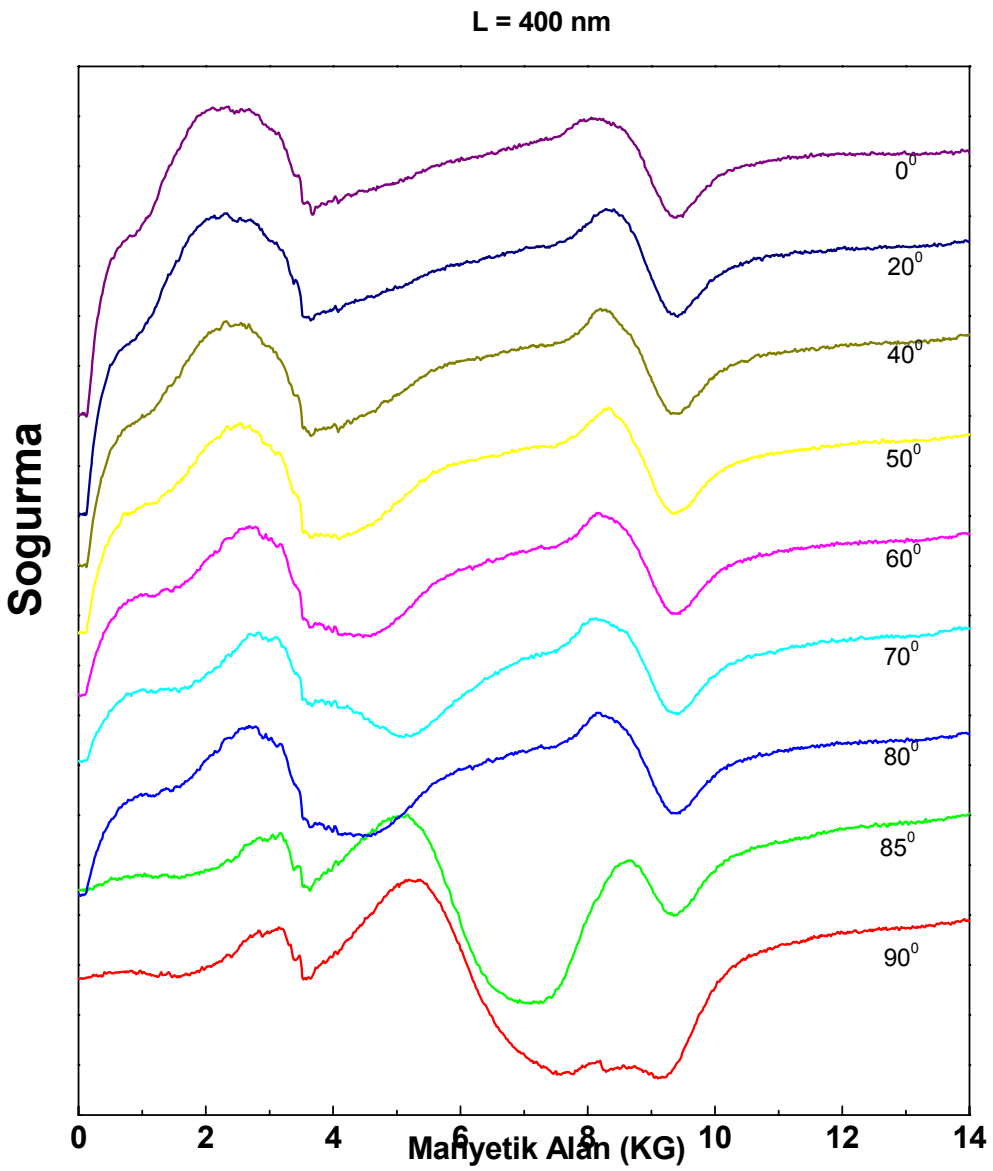
Şekil 4.3. d = 40nm L = 1 μm lik 2. örnek (m=25) için alınan OPG deki FMR spektrumları.



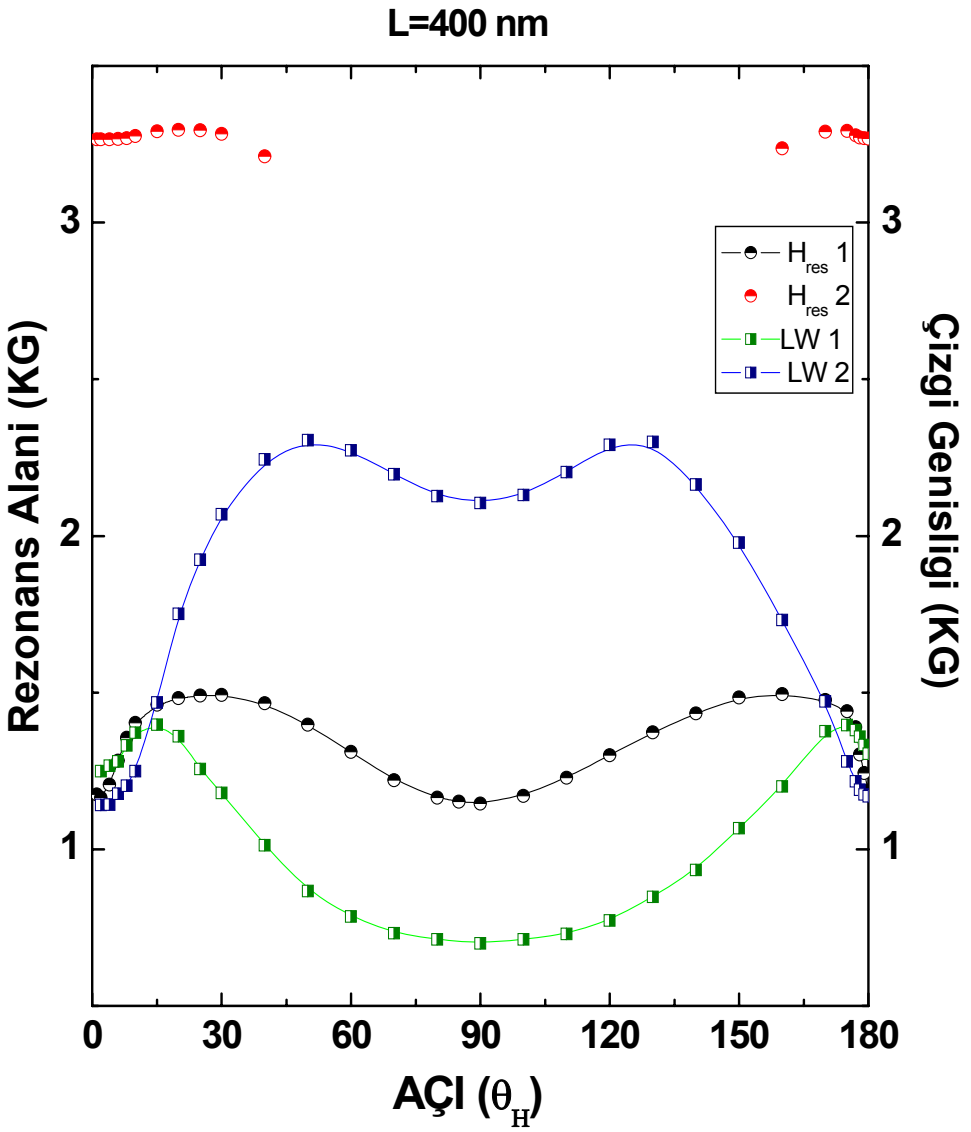
Şekil 4.4. d = 40nm L = 1 μm lik 2. örnek (m=25) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri.

Nano skalaya gidildikçe FMR spektrumları da değişmektedir. 400 nm boyundaki 3. örnek için dış manyetik alanın tellere dik olduğu pozisyonda (θ=90) üç adet spin wave mod varken orta açılarda bunlardan ikisi birleşmekte ve iki moda inmektedir veya şiddeti zayıflamaktadır (Şekil 4.5). Ayrıca bütün örnekler için 8 KG yakınlarında kaviteden etkilenme başlamaktadır. Bu örnek ve daha kısa olan örneklerde sinyal şiddeti iyice zayıflamış olduğundan 9 KG yakınlarındaki oksijen piki de iyice belirginleşmeye başlamıştır. Sağ tarafta görülen açılar nano tellerin uzun ekseninin dış manyetik alanla yaptığı açılardır

L = 400 nm olan örneğe ait rezonans alanının ve çizgi genişliğinin açısal değişimi Şekil 4.6 da görülmektedir. En üstte kırmızı renkli olarak 2. pike ait rezonans alanının açısal değişimi, onun hemen altında mavi renkte 2. pikin line width değerlerinin açısal değişimi görülmektedir. Ortada siyah renkte ve en altta yeşil olarak sırasıyla birinci pikin rezonans alanı ve çizgi genişliği değişimi görülmektedir. Bütün değişimler beklendiği gibi 90 derece simetriye sahiptir. Bazı açılarda rezonans alanı ve çizgi genişliği genişlik değerleri okunamamıştır. Bu durum örneklerden gelen sinyalin zayıf olmasından ve bazı ara açılarda modların rezonans alan değerlerinin birbirlerine çok yaklaşmasından veya üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.5. d = 40nm L = 400 nm lik 3. örnek (m=10) için alınan OPG deki FMR spektrumları.

