

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



**NİKEL FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞÜHEDA ATMACA

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

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



NİKEL FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞÜHEDA ATMACA

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR (Eş Danışmanı)

Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU

Doç. Dr. Mehmet BAYIRLI

Doç. Dr. Hilal KURU

BALIKESİR, HAZİRAN - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Şüheda ATMACA tarafından hazırlanan “**NİKEL FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **23.06.2016** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ

4


Eş Danışman
Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR



Üye
Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU



Üye
Doç. Dr. Mehmet BAYIRLI



Üye
Doç. Dr. Hilal KURU



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2016/147 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

NİKEL FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞÜHEDA ATMACA

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ÖZNUR KARAAĞAÇ
EŞ DANIŞMAN: PROF.DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, HAZİRAN-2016

Bu çalışmanın amacı, yüksek doyum manyetizasyonlu süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkları sentezlemek ve karakterize etmektir. İki basamaklı bu çalışmada ilk olarak açık hava ortamında ortak çöktürme yöntemiyle sıcaklık, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonları, baz konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametrelerine göre öncül madde elde edilmiş ve elde edilen öncül madde nikel ferrit nanoparçacıkların hidrotermal sentezinde kullanılmıştır. Çalışmanın hidrotermal sentez aşamasında sentez parametreleri olan reaksiyon sıcaklığı ve süresinin nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

Numunelerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüştürümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile analiz edilmiş, parçacık boyutları geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) ile incelenmiştir. Nanoparçacıkların manyetik özellikleri titreşimli numune magnetometresi (VSM) ile oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Numuneler 20-80°C sıcaklık aralığında elde edilen öncül maddeler kullanılarak sentezlenmiştir ve 80°C'de elde edilen öncül madde kullanılarak sentezlenen numunenin süperparamanyetik olduğu ve doyum manyetizasyonunun, M_s 48.7 emu/g olduğu bulunmuştur. Manyetik ölçüm sonuçlarına göre herbir parametre (Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonları, baz konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı) arttıkça elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların M_s değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Hidrotermal sentez basamağında reaksiyon sıcaklığının nikel ferrit nanoparçacıkların özellikleri üzerinde az etkin olduğu görülmüştür. Bununla beraber, reaksiyon süresi arttıkça nanoparçacıkların parçacık boyutları ve M_s değerleri belirgin şekilde artmış, XRD desenlerinden elde edilen parçacık boyutları 7.9 nm'den 11.8 nm'e çıkmıştır.

Bu çalışmada oldukça yüksek M_s değerine sahip süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklar sentezlenmiştir, elde edilen en yüksek M_s değeri 53.0 emu/g'dır. Bu çalışma kapsamında 12 nm'den daha büyük parçacıklarda koersivite ortaya çıktığından süperparamanyetik parçacık boyutu için limitin yaklaşık 12 nm olduğu düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: nikel ferrit nanoparçacıklar, süperparamanyetik, ortak çöktürme, hidrotermal sentez.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL FERRITE NANOPARTICLES

MSC THESIS

ŞÜHEDA ATMACA

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ÖZNUR KARAAĞAÇ)
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, JUNE-2016

The aim of the study is to synthesize and characterize the superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. In this two-step study, at first the precursor was obtained by co-precipitation in air atmosphere according to the parameters of temperature, Ni^{+2} and Fe^{+3} ion concentrations, base concentration, reaction time and stirring rate, and the precursor was used for the hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles. In the hydrothermal synthesis of the study, the effects of reaction temperature and time which are the synthesis parameters, on the properties of the nanoparticles were investigated.

Structural properties of the samples were analysed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the particle sizes were determined by transmission electron microscope (TEM). Magnetic properties of the nanoparticles were measured by vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature.

The samples were synthesized by using the precursors obtained between 20-80°C and it was found that the nanoparticles which were synthesized by using the precursor obtained at 80°C was superparamagnetic and the saturation magnetization, M_s of the sample was 48.7 emu/g. To the magnetic measurement results, it was observed that the M_s values of the nickel ferrite nanoparticles decreased with the increase of each parameter (Ni^{+2} and Fe^{+3} ion concentrations, base concentration, reaction time and stirring rate).

In the hydrothermal synthesis step, it was seen that the reaction temperature was slightly effective on the properties of nickel ferrite nanoparticles. However, with the increase of reaction time, particles sizes and M_s values of the nanoparticles considerably increased, the particles sizes obtained from the XRD patterns increased from 7.9 nm to 11.8 nm.

In this study, superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles with remarkably high M_s values were synthesized, the maximum M_s obtained was 53.0 emu/g. The superparamagnetic particle size limit is considered to be around 12 nm for his study since the particles bigger than 12 nm show coercivities.

KEYWORDS: nickel ferrite nanoparticles, superparamagnetic, co-precipitation, hydrothermal synthesis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları	3
2.2 Maddelerde Manyetizma	5
2.3 Nanoparçacık Manyetizması	10
2.4 Süperparamanyetizma	12
2.5 Nikel Ferrit (NiFe ₂ O ₄) Yapısı ve Özellikleri	13
2.6 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri	15
2.6.1 Mikroemülsiyon	15
2.6.2 Termal Parçalama	16
2.6.3 Ortak Çöktürme	16
2.6.4 Hidrotermal Sentez	17
3. DENEYSEL TEKNİKLER	19
3.1 Ortak Çöktürme ve Hidrotermal İşlem ile Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	19
3.2 X-Işını Kırınımı	22
3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	24
3.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu	24
3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Süperparamanyetik Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	28
4.1.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentez Şartları	28
4.1.1.1 Ortak Çöktürme ile Öncül Madde Sentezi	28
4.1.1.2 Hidrotermal Teknikle Nikel Ferrit Nanoparçacık Sentezi	31
4.2 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	32
4.2.1 Yapısal Analiz	32
4.2.1.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların X-Işını Kırınımıyla Analizi	32
4.2.1.2 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisiyle Analizi	50
4.2.1.3 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Geçirmeli Elektron Mikroskobuyla Analizi	58
4.2.2 Manyetik Analiz	67
4.2.2.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Manyetik Analizi	67
5. SONUÇ	93
6. KAYNAKLAR	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Elektronların çekirdek etrafındaki (a) spin ve (b) yörünge hareketleri [2].	3
Şekil 2.2: Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği [26].	6
Şekil 2.3: Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği [26].	6
Şekil 2.4: Dışarıdan uygulanan manyetik alan sonucunda ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu manyetik momentlerin davranışlarının şematik gösterimi a) H uygulanmadan önce, b) ok yönünde H uygulanırken, c) T_c geçiş sıcaklığının altında H kaldırıldığında, d) T_c geçiş sıcaklığının üstünde H kaldırıldığında [28].	7
Şekil 2.5: Ferromanyetik bir maddeye ait histeresis eğrisi [32].	8
Şekil 2.6: Farklı iki alt örgüye sahip antiferromanyetik yapısı [34].	9
Şekil 2.7: Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin a) H uygulanmadan önce b) H uygulandıktan sonraki dizilimleri [36].	10
Şekil 2.8: H_c 'ye karşı parçacık çapı (D_s : Süperparamanyetik boyutu, D_T : Tek domain boyutu) [25].	11
Şekil 2.9: Süperparamanyetik malzemeye ait tipik manyetizasyon eğrisi [25].	12
Şekil 2.10: Nikel ferritin kristal yapısı [50].	14
Şekil 3.1: Ortak çöktürme ile öncül madde sentezinde kullanılan sistemin fotoğrafı.	20
Şekil 3.2: Hidrotermal işlem için kullanılan teflon iç kap ve paslanmaz çelik basınçlı kap.	21
Şekil 3.3: Reaksiyon sonrası kurutulmuş numune.	22
Şekil 3.4: Elde edilen nanoparçacıkların asidik dispersiyonu.	22
Şekil 3.5: Kristal düzlemden yansıyan X-ışınları [10].	23
Şekil 3.6: TEM'in şematik gösterimi [10].	25
Şekil 3.7: VSM'in titreşim ünitesi, elektromıknatıs ve kontrol paneli.	26
Şekil 4.1: 40°C, 60°C ve 80°C sentezlenen öncül maddelerin XRD desenleri. (A2-a:40°C, A3-a:60°C ve A4-a:80°C). (Burada: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)	33
Şekil 4.2: 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C'de elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (A1-b:20°C, A2-b:40°C, A3-b:60°C ve A4-b:80°C). (Burada: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)	35
Şekil 4.3: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1-b:0.05/0.1, B3-b:0.2/0.4 ve B5-b:0.8/1.6). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz	

- konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....37
- Şekil 4.4:** C3-b numunesinin XRD deseni. (C3-b: 13.3 M). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4 reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....39
- Şekil 4.5:** Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D5-b: 60 dakika ve D7-b:120 dakika). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....41
- Şekil 4.6:** Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (E1-b:200 rpm, E3-b:1000 rpm, E5-b:1800 rpm). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)43
- Şekil 4.7:** İkinci basamakta 125°C, 150°C ve 200°C’de sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C ve Y4-b:200°C). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Süresi=40 saat olarak sabit tutulmuştur.).....46
- Şekil 4.8:** İkinci basamakta 10 saat, 20 saat, 40 saat, 60 saat ve 80 saatte sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Z1-b:10 saat, Z3-b:40 saat ve Z5-b:80 saat). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Sıcaklığı=80°C olarak sabit tutulmuştur.)48
- Şekil 4.9:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen öncül maddelere ait FT-IR spektrumu. (A2-a: 40°C, A3-a: 60°C ve A4-a: 80°C). (Diğer parametreler; Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)51
- Şekil 4.10:** Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (A1-b: 20°C, A2-b: 40°C, A3-b: 60°C, A4-b: 80°C). (Diğer parametreler; Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....52
- Şekil 4.11:** Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonları değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (B1-b: 0.05/0.1, B3-b: 0.2/0.4, B5-b:

	0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	53
Şekil 4.12:	Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (C3-a: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	54
Şekil 4.13:	Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D5-b:45 dakika, D7-b:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	55
Şekil 4.14:	Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (E1-b:200 rpm, E3-b:1000 rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....	56
Şekil 4.15:	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C ve Y4-b:200°C). (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	57
Şekil 4.16:	Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (Z1-b:10 saat, Z3-b:40 saat ve Z4-b:60 saat) (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	58
Şekil 4.17:	A4-a numunesine ait TEM fotoğrafı. (A4-a:80°C). (Burada: Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	59
Şekil 4.18:	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen (a) A1-b, (b) A2-b, (c) A3-b ve (d) A4-b numunelerine ait TEM fotoğrafları. (Burada: Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	60
Şekil 4.19:	B1-b'ye ait TEM fotoğrafı. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....	61

- Şekil 4.20:** C3-b'ye ait TEM fotoğrafı. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4 reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)62
- Şekil 4.21:** Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) D1-b ve (b) D2-b'ye ait TEM fotoğrafları. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....63
- Şekil 4.22:** Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) E1-b ve (b) E5-b'ye ait TEM fotoğrafları. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....64
- Şekil 4.23:** Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) Y2-b ve (b) Y4-b'ye ait TEM fotoğrafları. (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Süresi=40 saat olarak sabit tutulmuştur.)..... 65
- Şekil 4.24:** Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (a) Z1-b ve (b) Z5-b numunelerine ait TEM fotoğrafları. (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Sıcaklığı=80°C olarak sabit tutulmuştur.) 66
- Şekil 4.25:** Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerin ±20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri. (A1-a: 20°C, A2-a: 40°C, A3-a: 60°C, A4-a: 80°C). (Diğer parametreler; Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)68
- Şekil 4.26:** Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların manyetizasyon eğrileri (a) A1-b numunesi, (b) ±20 kOe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri, (c) ±200 Oe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri. (A1-b: 20°C, A2-b: 40°C, A3-b: 60°C, A4-b: 80°C). (Diğer parametreler; Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)70
- Şekil 4.27:** Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerin manyetizasyon grafikleri. (B1-a: 0.05/0.1, B2-a: 0.1/0.2, B3-a: 0.2/0.4, B4-a: 0.4/0.8, B5-a: 0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, baz

- konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....72
- Şekil 4.28:** Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (B1-b: 0.05/0.1, B2-b: 0.1/0.2, B3-b: 0.2/0.4, B4-b: 0.4/0.8, B5-b: 0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....74
- Şekil 4.29:** Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri. (C1-a: 3.3 M, C2-a: 6.7 M, C3-a: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....75
- Şekil 4.30:** Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (C1-b: 3.3 M, C2-b: 6.7 M, C3-b: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....77
- Şekil 4.31:** Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri (D1-a:5 dakika, D2-a:10 dakika, D3-a:30 dakika, D4-a:45 dakika, D5-a:60 dakika, D6-a:90 dakika, D7-a:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....79
- Şekil 4.32:** Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D3-b:30 dakika, D4-b:45 dakika, D5-b:60 dakika, D6-b:90 dakika, D7-b:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....80
- Şekil 4.33:** Farklı karıştırma hızında sentezlenen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafiği. (E1-b:200 rpm, E2-b:600rpm, E3-b:1000rpm, E4-b:1400 rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= $80^{\circ}C$, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu oranı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.).....82
- Şekil 4.34:** Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (E1-b:200 rpm, E2-b:600 rpm, E3-b:1000 rpm, E4-b:1400

- rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)83
- Şekil 4.35:** Birinci basamakta sentezlenen öncül maddenin ±20 kOe aralığında manyetizasyon grafiği. (Parametreler; Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.).....85
- Şekil 4.36:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ±20 kOe aralığında, (b) ±200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C, Y3-b:175°C, Y4-b:200°C (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)86
- Şekil 4.37:** Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ±20 kOe aralığında, (b) ±200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (Z1-b:10 saat, Z2-b:20 saat, Z3-b:40 saat, Z4-b:60 saat ve Z5-b:80 saat) (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)88

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1:	Demir oksitlerin ve demir oksihidroksitlerin manyetik özellikleri [50].....	15
Tablo 2.2:	Nanoparçacık eldesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin özellikleri [10].	18
Tablo 4.1:	Nikel ferrit nanoparçacıkların birinci basamak sentez şartları.	30
Tablo 4.2:	Nikel ferrit nanoparçacıkların ikinci basamak sentez şartları.	31
Tablo 4.3:	Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	36
Tablo 4.4:	Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	39
Tablo 4.5:	Baz konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunenin d_{XRD} değerleri.....	40
Tablo 4.6:	Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	42
Tablo 4.7:	Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.....	44
Tablo 4.8:	Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.	47
Tablo 4.9:	İkinci basamakta farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.	50
Tablo 4.10:	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri.	60
Tablo 4.11:	Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.	61
Tablo 4.12:	Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.	62
Tablo 4.13:	Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.	63
Tablo 4.14:	Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.	64
Tablo 4.15:	İkinci basamakta farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.....	65
Tablo 4.16:	İkinci basamakta farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.....	67
Tablo 4.17:	Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerin (A1-a: 20°C, A2-a: 40°C, A3-a: 60°C, A4-a: 80°C) manyetik alınganlıkları.	68
Tablo 4.18:	Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.	71

Tablo 4.19: Farklı Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerin (B1-a, B2-a, B3-a, B4-a ve B5-a) manyetik alınganlıkları.	72
Tablo 4.20: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümler sonuçları ve parçacık boyutları.	75
Tablo 4.21: Farklı baz konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerin (C1-a, C2-a ve C3-a) manyetik alınganlıkları.	76
Tablo 4.22: Farklı baz konsantrasyonları kullanılarak elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümler sonuçları ve parçacık boyutları.	78
Tablo 4.23: Farklı sürelerde elde edilen öncül maddelerin (D1-a, D2-a, D3-a, D4-a, D5-a, D6-a ve D7-a) manyetik alınganlıkları.	79
Tablo 4.24: Farklı sürelerde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.	81
Tablo 4.25: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen öncül maddelerin (E1-a, E2-a, E3-a, E4-a ve E5-a) manyetik alınganlıkları.	82
Tablo 4.26: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.	84
Tablo 4.27: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.	87
Tablo 4.28: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.	89
Tablo 4.29: Ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen öncül maddenin sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.....	90
Tablo 4.30: Hidrotermal sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.	92

SEMBOL LİSTESİ

M	Manyetizasyon
M	Net manyetik moment
V	Hacim
H	Manyetik alan
B	Manyetik indüksiyon
μ	Manyetik geçirgenlik
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
χ	Manyetik alınganlık
χ'	Diferansiyel alınganlık
θ	Açı
k_B	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık
μ'	Diferansiyel geçirgenlik
C	Curie sabiti
M_s	Doyum manyetizasyonu
M_r	Kalıcı manyetizasyon
m_s	Bulk fazın manyetik sıcaklığı
H_c	Koersivite
H_s	Doyum alanı
T_c	Curie sıcaklığı
γ	Birim alandaki domain duvar enerjisi
D	Parçacık çapı
D_T	Tek domain boyutu
D_s	Süperparamanyetik boyut
N	Sarım sayısı
d_{hkl}	(hkl) düzlemine ait düzleler arası mesafe
n	Kırınım mertebesi
λ	Dalga boyu
t	Kristal büyüklüğü
χ_i	Başlangıç alınganlığı
σ_{MAG}	Manyetik parçacık boyutunun standart sapması
d_{MAG}	Manyetik parçacık boyutu
ε	Elektromotor kuvveti
Φ	Manyetik akı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca her türlü bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, hoşgörüsünü eksik etmeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmamın tamamında engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım eş danışmanım Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR'a teşekkür ederim.

BAP 2016/147 nolu proje ile numunelerin yapısal analizlerinin yapılmasında destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. Numunelerin XRD ölçümleri ve TEM analizleri için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, UNAM'a, FT-IR ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederim. Manyetik ölçümler için kullanılan VSM cihazının alınmasında 2005K120170 nolu proje ile destek olan Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

Bu tez çalışma süreci boyunca her zaman yanımda olan desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve sevgili eşime sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2016

Şüheda ATMACA

1. GİRİŞ

Çapı 100 nm'den daha küçük nanoparçacıkların üretilmesi ve bu nanoparçacıklardan faydalanma yolları nanoteknolojinin temelini oluşturur. Nanoparçacıkların belli bir kritik boyutun altında madde cinsine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir [1]. Bu kritik boyutta nanoparçacıklar hacimli yapılarından farklı olarak daha kuvvetli, daha hafif ve/veya daha farklı şekilde ısı ve elektriği iletme özelliğine sahiptirler. Nanoparçacıklar, atomları ile ilgili manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşme içine girip girmemesi ve bu etkileşmenin cinsine bağlı olarak çok farklı manyetik özellikler gösterirler [2]. Bu özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar nanoteknolojinin gelişmesine katkı sağlamaktadırlar. Manyetik nanoparçacıklar; biyoteknoloji [3], nanoelektronik aletler [4], nanomanyetik malzemeler [5] ve nanofilmler [6] gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Manyetik nanoparçacıklar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Makroskopik boyutlardan nanoboyutlara inildiğinde yüzey/hacim oranlarının artmasından dolayı nano malzemeler yakıt hücreleri ve pillerde katalizör olarak görev yapabilmektedir [7]. Nanoparçacıklar sahip oldukları manyetik özelliklerden dolayı bazı canlılar tarafından pusula gibi kullanılırlar [8]. Manyetik rezonans görüntüleme, biyomedikal ve ilaç sektöründe ilaç taşıyıcısı olarak da manyetik nanoparçacıklar kullanılmaktadır [9]. Süperparamanyetik nanoparçacıklar dış manyetik alan uygulandığında mıknatıslanırlar, manyetik alan kaldırıldığında ise kalıcı manyetizasyonları kalmaz [10]. Bu özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar biyoteknolojide manyetik ayırma için kullanılırlar [9]. Nanoparçacıklar kemoterapi ve radyoterapiye yardımcı bir tedavi olan hipertermi tedavisinde kullanılırlar. Bu tedavi yönteminde değişen manyetik alana maruz bırakılan nanoparçacıklar ısı yayar. Böylece ısıya sağlıklı doku hücrelerinden daha duyarlı olan tümör hücreleri 41°C'de bozulur [11].

Nikel ferrit nanoparçacıklar; düşük koersiviteye, yüksek doyum manyetizasyonuna, yüksek elektrik direncine sahiptir ve küçük histerisis sergiler [12]. Nikel ferrit nanoparçacıklar bu özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanında

kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları; elektronik, telekomünikasyon, yoğun bilgi depolama olarak sayılabilir [13]. Ayrıca yüksek akım direnci sayesinde manyeto-optik uygulamalar için uygun hale gelirler [14]. Ayrıca süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklar manyetik hipertermiya [15] ve manyetik rezonans görüntüleme [16] demir oksit nanoparçacıklara alternatif olarak kullanılacak nanoparçacıklardır.

Nikel ferrit nanoparçacıklar mikroemülsiyon, termal parçalama, ortak çöktürme ve hidrotermal işlem gibi birçok farklı yöntem ile elde edilebilir. Ortak çöktürme yöntemi kolay ve ekonomik bir yöntem olmasına rağmen nikel ferrit nanoparçacıkların elde edilmesinde tek başına yeterli değildir bu nedenle iki basamaklı sentez yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerde ikinci basamak olarak hidrotermal sentez [17], tavlama [18], kalsinasyon [19] gibi yöntemler kullanılmıştır.

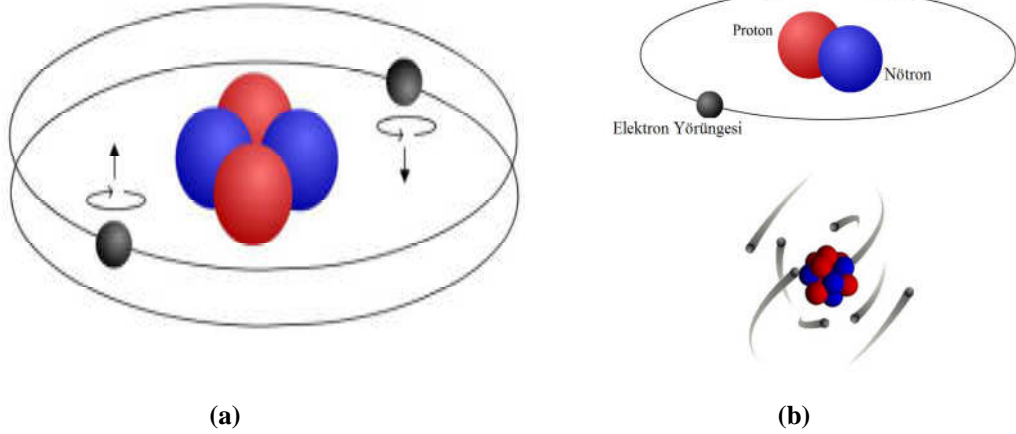
Bu çalışmada amaç, yüksek doyum manyetizasyonuna sahip, süperparamanyetik karakter gösteren nikel ferrit nanoparçacıkları ortak çöktürme ve hidrotermal sentez kullanarak elde etmektir. Nikel ferrit nanoparçacıklar, ortak çöktürme ile elde edilen başlangıç malzemesinden hidrotermal sentezle elde edilmiştir. Sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıklarının yapısal ve manyetik özelliklerini sentez parametrelerine bağlı olarak incelemek amacıyla ortak çöktürme basamağında sıcaklık, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu, baz konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı, hidrotermal sentez basamağında ise reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi çalışılmıştır.

Bu çalışmanın Giriş bölümünde nanoteknoloji, manyetik nanoparçacıklar ve uygulamaları ile nikel ferrit nanoparçacıkların özellikleri ve sentez teknikleri hakkında kısaca bilgi verilmektedir. Kurumsal Bilgi bölümünde, yapılan çalışmada gerekli olan teorik bilgiler ve kavramlar anlatılmaktadır. Deneysel Teknikler bölümünde, nikel ferrit nanoparçacıkların sentezi ve sentezlenen numunelerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bulgular ve Tartışma bölümünde, analiz sonuçları ile bu sonuçların yorumları verilmektedir. Sonuç bölümünde ise elde edilen bulgular özetlenmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları

Madde içerisindeki yüklü parçacıkların hareketi manyetizmanın temel kaynağını oluşturur. Maddenin yapı taşı olan atomun çekirdeğinde proton ve nötronlar, çekirdeğin etrafında ise hareket halindeki elektronlar bulunur. Maddenin manyetik özelliklerinin sebebi atomun yapısındaki elektronların spin ve yörünge hareketleridir. Bir elektronun sahip olduğu net manyetik moment elektronun atom çekirdeği etrafında dönmesinden kaynaklanan manyetik moment ile spin hareketinden kaynaklanan manyetik momentin bileşkesidir [20]. Elektronların spin ve yörüngesel hareketinden kaynaklanan manyetik momentler atomik düzeyde manyetizasyona sebep olurlar [21]. Şekil 2.1’de elektronların çekirdek etrafındaki spin ve yörünge hareketleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Elektronların çekirdek etrafındaki (a) spin ve (b) yörünge hareketleri [2].

Maddenin birim hacimdeki net manyetik momentine manyetizasyon denir:

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

Bu formülde kullanılan sembollerden M manyetizasyonu, m net manyetik momenti ve V maddenin hacmini ifade eder. Manyetik alan (H), hareketli elektrik yükleri tarafından oluşturulur. Manyetik indüksiyon (manyetik akı yoğunluğu, B) ise, manyetik alan tarafından oluşturulur ve manyetik alan içerisine konulmuş olan bir malzemenin alana karşı göstermiş olduğu tepki olarak tanımlanır. Manyetik geçirgenlik (μ), malzemenin uygulanan manyetik alana karşı göstermiş olduğu tepkinin bir ölçüsüdür. H, B ve μ arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi verilebilir [22,23]:

$$B = \mu H \quad (2.2)$$

Madde bir dış manyetik alana maruz kalırsa net manyetik indüksiyon,

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.3)$$

ifadesi ile de verilebilir. Buradan $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am olup boşluğun manyetik geçirgenliğidir.

Malzemelerin manyetik özelliklerinin ayırt edilmesinde manyetik alınganlık (χ) oldukça önemlidir. Manyetik alınganlık (χ), maddelerin uygulanan manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür,

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

ile ifade edilir. Maddelerin manyetik özelliğini belirlemede μ de önemlidir,

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.5)$$

ile ifade edilir. Ayrıca ferromanyetik ve ferrimanyetik maddeler için M ve B'nin H'nin doğrusal fonksiyonu olmadığı durumlarda χ' ve μ' diferansiyel alınganlık ve geçirgenlik aşağıdaki gibi tanımlanır [22,23]:

$$\chi' = \frac{dM}{dH} \quad (2.6)$$

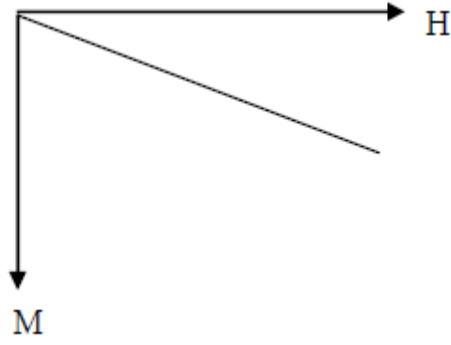
$$\mu' = \frac{dB}{dH} \quad (2.7)$$

2.2 Maddelerde Manyetizma

Malzemenin manyetik özelliği, sahip olduğu atomların manyetik momentlerinin büyüklüğü ile belirlenir. Atomların manyetik momentlerinin kaynağı; elektronların spin hareketi, yörüngesel hareketi ve bir dış manyetik alan etkisiyle elektronların yörüngesel hareketlerindeki değişikliklerdir. Bundan dolayı malzemelerin manyetik davranışlarını aşığıdaki gibi inceleyebiliriz [22]:

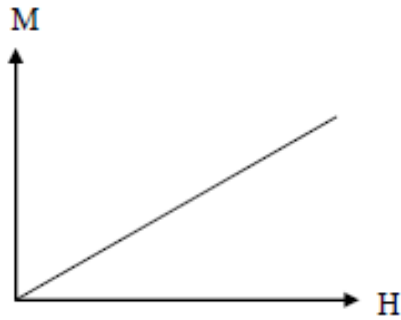
- ✓ Diyamanyetizma
- ✓ Paramanyetizma
- ✓ Ferromanyetizma
- ✓ Antiferromanyetizma
- ✓ Ferrimanyetizma

Diyamanyetizma: Diyamanyetik maddelerin manyetik alınganlıkları Şekil 2.2’de görüldüğü gibi negatif değerdedir ve sıcaklıktan bağımsızdır. Diyamanyetik maddelerin manyetizasyonu uygulanan manyetik alanla Şekil 2.2’de görüldüğü gibi değişir. Dışarıdan uygulanan manyetik alan kaldırılınca madde eski haline geri döner. Faraday yasasına göre, maddeye dışarıdan bir manyetik alan uygulanınca madde içerisindeki elektronlar ivmelenir ve elektromotor kuvvet oluşur. Lenz yasasına göre, ortaya çıkan etki, uygulanan alanı azaltacak yönde olur. Ferromanyetik ve paramanyetik özellik gösteren malzemelerde diyamanyetizma kendisinden daha güçlü olan ferromanyetizma, paramanyetizma gibi etkilerin gölgesinde kalır. Diyamanyetik maddeler kalıcı net bir manyetik momente sahip olmayan maddelerdir. Bu yüzden günlük hayatta geniş bir kullanım alanları yoktur [24]. Diyamanyetik maddelere örnek olarak Cu, Au, Bi gibi yarı metaller, su ve organik maddelerin çoğu verilebilir [22,25].



Şekil 2.2: Diyamanyetik bir malzemenin M-H grafiği [26].

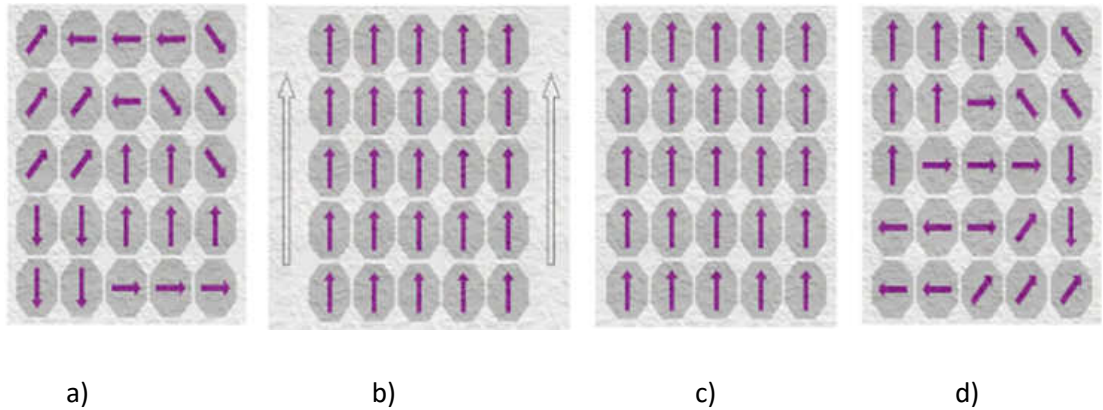
Paramanyetizma: Paramanyetik maddeler iç yörüngeleri tam dolu olmayan serbest atom ve iyonlara sahiptirler. Bu paramanyetik maddelerin atomlarının sürekli bir manyetik momentleri vardır. Ancak dış manyetik alan yokluğunda manyetik momentler madde içerisinde düzensiz sıralandıklarından net manyetizasyonları sıfırdır. Paramanyetik maddeler dışarıdan uygulanan manyetik alan ortandan kaldırılınca eski hallerine geri dönerler. Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlığı pozitif ve çok küçük değere sahiptir. Al, Pt, Na ve W ile lantanitlerin tuzları ve oksitleri ayrıca oksijen paramanyetiktir [22,25]. Paramanyetik maddelerin manyetizasyonu uygulanan manyetik alanla Şekil 2.3'te görüldüğü gibi değişir [26].



