

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



**PEG KAPLI SÜPERPARAMANYETİK DEMİR OKSİT
NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

CANER HASIRCI

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Öznur KARAAĞAÇ (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Hilal KURU
Prof. Dr. Derya AVCI
Doç. Dr. Mürşide HACİSMAİLOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Turgut ŞAHİN

BALIKESİR, MAYIS - 2025

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**PEG Kaplı Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Sentezi Ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Caner HASIRCI

Bu tez çalışması, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Birimi'nin 2023/010 numaralı projesi ve Devlet Planlama Teşkilatı'nın 2005K120170 numaralı projesi kapsamında sağlanan Titreşimli Numune Manyetometresi sistemi alımıyla desteklenmiştir.

ÖZET

**PEG KAPLI SÜPERPARAMANYETİK DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
DOKTORA TEZİ
CANER HASIRCI
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÖZNUR KARAAĞAÇ)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)
BALIKESİR, MAYIS - 2025**

Bu çalışmada, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar (SPION) ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve nanoparçacıkların manyetik özelliklerini etkileyen parametreler incelenmiştir. Yüksek doyum manyetizasyonuna sahip SPION'lar elde etmek için etkili sentez parametreleri optimize edilmiştir. Daha sonra, elde edilen SPION'lar polietilen glikol (PEG) ile kaplanmış ve PEG kaplı SPION'ların manyetik özellikleri incelenmiştir.

Öncelikle, ortak çöktürme parametreleri değiştirilmiş ve nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Belirlenen etkin parametreler olan sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonu optimize edilmiş ve en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip SPION'lar elde edilmiştir. Optimum SPION'ların doyum manyetizasyonu değeri 67.9 emu/g olarak ölçülmüş ve parçacık boyutu 10.1 ± 2.2 nm olarak hesaplanmıştır.

Daha sonra, optimum SPION'lar mekanik karıştırma ve ultrasonik banyo kullanılarak polietilen glikol (PEG) ile kaplanmış ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Mekanik karıştırma ile optimum SPION için % 2.8'lik kaplama elde edilmiş ve doyum manyetizasyonu değerinde (68.8 emu/g) % 1.3 artış gözlenmiştir. Mekanik karıştırma ile elde edilen PEG kaplı SPION'ların parçacık boyutu 11.0 ± 2.6 nm olarak hesaplanmıştır. Ultrasonik banyo kullanılarak yapılan kaplama işleminde ise % 4.0'lük kaplama elde edilmiş ve doyum manyetizasyonu değerinde (72.4 emu/g) % 6.6'lık artış gözlenmiştir. Ultrasonik banyo kullanılarak elde edilen PEG kaplı SPION'ların parçacık boyutu 10.9 ± 2.9 nm 'dir.

Bu çalışmada elde edilen yüksek doyum manyetizasyonu değerine sahip kaplanmamış ve PEG kaplı SPION'ların, atık su arıtımı, manyetik ayırma, biyosensör gibi çeşitli uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip olabileceği düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Ortak çöktürme, polietilen glikol, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEG COATED SUPERPARAMAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES

PHD. THESIS

CANER HASIRCI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. OZNUR KARAAGAC)

(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, MAY - 2025

In this study, superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) were synthesized by co-precipitation method and the parameters affecting the magnetic properties of the nanoparticles were investigated. Effective parameters were optimized to obtain SPIONs with high saturation magnetization. Then, the obtained SPIONs were coated with polyethylene glycol (PEG) and the magnetic properties of PEG-coated SPIONs were investigated.

Firstly, co-precipitation parameters were changed and their effects on the properties of the nanoparticles were investigated. The determined effective parameters, synthesis temperature and base concentration, were optimized and SPIONs with the highest saturation magnetization were obtained. The saturation magnetization value of the optimum SPIONs was measured as 67.9 emu/g and the particle size was calculated as 10.1 ± 2.2 nm.

Then, the optimum SPIONs were coated with polyethylene glycol (PEG) using mechanical stirring and ultrasonic bath and their magnetic properties were investigated. With mechanical stirring, 2.8 % coating was obtained for optimum SPIONs and 1.3 % increase in saturation magnetization value (68.8 emu/g) was observed. The particle size of PEG coated SPIONs obtained with mechanical stirring was calculated to be 11.0 ± 2.6 nm. In the coating process performed by using ultrasonic bath, 4.0 % coating was obtained and 6.6 % increase in saturation magnetization value (72.4 emu/g) was observed. The particle size of PEG coated SPIONs obtained using ultrasonic bath was 10.9 ± 2.9 nm.

The uncoated and PEG coated SPIONs with high saturation magnetization value obtained in this study may have the potential to be used in various applications such as wastewater treatment, magnetic separation, biosensor.

KEYWORDS: Co-precipitation, polyethylene glycol, superparamagnetic iron oxide nanoparticles

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1 Manyetik Malzemeler	4
2.2 Diyamanyetizma	6
2.3 Paramanyetizma	6
2.4 Ferromanyetizma	9
2.5 Antiferromanyetizma	12
2.6 Ferrimanyetizma	13
2.7 Nano Boyutta Parçacıkların Manyetizması	15
2.8 Süperparamanyetizma.....	16
2.9 Demir Oksitin Özellikleri	19
2.10 Polietilen Glikolün Özellikleri	21
2.11 Ortak Çöktürme Yöntemi	23
3. DENEYSEL TEKNİKLER	25
3.1 Nanoparçacıkların Sentezi	25
3.1.1 SPION'ların sentezi	25
3.1.2 PEG kaplı SPION'ların sentezi	27
3.1.2.1 Mekanik karıştırma ile kaplama	27
3.1.2.2 Ultrasonik banyo ile kaplama	28
3.2 Karakterizasyon Teknikleri.....	28
3.2.1 X-ışını difraksiyonu	28
3.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	32
3.2.3 Termogravimetrik analiz	33
3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu	35
3.2.5 Titreşimli numune manyetometresi	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Sentez Parametrelerinin Demir Oksit Nanoparçacıklarının Özelliklerine Etkisi	39
4.2 Optimum Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi	53
4.3 Mekanik Karıştırma ile PEG Kaplı Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi	62
4.4 Ultrasonik Banyo ile PEG Kaplı Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi.....	78
5. SONUÇ	98
6. KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	111

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Domain duvar hareketini, Barkhausen etkisini ve domain dönme hareketini gösteren başlangıç manyetizasyon eğrisi.....	10
Şekil 2.2:	Ferromanyetikler için manyetik davranışı gösteren tipik bir histerezis eğrisi..	11
Şekil 2.3:	Ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerin manyetik momentlerin hizalanmasını gösteren şematik görsel.....	13
Şekil 2.4:	Parçacık boyutuyla koersivite arasındaki ilişkiyi gösteren eğri.	16
Şekil 2.5:	Süperparamanyetik nanoparçacıkların tipik manyetizasyon eğrisi	18
Şekil 2.6:	Demir iyonlarının, a) tetrahedral bölgede ve b) oktahedral bölgede yerleşiminin şematik gösterimi	20
Şekil 2.7:	Manyetite ait manyetik momentlerin a) tetrahedral (A) bölgede ve b) oktahedral (B) bölgede yerleşimini gösteren şematik görsel.....	21
Şekil 3.1:	SPION'ların sentez aşamalarının şematik gösterimi	27
Şekil 3.2:	Mekanik karıştırma yöntemiyle PEG kaplama deneylerinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.3:	Ultrasonik banyo yöntemiyle PEG kaplama deneylerinin şematik gösterimi ..	28
Şekil 3.4:	Kapalı tüpte üretilen sürekli ve karakteristik radyasyonun şiddetinin dalga boyuna göre değişimini gösteren eğri.....	30
Şekil 3.5:	Kristale gönderilen ve yansıyan X-ışınlarının şematik gösterimi	30
Şekil 3.6:	Difraksiyon pikine ait XRD deseni	31
Şekil 4.1:	SPION-R numunesine ait XRD deseni.....	40
Şekil 4.2:	Maghemit (JCPDS 039-1346) ve manyetite (JCPDS 019-0629) ait XRD desenleri.....	41
Şekil 4.3:	SPION-R numunesine ait FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.4:	SPION-R numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri	42
Şekil 4.5:	SPION-R numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi.....	42
Şekil 4.6:	SPION-1 numunesine ait XRD deseni.	43
Şekil 4.7:	SPION-1 numunesine ait FTIR spektrumu	44
Şekil 4.8:	SPION-1 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri.	44
Şekil 4.9:	SPION-1 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi	45
Şekil 4.10:	SPION-2 numunesine ait XRD deseni.	46
Şekil 4.11:	SPION-2 numunesine ait FTIR spektrumu	46
Şekil 4.12:	SPION-2 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri.	47
Şekil 4.13:	SPION-2 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi.	47
Şekil 4.14:	SPION-3 numunesine ait XRD deseni	48
Şekil 4.15:	SPION-3 numunesine ait FTIR spektrumu	49
Şekil 4.16:	SPION-3 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri.	49
Şekil 4.17:	SPION-3 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi.	50
Şekil 4.18:	SPION-4 numunesine ait XRD deseni	51
Şekil 4.19:	SPION-4 numunesine ait FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.20:	SPION-4 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri.	52
Şekil 4.21:	SPION-4 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi	52

ŞEKİL LİSTESİ (devam)

Sayfa

Şekil 4.22: SPION-T30 ve SPION-T75 numunelerine ait XRD desenleri.....	54
Şekil 4.23: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumları.....	55
Şekil 4.24: 30 °C’de sentezlenen SPION-T30 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.25: 75 °C’de sentezlenen SPION-T75 numunesine ait a) 50 nm, b) 20 nm ve c) 5 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.26: SPION-T30, SPION-T45, SPION-T60, SPION-T75 ve SPION-T90 numunelerine ait ±20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.27: SPION-C5.3 ve SPION-C13.3 numunelerine ait XRD desenleri.....	59
Şekil 4.28: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumları.....	59
Şekil 4.29: 5.3 M’de sentezlenen SPION-C5.3 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.30: SPION-C2.6, SPION-C5.3, SPION-C8.0, SPION-10.6 ve SPION-C13.3 numunelerine ait ±20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	61
Şekil 4.31: SPION-MK, MK-R100 ve MK-R500 numunelerine ait XRD desenleri.....	63
Şekil 4.32: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait FTIR spektrumları.....	64
Şekil 4.33: PEG 8000’e ait FTIR spektrumu.....	64
Şekil 4.34: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait TG eğrileri.....	65
Şekil 4.35: PEG 8000’e ait TG ve DTG eğrileri.....	65
Şekil 4.36: SPION-MK numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.37: MK-R500 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.38: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait ±20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	67
Şekil 4.39: SPION-MK, MK-K2.5 ve MK-K10 numunelerine ait XRD desenleri.....	68
Şekil 4.40: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait FTIR spektrumları.....	69
Şekil 4.41: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait TG eğrileri... ..	69
Şekil 4.42: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait ±20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	70
Şekil 4.43: SPION-MK, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait XRD desenleri.....	71
Şekil 4.44: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait FTIR spektrumları.....	72
Şekil 4.45: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait TG eğrileri.....	72
Şekil 4.46: MK-S8 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.47: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait ±20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	74
Şekil 4.48: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri.....	75
Şekil 4.49: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumları.....	76
Şekil 4.50: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri.....	76
Şekil 4.51: MK-SPION-OPT numunesine ait a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm ve d) 10 nm ölçüğünde TEM görüntüleri.....	77

ŞEKİL LİSTESİ (devam)

Sayfa

Şekil 4.52: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	78
Şekil 4.53: SPION-UB ve UB-P100 numunelerine ait XRD desenleri	79
Şekil 4.54: SPION-UB, UB-P40, UB-P70 ve UB-P100 numunelerine ait FTIR spektrumları	80
Şekil 4.55: SPION-UB, UB-P70 ve UB-P100 numunelerine ait TG eğrileri	81
Şekil 4.56: SPION-UB numunesine ait TEM görüntüleri. Görüntülerin ölçek değerleri a) 50 nm ve b) 20 nm'dir.	81
Şekil 4.57: SPION-UB, UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	82
Şekil 4.58: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait XRD desenleri ..	83
Şekil 4.59: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait FTIR spektrumları	84
Şekil 4.60: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait TG eğrileri	84
Şekil 4.61: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	85
Şekil 4.62: SPION-UB ve UB-T15 numunelerine ait XRD desenleri	86
Şekil 4.63: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait FTIR spektrumları	87
Şekil 4.64: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait TG eğrileri	87
Şekil 4.65: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	88
Şekil 4.66: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait XRD desenleri.....	89
Şekil 4.67: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait FTIR spektrumları.....	90
Şekil 4.68: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait TG eğrileri.....	90
Şekil 4.69: UB-D5 numunesine ait a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm ve d) 10 nm ölçeğinde TEM görüntüleri.	91
Şekil 4.70: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	92
Şekil 4.71: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri.....	93
Şekil 4.72: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumları.....	93
Şekil 4.73: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri.....	94
Şekil 4.74: UB-SPION-OPT numunesine ait TEM görüntüleri. Görüntülerin ölçek değerleri a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm, d) 10 nm, e) 5 nm ve f) 5 nm'dir. ...	95
Şekil 4.75: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri.....	96

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1:	Aynı numunenin farklı sürelerde kurutulmasından sonra ölçülen M_s değerleri. (S-3: 3 saat, S15: 15 saat ve S24: 24 saat kurutma).....	26
Tablo 4.1:	Demir oksit nanoparçacıkların sentez koşulları	39
Tablo 4.2:	SPION-R, SPION-1, SPION-2, SPION-3 ve SPION-4 numunelerine ait sentez şartları parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	53
Tablo 4.3:	SPION-T30, SPION-T45, SPION-T60, SPION-T75 ve SPION-T90 numunelerine ait sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri .	58
Tablo 4.4:	SPION-C2.6, SPION-C5.3, SPION-C8.0, SPION-C10.6 ve SPION-C13.3 numunelerine ait sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri .	61
Tablo 4.5:	SPION-MK ve farklı karıştırma hızlarında (100 rpm, 500 rpm ve 900 rpm) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	67
Tablo 4.6:	SPION-MK ve farklı kütlelerde (2.5 g, 5 g ve 10 g) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	70
Tablo 4.7:	SPION-MK ve farklı karıştırma sürelerinde (2 saat, 4 saat ve 8 saat) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	74
Tablo 4.8:	SPION-OPT ve mekanik karıştırma yöntemiyle elde edilen MK-SPION-OPT numunesinin sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	78
Tablo 4.9:	SPION-UB ve farklı güç değerlerinde (% 100, % 70 ve % 40) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	82
Tablo 4.10:	SPION-UB, sürekli ve aç/kapa özelliğine ile ultrasonik banyoda PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	85
Tablo 4.11:	SPION-UB ve farklı sürelerde (30 dk, 15 dk ve 5 dk) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.....	88
Tablo 4.12:	SPION-UB ve farklı yoğunluklarda SPION kullanılarak elde edilen nanoparçacıkların PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri	92
Tablo 4.13:	SPION-OPT ve ultrasonik banyo yöntemiyle elde edilen UB-SPION-OPT numunesinin sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri	96

SEMBOL LİSTESİ

\vec{M}	: Manyetizasyon
\vec{m}	: Katının net manyetik momenti
V	: Katı malzemenin hacmi
\vec{B}	: Manyetik indüksiyon
\vec{H}	: Manyetik alan
μ_0	: Boşluğun manyetik geçirgenliği
μ	: Manyetik geçirgenlik
χ	: Manyetik duyarlılık
μ'	: Diferansiyel manyetik geçirgenlik
χ'	: Diferansiyel manyetik duyarlılık
U	: Potansiyel Enerji
k_B	: Boltzman faktörü
n	: Birim hacimde elde edilen alan yönündeki manyetik moment sayısı
T	: Sıcaklık
$L(\mathbf{x})$: Langevin fonksiyonu
T_C	: Curie sıcaklığı
C	: Curie sabiti
H_M	: Etkileşim alanı
γ	: Moleküler alan sabiti
K	: Anizotropi sabiti
H_{toplam}	: Manyetik alanda bulunan malzemenin toplam alanı
M_S	: Doyum manyetizasyonu
M_r	: Kalıcı manyetizasyonu
H_C	: Koersivite
H_S	: Manyetik doyum alanı
D_T	: Tek domain sınır boyutu
D_S	: Süperparamanyetik sınır boyutu
E_A	: Anizotropi enerjisi
E_T	: Termal enerji
τ	: Ölçüm zamanı
τ_0	: Zaman ölçeği
V_S	: Süperparamanyetik sınır için kritik parçacık hacmi
T_B	: Bloklama sıcaklığı
λ	: Işının dalga boyu
d_{hkl}	: Kristaldeki ardışık düzlemlerarası mesafe
θ	: Bragg açısı
d_{XRD}	: Parçacıkların kristal boyutu
d_{TEM}	: Ortalama parçacık boyutu
d_{MAG}	: Parçacıkların manyetik boyutu
σ_{MAG}	: Standart sapma
B	: İncelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliği
$\epsilon(\mathbf{t})$: İndüksiyon elektromotor kuvveti
$\Phi(\mathbf{t})$: Manyetik akı
\vec{A}	: Yüzey alan vektörü
χ_i	: Başlangıç alinganlığı
μ_B	: Bohr magnetonu

KISALTMA LİSTESİ

DTA	: Diferansiyel termal analiz
FWHM	: Yarı yükseklikteki pik genişliği
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MPI	: Manyetik parçacık görüntüleme
MRI	: Manyetik rezonans görüntüleme
PEG	: Polietilen glikol
POE	: Polietilenoksit
PEO	: Polioksitetilen
SPION	: Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar
TGA	: Termogravimetrik analiz
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
VSM	: Titreşimli numune manyetometresi
XRD	: X-ışını difraksiyonu

ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, bilgisi ve sabrıyla destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Öznur KARAĞAÇ'a minnettarlığımı ifade etmek isterim.

Bu akademik yolculuğumda bilgisi ve tecrübesiyle bana destek olan, her adımda yol gösteren eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi iletirim.

Tez izleme sürecinde bilgi birikimleri ve değerli yorumlarıyla bana yol gösteren, desteklerini esirgemeyen Balıkesir Üniversitesi Matematik Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Derya AVCI ve Fizik Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Hilal KURU hocalarıma içten teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki XRD analizleri için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne (UNAM'a), Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden Sayın Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU hocama ve Dr. Dilek VATANSEVER'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Numunelerin TEM analizleri için Bilkent Üniversitesi UNAM'a ve Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına teşekkür ederim. Ayrıca, numunelerin FTIR, TGA ve VSM analizlerinin gerçekleştirilmesindeki katkıları için Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü'ne müteşekkirim.

Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP), 2023/010 numaralı proje kapsamında sağladıkları destekle kimyasal ve sarf malzemelerin temininde ve numunelerin yapısal analizlerinin gerçekleştirilmesinde katkıları için teşekkür ederim.

Ayrıca 2005K120170 numaralı proje ile VSM temini için Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince laboratuvar aksaklıklarının giderilmesinde her zaman yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Dr. Nadir KAPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmamın en zorlu döneminde desteğini esirgemeyen sevgili nişanlım Merve BAYLAS'a, varlığıyla her şeyi güzelleştirdiği için minnettarım.

Doktora yolculuğum boyunca hiçbir zaman desteğini ve sevgisini esirgemeyen sevgili kardeşim Cemre HASIRCI'ya, biricik annem Yasemin HASIRCI'ya ve değerli babam İsmail HASIRCI'ya en derin şükranlarımı sunuyorum.

Balıkesir, 2025

Caner HASIRCI

1. GİRİŞ

Manyetik nanoparçacıklar, kendine özgü ve uygulamalar için özelleştirilebilir özellikleri ile gerek temel araştırmalar gerekse uygulamaya yönelik çalışmalar için önemli hale gelmiştir. Özellikle demir oksit nanoparçacıklar, kendine özgü yapısal, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir ve pek çok çalışmada (Girardet et al., 2022; Stiufiuc and Stiufiuc, 2024; Vargas-Ortiz et al., 2022; Rezaei et al., 2024) demir oksit nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu ile özellikleri ve uygulamaları derlenmiştir. Kaplanmamış, kaplı veya fonksiyonelleştirilmiş demir oksit nanoparçacıklar ilgi çeken bir konu halindedir. Demir oksit nanoparçacıkların elektronikte (Wirecka et al., 2021; Vaseem et al., 2018), sensörler (Martynenko et al., 2019; Hashim et al., 2018), ferro-sıvılar (Bartko et al., 2020), çevre uygulamaları (Wu et al., 2019; Zhang et al., 2018) ile tıp ve ilaç (Teng et al., 2020; Asgari et al., 2019; Hedayatnasab et al., 2020; Sanaeifar et al., 2017; Dadfar et al., 2020; Kaczmarek et al., 2018) gibi alanlarda geniş bir uygulama alanı vardır. Manyetik nanoparçacıkların etkin bir şekilde kullanılması için her uygulama belli özelliklere ihtiyaç duymakla birlikte yüksek manyetizasyon ve süperparamanyetiklik en aranan özellikler arasındadır.

Demir oksit nanoparçacıklar, suların metal iyonlarından (Wu and Xu, 2005) ve floridden (Branchaud, 2005) temizlenmesinde kullanılmak üzere araştırılmıştır. Demir oksit ve manyetik kompozitler yalnızca atık suların temizlenmesinde değil, tarımsal, biyolojik ve gıda numunelerinin temizlenmesi için de manyetik ayırmada kullanılabilir (Manousi et al., 2020). Fonksiyonelleştirilmiş demir oksit nanoparçacıkların sulu karbondioksitin geri dönüştürülebilir adsorbsiyonunda kullanıldığı çalışma (Islam et al., 2024), nanoparçacıkların manyetik alan olmadığında iyi bir biçimde dağıldığını ve bir mıknatıs kullanılarak hızlı bir şekilde toplanıp ayrılabilirdiğini göstermiştir. Manyetik ayırmada nanoparçacıkların manyetik olarak kontrol edilebilirliği oldukça önemlidir. Nanoparçacıkların manyetik alan olmadığında iyi bir dağılım göstermesi fakat manyetik alan uyguladığında ortamdan kolayca ayrılıp toplanabilmesi uygulamalar için kullanışlıdır. Süperparamanyetik özellik ve yüksek doyum manyetizasyonu (M_s) bu tür uygulamalarda önem kazanmaktadır. Ayrıca, magnetit ve maghemit, süperparamanyetik olması ve yüksek M_s göstermesi nedeniyle biyolojik ve tıbbi uygulamalarda sıkça kullanılır (Polit et al., 2024). Demir oksit nanoparçacıkların insan kullanımı için uygun olduğu da bildirilmiştir (García-Jimeno et al., 2013; Tartaj, 2003). Süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar (SPION) iyi bir biyo-dağılım gösterir

(García-Jimeno et al., 2013; Tartaj, 2003), dış bir manyetik alanla yönlendirilip hedeflenen bölgeye gönderilebilir, böylece diğer bölgelerde oluşabilecek yan etkilerin ve yüksek doz kullanımının önüne geçilebilir (Faraji et al., 2010). Manyetik nanoparçacıklar, manyetik rezonans görüntüleme (magnetic resonance imaging, MRI), ilaç ve gen taşıma, biyosensör uygulamaları ve manyetik hipertermiya gibi pek çok alanda kullanılabilir (Teng et al., 2020; Asgari et al., 2019; Hedayatnasab et al., 2020; Sanaeifar et al., 2017; Dadfar et al., 2020; Kaczmarek et al., 2018). MRI, manyetik hipertermiya ve manyetik parçacık görüntüleme (magnetic particle imaging, MPI) performansları incelenen nanoparçacıklarda MRI ve MPI için kullanılacak nanoparçacıkların yüksek M_s ve manyetik alınganlığa sahip olması ve sıfır koersivite göstermesinin önemine dikkat çekilmektedir (Dadfar et al., 2020; Bañobre-López et al., 2013). MRI, MPI ve biyo-ayırma gibi uygulamalarda yüksek M_s değerine sahip SPION'lar en çok tercih edilen adaylar arasındadır (Dadfar et al., 2020; Faraji et al., 2010; Li et al., 2016).

Bununla birlikte polietilen glikol (PEG) kaplı demir oksit nanoparçacıklar pek çok farklı alanda uygulama potansiyeline sahiptir. Foksiyonelleştirilmiş PEG/demir oksit nanoparçacıklar MRI ajanı olarak kullanıma uygunluğu için araştırılmıştır (Mahin et al., 2021). PEG kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklar ilaç yükleme ve dağıtım potansiyeli bakımından araştırılmıştır (Da et al., 2022). Farklı PEG/demir oksit oranları ile sentezlenen PEG kaplı demir oksit nanoparçacıklar pH'a bağlı ilaç salınımı özellikleri açısından incelenmiştir (Mohanta et al., 2018). Ayrıca, SPION-PEG kümelerinin hipertermiya yoluyla tümör inhibisyonu için kontrast madde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Suciu et al., 2021). Belirtilen çalışmada, nanometrelik SPION-PEG kümelerinin belirli organlarda birikmeye ve değişikliklere neden olmaya yatkın olup olmadığı incelenmiş ve biyoyumlu nanoparçacıkların sisteme başarılı bir şekilde girdiği ve sonrasında atıldığı gösterilmiştir.

SPION'ların sentezlemek için pek çok yöntem mevcuttur (Girardet et al., 2022; Stiufiuc and Stiufiuc, 2024; Vargas-Ortiz et al., 2022; Laurent et al., 2008). Bu yöntemlerden biri ortak çöktürmedir. Ortak çöktürme demir oksit nanoparçacıkların sentezi için hızlı, basit ve ekonomik bir yol sunar (Laurent et al., 2008). Elde edilen nanoparçacıklar değişik boyutlara ve manyetik özelliklere sahip olabilir. Nanoparçacıkların M_s değerleri doğrudan veya parçacık boyutunun ya da kompozisyonun değişmesiyle dolaylı olarak reaksiyon parametrelerinden etkilenir (Girardet et al., 2022; Faraji et al., 2010; Iida et al., 2007; Babes et al., 1999; Perez et al., 2020; Omelyanchik et al., 2023). Dolayısıyla sentez

parametrelerinin detaylı incelemesi ve kontrolü ile istenen özelliklerde nanoparçacıkların elde edilmesi mümkün olabilir. Pek çok çalışmada kaplı/fonksiyonelleştirilmiş nanoparçacıklar da ortak çöktürme içeren iki basamaklı yöntemlerle sentezlenmiş, ilk basamakta elde edilen demir oksit nanoparçacıklar manyetik özelliğin kaynağı olan çekirdek olarak kullanılmıştır (Sanaeifar et al., 2017; Dadfar et al., 2020; Polit et al., 2024; Mohammadi et al., 2021; Khowdiary et al., 2024; Khmara et al., 2018). Ortak çöktürmenin ardından mekanik karıştırma (Mohammadi et al., 2021) ve ultrasonik yolla (Khowdiary et al., 2024; Khmara et al., 2018) elde edilen kaplı nanoparçacıklardan bir kısmı kaplanmamış çekirdek nanoparçacıklardan daha yüksek M_s değeri gösterirken (Khowdiary et al., 2024) bir kısmında kaplı nanoparçacıkların M_s değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir (Khmara et al., 2018). Kaplı nanoparçacıkların eldesinde çekirdek olarak kullanılan nanoparçacıkların manyetik özellikleri ve M_s değerleri uygulamalar için önem taşımakla beraber elde edilen kaplı son ürünün manyetik özelliklerinin de incelenmesi önemlidir.

Yapılan çalışmanın ilk kısmında sentez parametrelerinin demir oksit nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisi araştırılmış, elde edilen verilere göre belirlenen etkin parametrelerin optimizasyonu ile yüksek M_s değerine sahip SPION'lar elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, PEG ile kaplanan optimum çekirdeklerin manyetik özellikleri incelenmiştir. Optimum özellikteki demir oksit nanoparçacıkların eldesi, yukarıda bahsedilen yüksek M_s değerine sahip süperparamanyetik nanoparçacıklara ihtiyaç duyan pek çok uygulamaya katkıda bulunabilir. Sentez parametrelerinin araştırılması ve yüksek M_s değerlerine sahip SPION'ların elde edilmesi, gerekli nanoparçacıkların kontrollü şekilde sentezlenmesine ve kaplanmamış nanoparçacıklar olarak veya kaplanmış nanoparçacıklarda çekirdek olarak kullanılmasına olanak sağlayabilir. Ayrıca PEG ile kaplanmış SPION'ların manyetik özelliklerinin araştırılması da kaplı nanoparçacıkların uygulamalarına katkı sağlayabilecek manyetik özelliklerdeki nanoparçacıklar hakkında veri sağlayacaktır.

Bu tez altı bölümlerinden oluşmaktadır. Giriş, çalışmanın amacını, içeriğini ve bölümlerinin açıklamasını içermektedir. İkinci bölümde çalışma ile ilgili teorik bilgilere yer verilmektedir. Üçüncü bölümde, SPION'lar ile PEG kaplı SPION'ların sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan teknikler açıklanmaktadır. Dördüncü bölüm olan Bulgular ve Tartışma bölümünde elde edilen sonuçlar ve bunların yorumu yer almaktadır. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar özetlenmektedir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Manyetik Malzemeler

Malzemelerin manyetik özellikleri, atomun elektronlarından kaynaklanır. Atomun elektronlarından kaynaklanan bir manyetik momenti vardır. Atom çekirdeği de bir manyetik momente sahiptir, ancak elektronlarınkine kıyasla çok küçüktür ve çoğu zaman ihmal edilir. Elektronların spin özelliği spin manyetik momenti olarak adlandırılan bir manyetik etki yaratır. Spin manyetik momenti, elektronun dönme eksenine paralel bir vektörle temsil edilir. Elektronların atom çekirdeği etrafında belirli yörüngelerde dolması, yörünge manyetik momenti olarak adlandırılan bir manyetik etki meydana getirir. Yörünge manyetik momenti, elektronun yörünge düzlemine dik bir vektörle ifade edilir (Jiles, 1991). Bir atomun toplam manyetik momenti, spin özelliğinden ve yörünge hareketinden kaynaklanan manyetik momentlerin vektörel toplamıdır. Yani hem spin manyetik momentleri hem de yörünge manyetik momentleri bir araya gelerek atomun genel manyetik davranışını belirler. Bu durumda iki olasılık ortaya çıkar: Tüm elektronların manyetik momentleri, birbirlerini yok edecek şekilde hizalanırsa atomun net manyetik momenti sıfır olur. Elektronların manyetik momentleri, birbirilerini destekleyecek şekilde hizalanırsa atomda net manyetik moment oluşur (Jiles, 1991).

Manyetizasyon, katı malzemenin birim hacmi başına düşen net manyetik momenti olarak ifade edilir (Jiles, 1991):

$$\vec{M} = \vec{m}/V \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de yer alan \vec{M} manyetizasyon vektörünü, \vec{m} katının net manyetik momentini ve V katı malzemenin hacmini ifade eder. Alan şiddeti (veya yoğunluğu), \vec{H} ile gösterilir. \vec{H} , yalnızca serbest akımlardan (örneğin, bir tel üzerinden akan elektrik akımı gibi) kaynaklanan manyetik alanları ifade etmek için kullanılır. Manyetik bir malzemenin birim hacim başına manyetik momenti, \vec{M} (manyetizasyon) ile ölçülür. \vec{M} , elektronların yörünge ve spin hareketleri gibi iki temel atomik hareketinden kaynaklanır. Bu hareketler, makroskopik ölçekte genellikle eşdeğer veya etkin akımlar olarak kabul edilir. Son olarak, hem serbest akımlardan hem de etkin akımlardan kaynaklanan manyetik alanın genel durumu, \vec{B} (manyetik indüksiyon) ile tanımlanır. Bu üç büyüklük (\vec{H} , \vec{M} ve \vec{B}), manyetik alan denklemleri aracılığıyla birbirine bağlıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Klabunde, 2004):

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

Burada, μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği olup değeri $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am'dir. Denklem 2.2'de manyetik indüksiyon, \vec{M} ve \vec{H} ile ilişkilidir. Örneğin, bakır telden oluşan bobinlerin bir demir çubuk etrafına sarılması ve bu telden bir akım geçirilmesiyle oluşturulan bir elektromıknatısta, akım nedeniyle bir \vec{H} alanı oluşur. Aynı zamanda, demirdeki elektronların atomik hareketleri (yörünge hareketi ve spin özelliği) bir \vec{M} manyetizasyonu yaratır. Sonuçta, toplam manyetik indüksiyon \vec{B} , bu iki bileşenin (\vec{H} ve \vec{M}) toplamından elde edilir. Eğer bir malzeme, birim hacim başına manyetik momenti m olan n tane temel atomik manyetik moment içeriyorsa, bu momentlerin tamamı paralel hizalandığında malzemenin birim hacim başına manyetik momenti, doyum manyetizasyonu (M_s) olarak adlandırılır. M_s , n ve m 'nin çarpımına eşittir.

Bir manyetik malzemenin manyetik alana tepkisi, genellikle manyetik geçirgenlik (μ) ve manyetik duyarlılık (χ) parametreleri ile ifade edilir. Bu iki parametre, malzemenin manyetik özelliklerini ve dış manyetik alana nasıl tepki verdiğini anlamak için kullanılır. Manyetik geçirgenlik ve manyetik duyarlılık (Jiles, 1991):

$$\mu = \vec{B}/\vec{H} \quad (2.3)$$

$$\chi = \vec{M}/\vec{H} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilirler. χ ve μ birimsiz büyüklüklerdir. \vec{B} ve \vec{M} malzemenin ve ortamın türüne bağlı olarak \vec{H} 'ın lineer fonksiyonu olmayabilir. Öyleyse, diferansiyel manyetik geçirgenlik ve manyetik duyarlılık ifade edilir (Cullity and Graham, 2008):

$$\mu' = d\vec{B}/d\vec{H} \quad (2.5)$$

$$\chi' = d\vec{M}/d\vec{H} \quad (2.6)$$

Genel olarak, fizikçiler ve malzeme bilimciler daha çok manyetizasyon ve manyetik duyarlılık ile ilgilenirken, özellikle ferromanyetik malzemelerle çalışan mühendisler genellikle manyetik indüksiyon ve manyetik geçirgenlik ile daha fazla ilgilenir (Jiles, 1991).

2.2 Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemeler, negatif manyetizma gösteren maddelerdir (Cullity and Graham, 2008). Net manyetik momenti olmayan atomlardan oluşmasına rağmen, uygulanan bir alana Lenz yasası gereği tepki verir. Bu durum, bir elektron üzerinde incelendiğinde, uygulanan manyetik alana zıt yönde bir manyetik moment oluştuğunu gösterir. Manyetik duyarlılık, χ elektronların yörüngelerinin manyetik alan etkisiyle yeniden düzenlenmesinden kaynaklanır. Etki, elektronlarda toplu olarak gözlemlenir. Diyamanyetik malzemelerin manyetik duyarlılığı yaklaşık -10^{-5} ile -10^{-6} (SI birim sisteminde) aralığındadır ve negatif değerler alır (Jiles, 1991).

Bir atomda kapalı bir elektron kabuğu oluşturan elektronların spin ve yörünge momentlerini öyle bir şekilde hizalar ki, atomun net bir manyetik momenti olmaz. Bu durum, kapalı kabuk elektron yapısına sahip tek atomlu soy gazlar olan He, Ne, Ar gibi elementlerin tamamının diyamanyetik olmasını açıklar (Cullity and Graham, 2008). Benzer şekilde, H_2 ve N_2 gibi çoğu çok atomlu gazlar da diyamanyetiktir, çünkü molekül oluşumu sırasında elektron kabukları tamamen dolar ve her molekülün net manyetik momenti sıfır olur. Ayrıca, NaCl gibi iyonik katıların diyamanyetik özelliklerini açıklamak için de kullanılabilir. Bu tür malzemelerde bağlanma süreci, her Na atomundan bir elektronun Cl atomuna aktarılmasını içerir. Bu elektron aktarılması sonucunda oluşan Na^+ ve Cl^- iyonları, kapalı elektron kabuklarına sahip olur ve her iki iyon da diyamanyetiktir. Benzer şekilde, elektronların paylaşılmasıyla oluşan kovalent bağlanma da kapalı elektron kabuklarına yol açar. Bu nedenle, elmas formundaki karbon (C), silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi elementler diyamanyetik özellik gösterir. Ayrıca, çoğu organik bileşik de diyamanyetiktir ve manyetik ölçümler, organik moleküllerin boyutu ve şekli hakkında değerli bilgiler sağlamıştır (Cullity and Graham, 2008).

2.3 Paramanyetizma

Çiftlenmemiş elektronlara sahip bazı atomların sıfırdan farklı bir net manyetik momenti vardır. Harici alan etkisi altında, bu manyetik momentler alan doğrultusunda sıralanmaya zorlanır. Ancak düşük ve orta şiddetteki manyetik alanlarda, tüm manyetik momentlerin tamamen alan yönünde sıralanması mümkün değildir. Düşük sıcaklıklarda, termal enerjinin azalması nedeniyle manyetik momentlerin alan yönünde hizalanması nispeten daha kolay hale gelir. Bununla birlikte, manyetik alan etkisi altında manyetik momentler kısmi bir yönelme gösterir ancak tam doyuma ulaşmaz. Bu durum, manyetik momentler arasında

etkileşim olmamasından kaynaklanır. Harici alan uygulandığında, malzemenin manyetik momentleri manyetize olur ve alan kaldırıldığında tekrar başlangıç durumuna döner. Bu tür davranış sergileyen malzemelere paramanyetik malzemeler denir. Paramanyetik malzemelerin manyetik duyarlılık değeri yaklaşık 10^{-3} ile 10^{-5} mertebesindedir (Jiles, 1991). Manyetik malzemelerin manyetik duyarlılığını anlamak için Langevin Paramanyetizma Teorisi'ni incelemek oldukça faydalıdır. Bu teori, yalnızca paramanyetik malzemeler için değil, aynı zamanda ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerin teorisini anlamak için de temel bir öneme sahiptir. Langevin'in Paramanyetizma Teorisi, manyetik momentler arasındaki etkileşimleri ihmal ederek sıcaklıkla değişen manyetizasyonu modelleyen bir yaklaşımdır. Modele göre harici manyetik alan, bu bağımsız manyetik momentleri alan yönünde hizalanma eğilimi gösterir. Bu hizalanma sürecinde, her manyetik moment, alan yönünde yönelmesi nedeniyle potansiyel enerji kazanır. Bu enerji (Cullity and Graham, 2008):

$$U = -mH\cos\alpha \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.7'de α , manyetik moment \vec{m} ile manyetik alan vektörü \vec{H} arasındaki açıdır. Boltzman dağılımına göre, T sıcaklığındaki bir sistemde bir atomun U potansiyel enerjili duruma sahip olma olasılığı, $\exp(-U/k_B T)$ faktörüyle belirlenir; burada k_B , Boltzmann sabitini temsil eder. Termal dengedeki manyetik malzemede, belirli enerji durumundaki manyetik momentlerin miktarı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$dn = 2\pi K e^{a\cos\alpha} \sin\alpha d\alpha \quad (2.8)$$

$$a = mH/k_B T \quad (2.9)$$

Denklem 2.8'de K anizotropi sabitini, n birim hacimde elde edilen alan yönündeki toplam manyetik moment sayısını ifade eder. Manyetizasyon,

$$M = \int_0^n m\cos\alpha dn \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.8, Denklem 2.10'un içine yazılır ve gerekli hesaplamalar yapılırsa eşitlik,

$$M = nm \left[\cot(a) - \frac{1}{a} \right] = nmL(a) \quad (2.11)$$

şeklinde olur. Denklem 2.11'e göre nm , teorik olarak malzemenin sahip olabileceği en fazla toplam manyetik momenttir yani tüm manyetik momentlerin alan yönünde mükemmel hizalanmasına karşılık gelir, bu da doyuma ulaşma anlamına gelir. Denklemde $L(a)$, Langevin fonksiyonunu ifade eder. Langevin fonksiyonunun iki önemli sonucu vardır. Manyetik doyum, $a = mH/k_B T$ değeri yeterince büyük olduğunda gerçekleşir. Bu durum fiziksel olarak anlamlıdır, çünkü manyetik alanın hizalandırıcı etkisinin termal enerjinin düzensizleştirici etkisini yenebilmesi için ya manyetik alanın (H) büyük ya da sıcaklığın (T) düşük olması veya her ikisi gereklidir. Küçük a değerlerinde, manyetizasyon ile manyetik alan doğrusal olarak değişir. Küçük a değerleri için $L(a) = a/3$ olur ve Denklem 2.11'de yerine yazılırsa manyetik duyarlılık şu şekilde ifade edilir:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

Denklem 2.12, Curie yasasını ifade eder ve denklemdeki C Curie sabitidir. Curie yasası, Langevin modelinin sıcaklıkla ters orantılı değişen bir paramanyetik duyarlılığa yol açtığını göstermektedir. Langevin'in Paramanyetizma Teorisi, Curie Yasası'na yol açar ve manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşmediği, yalnızca uygulanan manyetik alan ve termal hareketlilik tarafından etkilendiği varsayımına dayanır. Ancak birçok paramanyetik malzeme bu yasaya uymaz.

Paramanyetik malzemenin manyetik duyarlılığını açıklayan daha genel yasa, 1907 yılında Weiss tarafından bulunmuştur ve Curie-Weiss Yasası olarak adlandırılmıştır (Cullity and Graham, 2008). Weiss bu yasaya uyan malzemelerin paramanyetik duyarlılığının sıcaklıkla değişiminin, bireysel atomik manyetik momentlerin birbirleriyle bir etkileşim alanı (H_M) aracılığıyla etkileşime girdiği varsayılarak açıklanabileceğini göstermiş ve bu alanı "moleküler alan" olarak adlandırmıştır.

Paramanyetik malzemelerde manyetizasyon yerel olarak homojendir ve birim hacim başına manyetik moment her yerde manyetizasyona eşittir. Bu nedenle, herhangi bir bireysel manyetik moment ile lokal bir hacim içindeki diğer momentler arasındaki etkileşimler, verilen manyetik moment ile manyetizasyon arasındaki bir etkileşim olarak ifade edilir. Bu

etkileşim, bir etkileşim alanı olarak temsil edilir ve şu şekilde yazılır (Cullity and Graham, 2008):

$$H_M = \gamma M \quad (2.13)$$

Burada, γ moleküler alan sabitidir. Malzeme manyetik alanda olduğunda toplam alan:

$$H_{\text{toplam}} = H + H_M = H + \gamma M \quad (2.14)$$

ifadesi elde edilir. Denklem 2.14'te manyetik alan, H çekilip Curie Yasası'nda yazılırsa:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.15)$$

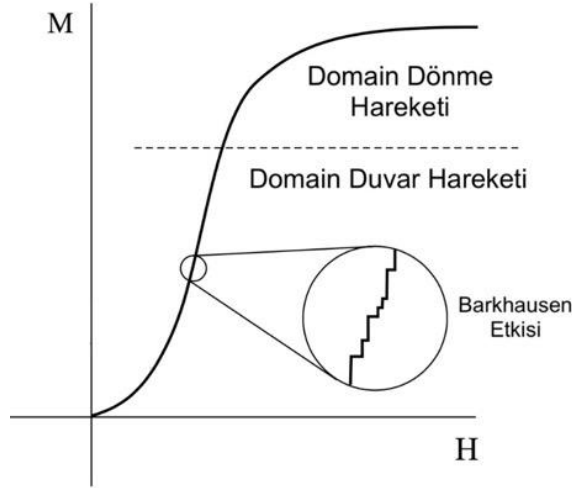
Curie-Weiss Yasası elde edilir. Bu denklem, yerel ancak birbirleriyle etkileşen atomik momentlere sahip paramanyetik malzemenin, Curie-Weiss Yasası'na uyan bir manyetik duyarlılığa sahip olacağını göstermektedir. Kritik sıcaklık T_C , Curie Sıcaklığı olarak adlandırılır ve malzemenin paramanyetik durumdan ferromanyetik duruma geçişini işaret eder (Klabunde, 2004).

