

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



**ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN ÖZELLİKLERİNE SENTEZ
SICAKLIĞI VE SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANER HASIRCI

BALIKESİR, MAYIS 2019

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



**ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN ÖZELLİKLERİNE SENTEZ
SICAKLIĞI VE SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANER HASIRCI

**Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU
Doç. Dr. Hilal KURU**

BALIKESİR, MAYIS 2019

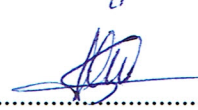
KABUL VE ONAY SAYFASI

Caner HASIRCI tarafından hazırlanan “ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN ÖZELLİKLERİNE SENTEZ SICAKLIĞI VE SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 28.05.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Eğitimi Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ



Üye
Prof. Dr. Muhitdin AHMETOĞLU



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

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2018/114 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN ÖZELLİKLERİNE SENTEZ SICAKLIĞI VE SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CANER HASIRCI

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK BÖLÜMÜ

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ÖZNUR KARAAĞAÇ)

(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. HAKAN KÖÇKAR)

BALIKESİR, MAYIS 2019

Bu çalışmanın amacı, hidrotermal metotla çinko ferrit nanoparçacıkların sentezlenmesi ve sentezlenen nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özelliklerine sentez sıcaklığı ve süresinin etkisinin incelenmesidir. Çinko ferrit nanoparçacıklar, farklı sentez sıcaklıklarında (4 saat reaksiyon süresi altında 100, 125, 150, 175, 200 ve 225°C'de) ve farklı sentez sürelerinde (110 °C'de 2, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat süreyle) hidrotermal metotla sentezlenmiştir. Nanoparçacıkların elementel analizi İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Atomik-Emisyon Spektroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi ile yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre sentez sıcaklığı ve süresi arttıkça Zn/Fe oranı azalmıştır. X-ışınları Difraksiyonu, XRD ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi sonuçlarına göre sentezlenen numunelerin tamamı kübik spinel yapıda çinko ferrittir. Sentez sıcaklığı 100'den 225 °C'ye arttıkça XRD desenlerinden hesaplanan parçacık boyutları, d_{XRD} 7.2'den 10.4 nm'ye artmış ve örgü sabitleri 0.84611'den 0.84424 nm'ye azalmıştır. Sentez süresi 4'ten 24 saate arttıkça d_{XRD} 7.7'den 10.0 nm'ye artmış ve örgü sabitleri 0.84610'den 0.84525 nm'ye azalmıştır. Nanoparçacıkların Zn/Fe oranı azaldıkça örgü sabitlerinin azaldığı gözlenmiştir. Geçirmeli elektron mikroskobu, TEM ile ölçülen ortalama parçacık boyutları, d_{TEM} sentez sıcaklığının artmasıyla sırasıyla 7.8 ± 2.7 'den 10.0 ± 3.2 nm'ye artmıştır. Sentez süresi arttıkça d_{TEM} değerleri 6.8 ± 2.5 'den 10.6 ± 5.1 nm'e artmıştır. d_{XRD} ve d_{TEM} sonuçları birbiri ile uyumlu olarak değişim göstermektedir.

Titreşimli numune manyetometresi ile oda sıcaklığında yapılan manyetik ölçümlere göre farklı sıcaklıklarda ve sürelerde sentezlenen tüm çinko ferrit nanoparçacıklar sıfır koersivite ve kalıcı manyetizasyona sahiptir. Bu çalışmada sentezlenen tüm çinko ferrit nanoparçacıklar süperparamanyetik özelliktedir. Sentez sıcaklığının artmasıyla çinko ferrit nanoparçacıkların maksimum manyetizasyonu, M_{MAX} 26.4'den 32.1 emu/g'a artmıştır. Sentez süresi arttıkça da çinko ferrit nanoparçacıkların M_{MAX} değerleri 25.5'den 30.8 emu/g'a artmıştır. Normal spinel çinko ferritte net manyetizasyonun sıfır olması beklenir. Fakat yüzey etkilerinin gözlemlendiği ve/veya farklı Zn/Fe oranlarından kaynaklanan kısmi ters spinel yapıdaki çinko ferritte net manyetizasyon gözlenebilir. Sentez sıcaklığı ve süresinin artmasıyla Zn/Fe oranı azalmış bu da net manyetizasyonu arttırmıştır. Ayrıca, nanoparçacıkların 100 kOe manyetik alan altında beklenen manyetizasyon değerleri (ekstrapole manyetizasyon değerleri) de hesaplanmıştır. 100 kOe manyetik alandaki maksimum ekstropole manyetizasyon 225 °C'de 4 saatte sentezlenen 9.3 ± 3.1 nm boyutundaki çinko ferrit nanoparçacıklar için 36.5 emu/g'dır. Bu çalışmada, diğer çalışmalara göre daha düşük parçacık boyutlu ve daha yüksek manyetizasyonlu süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Çinko ferrit nanoparçacıklar, hidrotermal sentez, yapısal özellikler, manyetik özellikler.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SYNTHESIS TEMPERATURE AND TIME ON THE PROPERTIES OF ZINC FERRITE

NANOPARTICLES

MSC THESIS

CANER HASIRCI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ÖZNUR KARAAĞAÇ)

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

BALIKESİR, MAY 2019

The aim of this study is to synthesize zinc ferrite nanoparticles by hydrothermal method and to investigate the effects of synthesis temperature and time on the structural and magnetic properties of the synthesized nanoparticles. Zinc ferrite nanoparticles were synthesized by hydrothermal method at different synthesis temperatures (at 100, 125, 150, 175, 200 and 225 °C for 4 hours) and different synthesis times (for 2, 4, 8, 12, 16 and 24 hours at 110 °C). Elemental analysis of nanoparticles was made by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. According to the elemental analysis, the Zn/Fe ratio decreased as the synthesis temperature and time increased. According to the X-Ray Diffraction, XRD and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy analysis, all samples were cubic spinel zinc ferrite. As the synthesis temperature increased from 100 to 225 °C, calculated particle sizes by using XRD data, d_{XRD} increased from 7.2 to 10.4 nm and lattice constant decreased from 0.84611 to 0.84424 nm. As the synthesis time increased from 4 to 24 hours, d_{XRD} increased from 7.7 to 10.0 nm and the lattice constant decreased from 0.84610 to 0.84525 nm. It was noted that lattice constant decreased with the decrease of Zn/Fe ratio of the nanoparticles. As the temperature increased, mean particle sizes measured with Transmission Electron Microscope, TEM, d_{TEM} increased from 7.8 ± 2.7 to 10.0 ± 3.2 nm. As the synthesis time increased, the d_{TEM} values increased from 6.8 ± 2.5 to 10.6 ± 5.1 nm. d_{XRD} and d_{TEM} results are consistent with each other.

According to the magnetic measurement results obtained at room temperature with the vibrating sample magnetometer, all zinc ferrite nanoparticles synthesized at different temperatures and times have zero coercivity and remanent magnetization. In this study, all zinc ferrite nanoparticles obtained are superparamagnetic. The maximum magnetization, M_{MAX} of zinc ferrite nanoparticles increased from 26.4 to 32.1 emu/g with the increase of synthesis temperature. As the synthesis time increased, M_{MAX} values of zinc ferrite nanoparticles also increased from 25.5 to 30.8 emu/g. Normal spinel zinc ferrite has no net magnetization. However, for nanoparticles in which the surface effects and/or partial inverse spinel structures caused by different Zn/Fe ratios was observed may have a net magnetization. By increasing the synthesis temperature and time, the Zn/Fe ratio decreased and this caused an increase in net magnetization. Maximum magnetization values predicted at 100 kOe (extrapolated magnetization values) were also calculated. Maximum magnetization at 100 kOe is 36.5 emu/g for 9.3 ± 3.1 nm zinc ferrite nanoparticles synthesized at 225 °C for 4 hours. Superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles with smaller size and higher magnetization were obtained in this study compared to other studies.

KEYWORDS: Zinc ferrite nanoparticles, hydrothermal synthesis, structural properties, magnetic properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları	3
2.2 Diyamanyetizma	5
2.3 Paramanyetizma	6
2.4 Ferromanyetizma	9
2.5 Antiferromanyetizma ve Ferrimanyetizma	12
2.6 Nanoparçacıkların Manyetizması	16
2.7 Tek-Domainli Parçacıklar	16
2.8 Süperparamanyetizma	17
2.9 Çinko Ferritin Özellikleri	21
2.10 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri	23
2.10.1 Ortak Çöktürme Yöntemi	23
2.10.2 Hidrotermal Yöntem	25
2.10.3 Mikroemülsiyon Yöntemi	26
2.10.4 Termal Parçalama Yöntemi	26
3. DENEYSEL TEKNİKLER	28
3.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Öncül Madde Sentezi	28
3.2 Hidrotermal Yöntemle Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	29
3.3 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Atomik-Emisyon Spektroskopisi	30
3.4 X-Işını Difraksiyonu	31
3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	34
3.6 Geçirmeli Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi	35
3.7 Titreşimli Numune Manyetometresi	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi	39
4.2 Yapısal Karakterizasyon	40
4.2.1 Elementel Analiz	40
4.2.2 X-Işını Difrasyon (XRD) Analizi	41
4.2.3 Fourier Dönüşlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	44
4.2.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	47
4.3 Manyetik Karakterizasyon	51
5. SONUÇ	62
6. KAYNAKLAR	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Diyamanyetik malzemelerde tipik a) M-H eğrisi, b) χ -T eğrisi.	6
Şekil 2.2:	Paramanyetik malzemelerde tipik a) M-H eğrisi, b) χ -T eğrisi.....	7
Şekil 2.3:	Ferromanyetik malzemelerde a) zıt yönde manyetize olmuş domainler ve onları ayıran domain duvarı, b) domain duvar hareketi, c) tek domain haline gelmiş kristal, d) domain dönme hareketi ile alan yönüne yönelmiş manyetizasyon [17].	10
Şekil 2.4:	Ferromanyetik malzemeler için tipik bir histerisis eğrisi (Grafikte H manyetik alan, M manyetizasyon, M_s doyum manyetizasyonu, M_r kalıcı manyetizasyon ve H_c koersivitedir) [18].	11
Şekil 2.5:	Zıt yönde yönelmiş olan domainler arasındaki domain duvarının şematik gösterimi [18].	12
Şekil 2.6:	Tipik bir antiferromanyetik malzeme için $\chi - T$ grafiği. (AF:Antiferromanyetik, P:Paramanyetik) [17].	13
Şekil 2.7:	Bir antiferromanyetik malzemenin manyetik momentlerinin diziliminin şematik gösterimi [17].	13
Şekil 2.8:	Parçacık boyutu- koersivite ilişkisi. (Grafikte, H_c koersivite, D_s süperparamanyetik kritik parçacık boyutu, D_T tek domain kritik parçacık boyutudur) [17].	17
Şekil 2.9:	Süperparamanyetik bir malzeme için tipik bir M-H eğrisi [19].	19
Şekil 2.10:	Çinko ferrit'in kristal yapısının şematik gösterimi.	22
Şekil 2.11:	Çinko ferritin oktahedral ve tetrahedral bölgelerindeki manyetik momentlerinin yerleşiminin şematik gösterimi.	22
Şekil 2.12:	Ortak çöktürme yöntemi ile nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi.	24
Şekil 2.13:	Hidrotermal sentezde kullanılan basınçlı kabın şematik gösterimi.	25
Şekil 3.1:	a) Örgü noktasındaki atom veya iyonlarla etkileşen X-ışınlarının şematik gösterimi, b) İdeal bir kristal ile gerçek bir kristaldeki piklerin gösterimi [30].	32
Şekil 3.2:	a) Bir kristal örgü, b) bu kristal örgünün birim hücresi [30].	33
Şekil 3.3:	Titreşimli numune manyetometresinin titreştirici ünitesinin şematik gösterimi [33].	37
Şekil 4.1:	Farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF175: 175 °C, ZF110(ZF4): 110 °C ve ZF100: 100 °C).	43
Şekil 4.2:	Farklı sentez sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Sentez sıcaklığı: 110 °C; ZF24: 24 saat, ZF12: 12 saat, ZF4: 4 saat ve ZF2: 2 saat).	44
Şekil 4.3:	Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıklara ait FTIR spektrumu. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF200: 200 °C, ZF175: 175 °C, Z150: 150 °C, Z125: 125 °C, Z110(ZF4): 110 °C ve Z100: 100 °C).	46
Şekil 4.4:	Farklı sentez sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumu. (Sentez sıcaklığı: 110 °C; ZF24: 24 saat, ZF16: 16 saat, ZF12: 12 saat, ZF8: 8 saat, ZF4: 4 saat ve ZF2: 2 saat).	47

- Şekil 4.5:** a) ZF100 numunesine ait TEM görüntüsü, b) ZF100 numunesine ait histogram c) ZF175 numunesine ait TEM görüntüsü, d) ZF175 numunesine ait histogram, e) ZF225 numunesine ait TEM görüntüsüdür, f) ZF225 numunesine ait histogram. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF175: 175 °C ve Z100: 100 °C). 48
- Şekil 4.6:** a) ZF175 numunesine ait tek bir nanoparçacığın TEM görüntüsü ve b) ZF225 numunesine ait tek bir nanoparçacığın TEM görüntüsü. 49
- Şekil 4.7:** a) ZF2 numunesine ait TEM görüntüsü, b) ZF2 numunesine ait histogram, c) ZF4 numunesine ait TEM görüntüsü, d) ZF4 numunesine ait histogram, e) ZF12 numunesine ait TEM görüntüsü, f) ZF12 numunesine ait histogram, g) ZF24 numunesine ait TEM görüntüsü ve h) ZF24 numunesine ait histogram. 50
- Şekil 4.8:** Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF100: 100 °C, ZF110: 110 °C, ZF125: 125 °C, ZF150: 150 °C, ZF175: 175 °C, ZF200: 200 °C ve ZF225: 225 °C. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir). 53
- Şekil 4.9:** Çinko ferrit nanoparçacıkların sentez sıcaklığına bağlı maksimum manyetizasyon M_{MAX} (●) ve parçacık boyutu (d_{TEM}) (■) değişim grafiği. 55
- Şekil 4.10:** Farklı sürelerde sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF2: 2 saat, ZF4: 4 saat, ZF8: 8 saat, ZF12: 12 saat, ZF16: 16 saat ve ZF24: 24 saat. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir). 56
- Şekil 4.11:** Çinko ferrit nanoparçacıklarda sentez süresine bağlı olarak M_{MAX} (●) ve parçacık boyutu (■) değişim grafiği. 59

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: Hidrotermal metot ile sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların sentez parametreleri ve elementel analiz sonuçları.	41
Tablo 4.2: Çinko ferrit nanoparçacıklarının sentez koşulları, elementel analiz sonuçları, parçacık boyutları ile yapısal ve manyetik özellikleri.	61

SEMBOL LİSTESİ

M	Manyetizasyon
M_r	Kalıcı manyetizasyon
M_s	Doyum manyetizasyonu
M_{MAX}	Maksimum manyetizasyon
H_c	Koersivite
m	Manyetik moment
V	Hacim
H	Manyetik alan
B	Manyetik indüksiyon
μ	Manyetik geçirgenlik
μ'	Diferansiyel manyetik geçirgenlik
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
χ	Manyetik alınganlık
χ'	Diferansiyel manyetik alınganlık
E_p	Potansiyel enerji
E_A	Anizotropi enerjisi
E_T	Termal Enerji
T	Sıcaklık
α, θ	Açı
k_B	Boltzman sabiti
n	Toplam manyetik moment sayısı
K	Anizotropi sabiti
$L\left(\frac{mH}{k_B T}\right)$	Langevin foksiyonu
C	Curie sabiti
D_T	Tek-domain yarıçapı
D_S	Süperparamanyetiklik yarıçapı
F_0	Frekans faktörü
τ	Gevşeme zamanı
T_C	Curie Sıcaklığı
T_B	Bloklama sıcaklığı
T_N	Neel sıcaklığı
μ_B	Bohr Magnetonu

ÖNSÖZ

Çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Öznur KARAAĞAÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli eş danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hakan KÖÇKAR'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Sentezlenen numunelerin XRD ve TEM analizleri için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, UNAM'a, FT-IR ve VSM ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü'ne, ICP-AES ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederim. Ayrıca, VSM ile ilgili teknik aksaklıklardaki yardımlarından dolayı hocam Uzm. Mehmet UÇKUN'a teşekkür ederim.

BAP 2018/114 nolu proje ile bazı kimyasal-sarf malzemelerin tedarik edilmesinde ve numunelerin yapısal analizlerin yapılmasında destek sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmayı hazırlarken geçirdiğim süreçte destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Özgür ŞENTÜRK'e, Nadir KAPLAN'a ve Ercan BOZBAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans süresince daima yanımda olan ve beni her zaman destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2019

Caner HASIRCI

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, benzersiz olguların yeni uygulamaları mümkün kıldığı yaklaşık olarak 100 nm'den daha küçük boyutlardaki malzemelerin anlaşılması ve kontrolüdür [1]. Nanoboyutta malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, malzemenin boyutuna, şekline veya morfolojisine son derece bağlıdır. Malzeme bilimcilerin çalışmaları, kontrol edilen boyut ve şekli ile nanomalzemelerin üretimi için kolay ve etkili yöntemler geliştirmeye odaklanmaktadır. Makro boyuttaki malzemelerden nano boyuttaki malzemelere doğru gidildikçe malzeme özelliklerinde değişimler olur. Manyetik nanomalzemelerin sentezi ile atomlar ve bulk (yığın) katılar arasındaki geçişte kuantum boyutları etkisi devreye girmiş ve bu malzemelerin özelliklerinde büyük değişimlere sebep olmuştur. Kuantum boyutu etkileri ile manyetik nanoparçacıkların sahip olduğu geniş yüzey alanı ve manyetik özelliklerin çarpıcı bir şekilde değişimi bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Manyetik nanomalzemelerin özelliklerindeki değişim için en önemli örnek olarak süperparamanyetik özellik verilebilir. Süperparamanyetik nanoparçacıklar bir ferromanyetik gibi orta ve düşük alanlarda doyuma gitmesine rağmen bir paramanyetik gibi koersivite, kalıcı manyetizasyon ve histeresis göstermez. Bu nedenle süperparamanyetik nanoparçacıklar çeşitli uygulamalar için ilginç özellikler taşır.

Spinel ferritlerin sentezi ve bunların yapısal ve manyetik olarak özelliklerinin hem bilimsel hem de teknolojik açıdan incelenmesi çeşitli araştırmaların konusu olmuştur. Spinel ferrit nanoparçacıklar son yıllarda manyetik ilaç taşınımı [2, 3], manyetik rezonans görüntüleme [4] ve manyetik hipertermiya tedavisi [5] gibi biyomedikal uygulamaların ilgi odağı olmuştur. Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$), normal spinel ferrit olup, parçacık boyutu nanometre boyutuna indirilirse manyetik özelliklerinde çarpıcı değişiklikler göstermektedir. Bulk (yığın) çinko ferritin tetrahedral bölgelerinde Zn^{+2} iyonları, oktahedral bölgelerinde Fe^{+3} iyonları bulunur. İyonlar arası etkileşimleri sonucu net manyetik momente sahip olmayan bulk çinko ferrit oda sıcaklığında paramanyetik özellik gösterir. Bununla birlikte Neel sıcaklığının (9 K) altında çinko ferrit antiferromanyetik özelliktedir. Bulk halde

normal spinel olan çinko ferrit nanoboyuta inildikçe yüzey bozunmaları ve kısmi ters spinel yapı oluşumu ile net manyetizasyon gösterir.

Literatürde çinko ferrit nanoparçacıkları sentezlemek için farklı sentez yöntemleri kullanılmıştır. Bunlar; hidrotermal sentez [6-8], ortak çöktürme [9, 10], sol-jel [11, 12] ve mekanik aşındırma (ball milling)'dır [13]. Ayrıca, çinko ferrit nanoparçacıklar çıplak ve kaplı olarak sentezlenmiştir. Kaplı çinko ferrit sentezinde kullanılan kaplama malzemelerinden bazıları polietilen glikol (PEG) [14], kitosan [15] ve asetik asit [15] olarak sayılabilir. Süperparamanyetik özellik gösteren çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi de ilgi çeken bir konudur ve son dönemde süperparamanyetik özellikte [7] ve biyomedikal uygulamalarda kullanılma [2, 3] amacıyla çinko ferrit nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Bu tez çalışmasında, çinko ferrit nanoparçacıklar farklı sentez sıcaklıklarında ve sürelerinde hidrotermal yolla sentezlenmiş ve özellikleri araştırılmıştır. 175 °C'de 4 saatte sentezlenen süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar 33.5 emu/g maksimum manyetizasyona sahiptir ve ortalama parçacık boyutu 9.1 ± 3.1 nm'dir. Bu özelliklerde sentezlenen süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar biyolojik uygulama alanlarında potansiyel taşımaktadır.

Çalışma; Giriş, Teorik Bilgi, Deneysel Teknikler, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç olmak üzere toplam beş bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, çalışmamın amacı, içeriği ve bölümleri ile manyetik nanoparçacıkların kullanım alanları verilmektedir. İkinci bölüm olan Teorik Bilgi kısmında ise yapılan çalışma ile ilgili teorik bilgiler bulunmaktadır. Üçüncü bölümde, çinko ferrit nanoparçacıkların elde edilişi ve numunelerin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölüm olan Bulgular ve Tartışma bölümünde ise çalışmada elde edilen veriler ve analiz sonuçlarını ile bu sonuçların yorumları yer almaktadır. Son bölümde ise yapılan çalışmalar ve elde edilen bulgular özetlenmektedir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Manyetizmanın Temel Kavramları

Manyetizmadaki temel nicelik atomların manyetik momentleridir. Atomik ölçekte, manyetik momentlere katkı her elektronun hareketinden kaynaklıdır. Bir elektron, kuantum özelliği olan spininden kaynaklı manyetik momenti ile atom çekirdeği etrafında dolanmasından kaynaklı yörüngesel manyetik momente sahiptir. Malzemenin manyetik özelliği ise bu iki manyetik momentin sonucudur [16].

Bohr magnetonu, μ_B elektronun yörüngesel veya spin hareketinden dolayı oluşan manyetik momenti ifade etmek için kullanılan ölçü birimidir ve büyüklüğü $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ 'dir [17].

Manyetizasyon, maddenin birim hacimdeki net manyetik moment olarak tanımlanır [17]:

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

Burada \vec{M} manyetizasyon, \vec{m} net manyetik moment, V maddenin hacmidir. Manyetizmanın en temel kavramlarından biri de manyetik alandır. Manyetik alan, \vec{H} bir mıknatıstan veya iletkenin geçen akımdan kaynaklanabilir. Manyetik alan, hareketli elektrik yükleri tarafından oluşturulur. Manyetik indüksiyon ya da manyetik akı yoğunluğu, \vec{B} ise manyetik alan tarafından oluşturulur ve ortamın manyetik alana karşı davranışını ifade eder. \vec{H} ve \vec{B} birbirine manyetik geçirgenlik, μ ile bağlıdır [17];

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Maddenin manyetizasyonu da manyetik indüksiyonu etkiler. Madde bir dış manyetik alana maruz bırakılırsa toplam manyetik indüksiyon [17];

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

şeklinde verilir. Burada $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Wb/Am olup boş uzayın manyetik geçirgenliğidir.

