

**NANOKRİSTAL MnB ALAŞIMININ  
SENTEZLENMESİ VE HİPERTERMİ  
UYGULAMASININ ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS OF MnB NANOCRYSTAL ALLOY AND  
INVESTIGATION OF HYPERTHERMIA  
APPLICATION**

**ÇAĞKAN PİYAN**

**PROF. DR. ŞADAN ÖZCAN**  
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2016

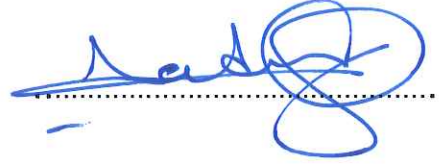


**ÇAĞKAN PİYAN'** ın hazırladığı "**Nanokristal MnB Alaşımının Sentezlenmesi ve Hipertermi Uygulamasının Araştırılması**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Abdullah CEYLAN  
Başkan



Prof. Dr. Şadan ÖZCAN  
Danışman



Yrd. Doç. Dr. Kemal Efe ESELLER  
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*Çok sevdiğim Anneme ve Babama...*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02/06/2016

  
ÇAĞKAN PİYAN

## ÖZET

### **NANOKRİSTAL MnB ALAŞIMININ SENTEZLENMESİ VE HİPERTERMİ UYGULAMASININ ARAŞTIRILMASI**

**Çağkan PİYAN**

**Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN**

**Haziran 2016, 83 sayfa**

Oda sıcaklığında ferromanyetik bir malzeme olan mangan-bor (MnB) alaşımı, manyetik özellikleri sebebiyle manyetik nanoakışkan hipertermi tekniği için uygun bir aday olabilir. AA (alternatif akım) manyetik alan altındaki malzemenin sıcaklık artışının kontrollü olması, oto kontrol hipertermi yöntemi ile sağlanır. Yöntem, malzemenin Curie sıcaklığı noktasında ferromanyetik özellikten paramanyetiğe geçişi ile ısı üretim mekanizmasının durmasını amaçlar.

Bu çalışmada, MnB alaşımı yığın halde ark ergitme yöntemi ile elde edilmiştir. Yığın MnB alaşımının manyetik özellikleri titreşimli örnek manyetometresinde (VSM) manyetik alana karşı manyetizasyon ve sıcaklık (M-H, M-T) ölçümleri ile belirlenmiştir. Ferromanyetik özellikte olan yığın MnB alaşımının neredeyse sıfır olarak bulunan koersivite değerine karşılık doyum manyetizasyonu değeri 131 emu/g olarak bulunmuştur. Curie sıcaklığı ise yapılan M-T ölçümlerinde 292 °C (565 K) olarak bulunmuştur. MnB alaşımının Curie sıcaklığını düşürmek amacıyla yapıya eklenen

( $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$ ,  $x=0, 1, 5, 10, 20, 30$ ) kobalt (Co) elementinin ortaya çıkaracağı farklılıklar, yapısal ve manyetik özellikler bakımından incelenmiştir. Yapı içerisinde atomik ağırlıkça %30' a kadar eklenen Co atomunun, mangan (Mn) atomları yerine oturmasıyla beraber örneğin doyum manyetizasyonunu 52 emu/g ve Curie sıcaklığını ise 139 °C' ye (412 K) kadar düşürmüştür. Bunun yanı sıra X-ışınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizleri, Co atomunun eklenmesi ile yapıda birden çok fazın oluştuğunu göstermiştir.

Çalışmada ayrıca, nanokristal MnB alaışımının hipertermi özellikleri incelenmiştir. Öğütme işlemi gezegensel tipte öğütücü kullanılarak, ıslak öğütme şeklinde gerçekleşmiştir. Öğütme işlemi parçacıkların doyum manyetizasyonu değerlerinde düşüşe sebep olmuştur. Fakat bu işlemin Curie sıcaklığı üzerinde belirgin bir etkisi görülememiştir. Yüzey aktif malzeme varlığında öğütülmüş örnekler heptan içerisinde çözülerek manyetik nanoakışkanlar elde edilmiştir. Nanoakışkanların içerisindeki parçacık büyüklükleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile tespit edilmiştir. Ortalama 11.3 nm – 4.4 nm aralığında boyuta sahip nanoparçacıkların manyeto-ısı özellikleri, bir RF sinyal üretici ve bir sıcaklık ölçer yardımı ile AA manyetik alan altında tespit edilmiştir. Nanoakışkan tarafından üretilen ısının bir ölçüsü olan SAR değeri (specific absorption rate - özgül emilim oranı), ortalama 7.7 nm boyutundaki MnB nanoparçacıkları için 97.5 W/g olarak belirlenmiştir. Co eklenen MnB yapısının SAR değerleri aynı verimlilikte olmamıştır.

Yapılan bu çalışma, MnB tabanlı alaşımların yapısal ve manyetik özelliklerinin ileriki çalışmalara ışık tutması amacıyla gerçekleşmiştir. Ayrıca hipertermi uygulamaları için nanoakışkan olarak sentezlenen MnB tabanlı örneklerin özellikleri, daha sonra gerçekleşecek olası çalışmalara yol gösterici olarak açığa çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** MnB,  $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$ , nanoalaşım, mekanik öğütme, manyetik nanoakışkan hipertermi, SAR.

## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS OF MnB NANOCRYSTAL ALLOY AND INVESTIGATION OF HYPERTHERMIA APPLICATION**

**Çağkan PİYAN**

**Master of Science, Department of Nanotechnology and  
Nanomedicine**

**Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN**

**June 2016, 83 pages**

At room temperature manganese-boron alloy being a ferromagnetic material may be a suitable candidate for the method of magnetic nanofluid hyperthermia in consequence of its magnetic features. Being well-controlled of temperature increase of the material under AC (alternating current) magnetic field is provided with auto control hyperthermia method. The method aims at making the heat generation mechanism stop with the transition of the material from ferromagnetic feature to paramagnetic at the point of Curie temperature.

In the present study, MnB alloy are stated with the magnetisation and temperature (M-H, M-T) measurement against vibrating sample magnetometer (VSM). The coercivity value of bulk MnB alloy is measured as almost zero while its saturation magnetisation is measured as 131 emu/g. As to Curie temperature, it is measured as 292 °C (565 K) in the M-T assays. The differences revealed by cobalt element which is added with the aim of decreasing Curie temperature of MnB alloy are examined in terms of structural and magnetic characteristics. Inside the structure within



manganese atoms' replacement with cobalt atoms, saturation magnetization decreases to 52 emu/g and Curie temperature decreases to 139°C (412 K). On the other hand, the analyses of X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM-EDX) show that multiple phases are formed in the structure.

The study also examined the hyperthermia features of nanocrystal MnB alloy. Milling operation occurs in the manner of wet-grind by using planetary mill. Milling process causes to fall in the saturation magnetization of particles. However any marked effect of this process is not observed on Curie temperature. Magnetic nanofluids are obtained with the dissolving of milled samples in heptane in the presence of surfactant. Average particle sizes in nanofluids are detected by transmission electron microscope (TEM). The magneto-heat features of nanoparticles which have sizes average between 11.3 nm – 4.4 nm are detected through the help of a RF signal generator and a thermometer under AC magnetic field. SAR value (specific absorption rate) which is a measurement of the heat produced by nanofluids is determined as 97.5 W/g for average 7.7 nm nanoparticles. The SAR values of MnB structure added cobalt does not show the same efficiency.

This study is put through with the intent of structural and of magnetic features of manganese base alloy shedding light on further studies. Additionally, the features of MnB base samples which are synthesised as nanofluids for hyperthermia applications are disclosed as a pathfinder for further possible studies.

**Keywords:** MnB,  $\text{Mn}_{55-x}\text{B}_{45}\text{Co}_x$ , nanoalloy, mechanical milling, magnetic nanofluid hyperthermia, SAR.

## TEŞEKKÜR

Akademik hayatımı şekillendirmemde yardımcı olan, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanmama olanak sağlayan değerli tez danışmanım Prof. Dr. Şadan ÖZCAN' a,

Tavsiye ve önerileriyle yol gösteren Doç. Dr. Abdullah CEYLAN' a,

Karşılaştığım sorunlarda tecrübeleriyle destek olan, yardımlarını asla unutmayacağım değerli hocalarım Dr. Burak KAYNAR ve Dr. Telem ŞİMŞEK'e,

Grup çalışmasının ve yardımlaşmanın en iyi örneğini sergileyen değerli arkadaşlarım Ali Emre GÜMRÜKÇÜ, Erdem ORUÇ, Serhat DİNÇER, İbrahim YAVUZ, Gözde BAYAZIT, Buğra YAŞAR, Mustafa DEVECİ ve Gökhan GİZER'e,

Motivasyon kaynağım çok değerli tüm Dostlarım' a,

Maddi manevi desteğiyle her zaman koşulsuz yanımda olan Ailem' e,

1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekle programı kapsamında çalışmalarımıza destek veren TÜBİTAK' a (Proje No: 113F078),

SONSUZ TEŞEKKÜRLER.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                               | i    |
| TEŞEKKÜR.....                                                                           | v    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                        | vi   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR.....                                                            | viii |
| 1. GİRİŞ .....                                                                          | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                                                 | 5    |
| 2.1. Tüm Vücut Hipertermi .....                                                         | 5    |
| 2.2. Bölgesel Hipertermi .....                                                          | 5    |
| 2.2.1. Manyetik Tohum Hipertermi .....                                                  | 6    |
| 2.2.2. Manyetik Nanoakışkan Hipertermi .....                                            | 6    |
| 2.3. Manyetizmanın Temelleri.....                                                       | 9    |
| 2.4. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması .....                                      | 10   |
| 2.4.1. Diamanyetizma.....                                                               | 11   |
| 2.4.2. Paramanyetizma .....                                                             | 11   |
| 2.4.3. Ferromanyetizma .....                                                            | 11   |
| 2.4.4. Antiferromanyetizma .....                                                        | 12   |
| 2.4.5. Ferrimanyetizma .....                                                            | 13   |
| 2.5. Manyetik Anizotropi .....                                                          | 15   |
| 2.6. Manyetik Domain ve Domain Duvarları .....                                          | 16   |
| 2.6.1. Çok Domainli Yapılar .....                                                       | 17   |
| 2.6.2. Tek Domainli Yapılar.....                                                        | 18   |
| 2.7. Süperparamanyetizma .....                                                          | 19   |
| 2.8. Alaşımlar.....                                                                     | 21   |
| 2.8.1. MnB Alaşım Yapısı .....                                                          | 24   |
| 2.8.2. MnBCo Alaşım Yapısı .....                                                        | 26   |
| 2.9. Manyetik Nanoakışkanların Durulma (Relaksasyon) Mekanizmaları ile Isı Üretimi..... | 27   |
| 2.9.1. AA Manyetik Alan Altında Manyetik Duygunluk.....                                 | 28   |
| 2.9.2. Durulma Zamanı .....                                                             | 30   |
| 2.10. Manyetik Nanoakışkanların Histerisis Mekanizmaları ile Isı Üretimi .....          | 30   |
| 2.11. Özgül Emilim Oranı (Specific Absorption Rate-SAR) .....                           | 31   |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM.....                                                                             | 33 |
| 3.1. Örnek Hazırlama Teknikleri .....                                                               | 33 |
| 3.1.1. Ark Ergitme.....                                                                             | 33 |
| 3.1.2. Mekanik Öğütme.....                                                                          | 34 |
| 3.2. Örnek Hazırlama.....                                                                           | 34 |
| 3.2.1. Yığın $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$ Örneklerinin Hazırlanması .....                                  | 36 |
| 3.2.2. $Mn_{55}B_{45}$ ve $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$ Örneklerinin Nanoparçacık Olarak Hazırlanması..... | 37 |
| 3.3. Karakterizasyon .....                                                                          | 38 |
| 3.3.1. XRD (X-Işını Toz Kırınım Metresi) .....                                                      | 38 |
| 3.4. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu).....                                                       | 39 |
| 3.4.1. SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işını) .....                        | 40 |
| 3.4.2. Manyetik ve Manyeto-Isıl Karakterizasyon .....                                               | 42 |
| 4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER .....                                                               | 44 |
| 4.1. Yığın MnBCo Örneklerin Sonuçları.....                                                          | 44 |
| 4.1.1. XRD Sonuçları .....                                                                          | 44 |
| 4.1.2. SEM-EDX Sonuçları .....                                                                      | 47 |
| 4.1.3. Manyetizasyon Ölçüm Sonuçları .....                                                          | 49 |
| 4.2. Öğütülen Örneklerin Sonuçları .....                                                            | 53 |
| 4.2.1. XRD Sonuçları .....                                                                          | 53 |
| 4.2.2. TEM Sonuçları.....                                                                           | 55 |
| 4.2.3. Manyetik ve Manyeto-Isıl Ölçüm Sonuçları .....                                               | 62 |
| 5. SONUÇ .....                                                                                      | 72 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                     | 77 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|              |                                      |
|--------------|--------------------------------------|
| $\text{\AA}$ | Angstrom                             |
| $\chi$       | Manyetik duygunluk                   |
| $\chi_0$     | Denge manyetik duygunluk             |
| $\beta$      | Pik boyunun yarısının genişliği      |
| $\theta_B$   | Bragg açısı                          |
| $\lambda$    | Dalga boyu                           |
| $\mu_0$      | Serbest uzayın manyetik geçirgenliği |
| $\mu$        | Manyetik geçirgenlik                 |
| $\mu_B$      | Bohr magneton                        |
| $\tau$       | Durulma zamanı                       |
| $\eta$       | Viskozite                            |

### Kısaltmalar

|      |                 |
|------|-----------------|
| Mn   | Mangan          |
| Co   | Kobalt          |
| Fe   | Demir           |
| Sm   | Samaryum        |
| Ni   | Nikel           |
| SmCo | Samaryumkobalt  |
| MnB  | Manganbor       |
| AA   | Alternatif akım |

|           |                                               |
|-----------|-----------------------------------------------|
| SPM       | Süperparamanyetik                             |
| MNP       | Manyetik nano parçacık                        |
| $T_c$     | Curie sıcaklığı                               |
| $H_c$     | Koersivite                                    |
| $M_s$     | Doyum manyetizasyonu                          |
| $M_r$     | Kalıcı manyetizasyon                          |
| $Fe_3O_4$ | Manyetit                                      |
| SAR       | Özgül emilim oranı - Specific absorption rate |
| YAM       | Yüzey aktif malzeme                           |
| PEG       | Polietilenglikol                              |

## 1. GİRİŞ

Canlı dokunun, temel yapı taşları olan hücrelerin çeşitli nedenlerle kontrolsüz olarak çoğalmasıyla ortaya çıkan kanser, günümüzde çözüm bekleyen en önemli hastalıklardan biridir. Günümüzde kanser tedavisinde yaygın olarak kullanılan yöntemler cerrahi, radyoterapi ve kemoterapidir. Ancak bu tedaviler sağlıklı dokulara da ciddi zararlar verdiğiinden kimyadan farmakolojiye tıptan fiziğe kadar pek çok bilim dalı alternatif kanser tedavileri üzerinde çalışmaktadır. Seçici doku odaklı ilaçlar, manyetik ilaç taşıyıcı malzemeler ve hipertermi, bu yöntemler arasında öne çıkanlarıdır [1].

Kanser hücreleri görece yüksek sıcaklıklara normal hücrelere göre daha az dayanıklıdır. İnsan vücudundaki sağlıklı hücreler 42-44 °C sıcaklıklara kadar dayanabilirken kanser hücrelerin 40 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıları bozulur [2]. Hipertermi kanser hücrelerinin bu zayıflığından yararlanarak hastalıklı dokuyu tedavi eden bir yöntemdir. Literatürdeki ilk hipertermi uygulamaları tüm vücudun 40 °C' nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasına dayanırken günümüzde yalnızca kanserli bölgelerin ısıtılmasına yönelik yöntemler geliştirilmektedir [3][4].