2.4 Ferromanyetizma

Ferromanyetizma, manyetik momentlerin kendiliğinden paralel hizalanmasıyla ortaya çıkan bir manyetik davranıştır. Bu özellik, malzemelerin kalıcı mıknatıslanma göstermesine ve manyetik alan uygulandığında güçlü bir şekilde tepki vermesine neden olur. Bu nedenle, ferromanyetik malzemelerin manyetik duyarlılıkları oldukça yüksektir ve SI birim sisteminde 50 ile 10.000 aralığında değerler alır. Ferromanyetik malzemeler, düşük manyetik alanlarda doyuma ulaşabilir ve manyetizasyonları sıcaklıkla değişiklik gösterir. Ferromanyetik malzemelerde, mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) termal etkiler ortadan kalkar ve manyetik momentler hizalanarak en yüksek manyetizasyon değerine ulaşır. Ancak Curie sıcaklığı aşıldığında manyetik duyarlılık bir anda azalır; koersivite ve kalıcı manyetizasyon sıfıra yaklaşır, malzeme paramanyetik hale geçer.

Ferromanyetik malzemeler atomik manyetik momentlerin paralel olduğu domain adı verilen bölgelerden oluşur. Kritik sıcaklığın (Curie sıcaklığı) altında ve dış manyetik alan uygulanmadığında ferromanyetik malzemeler net manyetizasyon göstermez çünkü domainler malzemenin içinde farklı yönlerde yönelerek net manyetizasyonu sıfır yapar. Dış bir manyetik alan uygulandığında, ferromanyetik malzemenin manyetizasyondaki değişim

domain hareketleriyle ile gerçekleşir. Bunlar; domain duvar hareketi ve domain dönme hareketidir. Şekil 2.1'deki başlangıç manyetizasyon eğrisinin düşük ve orta manyetik alandaki davranışı domain duvar hareketi ile ilişkilendirilir. Alanın değişmesiyle manyetizasyonun sürekli değil küçük sıçramalar halinde değiştiği görülmüştür, buna Barkhausen etkisi denir ve Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir. Yüksek manyetik alanlarda ise eğrinin davranışı domain dönme hareketinden kaynaklanır.

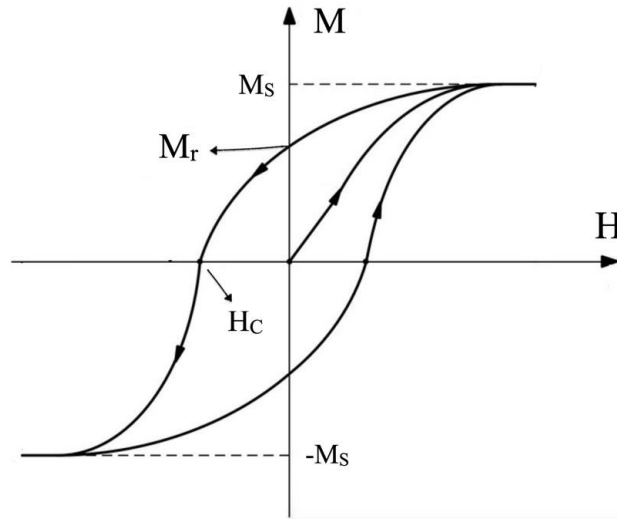


Şekil 2.1: Domain duvar hareketini, Barkhausen etkisini ve domain dönme hareketini gösteren başlangıç manyetizasyon eğrisi (Klabunde, 2004).

Ferromanyetik malzemelerde manyetik alan uygulanmadığında domainler farklı yönlere yönelmiş haldedirler ve malzemenin bütününe bakıldığında net manyetizasyon sıfırdır. Manyetik alan uygulamaya başlandığında, alan yönüne yakın yönelmiş domainler büyürken diğer domainler küçülmeye başlar. Bu davranış domain duvar hareketi ile gerçekleşir. Uygulanan alan artmaya devam ederse alan yönüne yakın yönelmiş domainler büyür ve yeterince yüksek alanlarda domainlerin tümü aynı yönlü sıralanır. Ancak domainler tam olarak alan yönünde yönelmezler. Manyetik alan yeterince yüksek değerlere ulaşırsa domainlerin tümü alan yönünde döner ve manyetizasyon doyuma ulaşır. Bu davranış domain dönme hareketi ile gerçekleşir. Bu süreçler sonunda ferromanyetik malzeme uygulanan bir alan ile manyetize olur (Klabunde, 2004).

Bir ferromanyetik malzeme artan bir manyetik alan ile manyetize edildikten sonra alan azaltıldığında manyetizasyon, artış sırasında elde edilen başlangıç manyetizasyon eğrisini takip etmez. Bu davranış, manyetik histerezis olarak adlandırılır. Ferromanyetik malzemeler için manyetik davranışı gösteren tipik bir histerezis eğrisi, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Ferromanyetik malzemeler, yeterince yüksek manyetik alanlarda gözlenen ve artık değişmeyen manyetizasyon değeri, o malzemenin doyum manyetizasyonudur (M_s). Eğer alan sıfıra düşürülürse, M-H grafiği başlangıçtaki eğriyi takip etmez ve bir kalıcı manyetizasyon (M_r) kalır. Eğer alan ters yönde uygulanmaya devam ederse manyetizasyon, koersivite (H_c) olarak adlandırılan alan şiddetinde sıfıra düşer. Bu alan ters yönde daha da artırıldığında, manyetizasyon negatif yönde doyuma ulaşır. Bu histerezis eğrisi davranışı, alan geniş bir aralıkta pozitif ve negatif değerler arasında değiştirildiğinde elde edilir. Eğrinin içindeki alan, döngü boyunca harcanan manyetik enerjiyi temsil eder (Klabunde, 2004).



Şekil 2.2: Ferromanyetikler için manyetik davranışı gösteren tipik bir histerezis eğrisi. (Grafikte, M manyetizasyon, H manyetik alan, H_c koersivite ve M_r kalıcı manyetizasyondur.) (Klabunde, 2004).

Histerezis eğrisi üzerindeki temel noktalar M_s , M_r ve H_c 'dir. Motorlarda, jeneratörlerde, hoparlörlerde ve buzdolaplarında kullanılan kalıcı mıknatıslar, büyük M_s ve M_r değerlerine ihtiyaç duyar. Ayrıca, kalıcı mıknatısların beklenmedik alanlar tarafından kolayca demanyetize edilmemesi istenir, bu nedenle büyük bir H_c de önemlidir. H_c değeri 100 Oe üzerinde olan malzemeler sert manyetik malzemeler olarak adlandırılır (Klabunde, 2004). Yumuşak manyetik malzemeler, küçük H_c 'ye sahiptir, tipik olarak H_c değerleri 10 Oe'in altındadır. Transformator çekirdekleri için yumuşak malzemelere ihtiyaç duyulur. Çünkü alternatif akım (AC) uygulamalarında histerezis döngüsü çok defa tekrarlanır ve her döngüde enerji kaybı artar. Yumuşak malzemelerin diğer uygulama alanları elektronik devrelerdir (Klabunde, 2004).

Ferromanyetik malzemelerin manyetik davranışlarını belirleyen en önemli unsurlardan biri komşu domainleri birbirinden ayıran domain duvarlarıdır. Domain duvarları, farklı manyetik yönelime sahip komşu domainler arasında geçiş bölgesi oluşturur ve bu bölgelerin özellikleri malzemenin manyetik karakteristiğini doğrudan etkiler. Domain duvarının kalınlığı, temelde iki rakip enerji terimi arasındaki dengeyle belirlenir. Değiş-tokuş etkileşimi manyetik momentlerin paralel dizilimini teşvik ederek duvar genişliğini artırırken, manyetik anizotropi enerjisi duvarı daraltma eğilimi gösterir. Bu iki enerjinin dengelendiği nokta, malzemenin karakteristik domain duvarı kalınlığını ortaya çıkarır. Domain duvarlarının bu özel yapısı, ferromanyetik malzemelerin mıknatıslanma süreçlerini ve manyetik tepkilerini anlamak için kritik öneme sahiptir. Özellikle manyetik bellek elemanları ve diğer uygulamalarda, domain duvarı dinamiklerinin kontrolü büyük önem taşımaktadır (Cullity and Graham, 2008).

2.5 Antiferromanyetizma

Manyetik malzemelerin sınıflandırılmasında antiferromanyetik malzemeler oldukça ilginç özellikler sergiler. Bu malzemeler, tüm sıcaklık aralığında küçük pozitif bir manyetik duyarlılık gösterirler, ancak bu duyarlılığın sıcaklıkla değişimi diğer manyetik sınıflardan belirgin şekilde farklılık gösterir. İlk bakışta paramanyetik gibi görünseler de detaylı incelemede manyetik momentlerin düzenli olduğu, komşu atomlarda zıt yönlerde dizildiği ve net manyetizasyonun neredeyse sıfır olduğu görülür (Jiles, 1991). Antiferromanyetik malzemelerde, Néel sıcaklığı (T_N) olarak adlandırılan kritik bir geçiş sıcaklığı bulunur; bu sıcaklığın üzerinde malzeme paramanyetik davranış sergilerken, altında antiferromanyetik özellik gösterir.

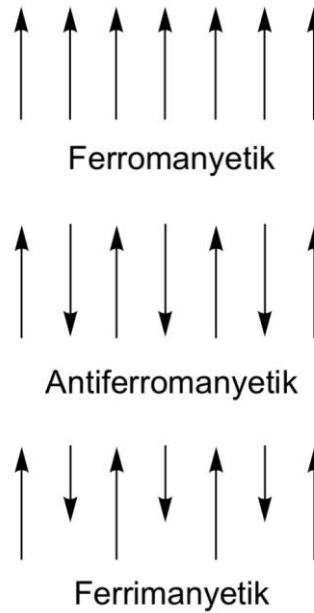
Antiferromanyetik malzemelerde, geçiş sıcaklığı genellikle oda sıcaklığının oldukça altındadır, bu nedenle bir malzemenin antiferromanyetik olup olmadığını belirlemek için düşük sıcaklık ölçümleri yapmak gerekir. Örneğin, FeO, MnO, FeCl₂ ve NiCl₂ gibi antiferromanyetik malzemelerin Néel sıcaklıkları sırasıyla 198 K, 122 K, 24 K ve 50 K'dir. Antiferromanyetik malzemelerin çoğunluğu iyonik bileşiklerden oluşur ve manyetik momentlerin bu özgün dizilimi, malzemeye özel manyetik özellikler kazandırır (Klabunde, 2004; Cullity and Graham, 2008).

Bir antiferromanyetik malzemedeki, komşu manyetik momentler arasındaki değiş-tokuş etkileşimi manyetik momentlerin ters yönde hizalanmasına yol açar. Bu durum,

ferromanyetik malzemelerde paralel hizalanmanın tam tersi bir davranıştır. Heisenberg modeli çerçevesinde, momentlerin ters hizalanması, değiş-tokuş etkileşimin integralinin negatif değeri almasıyla matematiksel olarak ifade edilir (Klabunde, 2004).

2.6 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetikler malzemeler gibi oda sıcaklığında kendiliğinden manyetizasyon sergiler, ferromanyetiklerde olduğu gibi, manyetik doygunluğa ulaşmış domain yapılarına sahiptirler ve manyetik histerezis gösterirler. Ferrimanyetik malzemeler, manyetik momentlerin zıt dizilimi açısından antiferromanyetik malzemelere benzemektedir. Ancak, ferrimanyetik malzemelerde bulunan manyetik momentler iki farklı büyüklüktedir. Bu nedenle ferrimanyetik malzemeler kendiliğinden manyetizasyona sahiptir. Şekil 2.3'te ferrimanyetik malzemeler için manyetik momentlerin diziliminin şematik görseli verilmiştir. Ferrimanyetik malzemelerin kendiliğinden manyetizasyonu, kritik sıcaklık olan Curie sıcaklığının altında gözlenirken, bu sıcaklığın üzerinde kaybolur ve malzeme paramanyetik hale gelir. En önemli ferrimanyetik malzemeler, ferritler adı verilen demir ve başka bir metalin belirli çift oksitleridir (Cullity and Graham, 2008). Manyetik ferritler kristal yapılarına göre kübik ve hekzagonal olarak iki sınıfa ayrılır.



Şekil 2.3: Ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerin manyetik momentlerin hizalanmasını gösteren şematik görsel (Jiles, 1991).

Kübik ferritlerin genel formülü $MO.Fe_2O_3$ 'tür, burada M, demir, nikel, kobalt ve mangan gibi geçiş metalidir. Kübik ferritlerin hem koersivite hem de doyum manyetizasyonu

incelenen malzemeye bağı olarak geniş bir yelpazeye dağılmıştır. Bu manyetik özellikler kübik ferritlerin pek çok uygulamada kullanımına imkan sağlamaktadır (Cullity and Graham, 2008).

Kübik ferritler spinel kristal yapıya sahiptir ve bu kristal yapı oldukça karmaşıktır. Kristal yapıda birim hücre başına $8 \times 7 = 56$ iyon bulunmaktadır (Cullity and Graham, 2008). Kübik spinel ferritlerde, yaklaşık 0.13 nm yarıçapa sahip büyük oksijen iyonları, yüzey merkezli kristal örgüde sıkı paketlenmiş şekildedir. Bu yoğun paketlenmiş yapı içerisinde, 0.07-0.08 nm yarıçaplarıyla daha küçük boyutlu metal iyonları, örgünün iki farklı türdeki boşluklarına yerleşir. Bunlardan biri etrafında dört oksijen iyonu bulunan ve tetrahedral geometri sergileyen A bölgeleridir; bu bölgelerde metal iyonları dörtyüzlünün merkezinde konumlanır. Diğer boşluk altı oksijen iyonunun oluşturduğu oktahedral B bölgeleridir ve burada metal iyonları sekizyüzlünün merkezinde yer alır (Cullity and Graham, 2008).

Spinel ferritler, metal iyonlarının kristal örgüdeki dağılımına bağı olarak normal ve ters spinel olmak üzere iki temel yapı sergiler. Normal spinel yapıda, M^{2+} iyonları (Zn^{2+} , Cd^{2+} gibi) tetrahedral (A) bölgeleri, Fe^{3+} iyonları ise oktahedral (B) bölgelerini doldurur. Bu simetrik dağılım sonucu A ve B bölgelerindeki manyetik momentler birbirini tamamen dengeler ve malzemede net manyetizasyon yaklaşık sıfır olur. Öte yandan, ters spinel yapıda Fe^{3+} iyonları hem A hem de B bölgelerine dağılırken, M^{2+} iyonları (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} gibi) yalnızca B bölgelerinde bulunur. Bu asimetrik dağılım, A bölgesindeki Fe^{3+} ile B bölgesindeki Fe^{3+} momentlerinin kısmen dengelenmesine, ancak B bölgesindeki M^{2+} iyonları nedeniyle net bir manyetizasyonun ortaya çıkmasına yol açar. Bu nedenle ters spinel ferritler (Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ gibi) belirgin ferrimanyetik özellikler sergiler. Ayrıca, ferritler iki veya daha fazla farklı türde iki değerlikli metal iyonu içerebilir. Bunlar karışık spinel ferritler (Örneğin, $(Ni,Zn).OFe_2O_3$) olarak adlandırılır (Cullity and Graham, 2008).

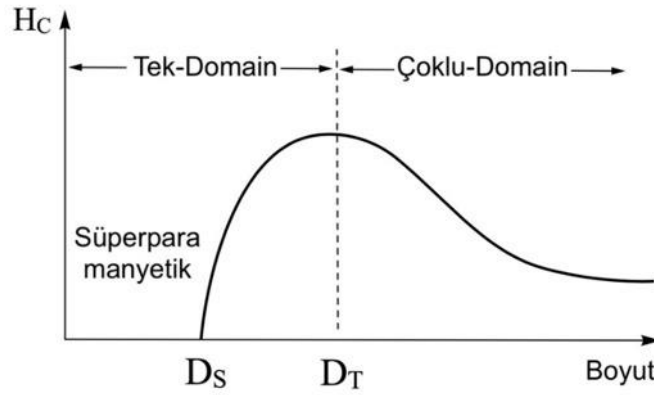
Hekzagonal ferritler simetri eksenini c olan yüksek manyetokristal anizotropiye sahip yapıdadır. Hekzagonal sıkı paket yapıya sahip olan bu ferritler yüksek koersivite (1000 Oe'in üzerinde) ve makul doyum manyetizasyonları (70 emu/g civarında) ile kalıcı mıknatıs malzemesi olarak uygulamalarda yer bulmuştur. Hekzagonal ferritlerin başlıca kullanım alanı kayıt yüzeyleridir. Sahip oldukları yüksek koersivite kayıt malzemesi olarak kullanıldıklarında yazıcı kafalarının yüksek akı yoğunluğuna sahip olmasını gerektirir şöyle ki demanyetize olmaları ya da kayıtlı bilginin silinmesi için ihtiyaç duyulan alan oldukça

yüksektir. Böylece manyetik depolama için kullanıma uygundurlar. Hekzagonal ferritlerin en yaygın örneği ve ticari olarak kullanılanı baryum ferrit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)'tir. (Wolfarth, 1980; Cullity and Graham, 2008). Baryum ferritin hekzagonal birim hücresi $2 \times 3^2 = 64$ atom içerir. Ba^{2+} ve O^{2-} iyonları benzer boyutlarda, büyük ve manyetik olmayan iyonlardır ve bunlar sıkı paket yapıda yerleşmiştir. Daha küçük Fe^{3+} iyonları ise aralara yerleşir. Baryum ferrit birim hücresindeki on tabaka, iki kübik ve iki hekzagonal olmak üzere dört bloktan oluşur. Kübik bloklarda oksijenler kübik spinel yapıdaki gibi tetrahedral ve oktahedral bölgelere yerleşmiştir. Hekzagonal blokta baryum iyonu üç tabakanın merkezindeki oksijen iyonunun yerine geçer, böylece tabakalar hekzagonal yapıda yerleşir. Baryum ferritte bulunan tek manyetik iyon Fe^{3+} 'dir ve bu iyonlar tetrahedral, oktahedral ve hekzahedral bölgelere yerleşmiştir (Cullity and Graham, 2008).

2.7 Nano Boyutta Parçacıkların Manyetizması

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerin boyutları nanometre mertebesine indikçe manyetik özelliklerinde önemli değişimler meydana gelir. Bu değişimlerin en dikkat çekici olanlarından biri H_C değerindeki değişimdir. Şekil 2.4'te parçacık boyutu ve koersivite arasındaki ilişkiyi veren bir grafik görülmektedir. Bu grafikte çoklu-domain ve tek-domain olmak üzere iki farklı domain durumu tanımlanmaktadır. Bununla birlikte çoklu-domain ile tek-domain arasında bir sınır değer olarak tek domain sınır boyutu (D_T) ve süperparamanyetik sınır boyutu (D_S) olmak üzere iki farklı limit boyut değeri verilmektedir. Manyetik malzemelerde, paralel dizilmiş ve kolektif davranış sergileyen manyetik moment kümeleri olan domainler, domain duvarları ile birbirinden ayrılır. Bu duvarların belirli bir genişliği ve enerjisi bulunur. Çoklu domain yapısına sahip malzemelerde manyetizasyonun değişimi, temel olarak domain duvarlarının hareketiyle gerçekleşir. Bununla birlikte, parçacık boyutu domain boyutunu geçmediğinde çoklu domain oluşumu mümkün olmaz ve sistem tek domainli bir yapı sergiler. Tek domainli parçacıklarda domain duvarı bulunmaz. Şekil 2.4'te görüldüğü üzere, çoklu domain yapısından tek domain yapısına geçiş sürecinde parçacık boyutu ile H_C arasında belirgin bir ilişki vardır. Kritik bir boyut olan D_T civarındaki parçacıklar en yüksek H_C değerine ulaşır. Bunun nedeni, tek domainli parçacıklarda manyetizasyonun dönmesi için domain duvar hareketinin olmamasıdır. Bu durumda manyetik momentlerin yön değiştirmesi için daha yüksek enerji gerekir, bu da yüksek H_C 'ye yol açar. Parçacık boyutu daha da küçüldüğünde, H_C değeri giderek azalır ve malzeme boyutu kritik bir boyut olan D_S seviyesine ulaştığında H_C sıfıra gider. D_S boyutunun altındaki parçacıklar süperparamanyetik davranış sergiler. Bu boyutun altında termal enerji,

anizotropi enerjisini aşar ve bu da süperparamanyetik davranışın ortaya çıkmasına neden olur (Klabunde, 2004).



Şekil 2.4: Parçacık boyutuyla koersivite arasındaki ilişkiyi gösteren eğri. (Ds: Süperparamanyetik sınır boyutu, DT: Tek domain sınır boyutu.) (Klabunde, 2004)

Tek domainli manyetik parçacıklarda manyetizasyon mekanizmaları, parçacığın boyutuna ve manyetik özelliklerine bağlı olarak üç temel şekilde gerçekleşir: tutarlı (coherent) dönme, kıvrılma (curling) ve yelpazeleme (fanning) (Klabunde, 2004). Tutarlı dönme mekanizmasında, tüm manyetik momentler aynı anda ve aynı yönde döner. Bu mekanizma özellikle küçük boyutlu ve yüksek bariyer enerjisine sahip parçacıklarda gözlenir. Kıvrılma modelinde ise manyetik momentler parçacık yüzeyine paralel şekilde kıvrılarak hareket eder ve merkezdeki momentler dıştakilerle zıt yönde döner, bu da girdap benzeri bir yapı oluşturur. Bu mekanizma, özellikle daha büyük parçacıklarda enerji açısından daha verimlidir. Yelpazeleme mekanizmasında ise manyetik momentler zincirleme bir reaksiyonla ardışık olarak döner ve bu durum genellikle birbirine yakın dizilmiş nanoparçacık gruplarında görülür. Bu mekanizmalar arasındaki geçiş, parçacık boyutuna ve manyetik etkileşimlere bağlıdır. Örneğin, küçük parçacıklarda tutarlı dönme baskınken, boyut arttıkça kıvrılma mekanizması daha belirgin hale gelir (Klabunde, 2004).

2.8 Süperparamanyetizma

Süperparamanyetizma, makroskopik boyutlardan nano boyutlara inildiğinde malzemenin gösterdiği karakteristik bir manyetik davranıştır. Süperparamanyetik davranış, manyetik parçacıkların boyutları kritik süperparamanyetik boyut (D_s) altına indiğinde ortaya çıkan bir özelliktir. Süperparamanyetik nanoparçacıklar, geleneksel ferromanyetik/ferrimanyetik malzemelerden farklı olarak H_c ve M_r göstermezler ve karakteristik anhisteresis davranışı

sergilerler. Bu durumun fiziksel temelini anlamak için manyetik anizotropi enerjisi ile termal enerji arasındaki rekabeti incelemek gerekir (Klabunde, 2004). Anizotropi enerjisinde ilk terim alınır (Cullity and Graham, 2008),

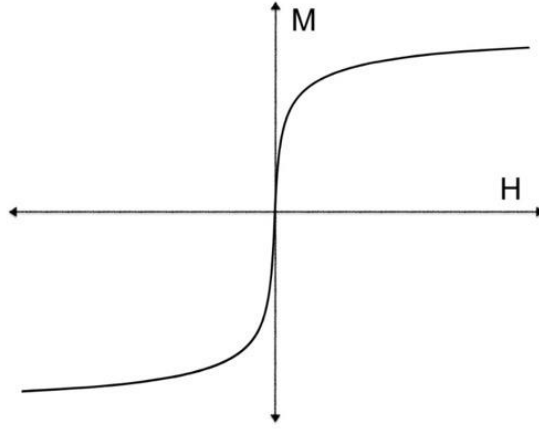
$$E_A = K \sin^2 \beta \quad (2.16)$$

şeklinde olur. Denklem 2.16'da, K malzemenin manyetik anizotropi sabiti, β manyetizasyon vektörü ile kolay manyetizasyon eksenini arasındaki açıyı ifade eder. Diğer taraftan sistemin termal davranışını belirleyen enerji terimi,

$$E_T = k_B T \quad (2.17)$$

olarak yazılabilir. Denklem 2.17'de, k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık değeridir. Manyetik nanoparçacıkların boyutları küçüldükçe, anizotropi enerjisi parçacık hacmi ile doğru orantılı olarak azalır. Termal enerji sabit kaldığından, enerji dengesi termal etkiler lehine değişir. Kritik bir boyut (D_s) eşliğinin altında, termal enerji anizotropi enerjisini aşarak manyetik momentlerin serbestçe yön değiştirmesine olanak tanır. Nanoparçacıklara manyetik alan uygulandığında, bu alan nanoparçacıkların manyetik momentlerini hizalamaya çalışırken, termal enerji ise bu hizalamayı bozmaya çalışır. Bu, normal bir paramanyetik malzemenin davranışına benzemektedir. Paramanyetik malzemelerde, tek bir atom veya iyonun manyetik momenti tipik olarak 1-10 Bohr magnetonu (μ_B) aralığındadır. Fakat 5 nm büyüklüğünde küresel bir demir parçacığı 5560 atom içerir ve nispeten muazzam bir μ_B 12.000 momentine sahiptir (Cullity and Graham, 2008).

Süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik davranışını gösteren tipik M-H eğrisi Şekil 2.5'te verilmiştir. Süperparamanyetik malzemelerin M-H eğrisi, pozitif ve negatif manyetik alan taramaları sırasında karakteristik bir "S" şeklinde davranış sergiler ve bu malzemenin süperparamanyetik özelliklerinin bir göstergesi olup, herhangi bir histerezis etkisinin bulunmadığını gösterir.



Şekil 2.5: Süperparamanyetik nanoparçacıkların tipik manyetizasyon eğrisi (Cullity and Graham, 2008).

Süperparamanyetik davranışın manyetik malzemelerdeki varlığı, parçacık boyutu ve sıcaklık arasındaki kritik dengeye bağlıdır. Sabit parçacık boyutunda malzeme soğutulduğunda veya sabit sıcaklıkta parçacık boyutu artırıldığında, anizotropi enerjisi termal enerjiyi aşarak malzemenin süperparamanyetik özelliğini kaybetmesine ve H_C göstermesine yol açar. Bu durumda malzeme, histerezis eğrisi ile karakterize edilen ferromanyetik/ferrimanyetik davranış sergiler.

Süperparamanyetik davranış, temelde termal enerjinin rastgele doğası nedeniyle zaman ölçeğine bağlı bir durumdur. Manyetik anizotropi enerjisi, toplam manyetik momentin yeniden hizalanmasına karşı bir enerji bariyerini temsil eder ve bu bariyerin aşılma olasılığı Boltzmann faktörü, $\exp(-E_A/E_T)$ ile orantılıdır. Bu durum, "zaman ölçeği" τ_0 kavramı eklenerek niceliksel olarak ifade edilebilir. Bu durumda, anizotropi bariyerinin başarıyla aşılması için gereken zaman (Cullity and Graham, 2008),

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_A}{E_T}\right) \quad (2.18)$$

ile ifade edilir. τ değeri, manyetik ölçümlerin sonuçlarını doğrudan etkileyen temel bir parametredir. Ölçüm süresi τ değerini aştığında, termal enerji manyetik momentlerin rastgele yönelim kazanmasına olanak tanır ve nanoparçacıklar süperparamanyetik davranış gösterir. Aksine, ölçümler daha kısa zaman aralıklarında gerçekleştirildiğinde, manyetik momentlerin hizalanması için yetersiz süre bulunması, kalıcı manyetizasyon ve dolayısıyla bir koersivitenin ortaya çıkmasına neden olur. Denklem 2.18'den yola çıkarak $\tau = 100$ s ve $\tau_0 = 10^{-9}$ s kullanıldığında, süperparamanyetik sınır için kritik parçacık hacmi,

$$V_S = 25k_B T/K \quad (2.19)$$

ile elde edilir. Bu hacim değerinin altındaki nanoparçacıklar süperparamanyetik özelliktedir. Oda sıcaklığında, küresel demir ve kobalt nanoparçacıkları için süperparamanyetik sınır değerleri sırasıyla 16 nm ve 7.6 nm olarak hesaplanmıştır (Klabunde, 2004). Denklem 2.19, yeniden düzenlenirse sıcaklık değeri,

$$T_B = KV/25k_B \quad (2.20)$$

olur. Denklem 2.20'de, T_B bloklama sıcaklığı olarak adlandırılır. Bloklama sıcaklığının altında, anizotropi enerjisi manyetik momentlerin serbest hareketini engeller ve H_C ortaya çıkar. Bloklama sıcaklığının üstünde, nanoparçacıkların manyetik momentleri serbestçe hareket eder ve süperparamanyetik özellik gözlenir.

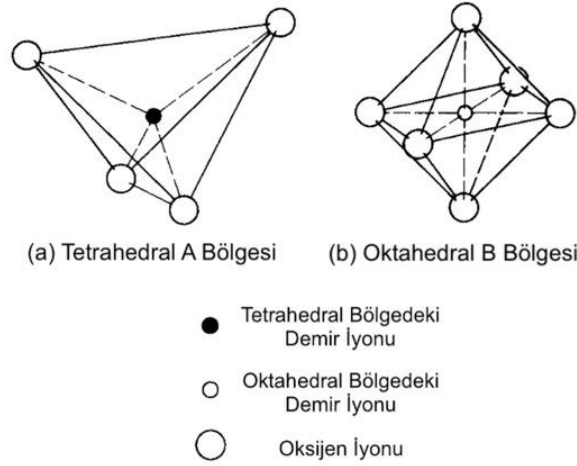
Sonuç olarak, nanoparçacıkların süperparamanyetik özelliği kritik boyut ve kritik sıcaklık değerleri ile belirlenir. Nanoparçacıkların süperparamanyetik özellikte olması için boyutlarının D_S 'nin altında olması ve sıcaklığın T_B 'nin üstünde olması gerekir.

2.9 Demir Oksitin Özellikleri

Demir, periyodik tabloda 4. periyodunun 8. grubunda yer alan bir geçiş metalidir ve oksijen ile üç temel bileşik oluşturur. Bunlardan ilki olan demir (II) oksit (FeO), mineralojide vüstit olarak adlandırılan siyah renkli bir tozdur. Ancak bu bileşik, oda sıcaklığında termodinamik açıdan kararsızdır ve kolayca bozunma eğilimi gösterir. İkinci önemli bileşik, demir (III) oksit (Fe_2O_3) olup, günlük hayatta pas olarak bildiğimiz yaygın bir oksitlenme ürünüdür. Bu bileşik, demirin en yaygın ve kararlı oksit formlarından biridir. Üçüncü ve en ilginç bileşik ise demir (II, III) oksit (Fe_3O_4)'tür. Manyetit olarak bilinen bu mineral, siyah renkli olup hem Fe^{2+} hem de Fe^{3+} iyonlarını bünyesinde barındırır. Kimyasal yapısı nedeniyle bazen $FeO.Fe_2O_3$ şeklinde ifade edilebilen bu bileşik, doğal olarak manyetik özellik gösteren ender minerallerden biridir (Sparrow, 1999).

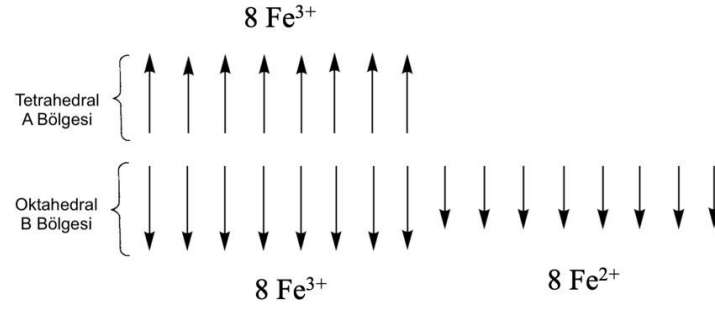
Demir oksitin en önemli iki kristal formu manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$)'tir. Manyetit, kübik spinel yapı sergilerken, birim hücrede 32 oksijen iyonu ve 8 tetrahedral ile 16 oktahedral boşluk bulunur (Cornell and Schwertmann, 2003). Bu yapıda, oksijen iyonları kübik sıkı paketlenme düzeninde yer alırken, demir iyonları bu yapıdaki boşluklara yerleşir. Şekil 2.6 a)'da dört oksijen iyonuyla çevrelenen tetrahedral (A) bölgedeki demir iyonunun

şematik görseli, Şekil 2.6 b)'de altı oksijen iyonu ile çevrelenen oktahedral (B) bölgedeki demir iyonunun görseli gösterilmiştir. Bu iki farklı koordinasyon geometrisi, kristal örgü içinde birbirine zıt yönlenmiş manyetik momentlere sahip iki ayrı manyetik alt örgü oluşturur (Cullity and Graham, 2008).



Şekil 2.6: Demir iyonlarının, a) tetrahedral bölgede ve b) oktahedral bölgede yerleşiminin şematik gösterimi (Cullity and Graham, 2008).

Ters spinel yapıda kristallenen Fe_3O_4 'ün, A bölgeleri Fe^{3+} iyonları, B bölgeleri hem Fe^{3+} iyonları hem de Fe^{2+} iyonları ile doldurulur. Manyetitin yapısı, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tet}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{okta}}\text{O}_4$ şeklinde de gösterilebilir. Fe^{3+} iyonu $[\text{Ar}]3d^5$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve bu yarı dolu 3d kabuğu sayesinde iyon başına $5 \mu_B$ 'lik sabit bir manyetik moment bulunur. Buna karşılık, Fe^{2+} iyonu $[\text{Ar}]3d^6$ konfigürasyonu ile iyon başına $4 \mu_B$ 'lik manyetik momente sahiptir. Şekil 2.7'de A ve B bölgelerine yerleşen demir iyonlarına ait manyetik momentlerin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 2.7'den de görüldüğü gibi tetrahedral bölgeye yerleşen Fe^{3+} iyonlarının manyetik moment ile oktahedral bölgeye yerleşen Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının manyetik momentleri birbirlerine zıttır. Tetrahedral ve oktahedral bölgedeki Fe^{3+} iyonlarının manyetik momentleri aynı büyüklükte olduğu için birbirlerini yok ederken, net manyetizasyon sadece Fe^{2+} iyonlarının manyetik momentinden sağlanır. A ve B bölgelerindeki bu zıt etkileşim, ters spinel yapının karakteristik özelliğidir ve manyetitin ferrimanyetik davranışının temelini oluşturur (Klabunde, 2004). Manyetitin örgü sabiti 0.8396 nm , yoğunluğu 5.18 g/cm^3 olup doyum manyetizasyonu 300K 'de $92\text{-}100 \text{ emu/g}$ aralığındadır (Cornell and Schwertmann, 2003). Küresel kabul edilen Fe_3O_4 için hesaplanmış kritik tek domain boyutu, D_T değeri 128 nm 'dir (Klabunde, 2004)



Şekil 2.7: Manyetite ait manyetik momentlerin a) tetrahedral (A) bölgede ve b) oktahedral (B) bölgede yerleşimini gösteren şematik görsel.

Maghemit (γ -Fe₂O₃), tüm manyetik iyonları Fe³⁺ olmasına rağmen ferrimanyetik özellikler sergileyen ilginç bir demir oksit formudur. Bu özel manyetik davranış, Fe³⁺ iyonlarının tetrahedral (A) ve oktahedral (B) bölgelerde eşit olmayan dağılımından kaynaklanır. Manyetitten (Fe₃O₄) farklı olarak, maghemit yapısındaki yüksek O/Fe oranı, oksijen eklenerek değil, oktahedral bölgelerden sekiz Fe³⁺ iyonunun çıkarılmasıyla sağlanır. Bu düzenleme sonucunda, A bölgelerindeki Fe³⁺ iyonları ile B bölgelerindeki Fe³⁺ iyonlarının manyetik momentleri birbirine zıt yönde olur ve katyon boşluklarının varlığı nedeniyle net bir manyetik moment ortaya çıkar (Cullity and Graham, 2008). Maghemitin örgü sabiti 0.8347 nm, yoğunluğu 4.87 g/cm³'tür ve doyum manyetizasyonu 300 K'de 60-80 emu/g aralığındadır (Cornell and Schwertmann, 2003) Küresel kabul edilen maghemit için hesaplanmış kritik tek domain boyutu, D_T değeri 166 nm'dir (Klabunde, 2004).

2.10 Polietilen Glikolün Özellikleri

Polietilen glikol (Polyethylene glycol, PEG), etilen glikol monomerlerinin tekrar eden birimler halinde polimerleşmesiyle oluşan, suyla yüksek derecede uyumlu, doğrusal ve esnek bir polimerdir (Harris, 1992). Yapısal olarak PEG, HO-(CH₂CH₂O)_n-H formülüne sahiptir; burada "n" polimerin zincir uzunluğunu, dolayısıyla molekül kütlelerini belirler (Hutano, 2014).

Çoğu PEG, genellikle ticari olarak farklı oligomer boyutlarının farklı molekül kütle aralıklarında karışımları olarak mevcuttur. Örneğin, PEG-10.000 genellikle ortalama molekül kütleleri 10.000 olan PEG moleküllerinin bir karışımını belirtir. PEG ayrıca polietilen oksit (PEO) veya polioksietilen (POE) olarak da bilinir ve bu üç isim kimyasal eş anlamlıdır. Ancak, PEG'ler esas olarak molekül kütleleri 20.000'in altında olan oligomerleri ve

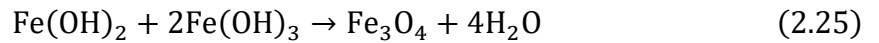
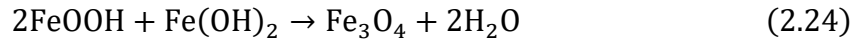
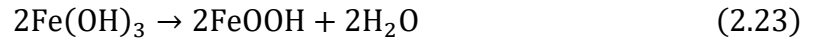
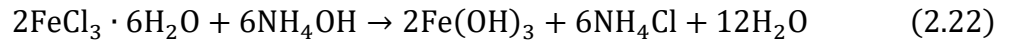
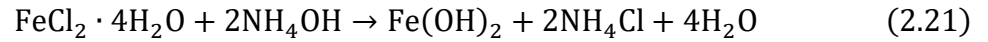
polimerleri ifade ederken, PEO'lar moleküler kütlesi 20.000'in üzerinde olan polimerlerdir ve POE'ler herhangi bir moleküler kütleyle sahip polimerlerdir (Jang et al., 2015).

Kimyasal olarak PEG, uçlarında hidroksil grupları (-OH) taşıyan nötr bir polimerdir ve bu özellikleri sayesinde biyouyumlu, toksik olmayan ve biyolojik sistemlerde çözünür bir yapı sergiler. PEG, ilaç formülasyonlarında çözücü ve taşıyıcı olarak, tıpta laksatif ve yara iyileştirici olarak, kozmetikte nemlendirici ajan ve gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak da yaygın şekilde kullanılmaktadır (Veronese and Pasut, 2005; Jang et al., 2015). Ayrıca hidrojel ve biyomalzeme üretiminde de PEG'in çapraz bağlanabilir türevleri sıkça tercih edilmektedir. Suda yüksek çözünürlük, toksik olmama, immünojen ve antijen olmama gibi üstün özellikleri göz önüne alındığında, PEG ilaç dağıtımında önemli roller oynamış ve ilaç moleküllerinin dolaşım ömrünü ve kararlılığını artırmıştır (Peng et al., 2020; Veronese and Pasut, 2005). Sentetik ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan PEG, biyomedikal, doku mühendisliği ve rejeneratif ilaçlarda potansiyel uygulamalar için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Khan et al., 2023). Kemik hücresi yapışmasını, çoğalmasını ve farklılaşmasını kolaylaştıran üç boyutlu iskelelerin üretimi PEG bazlı hidrojeller kullanılarak gerçekleştirilebilir (Suamte et al., 2023). PEG bazlı kaplamalar tıbbi implantlarda ve ortopedik cihazlarda kullanılabilir ve bu kaplamalar biyouyumlulukları artırıp bağışıklık tepkilerinin ve diğer ilişkili sorunların ortaya çıkma olasılığını azaltır (Oriňaková et al., 2020). PEG hidrojeller, gelişmiş biyolojik ve mekanik işlevselliğe sahip kompozit iskeleler üretmek için polimerler veya seramikler gibi çeşitli maddelerle birleştirilebilir (Bai et al., 2020). Tıbbi ve ticari birçok uygulaması olan PEG'in 3350 ila 6000 arasındaki moleküler kütleler genellikle yardımcı madde olarak işlev görür ve 5000'lik moleküler kütleler, ilaç farmakokinetiğini iyileştirmek ve immünojeniteyi azaltmak için enzim terapilerini birleştirmek için kullanılır (Wang et al., 2024). Benzer şekilde, yüzey protein adsorpsiyonuna karşı artan direnç gösterdiğinden, koloidal parçacıkların yüzeylerini kaplamak için kullanılır (Baghbanzadeh et al., 2011). Polietilen glikol modifiyeli nanoparçacıklar, nanoparçacıkların ve ilaçların kararlılığını, farmakokinetiğini ve farmakodinamiğini biyolojik dağılım ve etki bölgesinde kalma süresi yoluyla iyileştirebilir, böylece terapötik etkiyi iyileştirebilir, ilaçların toksisitesini azaltabilir (Alavi et al., 2022). PEG'in bu özellikleri, özellikle manyetik nanoparçacıkların yüzey kaplamasında kullanımını yoluyla uygulamalarını mümkün kılar. Manyetik nanoparçacıkların yüzeyindeki PEG onları biyolojik ortamda daha kararlı hale getirir, protein adsorpsiyonunu engelleyerek bağışıklık sistemine yakalanmadan uzun süre dolaşımda olmalarını sağlar (Harris and Chess,

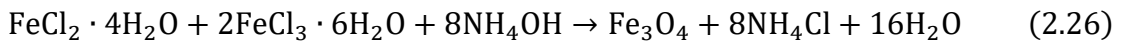
2003; Gómez-Vallejo et al., 2018). Bu nedenle, PEG kaplı manyetik nanoparçacıklar başta ilaç taşıma (Mohanta et al., 2018; Yallapu et al., 2010; Ebadi et al., 2023), manyetik görüntüleme (örneğin MRI kontrast ajanı olarak) (Gómez-Vallejo et al., 2018; Yue-Jian et al., 2010; Xie et al., 2015), hedefe yönelik tedavi (Mohanta et al., 2018) ve biyosensör olarak (Lee et al., 2020) kullanılma potansiyeline sahiptir.

2.11 Ortak Çöktürme Yöntemi

Manyetik nanoparçacık sentezinde en yaygın kullanılan yöntem olan ortak çöktürme, özellikle demir oksit nanoparçacıkların (Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) üretiminde tercih edilen basit, ekonomik ve yüksek verimli bir tekniktir. Bu yöntem, Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bazik ortamda kontrollü çöktürülmesi prensibine dayanır ve inert gaz atmosferinde veya açık havada gerçekleştirilebilir. Ortak çöktürme ile demir oksit sentezi için inert ortamda $\frac{1}{2}$ sitokiyometrik oranında ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) yapılan sentez için pH'nın 8 ile 14 arasında olması gerekir (Faraji et al., 2010). Bunun için uygun alkali kaynağı kullanılır ve inert ortamda demir oksit sentezi sırasında birçok reaksiyon gerçekleşir (Roth et al., 2015; Hui and Salimi, 2020). Bu reaksiyonlar amonyum hidroksit kullanıldığında aşağıdaki şekilde olur;



şeklinde oluşur. Sonuç olarak net reaksiyon:



şeklinde gerçekleşir (Vikram et al., 2014; Riaz et al., 2014). Ortak çöktürme yönteminin en büyük avantajları arasında kısa reaksiyon süresi (genellikle dakikalar mertebesinde), yüksek ürün verimi ve düşük maliyetli kimyasallar kullanımı sayılabilir (Lu et al., 2007).

Genel anlamda monodiser nanoparçacıkların elde edilmesi için bir mekanizma açıklayan LaMer diyagramına (LaMer and Dinegar, 1950) göre çekirdeklenme ve büyüme basamakları önemlidir. Buna göre reaksiyon çekirdeklenme ile başlar ve büyüme basamağı ile devam

eder. Bu mekanizmaya göre farklı olayların gerekleŒme sureleri birbirinden ayrılabilirse elde edilecek olan nanoparçacıkların boyutları kontrol edilebilir. Bu durumda sentez parametrelerinin kontrolü ile bu basamakların birbirinden ayrılması ve istenen özelliklerde nanoparçacıklar sentezlenmesi mümkün olabilir (Faraji et al., 2010).