Malzemelerin manyetik sınıflandırması alınganlıklarına ve geçirgenliklerine göre yapılır. Manyetik alınganlık χ , malzemenin manyetik alanın varlığından etkilenme ölçüsü olarak tanımlanabilir ve [17];

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

şeklinde ifade edilir. χ , boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik geçirgenlik de bir maddenin kendi içerisinde manyetik alan oluşabilmesini destekleyen bir ölçüttür ve [17];

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

şeklinde ifade edilir. Manyetik indüksiyon ve manyetizasyonun, malzemenin türüne bağlı olarak manyetik alanın doğrusal fonksiyonu olmadığı durumlarda, manyetik alınganlık ve manyetik geçirgenlik diferansiyel olarak tanımlanır [16]:

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

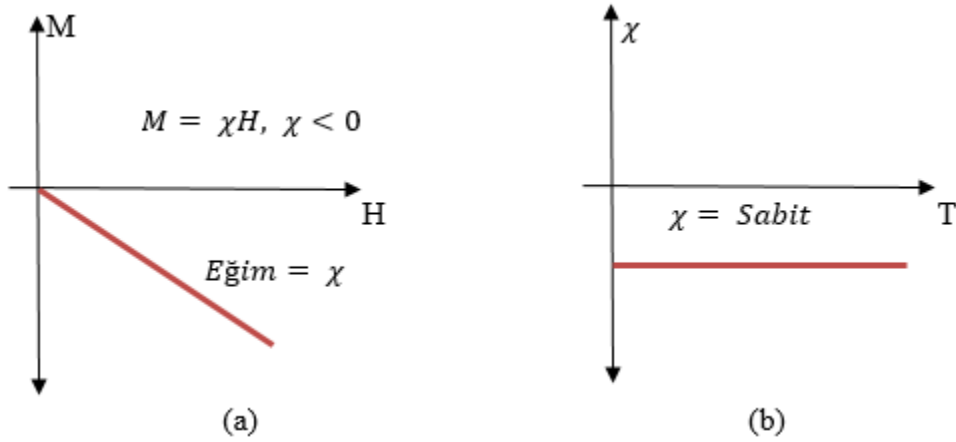
$$\mu' = d\vec{B}/d\vec{H} \quad (2.7)$$

Malzemeleri manyetik özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Manyetik alınganlıkları göz önünde bulundurulursa malzemeler diyamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik olarak üç ana sınıfa ayrılabilir. Bununla beraber antiferromanyetik ve ferrimanyetik maddeler de manyetik malzemeler sınıfındadır. Ayrıca, nano-boyuttaki manyetik malzemeler süperparamanyetik özellik gösterebilir. Bundan sonraki kısımlarda tüm bu manyetik malzeme sınıfları açıklanacaktır.

2.2 Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemelerde net atomik manyetik moment bulunmaz ve manyetik alanın yokluğunda net manyetizasyon sıfır olur. Dış manyetik alan uygulandığında ise elektronların yörüngesel hareketlerinde değişiklik meydana gelir. Uygulanan manyetik alanın tek bir elektron üzerindeki etkisi ele alınırsa; alana karşı ters bir manyetik moment oluşur. Manyetik alınganlık, uygulanan manyetik alandan dolayı elektronların yörüngelerini yeniden düzenlenmesinden kaynaklıdır. Bu etki atomun tüm elektronları üzerinde toplanır. SI birim sisteminde, diyamanyetik alınganlık χ yaklaşık -10^{-5} ile -10^{-6} mertebesinde olup negatiftir. Ayrıca diyamanyetik alınganlık sıcaklıktan bağımsızdır. Şekil 2.1'de tipik bir diyamanyetik malzeme için manyetizasyonun manyetik alana bağıllığı (M-H grafiği) ile alınganlığın sıcaklığa bağıllığı (χ -T grafiği) gösterilmiştir. Örneğin; tek atomlu soygazlar olan He, Ne, Ar diyamanyetik özelliktedir. H₂, N₂ gibi çok atomlu

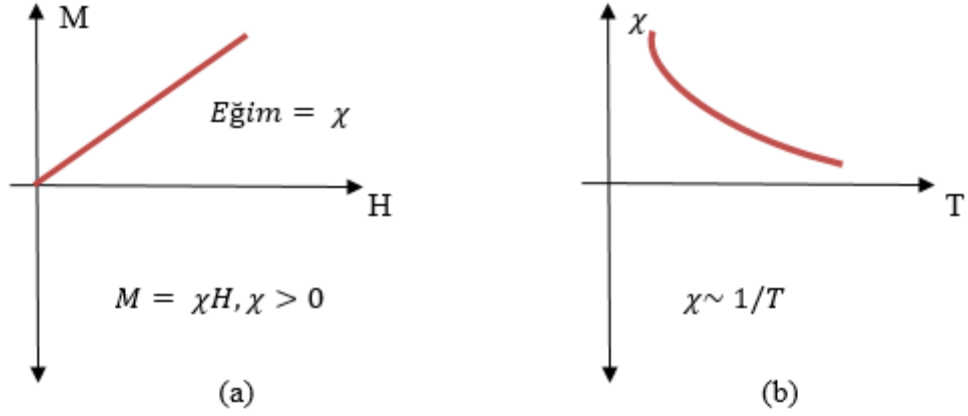
moleküller de yörüngelerini tam doldurdıkları için net manyetik momentleri sıfırdır ve diyamanyetiktir.



Şekil 2.1: Diyamanyetik malzemelerde tipik a) M-H eğrisi, b) χ -T eğrisi.

2.3 Paramanyetizma

Bazı atomlar, sahip oldukları çiftlenmemiş elektronlardan dolayı sıfırdan farklı net manyetik momente sahiptir. Manyetik alan varlığında, manyetik momentleri alan doğrultusunda zorlayacak şekilde bir kuvvet etki eder. Fakat düşük ve orta büyüklükteki manyetik alanda, manyetik momentlerin tamamının alan doğrultusunda sıralanması mümkün olmaz. Düşük sıcaklıklarda termal enerjini azalmasıyla manyetik momentleri alan doğrultusunda yönlendirmek nispeten daha kolay olur. Yine de, manyetik alan etkisiyle manyetik momentler kısmi yönelmeler gösterir ve doyuma gitmez. Çünkü atomik manyetik momentler arasında etkileşme yoktur. Bu malzemeler manyetik alan uygulandığında manyetize olur ve manyetik alan kaldırıldığında tekrar ilk hallerine döner. Bu tür manyetik maddelere paramanyetik maddeler denir. Şekil 2.2 (a)'de düşük ve orta şiddetteki manyetik alanlarda paramanyetik malzemelerin manyetik alana karşı manyetizasyon grafiği gösterilmiştir. Şekil 2.2 (b)'de görülebileceği gibi paramanyetik malzemelerin manyetik alınganlığı sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Manyetik alınganlık değeri, SI birim sistemine göre yaklaşık olarak 10^{-3} ile 10^{-5} mertebesinde dir. Paramanyetik malzemelere alüminyum, platin, oksijen ve geçiş metallerinin tuzları (sülfatlar, klorürler vb.) gibi örnekler verilebilir [16].



Şekil 2.2: Paramanyetik malzemelerde tipik a) M-H eğrisi, b) χ -T eğrisi.

Manyetik malzemelerin alınganlığını tanımlamak için Langevin Paramanyetizma Teorisini incelemek faydalı olur. Bu teori paramanyetik malzemeler için geçerli olduğu gibi ferromanyetik malzemelerin teorisi için de gereklidir. Langevin paramanyetizma teorisi, sıcaklığa bağlı manyetizasyonu açıklayan ve manyetik momentler arası etkileşimi olmadığını varsayan bir modeldir. Paramanyetik malzemeye bir alan uygulandığında, manyetik momentler alan doğrultusunda yönelmektedir. Her manyetik moment bu yönelimden dolayı potansiyel enerji kazanırlar. Bu enerji;

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{H} \quad (2.8)$$

şeklinindedir. Burada \vec{m} manyetik moment, \vec{H} manyetik alandır. T sıcaklığında bir atomun E_p potansiyel enerjisine sahip olma olasılığı Boltzman faktörü $e^{(-E_p/k_B T)}$ ile orantılıdır ve burada k_B Boltzman sabitidir. Malzemede herhangi bir T sıcaklığında bu enerji durumuna geçen manyetik momentlerin sayısı aşağıdaki gibi verilebilir [17]:

$$dn = 2\pi K \sin \alpha d\alpha e^{(mH \cos \alpha)/k_B T} \quad (2.9)$$

Burada dn , α ile $\alpha+d\alpha$ açısı aralığındaki manyetik moment sayısını ifade eder. Ayrıca $k_B T$ termal enerji ve K anizotropi sabitidir. Bu ifadeyi integre edersek birim hacimde toplam manyetik moment sayısını, n hesaplanır. Manyetizasyon ifadesi şöyledir:

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

2.9 denklemini, 2.10 denklemini içerisine yazılır gerekli işlemler yapılırsa ifade,

$$M = nm \left[\cot\left(\frac{mH}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{mH} \right] = nm L\left(\frac{mH}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

şekline dönüşür. $L\left(\frac{mH}{k_B T}\right)$ ifadesi Langevin fonksiyonudur. Bu fonksiyon 0 ile 1 aralığında değerler alır. $\frac{mH}{k_B T}$ değeri 0.5'den küçük olduğunda Langevin fonksiyonu lineer olarak değişir. Langevin fonksiyonunun iki önemli sonucu vardır. Langevin fonksiyonuna göre $\frac{mH}{k_B T}$ değeri yeterince büyükse (Bu durum için iki ihtimal vardır. Bunlardan ilki H değerinin yüksek olması, ikincisi ise T değerinin düşük olmasıdır.) manyetik alan termal enerjinin üstesinden gelerek manyetizasyon değerini doyuma ulaştırır. Diğer sonucu ise $\frac{mH}{k_B T}$ değerinin küçük olmasıdır. Bu durumda M değeri H ile doğru orantılı olarak değişir. $\frac{mH}{k_B T}$ değerinin küçük olma durumu için Langevin fonksiyonu seriye açılır ve manyetik alınganlık hesaplanırsa manyetik alınganlık,

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

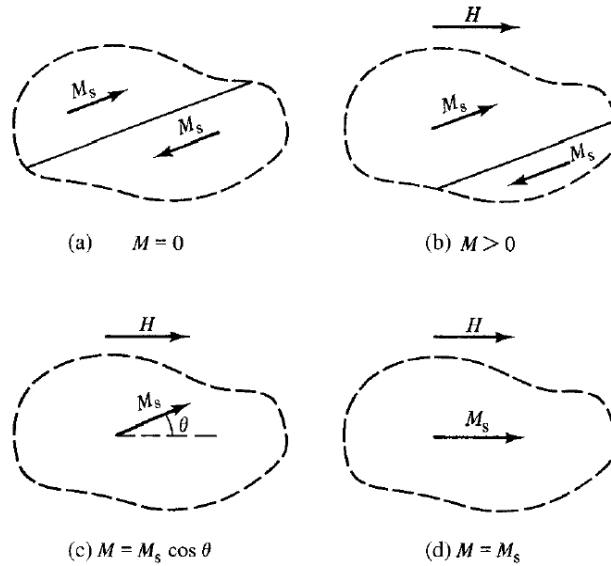
şeklinde ifade edilir. Denklem 2.12 Curie Yasası'dır. Burada C Curie sabitidir ve $\frac{nm^2}{3k_B}$ 'e eşittir. Atom başına net manyetik moment, Denklem 2.11 ile hesaplanabilir.

2.4 Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler, kalıcı manyetizasyon, M_r ve koersivite, H_c gösteren manyetik histerisis davranışı ile nitelendirilir. Ferromanyetik alınganlık oldukça yüksektir, ferromanyetiklerin manyetik alınganlıkları SI birim sistemine göre 50 ile 10000 arasındadır. Ferromanyetik malzemeler düşük manyetik alanda doyuma ulaşabilirler. Ferromanyetik malzemelerde manyetizasyon sıcaklıkla değişir. Manyetizasyon mutlak sıfırda (0 K) en yüksek değerine ulaşır ve geçiş sıcaklığının (Curie Sıcaklığı, T_c) üstünde manyetik alınganlık aniden düşer, koersivite ve kalıcı manyetizasyon sıfır olur yani malzeme paramanyetik hale geçer. Geçiş sıcaklığı üstündeki sıcaklıklarda termal enerjinin manyetik momentleri sıralanma enerjisini aşmasından dolayı momentler düzensizleşir ve malzeme paramanyetik hale gelir. Ferromanyetik malzemelere demir, nikel, kobalt ve bu elementlerin alaşımları örnek olarak verilebilir.

Curie sıcaklığının altında, manyetik alan olmadığı durumda ferromanyetik malzemenin net manyetik momentleri sıfırdır. Fakat malzeme içinde manyetik momentlerin paralel sıralandığı ve doyuma ulaştığı bölgeler mevcuttur. Bu bölgelere domain adı verilir. Yine de malzemenin tümüne bakıldığında net manyetik moment yaklaşık olarak sıfırdır. Çünkü domainler kendi içlerinde doyuma ulaşırlar dahi her bir domainin manyetik moment vektörü farklı yönetime sahip olduğundan manyetik alan yokluğunda net manyetizasyon sıfırdır veya sıfıra yakındır. Uygulanan bir manyetik alanda, ferromanyetik bir malzemenin net manyetik momentindeki artış iki mekanizma ile gerçekleşir. İlki, zayıf bir manyetik alanda, alan yönüne yakın olan domainlerin büyürken diğer yöndeki domainlerin küçülmesidir, bu mekanizma domain duvar hareketi olarak tanımlanır. İkincisi ise güçlü bir manyetik alan altında

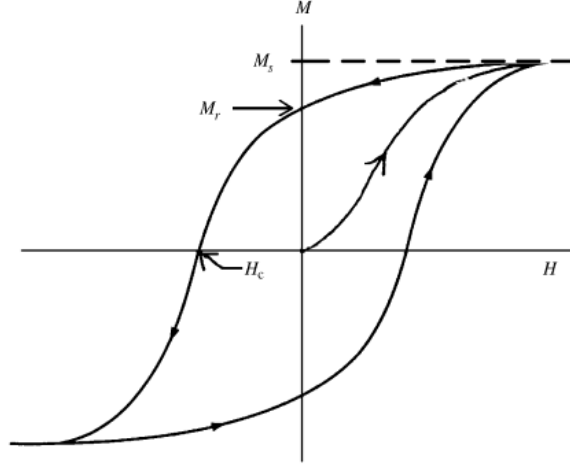
domainlerin manyetizasyonunun alan yönünde dönmesidir ve bu harekete domain dönme hareketi denir. Bu iki mekanizma Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Şekil 2.3 (a)'da zıt yönlendirilmiş domainler ve onları ayıran domain duvarı gösterilmiştir. Parçacığın bu bölgesinde domainler zıt yönlendiği için net manyetizasyon sıfırdır. Şekil 2.3 (b)'de malzemeye manyetik alan uygulandığında, domain duvarı aşağı doğru hareket etmiştir ve üstteki domainin büyümesine sebep olmuştur. Şekil 2.3 (c)'de parçacık tek domain haline gelmiştir. Ama hala manyetik alan doğrultusunda tam olarak yönelmemiştir [17]. Şekil 2.3 (d)'de güçlü manyetik alanda, manyetizasyon, uygulanan alan yönüne döner, alanla paralel hale gelir ve manyetizasyon doyuma ulaşır. Bu mekanizmalar ile ferromanyetik bir malzeme dış bir manyetik alan etkisi altında manyetize olur.



Şekil 2.3: Ferromanyetik malzemelerde a) zıt yönde manyetize olmuş domainler ve onları ayıran domain duvarı, b) domain duvar hareketi, c) tek domain haline gelmiş kristal, d) domain dönme hareketi ile alan yönüne yönelmiş manyetizasyon [17].

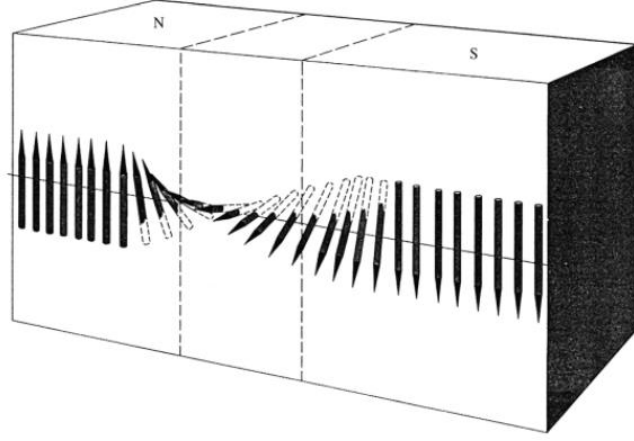
Ferromanyetik malzemeler için tipik bir histeresis eğrisi Şekil 2.4'teki gibidir. Domainler yüksek manyetik alanlarda tek bir manyetik moment gibi davranırlar ve net manyetik moment doyuma ulaşır. Buna doyum manyetizasyonu, M_s denir. Alan tekrar sıfıra düşürüldüğünde malzemede kalıcı bir net manyetizasyon bulunur ve kalıcı manyetizasyon, M_r tanımlanır. Net manyetizasyonu sıfır düşürmek için ters yönde bir alan uygulanır. Net manyetizasyonun sıfır olduğu ters manyetik alan büyüklüğüne koersivite, H_c denir. Teknolojik aletlerde kullanılan manyetik malzemeler koersivite

değerlerine bakılarak tercih edilir. Koersivitesi düşük olan malzemelere ($H_c < 12.5$ Oe) yumuşak manyetik malzeme, koersivitesi yüksek olan malzemelere ($H_c > 125.6$ Oe) ise sert manyetik malzeme denir [16].



Şekil 2.4: Ferromanyetik malzemeler için tipik bir histerisis eğrisi (Grafikte H manyetik alan, M manyetizasyon, M_s doyum manyetizasyonu, M_r kalıcı manyetizasyon ve H_c koersivitedir) [18].

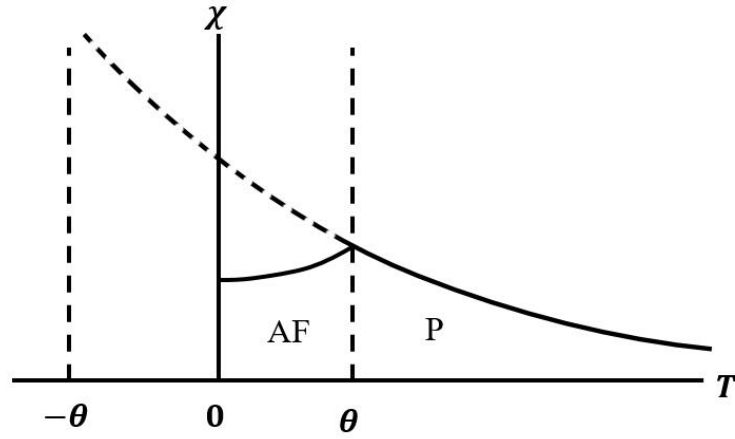
Domain yapısı ferromanyetik yapılarda önemli bir yere sahiptir. Farklı yöndeki domain yapılarının büyümesi veya küçülmesi domainler arasında bulunan domain duvarları ile gerçekleşir. Domain duvarının şematik bir gösterimi Şekil 2.5'te verilmiştir. Domain duvarlarının kalınlığı değiş-tokuş ve anizotropi enerjisi arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Değiş-tokuş enerjisi manyetik momentlerin paralel yönelmesini desteklerken, anizotropi enerjisi manyetik momentlerin zıt yönelmesini destekler. Değiş-tokuş enerjisi domain duvarını genişletmeye çalışırken, anizotropi enerjisi domain duvarını küçültmeye çalışır. Bu iki enerjisinin dengede olduğu durum domain duvar kalınlığını belirler.



Şekil 2.5: Zıt yönde yönelmiş olan domainler arasındaki domain duvarının şematik gösterimi [18].

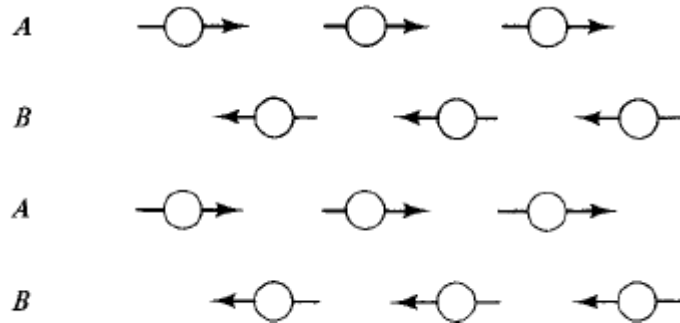
2.5 Antiferromanyetizma ve Ferrimanyetizma

Yukarıda incelediğimiz üç temel manyetik davranışın dışında, bazı maddeler bunlardan daha farklı manyetik özelliklere sahiptir. Antiferromanyetizma tüm sıcaklıklarda az değişime uğrayan küçük bir pozitif manyetik alınganlığa sahiptir. Ancak alınganlığının diğer manyetik sınıflara göre değişimi oldukça farklıdır. Antiferromanyetik malzeme ilk bakışta anormal paramanyetik olarak görülebilir [17]. Fakat manyetik momentlerin davranışları incelendiğinde antiferromanyetizmanın paramanyetizmadan farklı olduğu görülmüştür. Şekil 2.6'da tipik bir antiferromanyetik malzemenin alınganlığının sıcaklığa bağlı grafiği verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi malzeme belli bir sıcaklığın üstünde ve altında farklı özellik göstermektedir. Bu kritik geçiş sıcaklığına Neel sıcaklığı, T_N denir. T_N değerinin üstünde malzeme paramanyetik, altında ise antiferromanyetik davranış sergiler. Neel geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının oldukça altındadır. Dolayısıyla oda sıcaklığında paramanyetik davranış sergileyen bir malzemenin, antiferromanyetik olup olmadığını öğrenmek için düşük sıcaklıklarda ölçüm yapılması gereklidir. Antiferromanyetik malzemelerin çoğu iyonik bileşiklerden oluşur.



Şekil 2.6: Tipik bir antiferromanyetik malzeme için $\chi - T$ grafiği. (AF:Antiferromanyetik, P:Paramanyetik) [17].

T_N geçiş sıcaklığının altında yani antiferromanyetik durumda, manyetik alan yokluğunda manyetik momentler antiparalel olarak dizilirler. Sıcaklık 0 K civarında ise manyetik momentlerin Şekil 2.7'deki gibi antiparalel olarak sıralandığı öngörülür. Yani iç içe geçmiş iki ferromanyetik örgü (A ve B örgüleri) söz konusudur. Bu durumda manyetik momentlerin yerleşimi manyetik iyonlar için verilmiş ve manyetik olmayan iyonlar yerleşimde gösterilmemiştir. Antiferromanyetik malzemelerde A ve B örgülerindeki eşit büyüklükteki manyetik momentler zıt yöne yöneldiğinden net manyetik moment sıfırdır. Ancak güçlü bir dış manyetik alan uygulanırsa net manyetik moment gözlenebilir.



Şekil 2.7: Bir antiferromanyetik malzemenin manyetik momentlerinin diziliminin şematik gösterimi [17].

Ferrimanyetik malzemeler, ferromanyetiklere benzer şekilde, oda sıcaklığında kendiliğinden manyetizasyona sahiptir, ferromanyetik malzemelerdeki gibi manyetik doyuma ulaşmış domainler bulunur ve bunun sonucu olarak manyetik histerisis gösterir. Ferromanyetizmada olduğu gibi ferrimanyetik malzemelerde de bir geçiş sıcaklığı vardır. Bu sıcaklık Curie sıcaklığı, T_c 'dir. Geçiş sıcaklığının üstünde ferrimanyetik malzemeler paramanyetik hale gelir.

Antiferromanyetizmaya benzer bir manyetik moment dizilimi olan ferrimanyetizma, iki farklı büyüklükteki manyetik momentin zıt yönelimdeki iki örgüye yerleşmiş olmasından kaynaklıdır. Zıt yönelmiş manyetik momentler farklı büyüklükte olduklarından net manyetik sıfırdan farklıdır ancak ferromanyetik malzemeler kadar yüksek manyetizmaya sahip değildir. En önemli ferrimanyetik malzemeler manyetik ferritlerdir [17]. Manyetik ferritler iki ana kristal yapı altında toplanabilir. Bunlardan ilki kübik kristal yapılı, ikincisi hekzagonal kristal yapılı manyetik ferritlerdir.

Kübik spinel ferritler, $MO.Fe_2O_3$ genel formülüne sahiptir. Formülde $M=Fe, Ni, Co, \dots$ gibi iki değerlikli metal iyonlarıdır. Kübik spinel ferritlerin kristal yapısı oldukça karışıktır. Büyük oksijen iyonları (yaklaşık 0.13 nm yarıçaplı) yüzey merkezli kübik düzende birbirine çok yakın bir şekilde yerleşirken daha küçük metal iyonları (yaklaşık 0.07-0.08 nm'lik yarıçaplar) aralarındaki boşlukları kaplar. İki tür boşluk vardır. Bunlardan biri tetrahedral boşluk veya A bölgesidir. Bu bölgede metal iyonu köşeleri oksijen iyonları tarafından işgal edilen bir tetrahedronun merkezinde bulunur. Diğer boşluk oktahedral boşluk veya B bölgesi adını alır, çünkü oksijen iyonları merkezinde metal iyonunun bulunduğu bir oktahedronun köşelerini işgal eder. Eğer İki değerlikli metal iyonları (M^{+2}) A bölgesini ve üç değerlikli demir iyonları (Fe^{+3}) hem A hem de B bölgesini işgal ederse bu yapıya ters spinel ferrit denir. Demir, kobalt ve nikel ferritler ters spinel yapılıdır ve ferrimanyetik özelliktedirler [17]. M^{+2} iyonları tetrahedral bölgede ve Fe^{+3} iyonları oktahedral bölgede bulunursa bu yapıya normal spinel ferrit denir. Çinko ve kadmiyum ferritler normal spinel yapılıdır ve paramanyetik özelliktedir [17].