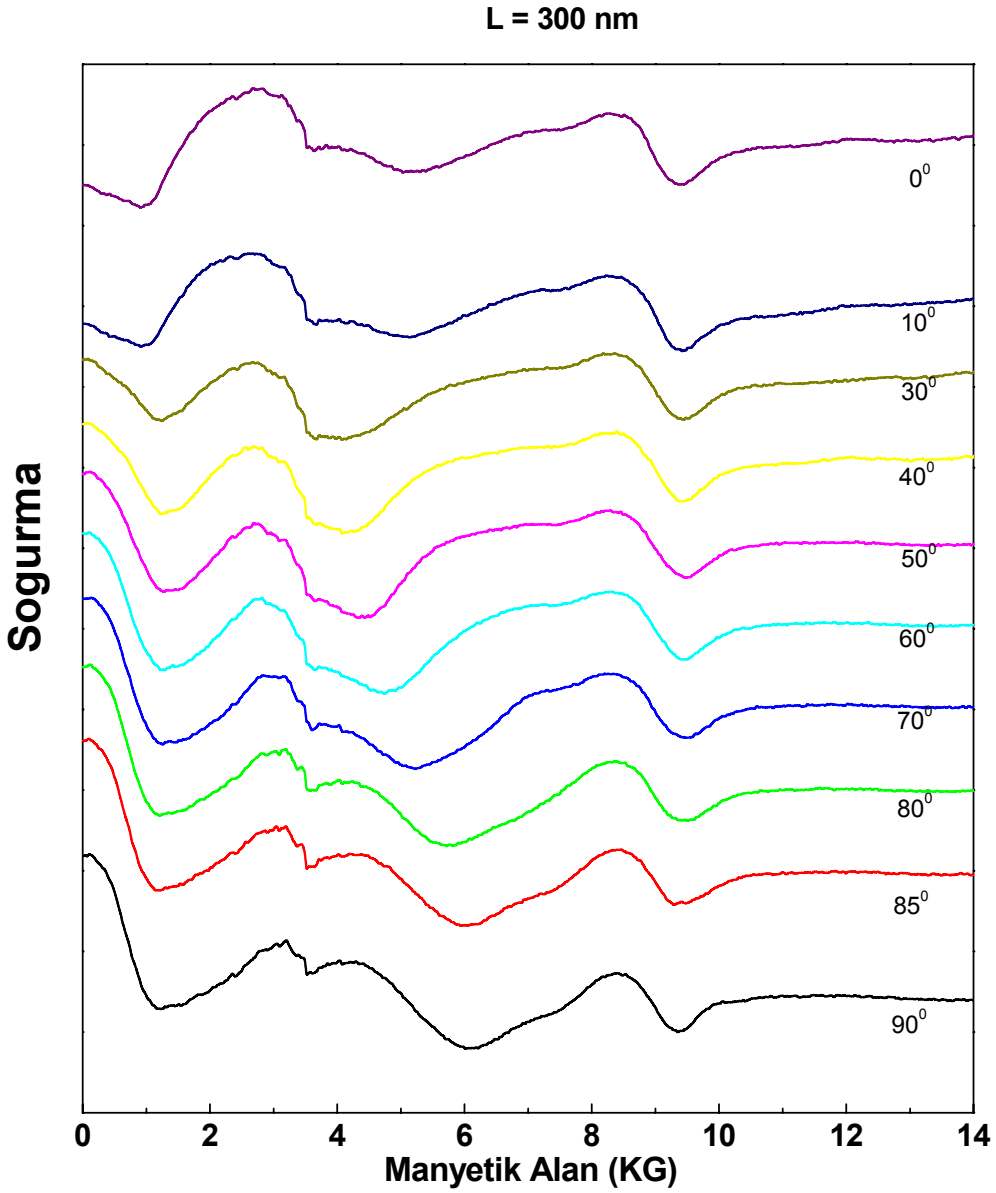


Şekil 4.6. d = 40nm L = 400 nm lik 3. örnek (m=10) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerleri.

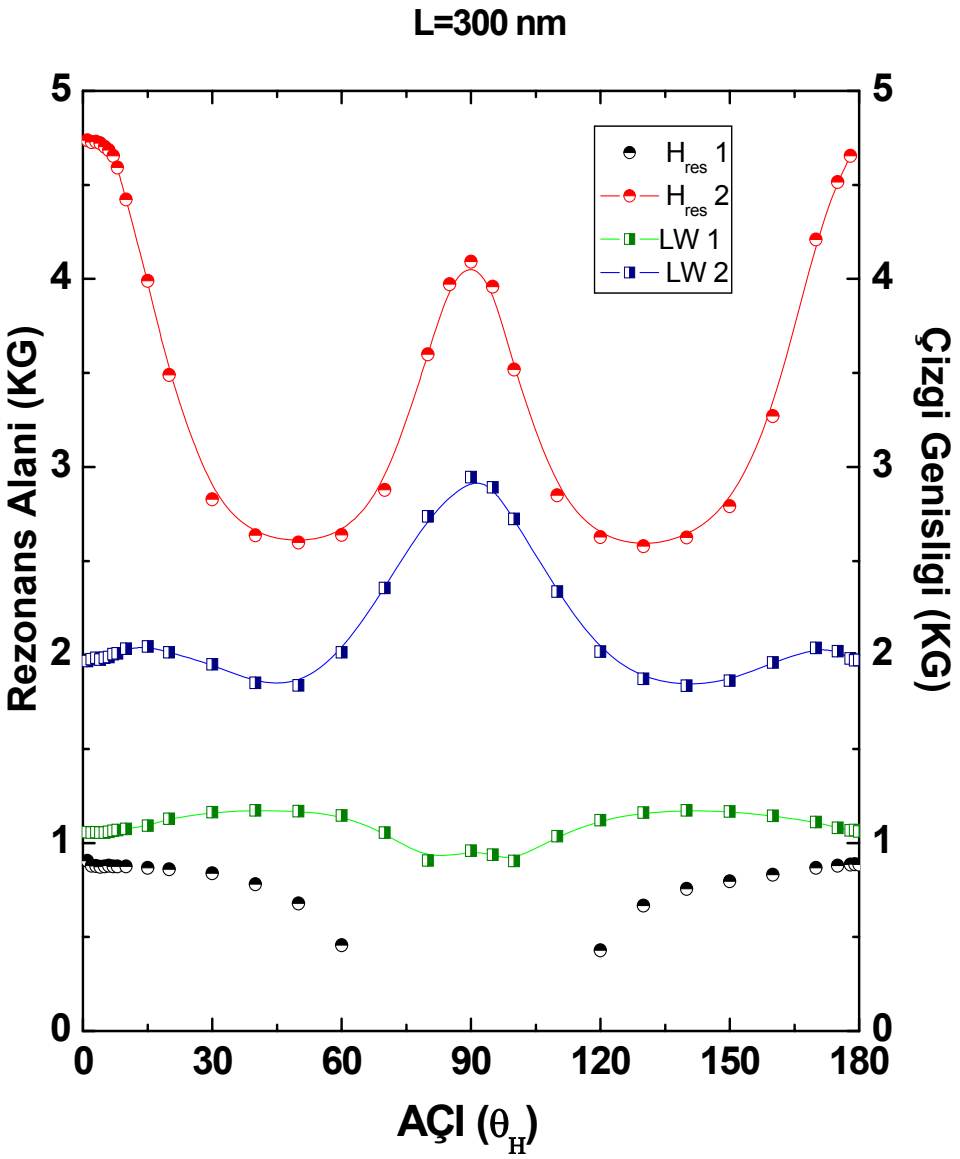
Şekil 4.7 de 300 nm boyundaki örnek için FMR spektrumu görülmektedir. 10 μm ve 1 μm lik ilk iki örnek için paralel ve dik pozisyonun yakınlarında iki mod gözükmekteydi (Şekil 4.1 ve 4.3). Daha küçük boyutlara gidilince, yani 400 nm lik üçüncü örnekte dik pozisyonun yakınlarında üç mod gözükmüştü. Boyca daha da kısa olan 300 nm lik 4. örnekte ise yeniden iki mod gözükmektedir. Bu durumda nano tellerin boyları kısaldıkça görülen modların sayısı artar diyemeyiz.

Boy/çap oranına dikkat edilirse bu durum anlaşılabilir. 300 nm lik örnek için aspect ratio m=7,5 dir. Yani nano teller sanki sonsuz uzun silindir davranışı değil de bir disk davranışı kazanmaya başlamışlardır. Bu durum boyu daha da kısa olan 5. ve son örnekte de görülmektedir. Aspect ratio su büyük olan ilk iki örnek de ise modlar nano telin ekseni boyunca birbirinin üzerine gelecek şekilde oluşmuş olabilirler. Bu da şayet varsa bile ilave modların sistemin çözünürlük gücü oranında görülememiş olmasını sağlayabilir. İlk örneklerde görülen piklerin geniş olmasının sebeplerinden birisinin de bu olması beklenir.

Şekil 4.8 de yine açısal değişim nano tellerin uzun eksenine göre verilmiştir. En üstte yeşil renkli olarak 2. pike ait rezonans alanının açısal değişimi, onun hemen altında mavi renkte 2. pikin çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi görülmektedir. Ortada kırmızı renkte ve en altta siyah olarak sırasıyla birinci pikin rezonans alanı ve çizgi genişliği değişimi görülmektedir. Bazı açılarda birinci pikin değerleri okunamamıştır. Boyu 300nm olan örnekte artık şiddet iyice zayıflamış görülmektedir. Birinci modun sinyali alanın artış veya azalış yönelimine bağlı olarak negatif alan bölgesine kaymış gözükmektedir.