Günümüzde uygulanmakta olan bölgesel hipertermide yüzeyleri bio-uyumlu malzemelerle kaplanmış ve parçacık büyüklüğü mikrometreler mertebesinde olan manyetik tozlar hastalıklı bölgeye cerrahi yöntemlerle yerleştirilmektedir. Daha sonra bu bölgeye dışardan uygulanan bir AA (alternatif akım) manyetik alan yerleştirilen manyetik malzemelerin daha sonraki kesimlerde anlatılacak olan çeşitli mekanizmalar yardımıyla ısınmasına neden olmaktadır. Böylelikle hastalıklı bölgenin sıcaklığı göreceli olarak arttırılarak kanser hücreleri temizlenmektedir. Ancak yöntemin uygulama öncesi ve sonrasında cerrahi müdahale gerektirmesi hala bir sorundur.

Son yıllarda manyetik akışkanlar bu soruna bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Damar yolu ile vücuda verilebilen bu malzemeler çeşitli yöntemlerle istenilen dokulara yönlendirilmekte ve böylelikle cerrahi müdahaleye gerek kalmamaktadır.

Isıtma işleminin doğru sıcaklıkta kesilmesi ve kanserli dokunun sıcaklığının kontrollü şekilde arttırılması sağlıklı dokuların zarar görmemesi için önemlidir. Vücut içerisinde sıcaklığın değişiminin kontrol edilmesi oldukça zor olsa da kullanılacak manyetik malzemelerin Curie sıcaklıkları doğru şekilde seçilerek bir otokontrol mekanizması geliştirilebilir. Manyetik malzemenin Curie sıcaklığının kontrol edilmesinde kimyasal yapı, parçacık boyutu ve şekli ayrı ayrı birer parametredir.

Ayrıca dışarıdan uygulanacak manyetik alanın biyolojik dokulara zarar vermemesi için bir tolerans değeri vardır. Bu değer literatürde  $5 \times 10^9 \text{ A/m.s}$  olarak belirtilmiştir [5]. Bu nedenle düşük dış manyetik alanlar altında yüksek ısı üretebilen manyetik malzemeler geliştirilmesi önemlidir.

Nanomalzemelerin boyutlarının ısı üretim mekanizmasına doğrudan etkisi vardır. Aslında bu etkiler boyutlara bağlı olarak değişen manyetik özelliklerdir. Malzemenin manyetik özellikleri ise ısı üretim mekanizmalarını oluşturur. Bu mekanizmalar parçacığın manyetik momentlerinin hareketiyle, parçacıkların kendi hareketleriyle ve ya histerisis kayıplarıyla gerçekleşen ısı üretim mekanizmalarıdır [6].

Hipertermi uygulamaları için literatürde en çok kullanılan malzemeler ferritler (Metal- $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ve demir oksitlerdir. Bu malzemeler kararlı yapıları, yüksek doyum manyetizasyonu ve düşük koersiviteye sahip olmaları nedeniyle hipertermi uygulamaları için tercih edilmektedirler [7], [9]. Bu malzemeler, kritik bir parçacık büyüklüğünün altına düşürüldüklerinde süperparamanyetik (SPM) özellik göstermektedirler. Kalıcı mıknatıslanma göstermeyen bu malzemeler vücut içerisinde manyetik etkilerle aglomere olmayacaklarından güvenli şekilde kullanılabilirler. Parçacıkların



birbirleriyle etkileşimlerinden doğan birleşmelerin önüne geçmek adına SPM nanoparçacık kullanımının yanı sıra parçacıklar çoğunlukla çeşitli yüzey modifikasyonları ile fonksiyonelleştirilirler. Çoğu uygulamada bu işlem, parçacık birleşmelerinin önüne geçtiği gibi parçacıkları birer ajan olarak kullanılmasını sağlar [1]. Gaelle Bealle ve çalışma arkadaşları in vivo (canlı organizmada) olarak gerçekleştirdikleri çalışmada [63], lipozom yapıda sentezlenmiş manyetik parçacıkların (UML), polietilenglikol (PEG) kaplı ve kapsız halde doku içerisindeki özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmaya göre lipozom halde fonksiyonelleştirilmiş manyetik parçacıklar normal manyetik parçacıklara (MNP) göre daha çok hücre içine alınmışlardır. Fakat PEG kaplama hücrelerin fagositöz özelliklerini azaltarak hücre içine alımları azaltmıştır. Çalışmada parçacık boyutuna göre sentezlenen UML ve MNP parçacıkların SAR değerleri de incelenmiştir. Analizler UML parçacıklarının MNP parçacıklara göre daha yüksek SAR değerleri sunduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, 9 nm boyutundaki UML parçacıkların SAR değerleri (438 W/g) 7 nm' lik parçacıklara (164 W/g) göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. Bir başka in vivo çalışmada Fumiko Matsuoka ve ekibi [64], histerisis kayıpları ile ısı üreten manyetik parçacıklar kullanarak fareler üzerinde kontrollü deneyler yapmışlardır. Ekibin kullandığı manyetik malzeme ortalama 10 nm büyüklüğünde manyetit ( $Fe_3O_4$ ) olup bu malzemeyi katyonik lipozom şeklinde fonksiyonelleştirmişlerdir. Nanoparçacıkların tümörlü hücre içine alınımının kontrolünü, uygulanan AA manyetik alan sırasında hücrenin içinde ve dışında sıcaklıkları ölçerek sağlamışlardır. Ekip, hücre dışında herhangi bir sıcaklık artışı gözlemeyerek başarılı bir deney yapmışlardır. Bunun yanı sıra parçacıklarla yapılan hipertermi tedavisinde farelerdeki tümörlü dokunun hacminin 100 kat küçüldüğünü belirlemişlerdir.

Bahsi geçen çoğu manyetik malzeme manyetik özellikleri sebebiyle uygun olsa da sıcaklık kontrolü amacıyla, Curie sıcaklığının terapi sıcaklığına olabildiğince yakın olması gereklidir. Curie sıcaklığında malzemeler ferromanyetik yapıdan paramanyetik yapıya geçeceğinden AA alan

altında ısı üretimi duracaktır. Bir diğer deyişle Curie sıcaklığına ulaşan malzeme daha fazla ısınmayacak ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşecek doku zararlarını önleyecektir. Bu mekanizmaya oto-kontrol manyetik hipertermi adı verilmektedir.

Bu nedenle bu tez kapsamında oto-kontrol manyetik hipertermide kullanılabilecek MnB tabanlı nano yapıların hazırlanması ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için MnB alaşımının literatürde rapor edilen Curie sıcaklığı değeri öncelikle dikkate alınmalıdır (579 K) [42]. Uygulamanın gerçekleşebilmesi için Curie sıcaklığının, terapi sıcaklığına yakın olması gerekmektedir. Terapi sıcaklığı yukarıda açıklandığı üzere ısı üretim mekanizmasının durduğu sıcaklıktır. Bu sebeple yığın MnB alaşımının Curie sıcaklığının daha düşük sıcaklık değerlerine çekilmesi gerekmektedir. Curie sıcaklığının değişimi temel olarak spin-orbit etkileşiminin değişmesi sebebiyle gerçekleşmektedir [36]. Literatürde Curie sıcaklığının ( $T_c$ ) değiştirilmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur. Çalışmalarda uygulanan başlıca metotlar; ısı işlem uygulamak [58],[59], parçacık oksidasyon kinetiğini değiştirmek [60] veya malzemeye başka atomları eklemek (katkılamak) [61] gibidir. Bunlar arasında en etkili ve yaygın olarak kullanılan yapı içerisine farklı atomlar ekleme yoludur. Bu çalışmada Curie sıcaklığının değiştirilmesi yığın yapıya farklı atomlar ekleyerek yapılacaktır. Çalışma öncesinde yapılan denemeler Co atomunun MnB yapısına eklenmesiyle Curie sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara çekildiğini göstermiştir.

Curie sıcaklığı daha düşük değerlere çekildikten sonra parçacık boyutu değişiminin manyetik özellikler üzerindeki etkisi incelenecektir. Bunun için Curie sıcaklığı değiştirilmemiş MnB yapısı ve Curie sıcaklığı düşürülmüş MnBCo yapısı, mekanik öğütme yöntemiyle parçacık boyutu düşürülerek manyetik özellikleri irdelenecektir. Çalışmada nano boyuttaki örneklerin hipertermi uygulamalarına yatkınlığının araştırılması için manyeto-ısı karakterizasyonları yapılacaktır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Tüm Vücut Hipertermi**

Isı ile tedavi girişimi kayıtlarda ilk olarak 1800'lü yıllarda gerçekleşmiş [10] olsa da bilinen ilk çağdaş tüm vücut hipertermi William Coley'e aittir [13].

Her kanser lokalleşmiş değildir. Pek çok hasta yayılan kanser hücrelerine maruz kalır ya da kanser hücresi tohum aşamasındadır ve görülemiyordur. Bu gibi durumlara metastatik kanser denir [11]. Metastatik kanser tedavisinde tüm vücut hipertermi kullanılır. Hipertermi ile vücuda normal vücut sıcaklığından birkaç derece yüksek sıcaklık uygulanır. Bu uygulamada sıcak su battaniyeleri ya da termal odası gibi çeşitli teknikler uygulanır [12]. Tüm vücut tedavide vücuda zarar vermemek için bölgesel tedaviye göre daha düşük sıcaklıklar kullanılmasına rağmen vücuda verilen bu ısı kanser hücreleri ile savaşmada oldukça başarılıdır. Aynı zamanda tüm vücut hipertermi kanserle gelen ağrılara karşı bağışıklık sistemini aktive eder [11]. Bunların yanı sıra tüm vücut sıcaklığının arttırılması yine de çeşitli yan etkilere yol açabilmektedir.

### **2.2. Bölgesel Hipertermi**

Tüm vücut hiperterminin yan etkileri göz önüne alındığında bölgesel hiperterminin önemi ortaya çıkmıştır. Bölgesel hipertermi görülebilir tümör tedavisidir [11]. Bölgesel hipertermide vücudun bir bölümü yani bir organ bir uzuv ya da vücuttaki bir boşluk ısıtılır. Doğrudan kanser hücrelerini yok etme odaklı değildir. Bu yüzden genellikle kemoterapi veya radyasyon terapisi ile birleştirilir [14]. Radyo frekansında elektromanyetik dalga [15], mikrodalga [16], lazer [17], ultrasonik dalgalar [18] ve yakın kızılötesi ışın [19] başlıca olmak üzere kanserli doku tedavisinde pek çok bölgesel hipertermi uygulaması gerçekleştirilmiştir.

### **2.2.1. Manyetik Tohum Hipertermi**

Hipertermi tedavi yönteminde manyetik malzemelerin kullanılma fikriyle birlikte manyetik tohum hipertermi yöntemi ortaya çıkmıştır. Bu yöntem mikroskobik boyutta tümöre yönelik tedavi gerçekleştirdiğinden dolayı sağlıklı dokulara gelecek zararı azaltır. Isı profilinin iyi odaklanması ve derindeki dokulara uygulanabilirliği bu avantajlar arasındadır [12], [24]. Fakat mikrometre mertebesindeki manyetik malzemelerin vücuda yerleştirilmesi ve çıkarılması cerrahi operasyonu gerekli kılar.

### **2.2.2. Manyetik Nanoakışkan Hipertermi**

Manyetik nanoyapılar günümüzde manyetik bilgi depolama, biyosensör uygulamaları, ilaç taşıma ve hipertermi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [9], [25][29].

Hipertermi uygulamalarında kullanılmak istenen nanoyapılar vücuda nanoakışkan şeklinde uygulanır. Bu nedenle bu hipertermi türüne, manyetik nanoakışkan hipertermi adı verilir. Bu teknikte parçacıklar vücuda verilmeden önce çeşitli modifikasyon işlemlerinden geçer. Biyo uyumlu çeşitli malzemeler ile kaplanan nano parçacıklar, doku içerisinde ürettiği ısı ile yapılan tedavinin yanı sıra hedeflemeye ve görüntülemeye de kullanılarak çok fonksiyonlu hale getirilebilir [30].

Özellikle metal nanoparçacıkların çözücü içerisinde kararlı halde dağılmış olması, atmosfer ortamında oksitlenmemeleri parçacığa sentez sırasında veya sonrasında uygulanan işlemler ile sağlanır. Malzemenin bileşenlerine ve yüzey yüküne göre seçilecek olan organik bileşikler parçacıkları sararak onları kararlı hale getirir ve tekrar birleşmelerin önüne geçer. Bu sebeple bu bileşikler yüzey aktif madde olarak adlandırılır. Yüzey aktif malzemeler yüzey yüküne göre anyonik, katyonik veya noniyonik olarak seçilir [31].

Bu amaçla kullanılacak nanoparçacıkların sentezi için kimyasal ve fiziksel pek çok yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal sentez metotları arasında başlıca indirgenme ve ortak çöktürme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yollarla parçacıklar şekil olarak fiziksel yöntemlere kıyasla daha kontrollü

olmaktadır. Yöntemin diğer tekniklere göre bir diğer önemli avantajı ise parçacık boyut dağılımının daha kontrollü ve dar olmasıdır. Ancak bu yöntemlerde sentezlenen örnek miktarının az oluşu bir dezavantajdır. Fiziksel yöntemler ile nanoparçacık sentezi başlıca, buhar biriktirme, buharlaştırma, asal gaz yoğunlaştırma, püskürtme ve mekanik öğütme gibi yöntemler ile yapılır. Mekanik yöntemler, havan içerisine konan yığın malzemenin bilyeler aracılığı ile öğütülmesi esasına dayanır. Bu yöntemler, öğütücünün hareketine ve aynı zamanda malzemeye aktarılan enerjiye göre farklı isimler alır. Havan hareketi bir eksen etrafında dönen, titreşen veya çalkayan şekilde olabilir. Mekanik öğütme yöntemleri arasında en çok kullanılanı, laboratuvar uygulamalarına elverişli olması sebebiyle gezegensel tip öğütme yöntemidir ve bu çalışma kapsamında örnekler bu yöntem ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde havan bir eksen etrafında dönerken aynı zamanda kendi etrafında da dönmektedir. Öğütülecek malzemenin sertliğine göre yığın örneğe aktarılan enerji miktarı değişmekte ve buna bağlı olarak belirli oranlarda bilye malzeme oranı ve dönüş hızı belirlenmektedir. Sentezlenecek örnek için optimum koşullar belirlenirken öğütme ortamının da belirlenmesi örneğin boyut dağılımı için önem arz etmektedir [7].

Literatürde metal, metal oksit, ferrit ve alaşım yapılardan oluşmuş farklı tipte malzemelerin hem kimyasal hem de mekanik yöntemler ile nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Amacına uygun olarak seçilmiş Fe, Co, FeCo [32], SmCo [33], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7] gibi malzemeler yüzey aktif madde destekli mekanik öğütme yöntemlerle nano boyuta indirilmiş ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda öğütme süresinin ve ortamının parçacık üzerindeki etkileri incelenmiştir. Chakka ve ekibi, çalışmalarında öğütme süresinin parçacık şekline etkidiğini, öğütme süresinin artmasıyla morfolojinin çeşitlendiğini ve 25 saat gibi uzun sürelerde öğütülen SmCo<sub>5</sub> örneğinin nanoçubuk oluşumu eğilimi gösterdiğini belirtmişleridir. Nilly Akdoğan ve ekibi öğütme süresine bağlı olarak SmCo malzemelerin koersif özelliklerini incelemiştir. P. Burnham

ve arkadaşları ise hipertermi çalışmalarında sıkça rastlanan demir oksit nanoparçacıkları kuru ve ıslak öğütme yöntemleri ile hazırlayıp öğütme ortamının parçacıklar üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yüzey aktif maddenin yoğunluğuna bağlı olarak sentezlenen parçacıkların boyut dağılımına olan etkilerini açığa çıkartmıştır. Bu çalışmada aynı zamanda farklı boyutlardaki parçacıkların özgül emilim oranları (specific absorption rate - SAR) da incelenmiştir.