Şekil 2.3: Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği [26].

Ferromanyetizma: Weiss'e göre, ferromanyetik bir madde kendiliğinden manyetizasyona sahiptir ve madde içerisinde "domain" denilen bir çok manyetik bölgelerden oluşmaktadır. Manyetik alan olmadığı durumlarda bu domainler net manyetizasyonu sıfır yapacak şekilde yönelirler. Dışarıdan manyetik alan uygulandığında ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu manyetik moment davranışları Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Dış manyetik alan kaldırıldığında ferromanyetik maddelerin manyetik momentlerin bir kısmı hala birbirlerine paralel olarak yönelmeye devam ederler ve kalıcı manyetik özellik kazanırlar [27].

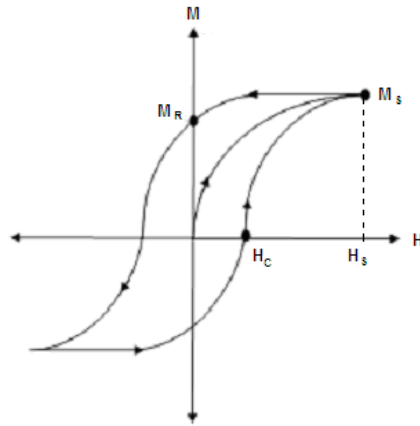
Ferromanyetik bir malzemenin sıcaklığı, Curie sıcaklığını (T_c) olarak bilinen kritik sıcaklığına ulaştığında veya bu değeri geçtiğinde manyetik momentlerin dizilimi düzensizleşir, malzeme mıknatıslanma özelliğini yitir ve madde paramanyetik hale gelir. Curie sıcaklığının altında manyetik momentler yönelmiş halde bulunur ve malzeme ferromanyetikdir. Fe, Ni, Co ve Dy sahip oldukları Curie sıcaklığının altında ferromanyetik maddelerdir [22,24]. Ferromanyetik maddelerin alınganlığı pozitif ve çok büyük değere sahiptir.



Şekil 2.4: Dışarıdan uygulanan manyetik alan sonucunda ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu manyetik momentlerin davranışlarının şematik gösterimi a) H uygulanmadan önce, b) ok yönünde H uygulanırken, c) T_c geçiş sıcaklığının altında H kaldırıldığında, d) T_c geçiş sıcaklığının üstünde H kaldırıldığında [28].

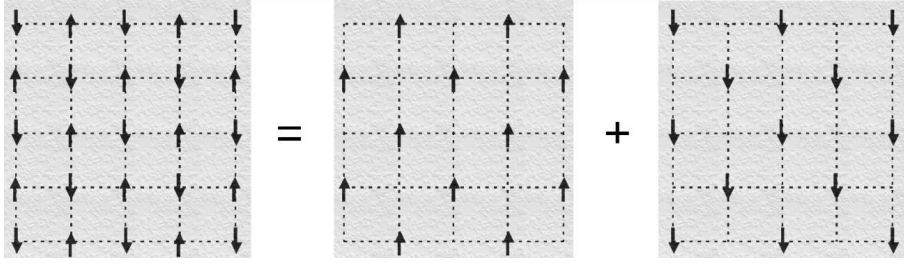
Manyetik malzemelerin manyetik karakterizasyonunu yapabilmek için histeresis eğrilerinin yorumlanması önemli bir rol oynamaktadır [29]. Şekil 2.5’de ferromanyetik bir maddeye ait histeresis eğrisi görülmektedir.

Ferromanyetik malzemeye bir dış manyetik alan uygulandığında manyetik momentler alan yönünde dizilir ve maksimum manyetizasyona ulaşılır. Bu kritik değere doyum manyetizasyonu adı verilir ve M_s ile gösterilir [30]. Manyetik alan ortadan kaldırıldığında kalan manyetizasyon kalıcı manyetizasyondur ve M_r ile gösterilir. Manyetik alan uygulandıktan sonra doyuma ulaşmış malzemenin sahip olduğu manyetizasyon değerini sıfıra indirmek için ters yönde uygulanan manyetik alana ise koersivite denir ve H_c ile gösterilir [31]. Doyum alanı tüm manyetik momentlerin uygulanan manyetik alan doğrultusunda yönelmesi için gerekli manyetik alandır ve H_s ile gösterilir [22-26].



Şekil 2.5: Ferromanyetik bir maddeye ait histeresis eğrisi [32].

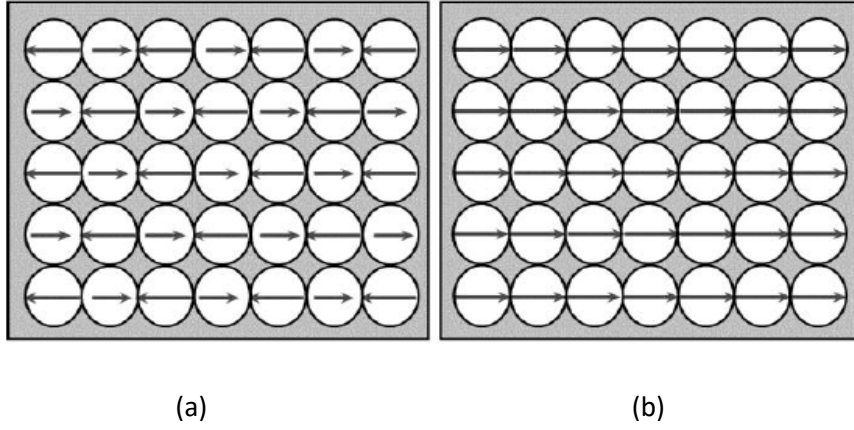
Antiferromanyetizma: Antiferromanyetik malzemenin manyetik momentleri zıt yönlü fakat eşit büyüklüktedir. Manyetik alan yokluğunda net manyetizasyon sıfırdır. Antiferromanyetik malzemenin manyetik momentleri antiparalel halde bulunan iç içe iki alt örgüden oluşmuş gibidir. Şekil 2.6’de farklı iki alt örgüye sahip antiferromanyetik malzemenin yapısı gösterilmiştir [33].



Şekil 2.6: Farklı iki alt örgüye sahip antiferromanyetik yapısı [34].

Antiferromanyetik maddelerin manyetik alınganlığı sıcaklığa bağımlı, küçük, pozitif değere sahiptirler [28]. Antiferromanyetik maddeler; Neel geçiş sıcaklığının üstünde paramanyetik, Neel geçiş sıcaklığının altında ise antiferromanyetiktir [22,34]. Cr, Mn antiferromanyetiktir [34].

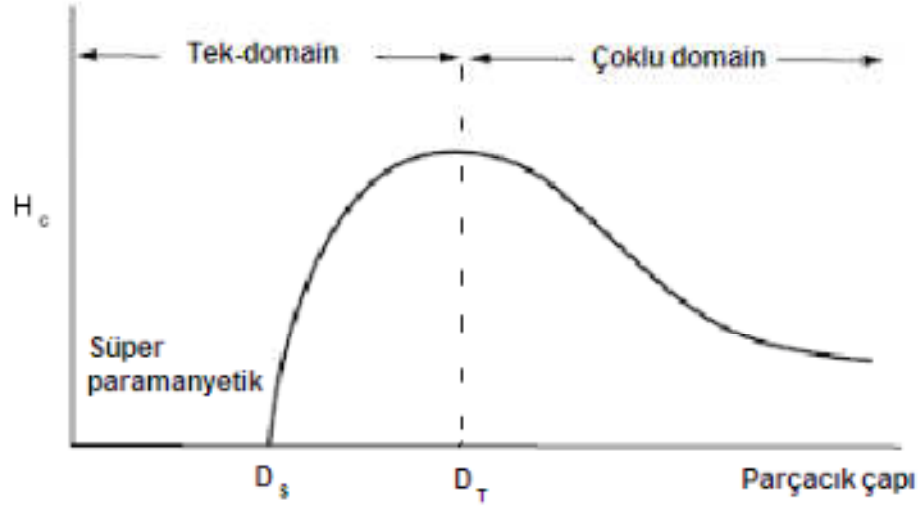
Ferrimanyetizma: Ferrimanyetizmanın antiferromanyetizmanın özel bir durumu oluşu söylenebilir. Antiferromanyetik gibi içi içe iki manyetik örgü içerir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi farklı büyüklükte ve zıt yönlerde yönelmiş manyetik momentlere sahiptir. Ferrimanyetik malzeme yapısındaki manyetik momentler farklı büyüklüklere sahiptir bu yüzden net bir manyetizasyon gözlemlendiği söylenebilir. Örneğin NiFe_2O_4 ’te Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyonları mevcuttur. Bu iyonların manyetik momentleri antiferromanyetizmada olduğu gibi antiparalel sıralanır fakat farklı büyüklükte olduğu için net manyetizasyon sıfır değildir. Ferrimanyetik malzemeler yüksek elektrik direnci ve manyetik geçirgenlik değerine sahiptir. Bazı ferrimanyetik malzemeler; $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ [M:Fe,Mn,Ni,Co,Zn,Mg], $\text{BaO.6(Fe}_2\text{O}_3)$ bileşikleri olarak sıralanabilir [22,24,35].



Şekil 2.7: Ferrimanyetik bir malzemede manyetik momentlerin a) H uygulanmadan önce b) H uygulandıktan sonraki dizilimleri [36].

2.3 Nanoparçacık Manyetizması

Buraya kadar olan bölümde makro boyuttaki maddelerin manyetik özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Maddelerin manyetik özellikleri belirlenirken maddelerin manyetik momentlerinin büyüklükleri, alınganlık, geçirgenlik gibi kavramların etkili olduğu görülmüştür. Makro boyuttan nano boyuta inildikçe parçacık farklı davranışlar ortaya koyar [36]. Malzemeler içerisindeki parçacıkların boyutları, parçacıkların manyetik dizilimleri ve birbirleriyle olan etkileşimleri nano boyuttaki parçacıkların manyetik özelliklerini belirlemede etkilidir. Şekil 2.8’de malzemenin koersivitesinin parçacık çapına göre nasıl değiştiği görülmektedir [37].

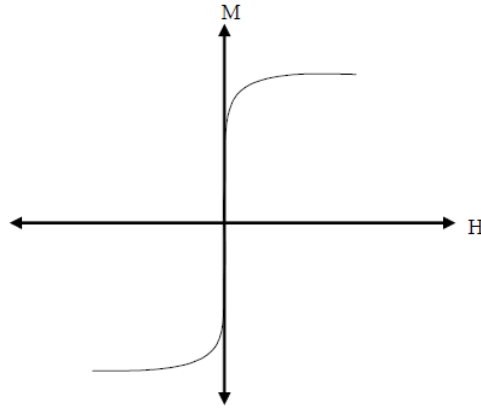


Şekil 2.8: H_c 'ye karşı parçacık çapı (D_s : Süperparamanyetik boyutu, D_T : Tek domain boyutu) [25].

Ferromanyetik malzemelerin atomik manyetik momentleri birbirine paralel olarak sıralanmış bir şekilde domain adı verilen bölgeler içerisinde bulunur. Şekil 2.8'de "Çoklu domain" olarak adlandırılan bölgede bir nano parçacık içerisinde birden fazla domain vardır. Çoklu domain bölgesinin manyetik özellikleri bölge içerisinde bulunan domainlerin ortak davranışları ile belirlenir [37]. Malzemenin boyutu küçüldükçe, yapı içerisinde artık domain duvarları oluşmaz ve sadece tek domain bulunur [24]. Tek domainli yapıda tüm manyetik momentler aynı yönde yönelerek parçacık manyetizasyonunu oluşturur ve dış alan altında bir bütün olarak hareket ederler. Bu durumda dış alan sıfır olduğunda bile nanoparçacığın manyetizasyonu doyum değerine yakındır ve bu nedenle görülen histeresis daha geniş, dolayısıyla koersivite yüksek olur. Parçacık boyutunun daha da küçülmesiyle süperparamanyetik parçacık boyutu sınırından sonra histeresinin aniden ortadan kalktığı ve koersivitenin sıfırlandığı gözlenir (Şekil 2.8). Kritik boyut olan tek-domain boyutu D_T ile, süperparamanyetik parçacık boyutu D_s ile gösterilmiştir.

2.4 Süperparamanyetizma

Manyetik parçacığın boyutları küçüldükçe, parçacık boyutu kritik bir seviyeye düşer ve manyetik malzeme yalnızca tek domaine sahip olur [21,38]. Tek domaine sahip parçacıklarda domain içindeki bütün spinler aynı yönde sıralanmıştır ve domain duvarı yoktur. Bu malzemelere manyetik alan uygulanınca domain içindeki spinleri alan yönünde yönlendirmek daha zordur. Bu yüzden yüksek H_c gözlenir [22,25]. Eğer parçacık boyutu daha da küçülürse parçacık süperparamanyetik özellik kazanır yani M_r ve H_c göstermez. Dış manyetik alan uygulandığında doyuma gider fakat manyetik alan kaldırıldığında eski haline döner. Ferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerde dış manyetik alan kaldırıldığında malzeme M_r gösterir. Paramanyetik ve süperparamanyetik maddelerde ise, uygulanan dış manyetik alan kaldırıldığı zaman M_r gözlenmez. Süperparamanyetik yapılar paramanyetikler gibi M_r ve H_c göstermemesine rağmen süperparamanyetikliği paramanyetiklikten ayıran en önemli özellik süperparamanyetik maddelerin nispeten düşük alanlarda doyuma ulaşmasıdır [7]. Şekil 2.9'da süperparamanyetik bir malzemeye ait manyetizasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 2.9: Süperparamanyetik malzemeye ait tipik manyetizasyon eğrisi [25].

Süperparamanyetik maddelerin özelliği H_c değerinin sıfır olmasıdır. Yani, dış manyetik alan kaldırıldığında spinlerin sahip olduğu termal enerji, spinlerin tekrar

serbest düzenlenmesini sağlar. Spinlerin termal enerjisi azaldığı zaman yani sıcaklık düştükçe belli bir kritik sıcaklığın altında malzeme tekrar bir H_c gösterir. Bu limit sıcaklığa, 'bloklama sıcaklığı' denir.

2.5 Nikel Ferrit ($NiFe_2O_4$) Yapısı ve Özellikleri

Spinel ferrit parçacıkları MFe_2O_4 [M=iki değerli metal iyonu örneğin; Fe, Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu v.b] yapısal formülüne sahip manyetik malzemelerdir. Tablo 2.1'de demir oksitlerin ve demir oksihidroksitlerin manyetik özellikleri verilmiştir.

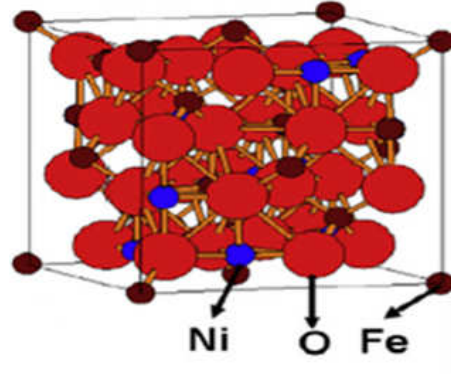
Spinel ferritler yaygın olarak kullanılan manyetik oksitlerdir. Sahip oldukları manyetik, elektrik ve optik özellikleri nedeniyle çeşitli kullanım alanları vardır [12]. Örneğin; spinel ferritler gaz algılama uygulamalarında [39], katalizörlerde [40], dokulara ilaç enjekte etmede [41] ve mikrodalga cihazlarda [42] kullanılırlar. Spinel ferritler yüksek manyetik geçirgenlik, yüksek elektrik direnci ve yüksek frekanslı elektro-manyetik dalga yayılımı gibi özelliklerinden dolayı birçok teknolojik uygulamalarda kullanılırlar.

Parçacık boyutuna göre spinel ferritlerin özellikleri değişebilir. Nano ferritlerin yüzey/hacim oranı büyük olduğundan hacimli yapılarından farklı özelliklere sahiptir [43-45]. Bu yapıya uyan en güzel örneklerden biri yumuşak manyetik malzeme olan nikel ferrit ($NiFe_2O_4$)'tir [46].

Bulk nikel ferrit ters spinel kübik yapıya sahiptir [47]. Kristal yapısı, birim hücrede 32 O^{2-} , 8 Ni^{+2} ve 16 Fe^{+3} iyonu içeren yüzey merkezli kübik yapıdadır. Oksijen iyonları 64 tetrahedral (A) bölge ve 32 octahedral (B) bölgeyi oluşturur. Bu bölgeler 24 tane katyon (8 Ni^{+2} ve 16 Fe^{+3}) tarafından işgal edilir. Ters spinel nikel ferrit nanoparçacıkların A bölgeleri tamamen Fe^{+3} iyonları tarafından işgal edilir ve B bölgeleri Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyonları tarafından doldurulur [12]. Bu durumda bileşik aşağıdaki gibi ifade edilir [46]:



Spinel yapısı içerisinde manyetik sıralaması ferrimanyetiktir. Tetrahedral bölgedeki Fe^{+3} ve octahedral bölgelerdeki Ni^{+2} iyonlarının manyetik momentleri antiparaleldir [48]. Şekil 2.10'de nikel ferritte ait kristal yapı gösterilmektedir [49].



Şekil 2.10: Nikel ferritin kristal yapısı [50].

Nano boyuttaki nikel ferrit düşük koersivite, yüksek doyum manyetizasyonu ve yüksek elektrik direncine sahiptir [12]. Nanokristal halde bulunan nikel ferritler doğada bol bulunması nedeniyle çok yönlü ve teknolojik yönden kullanışlıdır. Örneğin; yüksek akım direnci sayesinde manyeto-optik uygulamalar için uygun hale gelirler [14]. Nikel ferrit sahip olduğu manyetik özellikler ve yüksek akım direnci ile güç transformatörleri için iyi bir çekirdek malzemesi yapmak için kullanılırlar [51,52]. Ayrıca elektronik ve manyetik özelliklerinden dolayı ileri teknolojik uygulamalar olan manyetik ferroakışkanlar, yoğun bilgi depolama sistemi ve yüksek frekanslı sistemlerde kompozit malzeme elde edilmesinde uygundur [53]. Nikel ferrit histerisis kaybının neredeyse sıfır olmasından dolayı elektronik ve telekomünikasyon alanlarında kullanılan bir malzemedir [13,54].

Tablo 2.1: Demir oksitlerin ve demir oksihidroksitlerin manyetik özellikleri [50].

Mineral	Kompozisyon	Manyetik Düzen	Curie/Neel sıcaklığı (°C)	M _s (Oda sıcaklığında) (Am ² /kg)
Oksitler				
Magnetit	Fe ₃ O ₄	Ferrimanyetik	575-585	90-92
Hematit	α-Fe ₂ O ₃	Çapraz AFM	675	0.4
Maghemit	γ-Fe ₂ O ₃	Ferrimanyetik	~600	~80
Trevorit	NiFe ₂ O ₄	Ferrimanyetik	585	51
Oksihidroksitler				
Geohit	α-FeOOH	Antiferromanyetik	~120	<1
Lepidokrosit	γ-FeOOH	Ferrimanyetik	~196	-
Feroksihit	δ-FeOOH	Antiferromanyetik	~180	<10

2.6 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri

Nikel ferrit nanoparçacıkları üretmek için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; mikroemülsiyon [55], termal parçalama [56], ortak çöktürme [39], hidrotermal sentez [40] gibi yöntemlerdir. Bu kısımda bu tekniklere ait genel bilgi verilecektir.

2.6.1 Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar yağ ve su karışımından oluşan termodinamik olarak kararlı, optik olarak izotropik, tek faz görünümlü birbiri ile karışmayan iki sıvının oluşturduğu saydam sistemlerdir [1]. Mikroemülsiyonlarda su içerisinde yağ mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlacıklara “misel”, yağ içerisinde su mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlacıklara ise “ters misel” denir [2]. Mikroemülsiyon yönteminde oluşturulan çözeltide yağ fazı hekzan, heptan, tolüen

gibi organik çözücülerle oluşturur. Sulu çözelti kısmında ise sodyum hidroksit (NaOH), amonyum hidroksit (NH₄OH) gibi çöktürücüler bulunmaktadır.

Mikroemülsiyon ile manyetik nanoparçacıklar sentezlenirken nanoparçacıkların parçacık boyutları, dağılımları ve kristal durumları iyi bir şekilde kontrol edilebilir. Termal parçalama ve ortak çöktürmeye göre mikroemülsiyon ile daha az ürün elde edilir. Yeterli miktarda parçacık sentezi için çok miktarda çözücüye ihtiyaç vardır.

2.6.2 Termal Parçalama

Küçük boyutta, monodispers süperparamanyetik nanoparçacıklar organik bazlı bir yöntem olan termal parçalama ile sentezlenebilmektedir [10]. Termal parçalama yöntemi ile yüksek kaynama noktalı organik çözücüler içinde monodispers nanoparçacıklar sentezlenir [57]. Öncül madde olarak asetilasetonat, metal kupferronat veya karbonil kullanılabilir. Sentezlenen nanoparçacıklar organik çözücülerde (hekzan ve tolüen) dispers olurlar [57]. Termal parçalama ile sentezlenen nanoparçacıkların parçacık boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek için kullanılan çözücünün cinsi, reaksiyon süresi, kullanılan öncül madde ve miktarı etkilidir.

2.6.3 Ortak Çöktürme

Ortak çöktürme manyetik nanoparçacık sentezlemek için kullanılan çeşitli sentez tekniklerinden birisidir. Ortak çöktürme tekniği ile etkili, basit ve ekonomik bir yolla nanoparçacık sentezi gerçekleştirilir [5]. Ortak çöktürme tekniği oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Ortak çöktürme ile daha kısa sürede ve çok miktarda nanoparçacık sentezlenebilir [57].

Ortak çöktürme yöntemi ile nanoparçacıklar iyonlarının bazik ortamda güçlü bir karıştırma altında çöktürülmesiyle elde edilir [57]. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ortamın pH'ı 8 ile 14 arasında olmalıdır. Ortak çöktürme

sırasında son ürün elde edilen dek birçok ara basamak gerçekleşebilir [19]. NiFe₂O₄ nanoparçacıkların sentezinde ara reaksiyonlar;



olarak verilir. Reaksiyonlar bu ara fazlar üzerinden yürür. Ortak çöktürme yönteminin en büyük avantajı bol miktarda nanoparçacık sentezlenebilmesidir. Fakat parçacık boyut kontrolü sınırlıdır. Bu yöntemde kristallerin oluşumu iki aşamada gerçekleşmektedir [57,58]. Birinci aşamada nanoparçacık çekirdekleri oluşmaya başlar. İkinci aşama olan büyümede ise çekirdekler büyür ve kristaller meydana gelir. Nikel ferrit nanoparçacıklarının monodispers olarak sentezleyebilmek için bu iki aşama birbirinden ayrılmalıdır [59]. Bu durum parametrelerin kontrolü ile sağlanabilir. Ortak çöktürme yönteminde kullanılan parametrelerden bazıları; reaksiyon sıcaklığı, toplam iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi olarak sayılabilir [1].

2.6.4 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez normal şartlar altında suda çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristalleştirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında yapılan kimyasal bir reaksiyon olarak tanımlanır [60].

Hidrotermal sentezin avantajları arasında yüksek reaktivite, az hava ve çevre kirliliği ve düşük enerji harcama sayılabilir. Hidrotermal yöntem nanoparçacık sentezinde az kullanılmasına rağmen oldukça kaliteli nanoparçacık elde edilmesini sağlar. Hidrotermal sentezde kullanılan parametreler reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, metal kaynağı, kabın doluluğu en önemli parametrelerdir. Bu parametreler nanoparçacığın kristal yapısını ve saflığını etkileyebilmektedir [60].

Nanoparçacık elde etmede kullanılan yöntemlerin özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Nanoparçacık eldesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin özellikleri [10].

Metodlar	Sentez	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Periyodu	Çözücü	YüzeY Aktif Ajan	Boyut Dağılımı	YüzeY Kontrol	Ürün Miktarı
Ortak Çöktürme	Basit, çevre şartlarında	20-90	Dakikalar	Su	Gerekli, reaksiyon esnasında yada reaksiyon dan sonra	Görece Dar	İyi değil	Yüksek
Termal Parçalama	Komplike, inert atmosferde	100-320	Saatler, günler	Organik Çözücü	Gerekli, reaksiyon esnasında	Çok Dar	Çok İyi	Yüksek
Mikroemülsiyon	Komplike, çevre şartlarında	20-50	Saatler	Organik Çözücü	Gerekli, reaksiyon esnasında	Görece Dar	İyi	Düşük
Hidrotermal Sentez	Basit, yüksek basınçta	220	Saatler, günler	Su Ethanol	Gerekli, reaksiyon esnasında	Çok Dar	Çok İyi	Orta

Çalışmamızda birinci aşamada ortak çöktürme yöntemi kullanılarak öncül madde elde edilmiş, ikinci aşamada ise öncül madde kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ile nanoparçacıklar elde edilmiştir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölümde nikel ferrit nanoparçacıklarını sentezlemek için kullanılan sistemler ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için kullanılan teknikler anlatılmaktadır. Nikel ferrit nanoparçacıklarını sentezlemek için birinci basamakta ortak çöktürme yöntemi ikinci basamakta ise hidrotermal işlem kullanılacaktır. Bunun için kullanılan sistemler ve kimyasal maddeler bu bölümde verilecektir. Ardından elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılan sistemler anlatılacaktır. Nanoparçacıkların yapısal özelliklerini incelemek için X-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) kullanılmıştır. Nanoparçacıkların parçacık boyutu geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM) ile belirlenmiştir. Sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıklarının manyetik karakterizasyonu titreşimli numune magnetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) ile yapılmıştır.

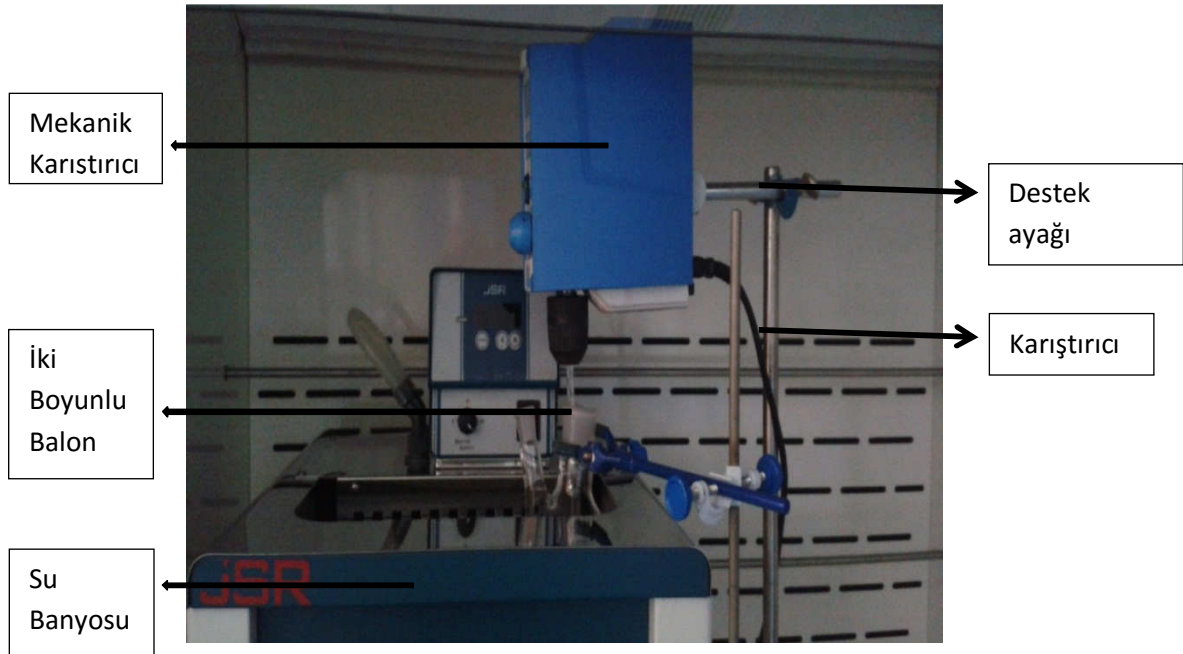
3.1 Ortak Çöktürme ve Hidrotermal İşlem ile Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Nikel ferrit nanoparçacıklarının sentezi için birinci aşamada açık hava ortamında ortak çöktürme yöntemi ile yapılmıştır. Ortak çöktürme için kullanılan sistem 50-2000 rpm karıştırma aralığında çalışan VELP Scientifica marka mekanik karıştırıcı, cam karıştırma ucu, 250 ml'lik iki boyunlu balon ile mekanik karıştırıcı ve balon için sabitleyici ayaklardan oluşmaktadır. Sisteme ait bir fotoğraf Şekil 3.1'de verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda çalışmak için balon sirkülasyonlu su banyosu içine yerleştirilir.

Sentez için nikel (II) klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen > %97), demir(III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich > %99) ve amonyak çözeltisi (NH_4OH , Merck 25%) kullanılmıştır.

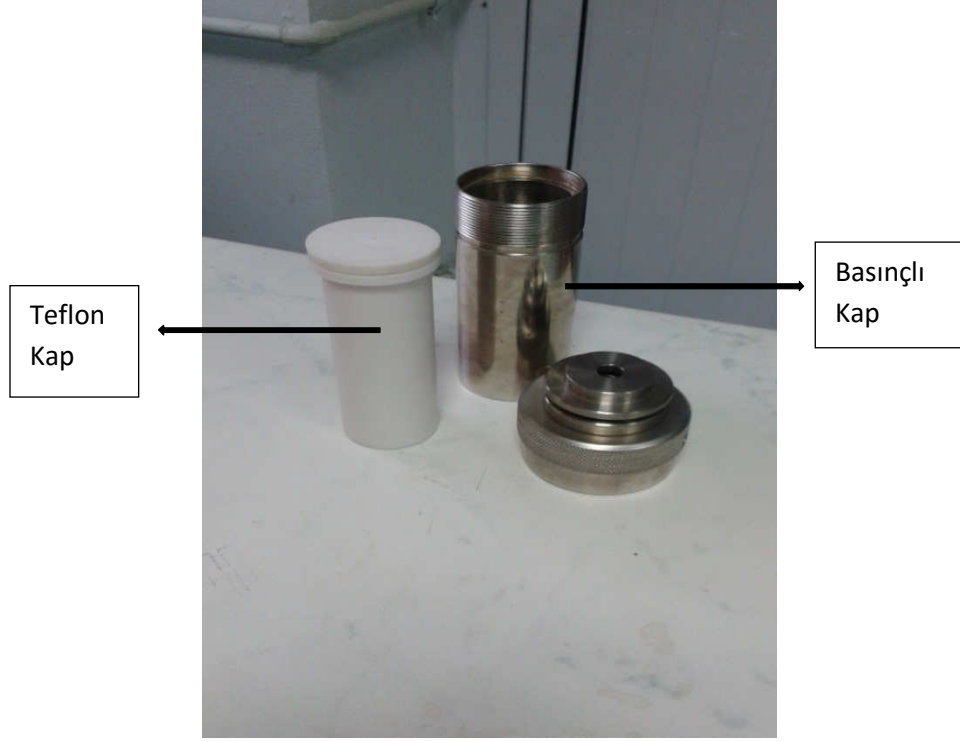
Su banyosu istenilen sıcaklık değerine ayarlanıp ısınması için çalıştırılır. Su banyosu sıcaklık değerine ulaştıktan sonra deney düzeneği kurulur ve karıştırıcının hızı ayarlanır.

