

**KANSER TEDAVİSİNDE KULLANILABİLECEK MAGNETİK  
NANOPARÇACIKLARIN ÜRETİLMESİ**

**SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES SUITABLE  
FOR CANCER THERAPY**

**ÖZER ÇELİK**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

FİZİK Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Bekir Sıtkı Kandemir

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Tezer FIRAT

Üye :.....  
Prof. Dr. Fügen Tabak

Üye :.....  
Prof. Dr. Recai Ellialtıoğlu

Üye :.....  
Doç. Dr. Şadan Özcan

ONAY

Bu tez ...../...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Adil DENİZLİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Çok Sevdığım*

*Anneme ve Babama*

# KANSER TEDAVİSİNDE KULLANILABİLECEK MAGNETİK NANOPARÇACIKLARIN ÜRETİLMESİ

Özer Çelik

ÖZ

Hipertermi kanser tedavisinde umut veren bir yaklaşımdır. Özellikle, tümör sıcaklığını 42–48 °C'ye yükseltebilen ve böylece tümör hücrelerini öldüren magnetik nanoakışkan hipertermi (MNH) önemli bir uygulamadır. MNH yöntemi 1950'li yıllarda başlamış olmasına rağmen kanser dokusunun tedavisi için henüz gelişiminin ilk evresindedir ve bugüne kadar da hasta insanlar üzerinde başarılı bir uygulaması olmamıştır. Bunun temel nedeni uygulama için gerekli koşulları sağlayan magnetik nanoparçacıkların sentez edilemeyişidir.

Bu metot, taşıyıcı akışkanlar içinde asılı ferromagnetik (FM) veya süperparamagnetik (SPM) nanoparçacıkların tümör dokuya sokulması ve sonra alternatif akım (aa) magnetik alanla ışınlanmasını kapsamaktadır. Parçacıklar birkaç fiziksel mekanizma ile aa magnetik alanın enerjisini ısıya dönüştürürler. Bu dönüşümün etkinliği kuvvetli bir şekilde dış alanın frekansına ve şiddetine bağlı olduğu kadar parçacıkların magnetizasyonu ve yüzey modifikasyonu gibi özelliklerine de bağlıdır. Bu nedenle, hastaya uygulanan maddeyi aza indirmek için magnetik malzemenin büyük güç kaybının olması istenir. Günümüzde, magnetik malzemelerin ısıtma gücünü artırmak amacıyla, güç kaybı mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar yoğun bir ivme kazanmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında, seri olarak Co-ferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) oksit nanoparçacıkları, yüksek sıcaklık ısı-ayrıştırma metoduyla farklı boyutlarda hazırlanmıştır. Nanoparçacıkların boyutları hazırlama parametreleri değiştirilerek kontrol edilmiş ve faz oluşumları ile kristal yapıları spektroskopi (XRD, EDX) ve mikroskopi (SEM, TEM) çalışmalarıyla teyit edilmiştir.

Çekilen XRD desenlerinden sentezlenen nanoparçacıkların spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fazda oldukları anlaşılmaktadır. Ortalama parçacık boyutunun küçülmesi XRD desenindeki piklerde genişleme olarak karşılık bulurken, ortalama parçacık boyutu en şiddetli (311) pikinden hesaplanmıştır. Aynı zamanda ortalama parçacık boyutu

ve morfolojisi çekilen TEM resimleri kullanılarak imageJ-1.42q programı ile hesaplanırken (ortalama parçacık boyutları 5.3 nm, 5.6 nm, 8.1 nm, 8.8 nm, 10.2 nm, 13.7 nm), sentezlenen nanoparçacıkların hemen hemen küresel oldukları anlaşılmıştır.

Nanoparçacıkların magnetik özellikleri titreşen örnek magnetometresi (VSM) ölçümleri ile incelenmiştir. Sentezlenen SPM ve FM magnetik nanoakışkan sistemlerinde ısı soğurumundan sorumlu olan ve aa magnetik alan şiddeti, parçacık boyut dağılımı, anizotropi katsayısı, doyum magnetizasyonu, yüzey işlemi, parçacık yoğunluğu gibi parametreleri içeren magnetik relaksasyon mekanizmalarının incelenmesi için aa magnetik alınganlık ölçümleri yapılmıştır.

Alınan magnetik ölçümler, sentezlenen örneklerin 13.7 nm ortalama parçacık boyutuna sahip örnek hariç SPM olduğunu göstermektedir. Doyum magnetizasyon değerleri artan parçacık boyutları ve azalan sıcaklık ile beraber artmaktadır. Bu artışın en büyük değeri 91 emu/g kadar yüksek olarak ölçülmüştür. Alınan M-T ölçümleri ile parçacıkların bloklanma sıcaklıkları belirlenmiştir. Artan parçacık boyutları ile beraber bloklanma sıcaklıklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Bloklanma sıcaklıkları 100 K değerinden 320 K değerine kadar değişim sergilemektedir. Magneto-ısı karakterizasyon 4.3 kA/m alan şiddet değerine kadar, 320, 510 ve 571 kHz frekans değerlerinde parçacık boyutuna bağlı olarak yapılmıştır. Yapılan öz-soğurma hızı (SAR) hesaplamaları sonucunda 33.2 W/g değeri kadar yüksek değerler elde edilmiştir.

Yapılan bu tez çalışması ile SPM parçacıklar ile kararlı FM parçacıklar arasındaki magnetik nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları üzerinde derin bir görüş kazanılmış ve parçacık özellikleri ve elektromagnetik alan parametreleri ileriki uygulamalar açısından nasıl optimize edileceğine açıklık getirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Magnetik nanoparçacıklar, hipertermi, magnetik nanoakışkan hipertermi,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

**Danışman:** Prof. Dr. Tezer FIRAT, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı

# SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES SUITABLE FOR CANCER THERAPY

Özer Çelik

## ABSTRACT

Hyperthermia is a promising approach to cancer therapy. In particular, magnetic nanofluid hyperthermia (MNH) is an important application, which can increase the temperature in tumors to 42–48°C and therefore kill tumor cells. Although MNH was initiated in the 1950s, it is still at an early stage of development in the treatment for cancer tumors and, to date, there have been no reports of the successful application of this technology to the treatment of a human patient. The main reason for this is the synthesis of the magnetic nanoparticles that have suitable properties for the applications has not been achieved.

This method involves the introduction of ferromagnetic (FM) or superparamagnetic (SPM) nanoparticles suspended in carrier liquids, into the tumor tissue and then irradiation with an AC magnetic field. The particles transform the energy of the AC magnetic field into heat by several physical mechanisms, and the transformation efficiency strongly depends on the frequency of the external field as well as the nature of the particles such as magnetism and surface modification. Consequently, large power losses of the magnetic materials are desirable in order to reduce the amount of material to be applied to a patient. The study of the mechanism of power loss is of intense interest currently with the aim to enhance the heating power of magnetic materials without damaging the healthy tissues.

In this proposed work, a series of Co-ferrite nanoparticles with different sizes were prepared by high temperature decomposition method. The particle size of the nanoparticles controlled by varying preparation parameters and then the formation of phases and crystal structures had confirmed by spectroscopic (XRD, EDX) and microscopic (SEM, TEM) studies.

The synthesized nanoparticles were found to be the spinel phases of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  from the X-ray diffraction patterns. shows the XRD results and the results were compatible with the cubic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  patterns. Peaks indicate broadening when the

average size of the nanoparticles become smaller. The average size of the nanoparticles were found from using the most intense peak (311). The average size and the morphology of the nanoparticles were determined from the TEM using the imageJ-1.42q program (average particle size 5.3 nm, 5.6 nm, 8.1 nm, 8.8 nm, 10.2 nm, 13.7 nm) and it was also found that the synthesized nanoparticles are almost spherical.

Magnetic hysteresis properties of the nanoparticles studied using VSM techniques. AC magnetic susceptibility measurements were employed to investigate the microscopic relaxation mechanisms (including relevant parameters such as the amplitude of alternating magnetic field, particle size distribution, anisotropy constant, saturation magnetization, surface treatment, the concentrations of particles) responsible for heat dissipation in the synthesized systems of FM and SPM nanofluids. With the magneto-thermal experiments, the main parameters characterizing the magnetic media, specific absorption rate (SAR) in AC magnetic field will be investigated thoroughly.

Magnetic measurements have shown that the synthesized samples, except the one that has 13.7 nm average size, are superparamagnetic. Saturation magnetization values have increased with increasing particle sizes and decreasing the temperature. This increase have been measured 91 emu/g. Blocking temperature of particles have been deduced by M-T measurements. From these measurements, blocking temperature increase with increasing particle sizes have been observed. Blocking temperatures have changed from 100 K to 320 K. Magneto-thermal characterization have been done with respect to the particle sizes from 0 to 4.3 kA/m field intensity values, 320, 510 and 571 kHz frequency values. From the SAR (Specific absorption rate) calculations, 33.3 W/g value have been obtained.

The goal of the proposed project is to gain deeper insight into the heat generation mechanisms in magnetic nanoparticles over a broad size range from superparamagnetic to stable ferromagnetic particles and to clarify how the particle properties and the electromagnetic field parameters may be optimized for future applications.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, hyperthermia, magnetic nanofluids hyperthermia,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

**Advisor:** Prof.Dr. Tezer FIRAT, Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Solid State Physics Section



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım boyunca büyük yardım ve desteğini gördüğüm, çalışmalarım sırasında elinden gelen tüm olanakları sağlayan ve yardımını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Tezer FIRAT'a,

Her zaman yol gösterici ve aydınlatıcı öneri, yorum ve bilimsel yardımları için, Sayın Doç. Dr. Şadan ÖZCAN'a,

Eğitim hayatım boyunca yapmış olduğu katkılardan ötürü Sayın Ümran YILMAZTÜRK'e,

Tez çalışması boyunca yardımını esirgemeyen bütün SNTG grubuna,

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme,

Ve son olarak tez çalışması boyunca desteği ile hep yanımda olan ve bana karşı göstermiş olduğu anlayış için Ayşe Begüm ARIĞ'a,

Sonsuz TEŐEKKÜRLER...

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

### Sayfa

ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tüm Vücut Hipertermi.....	3
1.2. Bölgesel Hipertermi .....	3
1.2.1. Magnetik tohum hipertermi.....	3
1.2.2. Magnetik nanoakışkan hipertermi .....	4
2. MAGNETİK MALZEMELER VE NANOMAGNETİZMA .....	9
2.1. Magnetik Alan ve Değişkenler .....	10
2.2. Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması .....	11
2.2.1. Diamagnetizma .....	11
2.2.2. Paramagnetizma .....	14
2.2.3. Ferromagnetizma .....	14
2.2.3.1. Magnetik bölgeler (Domain).....	15
2.2.3.2. Magnetik histerisis .....	15
2.2.4. Antiferromagnetizma .....	16
2.2.5. Ferrimagnetizma .....	17
2.3. Magnetik Anizotropi.....	17
2.3.1. Magnetokristal anizotropi .....	18
2.3.2. Şekil anizotropi.....	19

2.3.3. Yüzey anizotropi.....	19
2.4. Nanomagnetizma .....	20
2.4.1. Tek-Domain parçacıklar .....	21
2.4.2. Süperparamagnetizma.....	22
3. SPİNEL FERRİTLER VE MAGNETİK NANOAKIŞKANLAR.....	25
3.1. Kübik Ferritler .....	25
3.1.1. Kobalt-Ferrit ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).....	29
3.2. Hegzagonal Ferritler.....	30
3.3. Ferroakışkanlar .....	30
3.3.1. Nanoakışkanların kararlılığı .....	31
3.3.1.1. Magnetik alan altında nanoakışkanın kararlılığı.....	31
3.3.1.2. Kütle çekim etkisi ile çökmeye karşı kararlılık .....	32
3.3.1.3. Parçacık kümelenmelerine karşı kararlılık .....	32
3.3.1.4. Van der Waals etkileşimlerine karşı kararlılık .....	33
3.4. Magnetik Nanoakışkanların Durulma (Relaksasyon) Mekanizmaları İle Isı Üretimi.....	34
3.4.1. Aa alan altında magnetik duygunluk .....	36
3.4.2. Durulma (Relaksasyon) zamanı .....	38
3.4.4. Parçacık Boyutunun Güç yayılımına Etkisi.....	40
3.4.5. Parçacık Dağılımının Güç Yayılımına Olan Etkisi .....	41
3.5. Magnetik Nanoparçacıkların Histerisis Mekanizması İle Isı Üretimi .....	42
3.6. Öz Güç-Soğurma Hızı (SAR) .....	43
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
4.1. Sentez Yöntemi .....	45
4.2. Parçacık Oluşum Kuramı.....	46
4.3. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Magnetik Nanoparçacıkların Kimyasal Metot ile Sentezlenmesi ....	48

4.3.1. Ortalama 5 nm parçacık boyutlu $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ magnetik nanoparçacıkların sentezi.....	48
4.3.1.1. Sentez sonrası nanoparçacıkları yıkama işlemi.....	49
4.3.2. Ortalama 9 nm parçacık boyutlu $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ magnetik nanoparçacıkların sentezi.....	50
4.3.3. Ortalama 10 nm parçacık boyutlu $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ magnetik nanoparçacıkların sentezi.....	50
4.4. Karakterizasyon.....	53
4.4.1. DTA-TG (Diferansiyel termal analiz ve termogravometre) .....	53
4.4.2. XRD (X-ışınları kırınım metresi) .....	54
4.4.3. TEM (Geçirmeli elektron mikroskobu) .....	55
4.4.4. SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu x-ışınları enerji-dağılım spektroskopisi) .....	56
4.4.5. Magnetik karakterizasyon .....	57
4.4.6. Bilgisayar kontrollü magneto-ısı karakterizasyon düzeneği.....	58
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....	60
5.1. XRD Sonuçları.....	60
5.2. TEM Sonuçları.....	62
5.3. SEM-EDX Sonuçları.....	65
5.4. DTA-TG Analiz Sonuçları .....	66
5.5. Magnetik Ölçümlerin Sonuç ve Değerlendirilmesi .....	68
5.5.1. M-H ve M-T sonuçlarının değerlendirilmesi.....	68
5.5.2. Magneto-Isıl değerlendirme.....	74
5.6. Sonuçlar .....	86
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	90
EKLER .....	94
ÖZGEÇMİŞ .....	96

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Elektronun yörüngesel ve spin hareketi.....	9
Şekil 2.2. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması (a) paramagnetik, (b) ferromagnetik, (c) ferrimagnetik, (d) antiferromagnetik.....	12
Şekil 2.4. Magnetik domainler.....	15
Şekil 2.5. Magnetik histerisis eğrisi.....	16
Şekil 2.6. Magnetik nanoparçacığın anizotropi enerjisinin $\theta$ bağımlı değişimi. ....	18
Şekil 2.7. Parçacık boyutuna bağlı koerzivite değişimi.....	20
Şekil 2.8. Boyuta bağlı olarak magnetik anizotropi enerji grafiği.....	23
Şekil 3.1. a) Tetrahedral boşluk b) oktahedral boşluk (kırmızı küreler oksijen iyonlarını, yeşil ve siyah küreler sırası ile artı iki değerlikli $A^{+2}$ iyonlarını ve artı üç değerlikli $B^{+3}$ iyonlarını gösterir.).....	25
Şekil 3.2. Kobalt-Ferrit yapı için kristal yapı görünümü (yeşil renkli küreler kobalt iyonlarını, kırmızı renkli küreler demir iyonlarını, yeşil renkli küreler ise yüzey merkezli kübik yapıyı oluşturan oksijen atomlarını gösterir.).....	26
Şekil 3.3. Spinel ferritlerin magnetik yapıları (kırmızı oklar oktahedral boşluktaki magnetik atomun magnetik momentini, siyah ve kesikli beyaz çizgili olanlar ise tetrahedral boşluktakini göstermektedir.).....	28
Şekil 3.4. Magnetik nanoakışkanın şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.6. Parçacıklar arası uzaklığa bağlı net potansiyel enerji değişimi.....	34
Şekil 3.7 Magnetik duygunluğun faz (siyah) ve faz dışı (kırmızı) bileşenlerinin $w\tau$ ile değişimi.....	37
Şekil 3.8. Magnetit nanoparçacıklar için boyutunun relaksasyon zamanlarına olan etkisi.....	39
Şekil 3.9. Parçacık boyutu ile güç yayılımının değişimi.....	40
Şekil 3.10. Parçacık dağılımının güç yayılımına etkisi.....	42
Şekil 4.1. Yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma yöntemi için kullanılan deney düzeneği.	46
Şekil 4.2. Lamer grafiği; monomer konsantrasyonunun zaman ile değişimi.....	47
Şekil 4.3. $CoFe_2O_4$ sentezinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 4.4. a) 5.3 nm b) 8.8 nm c) 10.2 nm $CoFe_2O_4$ nanoparçacıkların sentezi için ısıtma profili.....	51
Şekil 4.5. Diferansiyel termal analiz ve termogravometre.....	53
Şekil 4.6. X-Işınları kırınım metresi.....	55

Şekil 4.7. Geçirmeli elektron mikroskobu. ....	56
Şekil 4.8. SEM-EDX ölçüm cihazı. ....	57
Şekil 4.9. Fiziksel özellikler ölçüm cihazı. ....	58
Şekil 4.10. Magneto-ısı karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.....	59
Şekil 4.11. Magneto-ısı karakterizasyon düzeneği. ....	59
Şekil 5.1. Sentezlenen örneklerin XRD ölçüm sonuçları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.....	61
Şekil 5.2. Sentezlenen örneklerin parçacık boyut dağılım histogramları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.....	63
Şekil 5.3. Sentezlenen örneklerin TEM ölçümleri a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm. ....	64
Şekil 5.4. Sentezlenen 5.3 nm ortalama parçacık boyutuna sahip örnek için elde edilen EDX sonuçları. ....	65
Şekil 5.5. Ortalama parçacık boyutu 5.3 nm olan örnek için sıcaklığa karşı kütle değişim grafiği.....	67
Şekil 5.6. Sentezlenen örneklerin magnetik alana karşı magnetizasyon grafiği a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.....	69
Şekil 5.7. Sentezlenen örneklerin 10 K sıcaklıkta magnetik alana karşı magnetizasyon grafiği a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.....	70
Şekil 5.8. Ortalama parçacık boyutu 10.2 nm olan örnek için sıcaklığa karşı doyum magnetizasyon ve korzivite değişimi.....	71
Şekil 5.9. Sentezlenen örneklerin sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümleri (alanlı soğutma ölçümleri 100 Oe altında alınmıştır.) a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm. ....	73
Şekil 5.10. Sentezlenen örneklerin hipertermi sonuçları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm. ....	77
Şekil 5.11. Teorik olarak hesaplanan SAR değerleri a) Néel kaynaklı SAR, B) Brownian mekanizması dikkate alınarak hesaplanan SAR değeri.....	78
Şekil 5.12. Ortalama parçacık boyutu 13.7 nm olan örnek için histerisiz eğrisi. ...	80
Şekil 5.13. Teorik olarak hesaplanan parçacık boyutuna karşı SAR grafiği (siyah düz çizgi hesaplanan, kırmızı çizgi deneysel olarak ölçülen SAR değerini gösterir).....	81
Şekil 5.14. Magnetik alan şiddetine bağlı hipertermi ölçümü.....	82

Şekil 5.15. SAR değerlerinin magnetik alan şiddeti ile değişimi. ....	83
Şekil 5.16. Frekansa bağlı hipertermi deney sonucu.....	84
Şekil 5.17. Frekansa bağlı SAR değişimi ve lineer fit işlemi. ....	85
Şekil 5.18. Silika kaplı kobalt ferrit magnetik parçacıklar.....	88
Şekil Ek 1. Tasarlanan selenoid için indüktif ve omik direnci hesaplayan program .....	94
Şekil Ek 2. Magnetik alan şiddetini hesaplayan program .....	94
Şekil Ek 3. Magneto ısıl karakterizasyon için yazılan program.....	95
Şekil Ek 4. SAR değerini teorik olarak hesaplayan program. ....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması. ....	13
Çizelge 3.1. Çeşitli iyonların iyonik yarıçapları .....	27
Çizelge 3.2. Bazı Feritlerin kristografik özellikleri ( T ters spinel, N normal spinel, A ara durum) .....	27
Çizelge 3.3. Bazı feritlerin magnetik özellikleri .....	29
Çizelge 4.1. Sentez parametrelerinin parçacık boyutuna etkisi. ....	52
Çizelge 5.1. XRD ve TEM ölçümleri ile belirlenen ortalama parçacık boyutları. ....	62
Çizelge 5.2. Sentez esnasında kullanılan çözücü moleküllerin formülleri ve kaynama sıcaklıkları. ....	62
Çizelge 5.3. SEM-EDX ölçüm sonuçları. ....	66
Çizelge 5.4. Sentezlenen örneklerde bulunan kütlece yüzey-aktif madde miktarı. ....	67
Çizelge 5.6. doyum magnetizasyon değerlerinin sıcaklıkla değişimi a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.....	71
Çizelge 5.7. Hesaplanan SAR değerleri. ....	76
Çizelge 5.8. SAR değerlerinin magnetik alanla değişimi. ....	82
Çizelge 5.9. Literatürde yapılan hipertermi uygulamalarında elde edilen SAR değerleri.....	85



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Z:	Atomda Bulunan Elektron Sayısı
e:	Elektronun Elektriksel Yüğü
$\mu_0$ :	Boşluğun Magnetik Geçirgenlik Katsayısı
m:	Magnetik Moment
R:	Atomun Yarıçapı
h:	Planck Sabiti
M:	Magnetizasyon
S:	Spine Bağlı Açısai Momentum
H:	Dış Magnetik Alan
B:	Malzeme İçerisinde İndüklenen Magnetik Alan
$\chi$ :	Magnetik Duygunluk
$M_s, \sigma$ :	Birim Kütledeki Magnetizasyon (Doyum Magnetizasyonu)
$H_c$ :	Koersivite
$M_r$ :	Kalıcı Miknatıslanma
a:	Örgü Parametresi
$k_B$ :	Boltzmann Sabiti
K:	Anisotropi Sabiti
$D_c$ :	Koersivitenin Maksimum Olduğu Parçacık Büyüklüğü
$T_c$ :	Curie Sıcaklığı
VSM:	Titreştirici Örnek Magnetometresi
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM:	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XRD:	X-Işını Toz Kırınımı

DTA-TG :	Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetre
MNH:	Magnetik Nanoakışkan Hipertermi
OK-MNH	Oto-Kontrol Magnetik Nanoakışkan Hipertermi
SPM:	Süperparamagnetik
FM:	Ferromagnetik
aa:	Alternatif Akım

## 1. GİRİŞ

Günümüzde kanser tedavisi, cerrahi, kemoterapi ve radyoterapi yöntemleriyle yapılmaktadır. Bu uygulamaların en büyük dezavantajı kanserli dokunun yanında sağlıklı dokuya da eş değerde zarar vermesi ve çoğu zaman kanserin yayılmasını önleyemeyişidir [1]. Bu nedenle, özellikle son yıllarda daha etkin ve yerel tedavi şekilleri üzerinde durulmaktadır. Bunlar arasında en umut verici olanı kanserli hücreleri ısıtarak yok etme (hipertermi) yöntemidir [1].

Hipertermi, tümörlü dokunun sıcaklık seviyesinin 42-48 °C civarına çıkarılarak kanser hücrelerinin öldürülmesi temeline dayanmaktadır. Kanserli hücreler, kontrolsüz olarak çoğalma eğilimi gösteren ve sadece çoğalmak için programlanmış hücrelerdir. Normal doku hücrelerinde bulunan savunma mekanizması kanserli hücrelerde bulunmamaktadır. Bu nedenle de kanserli hücrelerin, dış etkenler karşısında kendilerini koruma yetenekleri yoktur. Bu durum normal doku hücrelerinin yüksek sıcaklıkları kısmi olarak tolere edebilmelerine rağmen kanser hücrelerinin yüksek sıcaklıklardan büyük hasarlar görmelerine ve ölmelerine sebep olmaktadır.

Literatürde bulunan hipertermi yöntemleri arasında magnetik parçacıkların kullanıldığı tedavi yöntemleri mevcut olmasına rağmen bu çalışmalarda makro ölçekte (milimetre mertebesinde) magnetik tohumlar, cerrahi yöntemler kullanılarak tümörlü dokuya gömülüp dışarıdan uygulanan alan ile sıcaklık arttırılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı cerrahi müdahalenin gerekliliği ve sıcaklık artışının tüm tümör boyunca homojen olarak sağlanamamasıdır. Aynı zamanda birçok tümör için cerrahi müdahalenin zorluğu ve zararlı oluşu bu yöntemin uygulanabilirliğini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Son yıllarda magnetik nanoparçacıklar üzerinde yapılan çalışmalar, magnetik nanoparçacıklar kullanılarak elde edilen nanoakışkanların yüksek kararlılık ve biyo-uygunlukta olduğunu göstermiştir. Bu durum magnetik nanoakışkanların tıp alanında kullanım olasılığını arttırmaktadır.

Nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları, dışarıdan uygulanan magnetik alanın frekansına ve uygulanan magnetik alan şiddetine bağımlılık göstermektedir. Buna göre alan değerinin ve frekansının artması üretilen ısı miktarını da arttırmaktadır. İstenilen ısı üretim hızına ulaşmak amacıyla yüksek alan ve frekans değerlerinde magnetik alan üretilmesi düşünülebilir. Fakat yüksek alan ve frekans değerlerine çıkılmasında biyolojik açıdan pek çok sınırlama mevcuttur. Yüksek frekans değerlerinde (GHz) gönderilen sinyalin biyolojik yapılar açısından giriciliği çok düşüktür. Bu nedenle de sinyalin büyük çoğunluğu sağlam doku tarafından soğrulacak ve sonuç olarak tümörlü dokuya ulaşamayacaktır. Aynı zamanda yüksek frekans değerleri özellikle sinir sistemi başta olmak üzere hasta üzerinde eddy akımlarının oluşması gibi birçok yan etkiye sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar, biyolojik uygulamalar açısından frekans ve magnetik alan değerinin çarpımının  $5 \times 10^9$  A/m.s değerinin altında olması gerektiğini göstermiştir [64].

Biyolojik zararları nedeniyle alan ve frekans değerinin sınırlanmış olması, istenilen ısı üretim değerlerine çıkabilmenin ancak üretilen nanoparçacıkların ısı üretim hızıyla mümkün olabileceğini gösterir. Buna göre biyolojik sınırlamaların izin verdiği frekans ve alan değerlerinde ısı üretiminin maksimum olması nanoparçacıkların ısı üretim hızına bağlıdır. Bu da üretilen nanoparçacıkların magnetik özeliğinin, kristal yapısının, tanecik boyutunun ve dağılımının ancak optimum koşullarda olması durumunda gerçekleşebileceğini gösterir.

Üretilen her magnetik nanoakışkan için ısı üretim hızının birçok parametreye bağlı oluşu ve aynı zamanda bu parametrelerin de nanoakışkanın cinsine ve özelliklerine bağlı olarak değişmesi optimum koşulların belirlenmesini daha da zorlaştırmaktadır. Örneğin seçilen herhangi bir nanoakışkan için belirli bir frekans değerinde üretilen ısı miktarı, kuvvetli bir şekilde parçacık boyutuna bağımlıdır. Yani sentezlenen akışkan içerisindeki nanoparçacıkların ortalama boyutu, bu belirli değerde değilse üretilen ısı miktarı çok düşük olacaktır. Buna ek olarak sentezlenen nanoakışkan içerisinde bulunan nanoparçacıkların dağılımı çok genişse üretilen ısı miktarında kayda değer bir azalma oluşacaktır. Bu da hipertermi yönteminde optimum koşulların belirlenmesini güçleştirmektedir. Magnetik nanoakışkan hipertermi (MNH) yöntemi, önünde bulunan bu zorlukların

aşılması ile yakın bir gelecekte kanser tedavi yöntemi olarak kullanım olasılığı bulabilecektir.

### **1.1. Tüm Vücut Hipertermi**

Isının tedavi edici özelliği M.Ö. 400'lere dek uzanmaktadır [30]. Buna rağmen literatüre geçen ilk kayıt 1866 yılında bir malin tümörün ısı ile tedavi girişimidir [2]. William Coley'nin geliştirdiği bakteriyel toksin terapi ilk çağdaş tüm vücut hipertermi uygulaması olarak bilinmektedir [3]. Ancak, bu ve diğer [3-5] tüm vücut hipertermi yöntemlerinde vücut sıcaklığı aylarca ~40 °C sıcaklığında tutulduğu için birçok yan etkiyle (karaciğer kangreni, kardiyovasküler stres, akciğer ödemi gibi) karşılaşmıştır.

### **1.2. Bölgesel Hipertermi**

Tüm vücut hipertermi uygulamasının doğurduğu yan etkiler daha bölgesel hipertermi uygulamalarının gerekliliğini ortaya koymuştur. Günümüze kadar çok sayıda bölgesel hipertermi uygulaması geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin başlıcaları kanserli dokuyu, radyo frekansında elektromagnetik dalga [6], mikrodalga [7], lazer [8], ultrasonik dalgalar [9] ve yakın kızılötesi ışın [10] kullanılarak ısıtma yöntemleridir. Ancak bu teknikler, odaklama zorluğu, terapi yapılabilmesi için doku içerisine sonda yerleştirme gerekliliği, tümörlü bölge ile etkileşimin azlığı gibi sınırlamalar içermektedir.

Buna karşın, işlevinde bu tür sınırlamaların en az düzeyde olması magnetik nanoparçacıklar içeren uygulamalara olan ilgiyi artırmıştır. Bu yöntemler iki ana başlık altında toplanabilir.

#### **1.2.1. Magnetik tohum hipertermi**

Magnetik malzemeler aracılığı ile hipertermi fikri ilk olarak Gilchrist (1957) tarafından ortaya atılmıştır. Hipertermi uygulamalarında magnetik malzemelerin kullanılması, diğer yöntemlere göre sağlıklı dokunun zarar görmemesi açısından

birçok üstünlük sağlamaktadır. Bu üstünlükler ısı profilinin çok iyi odaklanması, magnetik alanın vücut içerisine giriciliğinin yüksek olması ve derinde bulunan tümörlere uygulanabilirliği [1-16] şeklinde sıralanabilir. Yapılan bu çalışmalarda makro boyutlarda (mm mertebesinde) magnetik tohumlar kullanıldığı için cerrahi müdahalenin gerekliliği uygulamayı pratik olmaktan uzaklaştırmıştır. Aynı zamanda tümör içerisinde homojen sıcaklık dağılımının sağlanması konusunda da istenilen sonuçlara ulaşılamamıştır.

### **1.2.2. Magnetik nanoakışkan hipertermi**

Magnetik nanoparçacıkların çok geniş alanlarda kullanım olanağı sunması yapılan araştırmaların ve bu konuya yönelik araştırmacıların sayısını her geçen gün arttırmaktadır. Yapılan araştırmalar, en genel hali ile, magnetik akışkanlar [17], magnetik katalizörler [18], biyoteknoloji/biyomedikal [19], magnetik rezonans görüntüleme [20, 21], bilgi depolama [22], çevresel temizlik [23, 24] konuları üzerine yoğunlaşmıştır.

Magnetik nanoparçacıkların yukarıdaki uygulamalarda kullanılması parçacık boyutlarının 5-100 nm aralığında ve kararlı yapıların oluşması durumunda gerçekleşmektedir. Parçacık boyutunun küçülmesi magnetik parçacıkların artık belirli bir kritik boyutun altında çoklu domain yapısından tekli domain yapısına geçiş yapmasını gerektirmektedir [17]. Tekli domain yapısına geçen parçacık, kritik bir boyutun altında ve sıcaklığı da bloklanma sıcaklığının üzerinde ise artık SPM özellik göstermektedir. SPM parçacık büyük mıknatıslanma değerine sahip olan çok büyük paramagnetik bir atom olarak düşünülebilir. Süperparamagnetik fazda parçacık dış alana çok çabuk tepki vermekte ve kalıcı mıknatıslanması bulunmamaktadır. Bu özelliği SPM nanoparçacıkları özellikle biyolojik uygulamalar için oldukça çekici hale getirmiştir. Kalıcı mıknatıslanmanın olmaması parçacıkların birbirlerini magnetik kuvvetler ile çekip kümelenmelerini ve birleşmelerini önlemektedir.