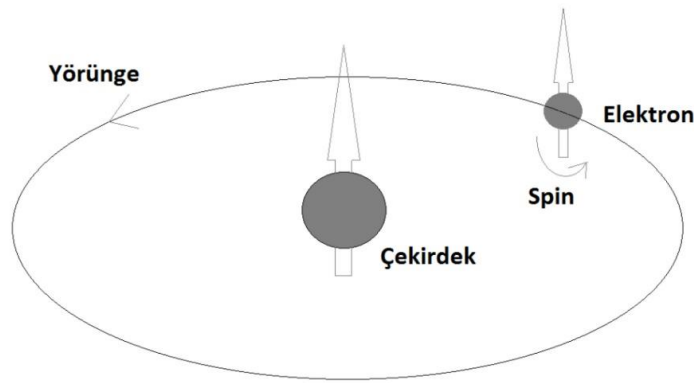
Manyetik nanoakışkanların hipertermi uygulamalarındaki verimlilikleri genellikle malzemelerin SAR değerleri incelenerek yorumlanmıştır. Malzemenin AA manyetik alan altında ürettiği ısının bir ölçüsü olan SAR değeri, manyetik malzemenin ısınma mekanizmalarına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Parçacıkların boyutlarına ve manyetik özelliklerine bağlı olarak değişen ısı üretme mekanizmalarını anlamak hipertermi uygulamalarının geliştirilmesi için büyük önem taşır. P. De La Presa ve arkadaşları  $Fe_2O_3$  nanoparçacıklarının manyetik alan altında malzemenin ürettiği ısı verimi hakkında çalışmalar yapmışlardır [34]. Çalışmada parçacıkların boyutlarına, konsantrasyonuna bağlı olarak ürettiği ısı yorumlanmıştır. Aynı zamanda Neel ve Brownian durulma zamanlarının ısı üretim mekanizmalarına etkisini incelemek adına kolloidal sıvının niteliğine bağlı olarak incelemeler yapılmıştır. Bir başka çalışmanın sahibi olan G. Vallejo-Fernandez ve arkadaşları manyetik nanoparçacıklardaki ısı üretim mekanizmasının parçacık boyutuna bağlı değişimini göstermişlerdir [35]. Kritik boyutun altında süperparamanyetik davranış sergileyen manyetik nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmalarının, Neel ve Brownian durulmaları kaynaklı olduğunu, kritik boyutun üstünde olanların histerisis kayıplarından kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir.

Parçacık boyutuna bağlı ısı üretim mekanizmaları veya SAR değerleri üzerine yapılan çalışmalarda, örneklerin çoğu kimyasal metotlarla hazırlanan parçacıklar olup; parçacıklar, boyutları kontrollü olarak sentezlenebilmektedir. Manyetik parçacıklardan oluşan kararlı kolloidal bir sıvı hazırlamak için parçacık boyutu yeterince küçük, boyut dağılımı

dar ve parçacıkların çözücü içerisinde kararlı durumda olması beklenir. Kimyasal metotlar kolloidal sıvıları oluşturmak için ideal yöntemler olsa da yüzey aktif madde destekli mekanik öğütme yöntemleriyle de yapılabilmektedir. Ayrıca MnB nano-alaşımı bilinen yöntemlerle kimyasal olarak sentezlenememektedir. Bu tez çalışmasında bu zorunluluktan doğan engeller aşılmaya çalışılacak ve MnB nanoalaşımı kararlı kolloidal bir sıvı olarak mekanik öğütme yöntemiyle hazırlanan parçacıklardan elde edilecektir.

### 2.3. Manyetizmanın Temelleri

Katı malzemelerde manyetik özelliklerin kaynağı elektronların yörüngesel hareketleri ve spinleridir (Şekil 2.1). Bir atomun manyetik momenti dış yörüngesindeki çiftlenmemiş elektronlarının manyetik momentlerinin vektörel olarak toplanmasıyla bulunur. Pauli dışarlama ilkesi gereği tam dolu orbitallerdeki zıt yönlü spinlerin manyetik momentleri toplamı sıfır olacağından çiftlenmiş elektronların toplam manyetik momente katkısı bulunmamaktadır. Bazı atom çekirdeklerinde sıfırdan farklı çekirdek spinlerinden kaynaklı olarak oluşan manyetik momentler vardır. Fakat bunlar elektronun manyetik momentine kıyasla çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.



Şekil 2.1 Elektronun yörüngesel ve spin hareketinin şematik gösterimi

Manyetik malzemenin birim hacimdeki net manyetik momenti manyetizasyon vektörü ( $M$ ) olarak tanımlanır. Manyetik alan şiddeti  $H$  ve

manyetizasyon vektörü  $M$  olan bir malzeme için manyetik akı yoğunluğu ( $B$ ) denklemi "Eşitlik 2.1." ile verilir.

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

Burada  $\mu_0$  serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir.

Bir malzemede uygulanan manyetik alan şiddeti başına malzemede oluşan mıknatıslanma ise manyetik duygunluk ( $\chi$ ) olarak adlandırılır.

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

Benzer bir ilişki manyetik akı yoğunluğu ve manyetik alan şiddeti arasında da vardır. Manyetik geçirgenlik ( $\mu$ ) olarak bilinen bu ifade, manyetik alan altındaki malzemenin mıknatıslanma özelliğinin derecesi ile ilgili olan bir niceliktir. Manyetik geçirgenlik ifadesi "Eşitlik 2.3." ile verilir.

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

"Eş. 2.1", "Eş. 2.2", "Eş. 2.3" ifadeleri kullanılarak  $\mu$  ve  $\mu_0$  arasındaki "Eşitlik 2.4." e ulaşılır.

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

#### **2.4. Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması**

Katılar kendilerini oluşturan atomların net manyetik momentleri (manyetik dipol) ve bu dipoller arasındaki etkileşimlere bağlı olarak farklı manyetik özellikler gösterirler. Manyetik momentlerin birbirlerinden bağımsız olması bununla beraber dış alana karşı bağımsız hareketleri paramanyetizma ve diamanyetizma olarak adlandırılır. Bununla beraber manyetik momentlerin uzun veya kısa mesafede "değiş-tokuş" etkileşimlerinden doğan birlikte hareketleri ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma olarak sınıflanmaktadır.



### 2.4.1. Diamanyetizma

Tüm yörüngeleri çiftlenmiş elektronlarla dolu olan yani tüm spinleri toplam manyetik momenti sıfır yapacak şekilde dizilmiş olan atomlara diamanyetik atom denir. Bu tarz atomları olan malzemeler diamanyetik malzemelerdir. Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında yörünge elektronları ivmelenerek Lenz kanunu gereği ters yönde bir manyetik moment indükler. Malzeme içerisinde sıcaklıktan bağımsız, uygulanan alana ters yönde doğan bu manyetik alan çok küçüktür. Ayrıca diamanyetik malzemelerin manyetik duyguluk değeri negatif ve sabit değerdedir.

### 2.4.2. Paramanyetizma

Net manyetik momentleri sıfırdan farklı olan çiftlenmemiş elektronların yarattığı, spinlerin dış manyetik alana ısı rastgelelikler nedeniyle birbirinden bağımsız şekilde cevap verdiği manyetik yapıdır. Paramanyetik malzemenin toplam net manyetik momenti ısı enerjisinin etkisiyle sıfırdır. Spinler dış manyetik alan altında kısmen ve alan ile aynı yönde yönelirler. Sıcaklık arttırıldığında spinlerin ısı enerji ile rastgele yönelimleri artar ve malzemenin manyetizasyon değerinde bir düşüş olur. Bu durum genel haliyle Curie-Weiss yasası ile açıklanabilir.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

“Eş. 2.5” te manyetik duyguluğun sıcaklık ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Eşitlikte Curie sabiti, “C” olarak ifade edilmiştir.

### 2.4.3. Ferromanyetizma

Katı içerisindeki atomların manyetik dipolleri birbirinden sonlu uzaklıklarda olduğundan ayrı ayrı tanımlanamazlar ve dalga fonksiyonlarının birlikte tanımlanması gerekir. Bu durumda manyetik dipoller arasında bir etkileşim ortaya çıkar. Bu etkileşimler ısı rastgeleliklerden daha büyükse manyetik dipoller bir dış alan altında ayrı ayrı değil birlikte hareket etme eğilimi gösterir. Bu durum oda sıcaklığında

malzemede kalıcı bir manyetizasyona sebep olur. Manyetik momentler, dış manyetik alan karşısında bir bütün olarak hareket eder ve alan ile aynı yönde yönelir. Birbirlerine bağıymışçasına hareket eden manyetik momentler sıcaklığın artışıyla beraber ısıl rasgeleliklerin üstün gelmesi sonucu rastgele hareket etmeye başlarlar. Bu noktada malzeme paramanyetik davranışın aynısını sergiler. Malzemenin paramanyetik davranış sergilemeye başladığı kritik sıcaklığa Curie sıcaklığı denir. Ferromanyetik davranış Curie-Weiss yasası ile "Eş. 2.6" daki gibi açıklanır.

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (2.6)$$

Eşitlikteki  $T_c$  Curie sıcaklığını ifade eder. Bu tip malzemelerde manyetik duymunluk paramanyetik malzemelere göre çok daha büyüktür. Curie-Weiss yasasına göre Curie sıcaklığına yakın noktalarda manyetik duymunluk azalmaya başlar ve kritik sıcaklığa gelindiğinde manyetik duymunluk dramatik şekilde düşmüş olur.

#### **2.4.4. Antiferromanyetizma**

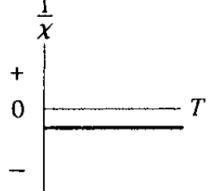
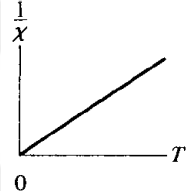
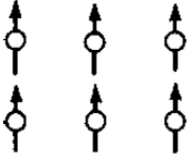
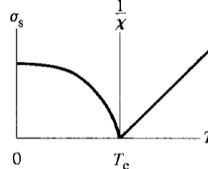
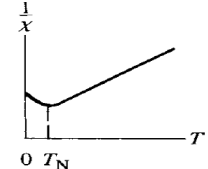
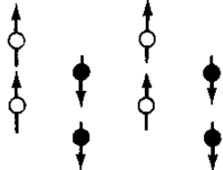
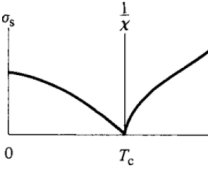
Net manyetik momente sahip olan atomların ferromanyetizmadakine benzer olarak birbirleriyle olan "değiş-tokuş" etkileşimleri sonucu paralel olarak dizilmesi sonucu ortaya çıkan bir davranıştır. Fakat ferromanyetizmadan temel olarak farkı manyetik momentlerin aynı yönlü değil zıt yönlü dizilmeleridir. Bunun sonucu olarak malzeme bir dış manyetik alan altında olsa dahi manyetik alan vektörü sıfır olacaktır. Antiferromanyetizmada da Curie sıcaklığına benzer şekilde kritik bir nokta olan, ısıl enerjinin manyetik momentler arasındaki etkileşimleri yendiği ve malzemenin bu sıcaklık noktasından sonra paramanyetik malzeme gibi davrandığı bir sıcaklık değeri vardır. Bu sıcaklık değeri Neel sıcaklığı olarak bilinir. Malzemenin manyetik duymunluk değeri Neel sıcaklığının altında sıcaklık değeri arttıkça artar. Neel sıcaklığından sonra duymunluk, Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde azalır.

#### **2.4.5. Ferrimanyetizma**

Antiferromangetizmadaki gibi manyetik momentlerin birbirine zıt şekilde dizildiği manyetizma türüdür. Fakat antiferromanyetizmadan farklı olarak karşılıklı dizilen manyetik momentlerin farklı büyüklüklerinin olması ferrimanyetik malzemelerin kalıcı manyetizasyon değerleri olmasına sebep olur. Ferrimanyetik malzemelerde de tıpkı ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi paramanyetik davranışın başladığı bir kritik Curie noktası vardır.



Çizelge 2.1 Manyetik malzemelerin sınıflandırılması [36].

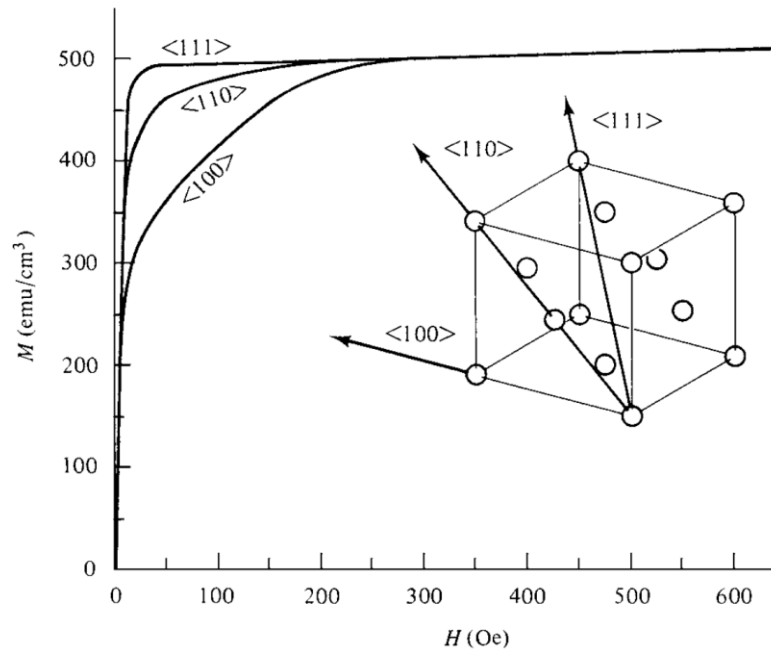
| Manyetizma Türü     | Manyetik Düzen                                                                      | Manyetik Duygunluk ve Sıcaklıkla Değişimi                                                                                                       |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Diamanyetizma       |    | Küçük ve negatif; $-10^{-6}$ ile $-10^{-5}$ mertebesinde<br> |
| Paramanyetizma      |    | Küçük ve pozitif; $10^{-5}$ ile $10^{-3}$ mertebesinde<br>  |
| Ferromanyetizma     |  | Büyük ve pozitif; uygulanan alana göre değişken<br>        |
| Antiferromanyetizma |  | Küçük ve pozitif; $10^{-5}$ ile $10^{-3}$ mertebesinde<br> |
| Ferrimanyetizma     |  | Büyük ve pozitif; uygulanan alana göre değişken<br>        |

## 2.5. Manyetik Anizotropi

Manyetik davranışın yöne bağımlı olarak değişmesine manyetik anizotropi denir. Kristalografik eksenlerde belirli bir yönü kolay eksen olan örneğin manyetizasyonu hiçbir dış manyetik alan olmadığında o yöne yönelmeyi tercih edecektir. Manyetizasyonu başka bir yöne çevirmek için gerekli olan enerjiye ise anizotropi enerjisi denir.

