

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**DEMİR BAZLI NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ,
YAPISAL VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİĞDEM ELİF DEMİRCİ

AĞUSTOS 2012

MUĞLA

MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

ÇİĞDEM ELİF DEMİRCİ tarafından hazırlanan DEMİR BAZLI NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ, YAPISAL VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU başlıklı tezinin, 24/08/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JÜRİSİ

Prof. Dr. Ali SINAĞ (Jüri Başkanı)

Kimya Anabilim Dalı,
Ankara Üniversitesi, Ankara


İmza:



Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK (Danışman)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Yrd. Doç. Dr. Atilla COŞKUN (Üye)

Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Arif NESRULLAZADE

Fizik Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK (Danışman)

Danışman, Fizik Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 24/08/2012

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini, akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Çiğdem Elif Demirci

24/08/2012

ÖZET
DEMİR BAZLI NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ,
YAPISAL VE MANYETİK KARAKTERİZASYONU

Çiğdem Elif DEMİRCİ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK

Ağustos 2012, 76 sayfa

Bu tez çalışmasında, medikal görüntüleme teknikleri, yüksek ısıyla tedavi yöntemleri, manyetokalorik soğutma, yüksek yoğunlukta bilgi depolama gibi geniş uygulama alanlarına sahip, kimyasal yöntem ile sentezlenen kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ve mangan ferrit (MnFe_2O_4) nanoparçacıkların yapısal ve manyetik özellikleri açığa çıkarılmıştır. Sentezlenen örneklerin yapısal özellikleri x-ışını toz kırınımı (XRD), yüksek çözünürlüğe sahip geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemleri kullanılarak, manyetik özellikleri ise manyetik özellik ölçüm sistemi (MPMS) kullanılarak belirlenmiştir. XRD sonuçları CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 örneklerin kübik spinel yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca XRD ölçümleri kullanılarak kristal örgü parametreleri hesaplanmıştır. Scherrer eşitliğine göre de ortalama parçacık boyutları CoFe_2O_4 için 11,21 nm ve MnFe_2O_4 için 6,51 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar yüksek çözünürlüklü görüntüler üzerinden istatistiksel analiz ile belirlenen ortalama parçacık boyutları ile uyum içerisindedir. Örneklerin içerdiği element miktarları EDS ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, üretilen örneklerin kompozisyonlarının hedeflenen kompozisyon değerine yakın olduğunu göstermiştir. Seçilmiş alan kırınım fotoğrafları üzerinden kırınım desenleri alınarak kristal düzlemleri belirlenmiş ve düzlemler arası uzaklıklar hesaplanmıştır. Manyetik özellikleri belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda, MnFe_2O_4 nanoparçacıkların sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri bu parçacıkların oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikler sergilediğini göstermiştir. CoFe_2O_4 nanoparçacıkların sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrilerinde görülen değişimler yapıda karışık manyetik etkileşimlerin olduğuna işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kobalt Ferrit (CoFe_2O_4), Mangan Ferrit (MnFe_2O_4), Kimyasal Üretim Yöntemi, Nanoparçacık, Yapısal Karakterizasyon, Manyetik Karakterizasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF IRON BASED NANOPARTICLES

Çiğdem Elif DEMİRCİ

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science (M. Sc.)

Physics Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK

August 2012, 76 pages

In this study, structural and magnetic characterization of synthesized by chemical method cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles that have broad applications include medical imaging, hyperthermia treatments, magnetocaloric refrigeration, high-density information storage have been revealed. The synthesized nanoparticles structural properties were determined by x-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), and also magnetic properties were determined by magnetic properties measurement system (MPMS). The XRD pattern of the sample revealed that CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoparticles had a cubic spinel structure. Moreover, lattice parameters of samples were calculated from XRD measurements. The average particle diameter was calculated 11.21 nm for CoFe_2O_4 and 6.51 nm for MnFe_2O_4 from Scherrer's formula. It is consistent with that determined by statistical analysis of the high resolution transmission electron microscopy observations. The elemental analysis of the samples determined with EDS. The results showed that stoichiometry of the elements in synthesized sample is as almost expected. The crystal planes were shown and the distance between adjacent lattice planes were calculated from selected area electron diffraction observations. Temperature dependent magnetization measurements of MnFe_2O_4 showed that nanoparticles were superparamagnetic at the room temperature. The variations in the temperature dependent magnetization measurements of CoFe_2O_4 referred to mixed anisotropies.

Keywords: Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4), Manganese Ferrite (MnFe_2O_4), Nanoparticle, Chemical Synthesis Method, Structural Characterization, Magnetic Characterization

Çok kıymetli aileme

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın tüm aşamalarında beni her an sabırla destekleyen, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Muğla Üniversitesi, Fizik Bölümü, Manyetik Malzemeler Araştırma Grubu'nda beraber çalışma fırsatı bulduğum Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK, Yrd. Doç. Dr. Atilla COŞKUN, Yrd. Doç. Dr. Ergün TAŞARKUYU, Yrd. Doç. Dr. Cengiz SARIKÜRKÇÜ, Arş. Gör. C.Gökhan ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Duisburg-Essen Üniversitesi'nde tez kapsamında yapmış olduğum teorik ve deneysel çalışmalarında bana her zaman yol gösteren, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mehmet ACET ve çalışma arkadaşlarına teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında sabırla ve sevgiyle beni destekleyen çok değerli annem Ayşegül DEMİRCİ, babam Şahin DEMİRCİ ve biricik kardeşim Özgecan DEMİRCİ'ye minnettar olduğumu belirtmek isterim.

Ayrıca bu zorlu ve stresli süreçte birlikte yol aldığımız, yardımlarını bir an olsun eksik etmeyen sevgili arkadaşım Yusuf SAMANCIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması BAP-11/11 numaralı Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
1.2. Kaynak Özetleri	3
1.3. Ferritler.....	11
1.3.1. Yumuşak ferritler	12
1.3.2. Sert ferritler	13
1.3.3. Hafıza ferritler	14
1.3.4. Jiromanyetik etki ferritleri.....	15
1.4. Ferritlerin Kristal Yapısı	15
1.4.1. Kübik ferritler.....	16
1.4.2. Hegzagonal ferritler.....	18
1.4.3. Granatlar	19
1.5. Kristal Yapının Belirlenmesi.....	20
1.6. Örgü Parametreleri ve Birim Hücre Hacminin Hesaplanması	21
1.7. Parçacık Boyutlarının Belirlenmesi	23
1.8. Manyetik Düzenlenme	24
1.9. Kübik Kristallerde Anizotropi Enerjisi	25
2. MALZEME VE YÖNTEM	30
2.1. Örneklerin Hazırlanması	30
2.2. Yüksek Sıcaklık Çözelti Faz Reaksiyonu	31
2.2.1 CoFe ₂ O ₄ nanoparçacıkların kimyasal yöntemle üretimi.....	31
2.2.2. MnFe ₂ O ₄ nanoparçacıkların kimyasal yöntemle üretimi.....	32
2.3. Yapısal Analiz Teknikleri	32
2.3.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)	32
2.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	33
2.3.3. Enerji dağınımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS).....	34

2.4. Manyetik Analiz Teknikleri	36
2.4.1. Manyetik Özellik Ölçüm Sistemi (MPMS).....	36
3. BULGULAR VE İRDELEME.....	39
3.1. Yapısal Analiz Ölçümleri.....	39
3.1.1 CoFe ₂ O ₄ Örneğinin Yapısal Analizi	40
3.1.2. MnFe ₂ O ₄ Örneğinin Yapısal Analizi.....	51
3. 2. Manyetik Analiz Ölçümleri.....	59
3.2.1. CoFe ₂ O ₄ Örneğinin Manyetik Analizi	60
3.2.2. MnFe ₂ O ₄ Örneğinin Manyetik Analizi	64
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. S, S*, R ve R* bloklarında yer alan Fe ⁺³ iyonlarının spin düzenlenimleri.....	19
Çizelge 1.2. Farklı kristal sistemlerinde örgü düzlemleri arası mesafenin (dhkl) miller indisleri ve örgü parametreleri cinsinden ifadesi.....	22
Çizelge 3.1. CoFe ₂ O ₄ örneğinin kristal yansıma açılarına (2θ) karşılık gelen kristal düzlemleri (hkl), düzlemler arası uzaklıklar (d _{hkl}) ve örgü parametreleri (α _{hkl}).....	41
Çizelge 3.2. CoFe ₂ O ₄ örneğinin farklı spektrum bölgelerine ait alan taramalı atomik element dağılım sonuçları	42
Çizelge 3.3. CoFe ₂ O ₄ örneğinin nokta taramalı atomik element dağılım sonucu.....	44
Çizelge 3.4. MnFe ₂ O ₄ örneğinin kristal yansıma açılarına (2θ) karşılık gelen kristal düzlemleri (hkl), düzlemler arası uzaklıklar (d _{hkl}) ve örgü parametreleri (α _{hkl})	52
Çizelge 3.5. MnFe ₂ O ₄ örneğinin alan taramalı atomik element dağılım sonucu.....	53
Çizelge 3.6. MnFe ₂ O ₄ örneğinin nokta taramalı atomik element dağılım sonucu.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Ferritlerin tarihsel gelişimi.....	4
Şekil 1.2. Ferritlerin uygulama alanlarının yıllara göre gelişimi	4
Şekil 1.3. 20 K sıcaklıkta farklı parçacık boyutlarında $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların alan bağımlı mıknatıslanma eğrileri	8
Şekil 1.4. $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların ZFC ve FC mıknatıslanma eğrileri	8
Şekil 1.5. $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların 100 G'luk alan altında ZFC ve FC mıknatıslanma eğrileri	9
Şekil 1.6. $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların alan bağımlı mıknatıslanma eğrileri (A) 10 K ve (B) 300 K	11
Şekil 1.7. $Ba_3Co_{1.3}Zn_{0.3}Cu_{0.4}Fe_{24}O_{41}$ hegzaferrit nanotozların farklı sıcaklıklardaki mıknatıslanma eğrileri	13
Şekil 1.8. İçi boş mikroküre (çekirdek)/titanyum (ara katman)/baryum ferrit (manyetik kabuk) örneklerin manyetizasyon eğrileri.....	14
Şekil 1.9. Hafıza metalinin tipik histeresis davranışı.	15
Şekil 1.10. (a) Kübik sıkı paket yapı (b) Hekzagonal sıkı paket yapı.....	16
Şekil 1.11. Kübik spinel yapı	17
Şekil 1.12. Tetrahedral ve oktahedral yapı.....	17
Şekil 1.13. (a) Spinel birim hücre yapısı (b) Komşu iki oktan (sekizlik)	18
Şekil 1.14. M tipi $BaFe_{12}O_{19}$ kristalinin yapısı	18
Şekil 1.15. YIG'in birim hücre yapısı.	20
Şekil 1.16. (a) Tek kristal yapı ve (b) Polikristal yapının elektron kırınım deseni	21
Şekil 1.17. Üç boyutlu kristal yapı.....	22
Şekil 1.18. Zorlayıcı mıknatıslanma değerinin parçacık boyutuyla değişimi	24
Şekil 1.19. (a) Tek kristal demir (b) Nikel'in mıknatıslanma eğrileri	26
Şekil 2.1. Yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu deney düzeneği.....	31
Şekil 2.2. Philips marka X-Pert model x-ışını kırınım cihazı	33
Şekil 2.3. JEOL JEM 2100F marka yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu.....	34
Şekil 2.4. X-ışını dedektörü	35
Şekil 2.5. Örnek ile örnek yüzeyine gönderilen elektronların etkileşmesi	35
Şekil 2.6. Manyetik Ölçüm Sistemi	37
Şekil 2.7. Manyetik ölçüm için hazırlanmış örnekler	38
Şekil 3.1. $CoFe_2O_4$ örneğinin XRD deseni	40

Şekil 3.2. CoFe ₂ O ₄ örneği için üç farklı bölgeye ait alan taramalı STEM görüntüsü	42
Şekil 3.3. (a) CoFe ₂ O ₄ örneğinin çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü (b) Çizgi taramalı atomik element dağılım grafiği	43
Şekil 3.4. CoFe ₂ O ₄ örneğinin nokta taramalı STEM elektron görüntüsü	43
Şekil 3.5. CoFe ₂ O ₄ örneğine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.6. CoFe ₂ O ₄ örneğine ait parçacık dağılımı.....	46
Şekil 3.7. (a) Tek bir CoFe ₂ O ₄ nanoparçacığının HRTEM görüntüsü (b) Parçacık üzerinde seçilmiş bölgenin kırınım deseni.....	47
Şekil 3.8. (a) CoFe ₂ O ₄ nanoparçacıklarının TEM görüntüsü (b) Bu bölgeye ait kırınım deseni	48
Şekil 3.9. (a) CoFe ₂ O ₄ örneğinin (220) doğrultusuna ait kristal düzlemleri (b) (311) doğrultusuna ait kristal düzlemleri	49
Şekil 3.10. CoFe ₂ O ₄ örneğinin Carine Crystallography programı yardımıyla çizilen kübik spinel kristal birim hücre yapısı	50
Şekil 3.11. CoFe ₂ O ₄ nanoparçacıklara ait kristal birim hücre yapısı	50
Şekil 3.12. MnFe ₂ O ₄ örneğinin XRD deseni.....	51
Şekil 3.13. MnFe ₂ O ₄ örneğinin alan taramalı STEM görüntüsü	53
Şekil 3.14. (a) MnFe ₂ O ₄ örneğinin çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü (b) Çizgi taramalı atomik element dağılım grafiği	54
Şekil 3.15. MnFe ₂ O ₄ örneğinin nokta taramalı STEM elektron görüntüsü	54
Şekil 3.16. MnFe ₂ O ₄ örneğine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri.....	55
Şekil 3.17. MnFe ₂ O ₄ örneğe ait parçacık dağılımı	56
Şekil 3.18. (a) Tek bir MnFe ₂ O ₄ parçacığının HRTEM görüntüsü (b) Parçacık üzerinde seçilmiş bölgenin kırınım deseni	57
Şekil 3.19. (a) MnFe ₂ O ₄ nanoparçacıkların TEM görüntüsü (b) Bu bölgeye ait kırınım deseni.....	58
Şekil 3.20. MnFe ₂ O ₄ örneğinin (400) doğrultusuna ait kristal düzlemleri (b) (440) doğrultusuna ait kristal düzlemleri.....	59
Şekil 3.21. CoFe ₂ O ₄ örneğinin alana bağlı mıknatıslanma eğrisi ($T = 300 K$).....	60
Şekil 3.22. CoFe ₂ O ₄ örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.....	61
Şekil 3.23. CoFe ₂ O ₄ örneğinin sıcaklığa bağlı zorlayıcı alan şiddet değişim eğrisi	62
Şekil 3.24. CoFe ₂ O ₄ örneğinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrisi.....	63
Şekil 3.25. MnFe ₂ O ₄ örneğinin alana bağlı mıknatıslanma eğrisi ($T = 300 K$)	65

Şekil 3.26. $MnFe_2O_4$ örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma eğrileri.....	66
Şekil 3.27. $MnFe_2O_4$ örneğinin sıcaklığa bağlı zorlayıcı alan şiddet değişim eğrisi.....	67
Şekil 3.28. $MnFe_2O_4$ örneğinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrisi.....	68

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	Dalga Boyu, nm
d	Düzlemler Arası Mesafe, Å
B	Pik Yarı Genişliği, rad
H _c	Zorlayıcı Alan, Oe
M _s	Doyum Mıknatıslanması, emu/g
M _r	Kalıcı Mıknatıslanma, emu/g
D _c	Kritik Parçacık Boyutu, nm
K	Anizotropi Sabiti, erg/cm ³
T _B	Bloklama Sıcaklığı, K
k	Boltzmann Sabiti, 1,8x10 ⁻¹⁶ erg/K
hkl	Miller İndisleri

1. GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

Uzun yıllar boyunca elektronik teknolojinin temelini yarıiletken malzemeler oluşturmuştur. Manyetik etkilerin doğal ve kontrol edilebilir bir güç olduğunun fark edilmesiyle birlikte ise günümüz modern elektronik teknolojisinde manyetik malzemelerin kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Hayatımızın birçok alanında kullanım imkanı bulan nano boyuttaki malzemelerin son yıllarda bu kadar çok ilgi görmesinin en büyük nedeni bu malzemelerin yığın halden çok farklı mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellikler göstermesidir. Parçacık boyutları küçüldükçe yüzey-hacim oranının artmasıyla birlikte yüzey enerjisi de artmaktadır. Enerjideki bu değişim malzemelerin yığın halden farklı özellikler göstermelerine neden olur. Hızla gelişen bilimsel çalışmalar sayesinde artık malzemeler istenilen Şekilve boyutlarda üretilebilmektedir. Malzemeler, ister yığın yapıda ister nanoboyutlarda olsun farklı kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak kolaylıkla üretilebilmektedir. Birçok uygulama alanında manyetik bileşen olarak sıkça karşımıza çıkan malzemelerden birisi ferritlerdir.

Ferritlerin bilim ve teknoloji alanındaki tarihsel gelişimi 1940'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Manyetik ve elektriksel özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte bu yeni malzemeler 1950'li yıllarda ticari önem kazanmaya başlamıştır (Sugimoto, 1999). Ferritler elektronik özelliklerinin yanı sıra gösterdikleri ilginç manyetik özellikleriyle de dikkat çekmektedir. Çeşitli ferritlerde kimyasal kompozisyon ile manyetik özelliklerin değişimine ilişkin ilk çalışma Hilpert (1909) tarafından yapılmıştır. Hilpert bu çalışmasında mangan, bakır, kobalt, magnezyum ve çinko spinel ferritleri başarıyla üretmiş ve Alman patenti almaya hak kazanmıştır. Hilpert'in çalışması ferrit çekirdeklerin keşfedilmesi ve üretiminde yol gösterici olmuştur. Kalıcı mıknatıs özellik gösteren ferritler ilk kez 1952 yılında Philips firması tarafından üretilmiştir (Goldman, 2006). Ferritlerin ticari olarak yüksek tonajlarda kullanımına ise ilk kez televizyon tüplerindeki saptırıcıların ve yüksek voltaj transformatörlerin

üretiminde rastlanmaktadır. Değişen ihtiyaçlar doğrultusunda ferritler radarlar, uydu iletişim sistemleri, harici bellek ve bilgisayarlar, radyo, televizyon ve video kayıt cihazları, otomotiv sanayi, tıp ve sağlık gibi farklı alanlarda uygulama imkanı bulmaktadır. Ferritlerin üretim süreci seramiklerinkine benzemekle birlikte biraz daha karmaşıktır. Özellikle elektronik cihazların yapımında kullanıldıklarında homojenlik ve parçacık boyut etkileri önem kazandığından ferritlerin üretimi yüksek kalitede yapılmalıdır. Yüksek kalitede ve istenen özelliklerde malzeme üretiminin yapıldığı birçok yeni yöntem günümüz teknolojisiyle birlikte geliştirilmektedir. Kimyasal yöntemlerle malzeme üretiminde parçacık boyut, Şekil ve dağılımlarını kontrol edebilmek kolayken fiziksel yöntemlerde bu özelliklerin kontrolü çok daha zordur. Fiziksel yöntemlerle malzeme üretimi yüksek vakum altında gerçekleştirildiğinden örneklerin yüksek saflıkta elde edilebilmeleri mümkün olmaktadır.

Literatürde en sık rastlanılan Mg, Zn, Cu, Ni, Fe, Co, ve Mn gibi kübik yapılı ferritler ferromanyetik metallere göre daha düşük saturasyon değerlerine sahiptirler ve girdap akım kayıplarının çok az olmasından dolayı yüksek frekans uygulamalarında kullanılmaya oldukça elverişlidirler (Snoek, 1949). Bu keşif çekirdek ferrit endüstrisinin hızla gelişmesinde büyük rol oynamıştır.

Tek metalli oksit nanoparçacıkların (CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 gibi) istenilen oranlarda elde edilebilmeleri karışık ferritlere (Mn-Zn ferrit gibi) oranla çok daha kolaydır. Ayrıca basit ferrit yapıdaki bu örneklerin üretimi oldukça düşük maliyetlidir. Bu malzemelerin oda sıcaklığında yüksek mıknatıslanma özelliği taşımaları da onların endüstriyel ve ticari amaçlı kullanılabilir olmalarındaki en büyük etkidir. Çünkü ekstra soğutma işlemlerine gerek duyulmaz. CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 nanoparçacıklar, çok düşük enerji kayıpları ve yüksek manyetik geçirgenlik özellik göstermeleri gibi avantajlara sahiptir.

Bu tez çalışmasının amacı, kobalt ferrit (CoFe_2O_4) ve mangan ferrit (MnFe_2O_4) malzemelerin nanoboyutta sentezlenmesi, sentezlenen örneklerin yapısal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesidir. Örneklerin üretimi için kimyasal yöntem kullanılmıştır.

Yüksek Sıcaklık Çözelti Faz Reaksiyonu (High Temperature Phase Reaction) ile üretilmiş olan örneklerin yapısal özellikleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi ve

manyetik özellikleri Duisburg-Essen Üniversitesi imkanları kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen örneklerin yapısal analizleri için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), x-ışınları kırınımı (XRD), enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) ölçüm teknikleri, manyetik analizleri için de manyetik özellik ölçüm sistemi (MPMS) kullanılmıştır.

1.2. Kaynak Özetleri

Ferritlerin endüstriyel alanda ilk kullanıma başlaması 2000 yılı öncesine kadar dayanmaktadır. Bu tarihlere doğal bir mineral olan magnetit (Fe_3O_4) Çinli denizciler tarafından pusula yapımında kullanılmaktaydı. Daha sonraki yıllarda ferritlerin yapısal ve manyetik özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte bu malzemeler birçok uygulama alanında aranan malzemeler haline gelmiştir.

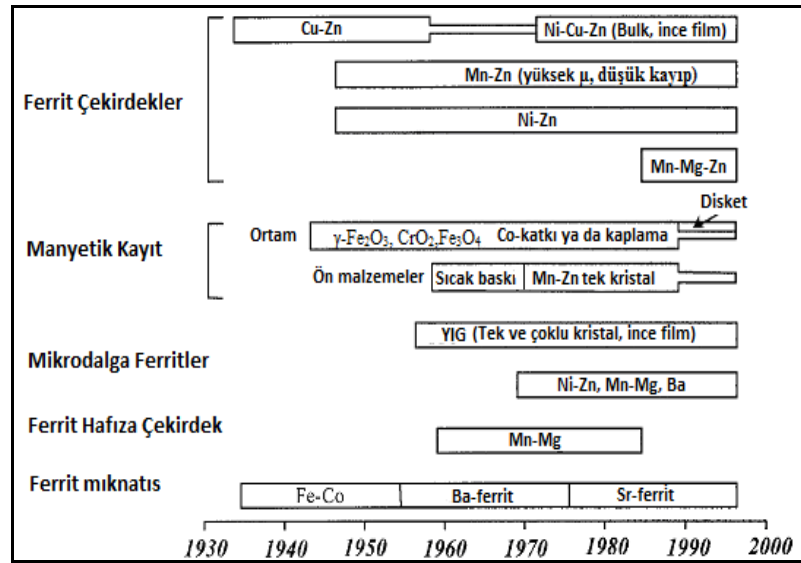
Snoek (1946) ferritlerde örnek hazırlama tekniklerinin ve örnek kompozisyonlarının manyetik özellikler üzerine etkisini gözlemlemiş, düşük histeresis, yüksek direnç ve yüksek manyetik geçirgenlik özellik gösteren ferrit örnekleri yüksek frekans uygulamalarında kullanmak üzere üretmeyi başarmıştır.

Kato ve Takei (1933) magnetit ve kobalt ferrit katı çözelti örneklerin oda sıcaklığında (~ 300 K) yüksek mıknatıslanma gösterdiklerini keşfetmiş ve böylelikle ferritlerin pratik uygulama alanlarında kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Ferritlerin oda sıcaklığında yüksek mıknatıslanma özelliği taşımaları onların endüstriyel ve ticari amaçlı kullanılabilir olmalarındaki en büyük etken olmuştur.

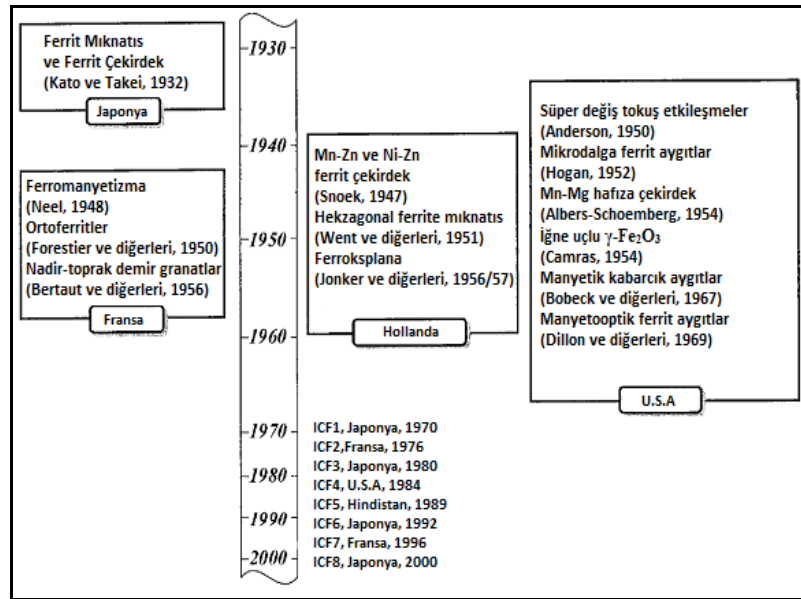
Ferritlerin manyetik ve elektrik özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar onların fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Ferrimanyetik sistemlerdeki manyetik düzenlenmenin oluşumunu detaylı bir şekilde açıklayan moleküler alan teorisi ilk kez Néel (1948) tarafından ortaya atılmıştır. Bu teorisinde Néel, ferrit yapılarındaki alt örgüleri tanımlayarak atomik manyetik momentler arasındaki etkileşimleri detaylı bir şekilde açıklamayı başarmıştır. Spin sistemlerindeki süper değiş-tokuş etkileşimleri gibi temel etkileşimler üzerine Anderson (1950) ve Van Vleck (1950) tarafından yapılan çalışmalar ise ferritlerin manyetik özelliklerinin çok daha iyi bir şekilde anlaşılmasını sağlamıştır.