0 K'de ferritlerin doyum manyetizasyonunun hesaplanabilmesi için herbir iyondaki manyetik moment, iyonların A ve B bölgelerindeki dağılımı ve A ile B bölgeleri arasındaki değiş-tokuş (exchange) etkileşiminin bilinmesi gerekir [17]. İyonların yerleştiği A ve B bölgeleri arasındaki değiş-tokuş etkileşimleri A ile B bölgeleri arasında AB, A ile A bölgeleri arasında AA ve B ile B bölgeleri arasında ise BB olmak üzere üç farklı şekildedir. Ters spinel yapıda AB değiş-tokuş etkileşimi genellikle en güçlü olanıdır ve A bölgesindeki manyetik momentler birbirine paralel, B bölgesindekilere ise antiparaleldir. Örneğin; Nikel ferrit ters spinel yapılıdır ve kristal yapıda Ni^{+2} iyonu B bölgesine, Fe^{+3} iyonunun yarısı A bölgesine yarısı B bölgesine dağılmıştır. A ve B bölgesindeki Fe^{+3} iyonları antiparalel yerleştiğinden manyetik momentleri sıfırlanır ve net manyetik moment sadece Ni^{+2} iyonunda gelir [17]. Genelleştirirsek ters spinel ferritlerde net manyetizasyona katkı iki değerlikli metal iyonlarından gelmektedir.

Normal spinel yapıli ferritlerde BB değiş-tokuş etkileşimi etkindir. M^{+2} metal iyonları A bölgesine yerleşirken, Fe^{+3} metal iyonları B bölgesine yerleşir. A bölgesindeki manyetik momentler paralel, B bölgesindeki manyetik momentler antiparalel olarak dizilirler. Çinko ferrit normal spineldir ve Zn^{+2} iyonları A bölgesine, Fe^{+3} iyonları B bölgesine yerleşir. Zn^{+2} iyonunun manyetik momenti yoktur ve Fe^{+3} iyonunun manyetik momentleri B bölgesinde birbirine antiparalel olarak dizilir. Dolayısıyla normal spinel çinko ferritin net manyetik manyetizasyonu sıfırdır ve çinko ferrit kritik sıcaklığın (9 K'in) altında antiferromanyetiktir. Bu kritik sıcaklığın üstünde ise paramanyetik özellik gösterir. Çünkü sıcaklık arttıkça termal enerji BB değiş-tokuş etkileşim enerjisini yenerek manyetik momentlerin antiparalel olarak dizilmesini engeller.

A bölgesindeki M^{+2} iyonları ile B bölgesindeki Fe^{+3} iyonlarının bir kısmının yerleşdeğiştirilmesiyle oluşan yapıya karışık spinel ferrit denir. Karışık spinel ferritlere örnek olarak magnezyum ferrit verilebilir [17]. Eğer magnezyum ferritin yapısı tamamen ters spinel yapıli olsaydı, net manyetizasyonu sıfır olurdu. Çünkü Mg^{+2} metal iyonunun manyetik momenti sıfırdır. Ancak Mg^{+2} iyonların 0.1'i A bölgesinde kalırken, 0.9'u eşit oranda B bölgesindeki Fe^{+3} iyonları ile yerdeğiştirir. Bu yerdeğiştirme net bir manyetizasyona sebep olur.

Hekzagonal ferritler, $MO.6Fe_2O_3$ genel formülüne sahiptir. En önemli malzemeleri, manyetik olarak sert olan baryum ve stronsiyum ferrittir.

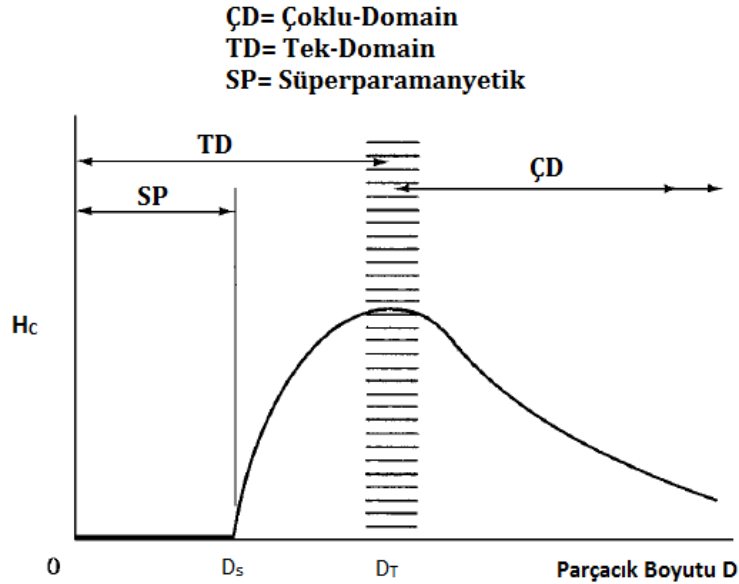
2.6 Nanoparçacıkların Manyetizması

Bulk (yığın) boyuttan nanometre boyutuna inildikçe malzemelerin manyetik özelliklerinde çarpıcı değişimler olur. Bu değişikliklerden biri ferro/ferrimanyetik malzemelerde koersivite değerlerinde meydana gelir. Manyetik malzemenin boyutu küçüldükçe nanoparçacıklar elde edilir ve nanoparçacıkların manyetik özellikleri de değişir. Bir malzemenin boyutu azaldıkça belli bir boyuta ulaşana dek malzeme içinde domainler hala mevcuttur. Domainler, manyetik alanın yokluğunda rasgele sıralanır ve bulk malzemelerde net manyetik moment sıfırdır. Manyetik alana maruz bırakıldıklarında önce domain duvar hareketi ile manyetik alan doğrultusundaki domainler büyür, manyetik alan yönünde olmayan domainler küçülür ve sonra manyetizasyon dönmesi ile malzeme manyetize olur. Eğer parçacık boyutu daha da küçülürse parçacık tek domain halini alır ve bu malzemeyi manyetize etmek çok domainli bir nanoparçacığı manyetize etmekten daha zor olur. Çünkü nano-boyutlu ve tek domainli bu parçacığın manyetize olması manyetizasyon dönmesi ile gerçekleşir. Böylece daha yüksek H_c değerleri gözlenir. Eğer parçacık boyutu daha da küçülürse H_c sıfır olur ve süperparamanyetik özellik ortaya çıkar. Bu özellik ilerleyen kısımlarda ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

2.7 Tek-Domainli Parçacıklar

Aynı yönde ve birlikte hareket eden manyetik moment grupları olan domainler, oluşum ve varlıklarıyla ilişkili bir genişliğe ve enerjiye sahip domain duvarlarıyla ayrılır. Domain duvarlarının hareketi manyetizasyonun tersine çevrilmesinde öncelikli bir araçtır. Çoklu-domain yapılarında manyetizasyon değişimi domain duvarlarının hareketi sayesinde. Eğer bir parçacığın boyutu domain boyutundan küçükse burada birden fazla domain oluşamayacağından bu yapıya tek-domain denir ve domain duvarlarından bahsedilemez. Şekil 2.8’de çoklu-domain ile tek-domain geçişinde parçacık boyutları ile H_c değerlerinin ilişkisi

verilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi kritik bir boyut olan tek-domain boyutu, D_T 'ye sahip parçacıklar en yüksek H_c 'ye sahiptir. Tek-domain parçacıklarda domain duvarları olmadığından manyetik momentleri yönlendirmek için daha yüksek enerji gerekir, bu nedenle yüksek H_c görülür. Parçacık boyutu daha da küçüldüğünde H_c değerinin de giderek azaldığı ve kritik bir boyut olan süperparamanyetik boyut, D_s 'de sıfır değerini aldığı görülür. Bu boyutun altındaki parçacıklar süperparamanyetik özelliindedir. Koersivitenin değerinin azalması termal enerji etkisinin artmasındandır. D_s boyutunun altında termal enerji bariyer enerjisini aşar ve parçacıklar süperparamanyetik özellik kazanırlar.



Şekil 2.8: Parçacık boyutu- koersivite ilişkisi. (Grafikte, H_c koersivite, D_s süperparamanyetik kritik parçacık boyutu, D_T tek domain kritik parçacık boyutudur) [17].

2.8 Süperparamanyetizma

Süperparamanyetizma, bulk (yığın) durumda ferromanyetik veya ferrimanyetik özellik gösteren malzemelerde nano boyuta inildikçe ortaya çıkan bir manyetik özelliktir. Ferromanyetik/ferrimanyetik durumdan süperparamanyetik duruma geçişte iki önemli basamak tanımlanabilir. Bunlar tek-domain basamağı ve süperparamanyetizma basamağıdır.

Bulk manyetik malzemeler çoklu-domain bölgelerine sahiptirler ve bu domain bölgeleri domain duvarları tarafından ayrılır. Parçacıklar yeterince küçüldüğünde belirli bir kritik boyut, D_T değerine ulaşır ve bu değer tek-domain basamağı değeridir. Bu kritik boyut değerinde parçacıklar tek-domain haline gelir ve domain duvarı oluşturmazlar. Bu kritik boyut değeri malzemeye göre değişir ve nanometre boyutundadır.

Belli kritik boyut D_s 'nin altındaki boyutlarda parçacıklar süperparamanyetik özellik gösterir. Bu parçacıklar H_c ve M_r göstermezler, anhisteresis eğrisi ile karakterize edilirler. Süperparamanyetik bir malzemenin davranışını tanımlamak için önce anizotropi enerjisi ile termal enerjiyi tanımlamak gerekir. Parçacık başına manyetik anizotropi enerjisi veya bariyer enerjisi [16];

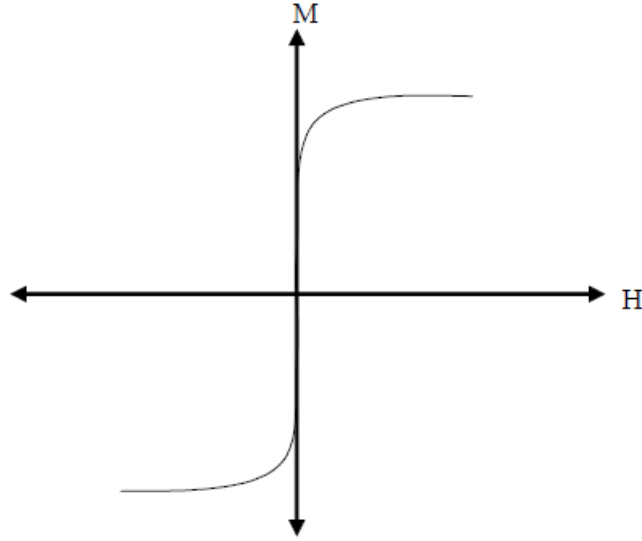
$$E_A = K \sin^2 \theta \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. K anizotropi sabiti, θ ise manyetizasyon ile kolay eksen arasındaki açıdır. Termal enerji ise [16];

$$E_T = k_B T \quad (2.14)$$

ile verilir. Burada k_B Boltzman sabiti, T sıcaklıktır. Parçacık boyutu azaldığında, anizotropi enerjisi azalır ve sıcaklık değişmediğinden, termal enerjide herhangi bir değişiklik olmaz. Bu durumda termal enerji anizotropi enerjisini aşabilir ve manyetik moment parçacıktan bağımsız hareket etmeye başlar. Normal paramanyetik malzemede atom ve iyon başına manyetik moment sadece birkaç Bohr magnetonudur. Ancak 5 nm çapındaki bir küresel parçacık yaklaşık olarak 12.000 Bohr magnetonu içeren devasa bir manyetik moment gibi davranır [17]. Parçacıkların bu davranışına süperparamanyetizma denir. Süperparamanyetik nanoparçacıklarda H_c ve M_r sıfırdır ve dolayısıyla histeresis göstermezler.

Süperparamanyetik malzemeye ait tipik bir manyetizasyon eğrisi Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.9: Süperparamanyetik bir malzeme için tipik bir M-H eğrisi [19].

Süperparamanyetik davranış sergileyen parçacıkların boyutu sabit tutularak soğutulması veya sabit sıcaklıkta parçacık boyutunun artırılması H_c 'ye sebep olur. Yani malzeme süperparamanyetik özelliğini kaybeder ve manyetik karakteri histerisis eğrisi ile tanımlanır hale gelir. Süperparamanyetiklik için kritik boyutun ve kritik sıcaklığın belirlenmesi için ısıl denge durumu dikkate alınmalıdır. Tek-eksenli bir manyetik parçacık manyetize edildikten sonra manyetik alan kaldırıldığında parçacığın manyetizasyonu zamanla azalacaktır. Bu manyetik parçacığın termal enerjisi bulunduğu manyetik durumu korumak için fazla yüksektir ve bu sebeple parçacık manyetizasyonu Boltzman Faktörüne, $e^{-\frac{KV}{k_B T}}$ bağlı olarak Denklem 2.15'de verildiği gibi azalır. Birim zamanda manyetizasyon değişimi [17],

$$-\frac{dM}{dt} = F_0 M e^{-\frac{KV}{k_B T}} = \frac{M}{\tau} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Formülde, F_0 frekans faktörüdür ve sabittir. Frekans faktörünün değeri 10^{-9} Hz'tir. τ ise gevşeme zamanıdır. Parçacık boyutu ve sıcaklık değerleri gevşeme zamanına üslü ifade şeklinde bağlıdır. Örneğin, oda sıcaklığında parçacık boyutu 6.8 nm olan kobalt için gevşeme zamanı 0.1 s'dir [7]. Bu örnek için 0.1 s'den daha uzun sürede ölçülecek her değer süperparamanyetik özelliğe işaret edecektir. Eğer 0.1 s'den daha kısa sürede ölçülürse manyetik momentler bu süre aralığında yönelim sergileyemezler. Dolayısıyla koersiviteye sebep olur. $\tau = 100$ s alınır çünkü malzemenin M_r değerini ölçmek için gereken bir süredir. $\tau = 100$ s alınır Denklem 2.15'e yazılırsa,

$$10^2 = 10^{-9} e^{-KV/k_B T} \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada $KV/k_B T$ değeri 25 olur. Denklem 2.16'dan parçacık hacmi hesaplanırsa,

$$V = \frac{25k_B T}{K} \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir. Bu hacim değeri süperparamanyetik parçacıkların üst limitidir. Eğer denklem 2.16'dan sıcaklık hesaplanırsa:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (2.18)$$

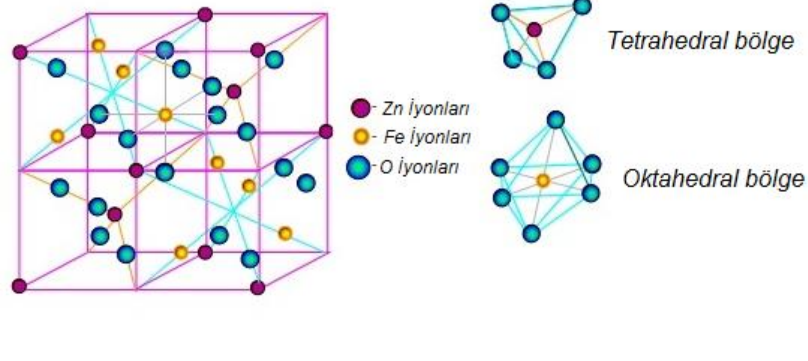
eşitliği elde edilir. Burada T_B , parçacıklar için sıcaklık değeridir ve bloklama sıcaklığı olarak tanımlanır. Parçacıklar sabit boyutta iken sıcaklık T_B sıcaklığının

altına düşürülürse H_c ortaya çıkar. Çünkü bu sıcaklıkta termal enerji anizotropi enerjisini aşamaz.

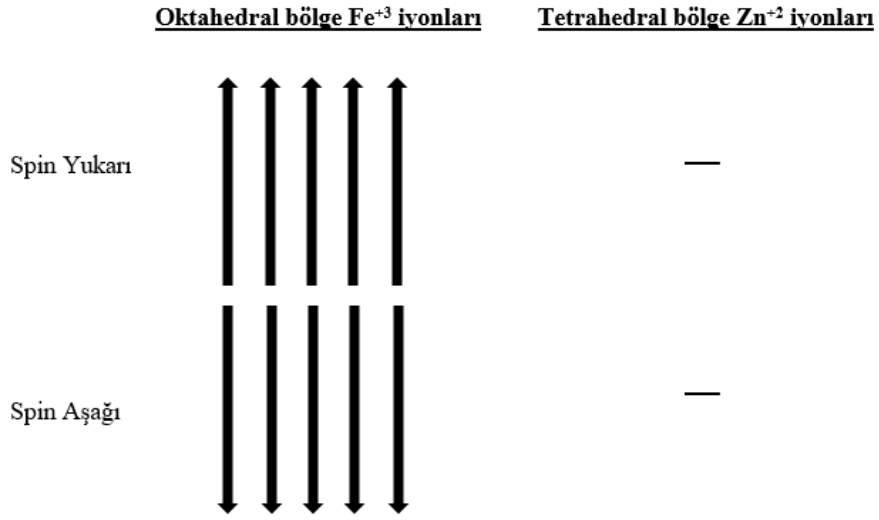
2.9 Çinko Ferritin Özellikleri

Kübik spinel ferritler, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda kristallenen MFe_2O_4 genel formülüne sahiptir. M burada metal iyonunu temsil eder. Bu yapılar O^{2-} iyonları tarafından oluşturulan bir fcc örgüde, tetrahedral ve oktahedral bölgeleri işgal eden iki katyondan oluşur [20].

Bölüm 2.5'te anlatıldığı gibi normal spinel yapıda kristallenen $ZnFe_2O_4$ 'in, tetrahedral (veya A) bölgeleri Zn^{+2} iyonları, oktahedral (veya B) bölgeleri Fe^{+3} iyonları tarafından işgal edilir. Şekil 2.10'da normal spinel çinko ferritin kristal yapısının şematik gösterimi verilmiştir. Zn^{+2} iyonunun elektron konfigürasyonunda 3d kabuğu tamamen dolu olduğu için Zn^{+2} iyonunun net manyetik momenti yoktur. Fe^{+3} iyonunun elektron konfigürasyonunda 3d kabuğunun yarısı doludur ve Fe^{+3} iyonunun iyon başına manyetik momenti $5\mu_B$ 'dir [17]. Şekil 2.11'de görülebileceği gibi normal spinel yapıdaki çinko ferritte Zn^{+2} iyonu A bölgesine, Fe^{+3} iyonları B bölgesine yerleşir. B bölgesindeki Fe^{+3} iyonlarının arasındaki etkileşmeden dolayı manyetik momentleri birbirini götürür ve net manyetizasyon sıfır olur. Zn^{+2} iyonunun da manyetik momente katkısı olmadığından $ZnFe_2O_4$ 'in net manyetizasyonu sıfırdır. Fakat kristal yerleşimi açısından $ZnFe_2O_4$ antiferromanyetikdir. Kritik sıcaklığın (9 K) altında normal spinel çinko ferrit antiferromanyetik özelliktedir, bu sıcaklığın üstünde ise paramanyetik özellik gösterir.



Şekil 2.10: Çinko ferrit'in kristal yapısının şematik gösterimi.



Şekil 2.11: Çinko ferritin oktahedral ve tetrahedral bölgelerindeki manyetik momentlerinin yerleşiminin şematik gösterimi.

Bununla birlikte, kısmen ters spinel yapıda kristallenen çinko ferritte, tetrahedral bölgede bulunan Zn⁺² iyonları ile oktahedral bölgedeki Fe⁺³ iyonlarının bir kısmı yer değiştirebilir. Bu yerdeğiştirme olsa dahi, Fe⁺³ iyonlarının manyetik momentleri oktahedral ve tetrahedral bölgelerde antiparalel olarak sıralandığından net manyetizasyona katkısının sıfır olduğu düşünülmektedir. Ancak, Mello ve grubunun çalışmasında dikkat çekildiği gibi [21] ters spinel çinko ferrit nanoparçacıklara özgü olarak Zn⁺² iyonları, oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki iyonların O⁻² iyonları ile arasındaki yerel süperdeğişim (local superexchange) etkileşimini bozmuştur. Yani, Zn⁺² iyonu oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki

iyonların etkileşimini kesmiştir. Oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki Fe⁺³ iyonların manyetik momentlerinin antiparalel olarak sıralanmalarından doğan etkisi ortadan kalmıştır. Dolayısıyla, kısmi ters spinel yapıdaki çinko ferrit nanoparçacıklarda, tetrahedral ve oktahedral bölgedeki Fe⁺³ iyonlarının manyetik momentlerinin net manyetizasyona katkıda bulunduğu düşünülebilir.

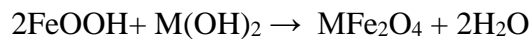
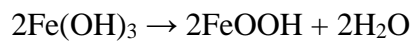
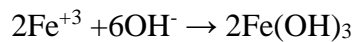
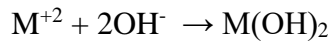
2.10 Nanoparçacıkların Sentez Teknikleri

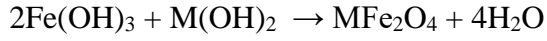
Manyetik nanoparçacıkların sentezlenmesi için bir dizi kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; ortak çöktürme, hidrotermal sentez, termal parçalama ve mikroemülsiyondur. Bu çalışmada öncül madde eldesi için kullanılan ortak çöktürme yöntemi ve nanoparçacık sentezi için kullanılan hidrotermal yöntem açıklanacak, ayrıca termal parçalama ve mikroemülsiyon yöntemleri hakkında da kısaca bilgi verilecektir.

2.10.1 Ortak Çöktürme Yöntemi

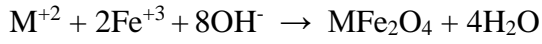
Nano boyutundaki manyetik nanoparçacıkları üretmenin en basit, en hızlı ve en verimli yolu ortak çöktürme yöntemidir. Ortak çöktürmede ürün tipik olarak, metal tuzları çözeltisi, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta inert atmosfer altında alkali (NH₃, NaOH, ...) ortamda uygun karıştırma altında elde edilir. Bazı ortamın pH değeri 8-14 arasında olmalıdır. Bu reaksiyonun şematik bir gösterimi Şekil 2.12'de verilmiştir.