Şekil 4.7. d = 40nm L = 300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için alınan OPG deki FMR spektrumları.



Şekil 4.8. d = 40nm L = 300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi.

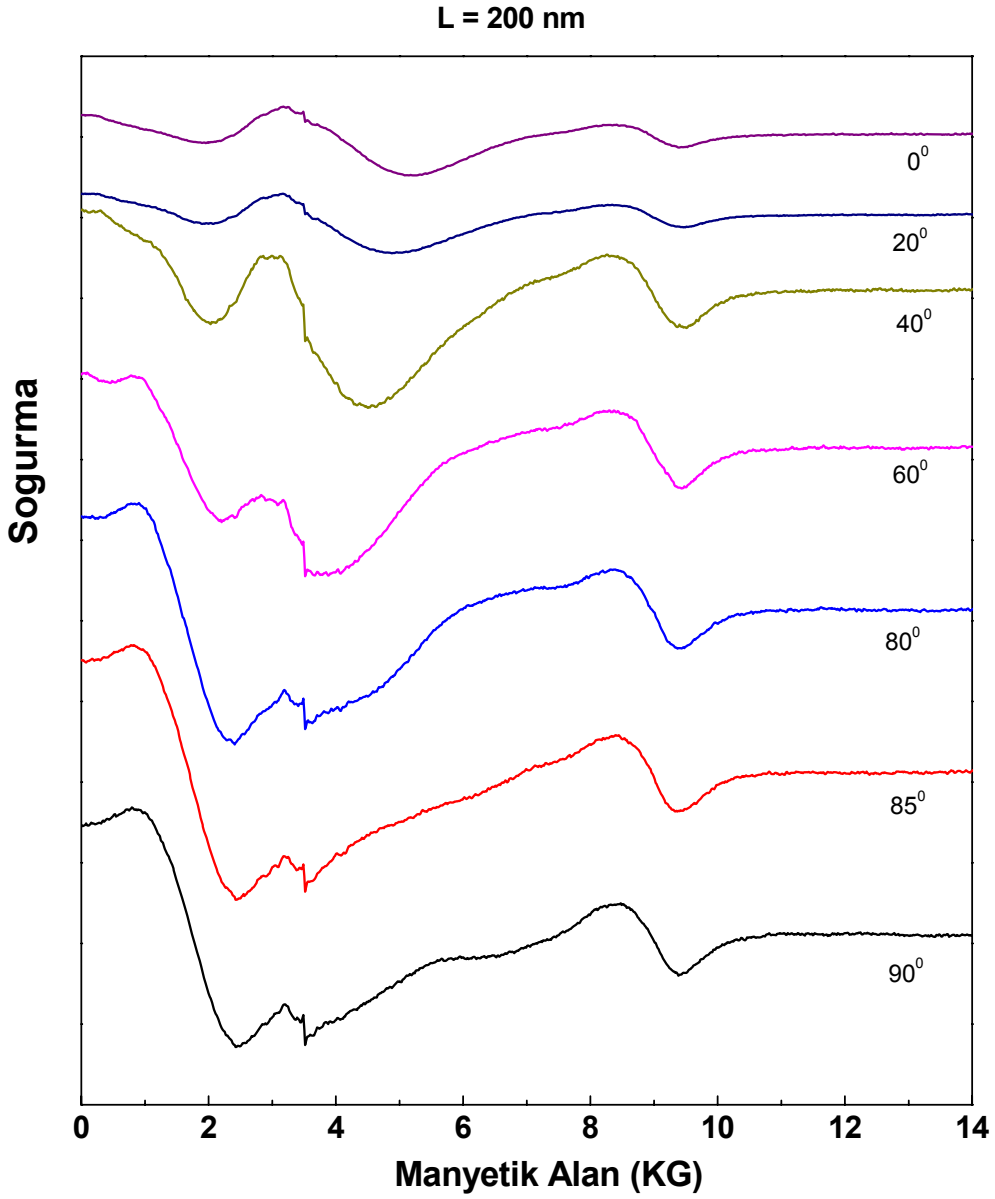
200 nm boyundaki son örnek ise 300 nm ile aynı davranışı sergilemektedir (Şekil 4.9). Fakat bu durumda ikinci modun şiddeti dış manyetik alanın tel eksenine dik olduğu pozisyonda oldukça zayıftır. Sağ tarafta görülen açılar nano tellerin uzun ekseninin dış manyetik alanla yaptığı açılardır. Dış manyetik alanın tellere dik olduğu pozisyonda (θ=90) iki adet spin wave mod görülmektedir.

Şekillerden spin wave spektrumlarının nano tellerin boyları kısaldıkça ayrılıp belirginleştiği ve bütün yönlerde düşük alan bölgesinde spektrumda bozukluk olduğu görülmektedir. Bunun nedeni manyetik alanın sıfırlanamaması (cihazın sature olmaması) veya teller arasındaki dipolar etkileşmeden kaynaklanan antiferromanyetik rezonans olabilir.

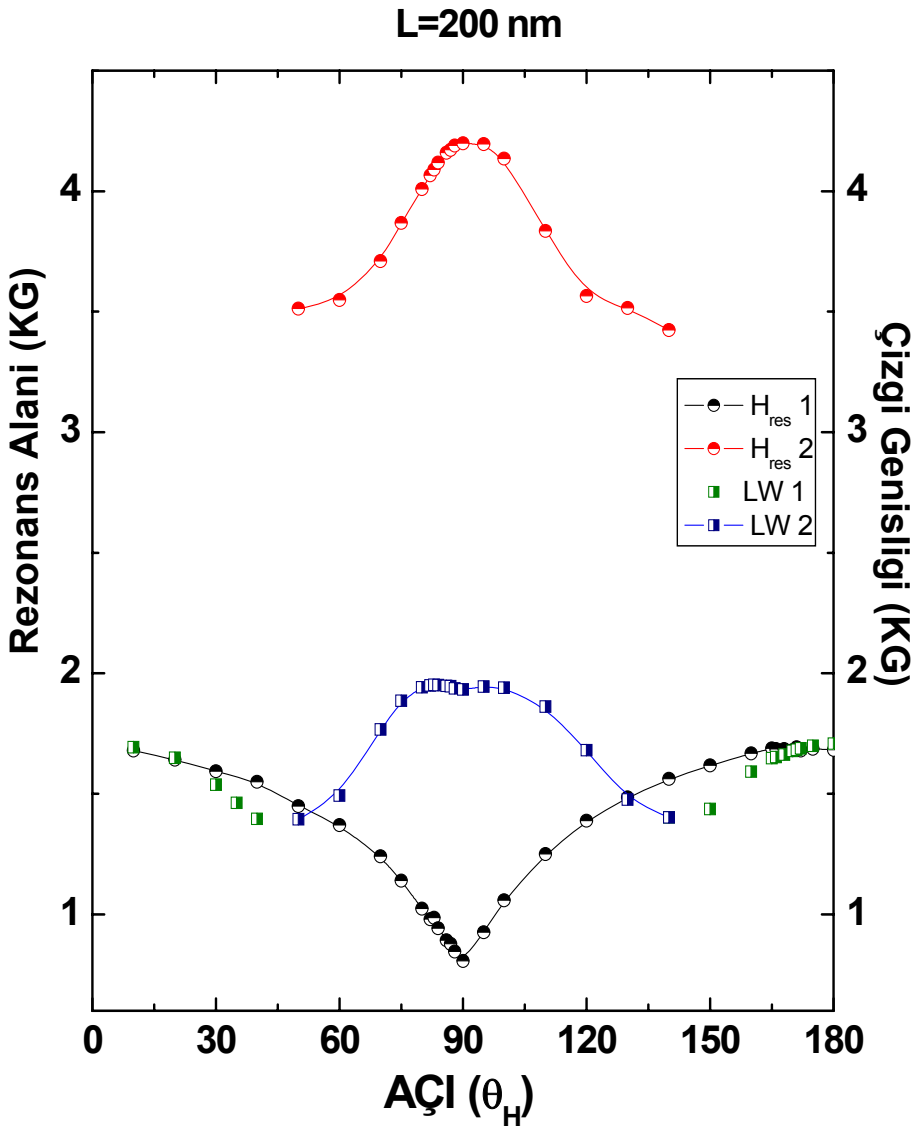
Açısal değişim nano tellerin eksenine göre verilmiştir (Şekil 4.10). En Üstte mavi renkli olarak 2. pike ait rezonans alanının açısal değişimi, onun altında siyah renkte 2. pikin çizgi genişliğinin açısal değişimi görülmektedir. Yeşil renkte ve en altta kırmzı olarak sırasıyla birinci pikin rezonans alanı ve çizgi genişliği değişimi görülmektedir. Bazı açılarda birinci pikin değerleri okunamamıştır.

Nano boydaki tellere ait rezonans alanının açısal değişim grafikleri Şekil 4.6, 4.8 ve 4.10 da görülmektedir. Piklerin karakteristik rezonans alan değerleri özellikle dik pozisyonda güçlü değişim göstermektedir. 400 nm lik örnek için 1. rezonans alan değeri diğerlerinden daha küçüktür.