Malzemenin içsel özellikleri manyetik anizotropinin asıl kaynağı olsa da bunun yanı sıra malzemenin şekli, yüzey özellikleri ve boyutları farklı anizotropi çeşitlerini doğurmaktadır.

Manyetokristal (Kristal) Anizotropi – Bu anizotropi çeşidinin kaynağı spin-yörünge etkileşimidir. Kristal örgüye sıkıca bağlı olan elektron yörünge açısal momentumunun, spin açısal momentumu ile çiftlenimi söz konusudur. Bu durum elektron spininin de kristal simetrisi etkisi altında kalmasına sebep olur. Bu şekilde manyetizasyonu oluşturan elektronun manyetik momenti bir eksenle manyetik alanla daha kolay paralel olurken bir diğer eksenle çok daha zor paralel olmaktadır.



Şekil 2.2 Fcc yapıya sahip Ni tek kristalinin M-H eğrisi [36]

Şekil 2.2' ye göre; nikel tek kristali doyum manyetizasyonu değerine,  $\langle 100 \rangle$  yönünde uygulanan nispeten yüksek manyetik alan değerinde ulaşırken,  $\langle 111 \rangle$  yönünde uygulanan daha düşük bir manyetik alan değeri kristali doyum manyetizasyonu değerine ulaştırabilmektedir. Bu durumda  $\langle 111 \rangle$  eksenini kolay eksen adını almaktadır.

Şekil Anizotropisi – Manyetik malzeme yüzeyinde manyetostatik enerjiyi düzenleyen manyetik kutuplar veya yükler bulunur. Bu yükler manyetostatik enerjinin minimum olma eğiliminden kaynaklı olarak malzemenin manyetizasyon yönüne zıt yönlü bir manyetik alan kaynağı yaratırlar. Bu şekilde örneğin net manyetik alanı manyetik yükler sayesinde minimum olur. Örneğin silindir çubuk şeklindeki bir malzemenin manyetizasyon yönü uzun eksen boyunca yönlendiyse kolay eksen de bu eksen ile aynı yöndedir.

Yüzey Anizotropisi – Bir malzemenin yüzeyinde bulunan atomların iç atomlara kıyasla komşu atom sayıları daha azdır. Bu durum malzeme içerisindeki simetrinin yüzeyine kıyasla daha düzgün olmasını doğurur. Bunların da sonucu olarak yüzeydeki değiş-tokuş etkileşimleri bozulur ve buradaki manyetik momentler rastgele yönlenir. Parçacık boyutu azaldıkça yüzeyin hacme olan oranı arttığından yüzey etkileri artar. Malzeme boyutu küçüldükçe doyum manyetizasyonunun değerinin azalması, yüzey anizotropisinin toplam anizotropiye olan katkısından kaynaklanır.

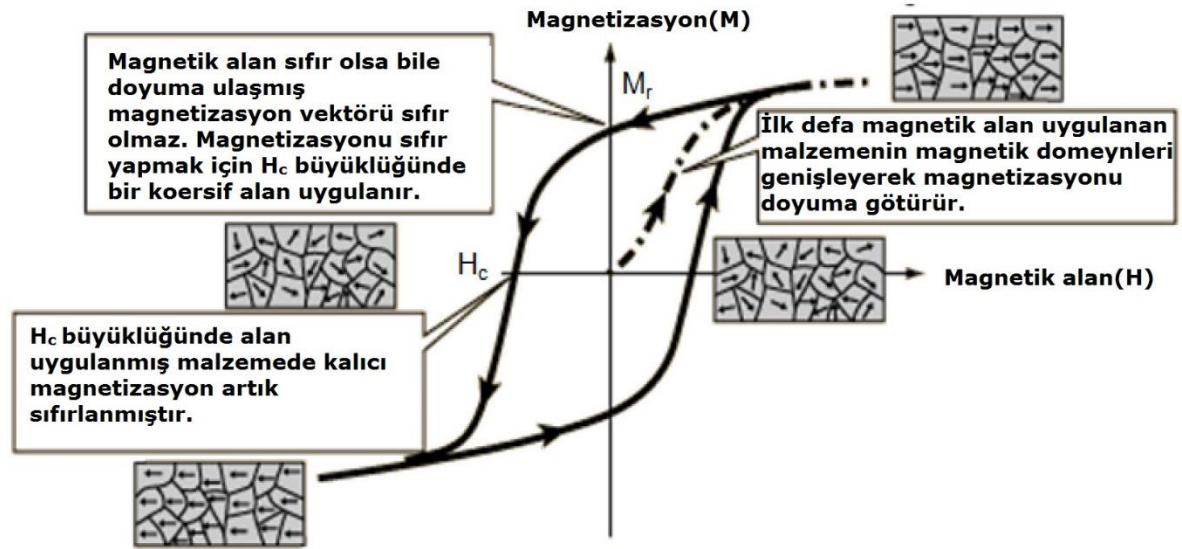
## **2.6. Manyetik Domain ve Domain Duvarları**

Curie sıcaklığının altında, ferromanyetik malzemelerde makroskobik boyutta küçük hacimli bölgeler vardır. Bu bölgeler içerisindeki manyetik momentler birbirlerine paralel ve aynı yönlüdür. Makroskobik boyuttaki bu bölgelere manyetik domainler denir. Bir domainin, farklı yönde manyetik momentleri olan bir başka komşu domain ile aralarındaki sınır domain duvarı olarak adlandırılır. Domain duvarları, bir domaindeki

manyetik momentlerin adım adım diğer domaindeki manyetik momentler ile aynı yönde yöneldiği bölgelerdir.

### 2.6.1. Çok Domainli Yapılar

Dış manyetik alan olmadığında ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerin manyetizasyonu sıfırdır. Bir alan uygulandığında ise net manyetizasyon değerleri artarak bir doyum değerine ulaşır. Dışardan uygulanan alan kaldırıldığında ise malzeme önceki manyetik davranışına geri dönmez. Artık malzeme üzerinde kalıcı bir manyetizasyon ( $M_r$ ) vardır. Malzeme üzerindeki kalıcı manyetizasyonu kaldırmak için  $H_c$  büyüklüğüne sahip bir "koersif" alan uygulamak gerekir. Malzemenin bu davranışı histerisis eğrisi denilen manyetik alana karşı manyetizasyon verileri ile elde edilen grafikten yorumlanır (Şekil 2.3).



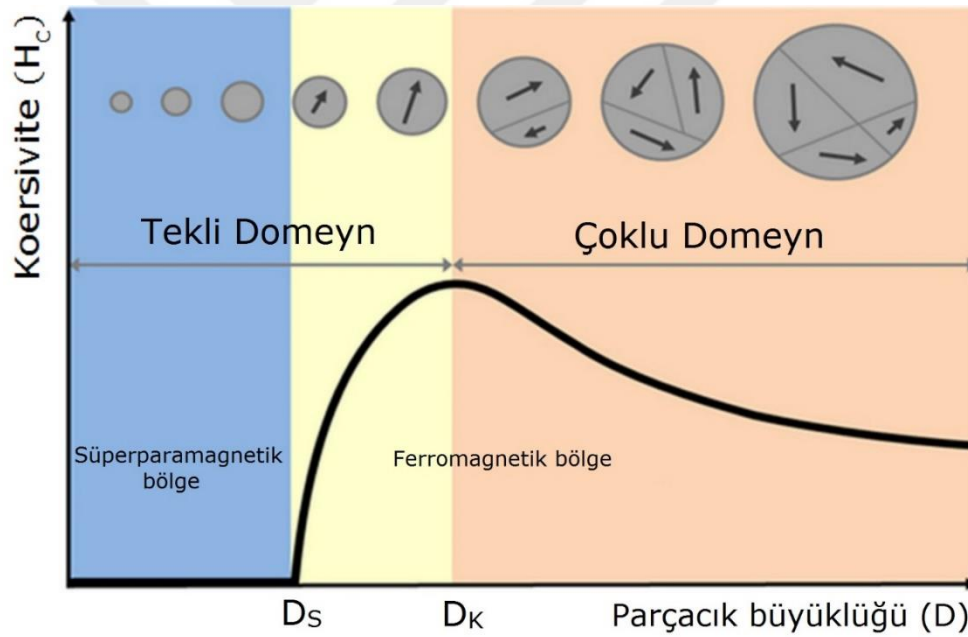
Şekil 2.3 Histerisis eğrisi

Malzemenin bu davranışı domain denilen aynı yöne dönmüş manyetik momentlerin hareketleri ile açıklanır [37]. Bir dış manyetik alan varlığında domaindeki manyetik moment vektörlerin büyüklükleri artmaz. Bu durumda manyetik "domain duvarları" sınırlardaki manyetik momentlerin de alan ile aynı yönde dönmesiyle beraber genişler. Dış manyetik alan yeterince büyük olduğunda, alan ile aynı yöne dönmüş manyetik domain

sınırları maksimum büyüklüğüne ulaşarak malzemeyi doyum manyetizasyon değerine götürür.

### 2.6.2. Tek Domainli Yapılar

Çoklu domain yapısı birbirleriyle sürekli yarış halinde olan enerjilerin oluşturduğu bir durumdur. Malzeme içerisinde değiş-tokuş enerjisinin domain duvarlarını genişletme eğilimine karşılık manyetostatik enerjinin bu duvarları sınırlayarak oluşturma eğilimi sonuç olarak çoklu domain yapısını ortaya çıkarır. Parçacık büyüklüğünün kritik değerin (yaklaşık 100nm) altına düşmesi durumunda domain duvarlarının oluşması için gerekli enerji miktarı manyetostatik enerjideki azalmadan daha büyük olmaya başlar. Böylece manyetik yapı çoklu domain yerine tekli domain oluşumunda kalmayı tercih eder [38].



Şekil 2.4 Parçacık boyutuna göre domain yapısının değişimi ve manyetik davranışlar [39]

Yapı tek domainli davranış sergilemeye başladığında tüm manyetik momentler aynı yönde yönelir. Bir dış manyetik alan varlığında ise manyetik momentler bir bütün olarak hareket eder. Parçacığın kendisi büyük bir manyetik moment gibi davrandığından dış alan yokluğunda bile parçacık manyetizasyonu doyum değerine yakındır. Bu durumda koersivite yüksek, histerisis eğrisi genişlemiş bir hal alır. Parçacık



büyüklüğü daha da küçültüldüğünde (yaklaşık 50nm) koersivite ortadan kalkar ve manyetik davranış paramanyetizmaya benzer (Şekil 2.4). Fakat paramanyetik malzemelerin doyum manyetizasyonu değerinden daha yüksek değerler görülür. Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemelerde görülen bu olay süperparamanyetik davranış olarak adlandırılır [40].

## 2.7. Süperparamanyetizma

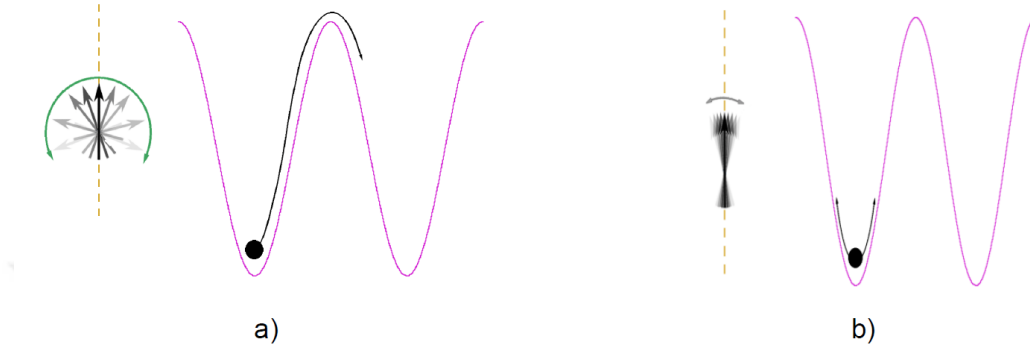
Düşük boyutlu yapılara özgü olan süperparamanyetizma, ısı enerjisinin manyetik enerjiden daha büyük olduğu durumlar için geçerli bir davranıştır. Ferro ve ferrimanyetik nanoparçacıklarda manyetik momentler ısı enerjileri sebebiyle rastgele salınım yaparlar. Bu sebeple dış manyetik alan olmadığı durumlarda manyetizasyon sıfırdır. Dışarıdan bir alan uygulandığında ise manyetik momentler alan doğrultusunda yönelerek manyetizasyonu artırır ve yeteri kadar büyük bir alan varlığında doyuma ulaşmış olur. Dışarıdan uygulanan alan kaldırıldığında, ısı enerjisinin manyetik momentleri rastgele düzenlemesiyle manyetizasyon tekrar sıfır olur.

Süperparamanyetik davranış malzemenin manyetik anizotropi özelliği ile ilişkilidir. Manyetik momentler kolay eksen adı verilen eksen ile aynı yönde yönelmeyi tercih ederler. Manyetik momenti kolay eksenenden başka bir yöne yöneltmek için gerekli enerji ise manyetik anizotropi enerjisi olarak adlandırılır. Bu durumda manyetik momentler kolay eksen ile aynı yönde olduğunda manyetik anizotropi enerjisi minimum olmaktadır. Tek domainli, birbirleriyle etkileşim içinde olmayan küresel nanoparçacıklar için manyetik anizotropi enerjisi "Eş. 2.7" ile ifade edilir [41].

$$E_A = KV\sin^2 \theta \quad (2.7)$$

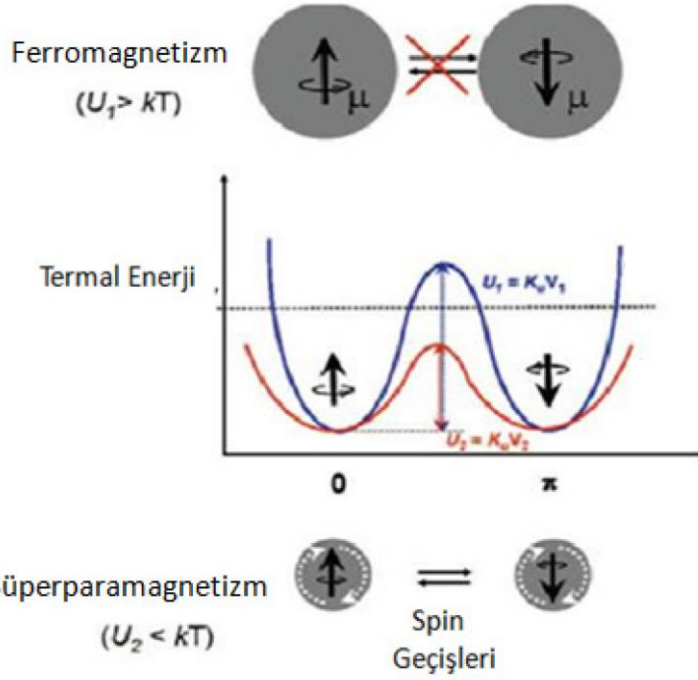
Malzemeye özgü olan K anizotropi sabitini, V parçacık hacmini,  $\theta$  kolay eksen ile manyetizasyon vektörü arasındaki açıyı,  $E_A$  ise enerji bariyerini vermektedir.  $\theta = 0$  ve  $\theta = 180$  olduğu durumlarda manyetizasyon vektörü kolay eksen ile aynı yönde yöneldiğinden manyetik anizotropi enerjisi minimum olur. Dolayısıyla manyetizasyon vektörü bu iki açı değerinde

yönelmeyi tercih edecektir. Isıl enerji ( $k_B T$ ) bu enerji bariyeri ile aynı mertebelerde olduğunda manyetizasyon vektörünün yön değiştirme olasılığı da artmaya başlar (Şekil 2.5.a). Enerji bariyerinin ısıl enerjiden daha yüksek olduğu durumlarda ise manyetik moment bir diğer kolay eksene yönelemeyecek yani bloklanacaktır (Şekil 2.5.b).