Pek çok alıŒma sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların özellikleri üzerine sentez parametrelerinin etkisini ortaya koymaktadır. Elde edilen nanoparçacıkların boyutu, Œekli ve kompozisyonu, kullanılan tuzların tipi, Fe^{2+}/Fe^{3+} oranı, sentez sıcaklığı, pH değeri, iyonik Œiddet ve karıŒtırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak deđiŒir (Lu et al., 2007; Wu et al., 2008) Reaksiyon parametreleri nanoparçacıkların boyutu ile beraber yapısal ve manyetik özelliklerini de etkiler. (Laurent et al., 2008; M. Faraji et al., 2010)

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların (SPION'lar) ve polietilen glikol (PEG) kaplı SPION'ların sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan deneysel teknikler açıklanmaktadır. Öncelikle manyetik nanoparçacıkların ortak çöktürme ile sentezlenmesi anlatılıp sonra sırasıyla mekanik karıştırma ve ultrasonik banyo kullanılarak yapılan PEG kaplama deneyleri hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca elde edilen nanoparçacıkların karakterizasyonu için kullanılan yöntemler tanıtılıp çalışmada kullanılan cihazlar açıklanmaktadır.

3.1 Nanoparçacıkların Sentezi

PEG kaplı SPION'ların sentezi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşama SPION'ların ortak çöktürme yöntemi ile sentezi, ikinci aşama PEG ile kaplanmasını içermektedir.

Sentezde kullanılan kimyasallar; demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck >99), demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, >99), amonyum hidroksit (NH_4OH % 25, Merck) ve PEG 8000 (Sigma)'dir. Sentez sırasında %99 saflıkta azot (N_2) gazı geçirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında Thermo Scientific marka Barnsted Smart2Pure model saf su cihazından temin edilen saf su kullanılmıştır. Kimyasalların tartılmasında Sartorius marka GD603-0CE model 4 hane duyarlıklı analitik terazi, çözeltilerin hazırlanmasında Velp Scientifica marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.1 SPION'ların sentezi

Sentez sistemi, 0-2000 rpm aralığında çalışan IKA Eurostar marka mekanik karıştırıcı, üç boyunlu 250 ml'lik cam balon, karıştırıcı cam çubuk, gaz geçişi için L cam boru ve ayaklı sabitleyicilerden oluşmaktadır. Sentezler %99 saflıkta azot (N_2) gazı altında gerçekleştirilmiştir. SPION'ların eldesi şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Demir tuzları çözeltisi, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ molar oranı 1/2 olacak şekilde 0.2479 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.6758 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 25 ml saf suda hazırlanmıştır. Daha sonra, iyon çözeltisi 250 ml'lik üç boyunlu balona alınarak N_2 gazı altında karıştırılmıştır. Ardından, iyon çözeltisinin üzerine N_2 gazı altında 25 ml farklı konsantrasyonlarda NH_4OH tek seferde eklenmiş, istenen karıştırma hızında ve belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada farklı

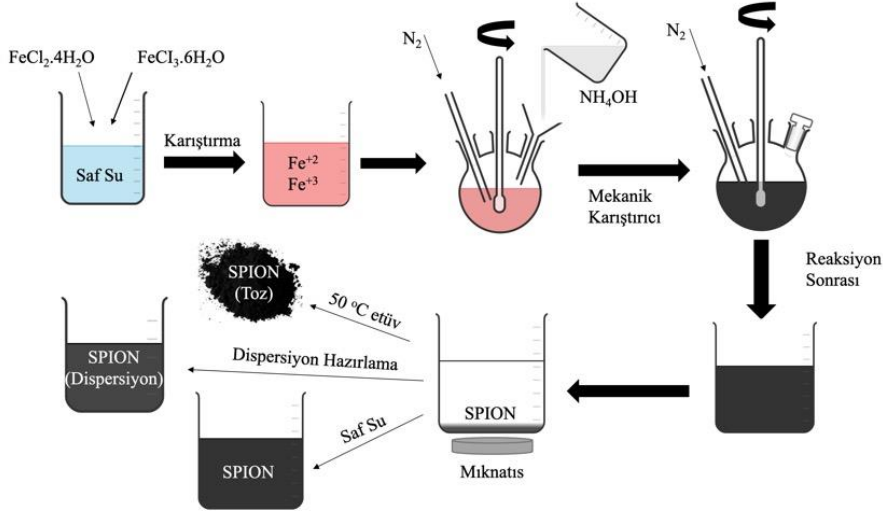
sıcaklıklarda yapılan SPION sentezleri için JSR marka JSRC-22C model sirkülasyonlu ısıtıcı su banyosu kullanılmıştır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözelti bir behere alınmış ve mıknatıs yardımıyla çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üst fazı atılarak, kalan numune saf suyla yıkanmış ve reaksiyona girmeyen iyonlar ve manyetik özellikte olmayan ürünler uzaklaştırılmıştır. Bu aşamalar sonunda, siyah renkte SPION'lar elde edilmiştir.

Karakterizasyonlar için numune sıvı ve toz olarak elde edilmiştir. Yapısal özelliklerinin belirlenmesi için sentezden sonra numunenin bir kısmı (Massart, 1981) çalışmasındaki gibi 2 M perklorik asit (HClO₄) ile dispersiyon olarak hazırlanmıştır. Ayrıca, PEG kaplama aşamasında kullanılacak numune saf su eklenerek homojen dağılması için karıştırılmış ve kaplama basamağına hazır hale getirilmiştir. Numunenin kalan kısmı ise yapısal ve manyetik özelliklerin ölçümü için kullanılmak üzere, Memmert marka UN 55 model etüvde 50 °C'de kurutularak toz halde elde edilmiştir. Tablo 3.1'de aynı numunenin farklı sürelerde kurutulduktan sonra ölçülen doyum manyetizasyonu (M_S) değerleri verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi kurutma sürelerinin M_S değerleri üzerinde etkisi dikkate alınarak tüm numuneler için kurutma işlemleri 3 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.1: Aynı numunenin farklı sürelerde kurutulmasından sonra ölçülen M_S değerleri. (S-3: 3 saat, S-15: 15 saat ve S-24: 24 saat kurutma).

Nunume	Kurutma Süresi (saat)	M _S (emu/g)
S-3	3	68.6
S-15	15	67.0
S-24	24	65.4



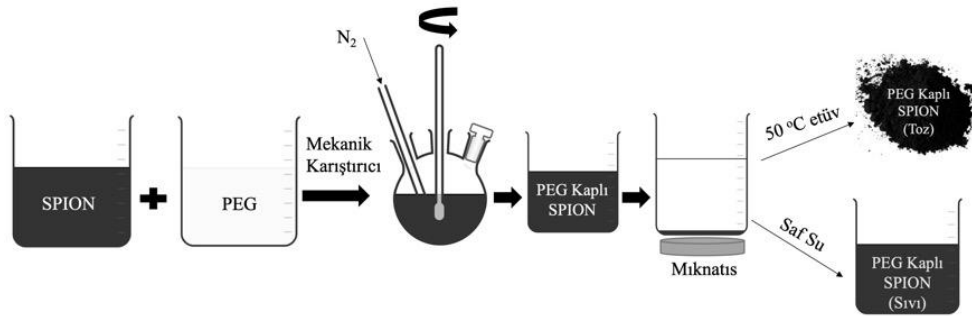
Şekil 3.1: SPION'ların sentez aşamalarının şematik gösterimi.

3.1.2 PEG kaplı SPION'ların sentezi

3.1.2.1 Mekanik karıştırma ile kaplama

PEG 8000 kaplı SPION'ların mekanik karıştırma ile sentezi N_2 gazı altında gerçekleştirilmiştir. Mekanik karıştırma yöntemi ile PEG kaplama aşamalarının şematik görseli Şekil 3.2'de verilmiştir. Kaplama için PEG 8000, manyetik karıştırıcı yardımıyla saf suda hazırlanmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan 50 ml sudaki SPION'lar 500 ml'lik üç boyunlu balona alınmıştır. Önceden hazırlanan 50 ml'lik PEG 8000, N_2 gazı altında karıştırılan SPION'ların üzerine yavaşça eklenmiştir. SPION'lar, PEG 8000 ile farklı karıştırma hızlarında, farklı PEG kütlelerinde ve farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmıştır.

Elde edilen PEG 8000 kaplı SPION'lar behere alınarak mıknatis yardımıyla çöktürülerek yıkanmış ve üst fazları atılmıştır. Üç kez yapılan bu yıkama işleminden sonra yapısal analiz için bir miktar sıvı numune ayrılmıştır. Diğer ölçümler için kalan PEG 8000 kaplı SPION'lar 50 °C'lık etüvde kurutulup toz halde elde edilmiştir.

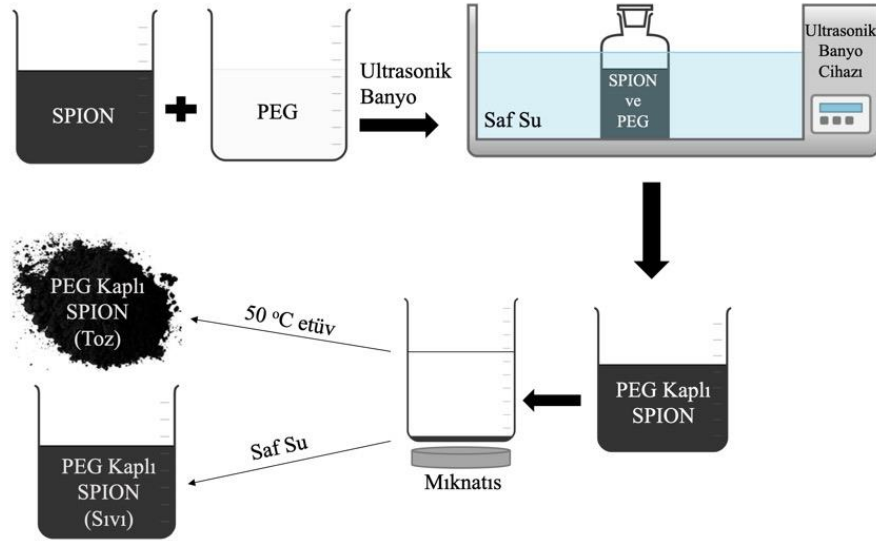


Şekil 3.2: Mekanik karıştırma yöntemiyle PEG kaplama deneylerinin şematik gösterimi.

3.1.2.2 Ultrasonik banyo ile kaplama

PEG 8000 kaplı SPION'ların sentezi, 53 kHz frekans ve 180 W güç değerlerinde çalışan Kudos marka SK3310HP model ultrasonik banyo cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik banyo yöntemi ile PEG kaplamanın şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir. Kaplama için PEG 8000, manyetik karıştırıcı yardımıyla saf suda hazırlanmıştır. Sentezlenmiş olan SPION'lar mıknatıs yardımıyla çöktürülüp yıkandıktan sonra uygun miktarda saf su içinde karıştırılmıştır. SPION'lar önceden hazırlanmış olan PEG8000 üzerine yavaşça eklenmiş ve ultrasonik banyonun içine yerleştirilmiştir. Belirli güç, süre ve konsantrasyon değerlerinde ultrasonik banyo yöntemi ile kaplama deneyleri yapılmıştır.

Elde edilen PEG kaplı SPION'lar mıknatıs yardımıyla çöktürülmüş, yıkanmış ve üst faz uzaklaştırılmıştır. Üç kez yapılan bu yıkama işleminden sonra yapısal analizler için bir miktar sıvı numune ayrılmıştır ve diğer analizler için kalan numune 50 °C'lik etüvde kurutulup toz halde elde edilmiştir.



Şekil 3.3: Ultrasonik banyo yöntemiyle PEG kaplama deneylerinin şematik gösterimi.

3.2 Karakterizasyon Teknikleri

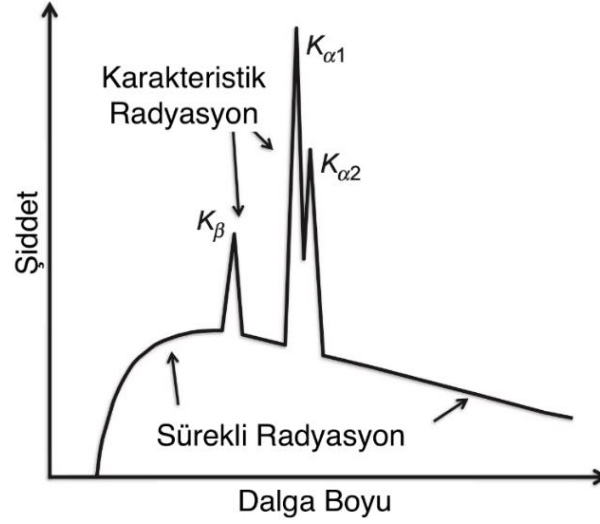
3.2.1 X-ışını difraksiyonu

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş ve doğaları tam olarak anlaşılamadığı için "X-ışınları" olarak adlandırılmıştır (Epp, 2016). X-ışınlarının kesin doğası 1912 yılına kadar tam olarak anlaşılamamıştır. Aynı yıl, Max von Laue, X-ışınlarının kristallerden geçerken belirli yönlerde saçıldığını keşfederek X-ışını

difraksiyonunu (X-Ray Diffraction, XRD) ortaya koymuştur. Bu keşif, X-ışınlarının dalga doğasını kanıtlamakla kalmamış, aynı zamanda maddenin atomik yapısını incelemek için yeni bir yöntem sunarak malzeme biliminde devrim yaratmıştır (Cullity and Stock, 2001). XRD desenleri, numunelerin makro ve mikro yapısal özelliklerinin birleşimi sonucunda oluşur (Epp, 2016). Elde edilen desenlerin pik konumları kullanılarak örgü parametreleri, düzlemler arası mesafe, kimyasal bileşim, makro-gerilimler ve niteliksel faz analizleri yapılabilir. Pik yoğunluğu sayesinde kristal yapısına, yönelimine ve niceliksel faz analizine dair bilgiler elde edilebilir (Cullity and Stock, 2001). Ayrıca, pik şekli numuneye bağlı genişleme katkılarını (mikro-gerilmeler ve kristal boyutu) anlamak açısından önemli veriler sunar (Cullity and Stock, 2001).

X-ışınları, dalga boyu 10^{-3} nm ile 10 nm arasında değişen yüksek enerjili elektromanyetik dalgalardır. Genellikle kapalı tüpler, dönen anotlar veya senkrotron radyasyon kaynakları kullanılarak üretilirler. Laboratuvar ortamında yaygın olarak kullanılan kapalı tüpler, vakum altında ısıtılan bir tungsten filamandan yayılan elektronların yüksek potansiyel altında hızlandırılarak bir hedef malzemeye çarptırılması prensibiyle çalışır. Bu çarpışma sonucunda iki temel mekanizma ile X-ışını üretilir. Bunlar, sürekli (Bremsstrahlung-frenleme radyasyonu) ve karakteristik X-ışınlarıdır (Cullity and Stock, 2001). Sürekli X-ışınları, elektronların hedef malzeme tarafından yavaşlatılması sonucu geniş bir dalga boyu aralığına sahip sürekli X-ışını spektrumu oluştururken, karakteristik radyasyon hedef malzemenin atomlarının iç kabuk elektronlarının koparılması ve dış kabuk elektronlarının bu boşlukları doldurması sırasında ortaya çıkar. Elektron geçişleri sırasında yayılan enerji farkı, karakteristik X-ışını olarak yayılır. Bu radyasyonun enerjisi, elektron geçişlerinin gerçekleştiği kabuklara ve hedef malzemenin türüne bağlıdır. Karakteristik radyasyonun oluşabilmesi için elektronların belirli bir minimum enerjiye (uyarılma potansiyeli) sahip olması gerekmektedir (Epp, 2016).

Kapalı tüpten üretilen radyasyon, sürekli ve karakteristik radyasyonların üst üste binmesiyle meydana gelir. Bu durum şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Genellikle XRD'de yalnızca en yüksek şiddete sahip karakteristik radyasyon, yani K_{α} radyasyonu kullanılır. Geri kalan radyasyonun büyük bir kısmı, uygun filtreler aracılığıyla uzaklaştırılır. Kullanılan filtre malzemesine bağlı olarak diğer radyasyonların büyük bir kısmı soğurulurken, K_{α} radyasyonunun şiddetinin büyük bir bölümü geçirilir (He, 2018).

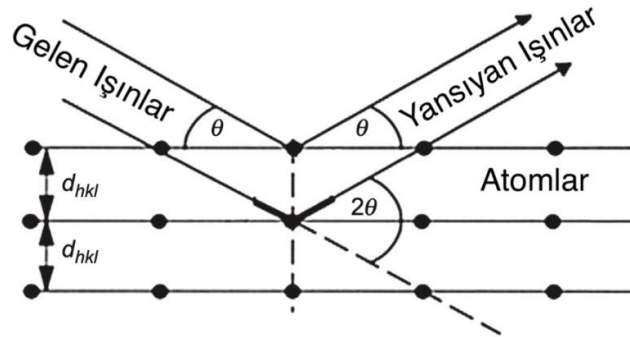


Şekil 3.4: Kapalı tüpte üretilen sürekli ve karakteristik radyasyonun şiddetinin dalga boyuna göre değişimini gösteren eğri (Epp, 2016).

Bragg yasası, X-ışınlarının kristalin düzlemlerden yansması sırasında yapıcı girişim oluşması için gerekli koşulu açıklar. Şekil 3.5'te, kristale gönderilen ve yansıyan X-ışınlarının şematik gösterimi verilmiştir. Kristale ait kırınım piklerinin gözlenebilmesi için düzlemlerden yansıyan ışınların yol farkı, dalga boyunun tam katı olmalıdır. Bragg denklemi (He, 2018):

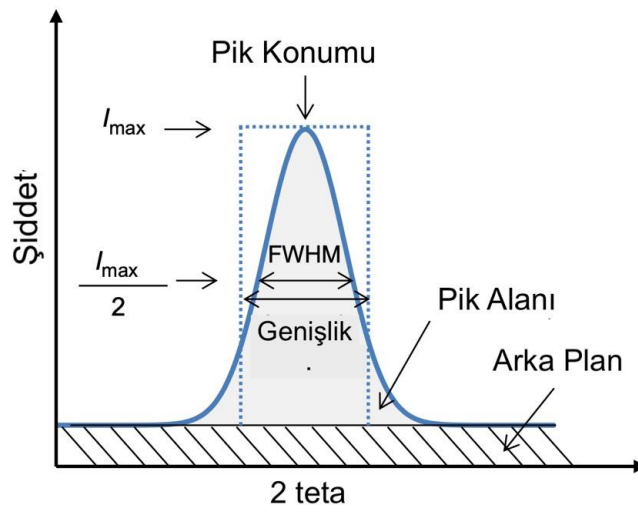
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

şeklindedir. Denklemden n girişim sırasını, λ kristale gönderilen ışının dalga boyunu, d_{hkl} kristaldeki ardışık düzlemler arası mesafeyi ve θ düzleme ait pikin ortaya çıktığı Bragg açısının yarısını temsil eder. Bragg Yasası, kristal yapılar içerisindeki düzlemler arası mesafenin hesaplanmasına olanak tanır.



Şekil 3.5: Kristale gönderilen ve yansıyan X-ışınlarının şematik gösterimi (Epp, 2016).

Şekil 3.6’da malzemenin herhangi bir düzleme ait difraksiyon piki verilmiştir. Mükemmel bir kristalde, atomik düzlemlerin periyodik dizilimi, belirli bir θ açısında son derece dar bir difraksiyon çizgisi üretir. Ancak, gerçek kristallerde difraksiyon piki, belirli bir açı aralığında yayılan bir eğri şeklinde ortaya çıkar. Eğrinin pik konumu (tepe noktası), ilgili kristal düzleminden gelen en yüksek difraksiyon şiddetini gösterir ve bu değer I_{MAX} sembolüyle ifade edilir. Ayrıca, difraksiyon şiddetinin maksimum değerinin yarısına düştüğü noktalar arasındaki genişlik, yarı yükseklikteki pik genişliği (Full width at half maximum, FWHM) olarak bilinir (Epp, 2016).



Şekil 3.6: Difraksiyon pikine ait XRD deseni (Epp, 2016).

Kristal boyutunun hesaplanmasında Scherrer denklemi (Patterson, 1939) kullanılır. Bu denklem, kristal boyutunun difraksiyonun pik genişliği ile ilişkisini gösterir ve şu şekilde ifade edilir:

$$d_{XRD} = 0.9\lambda / B \cos \theta \quad (3.2)$$

Formülde d_{XRD} kristal boyutu, λ difraksiyonda kullanılan ışının dalga boyunu, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM) değerini, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır. Ayrıca, formüldeki 0.9 sayısı nanoparçacıkların küresel olduğu kabul edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada, numunelerin XRD analizleri için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesindeki PANalytical X’Pert Pro model XRD cihazı ve Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Bruker marka

AXS/Discovery D8 model XRD cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, monokromatik CuK_α ($\lambda=0,15406$ nm) radyasyonu kullanılarak $2\theta=20-80^\circ$ arasında 0.02° aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal boyutları (d_{XRD} değerleri), Scherrer formülüne göre pike ait yarı yükseklikteki pik genişliği FWHM kullanılarak hesaplanmıştır. d_{XRD} , en şiddetli yedi pikin FWHM değerlerinin pik şiddetlerine göre ağırlıklı ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Piklerin analizi, OriginLab programı deneme sürümü kullanılarak Lorentz profil fonksiyonu ile yapılmıştır.

3.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi (Infrared Spectroscopy, IR), günümüz bilim insanlarının kullanabileceği en önemli analitik tekniklerden biridir. Bu tekniğin en büyük avantajlarından biri, neredeyse her durumdaki hemen hemen her numune ile çalışılabilmesidir. Kızılötesi spektroskopisi, sıvılar, çözeltiler, macunlar, tozlar, filmler, lifler, gazlar ve yüzeyler gibi çok çeşitli numuneleri incelemek için kullanılabilir (Stuart, 2004). Bu teknik, organik ve inorganik moleküller, polimerler, biyolojik uygulamalar ve endüstriyel uygulamalar gibi de birçok alanda kullanılır (Griffiths, 2007). Her bir alan için uygun örnekleme teknikleri ve spektrum yorumlama yöntemleri geliştirilmiştir.

Kızılötesi spektroskopideki en önemli ilerlemeler, Fourier dönüşümü spektrometrelerinin kullanıma sunulmasıyla gerçekleşmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinde (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) interferometre kullanılır ve Fourier dönüşümünün iyi kurulmuş matematiksel sürecinden yararlanır. FTIR spektroskopisi, kızılötesi spektrumların kalitesini önemli ölçüde arttırmış ve veri elde etmek için gereken süreyi en aza indirmiştir (Stuart, 2004).

FTIR spektroskopisi tekniği, bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Spektrum kızılötesi radyasyonun bir numuneden geçirilmesi ve belirli bir enerjide gelen radyasyonun ne kadarının soğurulduğunun belirlenmesiyle elde edilir. Soğrulma spektrumundaki herhangi bir pikin ortaya çıktığı enerji, molekülün bir kısmının titreşim frekansına karşılık gelir (Stuart, 2004).

FTIR spektroskopi cihazı bir numune üzerine yaklaşık 10.000 cm^{-1} ile 100 cm^{-1} aralığında kızılötesi radyasyon gönderir. Bu radyasyondan bir kısmı soğurulur bir kısmı ise soğurulmadan geçer. Soğurulan radyasyon, numune moleküllerinin dönme ve/veya titreşim

enerjisine eşittir. Detektörde ortaya çıkan sinyal, numunenin moleküler parmak izini temsil eden, tipik olarak 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında bir spektrum olarak sunulur. Her molekül veya kimyasal yapı, benzersiz bir spektral parmak izine sahiptir ve numunede bulunan malzemelerin tanımlanmasına olarak sağlar. Bu yöntemle bilinmeyen malzemeler tanımlanabilir ve karakterize edilebilir (Mohamed et al., 2017).

FTIR spektroskopisinde numune hazırlama, numunenin türüne göre değişir. FTIR spektroskopisinde katı numunelerin analizinde yaygın olarak diskler kullanılır (Dutta, 2017). Bu yöntemde, katı numune ince bir toz haline getirilip Potasyum bromür (KBr) ile karıştırılır. Bu karışım, bir hidrolik pres kullanılarak yüksek basınç altında sıkıştırılır ve şeffaf bir disk haline getirilir. Oluşturulan KBr disk, FTIR spektrometresinin numune tutucusuna yerleştirilir ve kızılötesi radyasyon diskten geçirilerek numunenin spektrumu elde edilir. KBr'nin geniş IR geçirgenliği, yüksek kaliteli spektrumlar sağlar ve farklı katı numunelerin analizine olanak tanır. Ancak, KBr higroskopik (nem çekici) olduğu için nemden korunmalıdır; aksi takdirde spektrumda su bantları oluşabilir. KBr yöntemi, katı numunelerin hassas ve güvenilir bir şekilde analiz edilmesini sağlayan etkili bir tekniktir (Dutta, 2017).

Bu çalışmada, numunelerin FTIR analizleri, Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka Spektrum Two model FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, KBr kullanılarak disk formuna getirilmiş katı numuneler kullanarak yapılmıştır. FTIR analizleri, $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 5 ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (Thermogravimetric Analysis, TGA), bir numunenin kütlesinin, numune sıcaklığına veya zamana bağlı olarak ölçüldüğü deneysel tekniktir (Menczel and Prime, 2009). Bu teknik, numunenin kontrollü bir atmosferde ve belirli bir sıcaklık programına tabi tutulması sırasında gerçekleştirilir. Bu tekniğin temelinde, termal işlem sonucunda numunenin kütlesindeki değişim yatmaktadır. İşlem sırasında, dehidrasyon, bozunma veya oksidasyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçlerden dolayı kütle değişimleri meydana gelir ve bu kütle değişimleri cihazında bulunan mikroterazi vasıtasıyla ölçülür (De Blasio, 2019). Numune, bu tür ölçümler için özel tasarlanmış, yüksek sıcaklıklara dayanıklı krozeğe yerleştirilir. Sıcaklık koşulları ve ölçümü ile ilgili olarak,

sıcaklık değişimi, farklı ısıtma hızlarını içeren özelleştirilmiş bir sıcaklık programına göre ayarlanır. Sıcaklık ise, kroze ile temas halinde bulunan termal çiftler aracılığıyla ölçölür. Ayrıca, uygulamaya bağlı olarak inert, oksidatif ve indirgeyici atmosfer kullanılabilir (Menczel and Prime, 2009). Ölçümler sonucunda, numunenin kütlesi ile sıcaklık veya zaman arasındaki ilişkiyi gösteren eğri elde edilir. Bu eğri, termogram olarak adlandırılır. Termogram, numunenin termal kararlılığı, bozunma sıcaklığı ve nem içeriği hakkında bilgi verir. TGA ölçümü ile polimerler, kompozit malzemeler, farmasötikler ve gıda ürünleri gibi çeşitli malzemelerin bileşenleri belirlemek için kullanılabilir (Brown, 2001).

Diferansiyel Termal Analiz (Differential Thermal Analysis, DTA), bir numune ve referans malzemenin aynı termal döngüde maruz kaldığı sıcaklık farklarını ölçen bir termal analiz yöntemidir (Gabbott, 2008). DTA, endotermik (ısıalan) ve ekzotermik (ısıveren) reaksiyonları belirlemek için kullanılır. DTA cihazında, numune ve referans malzeme eşzamanlı olarak belirli bir hızla ısıtılır veya soğutulur ve aralarındaki sıcaklık farkları kaydedilir. Elde edilen sıcaklık farkı-sıcaklık grafiği, numunenin faz geçişlerini, erime noktalarını, kristalleşme sıcaklıklarını ve kimyasal reaksiyonları belirler. DTA, malzeme bilimi, kimya, farmasötikler ve seramikler gibi çeşitli alanlarda faz geçişlerinin ve termal davranışların analizinde kullanılır (De Blasio, 2019). TGA kütle değişikliklerine odaklanırken, DTA termal olayların enerji karakteristiğini belirler ve bu iki yöntem birlikte malzemelerin termal özelliklerini anlamada kritik rol oynar.

Bu çalışmada, TGA analizleri için Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Faköltesinde bulunan SETARAM marka Labsys Evo model cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz, eş zamanlı olarak TGA/DTA özelliklerine sahiptir ve oda sıcaklığından 1600 °C'ye kadar sıcaklık aralığında çalışabilmektedir. TGA sensörü, terazi tarafından tutulan ve numune sıcaklığını ölçen bir termal çift ile donatılmış seramik bazlı bir çubuktur. Numune, 500 µL kapasiteli seramik krozeye yerleştirilerek ölçüm yapılabilir. Programlanabilir sıcaklık artış ve azalış hız 0.01 ile 100 °C/dk aralığında ayarlanabilir. Ayrıca TG çözünürlüğü 0.02 ile 0.2 µl aralığındadır. Analiz yazılımı olarak Calisto kullanılmaktadır. TGA için toz haldeki numuneler kullanılmıştır. Ölçümler argon (Ar) gazı altında, 30 ile 800 °C arasında dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile yapılmıştır. Sistem kontrolü ve elde edilen verilerin kaydedilip görselleştirilmesi Calisto programı ile yapılmıştır. Numuneleri PEG kaplama yüzdesi kaplı numunenin toplam kütle kaybından demir oksit çekirdeğe ait kütle kaybının çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

3.2.4 Geçirimli elektron mikroskobu

Ernst Ruska tarafından 1931'de icat edildiğinden beri (Franken et al., 2020), geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM), modern bilimin gidişatını büyük ölçüde etkilemiştir. Başlangıçta yüksek vakum ve radyasyon hasarının kullanılabilirliğini büyük ölçüde sınırladığı düşünülse de, numune hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi TEM'in malzeme bilimleri, fizik, kimya ve biyolojide önemli bir rol oynamasına yol açmıştır.

TEM, malzeme bilimi için çok güçlü bir araçtır. Yüksek enerjili bir elektron demeti çok ince bir numuneden geçirilir ve elektronlar ile atomlar arasındaki etkileşimler, kristal yapı, yapıdaki dislokasyonlar ve parçacık boyutları gibi özellikleri gözlemlemek için kullanılabilir (Inkson, 2016). TEM, çok katmanlı yapılarda katmanların büyümesini; yarı iletkenlerdeki kusurları, kuantum kuyularının, nanotellerin ve nanoparçacıkların şeklini, boyutunu ve yoğunluğunu analiz etmek için kullanılabilir (Tang and Yang, 2017).

TEM'in görüntüleme sistemi, bir elektron tabancası tarafından üretilen yüksek enerjili elektron demetlerinin, TEM kolonundaki metal açıklıklar ve elektromanyetik mercekler yardımıyla odaklanmasıyla çalışır (Franken et al., 2020; Tang and Yang, 2017). Elektronların odaklanma mekanizması, elektronların dalga benzeri karakterine dayanır. Elektronlar, manyetik veya elektrik alanlar tarafından saptırılırlar. TEM'de, yalnızca belirli bir enerji ve dalga boyu aralığındaki elektronlar geçebilir, bu da keskin ve iyi tanımlanmış bir elektron demeti oluşturur.

Elektron demeti, numune tutucuya (TEM ızgarası olarak adlandırılan, metal çerçeve ve karbon bazlı filminden oluşan yapı) yerleştirilen numuneye yönlendirilir. Numunenin kalınlığı, elektronların geçebilmesi için genellikle 100 nm'den daha ince olmalıdır (Williams and Carter, 2009). Numunenin yoğunluğu ve bileşimi gibi faktörler, elektron iletimini doğrudan etkiler. Örneğin, gözenekli malzemelerden daha fazla elektron geçerken, yoğun malzemelerden daha az elektron geçer.

Numuneden geçen elektronlar, elektromanyetik mercekler (objektif ve projektif mercekler) tarafından yeniden odaklanır ve büyütülür. Daha sonra, bu elektronlar fosfor kaplı bir ekrana çarparak görünür bir görüntü oluşturur. Tüm sistem, elektromanyetik mercekler (kondansatör, objektif ve projektif mercekler) aracılığıyla elektronların yönünü kontrol eder.

Bu mekanizma, TEM'in yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmesini sağlar (Williams and Carter, 2009).

Bu çalışmada, numunelerin TEM analizleri Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesindeki FEI Tecnai G2 F30 model TEM cihazı ve Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BUMER) bünyesindeki FEI Talos F200S model TEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEM analizleri öncesinde, numunelerin seyreltik dispersiyonları bir grid üzerine damlatılıp kurutulularak ölçüme hazır hale getirilmiştir. TEM görüntülerindeki ortalama parçacık boyutları, ImageJ görüntü analiz yazılımı kullanılarak yapılmıştır. ImageJ ile parçacık boyutları hesaplanırken net şekilde gözlemlenen parçacıklar dikkate alınmış ve çoğu TEM fotoğrafında yaklaşık 200 parçacık üzerinden hesaplama yapılmıştır. Yeterli parçacık gözlemlenemeyen görüntülerde ise yaklaşık 50 parçacık üzerinden hesaplama yapılmıştır.

3.2.5 Titreşimli numune manyetometresi

Titreşimli Numune Magnetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 1955 yılında Simon Foner tarafından icat edilmiş ve 1959 yılında yayınlanmıştır (Foner, 1959). VSM cihazı güç kaynağı, bobinler, numune tutma çubuğu ve bunları kontrol eden bilgisayar gibi kısımlardan oluşur (Foner, 1959).

VSM, Faraday'ın İndüksiyon Yasasına dayalı olarak malzemelerin manyetik özelliklerini ölçen bir cihazdır (Cullity and Graham, 2008; Jiles, 2015). Faraday indüksiyon yasasına göre kapalı devrede manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon elektromotor kuvveti (e.m.k.) oluşturur (Cullity and Graham, 2008; Jiles, 2015). Oluşan indüksiyon elektromotor kuvveti:

$$\varepsilon(t) = -N \frac{d\Phi(t)}{dt} \quad (3.3)$$

şeklindedir. Denklem 3.3'te yer alan N parametresi, manyetik akının geçtiği bobinin toplam sarım sayısını temsil ederken, $\Phi(t)$ zamanın fonksiyonu olarak değişen manyetik akıyı göstermektedir. Ayrıca manyetik akı:

$$\Phi(t) = \vec{B} \cdot \vec{A} \quad (3.4)$$

eşitliği ile gösterilir. Burada \vec{B} manyetik indüksiyon, \vec{A} manyetik indüksiyon değişimin gözlemlendiği yüzeyin alan vektörüdür. Boş uzayda manyetik indüksiyon:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 3.5'te μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği ve \vec{H} manyetik alandır. Denklem 3.3'te manyetik akı ve manyetik indüksiyon yerlerine yazılırsa indüksiyon elektromotor kuvveti:

$$\varepsilon(t) = -NA\mu_0 \frac{dH(t)}{dt} \quad (3.6)$$

şeklinde olur.

Bir indüksiyon e.m.k. ölçülebilmesi için zamanla akı değişimi meydana gelmesi gerekir. Bunun yollarından biri numuneyi titreştirmektir. VSM ile ölçüm yapılırken numune, sabit ve düzgün bir manyetik alan üreten elektromıknatısın tam arasına yerleştirilir. Üretilen düzgün alan, numunenin manyetik momentlerini alan yönünde sıralar. Numunenin aşağı yukarı (z-doğrultusunda) hareket etmesi zamanın fonksiyonu olarak değişen bir manyetik akı yaratır. Oluşan manyetik akı değişimi, algılayıcı bobinlerde bir e.m.k üretir. Bu, numunenin manyetizasyonu ile doğru orantılıdır ve indüklenen e.m.k. ne kadar büyükse, manyetizasyon da o kadar büyük demektir. Sonuç olarak, uygulanan manyetik alana karşı numunenin manyetizasyonunun grafiği elde edilir. Elde edilen bu grafik ile malzemenin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinilir (Coey, 2010).

Nanoparçacıkların manyetik boyutlarını hesaplamak için kullanılan Chantrell ve arkadaşlarının yaklaşımı, süperparamanyetik nanoparçacıkların boyutlarının log-normal dağılıma sahip olduğunu varsayar (Chantrell et al., 1978). Buna göre, manyetik parçacık boyutu (d_{MAG}) ve standart sapma (σ_{MAG}) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır (Chantrell et al., 1978):

$$d_{MAG} = \left[\frac{18k_B T}{\pi m_S} \sqrt{\frac{\chi_i}{3M_S H_0}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

$$\sigma_{MAG} = \frac{1}{3} \left[\ln \left(\frac{3\chi_i H_0}{3M_S} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

Bu denklemler, polidispers parçacıklar için geçerlidir (Morales et al., 1999). Burada, m_S bulk boyutta, M_S ise manyetik nanoparçacıkların doyum manyetizasyonunu ifade eder. Demir oksit yoğunluğu 5.18 g/cm^3 olarak alınarak M_S hesaplanmıştır (Cornell and Schwertmann, 2003). Başlangıç alınganlığı χ_i , $\chi_i = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ ile belirlenir. H_0 , M ve $1/H$ arasındaki doğrusal ilişkinin yüksek manyetik alanlarda M 'nin sıfıra ekstrapolasyonu ile bulunur (Morales et al., 1999). Boltzmann sabiti k_B ve sıcaklık 298.15 K 'dir. Elde edilen manyetik verilerin analizinde, magnetit fazının teorik bulk doyum manyetizasyonu değeri referans alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Numunelerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan ADE EV9 model VSM cihazı kullanılmıştır. Cihaz $\pm 20 \text{ kOe}$ aralığında çalışmaktadır ve en az 1 Oe aralıklarla manyetik alan uygulanabilir. Numune titreştiricisi, 75 Hz frekansında titreşim yapmaktadır. VSM'in kalibrasyonu, veri toplama ve kaydetme işlemleri sistem yazılımı tarafından kontrol edilir ve bu yazılım ile istenen manyetik özelliklerin görselleştirilmesi sağlanır. Nanoparçacıkların manyetik ölçümlerinde sentez sonrasında elde edilen kurutulmuş toz numuneler kullanılmıştır. Yeterli miktarda toz numune manyetik olmayan numune kaplarına doldurularak ölçüm yapılır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların sentezlenmesi ile optimizasyonunu ve elde edilmiş olan bu çekirdeklerin PEG 8000 ile kaplanmasını içermektedir. Bu bölümde elde edilen numunelerin yapısal ve manyetik karakterizasyonları ile sonuçların tartışması sunulmaktadır.

Bölüm dört kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda farklı sentez parametrelerinin demir oksit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Buradan elde edilen sonuçlara göre etkin parametreler belirlenmiş ve ikinci kısımda bu parametreler optimize edilerek en yüksek doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Üçüncü ve dördüncü kısımlarda sırasıyla mekanik karıştırma ve ultrasonik banyo kullanılarak PEG ile kaplanan optimum manyetik özellikteki nanoparçacıklar sunulmuştur.

4.1 Sentez Parametrelerinin Demir Oksit Nanoparçacıkların Özelliklerine Etkisi

Sentez parametrelerinin demir oksit nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisini incelemek için farklı sentez şartlarında sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların sentez koşulları numune kodları ile beraber Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.1’de görüldüğü gibi her bir numunede sentez sıcaklığı, karıştırma hızı, sentez süresi ve baz konsantrasyonu parametreleri ayrı ayrı değiştirilerek parametrelerin nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu kısımda, sentezlerden elde edilen nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri incelenerek kullanılan sentez düzeneği için etkin parametreler belirlenecektir.

Tablo 4.1: Demir oksit nanoparçacıkların sentez koşulları.

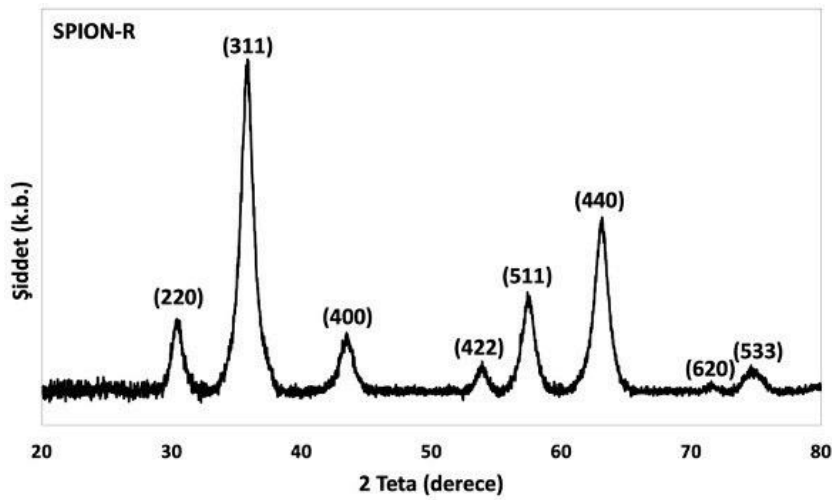
Numune	Sentez Sıcaklığı (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Sentez Süresi (dakika)	Baz Konsantrasyonu (M)
SPION-R*	25±2	1000	30	13.3
SPION-1	60±2	1000	30	13.3
SPION-2	25±2	700	30	13.3
SPION-3	25±2	1000	45	13.3
SPION-4	25±2	1000	30	10.6

Sentezlerin tamamında demir iyonlarının molar oranı $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1/2$ ve toplam NH_4OH çözeltisi 25 ml’dir.

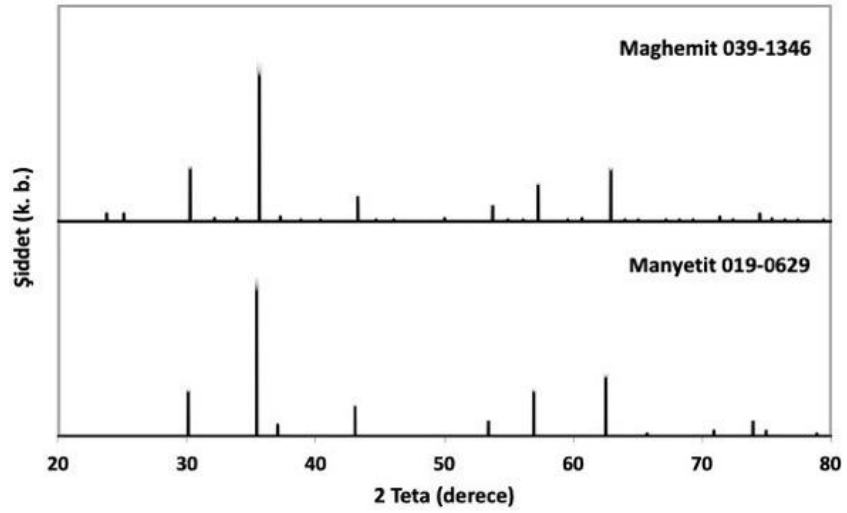
*(Karaagac and Köçkar, 2022)’deki sentez şartları kısmen değiştirilerek sentezlenmiştir.

Şekil 4.1’de SPION-R numunesine ait XRD deseni verilmiştir. XRD desenine göre pikler sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 019-0629’a ve 039-1346’ya göre numunelerin demir oksit olduğu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). Şekil 4.2’de maghemit (JCPDS 039-1346) ve manyetite (JCPDS 019-0629) ait XRD pikleri verilmiştir. Nanoparçacıkların kristal boyutu (d_{XRD}), Scherrer formülü (Patterson, 1939) kullanılarak 8.6 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2’de sunulmuştur.

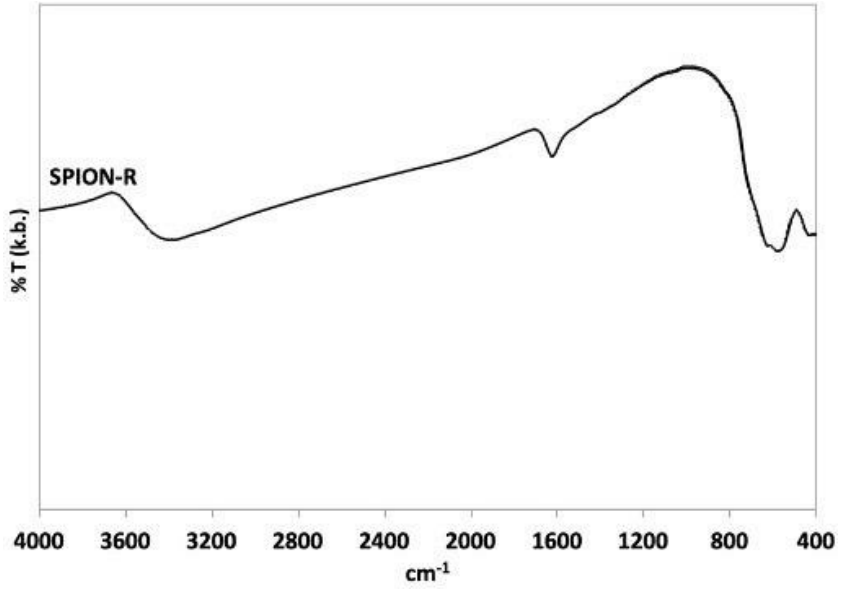
SPION-R numunesine ait FTIR spektrumu Şekil 4.3’te gösterilmiştir. Şekil 4.3’ten görüldüğü gibi $430\text{ cm}^{-1}, 570\text{ cm}^{-1}$ ve 620 cm^{-1} ’de transmitans bantları bulunmaktadır. Bu bantlar demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Ayrıca, 400 cm^{-1} ve 580 cm^{-1} ’deki piklerin manyetit, $460\text{ cm}^{-1}, 560\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ ve 620 cm^{-1} ’deki piklerin ise maghemit ile ilişkili olduğu söylenmektedir (Cornell and Schwertmann, 2003). Bu nedenle, numunenin hem manyetit hem de maghemit içerdiği söylenebilir. Manyetit ve maghemitin XRD desenlerinde (bakınız Şekil 4.2) gözlenen en şiddetli piklerin benzer Bragg açlarına sahip olduğu görülmektedir. XRD ve FTIR analizlerine göre sentezlenen nanoparçacıklar manyetit ve maghemit içerebilir, bu nedenle numuneler demir oksit olarak adlandırılacaktır. Ayrıca, 1620 cm^{-1} civarında görülen bandın yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklı olduğu düşünülebilir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007).