Kübik ferritlerden sonra hegzagonal (altıgen biçimli) yapılı (baryum ve stronsiyum ferritler gibi) ferritler, granat ferritler, alaşım ferritler gibi farklı yapıda ve özellikte birçok yeni ferrit türü keşfedilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Ferritlerle ilgili yapılan bilimsel çalışmaların ve ferrit teknolojisindeki ilerlemenin çok hızlı bir gelişim gösterdiği 1935-1970 yılları arası “ferritlerin altın çağı” olarak adlandırılır. Ferritlerin 1935 yılından itibaren tarihsel gelişimi ve uygulama alanlarının yıllara göre değişimi Şekil 1.1 ve Şekil 1.2’de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 1.1. Ferritlerin tarihsel gelişimi (Sugimoto, 1999)



Şekil 1.2. Ferritlerin uygulama alanlarının yıllara göre gelişimi (Sugimoto, 1999)

Ferritlerde alt örgülerdeki (tetrahedral ve oktahedral bölgeler) katyon dağılımları bu malzemelerin yapısal ve manyetik özelliklerinde büyük değişimlere yol açar. Katyon dağılımları mekanik etkiler ile değişmektedir. Pradhan vd. (2005) MgO ve α -Fe₂O₃ tozlarını kullanarak kimyasal yöntemle hazırlanmış oldukları katı çözelti örneğini öğütme işlemine tabii tutmuşlardır. Bir süre sonra katı çözelti fazdan MgFe₂O₄ nanokristal ferrit fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Çalışmada sırasıyla 1, 3, 5, 9 ve 11 saat boyunca öğütme işlemine tabii tutulan örnekler ile öğütme yapılmamış örneklerin x-ışınları toz kırınım desenleri elde edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Rietveld metodu ile analiz edilmiş ve MgO, α -Fe₂O₃ ve MgFe₂O₄ örneklerine ait kristal yapıları detaylı bir şekilde belirlenmiştir. X-ışınları kırınım verilerine göre 3 saatlik öğütme sürecinden sonra MgFe₂O₄ fazının MgO ve α -Fe₂O₃ fazlarından oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Nanokristal ferrit fazına ait pikler yığın haldeki MgFe₂O₄ karşılaştırıldığında piklerin şiddetlerinde bazı farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların, spinel yapıda A ve B bölgelerindeki katyon dağılımlarının öğütme etkisi ile değişimine ya da homojen olmayan ferrit fazlarının oluşumuna bağlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Ferrit yapıdaki katyon dağılımları x-ışınları kırınım verilerinden başka manyetik veriler yardımıyla da belirlenebilmektedir. Gorter (1954) çalışmasında, Ni^{II}_{1.5}Fe^{III}Ti^{IV}_{0.5}O₄ örneği için mikrodalga soğurucu ölçüm sistemi yardımıyla iyonik g-faktör değerini ve saturasyon manyetik moment değerini deneysel olarak ölçmüştür. Bu verileri kullanarak katyon dağılımlarını belli yaklaşımlar altında hesaplamayı başarmıştır.

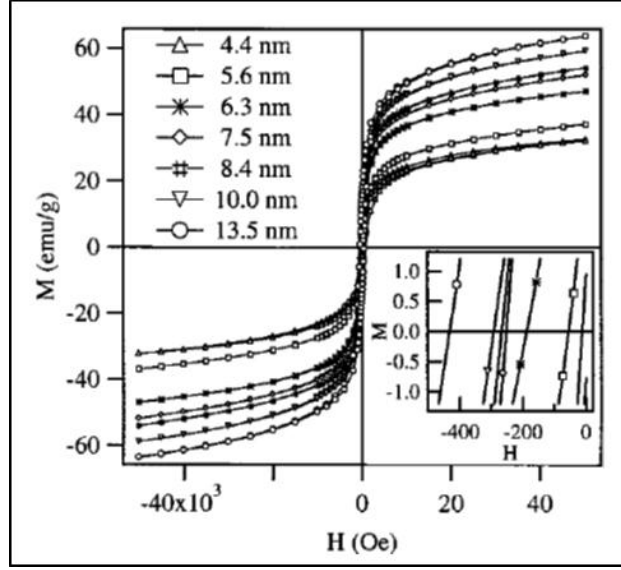
Gorter ile aynı tarihlerde benzer bir çalışma yapan Smart (1954), karışık ferrit yapılarıdaki iyon dağılımlarını belirleyebilmek için alternatif bir metod önermiştir. Smart bu çalışmasında öncelikle atomik manyetik moment (μ) ve g-faktör değerlerini Ni₂Al₂O₄ örneği için deneysel olarak ölçmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde ettiği veriler yardımıyla x ve z parametrelerini (yapıdaki katyon dağılımlarını gösteren parametreler) hesaplamıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyumlu çıkmıştır. Yalnız burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta vardır. A ve B altörgülerde bulunan Ni⁺² iyonlarının manyetik özellikleri birbirinden farklıdır. Bu farklılığın nedeni, Van Vleck'in (1932) belirttiği üzere geçiş elementlerinde kristal elektrik alan etkilerinin görülmesi ve atomik yapılarda görülen eşenerjilik durumlarıdır (dejenere durumlar). Bu etkiler yapının g-faktör değerinde de

değişimlere neden olmaktadır. Smart (1954) hesaplamalarında bu etkiyi de dikkate almıştır.

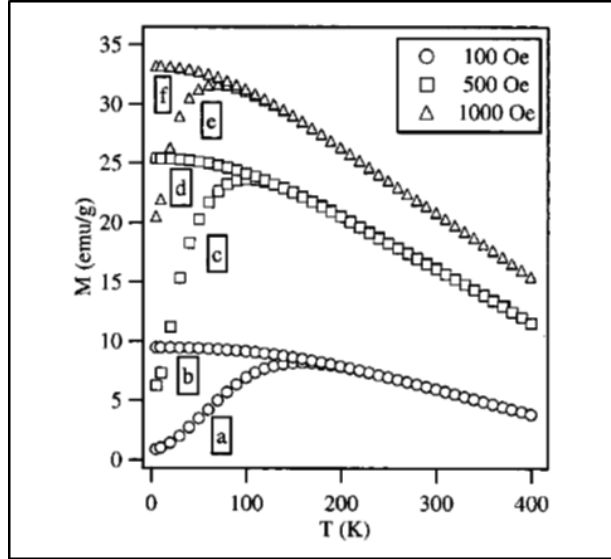
Hyeon vd. (2002) kristal yapıda ve tekdağılımlı γ -Fe₂O₃ nanokristallerin üretimi için yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Daha sonra bu teknik Co ferrit nanokristallerin üretiminde de kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Nanokristaller metal yüzey etkinleştirici malzemenin yüksek sıcaklık yaşlandırma işlemi ardından hafif oksitleme sürecine tabii tutulması ile üretilmiştir. Parçacıkların yapısal analizlerinde elektron mikroskobu, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi verileri ile x-ışınları kırınım desenleri kullanılmıştır. TEM görüntülerinde, yeni teknik ile üretilen bu parçacıkların oldukça düzgün dağılımlı ve küresel yapıda oldukları açıkça görülmüştür. X-ışınları kırınım deseni de Co ferrit nanokristallerin kübik spinel yapıda olduğunu göstermiştir. Parçacıkların manyetik özellikleri SQUID manyetometresi kullanılarak belirlenmiştir. 100 Oe manyetik alan altında 5-300 K sıcaklık aralığında sıfır alan soğutma (ZFC) ve alanlı soğutma (FC) manyetik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen ZFC eğride sıcaklık arttıkça mıknatıslanma değerinin artarak bir maksimum değere ulaştığı, sonra da azalmaya başladığı görülmüştür. M_{ZFC} ve M_{FC} mıknatıslanma eğrilerinin birbirinden ayrılması, manyetik anizotropi etkileri ile açıklanmıştır. Anizotropi enerji dağılımları parçacıkların hacmine ve şekline bağlı olarak değişir. Bu çalışmada da manyetik anizotropi enerji dağılımı sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmiş ve sonuçlar parçacık dağılımlarının tek şekilli olduğunu göstermiştir.

Benzer bir çalışma Liu ve Zhang (2001) tarafından MnFe₂O₄ nanoparçacıklar için yapılmıştır. Boyutları 4-14 nm arasında değişen parçacıklar kimyasal bir üretim tekniği olan ters tanecik yöntemi ile üretilmiştir. Tek bölge yapıdaki parçacıkların bloklama sıcaklığı, doyum mıknatıslanma ve zorlayıcı mıknatıslanma değerlerinin parçacık boyutu ile değişimi incelenmiştir. Parçacık boyutu 4,4 nm'den 13,5 nm'ye artış gösterirken bloklama sıcaklık değeri de 20 K'den 250 K'e kadar artış göstermiştir. 20 K sıcaklıktaki zorlayıcı mıknatıslanma değeri de parçacık boyutunun artmasıyla birlikte 30 Oe'den 300 Oe'e kadar artış göstermiştir. Parçacıkların doyum mıknatıslanma değerlerinin de parçacık boyutunun artmasıyla birlikte 35 emu/g'dan 73 emu/g'a bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen parçacıkların yapısal analizleri farklı yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. X-ışınları toz kırınımı desenleri parçacıkların spinel yapıda olduklarını göstermiştir. İndüktif olarak eşleşmiş plazma

atomik salım spektroskopisi ile parçacıkların elementsel analizi yapılmış ve Mn elementinin Fe elementine oranı 1:2 olarak bulunmuştur. Mössbauer spektroskopisi ölçümleri sonucu tüm Fe katyonlarının +3 değerlikli olduğu görülmüştür. Tetrahedral ve oktahedral alt örgülerdeki manyetik moment değerleri sırasıyla 3,839 ve -3,217 μ_B olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar altörgülerdeki manyetik çiftlenmelerin etkisiyle parçacıkların antiferromanyetik özellik taşıdıklarını açıkça göstermiştir. Parçacık boyutları x-ışınları toz kırınım desenlerinden elde edilen veriler yardımıyla Scherrer eşitliğine göre hesaplanmıştır. Sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçüm sonuçları farklı boyutlardaki parçacıklar için, mıknatıslanma değerlerinin bloklama sıcaklığına kadar bir artış gösterdiğini ve sonra azalmaya başladığını göstermiştir. Bloklama sıcaklığının üzerindeki sıcaklık değerlerinde parçacıklar paramanyetik özellikler göstermeye başlamıştır. Parçacıkların zorlayıcı mıknatıslanma değerlerinin sıcaklık artışı ile birlikte kaybolmaya başladığı ve bloklama sıcaklığına ulaşıldığında aniden ortadan kalktığı görülmüştür. Bu davranış süperparamanyetik özellikteki parçacıkların tipik bir özelliğidir. Nötron kırınım ölçümleri parçacıkların oda sıcaklığında hala bir manyetik düzenlenime sahip olduklarını göstermiştir. Burada bloklama sıcaklığının parçacık boyutuyla olan değişimi, manyetokristal anizotropi enerjisinin parçacık boyutuyla olan değişimine bağlı olarak ifade edilmiştir. Tek bölge parçacıklar için manyetokristal anizotropi enerjisi (EA) Stoner-Wohlfarth modeline göre hesaplanarak parçacıkların manyetik özellikleri belirlenmiştir. $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların alan bağımlı mıknatıslanma histeresis eğrileri ve ZFC, FC mıknatıslanma eğrileri Şekil 1.3 ve Şekil 1.4’de sırasıyla verilmiştir.



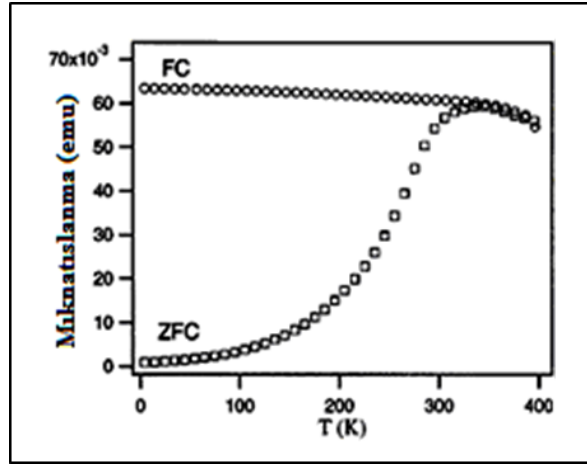
Şekil 1.3. 20 K sıcaklıkta farklı parçacık boyutlarında $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların alan bağımlı mıknatıslanma eğrileri (Liu ve Zhang, 2001)



Şekil 1.4. $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların ZFC ve FC mıknatıslanma eğrileri (Liu ve Zhang, 2001)

Spinel ferrit nanoparçacıklar süperparamanyetik özelliklerin çalışılmasında ve anlaşılmasında sıkça tercih edilen örneklerdir. Bu örneklerin tercih edilmesindeki en büyük nedenlerden birisi kolay üretilebilmeleri ve parçacık boyutlarının kontrol edilebilir olmalarıdır. Rondinone vd. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada kobalt ferrit nanokristal örnekler için manyetik anizotropi enerji dağılımları hesaplanmıştır. Mikroemülsiyon metodu ile hazırlanan parçacıkların boyutları Scherrer eşitliğine göre 12 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların geçirimli elektron mikroskop görüntülerinden belirlenen parçacık boyutlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. İndüktif olarak eşleşmiş plazma atomik salım spektroskopisi ile kimyasal

kompozisyon analizi yapılan örneklerde kobaltın demir elementine oranı 1:2 olarak bulunmuştur. 523 K’de alınmış nötron kırınım deseni sonuçlarına göre parçacıkların antiferromanyetik bir düzenlenme içerisinde oldukları görülmüştür. Elde edilen parçacıkların kimyasal formülü $\text{Co}_{0.28}\text{Fe}_{0.72}(\text{Co}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_4$ şeklinde belirlenmiştir. Burada parantez içerisindeki kısım oktahedral bölgeye yerleşmiş olan katyon dağılımlarını göstermektedir. Kübik spinel yapıdaki nanoparçacıkların tetrahedral ve oktahedral alt örgülerdeki manyetik moment değerleri sırasıyla 2,42 ve -1,60 μ_B olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılan parçacıkların ZFC ve FC mıknatıslanma ölçümlerinde büyük farklılıklar görülmüştür. ZFC mıknatıslanma ölçümlerinde örnek oda sıcaklığından 5 K sıcaklığa kadar soğutulmuş ve daha sonra 100 G değerindeki dış manyetik alan altında oda sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Parçacıkların bloklama sıcaklığı 320 K olarak belirlenmiştir. FC mıknatıslanma ölçümlerinde örnek 100 G değerindeki dış manyetik alan altında önce 5 K sıcaklığa kadar soğutulmuş ve daha sonra 400 K sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. ZFC ve FC eğrileri Şekil 1.5’de verilmiştir.



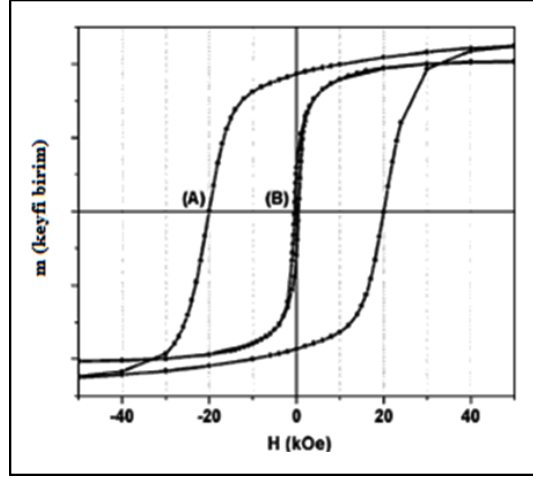
Şekil 1.5. CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının 100 G’luk alan altında ZFC ve FC mıknatıslanma eğrileri (Rondinone vd., 1999)

Alansız soğutmada manyetik momentler rastgele düzenlendiğinden 5 K sıcaklıkta toplam mıknatıslanma değeri neredeyse sıfırdır. Bloklama sıcaklığının üzerindeki sıcaklık değerlerinde ise ısısal etkiler baskın hale gelir. Dolayısıyla bloklama sıcaklığının üzerindeki bölgelerde parçacıkların davranışı Curie Yasası’na uyar. Alanlı soğutma sürecinde ise durum biraz daha farklıdır. Bu süreçte tüm nanoparçacıkların manyetik momentleri uygulanan dış manyetik alan ile aynı yönde olduğundan 5 K sıcaklık değerinde toplam mıknatıslanma değeri maksimumdur. FC

ve ZFC mıknatıslanma eğrilerindeki ayrılmanın temel nedeninin malzemenin manyetik anizotropi özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkan enerji bariyer etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır. Manyetokristal anizotropi atomik seviyede çiftlenim etkileri ile oluştuğundan, manyetik nanoparçacıklarda bu etkiyi kristal örgülerdeki kimyasal yapıyı değiştirerek kontrol etmek mümkün olmaktadır.

Nanoparçacıkların üretimiyle ilgili yapılan çalışmalarda ilgi çeken noktalardan birisi de manyetik demir oksit nanoparçacıkların farklı ortamlardaki dağılım özellikleridir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar göstermektedir ki boyutları 20 nm'nin altında tek dağılımlı ferrit nanoparçacıklar yüksek performans gerektiren elektromanyetik ve spintronik aygıtlarda, biyomoleküllerin etiketlenmesi, görüntülenmesi, algılanması ve ayrılmasında kullanılmaya oldukça elverişlidirler. Sun vd. (2003) yapmış olduğu bir araştırmada farklı üretim teknikleri ile üretilen MFe_2O_4 ($M=Fe, Co, Mn$) nanoparçacıkların dağılım özellikleri incelenmiştir. Burada tek dağılımlı Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ nanoparçacıklar yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Kullanılan hazırlama yönteminin ilk aşamasında 6 nm boyutundaki Fe_3O_4 nanoparçacık çekirdekler hazırlanmıştır. 8 nm boyutundaki nanoparçacıklar bu çekirdeklere kimyasal bir takım işlemler uygulanarak üretilmişlerdir. Nanoparçacıkların bir çekirdek kullanılarak üretildiği bu yöntem çekirdek aracılı büyütme yöntemi olarak adlandırılır.

Benzer yöntemle üretilen $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların parçacık boyutları TEM görüntüleri yardımıyla belirlenmiştir. XRD analiz sonuçları Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ ferrit örneklerin kübik spinel yapıda olduklarını göstermiştir. Boyutları 16 nm olarak belirlenen $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların 10 ve 300 K sıcaklıklarda alan bağımlı mıknatıslanma histeresis ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. CoFe_2O_4 nanoparçacıkların alan bağımlı mıknatıslanma eğrileri (A) 10 K ve (B) 300 K (Sun vd., 2003)

Örneğin 300 K sıcaklık değerindeki zorlayıcı mıknatıslanma değeri 400 Oe iken, 10 K sıcaklık değerinde bu değer 20 kOe'e kadar arttığı gözlemlenmiştir. Zorlayıcı mıknatıslanmadaki bu değişimin nedeni olarak, Fe-O örgü yapısı içerisinde Co katyonlarının kendi aralarındaki etkileşimler gösterilmiştir. Fakat MnFe_2O_4 örnekler için ise tam aksi bir durum gözlenmiştir. Yani Fe-O örgü yapısı içerisindeki Mn katyonlarının arasındaki etkileşimler malzemenin manyetik anizotropi enerji değerlerinde bir azaltma etkisi yaratmıştır.

1.3. Ferritler

Ferritler genel bir ifade ile demir oksit bileşikleri olarak tanımlanır. Seramik metallere sınıfının bir üyesi olarak kabul edilirler. Genel formülleri $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ şeklindedir. Burada M; yarıçapı 0,6 ile 1Å arasında değişen iki değerlikli bir elementi (Fe, Mn, Ni, Zn, Mg ve Cd gibi) göstermektedir. Bu yapı mineral spinelinki (MgAl_2O_4) ile aynıdır ve ilk kez Bragg (1915) tarafından açıklanmıştır. İki ya da daha fazla elementten oluşan ferritler “karışık ferritler“ olarak adlandırılır ($(\text{Mg,Ni})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ gibi). Bilinen en eski ferrit magnetittir (Fe_3O_4). Magnetit mıknatıs taşı olarak adlandırılır ve demiri çekme özelliğinin keşfedilmesiyle birlikte birçok alanda kullanılmaya başlamıştır.

Kimyasal özelliklerine bakıldığında ferritler, kararlı yapıdadırlar. Elektronik olarak yüksek direnç özellik gösterdiklerinden yüksek frekans uygulamalarında

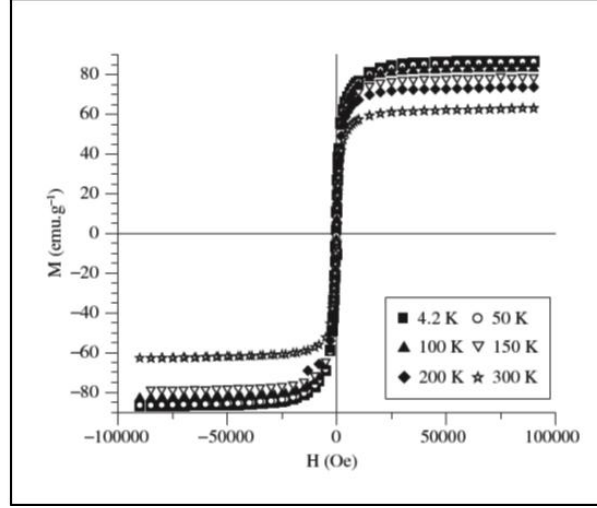
kullanılırlar. Manyetik olarak da bazı ferritler ferrimanyetik özellik gösterirler. Örneğin, özel bir yapı olan spinel ferritler ferrimanyetik özellik gösterirken çok yüksek konsantrasyonlarda manyetik olmayan iyonlar içeren ferrit yapılar bu özellikte değildirler. Ferrimanyetik özellikler alt örgülerdeki metal iyonları arasındaki manyetik etkileşimler sonucu ortaya çıkar. Ferritleri önemli yapan özelliklerden birisi de oda sıcaklığında kendiliğinden mıknatıslanma göstermeleridir.

Ferritlerin sınıflandırılması kristal yapılarına ya da manyetik özelliklerine göre yapılmaktadır. 1957 yılında Uluslar arası Elektroteknik Komisyonunun (International Electrotechnical Commission) önerisi üzerine ferritler dört ana başlık altında sınıflandırılmıştır (Albers-Schoenberg, 1958). Bunlar (1) yumuşak manyetik ferritler, (2) sert manyetik ferritler, (3) hafıza ferritler, (4) jromanyetik etki ferritleridir.

1.3.1. Yumuşak ferritler

Yumuşak manyetik özellik gösteren metallerin doyum mıknatıslanma değerine ulaşması için küçük şiddette manyetik alanlar yeterli olur. Yani kristalin içerisinde kolay eksen yönünde yönelmiş olan manyetik momentler, dış alan etkisiyle kolayca dış manyetik alan yönüne doğru yönelirler (Stöhr ve Siegmann, 2006). Mangan, demir, nikel ve magnezyum ferritler yumuşak özellikteki ferritlerden bazılarıdır.

Tipik yumuşak bir metale ait histeresis eğrisi S şeklindedir. Şekil 1.7'de $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ örneğine ait histeresis eğrisi verilmiştir (Caffarena vd., 2008).

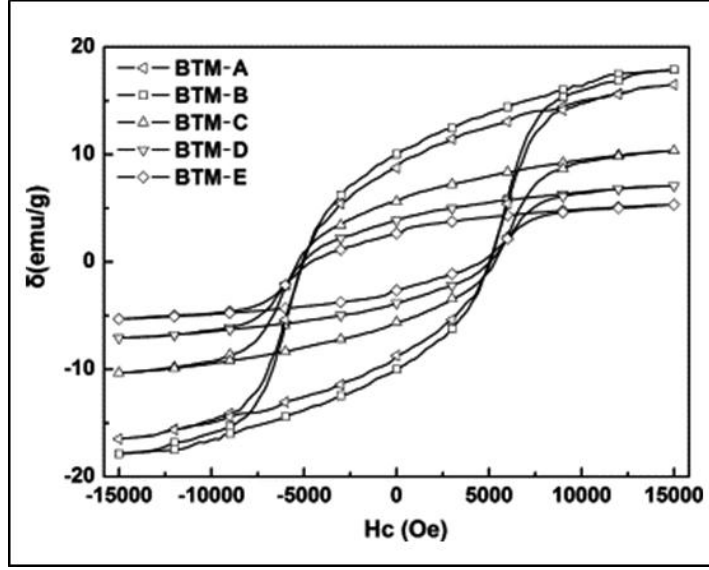


Şekil 1.7. $Ba_3Co_{1.3}Zn_{0.3}Cu_{0.4}Fe_{24}O_{41}$ hegzaferrit nanotozların farklı sıcaklıklardaki mıknatıslanma eğrileri (Caffarena vd., 2008)

Yumuşak özellik gösteren ferritlerin zorlayıcı mıknatıslanma değerleri oldukça düşüktür ($0.02 \text{ Oe} (=1.6 \text{ A/m})$ 'den küçük) (Cullity ve Graham, 2009). Yumuşak ferritlerin direnç değerleri yüksek olduğundan girdap akım kayıpları oldukça düşüktür. Dolayısıyla enerji kayıpları çok azdır. Bu özelliklerinden dolayı yüksek frekans uygulamalarında, RF transformatör çekirdeklerin yapımında kullanılmaya oldukça elverişlidirler.

1.3.2. Sert ferritler

Sert ferritler, yumuşak ferritlerin aksine yüksek zorlayıcı ve yüksek kalıcı mıknatıslık özelliği gösterirler. Stronsiyum ve baryum ferritler sert ferritlerden bazılarıdır. Sert özellik gösteren içi boş mikroküre (çekirdek)/titanyum (ara katman)/baryum ferrit (manyetik kabuk) örneğine ait hysteresis eğrisi Şekil 1.8'de verilmiştir (Mu vd., 2008).

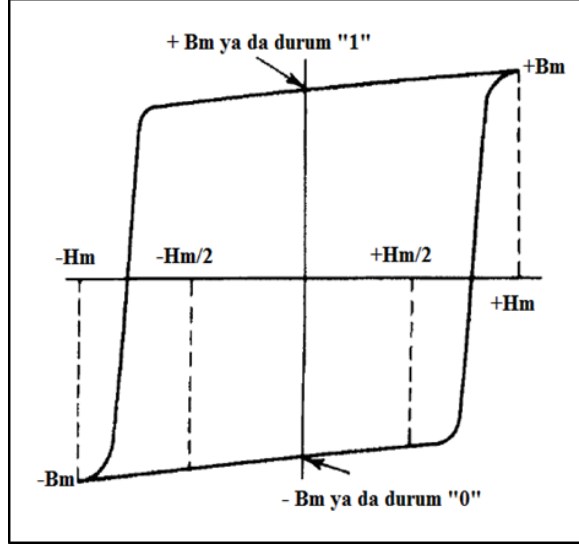


Şekil 1.8. İçi boş mikroküre (çekirdek)/titanyum (ara katman)/baryum ferrit (manyetik kabuk) örneklerin manyetizasyon eğrileri (Mu vd., 2008)

Sert ferritler korozyona karşı oldukça dayanıklıdırlar. Ucuz olarak üretilebildikleri için çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Buzdolabı magnetleri ve DC motor üretiminde, sensörlerin yapımında kullanılırlar.