Belirli konsantrasyonlardaki metal iyonları çözeltisine baz çözeltisi ilave edilerek karıştırılır. İşlem sırasında birçok ara basamak gerçekleşir ve manyetik veya manyetik olmayan ara ürünler oluşabilir. En genel anlamda oluşabilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





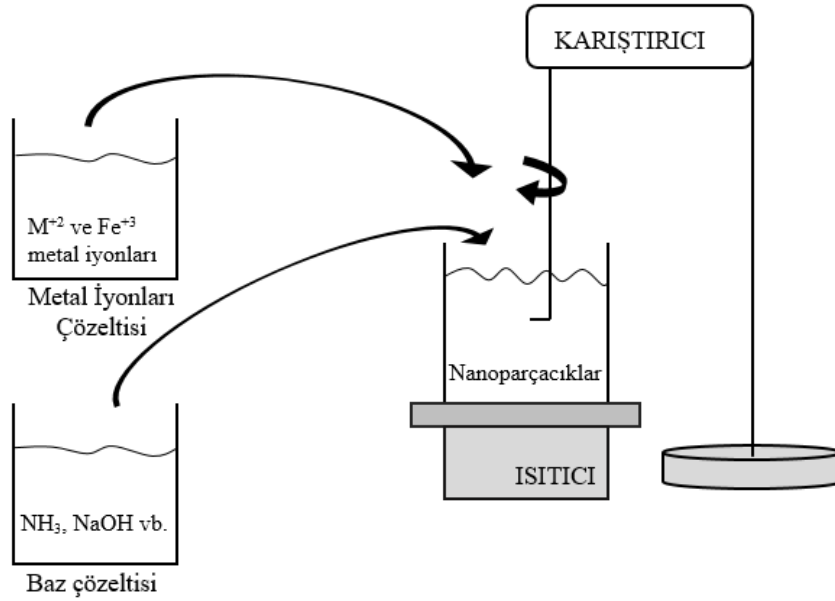
Net reaksiyon;



şeklinde olur. Ortak çöktürme yönteminde fazla miktarda ürün elde edilir. Ancak parçacık boyutu ve şeklinin kontrolü sınırlıdır. Parçacık boyutunu ve şeklini etkileyen faktörler [22]:

- Kullanılan tuzların türü (klorür, sülfat, perklorat veya nitrür vb.)
- Metal iyonları molar oranı ($[\text{M}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$) ve konsantrasyonu
- Karıştırma hızı
- Reaksiyon sıcaklığı
- Reaksiyon süresi
- Çözeltinin pH değeri [22]

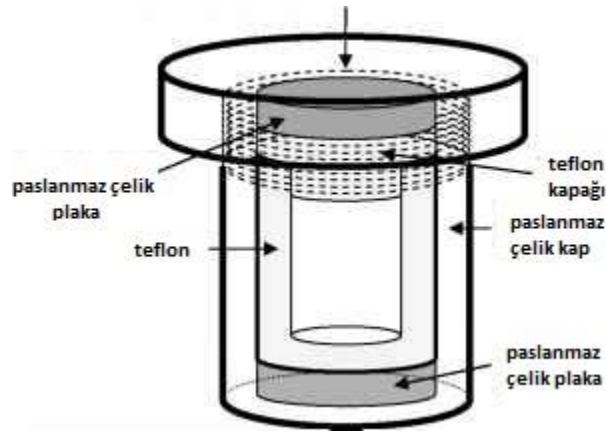
olarak sayılabilir.



Şekil 2.12: Ortak çöktürme yöntemi ile nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi.

2.10.2 Hidrotermal Yöntem

Yirminci yüzyılın ortalarından beri hidrotermal işlem mikro veya nano ölçekli malzemelerin üretiminde hızlı gelişme göstermiştir [23]. Hidrotermal yöntem, yüksek basınç altında ve su için kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta, yüksek kaliteli kristaller hazırlamak için kullanılan bir yöntemdir. Hidrotermal yöntem, yüksek basınçta ve sıcaklıkta gerçekleşen, metal tuzlarının hidrolizine ve dehidrasyonuna dayanan bir yöntemdir. Hidrotermal koşullar altında süperdoyma giden çözeltiden nanoparçacıklar elde edilir [24]. Metal hidroksitlerin ve oksitlerin düşük çözünürlüğünden dolayı çok küçük parçacıklar elde edilir. İyonik reaksiyon dengeleri üzerindeki çözücünün, sıcaklığın ve basıncın basitçe ayarlanması ile kontrol sağlayan kolay bir yoldur. Yüksek nükleasyon oranlarını korumak ve büyümeyi kontrol etmek için basınç, sıcaklık, reaksiyon süresi ve öncül ürün sistemi gibi parametreler kontrol edilebilir. Hidrotermal süreç çevresel olarak zararsızdır ve çok yönlüdür, çünkü herhangi bir organik çözücü içermez. Hidrotermal yöntem tozlar, nanoparçacıklar ve tek-kristaller olarak metal oksitlerin sentezi için uygun ve avantajlı bir yöntemdir [24]. Şekil 2.13'te hidrotermal sentezde kullanılan basınçlı kabın şematik bir çizimi verilmiştir.



Şekil 2.13: Hidrotermal sentezde kullanılan basınçlı kabın şematik gösterimi.

2.10.3 Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon, sürfaktant moleküllerinin oluşturduğu bir arayüzey ile birbirinden ayrılan ve birbiri içinde çözünmeyen iki sıvının oluşturduğu kararlı izotropik bir dispersiyondur [25]. Yağ içinde su mikroemülsiyonlarında sulu faz, sürfaktant moleküllerinin bir tabakası tarafından oluşturulan, çapı tipik olarak 1-50 nm aralığındaki mikrodamlarıklar içinde dispers olur. Su içinde yağ mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlarıklar 'misel', yağ içinde su mikroemülsiyonlarında oluşan mikrodamlarıklar 'ters misel' olarak adlandırılır. Oluşan ters misellerin boyutu su miktarının sürfaktant miktarına bağlıdır. Bir mikroemülsiyon, nanoparçacık oluşturmak üzere bir nanoreaktör olarak kullanılabilir. İstenilen reaktantları içeren benzer iki yağ içinde su mikroemülsiyonu karıştırılırsa mikrodamlarıkları sürekli olarak çarpışır, birleşir, yeniden parçalanır ve sonunda misel içindeki reaksiyon sonucu ürün çöker. Uygun çözücünün eklenmesiyle, çökelti karışımından filtreleme ya da santrifüjleme ile uzaklaştırılır. MFe_2O_4 (M= Mn, Ni, Cu, Zn, Mg vb.) olarak gösterilen spinel ferritler mikroemülsiyonlar ve ters misellerde sentezlenebilmektedir. Mikroemülsiyon yöntemi kullanarak farklı tiplerde manyetik nanoparçacıklar kontrollü bir şekilde sentezlenebilse de elde edilen ürün diğer sentez yöntemlerine göre daha azdır. Anlamlı miktarda ürün elde edebilmek için fazla miktarda çözücü kullanılmalıdır. Bu sebepten dolayı verimi düşük bir yöntemdir.

2.10.4 Termal Parçalama Yöntemi

Monodispers manyetik nanoparçacıklar, stabilize edici bir yüzey aktif madde (örneğin yağlı asitler, oleik asit ve heksadesilamin) içeren organik çözücüler içinde organometalik öncüllerin termal parçalanmasıyla üretilebilir. Organometalik öncüller arasında metal asetilasetonatlar, $[M(acac)_n]$, (M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr; n= 2 veya 3, acac = asetilasetonat), metal kupferronatlar $[M^xN_x]$ (M = metal iyonu; N = N-nitrosfenilhidroksilamin, $C_6H_5N(NO)O-$) veya karboniller kullanılabilir. Yağ asitleri, oleik asit ve heksadesilamin genellikle yüzey aktif maddeler olarak kullanılır. Prensip olarak, organometalik bileşikler ile sürfaktant ve çözücü içeren başlangıç reaktiflerinin oranları, manyetik nanoparçacıkların boyutunun ve

morfolojisinin kontrolü için belirleyici parametrelerdir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve ayrıca yaşlanma süresi de boyut ve morfolojinin hassas kontrolü için çok önemli olabilir. Termal parçalamanın avantajı, çok iyi şekil kontrolü ile dar bir boyut dağılımı üretmesi ve kolayca ölçeklenebilmesidir. Bununla birlikte, termal bozunma için genellikle zehirli ve yanıcı kimyasallar kullanılır [22].

3. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu başlık altında süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi için kullanılan teknikler açıklanmaktadır. Nanoparçacıkların sentezlenmesinde öncül madde sentezi için kullanılan ortak çöktürme yöntemi ve nanoparçacıkların elde edilmesi için uygulanan hidrotermal yöntem anlatılmaktadır. Nanoparçacıkların elemental analizi için İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Atomik-Emisyon Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) kullanılmıştır. Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal özellikleri X-ışınları Difraksiyonu (X-ray diffraction, XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, parçacık boyutu analizi için Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope, TEM) kullanılmıştır. TEM ile tümleşik Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) ise nanoparçacıkların elemental analizi için kullanılmıştır. Nanoparçacıkların manyetik özellikleri titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile belirlenmiştir. Bu bölümde tüm bu tekniklerle ilgili bilgi verilmiş ve bu çalışmada kullanılan cihazlar tanıtılmıştır.

3.1 Ortak Çöktürme Yöntemi ile Öncül Madde Sentezi

Çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi için kullanılacak öncül maddenin elde edilmesinde ortak çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Ortak çöktürme yöntemi için kullanılan sistem 50'den 2000 rpm kadar karıştırma hızına sahip VELP Scientifica marka mekanik karıştırıcı, iki boyunlu 250 ml'lik balon, cam karıştırma ucu, JSR marka JSRC-22C model sirkülasyonlu ısıtıcı su banyosu ve sabitleyici ayaklardan oluşmaktadır. Öncül madde sentezi açık hava ortamında ve 80 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Öncül maddenin sentezi için hazırlanmış olan 50 ml'lik 8 M sodyumhidroksit (NaOH, Merck, saflık 98%) çözeltisi iki boyunlu balona alınarak 80 °C'deki su banyosuna yerleştirilir ve ısınması beklenir. İyon çözeltisi, $[Zn^{2+}]/[Fe^{3+}]=1/2$ oranı ile

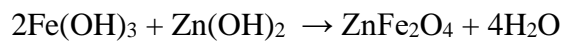
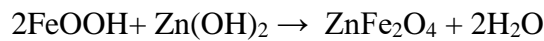
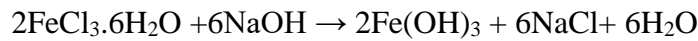
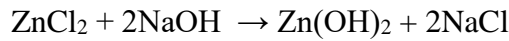
hazırlanır. 25 ml'lik 1 M çinko (II) klorür ($ZnCl_2$, Merck, saflık 98%) ve 25 ml'lik 2 M demir (III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, saflık 99%) çözeltileri hazırlanırken tartımlar için Sartorius marka GD603-0CE model 4 hane duyarlıklı hassas terazi kullanılmıştır. Baz çözeltisinin sıcaklığı 80 °C'ye ulaştığında iyon çözeltisi baz çözeltisine 1000 rpm (dakikada dönme hızı) karıştırma hızı altında ilave edilir ve 1 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyon sonunda kırmızı kahverengi renkte öncül madde (precursor) elde edilir. Bu öncül madde hidrotermal sentezle nanoparçacık sentezinde kullanılır.

3.2 Hidrotermal Yöntemle Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Çinko ferrit nanoparçacıkların elde edilmesi için kullanılan hidrotermal sentezde basınçlı kaplar, 40 ml hacminde ve dış kısmı basınç ve sıcaklığa dayanıklı metal ve iç kısmı teflondan oluşmaktadır. Hidrotermal işlem için Nüve FN 055 marka etüv kullanılmıştır.

Elde edilen öncül maddeden 15 ml alınarak yıkama işlemi yapılmadan olduğu gibi basınçlı kaplara alınır. Kaplar sıkıca kapatıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı ve süresi ayarlanmış etüve konur. Bu çalışmada öncül madde farklı reaksiyon sıcaklıklarında (100-225 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (2-24 saat) hidrotermal işleme tabi tutularak çinko ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. Tablo 4.1'de sentez şartları olarak verilmiştir.

Çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi sırasında birçok ara basamak gerçekleşebilir. Bunlar [6, 26];



Sonuç olarak net reaksiyon:



biçimindedir. Hidrotermal sentez sonunda elde edilen numunenin bir kısmı etüvde 60 °C’de 3 saat kurutulularak XRD, FTIR ve VSM ile analizleri için kullanılmıştır. Numunenin bir kısmı ise Massart’ın çalışmasında [27] belirtildiği gibi 2 M perklorik asit (HClO₄) ile muamele edilerek dispersiyon halinde hazırlanmış ve TEM analizinde kullanılmıştır. TEM analizi için kullanılan numunelerin hazırlanması Bölüm 3.6’da açıklanmıştır.

3.3 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Atomik-Emisyon Spektroskopisi

İndüktif olarak eşleştirilmiş atomik-emisyon spektroskopisi (ICP-AES) bir numunedeki elementlerin tanımlanması ve ölçülmesi için çok hassas bir tekniktir. Cihazın çalışma prensibi, uyarılmış enerji seviyesine çıkarılan atomların kararlı hale geçişlerinde yayımladıkları ışınımın optik detektörle ölçülmesine dayanır. Bu sürecin temel özelliği, her bir elementin atomik karakterine özgü belirli dalga boylarında ışınım yaymasıdır. Elektronların kararlı enerji seviyelere geçişinde yayımladığı ışınım, her elemente özgü olup, orbitalin elektron konfigürasyonuna bağlıdır. Böylece analiz edilen numune içinde bulunan elementler ve bulunma yüzdeleri bu teknikle belirlenebilir [28].

Bu çalışmada ICP-AES analizi, Balıkesir Üniversite Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Perkin Elmer marka OPTIMA 7300 DV model ICP-AES cihazı ile yapılmıştır. ICP-AES, içme suyu ve atık su numuneleri, ekstratlar ve çözünürleştirilmiş numunelerde µg/L (ppb) düzeyindeki derişimlerde alüminyum, demir, bakır, çinko, krom, kobalt, kurşun, kalay, mangan, nikel, bor, baryum, kadminyum, arsenik, selenyum, cıva ve antimon gibi birçok elementin miktarının belirmesinde kullanılan, hızlı ve duyarlı ileri teknoloji analiz aletidir. 165-403 nm dalgaboylu aralığında tarama yapan ultraviyole detektör ve 404-782 nm dalgaboyu aralığında tarama yapan VIS dedektör olmak üzere çift dedektör sahiptir. Fe ve Zn elementleri için sırasıyla 259 nm ve 213 nm dalgaboyunda gözlemlenen pikler ile numunelerimizin kompozisyonu belirlenmiştir.

3.4 X-Işını Difraksiyonu

X-ışınları, alman fizikçi Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilmiştir. X-ışınları keşfedildiği ilk yıllarda tam olarak anlaşılmasına rağmen metal kesme işlemi ve radyografi gibi alanlarda kullanılmıştır. İlerleyen yıllardaki araştırmalar sonucunda, X-ışını difraksiyonu (XRD) olgusu keşfedilmiştir. Bu keşif eş zamanlı olarak X-ışınlarının dalga yapısını kanıtlanmış ve maddenin kristal yapısını araştırmak için yeni bir yöntem sağlamıştır [29].

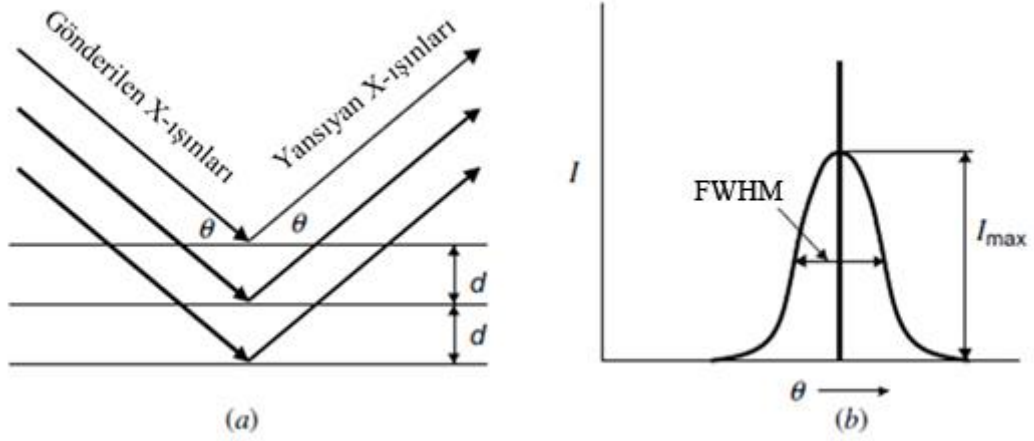
Elektromanyetik spektrumda X-ışınları, gama ve ultraviyole ışınları arasındaki bölgede bulunur. Dolayısıyla X-ışınları, gama ışınlarından küçük, ultraviyole ışınlarından büyük enerjiye sahiptir. Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının dalga boyu yaklaşık olarak 0.01-100 Å aralığında iken difraksiyonda kullanılan X-ışınının dalga boyu 0.5-2.5 Å'dır.

Bragg yasası, X-ışınlarının difraksiyonuyla malzemenin kristal yapısını ilişkilendiren bir bağıntıdır. Kristale ait difraksiyon piklerinin gözlenebilmesi için gerekli şartlardan biri Bragg koşulunun sağlanmasıdır. Bragg yasası [30];

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, d kristaldeki bitişik düzlemler arasındaki mesafe, θ difraksiyon piki gözlemlenen Bragg açısı, n ise tam sayıdır. Şekil 3.1 (a)'da düzlemler üzerine θ açısıyla gönderilen X-ışınlarının davranışı gösterilmiştir. Birinci mertebeden ($n = 1$) yansıma temel enerjiden, ikinci ve üçüncü mertebeden yansımalar ise temel enerjinin iki ve üç katı harmonik enerjiden gelmektedir. Tek renkli dalga boyu kullanılarak X-ışını difraksiyonunda, Bragg yasası tipik olarak difraksiyonun ilk mertebesi ($n = 1$) için ifade edilir. Çünkü yüksek mertebeden yansımalar farklı örgü düzlemleri olarak kabul edilebilir. Örneğin, (hkl) düzlemlerinden gelen ikinci dereceden yansıma ile (2h, 2k, 2l) düzlemlerinden gelen yansıma eşittir [30]. Difraksiyon piki 2θ açısı aralığında difraksiyon yoğunluğu (I) olarak görüntülenir. Şekil 3.1 (b)'de bir difraksiyon piki gösterilmiştir. Sonsuz ideal bir kristalde XRD piki belli bir açıda ortaya çıkan bir

çizgi şeklindedir. Fakat gerçek bir kristalde XRD piki belli bir açıda bir eğri oluşturur. Eğri, Bragg açısı civarında difraksiyon yoğunluk dağılımı olan bir pik profili verir. Eğri üzerindeki en yüksek nokta, pikin maksimum difraksiyon yoğunluğu ifade eder ve I_{max} olarak gösterilir. Difraksiyon yoğunluğunun yarı büyüklükte olduğu şiddete karşılık gelen eğri genişliğine yarı yükseklikteki pik genişliği (full width at half maximum, FWHM) denir.



Şekil 3.1: a) Örgü noktasındaki atom veya iyonlarla etkileşen X-ışınlarının şematik gösterimi, b) İdeal bir kristal ile gerçek bir kristaldeki piklerin gösterimi [30].

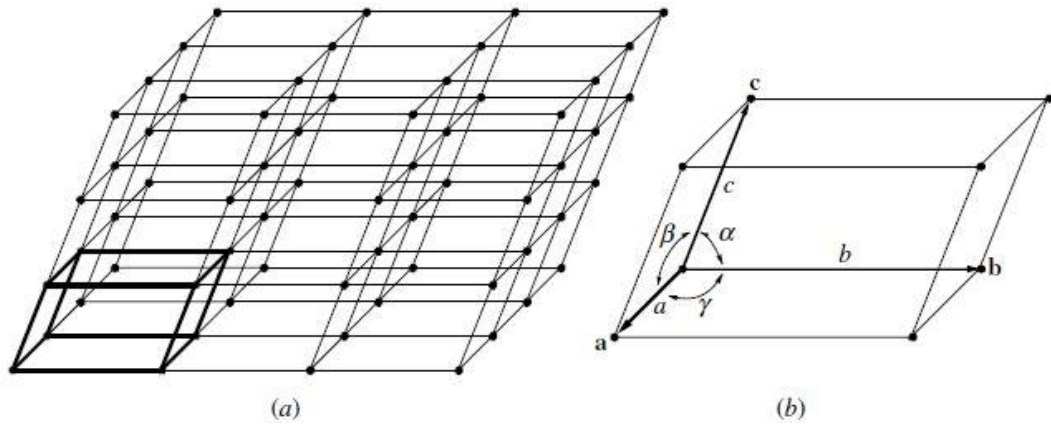
Bir numunedeki kristal büyüklükleri Scherrer formülü yardımı ile hesaplanabilir. Kristal boyutlarının hesaplanabilmesi için ilgilenilen pike ait yarı yükseklikteki pik genişliği kullanılır. Scherrer formülü [30];

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

şeklinde ifade edilir. Denklem 3.2' de, d_{XRD} kristal/parçacık büyüklüğü, B incelenen difraksiyon deseninde pikin yarı yükseklikteki pik genişliği değeri, θ incelenen difraksiyon pikinin olduğu açı değerinin yarısıdır. 0.9, nanoparçacıkların küresel olarak kabul edilmesinden kaynaklanan bir katsayıdır [21].

Bir kristal yapı basit bir örgü ile ifade edilebilir. Ayrıca örgü, kristal yapıdaki atomların üç boyutlu düzenini temsil eder. Şekil 3.2 (a)'da bir örgünün, sol alt

köşede kalın çizgilerle vurgulanmış birim hücresi gösterilmiştir. Şekil 3.2 (b)'de gösterildiği gibi bir birim hücrenin şekli ve boyutu, herhangi bir örgü noktasından başlayarak a, b ve c vektörleri ve aralarındaki açılar α, β ve γ ile tanımlanır. Kristal yapının birim hücresinde bulunan a, b, c, α, β ve γ değerleri örgü sabitleri veya örgü parametreleri olarak adlandırılır. Örgü sabitlerinin aralarındaki ilişkilere göre çeşitli kristal yapılar oluşur. Kübik yapıya sahip kristallerde, örgü sabitleri $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ değerlerini alır.



Şekil 3.2: a) Bir kristal örgü, b) bu kristal örgünün birim hücresi [30].

Kristaldeki düzlemleri tanımlamak için Miller indisleri olarak isimlendirilen ve (hkl) şeklinde gösterilen tamsayılar kümesi verilir. Her bir h, k, l üçlüsü bir düzlemi işaret eder. Örgü sabitleri ile düzlemler arası mesafelerin ilişkisi her kristal sistemi için farklı şekilde tanımlanmaktadır. Kübik kristaller için örgü sabiti ve düzlemler arası mesafeler arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir [29]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} \quad (3.3)$$

Burada d_{hkl} , (hkl) düzlemine ait düzlemler arası mesafe, h, k ve l incelenen düzleme ait Miller indisleri, a örgü sabitidir.

Sentezlenen nanoparçacıkların XRD ölçümleri, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan Philips PANalytical's X'Pert PRO marka XRD cihazı ile yapılmıştır. XRD ölçümü, kuru toz hale getirilen nanoparçacıklarla yapılmıştır. Ölçüm için toz numuneler $2\theta=20^{\circ}-80^{\circ}$ aralığında $\lambda = 0.15406$ nm dalga boylu Cu K_{α} ışını ile taranmıştır. Parçacık boyutları, Scherrer formülü kullanılarak XRD desenlerindeki en şiddetli pik olan (311) pikine göre hesaplanmıştır. Yarı yükseklikteki pik genişliği, OriginPro 2017 programında Lorentz fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Numunelere ait örgü sabitleri Denklem 3.3. kullanılarak en küçük kareler yöntemine göre hesaplanmıştır.

3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme analizi için kullanılan bir tekniktir. Kızılötesi spektroskopisi, foton frekansının bir fonksiyonu olarak madde ile kızılötesi ışınlarının etkileşimi üzerine kuruludur. FTIR, malzemede kimyasal bağların titreşim ve dönme hareketi hakkında bilgi sağlar. Organik ve bazı inorganik malzemelerin analizi için kullanılır [31]. Kızılötesi ışınlar, malzemeyi oluşturan atomların arasındaki bağların titreşim frekanslarına karşılık geldiğinde malzeme tarafından soğurulur ve böylece elde edilen spektrumda soğurma pikleri görülür. Her malzeme için atomlar arası bağlar ve bağların enerjileri farklı olduğundan, her malzemenin kendine özgü bir FTIR spektrumu vardır. Dolayısıyla FTIR, farklı malzeme türlerini analiz etmek için faydalı bir ölçüm tekniğidir. Spektrumdaki piklerin şiddeti, malzemedeki atomların miktarı hakkında da bilgi verir.

Kızılötesi ışınlar üç bölgeye ayrılır. Dalga sayısı, 10 ile 400 cm^{-1} aralığında ise yakın, 400 ile 4000 cm^{-1} aralığında ise orta, 4000 ile 14000 cm^{-1} aralığında ise uzak kızılötesi bölge olarak adlandırılır [31]. Kızılötesi ışınlar, moleküldeki bağların titreşim enerjisi ile aynı mertebede enerjiye sahiptir. Bu nedenle moleküller kızılötesi ışınları sadece belirli dalga boylarındaki kızılötesi ışınları soğurur (veya geçirir). Bu soğurma (veya geçirme) dalga sayısının fonksiyonu olarak ölçülür ve incelenen malzeme için bir spektrum oluşur.