Şekil 2.5 Manyetik momentlerin a) bloklanma sıcaklığının üstünde b) bloklanma sıcaklığının altında davranışı

Isıl enerjinin manyetik anizotropi enerjisinden daha düşük olduğu sınır değerine bloklanma sıcaklığı denir ve bu sıcaklığın altında manyetik moment bulunduğu kolay eksen etrafında salınım yapacaktır. Bu durumun şematik olarak özeti Şekil 2.6' da verilmektedir.



Şekil 2.6 Parçacık boyutuna bağlı manyetik anizotropi enerji grafiği

Şekil 2.6 grafiğinde ısı enerjisiyle ilişkili olarak manyetik momentin hareketi yanı sıra parçacık boyutuna bağlı olarak spin geçişleri de tanımlanmıştır. Parçacık hacminin büyük olduğu durumda ısı enerjisi manyetik anizotropi enerjisini aşmayarak spin geçişlerine izin vermemektedir. Bu durumda parçacık ferromanyetik davranış sergilemektedir.

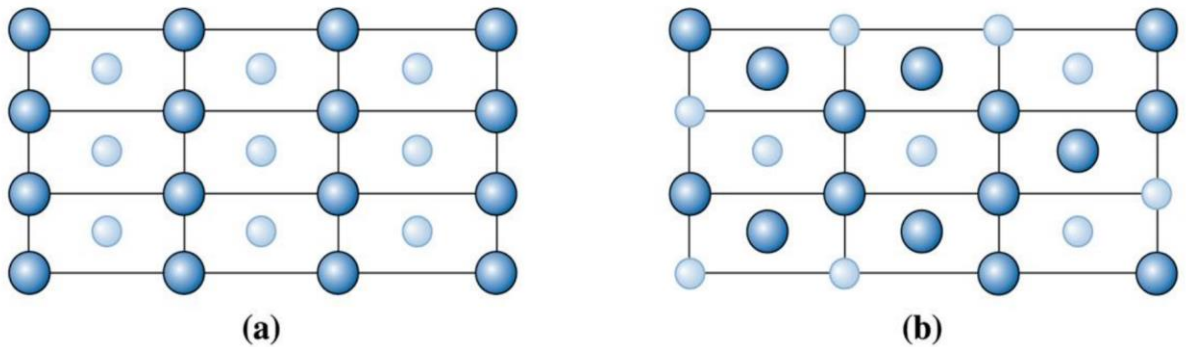
## 2.8. Alaşımlar

Alaşımlar en az bir metal elementi olmak koşuluyla bir başka metal veya ametal arasında gözlenen katı karışımlardır. Karışım sonucu ortaya çıkan malzeme metal özelliktedir ve bu karışım alaşımı oluşturan malzemelerin özelliklerinden farklı özellikler gösterir. Bir araya gelen elementlerin homojen karışması alaşımın tek fazdan oluştuğunu gösterirken, birbiri içinde homojen dağılmamış yapılar farklı fazların ortaya çıkmasına sebep olur. Yapı içindeki elementlerin özellikleri alaşımın özelliklerini doğrudan etkilediği gibi miktar da önemli bir parametredir. Birbiri içinde çözünen elementlerin miktarları yeni fazların ortaya çıkmasına sebep olabilir. Bu şekilde elementler ve kütleleri kontrol edilerek ortaya çıkan yeni yapılar özellikleri sebebiyle çoğu zaman mühendislik uygulamalarında tercih

edilen malzemeler olabilmektedir. Alaşımların saf malzemelere göre farklı kılan bir diğer özellik ise aynı çözeltilerde olduğu gibi tek bir noktada erimiyor veya katılaşmıyor olmalarıdır. Bu özellik, alaşım içinde fazların kontrollü olarak oluşturulmasına olanak sağlar. Farklı fazlar, farklı fiziksel özellikler gösterebilir.

Alaşımlar bir malzemenin atomlarının diğer malzemenin kristal örgüsü içerisine nasıl yerleştiğine bağlı olarak farklı isimler alırlar. Bu durum basit olarak bir elemente ait birim hücre içine girecek bir diğer atomun hücre içinde nerede konumlandığı ile ilgilidir. Yapıya dağılacak atomun çapına bağlı olarak hücre içindeki boşluklar veya atomlar arasına sıkışma miktarı değişir. Bunu tamamen örgü enerjisi belirler.

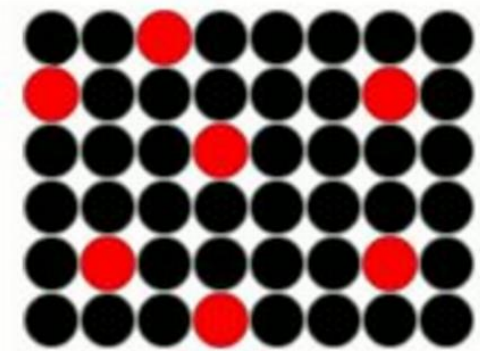
Yüksek sıcaklıklarda sıvı olarak karışmış atomlar enerjilerini kaybederken örgü içerisinde özel noktalara yerleşmek için yeterli zamanı bulduklarında düzenli yapılar oluşturabilmektedirler. Aksi durumda atomlar gelişigüzel dağılarak düzensiz yapılar meydana getirirler. Şekil 2.7' de bu iki yapı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.7 Düzenli yapı a) ve düzensiz yapı b)

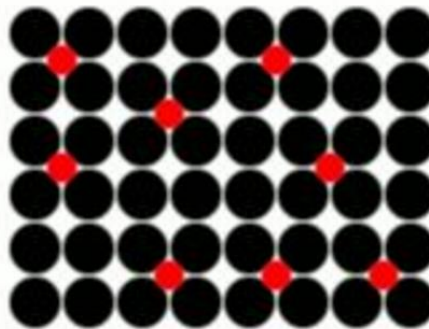
Alaşımlar birbirleri içerisinde karışırken atom çapları da önemli bir parametredir. Birbirine yakın atom çapına sahip atomlar örgü içerisinde ancak birbirlerinin konumlarına oturabilir. Bu tip alaşımların oluşması için bir diğer şart atomların kristal yapılarının da benzer olmasıdır. Örnek olarak nikel ve bakır atomları alaşım oluşturduğunda, nikel atomları bakırın yüzey merkezli kübik yapısını bozmadan örgü içerisinde nikel atomlarının yerlerine oturur. Bu tip alaşımlar yeralan (substitutional)

alaşımlar olarak adlandırılır. Şekil 2.8 yeralan alaşımları şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.8 Yeralan alaşım şematik gösterimi. Ana metal siyah, çözünen atomlar kırmızı olarak gösterilmiştir

Çapları birbirinden farklı olan atomlarda çözünme şekli de farklı olur. Yapı içerisinde çözücü olarak bulunan atomun çapı çözünen yapı atomlarına göre daha küçük olduğunda, çözünen atom kristal örgü içerisinde mevcut atomların arasına sıkışarak yer bulur. Bu tip alaşımlar ancak çözünen atomların çaplarının yeteri kadar küçük olması durumunda gerçekleşir. Arayer (interstitial) alaşımı olarak adlandırılan bu tip alaşımların oluşması için genellikle küçük çaplı atomlar, örnek olarak hidrojen, oksijen, nitrojen, karbon ve boron gibi atomlar kullanılır. Arayer alaşımının şematik olarak gösterimi Şekil 2.9’ da verilmiştir.



Şekil 2.9 Arayer alaşımı şematik gösterimi. Ana metal siyah, çözünen atomlar kırmızı olarak gösterilmiştir

Alaşım sistemlerinde atomlar birbirleri içerisinde çözünürken faz değişikliklerine uğrayarak farklı yapıları meydana getirir. Bu dönüşümler olurken alaşımın sıcaklığı, yapı içerisindeki elementlerin yüzde oranları ve

basınç gibi etkenlere bağılı olarak denge durumları değişir. Denge durumları olarak adlandırılan bu reaksiyonlar atomların birbirleri içerisinde hangi fazlarda ne kadar özündüklerine göre isimlendirilirler. İki bileşenli alaşım sistemlerinde denge halleri kısaca řu şekilde sıralanabilir;

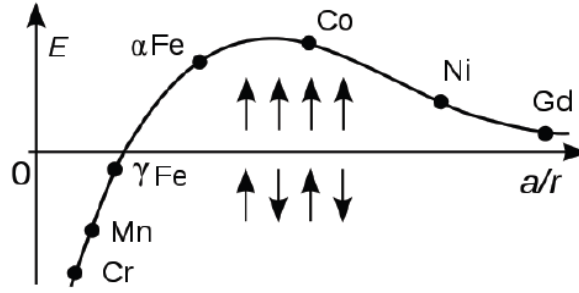
- Sıvı fazda birbirleri içerisinde her oranda veya tamamen çözünen alaşımlar. Bu alaşımlar da kendi içinde řu şekilde ayrılır;
  - ❖ Katı fazda her oranda çözünen alaşımlar
  - ❖ Katı fazda çözünemeyen alaşımlar; ötektik dönüşüm
  - ❖ Katı fazda kısmen çözünen alaşımlar
  - ❖ Ara faz içeren alaşımlar
  - ❖ Peritektik dönüşüm içeren alaşımlar
- Sıvı fazda birbirleri içerisinde kısmen çözünen alaşımlar; monotektik dönüşüm.
- Sıvı ve katı fazda birbirleri içerisinde hiç çözünmeyen alaşımlar.
- Katı hal dönüşümleri. Bu alaşımlar ise kendi içinde;
  - ❖ Allotropik dönüşüm
  - ❖ Düzenli-düzensiz dönüşüm
  - ❖ Ötektoid dönüşüm
  - ❖ Peritektoid dönüşüm

olarak ayrılırlar.

Bu dönüşümlerin her biri alaşım konusunun ayrı ayrı önemli bir başlığı olup ayrıntıları bu tez kapsamında incelenmeyecektir.

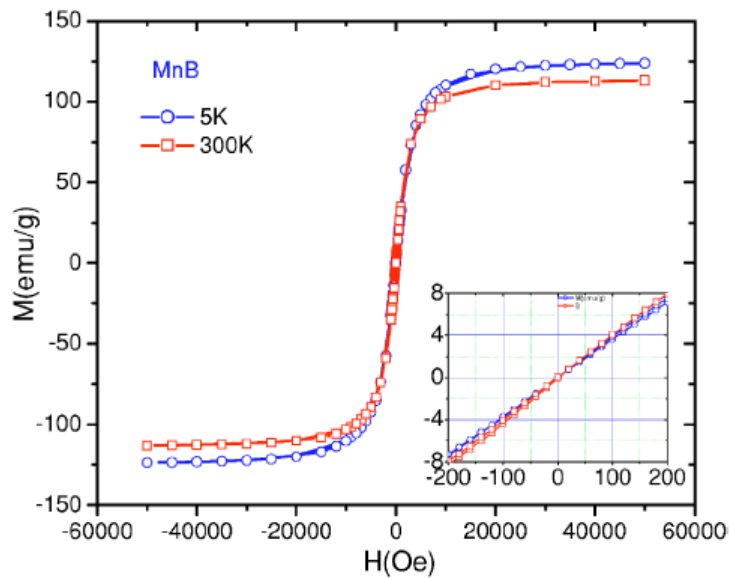
### **2.8.1. MnB Alaşım Yapısı**

Oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösteren 3d geçiş elementlerinden olan demir (Fe), nikel (Ni) ve kobaltın (Co) tersine mangan (Mn), antiferromanyetik özellik göstermektedir. Ayrıca atomik manyetik momenti bu üç elementten daha yüksektir. Bunun temel nedeni, Mn atomları arası mesafenin değişmesinden kaynaklı olarak değiş-tokuş integralinin negatif değer almasıdır.



Şekil 2.10 Bethe-Slater eğrisi

Mn atomları arasındaki mesafenin uygun şekilde arttırılmasıyla bu enerji değerinin pozitif değer alması öngörülür [42]. Bethe-Slater eğrisinden (Şekil 2.10) de anlaşıldığı üzere Mn atomları arasındaki mesafe arttırılarak spinlerin zıt yönelimden aynı yönetime geçmesi sağlanabilir. Bu şekilde manganın oda sıcaklığında yüksek mıknatıslanma değerine sahip olması ve ferromanyetik özellik kazanması beklenir. Mn atomlarının arasındaki mesafeyi arttırmak ve dolayısıyla malzemeye ferromanyetik özellik kazandırmak için yapıya bor (B) elementi dahil edilerek manganbor (MnB) alaşımı elde edilebilir. MnB alaşımı, bor atomunun mangan atomuna göre çapı kıyaslandığında arayer alaşımı olduğu söylenebilir. Bu alaşımlama ile antiferromanyetik özellik gösteren Mn elementi yüksek doyum manyetizasyonu değerine (113 emu/g) (Şekil 2.11) sahip MnB yapısına dönüşmüş olur [42].

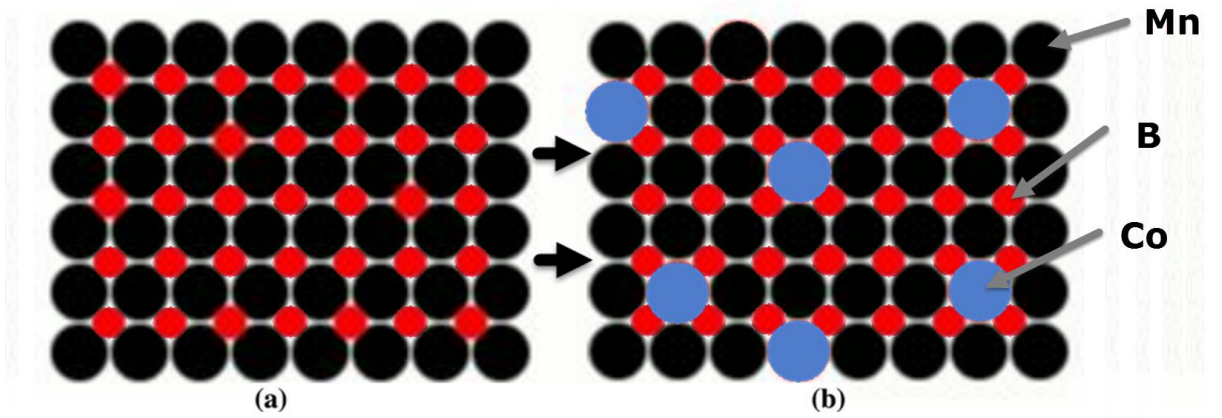


Şekil 2.11 MnB histerisis eğrisi[42]

### 2.8.2. MnBCo Alaşım Yapısı

Mangan-bor-kobalt üçlü alaşım sistemi mangan-bor yapısındaki Mn atomları yerine oturmuş Co atomları olarak öngörölmüştür. Co atomu yapıya değiş tokuş etkileşimlerini zayıflatması ve Curie sıcaklığını düşürmesi amacıyla eklenmiştir.

Mn ve Co ortorombik kristal yapıya sahiptir. Atom çapları da birbirine çok yakın olan bu iki elementin oluşturdukları sistem yeralan alaşım sistemini oluşturur. Bu sistemde Co elementinin katkılama yüzdesi arttıkça yapı kobalt-bor yapısının fiziksel ve manyetik özelliklerini gösterecektir. Ayrıca mangan-bor alaşımının manyetizasyon değerinin Co atomlarının yapı içerisindeki yüzdesi arttıkça düşeceği, Co atomunun bohr magneton ( $\mu_B$ ) değerinin manganinkine göre  $2 \mu_B$  az oluşuyla öngörölebilir. şekil 2.12' de mangan-bor-kobalt sisteminde Co atomlarının Mn atomları yerine oturuşu şematik olarak gösterilmiştir.