Yine bu şekillerde örneklere ait çizgi genişliği de (line width) görülmektedir. Her bir örnek için çizgi genişliği rezonans alanı ile benzer değişim göstermektedir. Çizgi genişliği 10 ve 1 μm lik örnekler için dik pozisyonun yakınlarında hızlıca değişirken 400, 300 ve 200 nm lik örnekler için yavaşça değişmektedir. Çizgi genişliğinin bu tarz örneklerde deneysel spektrumlardan okunması oldukça zordur. Rezonansa yakın bölgelerde soğurma başladıktan sonra sistemin durulması için gereken manyetik alan değeri çoğu zaman tahmini olarak okunmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.9. d = 40nm L = 200 nm lik 5. örnek (m=5) için alınan OPG deki FMR spektrumları.

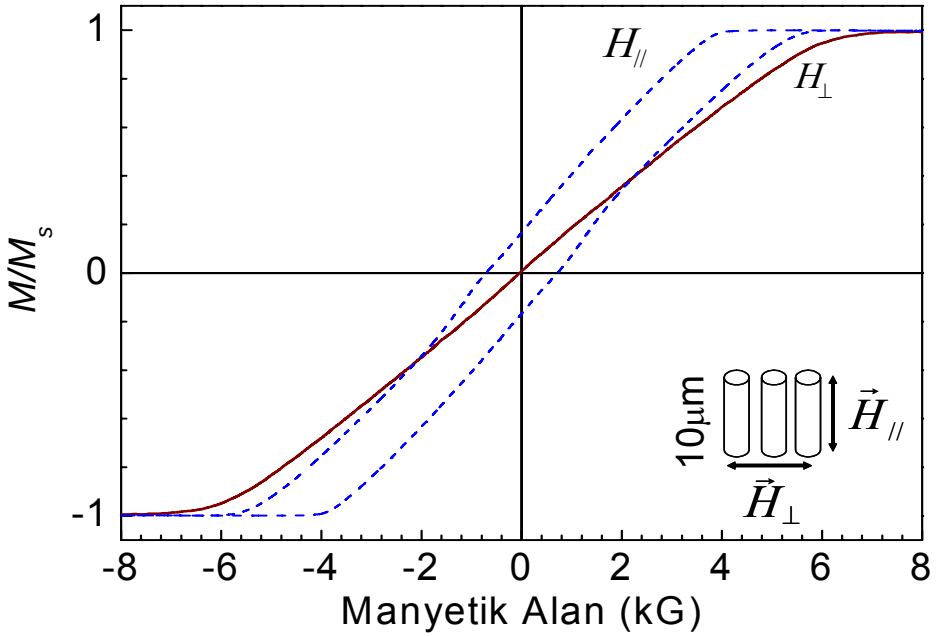


Şekil 4.10. d = 40nm L = 200 nm lik 5. örnek (m=5) için OPG de alınan FMR spektrumlarından okunan rezonans alanı ve çizgi genişliği değerlerinin açısal değişimi.

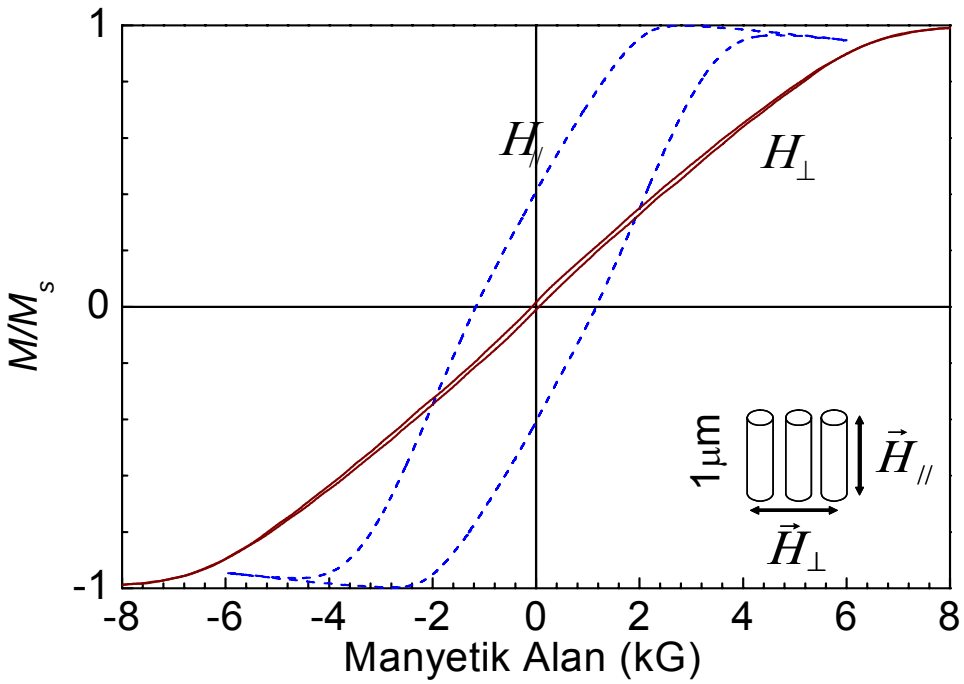
4.2 dc Mıknatıslanma için VSM Ölçümleri

dc mıknatıslanma ölçümleri için alınan histeri eğrileri aşağıdaki şekillerde görülmektedir. L=10μm olan (aspect ratio, m=250) 1. örneğe ait grafikten (Şekil 4.11) bi-axial anizotropiye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Örnek IPG pozisyondayken (yani dış manyetik alan nano tellere dik) neredeyse hiç koersif alan gözlenmezken, OPG pozisyonda (yani dış manyetik alan nano tellere paralel olduğu durumda) geniş bir koersif alan gözlenmektedir. Daha da ötesi dış manyetik alanın nano tellere dik olduğu pozisyonda doyum alan değeri yaklaşık 7 kOe olmaktadır. Bu değer yalnız başına sonsuz uzunluktaki tek bir silindir tel için beklenen değere çok yakındır. Bu şekildeki kobalt bir tel için $2\pi M_s$ = 8.8 kOe dir. (Burada Ms doyum mıknatıslanmasıdır ve oda sıcaklığında Ms (hcp Co)= Ms (fcc Co) olduğu bilinmektedir [14]). Doyum alanındaki az miktar azalma; magnetokristal anizotropi gibi diğer in-plane anizotropi türlerinden veya nano teller arasındaki magnetostatik etkileşmeden kaynaklanabilir.

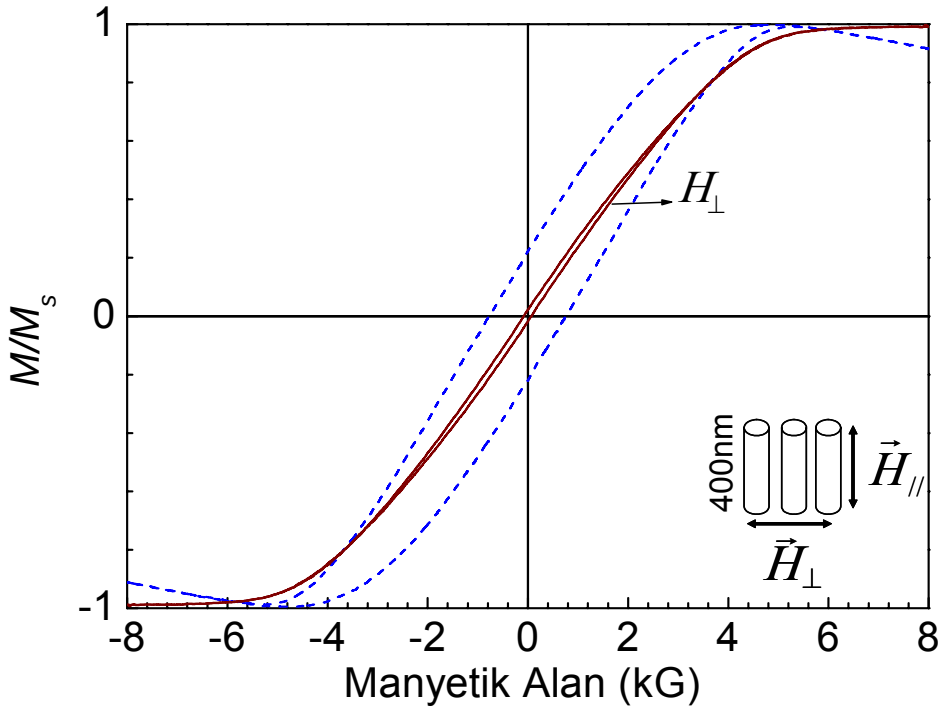
Şekillerde kesikli mavi çizgi ile gösterilen eğri dış manyetik alanın tellere paralel olduğu pozisyonda, sürekli kırmızı çizgi ise dik olduğu durumdadır. Düşey eksen doyum mıknatıslanmasına bölünerek normalize edilmiştir. Sağ alt köşede nano teller ile dış manyetik alan arasındaki iki farklı oryantasyon gösterilmiştir.