FTIR analizi için Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum Two marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler katı disk haline getirilmiş numunelerle yapılmıştır. Disk hazırlamak için KBr ince bir toz haline gelen kadar mekanik olarak ezilir ve az miktarda nanoparçacık eklenerek homojen olacak şekilde karıştırılır. Bu karışım, hidrolik pres yardımıyla disk haline getirilir ve ölçüm yapılır. Bu çalışmada FTIR analizi $370-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılan 5 ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır.

3.6 Geçirmeli Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi

Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), incelenen bir numunenin görüntüsünü elde etmek için kullanılan bir cihazdır. Standart bir optik mikroskopta büyütme gücü, görünür ışığın dalga boyu ile sınırlıdır. Geçirmeli elektron mikroskobunda küçük dalga boylu elektronlar kullanıldığı için görüntülerde daha yüksek büyütme sağlanabilir. Geçirmeli elektron mikroskobunda bulunan elektron tabancası (ısıtılmış tungsten flaman) numune üzerine elektron bombardımanı yapar. Elektronlar, elektron tabancasından ayrıldıktan sonra bir veya iki elektronların geçebildiği elektromanyetik merceklerden oluşan yoğunlaştırıcı sisteme girer. Buradaki merceklerin kullanılma amacı elektronları saçılmasını engelleyerek numune üzerine göndermektir. Numunenin görüntüsünü oluşturmak için elektronları floresan veya fosfor ekrana odaklayan başka bir elektromanyetik merceğe serisi vardır. Numune üzerine gönderilen elektronlardan bazıları numune tarafında soğrulur veya saptırılır ve bazıları da numuneden geçer. Elde edilen görüntüde fazla elektronun geçtiği bölgeler parlak olurken az elektronun geçtiği bölgeler koyu olur. TEM’de görüntü elde edilebilmesi için elektronların numuneden geçebilmesi gerekir. Dolayısıyla numunenin kalınlığı 100 nm’den ince olmalıdır. Bu anlamda TEM nanoparçacıkların incelenmesi için uygun bir tekniktir [32].

Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX) analizi, bir malzemenin elementel analizini yapmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektronlar numunedeki elektronları koparır. Koparılan elektronlar iç yörüngelerden kopmuş ise dış yörüngedeki elektronlar bu boşluklara geçer. Yörüngeler arası bu geçiş sırasında yörüngeler arası enerji farkı X-

ışını olarak yayınlarlar. Yayınlanan X-ışını karakteristik olduğundan malzemenin hangi atomlardan oluştuğu ve yüzdelik olarak hangi elementten ne kadar içerdiği hakkında bilgi verir [32]. EDX sistemi, TEM cihazı ile tümleşiktir.

Bu araştırmada numunelerin TEM analizi, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan FEI Tecnai G2 F30 marka TEM cihazı ile yapılmıştır. TEM analizi için numunelerin seyreltik dispersiyonu grid üzerine damlatılarak kurutulmuştur. Dispersiyonun hazırlanması, numunelerin sentez aşaması sonrasında, kurutma işlemi uygulanmadan önce bir kısmı alınarak yapılmıştır. TEM analizi için ayrılan numunelere Massart'tın yöntemi ile [27] 2 M Perklorik asit (HClO₄, Merck, saflık %60) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Çöktürülüp ayrılan numuneden asit çözeltisi tamamen uzaklaştırıldıktan sonra numune saf suda dispers edilmiş ve TEM analizi için saklanmıştır. Elde edilen TEM görüntülerinde parçacık boyutları ImageJ programı ile hesaplanmıştır.

3.7 Titreşimli Numune Manyetometresi

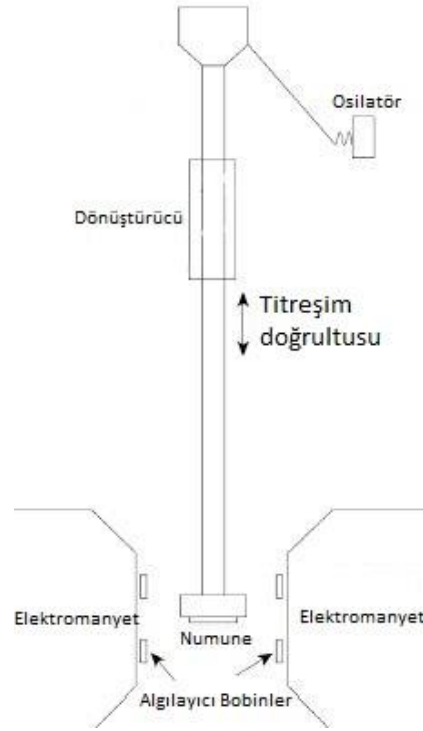
Titreşim Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM), malzemenin manyetik karakteristiğini belirlemek amacıyla kullanılan ölçüm cihazıdır. VSM, Faraday'ın indüksiyon prensibine (Denklem 3.4) göre çalışmaktadır. Çalışma prensibi, manyetik akı değişiminden doğan indüksiyon elektromotor kuvvetinin (e.m.k.) ölçülmesi esasına dayanır. Oluşan e.m.k [16];

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, N manyetik akının geçtiği bobinin sarım sayısı ve Φ manyetik akıdır. Manyetik akı [16];

$$\Phi = \vec{B} \cdot \vec{A} \quad (3.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada \vec{B} manyetik indüksiyon, \vec{A} manyetik indüksiyon değişiminin gözlemlendiği yüzeyin alan vektörüdür. İndüksiyon e.m.k.'nın oluşabilmesi için manyetik akının zamanla değişmesi gerekir. Manyetik alanda titreştirilen numune, manyetik akı değişimine sebep olur. Bu akı değişimi sonucunda oluşan indüksiyon e.m.k. ölçülür ve bu veri manyetik momente dönüştürülür. Malzemeye farklı manyetik alan değerleri uygulanarak manyetik alana karşı manyetik moment değerleri ölçülür. Daha sonra bu değerlerden manyetizasyon değerleri hesaplanır ve malzemeye ait karakteristik M-H grafiği elde edilir. Şekil 3.2'de VSM cihazında numunenin yerleştirildiği kısım, manyetik alanın uygulandığı elektromagnetler ve titreşim ünitesinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.3: Titreşimli numune manyetometresinin titreştirici ünitesinin şematik gösterimi [33].

Ölçümden önce sistem, manyetizasyon değeri bilinen nikel (Ni) standart numune ile kalibre edilir. Ni standart numunenin bilinen manyetizasyon değeri ile VSM cihazından ölçülen değerinin oranı kalibrasyon sabiti olarak ölçümlerde kullanılır. Bu sayede ölçülecek olan diğer numuneler için bir standart ve güvenilirlik sağlanır. Ayrıca, sağlıklı ölçüm yapılabilmesi için sistem kalibre edilir.

Kalibrasyonda numunenin elektromanyetler arasında tam ortada olması sağlanır ve numune dışındaki manyetik sinyaller ölçülerek ölçüm sonrası data manipülasyonu için kullanılır. Ölçümden önce, toz numunenin kütlesi analitik terazi ile tartılarak numune kutularına (boşluk kalmayacak şekilde) yerleştirilir ve cihazın numune tutucu kısmına tutturulur. İstenen manyetik alan aralığında ve istenen adımlarla ölçüm yapılır ve malzemeye ait M-H eğrisi elde edilir.

Manyetik nanoparçacıkların manyetik ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde bulunan ADE EV9 Model VSM cihazın ile yapılmıştır. Ölçümler için kullanılan manyetik alan değer aralığı ± 20 kOe'dir. Numunenin yerleştirildiği titreştiricinin titreşim frekansı 75 Hz'dir. Manyetik ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerin sonuçları, VSM cihazının yazılımında kontrol edilerek elde edilir.

Bu çalışmada, çinko ferrit nanoparçacıklar 20 kOe manyetik alan altında doyuma gitmediğinden uygulanan maksimum manyetik alanda elde edilen manyetizasyon değerleri (maksimum manyetizasyon, M_{MAX}) hesaplanıp sunuldu. Bununla birlikte daha yüksek alanlarda görülebilecek manyetizasyon değerlerinin tahmin edilmesi için ekstrapolasyon yapıldı. Ekstrapolasyon, numunelerin yüksek manyetik alanlarda tahmini manyetizasyon değerlerinin hesaplandığı teorik bir yöntemdir [34]. Ekstrapolasyon için, manyetizasyon eğrisinin doğrusal davranış sergilediği aralıklarda eğimi alınarak,

$$M = M_0 + \chi H \quad (3.6)$$

denkleminde yerine yazılır. Burada, M manyetizasyon, M_0 manyetizasyon-manyetik alan ilişkisinin lineer olduğu bölgedeki doğrunun manyetizasyon eksenini kestiği nokta, χ manyetik alınganlık ve H manyetik alandır. Nanoparçacıkların ekstrapolasyonu için manyetizasyon-manyetik alan ilişkisinin doğrusal olduğu 12.5 ile 20 kOe aralığında eğim alınarak 100 kOe manyetik alanda beklenen maksimum manyetizasyon değerlerini hesaplanmıştır. Bu değerler Bölüm 4'te Tablo 4.2'de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi ile ilgili bilgi verilmiş, kullanılan kimyasallar ve sentez şartları açıklanmıştır. Daha sonra elde edilen çinko ferrit nanoparçacıkların karakterizasyonu sunulmuştur. İlk olarak elementel analiz sonuçları verilmiş daha sonra XRD, FTIR ve TEM ile elde edilen yapısal analiz sonuçları beraberce yorumlanmıştır. Son olarak da nanoparçacıkların manyetik karakterizasyonu yapılmış ve elde edilen veriler yorumlanmıştır.

4.1 Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi

Süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. 1 M $ZnCl_2$ ve 2 M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ metal tuzları, toplam 50 ml deiyonize su içinde çözülerek iyon çözeltisi elde edildi. İyon çözeltisi, 50 ml'lik 8 M NaOH baz çözeltisinin üzerine ilave edildi ve 80 °C'de 1 saat boyunca 1000 rpm karıştırma hızıyla karıştırılarak öncül madde elde edildi. Öncül maddenin elde edilmiş şartları tüm numuneler için sabit tutuldu. Elde edilen öncül maddelere farklı sentez sıcaklıklarında ve sürelerinde hidrotermal işlem uygulandı. Öncül madde, 15 ml alınarak bir teflon kaplı paslanmaz çelik basınç kaplarına aktarıldı. Sıkıca kapatılan basınçlı kaplar istenen hidrotermal sentez şartlarına göre ayarlanmış etüve kondu. Reaksiyonun bitmesinden sonra kendiliğinden soğumaya bırakıldı. İlk parametre olarak sentez sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla numuneler farklı sentez sıcaklıklarında 100, 125, 150, 175, 200 ve 225 °C'de 4 saat boyunca etüvde bırakıldı. İkinci parametre olarak incelenmek üzere reaksiyon süreleri değiştirilerek numuneler 110 °C'de farklı sentez sürelerinde 2, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat etüvde bırakıldı. Reaksiyonlar sonucu elde edilen numuneler 3 kez saf suyla yıkandı ve etüvde 60 °C'de 3 saatte kurutuldu. 100, 125, 150, 175, 200 ve 225 °C'de sentezlenen numuneler sırasıyla ZF100, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 olarak etiketlendi. Sentez süresi 2, 4, 8, 12, 16 ve 24 olan numuneler ise sırasıyla ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 olarak etiketlendi. Sentezlenen çinko ferrit

nanoparçacıkların sentez şartları elementel analiz sonuçları ile birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir.

4.2 Yapısal Karakterizasyon

Bu bölümde sentezlenen numunelerin yapısal karakterizasyonu sunulmaktadır. XRD analizi ile kristal yapı tayini, parçacık boyutu ve örgü sabiti hesaplamaları yapıldı. Ayrıca FTIR ile yapılan yapısal analiz XRD ile beraber değerlendirildi. Numunelerin ortalama parçacık boyutları ve dağılımları TEM görüntülerinden belirlenerek ortalama parçacık boyutları ile XRD desenlerinden hesaplanan parçacık boyutları karşılaştırıldı.

4.2.1 Elementel Analiz

Nanoparçacıkların elemental kompozisyonu ICP-AES ve EDX teknikleri ile belirlendi. Tüm numuneler için ICP-AES analizi, seçilen bazı numuneler için ise an EDX analizi yapıp karşılaştırıldı ve uyumlu sonuçlar bulundu.

Elde edilen elementel analiz sonuçlarına göre ZF100, ZF110, ZF175 ve ZF225 numunelerinde, Zn/Fe oranı sırasıyla 0.69, 0.64, 0.53 ve 0.49’dur (Tablo 4.1). Sentez sıcaklığı arttıkça Zn/Fe oranının da giderek azaldığı görülmektedir.

110 °C’de farklı sentez sürelerinde sentezlenen ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 numuneleri için Zn/Fe oranı sırasıyla 0.35, 0.64, 0.53, 0.46, 0.45 ve 0.46’dır ve Tablo 4.1’de verilmiştir. ZF4’den ZF16’ya kadar reaksiyon süresi arttıkça Zn/Fe oranı azalmıştır.

Tablo 4.1: Hidrotermal metot ile sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların sentez parametreleri ve elementel analiz sonuçları.

Numune	Sentez Parametreleri		Elementel Analiz		
	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Zn atomik (%)	Fe atomik (%)	Zn/Fe
ZF100	100	4	40.9	59.1	0.69
ZF110 (ZF4)	110	4	39.2	60.8	0.64
ZF125	125	4	-	-	-
ZF150	150	4	-	-	-
ZF175	175	4	34.7	65.3	0.53
ZF200	220	4	-	-	-
ZF225	225	4	32.8	67.2	0.49
ZF2	110	2	26.1	74.9	0.35
ZF4	110	4	39.2	60.8	0.64
ZF8	110	8	34.7	65.3	0.53
ZF12	110	12	31.5	68.5	0.46
ZF16	110	16	31.0	69.0	0.45
ZF24	110	24	31.3	68.7	0.46

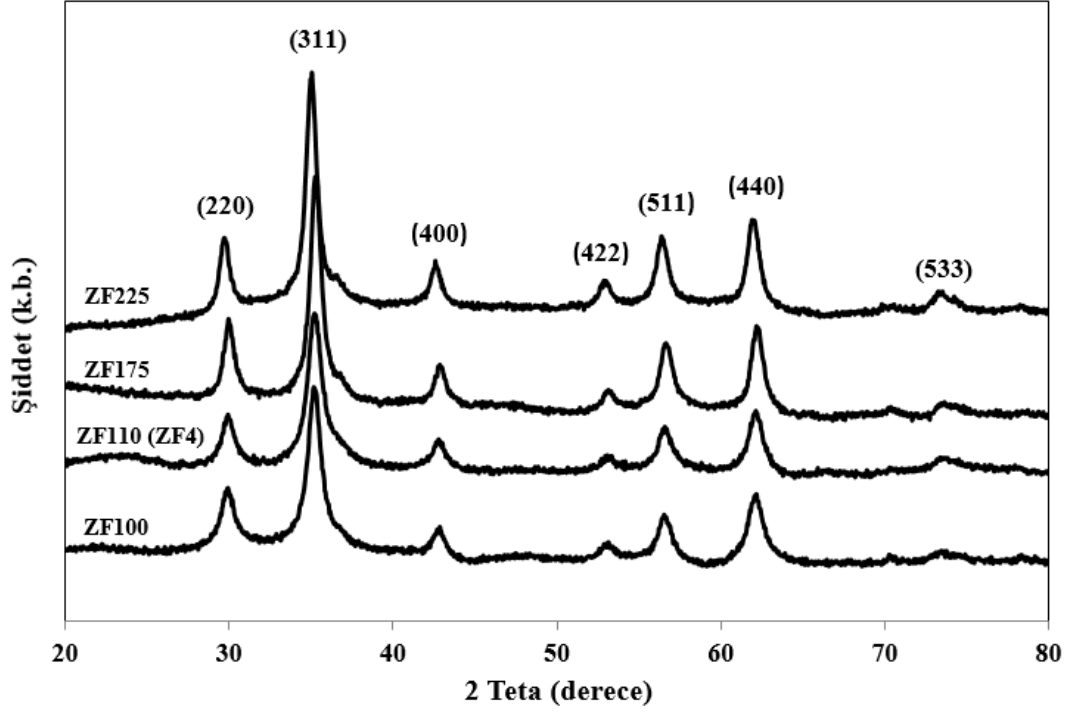
4.2.2 X-Işını Difrasyon (XRD) Analizi

Farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen ZF100, ZF110, ZF175 ve ZF225 numunelerin XRD desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. ZF100 numunesine ait XRD deseninde kübik yapının (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerine ait pikler sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ ve 73° civarında görülmektedir. JCPDS 001-1109 nolu karta göre numune yüzey merkezli kübik spinel yapıda çinko ferrittir. ZF110, ZF175 ve ZF225 numunelerinde de ZF100 numunesine ait XRD deseninde görüldüğü gibi kübik spinel çinko ferrit yapısına ait pikler bulunmaktadır. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tüm numunelerin çinko ferrit yapıda olduğu görülmektedir.

Numunelerin örgü sabitleri (lattice constant, a) en küçük kareler yöntemiyle hesaplanmıştır. Örgü sabitleri, ZF100, ZF110, ZF175 ve ZF225 numuneleri için sırasıyla 0.84611, 0.84610, 0.84534 ve 0.84424 nm olarak bulunmuş ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Bulunan örgü sabitleri çinko ferritin örgü sabiti (0.84030 nm, JCPDS 00-001-1109) ile uyumludur. Bununla beraber reaksiyon sıcaklığı arttıkça örgü sabitinin

azaldığı görülmektedir. Elementel analiz sonuçları ile beraber değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı arttıkça Zn/Fe oranının azalması ile birlikte örgü sabiti de azalmaktadır (Tablo 4.1). Zn^{+2} 'nin iyon yarıçapının (0.074 nm) [35] Fe^{+3} 'ün iyon yarıçapından (0.067 nm) [35] büyük olmasından dolayı Zn/Fe oranı azaldıkça örgü sabitinin azaldığı düşünülebilir. Bu azalmaya benzer şekilde Zn^{+2} oranı azaldıkça örgü sabitinin azaldığı çalışmalar bulunmaktadır. Saha ve arkadaşları [36] tetrahedral bölgedeki Zn^{+2} 'nin iyonik yarıçapının 0.074 nm ve Fe^{+3} 'ün iyonik yarıçapının 0.064 nm olmasına bağlı olarak Zn/Fe oranı azaldıkça örgü sabitinin azaldığını bildirmiştir. Andjelkovića ve arkadaşları [37] Zn^{+2} 'nin iyonik yarıçapının 0.082 nm ve Ni^{+2} 'nin iyonik yarıçapının 0.078 nm olduğunu ve sentezledikleri nikel-çinko ferrit nanoparçacıklarda Zn^{+2} oranı azaldıkça örgü sabitinin 0.84390'den 0.83404 nm'ye azaldığını göstermiştir. Ayrıca, Liu ve grup arkadaşlarının [38] farklı Zn/Fe oranlarında sentezlenmiş çinko ferrit nanoparçacıkları incelediği çalışmasında, Zn/Fe oranının azalmasıyla örgü sabitinin 0.84270'den 0.83893 nm'ye azaldığı bildirilmiştir.

Numunelerin XRD desenlerinden elde edilen parçacık boyutları (d_{XRD}), Denklem 3.2'de verilen Scherrer formülü [39] ile en şiddetli pik olan (311) pikine göre hesaplanmıştır. Parçacık boyutları ZF100, Z110, ZF175 ve ZF225 numuneleri için sırasıyla 7.2, 8.7, 10.0 ve 10.4 nm olarak bulunmuştur. Numunelerin parçacık boyutları Tablo 4.2'de verilmiştir. Sentez sıcaklığı arttıkça d_{XRD} değerleri de artmaktadır. Hidrotermal sentezle elde edilen manyetik nanoparçacıkların boyutlarının sıcaklık arttıkça arttığı pek çok çalışmada görülmektedir [9, 40]. Farooq ve grubu [10] yaptığı çalışmada sentez sıcaklığın 55'den 95 °C'ye artmasıyla çinko ferrit nanoparçacıkların boyutu 4.4'den 15 nm'ye artmıştır.

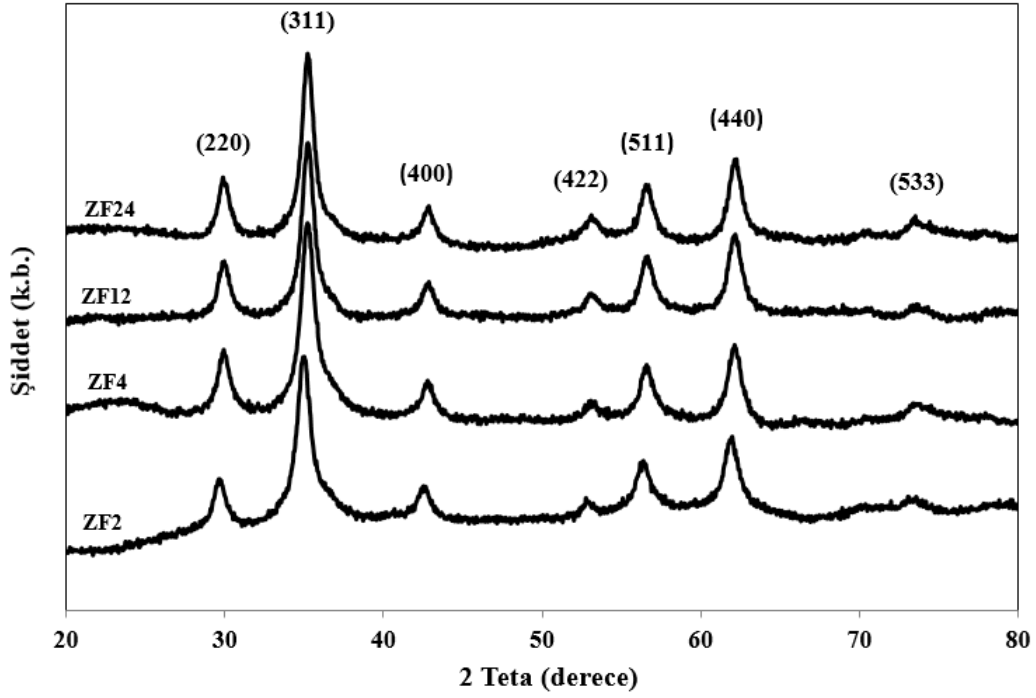


Şekil 4.1: Farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF175: 175 °C, ZF110(ZF4): 110 °C ve ZF100: 100 °C).

Farklı sürelerde (2, 4, 12 ve 24 saat) sentezlenmiş olan numunelerin XRD desenleri Şekil 4.2’de verilmiştir. ZF2, ZF4, ZF12 ve ZF24 numunelerinin XRD desenlerinde kübik yapıya ait (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) pikleri sırasıyla $2\theta \approx 30^\circ$, 35° , 43° , 53° , 57° ve 73° civarında görülmektedir. Buna göre farklı sürelerde sentezlenen numunelerin hepsi kübik spinel yapıda çinko ferrittir. Yoo ve arkadaşları [7], 200 °C’de sentezlenen numunelerde 12 saatte sentezlenen nanoparçacıkların hematit fazı da içerdiğini, 5 saatte sentezlenen nanoparçacıkların yalnızca çinko ferrit olduğunu gözlemlemiştir. Yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan hematit fazı [41] 200 °C’de sentezlenen numunede [7] gözlemlenirken bizim çalışmamızda 110 °C’de sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklarda herhangi bir başka faz görülmemiştir.

En küçük kareler yöntemine göre hesaplanan örgü sabitleri, ZF2, ZF4, ZF12 ve ZF24 numuneleri için sırasıyla 0.83125, 0.84610, 0.84573 ve 0.84525 nm’dir. Numunelerin hesaplanan örgü sabitlerinin çinko ferritin örgü sabitiyle (0.84030 nm) uyumlu olduğu görülmektedir.

ZF2, ZF4, ZF12 ve ZF24 numunelerinin en şiddetli (311) pikinden Scherrer formülü ile hesaplanan parçacık boyutları sırasıyla 7.7, 8.7, 10.1 ve 10.0 nm'dir. Tablo 4.1'de verildiği gibi parçacık boyutları sentez süresi arttıkça artmaktadır [42, 43].