Nano boyutlara inen malzemenin parçacık boyutunun küçülmesiyle yüzey-hacim oranının artması parçacıkların daha enerjik olmalarına sebep olmaktadır. Parçacıklar yüzey enerjilerini azaltmak için birleşme eğilimindedirler. Bu da

parçacık boyutunun azalması ile parçacığın aktifliğinin artması anlamına gelmektedir. Özellikle metalik nanoparçacıkların kimyasal olarak çok aktif olmaları atmosfer ortamında kolayca oksitlenmelerine neden olmaktadır. Genel olarak oksit tabakası parçacığın magnetik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumun önüne geçmek için birçok uygulamada parçacık sentez aşamasında iken ya da daha sonraki aşamalarda parçacığın yüzeyi çeşitli yollardan kimyasal olarak inaktif duruma getirilir. Bu amaçla parçacığın yüzeyi yüzey-aktif maddeler, polimerler gibi organik malzemeler ile ya da biyo-uygunluğu yüksek silika ( $\text{SiO}_2$ ) gibi inorganik malzemeler ile kaplanmaktadır. Parçacığın yüzeyini kaplamak, kümelenmeleri ve oksitlenmeleri önlemesinin yanı sıra parçacıklara çeşitli amaçlar için fonksiyon kazandırmaktadır. Yüzeyi yüzey-aktif malzeme ile kaplanmış SPM nanoparçacıklar çeşitli sıvılarda (çoğunlukla polar olmayan) çözülerek magnetik nanoakışkanlar elde edilmektedir. Özellikle silika kaplı nanomalzemelerin yüksek biyo-uygunlukta olması ve su içerisinde ekstra bir işleme tabi tutulmadan çözülüyor olması, diğer yüzey modifikasyonu işlemlerine büyük üstünlük sağlamaktadır.

Süperparamagnetik nanoparçacıklar kullanılarak yapılan tedaviye magnetik nanoakışkan hipertermi (MNH) yöntemi denir. Ferromagnetik tohumlar kullanılarak yapılan terapiden farklı olarak MNH uygulamalarında cerrahi operasyonlara gereksinim duyulmamaktadır. MNH uygulamalarında genel olarak 10 nm civarında süperparamagnetik nanoparçacıklar kullanılması ve bu parçacıkların çözücü içerisinde homojen dağılımları magnetik nanoakışkanın tümörlü bölgeye direk enjeksiyonuna olanak vermektedir [25]. Bunun yanısıra, nanoparçacığın yüzeyine yerleştirilen özel tanıyıcı polimerler sayesinde kana verilen nanoparçacıklar doğrudan tümörlü bölgelere gidebilmektedir [26]. Magnetik nanoparçacıklar küçük boyutlarından dolayı doku içerisine homojen olarak dağılıp parçacıklar tarafından üretilen ısının tümörlü bölgede düzenli bir dağılımına sebep olmaktadır. MNH bu özellikleri ile diğer hipertermi uygulamalarına karşı büyük üstünlük elde etmektedir.

Magnetik nanoakışkanın tümör içerisine enjekte edilmesinin veya taşınmasının ardından, değişken magnetik alan uygulanarak magnetik nanoparçacıkların ısı üretmesi ve dolayısı ile tümörlü bölgenin sıcaklığının artırılması sağlanmaktadır.

MNH uygulamalarında magnetik anizotropi sabiti küçük olan SPM malzemelerin kullanılması ana ısı üretim mekanizmasının Néel relaksasyonu olduğunu göstermiştir [27]. SPM fazda magnetik momentlerin alana çok çabuk tepki vermeleri Brownian relaksasyonunun oluşmasını engellemektedir. Anizotropi sabitinin artması ise Brownian relaksasyonunu daha baskın hale getirmektedir. Isı üretiminin maksimum olması için parçacık boyutunun malzemeye bağlı belirli bir değerlerde olması ve parçacık dağılımının çok dar aralıkta bulunması gerekmektedir [28]. Üretilen nanoparçacıkların tek dağılımlı olmaları üretilen ısının yüksek olmasına neden olmaktadır. Dolayısı ile daha az miktarda magnetik nanoparçacık kullanılarak istenilen sonuçlara çabucak ulaşılabilecektir. Buna bağlı olarak organizma içerisine daha az miktarda toksin malzeme verilmiş olacaktır.

Hipertermi uygulamaları açısından uygunluğu yoğun olarak araştırılan malzemeler arasında kobalt, nikel ve bunların alaşımlarından sentezlenen nanoparçacıklar bulunmaktadır. Metal alaşım nanoparçacıkların biyo-uygunluğu ferrit parçacıklara nazaran daha azdır. Buna rağmen metal alaşımların Curie sıcaklıklarının malzemenin sitokiyometresi değiştirilerek ayarlanabilmesi, bu malzemelerin MNH uygulamalarında kullanılabilirliğini artırmaktadır.

Magnetik malzemelerin sıcaklığının artması ile ferromagnetik ya da ferrimagnetik fazdan paramagnetik faza geçtiği sıcaklık Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) olarak adlandırılır. Curie sıcaklığı terapi sıcaklığına yakın olan magnetik nanoparçacıkların kullanıldığı nanoakışkanlar, dışarıdan uygulanan aa magnetik alan altında  $T_c$ 'ye kadar sıcaklığın artmasına neden olmaktadır. Nanoakışkanın sıcaklığı  $T_c$  değerine ulaştıncaya malzeme paramagnetik faza geçtiği için sıcaklığı tekrar  $T_c$ 'nin altına ininceye dek ısı üretimini kesecektir. Böylece doku içerisinde yaşanabilecek aşırı ısınmanın önüne geçilmiş olur.  $T_c$  değeri terapi sıcaklığı ( $42-48$  °C) değerinde olan magnetik nanoakışkanlar ile yapılacak olan hipertermi uygulaması oto-kontrol magnetik nanoakışkan hipertermi (OK-MNH) olarak bilinir.

OK-MNH yöntemi özellikle Curie sıcaklığı terapi sıcaklığına yakın magnetik nano malzemelerin azlığı nedeni ile üzerinde yoğun çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları özellikle kısıtlı



malzemeler üzerinde yapılmış ve istenilen başarıya ulaşılamamıştır. İlk yapılan çalışmalar makro ölçekteki tohumlar üzerine yapılmıştır [34], [35], [36]. Bunların genellikle cerrahi müdahale gerekliliği uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Nanoakışkanların yüksek kararlılıkta ve istenilen özelliklerde sentezlenmesi OK-MNH uygulamasını yoğun bir şekilde gündeme getirmiştir.

OK-MNH açısından yapılan ilk çalışmalar yığın (bulk) halde Curie sıcaklığının terapi sıcaklığına yakın olan magnetik malzemeler seçilmesi şeklinde olmuştur. İlk çalışmalar Ni-Cu [37],  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$  [38],  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  [39], Gd katkılanmış Mn-Zn ferrit [40] nanoparçacıklar sentezlemeye çalışılarak yapılmıştır. Bu çalışmalarda ortak sorun sentezlenen nanoparçacıkların geniş parçacık dağılımına sahip olurken aynı zamanda istenilen magnetik özelliklere sahip olmamalarıdır.  $T_c$  sıcaklığı bu sentezlenen malzemelerde bir çoğu için yığın halden farklı olarak terapi sıcaklığının çok üstündedir. Nano boyutta malzemenin Curie sıcaklığı boyut ile beraber değişerek yığın halden farklı olmaktadır [41]. Referans (39) ile verilen çalışmada ise Curie sıcaklığı bütün katkılama değerleri için  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerinde gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan literatür çalışmaları biyo-uygunluk konusunda da yetersiz kalmaktadır.

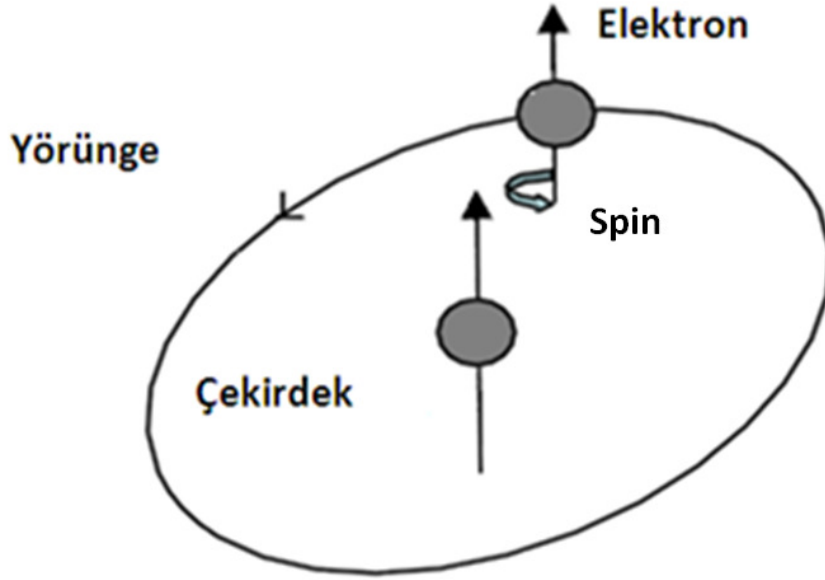
Hipertermi uygulamaları açısından ferritler (Metal- $Fe_2O_4$ ) en umut verici malzemeler arasında yer almaktadır. Bu tez kapsamında kobalt-ferrit yapılar üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Toksin değerinin düşük, magnetik özelliklerinin istenilen düzeyde olması ferrit malzemeleri ön plana çıkarmaktadır [29]. Bunlar arasında  $CoFe_2O_4$  nanoparçacıklar gösterdiği yeterli kararlılık, yüksek mıknatıslanma ve magnetik uygunluk değerleri nedeni ile magnetik uygulamalar için oldukça ilgi görmektedirler [31]. Co-ferrit nano yapılar sahip oldukları bu magnetik özellikler nedeni ile MNH ve biyolojik uygulamalar açısından da çalışmalara konu olmaktadır [32]. Fakat bu çalışmaların birçoğu yüzey modifikasyonu ve biyo-uygunluk konusunda yetersiz kalmışlardır [33].

Literatürde kimi çalışmalarda biyo-uygunluk magnetik nanoparçacığın Au ve Pt gibi soy metaller ile kaplanması ile sağlanmaya çalışılmıştır. Fakat bu çalışmalarda görüldüğü üzere ısı üretim hızı beklenen değerlerin çok altında kalmaktadır [42]. Bunun nedeni çekirdekte bulunan magnetik parçacığın metal kabuk tarafından,

dışarıdan gönderilen elektromagnetik dalgaya karşı perdelenmesidir. Soy metallerin kullanılmadığı kimi çalışmalarda ise biyo-uygunluk kullanılan polimer yüzey-aktif malzeme ile sağlanılmaya çalışılmıştır [43]. Değişken magnetik alan altında parçacığın ısınması, polimerin bozulmasına ve parçacıktan ayrılarak biyo-uygunluğu yok etmesine neden olabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı silika ile kaplayarak biyo-uygunluğu sağlamak diğer metotlardan daha sağlıklıdır.

## 2. MAGNETİK MALZEMELER VE NANOMAGNETİZMA

Magnetizmanın temelinde atomik düzeyde yüklü parçacıkların hareketleri yatmaktadır. Bunlar elektronların yörüngesel hareketi ve spin hareketidir (Şekil 2.1.). Bu iki tür hareket malzemenin magnetik özelliklerinin temelini oluşturur. Her bir elektronun sahip olduğu öz spini, elektrona açısal momentum ve aynı zamanda magnetik moment kazandırır. Atomun çekirdeğinden kaynaklanan bir magnetik momenti de söz konusudur. Fakat bu değer elektronik hareketlerden kaynaklanan magnetik momentlerle kıyaslandığında çok küçük kaldığı için çoğu durumda göz ardı edilebilir.



Şekil 2.1. Elektronun yörüngesel ve spin hareketi.

Atomun net magnetik momenti, elektronun yörüngesel ve spin hareketleri sonucunda oluşacak olan magnetik momentlerin vektörel toplanması ile bulunur. Pauli dışarlama ilkesi gereğince her bir yörüngede ancak spin kuantum sayıları farklı olmak üzere en fazla iki elektron bulunabilir. Tam dolu alt yörüngelerde spin ve yörüngesel magnetik momentlerin toplamı sıfır olurken magnetik katkı tam dolu olmayan dış yörüngelerden kaynaklanır.

Tüm alt yörüngelerinde çiftlenmiş elektronların bulunduğu atomların kalıcı magnetik momentleri yoktur. Çiftlenmemiş elektronların varlığı, atoma magnetik bir moment kazandırır. Bu tür atomlar paramagnetik olarak adlandırılır. Malzeme içerisinde magnetik momentlerin çeşitli yollardan etkileşmesi sonucunda momentler arasında düzenli yapılar oluşur. Bunun sonucu olarak da ferromagnetik, antiferromagnetik veya ferrimagnetik yapılar oluşabilmektedir. Bütün malzemeler bu magnetik sınıflandırmalardan birine aittir.

## 2.1. Magnetik Alan ve Değişkenler

Magnetik malzemelerin birim hacimdeki magnetik moment miktarına magnetizasyon vektörü (**M**) denir. Magnetizasyon, yukarıda belirtildiği gibi iki atomik hareketin (yörünge ve spin) sonucunda oluşmaktadır. Bir diğer önemli parametre ise magnetik indüksiyondur (**B**). Magnetizasyon ile magnetik indüksiyon arasındaki ilişki “Eş. 2.1.” ile verilir [44,45].

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.1)$$

Burada **H** magnetik alan şiddetini,  $\mu_0$  ise serbest uzayın magnetik geçirgenliğini göstermektedir.

Malzemelerin magnetik özellikleri yalnızca **M** magnetizasyon vektörünün büyüklüğüne bakılarak belirlenemez. **M** magnetizasyon vektörünün **H** magnetik alan vektörü ile olan ilişkisi ve aynı zamanda **H** magnetik alan vektörü ile **B** magnetik indüksiyon arasındaki ilişki de geniş bilgiler sağlar. Magnetik duyunluk ( $\chi$ ) malzemenin uygulanan magnetik alan şiddeti başına mıknatıslanma yeteneği olarak ifade edilmektedir. Magnetik duyunluk ifadesi “Eş 2.2.” ile verilir.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.2)$$

Magnetik duyunluk ifadesi ile oldukça yakın ilişkisi olan bir diğer nicelik ise magnetik geçirgenlik ( $\mu$ ) ifadesidir (Eş. 2.3.).

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

“Eş. 2.3.”e göre elektrik akımı tarafından yaratılan H magnetik alanı herhangi bir malzemeye uygulandığı zaman malzeme içerisinde oluşan magnetik indüksiyon, magnetik alanın malzemenin magnetik geçirgenliği ile çarpımı kadar artar. “Eş. 2.1.”, “Eş. 2.2.” ve “Eş. 2.3.” kullanılarak “Eş. 2.4.” ifadesine ulaşılır.

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.4)$$

## 2.2. Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Magnetizmanın temelinde elektronun yörünge ve spin hareketi yatmaktadır, elektronlar arası etkileşimler magnetizmayı ve malzemenin magnetik özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Kimi malzemelerde atomik magnetik momentler arasında herhangi bir kollektif magnetik etkileşim bulunmazken, kimi malzemelerde ise atomik momentler arasında çok kuvvetli etkileşimler mevcuttur. Bu etkileşimlerin şiddeti, magnetik malzemeleri sınıflandırmada yol göstericidir. Sınıflandırma yapılırken uygulanan magnetik alan karşısında malzemenin gösterdiği tepki dikkate alınmaktadır. Malzemeler genel olarak diyamagnetik, paramagnetik ve ferromagnetik olarak sınıflandırılır. Ferrromagnetizma ise antiferromagnetik ve ferrimagnetik olarak alt sınıflara ayrılır (Şekil 2.2.), (Çizelge 2.1) [46].

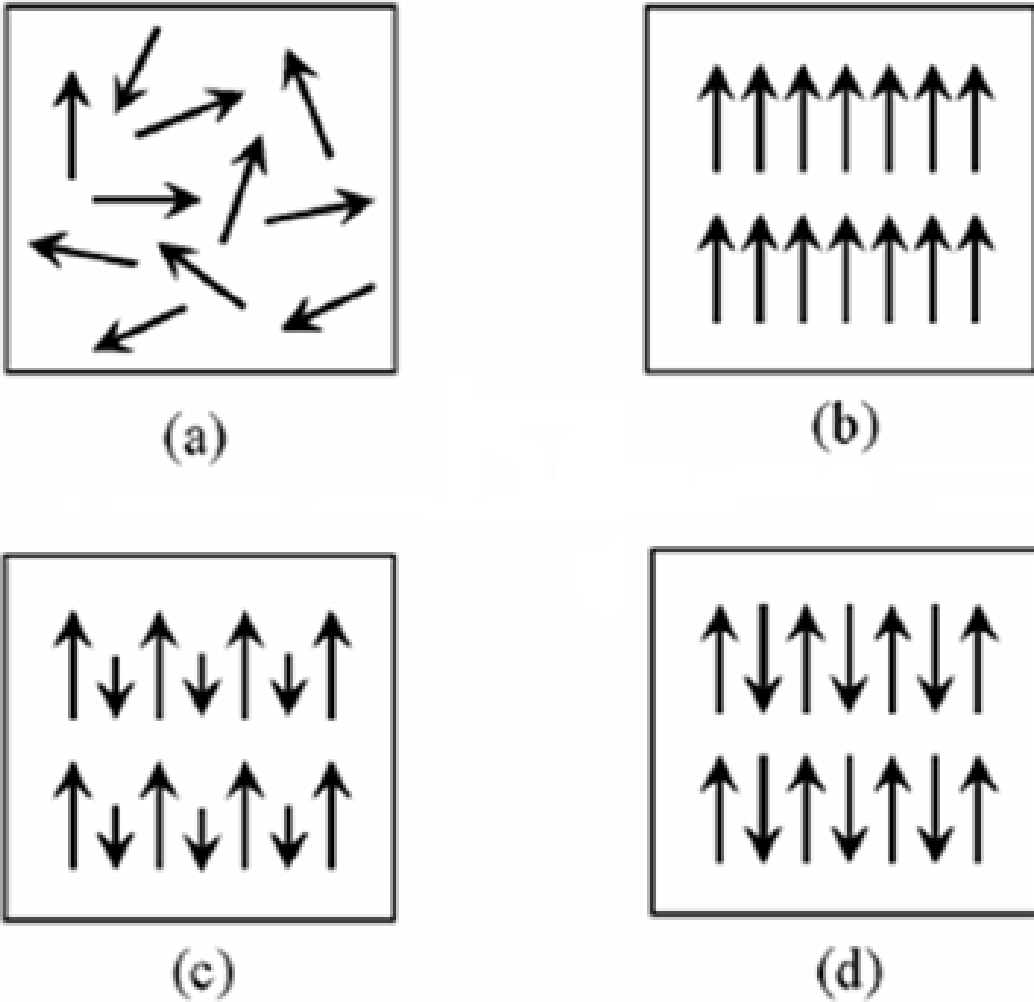
### 2.2.1. Diamagnetizma

Tüm yörüngelerinde çiftlenmiş elektronların bulunduğu atomlar, diamagnetik atom olarak bilinir. Diamagnetik atomların net magnetik momentleri sıfırdır. Bu tarz atomlardan oluşan malzemeler diamagnetik malzemeler olarak adlandırılır. Dışarıdan uygulanan magnetik alan (**H**) ile yörünge elektronları ivmelenerken Lenz yasası gereği uygulanan alana zıt yönde bir magnetik moment indüklenir. Dış magnetik alanın kaldırılması ile malzemenin indüklenen magnetik momentleri de kaybolur. Diamagnetik etki oldukça zayıf olmakla beraber bütün malzemelerin

ortak özelliğidir. Diamagnetik malzemelerin magnetik duyunluğu negatifdir ve  $10^{-4}$  - $10^{-5}$  mertebelerindedir. Diamagnetik duyunluk “Eş. 2.5.” ile verilir [46].

$$X = -\frac{N e^2 \mu_0}{V 6m} \sum_i^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.5)$$

N birim hacimdeki atom sayısını, Z atomdaki elektron sayısını, e elektronun yükünü ve  $r_i$  yörünge yarıçapını göstermektedir. “Eş. 2.5.”te görüldüğü gibi diamagnetik malzemeler için magnetik duyunluk sıcaklıktan bağımsızdır.



Şekil 2.2. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması (a) paramagnetik, (b) ferromagnetik, (c) ferrimagnetik, (d) antiferromagnetik.

Çizelge 2.1. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması.

Magnetik Sınıflandırma	Kritik Sıcaklık	Magnetik Duygunluğun ( $\chi$ ) Büyüklük Olarak Değeri	Magnetik Duygunluğun ( $\chi$ ) Sıcaklık ve Magnetik Alan Bağımlılığı
Diyamagnetizma	yok	$-10^{-6}$ ile $-10^{-5}$ mertebesinde	<p> <math>M = \chi H</math>  <math>\chi &lt; 0</math>  Eğim <math>= -\chi</math>  <math>\chi = \text{Sabit}</math> </p>
Paramagnetizma	yok	$10^{-5}$ ile $10^{-3}$ mertebesinde	<p> Eğim <math>= \chi</math>  <math>M = \chi H</math>  <math>\chi &gt; 0</math>  <math>\chi \propto \frac{1}{T}</math> </p>
Ferromagnetizma	Curie Sıcaklığı $T_C$	Curie Sıcaklığı $T_C$ üzerinde çok büyük	<p> <math>\frac{1}{\chi}</math>  <math>T_c</math> </p>
Antiferromagnetizma	Néel Sıcaklığı $T_N$	$10^{-5}$ ile $10^{-3}$ mertebesinde	<p> <math>\chi</math>  <math>\frac{1}{\chi}</math>  <math>T_N</math>  <b>AF</b>  <b>P</b> </p>
Ferrimagnetizma	Curie Sıcaklığı $T_C$	Curie Sıcaklığı $T_C$ üzerinde çok büyük	<p> <math>\frac{1}{\chi}</math>  <math>T_c</math> </p>

### 2.2.2. Paramagnetizma

Bu sınıflandırmaya uyan malzemelerde, malzeme içerisindeki atomlar yarı dolu yörüngelerde bulunan çiftlenmemiş elektronlar sayesinde net bir magnetik momente sahiptirler. Bu magnetik momentlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ise söz konusu değildir. Dışarıdan uygulanan magnetik alan (**H**) ile magnetik momentler kısmi olarak alan doğrultusuna yönelmektedirler. Böylece malzeme üzerinde net bir pozitif mıknatıslanma oluşmaktadır. Alan doğrultusunda yönelmeye çalışan momentler sıcaklık ile alan doğrultusundan ayrılarak rastgele yönelmeye başlarlar. Artan sıcaklıkla beraber paramagnetik malzemelerin magnetizasyon değerlerinde azalmalar görülmektedir. Paramagnetik malzemeler için magnetik duyunluk ifadesi pozitif olurken büyüklük olarak  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  mertebesinde dir. Magnetik duyunluk ifadesi diyamagnetizmadan farklı olarak sıcaklık bağımlıdır (Şekil 2.3.). Bu bağımlılık “Eş. 2.6.” ile verilen Curie yasası olarak bilinir [44].

$$\chi = C/T \quad (2.6)$$

Burada C Curie sabitini, T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

### 2.2.3. Ferromagnetizma

Ferromagnetik malzemelerde, diyamagnetik ve paramagnetik malzemelerden farklı olarak magnetik momentler arasında değiş-tokuş etkileşmesi oluşarak momentler aynı yönde yönelmektedir. Ferromagnetik malzemeler dış magnetik alanın bulunmadığı durumlarda bile kendiliğinden mıknatıslanmaya sahip malzemelerdir. Bu tür malzemeler, magnetik momentlerin etkileşim içinde aynı yöne yönelmesi sonucu genelde küçük magnetik alan değerlerinde büyük magnetizasyon değerlerine sahiptirler. Ferromagnetik malzemeler için magnetik duyunluk ifadesi Curie-Weiss yasası olarak bilinen “Eş 2.7.” ile verilir [44].

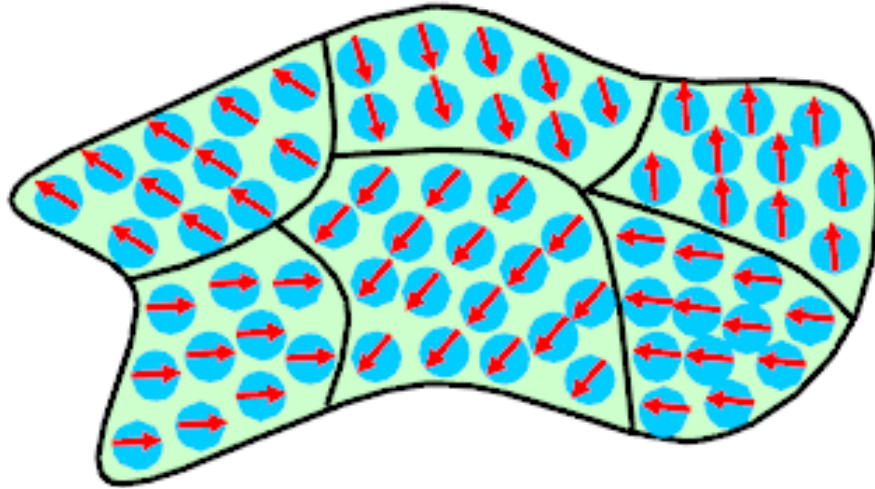
$$\chi = C/(T - T_C) \quad (2.7)$$



Burada  $T_C$  Curie sıcaklığını ifade etmektedir. Curie sıcaklığının altında magnetik momentler değiş-tokuş etkileşimi ile aynı yöne yönlendiğinden ferromagnetik davranış devam etmektedir. Curie sıcaklığının üzerine çıkılması durumunda ise etkileşim kırılarak magnetik düzen ortadan kalkmakta ve magnetik momentler rastgele yönlenerak paramagnetik özellik sergilemektedir.

### 2.2.3.1. Magnetik bölgeler (Domain)

Dış magnetik alanın olmadığı durumlarda bile ferromagnetik malzemelerin kendiliğinden mıknatıslanmalarının olmasına karşın birçok durumda yığın haldeki ferromagnetik malzemelerin net mıknatıslanma değerleri sıfır olmaktadır. Bu durum ferromagnetik malzemelerin kendi içerisinde domain olarak adlandırılan ve her biri doyum mıknatıslanma değerine sahip küçük magnetik alt birimlerden oluşmasından kaynaklıdır (Şekil 2.4.). Domainlerin yönelimlerinin birbirlerinden farklı oluşu malzemenin net mıknatıslanma değerinin sıfır olması ile sonuçlanır.

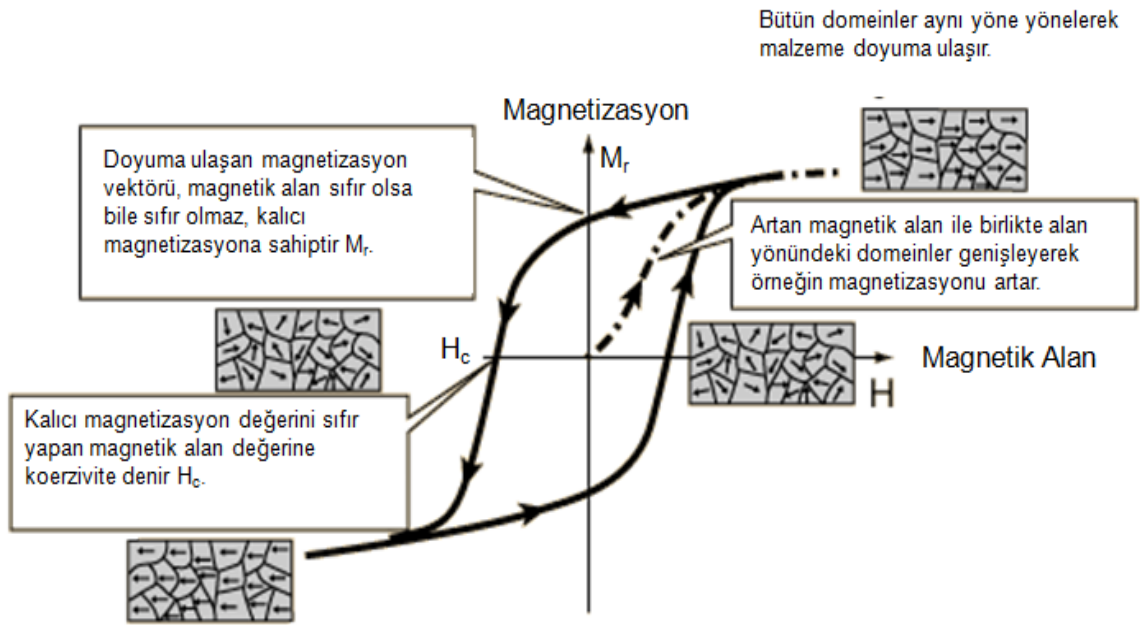


Şekil 2.4. Magnetik domainler.

### 2.2.3.2. Magnetik histerisis

Ferromagnetik ve ferrimagnetik malzemelerin uygulanan magnetik alan kaldırıldığında bile magnetik alanı hatırlama özellikleri vardır. Bu durum magnetik “*histerisis*”, magnetik alana karşı magnetizasyon grafiğı ise “*histerisis eğrisi*” olarak bilinir (Şekil 2.5.). Uygulanan magnetik alan ile beraber magnetize olamamış örnek

içerisindeki domainlerden alan yönünde olanları büyümeye başlar. Böylece malzemenin magnetizasyonu, domain duvarları hareketinden kaynaklı olarak giderek artar. Magnetik alan değerinin şiddetlenmesi magnetizasyon vektörünün domain duvarlarının hareketi nedeniyle değil domainlerin alan yönüne dönmesi sonucunda olmasını gerektirmektedir. Bütün domainlerin alan yönüne yönelmesi ile malzeme magnetik olarak doyuma ulaşır. Artan magnetik alan ile birlikte magnetizasyonda herhangi bir artış olmazken, bu aşamadan sonra uygulanan magnetik alan azalmaya başlarsa magnetizasyon vektörü geldiği magnetizasyon eğrisini takip etmeyerek histerisis eğrisinin oluşmasına neden olur. Alanın sıfır olduğu durumda örneğin sahip olduğu magnetizasyon değeri kalıcı magnetizasyon ( $M_r$ ) olarak, kalıcı magnetizasyon değerini tekrar sıfır yapmak için uygulanması gereken magnetik alan değeri ise koersivite ( $H_c$ ) olarak bilinir.



Şekil 2.5. Magnetik histerisis eğrisi.

#### 2.2.4. Antiferromagnetizma

Kimi malzemelerde magnetik momentler arasındaki etkileşim, momentlerin zıt yönlü olarak yönelmesini sağlamaktadır (Bkz. Şekil 2.2.). Bu durum sonucunda malzemenin net mıknatıslanma değeri sıfır olmaktadır. Antiferromagnetik malzemelere örnek olarak mangan-oksit yapılar gösterilebilir. Bu yapılarda mevcut

iki ayrı alt-örgü arasındaki etkileşim antiferromagnetik değiş-tokuş etkileşimidir. Sonuç olarak iki zıt yönlü eş büyüklükteki magnetik momentler birbirlerini sıfırlamaktadır [44].

### 2.2.5. Ferrimagnetizma

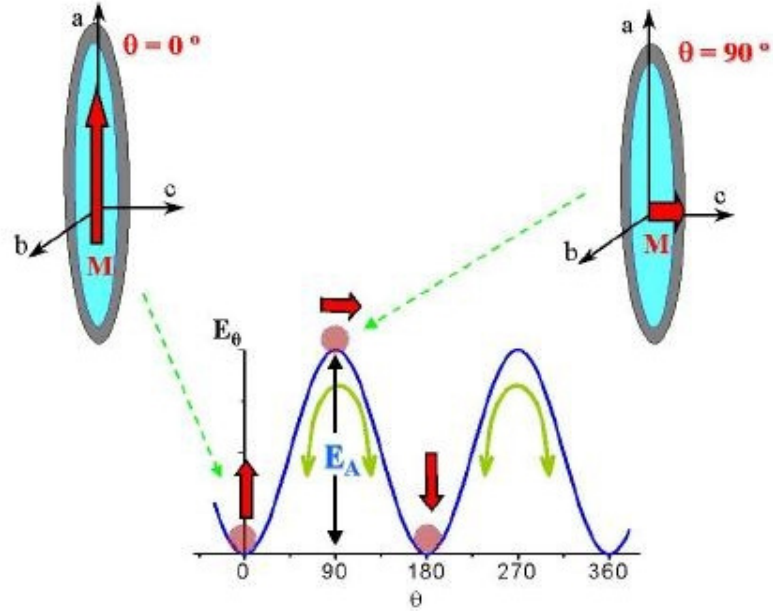
Bir diğer magnetik düzen tipi ferrimagnetik düzendir. Antiferromagnetik düzende olduğu gibi ferrimagnetik düzende de magnetik momentler arası etkileşim sonucunda magnetik momentler zıt yönlü olarak yerleşirler. Fakat momentlerin büyüklükleri antiferromagnetik malzemelerin tersine eş büyüklükte değildir. Böylece net mıknatıslanma değeri sıfırdan farklıdır [48].