1.3.3. Hafıza ferritler

Hafıza ferritler yüksek zorlayıcı mıknatıslanma değerlerine ve dikdörtgenel histeresise sahiptir. Hafıza aygıtların yapımında en çok kullanılan malzemeler magnezyum, mangan ve demir oksitlerdir. Hafıza ferrit bir malzemenin tipik histeresis davranışı Şekil 1.9'da verilmiştir (Goldman, 2006). Bu tip ferritler hafıza çekirdekler olarak sayısal mantık devrelerinde kullanılırlar. Hafıza ferrit malzemelerden yapılmış aygıtların en önemli özelliklerden biri işlemleri $\sim 1/2 - 5 \mu s$ gibi kısa bir sürede yapabiliyor olmalarıdır.



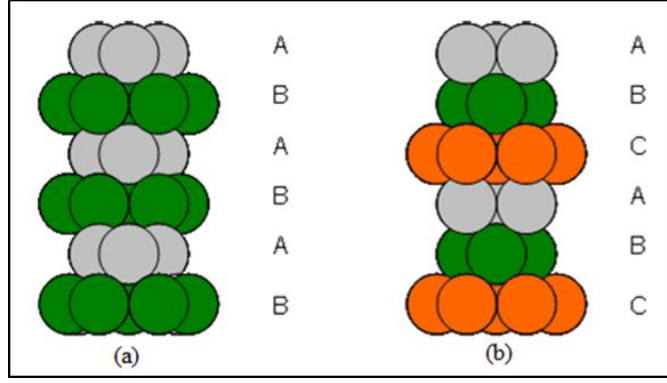
Şekil 1.9. Hafıza metalinin tipik histeresis davranışı. Zorlayıcı mıknatıslanmanın pozitif değeri mantık devrelerinde "1"e, negatif değeri "0" a karşılık gelir (Goldman, 2006).

1.3.4. Jiromanyetik etki ferritleri

Jiromanyetik etki ferritleri mikrodalga aygıtlarda kullanılmaktadır. Mikrodalga aygıtlarda soğurma kayıplarının az olması istenir. Bu nedenle düşük manyetik kayıp gösteren yüksek dirençli (10^9 ohm-cm) ferritler bu alanda kullanılmaya oldukça elverişlidir. Magnezyum-mangan sistemler, yitrium granat ve nikel ferritler bu alanda kullanılan malzemelerden bazılarıdır.

1.4. Ferritlerin Kristal Yapısı

Ferritler kristal yapılarına göre iki farklı türde sınıflandırılırlar. Bunlar kübik ve hegzagonal ferritlerdir. Ferritlerin kristal yapısını belirleyen en önemli etkenlerden birisi oksijen iyonlarının dizilimidir. Eğer oksijen iyonları ABCABCABC şeklinde bir dizilime sahipse kübik sıkı paket yapı, ABABAB şeklinde bir dizilime sahipse hegzagonal sıkı paket yapı oluşur. Kübik sıkı paket ve hegzagonal sıkı paket yapılar Şekil 1.10'da verilmiştir.



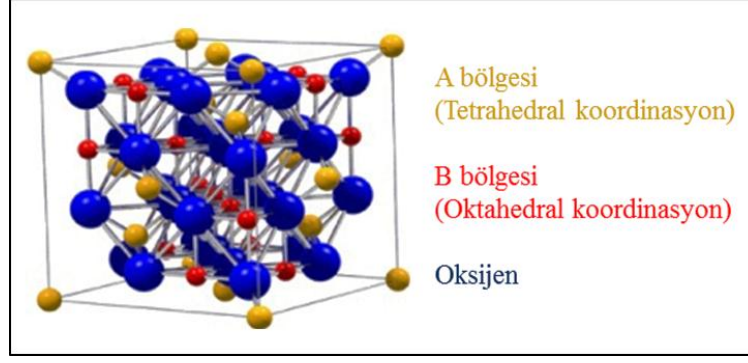
Şekil 1.10. (a) Kübik sıkı paket yapı (b) Hekzagonal sıkı paket yapı

Bu yapıda oksijen iyonlarının (anyonlar) yarıçapı metal iyonlarından (katyonlar) daha büyüktür. Artı yüklü metal iyonlarının eksi yüklü oksijen iyonları arasındaki boşluklara tercihli yerleşimiyle ferrit yapı oluşur.

1.4.1. Kübik ferritler

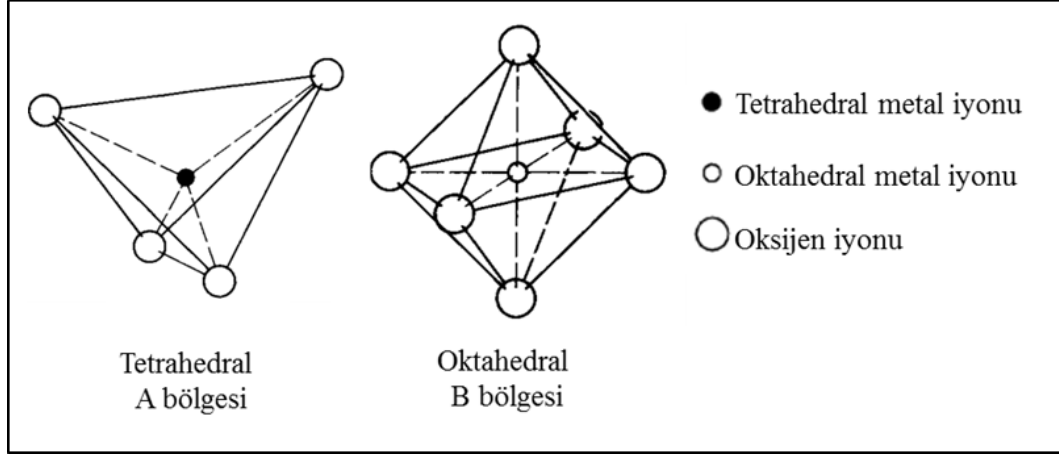
Kübik ferritler spinel yapıdadır ve “ferrospinel“ olarak adlandırılırlar. Mn, Ni, Fe, Co ferritler kübik yapıya sahiptir (Cullity ve Graham, 2009). Kristal yapıları mineral spinel yapıya ($MgAl_2O_4$) benzemektedir.

Kübik simetriye sahip spinel ferrit yapının birim hücresinde 8 adet MFe_2O_4 molekülü bulunur. Oksijen iyonları kübik sıkı paket yapısında dizilirler. Böylece 64 adet tetrahedral, 32 adet oktahedral boşluk oluşur. Metal iyonları yük dengesinin korunumu için tetrahedral boşluklardan sadece 8 tanesine yerleşirken, oktahedral boşluklardan da 16 tanesine yerleşir. Kübik spinel ferrit yapısı Şekil 1.11’de verilmiştir (Opel, 2012).



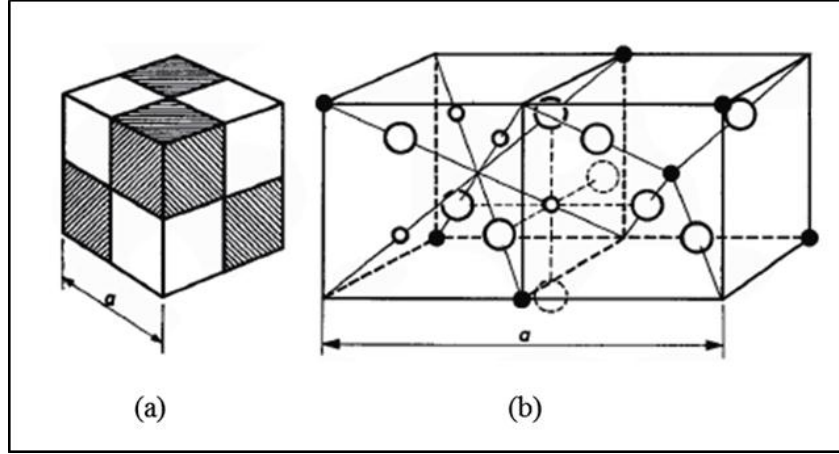
Şekil 1.11. Kübik spinel yapı (Opel, 2012)

Spinel yapıda, bir metal iyonu 4 ya da 6 adet oksijen iyonu tarafından çevrilmiştir. Yapıda iki alt örgü bulunmaktadır. Tetrahedral ve oktahedral alt örgüler Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12. Tetrahedral ve oktahedral yapı

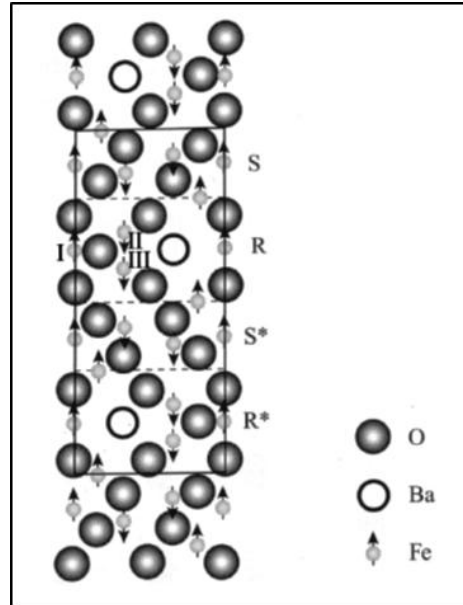
Birim hücrenin yapısını daha kolay bir şekilde anlamak için bir kenarı $a/2$ olan oktanlara (sekizlik) böldüğümüzü düşünelim. Her bir oktanda 4 adet oksijen iyonu bulunur. Spinel yapının temel bileşenini oktahedral bölgeye ait iyon ve bu iyonu çevreleyen oksijen iyonları ile diğer metal iyonları oluşturur. Birim hücre yapısı ve oktan yapı Şekil 1.13’de verilmiştir (Smit ve Wijn, 1959).



Şekil 1.13. (a) Spinel birim hücre yapısı (b) Komşu iki oktan (sekizlik) (Smit ve Wijn, 1959)

1.4.2. Hegzagonal ferritler

Hegzagonal kristal düzenlenimine sahip olan ferritler hegzaonal ferritler olarak adlandırılırlar. M, W, Y ve Z harfleri ile isimlendirilen dört farklı tipte hegzaonal ferrit vardır. Bunlardan M tipi $BaFe_{12}O_{19}$ ferrit yapısı Şekil 1.14’de verilmiştir (Spaldin, 2003).



Şekil 1.14. M tipi $BaFe_{12}O_{19}$ kristalinin yapısı (Spaldin, 2003)

Burada M spinel kübik ferritlerde olduğu gibi bir geçiş elementini ya da element grubunu temsil etmektedir. Hegzaonal ferritlerin kristal yapısı oldukça karmaşıktır. M tipi $BaFe_{12}O_{19}$ kristalinin birim hücresinde S (spinel), R (hekzagonal), S* ve R*

ile belirtilen dört farklı blok ve 10 adet oksijen tabakası bulunmaktadır. Ba^{+2} iyonları bu oksijen tabakaları arasında yer almaktadır (Zhang, 2006).

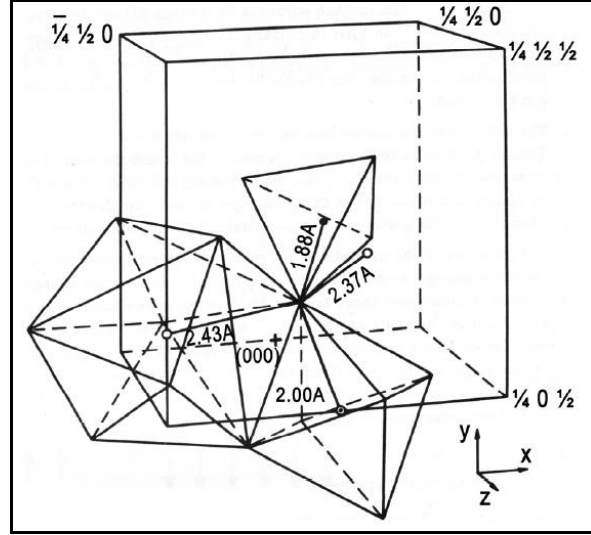
Hegzagonal ferritlerin manyetik düzenlenimleri de oldukça karmaşıktır. Örneğin M tipi hegzagonal ferritler 3 farklı örgü bölgesine sahiptir. S, S*, R ve R* bloklarında yer alan Fe^{+3} iyonlarının spin yönelimleri Çizelge 1.1’de verilmiştir (Spaldin, 2003).

Çizelge 1.1. S, S*, R ve R* bloklarında yer alan Fe^{+3} iyonlarının spin düzenlenimleri (Spaldin, 2003)

	Tetragonal	Oktahedral
S ve S*	↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↑
R ve R*	-	↑ ↑ ↑ ↓ ↓

1.4.3. Granatlar

Granatların genel formülü $M_3Fe_5O_{12}$ şeklindedir. Burada M, yitrium (Y), lantan (La) ve gadolonyum (Gd) gibi nadir toprak metal iyonunu göstermektedir. Granatların kübik birim hücresinde 160 adet atom bulunur. Bunlardan 96 tanesi O^{-2} iyonu, 64 tanesi metal iyonlarıdır. Granat yapıda 24 adet Y^{+3} iyonu dodekahedral (on iki yüzlü), 24 adet Fe^{+3} iyonu tetrahedral (dört yüzlü) ve 16 adet Fe^{+3} iyonu da oktahedral (sekiz yüzlü) bölgeleri oluşturmaktadır. Yitrium demir granata ait kristal yapısı Şekil 1.15’de verilmiştir (Aulock, 1965).



Şekil 1.15. YIG'in birim hücre yapısı: (○) tetragonal bölgedeki Fe⁺³ iyonlarını (●) oktahedral bölgedeki (0 ¼ ¾) koordinatlardaki Fe⁺³ iyonlarını, (○) dokahedral bölgedeki (0 ¼ ⅝) ve (0 ¼ ⅜) koordinatlardaki Y⁺³ iyonlarını göstermektedir (Aulock, 1965).

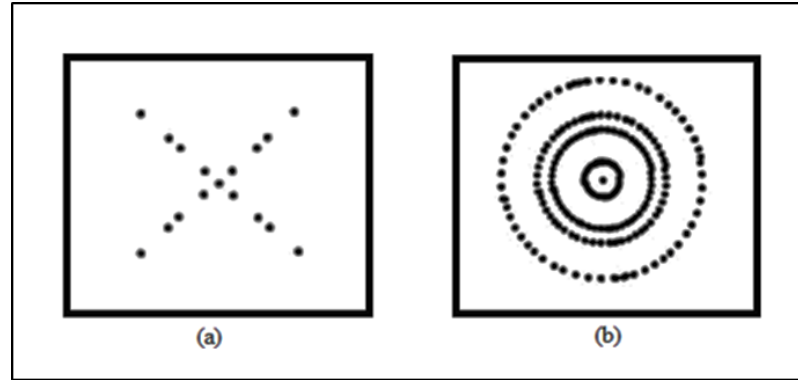
Yitrium demir granat yapısında Y⁺³ iyonları 4f elektronları bulundurmadığından dolayı bu iyonların manyetik momentleri yoktur. Tetrahedral bölgedeki Fe⁺³ iyonları ile oktahedral bölgedeki Fe⁺³ iyonları birbirlerine antiparalel biçimde dizilirler. Fe⁺³ iyonları arasında baskın olan bu antiferromanyetik değiş tokuş alan etkisi toplamda 5 μ_B değerinde net bir manyetik momente neden olur. Düşük sıcaklıklarda toplam mıknatıslanma yönü M⁺³ iyonlarınınki ile aynı olmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda M⁺³ iyonları paramanyetik bir davranış sergilemeye başlar. Farklı metal iyonlarının katkılanmasıyla farklı manyetik özellikler gösteren granat yapıları vardır. Örneğin skandiyum (Sc) elementinin katkılanması oktahedral bölgedeki mıknatıslanma değerini 1900 G'a kadar artırırken, alüminyum ya da galyum katkılanması tetragonal bölgedeki mıknatıslanma değerini 300 G' a kadar düşürür (Zhang, 2006).

1.5. Kristal Yapının Belirlenmesi

Kristal, atom veya atom gruplarının (molekül) uzayda periyodik ve sistematik bir şekilde dizilmesiyle meydana gelen yapıdır. Kristalografide kristal yapıya ait en basit birim (birim hücre) üzerine bir takım simetri işlemleri (dönme, yansıma, öteleme gibi) uygulanması sonucu üç boyutlu kristal sistemleri meydana gelir. Doğada 7 farklı kristal sistemine ait 14 farklı tipte Bravais kafesinin var olduğu Auguste Bravais (1850) tarafından bildirilmiştir.

Kristal yapının tayini x-ışınları kırınım deneyleri (XRD) (Laue yöntemi, döner kristal yöntemi, toz kırınımı yöntemi) ile yapılabilmektedir. XRD desenleri kullanılarak elementlerin kristal yapıları, kristal simetrisi, örgü yapıları, birim hücre yapısı, örgü düzlemleri, ters örgü yapısı ve Miller indisleri belirlenebilir. Üretilen örneklerin kırınım desenlerine ait karakteristik pikler, standart kırınım desenleri ile karşılaştırılarak ve çeşitli bilgisayar programları kullanılarak örneklerin kristal yapı tayini yapılmaktadır.

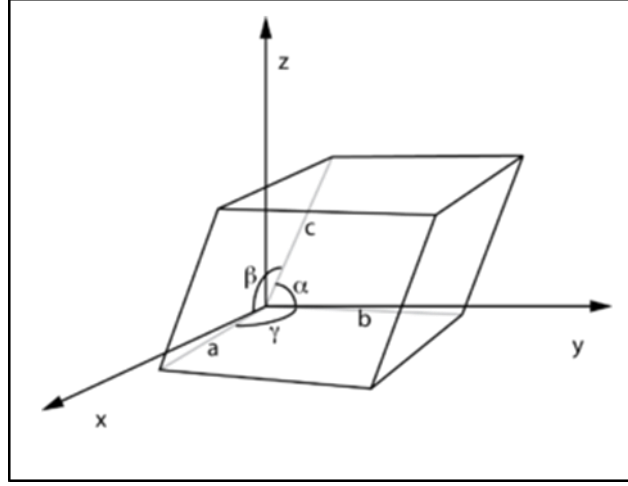
Kristalografide kristal yapılar x-ışınları kırınımın deseninden başka elektron ve nötron kırınım desenlerinden de tayin edilebilir. Elektron kırınımında kristal yüzeyinden saçılan elektronlar kristal yapısına göre bir desen oluştururlar. Bu desen elektron kırınım desenidir. Elektron demeti tek kristal yapıya sahip bir örnekten geçiyorsa elektron kırınım deseninde noktalar, polikristal yapıya sahip bir örnekten geçiyorsa eşmerkezli halkalar oluşur. Amorf kristallerde atomlar belirli bir dizilime sahip olmadıklarından bu yapılara ait kırınım desenlerinde ise sadece puslu halkalar oluşur. Farklı yapıdaki kristallere ait elektron kırınım desenleri Şekil 1.16'da verilmiştir.



Şekil 1.16. (a) Tek kristal yapısı ve (b) Polikristal yapısının elektron kırınım deseni

1.6. Örgü Parametreleri ve Birim Hücre Hacminin Hesaplanması

Atom veya atom gruplarının uzayda buldukları yerleri bir nokta ile gösterdiğimizizi düşünelim. Periyodik olarak dizilmiş olan bu noktalar dizisi kristal örgüsünü oluşturur. Üç boyutta kristal örgüsü a,b,c örgü sabitleri ile bunlar arasında kalan α, β, γ açılarıyla tanımlanır. Üç boyutlu kristal yapı Şekil 1.17'de verilmiştir.



Şekil 1.17. Üç boyutlu kristal yapı

Bragg yasasına göre kristal düzlemleri arasındaki mesafe $\lambda \leq 2d$ koşulunu sağlamak üzere,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

eşitliğinden faydalanılarak hesaplanabilir. Burada θ ; yansıma açısı ve λ ; incelenmek istenen örnek üzerine gönderilen x-ışınının dalga boyudur.

X-ışınları kırınım deseninde piklerin hangi yansıma düzlemine karşılık geldiği bilindiğine göre, incelenmek istenen kristale ait örgü parametreleri kristal yapısı göz önüne alınarak kolayca hesaplanabilir. Farklı kristal sistemlerinde örgü düzlemleri arası mesafenin (d_{hkl}) Miller indislerine göre ve örgü parametreleri cinsinden ifadesi Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Farklı kristal sistemlerinde örgü düzlemleri arası mesafenin (d_{hkl}) miller indisleri ve örgü parametreleri cinsinden ifadesi

Kristal Yapı	d_{hkl}
Kübik	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorombik	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Çizelge 1.2. (devam)

Hekzagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoklinik	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
Trigonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\alpha^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$

Örgü parametreleri bilinen kübik yapıdaki bir kristalin birim hücre hacmi ise,

$$V = a^3 \quad (1.2)$$

eşitliği ile kolayca hesaplanabilmektedir.

1.7. Parçacık Boyutlarının Belirlenmesi

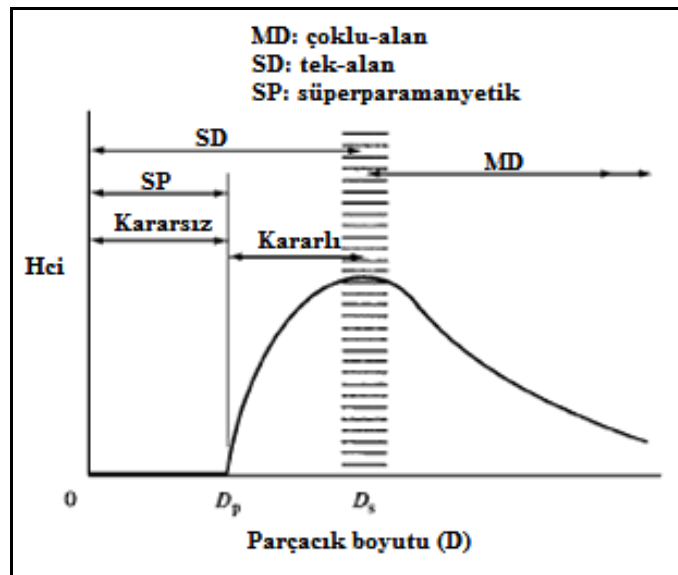
Sentezlenen bir örneğin yapısal karakterizasyonunda en önemli aşamalardan birisi parçacık boyutlarının belirlenmesidir. Bilindiği üzere parçacık boyutları örneklerin özelliklerinin (elektrik, optik, manyetik gibi) belirlenmesinde rol oynayan en önemli etkenlerden birisidir. Nano mertebelerdeki parçacık boyutları geçirimli elektron mikroskobu ile direkt olarak ölçülebildiği gibi, x-ışınlarından elde edilen kırınım verileri yardımıyla da hesaplanabilir. Boyut hesaplamaları, x-ışınları kırınım verilerinden Scherrer eşitliği kullanılarak yapılır. Scherrer eşitliği,

$$D = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (1.3)$$

ile ifade edilir. Bu eşitlikte K; saçıcı yüzeyin geometrisine bağlı boyutsuz bir sabittir ve değeri 0,89-1 arasında değişir. λ ; kullanılan x-ışınının dalga boyu, B; θ Bragg açısı değerine karşılık gelen pikin yarı genişliğidir.

1.8. Manyetik Düzenlenme

Parçacıkların manyetik özellikleri birçok parametreye bağlı olarak değişebilmektedir. Bu parametrelerden birisi de parçacık boyutudur. Bir malzemenin doyum mıknatıslanma (M_s) değeri parçacık büyüklüğünden bağımsızken (yüzeyde bulunan atomların sayısı örnek içerisindeki toplam atom sayısı ile kıyaslanabilir hale gelene dek), zorlayıcı mıknatıslanma (H_c) değeri parçacık boyutu değiştiğinde büyük farklılıklar göstermektedir. Parçacık büyüklüğü, kritik bir değere (D_c) ulaştığında tek bölge yapı elde edilir. Tek bölge yapıdaki parçacıklar belli boyutlarda yüksek zorlayıcı mıknatıslanma değerleri gösterebilmektedir. Zorlayıcı mıknatıslanma değerinin parçacık boyutu ile değişimi Şekil 1.18’de verilmiştir (Cullity ve Graham, 2009).



Şekil 1.18. Zorlayıcı mıknatıslanma değerinin parçacık boyutuyla değişimi (Cullity ve Graham, 2009)

Eğer parçacıklar tek bölge yapıdaysa örneği oluşturan tüm parçacıkların manyetik momentleri aynı yöndedir. Tek bir parçacığa ait manyetik momentin büyüklüğü,

$$\mu = VM_s \quad (1.4)$$

ile ifade edilir. Burada M_s doyum mıknatıslanmasını, V parçacıkların hacmini göstermektedir. Parçacıkların tek bölge özellik gösterdiği boyut aralığı oldukça sınırlıdır. Bu aralığın alt limitindeki değerlerde parçacıklar süperparamanyetik

özellik gösterirken, üst limit değerlerinde çoklu bölge yapılarına geçiş başlar. Tek bölge yapıdaki parçacıkların histeresis davranışları Stoner-Wolfarth modeli ile açıklanmaktadır (Stoner ve Wolfarth, 1948).