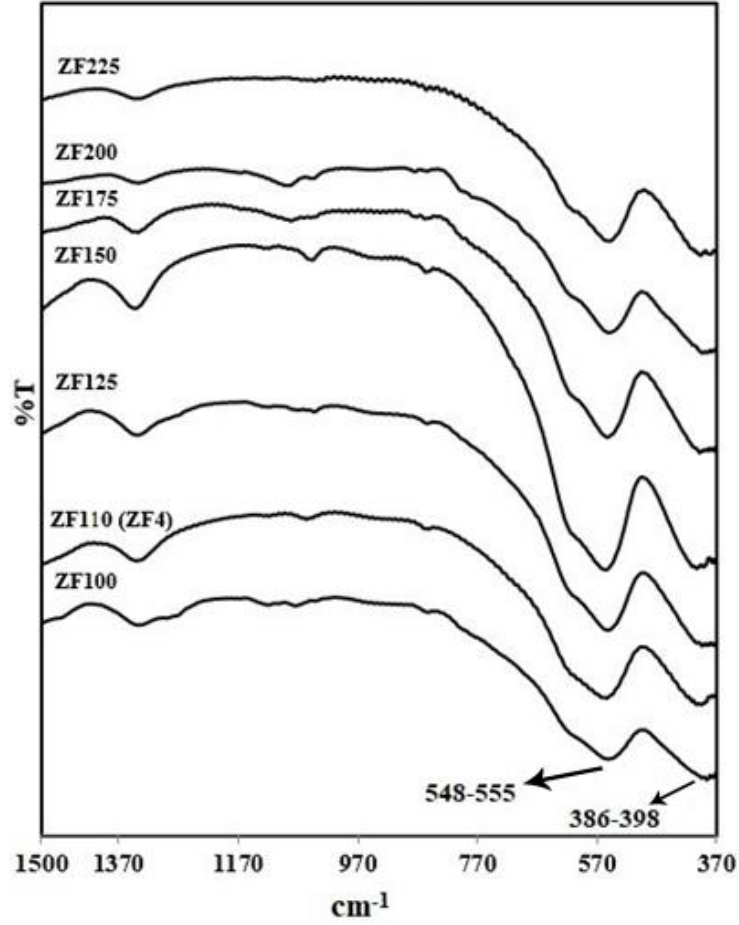


Şekil 4.2: Farklı sentez sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların XRD desenleri. (Sentez sıcaklığı: 110 °C; ZF24: 24 saat, ZF12: 12 saat, ZF4: 4 saat ve ZF2: 2 saat).

4.2.3 Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

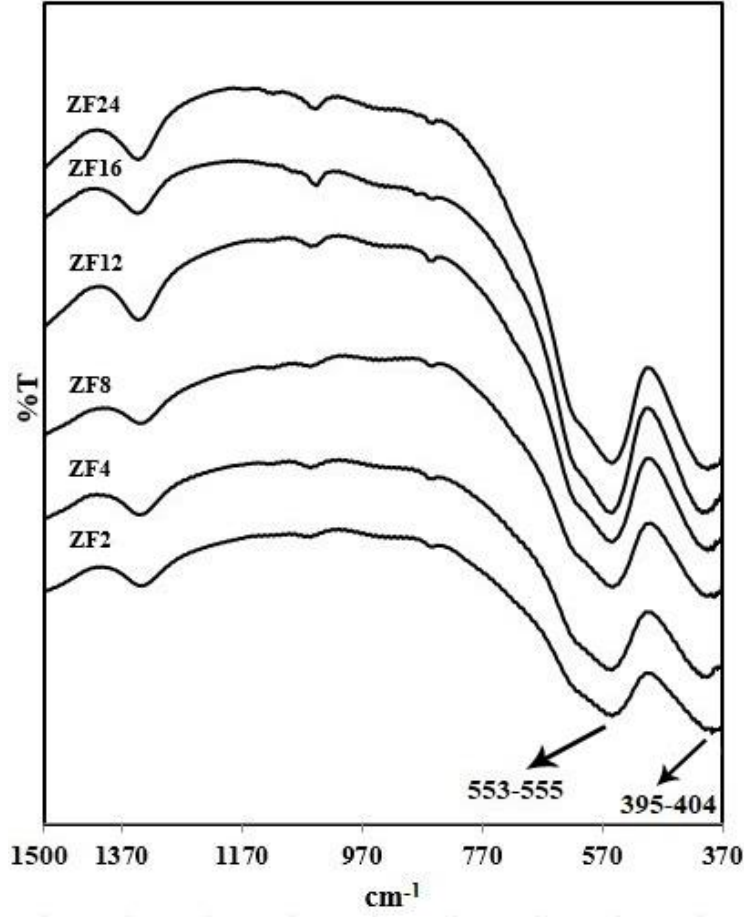
Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelere ait FTIR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. FTIR spektrum analizi 370-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. Kristal örgüde metal iyonların bağ titreşimleri genellikle 1000-400 cm^{-1} [40] aralığında olduğundan Şekil 4.3'te spektrum 370-1500 cm^{-1} aralığında verilmiştir. Spinel ferritlerde, tetrahedral ve oktahedral bölgelerde bulunan metal iyonları ve oksijen iyonları arasındaki bağların titreşimi sonucu transmitans bantları oluşur. Tetrahedral bölgedeki metal iyonu (M) ile oksijen iyonu (O) arasındaki (M-O)_T titreşimi 600-500 cm^{-1} aralığında gözlemlenirken, oktahedral bölgedeki metal iyonu (M) ile oksijen

iyonu (O) arasındaki (M-O)_o titreşimi 450-385 cm⁻¹ aralığında gözlemlenir [14]. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen tüm çinko ferrit numunelerde gözlenen 555-548 cm⁻¹ arasındaki bant Zn-O bağ titreşimine karşılık gelirken, 498-386 cm⁻¹ arasındaki diğer bant Fe-O bağ titreşimine karşılık gelir. FTIR sonuçları, farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZF100, ZF110 (ZF4), ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerin spinel yapıda çinko ferrit olduğunu doğrular ve XRD sonuçlarıyla uyumludur. Buna benzer şekilde, Sharma ve arkadaşlarının çalışmasında [6], FTIR spektrumunda, tetrahedral bölgedeki Zn-O bağı titreşimi ve oktahedral bölgedeki Fe-O bağı titreşimi sırasıyla 563 ve 436 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte daha geniş pik aralıkları veya kısmen kaymış pik değerleri veren çalışmalar da mevcuttur. Marzouk ve arkadaşlarının çalışmasına göre [44], Zn-O bağının titreşimi tetrahedral bölgelerde 600-500 cm⁻¹ arasında ve Fe-O bağının titreşimi oktahedral bölgelerde 450-385 cm⁻¹ arasındadır. Yadav ve arkadaşları ise [11], 532-525 cm⁻¹ aralığında oluşan piklerin tetrahedral bölgedeki Zn-O bağı titreşiminden kaynaklandığını ve 358-351 cm⁻¹ aralığında oluşan piklerin oktahedral bölgedeki Fe-O bağı titreşimine karşılık geldiği raporlamışlardır.



Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıklara ait FTIR spektrumu. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF200: 200 °C, ZF175: 175 °C, Z150: 150 °C, Z125: 125 °C, Z110(ZF4): 110 °C ve Z100: 100 °C).

Şekil 4.4'te 110 °C'de farklı sentez sürelerinde (2, 4, 8, 12, 16 ve 24 saat) elde edilen numunelerin FTIR spektrumları verilmiştir. Tüm numunelerde, 555-553 cm^{-1} aralığında oluşan transmitans bantları, tetrahedral bölgedeki Zn-O bağı titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 404-395 cm^{-1} aralığında oluşan transmitans pikleri oktahedral bölgedeki Fe-O bağı titreşimini göstermektedir.

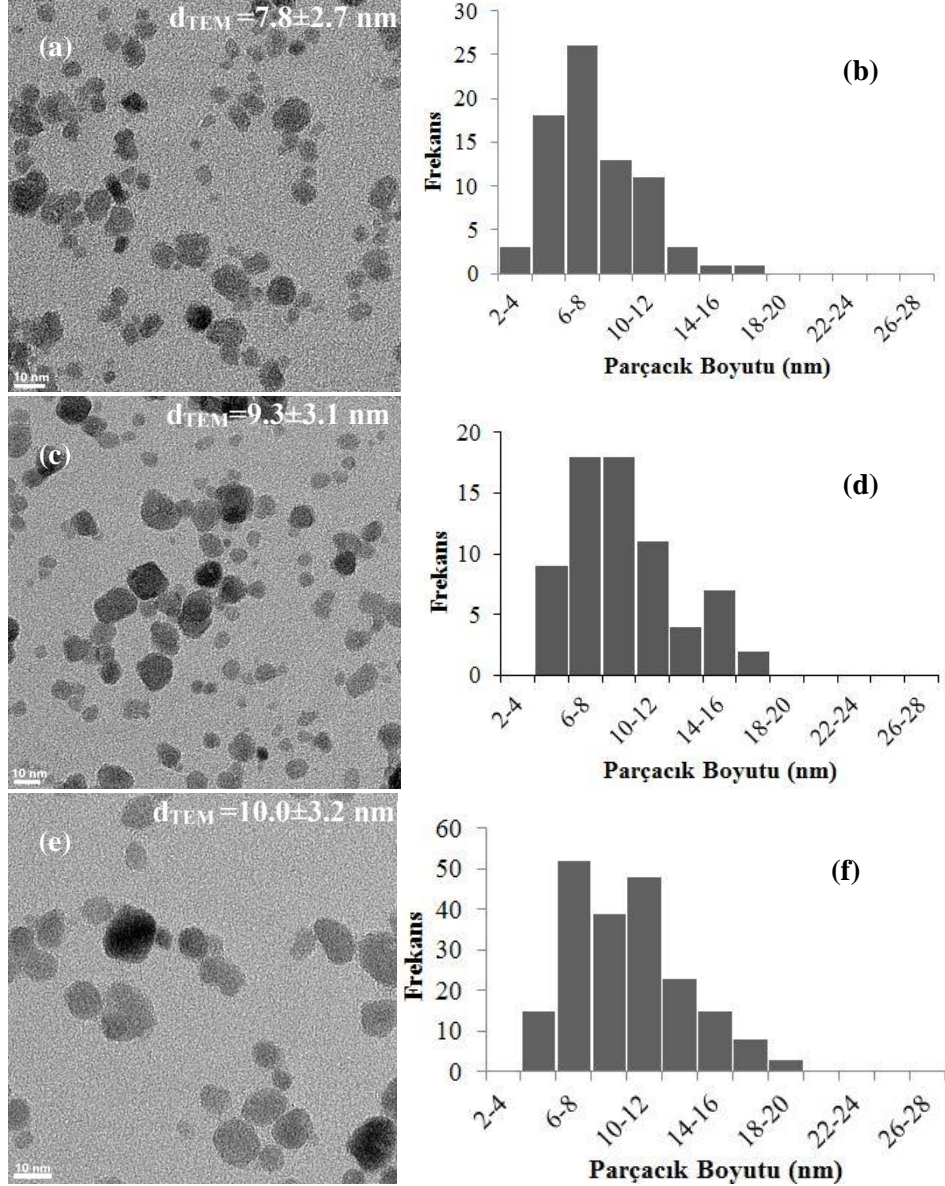


Şekil 4.4: Farklı sentez sürelerinde sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumu. (Sentez sıcaklığı: 110 °C; ZF24: 24 saat, ZF16: 16 saat, ZF12: 12 saat, ZF8: 8 saat, ZF4: 4 saat ve ZF2: 2 saat).

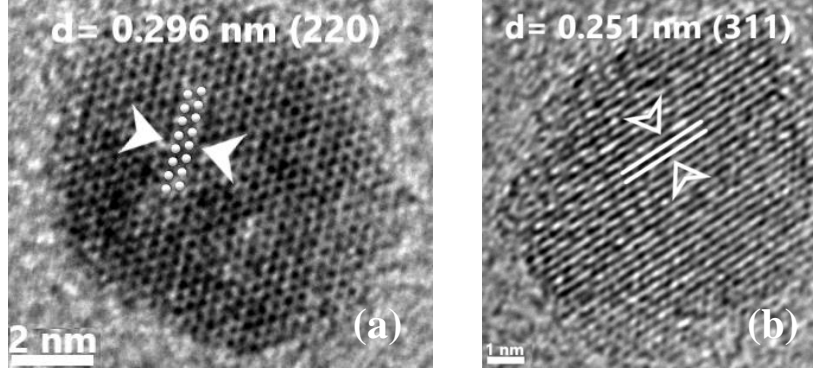
4.2.4 Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZF100, ZF175 ve ZF225 numunelerine ait TEM görüntüleri boyut dağılımına ait histogramları ile beraber Şekil 4.5'te verilmiştir. Ortalama fiziksel parçacık boyutları, d_{TEM} TEM görüntülerinden en az 50 tane nanoparçacık sayılarak Image J yazılımıyla hesaplanmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir. ZF100, ZF175 ve ZF225 kodlu numunelerin ortalama parçacık boyutları sırasıyla 7.8 ± 2.7 , 8.6 ± 3.3 ve 10.0 ± 3.2 nm'dir. Ortalama parçacık boyutları, sentez sıcaklığının 100'den 225 °C'e artmasıyla, 7.8 ± 2.7 'den 10.0 ± 3.2 nm'ye artmıştır. d_{TEM} değerlerindeki değişimler, d_{XRD} değerlerindeki değişimlerle uyumludur. Şekil 4.6 (a)'da ZF175 kodlu numuneye ve Şekil 4.6 (b)'de Z225 kodlu numuneye ait tek bir nanoparçacığın yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.6 (a)'da görülen çinko ferrit nanoparçacığının

düzlemler arası mesafesi $d=0.296$ nm olarak ölçülmüştür ve çinko ferritin (220) kristal düzlemi karşılık gelmektedir. Şekil 4.6 (b)'de görülen çinko ferritin nanoparçacığın düzlemler arası mesafesi $d=0.251$ nm olarak ölçülmüştür ve bu değer çinko ferritin (311) kristal düzlemine karşılık gelmektedir.

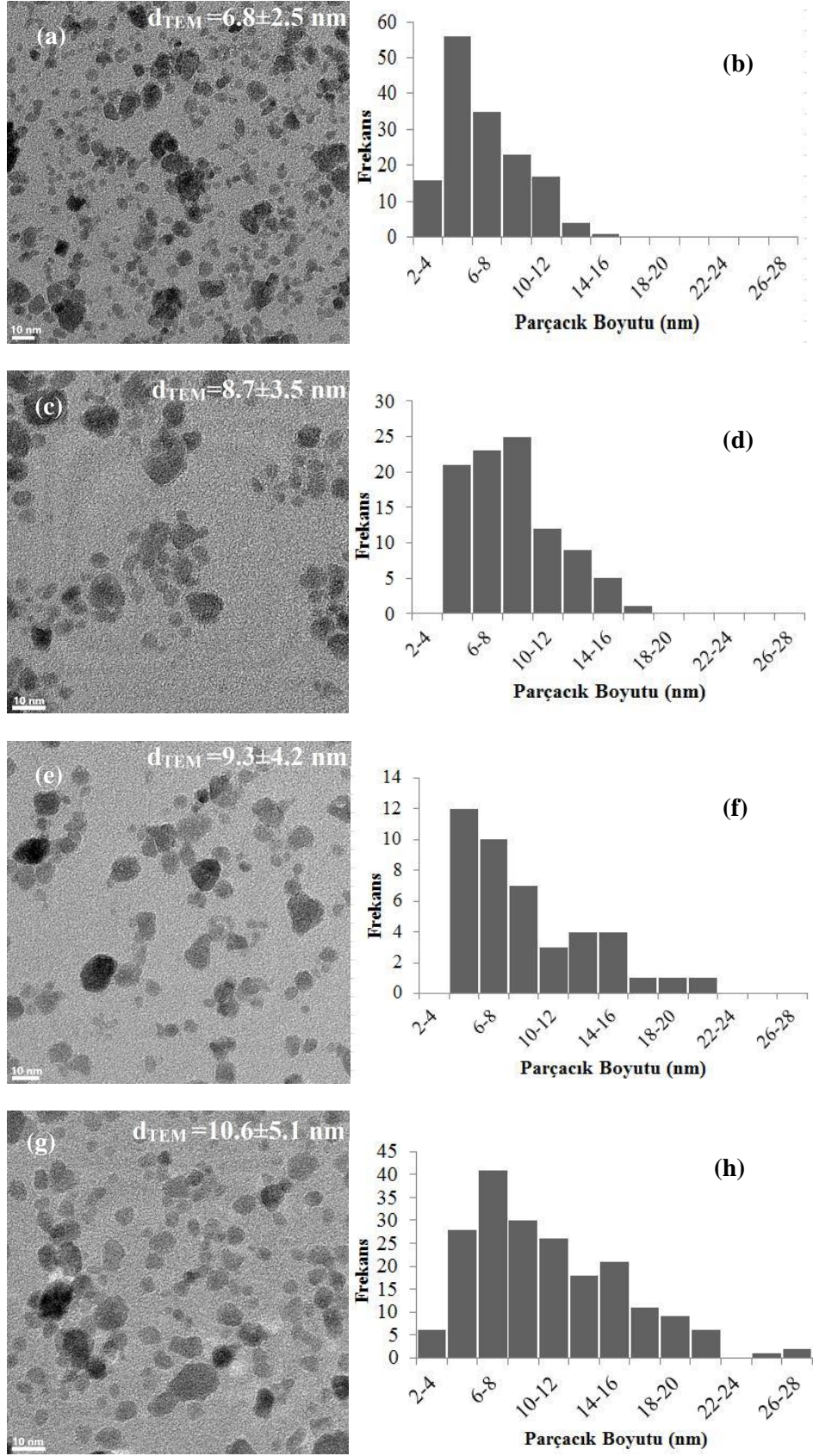


Şekil 4.5: a) ZF100 numunesine ait TEM görüntüsü, b) ZF100 numunesine ait histogram c) ZF175 numunesine ait TEM görüntüsü, d) ZF175 numunesine ait histogram, e) ZF225 numunesine ait TEM görüntüsüdür, f) ZF225 numunesine ait histogram. (Sentez süresi: 4 saat; ZF225: 225 °C, ZF175: 175 °C ve Z100: 100 °C).



Şekil 4.6: a) ZF175 numunesine ait tek bir nanoparçacığın TEM görüntüsü ve b) ZF225 numunesine ait tek bir nanoparçacığın TEM görüntüsü.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen ZF2, ZF4, ZF12 ve ZF24 numunelerinin TEM görüntüleri ve bu nanoparçacıkların boyut dağılımlarına ait histogramları Şekil 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.2’de görülebileceği gibi numunelerin d_{TEM} değerleri sırasıyla 6.8 ± 2.5 , 8.7 ± 3.5 , 9.3 ± 4.2 ve 10.6 ± 5.1 nm olarak hesaplanmıştır. 110°C ’de sentez süresi 2 saatten 24 saate arttıkça ortalama parçacık boyutu artmaktadır. d_{TEM} değerlerinin değişimi, d_{XRD} değerlerindeki değişim ile uyumludur. Hidrotermal sentezde reaksiyon süresinin parçacık boyutu üzerine etkisinin gösterildiği çalışmada [45] da parçacık boyutları süre 2 saatten 12 saate arttıkça nanoparçacık boyutları 7.5’den 12 nm’ye artmaktadır. Reaksiyon süresinin artması ile çekirdek sayısı artışı yerine parçacık büyümesinin etkili olduğu düşünülebilir. Tüm numunelerde oluşan çekirdeklerin sayısı birbirine yakın olsa da sentez süresi arttıkça çekirdeklenme basamağından büyüme basamağına geçiş olduğundan, parçacıkların büyümesiyle birlikte yeni parçacık oluşumu gerçekleşmesinden çok, parçacık büyümesi olduğu düşünülebilir. Bu nedenle ortalama parçacık boyutlarının artışının reaksiyon süresinin artışından kaynaklandığı düşünülebilir [42, 43, 46, 47].



Şekil 4.7: a) ZF2 numunesine ait TEM görüntüsü, b) ZF2 numunesine ait histogram, c) ZF4 numunesine ait TEM görüntüsü, d) ZF4 numunesine ait histogram, e) ZF12 numunesine ait TEM görüntüsü, f) ZF12 numunesine ait histogram, g) ZF24 numunesine ait TEM görüntüsü ve h) ZF24 numunesine ait histogram.

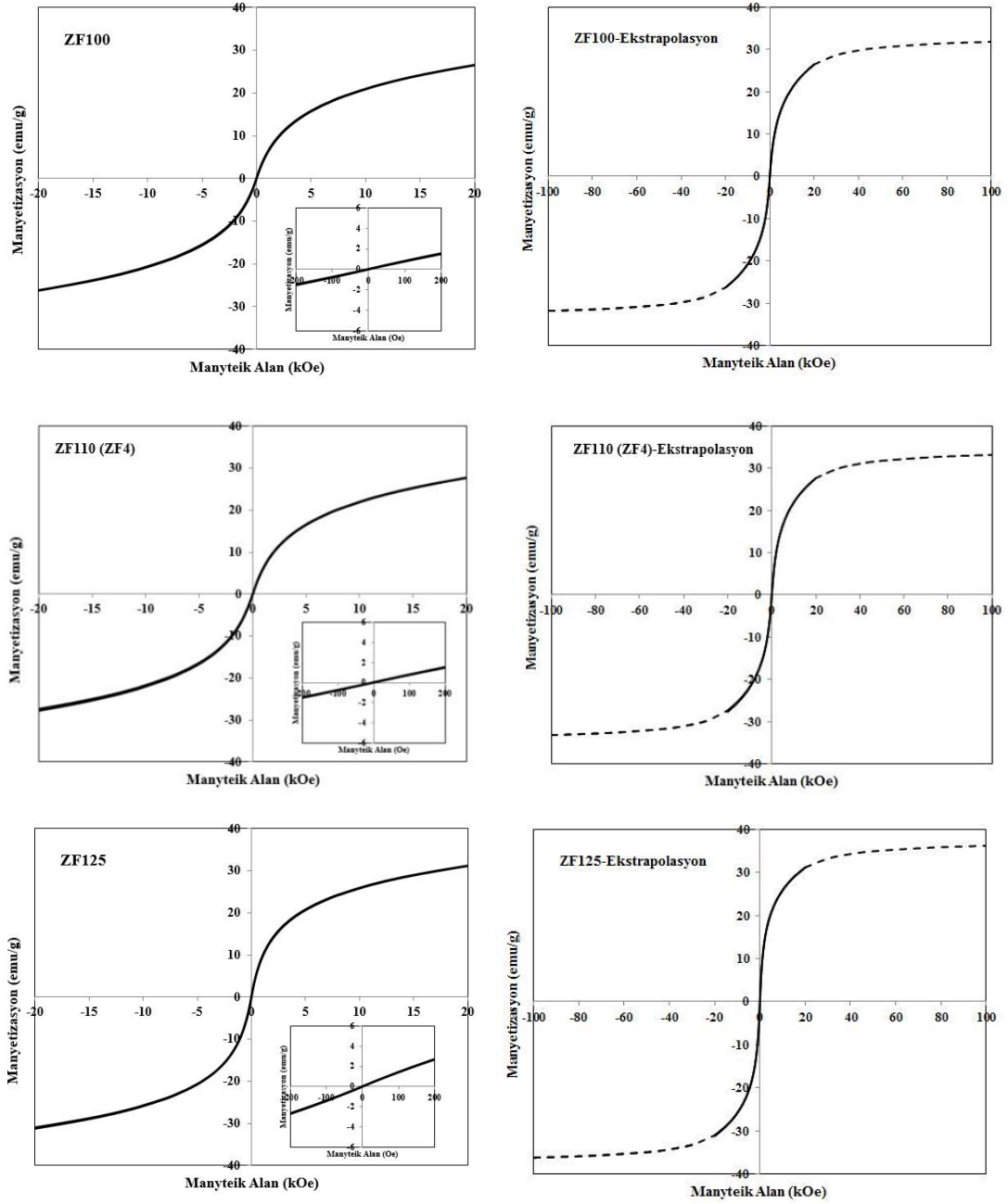
4.3 Manyetik Karakterizasyon

Farklı sentez sıcaklıklarında sentezlenen ZF100, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerine ait manyetizasyon grafikleri ± 20 kOe ve ± 200 Oe aralıklarında Şekil 4.8'de verilmiştir. Grafiklerde görülebileceği gibi farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelerin tümünde H_c ve M_r sıfırdır. Numuneler uygulanan en yüksek manyetik alanda (20 kOe) bile doyuma gitmediğinden, 20 kOe manyetik alanda ölçülen değer, numunelerin maksimum manyetizasyonu olarak hesaplanıp verilmiştir. Maksimum manyetizasyon (M_{MAX}), ZF100, ZF110, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numuneleri için sırasıyla 26.4, 27.5, 31.1, 32.5, 33.5, 33.0 ve 32.1 emu/g'dir ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.9'da numunelerin sentez sıcaklığına bağlı olarak M_{MAX} ve parçacık boyutu değişim grafiği verilmiştir. Şekil 4.9'da ve Tablo 4.2'de sentez sıcaklığı arttıkça M_{MAX} değerlerinin 200 °C'ye kadar yapılan sentezlerde arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi bulk (yığın) halde çinko ferritin net manyetik momenti sıfırdır [17]. Çinko ferritin kristal yapısında Zn^{+2} iyonları tetrahedral bölgede yerleşirken Fe^{+3} iyonları oktahedral bölgeye yerleşirler. Oktahedral bölgede yerleşmiş olan Fe^{+3} iyonlarının manyetik momentleri antiparalel olduğundan net manyetizasyona katkısı sıfır olur. Ayrıca, Zn^{+2} iyonlarından da manyetizasyona katkı gelmez ve molekül başına net manyetik moment sıfır olur. Bu nedenle bulk (yığın) halde çinko ferritin oda sıcaklığında paramanyetik, 9K'in altında antiferromanyetik olduğu söylenir [17]. Bununla birlikte, nano boyutlara inildikçe çinko ferritin sıfırdan farklı net bir manyetizasyon gösterdiği görülmektedir [34, 40, 48, 49]. Bu değişimin yüzeydeki atomların içteki atomların düzeninde yerleşmemesinden [38], parçacık boyutlarının belli kritik bir boyutun altında olmasından [50] veya kristal yapıdaki Zn^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının yer değiştirmesinden [21] kaynaklandığını öne süren çalışmalar bulunmaktadır. Normal spinel yapıda çinko ferritte, oktahedral bölgede yerleşmiş olan Fe^{+3} iyonlarının manyetik momentlerinin antiparalel olması sonucu net manyetizasyonunun sıfır olması ve Zn^{+2} iyonlarının manyetik momente sahip olmamasından dolayı net manyetizasyona katkı yapmaması beklenir. Ancak, çinko ferrit normal spinel yapıda olsa dahi yüzey etkilerinden kaynaklanan net bir manyetizasyon gözlemlenebilir. Yüzeyde bulunan metal atomları kristalde parçacığın iç bölgesinde olduğu gibi düzenli yerleşmeyebilir ve bu da net bir manyetizasyonun oluşmasına neden olabilir. Net manyetizasyon gözlenmesi için diğer bir durum ise