İstenilen miktarda tartılan (Sartorius marka GD603-OCE model 4 hane duyarlıklı terazi ile) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nın çözeltisi hazırlanarak balona alınır. İstenilen değerdeki sıcaklık ve karıştırma hızına ulaşıldıktan sonra amonyak çözeltisi hızlıca tek seferde karışıma ilave edilir. Reaksiyon süresi bittikten sonra balon içerisindeki ürünün bir kısmı kurutulmak üzere ayrılır. Diğer kısmı ise ikinci aşama olan hidrotermal işlem için kullanılır.



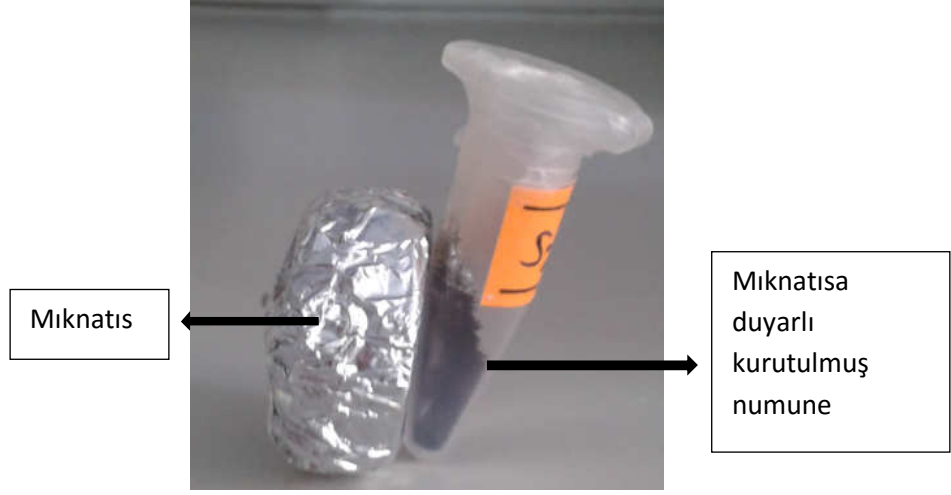
Şekil 3.1: Ortak çöktürme ile öncül madde sentezinde kullanılan sistemin fotoğrafı.

İkinci aşamada ise ortak çöktürme sonucu elde edilen öncül maddeden 15 ml alınıp Şekil 3.2'de görülen teflon reaksiyon kabına konulur ve kapağı kapatılır. Daha sonra bu teflon kap Şekil 3.2'de görülen paslanmaz çelikten üretilmiş basınca dayanıklı kabın içerisine yerleştirilip istenilen sıcaklıkta Nüve marka FN 055 model programlı etüvde istenilen sürede reaksiyon gerçekleştirilir.

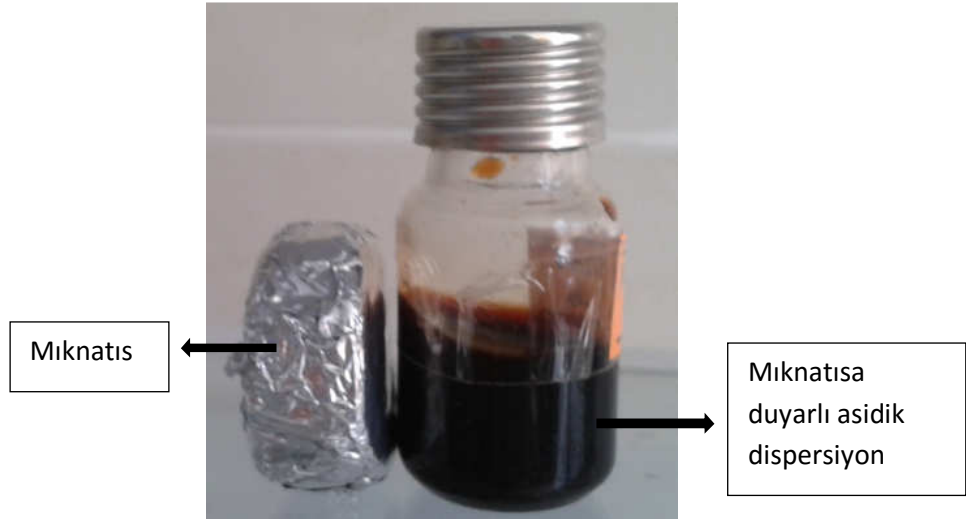


Şekil 3.2: Hidrotermal işlem için kullanılan teflon iç kap ve paslanmaz çelik basınçlı kap.

Reaksiyon süresi bittikten sonra reaksiyon kabı yaklaşık 4 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilir. Soğuyan numunenin üst fazı ayrıldıktan sonra koyu kahverengi renkli elde edilen numune kuruması için 70°C’de etüve alınır. Şekil 3.3’te reaksiyon sonucunda kurutulmuş numuneye ait fotoğraflar görülmektedir. Kurutulmuş numune XRD, FT-IR ve VSM ile analizler yapmak için kullanılmıştır. TEM analizi için 2.0 M HClO₄ çözeltisi ile Massart’ın çalışmasında [61] olduğu gibi asidik dispersiyonları hazırlanmıştır. Şekil 3.4’de elde edilen asidik dispersiyona bir örnek görülmektedir.



Şekil 3.3: Reaksiyon sonrası kurutulmuş numune.



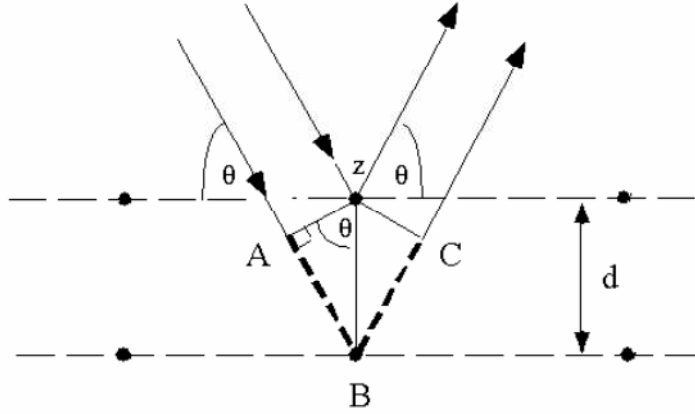
Şekil 3.4: Elde edilen nanoparçacıkların asidik dispersiyonu.

3.2 X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD) kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Kristal üzerine gönderilen sürekli bir X-ışını demeti kristal içinde kırınıma uğrar. Kırınıma uğrayan ışına belirli doğrultuda hareket eder. Bu

doğrultuda yansıyan dalgalar arasında yapıcı girişimi oluşturur. Şekil 3.5'te kristal düzlemlen yansıyan X-ışınları gösterilmiştir. Yapıcı girişim sadece Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelir [62,63]. Bragg denklemi:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad n=1,2,3\dots \quad (3.1)$$



Şekil 3.5: Kristal düzlemlen yansıyan X-ışınları [10].

Denklem 3.1'de d_{hkl} kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ gönderilen ışının düzlemlen yaptığı gelme açısı, n kırınımın mertebesi, λ gönderilen ışının dalgaboyudur [34,64]. Yansımanın gerçekleştiği kristal düzlemine ait kristal büyüklükleri Scherrer formülü ile bulunur:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada t kristal büyüklüğü, B incelenen düzleme ait pikin yarı yükseklikteki pik genişliği, θ incelenen düzleme ait pikin ortaya çıktığı açının yarısıdır [64].

Bu çalışmada nanoparçacıkların XRD ölçümleri, Bilkent Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü'nde (UNAM) bulunan Philips PANalytical's X'Pert PRO marka XRD cihazı ile yapılmıştır. Ölçüm için Bölüm 3.1'de anlatıldığı gibi kurutularak toz halde elde edilen numuneler kullanılmıştır. Toz numuneler nikel ferrite ait karakteristik piklerin görüldüğü 20° - 80° aralığında 0.15406 nm dalgaboylu CuK_α ışını ile taranmıştır. Kristal boyutu hesapları Scherrer eşitliği kullanılarak XRD desenlerinde görülen en şiddetli pike göre yapılmıştır.

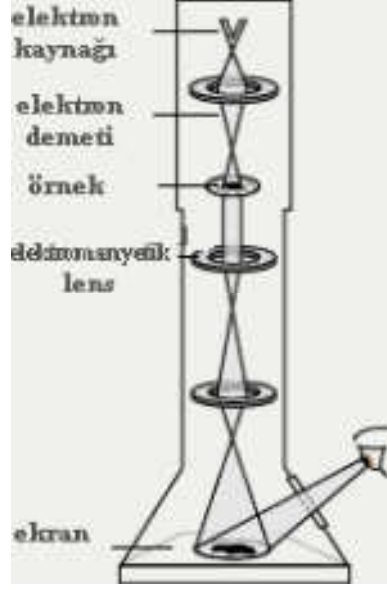
3.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Spectroscopy, FT-IR), bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu yöntemde, incelenen moleküller sahip oldukları bağlara özgü titreşim enerjilerine eşit enerjili IR ışınlarını soğurur. Bu yöntem ile molekül bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri belirlenir. Bu nedenle FT-IR spektroskopisi malzemeyi karakterize etmede kullanışlı bir yöntemdir [65]. Matematiksel Fourier dönüşüm spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlük spektrumlar elde edilir [66].

Bu çalışmada, numunelerin FT-IR analizleri için Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. FT-IR ölçümleri $1300-370\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılmıştır. Ölçümler disk haline getirilen katı numunelerle yapılmıştır. Yardımcı malzeme olarak KBr kullanılmıştır. Disk hazırlamak için önce numune iyice ezilerek toz haline getirilir ve buna KBr eklenir. Homojen hale getirilen bu karışımdan uygun miktar alınıp preslenir ve ölçüm için kullanılacak olan disk elde edilir.

3.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu

Geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM); parçacık boyutlarının ve şekillerinin bulunması ile ilgili olarak kullanılmakla birlikte kristal yapı tayininde de kullanılabilir. TEM, ışık mikroskobuyla aynı prensipte çalışır. Ancak TEM'de ışık yerine elektronlar kullanılır. Her iki sistem de çıplak gözle görülmeyen cisimleri büyütme için kullanılır [67]. TEM'de elektronların de Broglie dalga boyuna sahip olmasından dolayı yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilir. Bu özelliğinden dolayı TEM fizik, kimya, biyoloji gibi birçok bilim dalında kullanılan bir cihazdır [67,68]. TEM'in şematik gösterimi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: TEM'in şematik gösterimi [10].

Bu çalışmada numunelerin TEM analizi, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, UNAM' da bulunan FEI Tecnai G2F30 marka TEM ile yapılmıştır. TEM analizi için numunelerin seyreltik dispersiyonu grid üzerine damlatılarak kurutulmuştur. Elde edilen TEM fotoğraflarındaki parçacıkların boyutları ImageJ programı ile ölçülmüştür.

3.5 Titreşimli Numune Magnetometresi

Titreşimli numune magnetometresi (vibrating sample magnetometer, VSM) ile incelenen malzemenin manyetik özelliklerini gösteren manyetizasyon eğrisi elde edilmektedir.

VSM sistemini oluşturan düzenek güç kaynağı ve kontrol paneli ile titreşim ünitesi, elektromıknatıs ve bunlara bağlanmış bir bilgisayardan oluşur. VSM'in fotoğrafı Şekil 3.7'de verilmiştir.

VSM, Faradayın indüksiyon kanununa göre çalışır. Bu kanuna göre bir kapalı devredeki manyetik akı değişimi, devrede bir indüksiyon elektro motor kuvveti

(e.m.k.) oluşturur. Buna göre üzerinden akım geçen bir bobinin oluşturduğu indüksiyon e.m.k.'sı;

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

İle verilir. Φ manyetik akı ve N manyetik akının geçirdiği bobinin sarım sayısıdır.

İndüksiyon e.m.k.'nın oluşabilmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekir. Manyetik akı değişimi için değişen manyetik alan uygulamak veya manyetik alana konan numunenin titreşmesi gerekir. VSM'in çalışma prensibi, manyetik alanda titreşen numunenin manyetik akı değişimi oluşturması ve bu manyetik akı değişimi sonucu oluşan indüksiyon e.m.k.'nın ölçülmesine dayanır. İndüklenen e.m.k. titreşen numunenin manyetizasyonu ile orantılı olduğundan bu yöntemle numunenin manyetizasyonu ölçülebilir.



Şekil 3.7: VSM'in titreşim ünitesi, elektromıknatis ve kontrol paneli.

Bu çalışmada ölçümler için kullanılan elektromıknatis ± 20 kOe manyetik alan aralığında çalışabilmektedir. Numune titreştiricinin titreşim frekansı 75 Hz'dir. Bu çalışmada, nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan ADE EV9 model VSM ile yapılmıştır.

Süperparamanyetik nanoparçacıkların manyetik boyutları Chantrell ve ark. [69] yaklaşımı kullanılarak hesaplanabilir. Parçacık boyutu (d_{MAG}) ve standart sapma (σ_{MAG}) sırasıyla;

$$d_{MAG} = \sqrt[3]{\left[\frac{18k_B T}{\pi m_s} \sqrt{\frac{\chi_i}{3M_s H_0}} \right]} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{MAG} = \frac{1}{3} \sqrt[2]{\left[\ln \left(\frac{3\chi_i H_0}{M_s} \right) \right]} \quad (3.5)$$

denklemleri ile hesaplanır [70]. Burada m_s ve M_s sırasıyla hacimli fazın ve manyetik nanoparçacıkların doyum manyetizasyonudur. Nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik boyutlarının hesaplanmasında m_s değeri 50.2 (emu/g), yoğunluk 5.28 g/cm³ [71] olarak alınmıştır. χ_i başlangıç alınganlığıdır ve $\chi_i = \langle dM|dH \rangle_{H \rightarrow 0}$ şeklinde hesaplanır. H_0 ise M ile 1/H'in doğrusal ilişkisinin olduğu yüksek alanlarda M'in sıfıra ekstra polasyonu ile bulunur [72]. k_B Boltzman sabiti ve T sıcaklığı 298.15 K'dır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların yorumları yer almaktadır. Ortak çöktürme ile açık hava ortamında elde edilen öncül madde kullanılarak hidrotermal işlem ile sentezlenen süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri ile parçacık boyutları sentezi etkileyen parametrelere bağlı olarak incelenmiştir.

4.1 Süperparamanyetik Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklarının sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların öncül maddesi açık hava ortamında ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve daha sonra ikinci aşamada hidrotermal işlem ile süperparamanyetik nanoparçacıklar elde edilmiştir. Her iki aşamada da süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri Bölüm 3'te verilen teknikler kullanılarak incelenmiştir.

4.1.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Sentez Şartları

Süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların sentezi ortak çöktürme ve hidrotermal sentez olmak üzere iki basamaktan oluşmaktadır.

4.1.1.1 Ortak Çöktürme ile Öncül Madde Sentezi

Süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların öncül maddesi birinci aşamada ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Birinci basamaktaki sentez parametrelerinin son ürün olan nikel ferrit nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkisini araştırmak amacıyla; reaksiyon sıcaklığı, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu,

baz konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı çalışılmıştır. Bu kısımda ikinci basamağın sentez şartları 150°C ve 40 saat olarak sabit tutulmuştur.

İlk parametre olan sıcaklık parametresi için ortamın sıcaklığı sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak 20°C ile 80°C arasında değiştirilmiştir. Ortak çöktürmede kullanılan bazlar stok çözeltiden (%25'lik NH₄OH çözeltisi) seyreltilerek hazırlanmıştır. Reaksiyonda kullanılan en yüksek konsantrasyondaki baz çözeltisi doğrudan stok çözeltiden alınmıştır. Baz konsantrasyonları toplam çözeltinin 250 ml olduğu düşünülerek hesaplanmıştır. [Ni⁺²]/[Fe⁺³] oranı ½ olarak sabit tutularak iyon konsantrasyonları 0,05:0,1; 0,1:0,2; 0,2:0,4; 0,4:0,8 ve 0,8:1,6 olarak değiştirilmiş ve nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Sentez için 200-1800 dakikadaki tur sayısı (revolution per minute, rpm) karıştırma hızı aralığında çalışılmıştır. Reaksiyon süresi 5 dakikadan, mekanik karıştırıcının rahatlıkla çalışabildiği 120 dakikaya kadar çıkarılmıştır. Birinci basamak için sentez şartları Tablo 4.1'de verilmektedir.

İkinci basamak şartları bu aşamada sabit tutulmuş ve birinci basamakta elde edilen öncül maddeden 15 ml alınarak basınçlı kaplara konulmuş, önceden 150°C'de ısıtılmış etüvde 40 saat bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen numunenin üst fazı ayrılıp kalan numune 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Manyetik nanoparçacıkların bir kısmı etüvde kurutulmuş kalan kısmı sıvı olarak saklanmıştır. Toz ve sıvı numunelerin elde edilişi Bölüm 3.1'de anlatılmıştır. Bütün tez boyunca birinci basamakta elde edilen numuneler a, ikinci basamakta elde edilenler ise b kodları ile isimlendirilmiştir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'ye bakınız).

Tablo 4.1: Nikel ferrit nanoparçacıkların birinci basamak sentez şartları.

Numune*, ⁺	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ni ⁺² ve Fe ⁺³ İyon Konsantrasyonları (Ni ⁺² /Fe ⁺³ =1/2 sabittir)	Baz Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)
A1	20	0.2/0.4	13.3	45	1000
A2	40	0.2/0.4	13.3	45	1000
A3	60	0.2/0.4	13.3	45	1000
A4	80	0.2/0.4	13.3	45	1000
B1	80	0.05/0.1	13.3	45	1000
B2	80	0.1/0.2	13.3	45	1000
B3	80	0.2/0.4	13.3	45	1000
B4	80	0.4/0.8	13.3	45	1000
B5	80	0.8/1.6	13.3	45	1000
C1	80	0.2/0.4	3.3	45	1000
C2	80	0.2/0.4	6.7	45	1000
C3	80	0.2/0.4	13.3	45	1000
D1	80	0.2/0.4	13.3	5	1000
D2	80	0.2/0.4	13.3	10	1000
D3	80	0.2/0.4	13.3	30	1000
D4	80	0.2/0.4	13.3	45	1000
D5	80	0.2/0.4	13.3	60	1000
D6	80	0.2/0.4	13.3	90	1000
D7	80	0.2/0.4	13.3	120	1000
E1	80	0.2/0.4	13.3	45	200
E2	80	0.2/0.4	13.3	45	600
E3	80	0.2/0.4	13.3	45	1000
E4	80	0.2/0.4	13.3	45	1400
E5	80	0.2/0.4	13.3	45	1800

* A1 numunesinde ilk basamak sonucu elde edilen öncül madde A1-a, ikinci basamak sonucu elde edilen nanoparçacıklar A1-b olarak isimlendirilecektir. Bütün numunelerde de aynı isimlendirme yapılacaktır.

⁺A4-b, B3-b, C3-b, D5-b ve E3-b numuneleri aynı numunelerdir.

4.1.1.2 Hidrotermal Teknikle Nikel Ferrit Nanoparçacık Sentezi

Çalışmanın ikinci kısmında, hidrotermal sentez parametrelerinin elde edilen nanoparçacıkların özellikleri üzerine etkileşimini incelemek amacıyla ortak çöktürme sonucunda elde edilen Tablo 4.1’de verilen A4-a öncül maddesi (80°C sıcaklıkta, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon miktarı 0.2:0.4 ile 13.3 M NH₃ kullanılarak 45 dakikada, 1000 rpm karıştırma hızı altında sentezlenmiştir.) kullanılarak hidrotermal sentez uygulanmıştır. İkinci basamak olan hidrotermal sentezin parametreleri reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresidir. Reaksiyon sıcaklıkları 125°C, 150°C, 175°C ve 200°C’dir. Reaksiyon süresi ise 10 saat ile 80 saat arasında değiştirilmiştir. Bu aşamadaki sentez şartları Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.2: Nikel ferrit nanoparçacıkların ikinci basamak sentez şartları.

Numune ^{*,†}	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)
Y1	125	40
Y2	150	40
Y3	175	40
Y4	200	40
Z1	150	10
Z2	150	20
Z3	150	40
Z4	150	60
Z5	150	80

* Y1 numunesinde ilk basamak sonucu elde edilen öncül madde Y1-a, ikinci basamak sonucu elde edilen nanoparçacıklar Y1-b olarak isimlendirilecektir. Bütün numunelerde aynı isimlendirme yapılacaktır.

† Y2-b ve Z3-b birbiri ile ve A4-b ile aynıdır.

4.2 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

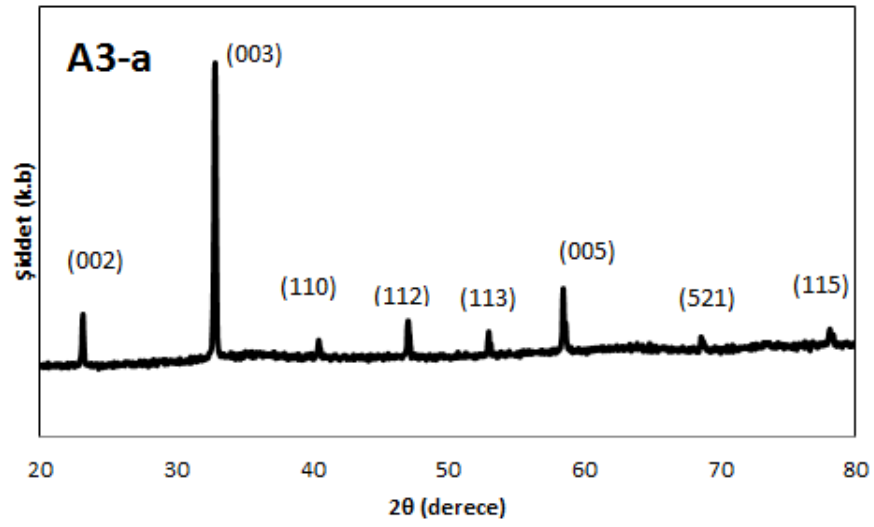
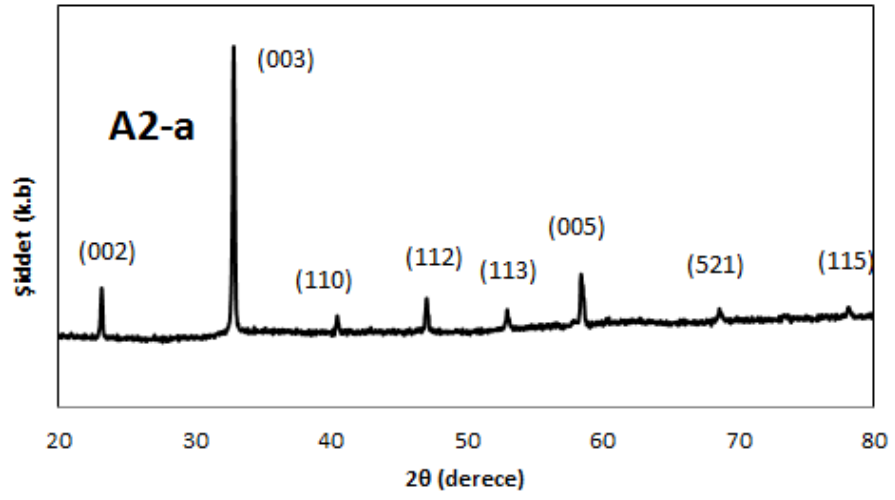
4.2.1 Yapısal Analiz

Bu bölümde elde edilen süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal analizi yapılmıştır. X-ışını kırınımı (x-ray diffraction, XRD) ile kristal yapı tayini ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) ile yapısal analizi yapılmıştır. Parçacıkların fiziksel boyutlarını belirlemek için geçirmeli elektron mikroskobu (transmission electron microscope, TEM) kullanılmıştır.

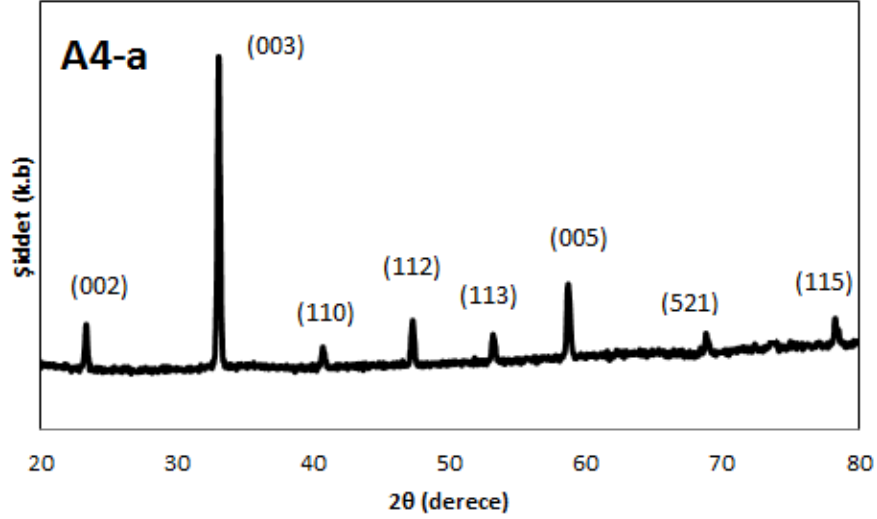
4.2.1.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların X-Işını Kırınımıyla Analizi

Bu bölümde, manyetik nanoparçacıkların kristal yapıları birinci ve ikinci basamakta araştırılan parametrelere göre incelenecektir. Öncelikle ikinci basamak şartları bu aşamada sabit tutularak çalışmış, birinci basamağın parametreleri değiştirilmiş ve sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların kristal yapılarını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır.

Ortak çöktürme yönteminin ilk parametresi olan sıcaklığın sentezlenen öncül maddenin yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıkta sentezlenen A2-a, A3-a ve A4-a öncül maddelerinin XRD desenleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. A2-a, A3-a ve A4-a numunelerine ait XRD desenlerinde (002), (003), (110), (112), (113), (005), ve (115) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 23^\circ$, 33° , 40° , 47° , 53° , 58° ve 72° 'de ortaya çıkmıştır. Bu piklerin JCPDS no 46-1315 kartına göre FeO(OH)'e ait olduğu düşünülebilir. Ayrıca XRD deseninde $2\theta \approx 68^\circ$ 'de ortaya çıkan (521) pikinin JCPDS no 34-1266 kartına göre NiO(OH)'e ait olduğu düşünülebilir. Öncül maddelere ait tüm XRD desenlerinde Bölüm 2.6.3'de ortak çöktürme sırasında ortaya çıkan ara ürün olan FeO(OH)'a ait piklerin ağırlıklı olarak görüldüğü ve numunelerin çoğunlukla bu fazda olduğu sonucuna ulaşılabılır.