### 2.3. Magnetik Anizotropi

Bir çok durumda magnetik malzemelerin ölçülen magnetik duygunluk ifadesi uygulanan alanın yönüne bağımlılık sergiler. Bu durum magnetik anizotropi olarak bilinmektedir. Anizotropinin olduğu durumlarda örneğin magnetizasyonu ( $M_s$ ) kolay eksen olarak ifade edilen özel kristalografik eksenlerden birinin yönünde yönelmeyi tercih edecektir. Hegzagonal veya tetragonal örgüye sahip kristaller için kolay eksen yönü genelde “c” eksenidir. Malzemenin magnetizasyon yönünü kolay eksen yönünden başka bir yöne döndürmek için gerekli olan magnetik enerji, magnetik anizotropi enerjisi olarak bilinir ve en genel hali ile “Eş. 2.8.” ile verilmektedir [46].

$$E_a = K \sin^2(\theta) \quad (2.8)$$

“Eş. 2.8.”de yer alan  $\theta$  ifadesi malzemenin magnetizasyon değeri ( $M_s$ ) ile kolay eksen arasındaki açıyı, K ise anizotropi sabitini ifade etmektedir. Malzemenin anizotropi sabiti birçok parametreye bağılı olarak değişim gösterir. Bunlardan magnetokristal anizotropi olarak bilinen anizotropi sabiti malzemeye özgü olurken diğerleri ise indüklenmiş anizotropi sabitleri (şekil, yüzey, stres anizotropileri, vb.) olarak bilinir.



Şekil 2.6. Magnetik nanoparçacığın anizotropi enerjisinin  $\theta$  bağımlı değişimi.

### 2.3.1. Magnetokristal anizotropi

Magnetokristal anizotropi spin-yörünge çiftlenmesi sonucunda oluşmaktadır. Magnetokristal anizotropi kübik yapılar ve tek-eksen yapılar için değerlendirilecek olursa; tek-eksen magnetokristal anizotropi ( $K_U$ ) "Eş. 2.9." ile verilir [47].

$$K_U = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots \quad (2.9)$$

$K_C$  kübik yapılar için magnetokristal anizotropi sabiti "Eş. 2.10." verilmektedir.

$$K_C = K_0 + \frac{K_1 [\sin^4(\theta) \sin^2(2\theta) + \sin^2(2\theta)]}{4} + \frac{K_2 [\sin^2(2\theta) \sin^2(2\theta)]}{16} + \dots \quad (2.10)$$

Magnetokristal anizotropi malzemenin içsel özelliklerinden olup magnetik malzemenin magnetizasyonunun magnetik alana gösterdiği tepkinin bir göstergesidir. Yüksek magnetokristal anizotropi enerjisine sahip olan magnetik malzemeler magnetik olarak sert malzemeler sınıfına, düşük anizotropi enerjisine sahip malzemeler ise yumuşak magnetik malzemeler sınıfına girer. Sert magnetik

malzemeler yüksek koersivite gösterirken yumuşak olanlarda koersivite oldukça azdır.

### 2.3.2. Şekil anizotropi

Şekil anizotropisi malzemeler için indüklenmiş magnetik özellikler arasında yer almaktadır. Yayıklı küresel geometriye sahip bir parçacık için şekil anizotropi sabiti ( $K_s$ ) "Eş. 2.11." ile verilir [47].

$$K_s = M_s^2(N_a - N_c)/2 \quad (2.11)$$

Burada  $M_s$  doyum magnetizasyon değerini,  $N_a$  ve  $N_c$  ilgili eksenler için demagnetizasyon sabitlerini ifade etmektedir. Özellikle küresellikten uzaklaşan uzun silindirik geometriler için şekil anizotropisi çok daha baskındır.

### 2.3.3. Yüzey anizotropi

Yüzey anizotropisi malzemenin yüzey bölgelerinde magnetik olarak süreksizlik yaşamasından ileri gelir. Malzemenin ebatlarının küçülmesi ile yüzey etkilerinin baskınlık derecesi de artmaktadır. Bunun en önemli nedeni yüzey atomlarının toplam atomlara oranının azalan boyutlar ile giderek artmasıdır. Yüzey etkilerini dikkate alan ilk çalışma Néel tarafından yapılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar ise yüzeydeki magnetik atomların komşuluk sayılarının hacimsel atomlara oranla daha az oluşunun atomlar arasındaki magnetik değiş-tokuş etkileşimlerinin kırılmasına ve yüzey spinlerinin düzensiz olmasına neden olduğunu göstermiştir.

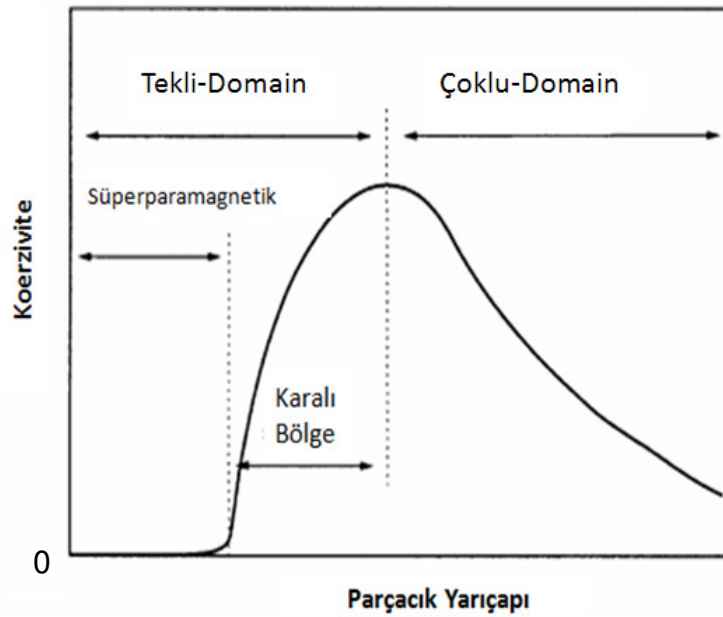
Yüzey anizotropi etkileri, genel olarak tanımlanan etkin anizotropi sabiti ( $K_{eff}$ ) ile ifade edilir. Yüzey etkileri etkin anizotropi sabiti ile formalizme girmektedir. Küresel parçacıklar için etkin anizotropi sabiti "Eş. 2.12." ile verilmektedir [47].

$$K_{eff} = K + \left(\frac{6}{d}\right)K_s \quad (2.12)$$

K magnetokristal anizotropi sabiti,  $K_s$  yüzey anizotropi sabiti ve  $d$  ise parçacığın yarıçapını ifade etmektedir. Parçacığın boyutlarının azalması ile yüzey etkileri daha baskın olmakta ve etkin magnetik anizotropi terimi yüzey etkileri tarafından belirlenmektedir.

## 2.4. Nanomagnetizma

Parçacık boyutlarının küçülmesi birçok fiziksel özellikte belirgin farklılıkların oluşmasına neden olmaktadır. Malzemenin hacimli halinde görülmeyen bu yeni özellikler sayesinde yeni kullanım alanları oluşur. Magnetik nano yapıların ele alınması durumunda parçacık boyutlarının küçülmesi, doyum mıknatıslanma ve koersivite değerlerinde belirgin değişikliklerin oluşmasına neden olur. Boyutların küçülmesi ile malzemeler çoklu domain yapıdan tekli domain yapıya geçer (Şekil 2.7.). Ayrıca, ısıl uyarımlar momentlerin hareketliliğini artırarak magnetik anizotropi enerji bariyerini aşmalarını kolaylaştırır. Boyutun gittikçe azalıp kritik bir değer altına inmesi durumunda ise malzeme, magnetik momenti çok büyük, koersivitesi olmayan paramagnetik bir atom gibi davranmaktadır. Bu yeni faza süperparamagnetik faz adı verilir.



Şekil 2.7. Parçacık boyutuna bağlı koersivite değişimi.

### 2.4.1. Tek-Domain parçacıklar

Ferromagnetik ve ferrimagnetik yapılar sahip oldukları magnetostatik enerjiyi, malzeme içerisinde domain adı verilen magnetik birimlerin oluşması ile azaltır. Domainlerin her biri doyum magnetizasyon değerine sahip magnetik birimler olurken birbirlerinden domain duvarları aracılığı ile ayrılırlar. Parçacık boyutlarının küçülmesi çoklu domain yapıda bulunmanın tekli domain yapıda bulunmadan daha yüksek enerjili olmasını gerektirir. Bu durumdan dolayı parçacıklar kritik bir boyut değerinin altında tekli domain yapıya geçmeyi tercih ederler.

Tek-domain bölgesinde parçacığın magnetik koersivitesi artan parçacık boyutları ile artış sergilemektedir “Eş. 2.13.” [47].

$$H_C = 2K/m_S [1 - 5(kT/KV)^{1/2}] \quad (2.13)$$

Magnetik parçacığın doyum mıknatıslanma değeri, parçacık boyutlarına kuvvetli bir bağımlılık sergiler. Magnetik malzemelerin yüzey atomları kırılan spin-spin değiş tokuş etkileşimleri nedeni ile düzensiz spin-cam davranışı göstermektedir. Bu durum malzemenin doyum magnetizasyon değerinde azalmaya neden olur. Parçacık boyutlarının azalması yüzey atomlarının hacimsel atomlara oranının artmasına neden olacağından dolayı doyum magnetizasyon değerindeki azalma oldukça belirgin hissedilmektedir (Eş. 2.14.) [47].

$$m_S = M_S [(r - d)/r]^3 \quad (2.14)$$

Parçacığın doyum magnetizasyon değeri  $m_S$ , hacimli doyum magnetizasyon değeri  $M_S$ , parçacık boyutu  $r$  ve parçacık yüzeyinde bulunan spin-cam kalınlığı ise  $d$  ile ifade edilmiştir. Özellikle 5 nm boyutlarının altındaki nanoparçacıklar için yüzey spinleri ile hacimsel spinler arasındaki etkileşimlerden dolayı, hacimsel spinlerin de spin-cam davranışı sergilemesi doyum magnetizasyon değerinin daha hızlı azalmasına neden olmaktadır.

## 2.4.2. Süperparamagnetizma

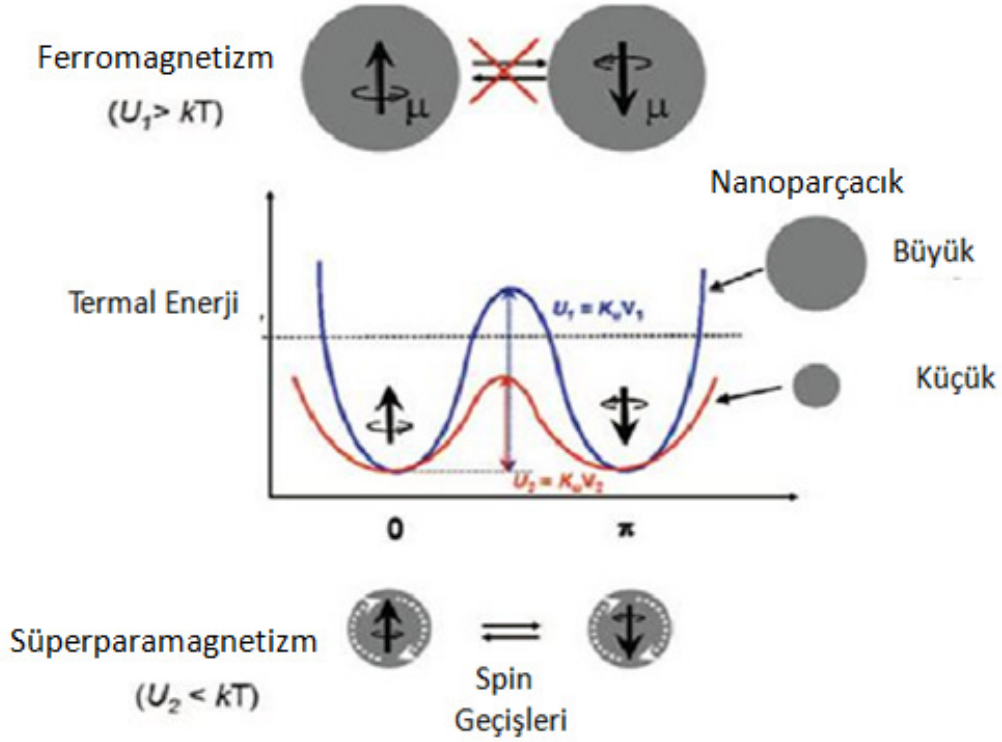
Parçacık boyutlarının azalması ile magnetik parçacıklar paramagnetik atomlara benzer davranışlar sergiler. Bu durum süperparamagnetizma olarak adlandırılır. Magnetik özelliklere bağlı olarak süperparamagnetik faza geçiş boyutları malzemenin malzemeye farklılık gösterir. Süperparamagnetik fazdaki parçacıklar için sıcaklığın Curie ya da Néel sıcaklığının altında olması durumunda magnetizasyon vektörü ısı uyarımları ile yönelimini değiştirebilmektedir. Bunun sonunda da magnetik alan yokluğunda malzemenin mıknatıslanması bulunmamaktadır. Parçacığın magnetizasyon vektörünün yön değiştirebilmesi için magnetik anizotropi enerjisini ( $KV$ ) aşması gerekmektedir (Şekil 2.8.). Parçacık boyutlarının azalması ile anizotropi enerji bariyeri azalmakta ve böylece parçacıklar süperparamagnetik faza geçiş yapmaktadır.

Parçacığın magnetizasyon vektörünün anizotropi enerji bariyerini geçmesi istatistiksel bir olaydır. Enerji bariyerini aşma süresi "Eş. 2.15." ile verilmektedir [46].

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (2.15)$$

Burada  $V$  parçacık hacmini,  $K$  anizotropi sabitini,  $k_B$  Boltzman sabitini,  $T$  mutlak sıcaklığı ve  $\tau_0$  zaman sabitini ( $10^{-9}$  s) göstermektedir.





Şekil 2.8. Boyuta bağlı olarak magnetik anizotropi enerji grafiği.

Bir çok durum için parçacığın durulma zamanınının 100 s değerinden küçük olması halinde süperparamagnetik olduğu varsayılır. Bu durumda süperparamagnetik faza geçiş için kritik boyut “Eş. 2.16.” ile verildiği şekilde olmaktadır. Bu boyutlardan küçük magnetik nanoparçacıklar süperparamagnetik özellikler sergiler [47].

$$V_{sp} = \frac{25k_B T}{K} \quad (2.16)$$

Sıcaklığın azalması parçacıkların sahip olduğu ısı enerjisinin de azalmasına neden olmaktadır. Böylece belirli bir sıcaklık değerinin altında parçacıklar anizotropi enerjisini aşabilecek kadar ısı enerjisiye sahip olamazlar. Bu durumda magnetizasyon yönü termal dalgalanmalar ile değişmez. Parçacığın momentinin bloklandığı bu sıcaklık değerine bloklanma sıcaklığı ( $T_B$ ) denir (Eş. 2.17.).

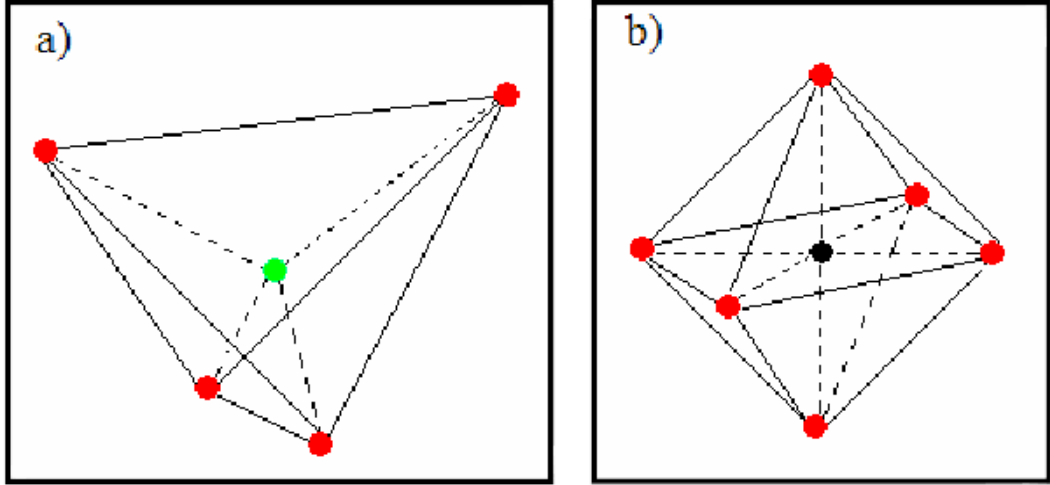
Bloklanma sıcaklığının altında parçacıklar ferromagnetik ya da ferrimagnetik fazda bulunurlar [47].

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (2.17)$$

Süperparamagnetik geçiş sıcaklığı olan bloklanma sıcaklığı ( $T_B$ ), alınan sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümleri sonucunda tayin edilmektedir. Alansız soğutma eğrisinin tepe yaptığı sıcaklık değeri bloklanma sıcaklığını gösterirken alanlı soğutma eğrisi bloklanma sıcaklığı civarında alansız soğutma eğrisinden ayrılmaktadır.

### 3. SPİNEL FERRİTLER VE MAGNETİK NANOAKIŞKANLAR

Bilinen en önemli ferrimagnetik malzemeler ferrit yapılarıdır. Ferritler genel molekül formülü  $AB_2O_4$  olan oksit yapılarıdır. A metal atomları +2 değerlik alırken B tipi atomlar +3 değerlik alan metal iyonlardan oluşmaktadır. Kristal yapıları "spinel" olarak bilinen  $MgAl_2O_4$  minerali ile aynı oluşu nedeni ile kübik ferritler, spinel ferritler olarak da bilinir. Ferrit yapılarında oksijen iyonları yüzey merkezli kübik kristal örgüye sahip olurken ara bölgelerde iki farklı kristalografik boşluk oluşmaktadır. Bunlar tetrahedral (A) ve oktahedral (B) olarak adlandırılır (Şekil 3.1.). Ferritler genel olarak kübik ve hegzagonal olmak üzere iki alt sınıfa ayrılır [48].



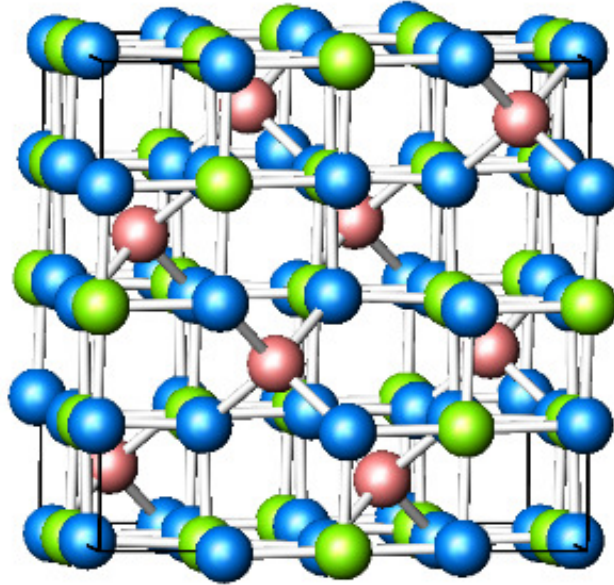
Şekil 3.1. a) Tetrahedral boşluk b) Oktahedral boşluk (kırmızı küreler oksijen iyonlarını, yeşil ve siyah küreler sırası ile artı iki değerlikli  $A^{+2}$  iyonlarını ve artı üç değerlikli  $B^{+3}$  iyonlarını gösterir.).

#### 3.1. Kübik Ferritler

Kübik ferritler, M iki değerlikli iyonu göstermek üzere  $MO.Fe_2O_3$  (M: Fe, Co, Ni, Mn, Zn) genel formülü ile verilmektedir. Spinel yapıya sahip bu kristallerin birim hücrede 32 adet oksijen iyonu bulunmakta ve bu düzenlenim sonucunda da birim hücre içerisinde 64 tetrahedral ve 32 oktahedral boşluk oluşmaktadır (Şekil 3.2.). Birim hücre içerisinde elektriksel olarak nötrlüğü sağlayabilmek amacıyla bu

boşluklardan yalnızca 8 tetrahedral ve 16 oktahedral boşluk iyonlar tarafından doldurulur.

Genel olarak artı üç değerlikli iyonların çapları iki değerlikli olanlara göre, çekirdek ile yörünge elektronları arasındaki kuvvetlerin daha güçlü oluşu nedeni ile daha küçüktür (Çizelge 3.1.). Spinel kübik yapı içerisinde oktahedral boşlukların tetrahedral boşluklara nazaran daha büyük olması nedeni ile iki değerlikli iyonlar çoğunlukla oktahedral boşluğa yerleşmektedir. Artı üç değerlikli iyonlar ise daha küçük olan tetrahedral boşlukları tercih ederler.



Şekil 3.2. Kobalt-ferrit yapı için kristal yapı görünümü (Yeşil renkli küreler kobalt iyonlarını, kırmızı renkli küreler demir iyonlarını, yeşil renkli küreler ise yüzey merkezli kübik yapıyı oluşturan oksijen atomlarını gösterir.).

Normal ve ters spinel olmak üzere iki ayrı spinel ferrit türü bulunur (Çizelge 3.2.). Normal spinel yapılarda iki değerlikli iyonların hepsi tetrahedral boşluklara yerleşirken artı üç değerlik alan iyonlar ise oktahedral boşluklara yerleşirler. Zn ve Cd ferrit yapılar normal spinel ferritlere örnek olarak gösterilebilir [48]. Ters spinel yapılarda ise iki değerlikli metal iyonları oktahedral boşluklara yerleşirken artı üç değerlikli iyonlar ise oktahedral ve tetrahedral boşluklara eş sayılarda yerleşirler. Tetrahedral ve oktahedral boşluklardaki atomlar arasında antiferromagnetik değiş-tokuş etkileşmesi bulunur. Bu yüzden ters spinel yapıdaki ferritlerde artı üç

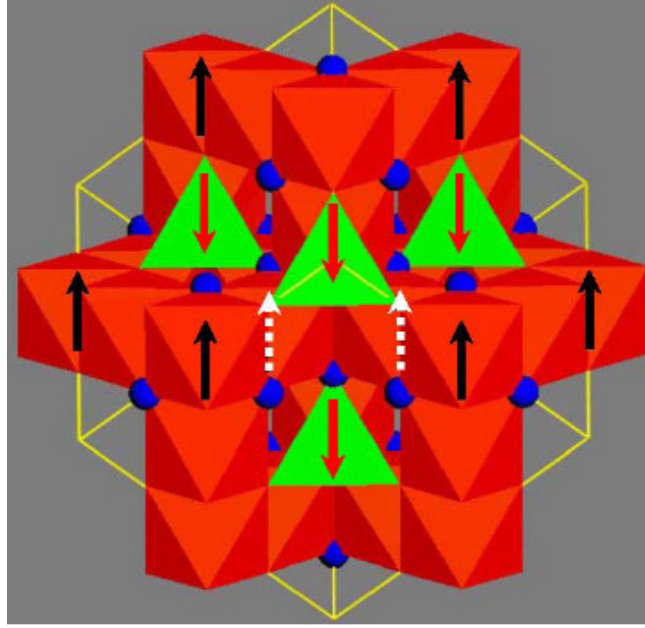
değerlik alan iyonların magnetik momentleri birbirlerine göre ters yönlü ve eş büyüklükte olmasından dolayı artı üç değerlikli iyonlardan magnetik katkı gelmemektedir (Şekil 3.3.). Ters spinel fazdaki magnetik özellik, iki değerlikli iyonların momentlerinin toplamından kaynaklanır [48].

Çizelge 3.1. Çeşitli iyonların iyonik yarıçapları [49].

iyon	İyonik yarıçap (Å)
Fe <sup>2+</sup>	0.83
Fe <sup>3+</sup>	0.67
Co <sup>2+</sup>	0.82
Zn <sup>2+</sup>	0.74
Ni <sup>2+</sup>	0.78

Çizelge 3.2. Bazı Feritlerin kristografik özellikleri ( T ters spinel, N normal spinel, A ara durum) [65].

Ferit	Kasyon Dağılımı	Kristal Yapısı	Örgü Parametresi (Å)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sup>3+</sup> [ Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]	T	8.398	5.193
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> [Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>1+x</sub> ]	T	8.381	5.924
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> [Mn <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> ]	A	8.525	4.940
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe[NiFe]	T	8.337	5.380
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> [Cu <sub>x</sub> Fe <sub>2-x</sub> ]	A	8.382	5.390
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn[Fe]	N	8.443	5.320
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> [Mg <sub>1-x</sub> Fe <sub>1+x</sub> ]	T	8.372	4.530



Şekil 3.3. Spinel ferritlerin magnetik yapıları (Kırmızı oklar oktahedral boşluktaki magnetik atomun magnetik momentini, siyah ve kesikli beyaz çizgili olanlar ise tetrahedral boşluktakini göstermektedir.).

Genel olarak kübik ferritler magnetik özellikler olarak yumuşak (soft) ferritlerdir. Kolay mıknatıslanıp kolay demagnetize olma özelliklerine sahip olup magnetik duygunlukları ve geçirgenlikleri oldukça büyüktür. Magnetik anizotropi enerjileri; anizotropi sabitinin ( $K_1$ ) pozitif olması durumu için, büyük çoğunlukla anizotropi sabiti ( $K_1$ ) tarafından belirlenip kolay eksen olarak küp kenarı (100) alınırken anizotropi sabitinin negatif olması durumunda ise kolay eksen çoğunlukla küp köşegeni (111) olmaktadır (Çizelge 3.3.). Kobalt ferrit hariç birçok spinel ferrit için anizotropi sabiti negatif olmaktadır [50].

Çizelge 3.3. Bazı feritlerin magnetik özellikleri [65].

Ferit	$T_c(K)$	$M_S (300K)$ (G cm <sup>3</sup> /g)	$K_1 (x10^5)$ (erg/cm <sup>3</sup> )	Kolay Eksen	Zor Eksen
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	860	95.5	-1.2	[111]	[100]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	790	80-94	18, 30	[100]	[111]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	550-620	80	-0.25	[111]	[100]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	860-620	56	-0.68	[111]	[100]
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	725-775	20-35	-0.6	[111]	[100]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10-15	-	-	-	-
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	605-710	31-62	-0.25, -0.45	[111]	[100]

### 3.1.1. Kobalt-Ferit (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Kübik ferritlerin magnetik özellikleri artı iki değerlikli metal iyonunun cinsine bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir. Kobalt iyonunun spin-yörünge etkileşmesinin kuvvetli oluşu kobalt ferrit için anizotropi sabitinin ve koersivitesinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

Kobalt ferritler spinel kübik yapıya sahiptirler. Co<sup>+2</sup> iyonları tetrahedral boşluğa yerleşirken Fe<sup>+3</sup> iyonları tetrahedral ve oktahedral boşluklara yerleşirler. Kübik yapının örgü parametresi 8.38 Å civarındadır. Kobalt ferritler magnetokristal anizotropi sabiti diğer ferritlere kıyasla daha yüksek olan magnetik nanoparçacıklardır. Magnetik anizotropi sabiti yaklaşık olarak 200 kJ/m<sup>3</sup> civarındadır ve buna ek olarak oda sıcaklığında hacimli haldeki doyum magnetizasyon değeri 88 emu/g değerine yaklaşmaktadır. 5 K değerinde ise doyum magnetizasyon değeri 94 emu/g değerine kadar artmaktadır [50].

Malzemelerin magnetik özellikleri parçacıkların boyut özelliklerine kuvvetli bir bağımlılık sergiler. Genel olarak parçacık boyutlarının küçülmesi, koersivite ve doyum mıknatıslanma değerlerinde azalmaya neden olurken malzemenin etkin anizotropi değerinde artış gözlenmektedir.

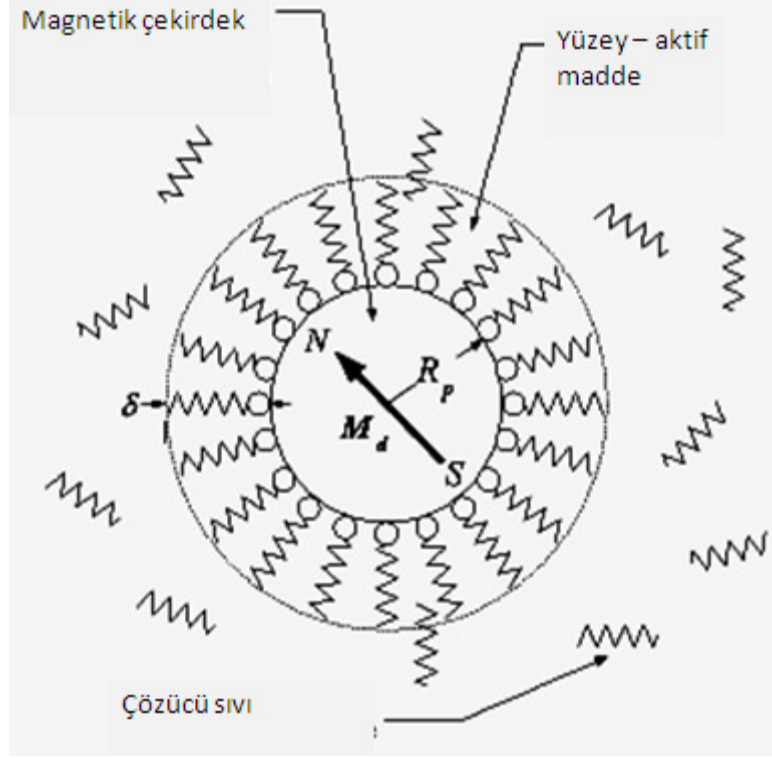
### 3.2. Hegzagonal Ferritler

Hegzagonal ferritler genel olarak  $MO_6Fe_2O_3$  (M: Ba, Pb, Sr) moleküler formalizme sahip ferritlerdir. Magnetik koersivite değerinin yüksek oluğu nedeni ile hegzagonal ferritlerin kalıcı mıknatıslarda bilgi depolama teknolojisinde kullanım alanı bulmaktadır. Spinel Ferritlerde olduğu gibi hegzagonal ferritlerde de oksijen atomları sıkı yerleşimli düzene sahiptirler. Fakat bazı tabakalar arasında spinel yapıdan farklı olarak metal iyonları içermektedirler. Bu tür örgüde üç değişik tür boşluk bulunmaktadır. Bunlar oktahedral, tetrahedral ve üçgen ikili piramit (trigonal bi pyramid) boşluklardır.

### 3.3. Ferroakışkanlar

Yüzey modifikasyonu yapılmış magnetik nanoparçacıkların uygun çözücülerde dağılımı sağlanarak elde edilen kararlı magnetik sıvılar, nanoakışkanlar veya ferroakışkanlar olarak bilinmektedir. Magnetik nanoparçacığın, yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulması parçacıkların magnetik etkileşmeler nedeni ile topaklanmasının önüne geçtiği gibi aynı zamanda yüzey-aktif maddenin cinsine bağlı olarak çeşitli tiplerde çözücülerde dağılmasını da sağlamaktadır. Eğer sentezlenecek olan nanoakışkanın temel parçacıkları metalik nanoparçacıklardan oluşuyorsa yüzey modifikasyonu parçacıkların oksitlenmesi sorununun da önüne geçmektedir. Bu durumda nanoparçacıklar magnetik alanın yokluğunda sıvı içerisinde homojen dağılılarak çökmeden kalabilmektedir. Uygulanan magnetik alan ile birlikte parçacıklar sıvıdan ayrılmadan magnetik alana tepki vererek sıvının hareketine neden olmaktadır. Magnetik nanoakışkanların birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Bunlar arasında magnetik seçimli madde ayırıcı sensörler, hedeflenmiş ilaç taşınımı, mikro pompalar ve magnetik nanoakışkan hipertermi yer almaktadır. Şekil 3.4'te magnetik nanoakışkanların şematik gösterimi verilmiştir [51, 52, 53, 54].





Şekil 3.4. Magnetik nanoakışkanın şematik gösterimi.

### 3.3.1. Nanoakışkanların kararlılığı

Nanoakışkanların önünde aşılması gereken en önemli sorunlardan birisi sentez sonrası magnetik nanoakışkanın kararlılığının sağlanabilmesidir. Kararlılığın sağlanabilmesi birçok enerji formunun dengelenmesi ile olmaktadır. Bu enerji formları ısı enerjisi ( $E_t = k_B T$ ;  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık), magnetik enerji ( $E_m = \mu_0 M H V$ ; M parçacığın magnetizasyonu, H magnetik alan, V parçacığın hacmi) ve kütle çekim enerjisidir ( $E_{kç} = \Delta \rho g V L$ ;  $\Delta \rho$  çözücü ve parçacık arasındaki yoğunluk farkı, g yerçekimi ivmesi, L kabın boyu) [55].

#### 3.3.1.1. Magnetik alan altında nanoakışkanın kararlılığı

Magnetik alanın uygulanması ile akışkan içerisindeki magnetik nanoparçacıklar, üzerlerinde kuvvet hissederek alan yönünde hareket etmeye başlarlar. Bu hareket ısı enerjisi tarafından dengelenip istatistiksel olarak dinamik denge sağlanmaktadır. Kararlı bir nanoakışkan sentezleyebilmek için magnetik enerji ifadesinin ısı enerjisi değerinden daha küçük olması gerekmektedir (Eş. 3.1.) [55].

$$\frac{k_B T}{\mu_0 H M V} \geq 1 \quad (3.1)$$

“Eş. 3.1.” kullanılarak, maksimum parçacık boyutu ifadesine ulaşılır (Eş. 3.2.).

$$d \leq \left( \frac{6k_B T}{\pi \mu_0 H M} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

“Eş. 3.2.” ile verilen d ifadesi parçacığın çapını göstermektedir. Magnetik alanın yokluğunda parçacıklar tekrardan akışkan içerisinde homojen dağılıyorsa nanoakışkan kararludur denilebilir. Aynı zamanda magnetik alan varlığında sıvı içerisinde magnetik nanoparçacıkların ayrılmaması gerekmektedir.