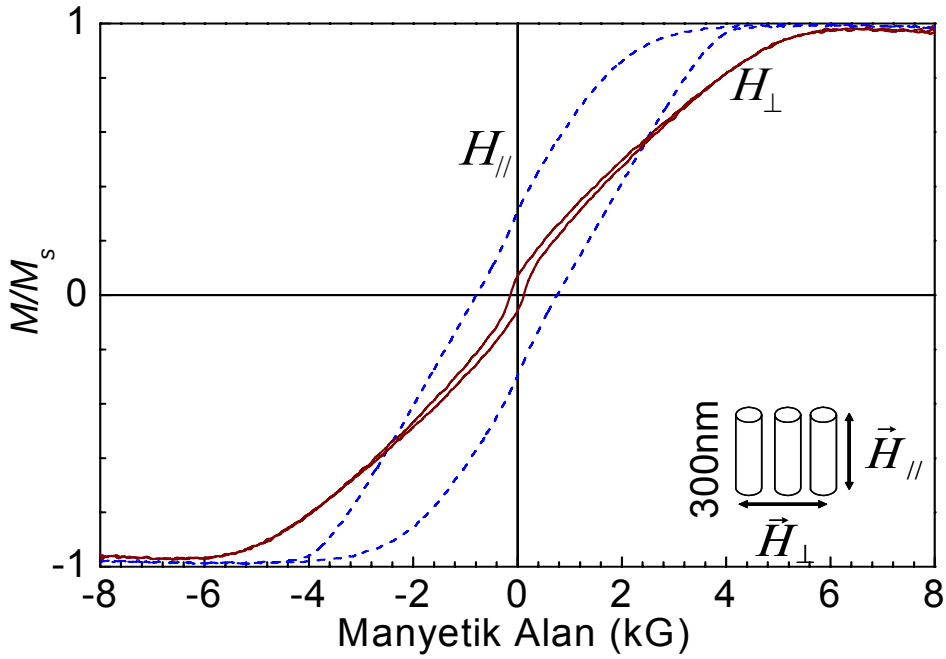
Şekil 4.11.d=40nm L=10 μm lik 1. örnek (m=250) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.



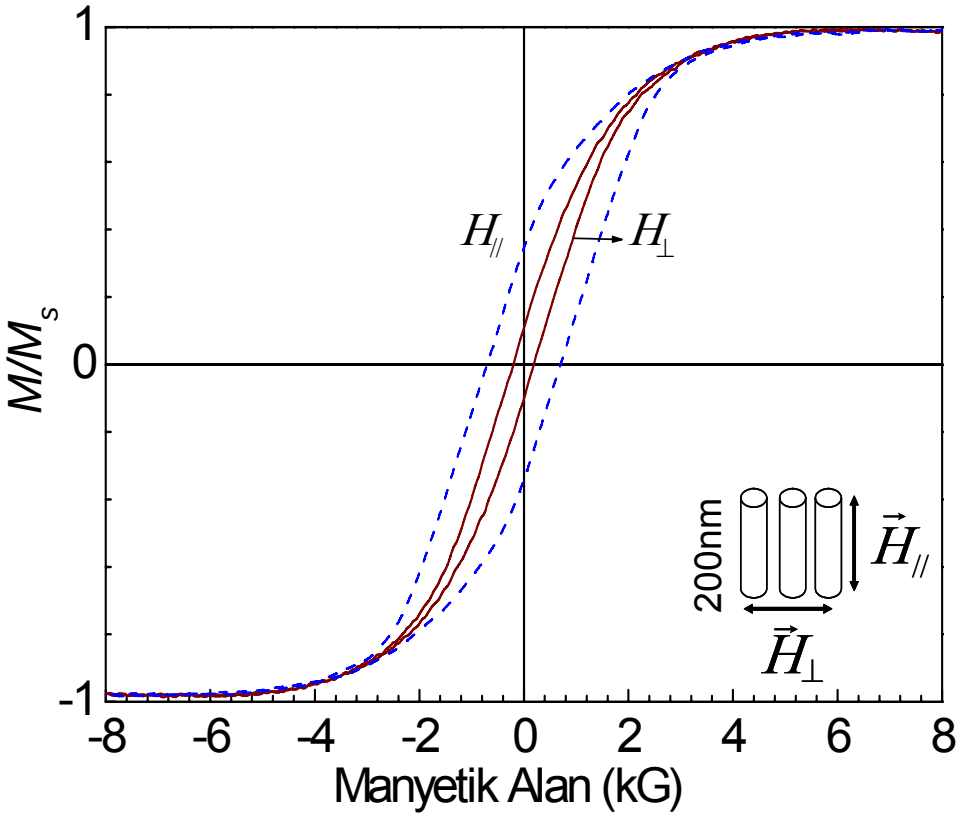
Şekil 4.12.d = 40nm L=1 μm lik 2. örnek (m=25) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.



Şekil 4.13.d=40nm L=400 nm lik 3. örnek (m=10) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.



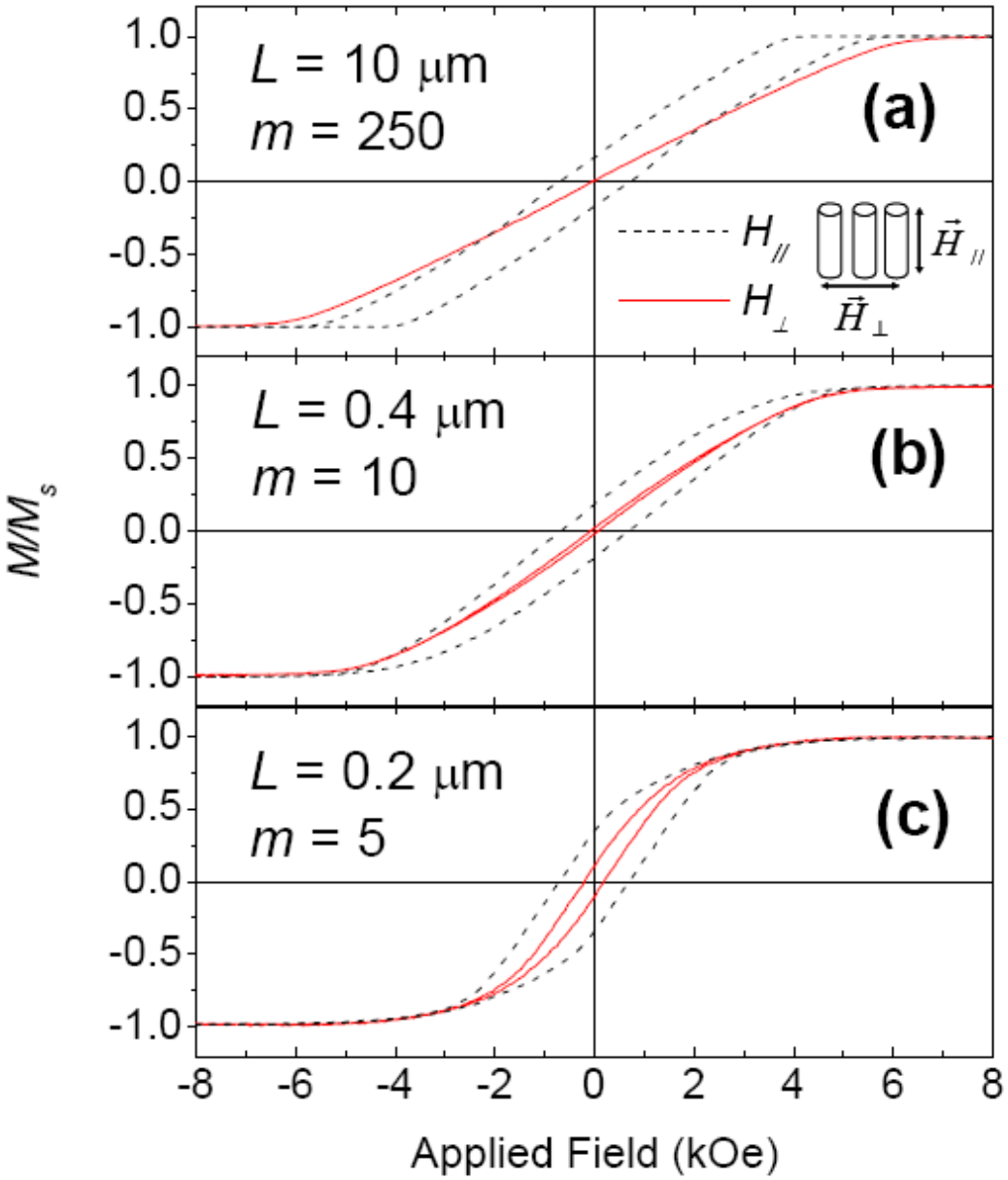
Şekil 4.14.d=40nm L=300 nm lik 4. örnek (m=7,5) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.



Şekil 4.15.d=40nm L=200 nm lik 5. örnek (m=5) için oda sıcaklığında alınan M-H eğrisi.