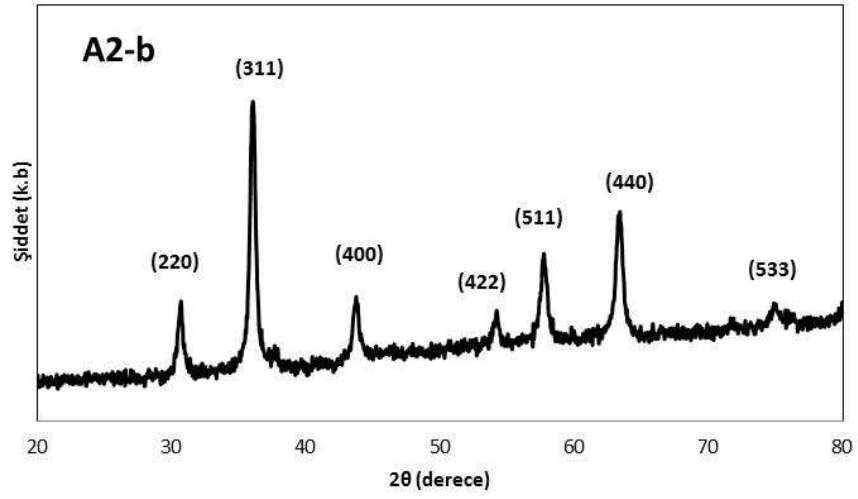
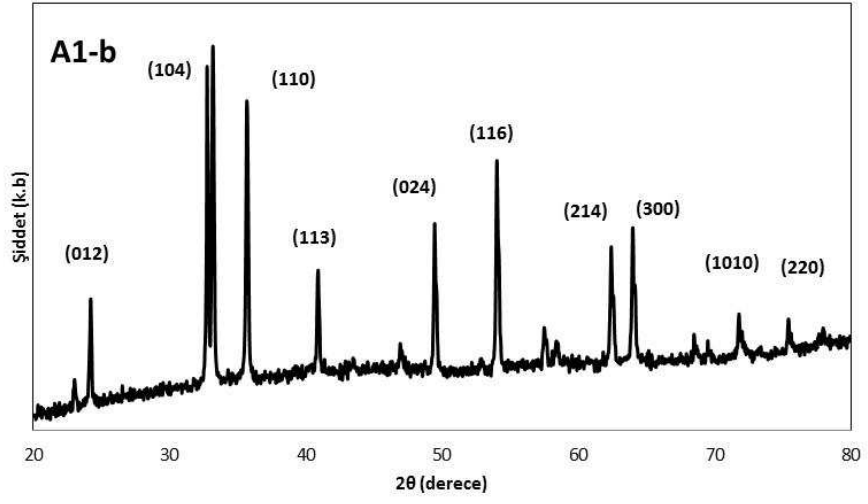


Şekil 4.1: 40°C, 60°C ve 80°C sentezlenen öncül maddelerin XRD desenleri. (A2-a:40°C, A3-a:60°C ve A4-a:80°C). (Burada: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

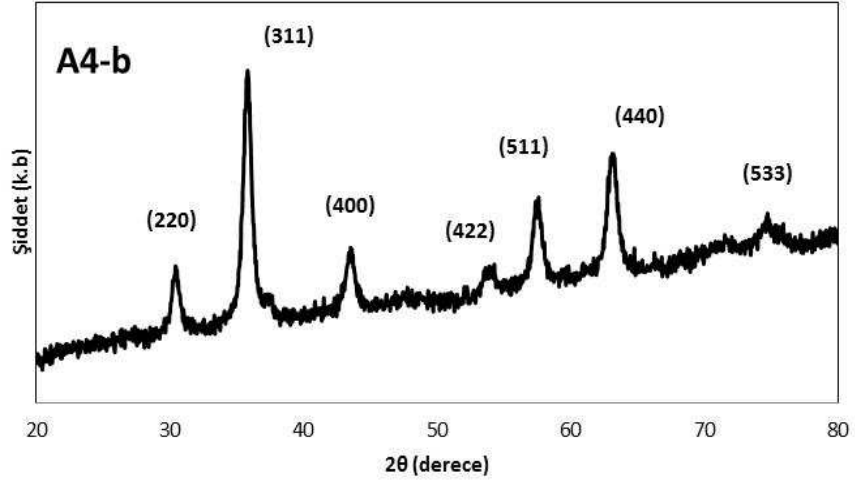
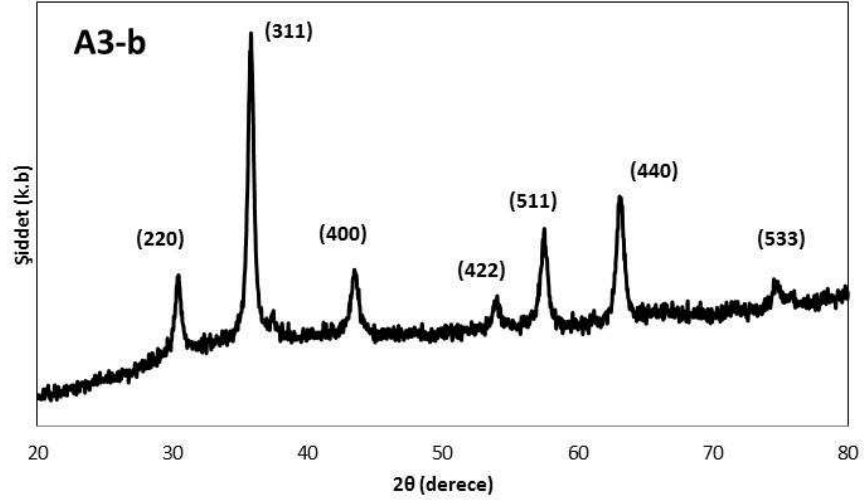


Şekil 4.1 devamı: 40°C, 60°C ve 80°C sentezlenen öncül maddelerin XRD desenleri. (A2-a:40°C, A3-a:60°C ve A4-a:80°C). (Burada: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı sıcaklıklarda (40°C, 60°C ve 80°C) elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin (A1-b, A2-b, A3-b ve A4-b) XRD desenleri Şekil 4.2’de gösterilmektedir. A1-b numunesine ait XRD deseninde (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300), (1010) ve (220) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 24^\circ, 33^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 50^\circ, 54^\circ, 62^\circ, 64^\circ, 72^\circ$ and 75° ’de ortaya çıkmıştır. Bu pikler JCPDS no. 33-0664 kartına göre hematite aittir. 33° ’de (104) pikinin yanında ortaya çıkan pik hematit yada ferrihidrite (JCPDS 46-1315) ait olabilir. İndislenmemiş küçük pikler hematite veya demir oksihidroksitlere (JCPDS no. 33-0664, 46-1315, 76-2301 ve 89-6096) ait olabilir. A1-b numunesi ağırlıklı olarak hematit yapıdadır. A2-b, A3-b ve A4-b numunelerine ait XRD desenlerinde (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında görülmektedir. JCPDS no 86-2267 kartına göre numunelerin nikel ferrit olduğu anlaşılmaktadır. XRD analizi sonuçlarına göre tüm numunelerin kristal boyutları (d_{XRD}) Scherrer formülüne [64] göre her desende görünen en şiddetli pike göre hesaplanmıştır. 20°C elde edilen numunenin kristal boyutu 52.6 nm ve 40, 60 ve 80°C sıcaklıkta sentezlenen numunelerin kristal boyutları sırasıyla 16.3, 19.3 and 10.6 nm olarak hesaplanmış ve Tablo 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.2: 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C’de elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (A1-b:20°C, A2-b:40°C, A3-b:60°C ve A4-b:80°C). (Burada: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

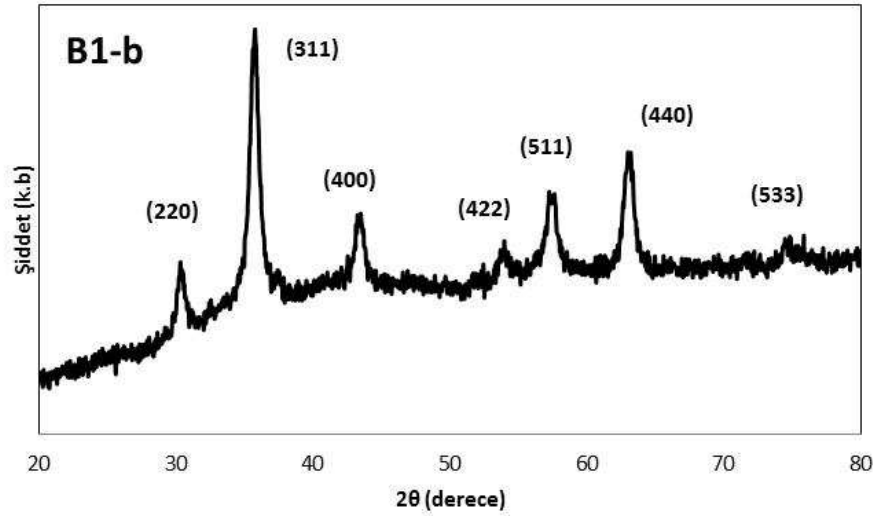


Şekil 4.2 devamı: 20°C, 40°C, 60°C ve 80°C’de elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (A1-b:20°C, A2-b:40°C, A3-b:60°C ve A4-b:80°C). (Burada: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

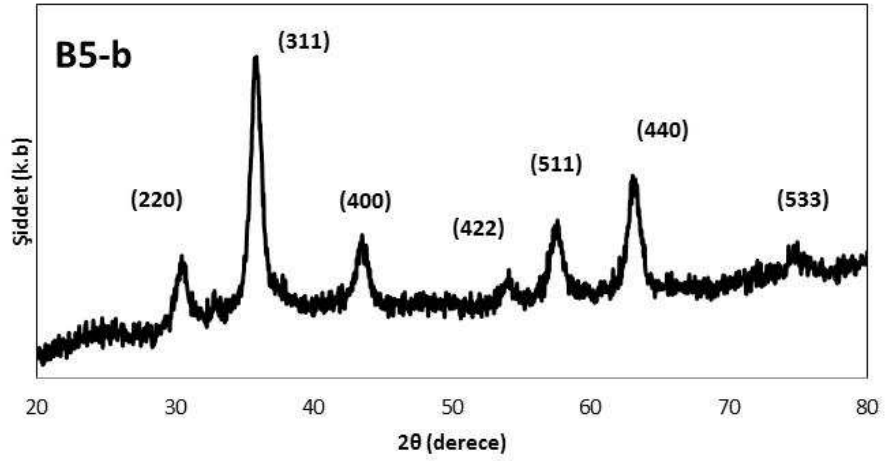
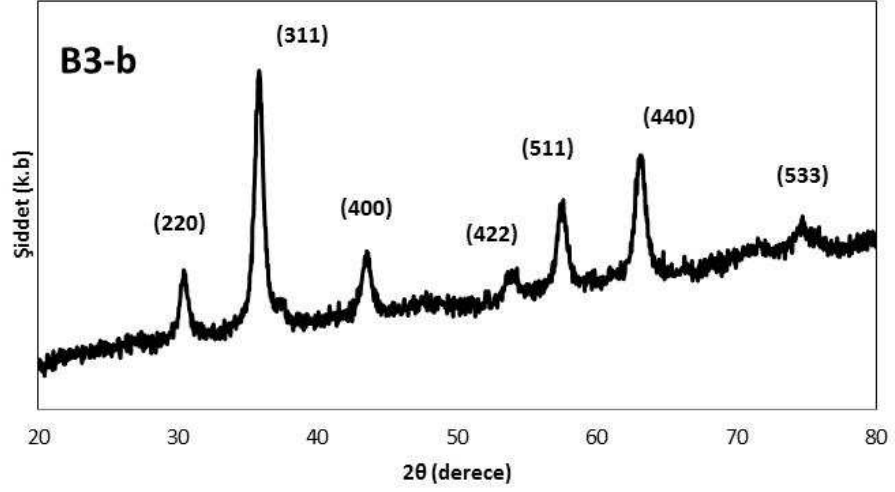
Tablo 4.3: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	Sıcaklık(°C)	d _{XRD} (nm)
A1-b	20	52.6
A2-b	40	16.3
A3-b	60	19.3
A4-b	80	10.6

Tablo 4.1’de belirtildiği gibi farklı Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen B1-b, B3-b ve B5-b numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.3’te gösterilmektedir. B1-b, B3-b ve B5-b numunelerinde, $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. Şekil 4.3’teki XRD desenlerinde farklı bir faza ait pik gözlenmemiştir. JCPDS no 86-2267 kartına göre numunelerin nikel ferrit olduğu anlaşılmaktadır. Numunelerin XRD desenlerinde en şiddetli pikin 35° civarındaki (311) piki olduğu görülmektedir. Kristal boyutu hesapları bu pike göre yapılmıştır. Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu 0.05:0.1’den 0.8:1.6’ya arttıkça parçacıkların kristal boyutlarında bir miktar artış gözlenmiştir. Tablo 4.4’te belirtildiği gibi B1-b, B3-b ve B5-b numunelerinin hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 9.8, 10.6 ve 10.9 nm’dir.



Şekil 4.3: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1-b:0.05/0.1, B3-b:0.2/0.4 ve B5-b:0.8/1.6). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı= $80^\circ C$, baz konsantrasyonu= $13.3M$, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

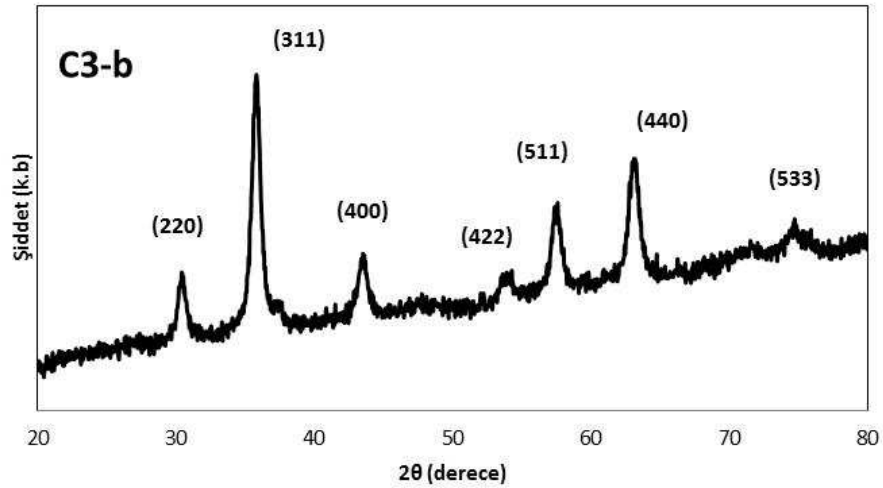


Şekil 4.3 devamı: Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (B1-b:0.05/0.1, B3-b:0.2/0.4 ve B5-b:0.8/1.6). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.4: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonu	d _{XRD} (nm)
B1-b	0.05/0.1	9.8
B2-b	0.1/0.2	-
B3-b	0.2/0.4	10.6
B4-b	0.4/0.8	-
B5-b	0.8/1.6	10.9

Tablo 4.1’de verilen baz konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen C3-b numunesinin XRD deseni Şekil 4.4’te verilmiştir. Numunenin, $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında nikel ferrite ait (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. Tablo 4.5’de belirtildiği gibi parçacığın hesaplanan d_{XRD} değeri 10.6 nm’dir.

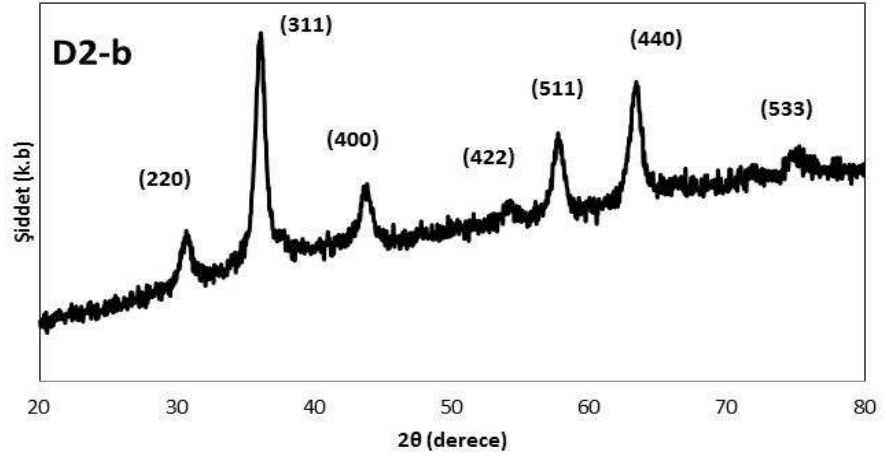
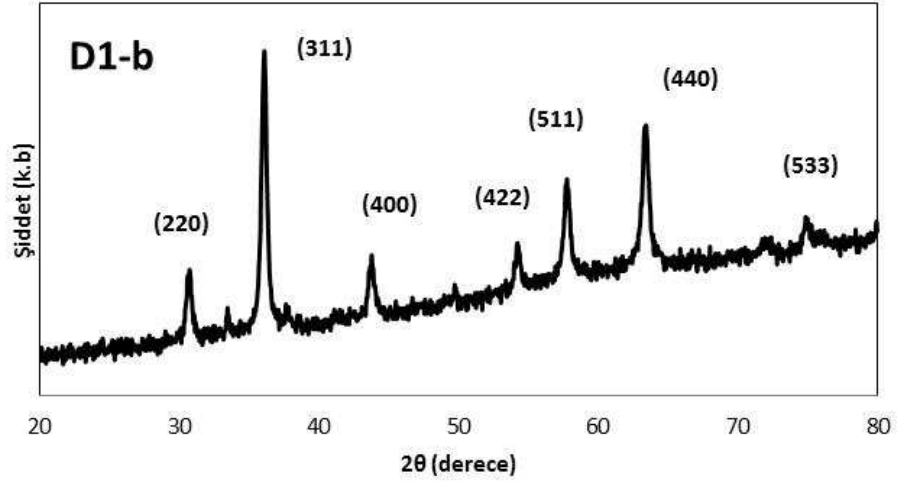


Şekil 4.4: C3-b numunesinin XRD deseni. (C3-b: 13.3 M). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4 reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

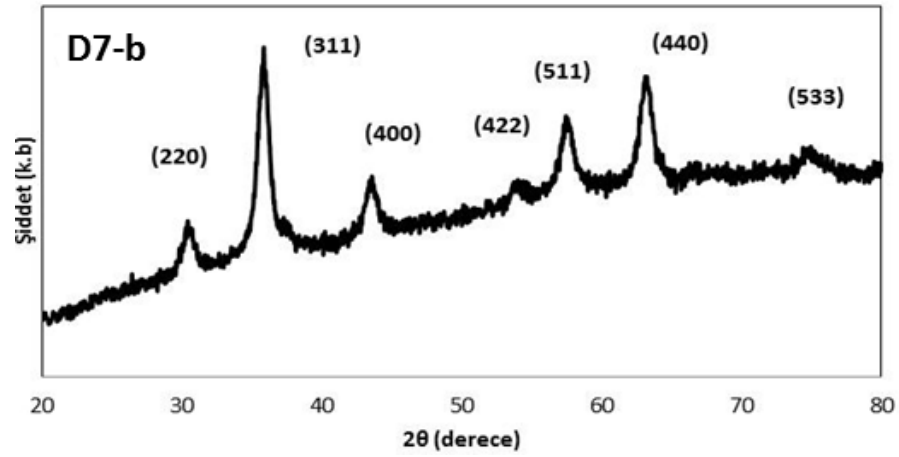
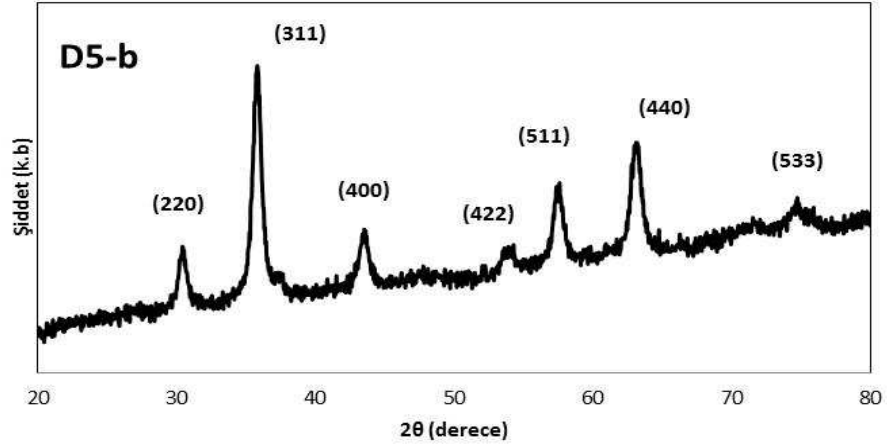
Tablo 4.5: Baz konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunenin d_{XRD} değerleri

Numune	Baz Konsantrasyonu (M)	d_{XRD} (nm)
C1-b	3.3	-
C2-b	6.7	-
C3-b	13.3	10.6

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen D1-b, D2-b, D5-b ve D7-b numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Numunelerin XRD desenlerinde, $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. Numuneler kübik ters spinel yapıya ait pikleri içermektedir. Reaksiyon süresinin artmasıyla XRD desenlerinde pik genişliklerinin arttığı ve bununla birlikte parçacık boyutlarının belirgin şekilde azaldığı görülmüştür. Tablo 4.6’da belirtildiği gibi hesaplanan d_{XRD} değerleri D1-b, D2-b, D5-b ve D7-b numuneleri için sırasıyla 17.5, 11.2, 10.6 ve 7.9 nm’dir. Öncül maddenin elde edilmesi için kullanılan sürenin artması ile parçacık boyutunun azalması, süre arttıkça oluşan çekirdek sayısının artması ve böylece hidrotermal sentezde parçacıkların büyümesinin sınırlanmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Ortak çökürmede, oluşan öncül madde için LaMer mekanizmasına [58] göre çekirdeklenme basamağının daha baskın olduğu ve reaksiyon süresinin oluşan çekirdek sayısını etkilediği söylenebilir.



Şekil 4.5: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D5-b: 60 dakika ve D7-b:120 dakika). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, karıştırma hızı=1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

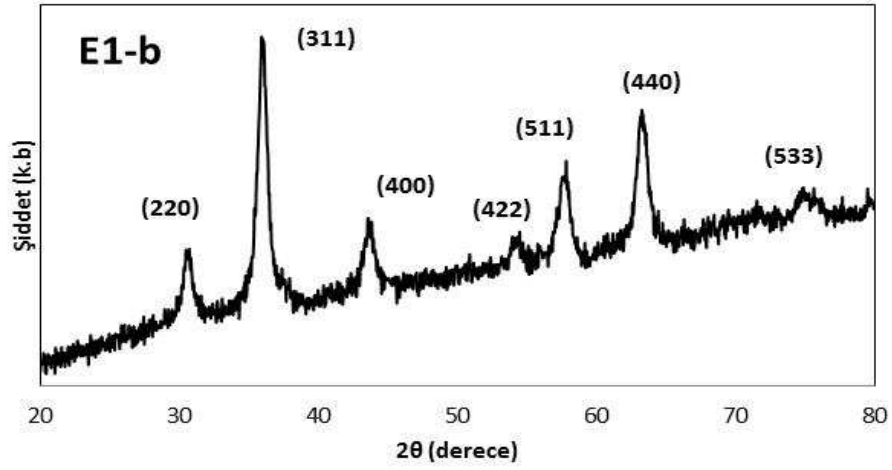


Şekil 4.5 devamı: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D5-b: 60 dakika ve D7-b:120 dakika). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

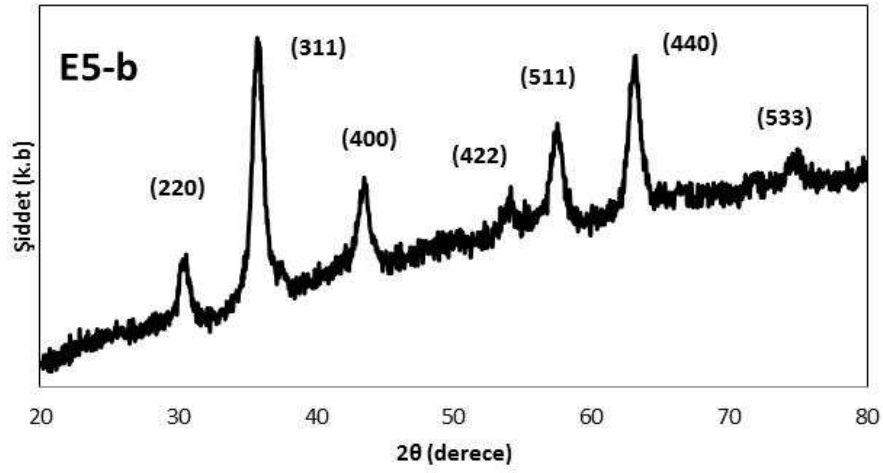
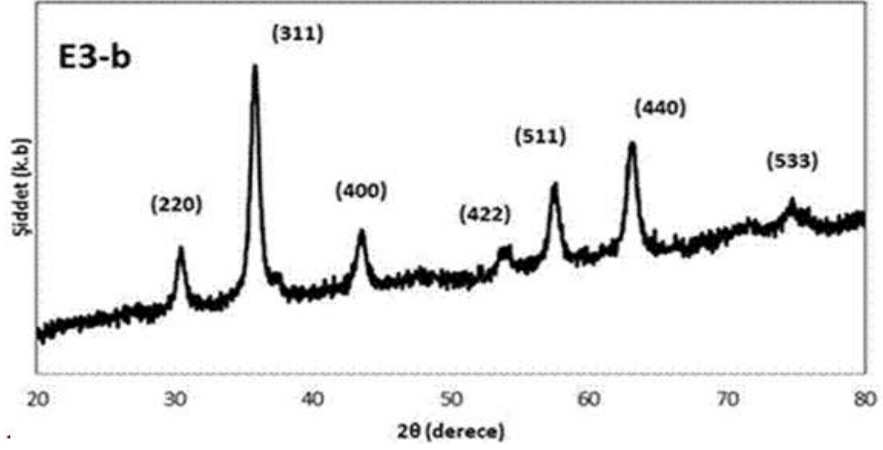
Tablo 4.6: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	Reaksiyon Süresi (dakika)	d_{XRD} (nm)
D1-b	5	17.5
D2-b	10	11.2
D3-b	30	-
D4-b	45	10.6
D5-b	60	-
D6-b	90	-
D7-b	120	7.9

Son parametre olarak farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelere ait XRD desenleri Şekil 4.6’da verilmektedir. E1-b, E3-b ve E5-b numunelerinin XRD desenlerinde belirgin bir farklılık görülmektedir. XRD desenlerinde, $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. Buna göre numuneler nikel ferrittir. Tablo 4.7’de bu numunelerin hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 9.8, 10.6 ve 8.3 nm olarak verilmiştir. Parçacıkların kristal boyutları karıştırma hızının değişmesi ile bir dalgalanma göstermektedir.



Şekil 4.6: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (E1-b:200 rpm, E3-b:1000 rpm, E5-b:1800 rpm). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

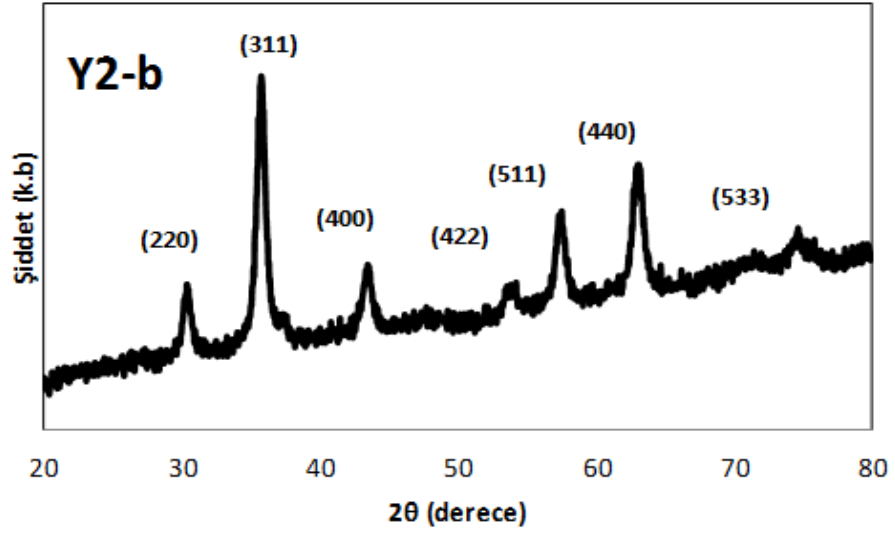
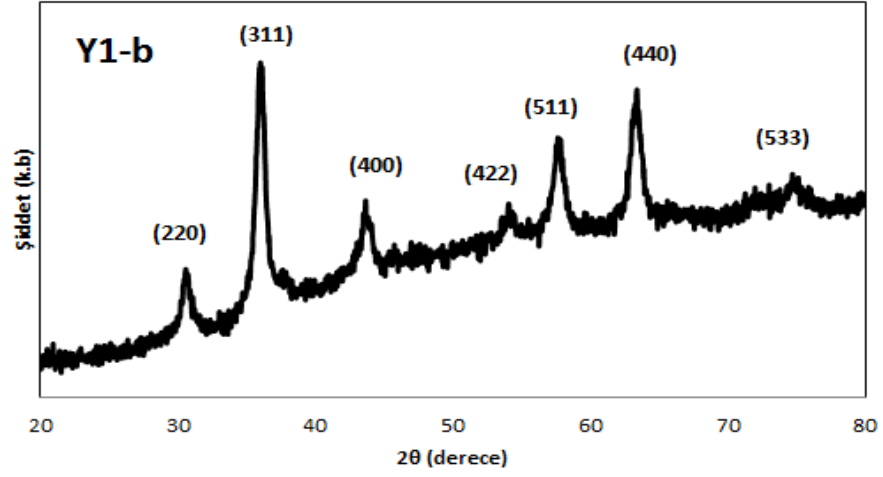


Şekil 4.6 devamı: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (E1-b:200 rpm, E3-b:1000 rpm, E5-b:1800 rpm). (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni²⁺ ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

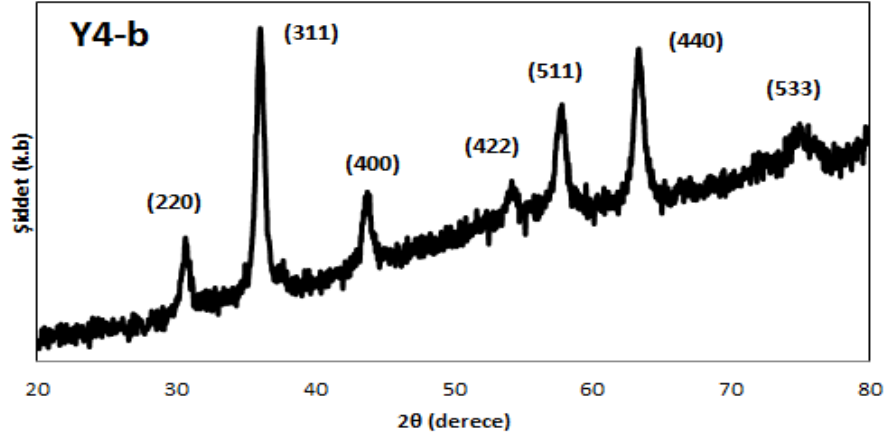
Tablo 4.7: Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen mumunelerin d_{XRD} değerleri

Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{XRD} (nm)
E1-b	200	9.8
E2-b	600	-
E3-b	1000	10.6
E4-b	1400	-
E5-b	1800	8.3

Bu kısımda hidrotermal senteze ait parametrelerin (reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi) elde edilen numunelerin yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenecektir. Hidrotermal sentezin ilk parametresi olan reaksiyon sıcaklığı 125 ile 200°C arasında değiştirilmiştir. 125°C, 150°C ve 200°C sıcaklıkta elde edilen öncül maddelerden sentezlenen Y1-b, Y2-b ve Y4-b numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekildeki XRD desenlerinde $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. JCPDS no 86-2267 kartına göre numuneler nikel ferrittir. Tablo 4.8'de bu numunelerin d_{XRD} değerleri sırasıyla 12.5, 10.6 ve 12.5 nm olarak verilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının nikel ferrit nanoparçacıkların kristal yapıları ve kristal boyutlarında belirgin bir değişime neden olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.7: İkinci basamakta 125°C, 150°C ve 200°C’de sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C ve Y4-b:200°C). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Süresi=40 saat olarak sabit tutulmuştur.)



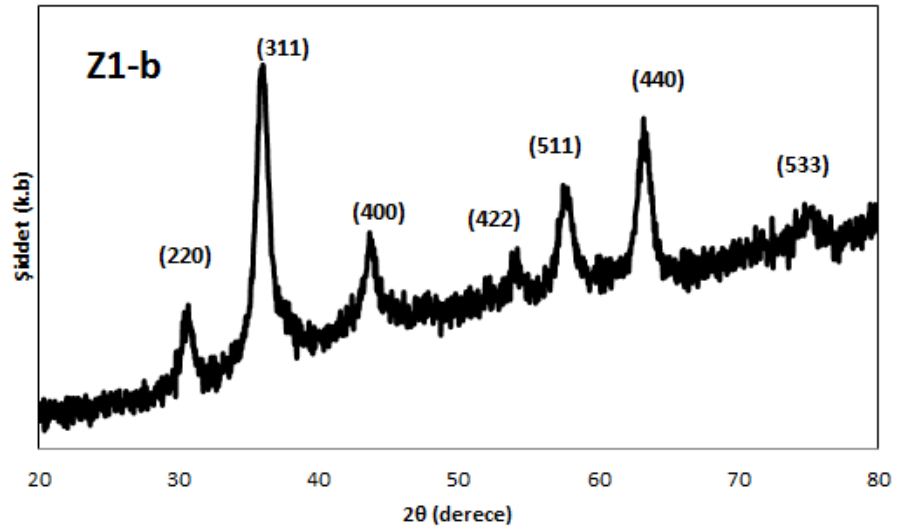
Şekil 4.7 devamı: İkinci basamakta 125°C, 150°C ve 200°C’de sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C ve Y4-b:200°C). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Süresi=40 saat olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.8: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.