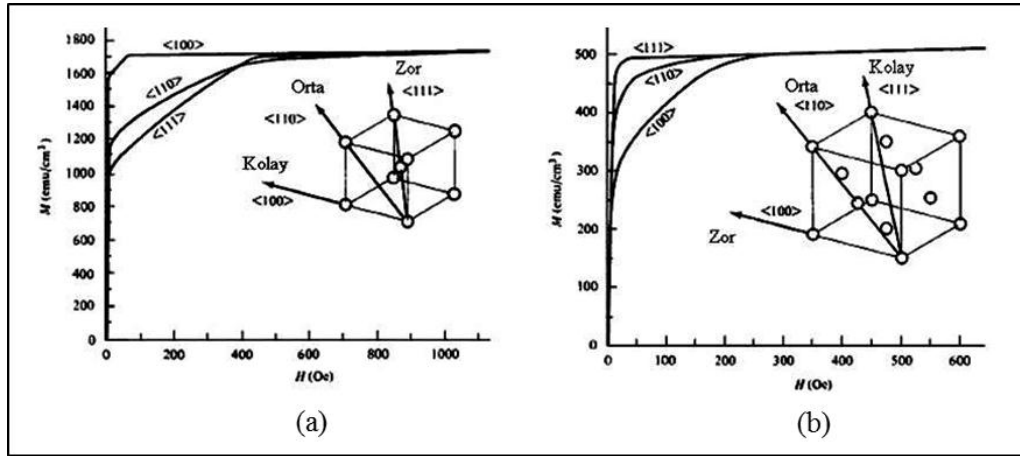
Şekil 1.18'de görüldüğü üzere parçacık boyutu D_s den küçük değerlere ulaştığında zorlayıcı mıknatıslanma değeri azalmakta ve D_p değerinde sıfır olmaktadır. Bu bölgede parçacıklar süperparamanyetik özellik gösterirler. Bu durumda parçacıkların manyetik özelliklerini belirleyen etkiler ısısal etkiler, parçacık Şekil anizotropi ve manyetokristal anizotropi (kristal anizotropisi) etkileridir.

Manyetokristal anizotropisi parçacıkların kendiliğinden mıknatıslanma yönünü kristal kolay eksen yönünde tutmaya çalışan etkidir. H_k ile gösterilir. Başka bir deyişle tek bölge içerisindeki spin yönelimlerini kolay eksen yönünden farklı bir yöne değiştirmek için gerekli olan enerji değeridir. Tek bölge içerisindeki spinlerin herhangi bir dış etki olmadığında kolay eksen yönünde bulunmasını sağlayan şey spin-yörünge, spin-örgü ve örgü-yörünge çiftlenim etkileridir. Bunlardan spin-örgü, spin-yörünge çiftlenim etkileri çok zayıftır. Bir dış alan uygulandığında elektron spinini yön değiştirmeye zorlanırken spin-yörünge çiftlenmesi nedeniyle açılmal yörünge bileşeni de aynı zorlu yönelim etkisine maruz kalır. Manyetokristal anizotropi enerjisi simetriktir. Yani kristal içerisinde her yerde aynıdır. Tüm metallerde anizotropi enerjisi sıcaklığın artmasıyla birlikte etkisini kaybetmeye başlar. Yani spin yönelimleri ısısal etkiler nedeniyle yön değiştirmeye zorlanır. Curie sıcaklığı civarında ise tercihli bir yönelim olmadığından anizotropi enerjisi etkileri etkisini tamamen yitirir.

1.9. Kübik Kristallerde Anizotropi Enerjisi

Kübik bir kristal farklı kristalografik yönelimlere sahiptir. Kristale bir dış manyetik alan uygulandığında her bir yönelimdeki atomların doyum mıknatıslanma değerleri de birbirinden farklı olur. Kristalde doyum mıknatıslanma değerine düşük alanlarda ulaşılabilen yönelim kolay eksen olarak adlandırılır. Kolay eksen yönü her element için farklıdır. Demir için bu yön $\langle 100 \rangle$, nikel için $\langle 111 \rangle$ yönleridir. Kübik ferritler için kolay eksen kobalt ferrit dışındakiler için $\langle 111 \rangle$ yönündedir. Kobalt ferrit için ise kolay eksen $\langle 100 \rangle$ yönündedir. Tek kristal demir ve nikel için farklı

yönelimlerdeki eksenlere ait mıknatıslanma eğrileri Şekil 1.19’da verilmiştir (Cullity ve Graham, 2009).



Şekil 1.19. (a) Tek kristal demir (b) Nikel’in mıknatıslanma eğrileri (Cullity ve Graham, 2009)

Stoner-Wohlfahrt modeline göre tek bölme ve tekeksenli parçacıkların anizotropi enerjisi,

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (1.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada K anizotropi sabiti, θ doyum mıknatıslanması (M_s) ile kolay eksen arasındaki açıyı göstermektedir. Bu eşitliğe göre parçacık boyutları yeteri kadar küçük olduğunda anizotropi enerji değerinin de çok küçük olacağı açıkça görülmektedir. Bu durumda ısısal enerji dalgalanmaları anizotropi enerjisinden daha baskın hale gelecek ve parçacıkların kendiliğinden mıknatıslanma yönleri kolay eksen yönünden sapacaktır. Eğer anizotropi enerjisi sıfır ise her bir parçacık keyfi bir yönlenime sahip olacak ve bu durumda paramanyetik davranışlar açığa çıkacaktır. Fakat yapılan deneysel çalışmalar her bir parçacığın tek başına paramanyetik bir atom gibi davrandığı bu durumda bile bir manyetik düzenlenmenin varlığına işaret eder. Süperparamanyetik düzenlenim olarak adlandırılan bu durumda histeresis gözlemlenmez. Dolayısıyla zorlayıcı ve kalıcı mıknatıslanma değerleri sıfırdır. Eğer K sıfırdan farklı ise (yani parçacıklar arası etkileşimler göz önüne alındığında) her hangi bir dış etki olmaksızın tüm parçacıkların manyetik momentleri kolay eksen yönünde yönlenecek ve bu durumda kuantum teoriler geçerli olacaktır.

Başlangıç mıknatıslanma değeri M_i olan bir örneğin manyetik davranışının, ısısal etkiler ve dış manyetik alan etkileri ile nasıl değiştiğine bakalım. Dış manyetik alan $t=0$ anında kapatıldığında ısısal etkiler örneğin mıknatıslanma değerinde bir azalmaya neden olacaktır. Mıknatıslanma değerinin zamanla azalması,

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{M}{\tau} \quad (1.6)$$

eşitliğiyle ifade edilir.

Burada τ rahatlama zamanı olarak adlandırılır. Rahatlama zamanı kalıcı mıknatıslanma (M_r) değerinin başlangıç değerinin $1/e$ ya da %37 değerine kadar düşmesi için gerekli olan zamandır (Başlangıçta $M_i = M_s$ parçacığın mıknatıslanma değerinin doyumda olduğu kabul edilir.). Kalıcı mıknatıslanma değerinin zamanla azalması,

$$M_r = M_i e^{-t/\tau} \quad (1.7)$$

şeklinde de ifade edilir.

Rahatlama zamanı sıcaklığa ve parçacık boyutuna bağlı olarak değişir. Termal etkiler manyetik parçacıkların denge durumlarını bozar ve bu etkiler histeresis eğrilerine de yansır. Kalıcı mıknatıslık özelliği gösteren malzemeler bir dış alan etkisi ile doyuma ulaştıktan sonra denge durumuna gelene kadar mıknatıslanma ve zorlayıcı mıknatıslanma özelliklerinin bir kısmını kaybederler.

Zorlayıcı mıknatıslanma değerindeki azalma uygulanan manyetik alanın zamanla değişim oranına (dH/dt) bağlıdır. Bu değişim kalıcı mıknatısların kararlılık sürelerini belirler. Süperparamanyetik özellik gösteren parçacıkların kararlılıkları da milyonlarca yılı bulabilir. Zamandan bağımsız zorlayıcı mıknatıslanma değerindeki azalmada manyetik anizotropi enerji bariyeri önemli bir etkidir.

Isısal uyarımlar sonucu manyetik özelliklerin zamana bağımlı değişimlerinde görülen etkiler ise Arrhenius ve Neel-Brown yaklaşımları altında yapılır ve rahatlama zamanı,

$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/KT} \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada f_0 frekans faktörü olarak adlandırılır ve dış alana bağımlılığı çok zayıf olduğundan bir sabit olarak alınır. Değeri 10^9 saniye⁻¹ dir.

Burada rahatlama zamanının sıcaklığın ve parçacık hacminin bir fonksiyonu olduğu açıkça görülmektedir. Örneğin 68 Å çapındaki küresel kobalt parçacıkların oda sıcaklığındaki rahatlama süresi 0.1 s olarak hesaplanmıştır. Bu süre sonunda termal dengeye ulaşıldığında parçacıkların kalıcı mıknatıslanma değerleri $M_r=0$ olarak ölçülmüştür. Yani parçacıklar süperparamanyetik özelliktedirler. Parçacık boyutu arttırılarak 90 Å seçildiğinde ise rahatlama süresi 3.2×10^9 s olarak hesaplanmıştır. Bu durumda parçacıklar oldukça kararlı yapıdadırlar ve kalıcı mıknatıslanma değerleri neredeyse başlangıç değerine eşittir. Bu da bu parçacıkların kararlı yapısını milyonlarca yıl koruyabileceği anlamına gelmektedir.

Örneğin dış bir manyetik alan etkisi altındaki manyetik davranışı daha farklı olacaktır. Kolay eksen yönü +z olan tekeksenli bir örneğe -z yönünde bir manyetik alan uygulandığını düşünelim. Bu manyetik alan etkisiyle örneğin toplam mıknatıslanma yönü değişmeye başlayacaktır. Bu durumda toplam enerji,

$$E = V(K \sin^2 \theta + HM_s \cos \theta) \quad (1.9)$$

şeklinde ifade edilir. Toplam enerjinin maksimum ve minimum değerleri göz önünde bulundurularak bu enerji değerinin zorlayıcı mıknatıslanma cinsinden ifadesi,

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{HM_s}{2K} \right)^2 = 25kT \quad (1.10)$$

şeklindedir. Bu ifade anizotropi enerjisinin uygulanan dış manyetik alan ile değiştirilebileceğini göstermektedir. Yani dış manyetik alanın şiddeti azaltıldığında enerji değeri de azalacaktır. Dp'den daha büyük boyutlardaki parçacıklar için rahatlama süresinin 100 s olamayacağı açıktır. Fakat bir dış alan uygulanarak enerji bariyer değerinin 25 kT olması sağlanabilir. İşte enerji bariyerinin 25kT olduğu bu alan değeri zorlayıcı alan değerine (H_{ci}) eşittir.

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H_{ci} M_s}{2K} \right)^2 = 25kT \quad (1.11)$$

Buradan H_{ci} için,

$$H_{ci} = H_{ci,0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right) \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Burada $H_{ci,0}$ $T = 0K$ değerindeki zorlayıcı mıknatıslanma değeri ve T_B bloklama sıcaklığıdır. (1.12) no'lu eşitlik sabit bir büyüklükteki parçacıkların zorlayıcı mıknatıslanma değerlerinin T_B sıcaklığında sıfır olacağını söyler. Bloklama sıcaklığı tüm manyetik anizotropi enerji bariyerinin ısısal dalgalanmalar tarafından baskılandığı sıcaklık değeri olarak tanımlanır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Örneklerin Hazırlanması

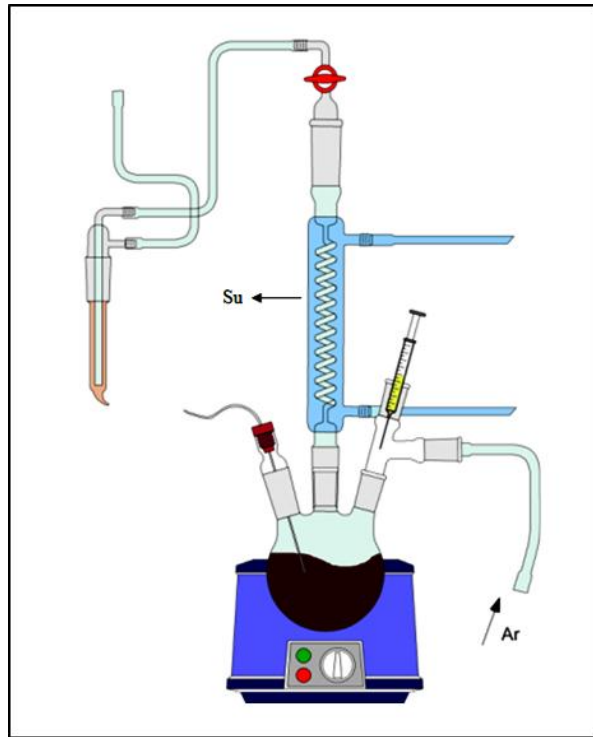
Nanoboyuttaki yapıların üretimi için genel olarak kabul edilen iki farklı yaklaşım vardır. “Yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” olarak adlandırılan bu yaklaşımlar ilk kez 1989 yılında Foresight Enstitüsü tarafından nanoteknoloji alanında kullanılmaya başlandı . Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dayalı olan üretim yöntemlerinde malzemenin bir dış etki (kimyasal ve/veya mekanik) ile küçük parçalara ayrılması sağlanır. Bu yaklaşımın uygulandığı yöntemler; kesme, öğütme, fotolitografi gibi malzemenin istenilen özelliklerde (belirli boyutlarda ya da şekillerde) elde edilmesini sağlayan teknikleri içermektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayanan üretim yöntemlerinde ise atomik ya da moleküler boyutlardaki yapıların biraraya getirilmesiyle nanoboyutlu yapının oluşumu amaçlanmaktadır. Sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, gaz fazdan yoğunlaştırma gibi yöntemler bu tip yaklaşıma örnek olarak verilebilir. Bu yaklaşımlar altında nano boyutlu malzemelerin üretilmesinde kullanılan daha birçok farklı yöntem vardır. Bu yöntemler gaz, sıvı ve katı fazdan üretim olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir. Fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, inert (reaksiyona girmeyen) gaz yoğunlaştırma, yanma ısıl püskürtme, kriyojenik eritme, plazma ark oluşturma yöntemleri gaz fazdan üretim yöntemlerine örnek olarak verilebilir. Kimyasal ıslak yöntem, sol-jel, sıvı faz lazerle eritme, elektriksel yoğunlaştırma yöntemleri sıvı fazdan üretim yöntemlerine örnek olarak verilebilir. Kimyasal-mekaniksel yöntemler, aşındırma, öğütme, mekanik alaşımlama yöntemleri katı fazdan üretim yöntemlerine örnek olarak verilebilir.

Bu tez çalışmasında, CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 örneklerin üretimi için kimyasal bir üretim yöntemi olan yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyon yöntemi seçilmiştir. Daha sonra üretilen örneklerin yapısal ve manyetik analizleri yapılmıştır.

2.2. Yüksek Sıcaklık Çözelti Faz Reaksiyonu

Yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu yöntemi, kimyasal üretim yöntemidir. Maliyetinin düşük olması, reaksiyon sırasında parçacık boyutlarının kontrol edilebilirliği ve tek dağılımlı parçacıkların elde edilebilir olması gibi avantajlardan dolayı tercih edilmektedir.

Bu çalışmada CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 nanoparçacıklarının sentezi Almanya'nın Duisburg-Essen Üniversitesi Kimya Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Örneklerin sentezinde kullanılan deney düzeneği Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu deney düzeneği (Angelakeris vd., 2012)

2.2.1 CoFe_2O_4 nanoparçacıkların sentezi

CoFe_2O_4 nanoparçacıkların sentezinde ~ 0,48 g kobalt (II) asetat tetrahidrat, ~ 1,5 g demir asetilasetonat, ~ 10 ml oleik asit ve ~ 20 ml 1-oktadekan üç boyunlu beher içerisinde karıştırılarak bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde, reaksiyona girmeyen azot ve argon gazları varlığında ve soğutucu altında 370 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan parçacıkların çökmesini sağlamak ve birleşmelerini engellemek için birkaç kez uygulanan santrifüj işleminden

sonra parçacıklar süzölmüş, aseton ile yıkanarak temizlenmiş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2.2. MnFe₂O₄ nanoparçacıkların sentezi

MnFe₂O₄ nanoparçacıkların üretimi için CoFe₂O₄ nanoparçacıkların üretim süreci aynı sırada takip edilmiş, fakat bu süreçte *kobalt (II) asetat tetrahidrat* kimyasalı yerine *mangan (II) asetat tetrahidrat* kullanılmıştır.

2.3. Yapısal Analiz Teknikleri

Bu tez çalışmasında üretilen örneklerin yapısal özellikleri x-ışınları kırınım yöntemi, geçirimli elektron mikroskobu, enerji dağınlımlı x-ışınları spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

2.3.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)

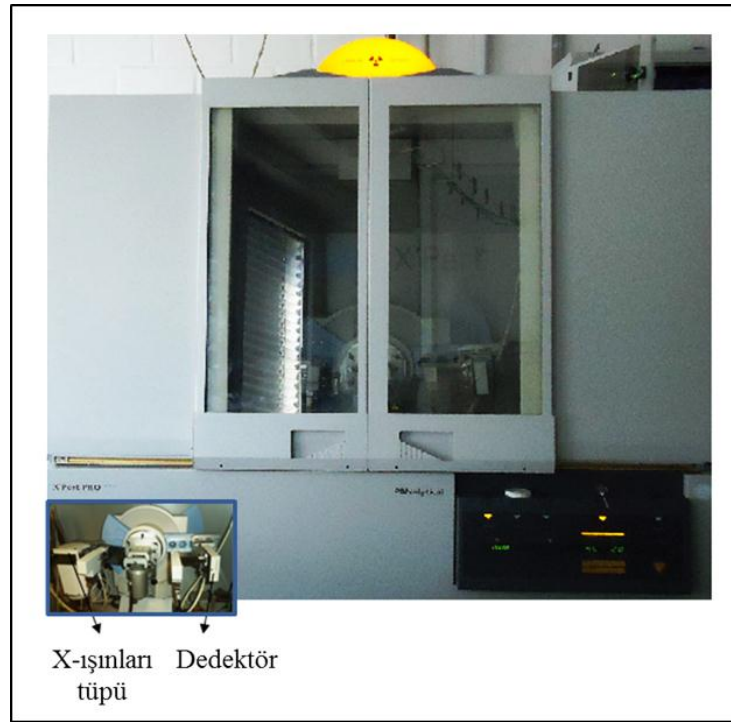
Kristal yapı karakterizasyonlarında sıkça kullanılan tekniklerden birisi x-ışınları toz kırınımıdır. Bir x-ışını kırınım cihazı x-ışını tüpü, monokromatör ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur.

X-ışınları kırınım ölçümlerinde tek dalga boyuna sahip bir x-ışını demeti kullanılır. X-ışınları tüpünde yüksek enerjili elektronların hedef bir metal (yüksek saflıkta bakır gibi) yüzeye çarpmasıyla üretilen x-ışınları demeti özel yarıklardan geçerek paralel hale getirilir ve örnek üzerine odaklanır. Örnek üzerinden kırınıma uğrayan x-ışınları yine bir takım aralıklardan geçerek dedektöre ulaşır. Sonuçta kırınım açısına (2θ) karşılık kırınım yoğunluğunu (I) gösteren bir spektrum elde edilir. Bu spektrum incelenmek istenen örneğin parmak izi gibidir. Kırınım desenindeki her bir pik bir kristalografik düzleme karşılık gelir. Ayrıca üretilen malzemenin örgü parametreleri, parçacık boyutları hesaplanarak kristal yapısı belirlenebilir.

Bu çalışmada ortalama kristalit boyutu parçacık boyutu olarak ifade edilmiştir. Çünkü Scherrer eşitliği 100-200 nm boyut aralığında bulunan bulunan parçacıkların kristalit boyut hesabında uygulanabilir olup, çalışmada sentezlenen nano

boyutlardaki örneklerin elde edilen boyut aralıklarında kristalit boyutu ortalama parçacık boyutlarına eşittir.

Bu tez çalışmasında üretilen örneklerin x-ışınları kırınım ölçümleri Duisburg Essen Üniversitesi Deneysel Fizik Laboratuvar'ında bulunan Philips marka X-Pert modeli x-ışını kırınım cihazı ile oda sıcaklığında $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$ aralığında $0,004^{\circ}$ adım boyu ile $0,04$ derece/dak tarama hızında yapılmıştır. Kullanılan cihaza ait bir fotoğraf Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Philips marka X-Pert model x-ışını kırınım cihazı

2.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Elektron mikroskopları ışık mikroskoplarına oranla çok yüksek büyütme ve çözünürlüklerde görüntü elde edilmesini sağlar. Elektron mikroskoplarında aydınlatma için elektronlar kullanılır. Elektronun dalga boyu görünür ışığın dalga boyundan yaklaşık olarak 10.000 kez daha küçüktür. Bu yüzden elektron mikroskoplarının çözünürlüğü çok yüksektir. Elektron mikroskoplarında $0,1$ nm hassasiyetinde çözünürlük değerlerine ulaşılabilir. Elektron mikroskopları incelenmek istenen örneğin topografyası, morfolojisi, element bileşenleri ve kristal yapısı ile ilgili bilgi verir. Bir elektron kaynağından elde edilen elektronlar pozitif

elektrik potansiyel altında hızlandırılırlar. Metal açıklıklar ve manyetik lensler yardımıyla tek dalga boylu elektron demeti elde edilir ve yine manyetik lensler yardımıyla örnek üzerine odaklanır. Elektron demeti ile örnek atomları arasındaki etkileşimler algılanarak görüntüye dönüştürülür. Genel olarak iki tür elektron mikroskobu vardır: Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM). Geçirimli elektron mikroskopisi, incelenecek örnek atomları ile örnek üzerine gönderilen yüksek enerjili elektronların etkileşimlerine dayanan bir görüntüleme tekniğidir. Mikroskop temel olarak vakum sistemi, elektron kaynağı, elektron hızlandırıcısı, örnek kızıağı, elektromanyetik lensler ve floresan ekrandan oluşur.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen örneklerin görüntüleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi'nde, JEOL JEM 2100F marka yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile alınmıştır. Kullanılan cihaza ait bir fotoğraf Şekil 2.3'de verilmiştir.

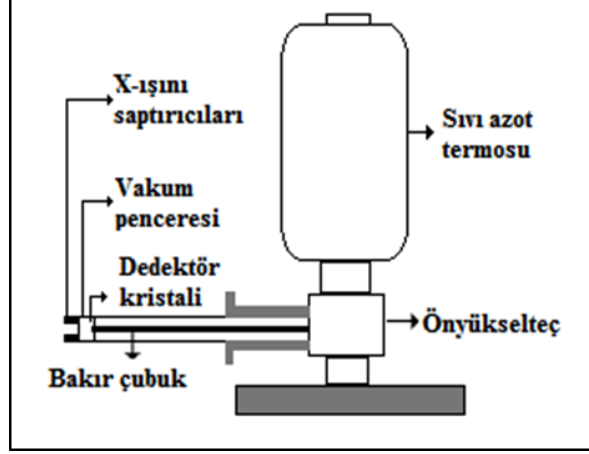


Şekil 2.3. JEOL JEM 2100F marka yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu

2.3.3. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS)

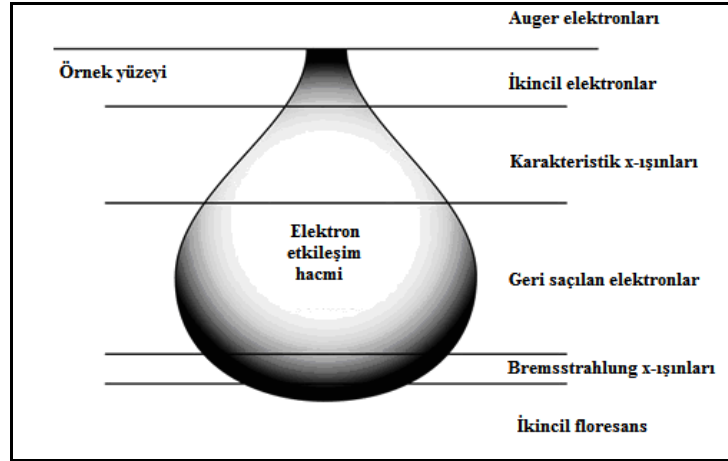
EDS bir örneğin içerisinde bulunan elementleri ve element miktarını belirlememize yarayan bir analiz yöntemidir. EDS ölçüm sistemi elektron mikroskopları (SEM ya

da TEM gibi) ile bütünleştirilmiş bir sistemdir. Bu bütünleşik sistem bir x-ışınları dedektörünün elektron mikroskobuna entegre edilmesiyle oluşur. Şekil 2.4’de tipik bir x-ışını dedektörünün yapısı görülmektedir (Garratt-Reed ve Bell, 2005).



Şekil 2.4. X-ışını dedektörü

Elektron demetinin örnek yüzeyine ulaştıktan sonra örnek atomları ile yüzeye gönderilen elektronlar arasında birçok etkileşme (elektron-elektron, çekirdek-elektron) meydana gelir. Etkileşmeler sonucu açığa çıkan farklı ışınlar Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Örnek ile örnek yüzeyine gönderilen elektronların etkileşmesi

EDS ölçümlerinde tüm bu etkileşimler sonucu açığa çıkan ışınlar ölçümün doğruluk ve hassasiyetini önemli ölçüde belirler. EDS ölçümünde katı bir örneğin elektron demeti ile bombardıman edilmesi sonucunda örnekten salınan x-ışınları kullanılır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen örneklerin EDS analizleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi'nde bulunan, JEOL JEM 2100F marka yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobuna bağlı Oxford EDS sistemi ile yapılmıştır.

2.4. Manyetik Analiz Teknikleri

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen örneklerin manyetik özellikleri manyetik özellik ölçüm sistemi kullanılarak belirlenmiştir. 50 Oe alan altında sıfır alan soğutma (ZFC), alanlı soğutma (FC) ve alanlı ısıtma (FH) yapılarak $5K \leq T \leq 300K$ sıcaklık aralığında sıcaklığa (T) karşı mıknatısla nma (M) ve $-5T \leq H \leq +5T$ manyetik alan aralığında manyetik alana (H) karşı mıknatıslanma (M) ölçümleri yapılmıştır.

2.4.1. Manyetik Özellik Ölçüm Sistemi (MPMS)

Manyetik Özellik Ölçüm Sistemi (MPMS) örnek içerisindeki çok zayıf manyetik alanları çok hassas bir şekilde ölçmeye yarayan entegre sistemlerdir. MPMS temel olarak sıcaklık kontrol sistemi, örnek alanı, mıknatıs kontrol sistemi, süperiletken SQUID yükseltici sistem ve bilgisayar işletim sistemi olmak üzere beş farklı alt sistemden oluşmaktadır. MPMS sistemlerde SQUID sensörler, mıknatıslar ve algılama bobinleri süperiletken özellik gösteren malzemelerden (niyobyum ve germanyum alaşım (Nb_3Ge) malzemeler gibi) yapılmaktadır.