Şekil 4.1: SPION-R numunesine ait XRD deseni.

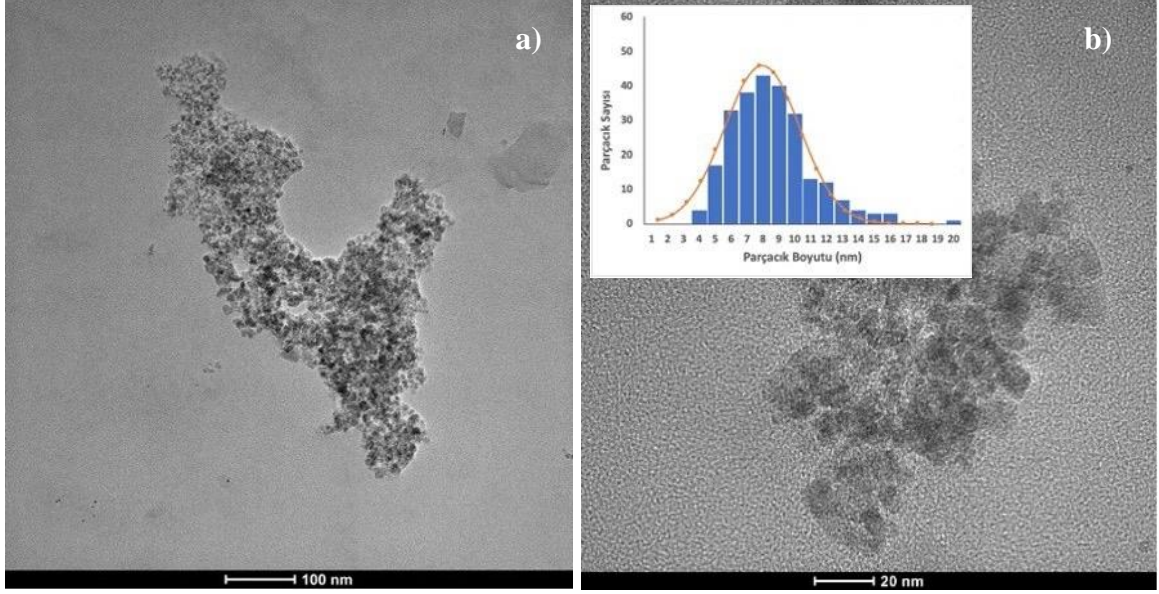


Şekil 4.2: Maghemit (JCPDS 039-1346) ve manyetite (JCPDS 019-0629) ait XRD desenleri.



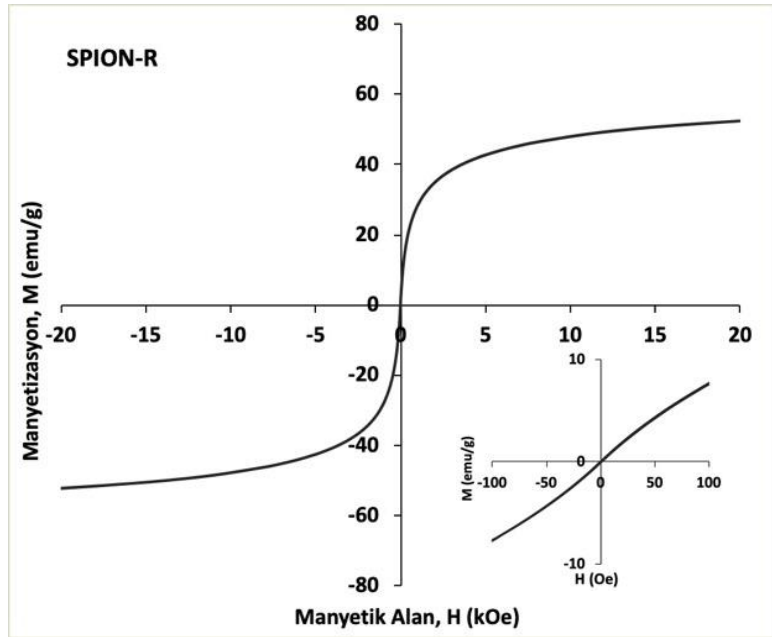
Şekil 4.3: SPION-R numunesine ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.4'te SPION-R numunesinin farklı ölçeklerde TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.4 a)'da 100 nm ölçeğinde, Şekil 4.4 b)'de 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri ve şeklin içinde numunenin histogramı gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen SPION-R numunesine ait ortalama parçacık boyutu (d_{TEM}) 8.1 ± 2.5 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4: SPION-R numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

SPION-R numunesinin manyetizasyon eğrisi ± 20 kOe aralığında Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'in iç kısmında numunenin manyetizasyon eğrisi -100 ile $+100$ Oe aralığında verilmiştir. SPION-R numunesinin doyum manyetizasyonu (M_S) 52.2 emu/g'dır. Numune süperparamanyetik özelliktedir. Chantrell ve arkadaşlarının (1978) yaklaşımına göre nanoparçacıkların manyetik boyutu (d_{MAG}) 8.8 nm olarak hesaplanmıştır. Manyetik sonuçların tümü Tablo 4.2'de sunulmuştur.

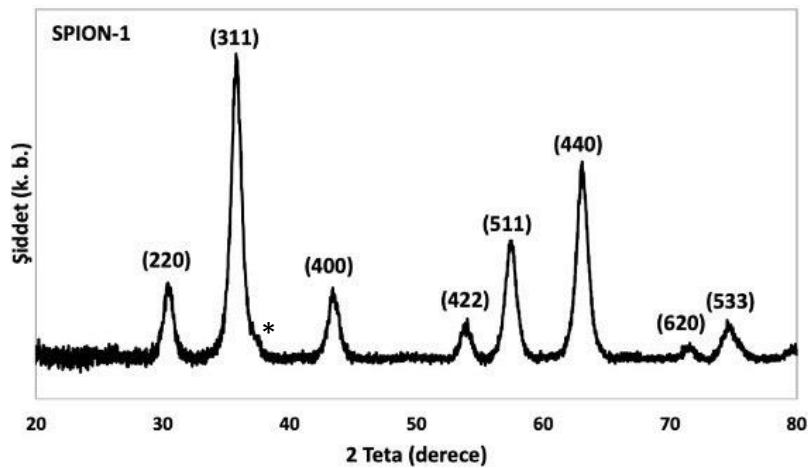


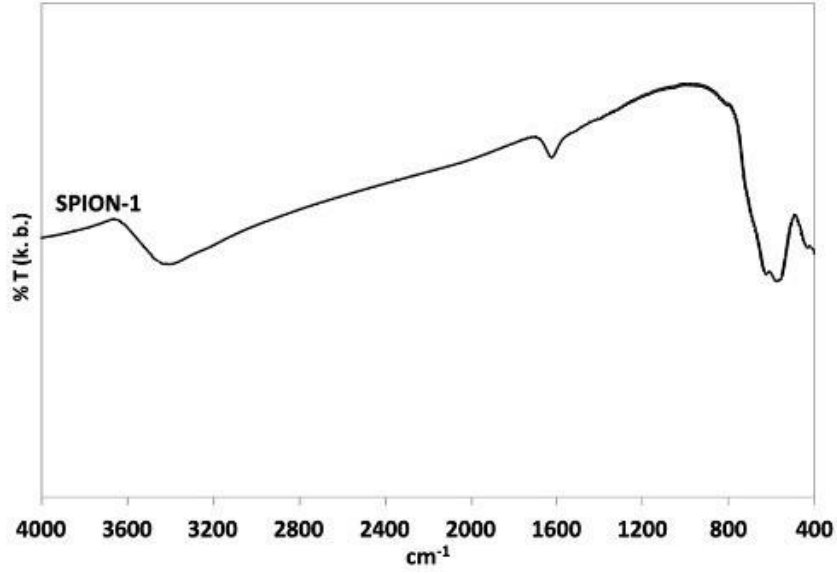
Şekil 4.5: SPION-R numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

Sentez parametrelerinin etkisinin incelenmesi amacıyla, ilk olarak sentez sıcaklığı değiştirilmiştir. Numunenin sentez sıcaklığı 25 °C'den 60 °C'ye arttırılmış ve sentezlenen numune SPION-1 olarak etiketlenmiştir.

Şekil 4.6'da sentez sıcaklığı 60 °C olan SPION-1 numunesine ait XRD deseni gösterilmiştir. XRD deseninde pikler sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 019-0629'a ve 039-1346'ya göre numunelerin demir oksit olduğu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). SPION-1 numunesinin d_{XRD} değeri, Sherrer formülü (Patterson, 1939) kullanılarak 10.3 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.2'de verilmiştir. SPION-1'de SPION-R'den farklı olarak $2\theta \approx 37^\circ$ 'de ((222) düzlemine ait zayıf pik görülmektedir. Nanoparçacıkların sentez sıcaklığının 25 °C'den 60 °C'ye artmasıyla d_{XRD} değerinin 8.6 nm'den 10.3 nm'ye arttığı görülmektedir. XRD sonuçlarına göre sentez sıcaklığının artmasıyla nanoparçacıkların kristal boyutu artış göstermektedir.

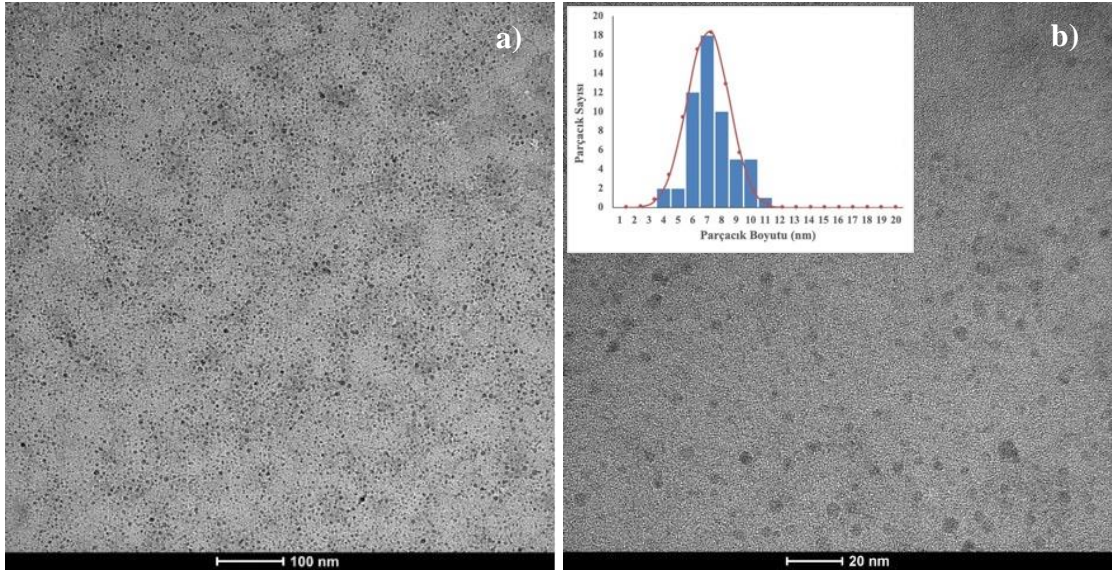
Şekil 4.7'de SPION-1 numunesine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda, 430 cm^{-1} , 570 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} civarında görülen transmittans bandı demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Ayrıca, yaklaşık 1620 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bandın, hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülebilir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007).





Şekil 4.7: SPION-1 numunesine ait FTIR spektrumu.

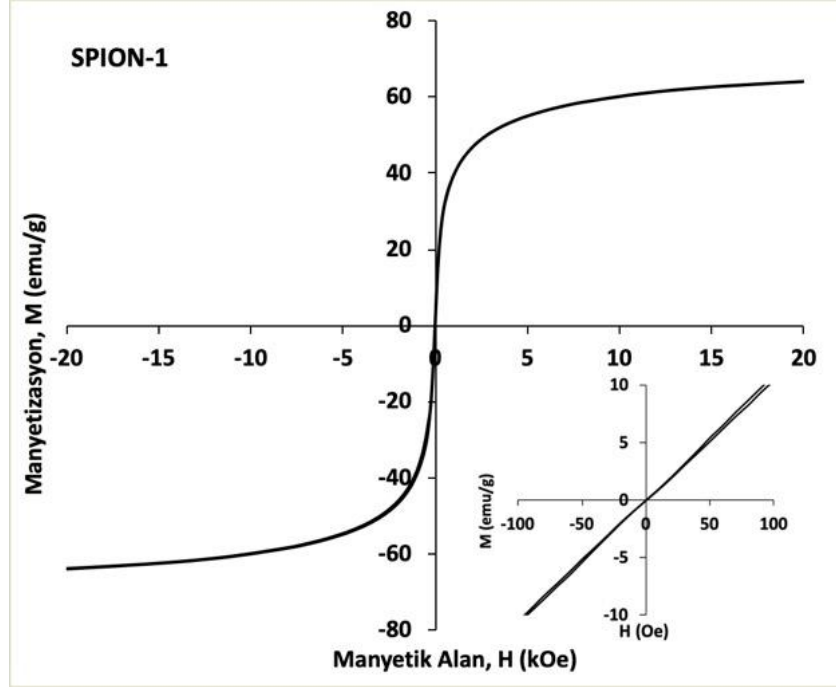
SPION-1 numunesine ait TEM görüntüleri Şekil 4.8 a)'da 100 nm ve Şekil 4.8 b)'de 20 nm ölçeğinde verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.8 b)'nin içinde SPION-1'in histogramı gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen d_{TEM} değeri 6.7 ± 1.5 nm olarak hesaplanmış olup Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.8: SPION-1 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

SPION-1'e ait manyetizasyon eğrisi ± 20 kOe aralığında Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'un iç kısmında nanoparçacıkların manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir. SPION-1 numunesinin M_S değeri 64.0 emu/g'dir. 60 °C'de sentezlenen nanoparçacıklar süperparamanyetik özelliktedir. Numunenin d_{MAG} değeri 8.5 nm olarak hesaplanmıştır.

Manyetik sonuçlara göre sentez sıcaklığı 25 °C'den 60 °C'ye arttığında doyum manyetizasyon değeri 52.2'den 64.0 emu/g'a artmıştır. Sıcaklığın demir oksit nanoparçacıkların M_s değeri üzerinde etkin olduğu görülmektedir.



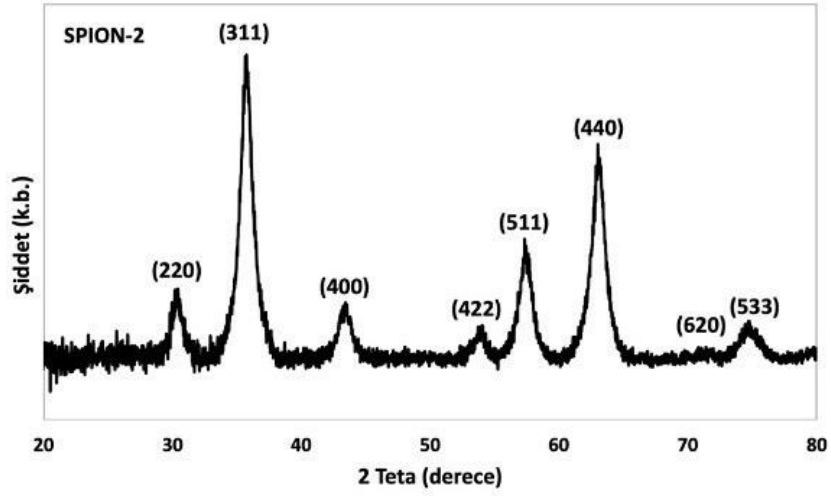
Şekil 4.9: SPION-1 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

İkinci olarak, SPION-R numunesine ait sentez şartlarında karıştırma hızı değiştirilmiş ve numunenin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Karıştırma hızı 1000 rpm'den 700 rpm'e azaltılarak elde edilen numune SPION-2 olarak etiketlenmiştir.

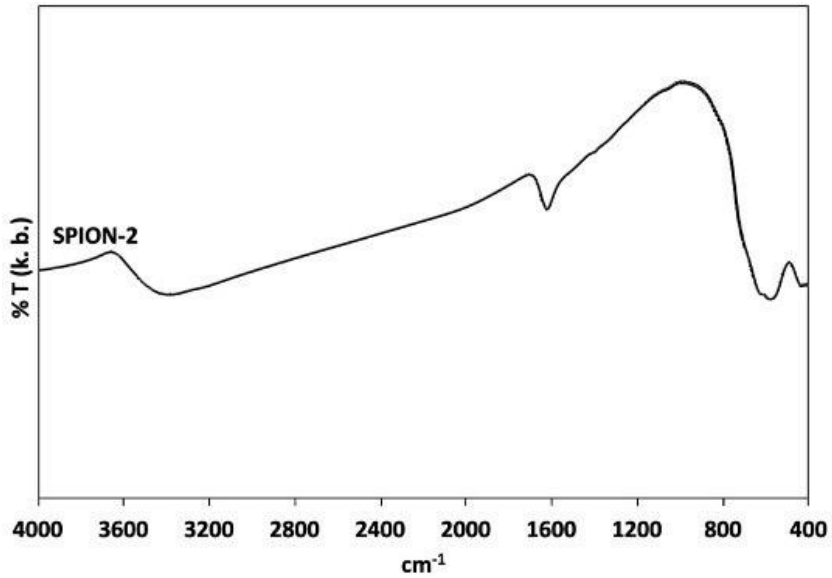
SPION-2 numunesine ait XRD deseni Şekil 4.10'da verilmiştir. Numunenin XRD deseninde difraksiyon pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. Numunenin demir oksit olduğu JCPDS kart no. 019-0629'a ve 039-1346'ya göre anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). Nanoparçacıkların d_{XRD} değeri Scherrer formülü (Patterson, 1939) ile 8.5 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

SPION-2 numunesine ait FTIR spektrumu Şekil 4.11'de gösterilmiştir. FTIR spektrumunda $430\text{ cm}^{-1}, 570\text{ cm}^{-1}$ ve 620 cm^{-1} civarında görülen bant demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Ayrıca, yaklaşık 1620 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bandın, hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülebilir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al.,

2017; Maity and Agrawal, 2007).

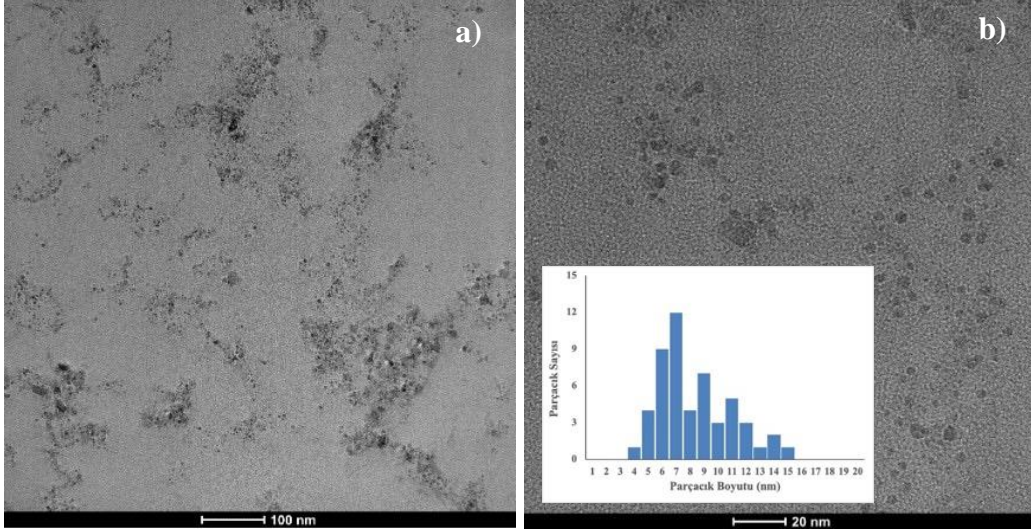


Şekil 4.10: SPION-2 numunesine ait XRD deseni.



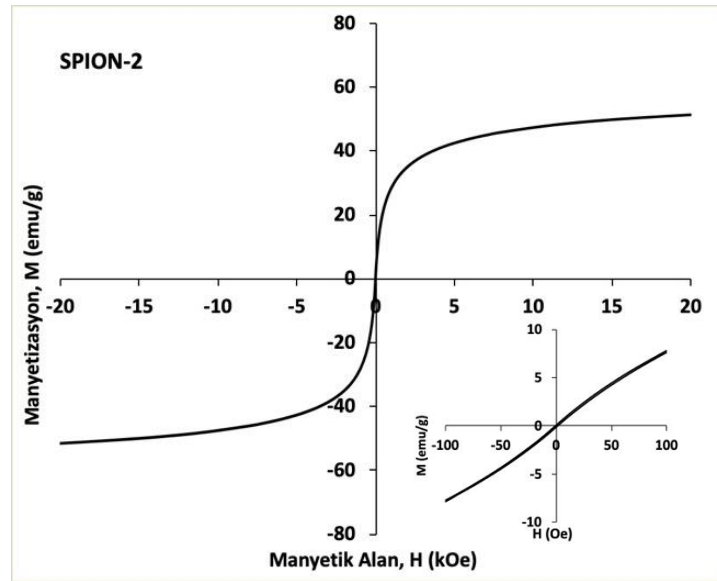
Şekil 4.11: SPION-2 numunesine ait FTIR spektrumu.

SPION-2 numunesine ait TEM görüntüleri Şekil 4.12 a)'da 100 nm ölçeğinde, Şekil 4.12 b)'de 20 nm ölçeğinde verilmiştir. Ayrıca numunenin histogramı Şekil 4.12 b)'nin iç kısmında ek olarak verilmiştir. SPION-2'nin TEM görüntülerinde elde edilen d_{TEM} değeri 7.8 ± 2.6 nm olarak hesaplanmış olup Tablo 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: SPION-2 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

Şekil 4.13'te SPION-2 numunesine ait manyetizasyon eğrisi -20 ile +20 kOe aralığında verilmiştir. Numunenin ± 100 Oe aralığındaki manyetizasyon eğrisi Şekil 4.13'ün iç kısmında gösterilmiştir. SPION-2'in M_S değeri 51.4 emu/g'dır ve numune süperparamanyetiktir. Chantrell ve arkadaşlarının (1978) yaklaşımına göre nanoparçacıkların d_{MAG} değeri 8.9 nm olarak hesaplanmıştır. Karıştırma hızının 1000'den 700 rpm'e azalmasıyla nanoparçacıkların doyum manyetizasyon değeri 52.2'den 51.4 emu/g'a değişmektedir. Bu çalışmadaki sentez sisteminde, karıştırma hızı değişiminin nanoparçacıkların M_S değeri üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir.

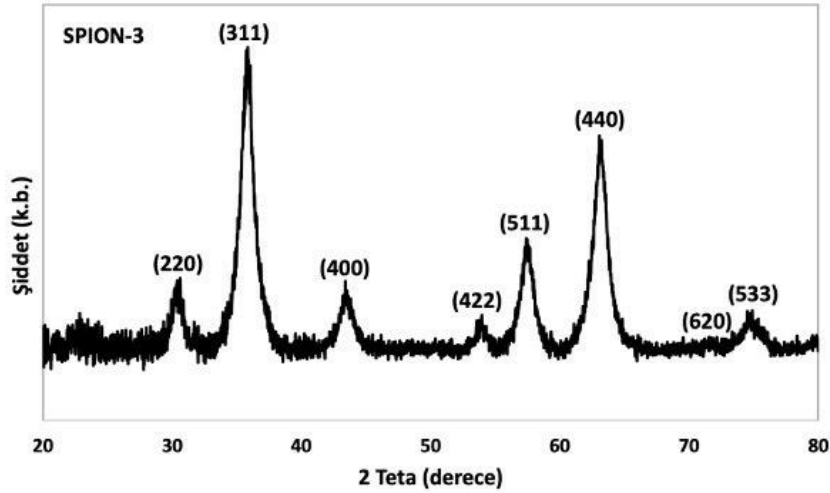


Şekil 4.13: SPION-2 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

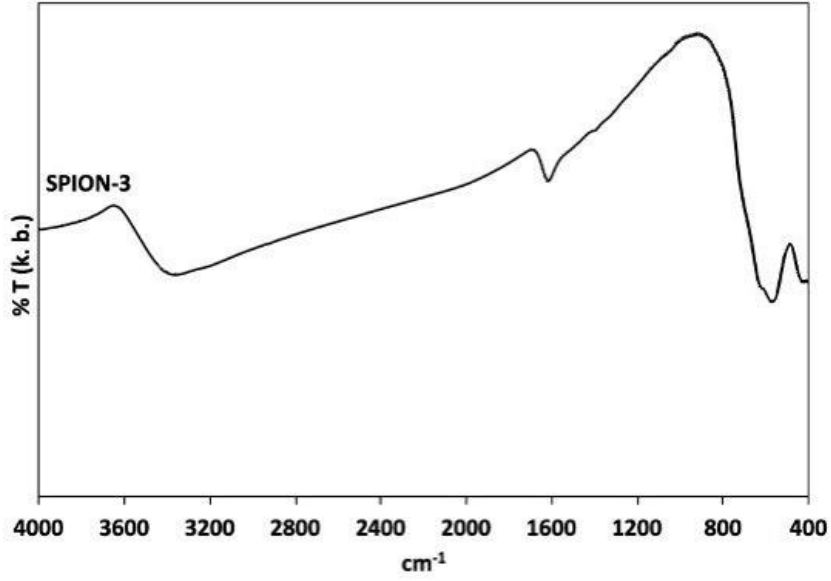
SPION-R'nin sentez şartlarında bir diğer parametre değişikliği sentez süresi olarak belirlenmiştir. Nanoparçacıkların sentez süresi 30 dakikadan 45 dakikaya çıkarılmış ve 45 dakika boyunca sentezlenen numune SPION-3 olarak adlandırılmıştır.

SPION-3 numunesine ait XRD deseni Şekil 4.14'te gösterilmektedir. XRD analizinde difaksiyon pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ$, 36° , 44° , 54° , 58° , 63° , 72° ve 75° açılarında tespit edilmiştir. Numunenin JCPDS kart no. 019-0629 ve 039-1346'ya göre demir oksit yapısına sahip olduğu görülmektedir. d_{XRD} değeri Scherrer formülü (Patterson, 1939) kullanılarak 8.3 nm olarak hesaplanmış olup Tablo 4.2'de sunulmuştur.

SPION-3 numunesinin FTIR spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. Spektrumda 430 cm^{-1} , 570 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} görülen bant, demir oksit yapısına ait Fe-O bağlarının titreşiminden kaynaklanır (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Bunun yanı sıra, yaklaşık 1620 cm^{-1} civarında gözlenen bant, nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarından (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007) kaynaklandığı düşünülmektedir.

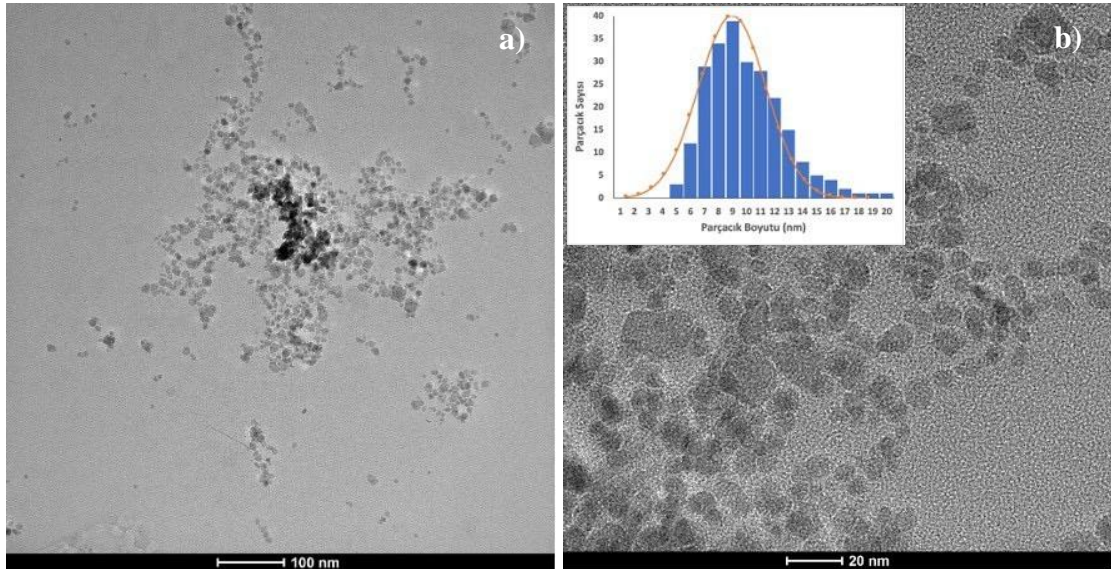


Şekil 4.14: SPION-3 numunesine ait XRD deseni.



Şekil 4.15: SPION-3 numunesine ait FTIR spektrumu.

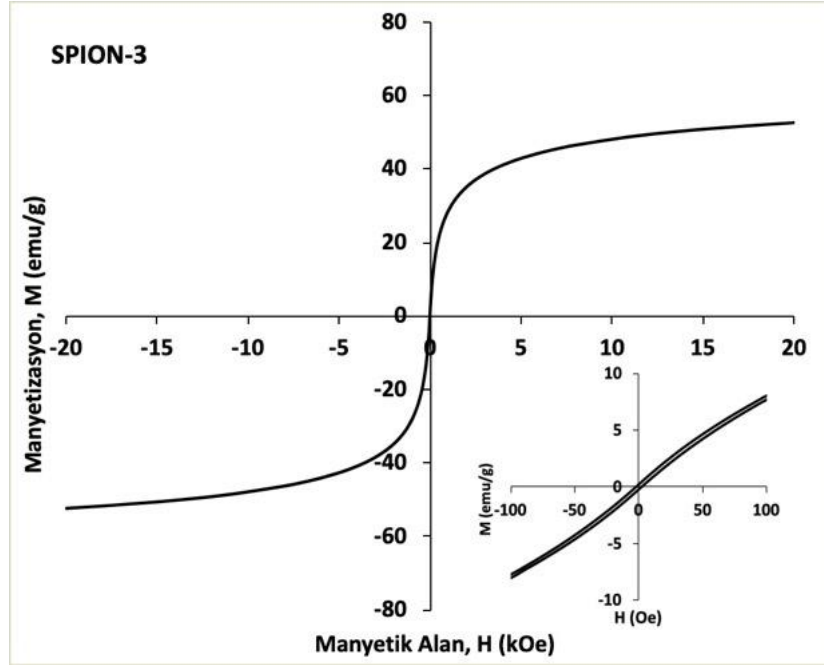
Şekil 4.16’da SPION-3 numunesine ait TEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.16 a)’da 100 nm, Şekil 4.16 b)’de ise 20 nm ölçeğinde alınan görüntüler verilmiş, numuneye ait histogram Şekil 4.16 b)’nin iç kısmında sunulmuştur. SPION-3’nün TEM görüntülerinden elde edilen d_{TEM} değeri 9.4 ± 2.7 nm olarak hesaplanmış ve Tablo 4.2’de belirtilmiştir. Sentez süresinin 30 dakikadan 45 dakikaya artmasıyla, d_{TEM} değerinin 8.1 ± 2.5 nm’den 9.4 ± 2.7 nm’ye değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.16: SPION-3 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

SPION-3 numunesinin manyetizasyon eğrisi ± 20 kOe aralığında Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Şekil 4.17’in içinde manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında ek olarak

verilmiştir. SPION-3'e ait doyum manyetizasyonu 52.6 emu/g'dır ve numune süperparamanyetiktir. Numunenin d_{MAG} değeri 8.8. nm olarak hesaplanmıştır (Chantrell et al., 1978). Tüm manyetik sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Sentez süresinin artışı ile M_s değerinde belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir.



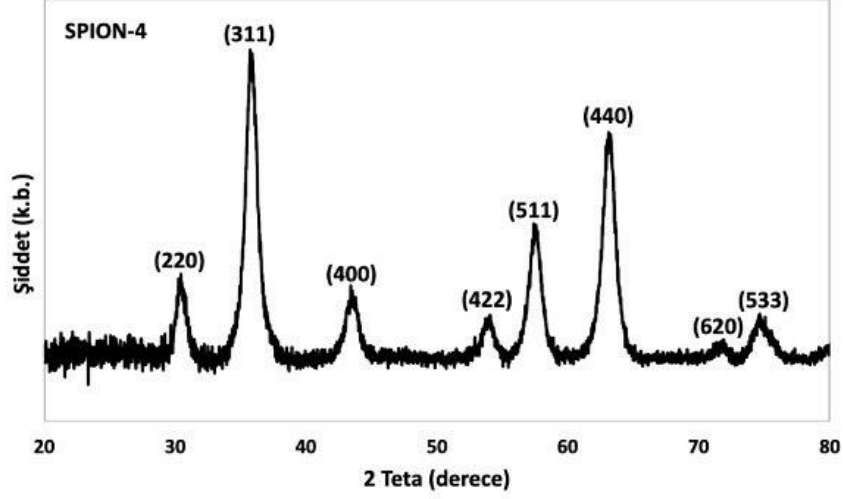
Şekil 4.17: SPION-3 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

Son olarak, baz konsantrasyonu 13.3 M'dan 10.6 M'a azaltılarak sentez yapılmıştır. Sentezlenen nanoparçacıklar SPION-4 olarak etiketlenmiş, yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

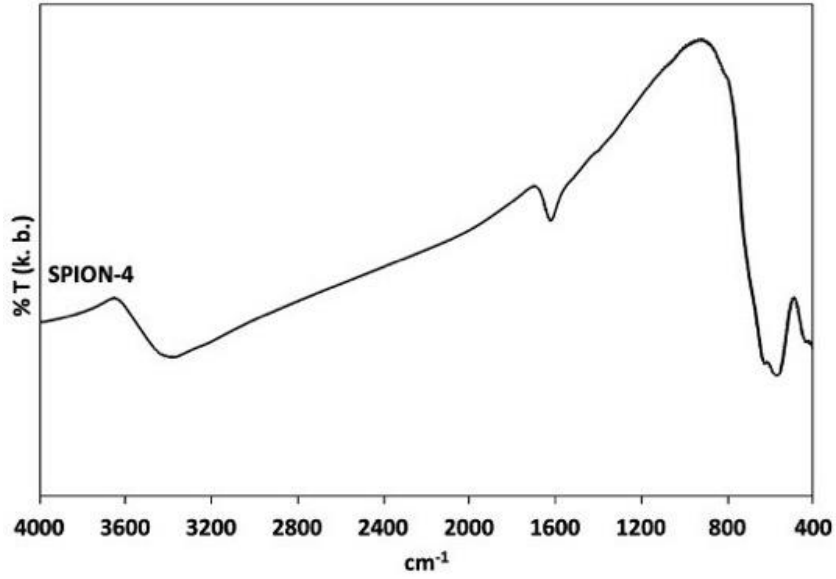
SPION-4'ün XRD deseni Şekil 4.18'de gösterilmiştir. XRD desenine göre difraksiyon pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. Bu piklerin JCPDS kart no. 019-0629'a ve 039-1346'ya göre demir oksite ait olduğu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). SPION-4'e ait kristal boyutu Scherrer formülü (Patterson, 1939) kullanarak 9.4 nm olarak hesaplanmıştır. Kristal boyutları Tablo 4.2'de ayrıca sunulmuştur.

Şekil 4.19'da SPION-4'e ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda $430\text{ cm}^{-1}, 570\text{ cm}^{-1}$ ve 620 cm^{-1} civarında görülen transmitans bandı demir oksit yapısındaki Fe-O bağından kaynaklanmaktadır (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al.,

2015). Şekil 4.19’da görüldüğü gibi 1620 cm^{-1} civarındaki bant, yüzeyde bulunan hidroksil gruplarından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007).

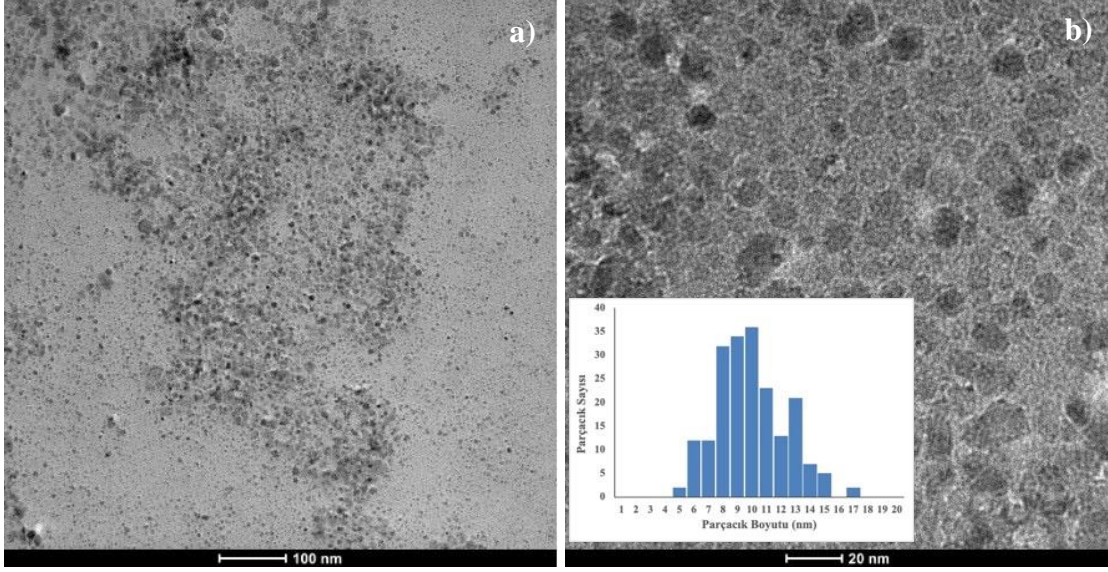


Şekil 4.18: SPION-4 numunesine ait XRD deseni.



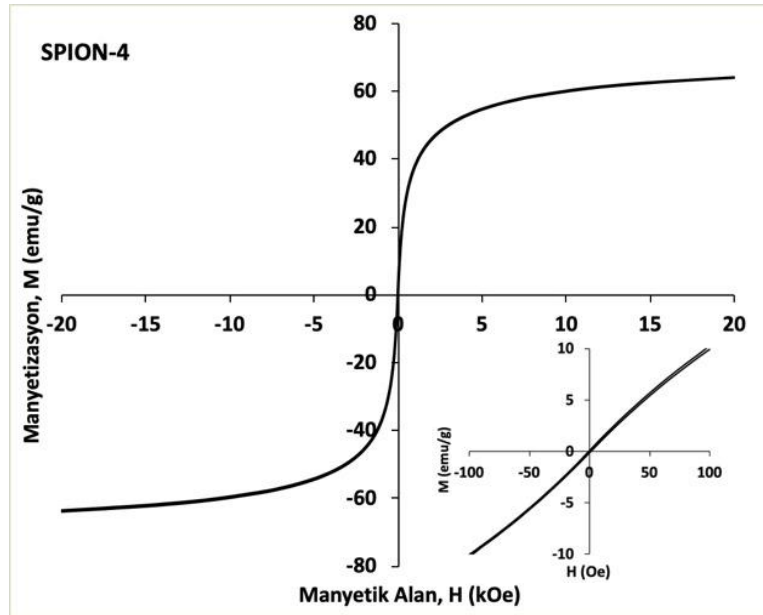
Şekil 4.19: SPION-4 numunesine ait FTIR spektrumu.

SPION-4’e ait TEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.20 a)’da 100 nm ölçeğinde ve Şekil 4.20 b)’de 20 nm ölçeğinde verilen TEM görüntüleri ile birlikte Şekil 4.20 b)’nin iç kısmında histogram da gösterilmiştir. SPION-4’ün ortalama parçacık boyutu 9.5 ± 2.5 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.2’de sunulmuştur (Chantrell et al., 1978). Numunelerin baz konsantrasyonu 13.3 M’den 10.6 M’a azaldıkça d_{TEM} değerinin 8.1 ± 2.5 nm’den 9.5 ± 2.5 nm’ye arttığı görülmektedir.



Şekil 4.20: SPION-4 numunesine ait a) 100 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

Şekil 4.21’de SPION-4 numunesine ait manyetizasyon eğrisi ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Şekil 4.21’in içinde manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında ek olarak gösterilmiştir. SPION-4’ün doyum manyetizasyon değeri 64.0 emu/g ve numune süperparamanyetik özelliktedir. Chantrell ve arkadaşlarının (1978) yaklaşımına göre numunenin d_{MAG} değeri 8.6 nm olarak hesaplanmıştır. Baz konsantrasyonu 13.3 M’dan 10.6 M’a azalmasıyla nanoparçacıkların M_s değeri 52.2’den 64.0 emu/g’a artmıştır. Baz konsantrasyonunun nanoparçacıkların M_s değeri üzerinde etkin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21: SPION-4 numunesine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrisi. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

Bu kısımda, farklı şartlarda yapılan sentezlerden elde edilen numunelerin yapısal ve manyetik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre demir oksit nanoparçacıkların M_s değerleri üzerinde etkin olan iki parametrenin sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Bundan sonraki kısımda yüksek M_s değerine sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların elde edilmesi amacıyla, etkin olan bu iki parametre araştırılacaktır.

Tablo 4.2: SPION-R, SPION-1, SPION-2, SPION-3 ve SPION-4 numunelerine ait sentez şartları parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	Sentez Şartları				Parçacık Boyutları			Manyetik Özellikler
	Sentez Sıcaklığı (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Sentez Süresi (dakika)	Baz Konsantrasyonu (M)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	d_{MAG} (nm)	M_s (emu/g)
SPION-R*	25±2	1000	30	13.3	8.6	8.1±2.5	8.8	52.2
SPION-1	60±2	1000	30	13.3	10.3	6.7±1.5	8.5	64.0
SPION-2	25±2	700	30	13.3	8.5	7.8±2.6	8.9	51.4
SPION-3	25±2	1000	45	13.3	8.3	9.4±2.7	8.8	52.6
SPION-4	25±2	1000	30	10.6	9.4	9.5±2.5	8.6	64.0

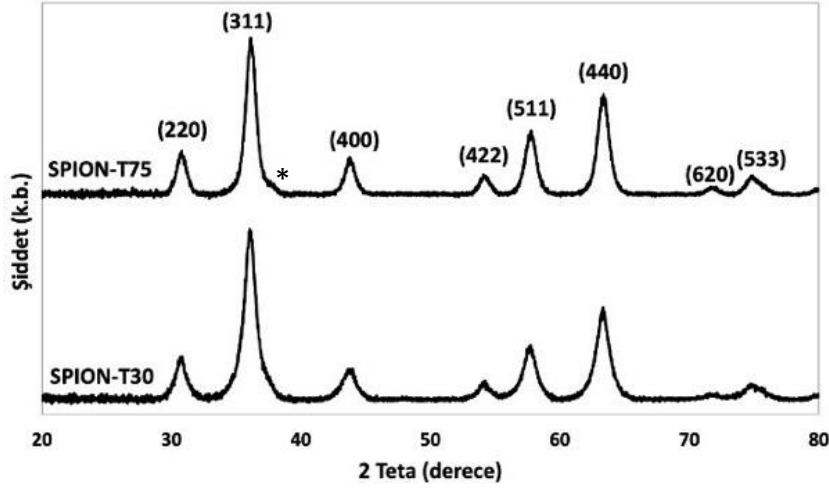
*, (Karaagac and Köçkar, 2022)*deki sentez şartları kısmen değiştirilerek sentezlenmiştir.