şekil 2.12 Mangan-bor-kobalt alaşım sistemi şematik gösterimi. a) Mangan-bor alaşım sistemi b) Mangan-bor-kobalt alaşım sistemi

Oluşan yapı içerisinde kristal örgüde Mn atomları yerine Co atomlarının yerleşmesi ile birlikte bazı bölgeler Mn ile alaşım yapan bor bölgeleri olurken bazı bölgeler ise Co ile alaşım yapan bor bölgeleri olacaktır. Buna bağlı olarak Mn zengin bölge ve Co zengin bölge olarak birden fazla fazda yapı oluşacağı beklenmektedir.



## 2.9. Manyetik Nanoakışkanların Durulma (Relaksasyon) Mekanizmaları ile Isı Üretimi

Süperparamanyetik malzemelere bir dış alan uygulandığında parçacık içerisindeki spinler bir arada tek bir dev spin gibi dönebilir ya da parçacıkların kendileri dönebilir. Her iki durumda da parçacığın ürettiği ısı uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne ve frekansına bağlı olarak değiştiği gibi parçacığın fiziksel özelliklerine de önemli ölçüde bağlıdır. Örneğin parçacık boyutunun arttırılması veya parçacığın anizotropi sabitinin büyük olması, manyetik alan altında yönelmeye çalışan spinlerin örgüye sıkı sıkıya bağlı oluşundan kaynaklı olarak parçacığın bütün olarak hareket etmesine sebep olur. Bu hareketten sorumlu olay, Brownian durulma zamanı olarak bilinir. Anizotropi sabitinin küçük olduğu durumlarda parçacığın spinlerinin dönmesi sonucu açığa çıkan ısının kaynağı ise Neel durulma zamanıdır [34]. Manyetik parçacığın durulma zamanı Neel ve Brownian durulma zamanlarının ( $\tau_N$  ve  $\tau_B$ ) etkin değerleri alınarak hesaplanır.

Bir sistemin iç enerjisi termodinamiğin birinci yasasından bilindiği üzere “Eş. 2.8” deki gibidir.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.8)$$

Burada Q sisteme giren enerjinin ölçüsü iken W sistem üzerinde yapılan iştir. Eğer sistem adiyabatik bir sistem ise  $\delta Q = 0$  olur. Sistem üzerinde iş yapan nicelik manyetik kuvvetler olduğuna göre denklem  $\delta W = H \cdot dB$  halini alır. Bu durumda bu sistemin iç enerjisi “Eş. 2.9” daki gibi ifade edilir.

$$dU = H \cdot dB \quad (2.9)$$

Manyetik alan şiddeti ve manyetik indüksiyon arasındaki ilişki  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$  olduğu bilindiğine göre ve “Eş. 2.9” kısmi integral olarak yazıldığında “Eş. 2.10” a ulaşılabilir. “Eş. 2.10” sistemin iç enerjisindeki değişimi ifade eder.

$$\Delta U = - \mu_0 \oint \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (2.10)$$

Burada  $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$  (Hm<sup>-1</sup>) değeri serbest uzayın manyetik geçirgenliğini ifade eder.

Manyetik alanın zamanla değişiyor olması, manyetik duygunluğun faz bileşeni  $\chi'$  ve faz dışı bileşeni  $\chi''$  ile ifade edilmesi gerekliliğini doğurur [35]. Bu durumda manyetik duygunluk  $\chi = \chi' - i\chi''$  olarak yazılır. Aynı şekilde manyetizasyon ve uygulanan manyetik alan ifadesinin gerçek kısmı "Eş. 2.11" ve "Eş. 2.12" deki gibi ifade edilir.

$$M(t)=Re\{\chi H_0 e^{i\omega t}\}= H_0(\chi' \cos(\omega t)+ \chi'' \sin(\omega t)) \quad (2.11)$$

$$H(t)= Re\{H_0 e^{i\omega t}\}=H_0 \cos(\omega t) \quad (2.12)$$

"Eş. 2.11" ve "Eş. 2.12" ifadeleri "Eş. 2.10" denkleminde yerine yazıldığında yeni denklem "Eş. 2.13" gibi olur.

$$\Delta U=2 \mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) dt \quad (2.13)$$

"Eş. 2.13" integralinden çıkan sonucun frekans ( $f=\omega/2\pi$ ) ile çarpımı sonucu süperparamanyetik nanoparçacıklar tarafından yayılan güç ifadesine ulaşılır (Eş. 2.14) [43].

$$P=\pi \mu_0 f H_0^2 \chi'' \quad (2.14)$$

"Eş 2.14" göstermektedir ki manyetik nanoparçacıklardan yayılan güç ifadesi frekans ile doğru orantılı, manyetik şiddetin ise karesi ile doğru orantılıdır. Literatürde manyetik alan şiddeti ve frekans değerlerinin çarpımı biyolojik sınırlamalardan ötürü  $H_0 f < 5 \times 10^9$  A/m.s olarak belirlenmiştir [5]. Güç ifadesi bu sınırlama gereği, uygulanan manyetik alan frekansı belli değerlerde sabit tutulup bir diğer değişken olan manyetik duygunluğun faz dışı bileşeni ( $\chi''$ ) ile kontrol edilebilir.

### 2.9.1. AA Manyetik Alan Altında Manyetik Duygunluk

Durgun bir nanoakışkan malzemenin manyetik duygunluğunun kompleks formu "Eş. 2.15" deki gibi olur [43]. Denklemden;  $\chi_0$  denge manyetik

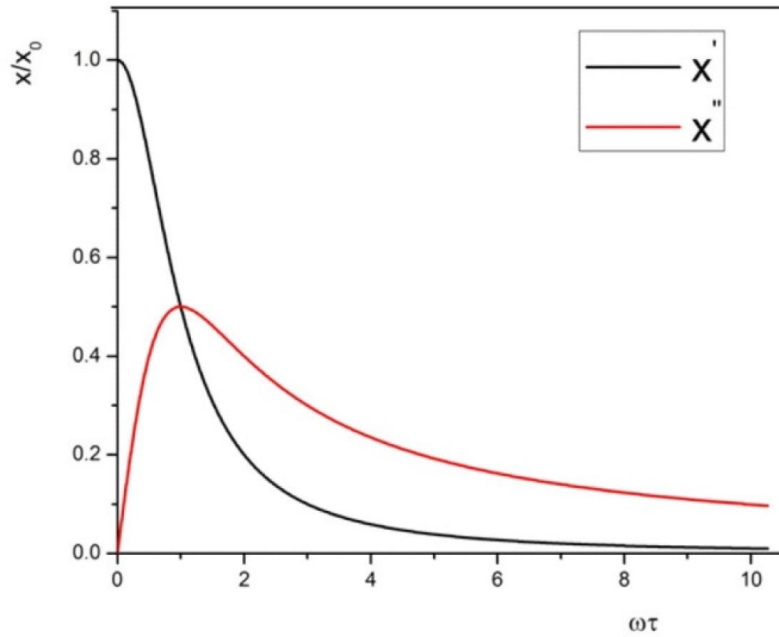
duygunluğunu,  $\omega$  açısal frekansı ( $\omega=2\pi f$ ),  $\tau$  ise durulma zamanını vermektedir.

$$\chi = \frac{\chi_0}{1+i\omega\tau} \quad (2.15)$$

“Eş. 2.15” bileşenlerine ayrıldığında faz dışı bileşen “Eş. 2.16” daki olur.

$$\chi'' = \frac{\omega\tau\chi_0}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.16)$$

“Eş. 2.16” dan anlaşıldığı üzere manyetik parçacığın güç ifadesinin maksimum olması için duygunluğun faz dışı bileşenin maksimum olması gerekmektedir. Şekil 2.13 manyetik duygunluğun faz ve faz dışı bileşenlerinin  $\omega\tau$  ile değişimini vermektedir.



Şekil 2.13 Faz (siyah) ve faz dışı (kırmızı) bileşenlerin  $\omega\tau$  ile değişimi. Manyetik nanoparçacığın güç üretiminin maksimum olması için, faz dışı bileşenin maksimum ( $\omega\tau=1$ ) olması gerekir. Şekil 2.13 incelenecek olursa; biyolojik açıdan manyetik alan şiddeti ve frekansının sınırlandırılmış olması sebebiyle, güç yayılımını arttırmak için yapılacak olanın  $\tau$  (durulma zamanı) değerini değiştirmek olduğu görülür.

### 2.9.2. Durulma Zamanı

AA manyetik alan altındaki süperparamanyetik parçacıklar iki sebeple ısı üretimine neden olurlar. Kolay eksen doğrultusundaki yönelimini kolayca değiştirebilen, anizotropi sabiti küçük olan malzemelerde, spinlerin dönmesi ısı üretimine katkıda bulunur. İki kolay eksen arasındaki geçiş süresinin ortalaması Neel durulma zamanı olarak bilinir. Brownian durulma zamanı ise parçacıktan bağımsız hareket edemeyen spinlerin manyetik alan doğrultusunda yaptığı salınımın ortalama süresidir. Brownian durulmasında parçacık bir bütün olarak döner. Durulma zamanı hesaplanırken her iki durulma zamanının etkin değeri hesaplanır [44]. "Eş. 2.17" bu ifadeyi vermektedir.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.17)$$

Burada  $\tau_N$  Neel durulma zamanını,  $\tau_B$  Brownian durulma zamanını vermektedir. Neel ve Brownian durulma zamanları "Eş. 2.18" ve "Eş. 2.19" daki gibi ifade edilir.

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV_M}{k_B T}}, \quad \frac{KV_M}{k_B T} \gg 1 \quad (2.18)$$

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.19)$$

Burada K anizotropi sabitini,  $V_M$  manyetik parçacığın hacmini,  $V_H$  nanoparçacığın hidrodinamik hacmini,  $\eta$  ortamın viskozite sabitini,  $k_B$  Boltzmann sabitini ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K),  $\tau_0$  zaman sabitini ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$ s), T mutlak sıcaklığı verir.

### 2.10. Manyetik Nanoakışkanların Histerisis Mekanizmaları ile Isı Üretimi

Örnek üzerine dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında manyetik momentler alan yönünde yönelir. Bu olay domain duvarlarının hareket

etmesi, yok olması ve yeniden oluşması ile sonuçlanır. Manyetik domainlerin hareketlerinden kaynaklı olarak malzeme içerisinde spinler yeniden düzenlenir ve bu sırada açığa çıkan enerji kristal örgüye iletilir. Bu durumda histerisis eğrisi altında kalan alan manyetik parçacık tarafından üretilen ısı ile orantılıdır. Süperparamanyetik parçacıkların histerisis eğrisinde koersivite değeri görülmediği için bu parçacıklarda bu mekanizma ile ısı üretimi beklenmez. Histerisis eğrisi kabaca bir kare olarak düşünüldüğünde eğri içinde kalan alanın hesabı yaklaşık olarak yapılabilir. Fakat literatürdeki çalışmalar, eğri alanının yaklaşık hesabının bu değerin ¼ ü kadar az olduğunu göstermektedir. Histerisis mekanizması ile elde edilen güç formülü "Eş. 2.20" ile verilmiştir [5].

$$U=4 \mu_0 M_r H_c \quad (2.20)$$

Burada  $M_r$  kalıcı manyetizasyon değerini,  $H_c$  koersivite değerini vermektedir.

### 2.11. Özgül Emilim Oranı (Specific Absorption Rate-SAR)

Manyetik nanoakışkanların AA manyetik alan altında ürettikleri gücü tespit edebilmek için deneysel çalışmalar genellikle bir bobin içine konumlandırılmış nanoakışkana, bobin üzerinden geçen akım aracılığıyla AA manyetik alan uygulayarak yapılmaktadır. Uygulanan manyetik alan şiddeti ve frekansı değiştikçe üretilen güç değişmekte olduğu gibi nanoakışkan içerisindeki manyetik malzeme miktarı da değiştikçe üretilen güç değişmektedir. Yapılan deney sonucunda elde edilen grafikte sıcaklık lineer olarak artmaya başlayıp daha sonra doyuma gitmektedir. Kütleyle göre değişim gösterecek bu grafikte sıcaklık değişimini analiz etmek yerine malzemenin güç üretim oranına bakılır. Bu oran "Eş. 2.21" de ifade edilmiştir[45].

$$SAR(W/g)=c_n \frac{m_n}{m_{mag}} \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (2.21)$$

Burada  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  ifadesi zamana karşı sıcaklık değişimi grafiğinde sıcaklığın lineer olarak arttığı bölgenin eğimini vermektedir.  $c_n$  nanoakışkanın ısı sığası,  $m_n$  nanoakışkanın kütlesi,  $m_{mag}$  nanoakışkan içindeki manyetik malzeme kütlesini ifade eder.

AA manyetik alan altındaki manyetik malzemenin sıcaklık değişimi yukarı da belirtildiği gibi önce doğrusal artmakta ve daha sonra doyuma gitmektedir. Bunun sebebi sistemin dış ortam ile ısı alışverişi içinde olmasıdır. Sistemin adyabatik olduğu durumda sıcaklık artışının manyetik alan uygulandığı süre boyunca lineer olarak artış göstermesi beklenir. Adyabatik olmayan sistemlerde ise örneğin dış ortam ile ısı alışverişi sonucu sıcaklık değeri bir süre sonra doyuma gider [62]. Bu sebeple bilim insanları grafiğin lineer kısmını değerlendirmeye alırlar.

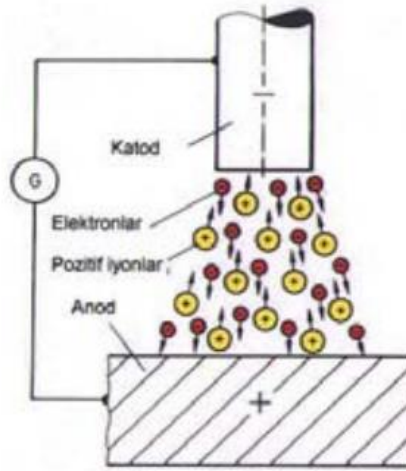
### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Örnek Hazırlama Teknikleri

Çalışma kapsamında hazırlanan örnekler öncelikle ark ergitme yöntemi ile yığın halde elde edildi. Yığın örneklerin manyetik özelliklerin parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişimlerinin incelenmesi için örnekler mekanik öğütme yöntemi ile öğütüldü. Örneklerin parçacık boyutu kontrolünü sağlamak adına ıslak öğütme yöntemi uygulandı.

##### 3.1.1. Ark Ergitme

Ark ergitme yöntemi, bir elektrot ile iletken bir parça arasındaki elektrik arkının oluşturduğu enerji ile metallerin eritilmesi yöntemidir. Elektrik arkı, bir devredeki aralıktan geçen elektrik akım deşarjıdır ve akımın aktığı bir iyonize gaz demeti (plazma) tarafından sürdürülür. Yöntemin şematik gösterimi Şekil 3.1’ de tasvir edilmiştir.