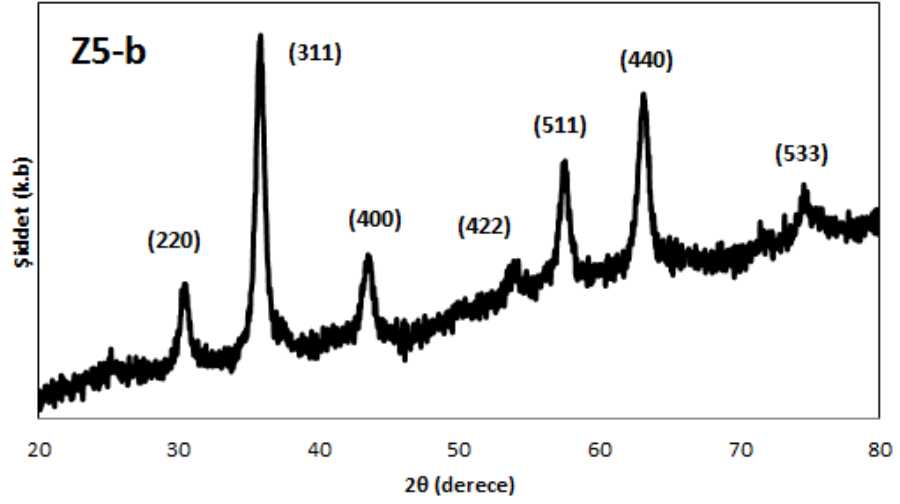
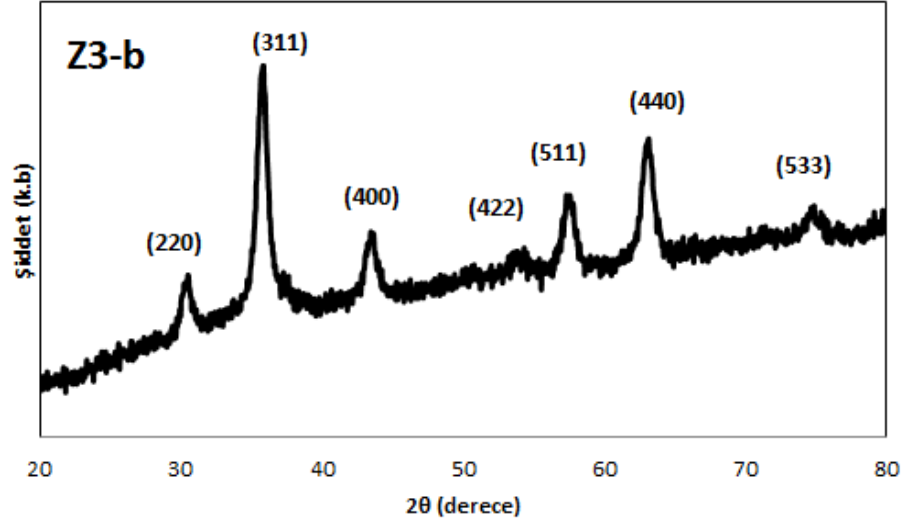
Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	d_{XRD} (nm)
Y1-b	125	12.5
Y2-b	150	10.6
Y3-b	175	-
Y4-b	200	12.5

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen Z1-b, Z3-b ve Z5-b numunelerinin XRD desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Z1-b, Z3-b ve Z5-b numunelerinde, $2\theta \approx 31, 35, 43, 53, 57, 62$ ve 74° civarında nikel ferrite ait (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri görülmektedir. XRD desenlerinde başka bir faza ait pik gözlenmemiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte pik şiddetlerinde artış gözlenmektedir. Z1-b, Z3-b ve Z5-b için hesaplanan d_{XRD} değerleri sırasıyla 7.9, 10.6 ve 11.8 nm’dir. Tablo 4.9’dan da görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artmasıyla parçacık boyutlarında belirgin bir artış ortaya çıkmıştır. Hidrotermal sentezde reaksiyon süresinin artışıyla parçacıkların büyümesi ve daha iyi kristallenmesi ile parçacık boyutlarının arttığı söylenebilir. Demir oksit nanoparçacıkların hidrotermal

işleme tabi tutulduğu bir çalışmada [73] reaksiyon süresinin 1 saatten 120 saate artışı ile parçacık boyutunun 13nm'den 46 nm'ye belirgin şekilde arttığı görülmüştür. Yüzey aktif ajan kullanılarak elde edilen kaplı demir oksit nanoparçacıklarda da [74] benzer bir sonuç elde edilmiş, reaksiyon süresi 3 saatten 13 saate arttığında parçacık boyutlarının 11.10 nm'den 12.50 nm'ye arttığı gözlenmiştir. Benzer bir şekilde bizim çalışmamızda da reaksiyon süresinin artışıyla parçacık boyutlarında artış görülmektedir.



Şekil 4.8: İkinci basamakta 10 saat, 20 saat, 40 saat, 60 saat ve 80 saatte sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Z1-b:10 saat, Z3-b:40 saat ve Z5-b:80 saat). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Sıcaklığı=80°C olarak sabit tutulmuştur.)



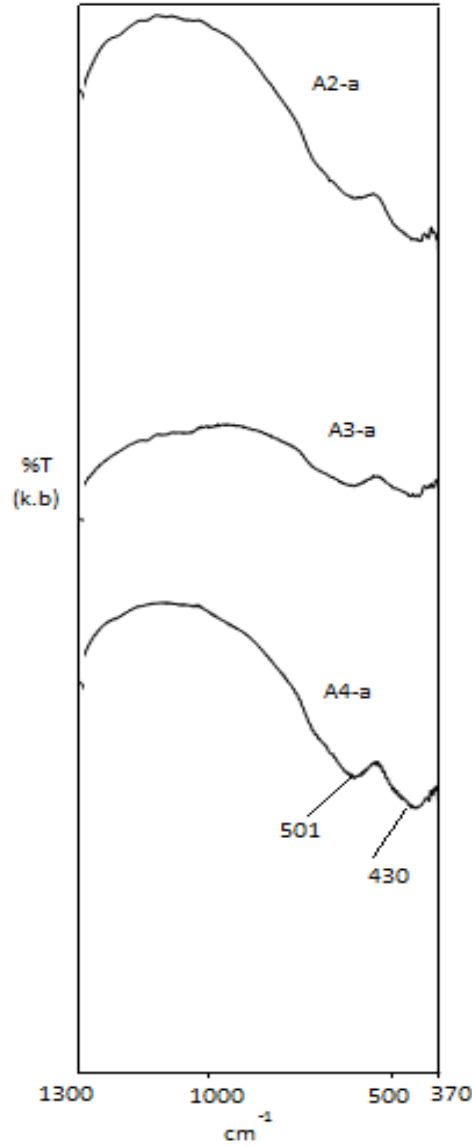
Şekil 4.8 devamı: İkinci basamakta 10 saat, 20 saat, 40 saat, 60 saat ve 80 saatte sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Z1-b:10 saat, Z3-b:40 saat ve Z5-b:80 saat). (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Sıcaklığı=80°C olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.9: İkinci basamakta farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{XRD} değerleri.

Numune	Reaksiyon Süreleri (saat)	d_{XRD} (nm)
Z1-b	10	7.9
Z2-b	20	-
Z3-b	40	10.6
Z4-b	60	-
Z5-b	80	11.8

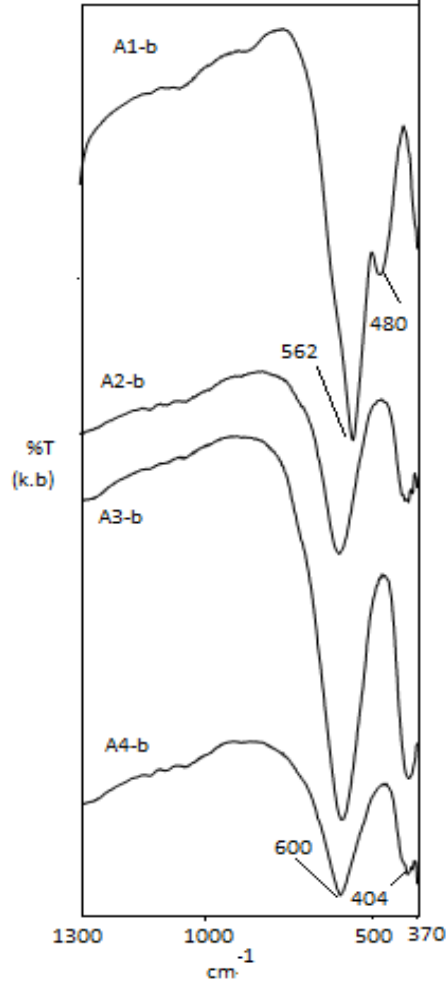
4.2.1.2 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisiyle Analizi

Bu bölümde birinci ve ikinci basamaktaki sentez parametrelerinin manyetik nanoparçacıklar üzerine etkisi sırasıyla incelenecektir. Manyetik nanoparçacıkların özellikleri incelenmeden önce ortak çöktürme yöntemi elde edilen öncül maddenin yapısal analizi FT-IR ile yapılmıştır. Tüm numunelerin FT-IR spektrumları 1300 cm^{-1} ve 370 cm^{-1} aralığında gösterilmiştir. $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ aralığında tetrahedral bölgedeki metal ile oksijenin bağına ait titreşim bandı ($M_{\text{tet-O}}$), $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise octahedral bölgedeki metal ile oksijenin bağına ait titreşim bandı ($M_{\text{oct-O}}$) görülür [75]. Şekil 4.9’da A2-a, A3-a ve A4-a numunelerinin FT-IR spektrumunda 501 ve 430 cm^{-1} civarında kısmen gözlenen zayıf bantlar nanoparçacıkların oluşmaya başladığı şeklinde yorumlanabilir. Fakat XRD analizinde de açıklandığı gibi öncül maddelerde NiFe_2O_4 ’e ait bir pik gözlenmemiştir, öncül maddede gözlenen zayıf bantlar da bunu desteklemektedir.



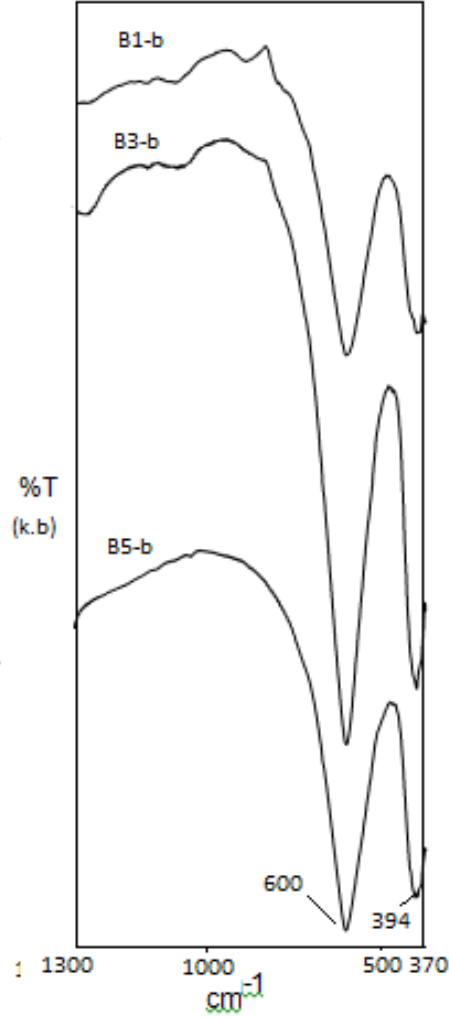
Şekil 4.9: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen öncül maddelere ait FT-IR spektrumu. (A2-a: 40°C, A3-a: 60°C ve A4-a: 80°C). (Diğer parametreler; Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

A1-b numunesine ait spektrumdaki 480 and 562 cm⁻¹ pikleri hematite işaret etmektedir. [76]. Hematit yapısı bu numuneye ait XRD sonucu ile uyum içindedir. Şekil 4.10'da A2-b, A3-b ve A4-b numunelerinin spektrumda görülen 404 and 600 cm⁻¹ pikleri ise NiFe₂O₄ yapısını göstermektedir [77, 78]. FT-IR spektrumuna ve XRD desenlerine göre nikel ferrit nanoparçacıkların sentezi 20°C'nin üstündeki sıcaklıklarda sentezlenen öncül maddenin kullanılması ile mümkündür. 20°C'den yüksek sıcaklıklarda ise sıcaklık artışının numunenin yapısı üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.



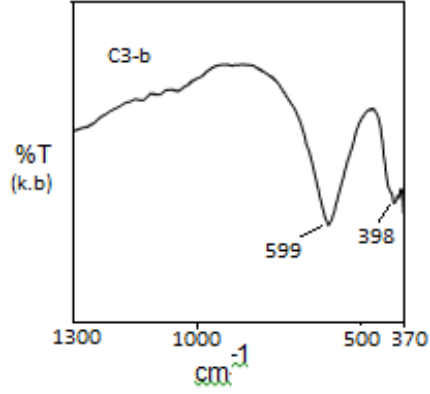
Şekil 4.10: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (A1-b: 20°C, A2-b: 40°C, A3-b: 60°C, A4-b: 80°C). (Diğer parametreler; Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.1’de verildiği gibi Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen B1-b, B3-b ve B5-b numunelerin FT-IR spektrumu Şekil 4.11’de verilmektedir. Tüm numunelerin spektrumunda 600 ve 394 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan pikler NiFe₂O₄’e aittir [78]. İyon konsantrasyonunun artmasıyla FT-IR spektrumlarında pik şiddetlerinde artış meydana gelmiş ve piklerin belirgin hale geldiği gözlenmiştir.



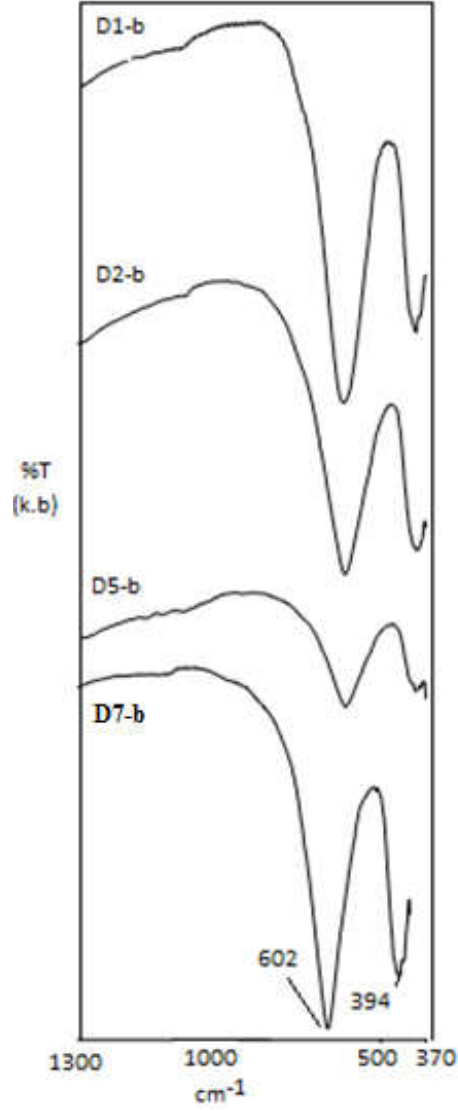
Şekil 4.11: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonları değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (B1-b: 0.05/0.1, B3-b: 0.2/0.4, B5-b: 0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

C3-b numunesine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.12’de verilmektedir. C3-b numunesinin FT-IR spektrumunda 599 ve 398 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan pikin NiFe₂O₄’e ait olduğu düşünülmektedir [78].



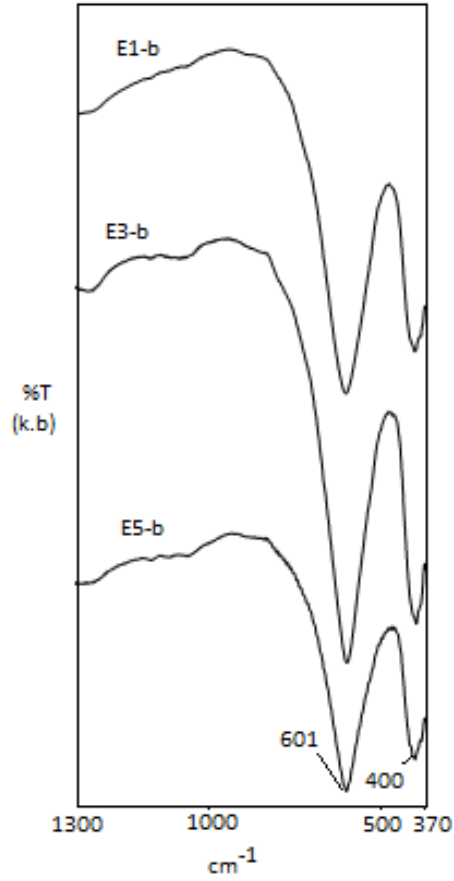
Şekil 4.12: Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (C3-a: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.13’de verilmektedir. D1-b, D2-b, D5-b ve D7-b numunelerinin FT-IR spektrumlarında 602 ve 394 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan piklere göre numuneler NiFe₂O₄’tir [78].



Şekil 4.13: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D5-b:45 dakika, D7-b:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

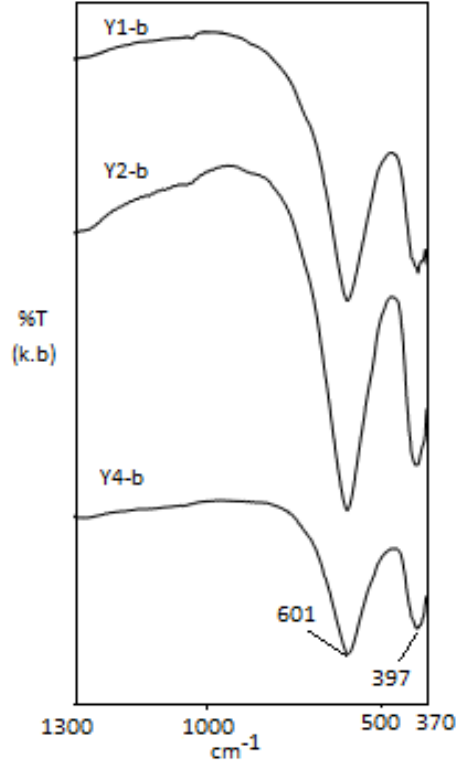
Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen E1-b, E3-b ve E5-b numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.14’de verilmektedir. E1-b, E3-b ve E5-b numunelerin spektrumlarında 601 ve 400 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan numuneler NiFe₂O₄ ‘dir [78].



Şekil 4.14: Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (E1-b:200 rpm, E3-b:1000 rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

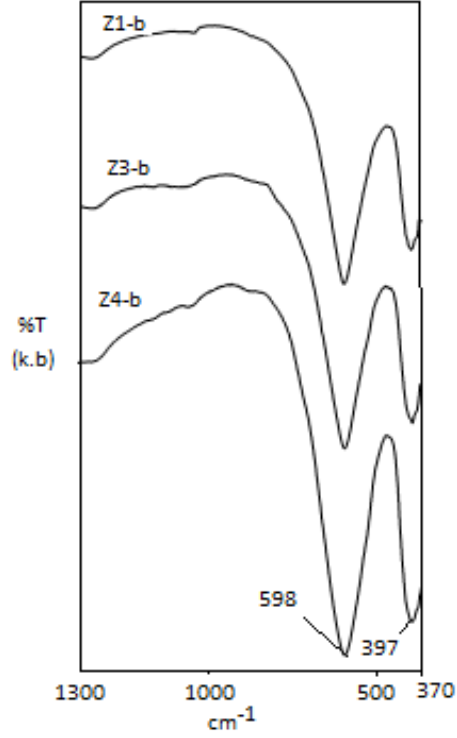
Bu bölümde hidrotermal sentez parametrelerinden sıcaklık ve sürenin nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal özellikleri üzerine etkisi FT-IR analizi ile incelenmiştir.

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen Y1-b, Y2-b ve Y4-b numunelerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.15’de verilmiştir. Tüm numunelerin spektrumlarında 601 ve 397 cm⁻¹’de görülen pikler NiFe₂O₄ yapısına işaret etmektedir [78].



Şekil 4.15: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumu. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C ve Y4-b:200°C). (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen Z1-b, Z3-b ve Z5-b numunelerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.16’te verilmektedir. Tüm numunelerin spektrumunda 598 ve 397 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan ve M-O band titreşimini ifade eden pikler [78] görülmektedir. Buna göre numuneler NiFe₂O₄ yapıya aittir.

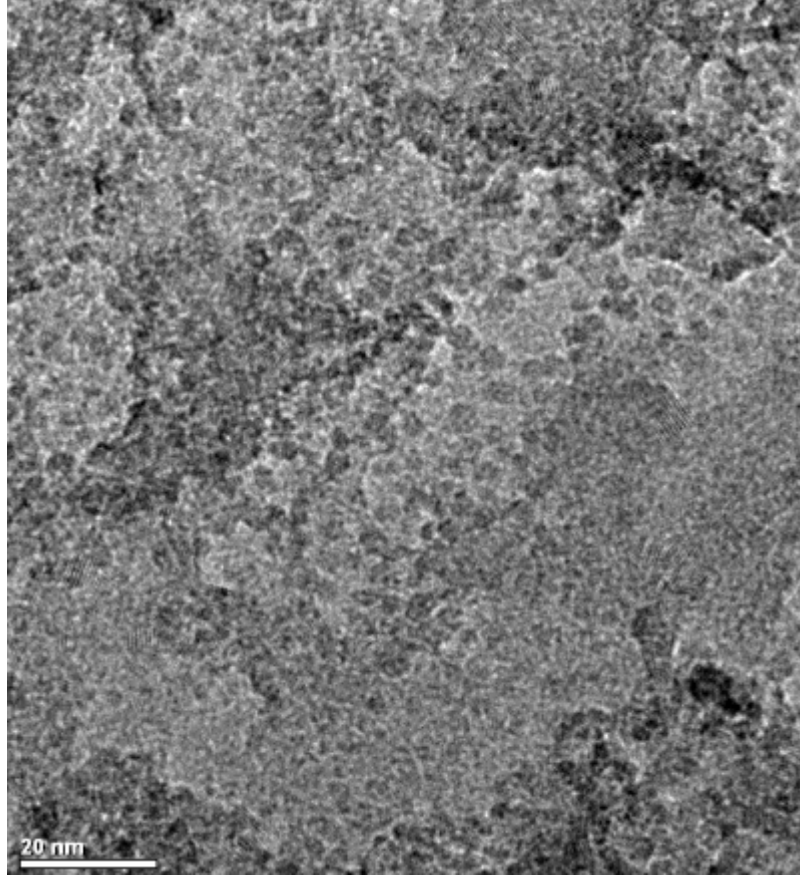


Şekil 4.16: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları. (Z1-b:10 saat, Z3-b:40 saat ve Z4-b:60 saat) (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

4.2.1.3 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Geçirmeli Elektron Mikroskopuyla Analizi

Bu bölümde birinci ve ikinci basamakta elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların TEM analizi yapılacaktır. Sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların şekil ve boyutları geçirmeli elektron mikroskobu (tranmission electron microscope, TEM) ile incelenmiştir. Parçacık boyutları (d_{TEM}) TEM cihazında kullanılan ImageJ programı ile hesaplanmıştır.

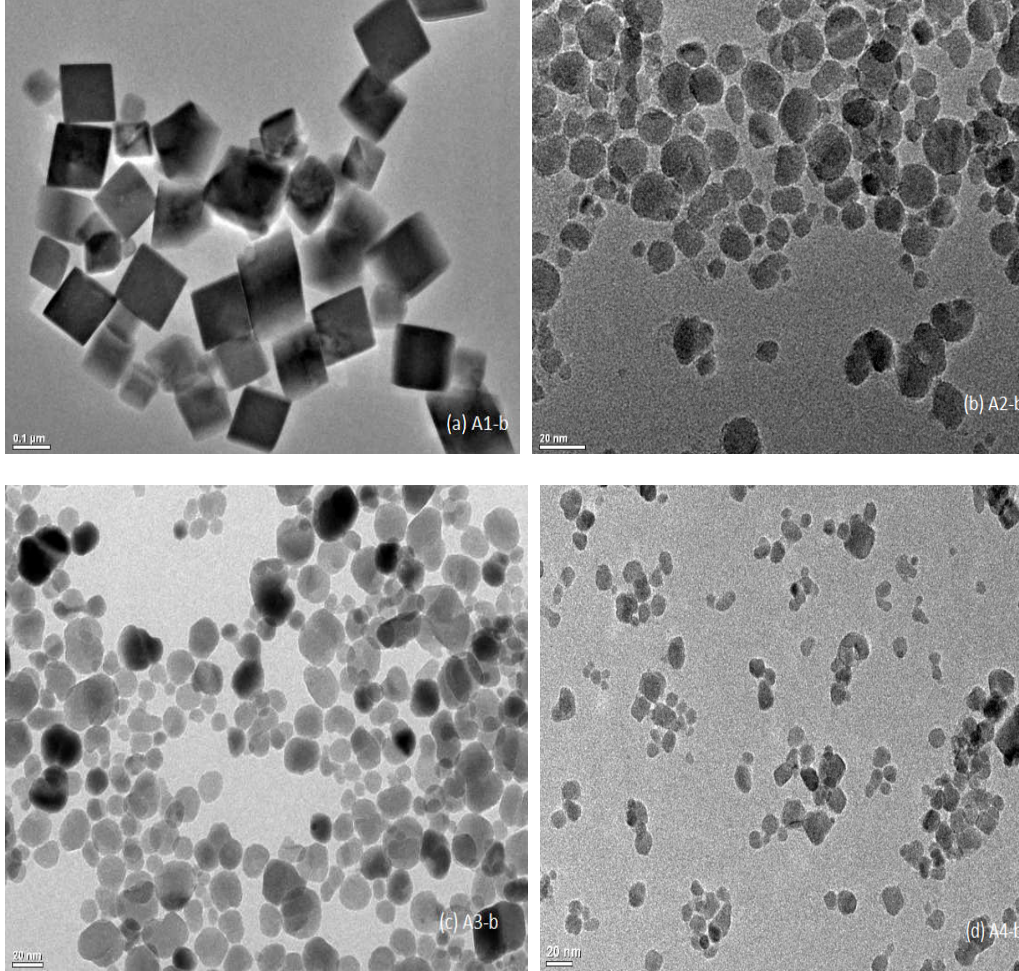
İlk basamakta 80°C sentezlenen A4-a öncül maddesinin TEM fotoğrafı Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu fotoğrafta çok net olmamakla birlikte parçacık boyutlarının oldukça küçük olduğu ve ikinci basamak için çekirdeklerin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17: A4-a numunesine ait TEM fotoğrafı. (A4-a:80°C). (Burada: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

A1-b, A2-b, A3-b ve A4-b numunelerine ait TEM fotoğrafları Şekil 4.18’de verilmektedir. A1-b numunesi kübik parçacıklardan oluşmuştur ve parçacık boyutu 134±35 nm’dir. XRD analizine göre hematit yapıda olduğu düşünülen A1-b numunesinin kristal boyutu fiziksel boyutundan küçük bulunmuştur yani bu numunedeki parçacıklar birden fazla kristalit içermektedir dolayısıyla fiziksel boyutu ve kristal boyutu aynı değildir. A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri ise daha çok küresele yakın parçacıklardan oluşmuştur. Tablo 4.10’da bu numunelere ait parçacık boyutları

sırasıyla, 12.3 ± 5.0 , 15.5 ± 5.8 ve 10.1 ± 3.6 nm olarak verilmiştir. Parçacık boyutları, XRD desenlerinden hesaplanan d_{XRD} değerleri ile uyumlu olarak değişmektedir.

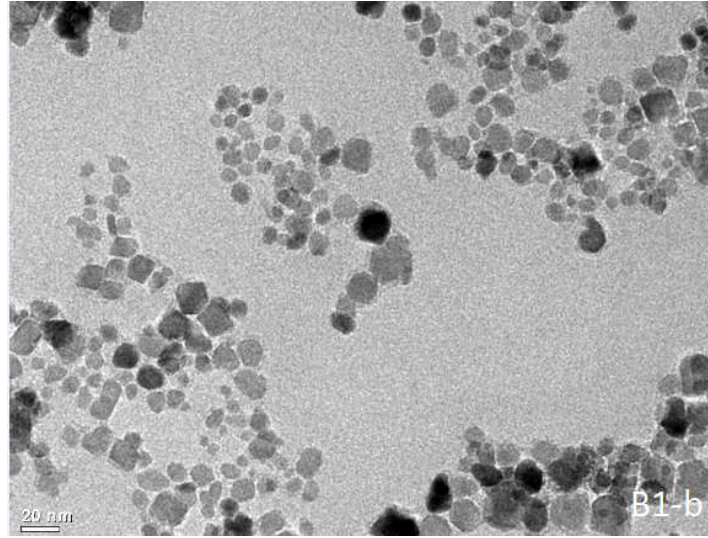


Şekil 4.18: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen (a) A1-b, (b) A2-b, (c) A3-b ve (d) A4-b numunelerine ait TEM fotoğrafları. (Burada: Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.10: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddeeden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların d_{TEM} değerleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	d_{TEM} (nm)
A1-b	20	134 ± 35
A2-b	40	12.3 ± 5.0
A3-b	60	15.5 ± 5.8
A4-b	80	10.1 ± 3.6

Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu 0,05:0,1 olan B1-b numunesine ait TEM fotoğrafı Şekil 4.19’da verilmektedir. B1-b numunesi küresele yakın parçacıklardan oluşmaktadır. B1-b ve B3-b numunesine ait parçacık boyutları sırasıyla 8.2 ± 1.2 nm ve 10.1 ± 3.6 nm’dir (Tablo 4.11). TEM analizinde elde edilen sonuçlara göre Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu artıkça parçacık boyutları bir miktar artmıştır. Bu sonuç, XRD analizinden elde edilen kristal boyutlarının artışı ile uyum içindedir.