SQUID sensörler manyetik alanları çok hassas bir şekilde ölçmemizi sağlar. Bu sensörler örneğin manyetik alanını direkt olarak ölçmezler. MPMS ölçüm sistemlerinde örnek haznesinin hemen dışında, süperiletken mıknatısların tam ortasında süperiletken algılama bobinleri yer alır. Örnek bobinler arasında hareket ettiğinde algılama bobinleri içerisindeki manyetik akı ve dolayısıyla da süperiletken kapalı devre üzerindeki sürekli akım değerlerinde bir değişim gözlemlenir. Burada örneğin manyetik momenti ile orantılı olarak indüklenen bu akım SQUID'te akım-voltaj çeviriciler yardımıyla voltaj sinyaline dönüştürülür. Elde edilen bu SQUID

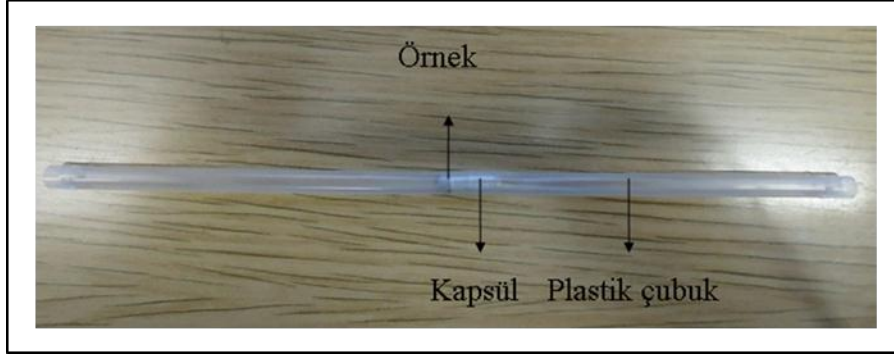
çıkış voltajı örneğin manyetik özelliklerini belirleyen bilgiyi taşır. Bu sistemler kütlesi ve manyetik alınganlığı bilinen metal malzemeler kullanılarak kalibre edilir.

Bu tez çalışmasında kimyasal yöntemle hazırlanmış örneklerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi için gerekli ölçümler Duisburg Essen Üniversitesi Deneysel Fizik Laboratuvarları'nda bulunan Quantum Design marka Manyetik Özellikler Ölçüm Sistemi ile yapılmıştır. Bu ölçüm sistemiyle $-5T \leq H \leq +5T$ manyetik alan ve $2K \leq T \leq 400K$ sıcaklık aralığında farklı modlarda ölçümler yapılabilmektedir. Sıcaklık kontrolü kapalı çevrim helyum ile sağlanmaktadır. Kullanılan ölçüm sistemi Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Manyetik Ölçüm Sistemi

CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 örnekler Metler H33AR marka 0,1 mg duyarlılığa sahip hassas terazi ile tartılmış ve Şekil 2.7'de görüldüğü gibi ölçüm için hazırlanmıştır.



Şekil 2.7. Manyetik ölçüm için hazırlanmış örnekler

3. BULGULAR VE İRDELEME

3.1. Yapısal Analiz Ölçümleri

Bu tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu yöntemiyle sentezlenen CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 örneklerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde x-ışınları kırınımı, geçirimli elektron mikroskobu yöntemleri ve element bileşenlerinin belirlenmesinde enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

X-ışınları kırınım verileri kullanılarak örneklerin kristal yapıları tanımlanmış, kristal düzlemleri belirlenmiş, düzlemler arası mesafeler, örgü parametreleri, birim hücre hacimleri ve ortalama parçacık boyutları hesaplanmıştır.

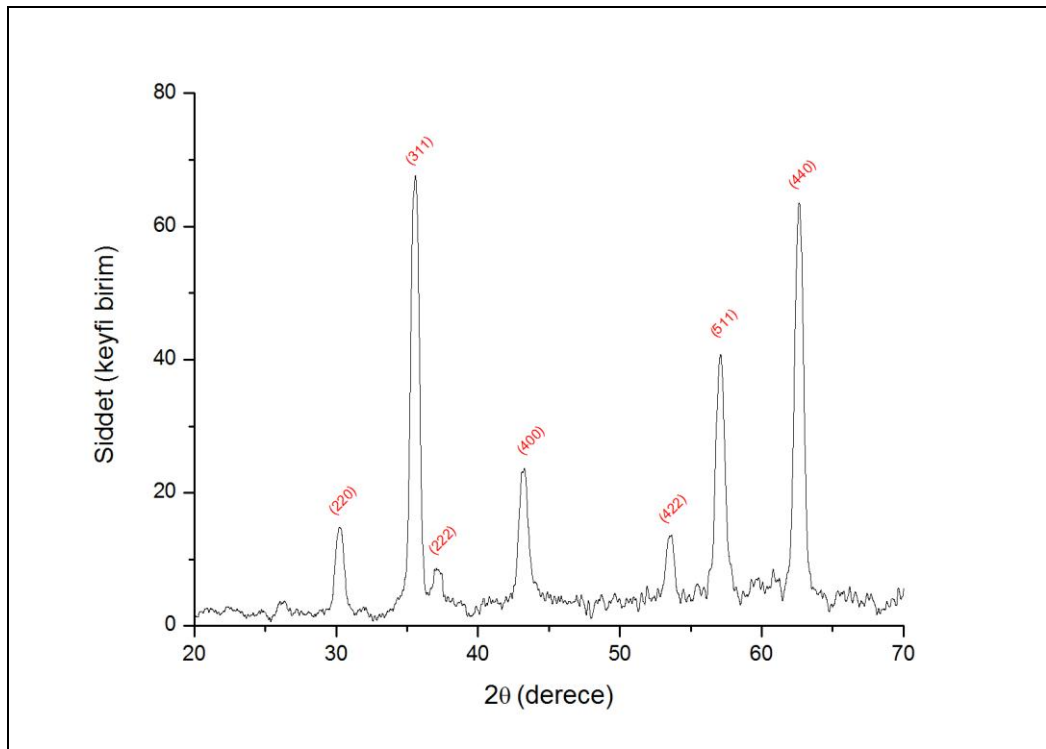
Farklı büyütme oranlarında alınan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri bilgisayar programı yardımıyla analiz edilerek örneklerin ortalama parçacık boyutları belirlenmiştir. Parçacık boyut analizinde örneklere ait görüntülerde çeşitli bölgelerden 100 tane parçacık seçilmiş ve ortalama parçacık boyutu lognormal dağılım fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır.

Sentezlenen örneklerin içerdiği element miktarını belirlemek için enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi ölçümleri, hassas ve güvenilir bir sonuç elde etmek için alan çizgi ve nokta taramalı modlarda örnek üzerindeki birkaç bölge üzerinden yapılmıştır.

3.1.1 CoFe₂O₄ Örneğinin Yapısal Analizi

3.1.1.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi

Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu ile sentezlenen CoFe₂O₄ örneğinin kristal örgü yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. CoFe₂O₄ örneğine ait x-ışınları kırınım deseni Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. CoFe₂O₄ örneğinin XRD deseni

X-ışınları kırınım deseni analiz edildiğinde CoFe₂O₄ örneğine ait kristal yapının tek fazlı kübik spinel yapı olduğu , örnekte başka bir faz ya da safsızlığın bulunmadığı açıkça görülmektedir.

X-ışınları deseni analiz edilerek kristal örgü düzlemleri belirlenmiş, düzlemler arası uzaklıklar, Bragg Yasası’na (Denklem 1.1) göre ve kristal örgü parametreleri, Çizelge 1.2’de daha önce bahsedilen, kübik yapı için düzlemler arası uzaklığı örgü parametresine bağlayan eşitlikten faydalanarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

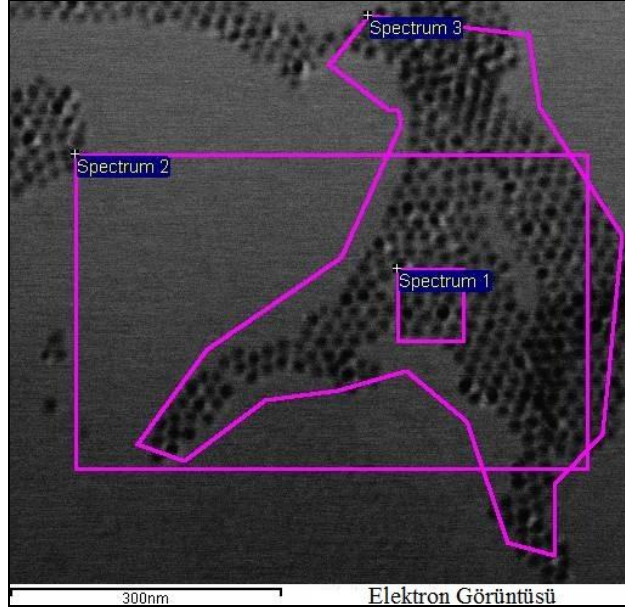
Çizelge 3.1. CoFe₂O₄ örneğinin kristal yansıma açlarına (2θ) karşılık gelen kristal düzlemleri (hkl), düzlemler arası uzaklıklar (d_{hkl}) ve örgü parametreleri (a_{hkl})

2θ (derece)	Düzlemler (hkl)	d _{hkl} (Å)	a _{hkl} (Å)
30,24	220	2,95	8,35
35,58	311	2,52	8,36
37,07	222	2,42	8,39
43,16	400	2,09	8,38
53,56	422	1,71	8,38
57,10	511	1,61	8,37
62,63	440	1,48	8,38

Yukarıdaki Çizelgede görüldüğü gibi, CoFe₂O₄ örneğinin kristal örgü parametreleri ortalama $a = b = c = 8,37 \text{ Å}$ olarak hesaplanmış ve birim hücre hacmi ise Denklem 1.2'ye göre $V = 586,38 \text{ Å}^3$ olarak bulunmuştur. CoFe₂O₄ örneği için elde edilen bu sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir (Pillai ve Shah, 1996; Zi vd., 2009; Rondinone vd., 1999). Şekil 3.1'de görüldüğü üzere CoFe₂O₄ örneği için maksimum şiddetteki pik (311) düzlemine karşılık gelmektedir. Scherrer eşitliğine (Denklem 1.3) göre ortalama parçacık boyutu $D_{\text{ort}} = 11,21 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

3.1.1.2. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) analizi

Bu tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyon yöntemi ile sentezlenen CoFe₂O₄ örneğinin istenilen element oranlarında olup olmadığını anlayabilmek için EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.2'de ve Çizelge 3.2'de CoFe₂O₄ örneği için üç farklı bölgeye ait alan taramalı elektron görüntüsü ve her bir spektrum bölgesine ait atomik element dağılım sonuçları sırasıyla verilmiştir.

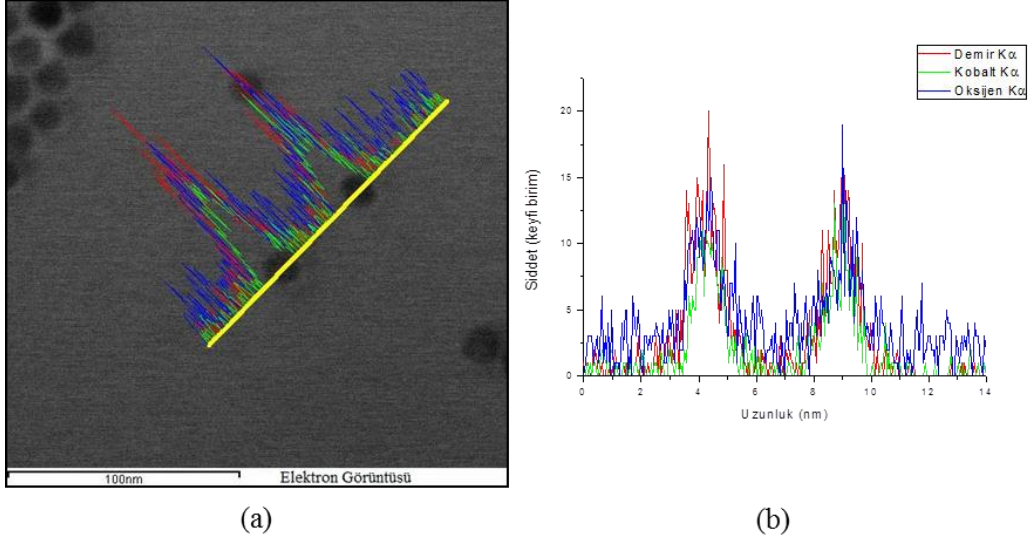


Şekil 3.2. CoFe₂O₄ örneği için üç farklı bölgeye ait alan taramalı STEM görüntüsü

Çizelge 3.2. CoFe₂O₄ örneğinin farklı spektrum bölgelerine ait alan taramalı atomik element dağılım sonuçları

Spektrum Bölgesi	Atomik %		
	O	Fe	Co
Spektrum 1	39,27	19,48	11,26
Spektrum 2	37,36	20,13	12,52
Spektrum 3	37,82	20,22	11,96
Ortalama	38,15	19,94	11,91

Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, kimyasal yöntemle sentezlenen CoFe₂O₄ örneğinin element miktarları istenilen değerlerde elde edilmiştir. Tek bir parçacık üzerinde elementlerin nasıl dağıldığını görebilmek için çizgi taramalı EDS analizi de yapılmıştır. Elde edilen çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü ve atomik element dağılım grafiği Şekil 3.3 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir. Bu sonuca göre de elementlerin tek bir parçacık içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir.



Şekil 3.3. (a) CoFe_2O_4 örneğinin çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü (b) Çizgi taramalı atomik element dağılım grafiği

Yapılan kantitatif analizde (örnekleri oluşturan bileşenlerin herbirinin hangi yüzde olduğunu belirlemeye yarayan analiz türü) hassas ve güvenilir bir sonuç elde etmek için örneğin nokta tarama EDS analizi de yapılmıştır. Şekil 3.4’de nokta taramalı elektron görüntüsü ve Çizelge 3.3’de atomik element dağılım sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.4. CoFe_2O_4 örneğinin nokta taramalı STEM elektron görüntüsü

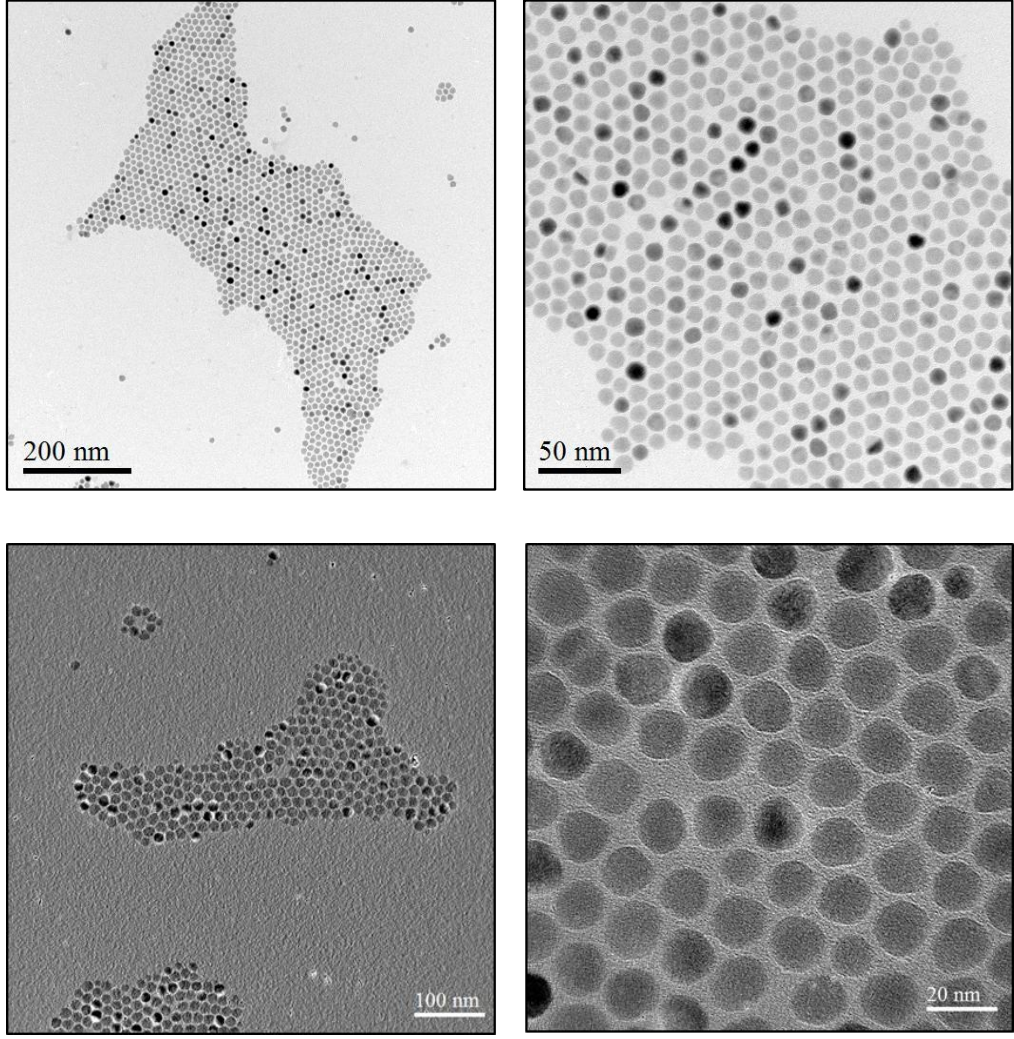
Çizelge 3.3. CoFe₂O₄örneğinin nokta taramalı atomik element dağılım sonucu

Spektrum Bölgesi	Atomik %		
	O	Fe	Co
Spektrum 1	41,17	22,14	10,38

Yukarıda bahsedildiği gibi CoFe₂O₄ örneğinin istenilen element oranlarında olup olmadığı EDS yöntemi ile alan, çizgi ve nokta modlarında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenmek istenen örneğe ulaşıldığını ve nanoparçacık sentezi için seçtiğimiz yöntemin uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

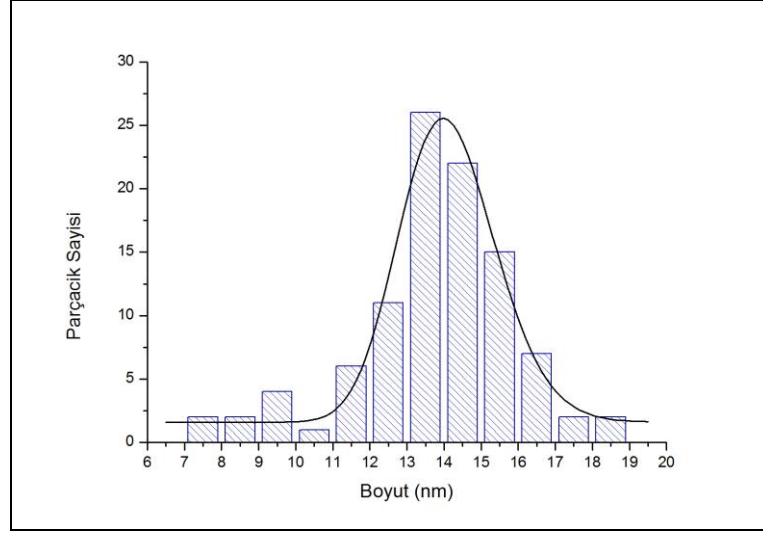
3.1.1.3. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) analizi

CoFe₂O₄ örneğine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. CoFe₂O₄ örneğine ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri

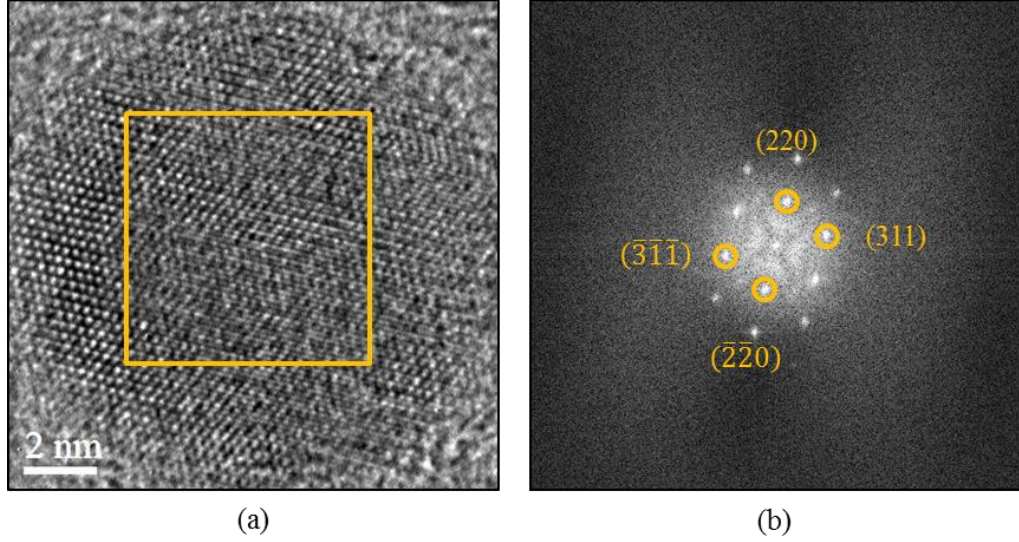
TEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların şekillerinin küresele oldukça yakın ve tek şekilli olduğunu söylemek mümkündür. İstatistiksel dağılım hesaplamaları ile belirlenen CoFe₂O₄ örneğinin parçacık boyutunun dağılım grafiği Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. CoFe₂O₄ örneğine ait parçacık dağılımı

100 adet parçacık üzerinden yapılan istatistiksel dağılım hesaplamaları sonucu ortalama parçacık boyutu $D_{ort} = 13,81$ nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu için elde edilen bu sonuç, Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan sonuç ile uyum içerisindedir.

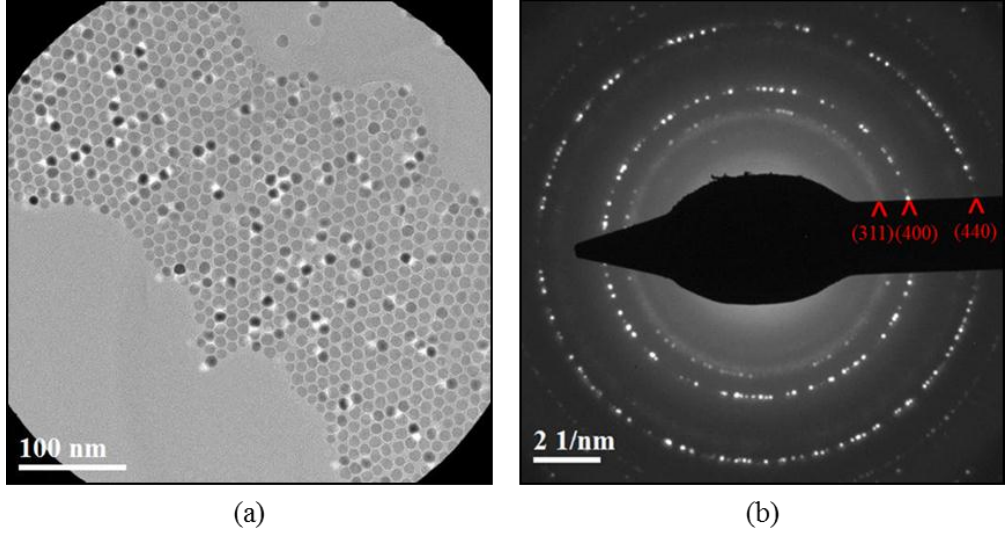
Şekil 3.7 (a)'da tek bir CoFe₂O₄ parçacığının HRTEM görüntüsü verilmiştir. Bu parçacık üzerinden seçilen bölgeye karşılık gelen kırınım deseni de Şekil 3.7 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3.7. (a) Tek bir CoFe_2O_4 nanoparçacığının HRTEM görüntüsü (b) Parçacık üzerinde seçilmiş bölgenin kırınım deseni

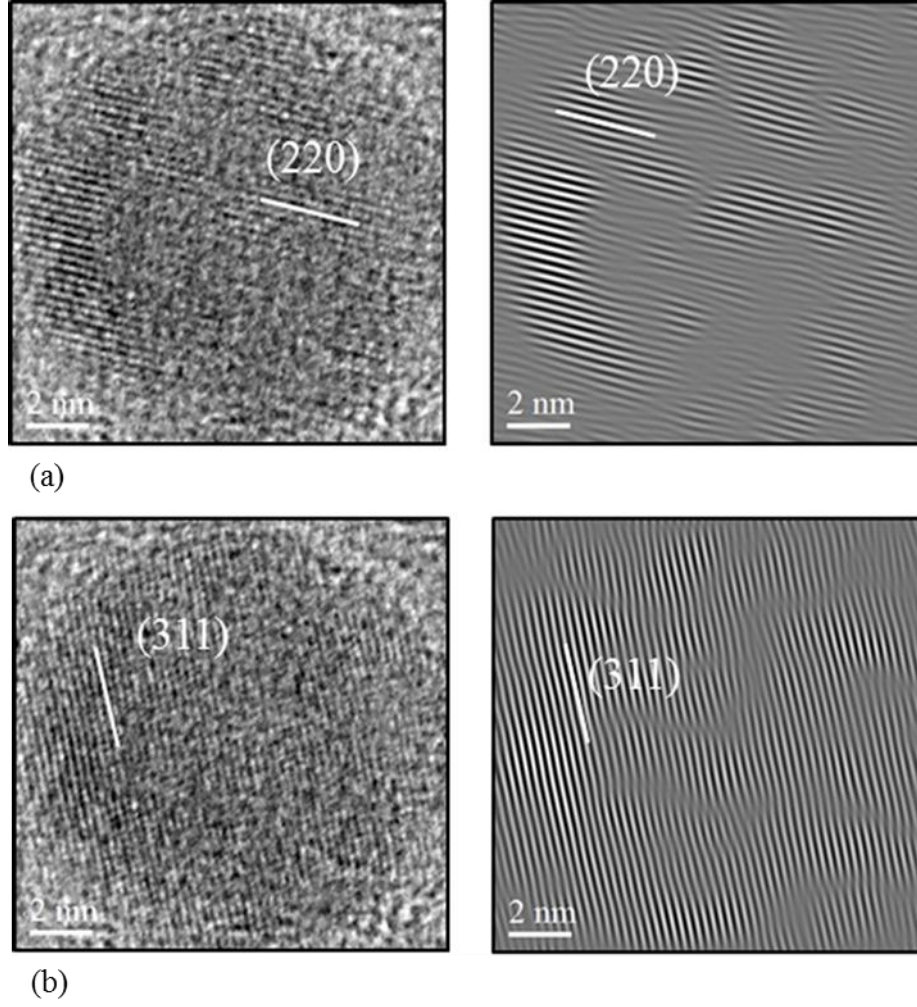
Kırınım deseninde düzlemler arası uzaklıklar Digital Micrograph programı kullanılarak $d_{220} = 2,93 \text{ \AA}$ ve $d_{311} = 2,56 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. HRTEM kırınım deseninden yola çıkarak ölçülen düzlemler arası uzaklıklar ile x-ışınları kırınım deseninden hesaplanan düzlemler arası uzaklık sonuçlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi farklı iki yöntem kullanılarak kırınım deseni analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar uyum içerisinde bulunmuştur. Bu sonuç bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için elektron kırınımı ve x-ışınları kırınımının her ikisinin de uygun yöntemler olduğunun bir göstergesidir.