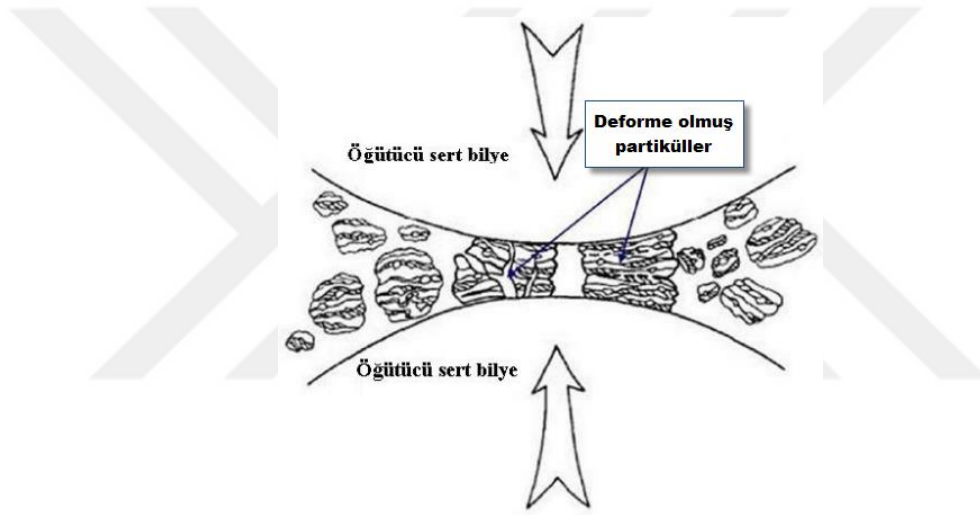


Şekil 3.1 Ark ergitme mekanizması şematik gösterimi

Örneklerin sentezlenmesinde kompakt bir ark ergitme sistemi olan Edmund Bühler GmbH firmasının MAM1 modeli kullanıldı. Cihaz yaklaşık 20 grama kadar alaşım hazırlamaya uygun olup, oluşturduğu arkın enerjisi eritilen malzemenin sıcaklığını yaklaşık 3500 °C’ ye çıkarabilmektedir.

### 3.1.2. Mekanik Öğütme

Mekanik öğütme yöntemi, yığın haldeki yapıyı havan içerisinde sert öğütücü bilyeler aracılığı ile parçalama esasına dayanır. Şekil 3.2 yöntemi şematik olarak göstermektedir. Mekanik öğütme yöntemiyle fazla miktarlarda nanometre mertebesinde malzeme elde edilmesine rağmen tek boyut dağılımına sahip yapıların elde edilme oranı oldukça düşüktür. Bunların yanında hızlı ve kolay bir şekilde malzeme sentezi mümkündür. Öğütme hızı, süresi, sıcaklığı, öğütme ortamı, öğütülen bileşiğin kimyasal kompozisyonu gibi etkiler oluşacak olan malzemenin yapısına etki eden önemli parametrelerdir [57] .



Şekil 3.2 Mekanik öğütme mekanizması

Örnekleri nanoyapılar haline getirmek için Retsch firmasına ait PM100CM modeli kullanıldı. Kullanılan mekanik öğütücü gezegensel tip öğütücüdür. Bu modelde, merkez dişlisi bir tur döndüğünde havan kendi eksenini etrafında iki tur döner. Öğütücü 1:2 oranı ile hareket eden bir öğütücü olarak tarif edilir. Bu durum, 1:1 oranına sahip öğütücülere kıyasla, öğütülen malzemeye daha çok enerji aktarmak anlamına gelir.

### 3.2. Örnek Hazırlama

Çalışma kapsamında öncelikli olarak  $Mn_{55}B_{45}$  örneği yığın olarak ark ergitme yöntemi ile sentezlenmiştir. Örneğin yapısal ve manyetik özelliklerinin literatürdeki veriler ile uyuşmasının ardından MnBCo alaşımları aynı yöntem ile elde edilmiştir. MnB yapısının hipertermi



uygulamasý için sunduğu avantajlý özellikleri yitirilmeden yaklaşık 40-45 °C' ye düşürülecek Curie sıcaklığı oto kontrol hipertermi uygulaması açısından malzemeyi daha da cazip kılmaktadır. Bunun için kristal anizotropi enerjisinin düşürülmesi gerekliliği yaklaşımla yapıdaki Mn atomları yerine başka bir atomun gelmesi Curie sıcaklığını değiştirecektir. Bu amaçla periyodik cetvelde Mn atomuna çok yakın bir atom olan Co atomunun bir aday olarak belirlenmesi, bu çalışmaya hazırlık aşamasındaki denemelerle gerçekteleşmiştir.

Ergitme işlemlerinde, yüksek saflıkta (%99.9) Mn (çip), B (yığın) ve Co (toz) elementleri kullanıldı. Eritme öncesi Co elementi eritme odası içine toz olarak konamadığından dolayı pelet haline getirildi. Alaşımla oluşturan tüm elementlerin homojen karışımları için örnekler 3 kere eritildi ve her eritme öncesi yığın yapı alt üst edildi. Eritme öncesi örnek odası safsızlıkların uzaklaştırılması adına 3 kere argon gazı ile yıkandı. Eritme odası her yıkamada yaklaşık  $10^{-5}$  mbar' a kadar vakuma alındı.

Yığın örneklerin karakterizasyonlarının yapılmasının ardından,  $Mn_{55}B_{45}$  ve  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerinin parçacık boyutuna bağlı manyetik özelliklerin değişimini irdelemek üzere örnekler mekanik öğütme yöntemi ile öğütüldü.

Alaşımla oluşturan örneklerin sertlikleri düşünöldüğünde ve önceki çalışmalardan elde edinilen tecrübelerle göre, öğütme için ideal malzemenin zirkonya ( $ZrO_2$ ) havan (250 ml) ve zirkonya bilyeler olduğu anlaşılmıştır. Nanoparçacık boyuta getirilen tüm malzemeler öğütme ortamı hariç aynı öğütme parametrelerinde öğütüldü. Bu parametreler yine önceki çalışmalarımızdan elde edilmiş tecrübelerle ve denemelere göre belirlendi. Kullanılan bilyeler 3 farklı tipte (0.8cm, 1cm ve 1.2cm) toplam 129 gramdır. Öğütme öncesi havan içine konan başlangıç malzeme miktarı tüm öğütmelerde sabit tutuldu ve hepsi için 3.3 gr dır. Öğütmeler için kullanılan bilye malzeme oranı 1:39 dur. Öğütme hızı 400 rpm olarak belirlendi ve öğütme yönü her 15 dakikada bir ters istikamette

dönecek şekilde programlandı. Öğütme ortamı bileşenleri olarak heptan, oleylamin ve oleik asit kullanıldı.

Oleylamin ve oleik asit, uzun karbon zincirinden oluşan organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bir ucunda fonksiyonel grupları bulunur. Fonksiyonel gruplar, birçok nanoparçacık sentezi uygulamasında parçacığa tutunma ve parçacığı stabilize etme işleviyle kullanılırlar. Oleylamin,  $\text{NH}_2$  fonksiyonel grubu sayesinde metal tarafından çekilir [50],[51]. Bu durumda parçacık oleylamin ile sarılmış ve oluşabilecek oksitlenme reaksiyonları engellenmiş olur. Oleik asit ise birçok manyetik nanoparçacık sentezi uygulamasında, çözücü ve partikül arasındaki yüzey yüklerini dengeleyerek onları çözücü içerisinde kararlı şekilde durmalarını sağlamak için kullanılmıştır [52]. Bunların yanı sıra parçacıkları saran yüzey aktif malzeme yoğunluğu ne kadar artarsa kararlı şekilde çözücüsü içerisinde kalan nanoparçacık sayısı artacaktır.

Yapısal ve manyetik analizleri yapılan nanoboyuttaki örneklerin ayrıca manyeto-ısı karakterizasyonları yapıldı. Bunun için havan içerisinde alınan öğütülmüş örnekler bir cam şişe içerisine alınarak üzerine heptan eklendi. Ultrasonik bir prob yardımı ile heptan içerisine iyice karışması sağlanan örneklerin, içerisindeki kararsız ve çökmeye hazır parçacıklardan arındırmak adına yaklaşık 30 dakika beklenildi ve çökmeden kalan parçacıklar ayrı bir cam şişeye alındı. Tüm örneklerin manyeto-ısı karakterizasyonları elde edilen bu nanoakışkanlar ile yapıldı.

### **3.2.1. Yığın $\text{Mn}_{55-x}\text{B}_{45}\text{Co}_x$ Örneklerinin Hazırlanması**

Ark ergitme yöntemi kullanılarak alaşımı oluşturulan örnekler, MnB alaşım sistemine atomik ağırlıkça % 0, 1, 5, 10, 20 ve 30 Co elementi eklerken aynı anda, aynı oranda sistemden Mn elementi çıkararak hazırlanmıştır ( $\text{Mn}_{55-x}\text{B}_{45}\text{Co}_x$ ;  $x=0, 1, 5, 10, 20, 30$ ). MnB ( $x=0$ ) yapısı atomik olarak 1:1 oranda alaşımlanmış bir örnektir. Fakat Mn ve B elementleri 55:45 atomik oranına göre eritilmiştir. Mn elementinin erime sıcaklığı (1519 K) B elementinin erime sıcaklığına (2348 K) göre daha düşük olması, eritme

sırasında yapıdan buharlaşarak uzaklaşan elementin Mn olduğunu göstermektedir. Bu durum eritme öncesi Mn elementinin miktarının teorik olarak belirlenen miktardan daha fazla olmasına sebep olmuştur. Konuyla ilgili literatürdeki çalışma bu oranı belirlemede çalışmamıza ışık tutmuştur [46].

### **3.2.2. $Mn_{55}B_{45}$ ve $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$ Örneklerinin Nanoparçacık Olarak Hazırlanması**

Yığın halde elde edilen örneklerin yapısal ve manyetik özellikleri incelendikten sonra serinin ilk ve son örnekleri olan  $Mn_{55}B_{45}$ ,  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerinin boyuta bağlı özelliklerinin incelenmesi ve hipertermi uygulamalarına yatkınlığının araştırılması için mekanik öğütücü ile öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi “3.2 Örnek Sentezi” başlığında anlatıldığı şekilde gerçekleşmiştir. Mekanik öğütme yönteminde dar boyut dağılımına sahip parçacıkların eldesi oldukça güç olduğundan öğütme ortamı parametrelerinin parçacık boyut dağılımı üzerindeki etkisi incelenmek üzere,  $Mn_{55}B_{45}$  yapısı ile yüzey aktif malzeme (YAM) miktarı farklı olan 3 seri örnek sentezlenmiştir. Yüzey aktif malzeme miktarı, başlangıç örnek ağırlıklarının %5, %15 ve %25’i olarak belirlenmiştir. Çözücü miktarı tüm örnekler için sabit tutulmuş ve başlangıç ağırlığına göre %50 olarak belirlenmiştir. Yapılan öğütmeler ve parametreleri Çizelge 3.1’deki gibidir.

Çizelge 3.1 Öğütülen örnekler ve öğütme ortamı parametreleri

| Öğütülen Örnekler                                 | YAM oranı (oleylamin) (%) | YAM oranı (oleik asit) (%) | Çözücü oranı (heptan) (%) |
|---------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub>                  | 5                         | 5                          | 50                        |
| Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub>                  | 15                        | 15                         | 50                        |
| Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub>                  | 25                        | 25                         | 50                        |
| Mn <sub>25</sub> B <sub>45</sub> Co <sub>30</sub> | 15                        | 15                         | 50                        |

Çizelge 3.1’ de belirtildiği gibi, Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin başlangıç ağırlığının %5, %15 ve %25’ i oranında yüzey aktif malzeme kullanılarak 3 seri örnek hazırlanmıştır. Öğütme süreleri tüm örnekler için 1, 3 ve 5 saattir. Öğütme süreleri daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen tecrübelerle göre belirlenmiştir. Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> örneği ise başlangıç ağırlığının %15’ i kadar yüzey aktif malzeme kullanılarak öğütülmüştür.

### 3.3. Karakterizasyon

Yığın ve nanokristal olarak elde edilen tüm örneklerin yapısal ve manyetik karakterizasyonları,

- XRD (X-ışınları kırınım metresi)
- TEM (Geçirimli elektron mikroskobu)
- SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı x-ışını analizi)
- Manyetik ve manyeto-ısı karakterizasyon

teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

#### 3.3.1. XRD (X-ışını Toz Kırınım Metresi)

X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristalin kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o

kristali tanımlar. Kırınımına uğrayan yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınları difraksiyon desenini oluşturur. Elde edilen karakteristik pikler ile yapı analizi yapılır. Bunun yanı sıra en şiddetli karakteristik pik için Scherrer formülü kullanılarak kristalin boyutu belirlenebilir. Scherrer formülü “Eş. 3.1” deki gibidir.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada D kristal boyutu,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $\beta$  pik yarı yüksekliğindeki genişliği,  $\theta$  ise pik pozisyonunu vermektedir. Hazırlanan örneklerin x-ışını kırınım deseni Rigaku firmasının D-max/B modeli kullanılarak elde edilmiştir. Cihazın radyasyon kaynağı Cu K $\alpha$  olup, dalga boyu 1.5418 Å dur.



Şekil 3.3 X-ışınları kırınım metresi

### 3.3.2. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

Geçirimli elektron mikroskobu, yüksek potansiyel altında hızlandırılmış ve odaklanmış elektronların örnek üzerine gönderildikten sonra örnekten geçen elektronları sinyale dönüştürerek görüntü elde edilmesi prensibiyle çalışır. Örnek içinden geçen elektronlar, örnek yoğunluğuna veya

etkileştiği atomların büyüklüklerine göre enerjilerini kaybeder. Farklı enerjilere sahip elektronlar floresans ekran üzerinde farklı kontrastlı görüntüler oluşturur. Nanomalzemelerin parçacık büyüklüğü ve şekillenimi analizi TEM ile yapılabilmektedir. Çalışma kapsamında örnekler, ODTÜ Merkez Laboratuvarındaki FEI firmasına ait Tecnai G<sup>2</sup> Spirit Biotwin model yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 3.4 bu sistemi göstermektedir.



Şekil 3.4 Tecnai G<sup>2</sup> Spirit Biotwin model Geçirimli elektron mikroskobu

### **3.3.3. SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını)**

SEM cihazı, örnek üzerine gönderilen elektronların örnek yüzeyinde etkileşimleri sonrasında bir sintilatör yardımı ile görüntü elde edilmesi prensibiyle çalışır. Odaklanmış ve örnek üzerine gönderilmiş elektronlar, örnek yüzeyinden saçıldığı gibi aynı zamanda örnek atomlarını uyarak

ikincil elektronların ortaya çıkmasına sebep olur. İkincil elektronlar ile yapılan analiz genellikle yüzey görüntüsü için kullanılmaktadır. Büyük bir atoma çarpıp geri saçılan bir elektron ile küçük bir atoma çarpıp geri yansıyan bir elektronun enerjisi farklı olacağı prensibine dayanarak, geri saçılan elektronlar örnek kompozisyonu hakkında bilgi verir. SEM cihazının bir başka modu yüzeye gönderilen elektronların malzeme ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan karakteristik x-ışınlarıdır. Her elemente özel olan bu ışınlar malzemenin elementel analizini yapmakta kullanılır. SEM cihazının bu modu SEM-EDX olarak bilinir. Bu tez kapsamında yığın örneklerin elementel analizinin ve kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla geri saçılan elektronlardan ve SEM-EDX modundan faydalanılmıştır. Bunun için örnekler epoksiye gömüldükten sonra örnek yüzeyi düzleştirme ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu çalışma kapsamında örnek hazırlama işlemi, Hacettepe Üniversite Jeoloji Mühendisliği Bölümü' ne bağlı İnce Kesit Laboratuvarı' nda yapılmış olup, örnekler Elektron Mikroskobu Laboratuvarı' ndaki Zeiss Evo 50 model SEM cihazı ile incelenmiştir. Şekil 3.5 bu sistemi göstermektedir.