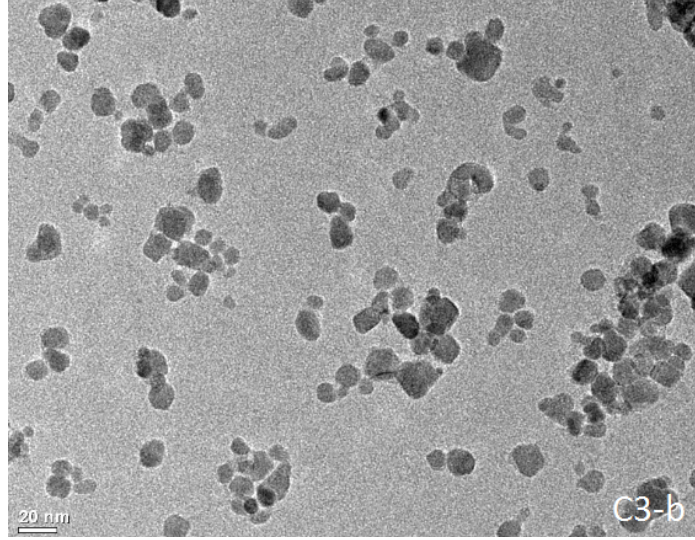


Şekil 4.19: B1-b’ye ait TEM fotoğrafı. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 13.3M , reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.11: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu	d_{TEM} (nm)
B1-b	0.05/0.1	8.2 ± 1.2
B2-b	0.1/0.2	-
B3-b	0.2/0.4	10.1 ± 3.6
B4-b	0.4/0.8	-
B5-b	0.8/1.6	-

C3-b numunesine (13.3 M'lık baz kullanılarak elde edilen öncül maddeden sentezlenen numune) ait TEM fotoğrafı Şekil 4.20'de verilmiştir. Tablo 4.12'de görüldüğü gibi C3-b numunesine ait parçacık boyutu 10.1 ± 3.6 nm olarak ölçülmüştür. XRD analizinden elde edilen kristal boyut ve TEM analizinde elde edilen parçacık boyutu birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



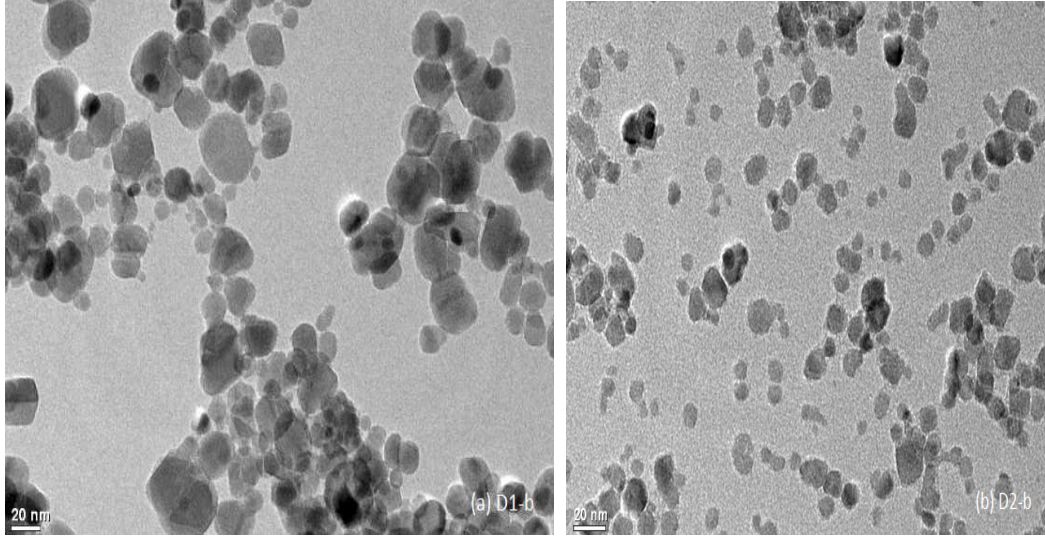
Şekil 4.20: C3-b'ye ait TEM fotoğrafı. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu= $0.2:0.4$ reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.12: Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Baz Konsantrasyonu	d_{TEM} (nm)
C1-b	3.3	-
C2-b	6.7	-
C3-b	13.3	10.1 ± 3.6

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddeden sentezlenen D1-b ve D2-b numunelerine ait TEM fotoğrafları Şekil 4.21'de verilmiştir. D1-b, D2-b ve D5-b numunelerine ait d_{TEM} değerleri sırasıyla 15.3 ± 4.2 , 10.8 ± 4.6 ve 10.1 ± 3.6 nm'dir ve Tablo 4.13'te verilmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça fiziksel parçacık

boyutlarının bir miktar azaldığı görülmektedir. Sürenin artışıyla beraber kristal boyutlarındaki (d_{XRD}) ve fiziksel parçacık boyutlarındaki (d_{TEM}) değişim birbiri ile uyumludur.



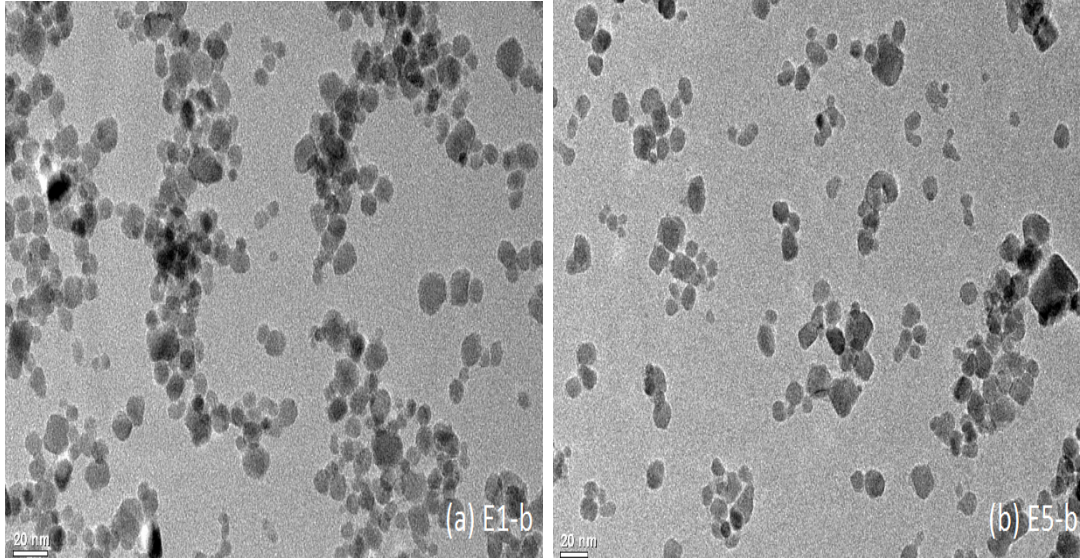
Şekil 4.21: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) D1-b ve (b) D2-b'ye ait TEM fotoğrafları. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı=80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu=0.2/0.4 ve baz konsantrasyonu=13.3M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.13: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Reaksiyon Süresi (dakika)	d_{TEM} (nm)
D1-b	5	15.3±4.2
D2-b	10	10.8±4.6
D3-b	30	-
D4-b	45	10.1±3.6
D5-b	60	-
D6-b	90	-
D7-b	120	-

Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddeden sentezlenen E1-b ve E5-b numunelerine ait TEM fotoğrafları Şekil 4.22'de verilmektedir. E1-b, E3-b ve

E5-b numunelerine ait parçacık boyutları sırasıyla 8.2 ± 2.0 , 10.1 ± 3.6 ve 8.1 ± 2.0 nm (Tablo 4.14) olarak ölçülmüştür. Nanoparçacıkların boyutlarının karıştırma hızının değişimi ile dalgalandığı görülmektedir.



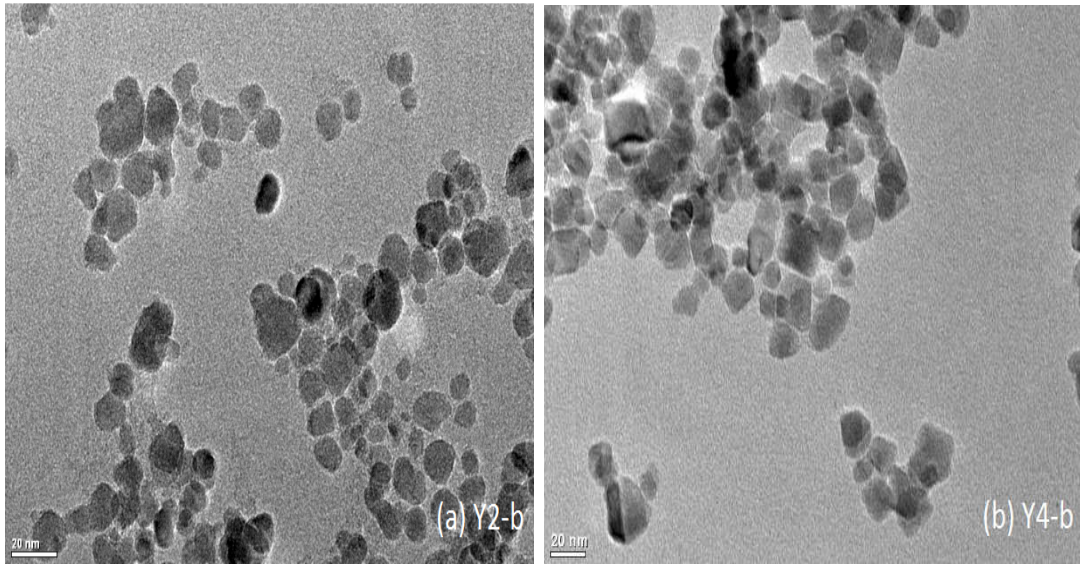
Şekil 4.22: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) E1-b ve (b) E5-b'ye ait TEM fotoğrafları. (Burada: Reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu= $0.2/0.4$ ve baz konsantrasyonu= 13.3M , reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.14: Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{TEM} (nm)
E1-b	200	8.2 ± 2.0
E2-b	600	-
E3-b	1000	10.1 ± 3.6
E4-b	1400	-
E5-b	1800	8.1 ± 2.1

İkinci basamak olarak uygulanan hidrotermal sentezin parametreleri olan sıcaklık ve sürenin nikel ferrit nanoparçacıkların boyutları üzerine etkisini incelemek

amacıyla öncelikle farklı reaksiyon sıcaklığında sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların analizi yapılacaktır. 150°C ve 200°C sıcaklıkta sentezlenen Y2-b ve Y4-b numunelerin TEM fotoğrafları Şekil 4.23’de verilmektedir. Tablo 4.15’de verilen Y2-b ve Y4-b numunelerine ait parçacık boyutları sırasıyla 10.1 ± 3.6 nm ve 11.4 ± 3.8 nm olarak hesaplanmıştır. d_{TEM} ile d_{XRD} arasında uyum olduğu görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça d_{TEM} değerlerinde az miktarda artış meydana gelmiştir.

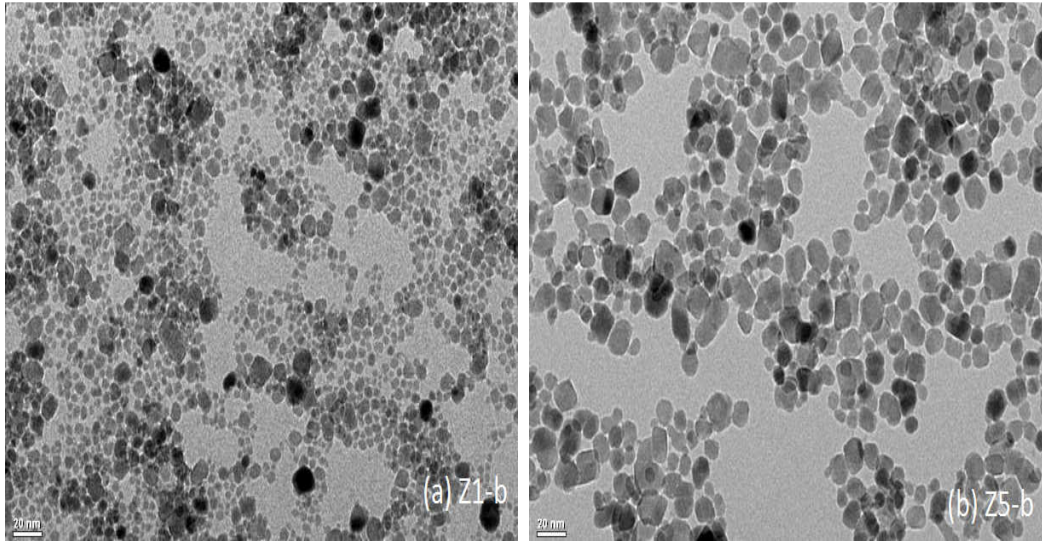


Şekil 4.23: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıklardan (a) Y2-b ve (b) Y4-b’ye ait TEM fotoğrafları. (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık=80°C, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu=0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3M, reaksiyon süresi=45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Süresi=40 saat olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.15: İkinci basamakta farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	d_{TEM} (nm)
Y1-b	125	-
Y2-b	150	10.1 ± 3.6
Y3-b	175	-
Y4-b	200	11.4 ± 3.8

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen Z1-b ve Z5-b numunelerine ait TEM fotoğrafları Şekil 4.24'de verilmektedir. Z1-b, Z3-b ve Z5-b numunelerine ait fiziksel parçacık boyutları sırasıyla 6.6 ± 2.9 , 10.1 ± 3.6 ve 11.9 ± 3.9 nm olarak Tablo 4.16'da verilmektedir. Numunelerde reaksiyon süresi arttıkça parçacık boyutlarında belirgin bir şekilde artış görülmektedir. Bölüm 4.2.1.1'de hesaplanan kristal boyutlarında da gözlenen bu değişim TEM fotoğraflarıyla da ortaya konmaktadır. Bu gözlem reaksiyon süresinin artışı ile parçacık boyutunun arttığı yönündeki çalışmaları [73] desteklemektedir.



Şekil 4.24: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen (a) Z1-b ve (b) Z5-b numunelerine ait TEM fotoğrafları. (Birinci Basamakta elde edilen A4-a öncül maddesinin parametreleri: Sıcaklık= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu= $0.2:0.4$, baz konsantrasyonu= 13.3M , reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm). (İkinci Basamak Parametresi: Reaksiyon Sıcaklığı= 80°C olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.16: İkinci basamakta farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin d_{TEM} değerleri.

Numune	Reaksiyon Süreleri (saat)	d_{TEM} (nm)
Z1-b	10	6.6 ± 2.9
Z2-b	20	-
Z3-b	40	10.1 ± 3.6
Z4-b	60	-
Z5-b	80	11.9 ± 3.9

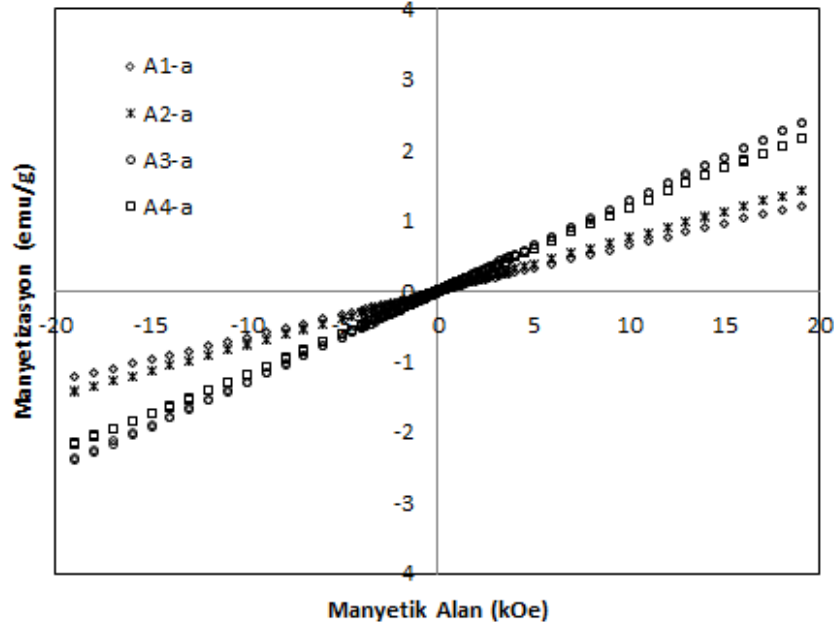
4.2.2 Manyetik Analiz

Bu bölümde ortak çöktürme ve hidrotermal işlem ile elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümleri VSM ile yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçlarına göre süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları Bölüm 3.5’de verilen şekilde hesaplanmıştır.

4.2.2.1 Nikel Ferrit Nanoparçacıkların Manyetik Analizi

Bu kısımda birinci basamakta elde edilen öncül maddelerin manyetik özellikleri ile birlikte hem birinci basamağın sentez parametrelerinin hem de ikinci basamağın sentez parametrelerinin nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenecektir.

Tablo 4.1’de verilen şartlarda farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelere (20°C, 40°C, 60°C ve 80°C) ait manyetizasyon grafikleri Şekil 4.1’de ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi tüm numuneler paramanyetik karakter göstermektedir. Tablo 4.17’de A1-a, A2-a A3-a ve A4-a numunelerin manyetik alınganlıkları hesaplanmış ve sırasıyla $6 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $10 \cdot 10^{-5}$ ve $10 \cdot 10^{-5}$ emu/g:Oe olduğu gösterilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça öncül maddenin alınganlığı bir miktar artış göstermektedir.



Şekil 4.25: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri. (A1-a: 20°C, A2-a: 40°C, A3-a: 60°C, A4-a: 80°C). (Diğer parametreler; Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

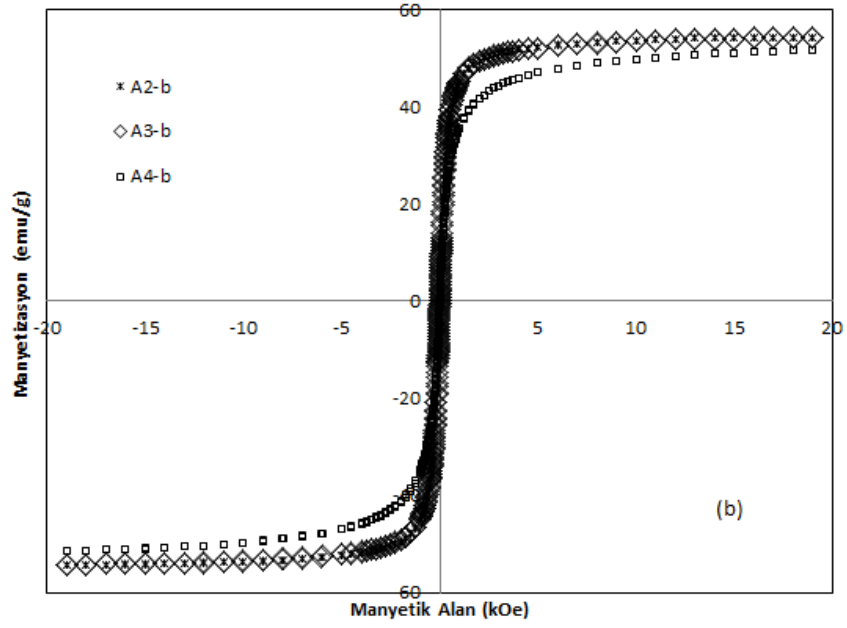
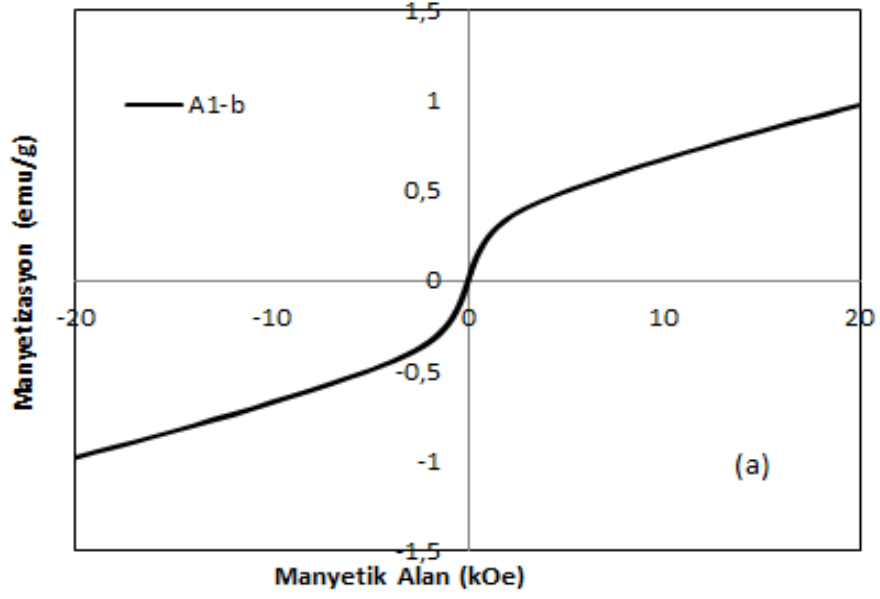
Tablo 4.17: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerin (A1-a: 20°C, A2-a: 40°C, A3-a: 60°C, A4-a: 80°C) manyetik alınganlıkları.

Numune	Manyetik Alınganlık (10^{-5}) (emu/g:Oe)
A1-a	6
A2-a	8
A3-a	10
A4-a	10

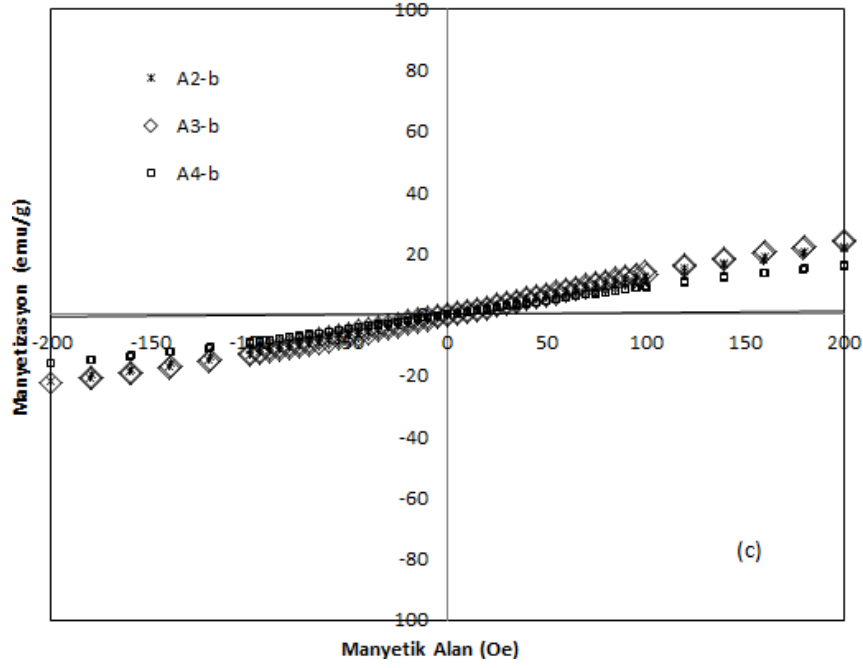
A1-a, A2-a, A3-a ve A4-a öncül maddelerinden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (A1-b, A2-b, A3-b ve A4-b) manyetizasyon eğrileri Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.26 (a)'da A1-b numunesi, Şekil 4.26 (b) ve (c)'de A2-b, A3-b ve A4-b numunelerine ait eğriler verilmiştir. A1-b numunesi küçük bir ferromanyetik katkının olduğu paramanyetik karakter göstermektedir. XRD analizinde A1-b numunesinin ağırlıklı olarak hematit yapıda olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre A1-b numunesinin doyuma gitmemesi ve çok küçük bir ferromanyetik bileşenle

birlikte ağırlıklı olarak paramanyetik özellik göstermesi yapısal analiz sonuçları ile uyumludur. A2-b ve A3-b numunelerinin doyum manyetizasyonu, M_s değerleri sırasıyla 54.4 emu/g ve 54.3 emu/g, koersivite, H_c değerleri sırasıyla 4 Oe, ve 2 Oe'tir. A4-b numunesinin M_s değeri ise 48.7 emu/g'dır. Bu numune sıfır Oe H_c değeri ile süperparamanyetik özelliktedir. Buna göre A4-b numunesinin manyetik boyutu (d_{VSM}) Bölüm 3.5'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda manyetik boyutu standart sapma değeri ile birlikte 6.9 ± 0.6 nm olarak bulunmuştur. A4-b numunesinin doyum alan, H_s değeri 8169 Oe'dir. Numunenin manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyut değeri Tablo 4.18'de verilmiştir.

A.C.H. Barreto ve ark. [72], ortak çöktürme yöntemi ile NH_4OH kullanarak $80^\circ C$ sentezledikleri nanoparçacıkları kurutup toz haline gelen numuneleri $400^\circ C$ yüksek sıcaklığa maruz bırakarak manyetik özelliklerini incelemişlerdir. $80^\circ C$ sentezlenen numunenin ± 10 kOe aralığında ölçülen M_s değeri 15.09 emu/g'dır ve süperparamanyetikdir. Bizim çalışmamızda ise $80^\circ C$ elde edilen öncül maddeden sentezlenen numunemiz süperparamanyetik olup daha yüksek M_s değerine (48.7 emu/g) sahiptir.



Şekil 4.26: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların manyetizasyon eğrileri (a) A1-b numunesi, (b) ± 20 kOe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri, (c) ± 200 Oe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri. (A1-b: 20°C, A2-b: 40°C, A3-b: 60°C, A4-b: 80°C). (Diğer parametreler; Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



Şekil 4.26 devamı: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nanoparçacıkların manyetizasyon eğrileri (a) A1-b numunesi, (b) ± 20 kOe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri, (c) ± 200 Oe aralığında A2-b, A3-b ve A4-b numuneleri. (A1-b: 20°C, A2-b: 40°C, A3-b: 60°C, A4-b: 80°C). (Diğer parametreler; Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

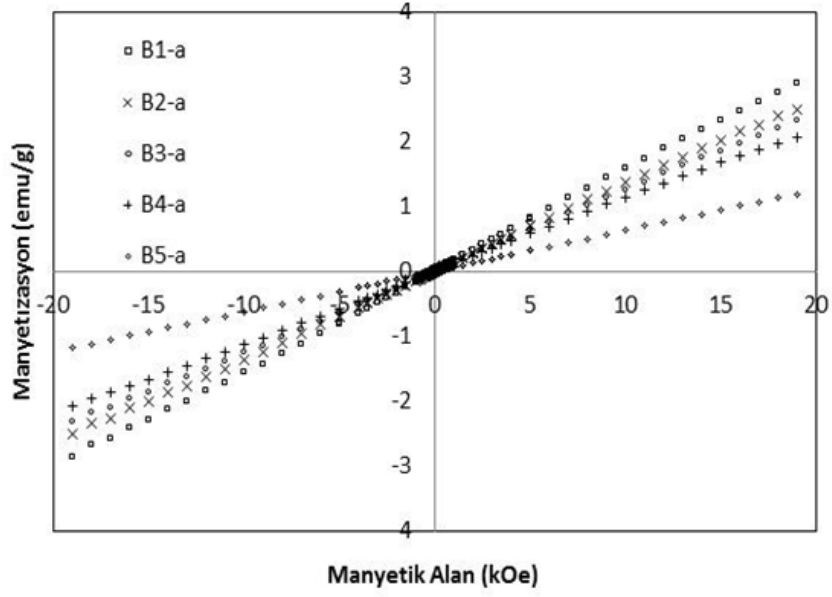
Tablo 4.18: Farklı sıcaklıklarda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Sıcaklık (°C)	d _{TEM} (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	H _s (Oe)
A1-b	20	134±35	52.6	-	1.1*	36	18371
A2-b	40	12.3±5.0	16.3	-	54.4	4	3762
A3-b	60	15.5±5.8	19.3	-	54.3	2	4105
A4-b	80	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169

*Doyum değeri ölçülen en yüksek manyetizasyon değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonlarında sentezlenen öncül maddelere (B1-a, B2-a, B3-a, B4-a ve B5-a) ait manyetizasyon grafikleri Şekil 4.27'de ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Nanoparçacıkların Ni²⁺:Fe³⁺ iyon konsantrasyon miktarı sırasıyla 0.05:0.1, 0.1:0.2, 0.2:0.4, 0.4:0.8, 0.8:1.6'dır. Tüm numuneler paramanyetik

karakter göstermektedir. Numunelere ait manyetik alınganlıklar sırasıyla 6.10^{-5} , 10.10^{-5} , 10.10^{-5} , 10.10^{-5} ve 20.10^{-5} emu/g:Oe'dır ve Tablo 4.19'da verilmektedir.



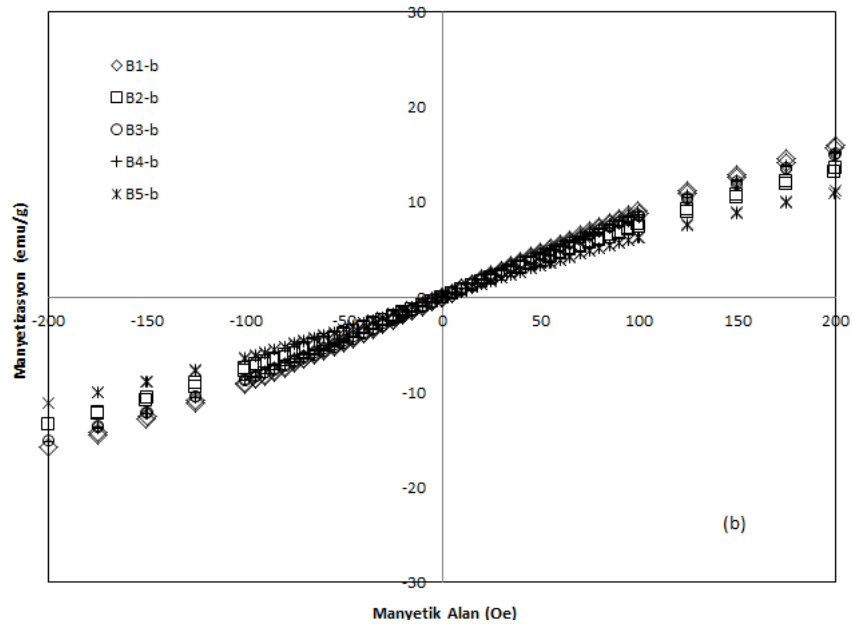
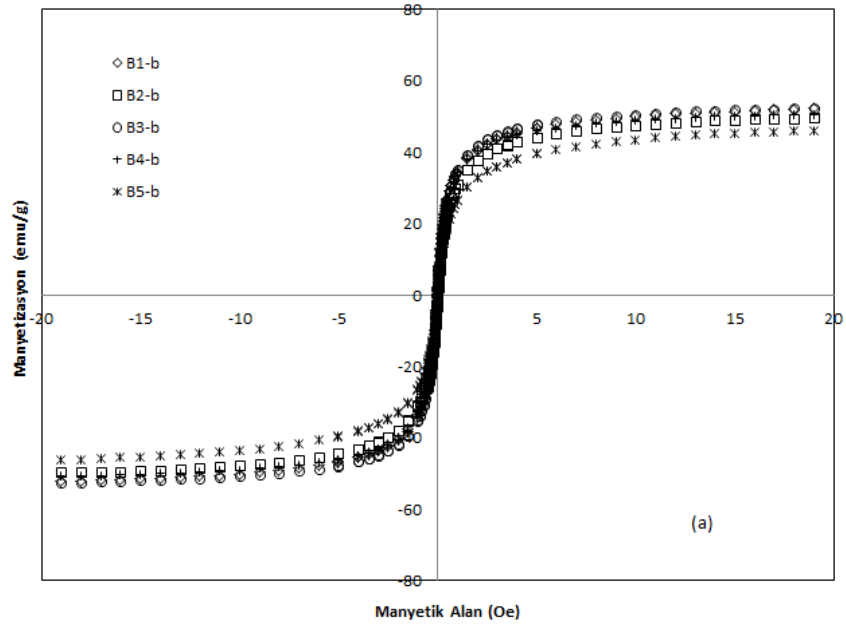
Şekil 4.27: Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerin manyetizasyon grafikleri. (B1-a: 0.05/0.1, B2-a: 0.1/0.2, B3-a: 0.2/0.4, B4-a: 0.4/0.8, B5-a: 0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.19: Farklı Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerin (B1-a, B2-a, B3-a, B4-a ve B5-a) manyetik alınganlıkları.

Numune	Manyetik Alınganlık (10^{-5}) (emu/g:Oe)
B1-a	6
B2-a	10
B3-a	10
B4-a	10
B5-a	20

Farklı Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelere (B1-b, B2-b, B3-b, B4-b ve B5-b) ait manyetizasyon eğrileri Şekil 4.28 (a)'da ± 20 kOe ve Şekil 4.28 (b)'de ± 200 Oe aralığında verilmiştir. Nanoparçacıkların Ni²⁺:Fe³⁺ iyon konsantrasyon oranı sırasıyla 0.05:0.1, 0.1:0.2, 0.2:0.4, 0.4:0.8, 0.8:1.6'dır. M_s değerleri sırasıyla 53.0, 50.6, 48.7, 47.8 ve 46.4 emu/g'dır. Ni²⁺ ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonu artıkça M_s değerlerinde düşüş meydana

gelmiştir. Numunelerin hepsi sıfır Oe H_c 'ye sahiptir ve süperparamanyetik karakter göstermektedir. Numunelerin d_{VSM} değerleri standart sapma değeriyle birlikte iyon konsantrasyonunun artışına göre sırasıyla 8.0 ± 0.3 , 7.3 ± 0.5 , 6.9 ± 0.6 , 6.8 ± 0.6 ve 6.6 ± 0.7 nm'dir. Numunelerin H_s değerleri 8255 Oe'ten 11239 Oe'e değişmiştir. Tablo 4.20'de numunelere ait manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi d_{VSM} değerlerindeki değişim d_{TEM} ve d_{XRD} değerlerindeki değişimle uyumlu olmakla beraber d_{VSM} değerleri d_{TEM} ve d_{XRD} değerlerinden küçüktür. Belli bir boyutun altındaki manyetik nanoparçacıklarda yüzey etkisi sebebiyle manyetik boyutun fiziksel boyuttan küçük olduğu bilinmektedir [79,80]. Çalışmamızda da süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklarda manyetik boyutun fiziksel boyuttan küçük olduğu görülmektedir.