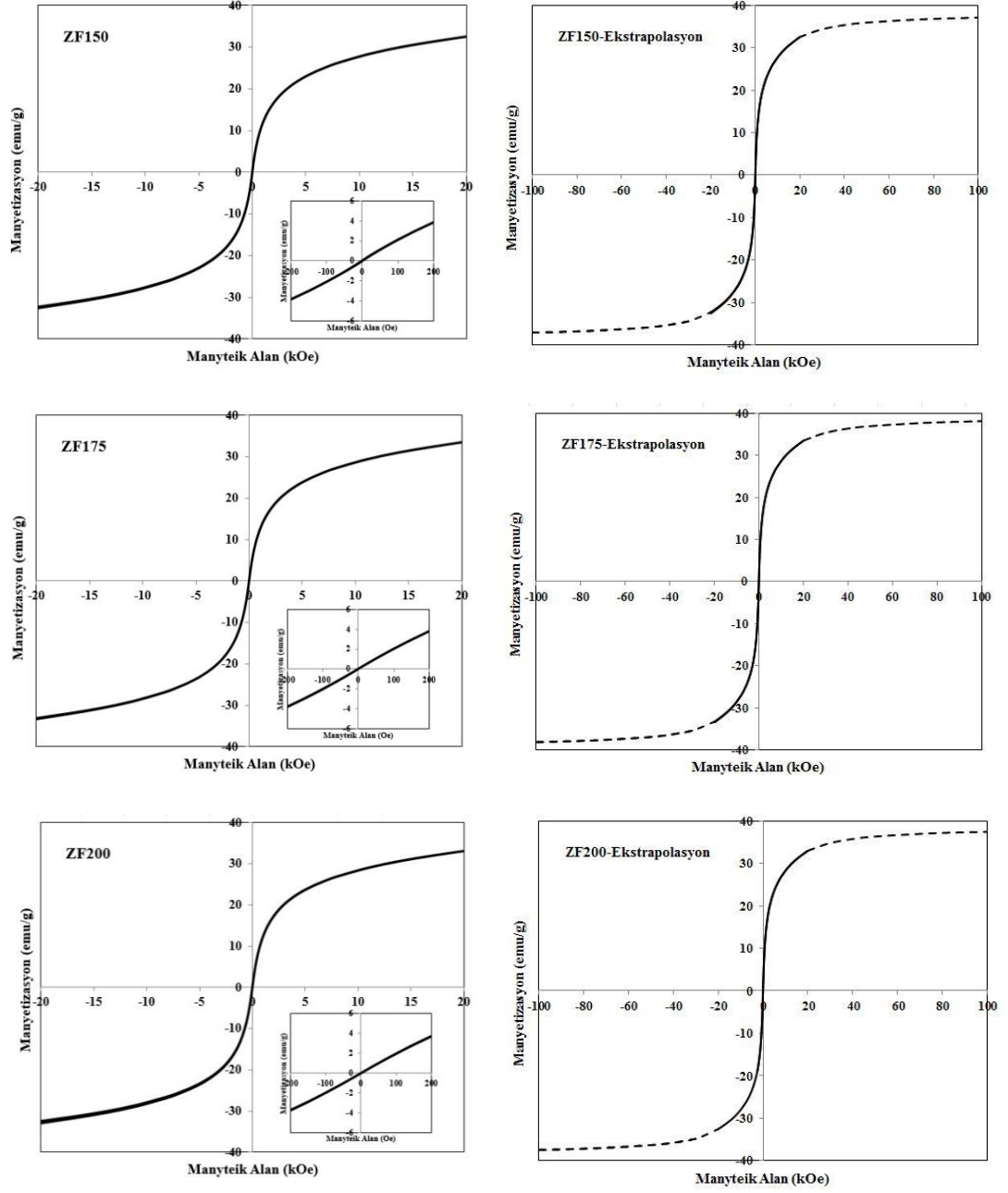
çinko ferritin kısmi ters spinel yapıda olmasıdır. Bu durumda Zn^{+2} iyonları ile Fe^{+3} iyonları kristal yapıda yerdeğiştirebilir ve çinko ferrit normal spinel yapıdan kısmen ters spinel yapıya dönüşmeye başlar. Kısmi ters spinel çinko ferrit yapıda, Zn^{+2} iyonlarının bir kısmı oktahedral bölgeye geçerken Fe^{+3} iyonlarının bir kısmı da tetrahedral bölgeye geçer ve net manyetizasyon Fe^{+3} iyonlarının net manyetik momentinden kaynaklanmaktadır. Zn^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının yer değiştirme miktarı çinko ferritin normal spinel yapıdan ters spinel yapıya değişim derecesini ortaya koyar. Kısmi ters spinel yapının derecesine göre çinko ferrit net bir manyetizasyona sahip olur. Nano boyuttaki çinko ferritin kristal düzenindeki değişimler örgü sabitinde de değişimlere sebep olmaktadır. Zn^{+2} iyonunun iyonik yarıçapı (0.074 nm), Fe^{+3} iyonunun iyonik yarıçapından (0.064 nm) daha büyüktür. Zn^{+2} iyonlarının Fe^{+3} iyonları ile yerdeğiştirdiği durumda kısmi ters spinel yapı ortaya çıkar ve örgü sabiti azalır. Bununla birlikte manyetik özelliklerde de değişim meydana gelir. Kerroum ve grubunun çalışmasında [35], Zn^{+2} iyonlarının oktahedral bölgedeki Fe^{+3} iyonları ile kısmen yer değiştirmesi sonucu kısmi ters spinel yapı ortaya çıktığı ve örgü sabitinin çinko ferritin verilen örgü sabitinden daha küçük değerlerde olduğu görülmektedir. Buna göre Zn/Fe azaldıkça kısmi ters spinellik derecesinin arttığını ve bunun da net manyetizasyonun artmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda da numunelerin sentez sıcaklığı arttıkça Zn/Fe oranları (0.69'dan 0.49'a) ve örgü sabitleri (0.84611'den 0.84424 nm'ye) Tablo 4.2'den görüldüğü gibi azalmıştır. Elementel analiz sonuçları ve örgü sabitleri beraberce değerlendirildiğinde, sentez sıcaklığı arttıkça çinko ferritin normal spinel yapıdan kısmi ters spinel yapıya dönüştüğü düşünülebilir. Çinko ferrit nanoparçacıkların süperparamanyetik özelliği ve sentez sıcaklığının artmasıyla M_{MAX} değerlerindeki artış bu faktörlerden kaynaklanabilir.

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların daha yüksek alanlarda sahip olabileceği manyetizasyon değerlerinin tahmin edilmesi için ekstrapolasyon uygulanmıştır [34]. Ekstrapolasyonda, 3. Bölümde anlatıldığı gibi Denklem 3.6 kullanılmıştır. Çinko ferrit nanoparçacıkların manyetizasyonu, 12.5 kOe'den yüksek alanlara çıkıldıkça manyetizasyon eğrisi neredeyse doğrusal olur. 100 kOe manyetik alandaki manyetizasyon değerlerinin tahmin edilmesi için ekstrapolasyon uygulanarak hesaplanmış maksimum manyetizasyon değerleri Tablo 4.2'de ZF100'den ZF225'e kadar sırasıyla 31.8, 37.1, 38.1, 36.2, 37.5 ve 36.5 emu/g

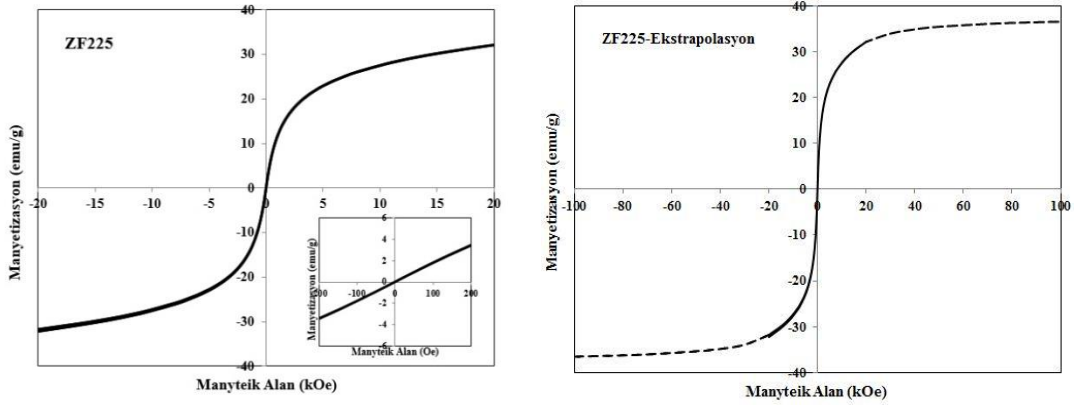
olarak verilmektedir. Şekil 4.8’de ± 100 kOe aralığında ekstrapolasyon uygulanan ZF100, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerine ait manyetizasyon grafikleri verilmiştir.



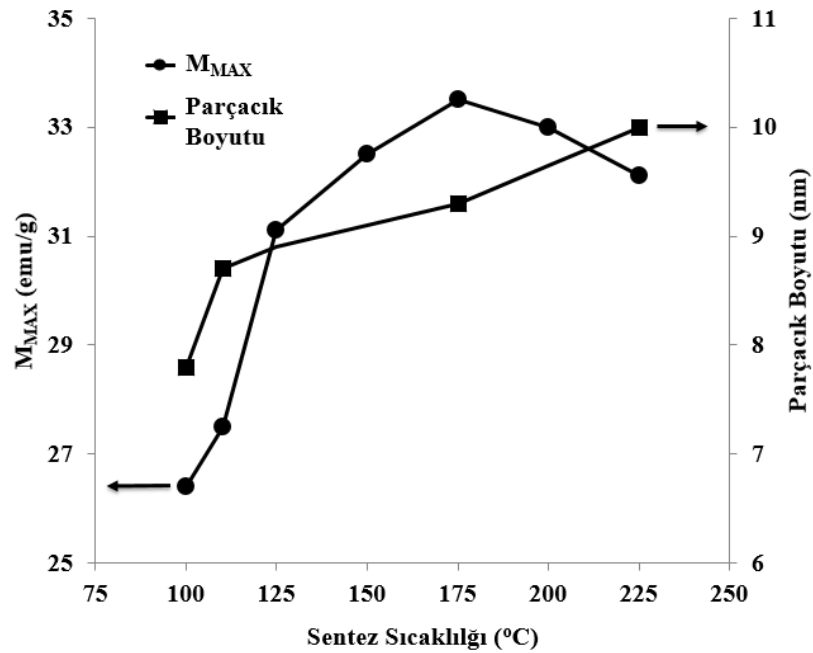
Şekil 4.8: Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF100: 100 °C, ZF110: 110 °C, ZF125: 125 °C, ZF150: 150 °C, ZF175: 175 °C, ZF200: 200 °C ve ZF225: 225 °C. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).



Şekil 4.8 (devam): Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF100: 100 °C, ZF110: 110 °C, ZF125: 125 °C, ZF150: 150 °C, ZF175: 175 °C, ZF200: 200 °C ve ZF225: 225 °C. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).



Şekil 4.8 (devam): Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF100: 100 °C, ZF110: 110 °C, ZF125: 125 °C, ZF150: 150 °C, ZF175: 175 °C, ZF200: 200 °C ve ZF225: 225 °C. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).

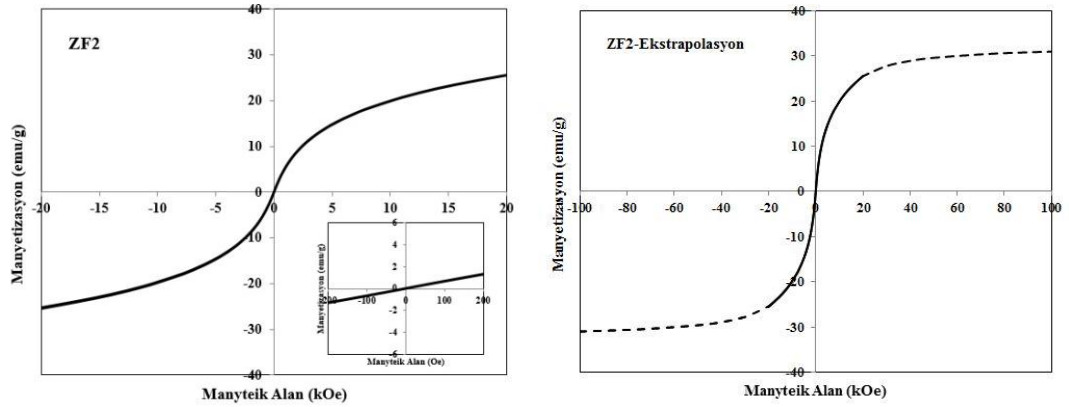


Şekil 4.9: Çinko ferrit nanoparçacıkların sentez sıcaklığına bağlı maksimum manyetizasyon M_{MAX} (●) ve parçacık boyutu (d_{TEM}) (■) değişim grafiği.

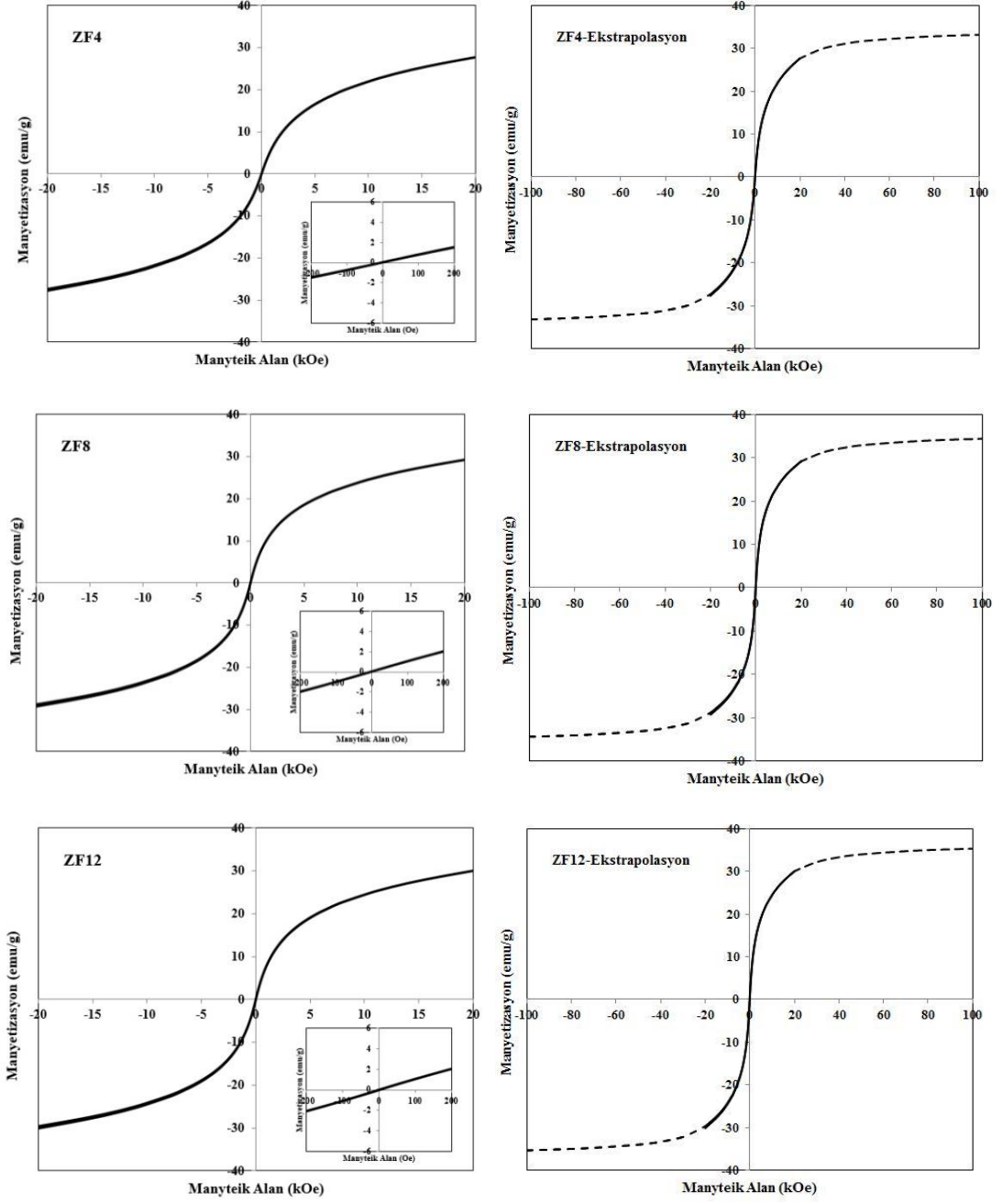
110 °C'de sentezlenen ve reaksiyon sürelerinin farklı olduğunu ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 numunelerinin ± 20 kOe ve ± 200 Oe aralığında çizilmiş manyetizasyon eğrileri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekildeki manyetizasyon eğrilerinden görülebileceği gibi tüm numuneler sıfır H_c ve M_r göstermektedir ve bu sonuca göre tüm numuneler süperparamanyetikdir. ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve

ZF24 numunelerinin M_{MAX} değerleri sırasıyla 25.5, 27.5, 29.1, 29.9, 30.7 ve 30.8 emu/g'dır ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.11'de çinko ferrit nanoparçacıkların sentez süresine bağlı olarak M_{MAX} ve parçacık boyutu değişim grafiği verilmiştir. ZF4'den ZF24'e kadar sentez süresi arttıkça numunelerin örgü sabiti (0.84610'den 0.84525 nm'ye) azalmıştır. Zn^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının örgü içinde yer değiştirmesi çinko ferritin kristal yapısında/düzeninde değişimine sebep olabilir. Çinko ferritin kristal yapısındaki bu değişim örgü sabitinin değişimine ve net manyetizasyon oluşmasına neden olabilir [51, 52]. Daha önce de açıklandığı gibi kısmi spinel ferrit yapısı ve çinko ferritin kristal düzenindeki değişimler, nanoparçacıkların süperparamanyetik özellik göstermesi ile beraber M_{MAX} değerlerinde de değişime sebep olmuş olabilir.

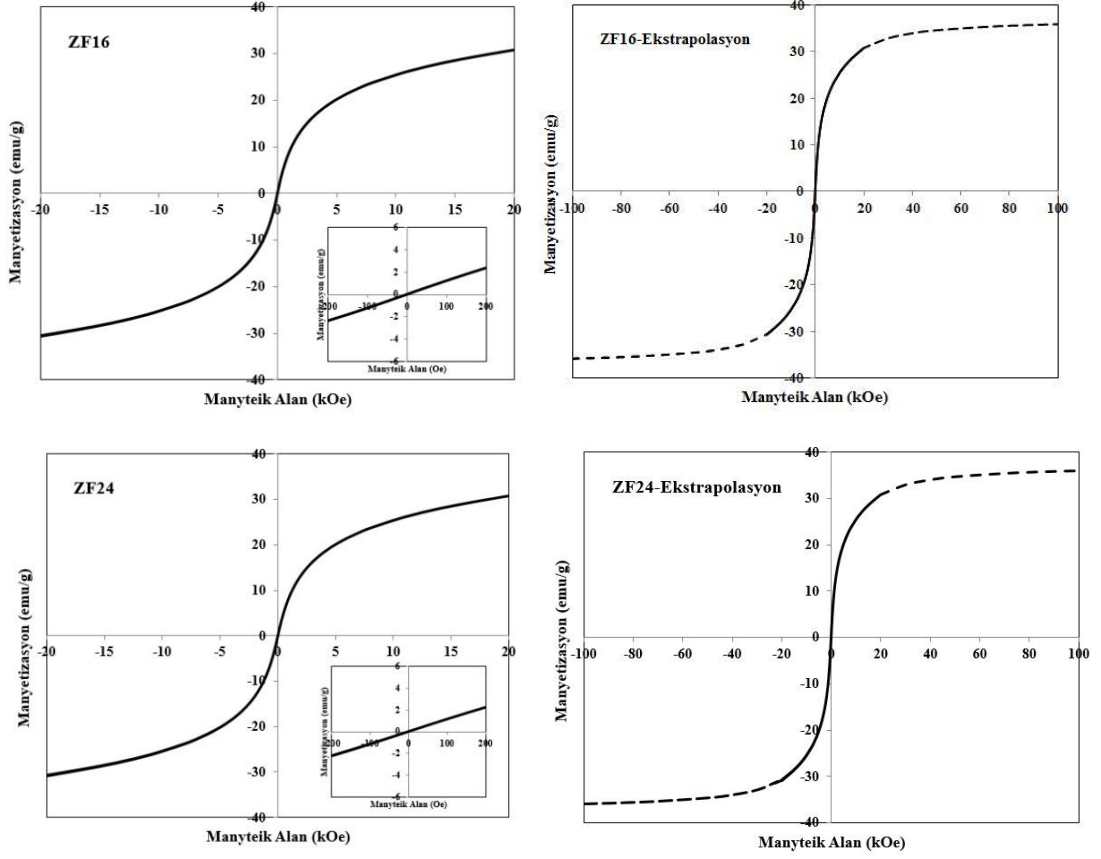
Herbir numunenin 100 kOe manyetik alan altında tahmini maksimum manyetizasyon değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 4.2'de verilmiştir. ZF2'den ZF24'e kadar ekstrapolasyon uygulanarak hesaplanmış maksimum manyetizasyon değerleri sırasıyla 30.9, 33.2, 34.4, 35.3, 35.8 ve 36.0 emu/g'dır. ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 numunelerine ait manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe'de Şekil 4.10'da ± 20 kOe'de çizilmiş grafikleri ile beraber verilmiştir.