Etkileşimsiz Co nanoteller arasında gözlemlenen geniş ve kare gibi olan histeri davranışlarının aksine özellikle 10μm lik örnekte paralel histeri davranışı nanoteller arasında kuvvetli magnetostatik etkileşme olduğunu hissettirmektedir. L = 400nm lik (m=10) 3. örnekte IPG ve OPG pozisyonlarda doyum mıknatıslanmasına kavuştuğu manyetik alan değeri yavaşça azalırken koersif alan artmaktadır. Nano telin boyu daha da azaltıldığında, örneğin L =200nm (m=5) olan 5. örnek için neredeyse izotropik histerik davranış görülmektedir. Bu durumda doyum alanının azalmaya devam etmesi ve OPG deki koersif alanın artması ile dik ve paralel pozisyonlardaki M-H eğrileri birbirine benzemeye başlamıştır. Boyca daha nano skaladaki örneklere ait FMR sonuçlarından bahsederken, aspect ratio azaldıkça nano tellerin sonsuz uzun silindir şeklinden sonlu silindirik disk şekline dönüştüğü vurgulanmıştı. Bu durum alınan VSM sonuçlarıyla da doğrulanmış oldu. Fakat yine de az da olsa daha geniş koersif alan ve OPG deki doyum alanından, magnetizasyon

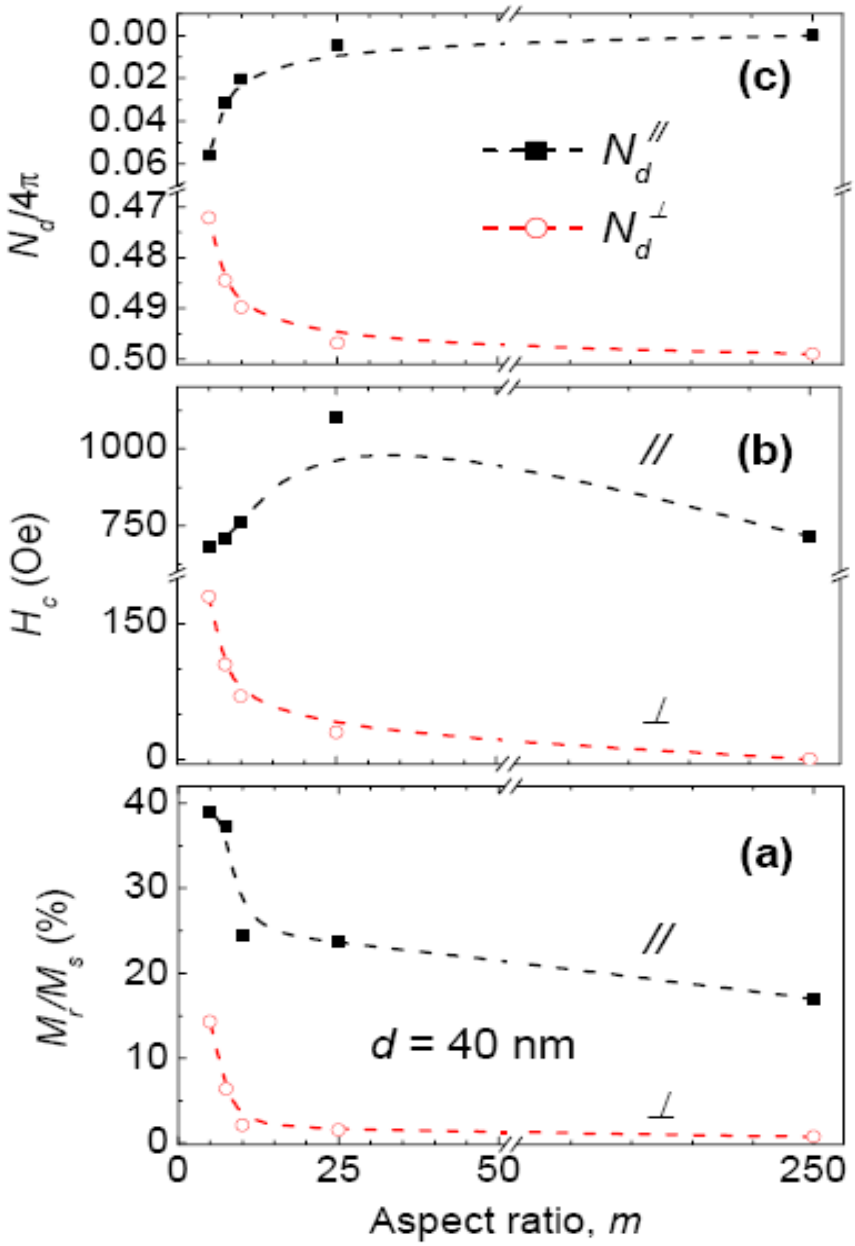
için kolay yönün nano tellere paralel olan yön olduğu söylenebilir. Yani hala yönelime bağımlılık vardır.



Şekil 4.16.d = 40nm olan üç farklı boydaki L=10 μm (a), 400 nm (b) ve 200 nm (c) lik 3. örnek için oda sıcaklığında alınan M-H eğrilerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.16 da koersif alan ve normalize edilmiş magnetizasyon değerlerinin (M_r/M_s; M_r: kalıcı mıknatıslanma ve M_s: doyum mıknatıslanması olmak üzere) üç farklı aspect ratio da (m) karşılaştırılması görülmektedir. Aspect ratio azalırken (m veya L) $M_r/M_s^{//}$, $M_r/M_s^{\perp}$ ve $H_c^{\perp}$artmakta yalnızca $H_c^{//}$ azalmaktadır. Gözlenen bu değişim m=250 den m=25 e kadar monoton şekilde olurken m=25 den m=5 e kadar

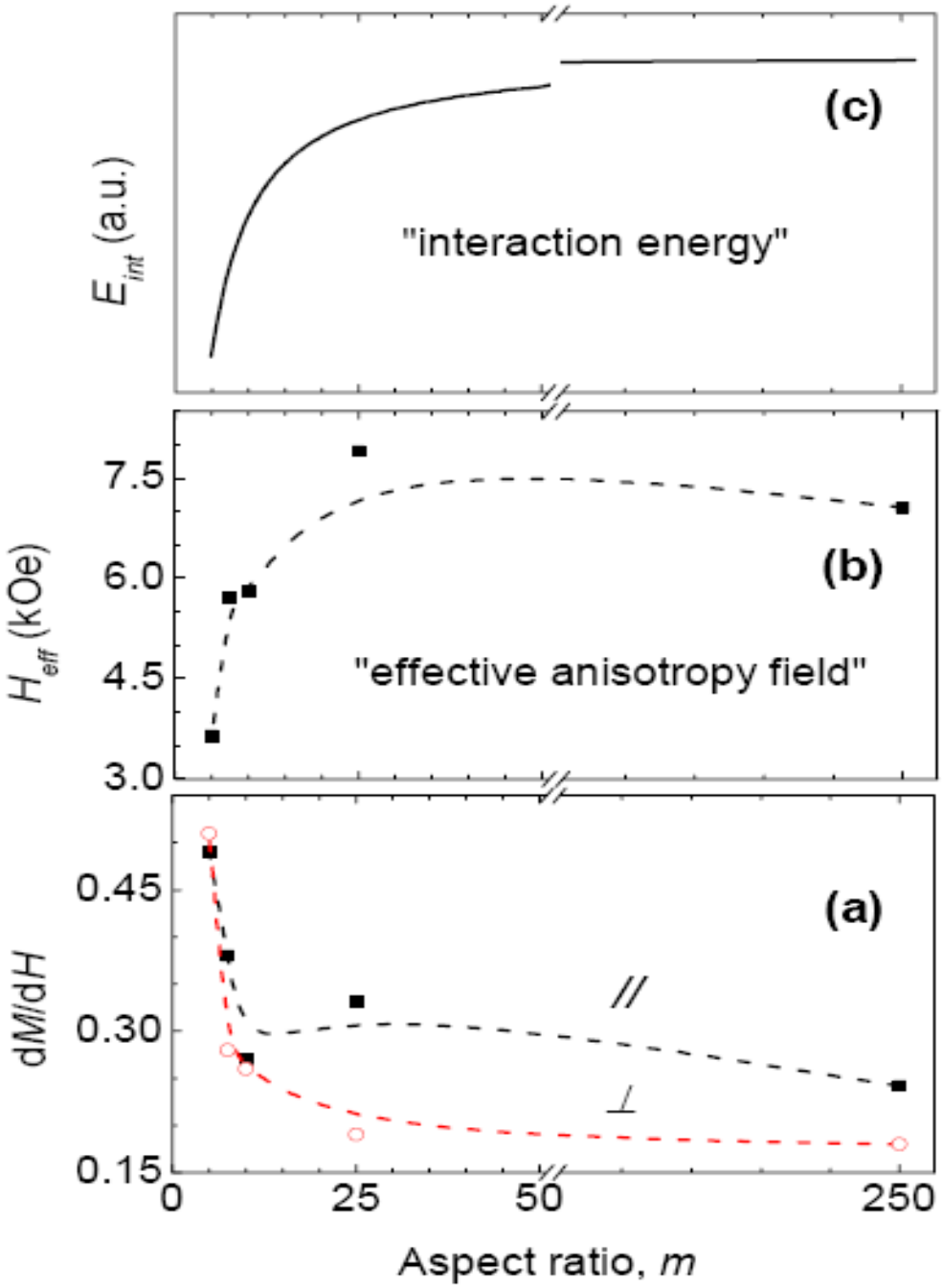
ani şekilde olmaktadır. Alınan en düşük ve en yüksek $M_r/M_s^{//}$ değerleri %17 (m=250) ve %39 (m=5) olurken, $M_r/M_s^{\perp}$ için bu oranlar %0,8 (m=250) ve %14,3 (m=5) şeklinde değişmektedir. Benzer şekilde koersif alanlar için; paralel olduğu pozisyonda $H_c^{//}$ 1100 Oe (m=250) ve 680 Oe (m=5), dik olduğu pozisyonda ise $H_c^{\perp}$ ~0 Oe (m=250) ve 180 Oe (m=5) olarak ölçülmüştür. m=250 olan birinci örnekten alınan dataların pek çoğu beklenmedik olmasına rağmen diğer örneklerde beklenenden sapma gözlenmemiştir.



Şekil 4.17. Co nano tellere paralel ve dik pozisyondaki M_r/M_s oranı (a), koersif alan (b) ve prolate küresel örnekler için demagnetizasyon faktörünün (c) aspect ratio (boy/çap, m) ya göre grafiği.