### 3.3.1.2. Kütle çekim etkisi ile çökmeye karşı kararlılık

Magnetik nanoparçacıklar sürekli olarak kütle çekim etkisi altında çökmeye zorlanmaktadır. Bu etki ısı enerjisi sayesinde dengelenirse nanoakışkan kararlılığını devam ettirebilir. Kütle çekim enerjisinin ısı enerjisi yanında çok küçük kalması dengenin sağlanması için gerekli koşuldur (Eş. 3.3.) [55].

$$\frac{k_B T}{\Delta \rho g L} \geq 1 \quad (3.3)$$

Burada  $\Delta \rho$  çözücü ve parçacık arasındaki yoğunluk farkını, g yerçekimi ivmesini ve L kabın boyunu ifade etmektedir. Magnetik nanoakışkanlar için birçok durumda çökmenin temel nedeni kütle çekim etkisinden olmayıp magnetik etkileşim kaynaklıdır.

### 3.3.1.3. Parçacık kümelenmelerine karşı kararlılık

Ortalama olarak nanoakışkanın  $1 \text{ m}^3$  'ünde yaklaşık  $10^{23}$  parçacık bulunmaktadır. Parçacık sayısının bu denli çok oluşu parçacıklar arasında çarpışma sıklığının fazla olması ile sonuçlanır. Eğer parçacıklar çarpışma sonrasında dipol-dipol etkileşimi altında birleşirlerse akışkan içerisinde kısa bir sürede kümelenmeler oluşarak kararlılık ortadan kalkar. İki magnetik nanoparçacık kontak halinde olduğu durumda kümelenmeyi önleyip tekrar ayrılmalarını sağlayabilmek amacıyla

dışarıdan dipol-dipol etkileşim enerjisi kadar bir enerji verilmelidir (Eş. 3.4.). Bu enerji ısı enerjisi tarafından sağlanır [55].

$$E_{dd} = \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V \quad (3.4)$$

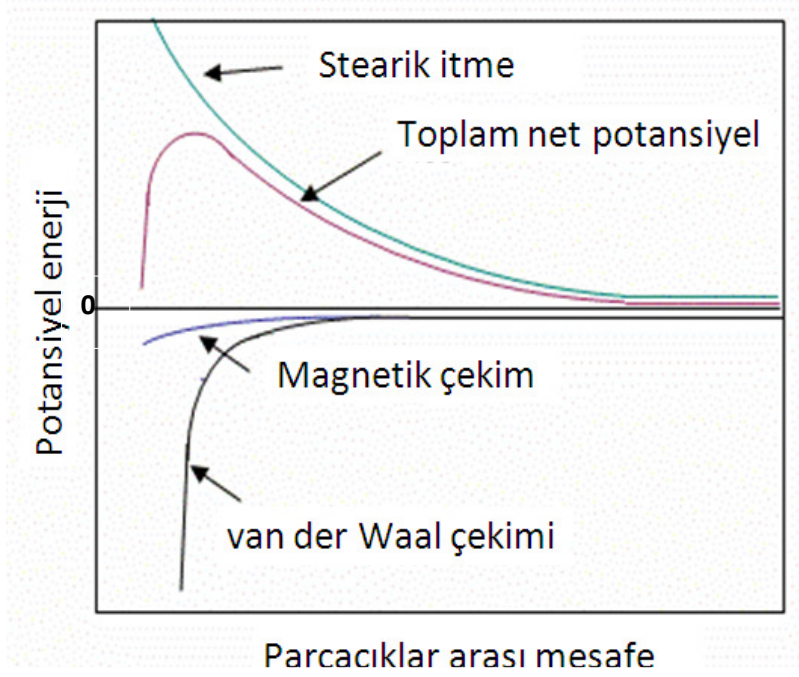
Magnetik nanoakışkanın kararlılığını sürdürebilmesi için “Eş. 3.5.” koşulu sağlanmalıdır.

$$\frac{12k_B T}{\mu_0 M^2 V} \geq 1 \quad (3.5)$$

#### 3.3.1.4. Van der Waals etkileşimlerine karşı kararlılık

İki yüksüz parçacık arasında elektriksel olarak dalgalanmalardan kaynaklı anlık dipoller oluşur. Bu dipollerin etkisiyle de parçacıklar birbirlerini çekmektedir. Bu etki van der Waals etkileşimi olarak bilinir. Parçacıklar arasındaki uzaklığın azalması van der Waals kuvvetlerinin artmasına neden olur. Nanoparçacıkların van der Waals etkisi altında kümelenmelerini önlemek amacıyla parçacıklar yüzey-aktif madde ile kaplanır. Böylece parçacıkların birbirlerine çok yaklaşıp van der Waals kuvvetleri altında birleşmelerinin önüne geçilmiş olur. Aynı zamanda yüzey aktif madde sayesinde parçacıkların uygun çözücülerde homojen dağılımları sağlanmaktadır [55].

Yüzey-aktif madde parçacıklar arasında steirik bir itme sağlamaktadır. Böylece parçacıklar çözücü içerisinde homojen olarak dağılılabirler. Yüzey-aktif maddeler genelde uzun zincir moleküllerden oluşmaktadır. Bu malzemeler polar bir baş kısımdan ve çözücüye göre değişim gösteren polar veya nonpolar bir kuyruk kısmından oluşmaktadır.



Şekil 3.6. Parçacıklar arası uzaklığa bağlı net potansiyel enerji değişimi.

Nanoakışkanın kararlılığı birçok enerji türünün hesaba katılması ile belirlenmektedir. Bu enerji türleri van der Waals enerjisi, magnetik çekim enerjisi, stearik itme enerjisi olarak sıralanabilir. Bu etkileşimlerin göz önünde bulundurulması ile net etkileşim enerjisi belirlenmektedir (Şekil 3.6.). Parçacıkların birleşmesi için net enerji bariyerini aşmaları gerekmektedir. Enerji bariyeri ne denli büyük ise sentezlenen nanoakışkanın o denli kararlı olduğu yorumu yapılabilir.

### 3.4. Magnetik Nanoakışkanların Durulma (Relaksasyon) Mekanizmaları İle Isı Üretimi

Değişken magnetik alan altında parçacığın bir bütün olarak dönme hareketi ya da parçacık içerisinde bulunan spinlerin alan doğrultusuna dönme hareketleri, parçacığın ısı üreterek bulunduğu ortamın sıcaklığını arttırması ile sonuçlanır. Parçacık tarafından üretilen ısı miktarı, uygulanan alanın şiddeti, frekansı ve özellikle de parçacığın fiziksel özelliklerine güçlü bir şekilde bağlıdır.

Termodinamiğin birinci yasasından bilindiği gibi bir sistemin iç enerjisi,  $U$  ile gösterilmek üzere "Eş. 3.6" ile ifade edilmektedir.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.6)$$

Q sisteme giren ısı enerjisi miktarını, W ise sistem üzerine yapılan işi betimlemektedir. Sistemin adiyabatik olması durumunda;  $\delta Q=0$  olurken, yapılan işin magnetik kuvvetler tarafından yapıldığı varsayımı altında  $\delta W=\mathbf{H}.d\mathbf{B}$  şeklinde gösterilmektedir. Sonuç olarak iç enerji ifadesi "Eş. 3.7" formunu alır.

$$dU = \mathbf{H}.d\mathbf{B} \quad (3.7)$$

**H** magnetik alan şiddeti, **B** ise magnetik indüksiyondur. Magnetik alan şiddeti ile magnetik indüksiyon arasındaki ilişkinin büyüklük olarak  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$  olduğu bilgisi kullanılarak Eş. 3.7'deki ifadenin kısmi integrasyon şekline getirilmesi sonucunda iç enerjideki değişim Eş. 3.8'deki şeklini almaktadır. **M** ( $\text{Am}^{-1}$ ) magnetizasyon değerini,  $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$  ( $\text{Hm}^{-1}$ ) ise serbest uzayın magnetik geçirgenliğini ifade etmektedir.

$$\Delta U = -\mu_0 \oint \mathbf{M}.d\mathbf{H} \quad (3.8)$$

Sisteme uygulanan magnetik alan değerinin zamanla değişiyor olması, sistemin magnetik duygunluğunun kompleks olarak ifade edilmesini gerektirmektedir.

$\chi = \chi' - i\chi''$  olarak gösterilen magnetik duygunluk ifadesinde  $\chi'$  faz bileşenini,  $\chi''$  ise faz dışı bileşeni göstermektedir. Magnetik alanın zamanın fonksiyonu olarak değişiyor olması "Eş. 3.8", magnetizasyon ifadesinin gerçel kısmının Eş. 3.9'daki formu almasına neden olmaktadır.

$$\mathbf{M}(t) = \text{Re}\{\chi H_0 e^{i\omega t}\} = H_0(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \quad (3.9)$$

**M**(t) ve **H**(t) ifadelerinin Eş.3.8'te yerlerine yerleştirilmesi sonucunda denklem 3.10'a ulaşılır.

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin^2(\omega t) dt \quad (3.10)$$

Yukarıdaki integralden çıkan ifadenin frekans değeri ile çarpılması sonucunda nanoparçacık tarafından yayılan güç ifadesi aşağıdaki halini alır [63].

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi'' \quad (3.11)$$

Parçacık tarafından yayılan güç, magnetik duygunluğun faz dışı olan bileşeni, uygulanan alanın frekansı ve alan şiddetinin karesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Özellikle magnetik alan şiddeti ve frekansın çarpımının  $H_0 f < 5 \times 10^9$  A/m.s koşulunu biyolojik sınırlamalar nedeniyle sağlama gerekliliği, alan değeri ve frekans üzerine ciddi sınırlamalar getirmektedir [64]. Yayılan güç ifadesinin maksimum olması bu durumda büyük ölçüde magnetik duygunluğun faz dışı bileşeni ile belirlenir. Magnetik duygunluğun faz dışı bileşeni kullanılan magnetik nanoparçacığın boyutuna, kristal yapısına ve magnetik özelliklerine bağlıdır.

#### 3.4.1. Aa alan altında magnetik duygunluk

Aa magnetik alan altında malzemenin magnetik duygunluğu  $\chi = \chi' - i\chi''$  formunda olmaktadır. Magnetik nanoakışkanın durgun olması durumunda, magnetik duygunluğun sanal ifadesi "Eş. 3.12" ile verilmektedir [63].

$$\chi = \frac{\chi_0}{1+i\omega\tau} \quad (3.12)$$

Eş. 3.12'nin bileşenlerine ayrılması sonucunda duygunluğun faz ve faz dışı ifadelerine ulaşılmaktadır. Burada  $\chi_0$  denge magnetik duygunluğunu,  $\tau$  ise durulma (relaksasyon) zamanını göstermektedir. Açısal frekans  $\omega=2\pi f$  şeklindedir.

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1+(\omega\tau)^2} \quad (3.13)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\tau(\chi_0)}{1+(\omega\tau)^2} \quad (3.14)$$

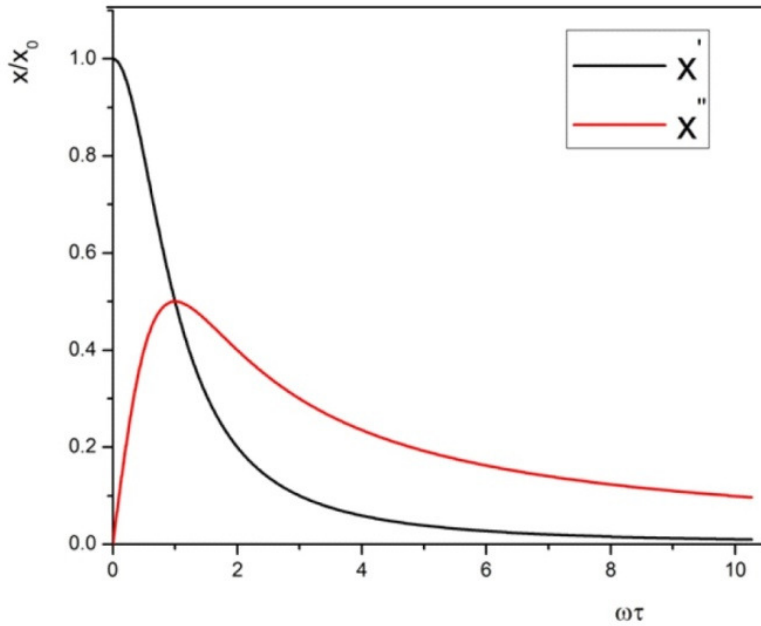
Magnetik nanoparçacığın yayımladığı güç ifadesinin  $\chi''$  ye olan bağımlılığı, maksimum güç elde edilebilmesi için duygunluğun faz dışı bileşeninin maksimum

olmasını gerekli kılmaktadır. Şekil 3.7’de magnetik duyunluğun faz ve faz dışı bileşenlerinin  $\omega\tau$ ’ye bağılı olarak değişimleri görölmektedir.

Eş. 3.9’un, yayımlanan güç ifadesinde yerine konması ile yayımlanan güç Eş. 3.15’deki halini alır [63].

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi_0 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (3.15)$$

Bu ifadeye göre magnetik nanoparçacık tarafından yayımlanan güç ifadesini maksimum yapmak için öncelikle magnetik duyunluğun faz dışı bileşeninin maksimum olması gerekliliği sonucu doğar. Bu amaç doğrultusunda uygulanan alanın açısai frekansı ile nanoparçacığın durulma zamanının çarpımının  $\omega\tau = 1$  koşulunu sağlaması gerekmektedir. Nanoparçacığın relaksasyon zamanı, parçacığın fiziksel özelliklerine sıkı sıkıya bağımlıdır.



Şekil 3.7 Magnetik duyunluğun faz (siyah) ve faz dışı (kırmızı) bileşenlerinin  $\omega\tau$  ile değişimi.

### 3.4.2. Durulma (Relaksasyon) zamanı

Magnetik nanoparçacıkların durulma zamanı, iki durulma zamanının etkin değeri alınarak bulunmaktadır “Eş.3.16”. Bu iki durulma zamanı, Néel durulma zamanı ( $\tau_N$ ) ile Browniyan durulma zamanıdır ( $\tau_B$ ).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (3.16)$$

Özellikle süperparamagnetik anizotropi sabiti küçük olan nanoparçacıklar için bloklanma sıcaklık değerinin üzerinde, parçacığın durulma zamanı baskın olarak Néel durulma zamanı ile belirlenir. Néel durulma zamanı “Eş.3.17” ile ifade edilir [63].

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp\left(\frac{KV_M}{k_B T}\right)}{\left(\frac{KV_M}{k_B T}\right)^{1/2}} \quad \frac{KV_M}{k_B T} \geq 1.5 \quad (3.17)$$

$$\tau_N = \tau_0 \frac{KV_M}{k_B T} \quad \frac{KV_M}{k_B T} \ll 1$$

Denklem 2.11’de yer alan K anizotropi sabiti,  $V_m$  parçacığın magnetik olarak aktif olan hacmi,  $k_B$  ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K) Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve  $\tau_0$  ise zaman sabitidir ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  s).

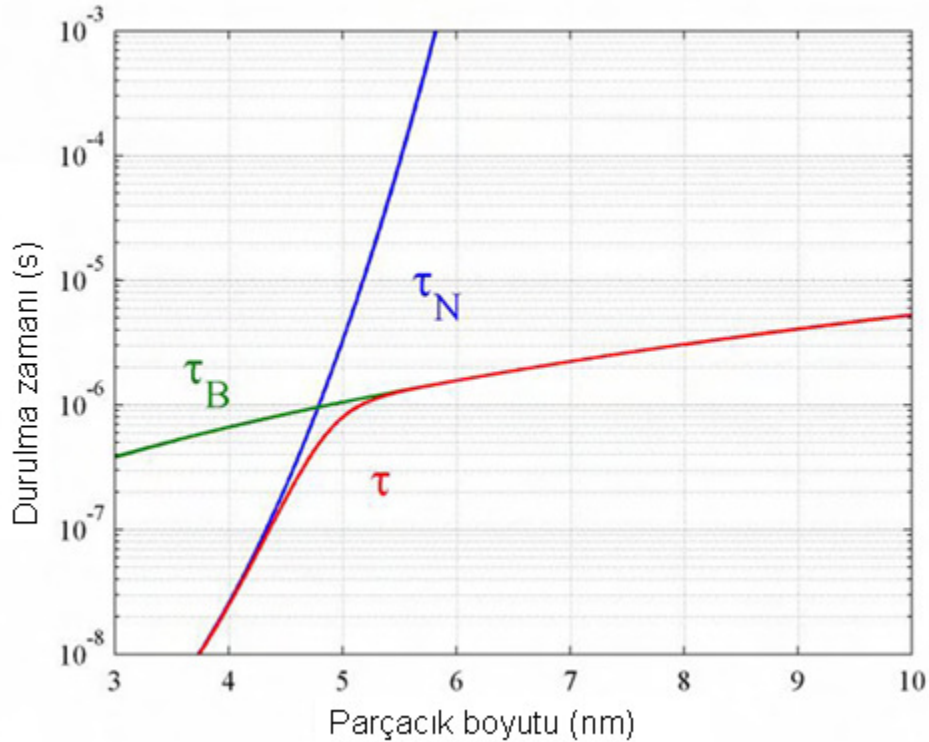
Parçacık boyutunun artması, yada anizotropi sabiti büyük olan nanoparçacıklar için baskın olan durulma türünün Brownian durulması olmasına neden olmaktadır. Bu durumda nanoparçacık bir bütün olarak magnetik alana tepki vererek sıvı içerisinde alan ile dönmektedir. Bu hareketten sorumlu olan Brownian durulma zamanı “Eş. 3.18” ile verilmektedir.

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (3.18)$$



Burada  $\eta$  ortamın viskozite sabitini,  $V_H$  parçacığın hidrodinamik hacmini göstermektedir (parçacığın yüzey-aktif madde kaplı hacmi). (Şekil 3.8) magnetit ( $Fe_3O_4$ ) nanoparçacıklar için durulma zamanlarının parçacık boyutu ile değişimini göstermektedir.

Nanoparçacığın güç yayılımının maksimum olması,  $\omega\tau = 1$  koşulunun sağlanmasına bağlıdır. Frekans değeri çoğunlukla biyolojik sınırlamalardan dolayı 80 - 600 kHz arasında tutulduğu için  $\tau$  değeri ancak parçacık boyutunun uygun bir şekilde ayarlanmasıyla optimum değerine ulaşmaktadır. Buna ek olarak anizotropi sabitinin (K) seçilen malzemeye özgü olarak değişiyor olması, aynı boyuttaki iki farklı malzemeye ait nanoparçacık için durulma zamanlarının farklı olmasını gerektirmektedir. Bu farklılık ise her iki nanoparçacıktan elde edilen nanoakışkanın maksimum güç yayılımı yapabildiği frekans değerlerinin birbirlerinden farklı olmasını sonucunu doğurur.



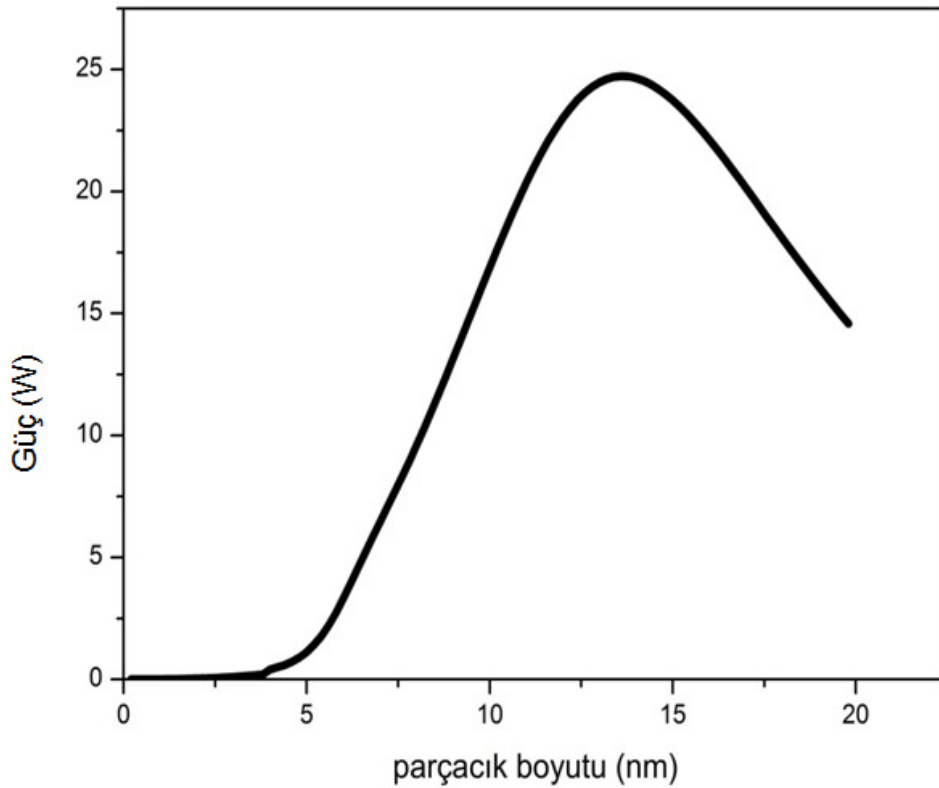
Şekil 3.8. Magnetit nanoparçacıklar için boyutunun relaksasyon zamanlarına olan etkisi.

#### 3.4.4. Parçacık Boyutunun Güç yayılımına Etkisi

Güç dağılımının maksimum olması, nanoakışkanın içerisindeki parçacık boyutu ile yakın bir ilişki içerisinde.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparçacıklar ile elde edilen nanoakışkanlar için mutlak sıcaklığın  $T=300$  K, anisotropi sabitinin  $K=200$  kJ/m<sup>3</sup> ve uygulanan alanın frekans değerinin  $f=571$  kHz olarak alınması durumunda Eş.3.10'daki güç ifadesinin parçacık boyutuna göre olan değişim şekil 3.9'da görülmektedir. Güç yayılım ifadesi parçacığın durulma zamanı ile değişmektedir "Eş. 3.19". Durulma zamanının da parçacık boyutunun fonksiyonu olması güç yayılım ifadesini parçacık boyutu ile değişmesini gerektirmektedir.

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi_0 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (3.19)$$

Şekil 3.9'da görüldüğü üzere verilen koşullar altında güç yayılımının maksimum olması, yani üretilen ısı miktarının maksimum olması belirli bir parçacık değerinde sağlanabilmektedir.



Şekil 3.9. Parçacık boyutu ile güç yayılımının değişimi.

### 3.4.5. Parçacık Dağılımının Güç Yayılımına Olan Etkisi

Güç yayılımı, parçacık dağılımına kuvvetli bir şekilde bağlılık göstermektedir. Parçacık dağılımı geniş olan nanoakışkanların güç yayılımı, dağılımın genişliği ile ters orantılı olduğu için azalma eğilimindedir. Birçok nanoakışkan için parçacık dağılımı, log-normal fonksiyonu “Eş. 3.20” ile temsil edilmektedir [63].

$$g(R) = \frac{1}{\sigma R \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(R/R_0))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.20)$$

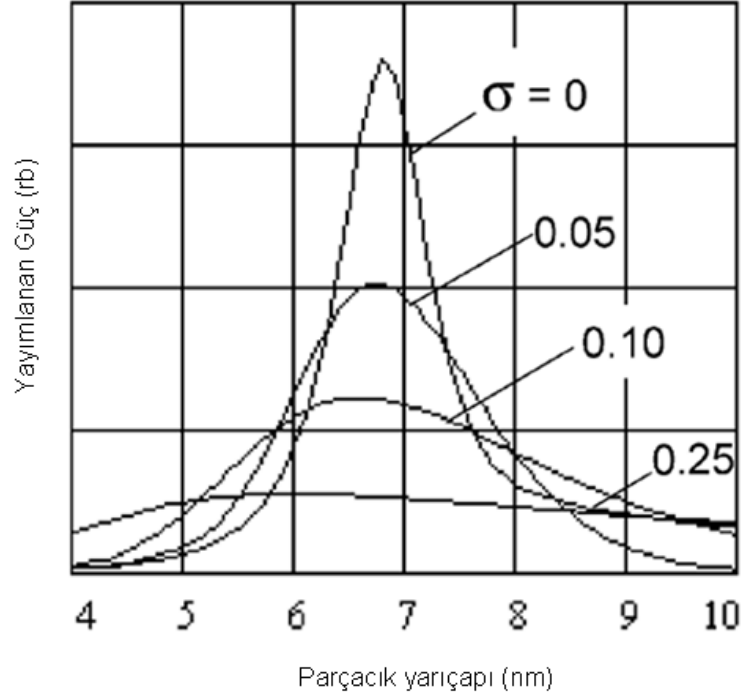
$R_0$  dağılımın orta değeri (median),  $\sigma$  standart sapma olmak üzere,

$$\int_0^{\infty} g(R) dR = 1 \quad (3.21)$$

Şeklinde. Güç yayılım ifadesi, parçacık dağılımının log-normal fonksiyonuna uyduğu durumlarda “Eş. 3.22” ile verilmektedir.

$$\bar{P} = \int_0^{\infty} P g(R) dR \quad (3.22)$$

Nanoakışkan içerisindeki parçacıkların dağılımının geniş olması (standart sapmanın büyük olması), ortalama güç yayılım ifadesinin Eş. 3.22’de verildiği gibi azalmasına neden olmaktadır. Bu yüzden yüksek güç yayılımı için sentezlenen nanoakışkan içerisindeki parçacıkların dağılımının mümkün oldukça dar olması temel hedefler arasındadır. (Şekil 3.10) parçacık dağılımının güç yayılımına olan etkisini göstermektedir.



Şekil 3.10. Parçacık dağılımının güç yayılımına etkisi.

### 3.5. Magnetik Nanoparçacıkların Histerisis Mekanizması İle Isı Üretimi

Uygulanan magnetik alana karşı magnetizasyondaki değişim histerisiz eğrisini oluşturmaktadır. Histerisiz eğrisinin altında kalan alan, magnetik malzemenin magnetik alandan soğurduğu enerjiyi göstermektedir. Soğrulan bu enerji ısıya dönüşerek örneğin sıcaklığını artırmaktadır. Nano boyutlardaki süperparamagnetik parçacıklar içinse histerisiz oluşmadığından histerisiz kayıpları ile ısı üretimi söz konusu olmamaktadır.

Basit bir durum olarak, oluşan histerisis eğrisinin dikdörtgen olduğu varsayımı altında yapılan modelleme ile histerisis kayıplarından elde edilecek olan magnetik enerji yoğunluğu “Eş. 3.23” ile verildiği şekildedir [64].

$$U = 4\mu_0 M_r H_c \quad (3.23)$$

Kalıcı magnetizasyon değeri ( $M_r$ ), koersivite değeri ise ( $H_c$ ) ile gösterilmektedir. Oluşacak olan histerisis eğrisi birçok durumda dikdörtgen olmamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalar bu durumda yukarıdaki eşitlik ile hesaplanan değerin 0.25 ile çarpımı kadar daha az olacağını göstermektedir [64].

Parçacık boyutlarının küçülmesi ile beraber parçacıkların magnetizasyon vektörleri ısısal uyarımlar nedeni ile değişmekte ve böylece nanoparçacığın göstermiş olduğu kalıcı magnetizasyon değeri zamanla sıfırlanmaktadır. Bu süre nanoparçacığın durulma zamanları ile belirlenmektedir. Dışarıdan uygulanan aa magnetik alanın periyodunun ( $t=1/f$ ) durulma zamanından ( $\tau$ ) daha büyük olması malzemenin kalıcı magnetizasyon değerinin üstel olarak azalması ile sonuçlanmaktadır "Eş. 3.24" [64].

$$M_r = M_{r0} \exp(-t/\tau) \quad (3.24)$$

Azalan parçacık boyutları ile beraber özellikle magnetik malzemelerin koersivite değerleri de etkin bir şekilde değişim göstermektedir. Kritik bir parçacık boyut değerinin altında magnetik malzemeler süperparamagnetik olarak bilinen, koersivite görünmeyen faza geçmektedirler. Koersivitenin olmaması süperparamagnetik fazda histerisisiz oluşmasına ve dolayısıyla histerisisiz kayıplarından ısı üretiminin olmaması ile sonuçlanmaktadır.

### 3.6. Öz Güç-Soğurma Hızı (SAR)

Pek çok deneysel çalışma, magnetik nanoakışkanın sıcaklığının, uygulanan aa magnetik alan altında zaman ile değişimini incelemektedir. Sıcaklık önce zaman ile doğrusal artış sergileyip ilerleyen zaman dilimlerinde ise doyum değerine ulaşmaktadır. Nanoakışkan içerisindeki magnetik nanoparçacık miktarının değişimi, yapılan deneysel çalışmadaki sıcaklık artış miktarını da etkileyeceğinden, çalışmalarda sıcaklık değişimine bakmaktan ziyade öz güç-soğurma hızı dikkate alınmaktadır. Öz güç-soğurma hızı "Eş. 3.25" ile verilmektedir.

$$SAR\left(\frac{W}{g}\right) = C \frac{m_{örn}}{m_{mag}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) \quad (3.25)$$

“Eş. 3.17” ifadesinde yer alan C; nanoakışkanın ısı sığası (çözücü ve magnetik malzemenin ağırlıkça ortalaması alınarak hesaplanan),  $m_{örn}$ ; nanoakışkanın kütlesi,  $m_{mag}$ ; nanoakışkan içerisindeki magnetik malzemenin kütlesi,  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ; çizilen T(t) grafiğinin doğrusal olduğu bölgedeki eğimini temsil eder.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sentez ve sonrasında kullanılan kimyasallar yüksek saflıktaki etanol (% 99.5), hegzan, fenil eter (% 99), benzil eter (% 99), 1,2hegzadesinediol (% 90), oleik asit (% 90), oleilamin (% 70), kobalt(II) asetilasetonat (Co(II)acac), demir(III) asetilasetonattır (Fe(III)acac). Kullanılan bu kimyasallar kullanım öncesinde herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

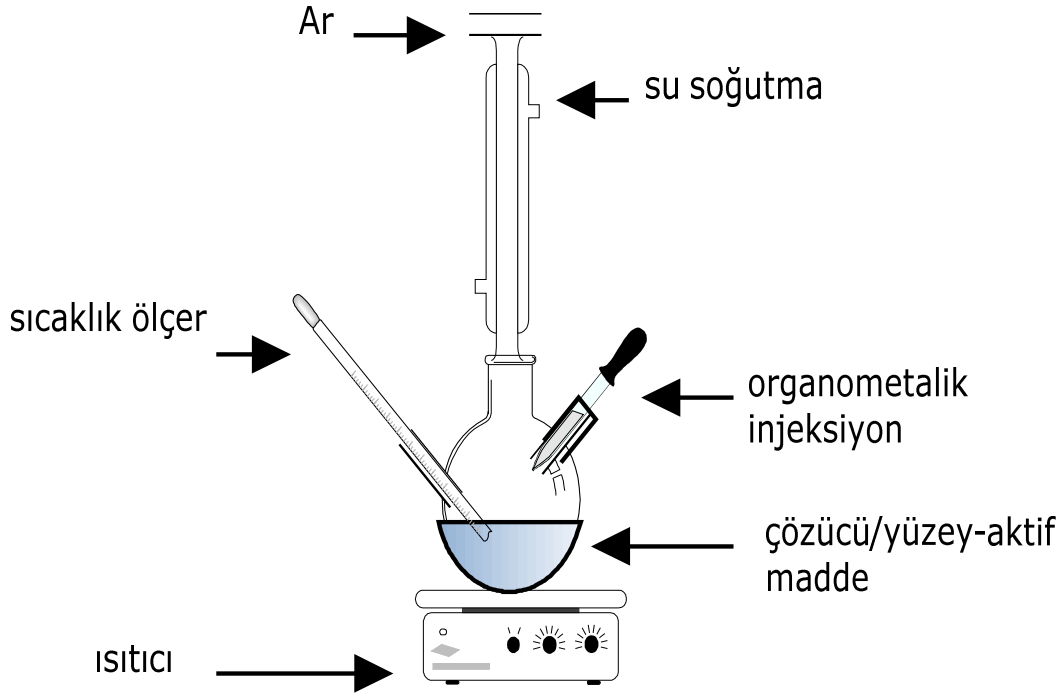
### 4.1. Sentez Yöntemi

Magnetik nanoparçacıkları sentezlemek için birçok değişik yöntem bulunmaktadır. Mekanik öğütme, asal gaz yoğunlaştırma, aerosol ve eş-çökeltme bunlardan bazılarıdır. Bu yöntemlerden birçoğu parçacık boyut kontrolü, dağılımı ve kalitesi bakımından oldukça başarısızdır [56]. MNH uygulamaları açısından parçacığın fiziksel ve magnetik özelliklerinin önemli ölçüde etkin olması ise bu yöntemlerin kullanılabilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

Kimyasal yöntem magnetik nanoparçacık sentezlemede sıklıkla kullanılan metotlar arasında yer almaktadır. Bu tez kapsamında yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma metodu kullanılarak nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Bu yöntem ile diğer sentez tekniklerine kıyasla daha kaliteli nanoparçacıklar sentezlenebilmektedir. Reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi parçacık dağılımının, boyut ve şekil kontrolünün daha hassas yapılabilmesini sağlamaktadır. Yüzey-aktif madde varlığında organometaliklerin ısı ayrıştırılması ile yüksek kristalite gösteren magnetik nanoparçacıklar sentezlenebilmektedir [57].