4.2 Optimum Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi

Bu kısımda, optimum özellikte doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların eldesi anlatılacaktır. Önceki kısımda belirlenen etkin parametrelerin her biri (sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonu) bu kısımda incelenerek en yüksek M_s değerine sahip nanoparçacıkların sentezlenmesi için optimum sentez şartları belirlenecektir. Bunun için ilk olarak baz konsantrasyonu sabit tutularak (13.3 M) sentez sıcaklığı 30 °C ile 90 °C arasında değiştirilmiş ve sentezlenen numunelerde en yüksek M_s değerinin elde edildiği sıcaklık belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin sentez şartları ve numune kodları manyetik sonuçlarla beraber sırasıyla Tablo 4.3'te verilmiştir.

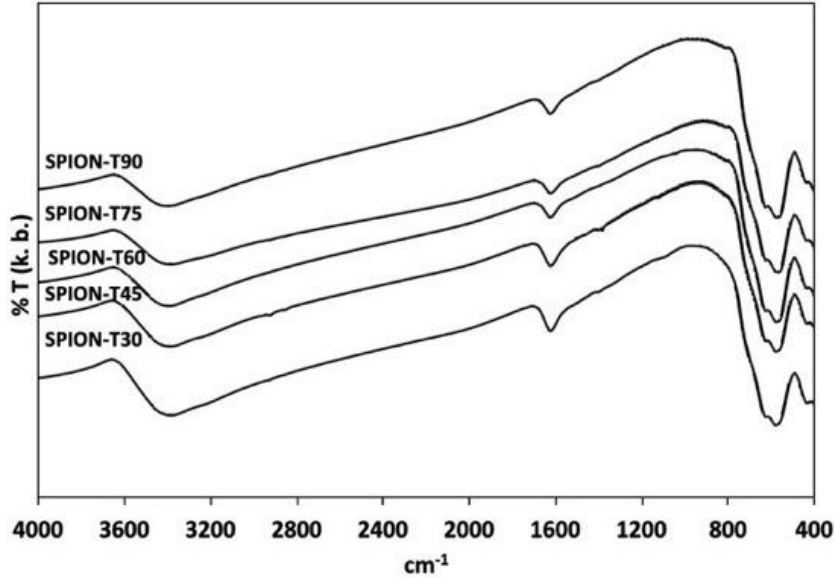
Şekil 4.22'de 30 °C'de (SPION-T30) ve 75 °C'de (SPION-T75) sentezlenen numunelere ait XRD desenleri verilmiştir. 30 °C'de ve 75 °C'de sentezlenen nanoparçacıklara ait XRD deseninde düzlemlere ait pikler $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. Bu pikler JCPDS kart no. 019- 0629'a göre manyetite ve JCPDS kart no. 039- 1346'ya göre maghemite atfedilebilir (bakınız Şekil 4.2). SPION-T75'in XRD deseninde, SPION-T30'un XRD deseninden farklı olarak yaklaşık $2\theta \approx 37^\circ$ 'de (222) düzlemine ait omuz piki görülmektedir. Şekil 4.2'de verilen maghemit ve magnetit desenlerinde 37°

civarında pik görünmesine rağmen magnetite ait desende gözlenen pik daha şiddetlidir ve numunenin XRD deseninde ortaya çıkan bu pikin magnetite atfedilmesi mümkündür. Numunelerin kristal boyutu Scherrer formülüne (Patterson, 1939) göre hesaplanmış ve Tablo 4.3'te verilmiştir. SPION-T30 ve SPION-T75 kodlu nanoparçacıkların d_{XRD} 'si sırasıyla 8.5 nm ve 10.4 nm'dir. Demir oksit nanoparçacıkların ortalama kristal boyutunun sentez sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir.



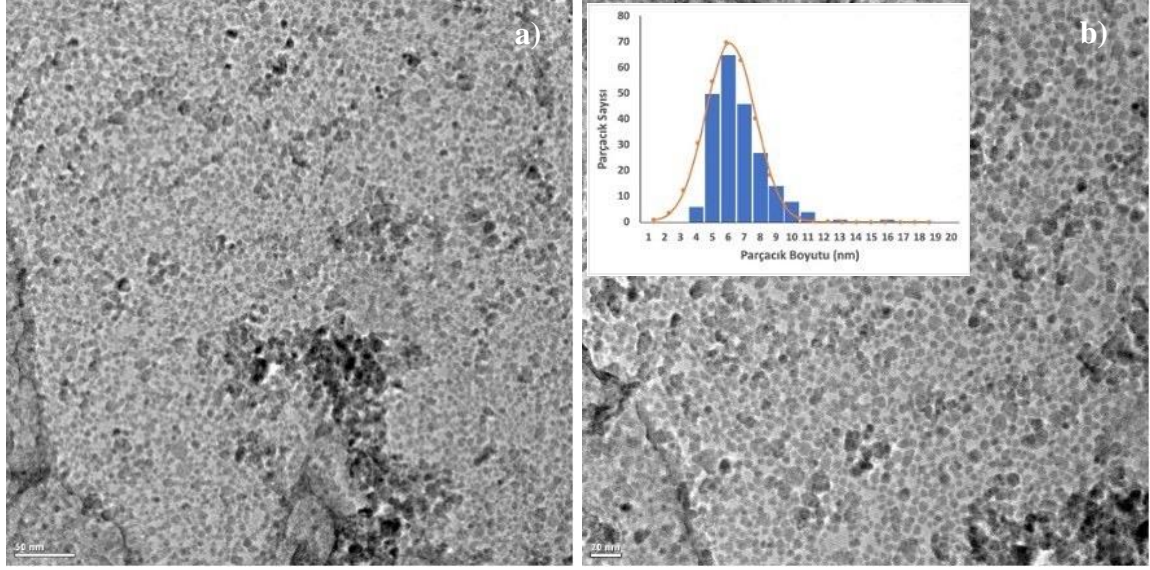
Şekil 4.22: SPION-T30 ve SPION-T75 numunelerine ait XRD desenleri. ((222) piki, * ile gösterilmiştir.)

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumu 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığında Şekil 4.23'de verilmiştir. Tüm numuneler benzer spektrum göstermektedir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi 430 cm^{-1} , 570 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} transmittans bantları bulunmaktadır. Bu bantlar demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Ayrıca, 400 cm^{-1} ve 580 cm^{-1} 'deki piklerin manyetit, 460 cm^{-1} , $560\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ ve 620 cm^{-1} 'deki piklerin ise maghemit ile ilişkili olduğu söylenmektedir (Cornell and Schwertmann, 2003). Bu nedenle, farklı sentez sıcaklıklarında elde edilen numunelerin hem manyetit hem de maghemit içerdiği söylenebilir. XRD ve FTIR analizlerine göre sentezlenen nanoparçacıklar demir oksittir. Ayrıca, 1620 cm^{-1} civarında görülen bandın yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklı olduğu düşünülebilir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007).

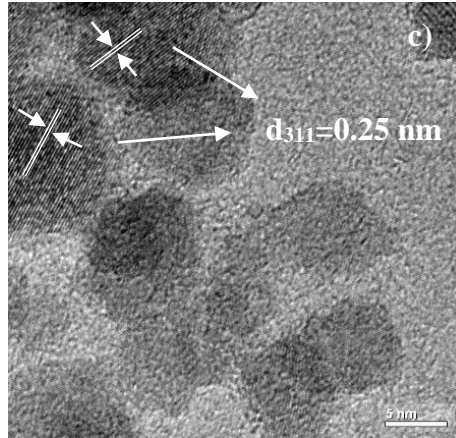
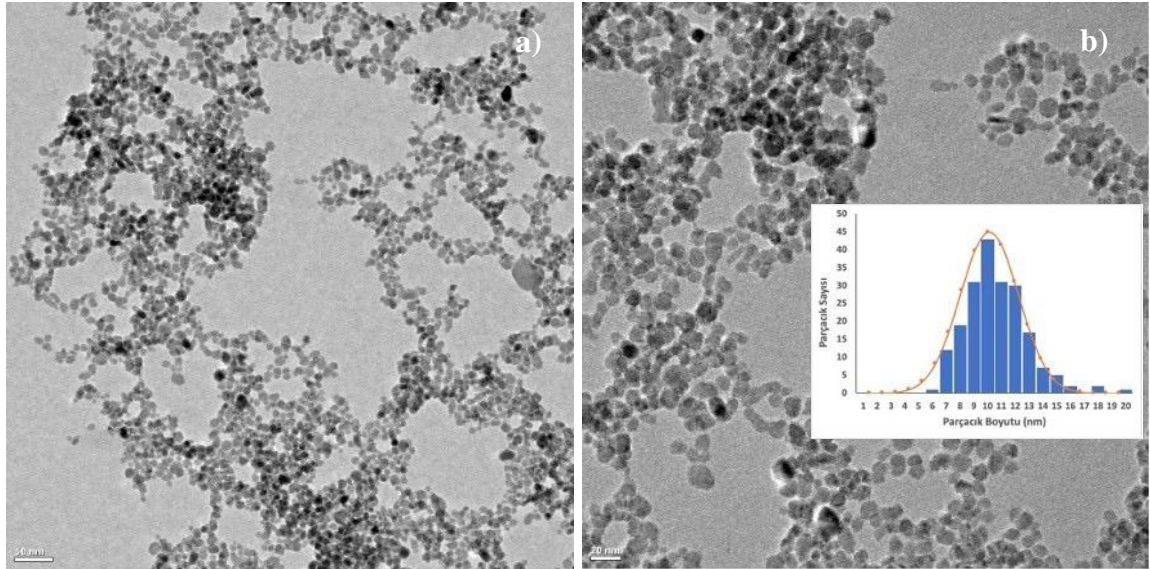


Şekil 4.23: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumları. (SPION-T30: 30 °C, SPION-T45: 45 °C, SPION-T60: 60 °C, SPION-T75: 75 °C ve SPION-T90: 90 °C.)

SPION-T30 numunesine ait TEM görüntüleri Şekil 4.24'te, numunenin histogramı ise Şekil 4.24 b)'nin içinde gösterilmiştir. Şekil 4.25'te SPION-T75 numunesinin TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.25 b)'in iç kısmında ek olarak histogram ve Şekil 4.25 c)'de 5 nm ölçeğinde yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü verilmiştir. SPION-T30 ve SPION-T75 kodlu nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri sırasıyla 6.2 ± 1.2 ve 10.1 ± 2.2 nm ölçülmüştür ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Demir oksit nanoparçacıkların farklı sıcaklıklarda ortak çöktürme yöntemi ile sentezlendiği bir çalışmada (Abu Yazid and Joon, 2019) sıcaklığın 25 °C'den 70 °C'ye artışı ile parçacık boyutunun 11 nm'den 7 nm'ye azaldığı gösterilmiştir. Bu çalışmanın tersine bizim çalışmamızda d_{TEM} 'in sentez sıcaklığı arttıkça arttığı görülmektedir. Şekil 4.25 c)'de SPION-T75'in yüksek çözünürlük TEM (HRTEM) görüntüsünden seçilen nanoparçacıkların düzlemler arası mesafesi, d ölçülmüş ve fotoğrafta gösterilmiştir. Ölçülen $d_{311}=0.25$ nm değerleri, (311) yönünde kristallenmiş demir oksit nanoparçacıkların varlığını göstermektedir (Şekil 4.25 c)'ye bakınız.).

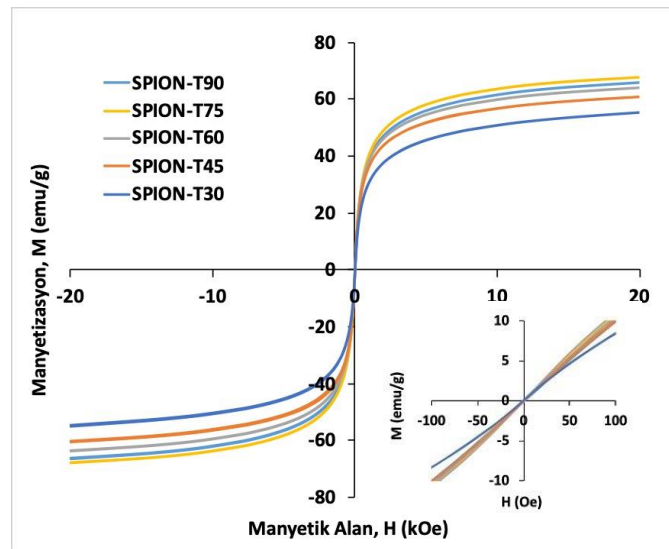


Şekil 4.24: 30 °C’de sentezlenen SPION-T30 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görseli içinde verilmiştir.)



Şekil 4.25: 75 °C’de sentezlenen SPION-T75 numunesine ait a) 50 nm, b) 20 nm ve c) 5 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

Şekil 4.26’da farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen numunelere ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Şekil 4.26’nın iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrileri ± 100 Oe aralığında ek olarak verilmiştir. Numuneler süperparamanyetik özelliktedir. Nanoparçacıkların M_S değerleri, sentez sıcaklığının 30 °C’den 75 °C’e artmasıyla birlikte kademeli olarak 54.0 ’den 67.9 emu/g’a yükselmekte, sentez sıcaklığının 90 °C çıkmasıyla 66.2 emu/g’a düşmektedir. Doyma alanı, H_S sentez sıcaklığı 30 °C’den 75 °C’ye arttıkça 13055 Oe’den 11075 Oe’ye düşmektedir. Sentez sıcaklığı 90 °C’de ise H_S değeri 11628 Oe’e yükselmektedir. Nanoparçacıkların H_S ve M_S değerleri Tablo 4.3’te verilmiştir. SPION-T75 numunesi en yüksek M_S değerine (67.9 emu/g) ve en düşük H_S değerine (11075 Oe) sahiptir. Fe_3O_4 sentezi yapılan bazı çalışmalarda (Faraji et al., 2010; Ziolo et al., 1992; Zhang et al., 1997), 60 °C’nin altındaki sıcaklıklarda yapılan sentezlerde $\gamma-Fe_2O_3$ ’e dönüşebilen amorf hidratlı oksihidroksit elde edildiği, buna rağmen 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda Fe_3O_4 oluşumunun desteklediği belirtilmiştir. Çalışmamızda XRD desenleri ile faz farklarını ayırt etmek zor olsa da sentez sıcaklığının artmasıyla M_S değerinin yükselmesi ve 75 °C ile 90 °C’de en yüksek seviyelere ulaşması, baskın fazın Fe_3O_4 olduğuna işaret edebilir. Fe_3O_4 ’ün yığın M_S değerinin $\gamma-Fe_2O_3$ ’ünkinden daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ahrens, 1995). Ancak, bu tek başına bir neden olarak yeterli olmayabilir; parçacık boyutu ile M_S arasındaki ilişki de dikkate alınmalıdır. XRD ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, M_S değerlerinin parçacık boyutu arttıkça yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4.26: SPION-T30, SPION-T45, SPION-T60, SPION-T75 ve SPION-T90 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrileri ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

Farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyonu sonucunda elde edilen verilere göre en yüksek M_s değeri 75 °C’de sentezlenen SPION-T75 numunesi ile elde edilmiştir ve optimum sıcaklık değeri 75 °C olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki aşamada sentez sıcaklığı 75 °C olarak seçilmiş ve bu değer sabit tutularak baz konsantrasyonu parametresinin etkisi araştırılmıştır.

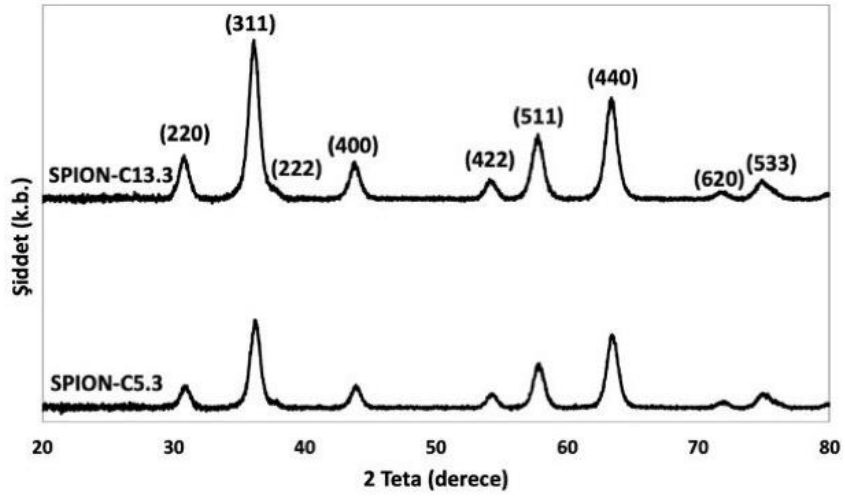
Tablo 4.3: SPION-T30, SPION-T45, SPION-T60, SPION-T75 ve SPION-T90 numunelerine ait sentez şartları parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	Sentez Şartları		Parçacık Boyutları		Manyetik Özellikler	
	Sentez Sıcaklığı (°C)	Baz Konsantrasyonu (M)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_s (emu/g)	H_s (Oe)
SPION-T30	30±2		8.5	6.2±1.2	54.0	13055
SPION-T45	45±2		-	-	60.5	11758
SPION-T60	60±2	13.3	-	-	63.7	11658
SPION-T75	75±2		10.4	10.1±2.2	67.9	11075
SPION-T90	90±2		-	-	66.2	11628

Numunelerin tümü süperparamnetik özelliktedir.

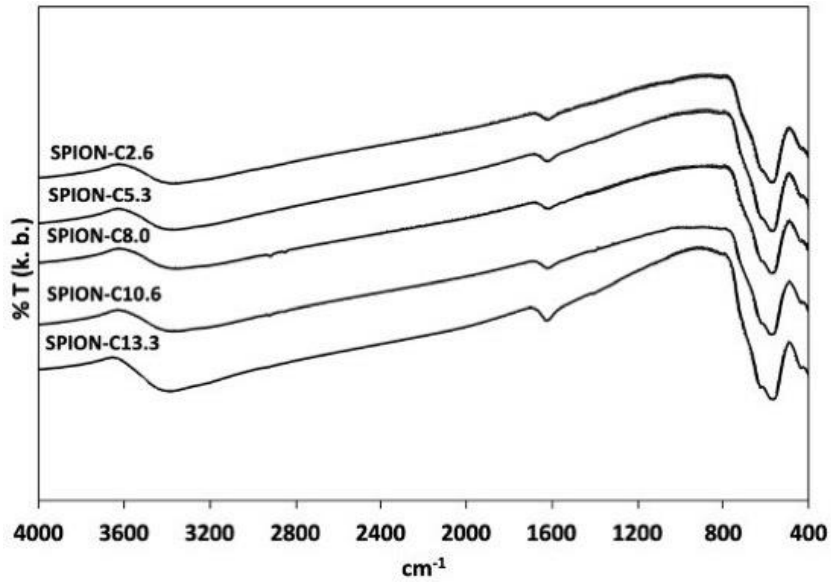
İkinci aşamada, optimum sıcaklık değerinde (75 °C) baz konsantrasyonu 13.3 M ile 2.6 M arasında değiştirilerek sentezlenen nanoparçacıkların özellikleri incelenmiştir. Farklı baz konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen numunelerin sentez şartları ve numune kodları manyetik sonuçlarla beraber Tablo 4.4’te verilmiştir.

Şekil 4.27’de, 5.3 M (SPION-C5.3) ve 13.3 M (SPION-C13.3) baz konsantrasyonları kullanılarak sentezlenen numunelerin XRD desenleri verilmiştir. SPION-C13.3 numunesi SPION-T75 ile aynı numune olup, SPION-T75’in Şekil 4.22’de verilmiş olan XRD deseni SPION-C5.3’ün XRD deseni ile karşılaştırma amacıyla Şekil 4.27’de tekrar verilmiştir. SPION-C5.3 numunesine ait XRD deseninde pikler $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. Bu pikler, JCPDS 039-1346 ve 019-0629’a göre numunelerin demir oksit olduğunu göstermektedir (Antarnusa et al., 2022). $2\theta \approx 37^\circ$ civarında gözlenen zayıf pikin manyetite (JCPDS 019-0629) ait (222) düzlemine karşılık geldiği düşünülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi SPION-C13.3 ve SPION-C5.3 numuneleri benzer XRD desenleri sergilemektedir. SPION-C13.3 ve SPION-C5.3 numunelerine ait d_{XRD} değerleri sırasıyla 10.4 nm ve 11.1 nm’dir ve Tablo 4.4’te verilmiştir. Farklı baz konsantrasyon değerlerinde sentezlenen nanoparçacıkların d_{XRD} değerlerinin baz konsantrasyonu azaldıkça kısmen arttığı gözlenmiştir.



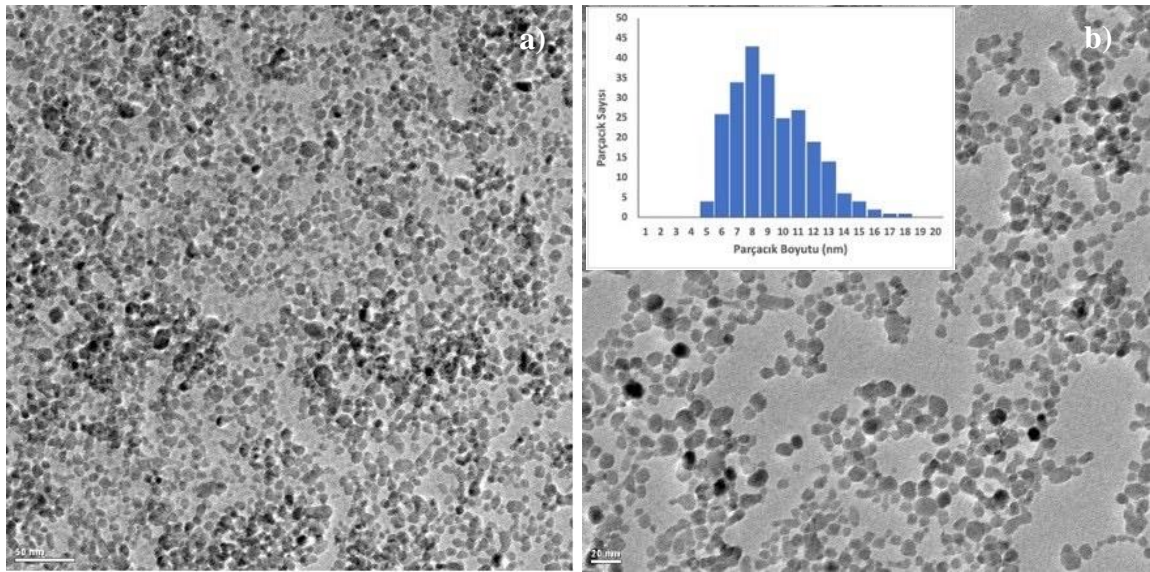
Şekil 4.27: SPION-C5.3 ve SPION-C13.3 numunelerine ait XRD desenleri.

Farklı baz konsantrasyonlarında (13.3, 10.6, 8.0, 5.3 ve 2.6 M) sentezlenen numunelerin FTIR spektrumları Şekil 4.28’de verilmiştir. Tüm numunelerin spektrumları benzer bantlar göstermektedir. Spektrumda yaklaşık 430 cm^{-1} civarında ve 570 cm^{-1} aralığında bantlar görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 620 cm^{-1} ’de omuz piki mevcuttur. Gözlenen pikler/bantlar tüm numunelerin demir oksit yapısında olduğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). 1620 cm^{-1} civarında görülen bandın yüzeydeki hidroksil gruplarından kaynaklı olduğu düşünülebilir (Anbarasu et al., 2015; Anuje et al., 2021; Karimzadeh et al., 2017; Maity and Agrawal, 2007).



Şekil 4.28: Farklı baz konsantrasyonlarında sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumları. (SPION-C13.3: 13.3 M, SPION-C10.6: 10.6 M, SPION-C8.0: 8.0 M, SPION-C5.3: 5.3 M ve SPION-C2.6: 2.6 M.)

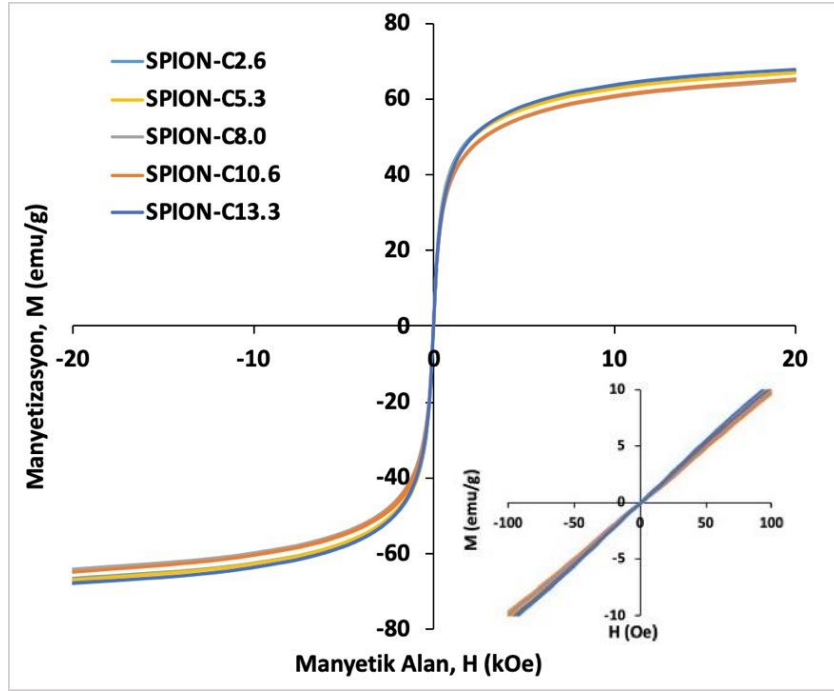
SPION-C5.3 numunesinin TEM görüntüleri histogram ile birlikte Şekil 4.29'da gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen SPION-C13.3 ve SPION-C5.3 numunelerine ait d_{TEM} değerleri sırasıyla 10.1 ± 2.2 nm ve 8.8 ± 2.5 nm olup bu değerler Tablo 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.29 b)'deki histogram, 5.3 M baz konsantrasyonunda sentezlenen nanoparçacıkların için bimodal dağılım göstermektedir. Parçacık boyutları 8 nm civarında yoğunlaşmış olmasına rağmen, 11 nm civarında bir dizi nanoparçacık gözlemlenebilir. SPION-C13.3 (SPION-T75) nanoparçacıklarının boyut dağılımı ortalama boyut olan 10 nm civarında yoğunlaşmıştır (Şekil 4.25 b) içindeki histograma bakınız). Bazı çalışmalarda (Faraji et al., 2010; Liu et al., 2004) alkali kaynakların kuvvetli karıştırma koşulları altında mümkün olduğunca hızlı bir şekilde iyon çözeltisine eklenmesi durumunda siyah koloidin elde edilebileceği ancak boyut dağılımının genişleyeceği belirtilmektedir. SPION-C13.3 (Şekil 4.25 b)) sentezi için daha yüksek bir baz konsantrasyonu kullanılmasına rağmen, TEM görüntülerinden belirlenen boyut dağılımının SPION-C5.3'e (Şekil 4.29 b)) kıyasla daha tercih edilir olduğu söylenebilir.



Şekil 4.29: 5.3 M'de sentezlenen SPION-C5.3 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde verilmiştir.)

Farklı baz konsantrasyonlarında (13.3, 10.6, 8.0, 5.3 ve 2.6 M) sentezlenen nanoparçacıkların manyetizasyon eğrileri -20 kOe ile +20 kOe aralığında Şekil 4.30'da verilmiştir. Ayrıca, şeklin içinde nanoparçacıkların manyetizasyon eğrileri ± 100 Oe aralığında gösterilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlere göre numunelerin tümü süperparamanyetik özelliktedir. Numunelerin M_s değerleri, baz konsantrasyonunun 2.6 M ile 13.3 M arasında değişimiyle 64.6 ile 67.9 emu/g arasında değişmektedir. Ayrıca,

baz konsantrasyonunun değişimi ile H_s değerleri 10977 ile 11896 Oe aralığında farklılaşmaktadır. Manyetik ölçümlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Baz konsantrasyonunun etkisinin incelendiği bu kısımda en yüksek M_s değeri 67.9 emu/g ile SPION-C13.3 numunesi için gözlenmiştir.



şekil 4.30: SPION-C2.6, SPION-C5.3, SPION-C8.0, SPION-C10.6 ve SPION-C13.3 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunenin manyetizasyon eğrileri ± 100 Oe aralığında verilmiştir.)

Tablo 4.4: SPION-C2.6, SPION-C5.3, SPION-C8.0, SPION-C10.6 ve SPION-C13.3 numunelerine ait sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	Sentez şartları		Parçacık Boyutları		Manyetik Özellikler	
	Sentez Sıcaklığı (°C)	Baz Konsantrasyonu (M)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_s (emu/g)	H_s (Oe)
SPION-C13.3		13.3	10.4	10.1 \pm 2.2	67.9	11075
SPION-C10.6		10.6	-	-	65.0	11896
SPION-C8.0	75 \pm 2	8.0	-	-	64.6	11830
SPION-C5.3		5.3	11.1	8.8 \pm 2.5	66.9	11472
SPION-C2.6		2.6	-	-	66.7	10977

Numunelerin tümü süperparamnetik özelliktedir.

Demir oksit nanoparçacıkların özelliklerinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Demir tuzlarının başlangıç konsantrasyonuna göre ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada (Omelyanchik et al., 2023) sıfır H_c 'ye sahip nanoparçacıklar için elde edilen en yüksek M_s değeri 39 emu/g'dır. Aynı çalışmada, ultrasonik yöntemle elde edilen nanoparçacıklar

neredeysi iki kat daha fazla M_S değeri (79 emu/g) göstermiştir ancak 19 Oe'e kadar H_C değerleri llmüştür. Bir başka çalışmada, farklı demir tuzları kullanılarak sentezlenen Fe_3O_4 nanoparçacıklar için, 46.7 emu/g ile 86.6 emu/g arasında değişen M_S değerleri elde edilmiş ancak tüm numuneler 8.8 Oe ile 97.5 Oe arasında değişen H_C değerleri göstermiştir ve en yüksek M_S 'e (86.6 emu/g) sahip Fe_3O_4 nanoparçacıklar 66.0 Oe'lik bir H_C değerine sahiptir (Iida et al., 2007). Perez ve arkadaşlarının (2020) alışmasında baz konsantrasyonunun artmasıyla demir oksit nanoparçacıkların M_S değerinin 20 emu/g'dan 68 emu/g'a çıktığı ve numunelerin 5 Oe'den düşük H_C değerleri gösterdiği görülmüştür. Belirtilen çalışmada bulunan en yüksek M_S , alışmamızda elde edilen değerle uyumludur, ancak TEM analizine göre en yüksek M_S 'i gösteren numunenin boyut dağılımı (3-57 nm arasında) oldukça geniştir (Perez et al., 2020).

Çalışmamızın ikinci kısmında sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonu parametrelerinin araştırılması sonucunda optimum özelliğe sahip en yüksek doyum manyetizasyonlu numune SPION-C13.3 (SPION-T75) olarak belirlenmiştir. Optimum zellikteki SPION-13.3 (SPION-T75) için sentez sıcaklığı 75 C ve baz konsantrasyonu 13.3 M'dir. M_S değeri 67.9 emu/g olan süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların kodu bundan sonraki kısımlarda SPION-OPT olarak kullanılacaktır.

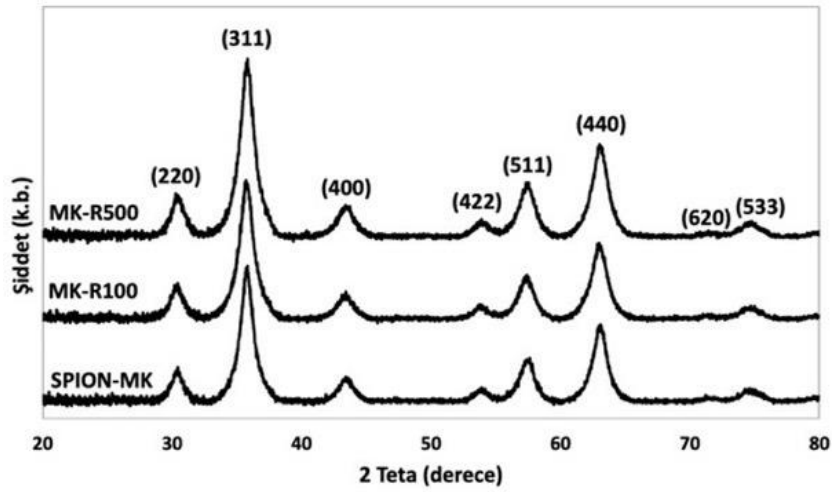
4.3 Mekanik Karıştırma ile PEG Kaplı Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi

Bu bölümde, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların sentezi 20 ± 2 C'de ortak çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Demir tuzları molar oranı $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:2$ alınarak 25 ml saf suda iyon çözeltisi elde edilmiştir. Ardından, 25 ml'lik 10.6 M amonyak çözeltisi, akış hızı yaklaşık 250 ml/dk olan N_2 gazı altında 1200 rpm'de iyon çözeltisinin üzerine tek seferde eklenmiştir. Reaksiyon süresi olan 30 dakikanın sonunda siyah renkte SPION'lar elde edilmiştir. SPION'lar üç kez yıkanmış, mıknatıs yardımıyla çöktürülüp st faz uzaklaştırılmış ve ardından nanoparçacıkların üzerine 50 ml saf su eklenerek mekanik karıştırma yöntemi ile kaplama için hazır hale getirilmiştir. Elde edilen bu süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar SPION-MK olarak etiketlenmiştir.

SPION-MK nanoparçacıkları, PEG 8000 ile mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak farklı Şartlarda kaplanmıştır. Her kaplama parametresi için en yüksek kaplama yüzdesine sahip PEG kaplı demir oksit nanoparçacıklar belirlenmiş ve bir sonraki parametreye geçilerek aynı

işlem tekrarlanmış böylece mekanik karıştırma ile optimum kaplamaya sahip PEG kaplı nanoparçacıkların elde edilmesi için şartlar belirlenmiştir. İlk olarak, SPION-MK ve 50 ml saf suda hazırlanan 10 g PEG 8000, farklı karıştırma hızlarında 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 100 rpm, 500 rpm ve 900 rpm karıştırma hızlarında elde edilen numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. SPION-MK ile PEG 8000'in 100 rpm, 500 rpm ve 900 rpm'de karıştırılması ile elde edilen numuneler sırasıyla MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 olarak etiketlenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında elde edilen PEG 8000 kaplı demir oksit nanoparçacıkların kodları, sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

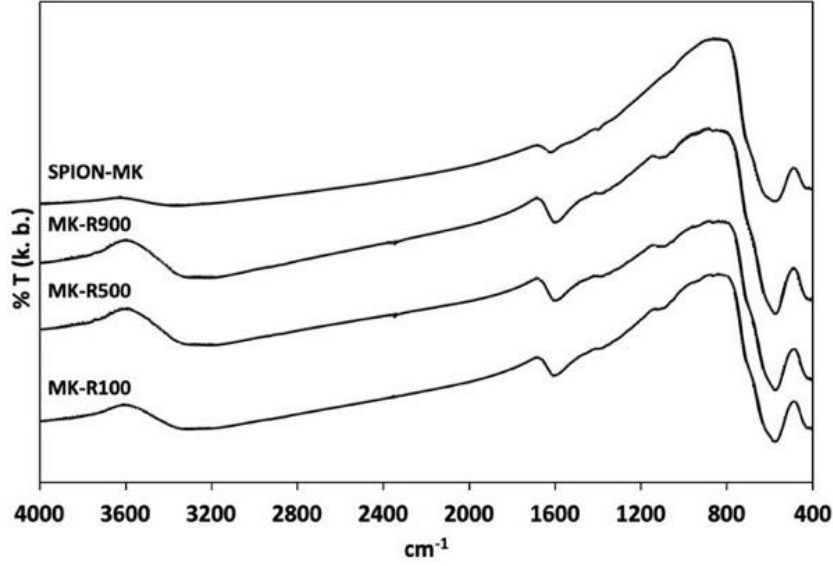
SPION-MK, MK-R100 ve MK-R500 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.31'de verilmiştir. XRD desenlerinde düzlemlerine ait pikler $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629'a göre numunelerin demir oksit olduğu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). SPION-MK, MK-R100 ve MK-R500 numunelerine ait d_{XRD} değerleri sırasıyla 8.0 nm, 7.4 nm ve 7.2 nm bulunmuştur. XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'te ayrıca verilmiştir.



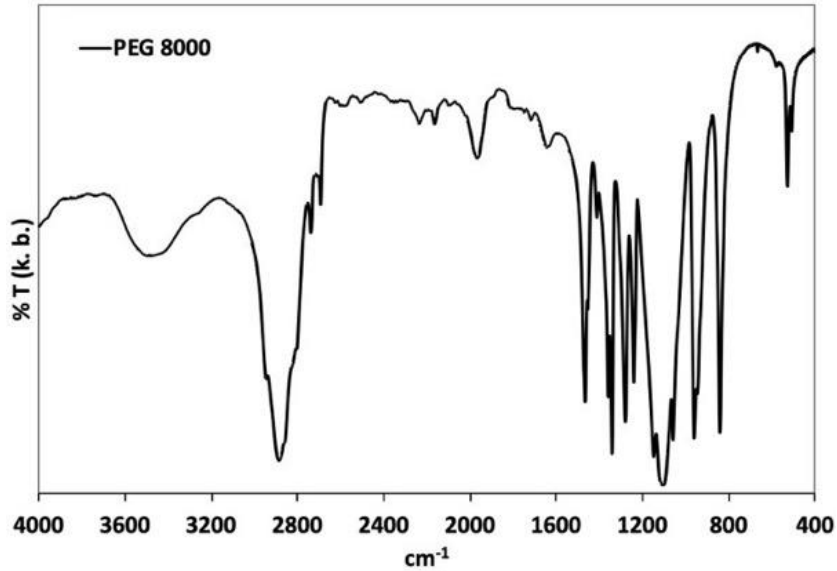
Şekil 4.31: SPION-MK, MK-R100 ve MK-R500 numunelerine ait XRD desenleri.

Farklı karıştırma hızlarında (100 rpm, 500 rpm ve 900 rpm) PEG 8000 ile kaplanan MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ve SPION-MK numunesine ait FTIR spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir. Spektrumlarda 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki görülen transmittans bantları demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). PEG 8000'e ait FTIR spektrumunu Şekil 4.33'te ayrıca verilmiştir. PEG 8000'e ait spektrumda 1090 cm^{-1}

civarındaki geniş bandın C-O-C eter bağından, 950 cm^{-1} civarındaki bandın C-C bağından kaynaklandığı belirtilmektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014). MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait spektrumlarda görülen 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarındaki bantlar, numunelerde PEG 8000 varlığını göstermektedir.



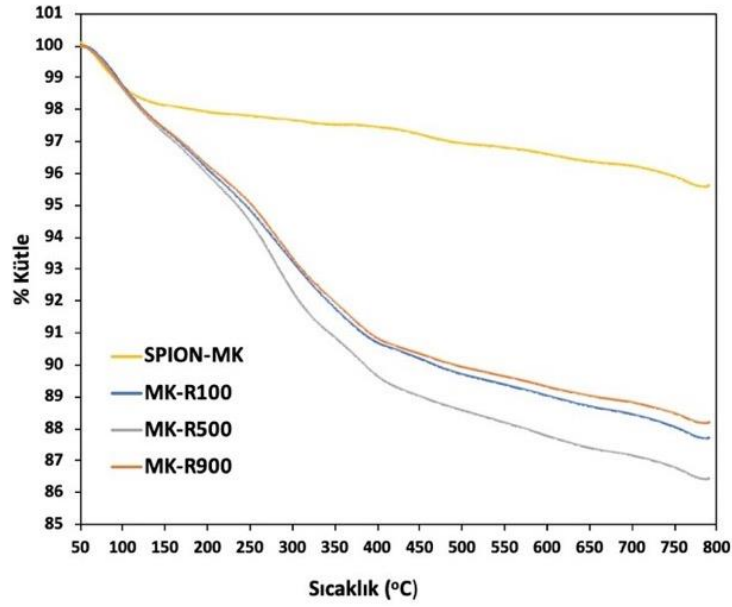
Şekil 4.32: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait FTIR spektrumları.



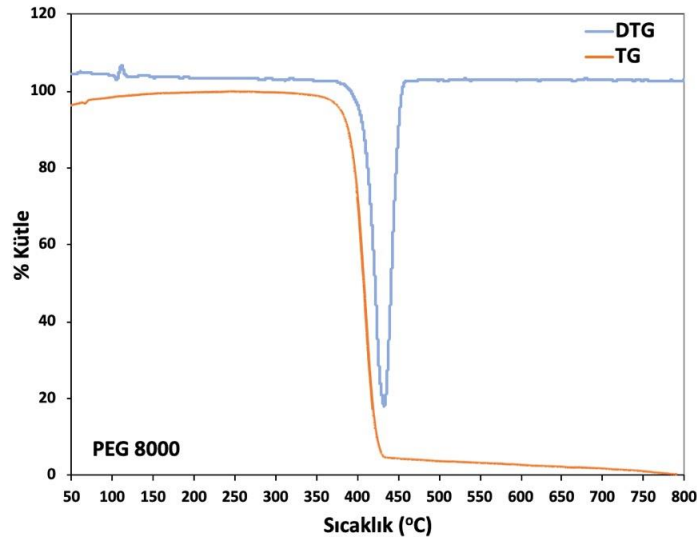
Şekil 4.33: PEG 8000'e ait FTIR spektrumu.

SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait TG eğrileri Şekil 4.34'te 50 $^{\circ}\text{C}$ ile 800 $^{\circ}\text{C}$ aralığında çizilmiştir. Şekilde SPION-MK numunesinin kütle kaybının yaklaşık % 4.8 olduğu görülmektedir. Şekil 4.35'te PEG 8000'in TG ve DTG eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi 410 $^{\circ}\text{C}$ 'de PEG 8000 kütlesinin yaklaşık % 90'ını

kaybetmiştir. PEG kaplı SPION'ların TG grafiklerinde bu sıcaklık civarında ortaya çıkan kütle kaybının PEG'e ait olduğu düşünülebilir. Bölüm 3'te anlatıldığı gibi PEG 8000 kaplama yüzdesi hesaplanırken numunenin toplam kütle kaybı SPION-MK'a ait kütle kaybından çıkarılmıştır. Bu hesaplamalara göre MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerinde kaplama yüzdesi sırasıyla yaklaşık % 7.6, % 8.9 ve % 7.1 olarak bulunmuş ve Tablo 4.5'te verilmiştir. En yüksek kaplama yüzdesine sahip numunenin MK-R500 olduğu görülmektedir.

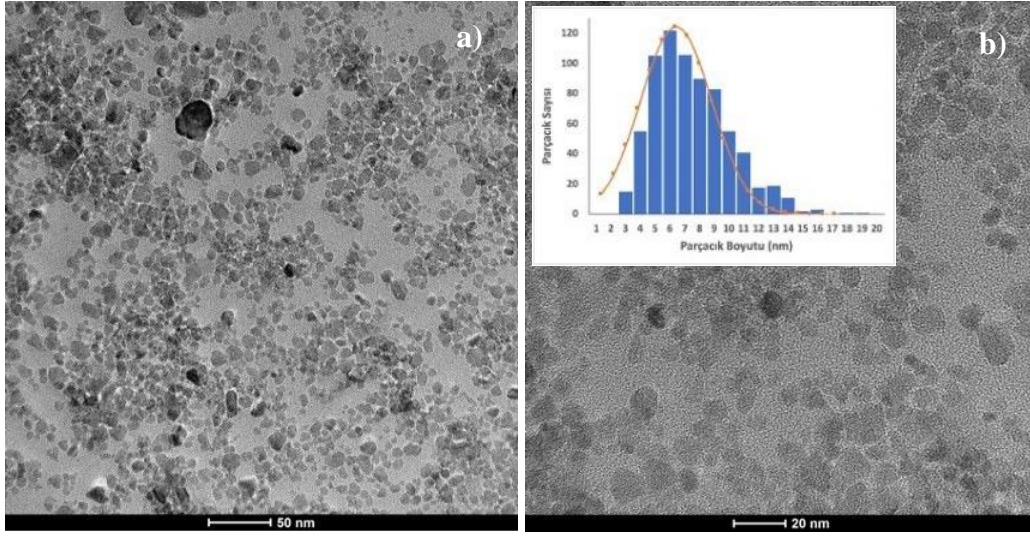


Şekil 4.34: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait TG eğrileri.