Tek bir CoFe_2O_4 nanoparçacığı üzerinden HRTEM kırınım deseni analizi yapıldıktan sonra daha genel sonuç verebilmek için çok sayıda parçacığın bulunduğu bir bölge üzerinden kırınım deseni alınmış ve analiz edilmiştir. Şekil 3.8 (a) ve (b)'de çok sayıda parçacık üzerinden alınmış TEM görüntüsü ve bu bölgeye ait kırınım deseni sırasıyla verilmiştir.



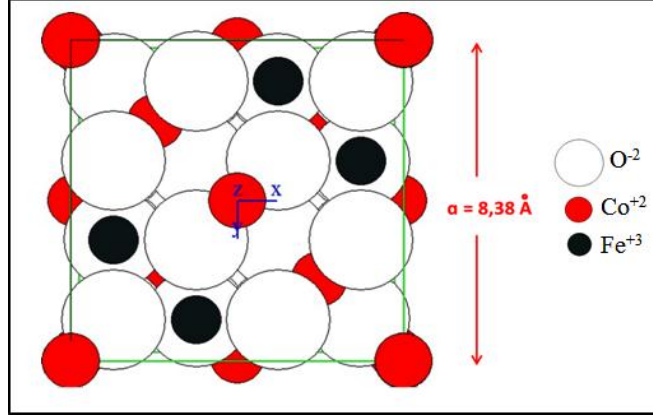
Şekil 3.8. (a) CoFe_2O_4 nanoparçacıklarının TEM görüntüsü (b) Bu bölgeye ait kırınım deseni

Kırınım deseni analiz edildiğinde düzlemler arası uzaklıklar $d_{311} = 2.47 \text{ \AA}$, $d_{400} = 2.07 \text{ \AA}$ ve $d_{440} = 1.49 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış ve kristal örgü düzlemleri (311), (400) ve (440) olarak belirlenmiştir. Kırınım deseni analizi yapılarak parçacıklardaki atomların hangi düzlemler üzerinde buldukları belirlenmiş, (220) ve (311) düzlemlerinin görüntüleri Şekil 3.9 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir.



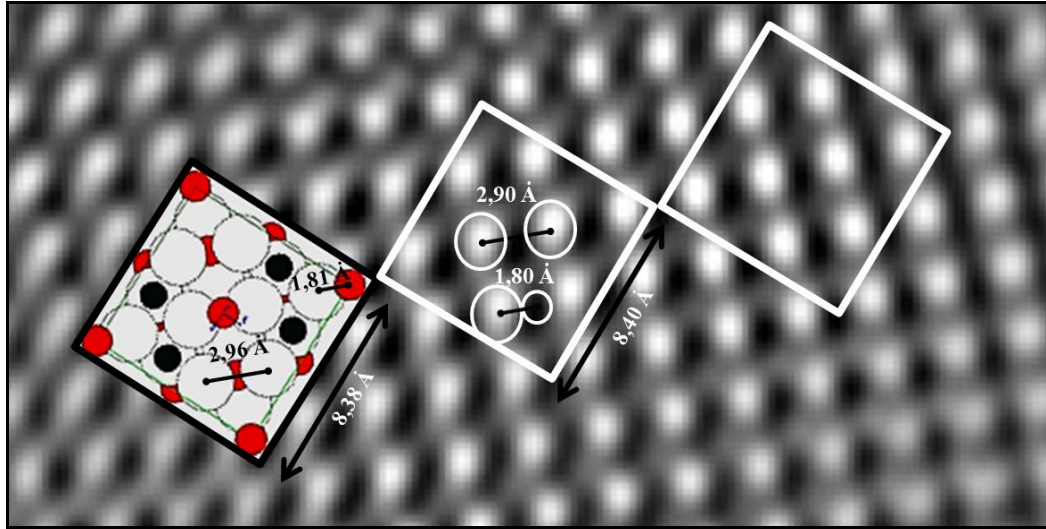
Şekil 3.9. (a) CoFe₂O₄ örneğinin (220) doğrultusuna ait kristal düzlemleri (b) (311) doğrultusuna ait kristal düzlemleri

CoFe₂O₄ nanoparçacıklarının kristal yapısının kübik spinel yapıda olduğu daha önce ifade edildiği gibi literatürden ve bu tez çalışmasında elde edilen birim örgü parametrelerinden bilinmektedir. Yapının kübik spinel kristal yapıda olduğunu başka bir açıdan gösterebilmek için Carine Crystallography programı da kullanılmıştır. Bu program yardımıyla kübik spinel yapının birim örgüsü çizilmiş ve bu birim örgü yapısı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. CoFe_2O_4 örneğinin Carine Crystallography programı yardımıyla çizilen kübik spinel kristal birim hücre yapısı

Carine Crystallography programı kullanılarak elde edilen birim örgü ile üzerinde çalıştığımız CoFe_2O_4 nanoparçacığı üzerindeki bir bölgeden alınan HRTEM görüntüsü karşılaştırılmış ve her iki birim örgünün de üstüste çakıştığı Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



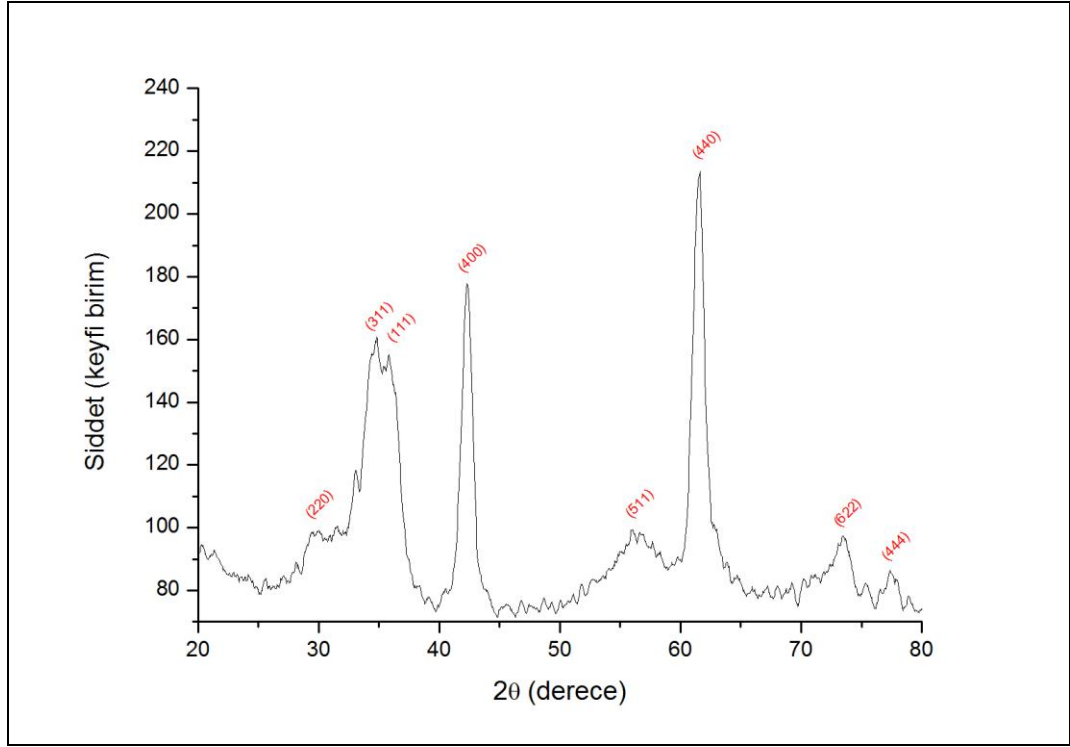
Şekil 3.11. CoFe_2O_4 nanoparçacıklara ait kristal birim hücre yapısı

Kullandığımız HRTEM’in çözünürlüğünün 1 \AA olduğunu dikkate aldığımızda demir ve kobalt atomlarının iyonik yarıçaplarının ($r_{\text{Fe}^{+3}} = 0,67 \text{ \AA}$ ve $r_{\text{Co}^{+2}} = 0,82 \text{ \AA}$ (Goldman, 2006)) elektron mikroskobu çözünürlüğünün sınırları altında kalmasından dolayı bu atomları görme şansımız olmamıştır.

3.1.2. MnFe₂O₄ Örneğinin Yapısal Analizi

3.1.2.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi

Bu tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu ile sentezlenen MnFe₂O₄ örneğinin kristal örgü yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. MnFe₂O₄ örneğine ait x-ışınları kırınım deseni Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.12. MnFe₂O₄ örneğinin XRD deseni

X-ışınları kırınım deseni analiz edildiğinde MnFe₂O₄ örneğine ait kristal yapının tek fazlı kübik spinel yapı olduğu , örnekte başka bir faz ya da safsızlığın bulunmadığı açıkça görülmektedir.

X-ışınları deseni analiz edilerek kristal örgü düzlemleri belirlenmiş, düzlemler arası uzaklıklar, Bragg Yasası’na (Denklem 1.1) göre ve kristal örgü parametreleri, Çizelge 1.2’de daha önce bahsedilen, kübik yapı için düzlemler arası uzaklığı örgü parametresine bağlayan eşitlikten faydalanarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

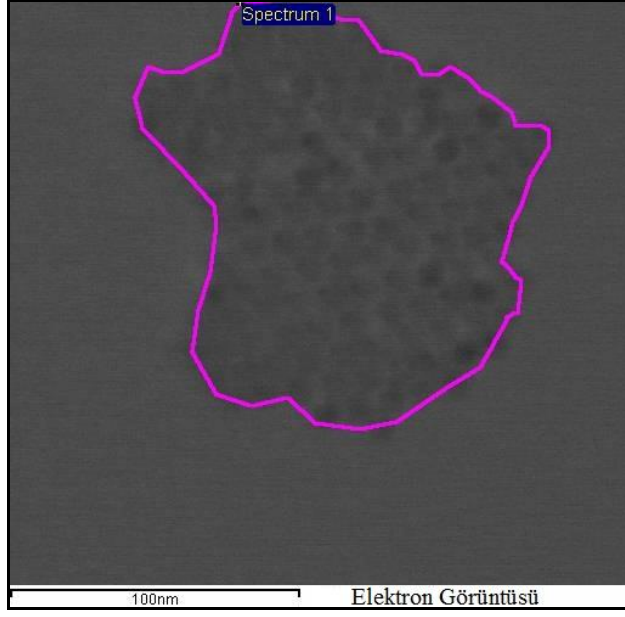
Çizelge 3.4. MnFe₂O₄örneğinin kristal yansıma açlarına (2θ) karşılık gelen kristal düzlemleri (hkl), düzlemler arası uzaklıklar (d_{hkl}) ve örgü parametreleri (a_{hkl})

2θ (derece)	Düzlemler (hkl)	d _{hkl} (Å)	a _{hkl} (Å)
26,69	220	3,01	8,50
35,21	311	2,55	8,45
42,30	400	2,13	8,54
56,02	511	1,64	8,52
61,55	440	1,51	8,52
73,47	622	1,29	8,54
77,37	444	1,23	8,54

Yukarıdaki Çizelgede görüldüğü gibi MnFe₂O₄ örneğinin kristal örgü parametreleri ortalama $a = b = c = 8,51 \text{ Å}$ olarak hesaplanmış ve birim hücre hacmi $V = 616,29 \text{ Å}^3$ olarak bulunmuştur. MnFe₂O₄ örneği için elde edilen bu sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir (Amighian vd., 2006; Kang vd., 2004; Yang vd., 2010). Şekil 3.12’de görüldüğü üzere MnFe₂O₄örneği için maksimum şiddetteki pik (440) düzlemine karşılık gelmektedir. Scherrer eşitliğine (Denklem 1.3) göre ortalama parçacık boyutu $D_{\text{ort}} = 6,51 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

3.1.2.2. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS) analizi

Bu tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyon yöntemi ile sentezlenen MnFe₂O₄ örneğinin istenilen element oranlarında olup olmadığını anlayabilmek için EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.13’de ve Çizelge 3.5’de MnFe₂O₄ örneğine ait alan taramalı elektron görüntüsü ve bu spektrum bölgesine ait atomik element dağılım sonucu sırasıyla verilmiştir.

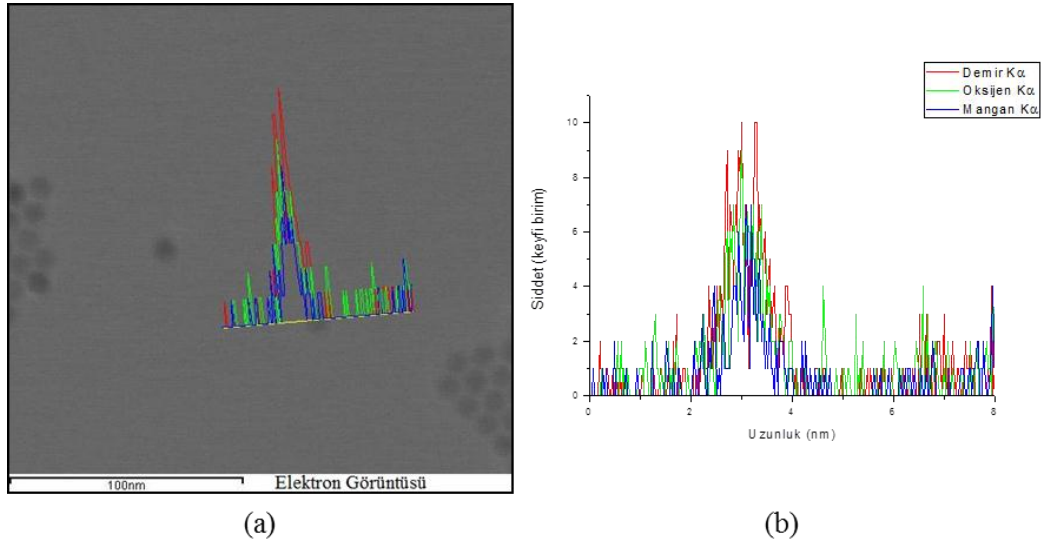


Şekil 3.13. MnFe₂O₄örneğinin alan taramalı STEM görüntüsü

Çizelge 3.5. MnFe₂O₄örneğinin alan taramalı atomik element dağılım sonucu

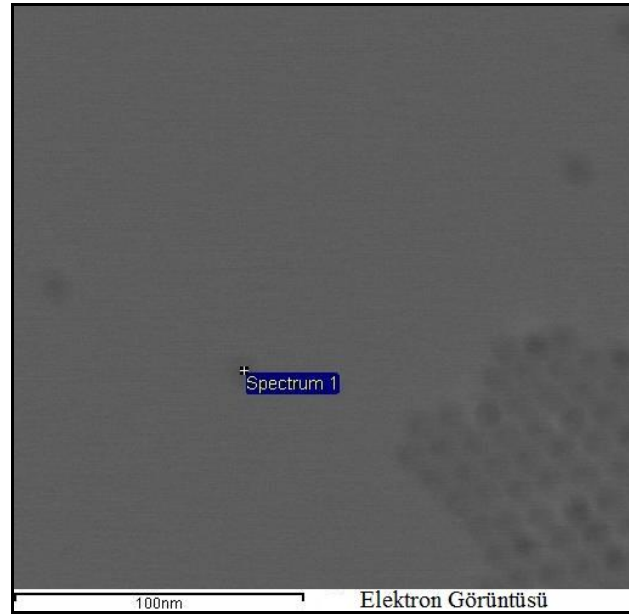
Spektrum Bölgesi	Atomik %		
	O	Fe	Mn
Spektrum 1	33,07	17,08	8,84

Bu sonuç kimyasal yöntemle sentezlenen MnFe₂O₄ örneğinin element miktarlarının da istenilen değerlere çok yakın olduğunu açıkça göstermektedir. Tek bir parçacık üzerinde elementlerin nasıl dağıldığını görebilmek için çizgi taramalı EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü ve atomik element dağılım grafiği Şekil 3.14 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir. Bu sonuca göre elementlerin tek bir parçacık içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir.



Şekil 3.14. (a) MnFe₂O₄ örneğinin çizgi taramalı STEM elektron görüntüsü (b) Çizgi taramalı atomik element dağılım grafiği

Yapılan kantitatif analizde hassas ve güvenilir bir sonuç elde etmek için örneğin nokta tarama EDS analizi de yapılmıştır. Şekil 3.15’de nokta taramalı elektron görüntüsü ve Çizelge 3.6’da atomik element dağılım sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.15. MnFe₂O₄ örneğinin nokta taramalı STEM elektron görüntüsü

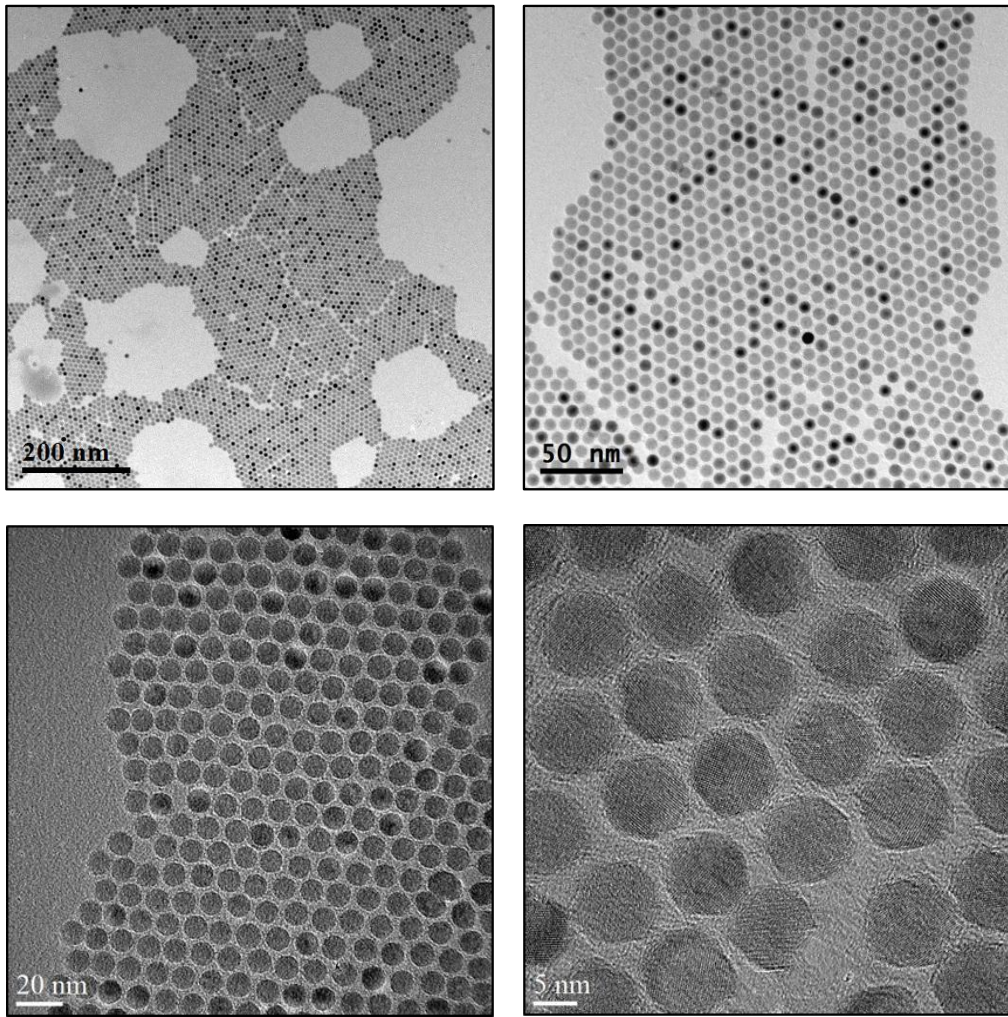
Çizelge 3.6. MnFe₂O₄örneğinin nokta taramalı atomik element dağılım sonucu

Spektrum Bölgesi	Atomik %		
	O	Fe	Mn
Spektrum 1	37,72	22,27	10,01

Yukarıda bahsedildiği gibi $MnFe_2O_4$ örneğinin istenilen element oranlarında olup olmadığı EDS yöntemi ile alan, çizgi ve nokta modlarında belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenmek istenen örneğe ulaşıldığını ve nanoparçacık sentezi için seçtiğimiz yöntemin uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

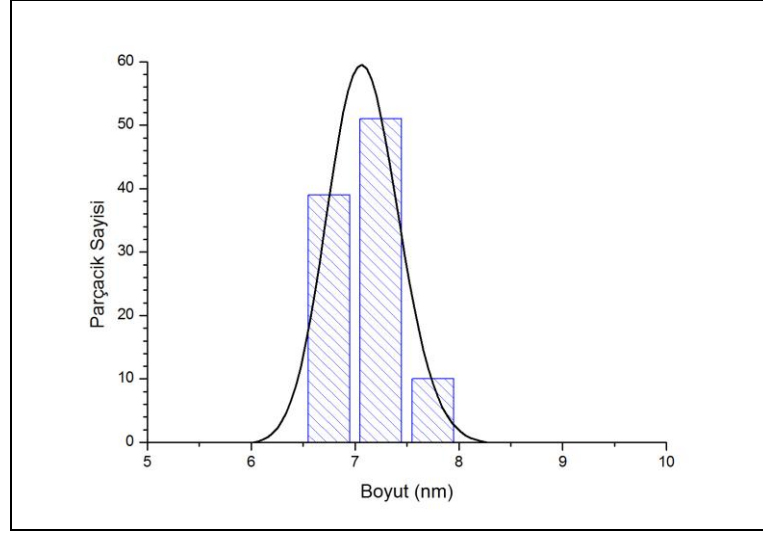
3.1.2.3. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) analizi

$MnFe_2O_4$ örneğine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. $MnFe_2O_4$ örneğine ait farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüleri

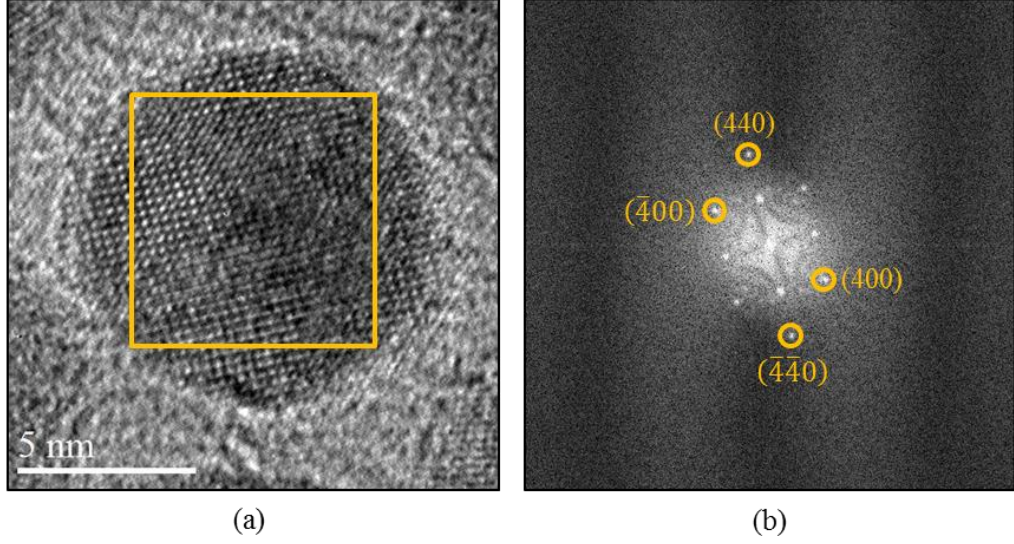
TEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların şekillerinin küresel oldukça yakın ve tek şekilli olduğunu söylemek mümkündür. İstatistiksel dağılım hesaplamaları ile belirlenen $MnFe_2O_4$ örneğinin parçacık boyutunun dağılım grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. $MnFe_2O_4$ örneğe ait parçacık dağılımı

100 adet parçacık üzerinden yapılan istatistiksel dağılım hesaplamaları sonucu ortalama parçacık boyutu $D_{ort} = 7,18$ nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu için elde edilen bu sonuç, Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan sonuç ile uyum içerisindedir.

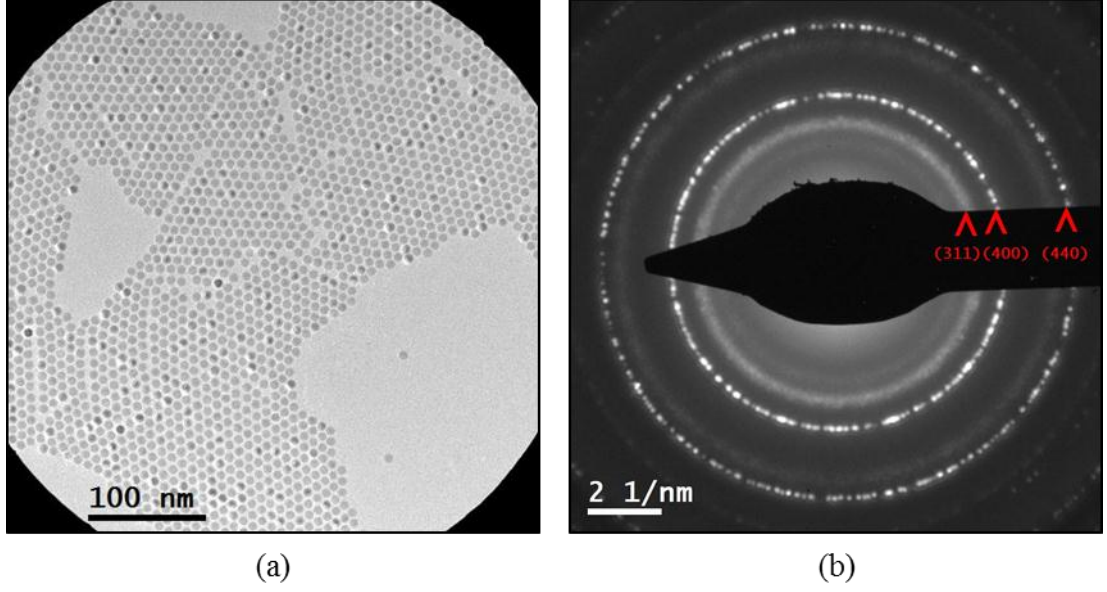
Şekil 3.18 (a)'da tek bir $MnFe_2O_4$ nanoparçacığının HRTEM görüntüsü verilmiştir. Bu parçacık üzerinden seçilen bölgeye karşılık gelen kırınım deseni de Şekil 3.18 (b)'de verilmiştir.