Sentez esnasında kullanılan yüzey-aktif madde oranı değiştirilerek parçacık boyutu hassas bir şekilde kontrol edilebildiği gibi parçacık şekli de etkin olarak kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajları, malzemelerin yüksek saflıkta üretilmesi, iki ya da daha fazla bileşene sahip malzemelerin üretilmesi, oldukça homojen alaşım ve nanokompozit malzemelerin elde edilebilmesidir. Ayrıca yapı, atomik seviyede kontrol edilebildiği için sonuçta elde edilen malzemenin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri rahatça modifiye edilebilmektedir. Diğer taraftan, elde edilebilecek örnek miktarının azlığı ve

sentezleme sonrası yüzey modifikasyonu gerekliliği bu metodun dezavantajları olarak sayılabilir. Genel hatları ile ısı-ayırıştırma yönteminde kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma yöntemi için kullanılan deney düzeneği.

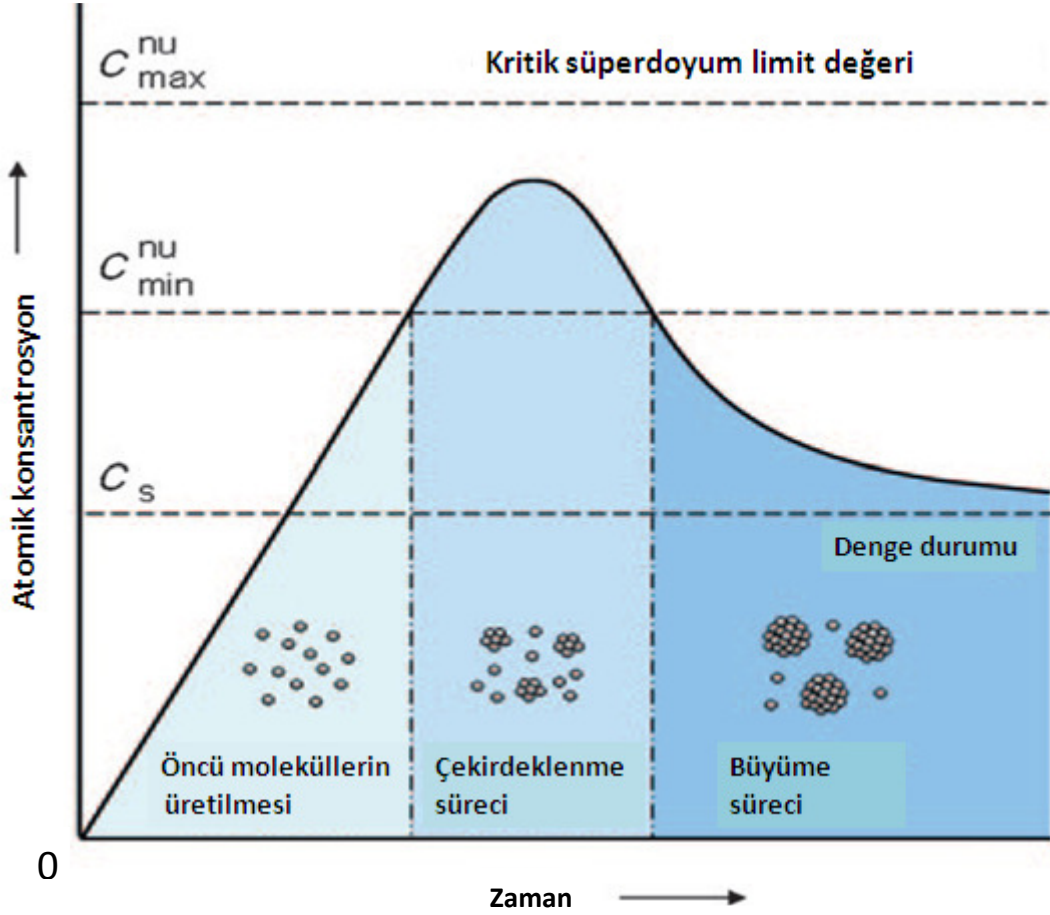
Kullanılacak olan yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma metodu, M (acac) (M= Ni, Co, Fe) gibi organometalik bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda 1,2hegzadesinediol aracılığı ile indirgenerek metal alaşımların ya da ferrit yapıların sentezi temeline dayanmaktadır. Sentez sırasında kullanılan çözücü cinsi (benzyl eter, phhenyl eter, octyl eter) değiştirilerek reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık değeri değişmekte ve sentezlenen parçacık boyutu buna bağlı olarak kontrol edilebilmektedir [57,58]. Ayrıca yine bu yöntem ile boyut kontrolü yanında sıcaklık profilini değiştirerek şekil kontrolü de yapılabilmektedir [59, 60].

#### 4.2. Parçacık Oluşum Kuramı

Nanoparçacıkların oluşumu, çözelti içerisinde kendiliğinden oluşan homojen bir çekirdeklenme tepkimesi ile başlamaktadır. 1950 yılında çekirdeklenme



konusunda Lamer tarafından yapılan kapsamlı araştırmada, çekirdeklenmenin oluşabilmesi için çözeltinin, öncü (precursor-monomer) maddeler açısından süperdoyum sınırında olması gerektiği belirtilmiştir [61]. Bu durum Lamer grafiği olarak bilinen grafikten rahatça görölmektedir (şekil 4.2.).



şekil 4.2. Lamer grafiği; monomer konsantrasyonunun zaman ile değişimi.

Homojen çekirdeklenme sürecinde, çekirdeklenmenin olabilmesi için monomer olarak adlandırılan öncü moleküllerin yüksek bir enerji bariyerini aşmaları gerekir. Lamer grafiğinden göröldüğü üzere süreç üç ana kısımdan oluşur. Birinci kısımda monomer öncü moleküllerin çözelti içerisindeki konsantrasyonları zaman ile doğru orantılı olarak artış gösterir. Bu aşamada çekirdeklenme söz konusu değildir. İkinci aşamada monomer konsantrasyonunun belirli bir kritik değerin üzerine çıkması ile monomerler enerji bariyerini aşarak çekirdeklenmeye başlarlar. Çekirdeklenme sürecinin ardından konsantrasyon zaman ile azalmaya başlar. Bu aşamada yeni çekirdeklenme oluşmaz ve böylece üçüncü kısma geçilmiş olur. Üçüncü kısım

büyüme sürecidir. İkinci kısımda oluşan çekirdekler bu kısımda giderek büyürler ve zamanla monomer konsantrasyonu azalmaya devam eder. Belirli bir süre sonra dengeye ulaşılır. Bu durumda çözeltideki monomer miktarı ile nanoparçacıklar arasında dinamik denge sağlanmış olur.

Sentez esnasında yüzey-aktif maddelerin kullanılması çekirdeklenme sürecinin dinamiklerini oldukça karmaşık hale sokmaktadır. Çekirdeklenmenin olması için monomerlerin aşmaları gereken enerji bariyeri, kullanılan yüzey-aktif madde miktarı ve cinsine bağlı olarak büyük değişimler sergileyeceğinden bu durum sentez işleminin kontrol parametrelerini giderek karmaşık bir hale getirir.

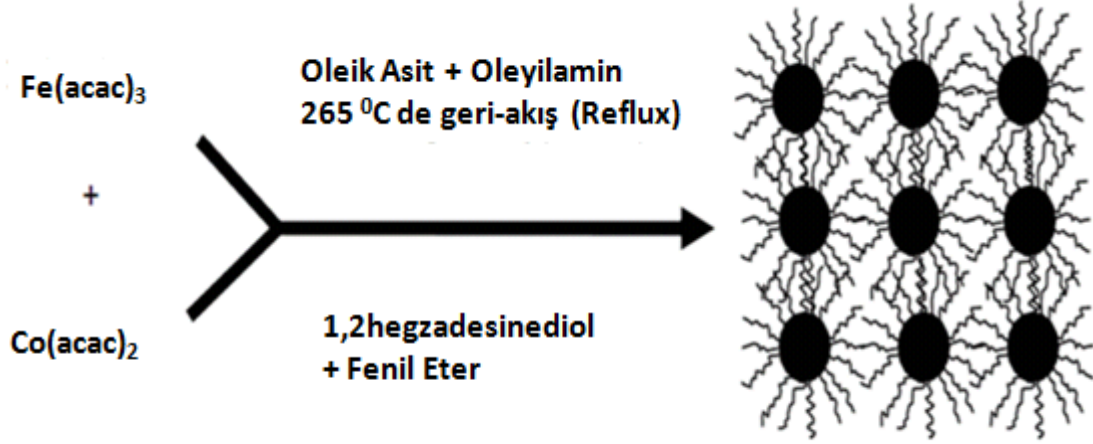
### **4.3. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetik Nanoparçacıkların Kimyasal Metot ile Sentezlenmesi**

Magnetik nanoparçacıkların sentezi Şekil 4.1'deki deney düzeneği kullanılarak argon (Ar) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi çözücü madde içerisindeki metalik asetilasetonatların (acac) yüksek sıcaklıkta 1,2hegzadesinediol yardımı ile indirgenerek nanoparçacıkların çekirdeklenmesi ve daha sonra büyümesi temeline dayanmaktadır [62].

#### **4.3.1. Ortalama 5 nm parçacık boyutlu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetik nanoparçacıkların sentezi**

5 nm ortalama boyutta nanoparçacıkların sentezi için 2 mmol Fe(III)acac, 1 mmol Co(II)acac, 10 mmol 1,2hegzadesinediol ve 30 ml fenil eter karıştırılıp 30 dakika süresince argon atmosferinde magnetik karıştırma yapıldı. Ardından karışım, yüzey aktif madde enjeksiyon sıcaklığı olan 100 °C'ye kadar ısıtılıp bu esnada karışıma 5 mmol oleik asit ve 5 mmol oleyilamin enjekte edildi. 100 °C sıcakta 20 dakika beklendikten sonra, ilk olarak çekirdeklenmenin başlayacağı 200 °C'ye çıkılıp daha sonra 265 °C'ye ortalama 10 °C/dakika hız ile çıkıldı. Bu sıcaklıkta 30 dakika süresince geri-akış (reflux) işlemi gerçekleştirildi (Şekil 4.3.). Geri-akış işleminin ardından ısıtıcı uzaklaştırılarak karışım, argon atmosferinde oda sıcaklığına soğuyana kadar bekletildi. Bu sentez için uygulanan ısıtma profili Şekil 4.4a.'da görülmektedir. Aynı ısıtma profili ve çözücü kullanılarak, çözücü miktarının 20 ml, oleik asit ve oleyilamin miktarının 8 mmol ve 1,2hegzadesinediol

miktarının 5 mmol olması durumu için sentezlenen parçacıkların ortalama boyutu 5.6 nm olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1.) [62].



Şekil 4.3. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sentezinin şematik gösterimi.

#### 4.3.1.1. Sentez sonrası nanoparçacıkları yıkama işlemi

Sentez işleminin ardından fazla kimyasalların ve tepkimeye girmeyen atıkların parçacıklardan ayrılması için yıkama işlemi uygulanmıştır. Sentez sonrası oda sıcaklığında bulunan karışım 50 ml etil alkol ile karıştırılıp 6000 devir/dakika hız ile 15 dakika süresince santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Tüm çökelti santrifüj kabında kalacak şekilde sıvı kısım atılıp, 15 ml hegzan, 50 µl oleik asit ve oleyilamin, 5 ml etil alkol eklenip yaklaşık 5 dakika boyunca nanoparçacıkların tekrar çözülmesini sağlayabilmek amacıyla ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Tekrar 6000 devir/dakika ile santrifuj edilip çöken kısım atılmıştır. Sıvı kısım ilave edilen etil alkol ile (yaklaşık 35-40 ml) tekrar santrifuj edilerek tüm parçacıkların çökmesi sağlanmıştır. Yukarıda belirtilen yıkama işlemi bir kez daha tekrarlandıktan sonra çöken parçacıklar, eklenen 5 ml hegzanda çözülerek karakterizasyon için sıvı içerisinde saklanmıştır.

#### **4.3.2. Ortalama 9 nm parçacık boyutlu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetik nanoparçacıkların sentezi**

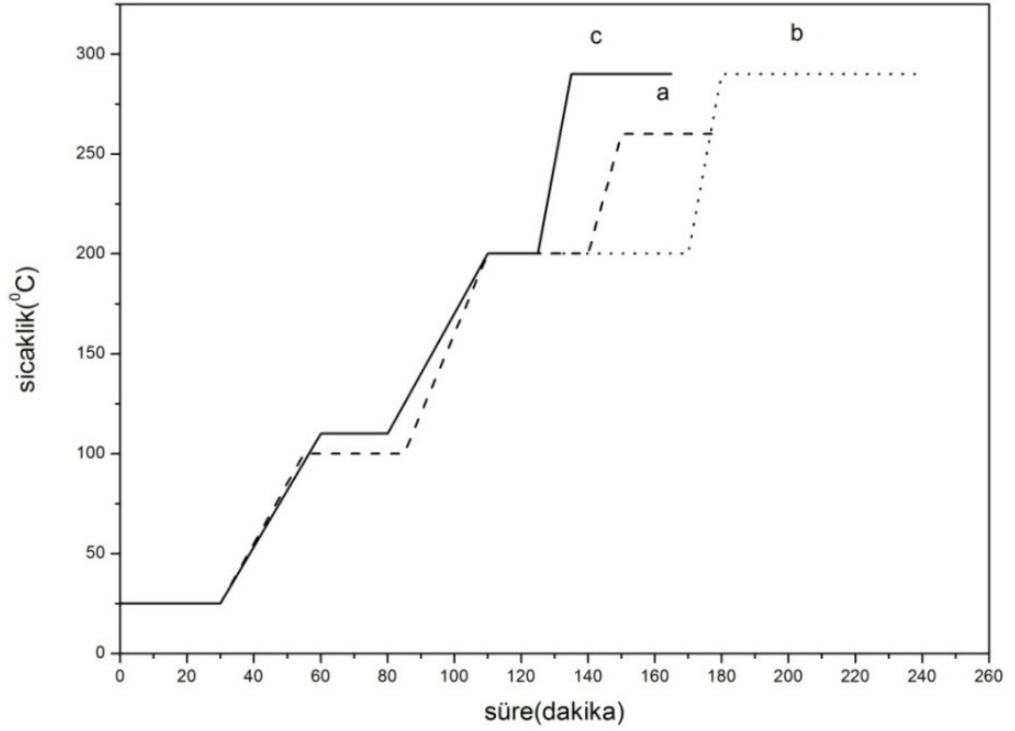
9 nm ortalama boyutta nanoparçacıkların sentezi için 1 mmol Fe(III)acac, 0.5 mmol Co(II)acac, 3 mmol 1,2hegzadesinediol ve 20 ml benzil eter karıştırılıp 30 dakika süresince argon atmosferinde magnetik karıştırma yapıldı. Ardından karışım 110 °C'ye kadar ısıtılarak bu esnada 2 mmol oleik asit ve 2 mmol oleyilamin karışıma enjekte edildi. Daha sonra karışım 20 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra argon atmosferinde 200 °C'ye kadar ısıtıldı. Burada 1 saat beklemenin ardından ortalama 10 °C/dakika hız ile 290 °C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 1 saat süresince geri-akış işlemi gerçekleştirildi. Sentez sonrasında nanoparçacıklar bir önceki kesimde belirtildiği tarza yıkanıp 5 ml hegzan içerisinde saklandı. Aynı ısıtma profili uygulanarak oleik asit ve oleyilamin miktarı 8 mmol'e, 1,2hegzadesinediol miktarını 10 mmol'e çıkarıldığında elde edilen nanoparçacıkların ortalama boyutunun 8.1 nm olduğu belirlenmiştir.

#### **4.3.3. Ortalama 10 nm parçacık boyutlu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetik nanoparçacıkların sentezi**

10 nm ortalama boyutta nanoparçacıkların sentezi için 1 mmol Fe(III)acac, 0.5 mmol Co(II)acac 1,5 mmol 1,2hegzadesinediol ve 25 ml oktil eter karıştırılıp 30 dakika süresince argon atmosferinde magnetik karıştırma yapıldı. Ardından karışım 110 °C'ye kadar ısıtılarak bu esnada 1 mmol oleik asit ve 1 mmol oleyilamin karışıma enjekte edilip karışım 20 dakika kadar bu sıcaklıkta bekletildi. Argon atmosferinde 200 °C'ye ısıtılan karışım 15 dakika bu sıcaklıkta bekletilmesinin ardından ortalama 10 °C/dakika hız ile 295 °C'ye çıkıldı. Bu sıcaklıkta 30 dakika süresince geri-akış işlemi gerçekleştirildi. Sentez sonrasında nanoparçacıklar bir önceki kesimde belirtildiği tarza yıkanıp 5 ml hegzan içerisinde saklandı.

Ortalama parçacık boyutu 10 nm'den daha büyük olan parçacıkları tek aşamada sentezlemek, parçacık dağılımının çok geniş olmasına ve aynı zamanda sentezlenen parçacıkların da kalitesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden büyük parçacıklar iki aşamalı olarak tohumdan büyütme yöntemi

kullanılarak sentezlenmektedir. Yukarıda belirtilen sentez teknikleri kullanılarak tohumlar sentezlenmektedir. Sentezlenen tohumların bulunduğu karışıma gerekli miktarda Fe(III)acac, Co(II)acac, 1,2hegzadesinediol ve yüzey aktif madde ekleyerek gerçekleştirilen sentez ile ortalama parçacık boyutu daha büyük parçacıklar sentezlenebilmektedir.



Şekil 4.4. a) 5.3 nm b) 8.8 nm c) 10.2 nm CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının sentezi için ısıtma profili.

Çizelge 4.1. Sentez parametrelerinin parçacık boyutuna etkisi.

Parçacık boyutu (nm)	Öncü madde miktarı Fe(acac) <sub>3</sub> - Co(acac) <sub>2</sub> (mmol)	Çözücü madde türü	Çözücü madde miktarı (ml)	oleik asit- oleylamin miktarı (mmol)	200 °C de bekleme süresi (dakika)	geri-akış süresi (dakika)	geri-akış sıcaklığı (°C)	İndirgeyici madde miktarı (mmol)
5.3	2-1±0.1	Fenil eter	30±1	5-5	30	30	260	10±0.1
5.6	2-1±0.1	Fenil eter	20±1	8-8	30	30	260	5±0.1
8.1	1-0.5±0.1	Benzil eter	20±1	8-8	60	60	290	10±0.1
8.8	1-0.5±0.1	Benzil eter	20±1	2-2	60	60	290	3±0.1
10.2	1-0.5±0.1	Oktil eter	25±1	1-1	15	30	295	1.5±0.1

#### 4.4. Karakterizasyon

Sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyonu aşağıda sıralanan teknikler yardımıyla yapılmıştır.

- ✓ DTA-TG (Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravometre)
- ✓ XRD (X-ışınları kırınım metresi)
- ✓ TEM (Geçirmeli elektron mikroskobu)
- ✓ SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu – Enerji dağılımlı x ışını analizi)
- ✓ Magnetik ve magneto-ısı karakterizasyon

##### 4.4.1. DTA-TG (Diferansiyel termal analiz ve termogravometre)

DTA-TG ölçümlerinden elde edilen veriler yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak malzemenin kütlesinde meydana gelen değişim ve soğrulan diferansiyel enerji miktarı belirlenir. Sentez sonrası istenilen faza ulaşmak amacıyla malzeme ısı işleme maruz bırakılmak istenirse, ısı işlemin yapılacağı sıcaklık DTA-TG verileri yardımıyla belirlenir. Aynı zamanda, sentez sırasında yüzeyleri, yüzey-aktif maddeyle kaplanan nanoparçacıkların, kütlece yüzey-aktif madde miktarını öğrenmek için DTA-TG verilerinden yararlanılmaktadır. Artan sıcaklık ile birlikte yüzeyde bulunan yüzey-aktif madde buharlaşarak parçacıktan ayrılacak ve kütle miktarındaki azalma yüzey-aktif madde miktarının belirlenmesinde kullanılacaktır.



Şekil 4.5. Diferansiyel termal analiz ve termogravometre.

#### 4.4.2. XRD (X-ışınları kırınım metresi)

X-ışınları deseni malzemenin kristal yapısının ve hangi fazda olduğunu belirlemede kullanılmaktadır. Çekilen X-ışınları deseni aracılığı ile yapı analizinin yanı sıra nanoparçacıkların boyutu Scherrer formülü kullanılarak belirlenebilmektedir (Eş. 4.1.). Malzeme nanoboyuta indikçe karakteristik piklerinde genişleme meydana gelir. Pik genişliği yardımı ile parçacık boyutu basit ve etkin bir şekilde belirlenmektedir.

$$r = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Burada  $r$  ortalama parçacık boyutunu,  $\beta$  pik şiddetinin yarı yükseklik genişliğini,  $\lambda$  kullanılan X-ışınlarının dalgaboyunu (Cu  $k_{\alpha}$   $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) ve  $\theta$  maksimum pik pozisyonunu göstermektedir. Düzlemler arası uzaklık ( $d_{hkl}$ ;  $h, k, l$  miller indisleri) ile örgü parametresi ( $a$ ) Bragg yasası kullanılarak bulunabilir.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.2)$$

$$a = \frac{\lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2}}{2\sin\theta} \quad (4.3)$$

XRD ölçümleri Rigaku D Max-B X-ışınları toz kırınım metresi kullanılarak alınmıştır. Cu- $k_{\alpha}$  karakteristik piki altında 40 kV hızlandırma gerilimi ve 30 mA tüp akımı koşullarında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nanoakışkan cam örnek tutucu üzerine damlatılarak ölçüm için atmosfer koşullarında kurutulmuştur.



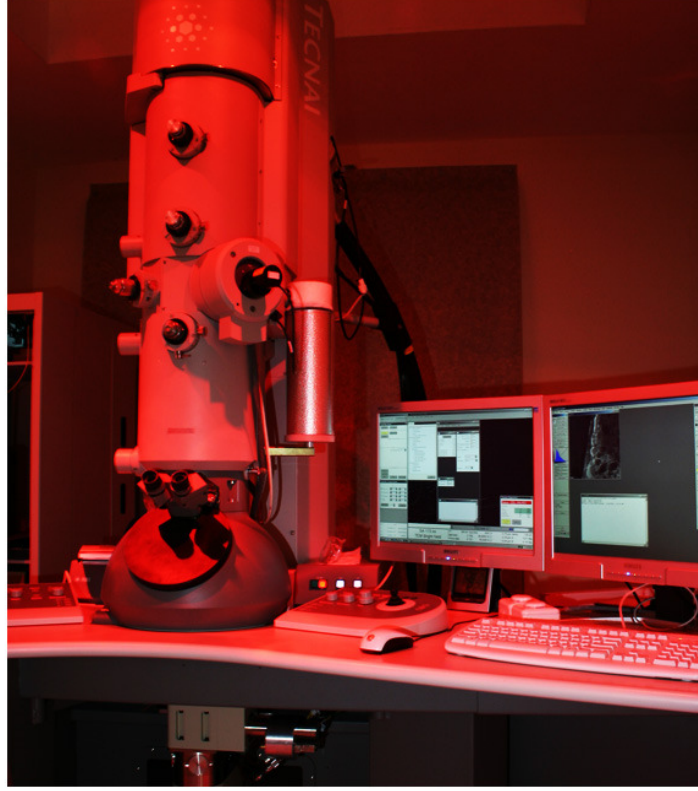


Şekil 4.6. X-ışınları kırınım metresi

#### 4.4.3. TEM (Geçirmeli elektron mikroskobu)

TEM nano boyutlarda görüntü elde edilebilen hassas bir alettir. Yüksek elektriksel potansiyel altında hızlandırılan elektronların çeşitli yöntemler ile odaklanmasının ardından örnek üzerine gönderilerek örnekten geçen elektronlar aracılığı ile görüntü elde edilmesi prensibiyle çalışır. Sentez sonrası parçacık boyutları ve şekillenimleri TEM görüntüleri aracılığı ile belirlenmiştir.

TEM ölçümleri için Tecnai G2 F30 cihazı kullanılmıştır. Parçacıklar etrafında bulunan yüzey-aktif madde görüntü alırken kontrastı ve netliği olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuzlukları aşmak içinse görüntüler 200 kV hızlandırma gerilimi altında alınmıştır. TEM için örnekler Ted Pella'dan alınan bakır gridler üzerine nanoakışkan damlatılarak hazırlanmıştır. Hegzan uçuncaya kadar grid atmosfer ortamında bekletilmiştir.



Şekil 4.7. Geçirmeli elektron mikroskobu.

#### **4.4.4. SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu X-Işınları Enerji-Dağılım Spektroskopisi)**

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) bulunan X-ışınları enerji-dağılım (EDX) opsiyonu kullanılarak analiz yapılan malzemenin, kimyasal içeriği tayin edilip element bazlı olarak yapı belirlenebilmektedir. Sentezlenen nano malzeme içerisindeki elementel oranlar ve aynı zamanda yapıdaki safsızlıklar da SEM-EDX ölçümleri sonrası belirlenebilmektedir. Örnek üzerine gönderilen hızlandırılmış elektronlar örnek ile etkileşerek yörünge elektronlarını uyarıp örnekten karakteristik X-ışınlarının yayılmasına neden olurlar. Yayılan X-ışınlarının malzemeden malzemeye farklı olması ise örnek üzerinde elementel analiz yapma olanağını sağlar. SEM-EDX için örnekler, nanoakışkanın Si alttaş üzerine damlatılması ile hazırlanmıştır. SEM'de görüntü alınmayacağından, örnek üzerine karbon veya herhangi bir metal kaplamaya gerek görülmemiştir.



Şekil 4.8. SEM-EDX ölçüm cihazı.

#### 4.4.5. Magnetik karakterizasyon

Sentezlenen nano malzemenin magnetik karakterizasyonu Quantum Design marka fiziksel özellikler ölçüm cihazı (Physical property measurement system - PPMS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz içerisinde mevcut bulunan titreşen örnek magnetometresi (Vibrational sample magnetometer – VSM) ve değişken magnetik alan magnetometresi (ACMS) opsiyonları aracılığıyla gerekli ölçümler yapılmıştır.

VSM opsiyonunda süperiletken bobinler aracılığı ile da (zamanla değişmeyen) magnetik alan üretilmektedir. Bu alan içerisine konulan örneğin titreştirilmesiyle de magnetik akıdaki değişim algılayıcı bobinler üzerinde gerilim indüklemektedir. Ölçülen gerilim malzemenin mıknatıslanması ile orantılıdır. Yapılan kalibrasyon sayesinde indüklenen gerilim bilgisinden malzemenin mıknatıslanma değeri elde edilebilmektedir. VSM opsiyonu kullanılarak sentezlenen malzemenin magnetik alana karşı mıknatıslanma ve sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçümleri alınarak magnetik özellikleri incelenmektedir.

ACMS opsiyonunda aa (zamanla değişen) magnetik alan uygulanarak yerleştirilen örneğin varlığında magnetik akıda meydana gelen değişimler algılayıcı bobinler tarafından algılanıp gerilim indüklenmektedir. İndüklenen gerilim yerleştirilen örneğin magnetik özellikleri ile orantılıdır. Yapılan kalibrasyon sonucunda gerilim

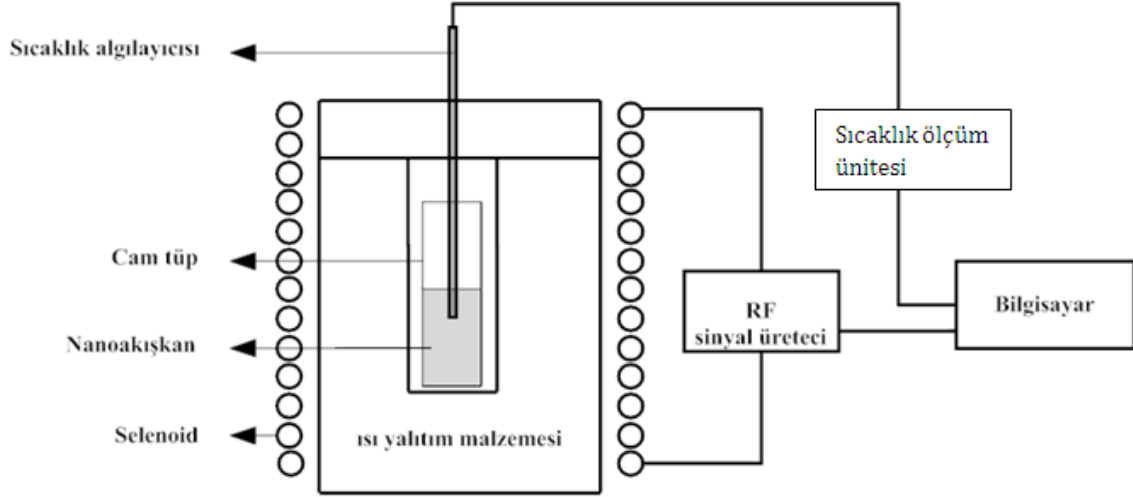
bilgisinden magnetik özellikler elde edilmektedir. ACMS opsiyonu sentezlenen magnetik nanoakışkanın gerçek ve sanal magnetik duygunluk değerlerinin sıcaklık ile değişiminin tayini amacı ile kullanılmaktadır.



Şekil 4.9. Fiziksel özellikler ölçüm cihazı.

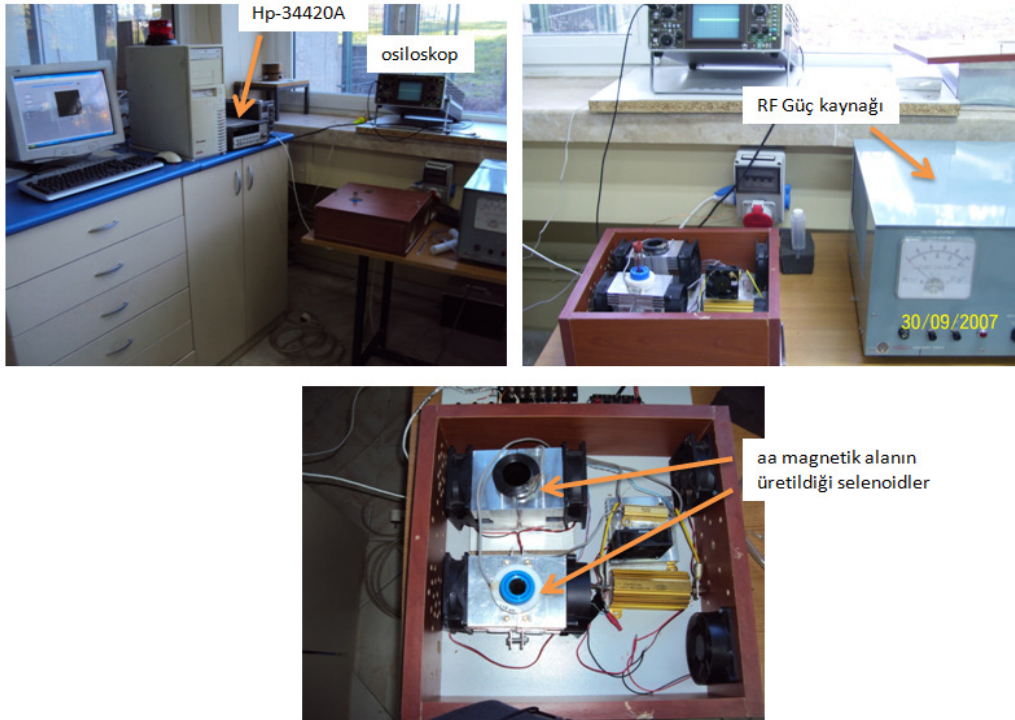
#### 4.4.6. Bilgisayar kontrollü magneto-ısı karakterizasyon düzeneği

Sentezlenen örneklerin magneto-ısı karakterizasyonu için 100-600 kHz frekans aralığında ve 5 kA/m alan şiddeti değerine kadar kontrollü olarak aa magnetik alan üretebilen bir magneto-ısı karakterizasyon sistemi tasarlanmıştır (Şekil 4.10. ve 4.11). Örneğin ısı karakterizasyonu bilgisayar kontrollü olarak yüksek hassasiyetle yapılabilmektedir. Sıcaklık, kullanılan platin direnç termometresi aracılığıyla Hp-34420A model multimetre ile belirlenmiştir. Bilgisayar kontrolü, Labview-7.1 grafiksel programlama dilinde yazılan program kullanılarak GPIB (IEEE-488) arayüzü vasıtasıyla sağlanmıştır. Sıcaklık ölçümleri  $\pm 0.1$  °C hassasiyet ile 300 ms sıklıkla alınabilmektedir.