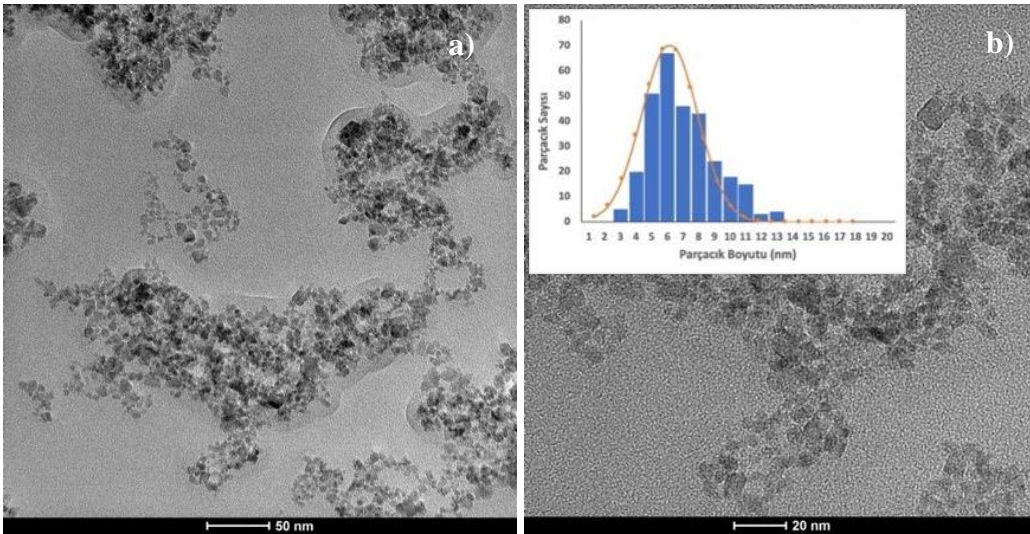


Şekil 4.35: PEG 8000'e ait TG ve DTG eğrileri.

Şekil 4.36’da SPION-MK numunesine ait TEM görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir. Şekil 4.36 a)’da 50 nm ölçeğinde, Şekil 4.36 b)’de 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri ve Şekil 4.36 b)’in iç kısmında numunenin histogramı gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre nanoparçacıkların d_{TEM} değeri 7.1 ± 2.9 nm olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.5’te verilmiştir. MK-R500 numunesine ait Şekil 4.37 a)’da 50 nm ölçeğinde ve Şekil 4.37 b)’de 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.37 b)’in iç kısmında numuneye ait histogram ek olarak verilmiştir. MK-R500 numunesinin d_{TEM} değeri 6.5 ± 2.1 nm hesaplanmıştır. TEM görüntülerinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.5’te sunulmuştur.

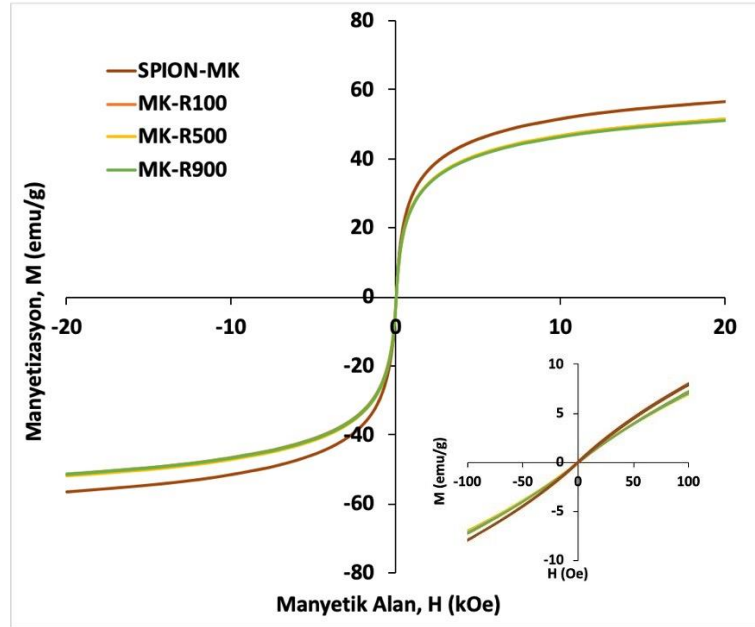


Şekil 4.36: SPION-MK numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde gösterilmiştir.)



Şekil 4.37: MK-R500 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde gösterilmiştir.)

SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerinin manyetizasyon eğrileri Şekil 4.38’de -20 kOe ile +20 kOe aralığında gösterilmiştir. Şekil 4.38’in iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında gösterilmiştir. MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerinin doyum manyetizasyon değerleri sırasıyla 51.5, 51.8 ve 51.3 emu/g’dir ve Tablo 4.5’te verilmiştir. Tüm numuneler süperparamanyetik özelliktedir. TG sonuçlarından elde edilen kaplama yüzdeleri kullanılarak hesaplanan numunelerin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri Tablo 4.5’te verilmiştir. MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri sırasıyla 55.7, 56.9 ve 55.2 emu/g’dir. Nanoparçacıkların manyetik ölçümlerine göre 500 rpm karıştırma hızında elde edilen MK-R500 numunesinin manyetik özellikleri koruduğu görülmektedir.



Şekil 4.38: SPION-MK, MK-R100, MK-R500 ve MK-R900 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

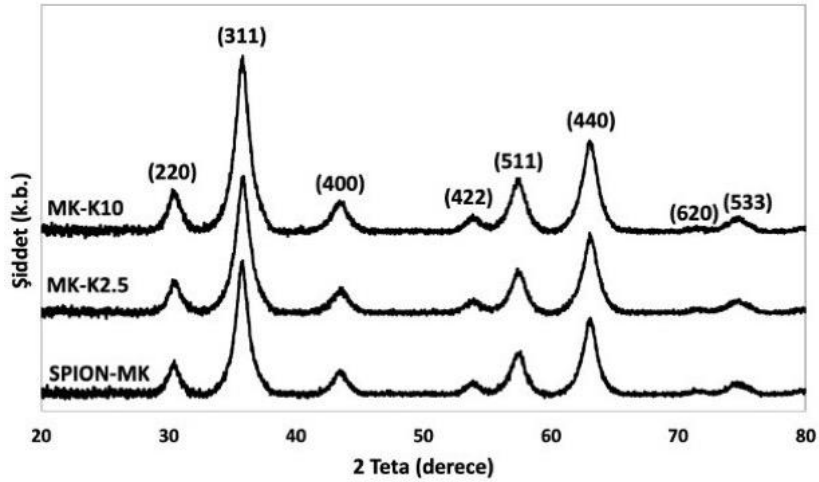
Tablo 4.5: SPION-MK ve farklı karıştırma hızlarında (100 rpm, 500 rpm ve 900 rpm) PEG 8000 ile kaplanan SPION’ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	Karıştırma Hızı (rpm)	PEG Kütlesi (g)	Karıştırma Süresi (saat)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* $M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-MK	-	-	-	8.0	7.1 \pm 2.9	56.7	-	56.7
MK-R100	100	-	-	7.4	-	51.5	7.6	55.7
MK-R500	500	10	4	7.2	6.5 \pm 2.1	51.8	8.9	56.9
MK-R900	900	-	-	-	-	51.3	7.1	55.2

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$, PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

En yüksek kaplanma yüzdesine (% 8.9) sahip numune karıştırma hızı 500 rpm olan MK-R500 numunesidir ve sonraki parametre incelemesi için bu karıştırma hızı seçilmiştir. Böylece 500 rpm karıştırma hızı sabit tutularak farklı kütlelerde PEG 8000 ile SPION-MK 4 saat boyunca karıştırılmıştır. 2.5 g, 5 g ve 10 g PEG 8000 kullanılarak elde edilen numuneler sırasıyla MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 olarak etiketlenmiştir. Daha önce sentezlenen MK-R500 numunesi MK-K10 numunesi ile aynıdır. Farklı kütlelerde PEG 8000 kullanılarak elde edilen numunelerin sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

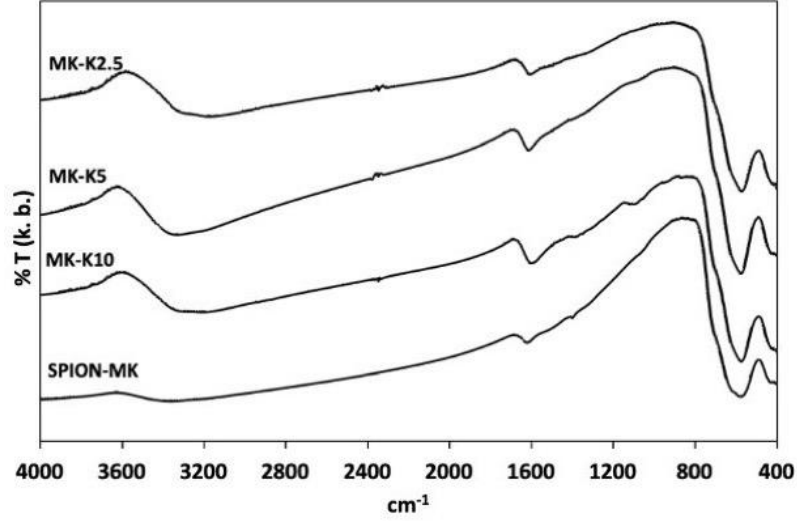
Şekil 4.39'da SPION-MK, MK-K2.5 ve MK-K10 numunelerine ait XRD desenleri sunulmuştur. XRD analizinde, kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° açılarında gözlemlenmiştir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629 ile karşılaştırıldığında, numunelerin demir oksit yapısına sahip olduğu görülmektedir. SPION-MK, MK-K2.5 ve MK-K10 numuneleri için Scherer formülü (Patterson, 1939) ile hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 8.0 nm, 7.3 nm ve 7.2 nm olarak bulunmuş ve Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.39: SPION-MK, MK-K2.5 ve MK-K10 numunelerine ait XRD desenleri.

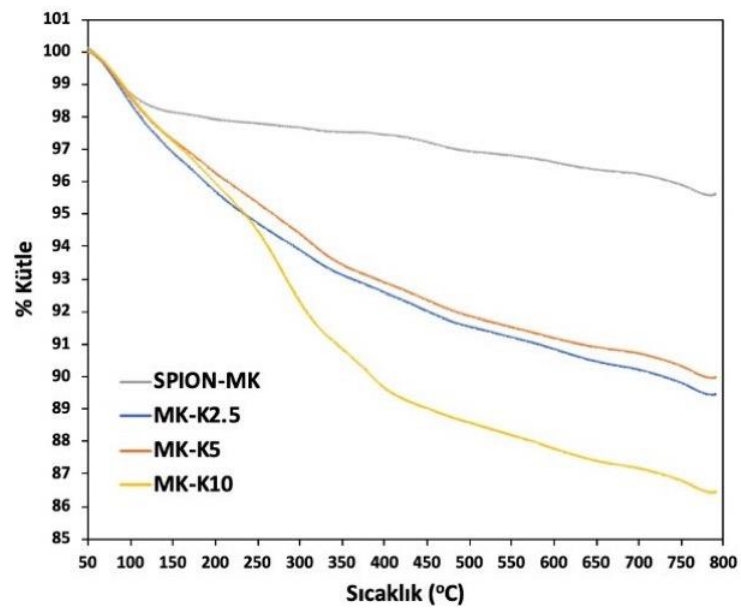
Farklı kütlelerde PEG 8000 kullanılarak elde edilen MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ve SPION-MK numunesine ait FTIR spektrumların Şekil 4.40'da sunulmuştur. Spektrumda, 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki civarındaki transmittans bantları demir oksit yapısındaki Fe-O bağına karşılık gelmektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Şekil 4.40'da görülen 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarındaki bantlar, PEG varlığını göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al.,

2021; Khoee and Kavand, 2014). Kullanılan PEG 8000 kütlesi azaldıkça FTIR spektrogramdaki transmittans bantlarının şiddetinin azaldığı gözlenmektedir. MK-K10 numunesinin transmittans bantları diğer numunelere göre daha net şekilde görülmektedir.



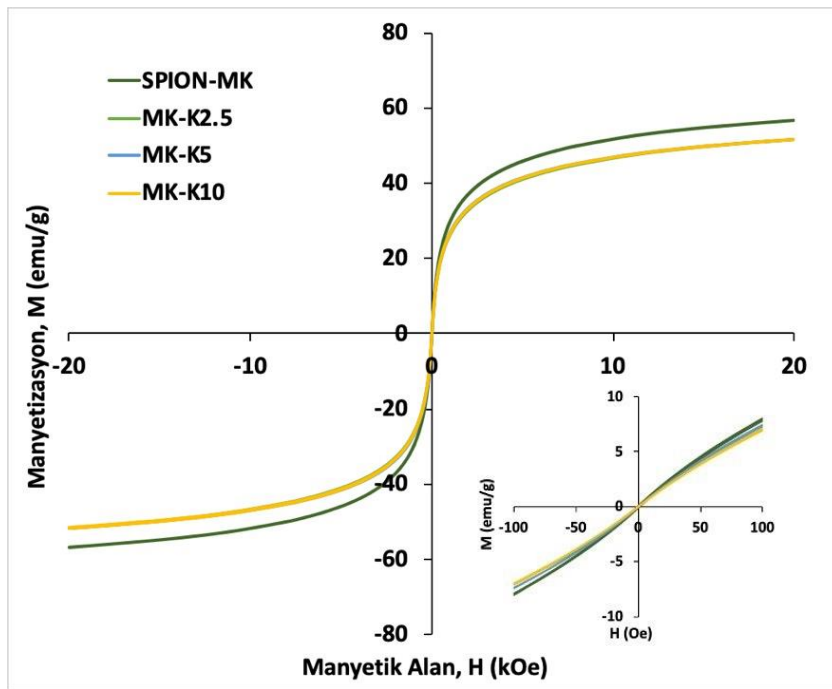
Şekil 4.40: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait FTIR spektrumları.

SPION-MK ve farklı kütlelerde (2.5 g, 5 g ve 10 g) PEG 8000 kullanılarak elde edilen MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait TG eğrileri Şekil 4.41’de verilmiştir. TG eğrisine göre SPION-MK numunesinin sıcaklığı 800 °C’ye arttırıldığında kütle kaybının yaklaşık % 4.8 olduğu görülmüştür. MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerinin kaplama yüzdeleri sırasıyla % 5.8, % 5.3 ve % 8.9’dur. TG sonuçları Tablo 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.41: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.42’de SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında gösterilmiştir. Şekil 4.42’de ek olarak numunelerin manyetizasyon eğrisi iç kısımda ± 100 Oe aralığında verilmiştir. MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerin doyum manyetizasyon değerleri sırasıyla 51.6, 51.8 ve 51.8 emu/g’dır. Her numune süperparamanyetik özelliktedir. TG sonuçlarından hesaplanan M_S (Çekirdek) değerleri MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numuneleri için sırasıyla 54.8, 54.7 ve 56.9 emu/g’dır ve Tablo 4.6’da verilmiştir. MK-K10 numunesinin manyetik özelliklerini koruduğu görülmektedir.



Şekil 4.42: SPION-MK, MK-K2.5, MK-K5 ve MK-K10 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

Tablo 4.6: SPION-MK ve farklı kütlelerde (2.5 g, 5 g ve 10 g) PEG 8000 ile kaplanan SPION’ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

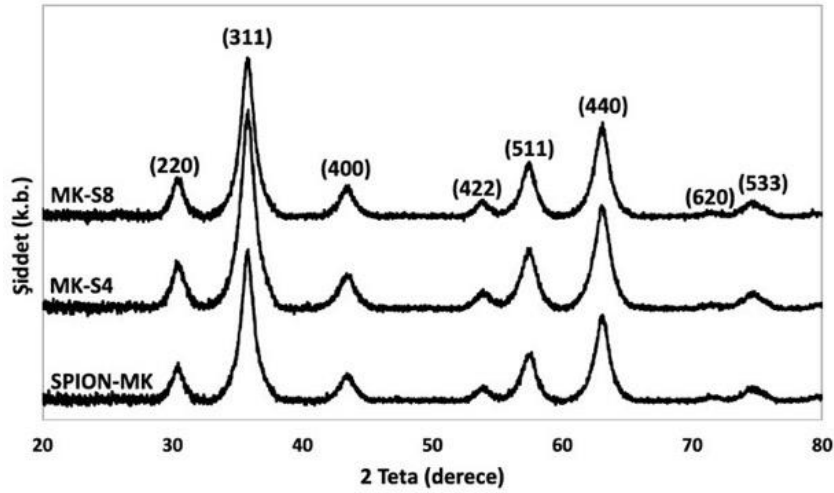
Nunume	Karıştırma Hızı (rpm)	PEG Kütlesi (g)	Karıştırma Süresi (saat)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* M_S (Çekirdek) (emu/g)
SPION-MK	-	-	-	8.0	7.1 \pm 2.9	56.7	-	56.7
MK-K2.5	-	2.5	-	7.3	-	51.6	5.8	54.8
MK-K5	500	5	4	-	-	51.8	5.3	54.7
MK-K10	-	10	-	7.2	6.5 \pm 2.1	51.8	8.9	56.9

* M_S (Çekirdek), PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

Farklı kütlelerde PEG 8000 kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek kaplama yüzdesini (% 8.9) MK-K10 numunesi göstermektedir ve sonraki parametre için bu PEG 8000 miktarı seçilmiştir.

En yüksek kaplamanın elde edildiği 500 rpm karıştırma hızı ve 10 g PEG miktarı sabit tutularak, PEG 8000 ile SPION-MK farklı karıştırma sürelerinde karıştırılmıştır. 2 saat, 4 saat ve 8 saat karıştırılarak elde edilen numuneler sırasıyla MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 olarak etiketlenmiştir. Bu numunelerden MK-S4, MK-K10 ile aynı numunedir. Farklı karıştırma sürelerinde PEG 8000 kullanılarak elde edilen numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri numunelere ait sentez şartları ile birlikte Tablo 4.7’de verilmiştir.

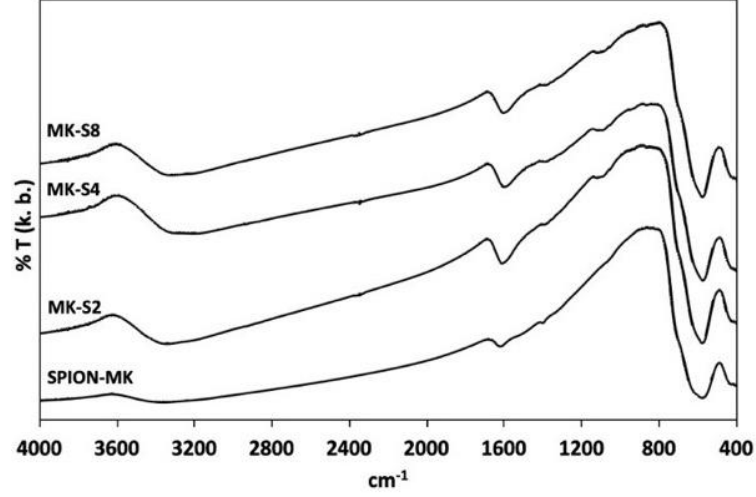
Şekil 4.43’te SPION-MK, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait XRD desenleri gösterilmiştir. XRD desenlerinde difraksiyon pikleri $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629’a göre numunelerin demir oksit yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Antarnusa et al., 2022). SPION-MK, MK-S4 ve MK-S8 numuneleri için Scherrer fomülü (Patterson, 1939) ile hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 8.0 nm, 7.2 nm ve 7.7 nm’dir. XRD desenlerine göre hesaplanan veriler Tablo 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.43: SPION-MK, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait XRD desenleri.

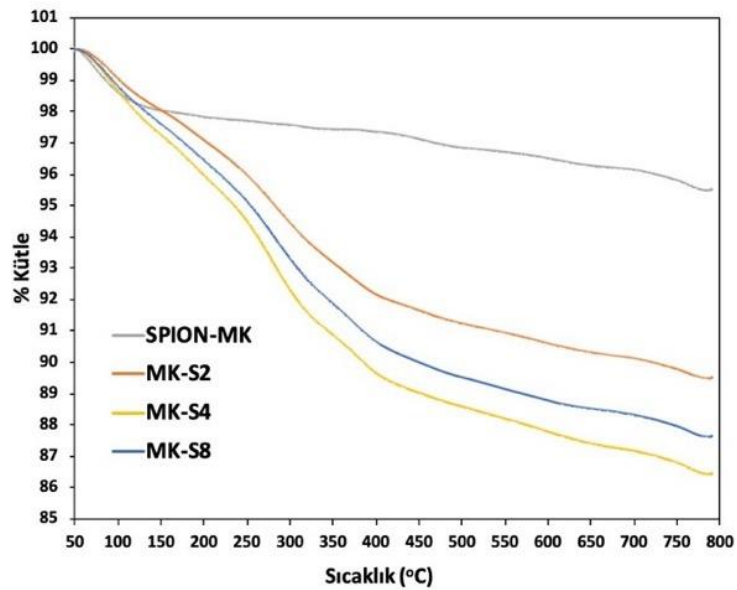
SPION-MK ve farklı karıştırma sürelerinde (2 saat, 4 saat ve 8 saat) PEG 8000 ile kaplanan MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.44’te gösterilmiştir. FTIR Spektrumunda 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki görülen transmitsans bantları demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh

et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). Şekil 4.44'te görülen 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarındaki bantlar, numunelerde PEG 8000 varlığını göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014).



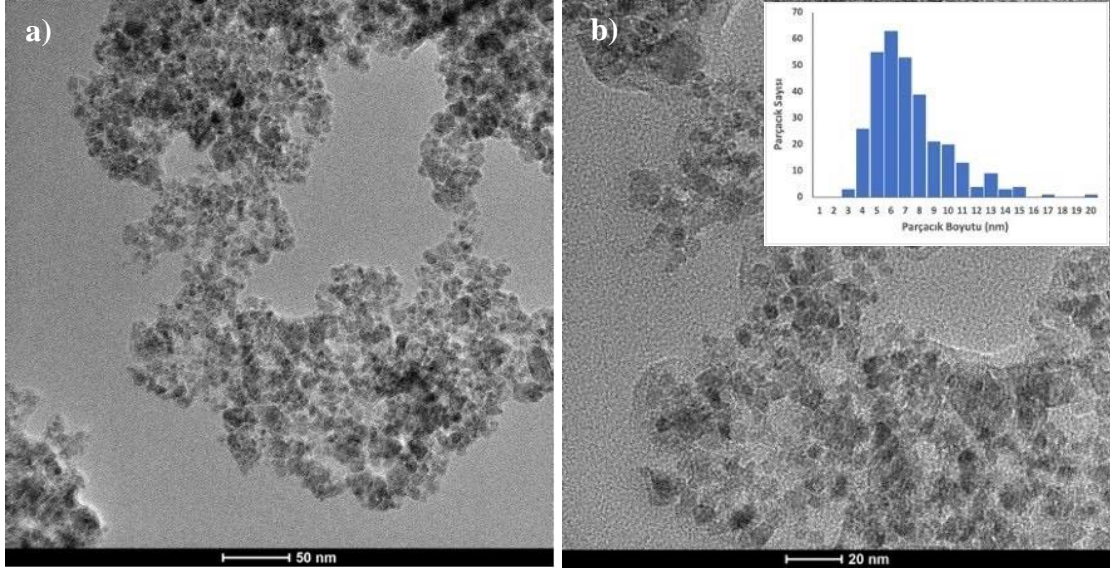
Şekil 4.44: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.45'te SPION-MK numunesine ve farklı karıştırma sürelerinde PEG 8000 kaplanan MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait TG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.45'te görüldüğü gibi SPION-MK numunesinin kütle kaybı yaklaşık % 4.8'dir. MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerinin kaplama yüzdesi sırasıyla % 5.8, % 8.9 ve % 7.6'dır ve Tablo 4.7'de verilmiştir. En yüksek kaplama yüzdesi % 8.9 ile 4 saatlik karıştırmayla elde edilen MK-S4 numunesinde elde edilmiştir.



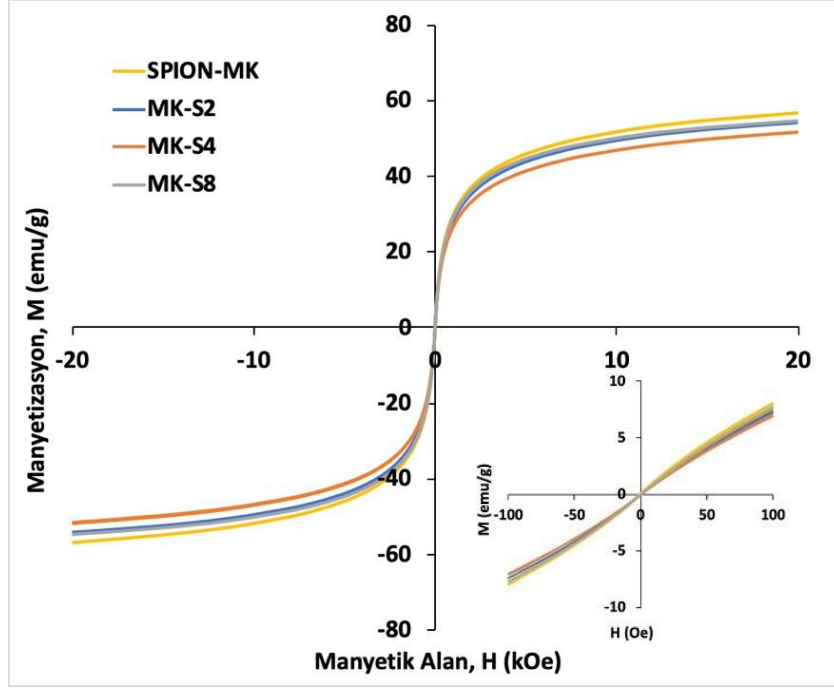
Şekil 4.45: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.46 a)'da ve Şekil 4.46 b)'de MK-S8 numunesine ait TEM görüntüleri sırasıyla 50 nm ve 20 nm ölçeklerinde verilmiştir. Şekil 4.46 b)'in iç kısmında numunenin histogramı ek olarak gösterilmiştir. SPION-MK ve MK-S4 (MK-R500) numunelerinin TEM görüntüleri Şekil 4.36'de ve Şekil 4.37'de gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen SPION-MK, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait d_{TEM} değerleri sırasıyla 7.1 ± 2.9 nm, 6.5 ± 2.1 nm ve 6.8 ± 2.6 nm'dir ve Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.46: MK-S8 numunesine ait a) 50 nm ve b) 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde gösterilmiştir.)

Şekil 4.47'de SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında gösterilmiştir. Ayrıca, eğriler ± 100 Oe aralığında iç kısımda verilmiştir. MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait doyum manyetizasyon değerleri 54.2, 51.8 ve 54.7 emu/g'dır. Her numune süperparamanyetik özelliindedir. TG sonuçlarından hesaplanan $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri sırasıyla 57.5, 56.9 ve 59.2 emu/g'dır. Manyetik sonuçlar Tablo 4.7'de ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.47: SPION-MK, MK-S2, MK-S4 ve MK-S8 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

Tablo 4.7: SPION-MK ve farklı karıştırma sürelerinde (2 saat, 4 saat ve 8 saat) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

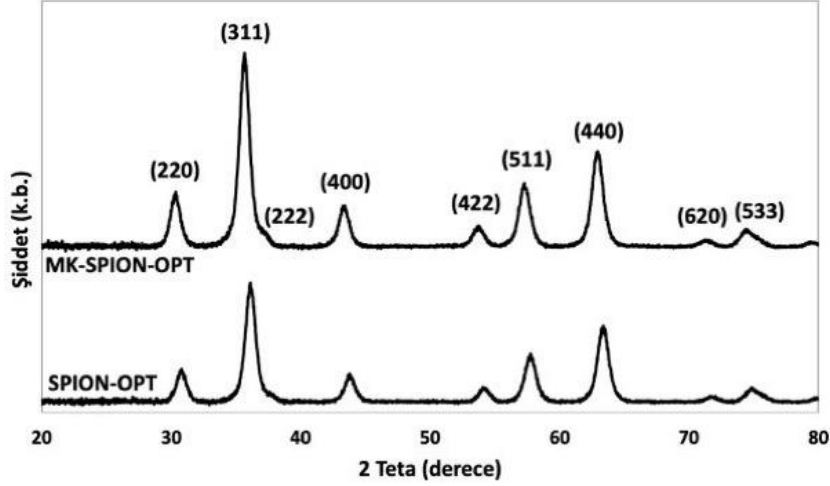
Nunume	Karıştırma Hızı (rpm)	PEG Kütlesi (g)	Karıştırma Süresi (saat)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_s (emu/g)	% Kaplama	$*M_{S(Cekirdek)}$ (emu/g)
SPION-MK	-	-	-	8.0	7.1 \pm 2.9	56.7	-	56.7
MK-S2	-	-	2	-	-	54.2	5.8	57.5
MK-S4	500	10	4	7.2	6.5 \pm 2.1	51.8	8.9	56.9
MK-S8	-	-	8	7.7	6.8 \pm 2.6	54.7	7.6	59.2

* $M_{S(Cekirdek)}$, PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_s değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

Mekanik karıştırma yöntemiyle farklı parametrelerde elde edilen PEG 8000 kaplı numunelerinin yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırılmasından elde edilen sonuçlara göre en yüksek kaplama yüzdesinin MK-S4 numunesine ait olduğu görülmüştür. MK-S4 numunesi 500 rpm'de 10 g PEG kullanılarak 4 saat karıştırma ile elde edilmiştir. Bu şartlar kullanılarak en yüksek M_s 'e sahip SPION-OPT numunesi için kaplama deneyi yapılmıştır. Elde edilen numune MK-SPION-OPT olarak etiketlenmiştir. Tablo 4.8'de nanoparçacıkların sentez şartları ile birlikte parçacık boyutları ve manyetik özellikleri verilmiştir.

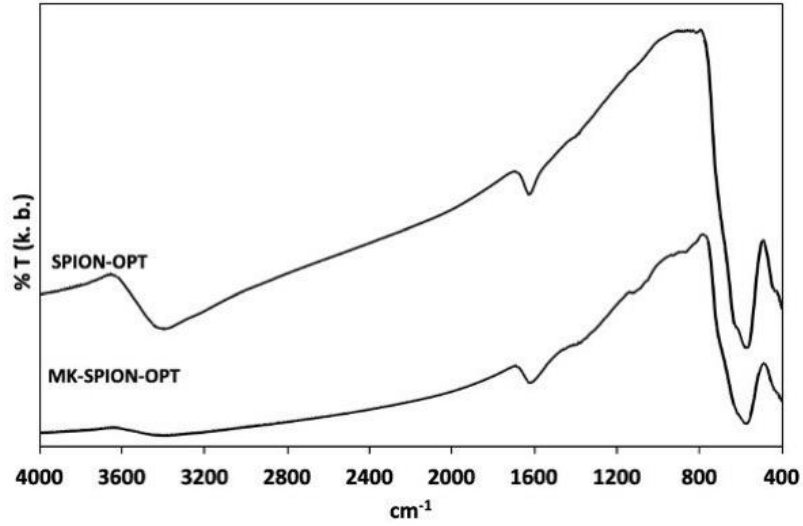
SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.48'de verilmiştir. XRD desenlerine göre difraksiyon pikleri $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75°

civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629'a göre numunelerin demir oksit olduğunu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). Sherrer formülü (Patterson, 1939) ile hesaplanan SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait d_{XRD} değerleri sırasıyla 10.4 ve 10.3 nm'dir. XRD deseninden elde edilen verilere göre hesaplanan sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.



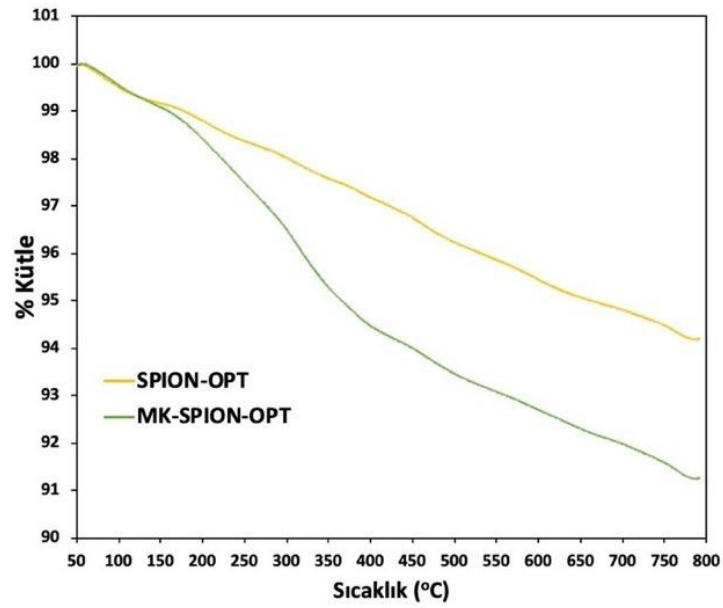
Şekil 4.48: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri.

Şekil 4.49'da SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumları gösterilmiştir. FTIR spektrumlarında, 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki görülen bantlar demir oksit yapısındaki Fe-O bağından kaynaklanmaktadır (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). SPION-OPT numunesinden farklı olarak, MK-SPION-OPT numunesine ait spektrumunda 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarında gözlemlenen bantlar, numunede PEG 8000'in bulunduğunu göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014). Bu bantlar, PEG 8000'in FTIR spektrumunda bulunan bantlarla uyumaktadır (Bkz. Şekil 4.33).



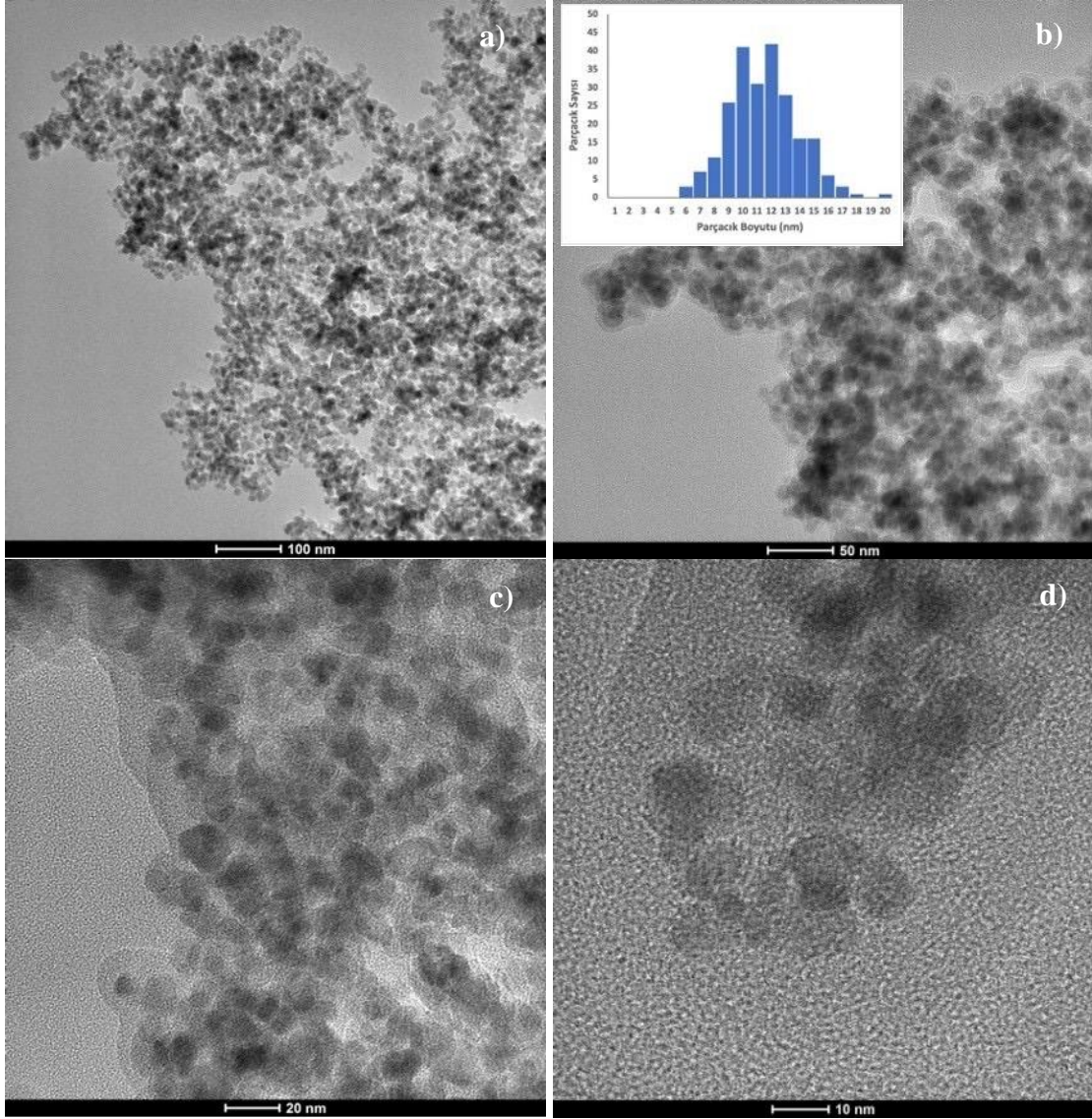
Şekil 4.49: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.50’de SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri birlikte gösterilmiştir. TG eğrisine göre SPION-OPT numunesinin sıcaklığı 800 °C’ye artırıldığında kütle kaybının yaklaşık % 6.0 olduğu görülmektedir. MK-SPION-OPT numunesinin kaplama yüzdesi yaklaşık % 2.8 olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.8’de verilmiştir.



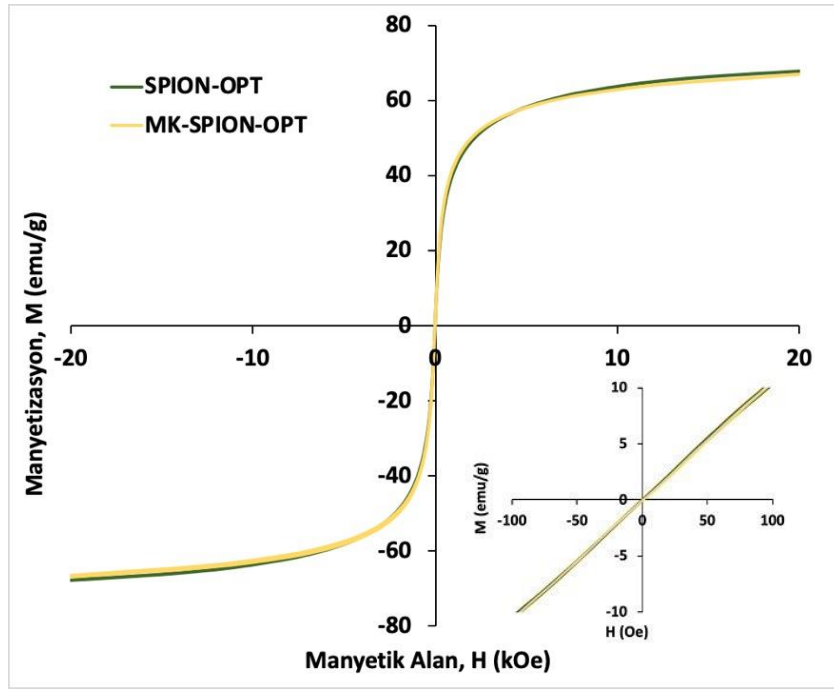
Şekil 4.50: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.51’de MK-SPION-OPT numunesine ait TEM görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir. Şekil 4.51 a)’da 100 nm, b)’de 50 nm, c)’de 20 nm ve d)’de 10 nm ölçeklerinde TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.51 b)’in iç kısmında numunenin histogramı ek olarak gösterilmiştir. MK-SPION-OPT numunesinin d_{TEM} değeri 11.0 ± 2.6 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.51: MK-SPION-OPT numunesine ait a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm ve d) 10 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (Histogram görselin içinde gösterilmiştir.)

SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında Şekil 4.52’de verilmiştir. Şekil 4.52’in iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında da verilmiştir. SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerin M_S değerleri sırasıyla 67.9 ve 66.9 emu/g’dır ve Tablo 4.8’de verilmiştir. SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numuneleri süperparamanyetik özelliktedir. MK-SPION-OPT numunesinin TG sonuçları kullanılarak hesaplanan $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değeri 68.8 emu/g’dır. MK-SPION-OPT numunesinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerinde, çekirdek M_S değerinde göre % 1.3 artış görülmektedir.



Şekil 4.52: SPION-OPT ve MK-SPION-OPT numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

Tablo 4.8: SPION-OPT ve mekanik karıştırma yöntemiyle elde edilen MK-SPION-OPT numunesinin sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	Karıştırma Hızı (rpm)	PEG Kütlesi (g)	Karıştırma Süresi (saat)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* M_S (Çekirdek) (emu/g)
SPION-OPT	-	-	-	10.4	10.1 \pm 2.2	67.9	-	67.9
MK-SPION-OPT	500	10	4	10.3	11.0 \pm 2.6	66.9	2.8	68.8

* M_S (Çekirdek): PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

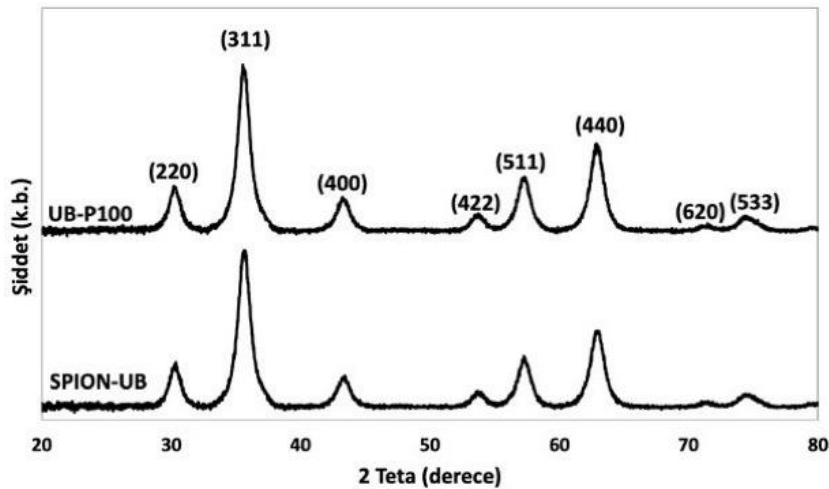
4.4 Ultrasonik Banyo ile PEG Kaplı Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıkların Elde Edilmesi

Bu bölümde, süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların sentezi 30 ± 2 °C'de ortak çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, molar oranı $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:2$ alınarak 25 ml saf suda demir iyonları çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, 25 ml'lik 10.6 M amonyak çözeltisi, 1200 rpm karıştırma hızı altında ve yaklaşık 250 ml/dk akış hızında N_2 geçişi olan düzenekte iyon çözeltisine tek seferde eklenerek karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi olan 30 dakikanın sonunda siyah renkte SPION'lar elde edilmiştir. SPION'lar üç kez yıkanmış, mıknatıs yardımıyla çöktürülüp üst faz uzaklaştırılmış ve ardından nanoparçacıkların üzerine 50 ml saf su eklenerek homojen dağılıma kadar karıştırılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklardan 25 ml alınarak ultrasonik banyo yöntemi ile kaplama için hazır hale

getirilmiştir. Sentezlenen süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların ismi SPION-UB olarak etiketlenmiştir.