Şekil 3.18. (a) Tek bir $MnFe_2O_4$ parçacığının HRTEM görüntüsü (b) Parçacık üzerinde seçilmiş bölgenin kırınım deseni

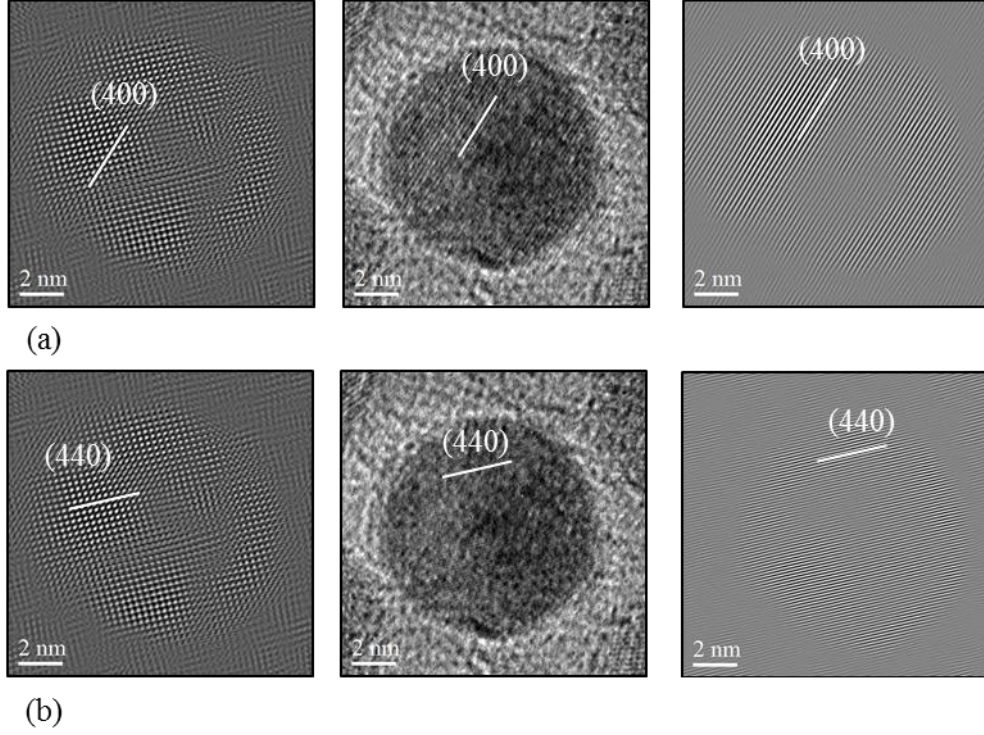
Kırınım deseninde düzlemler arası uzaklıklar Digital Micrograph programı kullanılarak $d_{440} = 1,47 \text{ \AA}$ ve $d_{400} = 2,04 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. HRTEM kırınım deseninden yola çıkarak ölçülen düzlemler arası uzaklıklar ile x-ışınları kırınım deseninden hesaplanan düzlemler arası uzaklık sonuçlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi farklı iki yöntem kullanılarak kırınım deseni analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar uyum içerisinde bulunmuştur. Bu sonuç bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için elektron kırınımı ve x-ışınları kırınımının her ikisinin de uygun yöntemler olduğunun bir göstergesidir.

Tek bir $MnFe_2O_4$ parçacığı üzerinden HRTEM kırınım deseni analizi yapıldıktan sonra daha genel sonuç verebilmek için çok sayıda parçacığın bulunduğu bir bölge üzerinden kırınım deseni alınmış ve analiz edilmiştir. Şekil 3.19 (a) ve (b)'de çok sayıda parçacık üzerinden alınmış TEM görüntüsü ve bu bölgeye ait kırınım deseni sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.19. (a) $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların TEM görüntüsü (b) Bu bölgeye ait kırınım deseni

Kırınım deseni analiz edildiğinde düzlemler arası uzaklıklar $d_{311} = 2,57 \text{ \AA}$, $d_{400} = 2,10 \text{ \AA}$ ve $d_{440} = 1,51 \text{ \AA}$ hesaplanmış ve kristal örgü düzlemleri (311), (400) ve (440) olarak belirlenmiştir. Kırınım deseni analizi yapılarak parçacıklardaki atomların hangi düzlemler üzerinde buldukları belirlenmiş, (400) ve (440) düzlemlerinin görüntüleri Şekil 3.20 (a) ve (b)' de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.20. $MnFe_2O_4$ örneğinin (400) doğrultusuna ait kristal düzlemleri (b) (440) doğrultusuna ait kristal düzlemleri

3. 2. Manyetik Analiz Ölçümleri

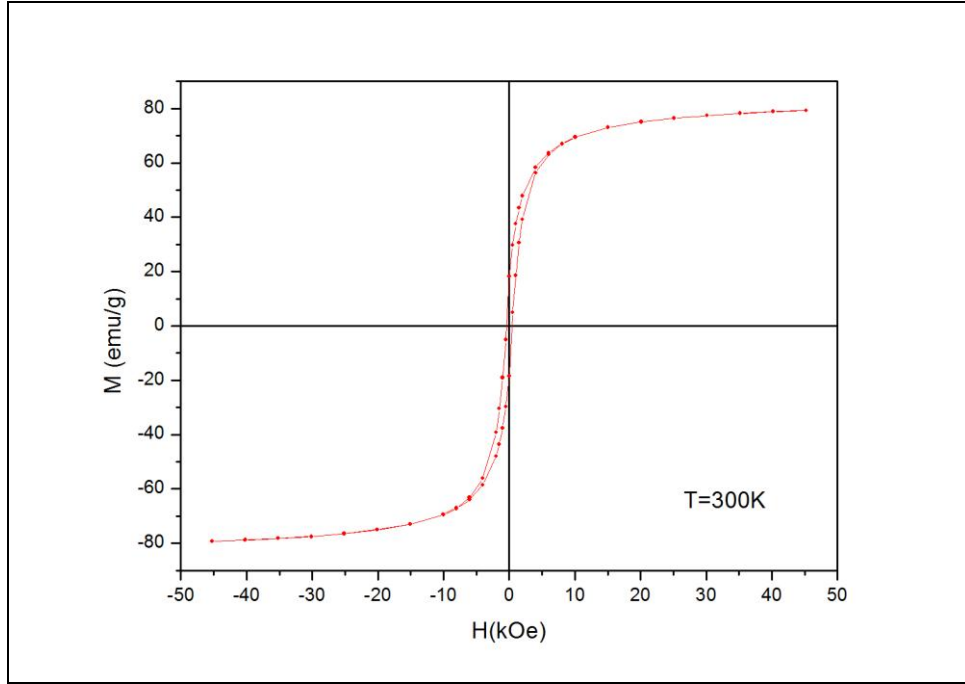
$CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ örneklerinin manyetik özelliklerini belirlemek üzere, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) ölçümleri, $5K \leq T \leq 300K$ sıcaklık aralığında 50 Oe'lik manyetik alan altında sıfır alanda soğutma (ZFC), alan altında soğutma (FC) ve alan altında ısıtma süreçlerinde ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri de, $-5T \leq H \leq 5T$ manyetik alan aralığında belirli sıcaklık değerlerinde olmak üzere yapılmıştır.

$5K \leq T \leq 300K$ sıcaklık aralığı yığın yapıdaki $CoFe_2O_4$ ve $MnFe_2O_4$ örneklerin Curie sıcaklık değerini içermemekle birlikte $MnFe_2O_4$ örnek için nanoboyutlarda süperparamanyetik özelliklerin görüldüğü sıcaklık aralığını içermektedir. Yığın yapıdaki $CoFe_2O_4$ için Curie sıcaklık değeri $T_c = 520^\circ C (\approx 793K)$, yığın yapıdaki $MnFe_2O_4$ için $T_c = 300^\circ C (\approx 573K)$ dir. Bu tez çalışması sırasında kullanılan manyetik ölçüm sistemi bu sıcaklık değerlerine çıkamadığından ölçümler Curie sıcaklığı altındaki sıcaklık değerlerinde yapılabilmektedir.

3.2.1. CoFe₂O₄ Örneğinin Manyetik Analizi

3.2.1.1. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri

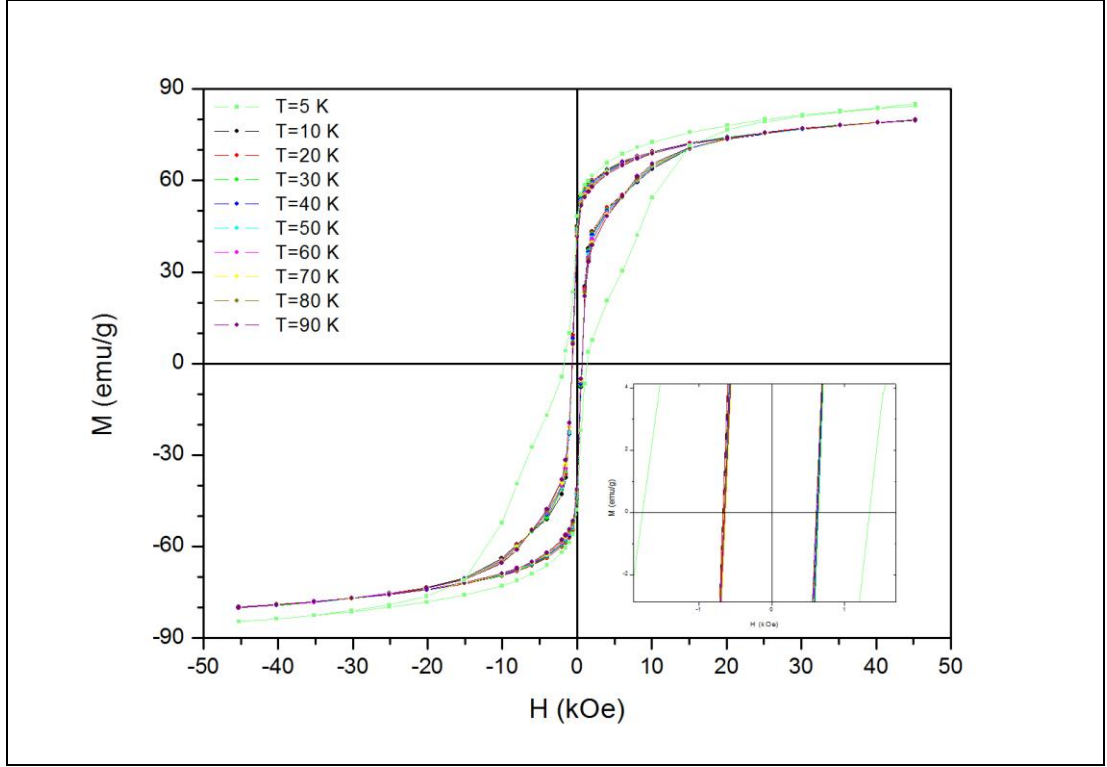
Şekil 3.21’de CoFe₂O₄ örneğinin oda sıcaklığında (300 K) alınan alana bağlı mıknatıslanma ölçüm sonucu verilmiştir.



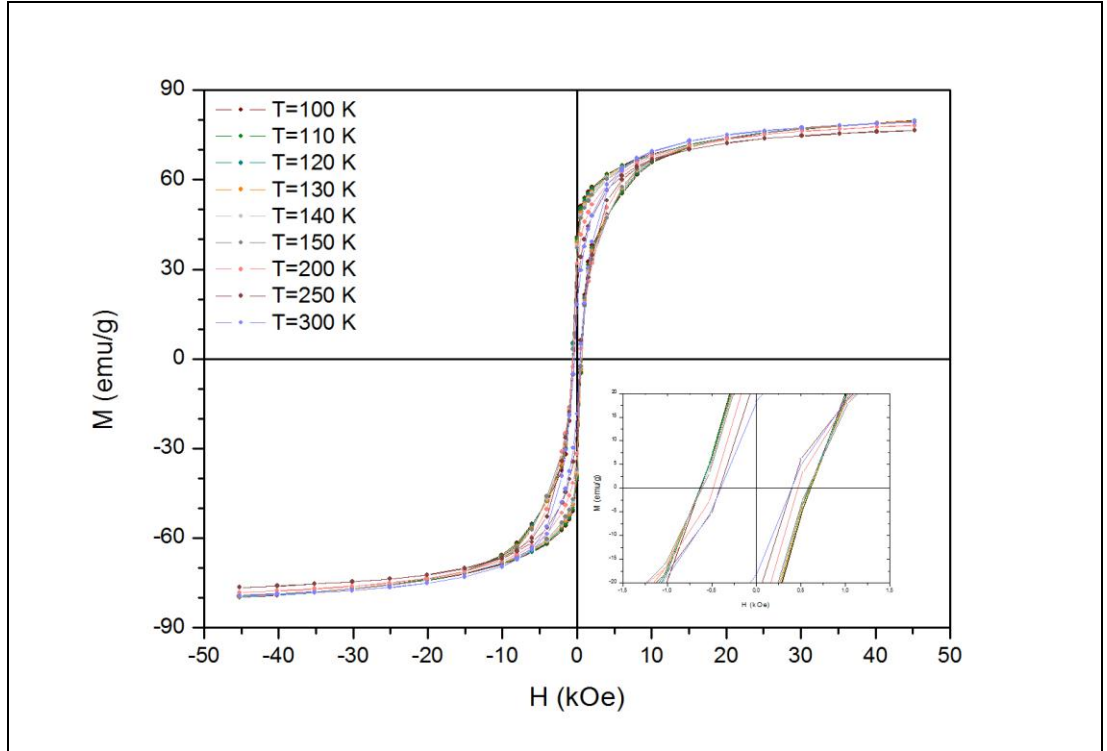
Şekil 3.21. CoFe₂O₄ örneğinin alana bağlı mıknatıslanma eğrisi ($T = 300 K$)

Yukarıdaki egride görüldüğü üzere CoFe₂O₄ örneğinin oda sıcaklığındaki zorlayıcı alan değeri $H_c = 0,41 kOe$ ve mıknatıslanma değeri $M_s = 77,44 emu/g$ olarak ölçülmüştür. Örneğin zorlayıcı alanı olması, ortalama 11,81 nm boyutunda olan CoFe₂O₄ nanoparçacıkların oda sıcaklığında ferromanyetik özellikte olduğunu göstermekte ve süperparamanyetik özelliklerin görülmeye başladığı kritik engelleme sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksek bir değerde olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 3.22’de CoFe₂O₄ örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu eğriler yardımıyla zorlayıcı alan değerleri bulunarak CoFe₂O₄ örneğinin zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren sonuçlar Şekil 3.23 (a) ve (b)’de verilmiştir.

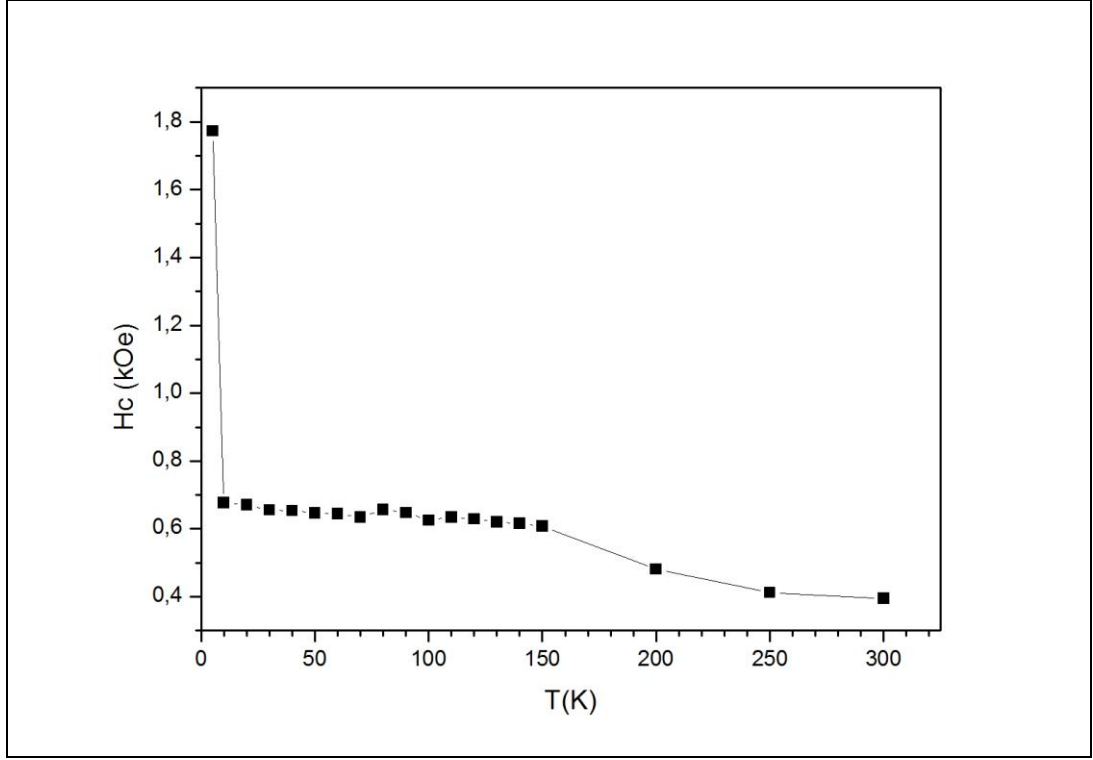


(a)



(b)

Şekil 3.22. CoFe_2O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma eğrileri

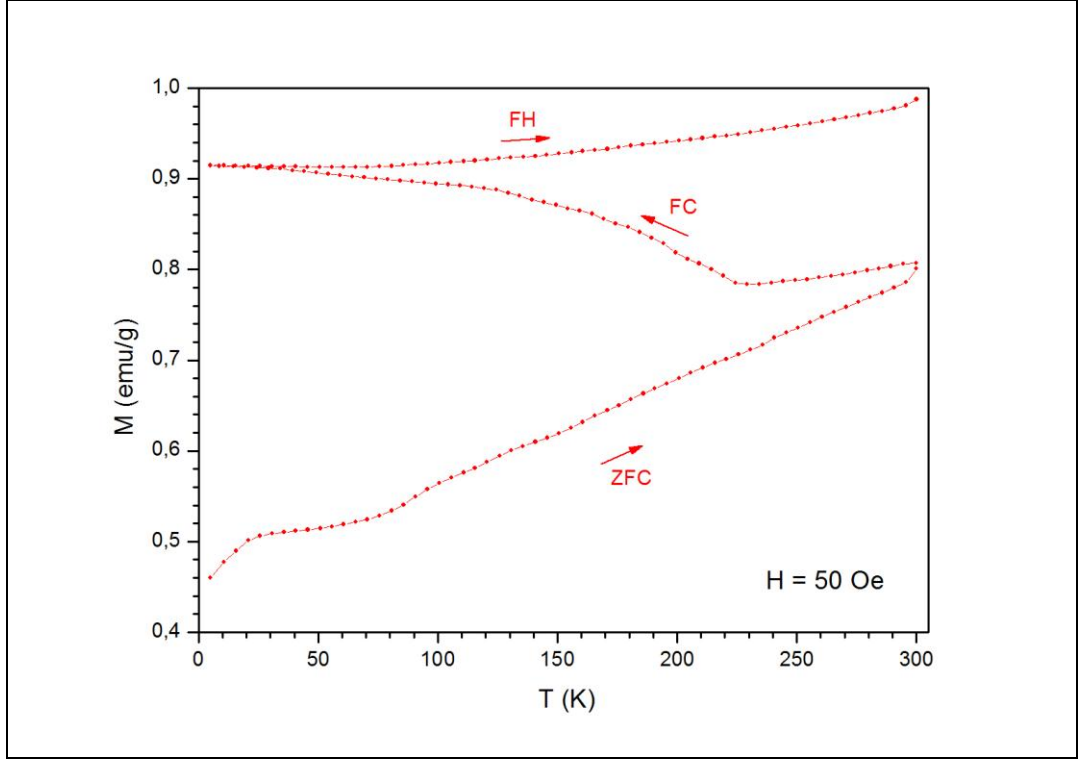


Şekil 3.23. CoFe₂O₄ örneğinin sıcaklığa bağlı zorlayıcı alan şiddet değişim eğrisi

Yukarıdaki egride sıcaklık arttıkça CoFe₂O₄ örneğinin zorlayıcı alan şiddetinin azaldığı ve giderek sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Bu manyetik davranış parçacıkların manyetik momentlerinin kolay eksen yönünde yönelmeyi tercih ettikleri durağan durumdan, ısı etkileri ile artık manyetik momentlerin rastgele biçimde yönlendikleri durağan olmayan duruma (süperparamanyetik durum) geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olduğuna işaret etmektedir.

3.2.1.2. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri

Şekil 3.24'de kimyasal yöntemle sentezlenen CoFe₂O₄ örneğinin manyetik özelliklerinin sabit bir alan ($H = 50 \text{ Oe}$) altında sıcaklıkla değişimini belirlemek üzere, alanlı ve alansız soğutma ve ısıtmada yapılan sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.24. CoFe₂O₄ örneğinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrisi

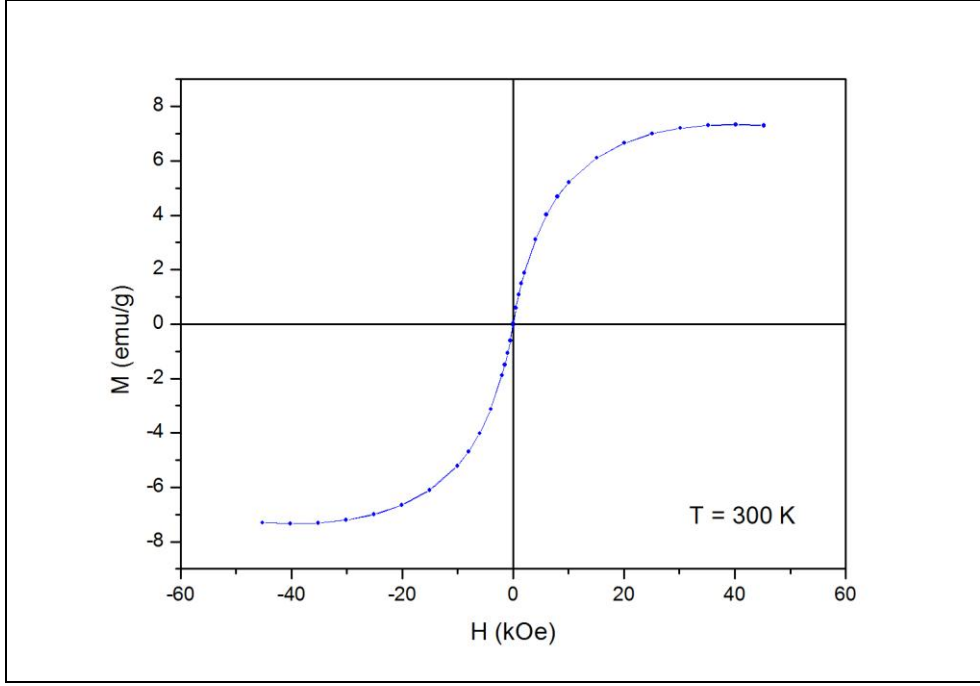
Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları ZFC’da CoFe₂O₄ parçacıkların mıknatıslanma değerinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığını göstermektedir. ZFC ölçümde örnek oda sıcaklığından 5K sıcaklık değerine kadar sıfır alan altında soğutulmuştur. Bu süreçte manyetik momentler bir dış alan etkisi olmadığından rastgele düzenlenirler. Dolayısıyla 5K sıcaklıkta toplam mıknatıslanma değeri çok küçüktür (~0,45 emu/g). Sıcaklık artışıyla birlikte açığa çıkan ısı enerjisi etkisiyle manyetik momentler titreşmeye başlar. Bu süreçte örnek 5K sıcaklıktan oda sıcaklığına kadar 50 Oe lik gibi çok küçük bir manyetik alan altında ısıtılmıştır. Alanlı ısıtmada parçacıkların manyetik momentleri alan ile aynı yönde yönlenmeye başladığından mıknatıslanma değerinin sıcaklık artışıyla birlikte artmaya başladığı görülmüştür. Manyetik momentlerin yönelimi manyetik alan kuvveti, manyetokristal anizotropi ve ısı etkileri ile belirlenmektedir. Manyetik alan ve manyetokristal anizotropi etkileri bir kritik sıcaklık değerine (engelleme sıcaklığı, T_B) kadar ısısal etkilerden daha baskın olduğundan manyetik momentler dış alan ile aynı yönde yönlenmeye başlamıştır. Bu davranış alanlı ısıtmada mıknatıslanma değerindeki artış olarak karşımıza çıkmıştır. Süperparamanyetik nanoparçacıklarda mıknatıslanmadaki bu artışın maksimumuna ulaştığı sıcaklık değeri engelleme sıcaklığıdır. Dolayısıyla elde edilen manyetik ölçüm sonuçlarına göre ortalama parçacık boyutu 13,81 nm

olan ve 50 Oe alan altında ısıtılan CoFe_2O_4 parçacıklar için engelleme sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksek bir değere sahip olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Bloklama sıcaklığı parçacık boyutu ve uygulanan dış manyetik alan şiddetine de bağlı olan bir büyüklüktür. FC süreçte örnek oda sıcaklığından 5K sıcaklığa kadar 50 Oe'lik alan altında soğutulmuştur. Bu kez manyetik momentler ZFC soğutmada olduğu gibi rastgele düzenlenmek yerine uygulanan dış manyetik alan etkisiyle alanla aynı yönde yönlenmeye zorlanır. Bu nedenle bu süreçte örneğin mıknatıslanması neredeyse sabit kalmıştır ($\sim 0,91$ emu/g). Yani manyetik momentler ölçülen sıcaklık değerinde alan etkisiyle donarak o yönelimde kalmıştır. Bu süreçte manyetik alan her zaman ısısal etkilerden daha baskın olduğundan malzemenin mıknatıslanmasının alan ile kontrolü mümkün olmaktadır. Alanlı ısıtmada elde edilen eğri davranışının FC eğrisi ile benzer olması beklenirken mıknatıslanma değerinde bir artış gözlemlenmiştir. Mıknatıslanma değerinde görülen bu değişimlerin nedeni malzemenin yapısında karışık etkileşimlerin varlığı olarak açıklanabilir. Bu elde edilen sonuç, üzerinde üzerinde daha sonra çalışılması ve açıklanması gereken önemli bir noktadır.