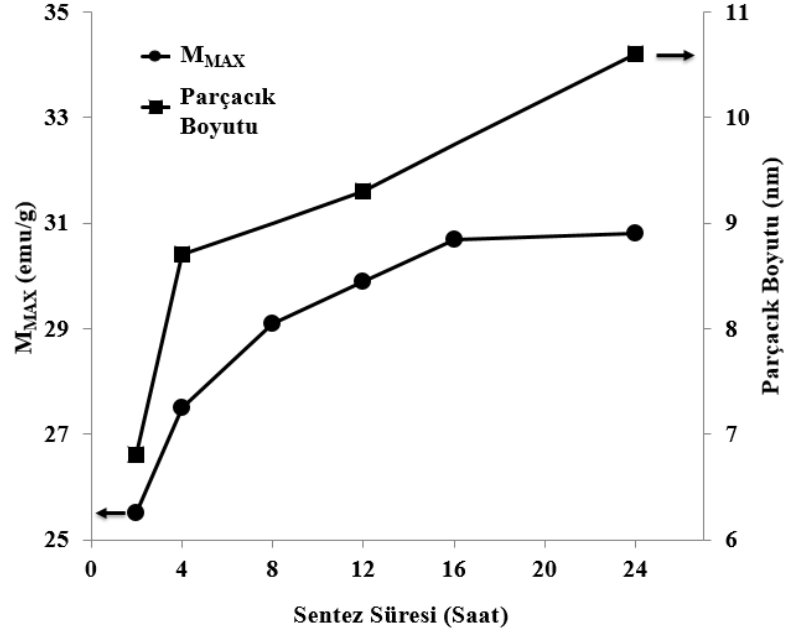
Şekil 4.10: Farklı sürelerde sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklarına ait manyetizasyon eğrileri; ZF2: 2 saat, ZF4: 4 saat, ZF8: 8 saat, ZF12: 12 saat, ZF16: 16 saat ve ZF24: 24 saat. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).



Şekil 4.10 (devam): Farklı sürelerde sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF2: 2 saat, ZF4: 4 saat, ZF8: 8 saat, ZF12: 12 saat, ZF16: 16 saat ve ZF24: 24 saat. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).



Şekil 4.10 (devam): Farklı sürelerde sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklara ait manyetizasyon eğrileri; ZF2: 2 saat, ZF4: 4 saat, ZF8: 8 saat, ZF12: 12 saat, ZF16: 16 saat ve ZF24: 24 saat. (Ölçülen manyetizasyon eğrileri ± 20 kOe aralığında verilmiştir. Aynı numunelerin ekstrapolasyon ile hesaplanan manyetizasyon eğrileri ± 100 kOe aralığında verilmiştir. Ayrıca, her bir numune için ± 200 Oe aralığında genişletilmiş eğriler grafiklerin köşelerine yerleştirilmiştir).



Şekil 4.11: Çinko ferrit nanoparçacıklarda sentez süresine bağlı olarak M_{MAX} (●) ve parçacık boyutu (■) değişim grafiği.

Hidrotermal metotla sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların sentez sıcaklığı ve sentez süresi arttıkça parçacık boyutları artmış ve parçacık boyutu arttıkça numunelerin M_{MAX} değerleri artmıştır. Farklı sentez sıcaklıklarında veya sürelerinde sentezlenen tüm çinko ferrit nanoparçacıklarda sıfır H_c ve M_r gözlemlenmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı hidrotermal koşullarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların manyetizasyon değerleri, hidrotermal sentez [6-8] ve diğer tekniklerle [9, 11, 49] sentezlenen süperparamanyetik (sıfır koersivite değeri gösteren) çinko ferrit nanoparçacıklara kıyasla oldukça yüksektir. Sharma ve arkadaşlarının [6] hidrotermal metotla yüzey aktif madde kullanarak sentezledikleri çinko ferrit nanoparçacıklar paramanyetik özelliğe sahiptir ve 15 kG alanda manyetizasyonu 6 emu/g'dır. Yoo ve arkadaşları [7], maksimum manyetizasyonu 8 emu/g olan 60 nm boyutunda süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar elde etmişlerdir. Lestari ve grubu [8], hidrotermal ve sol-jel teknikleriyle çinko ferrit nanoparçacıklar sentezlemişlerdir. Hidrotermal teknikle sentezlenen nanoparçacıklar 32 nm boyutunda, 2 Oe koersiviteli ve 34.4 emu/g manyetizasyona sahiptir. Bu çalışmalarda görülebileceği gibi parçacık boyutları ve manyetik özellikler sentez şartlarına bağlıdır. Benzer şekilde çalışmamızda elde edilen sonuçlara göre çinko ferrit nanoparçacıkların boyutları ve manyetizasyon değerleri hidrotermal tekniğin sentez şartlarına bağlıdır. Çalışma kapsamında, hidrotermal metotla 175 °C'de 4

saatte sentezlenen 9.3 ± 3.1 nm boyutundaki çinko ferrit nanoparçacıklar 33.5 emu/g manyetizasyona, sıfır Oe H_c 'ye sahiptir. Bu manyetizasyon değeri 20 kOe'de ölçüm yapılmış süperparamanyetik ($H_c=0$ Oe) çinko ferrit nanoparçacıklar arasında[6, 8, 9, 49] oldukça yüksektir.

Çinko ferrit nanoparçacıklar manyetik hipertermiya, ilaç taşınımı ve manyetik rezonans görüntüleme gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [2-5]. Bu çalışmada elde edilen çinko ferrit nanoparçacıklar uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan küçük parçacık boyutlarına, yüksek manyetizasyona ve sıfır koersiviteli süperparamanyetik özelliğe sahip olması dolayısıyla uygulamalar için potansiyele sahiptir.

Tablo 4.2: Çinko ferrit nanoparçacıklarının sentez koşulları, elemental analiz sonuçları, parçacık boyutları ile yapısal ve manyetik özellikleri.

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (saat)	Elemental Analiz		Yapısal özellikler	Parçacık Boyutu		Manyetik Özellikler	
			Zn (%)	Fe (%)	a (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{TEM} (nm)	*M _{MAX} (emu/g)	**M _{MAX} (emu/g)
ZF100	100	4	40.9	59.1	0.84611	7.2	7.8±2.7	26.4	31.8
ZF110(ZF4)	110	4	39.2	60.8	0.84610	8.7	8.7±3.5	27.5	33.2
ZF125	125	4	-	-	-	-	-	31.1	36.2
ZF150	150	4	-	-	-	-	-	32.5	37.1
ZF175	175	4	34.7	65.3	0.84534	10.0	9.3±3.1	33.5	38.1
ZF200	200	4	-	-	-	-	-	33.0	37.5
ZF225	225	4	32.8	67.2	0.84424	10.4	10.0±3.2	32.1	36.5
ZF2	110	2	26.1	74.9	0.83125	7.7	6.8±2.5	25.5	30.9
ZF4	110	4	39.2	60.8	0.84610	8.7	8.7±3.5	27.5	33.2
ZF8	110	8	34.7	65.3	-	-	-	29.1	34.4
ZF12	110	12	31.5	68.5	0.84573	10.1	9.3±4.2	29.9	35.3
ZF16	110	16	31.0	69.0	-	-	-	30.7	35.8
ZF24	110	24	31.3	68.7	0.84525	10.0	10.6±5.1	30.8	36.0

*M_{MAX}: ±20 kOe manyetik alanda ölçülen maksimum manyetizasyon değerleri.

**M_{MAX}: ±100 kOe manyetik alanda ekstrapolasyon ile hesaplanmış maksimum manyetizasyon değerleri.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, hidrotermal yolla sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özelliklerine sentez sıcaklığı ve sentez süresinin etkisi incelenmiştir. Enerji Dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve İndüktif Olarak Eşleştirilmiş atomik-emisyon spektroskopisi (ICP-AES) nanoparçacıkların elementel analizi için kullanılmıştır. Çinko ferrit nanoparçacıkların yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Numunelerin manyetik özellikleri için titreşimli numune manyetometresi (VSM) kullanmıştır. Sentez parametrelerinin numunelerin yapısal ve manyetik özellikleri üzerindeki etkisi ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

XRD analizine göre farklı sıcaklıkta sentezlenen tüm numuneler kübik spinel yapıli çinko ferrittir. Farklı sentez sıcaklığında sentezlenen ZF100, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerinin elementel analiz sonuçlarına göre, sentez sıcaklığı arttıkça Zn/Fe oranı 0.69'dan 0.49'a azalmıştır. Sentez sıcaklığı 100'den 225 °C'ye arttıkça numunelerin örgü sabitleri ise 0.84611'den 0.84424 nm'e azalmıştır. Kristal yapıda, Zn⁺² iyonunun iyonik yarıçapı (0.074 nm) Fe⁺³ iyonunun iyonik yarıçapından (0.067 nm) fazladır. Dolayısıyla, Zn/Fe oranının azalması ile örgü sabiti azalmıştır. Bu bilgiye göre elemental analiz sonuçları ve örgü sabiti hesaplamaları birbiriyle uyumludur. Sentez sıcaklığı 100'den 225 °C'ye arttıkça XRD desenlerinden hesaplanan parçacık boyutları, d_{XRD} 7.2'den 10.4 nm'ye artmıştır. FTIR spekturumunda tetrahedral ve oktahedral bölgelerdeki metal-oksijen bağlarına ait pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlar XRD desenlerini desteklemektedir. TEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutları, d_{TEM} sentez sıcaklığı arttıkça 7.8 ± 2.7 'den 10.0 ± 3.2 nm'ye artmıştır ve d_{XRD} ile uyumlu olarak değişim sergilemiştir. ZF175 ve ZF225 numunelerine ait TEM görüntülerinde gözlenen parçacıkların düzlemler arası mesafeleri sırasıyla 0.296 nm ve 0.251 nm olarak ölçülmüştür, bu mesafeler sırasıyla (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 numunelerinin elemental analiz sonuçlarına göre reaksiyon süresi 4 saatten 24 saatte arttıkça Zn/Fe oranı 0.64'ten 0.46'ye azalmıştır. Çinko ferritin kritikal yapısında Zn^{+2} iyonunun kapladığı alan Fe^{+3} iyonunun kapladığı alandan daha fazladır. Bununla uyumlu olarak Zn/Fe oranının azalmasıyla ZF4'den ZF24'e kadar numunelerin örgü sabitleri 0.84610'dan 0.84525 nm'ye azalmıştır. XRD ve FTIR analizleri birbiriyle uyumludur ve farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen tüm numunelerin kübik spinel yapılı çinko ferrit olduğu anlaşılmaktadır. XRD sonuçlarına göre reaksiyon süresi 2 saatten 24 saate arttıkça d_{XRD} 7.7'den 10.0 nm'ye artmıştır. TEM görüntülerinden hesaplanan d_{TEM} değerleri, reaksiyon süresinin artmasıyla, 6.8 ± 2.5 'ten 10.6 ± 5.1 nm'ye artmıştır. TEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutları değişimi ile XRD desenlerinden hesaplanan parçacık boyutları değişimi birbirleriyle uyumludur.

Numunelerin manyetik özellikleri karakterize etmek için VSM kullanılmıştır. Sentez sıcaklığının farklı olduğu ZF100, ZF110, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerinde sıfır koersivite, H_c ve kalıcı manyetizasyon, M_r gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların tümü süperparamanyetik özelliktedir. ZF100, ZF110, ZF125, ZF150, ZF175, ZF200 ve ZF225 numunelerinin 20 kOe'teki maksimum manyetizasyon, M_{MAX} değerleri sırasıyla 26.4, 27.5, 31.1, 32.5, 33.5, 33.0 ve 32.1 emu/g'dır. Numunelerin sentez sıcaklığı 100'den 225 °C'ye arttıkça M_{MAX} değerleri de artmıştır. Çinko ferrit nanoparçacıklarda net manyetizasyona katkının nanoparçacıkların yüzeyindeki farklılaşmadan ve kristal yapıda Zn^{+2} iyonları ile Fe^{+3} iyonlarının terahedral ve oktahedral bölgelerde yerdeğiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örgü sabitinin azalması çinko ferritin kristal yapısının normal spinel yapıdan kısmı ters spinel yapıya değiştiği ve örgü sabitinin azalma miktarı arttıkça kısmı ters spinellik derecesinin arttırdığı düşünülmektedir. Ayrıca ters spinellik derecesinin artmasının net manyetizasyonda artışa sebep olduğu düşünülebilir. d_{XRD} ve d_{TEM} sonuçları göz önüne alındığında parçacık boyutlarının artması ile net manyetizasyonun arttığı görülmektedir. Ayrıca, ZF100'den ZF225'e kadar numunelerin 100 kOe'teki tahmini (ekstrapole edilmiş) M_{MAX} değerleri sırasıyla 31.8, 33.2, 36.2, 37.1, 38.1, 37.5 ve 36.5 emu/g'dır.

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıklarının H_c ve M_r değerleri sıfırdır. Tüm numuneler süperparamanyetik özelliktedir. ZF2, ZF4, ZF8, ZF12, ZF16 ve ZF24 numunelerinin 20 kOe manyetik alan altında M_{MAX} değerleri sırasıyla 25.5, 27.5, 29.1, 29.9, 30.7 ve 30.8 emu/g'dır. ZF4'den ZF24'e kadar reaksiyon süresinin artması ile örgü sabiti 0.84610'dan 0.84525 nm'ye azalmıştır. Çinko ferrit nanoparçacıkların örgü sabitinin azalması ile normal spinel yapıdan kısmı ters spinel yapıya değiştiği düşünülmektedir. Örgü sabitinin azalma miktarı arttıkça oktahedral bölgedeki Zn^{+2} iyonları ile tetrahedral bölgedeki Fe^{+3} iyonlarının yerdeğiştirme miktarının arttığı düşünülürse bu dönüşümün net manyetizasyonda artışa neden olacağı sonucuna varılabilir. d_{XRD} ve d_{TEM} değerlerinin artmasıyla net manyetizasyon artmıştır. Reaksiyon süresinin 2 saatten 24 saate artması ile parçacık boyutu ile beraber net manyetizasyonda da artış görülmüştür. Ayrıca, ZF2'den ZF24'e kadar numunelerin 100 kOe'teki tahmini (ekstrapole edilmiş) M_{MAX} değerleri sırasıyla 30.9, 33.2, 34.4, 35.3, 35.8 ve 36.0 emu/g'dır.

Bu çalışmada oldukça yüksek manyetizasyon değerlerine sahip süperparamanyetik çinko ferrit nanoparçacıklar elde edilmiştir. Tüm numuneler içinde en yüksek M_{MAX} değerine sahip çinko ferrit nanoparçacık 175 °C'de 4 saatte sentezlenen 9.3 ± 3.1 nm boyutundaki ZF175 numunesidir. Bu numune 20 kOe alan altında 33.5 emu/g'lık manyetizasyon değerine sahiptir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Mathew, D. S. and Juang, R., "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, 129, 51–65, (2007).
- [2] Sawant, V.J., Bamane, S.R., Shejwal, R.V. and Patil, S.B., "Comparison of drug delivery potentials of surface functionalized cobalt and zinc ferrite nanohybrids for curcumin in to MCF-7 breast cancer cells", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 417 (2),(2016).
- [3] Sriramulu, M., Shukla, D. and Sumathi, S., "Aegle marmelos leaves extract mediated synthesis of zinc ferrite: Antibacterial activity and drug delivery", *Mater. Res. Express*, 5, (2018).
- [4] Sun, C., Lee, J.S. and Zhang, M., "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1252-1265, (2008).
- [5] Ghayour, H., Abdellahi, M., Ozada, N., Jabbrzare, S. and Khandan, A., "Hyperthermia application of zinc doped nickel ferrite nanoparticles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 464-472, (2017).
- [6] Sharma, R. K. and Ghosen, R., "Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite spinel powders by homogeneous precipitation method", *Ceramics International*, 41,14684–14691, (2015).
- [7] Yoo, P. S, Lee, B. W. and Liu, C., "Effects of pH value, reaction time and filling pressure on the hydrothermal synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles", *IEEE Transactions on Magnetics*, 51 (1), (2015).
- [8] Lestari, K. R., Yoo, P.S, Kim, D.H., Liu, C. and Lee, B. W., "ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared using the hydrothermal and sol-gel methods", *Journal of the Korean Physical Society*, 66 (4), 651-655, (2015).
- [9] Yelenich, O.V., Solopan, S.O., Kolodiazhnyi, T.V., Dzyublyuk, V.V., Tovstolytkin, A.I. and Belous, A.G., "Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, 146, 129-135, (2014).
- [10] Farooq, H., Ahmad, M. R., Jamil, Y., Hafeez, A. and Anwar, M., "Structural, dielectric and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized through coprecipitation technique", *Kovove Mater.*, 51, 305–310, (2013).

- [11] Yadav, R. S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Urbánek, P., Machovsky, M., Masař, M. and Holec, M., "Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 87–99, (2017).
- [12] Amir, Md., Gungunes, H., Baykal, A., Almessiere, M. A., Sözeri, H., Ercan, I., Sertkol, M., Asiri, S. and Manikandan, A., "Effect of Annealing Temperature on Magnetic and Mössbauer Properties of ZnFe₂O₄ Nanoparticles by Sol-gel Approach", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, 3347–3356, (2018).
- [13] Chinnasamy, C.N., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Chattopadhyay, K., Guérault, H. and Greneche, J.M., "Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite", *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 7795–7805, (2000).
- [14] Köseoğlu, Y., Baykal, A., Toprak, M. S., Gözüak, F., Başaran, A. C. and Aktas B., "Synthesis and characterization of Zinc ferrite magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route", *Journal of Alloys and Compounds*, 462, 209–213, (2008).
- [15] Hoque, S. M., Srivastava, C., Venkatesha, N., Kumar, P.S.A. and Chattopadhyay, K., "Superparamagnetic behaviour and T₁, T₂ relaxivity of ZnFe₂O₄ nanoparticles for magnetic resonance imaging", *Philosophical Magazine*, 1771-1783, (2013).
- [16] Jiles, D., *Introduction magnetism and magnetic materials*, Springer-Science+Business media B.V., (1991).
- [17] Cullity, B. D., Graham, C. D., *Introduction to magnetic materials*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, (2009).
- [18] Klabunde, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, (2001).
- [19] Karaagaç, Ö., "Optimum Doyum Manyetizasyonlu Süperparamanyetik Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Enzim İmmobilizasyon Uygulaması", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilimdalı, Balıkesir, (2011).
- [20] Maalam, K. E., Fkhar, L., Mahhouti, Z., Mounkachi, O., AitAli, M., Hamedoun, M. and Benyoussef A., "The effects of synthesis conditions on the magnetic properties of zinc ferrite spinel nanoparticles", *Journal of Physics: Conference Series*, 758, (2016).

- [21] De Mello, L. B., Varanda, L. C., Singoli, F. A. and Mazali, I. O., "Co-precipitation synthesis of (Zn-Mn)-co-doped magnetite nanoparticles and their application in magnetic hyperthermia", *Journal of Alloys and Compounds*, 779, 698-705, (2019).
- [22] Narayan, R., *Nanobiomaterials: Nanostructured Materials for Biomedical Applications*, Woodhead publishing series in biomaterials, (2018).
- [23] Zhang, Q., Sando, D. and Nagarajan, V., "Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials", *J. Mater. Chem. C*, 4, (2016).
- [24] Teja, A. S. and Koh, P. Y., "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 22–45, (2009).
- [25] Malik, M. A., Wani, M. Y. and Hashim, M. A., "Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials", *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 397–417, (2012).
- [26] Ramimoghadam, D., Bagheri, S. and Hamid, S. B. A., "Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 207–229, (2014).
- [27] Massart, R., "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidimedia," *IEEE Transactions on Magnetics*, 17 (2), (1981).
- [28] Douglas, A. S., Holler, F. J. and Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, 7th Edition, Cengage Learning, (2017).
- [29] Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing Company Inc., (1978) .
- [30] He, B. B., *Two dimensional X-ray diffraction*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, (2009).
- [31] Reichenbacher, M. and Popp, J., *Challenges in Molecular Structure Determination*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2012).
- [32] Williams, David B. and Carter, C. Barry, *Transmission Electron Microscopy Basic I*, Plenum, (1996).
- [33] Anwar, M. and S., Khaliq, A., Department of Physics, *Syed Babar Ali School of Science and Engineering*, LUMS, (2013).
- [34] Yao, C., Zeng, Q., Goya, G. F., Torres, T., Liu, J., Wu, H., Ge, M., Zeng, Y., Wang, Y., and Jiang, J. Z., "ZnFe₂O₄ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties", *J. Phys. Chem. C*, 111, 12274-12278, (2007).

- [35] Kerroum, M.A.A., Essyed, A., Iacovita, C., Baaziz, W., Ihiawakrim, D. and Mounkachi, O., "The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method: structural, magnetic and hyperthermia characterization", *JMMM*, (2019).
- [36] Saha, P., Rakshit, R. and Mandal, K., "Enhanced magnetic properties of Zn doped Fe₃O₄ nano hollow spheres for better bio-medical applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 130–136, (2019).
- [37] Andjelkovića, L., Šuljagić, M., Lakić, M., Jeremić, D., Vulić, P. and Nikolić, A. S., "A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch", *Ceramics International*, 44, 14163–14168, (2018).
- [38] Liu, X., Liu, J., Zhang, S., Nan, Z., and Shi, Q., "Structural, Magnetic, and Thermodynamic Evolutions of Zn-Doped Fe₃O₄ Nanoparticles Synthesized Using a One-Step Solvothermal Method", *Phys. Chem. C*, 120, 1328–1341, (2016).
- [39] Patterson, A. L., "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Phys. Rev.*, 56, 978-982, (1939).
- [40] Gharagozlou, M. and Bayati, R., "Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, 78, 190–200, (2015).
- [41] Zainuri, M., "Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 196, (2017).
- [42] Ocaña, M., Rodriguez-Clemente, R., and Serna, C. J., "Uniform colloidal particles in solution: Formation mechanisms", *Adv. Mater.*, 7, 212–216, (1995).
- [43] Alshammari, A., Köckritz, A., Kalevaru, V. N. and Bagabas, A., "Influence of Single Use and Combination of Reductants on the Size, Morphology and Growth Steps of Gold Nanoparticles in Colloidal Mixture", *Open Journal of Physical Chemistry*, 2, 252-261, (2012).
- [44] Marzouk, A. A., Abu-Dief, A. M. and Abdelhamid, A. A., "Hydrothermal preparation and characterization of Zinc ferrite magnetic nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of multi-substituted imidazoles and study of their anti-inflammatory activity", *Appl Organometal Chem.*, 32, (2018).
- [45] Karade, V.C., Dongale, T.D., Sahoo, S. C., Kollu, P., Chougale, A.D., Patil, P.S. and Patil, P.B., "Effect of reaction time on structural and magnetic

- properties of greensynthesized magnetic nanoparticles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120, 161–166, (2018).
- [46] Tartaj P., Morales, M. del P., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., and Serna, C. J., "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, 182–197, (2003).
- [47] LaMer, V. K. and Dinegar, R. H., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4847–4854, (1950).
- [48] Xue, H., Li, Z., Wang, X. and Fu, X., "Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method", *Materials Letters*, 61, 347–350, (2007).
- [49] Roy, M.K., Haldarand, B. and Verma, H.C., "Characteristic length scales of nanosize zinc ferrite", *Nanotechnology*, 17, 232–237, (2006).
- [50] Singh, J. P., Gautam, S., Srivastava, R.C., Asokan, K., Kanjilal, D. and Chae, K. H., "Crystallite size induced crossover from paramagnetism to superparamagnetism in zinc ferrite nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, 86, 390–394, (2015).
- [51] Rath, C., Anand, S., Das, R.P., Sahu, K.K., Kulkarni, S.D., Date, S.K. and Mishra, N.C., "Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite", *J. Appl. Phys.*, 91, (2002).
- [52] Shenoy, S.D., Joy, P.A. and Anantharaman, M.R., "Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite", *J. Magn. Magn. Mater.*, 269, 217–226, (2004).