Şekil 4.10. Magneto-ısı karakterizasyon sisteminin şematik görünümü.

Uygulanan magnetik alanın şiddeti, uygulanan elektriksel sinyalin gerilim değerinin osiloskop aracılığıyla okunup, tasarlanan solenoidin geometrik değerleri kullanılarak bilgisayar yardımıyla hesaplanmaktadır. Örnek ile solenoid arasındaki ısı yalıtımı araya konulan strafor yardımıyla sağlanmıştır.



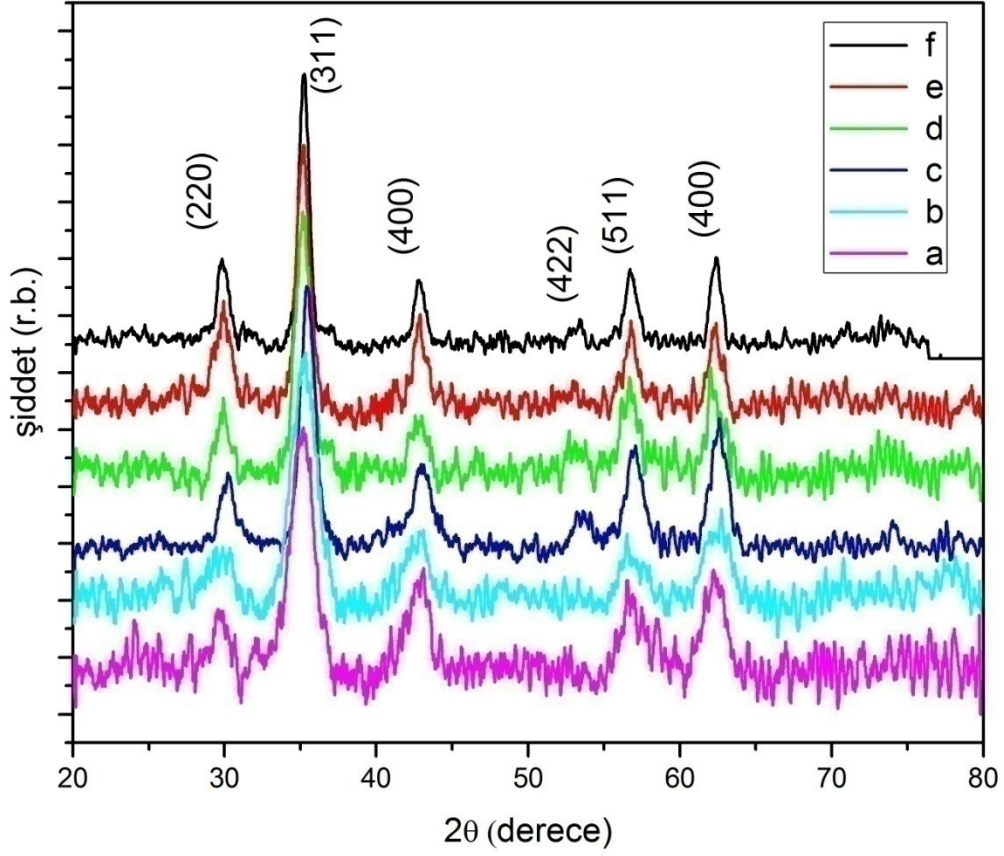
Şekil 4.11. Magneto-ısı karakterizasyon düzeneği.

## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sentezlenen magnetik nanoparçacıkların hipertermi uygulamalarında kullanılabilmesi, belirlenen deney koşullarında ancak uygun kristal yapıda, magnetik olarak yeterli, parçacık boyutunun ve dağılımının istenilen değerlerde olmasına bağlıdır. Bu yüzden sentez sonrasında magnetik nanoparçacıkların hipertermi uygunluğunu incelemeyen önce istenilen boyutlarda, istenilen kristal yapıda ve magnetik özelliklerinin yeterli olup olmadıkları değerlendirilmelidir. Yapılan bu çalışmada ilk olarak XRD ölçümleri yardımıyla sentezlenen parçacıkların  $\text{CoF}_2\text{O}_4$  fazına geçtiklerinden emin olunarak ortalama parçacık boyutları, en şiddetli (311) piki yardımıyla hesaplanmıştır. Parçacıkların morfolojisini, ortalama parçacık boyutunu ve dağılımını belirlemek için TEM ölçümlerine başvurulmuştur. Alınan SEM-EDX ölçümleri ile sentez sonrasında parçacıklar üzerinde elementel analiz yapılarak yapıda bulunan Co ve Fe miktarları belirlenmiştir.

### 5.1. XRD Sonuçları

XRD ölçümlerinden, sentezlenen nanoparçacıkların spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fazda oldukları belirlenmiştir. Şekil 5.1'de gösterilmiş olan XRD desenleri standart JCPDS card no. 22-1086 ile verilen kübik  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  deseni ile uyum içinde bulunmaktadır. Ortalama parçacık boyutunun küçülmesi XRD desenindeki piklerde genişleme olarak karşılık bulurken, ortalama parçacık boyutları Debye-Scherrer formülü kullanılarak en şiddetli (311) pikinden hesaplanmıştır (Çizelge 5.1.). Ayrıca düzlemler arası mesafe ve birim hücre örgü parametreleri de hesaplanarak literatür verileri ile tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Azalan parçacık boyutları ile beraber düzlemler arasındaki uzaklık ve birim hücre parametrelerinin hacimli haldeki değerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bunun temel nedeni azalan parçacık boyutları ile yüzey atomlarının komşuluk sayılarının azalması ve yüzeyde bulunmayan hacimsel atomlar üzerinde stres yaratarak dışarıya doğru gerilmelere sebep olmasıdır. Bu durum düzlemler arasındaki mesafenin artması ile sonuçlanmıştır (Çizelge 5.1.).



Şekil 5.1. Sentezlenen örneklerin XRD ölçüm sonuçları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

XRD ölçümlerinde herhangi bir metalik demir veya kobalt pikine rastlanmamıştır. Bu da eklenen tüm malzemenin reaksiyona girerek ferrit fazına geçtiğini göstermiştir. Eklenen öncü malzemenin reaksiyona girmemesi ya da istenilen fazın oluşmaması, sentez sonrasında oluşan parçacıkların magnetik özelliklerinin yetersiz kalması ile sonuçlanır. MNH uygulamaları açısından magnetik özelliklerin doğrudan etkin olması, uygulamanın başarısını etkileyen en önemli parametrelerdendir.

Çizelge 5.1. XRD ve TEM ölçümleri ile belirlenen ortalama parçacık boyutları.

Örnek	Parçacık boyutu TEM (nm)	Parçacık boyutu XRD (nm)	Örgü parametresi (Å)	(311) düzlemleri arası mesafe (Å)
a	5.3 ± 0.2	5.6 ± 0.2	8.46± 0.02	2.55± 0.02
b	5.6 ± 0.1	6.1 ± 0.2	8.46± 0.02	2.55± 0.02
c	8.1 ± 0.2	8.1 ± 0.2	8.43± 0.02	2.54± 0.02
d	8.8 ± 0.3	9.4 ± 0.2	8.43± 0.02	2.54± 0.02
e	10.2 ± 0.4	9.6 ± 0.2	8.43± 0.02	2.54± 0.02
f	13.7 ± 0.3	13.4 ± 0.2	8.43± 0.02	2.54± 0.02

Sentez esnasında kullanılan çözücünün molekül kütlesinin artması, çözücünün kaynama sıcaklığını artırmaktadır (Çizelge 5.2.). Buna bağlı olarak da nanoparçacık sentezinin yapıldığı geri-akış sıcaklığı da artmaktadır. Geri-akış sıcaklığının yüksek oluşu genel olarak daha büyük ebatlarda nanoparçacıkların sentezlenmesi ile sonuçlanmıştır. Bu durum XRD verilerinden rahatlıkla görülebilir.

Çizelge 5.2. Sentez esnasında kullanılan çözücü moleküllerin formülleri ve kaynama sıcaklıkları. [71]

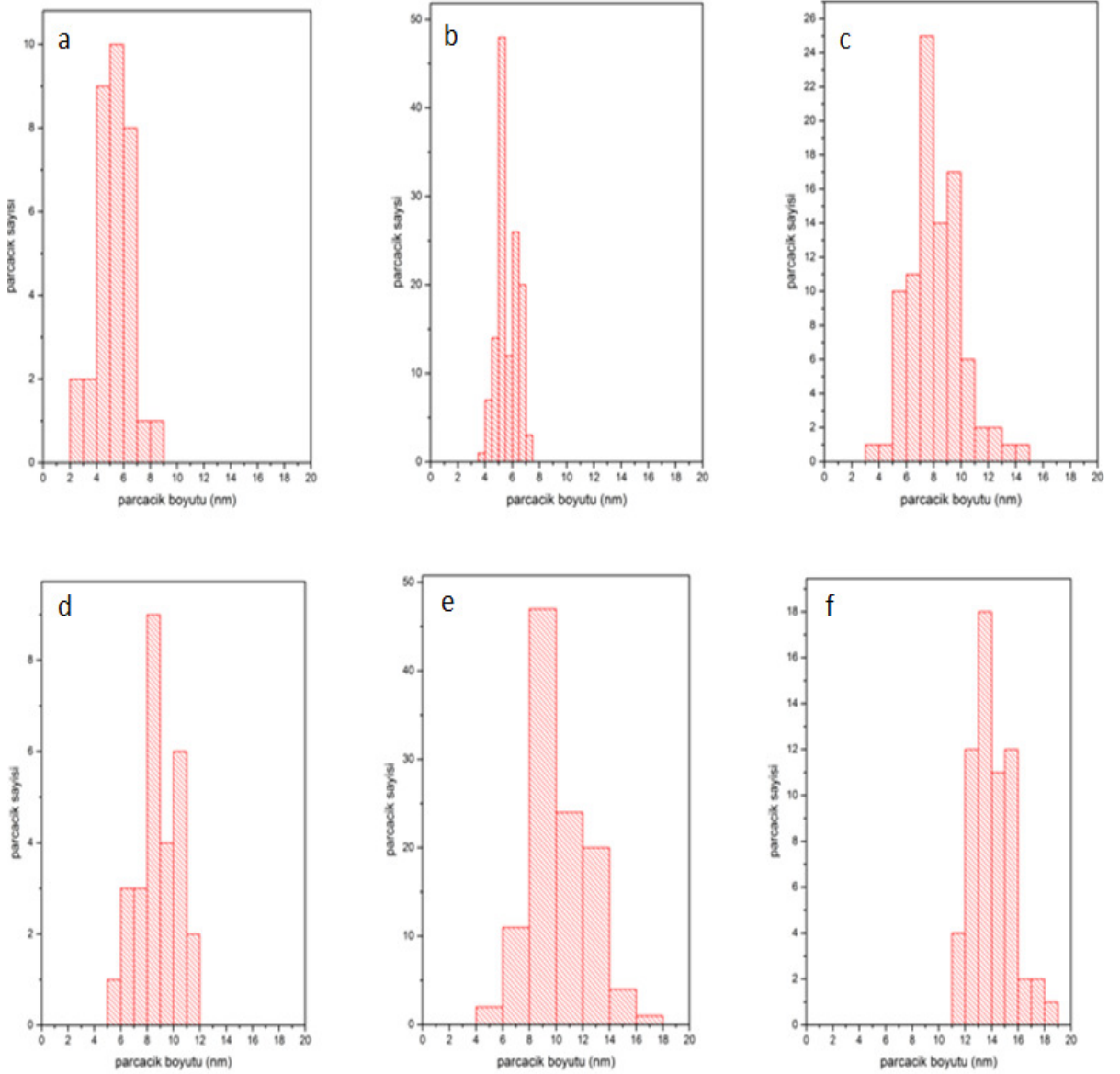
Çözücü türü	Molekül formülü	Kaynama Noktası ( °C )
Fenil Ether	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	260
Benzil Ether	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	290
Oktil Ether	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> O	290-295

## 5.2. TEM Sonuçları

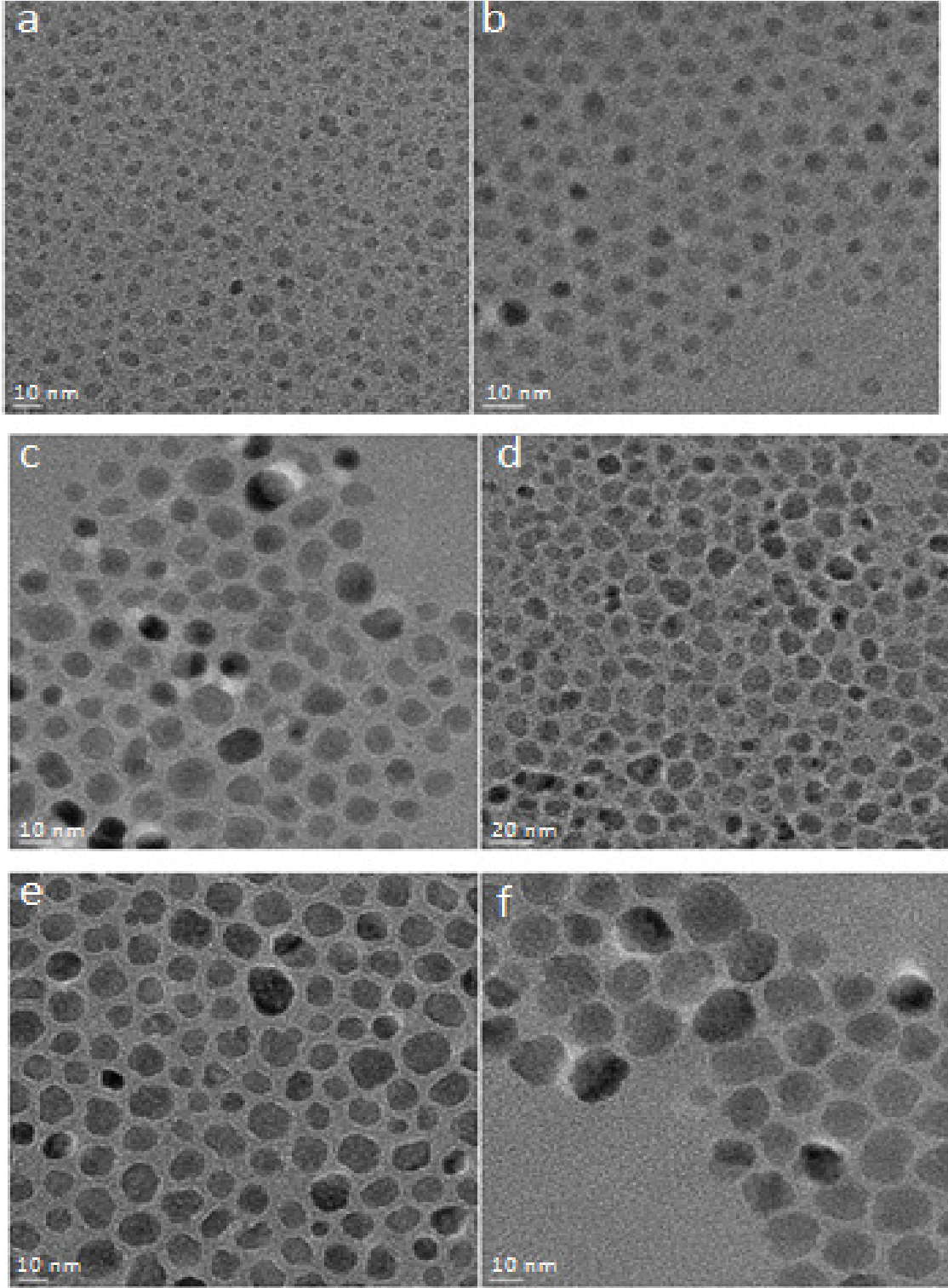
Ortalama parçacık boyutu ve morfolojisi ayrıca alınan TEM ölçümleri (Şekil 5.3.) kullanılarak imageJ-1.42q programı ile hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama parçacık boyutları Çizelge 5.1'de verilmektedir. TEM analizleri sonucunda sentezlenen nanoparçacıkların parçacık boyut dağılımının dar olduğu ve şekil olarak küresel geometriye sahip oldukları belirlenmiştir. Artan parçacık boyutları ile



beraber sentezlenen parçacıkların standart sapmaları artarak daha geniş bir aralıkta parçacık boyut dağılımı sergiledikleri görülmektedir (Şekil 5.2.). Ortalama parçacık boyutu 10 nm'den daha büyük olan magnetik nanoparçacıkları tohumdan büyütme yöntemi ile sentezlemek, parçacık dağılımının daha dar olmasına neden olmuştur. Büyük parçacıkların sentezi konusunda tohumdan büyütme yöntemi, tek aşamada senteze göre daha başarılıdır.



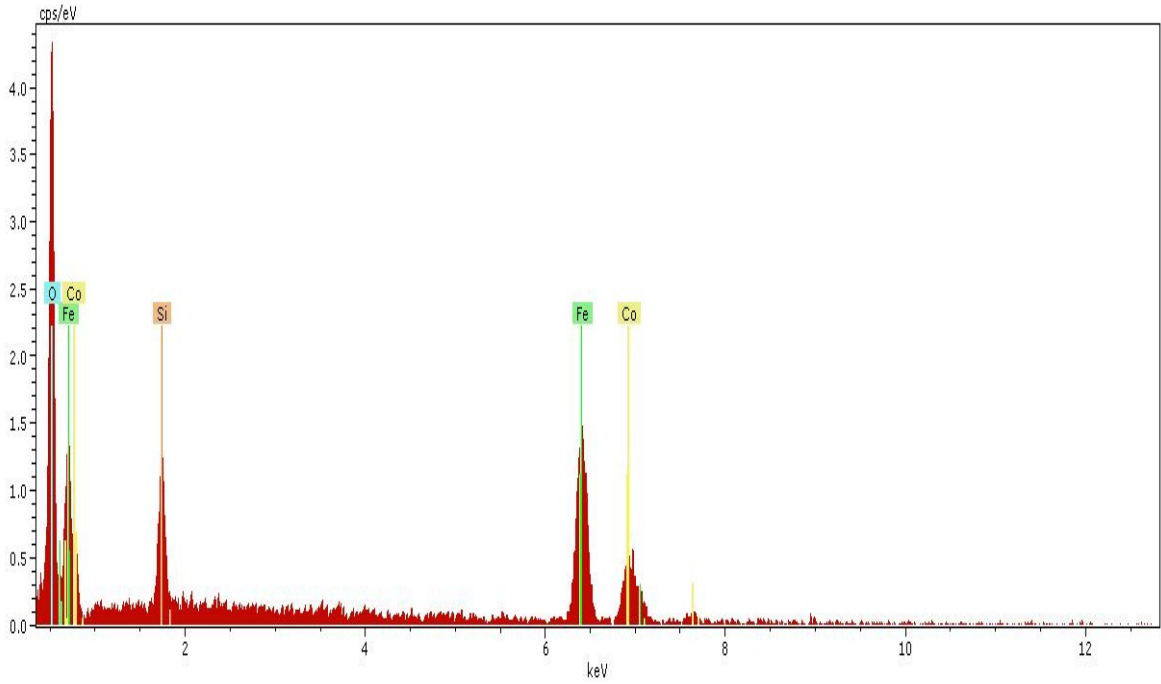
Şekil 5.2. Sentezlenen örneklerin parçacık boyut dağılım histogramları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.



Şekil 5.3. Sentezlenen örneklerin TEM ölçümleri a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

### 5.3. SEM-EDX Sonuçları

Taramalı elektron mikroskobunda bulunan EDX modülü aracılığı ile hassas bir şekilde elementel analiz yapmak mümkündür. Yapılan analiz sayesinde malzeme içerisindeki elementlerin atomik oranları belirlenmektedir. Bu yöntem ile malzemede bulunan oksijen gibi hafif elementlerin ölçümleri gaz halindeki oksijen atomlarından kaynaklı gürültü nedeni ile hassas olarak alınamazken atom numarası büyük olan demir ve kobalt gibi elementlerin ölçümleri oldukça hassas bir şekilde alınabilmektedir. Sentezlenen örnekler için alınan EDX ölçüm sonuçları Çizelge 5.3'de görülmektedir. Şekil 5.4'te ise "a" nolu örnek için alınan EDX resmi verilmiştir.



Şekil 5.4. Sentezlenen 5.3 nm ortalama parçacık boyutuna sahip örnek için elde edilen EDX sonuçları.

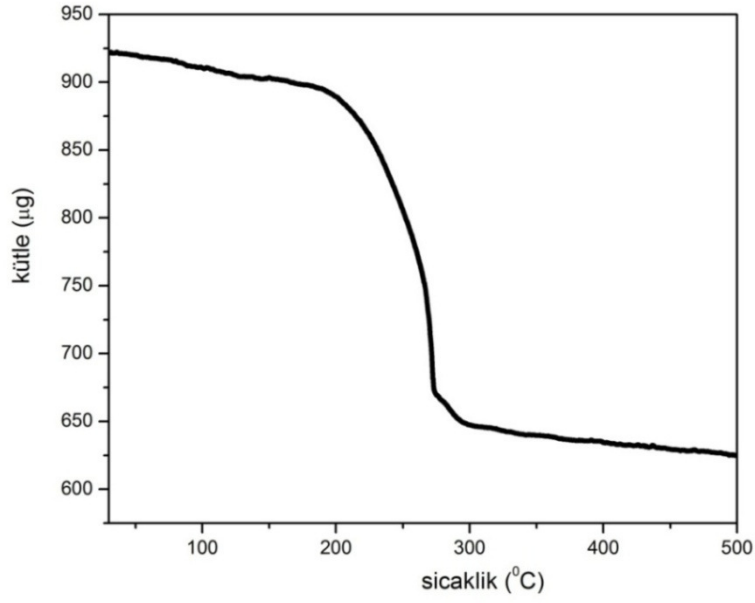
SEM-EDX ölçüm sonuçlarından görülebileceği gibi yüksek sıcaklık ısıtma yöntemi kullanılarak sentezlenen örneklerin yapısal olarak atomik içeriği başarılı bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Ayrıca örnekler içerisinde kayda değer herhangi bir safsızlık miktarına da rastlanmamıştır. Bu da kullanılan sentez tekniğinin kobalt-ferrit yapıların sentezi konusunda oldukça başarılı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 5.3. SEM-EDX ölçüm sonuçları.

Sentezlenen Örnek	Parçacık boyutu (nm)	Atomik olarak % Fe oranı	Atomik olarak % Co oranı
a	5.3 ± 0.2	72 ± 2	28 ± 2
b	5.6 ± 0.1	71 ± 2	29 ± 2
c	8.1 ± 0.2	73 ± 2	27 ± 2
d	8.8 ± 0.3	74 ± 2	26 ± 2
e	10.2 ± 0.4	73 ± 2	27 ± 2
f	13.7 ± 0.3	70 ± 2	30 ± 2

#### 5.4. DTA-TG Analiz Sonuçları

Sentezlenen nanoparçacıkların kararlılığını ve aynı zamanda değişik çözücülerde çözümlerini sağlayabilmek amacıyla yüzeyleri yüzey-aktif madde ile kaplanmaktadır. Nano boyutlardaki parçacıklar için yüzey-hacim oranlarının oldukça büyük olması, yüzey-aktif madde miktarının sentezlenen parçacıkların kütleleri ile kıyaslanabilir derecede büyük olmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu durumda magnetik ölçüm sonuçlarını değerlendirirken kütleye göre normalize işlemi yapmadan önce yüzeyde bulunan yüzey-aktif madde miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Böylece toplam kütleden, yüzey-aktif madde miktarı çıkartılarak parçacıkların net kütlesine ulaşılmaktadır. Artan sıcaklık ile beraber yüzeyde bulunan yüzey-aktif madde bozularak parçacıktan ayrılmakta böylece küttelede belirgin bir azalma gözlenmektedir (Şekil 5.5.).



Şekil 5.5. Ortalama parçacık boyutu 5.3 nm olan örnek için sıcaklığa karşı kütle değişim grafiği.

Sıcaklık ile beraber 100 °C'ye kadar kütledeki azalmanın kaynağı yapıda bulunan suyun buharlaşması olarak belirtilebilir. Bu sıcaklıktan sonra kütlede meydana gelen değişimin kaynağı olarak ise yüzey-aktif maddenin buharlaşıp yapıdan ayrılması olarak değerlendirilmiştir. Ferrit malzemelerin oksit yapıda olması artan sıcaklık ile beraber kütlede oksitlenme kaynaklı bir değişim olmadığını göstermiştir. Çizelge 5.4'te sentezlenen örneklerde bulunan kütlece yüzey-aktif madde miktarı verilmektedir.

Çizelge 5.4. Sentezlenen örneklerde bulunan kütlece yüzey-aktif madde miktarı.

Sentezlenen örnek	Parçacık boyutu (nm)	Kütlece yüzey-aktif madde miktarı (%)
a	5.3 ± 0.2	31 ± 1
b	5.6 ± 0.1	30 ± 1
c	8.1 ± 0.2	32 ± 1
d	8.8 ± 0.3	32 ± 1
e	10.2 ± 0.4	33 ± 1
f	13.7 ± 0.3	35 ± 1

Artan parçacık kütlesi ile beraber nanoparçacıkların çözelti içerisinde çökmeden dağılmasını sağlayabilmek amacıyla daha fazla yüzey-aktif madde gerekmektedir. Bu yüzden artan parçacık boyutları ile beraber yüzey aktif madde miktarında artış görülmektedir.

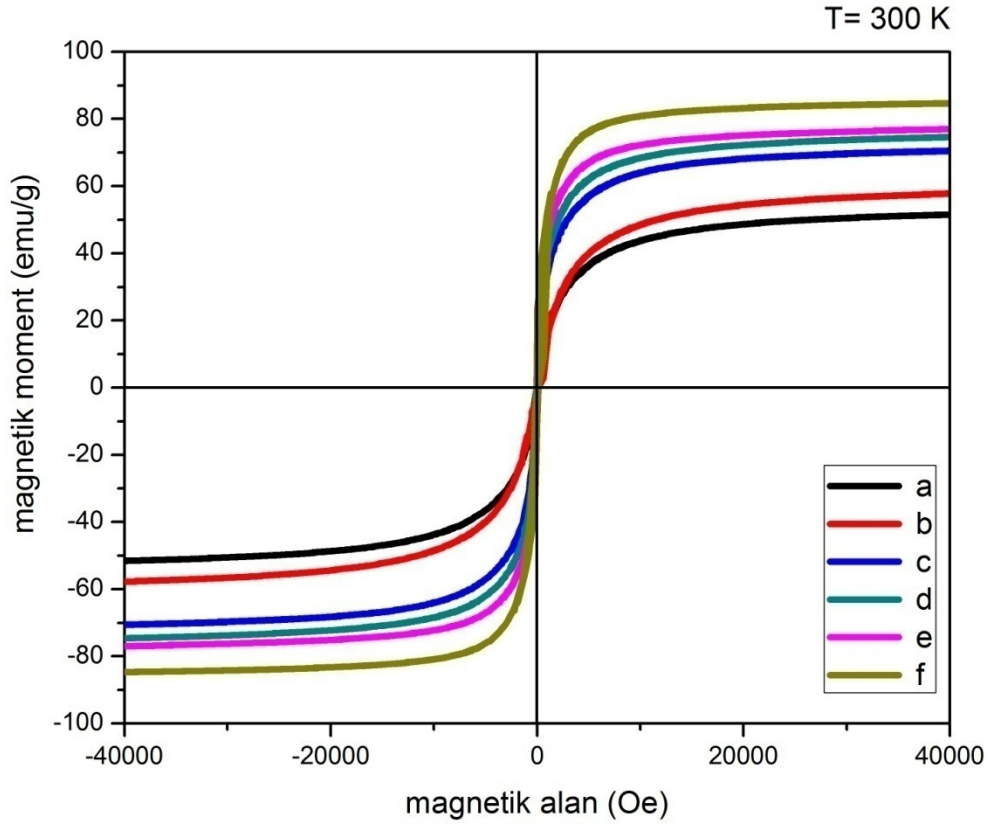
## **5.5. Magnetik Ölçümlerin Sonuç ve Değerlendirilmesi**

### **5.5.1. M-H ve M-T sonuçlarının değerlendirilmesi**

MNH uygulamalarını doğrudan etkileyen en önemli parametre sentezlenen örneklerin magnetik özellikleridir. Magnetik özellikler hem parçacığın ısı üretim hızını belirlerken hem de optimum koşulların belirlenmesi açısından uygulanacak aa magnetik alanın frekans değerini de etkilemektedir.

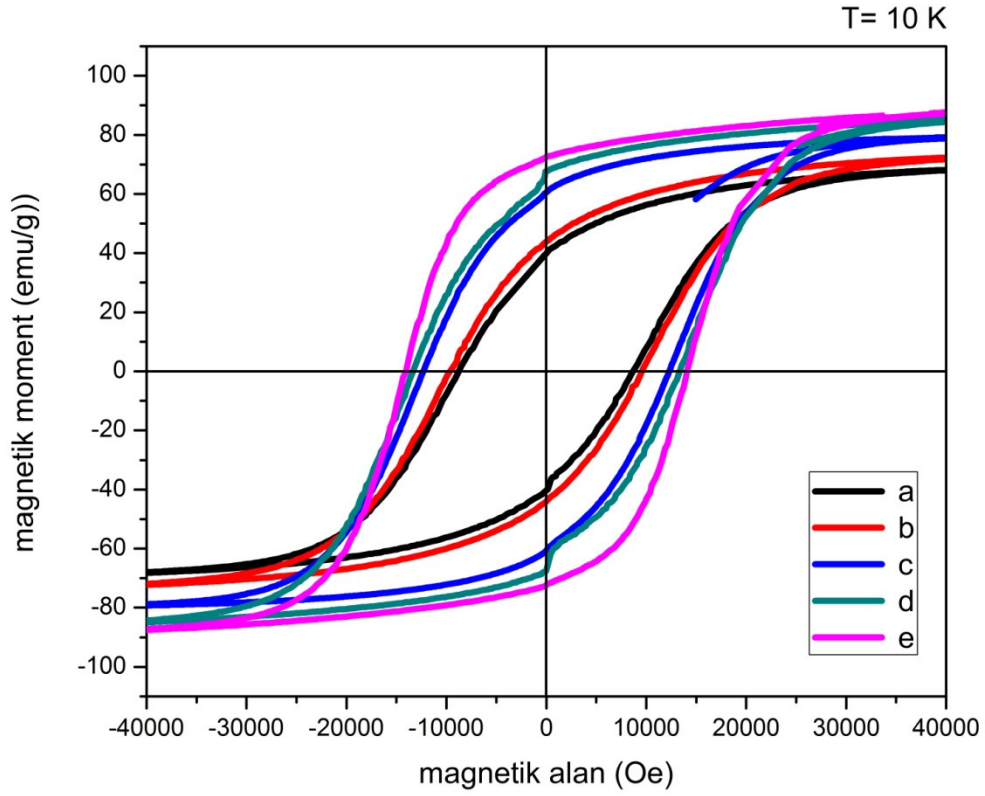
Magnetik karakterizasyon açısından ilk olarak sentezlenen örneklerin uygulanan magnetik alana karşı mıknatıslanma ölçümleri VSM tekniği kullanılarak  $\pm 10^{-6}$  emu hassasiyetle 100 Oe/s hız ile alınmıştır. Bu ölçüm sonuçlarından sentezlenen örneklerin oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıklarda doyum mıknatıslanma değerleri, koersivitelerinin olup olmadığı ve aynı zamanda parçacıkların süperparamagnetik faza geçiş yapıp yapmadıkları bilgileri elde edilebilmektedir.

Oda sıcaklığında alınan VSM ölçümleri sentezlenen tüm nanoparçacıkların, ortalama parçacık boyutu 13.7 nm olan örnek hariç, süperparamagnetik olduklarını göstermiştir (Şekil 5.6.). Yani ısı enerjileri anizotropi enerji bariyerini geçebilecek kadar büyük olduğundan dış magnetik alan yokluğunda kalıcı mıknatıslanmanın sıfır olduğu belirlenmiştir. Yüksek magnetik alan değerlerinde magnetik nanoparçacıklar alan doğrultusunda yönelerek doyum magnetizasyon değerine ulaşmaktadırlar. Sentezlenen magnetik nanoparçacıkların doyum magnetizasyon değerleri parçacık boyutunun azalmasıyla yüzey etkilerinin baskınlaşması nedeni ile azalmaktadır. Tablo 5.6'da sentezlenen örneklerin oda sıcaklığında 40000 Oe magnetik alan altındaki doyum magnetizasyon değerleri verilmiştir.