3.2.2. MnFe_2O_4 Örneğinin Manyetik Analizi

3.2.2.1. Manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri

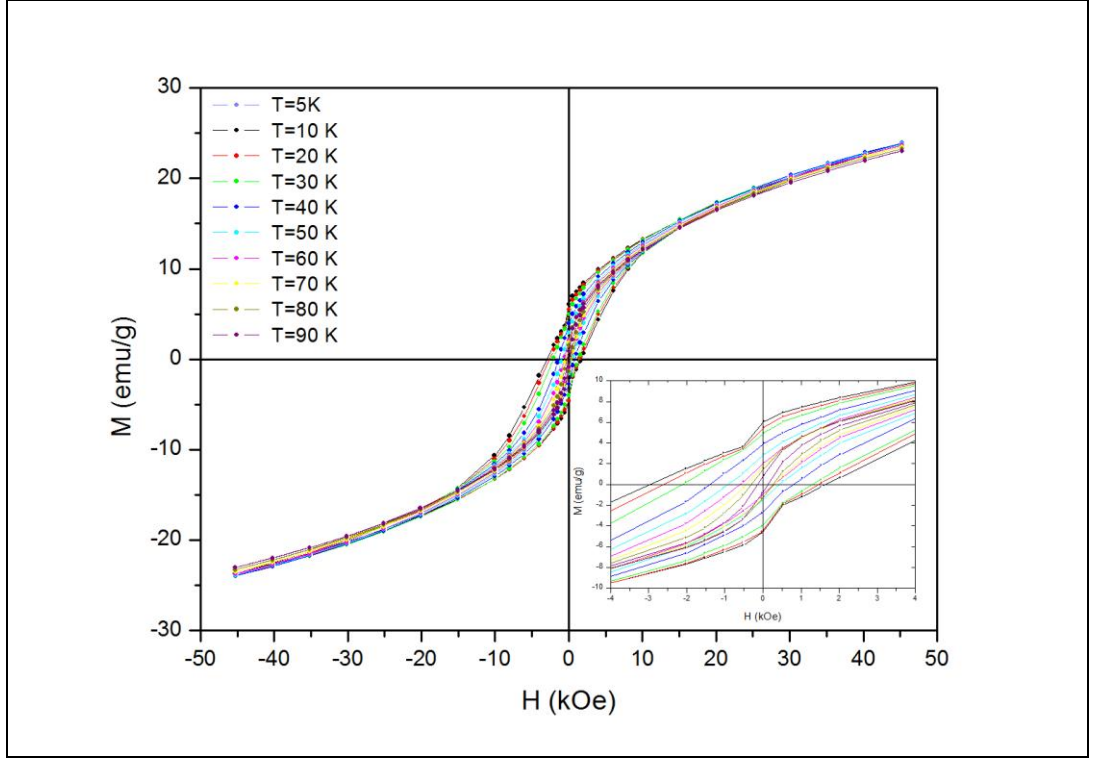
Şekil 3.25'de MnFe_2O_4 örneğinin oda sıcaklığında (300 K) alınan alana bağlı mıknatıslanma ölçüm sonucu verilmiştir.



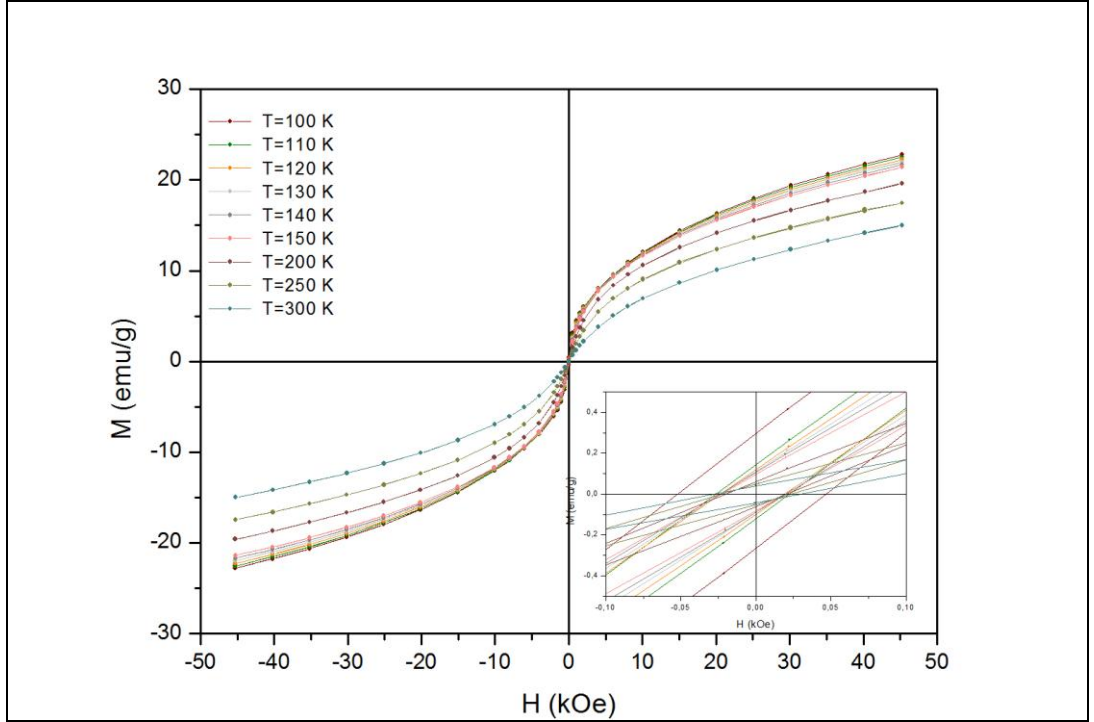
Şekil 3.25. $MnFe_2O_4$ örneğinin alana bağlı mıknatıslanma eğrisi ($T = 300 K$)

Yukarıdaki eğride görüldüğü üzere $MnFe_2O_4$ örneğinin oda sıcaklığındaki zorlayıcı alan değeri $H_c = 0 kOe$ ve mıknatıslanma değeri $M_s = 7,31 emu/g$ olarak ölçülmüştür. Örneğin zorlayıcı alanı olmaması, ortalama 7,18 nm boyutunda olan $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikte olduğunu göstermekte ve süperparamanyetik özelliklerin görülmeye başladığı kritik engelleme sıcaklığının oda sıcaklığına eşit ya da daha düşük bir değerde olduğuna işaret etmektedir. $MnFe_2O_4$ nanoparçacıkların engelleme sıcaklığını belirlemek ve manyetik davranışlarının sıcaklık etkisi ile değişimini gözlemlemek üzere sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri de alınmıştır. Bu ölçümler sonucu elde edilen sonuçlar, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri alt başlığı altında bulunabilir.

Şekil 3.26 (a) ve (b)'de $MnFe_2O_4$ örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu eğriler yardımıyla zorlayıcı alan değerleri bulunarak $MnFe_2O_4$ örneğinin zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren sonuçlar Şekil 3.27'de verilmiştir.

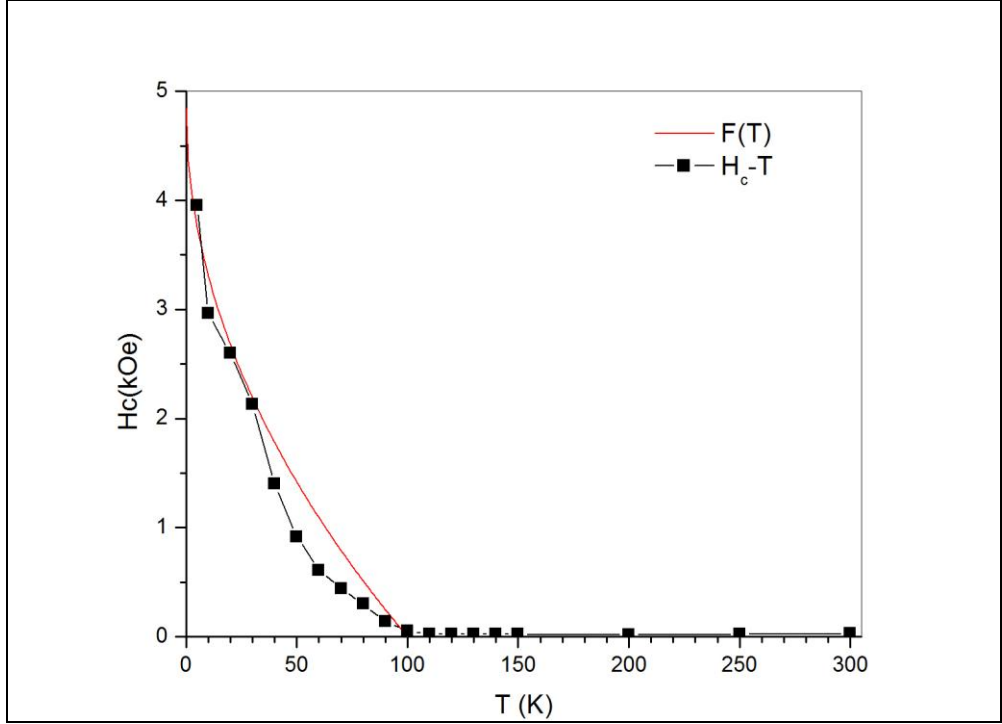


(a)



(b)

Şekil 3.26. MnFe_2O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki alana bağlı mıknatıslanma eğrileri

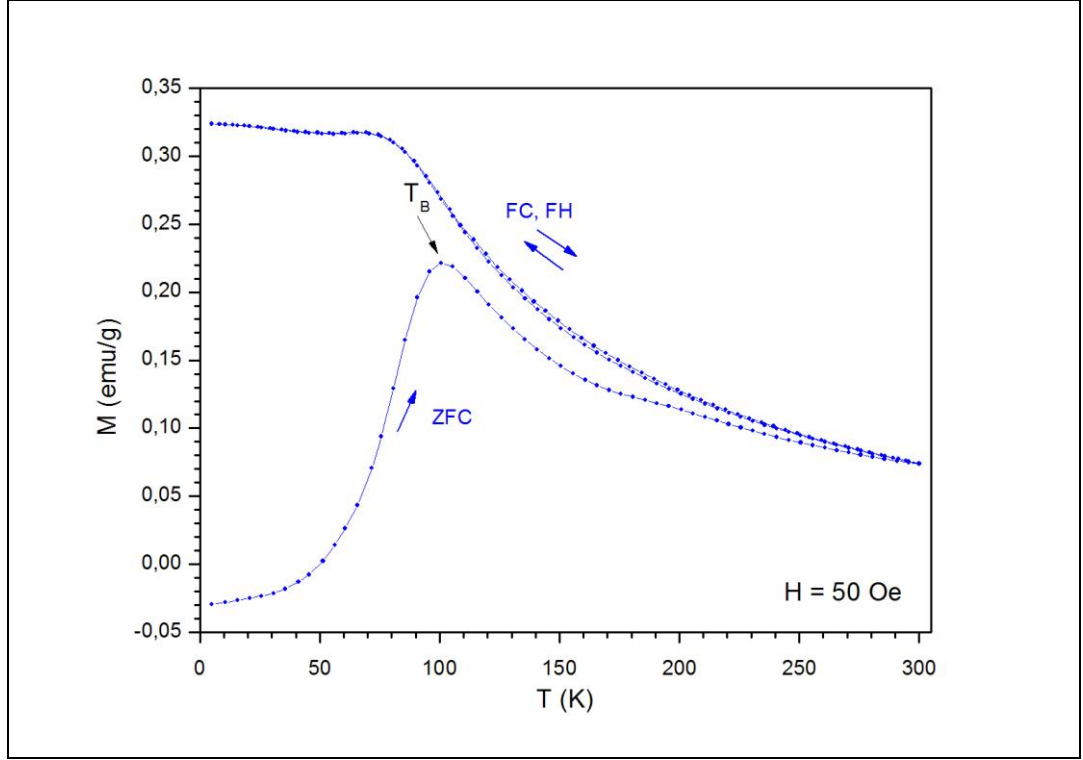


Şekil 3.27. $MnFe_2O_4$ örneğinin sıcaklığa bağlı zorlayıcı alan şiddet değişim eğrisi

Yukarıdaki egride sıcaklık arttıkça $MnFe_2O_4$ örneğinin zorlayıcı alan şiddetinin azaldığı ve giderek sıfıra yaklaştığı ve $T = 100,57 K$ 'de kaybolduğu görülmektedir. Bu sıcaklık değeri parçacıkların manyetik momentlerinin kolay eksen yönünde yönelmeyi tercih ettikleri durağan durumdan, ısı etkileri ile artık manyetik momentlerin rastgele biçimde yönlendikleri durağan olmayan duruma (süperparamanyetik durum) geçiş sıcaklığı, yani engelleme sıcaklığıdır.

3.2.2.2. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri

Şekil 3.28'de kimyasal yöntemle sentezlenen $MnFe_2O_4$ örneğinin manyetik özelliklerinin sabit bir alan ($H = 50 Oe$) altında sıcaklıkla değişimini belirlemek üzere, alanlı ve alansız soğutma ve ısıtmada yapılan sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.28. $MnFe_2O_4$ örneğinin sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrisi

Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçüm sonuçları ZFC'da $MnFe_2O_4$ parçacıkların mıknatıslanma değerinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığını göstermektedir. ZFC ölçümde örnek oda sıcaklığından 5K sıcaklık değerine kadar sıfır alan altında soğutulmuştur. Bu süreçte manyetik momentler bir dış alan etkisi olmadığından rastgele düzenlenirler. Dolayısıyla 5K sıcaklıkta toplam mıknatıslanma değeri çok küçüktür. Sıcaklık artışıyla birlikte açığa çıkan ısı enerjisi etkisiyle manyetik momentler titreşmeye başlar. Bu süreçte örnek 5K sıcaklıktan oda sıcaklığına kadar 50 Oe lik gibi çok küçük bir manyetik alan altında ısıtılmıştır. Alanlı ısıtmada parçacıkların manyetik momentleri alan ile aynı yönde yönlenmeye başladığından mıknatıslanma değerinin sıcaklık artışıyla birlikte artmaya başladığı görülmüştür. Manyetik alan ve manyetokristal anizotropi etkileri bir kritik sıcaklık değerine (engelleme sıcaklığı, T_B) kadar ısısal etkilerden daha baskın olduğundan manyetik momentler dış alan ile aynı yönde yönlenmeye başlamıştır. Bu davranış alanlı ısıtmada mıknatıslanma değerindeki artış olarak karşımıza çıkmıştır. Elde edilen manyetik ölçüm sonuçlarına göre ortalama parçacık boyutu 7,18 nm olan ve 50 Oe alan altında ısıtılan $MnFe_2O_4$ parçacıklar oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikler göstermektedir. $MnFe_2O_4$ parçacıkların engelleme sıcaklığı Şekil 3.28'de verilen sıcaklığa bağlı mıknatıslanma eğrisinden $T_B = 100,57 K$ olarak belirlenmiştir.

FC süreçte örnek oda sıcaklığından 5K sıcaklığa kadar 50 Oe'lik alan altında soğutulmuştur. Bu kez manyetik momentler ZFC soğutmada olduğu gibi rastgele düzenlenmek yerine uygulanan dış manyetik alan etkisiyle alanla aynı yönde yönlenebilir. Bu nedenle bu süreçte örneğin mıknatıslanması artarak bir süre sonra sabit bir değere ulaşmıştır ($\sim 0,32$ emu/g). Alanlı ısıtmada elde edilen eğri davranışının FC eğrisi ile benzer bir davranış sergilemiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte manyetik alan ve manyetokristal anizotropi etkilerinden daha baskın hale gelen ısı etkileri mıknatıslanma değerinde giderek bir azalmaya neden olmuştur.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında nano boyutta, küresel, tek şekilli, dar boyut dağılımlı ve homojen özellikteki CoFe_2O_4 ve MnFe_2O_4 parçacıklar kimyasal bir üretim yöntemi olan yüksek sıcaklık çözelti faz reaksiyonu yöntemi ile sentezlenerek, örneklerin yapısal ve manyetik özellikleri belirlenmiştir.

Sentezlenen örneklerin yapısal özellikleri x-ışını toz kırınımı (XRD), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. XRD verilerinin analizi, üretilen örneklerin her ikisinin de kübik spinel yapıda olduklarını göstermiş ve XRD verileri kullanılarak ortalama parçacık boyutları Scherrer eşitliğine göre CoFe_2O_4 örneği için 13,81 nm ve MnFe_2O_4 örneği için 7,18 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca XRD verileri yardımıyla kristal örgü parametreleri ve kristal düzlemleri arasındaki uzaklıklar hesaplanarak örneklerin kristal yapıları tanımlanmıştır. Elde edilen bu sonuçların yüksek çözünürlüklü mikroskop görüntüleri kullanılarak hesaplanan sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Yüksek çözünürlüklü HRTEM görüntüleri her iki örnek için de parçacık boyut dağılımının oldukça küçük, parçacıkların şekillerinin ise tek şekilli ve küresel olduğunu göstermiştir. Seçilmiş alan kırınım fotoğrafları üzerinden kırınım desenleri alınarak kristal düzlemleri belirlenmiş ve düzlemler arası uzaklıklar hesaplanmıştır. Kırınım deseni analizleri yapılarak parçacıklardaki atomların hangi düzlemler üzerinde buldukları da belirlenmiştir. Sentezlenen örneklerin istenilen element oranlarında olup olmadığını anlayabilmek için EDS analizleri hassas ve güvenilir bir sonuç elde etmek için alan, çizgi ve nokta taramalı olmak üzere üç farklı modda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen örneklerin kompozisyonlarının hedeflenen kompozisyon değerine çok yakın olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak örneklerin element dağılımlarının da homojen yapıda olduklarını söylemek mümkün olmaktadır. Örneklerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan ölçüm sonuçları ve hesaplamalar, örneklerin sentezi için seçtiğimiz kimyasal yöntemin, tek şekilli ve dar boyut dağılımlı nano boyutta örneklerin üretilmesinde oldukça elverişli

bir yöntem olduğunu göstermiştir. Ayrıca HRTEM görüntüleri de parçacıklarda bir birleşme olmadığını açıkça göstermiştir.

CoFe₂O₄ ve MnFe₂O₄ örneklerinin manyetik özelliklerini belirlemek üzere, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) ölçümleri $5K \leq T \leq 300K$ sıcaklık aralığında 50 Oe'lik manyetik alan altında sıfır alanda soğutma (ZFC), alan altında soğutma (FC) ve alan altında ısıtma süreçlerinde ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri de $-5T \leq H \leq 5T$ manyetik alan aralığında belirli sıcaklık değerlerinde olmak üzere yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ortalama boyutu 7,18 nm olan MnFe₂O₄ nanoparçacıklarının oda sıcaklığında süperparamanyetik özellikte olduğunu, ortalama boyutu 11,81 nm olan CoFe₂O₄ nanoparçacıklarının ise süperparamanyetik duruma geçiş sıcaklığının oda sıcaklığından daha yüksek bir değerde olduğunu göstermiştir.

Bu çalışma sonunda edinilen bilgi ve deneyimler ışığında, Almanya'nın Duisburg-Essen Üniversitesi Araştırma Laboratuvar'larında örnekleri sentezlediğimiz deneysel sistemi üniversitemize kurup, istenilen özellikteki nanoparçacıkların sentezinin kimyasal yöntemle yapılması, ayrıca farklı manyetik nano yapıların (çekirdek-kabuk yapılar gibi) fiziksel bir yöntem olan koparıp-biriktirme yöntemi ile de istenilen özelliklerde sentezlenmesi, kanser tedavisinde süperparamanyetik nanoparçacıkların kullanımı alanında çalışan farklı araştırmacılarla işbirliği yapılması ileriki çalışmalarımızda hedef olarak belirlenmiş ve bu konudaki çalışmalara başlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Albers-Schoenberg, E. (1958) Ferrites, *J Amer Chem Soc*, 41: 484-489.
- Amighian, J., Mozaffari, M. ve Nasr, B. (2006) Preparation of nano-sized manganese ferrite (MnFe_2O_4) via coprecipitation method, *Phys Stat Sol*, 3: 3188–3192.
- Angelakeris, M., Demirci, Ç. E., Hilgendorff, M., Li, Z., Bakoglidis, K. D., Simeonidis, K., Spasova, M., Acet, M. ve Farle, M. (2012) *Tunable magnetic features in ferrite-based nanoparticles suitable for hyperthermia-driven biomedical applications*, 6-7 Mart, Frankfurt.
- Anderson, P. W. (1950) Antiferromagnetism: Theory of Superexchange Interaction, *Phys Rev*, 79: 350-356.
- Bragg, W. H. (1915) *Nature*, 95: 561.
- Bravais, A. (1850) Mémoire sur les systèmes formés par les points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace, *J Ecole Polytech*, 19: 1–128.
- Caffarena, V. R., Capitaneo, J. L., Ogasawara, T. ve Pinho, M. S. (2008) Microwave Absorption Properties of Co, Cu, Zn – Substituted Hexaferrite Polychloroprene Nanocomposites, *Mat Res*, 11: 335-339.
- Cullity, B. D. ve Graham, C. D. (2009) *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd Ed., Wiley, Hoboken, New Jersey, 544 s.
- Garratt-Reed, A. J. ve Bell, D. C. (2005) *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, Garland Science, United Kingdom, 161 s.
- Goldman, A. (2006) *Modern Ferrite Technology*, 2nd Ed., Springer, Pittsburgh, 438 s.
- Gorter, E. W. (1954) Ionic Distribution deduced from the g -factor of a Ferrimagnetic Spinel: Ti^{4+} in Fourfold Co-ordination, *Nature*, 173: 123-124.

- Gorter, E. W. (1954) Saturation Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxides, *Philips Res Rep*, 9, 295-320, 321-365 ve 403-443 s.
- Hilpert, S. (1909) Correspondence as to Structure and Origin in Magnetic Properties of Ferrite and Iron Oxide, *Ber Dtsch Chem Ges*, 42: 2248-61.
- Hyeon, T., Chung, Y., Park, J., Lee, S. S., Kim, Y. W. ve Park, B. H. (2002) Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Cobalt Ferrite Nanocrystals, *J Phys Chem*, B 106: 6831-6833.
- Kang, E., Park, J., Hwang, Y., Kang, M., Park, J. ve Hyeon, T. (2004) Direct Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Manganese Ferrite Nanocrystals, *J Phys Chem*, 108: 13932-13935 s.
- Kato, Y. ve Takei, T. (1933) Characteristics of Metallic Oxide Magnet, *J Inst Electr Eng Jpn*, 53: 408-12.
- Liu, C. ve Zhang, Z. J. (2001) Size Dependent Superparamagnetic Properties of Mn Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized from Reverse Micelles, *Chem Mater*, 13: 2092-2096.
- Mu, G., Pan, X., Chen, N., He, C., ve Gu, M. (2008) Synthesis and characterization of hard magnetic composites-Hollow microsphere/titania/barium ferrite, *Appl Srf Sci*, 254: 2483-2485.
- Opel, M. (2012) Spintronic oxides grown by laser-MBE, *J Phys D Appl Phys*, 45: 2092-2094.
- Pillai, V. ve Shah, D.O. (1996) Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions, *J Magn Magn Mater*, 163: 243-248.
- Rondinone, A. J., Samia, A. C. S. ve Zhang, Z. J. (1999) Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanocrystallites, *J Phys Chem*, 103: 6876-6880.
- Snoek, J. L. (1946) Non-metaffic, magnetic material for high frequencies, *Philips Tech Rev*, 8: 353.
- Snoek, J. L. (1949) *New Developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier Pub. Co., New York, 139 s.

- Smart, J. S. (1954) Cation Distributions in Mixed Ferrites, *Phys Rev*, 94: 847-850.
- Smit, J. ve Wijn, H. P. J. (1959) *Ferrites*, Philips Technical Library, Netherlands, 384 s.
- Spaldin, N. (2003) *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, Edinburgh, 213 s.
- Stoner, E. C. ve Wohlfarth, E. P. (1948) A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Phil Trans Roy Soc*, 240 (826): 599-642.
- Sun, S., Zeng, H., Robinson, D. B., Raoux, S., Rice, P.M., Wang, S. X. ve Li, G. (2003) Monodisperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, *J. Am Chem Soc*, 126: 273-279.
- Stöhr, J. ve Siegmann, H. C. (2006), *Magnetism*, Springer, Heidelberg, 820 s.
- Sugimoto, M. (1999) The Past, Present, and Future of Ferrites, *J Am Ceram Soc*, 82 (2): 269-80.
- Van Vleck, J. H. (1932) Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group, *Phys Rev*, 41: 208-215 .
- Van Vleck, J. H. (1950) Concerning the theory of ferromagnetic resonance absorption, *Phys Rev*, 78: 266-274.
- Yang, H., Zhang, C., Shi, X., Hu, H., Du, X., Fang, Y., Ma, Y., Wu, H. ve Yang, S. (2010) Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging, *Biomaterials*, 31: 3667-3673.
- Zhang, L. (2006) Ferrites for UHF applications, Ohio State University, USA, 20 s.
- Zi, Z., Sun, Y., Zhu, X., Yang, Z., Dai, J. ve Song, W. (2009) Synthesis and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ ferrite nanoparticles, *J Magn Magn Mater*, 321: 1251–1255.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Çiğdem Elif Demirci

Uyruk : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi: 23/09/1985

Medeni Hali : Bekar

Telefon : 0 538 500 56 26

E-posta : celifdemirci@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Babaeski Anadolu Lisesi	2003
Lisans	Trakya Üniversitesi	2007
Yüksek Lisans	Muğla Üniversitesi	2012

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2009-2010	İstanbul	Öğretmen
2010-	Muğla Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma		X	
Anlama			X
Okuma			X

Bilimsel Faaliyetler

1. ADIM Fizik Günleri-1, Türkiye, Afyonkarahisar, 21-22 Mayıs 2010, Poster Bildiri
2. Nanosized Particles as Building Blocks for Creation of Nanostructures, Çek Cumhuriyeti, Prag, 10-23 Temmuz 2011, Katılımcı
3. Türk Fizik Derneği 26. Uluslararası Fizik Kongresi, Türkiye, Bodrum 24-27 Eylül 2009, Katılımcı
4. Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum, Türkiye, 6-9 Eylül 2011, Katılımcı
5. Tunable Magnetic Features in Ferrite –Based Nanoparticles Suitable for Hyperthermia-Driven Biomedical Applications, Almanya, Frankfurt 6-7 Mart, Poster Bildiri
6. 10. Uluslar Arası Yanma ve Enerji Kullanımı Konferansı, Türkiye, Muğla, 5-8 Mayıs 2010, Katılımcı
7. 8.th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Türkiye, Ankara, 25-29 Haziran 2012, Poster Bildiri

Hobiler

1. Voleybol
2. Gitar çalmak
3. Resim yapmak
4. Aşçılık ve yemek pişirme