Yüksek aspect ratio ya sahip nano tellerde şekil anizotropi enerjisi (shape anizotropi veya self-demagnetization) $E_{SA}=M_s^2.\Delta N/2$ ile verilir [23]. Demagnetizasyon faktörü uzun eksene dik olduğu durum ile diğer durum arasında güçlü değişim göstermektedir (ΔN). Şekil 4.17 de silindirik (yada prolate küresel) örnekler için demagnatizasyon faktörü aspect ratio (m=L/d) ya göre çizilmiştir. m >~10 olduğu durumda (ve küçük m değerleri için) $N_d^{\perp}=2\pi$ ve $N_d^{//}=0$ civarında, m artarken $N_d^{\perp}$ azalmakta ve $N_d^{//}$ artmaktadır. (m=1 olduğu durumda 1,32π dir [24]). Şekil 4.17 de açıkça görüldüğü gibi türetilmiş olan $N_d^{\perp}$ $N_d^{//}$ in m e karşı grafiği ile deneysel olarak gözlemlenen $H_c^{\perp}$ ve $H_c^{//}$ in m e karşı çizilen grafikleri büyük uyum içerisindedir. Fakat yinede bu sonuçlara göre aynı manyetik parametrelere sahip olan m=250 ve m=25 lik örnekler için bu değerlerin sadece şekil anizotropisinden kaynaklandığını söyleyemeyiz. Daha da ötesi paralel ile dik pozisyonlar arasındaki koersif alandaki maksimum değişim m (~%50) hesaplanan değişimden (%18) çok daha fazladır. Aynı zamanda bu durum hem $M_r/M_s^{//}$ hem de $M_r/M_s^{\perp}$ için şekil anizotropisinden bulunan değerden daha büyüktür.

Paralel ve dik pozisyonlardaki M-H eğrilerinin kesişimlerinden tahmin edilen efektif anizotropi alanına olan bağlılık (dM/dH, H=0 da) ile m arasındaki ilişki Şekil 4.18 de verilmiştir. Hem paralel hem de dik olan pozisyonlarda aspect ratio m azalırken efektif alan da (b) azalmakta ve dM/dH oranı (a) artmaktadır. Bu değişimler özellikle de m<~25 de belirginleşmektedir.



Şekil 4.18. $(dM/dH)_{H=0}$ (a) ve efektif anizotropi alanının (H_{eff}) (b) Co nano tellerin aspect ratio suna göre grafiği. Birbirine paralel iki magnetik tel arasındaki (ρ~0,4) magnetostatik etkileşme enerjisinin aspect ratio ya göre hesaplanan grafiği (c).

Bu sonuçlardan da daha iyi anlaşılabildiği gibi şekil anizotropisinden başka anizotropi türlerinin varlığı ve nano teller arasındaki magnetostatik etkileşme de göz önüne alınmalıdır. Özellikle nano gözenekli maskeler içerisinde büyütülen nano teller için şekil anizotropisinden başka popüler olan anizotropiler kristal yapısıyla ilgili olan magneto-kristal anizotropi ve stres etkisi olarak da bilinen magneto-elastik anizotropilerdir [23, 24]. Daha da ötesi parçacık boyutlarıyla parçacıklar arasındaki mesafe karşılaştırılabilir olan nano-parçacıklar için aralarındaki magnetostatik etkileşme genellikle ihmal edilemez[25] ve efektif anizotropiye katkıda bulunur mertebededir. Bizim yapmış olduğumuz örneklerde de görüldüğü gibi nano teller boyca homojen dağılımlı, bütün örnek parametreleri aynı, sadece aspect ratio m değişken olduğu durumda aynı sabit sıcaklıkta toplanan manyetik özelliklere bakılırsa, farklı boya sahip örnekler arasındaki etkileşmeye şekil anizotropisi kadar diğer anizotropi türleri de katkıda bulunmaktadır. Eğer farklı dolum faktörlerine sahip veya farklı çapa sahip nano telleri karşılaştırırsak aynı şeyleri söyleyemeyiz. Bu durumda özellikle de magnetostatik alanlar (demagnetization) önemli derecede değişir.

Son zamanlarda Beleggia ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada, rasgele şekle sahip manyetik nano parçacıklar arasındaki etkileşme enerjisini (E_{int}) veren ifade türetilmiştir [26]. Şekil 4.18-c de birbirine paralel manyetik iki parçacık arasındaki etkileşme enerjisi çizilmiştir. Aralarındaki mesafe ρ=0,4 olarak alınmış ve referans 26 daki 58 nolu denkleme göre.

$$E_{int} = \frac{\mu_0 |\mu_1||\mu_2|}{4\pi r^3} S_2(\rho,m) \qquad (4.1)$$

Burada $\mu_1 = \mu_2$ her bir telin manyetik momenti ($V=\pi L d^2/4$), r ve ρ(=d/r) bir nano telin yarıçapı ve merkezler arası mesafe (center-to-center) ve $S_2(\rho,m)$ ortalama olarak m>2 olduğu durumdaki pozisyon ve şekle bağlı düzeltme faktörü olarak isimlenmektedir [26] ve

$$S_2(\rho,m) = \frac{1}{m^2}\left[\frac{2m^2n^2-1}{8(1+m^2\rho^2)^{5/2}} - \frac{2}{n^2\sqrt{1+m^2\rho^2}} + \frac{2}{\rho^2}\,{}_3F_2\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{2}{3};2,3;\rho^2\right)\right] \qquad (4.2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ${}_3F_2$ […] ile verilen terim hipergeometrik seri olarak bilinmektedir ve $\rho^2 = 0.16$ için ~1.06 değerini vermektedir. Şeki 4.18-c de de açıkça görüldüğü gibi düşük m değerlerinde E_{int} enerjisi beklendiği gibi düşük olmasına rağmen m değeri arttıkça keskin şekilde artmakta ve m=50 civarında sabitlenmektedir. Bu durum Şeki 4.17 ve 4.18 deki manyetik datalar ile iyi uyum içerisindedir. Bu da bize yüksek yoğunluklu Ferromanyetik nano tellerde manyetik özelliklerin belirlenmesinde parçacıklar arasındaki etkileşmenin önemini vurgulamaktadır.

Sonuç olarak nano tellerin uzunluğu L azalırken manyetik parametrelerde gözlemlenen azalma hem nano telin kendisinin demagnetizasyonundan hem de makroskopik demagnetizasyon alanından kaynaklanmaktadır. Daha önceden yayınlanmış olan bazı makaleler bu iddiamızı destekler görülmektedir [27,28]. Örneğin Rivas ve ekibi tarafından ticari polikarbonat maske içerisinde hazırlanan 200 ve 400 nm çapında Co nano teller (merkezler arası mesafe sırasıyla 480nm ve 830nm) ile yaptıkları çalışmalarında, nano tellerin boyları (L) artarken mıknatıslanmanın kolay yönü paralelden dike doğru değişmektedir [28]. Fakat gözledikleri bu olayı açıklamak için manyetik etkileşme alanındaki değişimi çok daha basit bir formüle dayandırmışlardır (H_{int}=4.2(MV/r^3)). Bu formül nano tel gibi kısa silindirik parçacıkların veya nanodot ların arasındaki dipolar etkileşme enerjisini açıklamak için uygundur. Daha sonraları Clime ve ekibi tarafından tek bir gerçek nano tel için manyetik etkileşme alanı incelenmiştir [29]. Buldukları sonuçları referans 27 ile karşılaştırmışlar ve iyi bir uyum içerisinde olduklarını görmüşlerdir. Bu sonuçlardan biz de *nano tel dizileri için etkileşme enerjisi L veya m ile ters orantılıdır* şeklinde yorum yapmaya cesaret bulmaktayız. Burada ayrıca teorik modelleme ile daha ayrıntılı bir açıklamaya girmedik, çünkü daha ayrıntılı manyetik karakterizasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır ve bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir.

Bununla birlikte nano tellerin aralarındaki mesafenin tersi olan ρ veya diğer deyişle dolum faktörü f in değişimine bağlı olarak nano tellerin manyetik özelliklerini belirlemek ve bazı sonuçları tartışmak mümkündür. Örneğin Nielsch ve ekibi farklı gözeneklere sahip oxalic asit AAO maskeler içerisinde yüksek aspect ratio ya sahip Ni nanoteller hazırlamışlardır [30]. OPG de M-H eğrilerinde ρ azalırken (nano tellerin çapları 50,40 ve 30 olarak değişirken) çok daha büyük koersif alan ($H_C^{//}$) ve $M_r/M_s^{//}$ oranına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bizim yapmış olduğumuz çalışmalar neticesinde biz de Co nano teller için aynı durumun söz konusu olduğunu beyan etmekteyiz. Farklı gözenek boyutlarına sahip değişik maskeler kullanılarak özel depozisyon koşullarında pek çok Co nano tel sentezlenmektedir (m>50 olan). Bu çalışmalarımız daha ileride neticelendirilecektir.

5 SONUÇ

AAO maske içerisinde dc elektrokimyasal yer değiştirme yöntemiyle çapları aynı boyları farklı olan Co nano teller elde edilmiştir. Elde edilen örneklerin morfolojik özellikleri, kristal yapısı ve fazı SEM ve XRD teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. SEM görüntülerinden elde edilen nano tellerin çapları 40 nm olarak belirlenmiştir. Homojen dağılıma sahip gözüken nano tellerin merkezleri arasındaki mesafe 105 nm dir. Dikey kesit SEM görüntülerinden Co nano tellerin başarılı bir şekilde AAO kalıp içerisinde büyütüldüğü görülmektedir. Elde edilmek istenen nano tellerin boyları elektrodepozisyon hücresinde geçen akım miktarı ile kontrol edilmiştir.