Şekil 5.6. Sentezlenen örneklerin magnetik alana karşı magnetizasyon grafiği a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

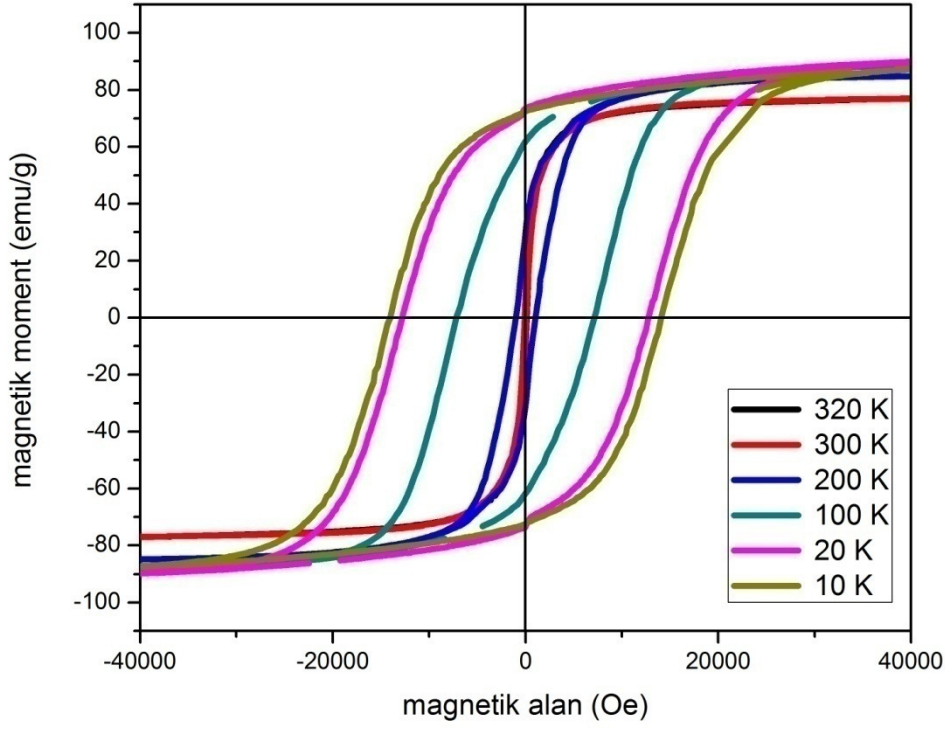
Örneklerin M-H ölçümleri oda sıcaklığının yanı sıra aynı zamanda 10 K değerinde de alınarak parçacıkların magnetik özellikleri incelenmiştir. Şekil 5.7'de görüldüğü gibi sentezlenen örneklerin tümü 10 K sıcaklığında ferrimagnetik fazda bulunmaktadır. Parçacıkların gösterdiği koersivite değerleri artan parçacık boyutları ile beraber artış sergilemektedir. Bu durum parçacıkların tek domain olduklarını göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın azalması doyum magnetizasyon değerlerinde artışa sebep olmuştur. Özellikle parçacık boyutu küçük olan örnekler için magnetizasyon değerindeki artış daha belirgin olmaktadır (Çizelge 5.6.).



Şekil 5.7. Sentezlenen örneklerin 10 K sıcaklıkta magnetik alana karşı magnetizasyon grafiği a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

Sentezlenen örneklerin doyum magnetizasyon değerlerinin ve koersivite değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı incelenmiş, azalan sıcaklık değeri ile birlikte örneklerin doyum magnetizasyon değerlerinde ve aynı zamanda koersivite değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni azalan sıcaklık ile magnetik momentlerin sıcaklık etkisi altında dalgalanmalarının azalması ve sonuç olarak doyum magnetizasyon değerinin artması şeklinde yorumlanmıştır. Aynı zamanda azalan sıcaklık değeri ile birlikte parçacıklar anizotropi enerji bariyerini aşabilecek ısı enerjisi bulamamakta ve böylece koersivite artmaktadır. Bu durum tek domain magnetik nanoparçacıklar için ön görülen koersivite değişim şekli ile uyum içindedir.



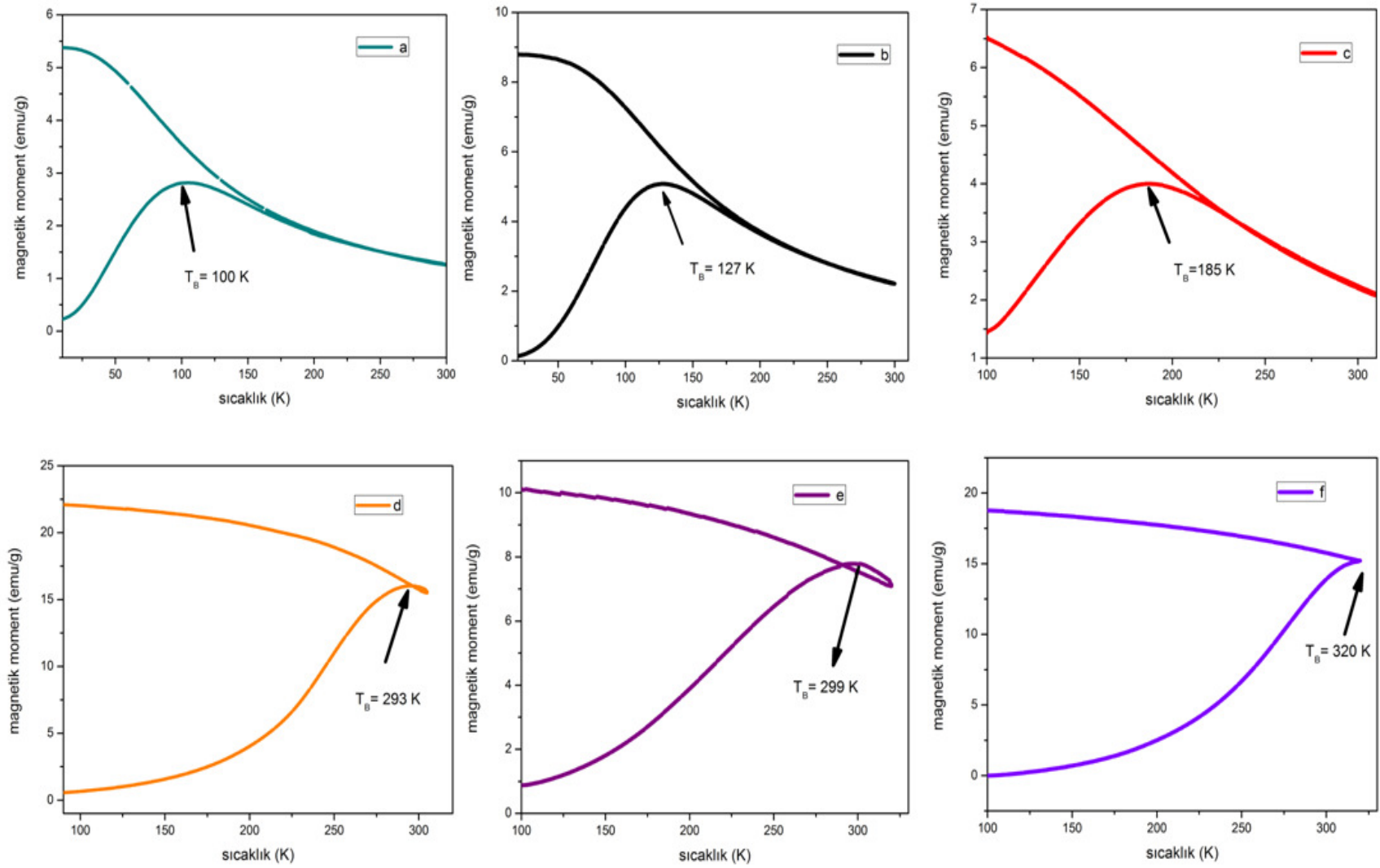


Şekil 5.8. Ortalama parçacık boyutu 10.2 nm olan örnek için sıcaklığa karşı doyum magnetizasyon ve korsivite değişimi.

Çizelge 5.6. doyum magnetizasyon değerlerinin sıcaklıkla değişimi a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

Örnek	Oda sıcaklığında doyum magnetizasyon değeri (emu/g)	10 K sıcaklığında doyum magnetizasyon değeri (emu/g)	10 K sıcaklığında koersivite değeri (Oe)
a	51.2± 0.1	68.2± 0.1	8718± 50
b	58.5± 0.1	71.3± 0.1	9704± 50
c	70.8± 0.1	78.4± 0.1	12189± 50
d	76.6± 0.1	85.1± 0.1	13266± 50
e	78.2± 0.1	87.7± 0.1	14143± 50
f	86.4± 0.1	-	-

Alınan magnetizasyonun sıcaklık ile değişim (M-T) ölçümlerinden sentezlenen örneklerin bloklanma sıcaklıkları ( $T_B$ ) ve aynı zamanda parçacıkların boyut dağılımları hakkında genel bilgi bir elde edilmiştir. Şekil 5.9'da alanlı ve alansız soğutma grafikleri verilmiştir. Alanlı soğutma deneyi uygulanan 100 Oe magnetik alan altında ve 2 K/dakika sıcaklık değişim hızıyla alınmıştır. M-T ölçümlerinden, "f" kodlu örnek hariç, diğer örneklerin süperparamagnetik davranış sergiledikleri görülmektedir. Alınan ölçümler sonucunda alansız soğutma eğrisinin tepe yaptığı sıcaklıktan elde edilen bloklanma sıcaklığı ( $T_B$ ) değerleri Şekil 5.9'da verilmiştir. M-T grafiklerinin tepe yarı genişliklerinin dar bir aralıkta olmaları sentezlenen örneklerin parçacık boyut dağılımlarının dar olduklarını belirtmektedir. Bu bilgi kullanılan yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma yönteminin tek dağılımlı parçacıkların sentezi konusunda başarılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.9. sentezlenen örneklerin sıcaklığa karşı magnetizasyon ölçümleri (Alanlı soğutma ölçümleri 100 Oe altında alınmıştır.) a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

### 5.5.2. Magneto-Isıl değerlendirme

Magnetik malzemelerin ısı üretim mekanizmaları üç ana başlık altında toplanmaktadır.

- I. Eddy akımları ile ısı üretimi; Malzeme içerisinde bulunan serbest elektronlar uygulanan değişken magnetik alan altında ivmelenerek malzeme üzerinde bir akım indüklenmesine neden olurlar. Bu akıma eddy akımı denir. Malzeme üzerinde oluşan bu akım, güç harcanarak malzemenin ısınmasına neden olmaktadır. Eddy akımlarının oluşması için örneğin iletkenliğinin yeterli düzeyde ve aynı zamanda boyutlarının da mm mertebesinde daha büyük olması gerekmektedir.
- II. Histerisiz kayıpları ile ısı üretimi; Uygulanan magnetik alana karşı magnetizasyondaki değişim histerisiz eğrisini oluşturmaktadır. Histerisiz eğrisinin içinde kalan alan, magnetik malzemenin magnetik alandan soğurduğu enerjiyi göstermektedir. Soğrulan bu enerji ısıya dönüşerek örneğin sıcaklığını artırmaktadır. Nano boyutlardaki süperparamagnetik parçacıklar içinse histerisiz oluşmadığından histerisiz kayıpları ile ısı üretimi söz konusu olmamaktadır.
- III. Durulma (Relaksasyon) kayıpları ile ısı üretimi; Magnetik nanoparçacıklar uygulanan değişken magnetik alan altında durulma kayıpları ile ısı üretmektedirler. aa magnetik alan altında magnetik nanoparçacık tarafından yayımlanan hacimsel güç ifadesi “Eş. 5.1.” ile verilmektedir [63].

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi'' \quad (5.1)$$

Burada  $\mu_0$  serbest uzayın magnetik geçirgenliği,  $f$  ve  $H_0$  sırasıyla uygulanan magnetik alanın frekansını ve şiddetini,  $\chi''$  ise magnetik duygunluğun sanal bileşenini ifade etmektedir.

Magnetik uygunluğun sanal bileşeni ( $\chi''$ ) açısal frekansın ( $\omega$ ) fonksiyonu olup aralarındaki ilişki “Eş 5.2.” ile verildiği gibidir.  $\chi_0$  denge magnetik uygunluğu olmak üzere,  $\tau$  durulma zamanını,  $M_s$  doyum magnetizasyonu,  $V_m$  ise parçacığın hacmini göstermektedir [63].

$$\chi'' = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \chi_0, \quad \chi_0 = \mu_0 M_s^2 V / kT \quad (5.2)$$

Parçacık tarafından yayılan güç, magnetik uygunluğun faz dışı olan bileşeniyle ve aynı zamanda uygulanan alanın frekansı ve alan şiddetinin karesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Özellikle magnetik alan şiddeti ve frekansın çarpımının  $H_0 f \leq 5 \times 10^9$  A/m.s koşulunu biyolojik sınırlamalar nedeni ile sağlama gerekliliği, alan değeri ve frekans üzerine sınırlamalar getirmektedir. Yayılan güç ifadesinin maksimum olması bu durumda büyük ölçüde magnetik uygunluğun sanal bileşeni ile belirlenmektedir. Magnetik uygunluğun sanal bileşeni durulma zamanının fonksiyonu olduğundan ve durulma zamanının etkin olarak parçacığın boyutu, cinsi ve içinde bulunduğu ortamın özellikleri ile değişiyor olması yayımlanan güç ifadesinin, nanoparçacığın magnetik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra bulunduğu ortamın özellikleri ile de kuvvetli bir şekilde değişmesini sağlamaktadır.

Yapılan MNH deneylerinde, aa magnetik alan içindeki magnetik nanoakışkanın sıcaklığının zaman ile değişimi bilgisayar denetiminde ölçülmüştür. Önce zaman ile doğrusal artış gösteren sıcaklık, limit değerine yaklaşarak doyuma ulaşması beklenmektedir. Nanoakışkanın magneto-ısı karakterini en iyi tanımlayan parametre “Eş.5.3.” ile nitelendirilen Öz-Soğurma Hızı (SAR)’dır. Bu deneysel araştırmada titizlikle incelenen bu parametre birim kütlenin birim zamanda ısıya dönüştürdüğü enerji miktarını ifade etmektedir.

$$SAR = C \frac{m_{orm}}{m_{mag}} \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (5.3)$$

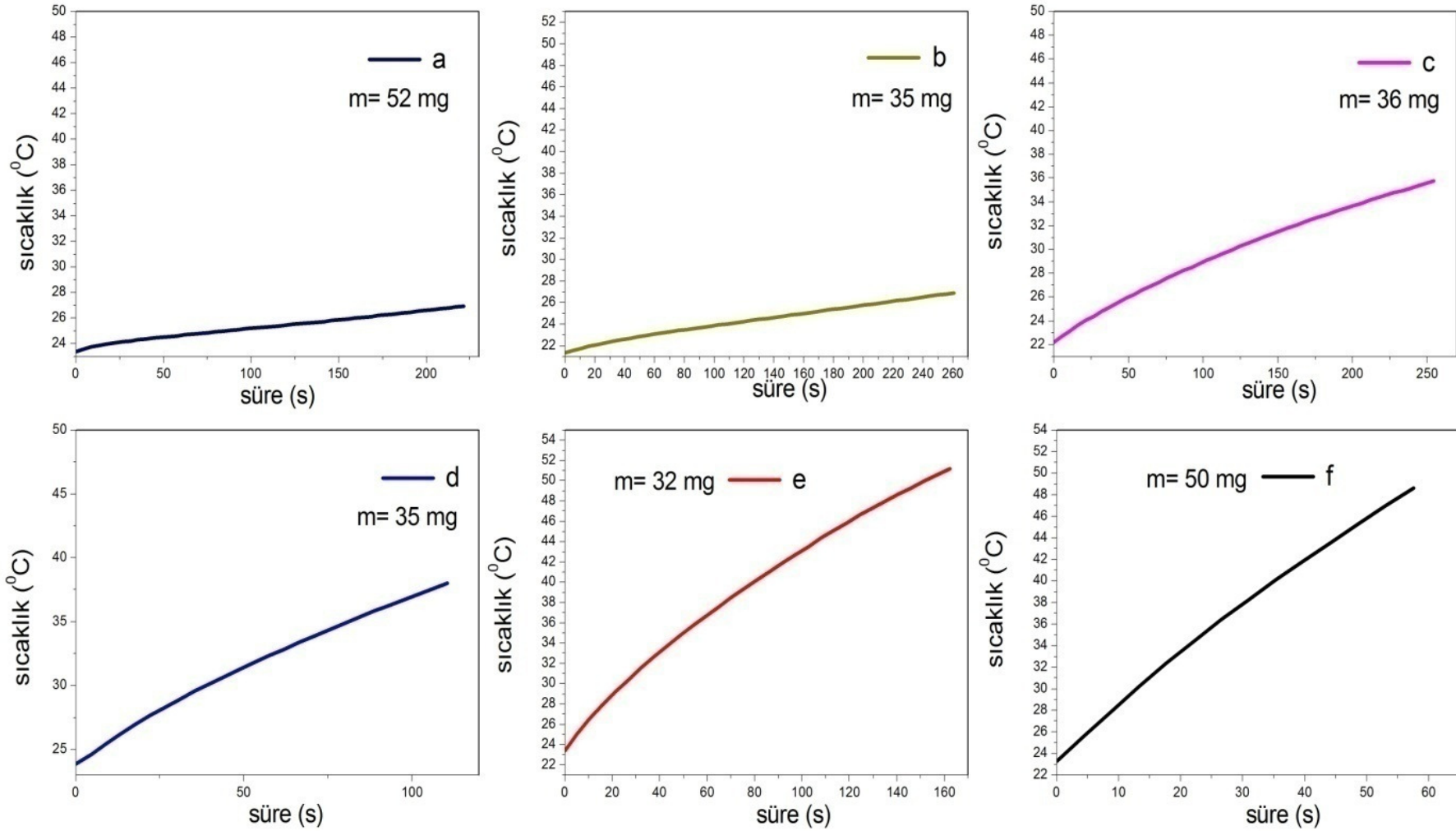
Yapılan bu tez çalışmasında sentezlenen değişik boyutlardaki magnetik  $CoFe_2O_4$  nanoparçacıklar için hipertermi ölçümleri alınmıştır. Parçacık boyutunun hipertermi sonuçlarına olan etkisi değerlendirilirken aynı zamanda uygulanan magnetik alanın şiddet değeri ve frekansı değiştirilerek SAR sonuçlarına olan etkisi

değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar hesaplanan teorik değerler ile karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.10 ile magnetik nanoakışkanların uygulanan 571 kHz frekansında ve 4.3 kA/m magnetik alan şiddeti altında alınan hipertermi sonuçları verilmektedir. Alınan ölçüm sonuçları yardımı ile her bir örnek için SAR değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.7.). Buna göre artan parçacık boyutları ile beraber hesaplanan SAR değerlerinde bir artış görülmektedir.

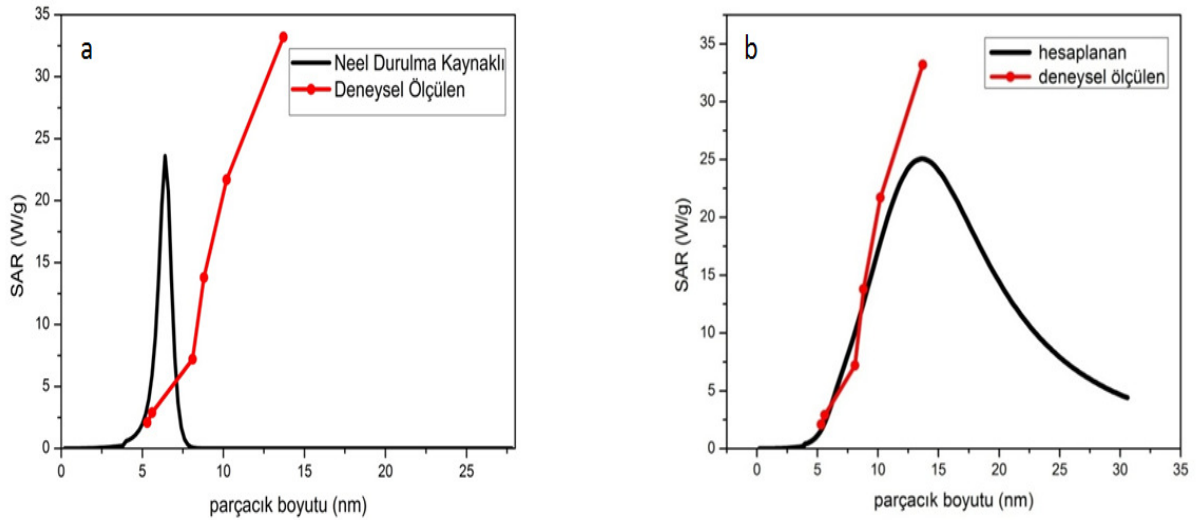
Çizelge 5.7. Hesaplanan SAR değerleri.

Örnek	Magnetik kütle miktarı (mg)	Parçacık boyutu (nm)	SAR (W/g)
a	52.0±0.1	5.3 ± 0.2	2.1± 0.1
b	35.0±0.1	5.6 ± 0.1	2.9± 0.1
c	36.4±0.1	8.1 ± 0.2	7.2± 0.1
d	35.0±0.1	8.8 ± 0.3	13.8± 0.1
e	32.0±0.1	10.2 ± 0.4	21.7± 0.1
f	50.1±0.1	13.7 ± 0.3	33.2± 0.1



Şekil 5.10. Sentezlenen örneklerin hipertermi sonuçları a) 5.3 nm, b) 5.6 nm, c) 8.1 nm, d) 8.8 nm, e) 10.2 nm, f) 13.7 nm.

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetik malzemeler anizotropi sabiti kübik ferrit yapılar içinde en büyük olan ferrit malzemelerdendir. Anizotropi sabitinin büyük olması CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar için baskın durulma mekanizmasının Brownian durulması olduğunu göstermektedir Şekil 5.11. Şekil 5.11(a)'da etkin durulma zamanı olarak Néel mekanizmasının alınması durumunda yapılan teorik hesaplama gösterilmektedir. Açıkça görüldüğü üzere Néel mekanizması CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar için baskın mekanizma değildir. Ortalama parçacık boyutunun 5 nm'nin üzerinde olması durumunda SAR hesaplamaları sonucunda beklenen değer ile deneysel ölçülen arasında belirgin bir farklılık görülmektedir. Durulma mekanizmasının sadece Néel kaynaklı olmayıp Brownian mekanizmasının da dikkate alınması ile yapılan hesaplama sonuçları Şekil 5.11(b)'de verilmektedir. Ortalama parçacık boyutu 11 nm ve daha küçük olan parçacıklar için yapılan hesaplama ile deneysel olarak ölçülen SAR değerlerinin birbirleri ile tutarlı oldukları görülmektedir. Bu da 5 ile 10 nm ortalama parçacık boyutuna sahip CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar için baskın ısı üretim mekanizmasının Brownian mekanizması olduğunu göstermektedir.



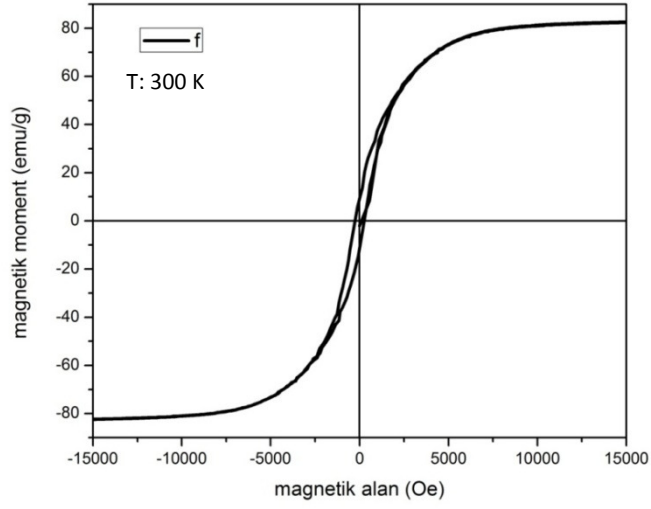
Şekil 5.11. Teorik olarak hesaplanan SAR değerleri a) Néel kaynaklı SAR, b) Brownian mekanizması dikkate alınarak hesaplanan SAR değeri.



Teorik hesaplama yapılırken anizotropi sabiti olarak  $K:200 \text{ kJ/m}^3$ , viskozite sabiti  $\eta:0.00029 \text{ Pa.s}$ , magnetik alan  $H:4.3 \text{ kA/m}$  ve frekans değeri olarak  $f:571 \text{ kHz}$  alınmıştır. Hesaplama Labview 7.1 görsel programlama dili ile yazılan program vasıtasıyla yapılmıştır.

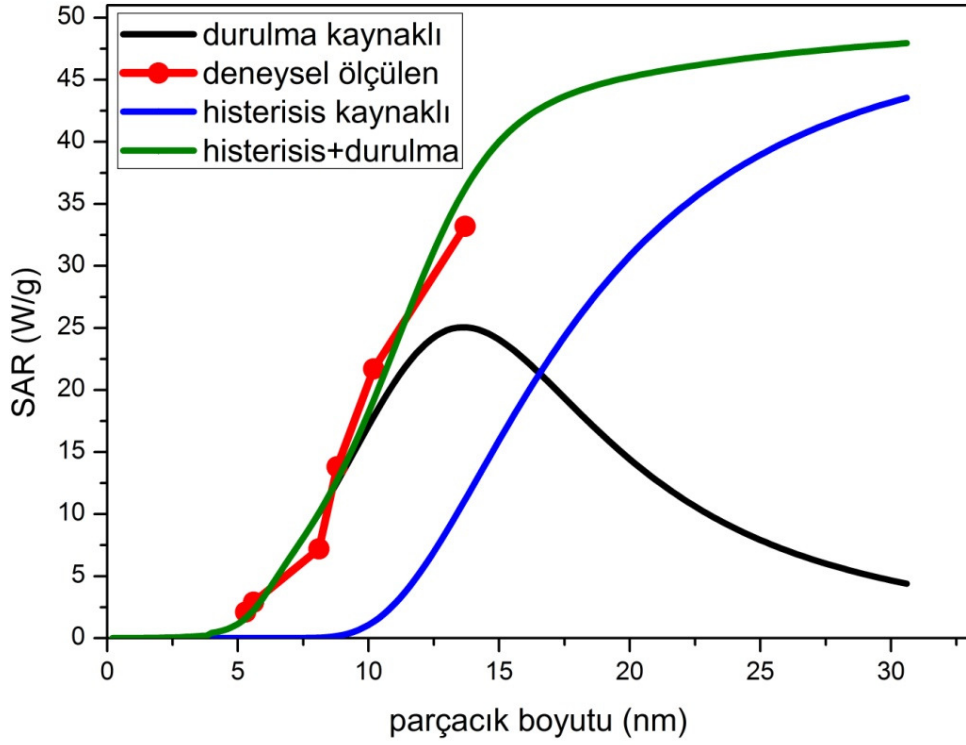
Yapılan bu tez çalışmasında maksimum 13.7 nm ortalama parçacık boyutuna sahip olan değişik boyutlarda magnetik nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Néel ve Brownian mekanizmaları dikkate alınarak yapılan teorik hesaplamalar ışığında ortalama parçacık boyutu 14 nm civarında olan magnetik nanoparçacıklar için yaklaşık olarak SAR değerinin 25 W/g olması beklenmektedir. Alınan ölçümler özellikle 13.7 nm ortalama parçacık boyutuna sahip parçacıklar için SAR değerinin beklenen değerin üzerinde çıkarak yaklaşık 33.2 W/g olduğunu göstermiştir.

Alınan hipertermi ölçümlerinin teorik olarak hesaplanan SAR değerleri ile “f” kodlu örnek (13.7 nm) hariç uyum içinde oldukları gözlemlenmektedir. Bunun nedeni “f” kodlu örneğin magnetik olarak ferrimagnetik davranış sergilemesidir. Daha önce değinildiği üzere magnetik malzemelerin ısı üretim mekanizmaları arasında histerisiz kayıpları ile ısı üretimi mevcuttur. Süperparamagnetik nanoparçacıklar açısından histerisiz oluşmadığından bu mekanizmanın etkileri gözlenmemektedir. Fakat 13.7 nm ortalama parçacık boyutuna sahip örnek için histerisiz oluşmaktadır (Şekil 5.12.). Bu da ısı üretim mekanizmasına, relaksasyon kayıplarının yanında ek olarak histerisiz kayıplarından da katkı gelmesine neden olmaktadır. Şekil 5.11’de “f” kodlu örnek için ölçülen SAR değeri hesaplanan teorik değerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu farkın nedeni histerisiz mekanizmasının 13.7 nm ortalama parçacık boyutuna sahip nanoparçacıklar için devreye girmesidir.



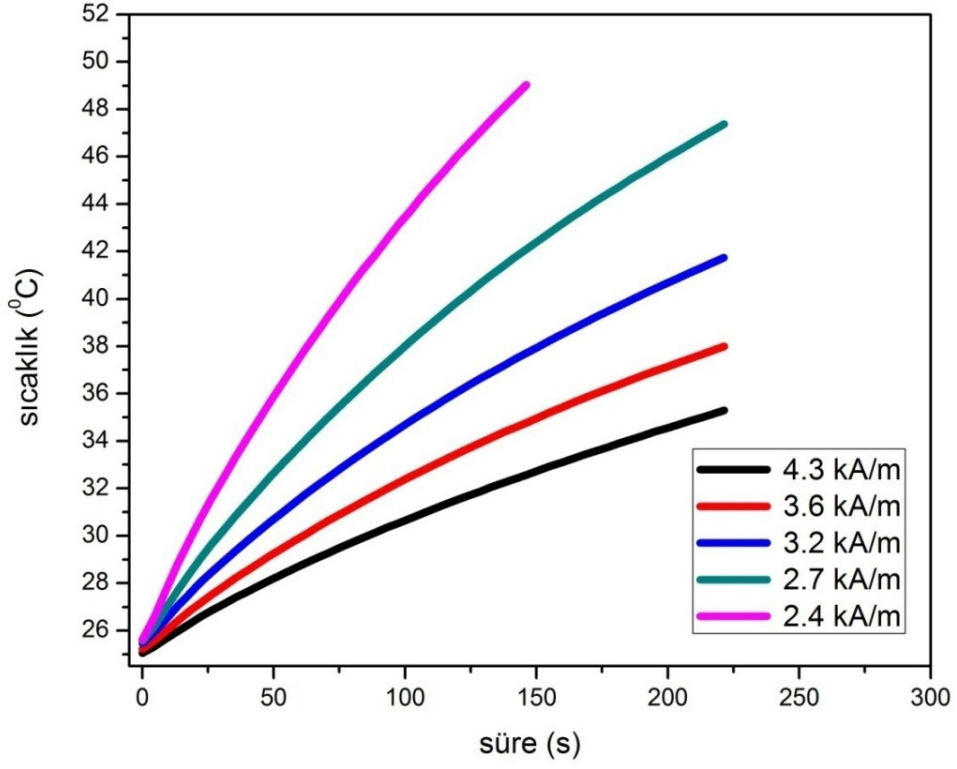
Şekil 5.12. Ortalama parçacık boyutu 13.7 nm olan örnek için histerisiz eğrisi.

Etkin durulma zamanı ve histerisis mekanizması dikkate alınarak parçacıklar tarafından yayımlanan güç teorik olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplama sonuçları ve deneysel olarak ölçülen değerler Şekil 5.13'de verilmektedir. Şekil 5.13'de görüldüğü üzere deneysel olarak ölçülen SAR değeri durulma ve histerisis mekanizması kaynaklı SAR değerlerinin toplamı olmaktadır. Yapılan hesaplama ile histerisis kayıplarından elde edilecek olan ısı üretim gücü yaklaşık 12.4 W/g olarak bulunmuştur. Bu durumda üretilen ısının yaklaşık 20.8 W/g lık kısmı durulma kayıpları kaynaklı olurken 12.4 W/g kadarı histerisis mekanizması kaynaklıdır. Süperparamagnetik nanoparçacıklar için histerisisin olmaması ısı üretim mekanizmasının yalnızca durulma kaynaklı olmasına neden olurken, histerisisin oluşması ile baskın mekanizma artan parçacık ebatları ile beraber histerisis kaynaklı olmaktadır.



Şekil 5.13. Teorik olarak hesaplanan parçacık boyutuna karşı SAR grafiği (siyah düz çizgi hesaplanan, kırmızı çizgi deneysel olarak ölçülen SAR değerini gösterir).