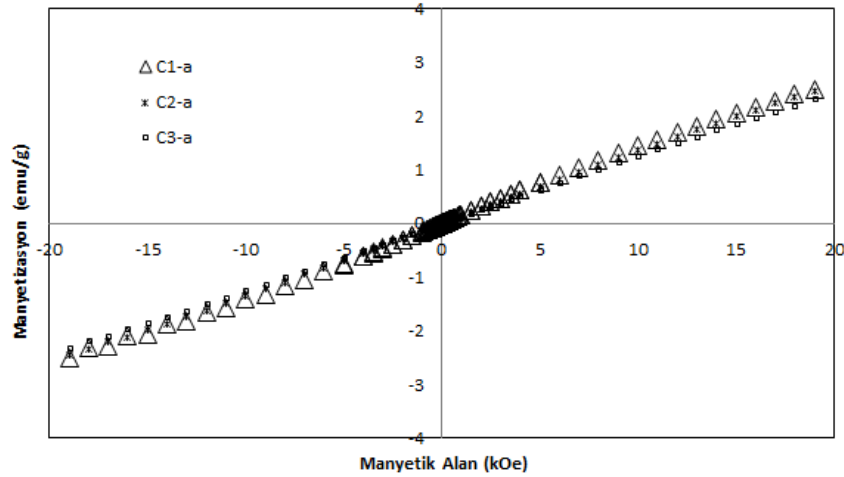


Şekil 4.28: Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (B1-b: 0.05/0.1, B2-b: 0.1/0.2, B3-b: 0.2/0.4, B4-b: 0.4/0.8, B5-b: 0.8/1.6). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.20: Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümler sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonları	d _{TEM} (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	H _s (Oe)
B1-b	0.05:0.1	8.2±1.2	9.8	8.0±0.3	53.0	-	8255
B2-b	0.1:0.2	-	-	7.3±0.5	50.6	-	8279
B3-b	0.2:0.4	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
B4-b	0.4:0.8	-	-	6.8±0.6	47.8	-	8335
B5-b	0.8:1.6	-	10.9	6.6±0.7	46.4	-	11239

İlk basamakta farklı baz konsantrasyonları kullanılarak elde edilen öncül maddelere (C1-a, C2-a ve C3-a) ait manyetizasyon grafikleri Şekil 4.29'da ±20 kOe aralığında verilmiştir. Manyetizasyon grafiklerinde görüldüğü gibi tüm numuneler paramanyetiktir. Tüm numunelere ait manyetik alınganlıklarının 10.10⁻⁵ emu/g:Oe olduğu Tablo 4.21'de verilmiştir. Baz konsantrasyonunun öncül maddenin manyetik alınganlığı üzerinde etkisi olmadığı görülmektedir.

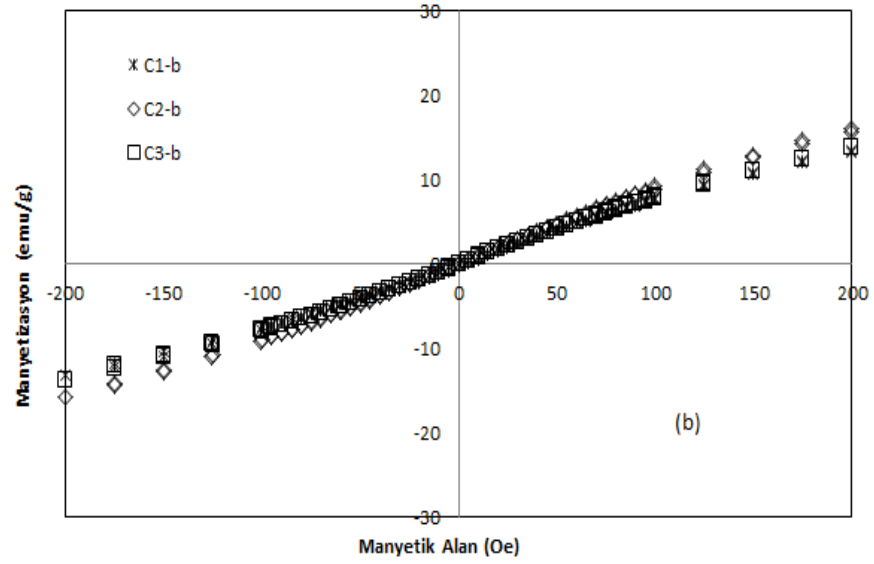
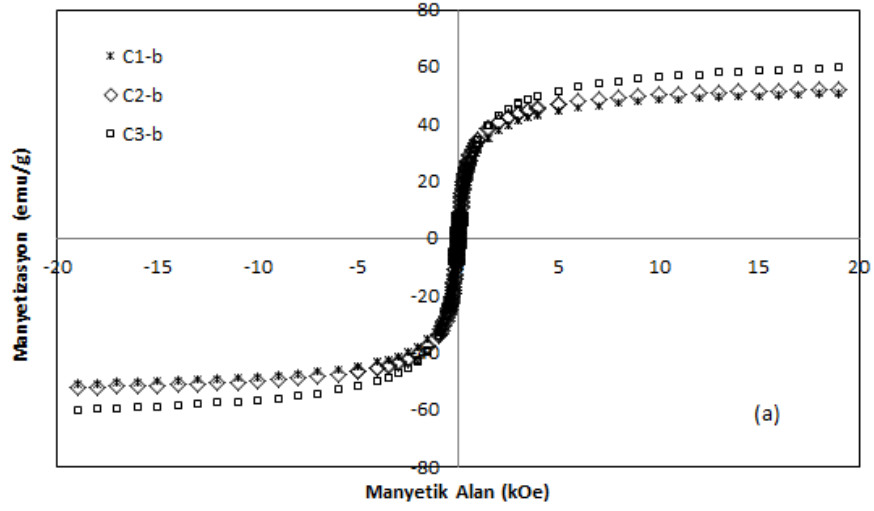


Şekil 4.29: Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerin ±20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri. (C1-a: 3.3 M, C2-a: 6.7 M, C3-a: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.21: Farklı baz konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerin (C1-a, C2-a ve C3-a) manyetik alınganlıkları.

Numune	Manyetik Alınganlık (10^{-5}) (emu/g:Oe)
C1-a	10
C2-a	10
C3-a	10

Farklı baz konsantrasyonu kullanılarak elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelere (C1-b, C2-b ve C3-b) ait manyetizasyon eğrileri Şekil 4.30 (a)'da ± 20 kOe ve Şekil 4.30 (b)'da ± 200 Oe aralığında verilmiştir. Numunelerin M_s değerleri C1-b'den C3-b'ye sırasıyla 51.1, 50.3 ve 48.7 emu/g'dır. Baz konsantrasyonu artıkça numunelerin M_s değerlerinde bir azalma gözlenmiştir ve numuneler süperparamanyetik karakter göstermektedir. Hesaplanan d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle birlikte C1-b'den C3-b'ye doğru sırasıyla 8.1 ± 0.5 , 8.0 ± 0.5 ve 6.9 ± 0.6 nm'dir, H_s değerleri sırasıyla 10423 Oe, 9249 Oe ve 8169 Oe'dir. Baz konsantrasyonu artıkça H_s değerleri azalmıştır. Tablo 4.22'de tüm numunelere ait manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları verilmiştir.

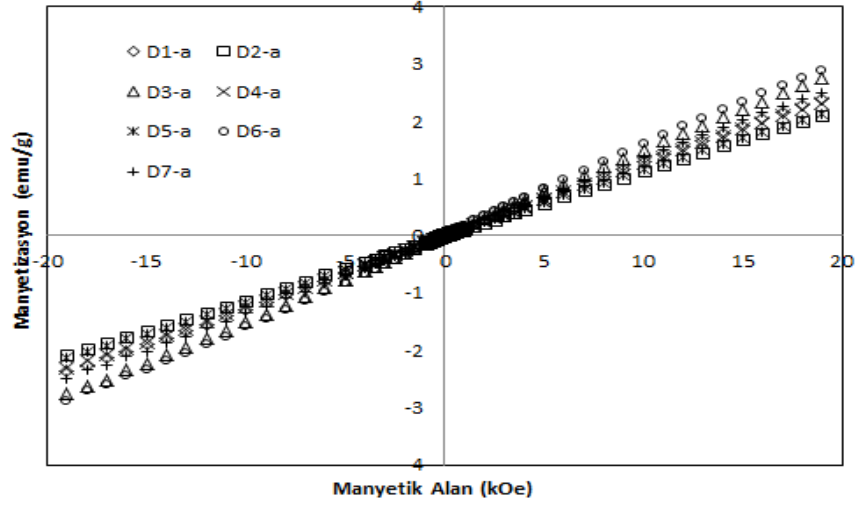


Şekil 4.30: Farklı baz konsantrasyonlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (C1-b: 3.3 M, C2-b: 6.7 M, C3-b: 13.3 M). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.22: Farklı baz konsantrasyonları kullanılarak elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçümler sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Baz Konsantrasyonu (M)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
C1-b	3.3	-	-	8.1±0.5	51.1	-	10423
C2-b	6.7	-	-	8.0±0.5	50.3	-	9249
C3-b	13.3	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169

Farklı reaksiyon sürelerinde ilk basamakta elde edilen öncül maddelerin (D1-a, D2-a, D3-a, D4-a, D5-a, D6-a ve D7-a) manyetizasyon grafikleri Şekil 4.31’de ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Manyetizasyon grafiklerinde görüldüğü gibi tüm numuneler paramanyetik karakter göstermiştir. D1-a ve D2-a numunelerinin alınganlıkları ise sırasıyla $2 \cdot 10^{-5}$ ve $6 \cdot 10^{-5}$ emu/g:Oe’tir. D3-a, D4-a, D5-a, D6-a ve D7-a, numunelerinin alınganlıkları $10 \cdot 10^{-5}$ emu/g:Oe’ tir. Öncül maddelerin manyetik alınganlıkları Tablo 4.23’de verilmiştir. Ortak çöktürmenin süresi arttıkça 30 dakikaya kadar manyetik alınganlıkların arttığı, daha uzun sürelerde ise değişmediği görülmektedir.



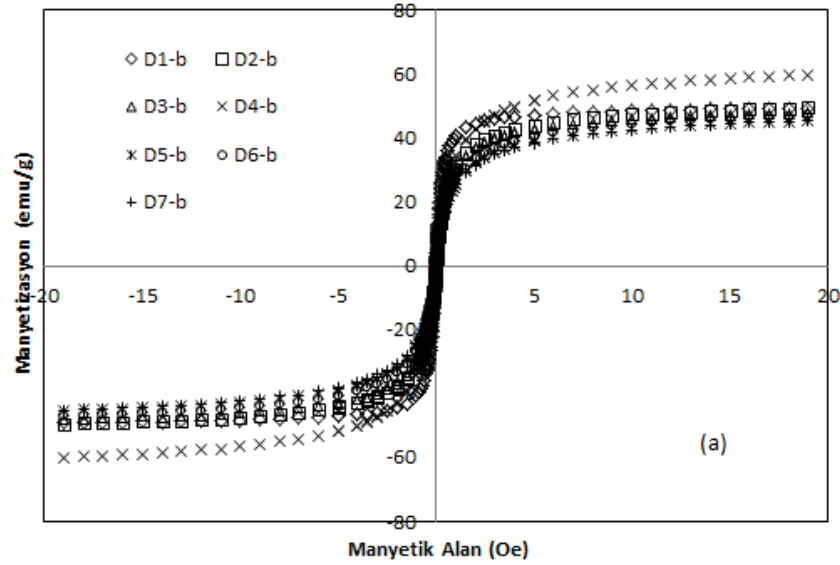
Şekil 4.31: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafikleri (D1-a:5 dakika, D2-a:10 dakika, D3-a:30 dakika, D4-a:45 dakika, D5-a:60 dakika, D6-a:90 dakika, D7-a:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.23: Farklı sürelerde elde edilen öncül maddelerin (D1-a, D2-a, D3-a, D4-a, D5-a, D6-a ve D7-a) manyetik alınganlıkları.

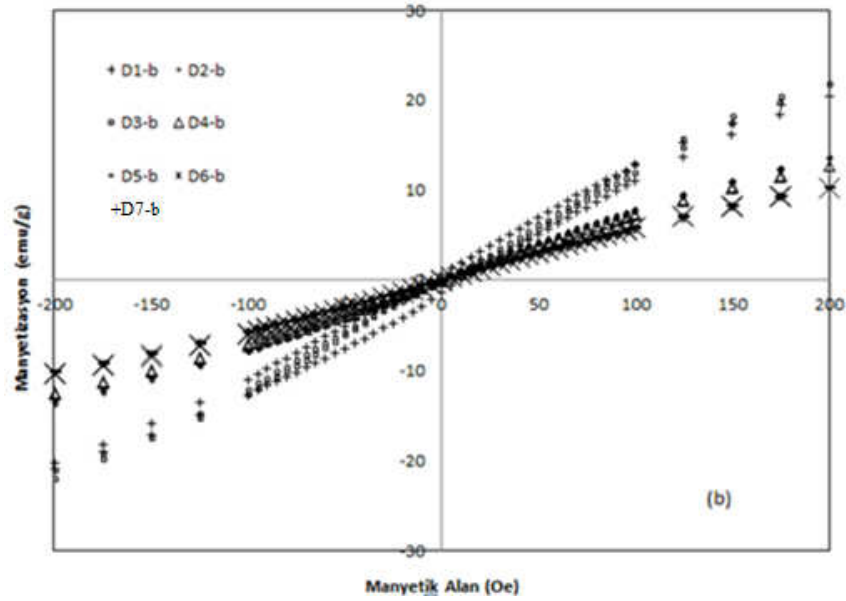
Numune	Manyetik Alınganlık (10^{-5}) (emu/g:Oe)
D1-a	2
D2-a	6
D3-a	10
D4-a	10
D5-a	10
D6-a	10
D7-a	10

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin (D1-b, D2-b, D3-b, D4-b, D5-b, D6-b ve D7-b) manyetizasyon eğrileri Şekil 4.32 (a)'da ± 20 kOe ve Şekil 4.32 (b)'de ± 200 Oe aralığında verilmiştir. D1-b numunesinin M_s değeri 49.2 emu/g ve H_c değeri 8 Oe olduğundan ferromanyetik karakter göstermektedir. D2-b'den D8'e sırasıyla M_s değerleri 49.6, 48.8, 48.7, 47.6, 45.5 ve 45.1 emu/g'dır, bu numuneler sıfır Oe H_c 'ye sahip olup süperparamanyetiktir. Numunelerin H_s değerleri 4311 Oe ile 11921 Oe arasında

değişmektedir. Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen numunelerin D2-b'den D8-b'ye kadar d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle birlikte sırasıyla 10.6 ± 1.3 , 9.8 ± 0.3 , 6.9 ± 0.6 , 6.9 ± 0.5 , 6.8 ± 0.5 ve 6.8 ± 0.1 nm olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.24'da tüm numunelere ait manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi numunelerin d_{XRD} değerlerindeki azalma M_s değerlerindeki düşüşle paraleldir. Ferromanyetik olan D1-b numunesinin d_{TEM} değeri 15.3 ± 4.2 nm, d_{XRD} değeri ise 17.5 nm'dir. Süperparamanyetik D2-b numunesinin d_{TEM} ve d_{XRD} değerleri ise sırasıyla 10.8 ± 4.6 ve 11.2 nm'dir. Diğer süperparamanyetik numunelerin parçacık boyutları da bu numunenin parçacık boyutundan daha büyük değildir. Bu çalışma kapsamındaki tüm numunelere ait manyetik sonuçlar da göz önüne alındığında nikel ferrit nanoparçacıkların süperparamanyetik boyut limitinin yaklaşık olarak 12 nm olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.32: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D3-b:30 dakika, D4-b:45 dakika, D5-b:60 dakika, D6-b:90 dakika, D7-b:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)



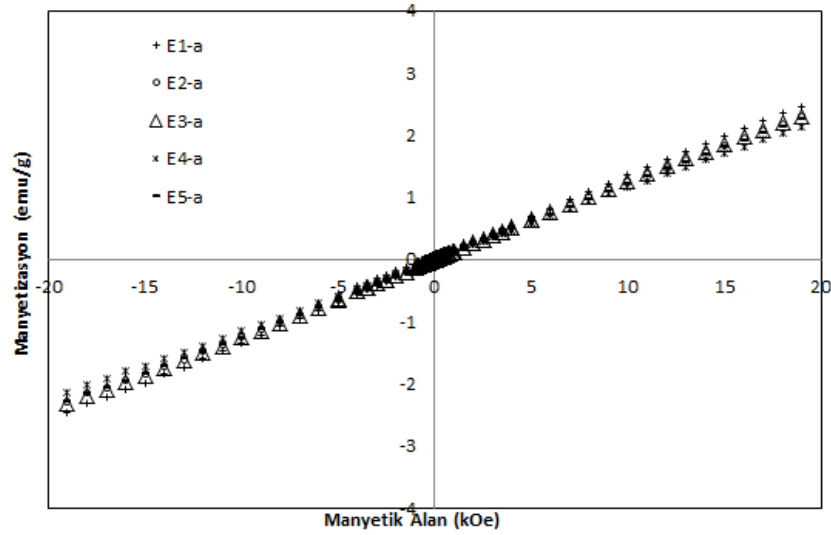
Şekil 4.32 devamı: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (D1-b:5 dakika, D2-b:10 dakika, D3-b:30 dakika, D4-b:45 dakika, D5-b:60 dakika, D6-b:90 dakika, D7-b:120 dakika). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.24: Farklı sürelerde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Reaksiyon Süresi (dakika)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
D1-b	5	15.3 ± 4.2	17.5	-	49.2	8	4311
D2-b	10	10.8 ± 4.6	11.2	10.6 ± 1.3	49.6	-	9383
D3-b	30	-	-	9.8 ± 0.3	48.8	-	9330
D4-b	45	10.1 ± 3.6	10.6	6.9 ± 0.6	48.7	-	8169
D5-b	60	-	-	6.9 ± 0.5	47.6	-	10013
D6-b	90	-	-	6.8 ± 0.5	45.5	-	10921
D7-b	120	-	7.9	6.8 ± 0.1	45.1	-	11584

İlk basamakta farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelere (E1-a, E2-a, E3-a, E4-a ve E5-a) ait manyetizasyon grafikleri Şekil 4.33'de verilmiştir.

Manyetizasyon grafikleri göre tüm numuneler paramanyetiktir ve numunelere ait manyetik alınganlıklar $10 \cdot 10^{-5}$ emu/g:Oe olarak hesaplanmış ve Tablo 4.25’de verilmiştir. Karıştırma hızının değişimi ile öncül maddelerin manyetik alınganlıkları bir değişiklik göstermemektedir.



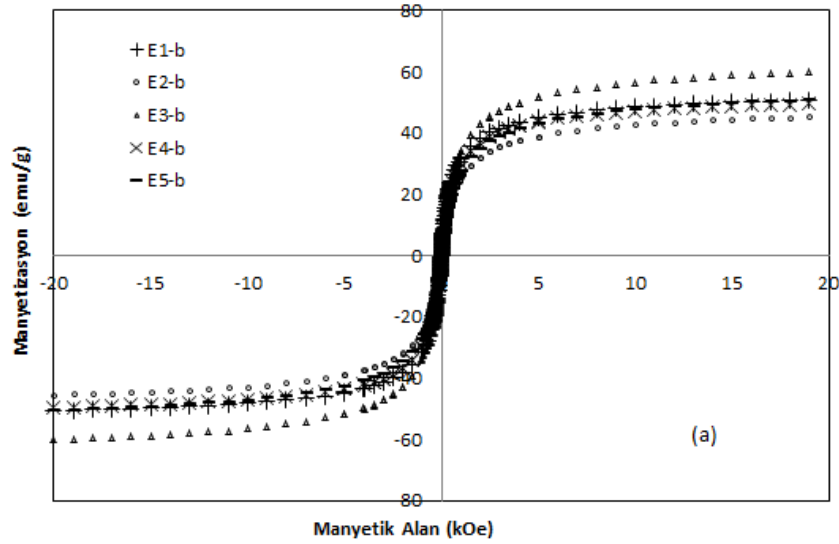
Şekil 4.33: Farklı karıştırma hızında sentezlenen öncül maddelerin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafiği. (E1-b:200 rpm, E2-b:600rpm, E3-b:1000rpm, E4-b:1400 rpm, E5-b:1800 rpm,). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu oranı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi=45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.25: Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen öncül maddelerin (E1-a, E2-a, E3-a, E4-a ve E5-a) manyetik alınganlıkları.

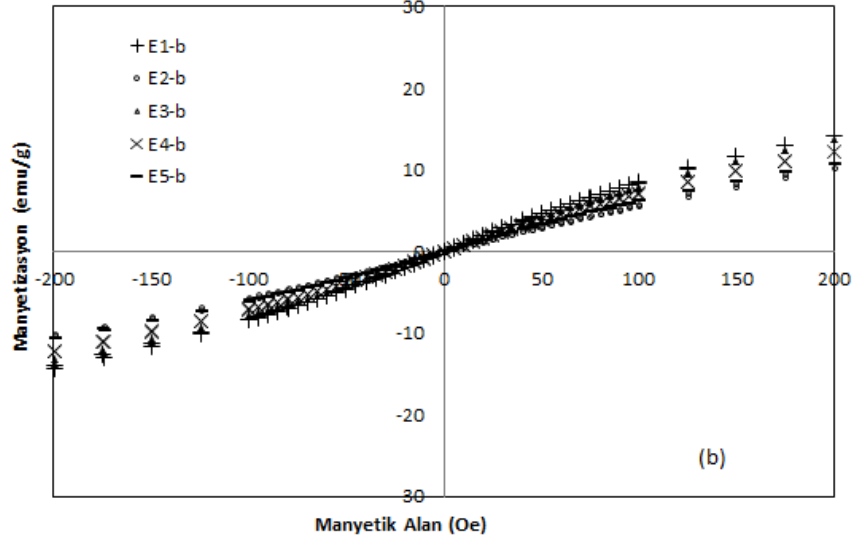
Numune	Manyetik Alınganlık (10^{-5}) (emu/g:Oe)
E1-a	10
E2-a	10
E3-a	10
E4-a	10
E5-a	10

Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin (E1-b, E2-b, E3-b, E4-b ve E5-b) manyetizasyon eğrileri Şekil 4.34

(a)'da ± 20 kOe ve Şekil 4.34 (b)'da ± 200 Oe aralığında verilmiştir. Bütün numuneler sıfır Oe H_c 'ye sahiptir ve süperparamanyetik karakter göstermektedir. Numunelerin M_s değerleri sırasıyla (E1-b'dan E5-b'ya) 50.7, 49.9, 48.7, 45.3 ve 43.7 emu/g'dır. Karıştırma hızı arttıkça numunelerin M_s değerlerinde ve parçacık boyutlarında düşüş meydana gelmiştir. Farklı karıştırma hızlarında sentezlenen numunelerin E1-b'dan E5-b'ya kadar d_{VSM} değerleri standart sapma değerleriyle birlikte sırasıyla 8.2 ± 0.5 , 8.1 ± 0.6 , 6.9 ± 0.6 , 6.8 ± 1.3 ve 6.7 ± 0.5 nm olarak hesaplanmıştır. Numunelerin H_s değerleri 8674 Oe ile 11055 Oe arasında değişmektedir. Tablo 4.26'da tüm numunelere ait manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları verilmiştir.



Şekil 4.34: Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (E1-b:200 rpm, E2-b:600 rpm, E3-b:1000 rpm, E4-b:1400 rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni+2 ve Fe+3 iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)



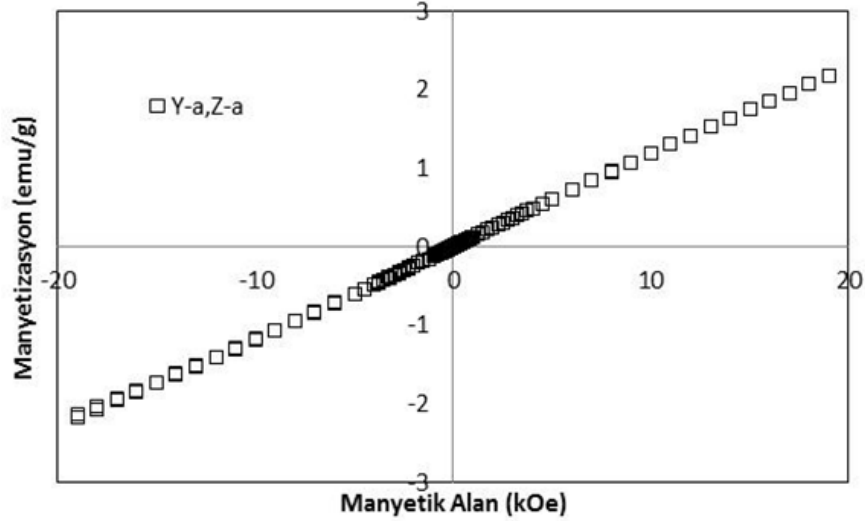
Şekil 4.34 devamı: Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (E1-b:200 rpm, E2-b:600 rpm, E3-b:1000 rpm, E4-b:1400 rpm, E5-b:1800 rpm). (Diğer parametreler; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.26: Farklı karıştırma hızlarında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Karıştırma Hızı (rpm)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
E1-b	200	8.2 \pm 2.0	9.8	8.2 \pm 0.5	50.7	-	8674
E2-b	600	-	-	8.1 \pm 0.6	49.9	-	8330
E3-b	1000	10.1 \pm 3.6	10.6	6.9 \pm 0.6	48.7	-	8169
E4-b	1400	-	-	6.8 \pm 1.3	45.3	-	10092
E5-b	1800	8.1 \pm 2.1	8.3	6.7 \pm 0.5	43.7	-	11055

Tablo 4.2’de verilen Y ve Z serisi numunelerinin ilk basamağında elde edilen öncül madde 80°C sıcaklıkta, Ni⁺² ve Fe⁺³ iyon konsantrasyonu 0.2:0.4 ve baz konsantrasyonu 13.3 M alınarak 45 dakikada 1000 rpm karıştırma hızında hazırlanmıştır. Şekil 4.35’de ilk basamakta elde edilen öncül maddenin manyetizasyon grafiği ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi

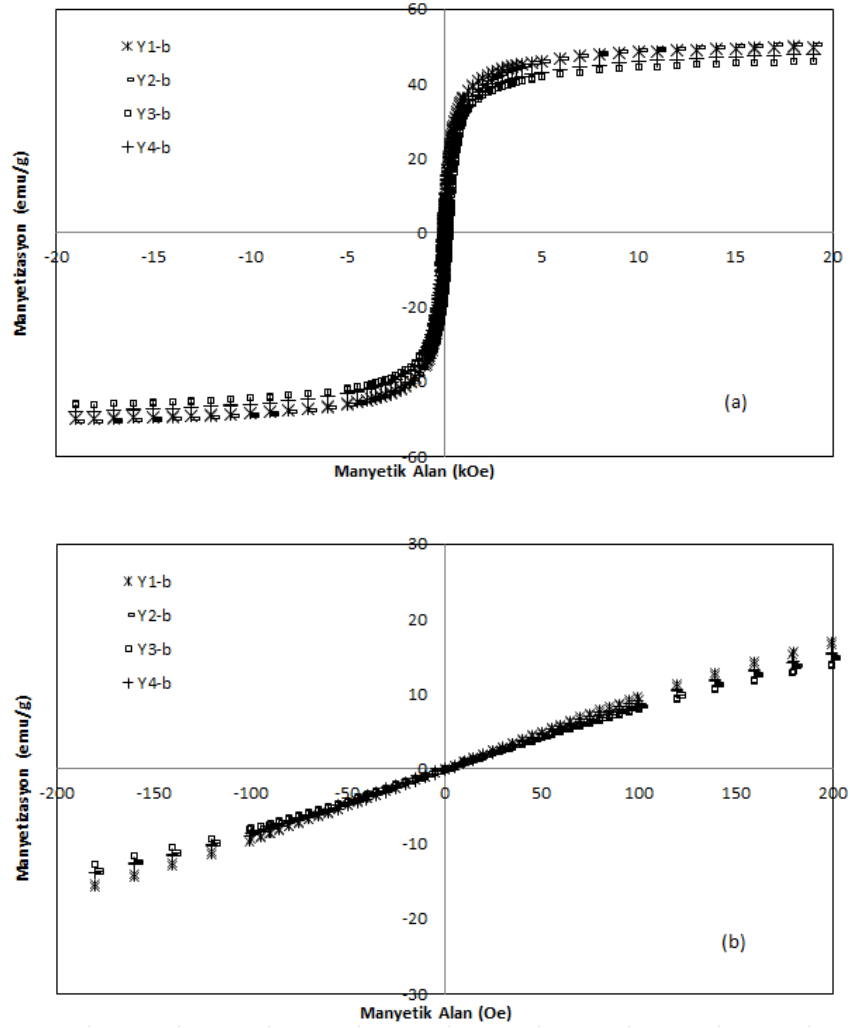
ilk basamakta sentezlenen öncül madde paramanyetik karakter göstermektedir ve numunenin alinganlığı $10 \cdot 10^{-5}$ emu/g:Oe'tir. İkinci basamakta Y ve Z serisi numuneler için bu öncül madde kullanılmıştır.



Şekil 4.35: Birinci basamakta sentezlenen öncül maddenin ± 20 kOe aralığında manyetizasyon grafiği. (Parametreler; Sıcaklık= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyon miktarı= 0.2/0.4, baz konsantrasyonu= 13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika, karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.2'de verilen farklı sıcaklıklarda (125°C , 150°C , 175°C ve 200°C) sentezlenen numunelerin (Y1-b, Y2-b, Y3-b ve Y4-b) manyetizasyon eğrileri Şekil 4.36 (a)'da ± 20 kOe ve Şekil 4.36 (b)'de ± 200 Oe aralığında verilmiştir. Tüm numunelerin M_s değerleri Y1-b'den Y4-b'ye sırasıyla 50.8, 48.7, 49.5 ve 48.5 emu/g'dır. Numuneler süperparamanyetikdir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça numunelerin parçacık boyutları standart sapma değerleri ile birlikte sırasıyla 8.0 ± 0.4 , 6.9 ± 0.6 , 7.3 ± 0.5 ve 7.4 ± 0.5 nm'dir. Y1-b'den Y4-b'ye kadar numunelerin H_s değerleri 7608 Oe ile 9379 Oe arasında değişmiştir. Numunelerin manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları Tablo 4.27'de verilmiştir. Elde edilen nsüperparamanyetik nikel ferrit nanaoparçacıklar oldukça yüksek doyum manyetizasyonuna sahiptir. Zabihi R. ve ark. [77] çalışmasında hidrotermal sentez ile iki farklı manyetik özellik gösteren nikel ferrit nanoparçacıkların elde edildiği görülmektedir. Bunlar, sıfır Oe H_c 'li ve 35 emu/g'lık M_s değerine sahip

süperparamanyetik nanoparçacıklar ile daha yüksek M_s değerine (yaklaşık 40 emu/g) sahip fakat 17 Oe H_c gösteren süperparamanyetik olmayan nanoparçacıklardır. Bizim çalışmamızda ise iki basamaklı hidrotermal sentez ile daha yüksek M_s değerine (50.8 emu/g) sahip süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklar sentezlenmiştir.