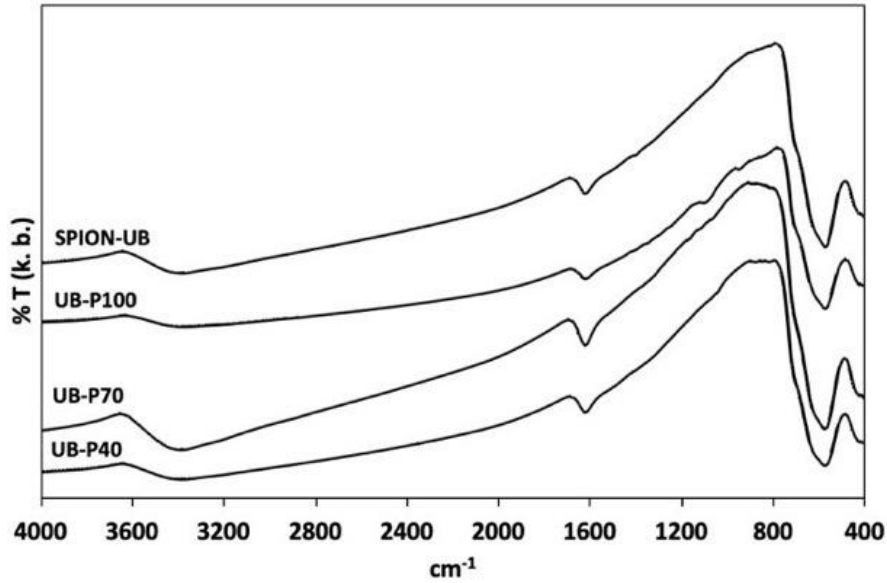
SPION-UB nanoparçacıkları, PEG 8000 ile ultrasonik banyoda farklı şartlarda kaplanmıştır. Her kaplama parametresi için en yüksek kaplama yüzdesine sahip PEG kaplı demir oksit nanoparçacıklar belirlenmiş ve bir sonraki parametreye geçilerek aynı işlem tekrarlanmış böylece ultrasonik banyo kullanılarak optimum kaplamaya sahip PEG kaplı nanoparçacıkların elde edilmesi için şartlar belirlenmiştir. Öncelikle, 25 ml saf suda hazırlanan 5 g PEG 8000 ile kaplama için ultrasonik banyo farklı güç değerlerinde kesintisiz olarak 15 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Ultrasonik banyonun % 100, % 70 ve % 40 güç değerlerinde kaplama deneyleri yapıp, numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamada % 100, % 70 ve % 40 güç değerleri ile elde edilen numuneler sırasıyla UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 olarak etiketlenmiştir. Farklı güç değerlerinde yapılan deneylerden elde edilen numunelerinin sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri Tablo 4.9’da verilmiştir.

SPION-UB ve UB-P100 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.53’te gösterilmiştir. XRD desenlere göre difraksiyon pikleri yaklaşık $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° açılarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629’a göre numuneler demir oksittir (Antarnusa et al., 2022). SPION-UB ve UB- P100 numunelerinin kristal boyutu, Scherrer formülü (Patterson, 1939) kullanılarak sırasıyla 8.3 nm ve 8.4 nm olarak hesaplanmıştır. XRD desenlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da sunulmuştur.



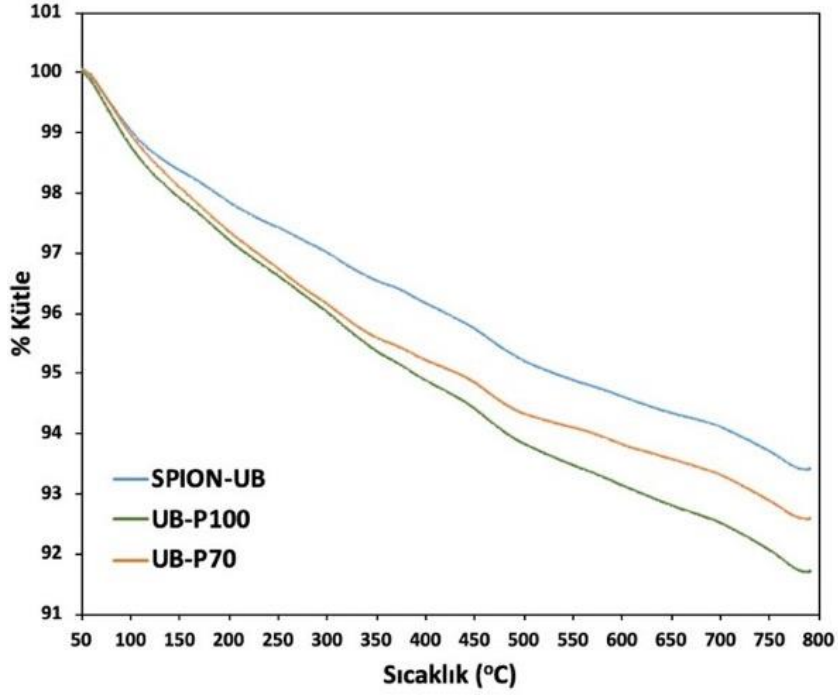
Şekil 4.53: SPION-UB ve UB-P100 numunelerine ait XRD desenleri.

Farklı güçlerde kaplama deneyi yapılan UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerine ve SPION-UB numunesine ait FTIR spektrumları Şekil 4.54'te gösterilmiştir. FTIR spektrumunda 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki görülen bantlar, demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). UB-P100 numunesinde 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pikler/bantlar, numunede PEG 8000 olduğu göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoe and Kavand, 2014).



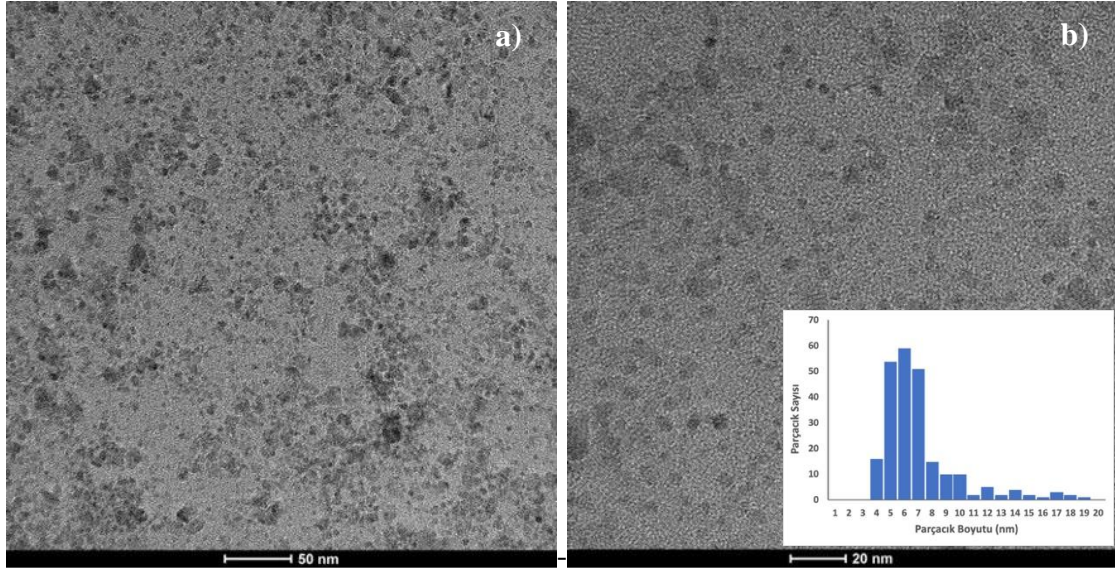
Şekil 4.54: SPION-UB, UB-P40, UB-P70 ve UB-P100 numunelerine ait FTIR spektrumları.

UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerine ait TG ölçümleri yapılmış olup UB-P40 numunesinde kaplama olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple Şekil 4.55'te SPION-UB numunesi ile P-100 ve P-70 numunelerine ait TG eğrileri verilmiştir. Şekil 4.55'te görüldüğü gibi SPION-UB numunesinin kütle kaybı yaklaşık % 6.8'dir. UB-P100 ve UB-P70 numunelerinin kaplama yüzdeleri sırasıyla % 1.6 ve % 0.8'dir. Numunelerin kaplama yüzdeleri Tablo 4.9'da ayrıca verilmiştir.



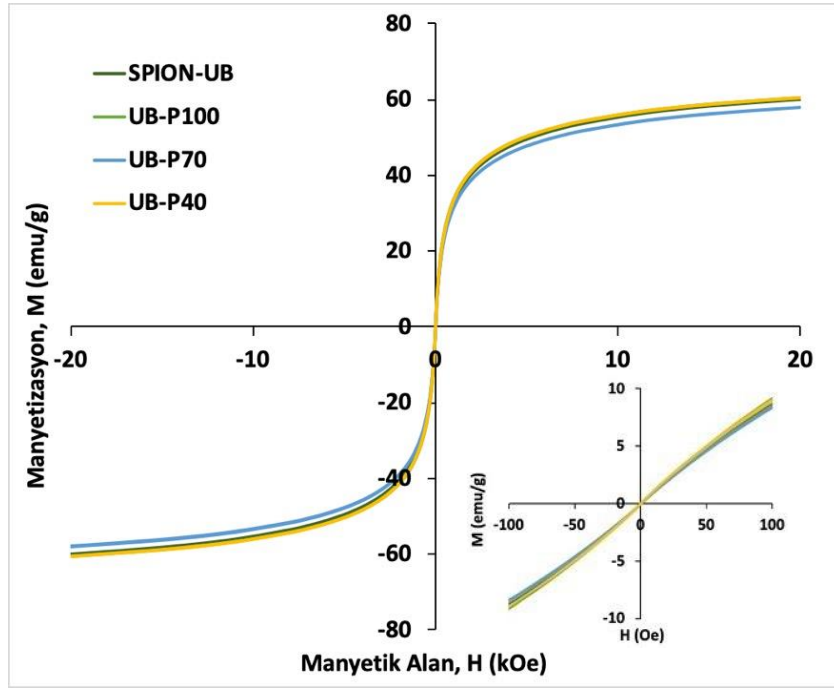
Şekil 4.55: SPION-UB, UB-P70 ve UB-P100 numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.56’da SPION-UB numunesine ait TEM görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir. Şekil 4.56 a)’da 50 nm ve Şekil 4.56 b)’de ise 20 nm ölçeğinde TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.56 b)’in iç kısmında numuneye ait histogram gösterilmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre nanoparçacıkların d_{TEM} değeri 6.6 ± 2.9 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.56: SPION-UB numunesine ait TEM görüntüleri. Görüntülerin ölçek değerleri a) 50 nm ve b) 20 nm’dir. ((b) görselinin içinde numuneye ait histogram verilmiştir.)

Şekil 4.57’de SPION-UB, UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Şekil 4.57’nin iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında da verilmiştir. SPION-UB, UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerinin doyum manyetizasyon değerleri 60.0, 60.4, 57.9 ve 60.5 emu/g ölçülmüştür. Tüm numuneler süperparamanyetik özelliktedir. UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerinin TG sonuçları kullanılarak hesaplanan $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değeri sırasıyla 61.4 emu/g, 58.4 emu/g ve 60.5 emu/g’dir. Numunelerin sentez şartları ve manyetik özellikleri Tablo 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.57: SPION-UB, UB-P100, UB-P70 ve UB-P40 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

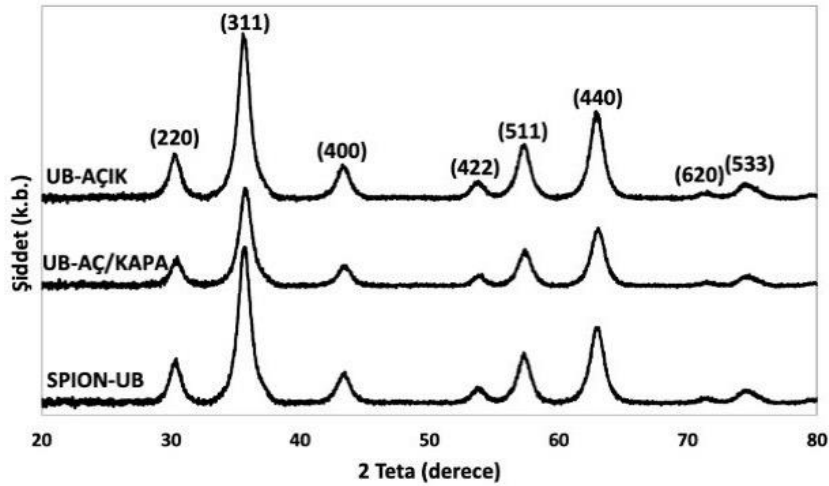
Tablo 4.9: SPION-UB ve farklı güç değerlerinde (% 100, % 70 ve % 40) PEG 8000 ile kaplanan SPION’ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	UB Güç (%)	UB Aç/kapa	UB Süre (dk)	SPION Hacmi (ml)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_s (emu/g)	% Kaplama	* $M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-UB	-	-	-	-	8.3	6.6 \pm 2.9	60.0	-	60.0
UB-P100	100				8.4	-	60.4	1.6	61.4
UB-P70	70	1 dk/-	15	25	-	-	57.9	0.8	58.4
UB-P40	40				-	-	60.5	-	60.5

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$, PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_s değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

Farklı güç değerlerinde PEG 8000 ile kaplanan nanoparçacıklar arasında UB-P100 numunesi % 1.6 kaplanma ile en yüksek kaplanma yüzdesine sahiptir ve sonraki parametre incelemesi için % 100 güç seçilmiştir. Bu aşamada, ultrasonik banyo yöntemi ile % 100 güçte ultrasonik banyoyu 1 dakika çalıştırıp 15 saniye kapatarak (aç/kapa, 1 dk./15 s.) toplamda 15 dakika çalışma süresi ile kaplama deneyi yapılmıştır. Elde edilen numune UB-AÇ/KAPA olarak adlandırılmıştır. Burada, UB-P100 numunesi, UB-AÇIK olarak etiketlenmiştir. UB-AÇ/KAPA (aç/kapa, 15 dakika) ve UB-AÇIK (kesintisiz, 15 dakika) numunelerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Ayrıca, SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

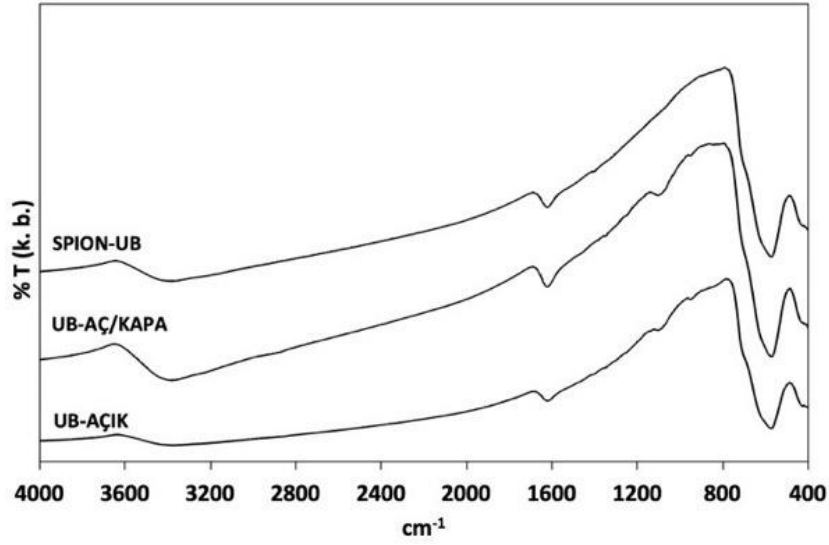
Şekil 4.58'de SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait XRD desenleri verilmiştir. XRD analizinde elde edilen difaksiyon pikleri yaklaşık $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° açılarında gözlemlenmiştir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629 ile karşılaştırıldığında, numunelerin demir oksit yapısına sahip olduğu belirlenmiştir (Antarnusa et al., 2022). SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numuneleri için Sherrer denklemi (Patterson, 1939) ile hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 8.3 nm, 8.4 nm ve 8.4 nm'dir. Bu veriler Tablo 4.10'da ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 4.58: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait XRD desenleri.

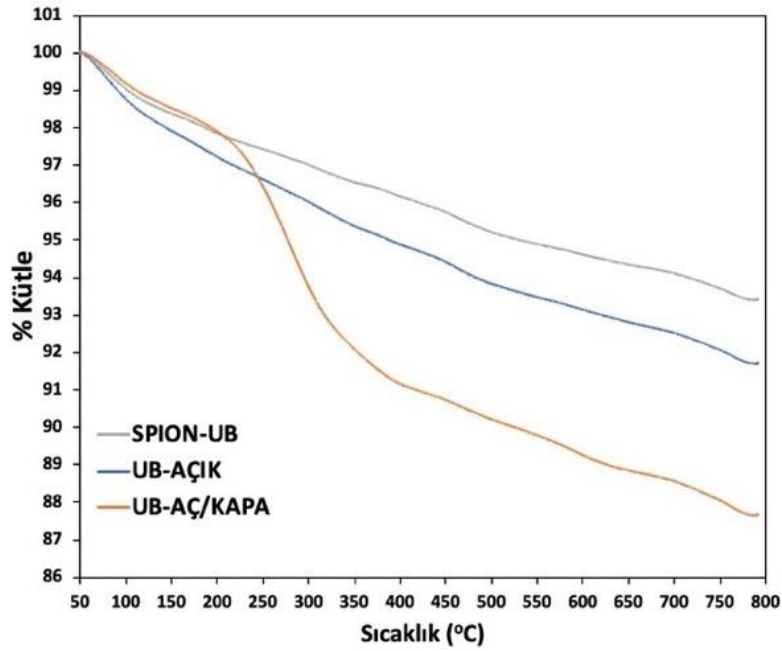
Şekil 4.59'da SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumunda 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki görülen bantlar, demir oksit oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarında

geniş bantlar, numunelerde PEG 8000'in varlığını göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014).



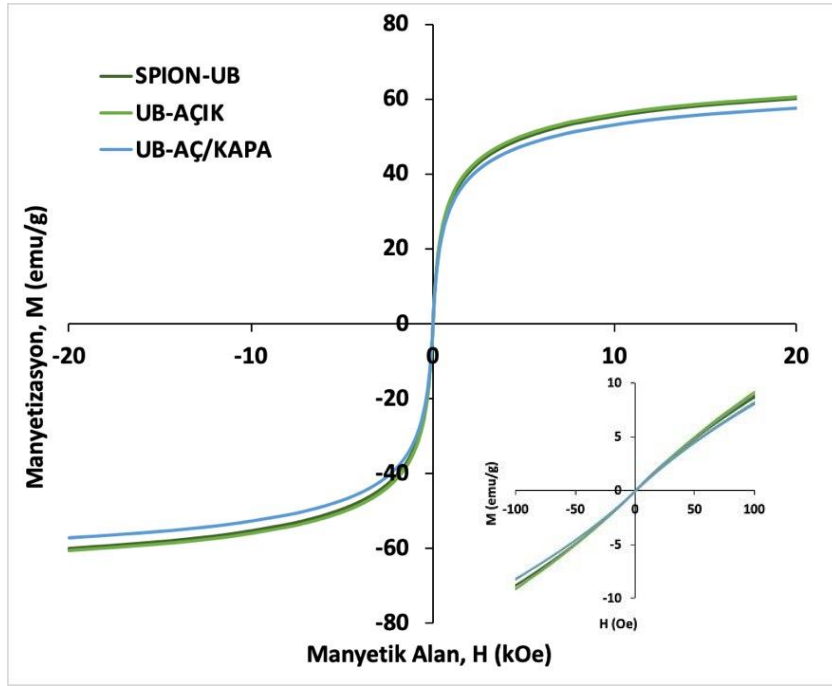
Şekil 4.59: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait FTIR spektrumları.

SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait TG eğrileri Şekil 4.60'da gösterilmiştir. TG eğrisinde görüldüğü gibi SPION-UB numunesinin kütle kaybı yaklaşık % 6.8'dir. UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin kaplama yüzdeleri sırasıyla % 1.6 ve % 5.7'dir. Numunelerin kaplama yüzdeleri Tablo 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.60: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.61’de SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında gösterilmiştir. Şekil 4.61’in iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrileri ± 100 Oe aralığında da ayrıca verilmiştir. SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numuneleri manyetizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi süperparamanyetik özelliktedir. SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin doyum manyetizasyon değerleri sırasıyla 60.0, 60.4 ve 57.3 emu/g’dir ve Tablo 4.10’da verilmiştir. TG sonuçları kullanılarak hesaplanan UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri sırasıyla 61.4 ve 60.8 emu/g ölçülmüştür.



Şekil 4.61: SPION-UB, UB-AÇIK ve UB-AÇ/KAPA numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

Tablo 4.10: SPION-UB, sürekli ve aç/kapa özelliğine ile ultrasonik banyoda PEG 8000 ile kaplanan SPION’ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

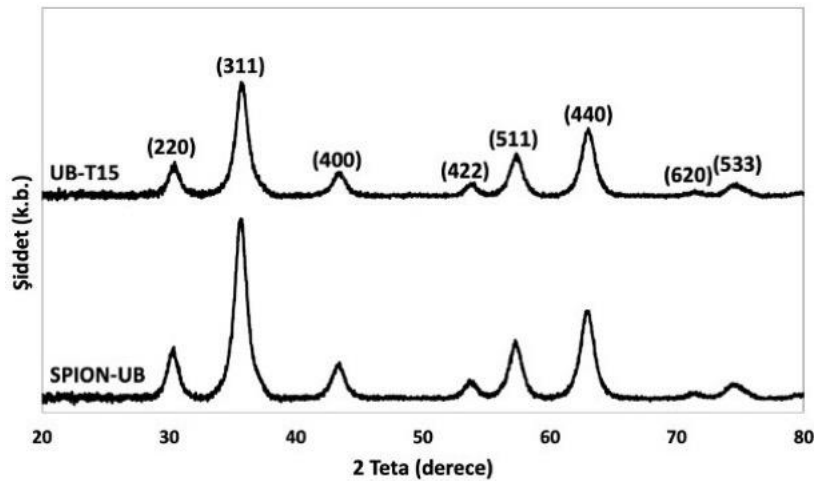
Nunume	UB Güç (%)	UB Aç/kapa	UB Süre (dk)	SPION Hacmi (ml)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* $M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-UB	-	-	-	-	8.3	6.6 \pm 2.9	60.0	-	60.0
UB-AÇIK	100	1 dk/-	15	25	8.4	-	60.4	1.6	61.4
UB-AÇ/KAPA	100	1 dk/15 s	15	25	8.4	-	57.3	5.7	60.8

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$: PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

TG sonuçlarına göre UB-AÇ/KAPA numunesinin kaplanma yüzdesi UB-AÇIK numunesine göre daha yüksektir. Bu sonuçlara göre sonraki parametre çalışması için UB-AÇ/KAPA numunesinin sentez koşulları (ultrasonik banyo ile aç/kapa özelliği) seçilmiştir.

Ultrasonik banyo yönteminin aç/kapa özelliği ile farklı sürelerde PEG 8000 kaplama deneyleri yapılmıştır. 5 dakika, 15 dakika ve 30 dakikada elde edilen numuneler sırasıyla UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 olarak etiketlenmiştir. UB-AÇ/KAPA numunesi, UB-T15 numunesi ile aynıdır ve burada UB-T15 olarak adlandırılmıştır. SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar bu bölümde gösterilmiştir. Ayrıca, SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri Tablo 4.11’de verilmiştir.

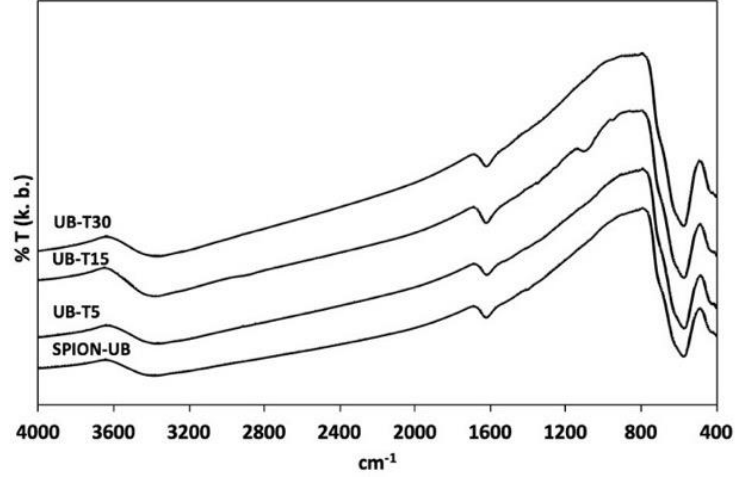
SPION-UB ve UB-T15 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.62’de gösterilmiştir. XRD desenlerine göre difraksiyon pikleri yaklaşık $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629’a göre numunelerin demir oksit olduğunu anlaşılmaktadır (Antarnusa et al., 2022). SPION-UB ve UB-T15 numunelerinin d_{XRD} değerleri, Scherrer formülü (Patterson, 1939) kullanılarak sırasıyla 8.3 nm ve 8.4 nm olarak hesaplanmıştır. Desenlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.11’de ayrıca verilmiştir.



Şekil 4.62: SPION-UB ve UB-T15 numunelerine ait XRD desenleri.

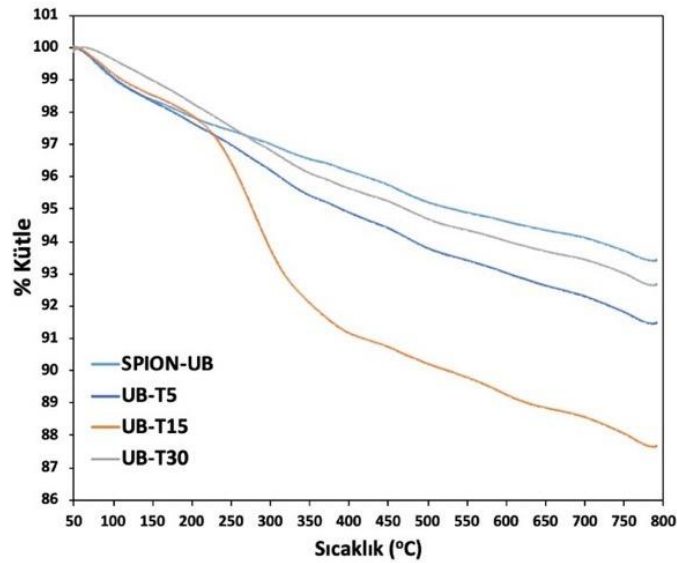
Ultrasonik banyo yönteminin aç/kapa özelliği ile 5 dakika (UB-T5), 15 dakika (UB-T15) ve 30 dakika (UB-T30) sürede PEG 8000 ile kaplanan numunelere ve SPION-UB’ye ait FTIR spektrumu Şekil 4.63’te gösterilmiştir. Numunelerin tamamında 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1}

civarındaki görülen bantlar, demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu işaret etmektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). UB-T15 numunesine ait FTIR spektrumunda belirgin şekilde ortaya çıkmış olan 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1} civarındaki pikler/bantlar numunelerde PEG 8000 varlığını göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014).



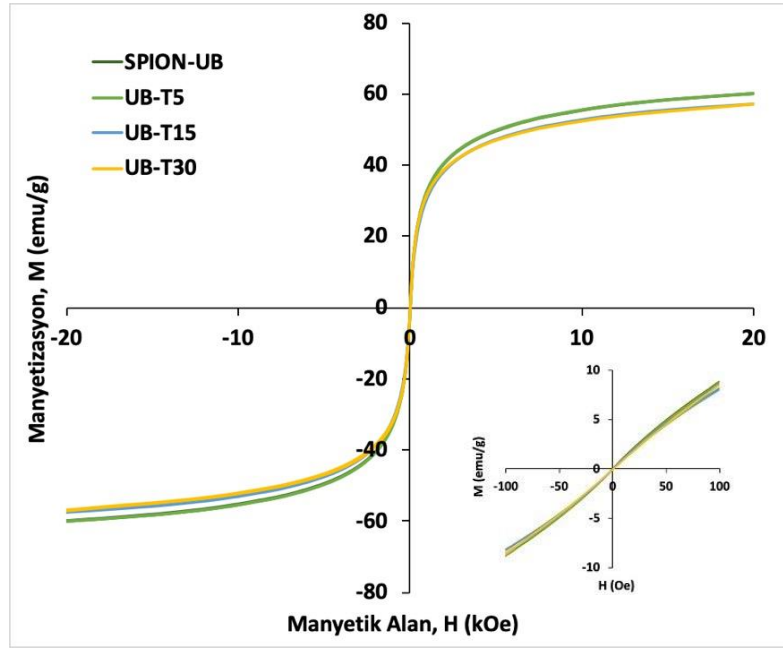
Şekil 4.63: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait FTIR spektrumları.

SPION-UB ve farklı sürelerde kaplanan UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin TG eğrileri Şekil 4.64'te verilmiştir. TG eğrisine göre SPION-UB sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'e çıkarıldığında kütle kaybının yaklaşık % 6.8 olduğu görülmektedir. UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin kütle kayıpları sırasıyla % 1.6, % 5.7 ve % 1.1 olarak hesaplanmıştır. TG sonuçlarına göre numunelerin kütle kayıpları Tablo 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.64: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.65'te SPION-UB ve farklı sürelerde kaplanan UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında gösterilmiştir. Şekil 4.65'in iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında da verilmiştir. SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin tümü şekilden de görüleceği gibi süperparamanyetik özelliktedir. SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerin doyum manyetizasyonları 60.0, 60.2, 57.3 ve 57.2 emu/g hesaplanmıştır. TG sonuçları kullanılarak hesaplanan UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değeri sırasıyla 61.2, 60.8 ve 57.8 emu/g'dır. UB-T5 ve UB-T15 numunelerinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri çekirdek M_S değerlerine göre sırasıyla % 2.0 ve % 1.3 artış göstermektedir.



Şekil 4.65: SPION-UB, UB-T5, UB-T15 ve UB-T30 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

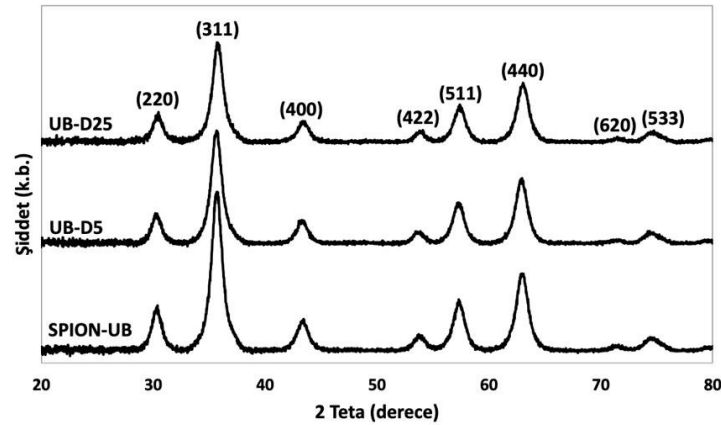
Tablo 4.11: SPION-UB ve farklı sürelerde (30 dk, 15 dk ve 5 dk) PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	UB Güç (%)	UB Aç/kapa	UB Süre (dk)	SPION Hacmi (ml)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* $M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-UB	-	-	-	-	8.3	6.6 \pm 2.9	60.0	-	60.0
UB-T5			5		-	-	60.2	1.6	61.2
UB-T15	100	1 dk/15 s	15	25	8.4	-	57.3	5.7	60.8
UB-T30			30		-	-	57.2	1.1	57.8

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$, PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

Farklı sürelerde yapılan kaplama deneylerinden elde edilen numunelerde en yüksek kaplanma yüzdesi UB-T15 numunesinde gözlenmiştir. Sonraki deneyler için 15 dakikalık kaplama süresi seçilmiştir. UB-T15 numunesinin sentez şartları kullanılarak kaplama aşamasında kullanılan manyetik nanoparçacıkların yoğunluğu artırılmış ve kaplama deneyi yapılmıştır. SPION'lar farklı hacimlerde dağıtılarak dispers edilmiş ve PEG 8000 ile kaplama deneyleri yapılmıştır. 25 ml ve 5 ml saf suda dağıtılan aynı miktardaki nanoparçacıklar ile elde edilen numuneler UB-D25 ve UB-D5 olarak etiketlenmiştir. UB-T15 ile UB-D25 aynı numunedir. Sentezlenen numunelerinin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiş ve sonuçlar numunelerinin sentez şartları, yapısal ve manyetik özellikleri ile beraber Tablo 4.12'de verilmiştir.

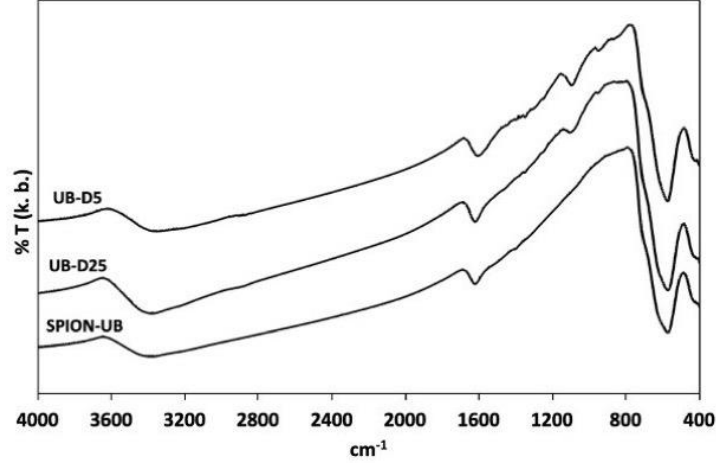
SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.66'da gösterilmiştir. XRD desenlerine göre difraksiyon pikleri $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. Bu pikler, JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629'a göre demir oksit yapısına işaret etmektedir (Antarnusa et al., 2022). SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numuneleri için Scherrer fomülü (Patterson, 1939) kullanılarak hesaplanan kristal boyutları sırasıyla 8.3 nm, 8.4 nm ve 8.4 nm'dir. XRD desenlerinden hesaplanan değerler Tablo 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.66: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait XRD desenleri.

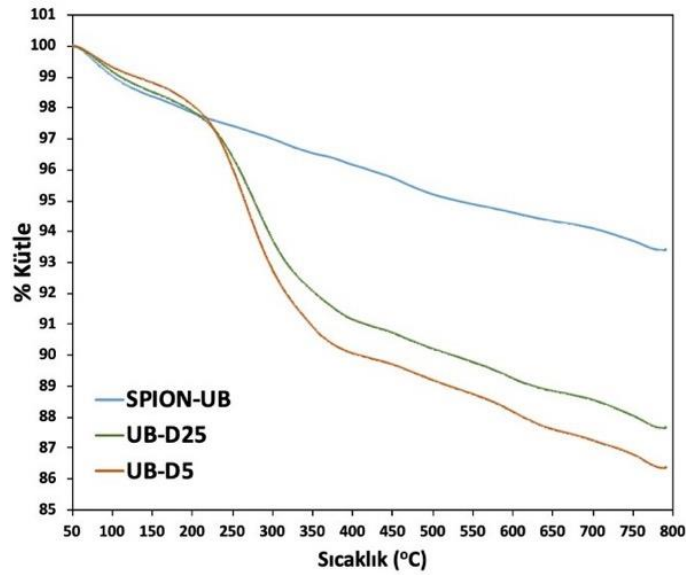
SPION-UB ile farklı yoğunluklarda nanoparçacık kullanılarak elde edilen UB-D25 ve UB-D5 numunelerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.67'de gösterilmiştir. FTIR spektrumunda görülen 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki bantlar, demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). UB-D25 ve UB-D5 numunelerine ait spektrumda 950 cm^{-1} ve 1090 cm^{-1}

civarındaki geniş transmitans bantları, numunelerde PEG 8000 olduğunu göstermektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014). İki numunede de PEG 8000'e ait transmitans bantları net bir şekilde görülmektedir.



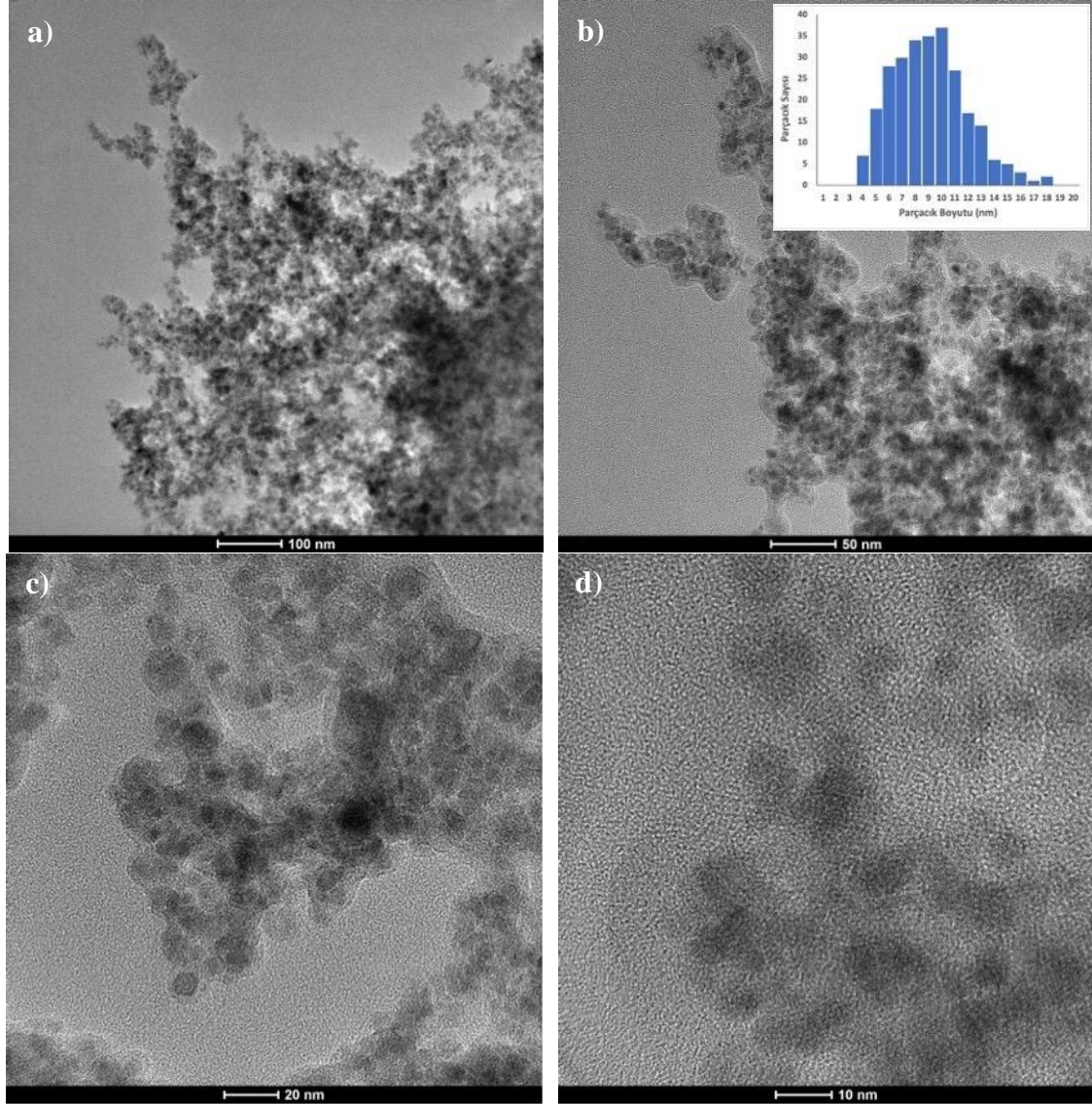
Şekil 4.67: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.68'de SPION-UB, UB-D25 ve UB-D5 numunelerinin TG eğrileri verilmiştir. Sıcaklık 800 °C'ye kadar çıkarıldığında SPION-UB'nin kütle kaybının yaklaşık % 6.8 olduğu görülmektedir. UB-D25 ve UB-D5 numunelerinin kütle kayıpları sırasıyla % 5.7 ve % 6.9'dur. Numunelerin kütle kayıpları Tablo 4.12'de verilmiştir. Ultrasonik banyo yöntemi kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek kaplama yüzdesi (% 6.9) UB-D5 numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 4.68: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait TG eğrileri.

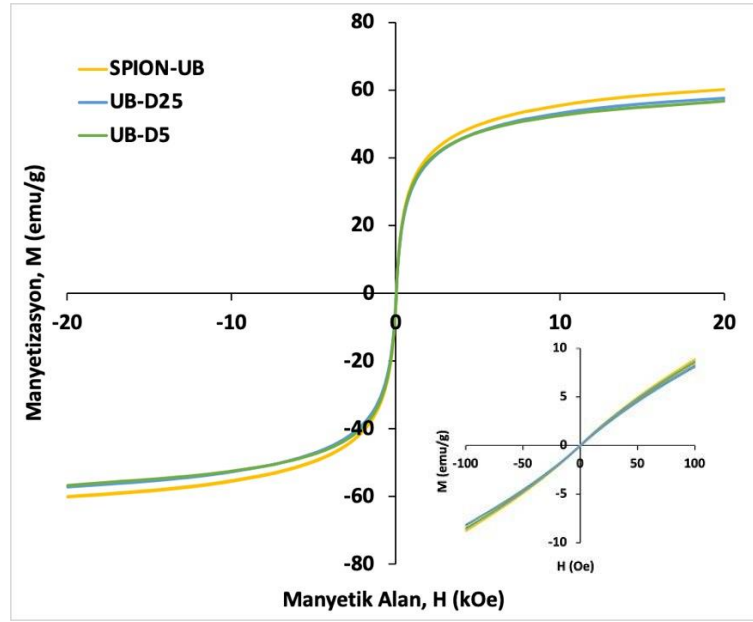
Şekil 4.69’da UB-D5 numunesine ait TEM görüntüleri farklı ölçeklerde verilmiştir. Şekil 4.69 a)’da 100 nm, b)’de 50 nm, c)’de 20 nm ve d)’ de 10 nm ölçeklerinde TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.69 b)’nin iç kısmında numunenin histogramı ek olarak verilmiştir. UB-D5 numunesinin d_{TEM} değeri 8.7 ± 3.0 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.69: UB-D5 numunesine ait a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm ve d) 10 nm ölçeğinde TEM görüntüleri. (b) görselinin içinde numuneye ait histogram gösterilmiştir.)

Şekil 4.70’te SPION-UB, UB-D25 ve UB-D5 numunelerinin manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında gösterilmiştir ve şeklin iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında verilmiştir. SPION-UB, UB-D25 ve UB-D5 numuneleri Şekil 4.70’ten de görüleceği gibi süperparamanyetik özelliktedir. SPION-UB, UB-D25 ve UB-D5 numunelerin M_s değerleri sırasıyla 60.0, 57.3, ve 58.1 emu/g’dır ve Tablo 4.12’de verilmiştir. TG sonuçları kullanılarak hesaplanan UB-D25 ve UB-D5 numunelerinin

$M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri sırasıyla 60.8 ve 62.4 emu/g'dır. UB-D25 ve UB-D5 numunelerinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri M_S değerlerine göre sırasıyla % 1.3 ve % 4.0 artış göstermektedir.



Şekil 4.70: SPION-UB, UB-D5 ve UB-D25 numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

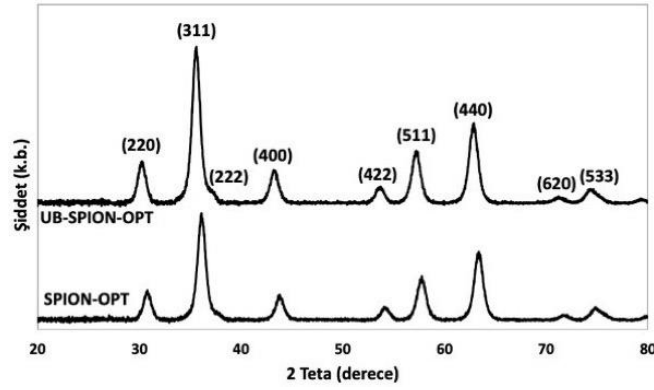
Tablo 4.12: SPION-UB ve farklı yoğunluklarda SPION'lar kullanılarak elde edilen nanoparçacıkların PEG 8000 ile kaplanan SPION'ların sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	UB Güç (%)	UB Aç/kapa	UB Süre (dk)	SPION Hacmi (ml)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	* $M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-UB	-	-	-	-	8.3	6.6 \pm 2.9	60.0	-	60.0
UB-D25	100	1 dk/15 s	15	25	8.4	-	57.3	5.7	60.8
UB-D5	100	1 dk/15 s	15	5	8.4	8.7 \pm 3.0	58.1	6.9	62.4

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$: PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

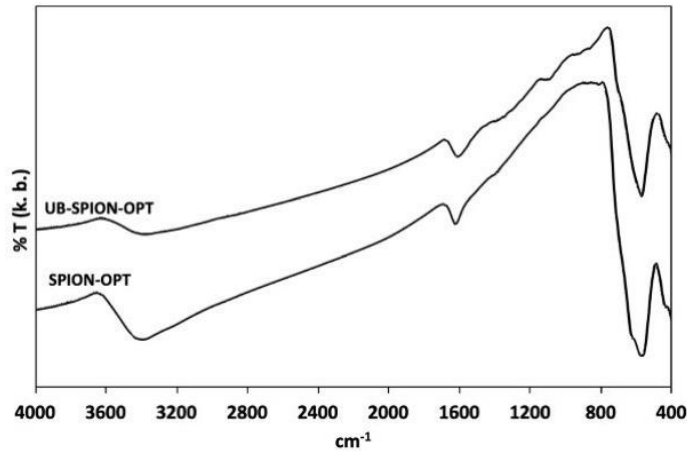
Ultrasonik banyo yöntemiyle farklı şartlarda yapılan PEG 8000 ile kaplama deneylerinde elde edilen sonuçlara göre en yüksek kaplama yüzdesi UB-D5 numunesine aittir. En yüksek M_S 'e sahip SPION-OPT numunesi için UB-D5 numunesinin şartları (% 100 güç, AÇ/KAPA, 15 dakika ve 5 ml) kullanılarak kaplama deneyi yapılmıştır. Elde edilen numune UB-SPION-OPT olarak adlandırılmıştır. SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numuneleri için sentez şartları ile yapısal ve manyetik özellikler Tablo 4.13'te verilmiştir.

SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri Şekil 4.71’de birlikte gösterilmiştir. XRD desenlerine göre (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) ve (622) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 36^\circ, 37^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ ve 75° civarında görülmektedir. JCPDS kart no. 039-1346 ve 019-0629’a göre incelenen numunelerin demir oksit yapısına sahip olduğu görülmektedir (Antarnusa et al., 2022). SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait d_{XRD} değerleri sırasıyla 10.4 nm ve 10.3 nm hesaplanmıştır (Patterson, 1939) ve Tablo 4.13’te verilmiştir.



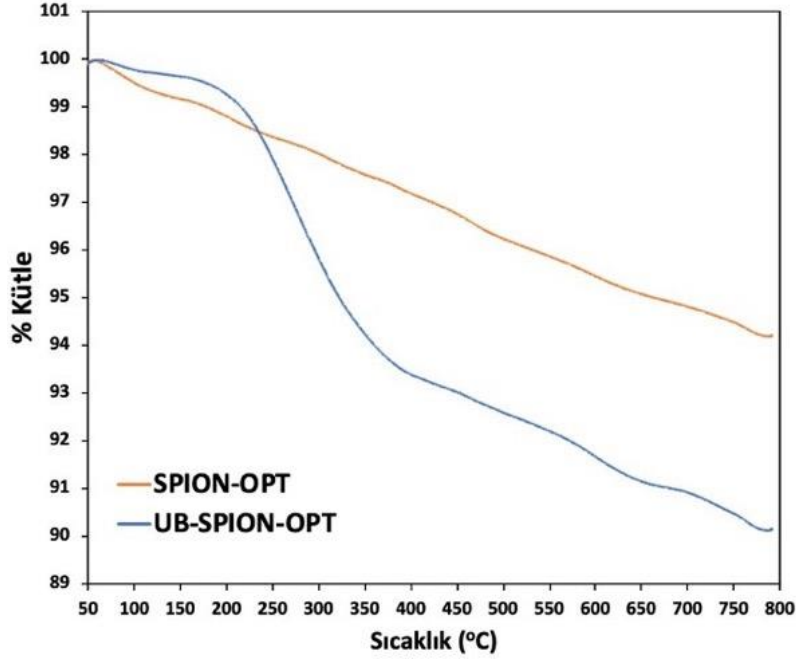
Şekil 4.71: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait XRD desenleri.

SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Numunelerin FTIR spektrumunda görülen 430 cm^{-1} ve 570 cm^{-1} civarındaki transmitans bantları, demir oksit yapısındaki Fe-O bağının oluştuğunu göstermektedir (Maity and Agrawal, 2007; Karimzadeh et al., 2017; Anbarasu et al., 2015). FTIR spektrumunda UB-SPION-OPT numunesinde görülen 950 ve 1090 cm^{-1} görülen geniş bantları, numunede PEG 8000 varlığına işaret etmektedir (Antarnusa et al., 2022; Anuje et al., 2021; Khoee and Kavand, 2014).



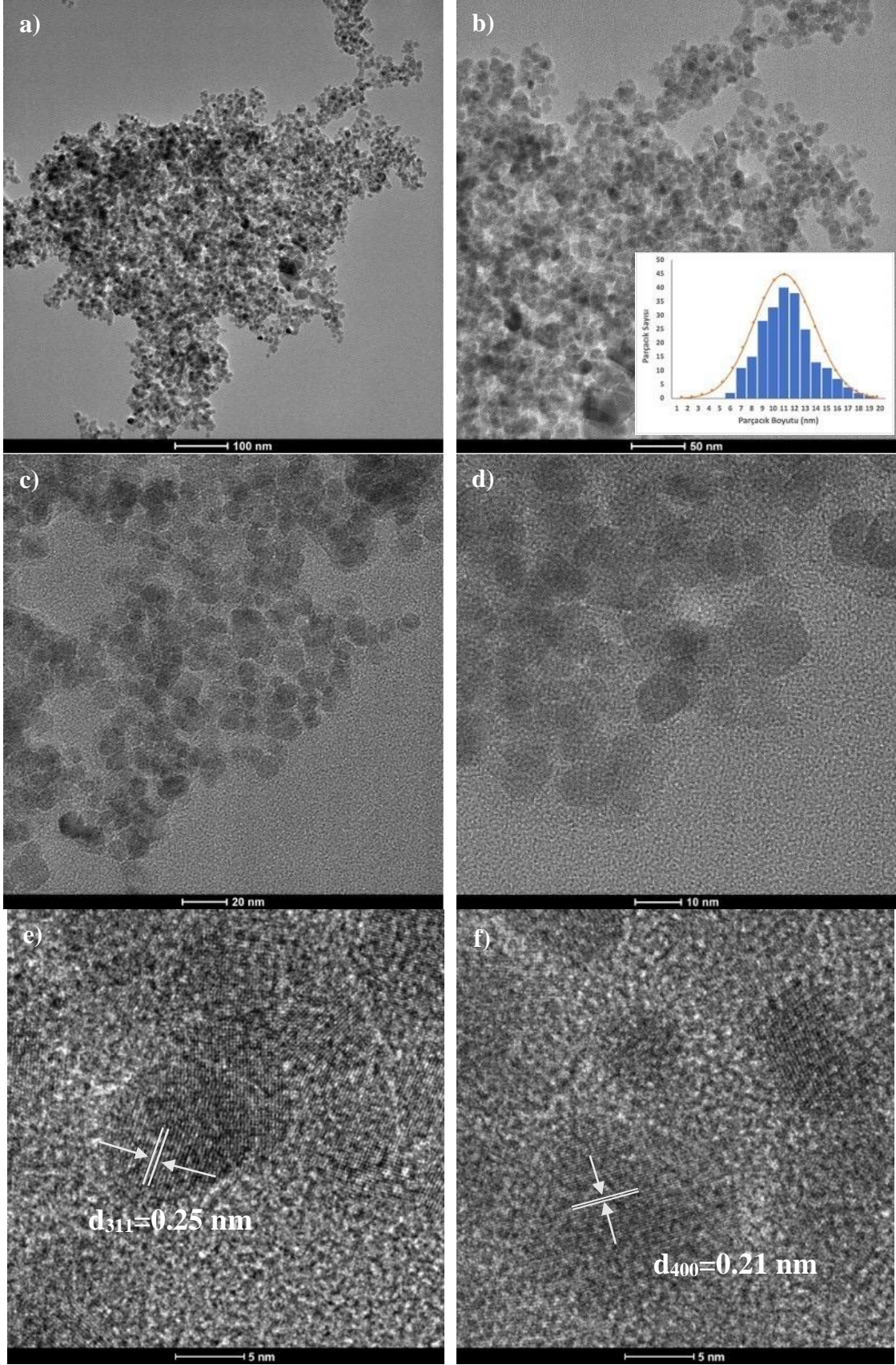
Şekil 4.72: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.73’de SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri gösterilmiştir. TG eğrisinde görüldüğü gibi SPION-OPT numunesinin sıcaklığı 800 °C’ye çıktığında kütle kaybının yaklaşık % 6.0 olduğu görülmektedir. UB-SPION-OPT numunesinin kaplama yüzdesi yaklaşık % 4.0 olarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.13’te verilmiştir.



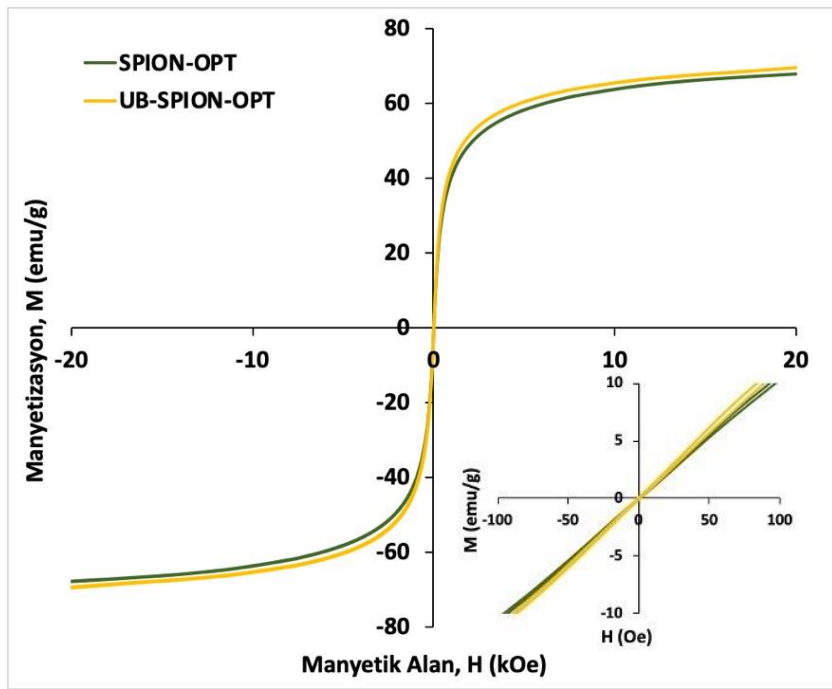
Şekil 4.73: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait TG eğrileri.

Şekil 4.74’te UB-SPION-OPT numunesine ait TEM görüntüleri farklı skalalarda verilmiştir. Şekil 4.74 a)’da 100 nm, b)’de 50 nm, c)’de 20 nm, d)’de 10 nm, (e) ve f)’de 5 nm ölçeklerinde TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.74 e)’deki görülen nanoparçacığın düzlem aralığı 0.25 nm’dir ve demir oksitin (311) kristal düzlemi ile uyumludur. Benzer şekilde Şekil 4.74 f)’de görülen nanoparçacığın ölçülen düzlemler arası mesafesi ($d=0.21$ nm) ise demir oksitin (400) kristal düzlemine karşılık gelmektedir. UB-SPION-OPT numunesinin ortalama parçacık boyutu $d_{TEM}=10.9\pm 2.9$ nm ölçülmüştür. TEM görüntülerinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.13’te gösterilmiştir. Boyut dağılımını gösteren histogram Şekil 4.74 b)’de görülmektedir.



Şekil 4.74: UB-SPION-OPT numunesine ait TEM görüntüleri. Görüntülerin ölçek değerleri a) 100 nm, b) 50 nm, c) 20 nm, d) 10 nm, e) 5 nm ve f) 5 nm'dir. (b) görselinin içinde numuneye ait histogram gösterilmiştir.)

SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında Şekil 4.75'te gösterilmiştir. Şekil 4.75'in iç kısmında numunelerin manyetizasyon eğrisi ± 100 Oe aralığında da verilmiştir. SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerin doyum manyetizasyonları 67.9 ve 69.5 emu/g'dır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.13'te verilmiştir. SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numuneleri süperparamanyetik özelliktedir. TG sonuçları kullanılarak hesaplanan UB-SPION-OPT numunesinin $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değeri 72.4 emu/g'dır ve SPION-OPT numunesinin M_S değerine (67.9 emu/g) göre yaklaşık % 6.6 artış göstermektedir.



Şekil 4.75: SPION-OPT ve UB-SPION-OPT numunelerine ait ± 20 kOe aralığında manyetizasyon eğrileri. (İç kısımda numunelerin ± 100 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri verilmiştir.)

Tablo 4.13: SPION-OPT ve ultrasonik banyo yöntemiyle elde edilen kaplı UB-SPION-OPT numunesinin sentez şartları, parçacık boyutları ve manyetik özellikleri.

Nunume	UB Güç (%)	UB Aç/kapa	UB Süre (dk)	SPION Hacmi (ml)	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)	M_S (emu/g)	% Kaplama	$*M_{S(\text{Çekirdek})}$ (emu/g)
SPION-OPT	-	-	-	-	10.4	10.1 \pm 2.2	67.9	-	67.9
UB-SPION-OPT	100	1 dk/15 s	15	5	10.3	10.9 \pm 2.9	69.5	4.0	72.4

* $M_{S(\text{Çekirdek})}$, PEG ile kaplı demir oksit nanoparçacıkların kaplama yüzdesi göz önüne alınarak hesaplanmış çekirdek M_S değerleridir. Her numune süperparamanyetik özelliktedir.

Tek basamakta ortak çöktürme ile sentezlenen yaklaşık 12 nm boyutundaki PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların elde edildiği bir çalışmada (García-Jimenoa and Estelrich, 2013)

PEG kaplı nanoparçacıklar için 5 kOe manyetik alan altında 55 emu/g'lık M_S değeri ölçülmüştür. Tek basamakta PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların elde edildiği başka bir çalışmada (Tai et al., 2016) kaplanmamış nanoparçacıkların 10 kOe manyetik alan uygulanarak ölçülen M_S değeri 80.23 emu/g ve H_C değeri 14.71 Oe'tir. Aynı çalışmada elde edilen PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların M_S değeri 63.24 emu/g ile 66.56 emu/g arasında değişmektedir. Ortak çöktürme ile sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların ikinci basamakta PEG ile kaplandığı bir çalışmada (Antarnusa and Suharyadi, 2020) PEG kaplama ile parçacık boyutunun 14.5 ± 0.5 'den 12.5 ± 0.5 nm'ye değiştiği gözlenmiştir. Belirtilen çalışmada elde edilen kaplanmamış demir oksit nanoparçacıklar 77.16 emu/g'lık M_S ve 50 Oe'lik H_C değerine sahiptir ve PEG kaplı demir oksit nanoparçacıklar için ölçülen M_S değerleri kaplanan PEG miktarının artması ile birlikte 37 emu/g'a kadar düşüş göstermektedir. PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların iki basamaklı sentezle ortak çöktürme yöntemi ile elde edilmiş yaklaşık 20 nm boyutlarındaki demir oksit nanoparçacıklar kullanılarak elde edildiği çalışmada (Abrinaei and Naseroleslami, 2018) kaplanmamış nanoparçacıkların M_S değeri 61 emu/g ve PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların M_S değeri 44 emu/g olarak ölçülmüştür. PEG kaplı demir oksit nanoparçacıkların teranostik ajan olarak kullanılma potansiyelinin araştırıldığı bir çalışmada (Arsalani et al., 2022) ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenen nanoparçacıkların M_S değeri 66.7 emu/g ve H_C değeri yaklaşık 100 Oe olarak ölçülmüştür. Aynı çalışmada ultrasonik yolla PEG ile kaplanan 22 ± 4.7 nm parçacık boyutuna sahip nanoparçacıkların yalnızca çekirdek kütlesi dikkate alınarak hesaplanan M_S değerinin kaplanmamış nanoparçacıklara göre yaklaşık 6 emu/g'lık artışla 70.6 emu/g olduğu gözlenmiştir. Belirtilen çalışmada elde edilen yüksek M_S 'e sahip kaplanmamış ve PEG kaplı nanoparçacıkların teranostik ajan veya manyetik hipertermiya için önemli bir potansiyel taşıdığı belirtilmektedir.

Bizim çalışmamızda ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenen ortalama 10 nm civarında boyutlara sahip oldukça yüksek M_S gösteren (67.9 emu/g) süperparamanyetik özellikte kaplanmamış demir oksit nanoparçacıklar elde edilmiştir. Bu nanoparçacıkların çekirdek olarak kullanılmasıyla iki farklı yolla elde edilen PEG kaplı SPION'lar yaklaşık 11 nm civarında boyutlara sahiptir ve manyetik çekirdek kütleleri dikkate alınarak hesaplanan $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerleri 68.8 emu/g ve 72.4 mu/g'dır. Bu çalışma ile sentezlenen kaplanmamış ve PEG kaplı SPION'ların uygulamalar için potansiyel taşıyabileceği düşünülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıklar (SPION) ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve nanoparçacıkların manyetik özelliklerine etki eden parametreler incelemiştir. Yüksek doyum manyetizasyonuna (M_S) sahip SPION'ların elde edilmesi için etkin sentez parametreleri optimize edilmiş ve yüksek M_S değerine sahip SPION'lar sentezlenmiştir. Elde edilen SPION'lar mekanik karıştırma ve ultrasonik banyo kullanılarak polietilen glikol (PEG) ile kaplanmış ve elde edilen PEG kaplı SPION'ların manyetik özellikleri incelenmiştir.

İlk olarak ortak çöktürmenin parametrelerinden sentez sıcaklığı, karıştırma hızı, sentez süresi ve baz konsantrasyonu ayrı ayrı değiştirilerek bu parametrelerin nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İncelenen parametrelerden karıştırma hızı ve sentez süresinin değişimi ile nanoparçacıkların M_S değerlerinin belirgin bir şekilde artmadığı, bunun yanında sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonunun ise nanoparçacıkların M_S değerleri üzerinde etkin bir değişime neden olduğu gözlenmiştir.

Belirlenen etkin parametreler olan sentez sıcaklığı ve baz konsantrasyonunun ayrıntılı araştırılması sonucunda optimum şartlar belirlenmiş ve en yüksek M_S 'e sahip SPION'lar elde edilmiştir. Optimum sentez sıcaklığı 75 °C ve baz konsantrasyonu 13.3 M olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen optimum SPION'ların (SPION-OPT) M_S değeri 67.9 emu/g'dır. Bu nanoparçacıkların geçirmeli elektron mikroskobu görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre parçacık boyutu (d_{TEM}) 10.1 ± 2.2 nm, X-ışınları kırınımı verileri kullanılarak yapılan hesaplamaya göre boyutu (d_{XRD}) 10.4 nm'dir.

Çalışmanın ikinci bölümü olan PEG ile kaplama aşamasında ilk olarak mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak elde edilen PEG kaplı SPION'ların M_S değerleri SPION-MK çekirdek numunesinin M_S değeri (56.7 emu/g) ile beraber incelendiğinde yapısal ve manyetik özelliklere göre farklı optimum özelliğe sahip iki numune elde edildiği görülmektedir. En yüksek $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerine (59.2 emu/g) sahip numune 8 saatlik karıştırma ile elde edilen MK-S8 numunesi olup kaplanmamış çekirdeğin M_S değerine göre % 4.4'lik artış göstermektedir. Bununla beraber en yüksek kaplama yüzdesine sahip (% 8.9) numune 4 saatlik karıştırma ile elde edilen MK-S4 numunesidir.

Kaplama aşamasının diğer yöntemi olarak ultrasonik banyo kullanılarak elde edilen PEG kaplı SPION'lar için hem en yüksek kaplama yüzdesi (% 6.9) hem de en yüksek $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değeri (62.4 emu/g) UB-D5 numunesine aittir. Kullanılan SPION'ların (SPION-UB) M_S değeri (60.0 emu/g) ile karşılaştırıldığında $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerinde % 4.0'lük bir artış olduğu görülmektedir.

Mekanik karıştırma ile yapılan deneyde optimum SPION (SPION-OPT) için % 2.8'lik kaplama elde edilmiş ve $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerinde (68.8 emu/g) kaplanmamış çekirdeğe (67.9 emu/g) göre % 1.3'lük bir artış görülmüştür. Mekanik karıştırma ile PEG kaplı SPION'a ait d_{TEM} değeri 11.0 ± 2.6 nm, d_{XRD} değeri 10.3 nm olarak hesaplanmıştır.

Ultrasonik banyo ile yapılan kaplamada optimum SPION (SPION-OPT) için % 4.0'lük kaplama elde edilmiş ve $M_{S(\text{Çekirdek})}$ değerinde (72.4 emu/g) kaplanmamış çekirdeğe (67.9 emu/g) göre % 6.6'lük bir artış görülmüştür. Ultrasonik banyo ile PEG kaplı SPION'a ait d_{TEM} değeri 10.9 ± 2.9 nm, d_{XRD} değeri 10.3 nm'dir.

Bu çalışmada elde edilen kaplanmamış ve PEG kaplı yüksek M_S değerine sahip süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkların atık suların arıtılması, manyetik ayırma, biyosensör gibi çeşitli uygulamalar için kullanım potansiyeli taşıyabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abrinaei, F., and Naseroleslami, M.** (2018). Nonlocal nonlinear optical response of PEGylated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Optics & Laser Technology*, 106, 327–334.
- Abu Yazid, N., and Joon, Y. C.** (2019). Co-precipitation synthesis of magnetic nanoparticles for efficient removal of heavy metal from synthetic wastewater. *AIP Conference Proceedings*, 2124, 020019.
- Ahrens, T. J.** (1995). Handbook of physical constants. Washington, Dc American Geophysical Union, USA, 236.
- Alavi, S. E., Bakht, U., Esfahani, M. K. M., Adelnia, H., Abdollahi, S. H., Shahmabadi, H. E., Raza, A.** (2022). A PEGylated nanostructured lipid carrier for enhanced oral delivery of antibiotics. *Pharmaceutics*, 14(8), 1668.
- Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V., and Balamurugan, K.** (2015). Synthesis and characterization of polyethylene glycol (PEG) coated Fe₃O₄ nanoparticles by chemical co-precipitation method for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 536–539.
- Antarnusa, G., and Suharyadi, E.** (2020). A synthesis of polyethylene glycol (PEG)-coated magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and their characteristics for enhancement of biosensor. *Materials Research Express*, 7(5), 056103.
- Antarnusa, G., Jayanti, P. D., Denny, Y. R., and Suherman, A.** (2022). Utilization of co-precipitation method on synthesis of Fe₃O₄/PEG with different concentrations of PEG for biosensor applications. *Materialia*, 25, 101525.
- Anuje, M., Pawaskar, P. N., Khot, V., Sivan, A., Jadhav, S., Meshram, J., and Thombare, B.** (2021). Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity Evaluation of Polyethylene Glycol-Coated Iron Oxide Nanoparticles for Radiotherapy Application. *Journal of Medical Physics*, 46(3), 154–161.
- Arsalani, S., Hadadian, Y., Mazon, E. E., Guidelli, E. J., Kava, E., Ramos, A. P., Gualdi, A. J., Pavan, T. Z., Baffa, O., & Carneiro, A. A. O.** (2022). Uniform size PEGylated iron oxide nanoparticles as a potential theranostic agent synthesized by a simple optimized coprecipitation route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 564, 170091.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Asgari, M., Soleymani, M., Miri, T., and Barati, A.** (2019). A robust method for fabrication of monodisperse magnetic mesoporous silica nanoparticles with core-shell structure as anticancer drug carriers. *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111367.
- Babes, L., Denizot, B., Tanguy, G., Le Jeune, J. J., and Jallet, P.** (1999). Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2), 474-482.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., and Kappe, C. O.** (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48), 11312–11359.
- Bai, J., Wang, H., Gao, W., Liang, F., Wang, Z., Zhou, Y., Lan, X., Chen, X., Cai, N., Huang, W., and Tan, Y.** (2020). Melt electrohydrodynamic 3D printed poly(ϵ -caprolactone)/polyethylene glycol/roxithromycin scaffold as a potential anti-infective implant in bone repair. *International Journal of Pharmaceutics*, 576, 118941.
- Bañobre-López, M., Teijeiro, A., & Rivas, J.** (2013). Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology and Radiotherapy*, 18(6), 397-400.
- Bartko, P., Rajňák, M., Cimbala, R., Kolcunová, I., Paulovičová, K., Timko, M., Kopčanský, P., & Kurimský, J.** (2020). Effect of DC Voltage Ramp Rate on Breakdown in Ferrofluid Based on Transformer Oil. *Acta Physica Polonica A*, 137(6), 970-973.
- Branchaud, B. P.** (2005). Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 40, 14117-14118.
- Brown, M. E.** (2001). Introduction To Thermal Analysis: Techniques And Applications (2nd ed.). *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands, 264.
- Chantrell, R. W., Popplewell, J., and Charles, S. W.** (1978). Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 14(5), 975-977.
- Coey, J. M. D.** (2010). Magnetism And Magnetic Materials. *Cambridge University Press* UK, 628.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U.** (2003). The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses (2nd ed.). *Wiley-VCH*, Weinheim, 664.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cullity, B. D., and Graham, C. D.** (2008). Introduction to Magnetic Materials. *John Wiley & Sons, Inc.*, USA, 544.
- Cullity, B. D., and Stock, S. R.** (2001). Elements of X-Ray Diffraction (3rd ed.). Pearson Prentice Hall, New Jersey, USA, 649.
- Da, X., Li, R., Li, X., Lu, Y., Gu, F., and Liu, Y.** (2022). Synthesis and characterization of PEG-coated hollow Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a drug carrier. *Materials Letters*, 309, 131357.
- Dadfar, S. M., Camozzi, D., Darguzyte, M., Roemhild, K., Varvarà, P., Metselaar, J., Banala, S., Straub, M., Güvener, N., Engelmann, U., Slabu, I., Buhl, M., van Leusen, J., Kögerler, P., Hermanns-Sachweh, B., Schulz, V., Kiessling, F. and Lammers T.** (2020). Size-isolation of superparamagnetic iron oxide nanoparticles improves MRI, MPI and hyperthermia performance. *Journal of Nanobiotechnology*, 18(1).
- De Blasio, C.** (2019). Fundamentals Of Biofuels Engineering And Technology. *Springer*, Switzerland, 410.
- Dutta, A.** (2017). Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, 73-93, Fourier transform infrared spectroscopy, Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, & R. K. Mishra (Eds.), *Elsevier*, 678.
- Ebadi, M., Zain, A. R. M., Aziz, T. H. T. A., Mohammadi, H., Tee, C. A. T., and Yusop, M. R.** (2023). Formulation and characterization of Fe₃O₄@PEG nanoparticles loaded sorafenib: Molecular studies and evaluation of cytotoxicity in liver cancer cell lines. *Polymers*, 15(4), 971.
- Epp J.** (2016). Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 81-124, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann (Eds.), *Woodhead Publishing*, UK, 342.
- Faraji, M., Yamini, Y., and Rezaee, M.** (2010). Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(1), 1-37.
- Foner, S.** (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7), 548-557.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Franken, L. E., Grünewald, K., Boekema, E. J., & Stuart, M. C. A.** (2020). A technical introduction to transmission electron microscopy for soft-matter: Imaging, possibilities, choices, and technical developments. *Small*, 16, 1906198.
- Gabbott, P.** (2008). Principles And Applications Of Thermal Analysis. *Blackwell Publishing*, UK, 464.
- García-Jimeno, S., and Estelrich, J.** (2013). Ferrofluid based on polyethylene glycol-coated iron oxide nanoparticles: Characterization and properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 420, 74-81.
- Girardet, T., Venturini, P., Martinez, H., Dupin, J.-C., Cleymand, F., and Fleutot, S.** (2022). Spinel Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Properties, Synthesis and Washing Methods. *Applied Sciences*, 12(16), 8127.
- Gómez-Vallejo, V., Puigivila, M., Plaza-García, S., Szczupak, B., Piñol, R., Murillo, J. L., Sorribas, V., Lou, G., Veintemillas, S., Ramos-Cabrer, P., Llop, J., and Millán, A.** (2018). PEG-copolymer-coated iron oxide nanoparticles that avoid the reticuloendothelial system and act as kidney MRI contrast agents. *Nanoscale*, 10(29), 14153–14164.
- Griffiths, P. R., and de Haseth, J. A.** (2007). Fourier transform infrared spectrometry (2nd ed.). *John Wiley & Sons.*, USA, 529.
- Harris, J. M.** (1992). Poly(Ethylene Glycol) Chemistry- *Springer US.*, Berlin, 1-14.
- Harris, J. M., and Chess, R. B.** (2003). Effect of pegylation on pharmaceuticals. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2(3), 214-221.
- Hashim, A., Agool, R. I, Kadhim, K. J.** (2018). Novel of (polymer blend-Fe₃O₄) magnetic nanocomposites: preparation and characterization for thermal energy storage and release, gamma ray shielding, antibacterial activity and humidity sensors applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(12), 10369-10394.
- He, B. B.** (2018). Two-dimensional X-ray diffraction (2nd ed.). *John Wiley & Sons*, USA, 246.
- Hedayatnasab, Z., Dabbagh, A., Abnisa, F., and Daud, W.M.A.W.** (2020). Polycaprolactone-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for in vitro magnetic hyperthermia therapy of cancer. *European Polymer Journal*, 133, 109789.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hui, B. H., and Salimi, M. N.** (2020). Production of iron oxide Nanoparticles by Co-Precipitation method with optimization studies of processing temperature, pH and stirring rate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 743(1), 012036.
- Hutanu, D.** (2014). Recent Applications of Polyethylene Glycols (PEGs) and PEG Derivatives. *Modern Chemistry & Applications*, 02(02).
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., and Osaka, T.** (2007). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 274-280.
- Inkson B. J.** (2016). Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 17-43, Scanning Electron Microscopy (SEM) And Transmission Electron Microscopy (TEM) For Materials Characterization, G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann (Eds.), *Woodhead Publishing*, UK, 342.
- Islam, M., Rahman, A., Alam, A., Rahman, M., Mefford, O. T., Ul-Hamid, A., Miah, J., and Ahmad, H.** (2024). Facile Fabrication and Characterization of Amine-Functional Silica Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Aqueous Carbon Dioxide Adsorption. *ACS Omega*, 9(19), 20891–20905.
- Jang, H.-J., Shin, C. Y., and Kim, K.-B.** (2015). Safety evaluation of polyethylene glycol (PEG) compounds for cosmetic use. *Toxicological Research*, 31(2), 105-136.
- Jiles, D.** (1991). Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. *Springer*, Boston, 440.
- Kaczmarek, K., Hornowski, T., Bielas, R., Żak, D., Timko, M., and Józefczak, A.** (2018). Dependence of Ultrasonic and Magnetic Hyperthermia on the Concentration of Magnetic Nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 716-718.
- Karaagac, O. and Köçkar H.** (2022). Improvement of the saturation magnetization of PEG coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 551, 169140.
- Karimzadeh, I., Aghazadeh, M., Doroudi, T., Ganjali, M. R., and Kolivand, P. H.** (2017). Superparamagnetic Iron Oxide (Fe₃O₄) Nanoparticles Coated with PEG/PEI for Biomedical Applications: A Facile and Scalable Preparation Route Based on the Cathodic Electrochemical Deposition Method. *Advances in Physical Chemistry*, 2017, 1–7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khan, M. U. A., Aslam, M. A., Abdullah, M. F. B., Hasan, A., Shah, S. A., and Stojanović, G. M.** (2023). Recent perspective of polymeric biomaterial in tissue engineering -a review. *Materials Today Chemistry*, 34, 101818.
- Khmara, I., Kubovcikova, M., Koneracka, M., Kalska-Szostko, B., Zavisova, V., Antal, I., Rajnak, M., Dankova, Z., Kavecansky, V., Omastova, M., and Kopcansky, P.** (2018). Preparation and Characterization of Magnetic Nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*, 133(4), 704–706.
- Khoee, S., and Kavand, A.** (2014). A new procedure for preparation of polyethylene glycol-grafted magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(3).
- Khowdiary, M. M., Alsnani, H., and Darwish, M. S. A.** (2024). Hyperthermia and Photocatalytic Performance of Magnetic Polyvinyl Alcohol under External Magnetic Field. *Inorganics*, 12(2), 47.
- Klabunde, K. J.** (2004). Nanoscale Materials in Chemistry. *John Wiley & Sons*, USA, 292.
- LaMer, V. K., and Dinegar, R. H.** (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), USA, 4847–4854.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., and Muller, R. N.** (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- Lee, D. Y., Kang, S., Lee, Y., Kim, J. Y., Yoo, D., Jung, W., Lee, S., Jeong, Y. Y., Lee, K., and Jon, S.** (2020). PEGylated bilirubin-coated iron oxide nanoparticles as a biosensor for magnetic relaxation switching-based ROS detection in whole blood. *Theranostics*, 10(5), 1997-2009.
- Li, X., Wei, J., Aifantis, K. E., Fan, Y., Feng, Q., Cui, F. Z., and Watari, F.** (2016). Current investigations into magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 104A(5), 1285-1296.
- Liu, Z. L., Wang, H. B., Lu, Q. H., Du, G. H., Peng, L., Du, Y. Q., Zhang, S. M., and Yao, K. L.** (2004). Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 283(2-3), 258–262.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lu, A.-H., Salabas, E. L., and Schüth, F.** (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244.
- Mahin, J., Franck, C. O., Fanslau, L., Patra, H. K., Mantle, M. D., Fruk, L., and Torrente-Murciano, L.** (2021). Green, scalable, low-cost and reproducible flow synthesis of biocompatible PEG-functionalized iron oxide nanoparticles. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(10), 1961–1973.
- Maity, D., and Agrawal, D. C.** (2007). Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(1), 46–55.
- Manousi, N., Rosenberg, E., Deliyanni, E., Zachariadis, G. A., and Samanidou, V.** (2020). Magnetic Solid-Phase Extraction of Organic Compounds Based on Graphene Oxide Nanocomposites. *Molecules*, 25, 1148.
- Martynenko, I. V., Kusić, D., Weigert F., Stafford, S., Donnelly, F. C., Evstigneev, R., Gromova, Y., Baranov, A. V., Rühle, B., Kunte, H., Gun'ko, Y. K., and Resch-Genger, U.** (2019). Magneto-Fluorescent Microbeads for Bacteria Detection Constructed from Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles and AIS/ZnS Quantum Dots. *Analytical Chemistry*, 91(20), 12661-12669.
- Massart, R.** (1981). Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247-1248.
- Menczel, J. D., and Prime, R. B.** (2009). Thermal Analysis Of Polymers: Fundamentals And Applications. *John Wiley & Sons.*, USA, 688.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., and Rahman, M. A.** (2017). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Membrane Characterization*, 3-29.
- Mohammadi, H., Nekobahr, E., Akhtari, J., Saeedi, M., Akbari, J., and Fathi, F.** (2021). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity. *Toxicology Reports*, 8, 331–336.
- Mohanta, S. C., Saha, A., and Devi, P. S.** (2018). PEGylated iron oxide nanoparticles for pH responsive drug delivery application. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9715–9725.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Morales, M. P., Veintemillas-Verdaguer, S., Montero, M. I., Serna, C. J., Roig, A., Casas, L., Martínez, B., and Sandiumenge, F.** (1999). Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 11(11), 3058-3064.
- Omelyanchik, A. S., Sobolev, K. V., Shilov, N. R., Andreev, N. V., Gorshenkov, M. V., and Rodionova, V. V.** (2023). Modification of the codeposition method for the synthesis of iron-oxide nanoparticles with a high magnetization value and a controlled reaction yield. *Nanobiotechnology Reports*, 18, 879-885.
- Oriňaková, R., Gorejová, R., Králová, Z. O., Haverová, L., Oriňak, A., Maskařová, I., Kupková, M., Džupon, M., Baláž, M., Hrubovčáková, M., Sopčák, T., Zubrik, A., and Oriňak, M.** (2020). Evaluation of mechanical properties and hemocompatibility of open cell iron foams with polyethylene glycol coating. *Applied Surface Science*, 505, 144634.
- Patterson, A. L.** (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), USA, 978-982.
- Peng, Z., Ji, C., Zhou, Y., Zhao, T., and Leblanc, R. M.** (2020). Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: Preparation and applications. *Applied Materials Today*, 20, 100677.
- Perez, G., Romero, M. P., Saitovitch, E. B., Litterst, F. J., Araujo, J. F. D. F., Bell, D. C., and Solorzano, G.** (2020). Alkali concentration effects on the composition, morphology and magnetic properties of magnetite, maghemite and iron oxyhydroxide nanoparticles. *Solid State Sciences*, 106, 106295.
- Polit, O., Shakeri, M. S., and Światkowska-Warkocka, Z.** (2024). Controlling the Magnetic Properties of Fe-Based Composite Nanoparticles. *Acta Physica Polonica A*, 145(2), 139-142.
- Rezaei, B., Yari, P., Sanders, S. M., Wang, H., Chugh, V. K., Liang, S., Mostufa, S., Xu, K., Wang, J.-P., Gómez-Pastora, J., & Wu, K.** (2024). Magnetic Nanoparticles: A Review on Synthesis, Characterization, Functionalization, and Biomedical Applications. *Small*, 20(15), 2304848.
- Riaz, S., Bashir, M., and Naseem, S.** (2014). Iron oxide nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(1), 4003304.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Roth, H.-C., Schwaminger, S. P., Schindler, M., Wagner, F. E., and Berensmeier, S.** (2015). Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: A model based study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 81-89.
- Sanaefar, N., Rabiee, M., Abdolrahim, M., Tahiri, M., Vashae, D., and Tayebi, L.** (2017). A novel electrochemical biosensor based on Fe₃O₄ nanoparticles-polyvinyl alcohol composite for sensitive detection of glucose. *Analytical Biochemistry*, 519, 19-26.
- Sparrow, G.** (1999). Iron. *Benchmark Books/Marshall Cavendish*, New York, 39.
- Stiufiuc, G. F., and Stiufiuc, R. I.** (2024). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Use in Biomedical Field. *Applied Sciences*, 14(4), 1623.
- Stuart, B. H.** (2004). Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. *John Wiley & Sons.*, UK, 224.
- Suamte, L., Tirkey, A., and Babu, P. J.** (2023). Design of 3D smart scaffolds using natural, synthetic and hybrid derived polymers for skin regenerative applications. *Smart Materials in Medicine*, 4(1), 243-256.
- Suciu, M., Mirescu, C., Crăciunescu, I., Macavei, S. G., Leostean, C., Ștefan, R., Olar, L. E., Tripon, S.-C., Ciorîță, A., Barbu-Tudoran, L.** (2021). In vivo distribution of poly(ethylene glycol) functionalized iron oxide nanoclusters: An ultrastructural study. *Nanomaterials*, 11(9), 2184.
- Tai, M. F., Lai, C. W., and Abdul Hamid, S. B.** (2016). Facile synthesis polyethylene glycol coated magnetite nanoparticles for high colloidal stability. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-7.
- Tang C. Y., and Yang Z.** (2017). Transmission Electron Microscopy (TEM). *Membrane Characterization*, Netherlands, 145-159.
- Tartaj, P.** (2003). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 6, Magnetic nanoparticles, Nalwa H. S. (Eds.), *American Scientific Publishers*, USA, 905.
- Teng, Y., Du, Y., Shi, J., and Pong, P. W.T.** (2020). Magnetic iron oxide nanoparticle-hollow mesoporous silica Spheres: Fabrication and potential application in drug delivery. *Current Applied Physics*, 20, 320-325.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vargas-Ortiz, J. R., Gonzalez, C., & Esquivel, K.** (2022). Magnetic Iron Nanoparticles: Synthesis, Surface Enhancements, and Biological Challenges. *Processes*, 10(11), 2282.
- Vaseem, M., Ghaffar, F. A., Farooqui, M. F., and Shamim, A.** (2018). Iron Oxide Nanoparticle-Based Magnetic Ink Development for Fully Printed Tunable Radio-Frequency Devices. *Adv. Mater. Technol.*, 3, 1700242.
- Veronese, F. M., & Pasut, G.** (2005). PEGylation, successful approach to drug delivery. *Drug Discovery Today*, 10(21), 1451-1458.
- Vikram, S., Dhakshnamoorthy, M., Vasanthakumari, R., Rajamani, A. R., Rangarajan, M., and Tsuzuki, T.** (2014). Tuning the magnetic properties of iron oxide nanoparticles by a room-temperature air-atmosphere (RTAA) co-precipitation method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 1-9.
- Wang, J., Shi, Y., Mao, B., Zhang, B., Yang, J., Hu, Z., and Liao, W.** (2024). Biomaterials for inflammatory bowel disease: Treatment, diagnosis and organoids. *Applied Materials Today*, 36, 102078.
- Williams, D. B., and Carter, C. B.** (2009). Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science (2nd ed.). *Springer*, New York, 760.
- Wirecka, R., Marzec, M. M., Marciszko-Wiackowska M., Lis M., Gajewska M., Trynkiewicz E., Lachowicz D., and Bernasik A.** (2021). The effect of shell modification in iron oxide nanoparticles on electrical conductivity in polythiophene-based nanocomposites. *J. Mater. Chem., C*, 9, 10453-10461.
- Wolfarth, E. P.** (1980). Ferromagnetic materials. 2. *North-Holland Publishing Company*, Netherlands, 477.
- Wu, P., and Xu, Z.** (2005). Silanation of Nanostructured Mesoporous Magnetic Particles for Heavy Metal Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 816-820.
- Wu, W., He, Q., and Jiang, C.** (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397-415.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, W., Jia, M., Zhang, Z., Chen, X., Zhang, Q., Zhang, W., Li, P., and Chen, L.** (2019). Sensitive, selective and simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metals in environment and food using a lowcost Fe₃O₄ nanoparticles/fluorinated multi-walled carbon nanotubes sensor. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 175, 243-250.
- Xie, S., Zhang, B., Wang, L., Wang, J., Li, X., Yang, G., and Gao, F.** (2015). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with different polymers and their MRI contrast effects in the mouse brains. *Applied Surface Science*, 326, 32–38.
- Yallapu, M. M., Foy, S. P., Jain, T. K., and Labhasetwar, V.** (2010). PEG-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging Applications. *Pharmaceutical Research*, 27(11), 2283–2295.
- Yue-Jian, C., Juan, T., Fei, X., Jia-Bi, Z., Ning, G., Yi-Hua, Z., Ye, D., and Liang, G.** (2010). Synthesis, self-assembly, and characterization of PEG-coated iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 36(10), 1235–1244.
- Zhang, L., Papaefthymiou, G. C., and Ying, J. Y.** (1997). Size quantization and interfacial effects on a novel γ -Fe₂O₃/SiO₂ magnetic nanocomposite via sol-gel matrix-mediated synthesis. *J. Appl. Phys.*, 81(10), 6892–6900.
- Zhang, L., Zhang, Y., Tang, Y., Li, X., Zhang, X., Li, C., and Xu, S.** (2018). Magnetic solid-phase extraction based on Fe₃O₄/graphene oxide nanoparticles for the determination of malachite green and crystal violet in environmental water samples by HPLC. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98(3), 215-228.
- Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Horo, M. P., Ganguly, B. N., Mehrotra, V., Russell, M. J., and Huffman, D. R.** (1992). Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Material. *Science*, 257(5067), 219–223.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Caner HASIRCI

Doğum tarihi ve yeri:

e-posta: _____

Öğrenim Bilgileri:

Derece	Bölüm/Program	Okul	Yıl
Lise	Sayısal	Alanya Fevzi Alaettinoğlu Lisesi	2004-2007
Lisans	Fen Fakültesi /Fizik Bölümü	İstanbul Üniversitesi	2008-2012
Eğitim Sertifikası	Pedagojik Formasyon	İstanbul Üniversitesi	2009-2012
Y. Lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Bölümü	Balıkesir Üniversitesi	2016-2019

Yayın Listesi

Caner Hasirci, Oznur Karaagac, Hakan Köçkar, “Superparamagnetic zinc ferrite: A correlation between high magnetizations and nanoparticle sizes as a function of reaction time via hydrothermal process”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.11.037, 474, 282-286, (2019)

Oznur Karaagac, Caner Hasirci, Hakan Köçkar, “Optimum saturation magnetization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for versatile applications”, *Acta Physica Polonica A*, DOI: 10.12693/APhysPolA.146.154, 146, 2, 154-164, (2024). [**Tezden türetilmiştir**]