X bant (9,8GHz) ticari Bruker EMX spektrometre ile oda sıcaklığında farklı uzunluktaki Co nano teller için manyetik özellikler araştırılmıştır. AAO içerisindeki Co nano tellerin FMR tekniğiyle incelenmesinde kullanılan yöntem OPG ve IPG olmak üzere iki farklı geometride anizotropik davranışların araştırılmasıdır. Co nano teller için FMR ölçümlerinde OPG ve IPG yönelimleri klasik ince filmlerdeki gibi film düzlemine göre isimlendirilmiştir. OPG de anizotropik davranış görülürken IPG de herhangi bir anizotropi görülmemiş sadece şiddet değişimi gözlenmiştir.

FMR spektrumlarının, rezonans alan değerlerinin ve çizgi genişliği değerlerinin açısal bağımlılığı yanı sıra, nano tellerin boyuyla da ilişkili olduğu görülmüştür. Diğer örneklerden farklı olarak 400nm lik örnekte üç adet spin wave mod görülmüştür. 1μm lik örnek için spin wave modlar yüksek alan bölgesine kaymaktadır. Diğer bir deyişle 1μm lik örneğin rezonans alan değeri diğerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Kısa örneklerde bu modlar daha detaylı görülebilmektedir. Bu davranışın temelinde nano tellerin uzunluğunun olduğu söylenebilir. Çünkü spin wave modların sayısı nano tellerin boyuyla ilişkilidir (nano tellerin eni boyunca da modlar oluşabilir). Nano tellerin boyu kısalırken spin wave modlar artmaktadır [15]. Ancak nano tellerin boyları çok kısaldığında yani çap/boy oranı iyice azaldığında artık manyetik nano yapılar sonsuz uzun silindir gibi değil de sanki silindirik disk

şeklinde davranmaya başlamaktadırlar. Bu durumda beklendiği gibi değil de, belli bir orandan sonra görülebilen spin wave modlarda azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca nano tellerin uniaxial anizotropiye sahip oldukları görülmektedir. Örnekler için mıknatıslanmanın kolay yönü nano tellerin uzun eksenine paralel olan yöndür. Manyetik nano tellerin boyları kısaldıkça mıknatıslanmanın değeri de azalmaktadır.

Oda sıcaklığında titreşim yoluyla mıknatıslanma ölçme tekniği kullanılarak (VSM) manyetik özelliklerinin nano tellerin boyuna ve çapına, aspect ratio m ve dolum faktörü f e olan bağımlılığı incelenmiştir (m=5-250 aralığında). Çoğu durumda mıknatıslanmanın kolay yönünün nano tellerin uzun eksenine paralel olduğu, ayrıca koersif alan, efektif anizotropi alanı, doyum mıknatıslanması gibi manyetik parametrelerin m ve f ile ilişkili ve bu ilişkinin kontrol edilebilir olduğu görülmüştür. Şekil anizotropisinin etkilerinin yanı sıra nano teller arasındaki magnetostatik etkileşmenin de manyetik özellikleri belirlemede etkili olduğu görülmüştür. Özellikle etkileşme enerjisi hem d ye hem de L ye bağlıdır. Yapmış olduğumuz çalışma son zamanlarda yapılan diğer teorik çalışmalar ve önceki deneylerimiz ile uyum içerisindedir [31].

KAYNAKLAR

1 S.Iijima, Helical microtubes of graphic carbon, Nature, 354 (1991) 56–58.

2 A.M. Morales, C.M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires, Science, 279 (1998) 208–211.

3 X.F. Wang, L.D. Zhang, Order single-crystalline Bi nanowire arrays embedded in nanochannels of anodic alumina membranes, J. Phys. D 34 (2001) 418–421.

4 L. Li, Influence of phosphorous acid on electrodeposition of cobalt in pores of porous anodic films of aluminum, J.Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 1459–1461.

5 T. Gao, G.W. Meng, Template synthesis of single-crystal Cu nanowire arrays by electrodeposition, Appl. Phys. A 73 (2001) 251–254.

6 H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina, Science 268 (1995) 1466–1468.

7 Nielsch K., Wehrspohn R.B., Barthel J., Kirschner J., Gösele U., Fischer S.F., Kronmüller H., Applied Physics Letters, 79 (9), 1360 - 1362, 2001

8 Karmhag R., Tesfamichael T.,Wackelgard E., Niklasson G.A., Nygren M.: Oxidation Kinetics of Nickel Particles: Comparison between free Particles and Particles in an Oxide Matrix. Solar Energy 68 (4), 329 - 333, 2000

9 Che G., Lakshmi B.B., Fisher E.R., Martin C.R.: Carbon Nanotubule Membranes and possible Applications to Electrochemical Energy Storage and Production. Nature 393, 346 - 347, 1998

10 Zhang Z.B., Gekhtmann D., Dresselhaus M.S., Ying J.Y.: Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires. Chemistry of Materials 11 (7),1659 - 1665, 1999

11 Cai-Ling Xu, Hua Li, Guang-Yu Zhao, Hu-Lin Li: "Electrodeposition of ferromagnetic nanowire arrays on AAO/Ti/Si substrate for ultrahigh-density magnetic storage devices". Materials Letters, 2006

12 D. Shi, B. Aktaş, L. Pust, and F. Mikailov, Nanostructured Magnetic Materials and Their Applications (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002); P. Bruno, G. Bayreuther, P.Beauvillain, C. Chappert, G. Lugert, D. Renard, J.P. Renard, and J. Seiden, J. Magn. Magn.Mater. 93, 605 (1991).

13 R.E. Benfield, D. Grandjean, J.C. Dore, Z. Wu, M. Kröll, T. Sawitowski, and G. Schmid, Eur. Phys. J. D 16, 399 (2001); M. Kröll, W.J. Blau, D. Grandjean, R.E. Benfield, F. Luis, P.M. Paulus, L.J. de Jongh, J. Magn. Magn. Mater. 249, 241 (2002).

14 F. Li, T. Wang, L. Ren, and J. Sun, J. Phys.: Condens. Matter 16, 8053 (2004)

15 C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7 th edition, John Wiley & Sons, inc. New York, (1996)

16 B. Aktaş, M. Özdemir, Simulated spin wave resonance absorbtion curves for ferromagnetic thin films and application to NiMn films, Physica B, 199, pp125, 1994

17 Artman J.O, Ferromagnetic Resonance in metal single crystals, Phys.Rev., 105, 1, pp 74, 1957

18 Ament and Rado, Electromagnetic Effects of spin wave resonance in ferromagnetic Metals, Phys. Rev., 97, 6, pp 1558, 1955

19 Soohoo R.F., General Spin wave dispersion relations, Phys. Rev., 120, 6, pp 1978 ,1960

20 Slichter C.P, Principle of magnetic resonance, Harper and Row, New York, 1963

21 Mustafa Özdemir, NiMn, NiMnPt ve CrFe alaşım ince filmlerinde Elektron Spin Rezonans (ESR) ve direnç ölçümleri, Doktora tezi, İTÜ, 1998

22 Wigen P.E., Microwave properties of magnetic garnet thin films, Thin solid Films, 114, 135-186, 1984

23 A. Kumar, S. Fähler, H. Schlörb, K. Leistner, and L. Schultz, Phys. Rev. B **73**, 064421 (2006).

24 L. Sun, Y. Hao, C.-L, Chien, and P.C. Searson, IBM. J. Res. Develop. **49**, 79 (2005).

25 M. Grimsditch, Y. Jaccard, and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B **58**, 11539 (1998),

26 M. Beleggia, S. Tandon, Y. Zhu, and M. De Graef, J. Magn. Magn. Mater. **278**, 270, (2004).

27 G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, and W.J.M de Jonge, J. Appl. Phys. **86**, 5141 (1999).

28 J. Rivas, A. Kazadi Mukenga Bantu, G. Zaragoza, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, J.Magn. Magn. Mater. **249**, 220 (2002).

29 L. Clime, P. Ciureanu, and A. Yelon, J. Magn. Magn. Mater. **297**, 60 (2006).

30 K. Niesch, R.B. Wehrsohn, J. Bartel, J. Kirschner, U. Gösele, S.F. Fischer, and H.Kronmüller, Appl. Phys. Lett. **79**, 1360 (2001).

31 U.Ebels, J.L.Duvail, P.E.Wigen, L.Piraux, L.D.Buda, and K.Ounadjela, Physical Review B, Volume 64, 144421, 2001

ÖZGEÇMİŞ

12.09.1981 tarihinde Kocaeli'nin merkez izmit ilçesinde doğan Ali Cemil Başaran orta öğrenimini İzmit'te tamamladı. 1999 eğitim öğretim yılında liseden mezun olduktan sonra Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne kaydoldu. Haziran 2003 de üniversiteyi başarıyla tamamladı. Aralık 2004 – Haziran 2005 tarihleri arasında zorunlu askerlik görevini Osmaniye de tamamlayan Ali Cemil Eylül 2005 de Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Ocak 2006 da aynı kurumda araştırma görevlisi olarak atandı. Halen aynı görevine devam eden Ali Cemil evli ve Zeynep Sena adında bir kız babasıdır.