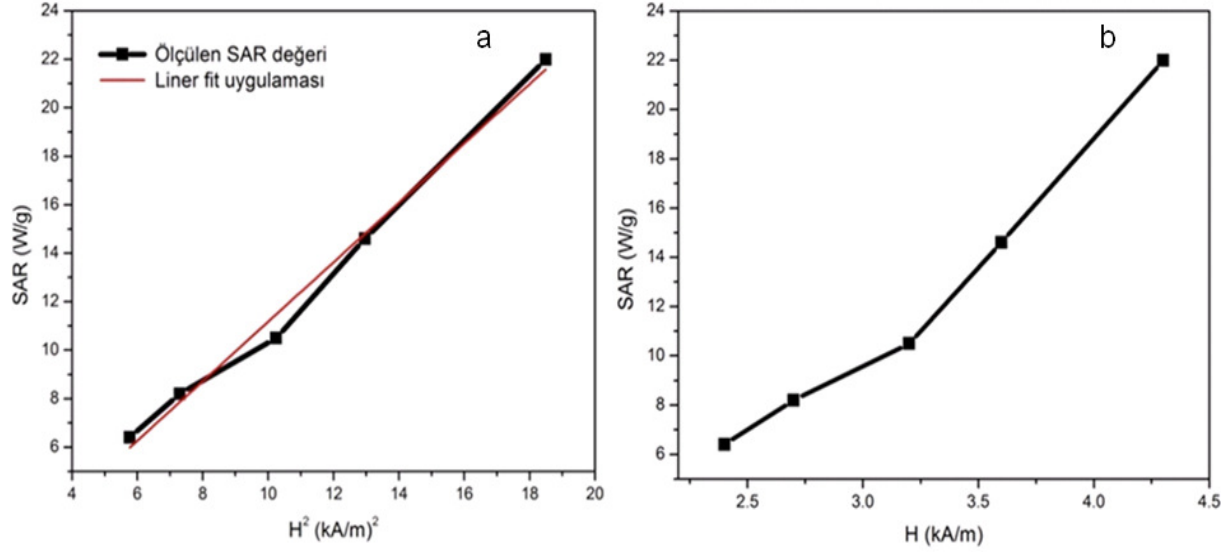
SAR değerinin uygulanan magnetik alan şiddeti değerine olan bağımlılığı da bu tez kapsamında incelenmiştir. “e” kodlu örnek (10.2 nm) için değişen magnetik alan şiddet değerine karşı alınan hipertermi deney sonuçları Şekil 5.14’de verilmiştir. Açıkça görüldüğü üzere artan alan şiddeti değeri ile beraber parçacıkların ürettikleri ısı miktarı da belirgin olarak artış sergilemektedir. Ölçüm sonuçlarından hesaplanan SAR değerleri Çizelge 5.8’de verilmiştir. Magnetik alan şiddetine ve magnetik alan şiddetinin karesine karşı ölçülen SAR değerleri Şekil 5.15’de görülmektedir.



Şekil 5.14. Magnetik alan şiddetine bağlı hipertermi ölçümü (10.2 nm).

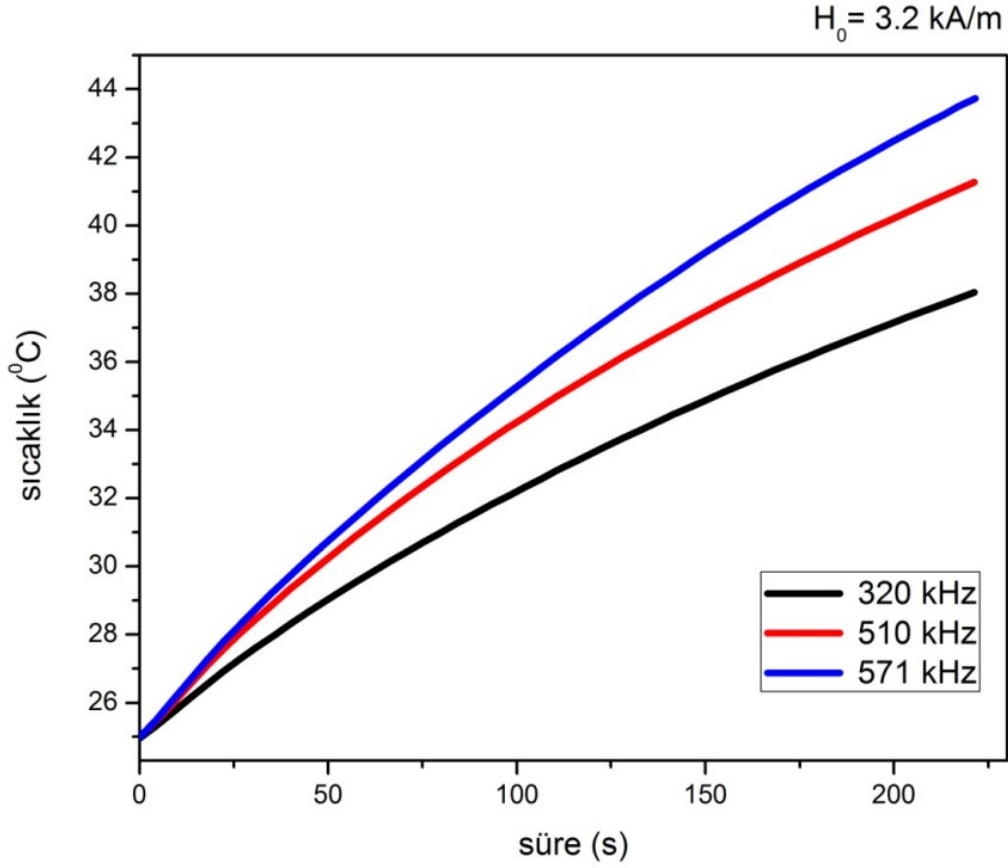
Çizelge 5.8. SAR değerlerinin magnetik alanla değişimi (10.2 nm).

Magnetik alan (kA/m)	SAR (W/g)
2.4± 0.1	6.4± 0.1
2.7± 0.1	8.2± 0.1
3.2± 0.1	10.0± 0.1
3.6± 0.1	14.6± 0.1
4.3± 0.1	22.0± 0.1



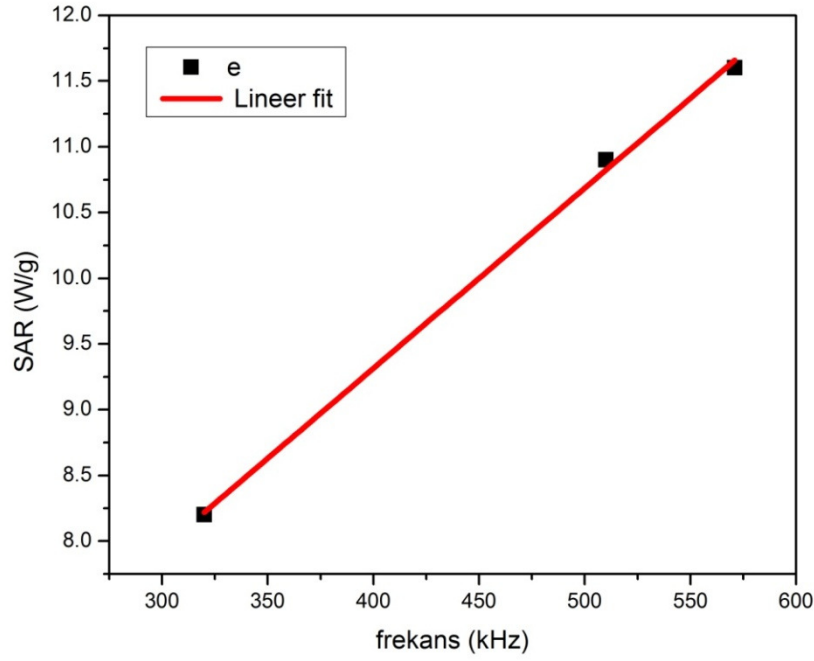
Şekil 5.15. SAR değerlerinin magnetik alan şiddeti ile değişimi.

Hipertermi uygulamaları açısından yapılacak optimizasyon çalışmaları arasında uygulanan magnetik alanın frekans değerinin optimizasyonu da bulunmaktadır. Yapılan teorik modellemede SAR değerinin uygulanan magnetik alanın frekansı ile doğrusal olarak artması beklenmektedir. Uygulanacak olan magnetik alanın şiddet ve frekans değerleri biyolojik olarak sınırlandırılması nedeni ile bu iki parametrenin dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi MNH uygulamalarının başarısı açısından büyük önem arz etmektedir.



Şekil 5.16. Frekansa bağlı hipertermi deney sonucu (10.2 nm).

3.2 kA/m magnetik alan şiddet değerinde ve 320, 510 ve 571 kHz frekans değerlerinde ortalama parçacık boyutu 10.2 nm olan örnek için hipertermi ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.16.). Elde edilen SAR değerleri ve yapılan lineer fit uygulaması Şekil 5.17 ile verilmektedir. Beklendiği gibi artan frekans değeri ile beraber ölçülen SAR değerinde de lineer olarak bir artış gözlenmiştir. Teorik modelin öngördüğü gibi ölçülen SAR değerleri artan frekans değerleri ile lineer olarak artmaktadır.



Şekil 5.17. Frekansa bağlı SAR değişimi ve lineer fit işlemi.

Kanser ile tedavi yöntemleri arasında MNH yöntemi en umut verici yöntemler arasında bulunmaktadır. Bu yüzden özellikle son yıllarda MNH üzerine yapılan çalışmaların sayısında büyük bir artış görülmektedir. Çizelge 5.9 ile literatürde yapılan çalışmalarda elde edilen SAR değerleri verilmektedir.

Çizelge 5.9. Literatürde yapılan hipertermi uygulamalarında elde edilen SAR değerleri

Örnek	Parçacık boyutu (nm)	Magnetik alan şiddeti (A/m)	Magnetik alan frekansı (kHz)	SAR (W/g)	f:571 kHz, $H_0$ :4300 A/m değerlerine normalize edilmiş SAR (W/g)
(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>66</sup>	7.0	14000	260	18.6	3.8
(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>67</sup>	5.8	21000	167	76.7	10.9
(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>68</sup>	9.0	1500	736	0.07	0.45
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>69</sup>	10	8000	10000	123	20.3
(FeCO-Au) <sup>70</sup>	12	10000	385	6.1	1.8

Literatürde yapılan çalışmalarda kullanılan magnetik alan şiddet ve frekans değerlerinin farklı oluşu özellikle karşılaştırma yaparken sorunlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden SAR değerlerinin magnetik alan şiddetinin karesi ve frekansı ile de lineer değiştiği göz önünde bulundurularak, literatürde elde edilen değerler  $f:571$  kHz,  $H_0:4300$  A/m değerlerine normalize edilmiştir. Böylece bu tez kapsamında elde edilen SAR değerleri ile kıyaslama şansı oluşmaktadır. Çizelge 5.9'da görüldüğü gibi literatürde yapılan bir çok çalışmada elde edilen değer bu tez kapsamında elde edilen değerden daha küçük olmaktadır.

## 5.6. Sonuçlar

Tez kapsamında  $CoFe_2O_4$  magnetik nanoparçacıklar başarılı bir şekilde boyut kontrolü sağlanarak sentezlenmiştir. Sentez yüksek sıcaklık ısı-ayırıştırma metodu kullanılarak yapılmıştır. Boyut kontrolü sentez parametreleri değiştirilerek sağlanmıştır. Özellikle sentezlenen parçacıkların boyut dağılımlarının dar bir aralıkta olması MNH açısından oldukça önemli olmaktadır.

Sentez sonrasında  $CoFe_2O_4$  magnetik nanoparçacıkların hipertermi deneyleri, tasarlanan hipertermi ölçüm sisteminde yapılarak SAR değerleri hesaplanmıştır. Hipertermi deneyleri parçacık boyutuna, uygulanan magnetik alanın frekansına ve alan şiddetine bağlı olarak optimizasyonu üzerinde durulmuştur. Özellikle 10.2 nm ortalama parçacık boyutundaki parçacıklar için SAR değeri, 571 kHz frekansta ve 4.3 kA/m alan şiddetinde 22 W/g değerine kadar çıkmaktadır. Parçacık boyutunun bu değer üzerinde olması parçacıkların süperparamagnetik fazdan ferrimagnetik faza geçmesine neden olmaktadır. Bu durum nanoakışkanın kararlılığını, magnetik etkileşimler altında topaklanmalar nedeni ile olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca malzemenin ferrimagnetik ya da ferromagnetik fazda olması histerisiz oluşmasında da neden olmaktadır. Bu yüzden birçok sağlık uygulamasında ferrimagnetik ya da ferromagnetik parçacıklar tercih edilmemektedir. Özellikle sentezlenen 10.2 nm ortalama parçacık boyutuna sahip örnek, belirtilen deneysel koşullar altında göstermiş olduğu yeterli ısı üretim gücü ve süperparamagnetik fazda olması nedeni ile hipertermi uygulamaları açısından elverişlidir. 13.7 nm



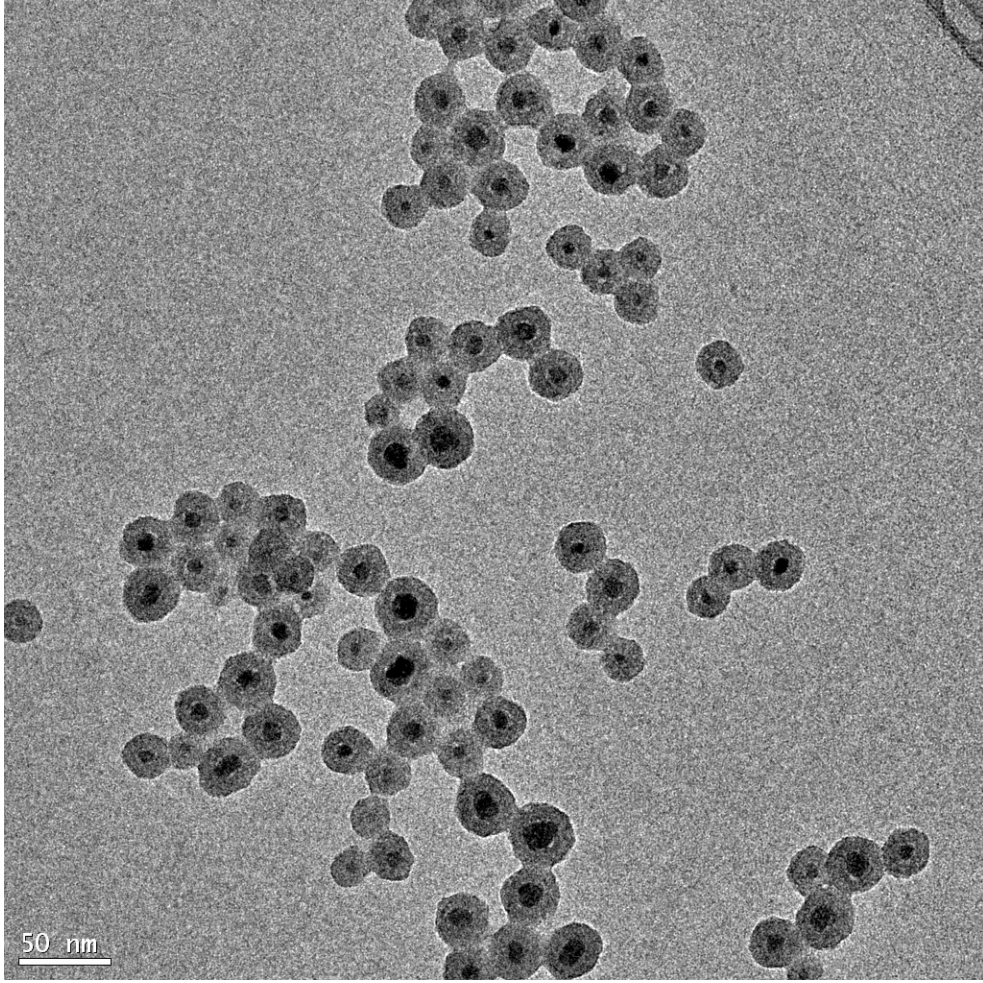
ortalama parçacık boyutuna sahip örnek içinse ölçülen SAR değeri teorik hesaplanan SAR değerinden daha büyük olmaktadır. Bu durumun temel nedeni histerisis kayıplarından kaynaklanan fazladan bir ısı üretim gücünün oluşmasıdır.

Hipertermi deneyleri parçacık boyutuna bağlı yapıldığı gibi aynı zamanda da uygulanan alan şiddetine ve frekansına bağlı olarak da yapılmıştır. Üretilen ısı gücü ve SAR değeri magnetik alanın karesi ile artarken frekans ile lineer olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum teorik beklentiler ile uyum içindedir. Ayrıca hipertermi deneylerinin yapıldığı frekans ve alan değerleri biyolojik sınırlamalar göz önünde bulundurularak seçilmiştir.

MNH uygulamalarının kanserle mücadele yöntemi olarak kullanım bulması büyük ölçüde yapılacak olan optimizasyon çalışmalarının başarısına bağlıdır. Bu optimizasyon çalışmalarında temel amaç öncelikle biyolojik açıdan sakıncalı olarak görülmeyen frekans ve şiddet değerlerinde maksimum ısı üretim gücüne ulaşmaktır. Bunun gerçekleşebilmesi ancak sentezlenen örneklerin fiziksel ve magnetik özelliklerinin yeterli kalitede olmasıyla mümkün olacaktır.

Yapılan bu tez kapsamında özellikle parçacık boyutunun, magnetik alanın şiddet ve frekans değerlerinin SAR değerine olan etkisi üzerinde durulmuştur. Bu çalışmanın bir ileri aşaması olarak sentezlenen örneklerin biyo-uygunluğu üzerine genişletilebilir. Biyo-uygunluk özellikle biyolojik açıdan hiçbir sakınca göstermeyen silika ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılarak sağlanabilir. Şekil 5.18'da kobalt-ferrit magnetik nanoparçacıklar üzerine büyütülen silika tabakası gösterilmektedir.

Burada silika kaplama işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat özellikle silika kalınlığının çok fazla oluşu (10 nm) ısı üretim gücünün düşmesine neden olmaktadır. Silika kalınlığının azaltılması ile sentezlenen parçacıklar MNH uygulamaları açısından cazip hale gelebilecektir.



Şekil 5.18. Silika kaplı kobalt ferrit magnetik parçacıklar.

İleriye yönelik uygulamalarda yapılabilecek bir diğer çalışma ise terapi sıcaklığı Curie Sıcaklığına ( $T_c$ ) yakın olan magnetik nano malzemeler ile çalışması olarak düşünülebilir. OK-MNH uygulaması olarak adlandırılan bu yöntem sayesinde hasta üzerinde istenmeyen aşırı ısınmanın önüne geçilmiş olunacaktır. OK-MNH yönteminin önünde aşılması gereken en önemli sorun istenilen özelliklerde magnetik nanoparçacıkların tek-dağılımlı ve yeterli magnetik kalitede sentezlenemeyişidir.

Yapılması düşünülen bir diğer çalışma da biyolojik dokularla eş değer özellikler sergileyen jeller kullanılarak hipertermi esnasında doku içerisinde oluşabilecek ısı profilinin elde edilmesidir. Bu çalışma ile tümörlü doku sıcaklığı terapi sıcaklığına

kadar arttırılırken sağlıklı dokuda oluşacak olan yan etkilerin minimum seviyede tutulması amaçlanmaktadır.

Böylece yukarıda belirtilen çalışmaların yapılması ile hipertermi ağıısından etkin parametreler saptanmış olacağı gibi optimum koşullar da belirlenmiş olacaktır. İleride hastalar üzerinde yapılacak olan hipertermi tedavisi ağıısından temel araştırmalar ve bilimsel temeller kazanılmış olacaktır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] American Cancer Society. [http://www.cancer.org/docroot/ETO/content/ETO\\_1\\_2X\\_Chemotherapy\\_What\\_It\\_Is\\_How\\_It\\_Helps.asp](http://www.cancer.org/docroot/ETO/content/ETO_1_2X_Chemotherapy_What_It_Is_How_It_Helps.asp), (2005).
- [2] Hornback, N.B., *Radiologic clinics of North America*, **27**, 481-488 (1989).
- [3] Meyer, J.L., *Frontiers of radiation therapy and oncology*. **18**, 1-22 (1984).
- [4] van der Zee, J., *Annals of Oncology*. **13**, 1173-1184 (2002).
- [5] Moroz, P., Jones, S., K., *Journal of Surgical Oncology*, **77**, 259-269 (2001).
- [6] Nagata, Y., et al. *International journal of radiation oncology, biology, physics*. **38**, 359-365 (1997).
- [7] Haemmerich, D., Lee, F., T., *International journal of Hyperthermia*, **21**, 93-106 (2005) .
- [8] Vogl, T., J., et al., *Radiology*, **196**, 257-265 (1995).
- [9] Kennedy, J., *Nature Reviews Cancer*, **5**, 321-327 (2005).
- [10] Hirsch, L., R. et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **100**, 13549-13554 (2003).
- [11] Brezovich, I., A., *Medical Physics Monograph* . **16**, 82-111 (1988).
- [12] Brezovich, I., A., et al, *Medical Physics*,. **11**, 145-152 (1984).
- [13] Case, J., A., et al., *Journal of Biomedical materials research*. **53**, 791-798 (2000).
- [14] van Wieringen, et al., *International Journal of Hyperthermia*, **13**, 187-204 (1997).
- [15] Matsuki, H., et al., *IEEE Transactions on Magnetics*. **21**, 1927-1929 (1985).
- [16] Kobayashi, T., et al., *Journal of Neuro-Oncology*. **10**, 153-163 (1991).
- [17] Chikazumi, S., *J. Magn. Magn. Mater*, **65**, 245 (1987).

- [18] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4303 (2004).
- [19] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, **26**, 3995. (2005)
- [20] S. Mornet, S. Vasseur, et al.. *Solid State Chem.*, **34**, 237 (2006)
- [21] Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao, H. Lei, *Adv. Mater.*, **17**, 1001 (2005)
- [22] T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 927 (2003).
- [23] D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4922 (2001)
- [24] M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.*, **16**, 1977 (2004)
- [25] Jordon, A., *International Journal of Hyperthermia.*, **13**, 587-605 (1997)
- [26] Zhou, J. et al., *Biomaterials*, **27**, 2001-2008 (2006)
- [27] Hergt, R., et al. *IEEE Transactions on Magnetics*, **34**, 3745 (1998)
- [28] Rosensweig, R., E., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 370 (2002).
- [29] Molday, R., S., Mackenzie, D., *Journal of Immunological Methods*, **52**, 353 (1982)
- [30] “*Quae medicamenta non sanat; ferrum sanat. Quae ferrum non sanat; ignis sanat. Quae vero ignis non sanat; insanabilia reportari oportet*”.(İlacın iyileştiremediğini, bıçak iyileştirir; bıçağın iyileştiremediğini, ateş iyileştirir; ve ateşin iyileştiremedikleri tamamen iyileştirilemez addedilir.), *Hippocrates (460–370 BC)*.
- [31] Santosh S. et al, *Chin. J. Chem. Phys*, **21** (2008) 381
- [32] Seongtae B. et al , *Applied Physics Letters*, **89**, (2006) 252503
- [33] Maaz K. et al, *J. Magn. Magn. Mater*, **321** (2009) 1838
- [34] Brezovich I. A. et al , *Medical Physics*, **11** (1984) 145
- [35] Yanada T., et al , *IEEE Trans. on Magn.* **27** (1991) 5390.
- [36] Chen Z. P., et al, *Int. Jour. of Hyperthermia*, **7** (1991) 735

- [37] Chatterjee J. et al, *J. Magn. Magn. Mater*, **293** (2005) 303
- [38] Giri J., et al, *Biomedical Mat. and Engi.*, **12** (2003) 387
- [39] Giri J., et al, *J. of Materials Chem.*, **14** (2004) 875
- [40] Brusentsova T., et al , *J. Magn. Magn. Mater*, **293** (2005) 298
- [41] Apostolova I., *Solid State Communications*, **149** (2009) 986
- [42] Timothy L. et al, *J. Magn. Magn. Mater*, **321** (2009) 1525
- [43] David E., , *J. Magn. Magn. Mater*, **320** (2008) 2390
- [44] B. D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*” Addison-wesley Publishing, (1972)
- [45] Soshin Chikasumi, “*Physics of Magnetism*”, John Wiley and Sons, (1964)
- [46] J.C. Anderson, “*Magnetism and Magnetic Materials*”, Chapman and Hall, (1968)
- [47] K. J. Klabunde, “*Nanoscale Materials in Chemistry*”, John Wiley and Sons, (2001)
- [48] A. Goldman, “*Modern Ferrite Technology*”, Van Nostrand Reinhold, (1990)
- [49] L. D. Tung et. al., “*J. Applied Physics*”, **93** (2003) 7486
- [50] N. Moumen, M.P. Pileni, *Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 1867
- [51] G.D. Moeser, K.A. Roach et. al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41** (2002) 4739
- [52] P.A. Voltairas, et. al. *Journal of Biomechanics*, **35** (2002) 813
- [53] C. Alexiou, A. Schmidt, et. al, *J. Magn. Magn. Mater*, **252** (2002) 363
- [54] J. Connolly and T.G. St Pierre, *J. Magn. Magn. Mater*, **225** (2001) 156
- [55] R. E. Rosensweig, “*Ferrohydrodynamics*”, Dover Publications, (1985)
- [56] D. H. Kim,D.E. Nikles, *J. Magn. Magn. Mater* **320** (2008) 2390.

- [57] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8204.
- [58] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset et al. *Progress in Solid State Chem.* **34** (2006) 237.
- [59] Haitao Y., et al, *J. Appl. Phys.* **103**, (2008) 07D526.
- [60] Q. Song and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 6164.
- [61] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847.
- [62] Sun, S., Zeng, H. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 8204.
- [63] R. E. Rosensweig, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252** (2002) 370
- [64] R. Hergt, W. Andra, et. al. *IEEE Transactions on Magnetics*, **34** (1998) 3745
- [65] K.H.J. Buschow, "*Hand Book of Magnetic Materials: vol 8*", Elsevier (1995)
- [66] *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 072101
- [67] *Processing and Application of Ceramics 3* [1-2] (2009) 103–109
- [68] Skumiel, *Journal of Magn. Mag. Materials* **307** (2006) 85
- [69] Wang, , *Journal of Magn. Mag. Materials* **293** (2005) 334
- [70] Timothy, , *Journal of Magn. Mag. Materials* **321** (2009) 1525
- [71] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics 53rd*. CRC. (1973)

## EKLER

### Ek-1

**solenoid için indüktans hesabı**

sarım yapılan telin yarıçapı (cm)  kullanılan olan telin öz direnci ( $10^{-4}$  ohm\*cm)

solenoidin boyu (cm)

solenoidin yarıçapı (cm)

solenoidin indüktansı (mikro H)

deneyin yapılacağı frekans (MHz)

indüktif reaktans (ohm)  solenoidin omik direnci (ohm)

Şekil Ek 1. Tasarlanan solenoid için indüktif ve omik direnci hesaplayan program

**solenoidlerde üretilen magnetik alan değerini hesaplayan program**

1. bobin için sarım yapılan telin çapı (mm)  2. bobin için sarım yapılan telin çapı (mm)  3. bobin için sarım yapılan telin çapı (mm)

1. bobinin boyu (mm)  2. bobinin boyu (mm)  3. bobinin boyu (mm)

1. bobinin çapı (mm)  2. bobinin çapı (mm)  3. bobinin çapı (mm)

bobin seçin  (1=1. bobin, 2=2. bobin, 3= farklı bir bobin)

gerilimin okunduğu direncin değeri(ohm)   akım (A)

gerilim değeri (Volt)  magnetik alan değeri (A/m)

magnetik alan değerinin hesaplanacağı yer (mm)  magnetik indüksiyon değeri (mT)

magnetik alan değeri (Oe)

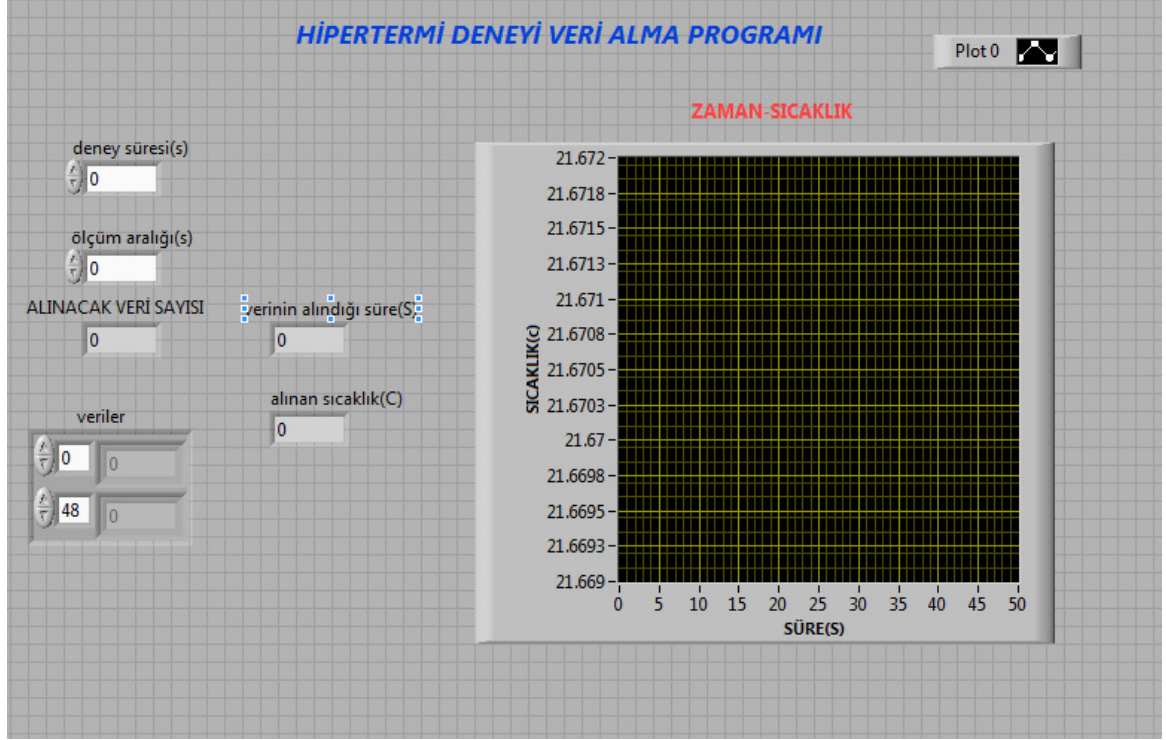
**konum-magnetik alan grafiği**

Plot 0

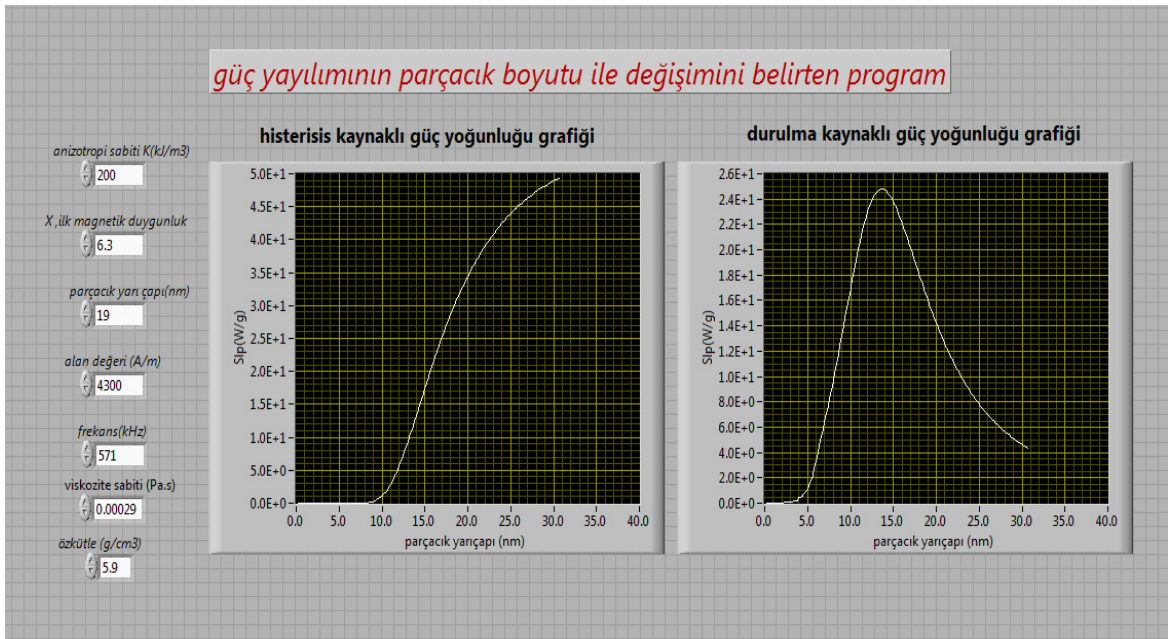
konum (mm)	magnetik alan (mT)
0.0	6.8E+0
1.0	6.8E+0
2.0	6.8E+0
3.0	6.8E+0
4.0	6.8E+0
5.0	6.8E+0
6.0	6.8E+0
7.0	6.8E+0
8.0	6.7E+0

Şekil Ek 2. Magnetik alan şiddetini hesaplayan program





Şekil Ek 3. Magneto ısıl karakterizasyon için yazılan program.



Şekil Ek 4. SAR değerini teorik olarak hesaplayan program.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özer ÇELİK

Doğum Yeri : Artvin/ Şavşat

Doğum Yılı : 1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1998 - 2002 Beşiktaş Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi

Lisans :2002 - 2007 Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

İş Tecrübesi:

2007 - 2010 Hacettepe Üniversitesi, Araştırma Görevlisi

2010- Aselsan A.Ş., ETM, Mühendis

İletişim: ozrcelik@hacettepe.edu.tr