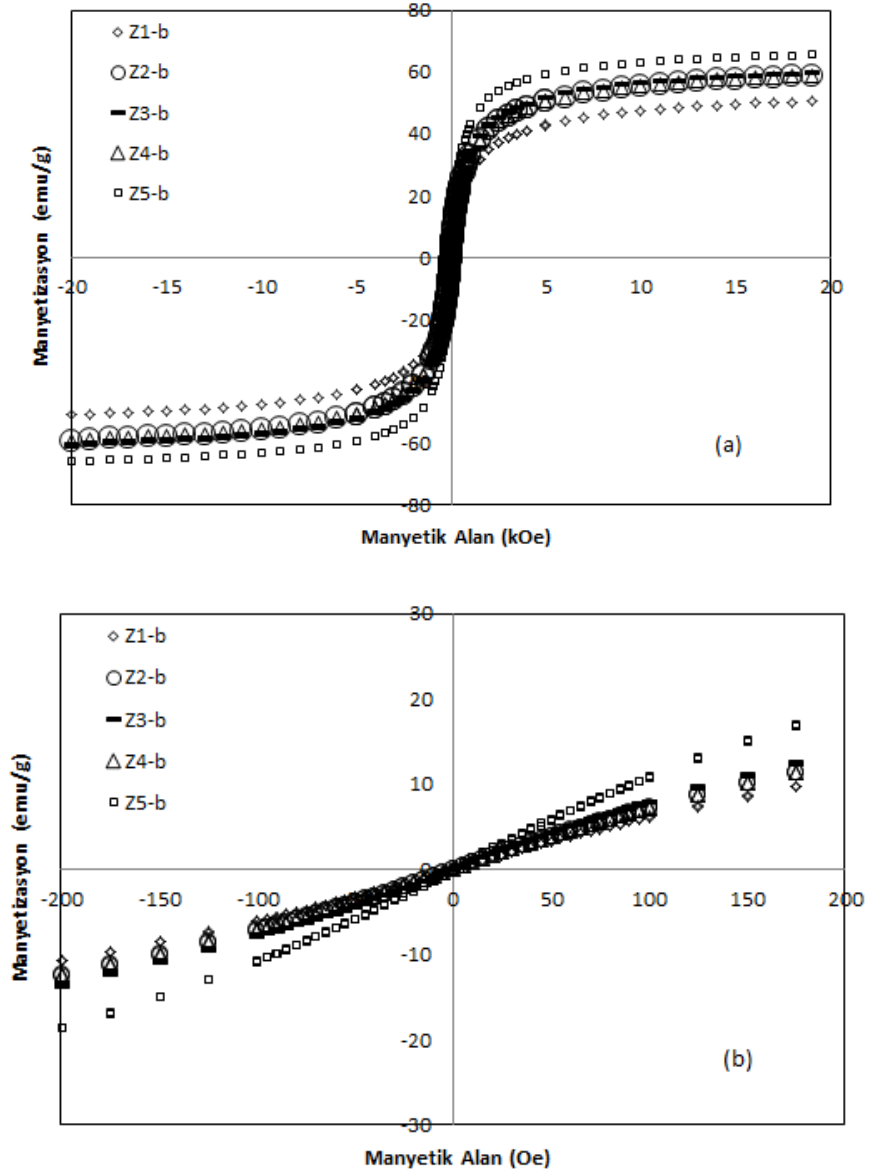


Şekil 4.36: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (Y1-b:125°C, Y2-b:150°C, Y3-b:175°C, Y4-b:200°C (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.27: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Sıcaklık (°C)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
Y1-b	125	-	12.5	8.0±0.4	50.8	-	7608
Y2-b	150	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8493
Y3-b	175	-	-	7.3±0.5	49.5	-	8665
Y4-b	200	11.4±3.8	12.5	7.4±0.5	48.5	-	9379

Tablo 4.2’de verilen farklı reaksiyon sürelerinde (10 saat, 20 saat, 40 saat, 60 saat ve 80 saat) sentezlenen numunelerin (Z1-b, Z2-b, Z3-b, Z4-b ve Z5-b) manyetizasyon eğrileri Şekil 4.37 (a)’da ± 20 kOe ve Şekil 4.37 (b)’de ± 200 Oe aralığında verilmiştir. Numunelerin M_s değerleri Z1-b’den Z5-b’ye kadar sırasıyla 45.6, 48.2, 48.7, 48.9 ve 51.7 emu/g’dır. Z5-b numunesi dışındaki numunelerin H_c değeri sıfır Oe’dir. Z5-b numunesinin H_c değeri 2 Oe’dir. Z1-b, Z2-b, Z3-b ve Z4-b süperparamanyetik karakter göstermektedir. Süperparamanyetik bu numunelerin parçacık boyutları standart sapma değerleri ile birlikte sırasıyla 6.7 ± 0.6 , 7.1 ± 0.5 , 6.9 ± 0.6 ve 6.8 ± 0.6 nm olarak hesaplanmıştır. Z1-b’den Z4-b’ye kadar numunelerin H_s değerleri 11692 Oe ile 8928 Oe arasında değişmektedir. Numunelerin manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları Tablo 4.28’de verilmiştir. Reaksiyon süresinin artışıyla parçacık boyutlarında (d_{TEM} , d_{XRD} ve d_{VSM}) artış olduğu görülmektedir. Daha önce bu çalışmada sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıklar için süperparamanyetik boyut limitinin yaklaşık 12 nm olduğu ifade edilmişti. Bu yoruma uygun olarak Z5-b numunesi süperparamanyetik parçacık boyutu limitinde olduğundan H_c gözlenmeye başlamıştır. Numunelerin parçacık boyutlarının artması ile orantılı olarak M_s değerlerinde artış meydana gelmektedir. Bununla beraber H_s değerleri reaksiyon süresini artışı ile azalmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen tüm numunelerin sentez şartları ile parçacık boyutları ve manyetik sonuçları Tablo 4.29 ve Tablo 4.30’da topluca verilmektedir.



Şekil 4.37: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların (a) ± 20 kOe aralığında, (b) ± 200 Oe aralığında manyetizasyon eğrileri. (Z1-b:10 saat, Z2-b:20 saat, Z3-b:40 saat, Z4-b:60 saat ve Z5-b:80 saat) (Birinci Basamak Parametreleri; reaksiyon sıcaklığı= 80°C , Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu miktarı= 0.2:0.4, baz konsantrasyonu=13.3 M, reaksiyon süresi= 45 dakika ve karıştırma hızı= 1000 rpm olarak sabit tutulmuştur.)

Tablo 4.28: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nikel ferrit nanoparçacıkların manyetik ölçüm sonuçları ve parçacık boyutları.

Numune	Reaksiyon Süresi (Saat)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
Z1-b	10	6.6±2.9	7.9	6.7±0.6	45.6	-	11692
Z2-b	20	-	-	7.1±0.5	48.2	-	10373
Z3-b	40	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
Z4-b	60	-	-	6.8±0.6	48.9	-	8466
Z5-b	80	11.9±3.9	11.8	-	51.7	2	8938

Tablo 4.29: Ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen öncül maddenin sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Reaksiyon Sıcaklık (°C)	Ni ⁺² ve Fe ⁺³ iyon konsantrasyonları	Baz Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	d _{TEM} (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	H _s (Oe)
A1-b	20	0.2:0.4	13.3	45	1000	134±35	52.6	-	1.1*	36	18371
A2-b	40	0.2:0.4	13.3	45	1000	12.3±5.0	16.3	-	54.4	4	3762
A3-b	60	0.2:0.4	13.3	45	1000	15.5±5.8	19.3	-	54.3	2	4105
A4-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1000	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
B1-b	80	0.05:0.1	13.3	45	1000	8.2±1.2	9.8	8.0±0.3	53.0	-	8255
B2-b	80	0.1:0.2	13.3	45	1000	-	-	7.3±0.5	50.6	-	8279
B3-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1000	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
B4-b	80	0.4:0.8	13.3	45	1000	-	-	6.8±0.6	47.8	-	8335
B5-b	80	0.8:1.6	13.3	45	1000	-	10.9	6.6±0.7	46.4	-	11239
C1-b	80	0.2:0.4	3.3	45	1000	-	-	8.1±0.5	51.1	-	10423
C2-b	80	0.2:0.4	6.7	45	1000	-	-	8.0±0.5	50.3	-	9249
C3-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1000	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169

Tablo 4.29 devamı: Ortak çöktürme yöntemiyle elde edilen öncül maddenin sentez parametrelerine bağlı olarak elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları

Numune	Reaksiyon Sıcaklık (°C)	Ni ⁺² ve Fe ⁺³ İyon Konsantrasyonları	Baz Konsantrasyonu (M)	Reaksiyon Süresi (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	d _{TEM} (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{VSM} (nm)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	H _s (Oe)
D1-b	80	0.2:0.4	13.3	5	1000	15.3±4.2	17.5	-	49.2	8	4311
D2-b	80	0.2:0.4	13.3	10	1000	10.8±4.6	11.2	10.6±1.3	49.6	-	9383
D3-b	80	0.2:0.4	13.3	30	1000	-	-	9.8±0.3	48.8	-	9330
D4-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1000	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
D5-b	80	0.2:0.4	13.3	60	1000	-	-	6.9±0.5	47.6	-	10013
D6-b	80	0.2:0.4	13.3	90	1000	-	-	6.8±0.5	45.5	-	10921
D7-b	80	0.2:0.4	13.3	120	1000	-	7.9	6.8±0.1	45.1	-	11584
E1-b	80	0.2:0.4	13.3	45	200	8.2±2.0	9.8	8.2±0.5	50.7	-	8674
E2-b	80	0.2:0.4	13.3	45	600	-	-	8.1±0.6	49.9	-	8330
E3-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1000	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
E4-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1400	-	-	6.8±1.3	45.3	-	10092
E5-b	80	0.2:0.4	13.3	45	1800	8.1±2.1	8.3	6.7±0.5	43.7	-	11055

Tablo 4.30: Hidrotermal sentez parametrelerine bağı olarak elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların parçacık boyutları ve manyetik sonuçları.

Numune	Reaksiyon Sıcaklık (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	d_{TEM} (nm)	d_{XRD} (nm)	d_{VSM} (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	H_s (Oe)
Y1-b	125	40	-	12.5	8.0±0.4	50.8	-	7608
Y2-b	150	40	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8493
Y3-b	175	40	-	-	7.3±0.5	49.5	-	8665
Y4-b	200	40	11.4±3.8	12.5	7.4±0.5	48.5	-	9379
Z1-b	150	10	6.6±2.9	7.9	6.7±0.6	45.6	-	11692
Z2-b	150	20	-	-	7.1±0.5	48.2	-	10373
Z3-b	150	40	10.1±3.6	10.6	6.9±0.6	48.7	-	8169
Z4-b	150	60	-	-	6.8±0.6	48.9	-	8466
Z5-b	150	80	11.9±3.9	11.8	-	51.7	2	8938

5. SONUÇ

Bu çalışma süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonunu içermektedir. Çalışma, iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta açık hava ortamında ortak çöktürme yöntemi ile öncül madde sentezlenmiştir. İkinci basamakta ise ortak çöktürme ile sentezlenen öncül madde hidrotermal sentezde kullanılmıştır. Her basamağa ait sentez parametrelerinin, numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Birinci basamakta öncül maddenin sentezinde ortak çöktürmenin sıcaklık, Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu, baz konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı parametrelerinin nikel ferrit nanoparçacıklarının özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İkinci basamakta ise hidrotermal senteze ait reaksiyon sıcaklığı ve süresinin elde edilen nikel ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Numunelerin yapısal karakterizasyonu x-ışını kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Numunelerin parçacık boyutları, d_{XRD} değerleri XRD desenlerinden, fiziksek boyutları, d_{TEM} değerleri ise TEM fotoğrafları kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm numunelerin manyetik analizi titreşimli numune magnetometresi (VSM) ile yapılmıştır ve manyetik boyutları, d_{VSM} değerleri manyetizasyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen öncül maddelerden elde edilen numunelerin XRD ve FT-IR spektrumuna göre, 20°C'de elde edilen numune ağırlıklı olarak hematit yapıdadır ve küçük bir ferromanyetik katkı içeren paramanyetik karakter göstermektedir. Yapısal analize göre diğer numuneler nikel ferrittir. 40°C ve 60°C'de sentezlenen numuneler doyuma ulaşmıştır yaklaşık 54 emu/g'lık oldukça yüksek M_s değerlerine sahiptir ancak koersivite göstermektedir. 80°C'de elde edilen numune ise süperparamanyetik karakterdedir. Bu numunenin M_s 'i 48.7 emu/g, d_{VSM} değeri 6.9±0.6 nm, d_{XRD} değeri 10.6 nm ve d_{TEM} değeri ise 10.1±3.6 nm'dir.

Farklı Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonunda elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numuneler XRD desenlerine ve FT-IR spektrumlarına göre nikel ferrit

yapıdadır. Ni^{+2} ve Fe^{+3} iyon konsantrasyonu artıkça B1-b numunesinden B5-b numunesine kadar d_{VSM} değerlerinin 8.0 ± 0.3 nm'den 6.6 ± 0.7 nm'ye ve M_s değerlerinin de 53.0 emu/g'dan 46.4 emu/g'a azaldığı görülmektedir. H_s değeri 8255 Oe ile 11239 Oe aralığında değişmektedir. Tüm numuneler süperparamanyetik karakter göstermektedir.

Baz konsantrasyonu değiştirilerek elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin nikel ferrit yapıda olduğu görülmüştür. C1-b numunesinden C3-b numunesine kadar baz konsantrasyonu artıkça M_s değerleri 51.1 emu/g'dan 48.7 emu/g'a ve d_{VSM} değerlerinde de 8.1 ± 0.5 nm'den 6.9 ± 0.6 nm'ye düşmüştür. H_s değerleri baz konsantrasyonun artması ile 10423 Oe'den 8169 Oe'e azalma göstermektedir.

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin tümünün nikel ferrit yapıda olduğu XRD deseninden ve FT-IR spektrumlarından görülmektedir. D1-b numunesinin M_s değeri 49.2 emu/g ve H_c değeri ise 8 Oe'dir. d_{XRD} ve d_{TEM} değerleri sırasıyla 17.5 nm ve 15.3 ± 4.2 nm'dir. D1-b numunesi dışındaki tüm numunelerin H_c değeri sıfırdır ve süperparamanyetik karakter göstermektedir. D2-b'den D7-b'ye kadar reaksiyon süresi artıkça M_s değerlerinde 49.2 emu/g'dan 45.1 emu/g'a azalma meydana gelmektedir. Buna paralel olarak numunelerin d_{VSM} değerlerinde de 10.6 ± 1.3 nm'den 6.8 ± 0.1 nm'ye kadar azalma meydana gelmektedir. Reaksiyon süresi artıkça parçacıkların d_{XRD} değerlerinde de azalma görülmektedir. D2-b'den D8-b'ye numunelerin H_s değerleri 9383 Oe'den 11584 Oe'e kadar artış göstermektedir.

Farklı karıştırma hızında elde edilen öncül maddelerden sentezlenen numunelerin nikel ferrit yapıda olduğu XRD desenlerinden ve FT-IR spektrumlarından görülmektedir. E1-b'den E5-b'ye kadar karıştırma hızı artıkça M_s değerlerinde 50.7 emu/g'dan 43.7 emu/g'a azalma meydana gelmektedir. E1-b'den E5-b'ye kadar tüm numunelerin H_c değeri sıfırdır ve süperparamanyetik karakter göstermektedir. Numunelerin d_{VSM} değerleri 8.2 ± 0.5 nm'den 6.7 ± 0.5 nm'ye azalmaktadır. E1-b numunesinden E5-b numunesine kadar H_s değerleri 8674 Oe ile 11055 Oe arasında değişmektedir.

Hidrotermal sentezle farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen numuneler XRD ve FT-IR analizlerine göre nikel ferrit yapıdadır. Reaksiyon sıcaklığının

değişimi ile parçacık boyutlarında (d_{TEM} , d_{XRD} , d_{VSM}) dalgalanma meydana gelmiştir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların M_s değerleri 50.8 emu/g ile 48.5 emu/g arasında değişmektedir. Tüm numuneler süperparamanyetik karakter göstermektedir ve H_s değerleri 7608 Oe ile 9379 Oe arasında değişmektedir.

Hidrotermal sentezle farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenlerine ve FT-IR spektrumlarına göre nikel ferrit yapıda oldukları görülmektedir. Reaksiyon süresi arttıkça parçacıkların d_{XRD} değerleri 7.9 nm'den 11.8 nm'ye artmıştır. Buna uyumlu olarak d_{TEM} değerlerinde de 6.6 ± 2.9 nm'den 11.9 ± 3.9 nm'ye artış gözlenmiştir. Z1-b numunesinden Z5-b numunesine kadar M_s değerleri 45.6 emu/g'dan 51.7 emu/g'a kadar artmaktadır. Z5-b numunesi dışındaki tüm numuneler süperparamanyetiktir, Z5-b numunesi 2 Oe H_c göstermektedir. Reaksiyon süresi arttıkça numuneleri H_s değerleri 11692 Oe ile 8938 Oe arasında değişmektedir.

Bu çalışmada ortak çöktürme yöntemi ile elde edilen öncül madde kullanılarak hidrotermal sentez ile yüksek doyum manyetizasyonuna sahip süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. Bu nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri sentez parametrelerine göre incelenmiştir. En yüksek M_s değere sahip süperparamanyetik nikel ferrit nanoparçacıklar 80°C sıcaklıkta, $\text{Ni}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$ iyon konsantrasyonu 0.05:0.1 olan, 13.3 M'lık baz çözeltisi kullanılarak 45 dakikada 1000 rpm'de elde edilen öncül madde kullanılarak 150°C 'de 40 saat hidrotermal sentez ile elde edilmiştir. Bu numunenin M_s değeri 53.0 emu/g, manyetik parçacık boyutu 8.0 ± 0.3 nm'dir. Bütün numuneler dikkate alındığında d_{XRD} değeri yaklaşık 12 nm'den büyük parçacıkların H_c gösterdiği, nikel ferrit nanoparçacıklar için bizim çalışmamızda süperparamanyetik parçacık boyutu için sınır değerinin yaklaşık 12 nm olduğu söylenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Can, M.M., "Manyetik Nanoparçacıkların Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2005).
- [2] Karaağaç, Ö., "Optimum Doyum Manyetizasyonlu Süperparamanyetik Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Enzim İmmobilizasyon Uygulaması", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [3] Mihranyan, A., Ferraz, N. And Stromme, M., "Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics", *Materials Science*, 57, 875-910, (2012).
- [4] Gong, J.R., "Label-Free Attomolar Detection of Proteins Using Integrated Nanoelectronic and Electrokinetic Devices", *Science and Technology*, 8, 967-973, (2010).
- [5] *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara Eki, TÜBİTAK Yay., Aralık (2006).
- [6] Linfeng, H., Min, C. And Xiaosheng, F., "Oil-water interfacial self-assembly: a novel strategy for nanofilm and nanodevice fabrication", *Chemical Society Reviews*, 41, 1350-1362, (2012).
- [7] Arslan, M., "Manyetik β -siklodekstrin Nanopartiküllerin Sentezi ve Bazı Kiral Karboksilik Asitlere Karşı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2012).
- [8] Jun, Y., Seo, J. and Cheon, J., "Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles And Their Applicabilities In Biomedical Science", *Accounts of Chemical Research*, 41, 179-189, (2008).
- [9] *Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi*, Hacettepe Üniversitesi Kaynaklı Nanoteknoloji ve Nanotıp Yay., 18, Ocak (2013).
- [10] Özel, F., "Solvotermal Yöntemle Elde Edilen Demir Oleat Kullanarak Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).

- [11] Poudyal, N., "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles", Master of Physics, The University of Texas at Arlington, (2005).
- [12] Joshi, S., Kumor, M., Chhoker, S., Srivastova, G., Jewariaya, M. and Singh, V.N., "Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method", *Journal of Molecular Structure*, 1076, 55-62, (2014).
- [13] Salavati-Niasari, M., Davar, F. and Mahmaudi, T., "A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) in the presence of octononic acid as a surfactant", *Polhedron*, 28, 1455-1458, (2009).
- [14] Abraham, T., "Economics Of Ceramic Magnets", *Am.Ceram. Soc. Bull.*, 73, 62-65, (1994).
- [15] Lasheras, X., Insausti, M., Garaio, E., Plazaola, F., Moros, M., Laura De Matteis, Jesus M. de la Fuente and Lezama, L., "Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications", *J. Phys. Chem. C*, 120, 3492–3500, (2016).
- [16] Ahmad, T., Bae, H., Iqbal, Y., Rhee, I., Hong, S., Chang, Y., Lee, J., Sohn, D., "Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 381, 151–157, (2015).
- [17] Wang J., Ren F., Yi R., Yan A., Qiu G., Liu X.: Solvothermal synthesis and magnetic properties of size-controlled nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 479, 791–796 (2009)
- [18] Ati A. A., Othaman Z., Samavati A.: Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure* 1052, 177-182 (2013)
- [19] Li, J., Lin, Y., Liu, X., Zhang, Q., Miao, H., Zhang, T. and Wen, B., "The study of transition on NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation/calcination", *Phase Transitions*, 84, 49-57, (2011).
- [20] Cullity B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Consulting Editor: Cohen M., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1972).
- [21] Song, Q., "Size and Shape Controlled Synthesis and Superparamagnetic Properties of Spinel Ferrites Nanocrystals", *Doktora Tezi*, Georgia Institute of Technology, (2005).

- [22] Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall”, London, (1996).
- [23] Craik D., *Magnetism, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, (1995).
- [24] Spaldin, Nicola A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, ISBN:13-978-0-511-90071-6, Cambridge University Press, United States of America, (2011).
- [25] Klabunde K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [26] Chikazumi S., *Physics of Magnetism* (English Edition Prepared with the assistance of Charap S. H.), Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1964).
- [27] Akgün, E., “Nadir Toprak Elementli Bileşiklerin Manyetik, Yapısal ve Termal Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, (2007).
- [28] Gözüak, F., “Synthesis and Magnetic Characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles”, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, (2008).
- [29] Demir, M., “Ferromagnetik İnce Filmlerin Miknatıslanma Eğrilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, (2007).
- [30] Ünsal, T., “FePt Nanoparçacıkların Kimyasal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Magnetik Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, (2009).
- [31] Şentürk, E., “CoNi/Cu Süperörgülerin Elektrodpozisyonu ve Magnetorezis-tans Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, (2011).
- [32] Teja A.S., Koh P-Y., “Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 1-2, (2009).
- [33] Özdemir, A., “ $\text{R}_3\text{Co}_2\text{9Si}_4\text{B}_{10}$ Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, (2012).

- [34] Kittel C., *Katıhal Fizigine Giriş* (ingilizce 6. Basımdan çeviri), Türkçesi: Karaoglu B., Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Sti., İstanbul, (1996).
- [35] Buschow K.H.J., De Boer F.R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers”, New York, (2004).
- [36] Demir, Z., “Krital Alan Varlığında Nanoparçacığın Manyetik Özelliklerinin Büyüklüğe Bağlı Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Niğde, (2013).
- [37] Tekerek, A.Ş., “LaMn₂Si₂ Alaşımının Nanoparçacıklarının Manyetik ve Yapısal Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).
- [38] Kittel, C., “Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles”, *Phys. Rev.*, 70, 965-971, (1946).
- [39] Willard, M.A., Kurihara, L.K., Carpenter, E.E., Calvin, S. and Harris, V.G., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, Valencia, 815, (2004).
- [40] Phumying, S., Labuayai, S., Swatsitang, E., Amornkitbamrung, V. and Maensiri, S., “Nanocrystalline spinel ferrite (MFe₂O₄=M=Ni, Co,Mn,Mg, Zn) powders prepared by a simple alone vera plant-extraccted solution hydrohermal route”, *Materials Research Bulletin*, 48, 2060-2065, (2013).
- [41] Gopal Reddy, C.V., Manorama, S.V. and Rao, V.J., “Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite”, *Sens.Actuators B. Chem.*, 55, 90-95, (2012).
- [42] Liu, S.Q., Feng, L.R., Xu, N., Chen, Z.G. and Wang, X.M., “Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo- Fenton catalyst fort he degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid”, *Chem. Eng. J.*, 203, 432-439, (2012).
- [43] Roy, S., Dubenko, I. and Edoth, D.D., “Size induced variations in structural and magnetic properties of double exchange La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.3}-delta nano-ferromagnet”, *Apply. Phys.*, 96, 1202-1208, (2004).
- [44] Jacob, J. and Khador, M.A., “VSM and Mossbauer study of nanostructured hemotite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 614-621, (2001).
- [45] Chinnasamy, C.N., Narayanasamy, A. and Ponpandian, N., “Grain size effect on the Neel temperature and magnetic properties of

- nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238, 281-287, (2002).
- [46] Karcioğlu Karakaş, Z., Boncukcuoğlu, R., Karakaş, İ.H. and Ertuğrul, M., “The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using the microwave assisted combustion method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 298-306, (2015).
- [47] Chinnasamy, C.n., Narayanasamy, A. and Ponpandion, N., “Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄”, *Physical Review. B.*, 63, 18408, (2001).
- [48] Liu, W., Tan, G., Dong, G., Xue, X., Ren, H. and Xia, A., “Structure, leakage mechanism and multiferroic properties of (Mn, Cr) co-doped BiFe_{0.93}Mn_{0.04}Cr_{0.03}O₃/NiFe₂O₄ bilayer film by sol-gel”, *Superlattices and Microstructures*, 72, 186-193, (2014).
- [49] Cullity, B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, M.A., (1972).
- [50] Hunt C.P., Moskowitz M.B., Banerjee S.K., “Magnetic Properties of Rocks and Minerals, Rock Physics and Phase Relations A Handbook of Physical Constants”, *American Geophysical Union*, (1995).
- [51] Ishanque, M., Khan, M.A., Irshad, A., Khan, H.M., Iqbal, M.A., Islam, M.U. and Warsi, M.F., “Impacts of yttrium substitution on FMR line-width and magnetic properties of nickel spinel ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 382, 98-103, (2015).
- [52] Azadmanjiri, J. and Seyyed Ebrahimi, S.A., “Influence of stoichiometry and calcination condition on the microstructure and phase constitution of NiFe₂O₄ powders prepared by sol-gel autocombustion method”, *Phys. Status Solidi C.*, 1, 3414-3417, (2004).
- [53] Abraham, T., “Economics of ceramic magnet”, *Am. Ceram Soc. Bull.*, 73, 62-65, (1994).
- [54] Dehghan, R., Seyyed Ebrahimi, S. and Badiei, A., “Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method”, *J.Non-Cryst Solids*, 354, 5186-5188, (2008).
- [55] Pulisova, P., Kovac, J, Voigt, A. and Raschmon, P., “Structure and magnetic properties of Co and Ni nano-ferrites prepared by a two step direct microemulsions synthesis”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341, 93-99, (2013).

- [56] Karpova, T., Vassiliev, V., Vladimirova, E., Osotov, V., Ronkin, M. and Nosov, A., "Synthesis of ultradisperse NiFe₂O₄ spinel by thermal decomposition of citrate precursors and its magnetic properties", *Ceramics International*, 38, 373-379, (2012).
- [57] Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application", *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, 1222, (2007).
- [58] LaMer V.K., Dinegar R.H., "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols", *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847, (1950).
- [59] Tartaj P., Del P. Morales M., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carreno T., Serna C.J., "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 182, (2003).
- [60] Ece, Ö., "Hydrothermal Synthesis And Structural Characterization Of Open-Framework Metal Phosphates Templated With Organic Diamines", Yüksek Lisans Tezi, İzmir İleri teknoloji Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, (2012).
- [61] Massart R., "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *IEEE Transactions on Magnetics* 17, 1247, (1981).
- [62] Sümer, A., *X-Işınlarının Difraksiyonu*, Gümüşsuyu, (1966).
- [63] Kuru, H., "Elektrodepozisyonla Sentezlenen NiFe Alaşım ve NiFeCu/Cu Süperörgülerinin Yapısal, Manyetik ve Magnetotransport Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir ,(2009).
- [64] Cullity B.D., Stock S.R. *Elements of X-Ray Diffraction* (Third Edition), Pearson Prentice Hall, New Jersey, (2001).
- [65] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Çevirenler: Kılıç E., Köseoglu F., Yılmaz H., Fifth Edition, Saunders College Publishing, Florida, (1998).
- [66] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation Data Sheet, (2001).
- [67] Egerton, R., *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer, (1996).
- [68] Porter, K., Blum, J., "A study in Microtomy for Electron Microscopy", *The Anatomical Record* 117, 685-710, (1953).

- [69] Chantrell R.W., Popplewell J., and Charles S.W., "Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids", *IEEE Transactions on Magnetics* 14, 975, (1978).
- [70] Grady K. and Bradbury A., "Particle-size analysis in ferrofluids," *J. Magn. Mater.*, 39, 91, (1983).
- [71] Kale, A., Gubbala, S. and Misra, R.D.K., "Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277, 350-358, (2004).
- [72] Barreto, A.C.H., Santiago, V.R., Freire, R.M., Mazzetto, S.E., Sasaki, J.M., Vasconcelos, I.F., Denardin, J.C., Mele, G., Carbone, L. and Fachine, P.B.A., "Grain Size Control of the Magnetic Nanoparticles by Solid State Route Modification", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 7, (2013).
- [73] Özel, F. and Köçkar, H., "Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 373, 213-216, (2015).
- [74] Yan, H., Zhang, J., You, C., Song, Z., Yu, B., and Shen, Y., "Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 113, 46-52, (2009).
- [75] Kasapoğlu, N., Baykal, A., Toprak, M.S., Köseoğlu, Y. and Bayraktar, H., "Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Nano-Octahedrons by EDTA-Assisted Hydrothermal Method", *Turk J Chem.*, 31, 659-666, (2007).
- [76] Sarkar S., Mondal A., Deyb K. and Ray R., "Magnetic memory in nanocrystalline α -Fe₂O₃ embedded in reduced graphene oxide", *RSC Adv.* 5, 81260–81265, (2015).
- [77] Nejati K. and Zabihi R., "Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method", *Chemistry Central Journal* 6, 23 (2012).
- [78] Maensiri S., Masingboon C., Boonchomb B. and Seraphin S., "A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white", *Scripta Materialia* 56, 797–800 (2007).
- [79] Kim D.K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M., "Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles", *Chem. Mater.* 15, 1617, (2003).

- [80] Mikhaylova M., Kim D.K., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Semenov V., Tsakalagos T., and Muhammed M., “Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification”, *Langmuir* 20, 2472, (2004).