Şekil 3.5 Zeiss Evo 50 model taramalı elektron mikroskobu

#### 3.3.4. Manyetik ve Manyeto-ısl Karakterizasyon

Çalışma kapsamında sentezlenen yığın ve parçacık boyutu küçültölmüş örneklerin manyetik özellikleri Quantum Design marka fiziksel ölçüm cihazı (Physical property measurement system-PPMS) ile karakterize edilmiştir. Örnekler cihazın VSM (titreşimli örnek manyetometresi) moduyla analiz edilmiştir. VSM modunda, süperiletken bobinler aracılığı ile zamanla değışmeyen manyetik alan örnek üzerine uygulanır. Örnek manyetik alan altında titreştirilerek değışen manyetik akı algıç bobinleri tarafından ölçölür. Örneklerin manyetik karakterizasyonu manyetik alana karşı manyetizasyon, sıcaklığa karşı manyetizasyon ölçümleri alınarak yapılmaktadır. Manyetik karakterizasyon için kullanılan sistem Şekil 3.6' deki gibidir.



Şekil 3.6 Fiziksel özellikler ölçüm cihazı

Öğütme sonrası çözücüsü içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan manyetik nanoparçacık örneklerin manyeto-ısl karakterizasyonları, RF sinyal üreteci ve sıcaklık algılayıcısı ile yapılmaktadır. RF sinyal üretecinin bir bobine sürdüğü akım, bobin içerisinde AA manyetik alan yaratır.



Manyetik alan altındaki nanoakışkanın sıcaklığı bir sıcaklık algılayıcısı ile okunur. Tasarlanan sistemde Ambrell, Easy Heat L1 model RF sinyal üretici ve Neoptix marka fiber optik sıcaklık algılayıcısı kullanılmıştır. Ayrıca sıcaklık algılayıcısının okuduğu sıcaklık verileri bir bilgisayara aktarılarak sıcaklık zaman grafikleri elde edilebilmektedir. Manyeto-ısı ölçümleri için kullanılan sistem Şekil 3.7’ deki gibidir.



Şekil 3.7 Manyeto-ısı ölçüm sistemi

Elde edilen grafikler ile SAR değerleri hesaplanır. Sıcaklık değerlerinin doğrusal olarak artış gösterdiği, grafiğin başlangıç eğimi ( $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ) “Eş. 2.21” denkleminde kullanılmak üzere hesaplanır. Örnekler üzerine uygulanan manyetik alanın şiddeti  $3.19 \times 10^4$  A/m, frekansı 302 kHz olarak seçilmiştir.

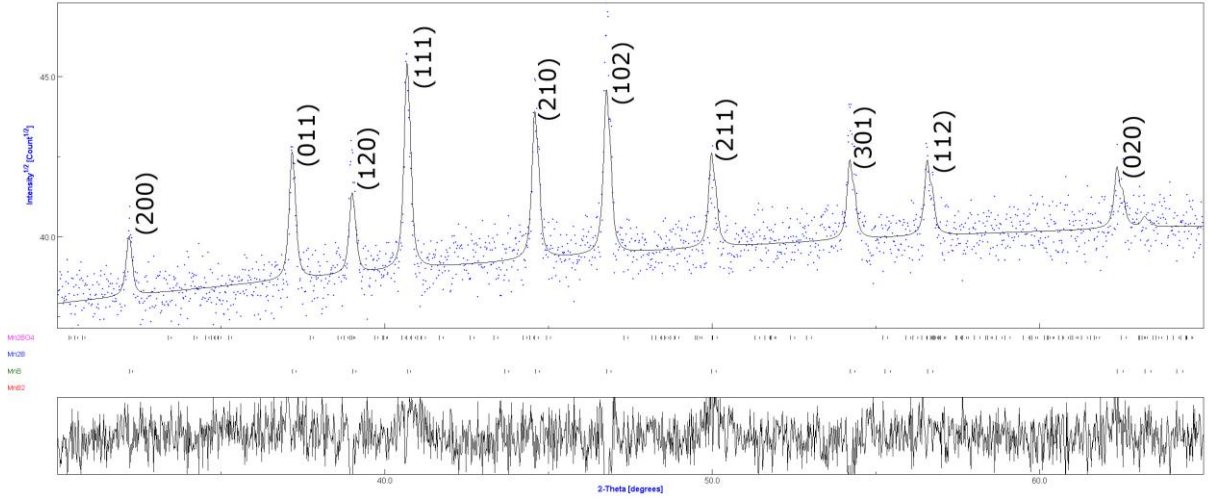
## 4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER

Çalışma kapsamında yığın ve mekanik öğütme sonrası boyutları küçültülen MnB ve MnBCo örneklerinin yapısal ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Tüm örneklerin ilk olarak yapısal analizi, x-ışını kırınım metresi sisteminden elde edilen sonuçlar ile değerlendirilmiştir. Ardından fiziksel özellikler ölçüm sistemi ile manyetik özellikler belirlenmiştir. SEM-EDX sistemi sadece yığın malzemelerin yüzey, faz analizi için kullanılmış ve TEM sistemi sadece nano boyutta elde edilen örneklerin boyut analizi için kullanılmıştır.

### 4.1. Yığın MnBCo Örneklerin Sonuçları

#### 4.1.1. XRD Sonuçları

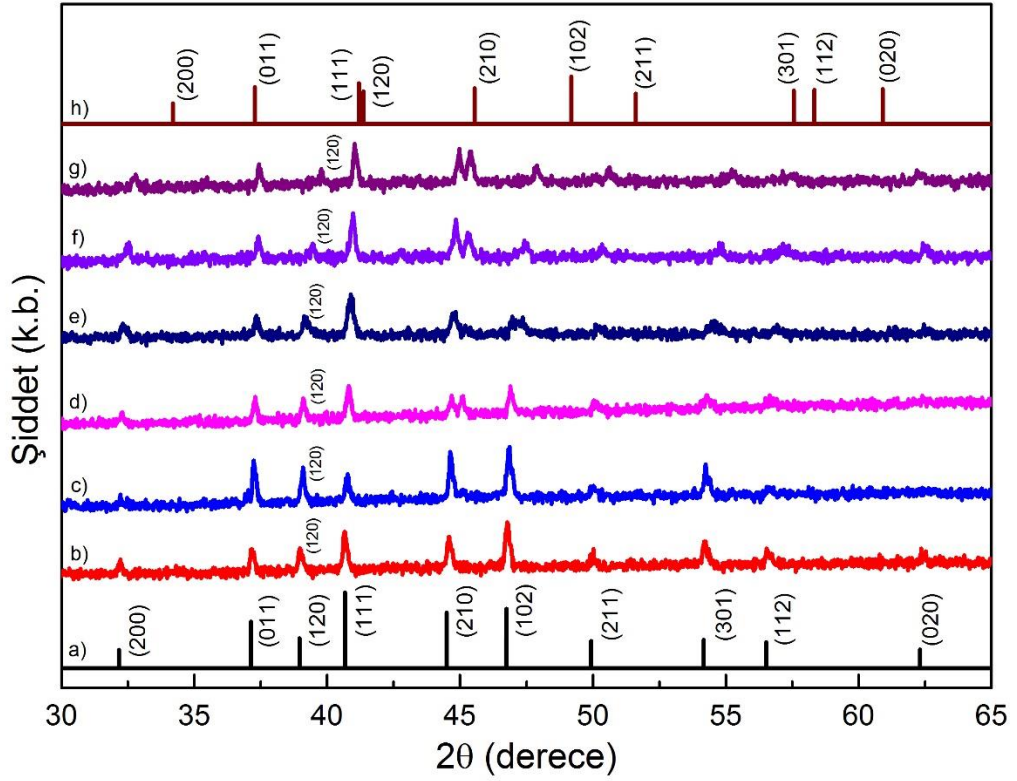
Alaşımı oluşturulan örnekler arasında ilk olarak Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> (x=0) örneğinin yapısal analizi yapıldı. Bu örneğin XRD sonuçları bir XRD analiz programı olan MDI Jade v.8 yazılımı ile değerlendirildi. Sentezlenen Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> yığın örneği, sistem veri tabanında standart JCPDS card no. 038-1424 ile verilen ortorombik MnB yapısına göre analiz edilmiştir. Üretilen Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> alaşımının yansıma piklerinin standart MnB yapısı ile uyumlu olduğu belirlendi. Sentezlenen Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin MDI Jade analizini doğrulamak ve yapı içerisinde olası diğer fazların kantitatif analizini yapmak için Maud v.2.33 programı ile Rietveld analizi yapıldı. Eritme sonrası MnB yapısı haricinde oluşabilecek olası fazlar Mn<sub>2</sub>B, MnB<sub>2</sub> gibi 1:1 orana sahip olmayan ve oksitli Mn-B yapıları göz önünde bulunduruldu. Yapılan analiz grafiği Şekil 4.1 ile verilmiştir.



Şekil 4.1 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin Rietveld analizi

Rietveld analizi, yapının %99.9 oranda MnB alaşımını içerdiği sonucunu vermektedir. 1:1 oranda alaşım oluşturmeyen Mn-B sistemlerine (Mn<sub>2</sub>B, MnB<sub>2</sub> gibi) yapı içerisinde rastlanmamıştır. Ayrıca MnB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısı %0.01 ( $\pm 0.06$ ) oranda yapı içerisinde bulunmuş olup hata oranının yüksek olması sebebiyle dikkate alınmamıştır.

Ardından Mn<sub>55-x</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>x</sub> ifadesine uygun olarak x=1, 5, 10, 20 ve 30 katkılama oranına göre sentezlenen yığın örneklerin XRD analizleri yapılmıştır. Yığın örneklerin XRD analizleri Şekil 4.2' de verilmektedir.

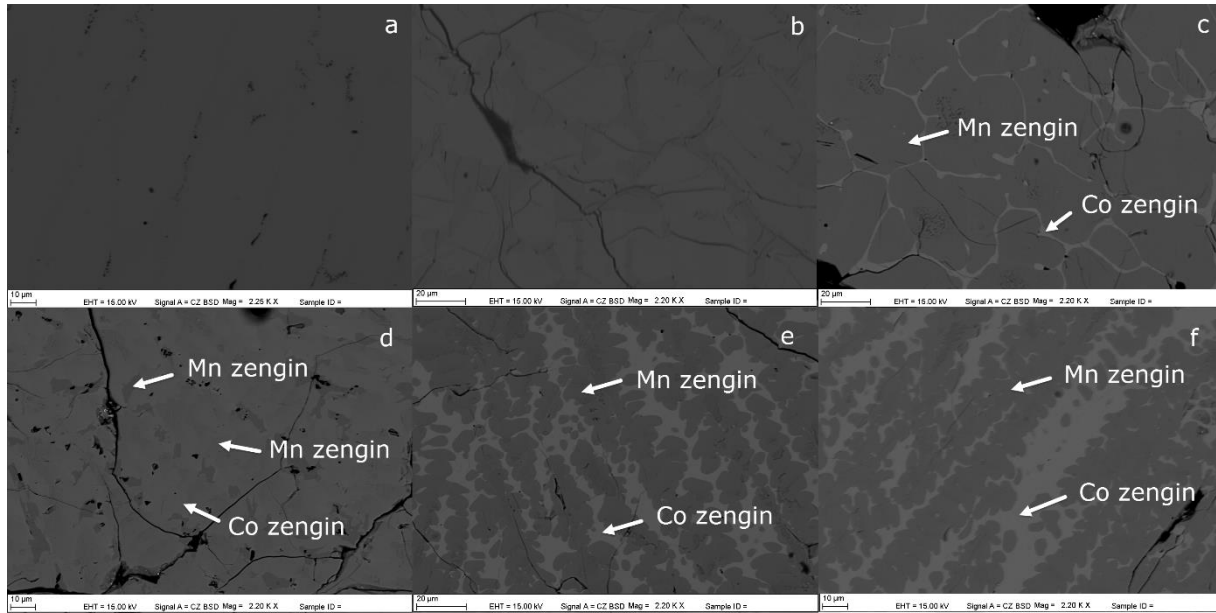


Şekil 4.2 Yığın a) standart MnB b)  $Mn_{55}B_{45}$  c)  $Mn_{54}B_{45}Co_1$  d)  $Mn_{50}B_{45}Co_5$  e)  $Mn_{45}B_{45}Co_{10}$  f)  $Mn_{35}B_{45}Co_{20}$  g)  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  h) standart CoB XRD desenleri

MnB alaşımı ortorombik kristal yapısına sahiptir. Şekil 4.2' den de gözüktüğü gibi,  $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$  ifadesine uygun şekilde katkılama oranı (x) değeri arttıkça, karakteristik MnB yapısına ait pikler, CoB yapısına ait karakteristik piklerin konumlarına doğru kayma göstermektedir. Bu durum yapı içerisinde Co atomunun eklenme oranı arttıkça kristal yapısı MnB alaşımı ile aynı olan ortorombik CoB yapısını oluşturma eğilimde olduğunu gösterir (Şekil 4.2.h). MnB yapısı "x" değerinin artmasıyla CoB yapısına doğru kayarken ara fazların oluşması ve yapının birden fazla faza sahip olması öngörülebilir. Bu sebeple her iki faza ait pikleri aynı anda gözükmesi, bir pikin çatallanarak ortaya çıkması olarak beklenebilir [49]. Şekil 4.2' de gösterildiği üzere, özellikle "x" değerinin artmasıyla f) ve g) örnek desenlerinde, (210) pikinin çatallanarak her iki fazı barındırdığı söylenebilir.

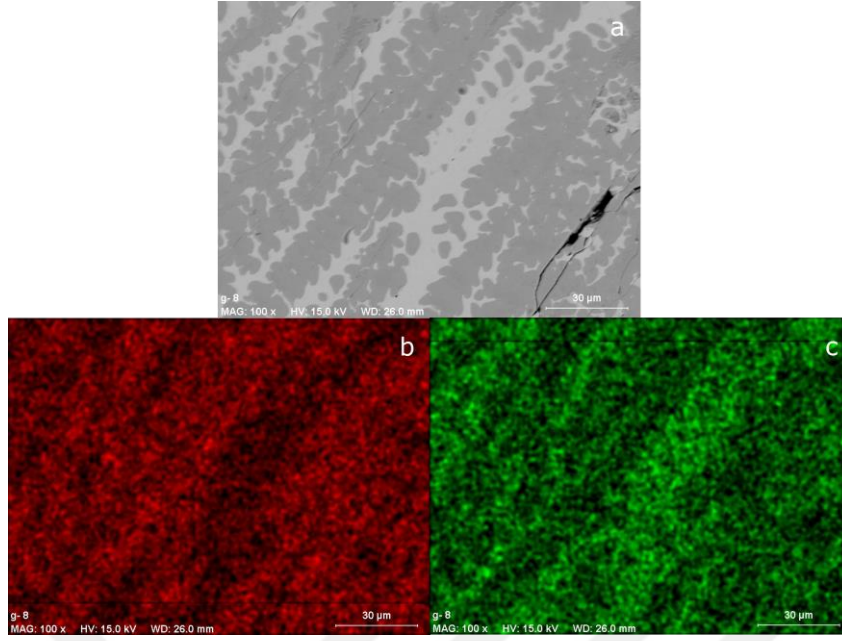
#### 4.1.2. SEM-EDX Sonuçları

Yığın örnekler için yapılan SEM-EDX analizinde, geri saçılan elektron dedektörü ile yüzeydeki faz dağılımı kontrast farkıyla gözlenmiştir. EDX dedektörü ile farklı kontrast bölgelerinin elementel haritalaması yapılmıştır. SEM analizi sonuçları Şekil 4.3' teki gibidir.

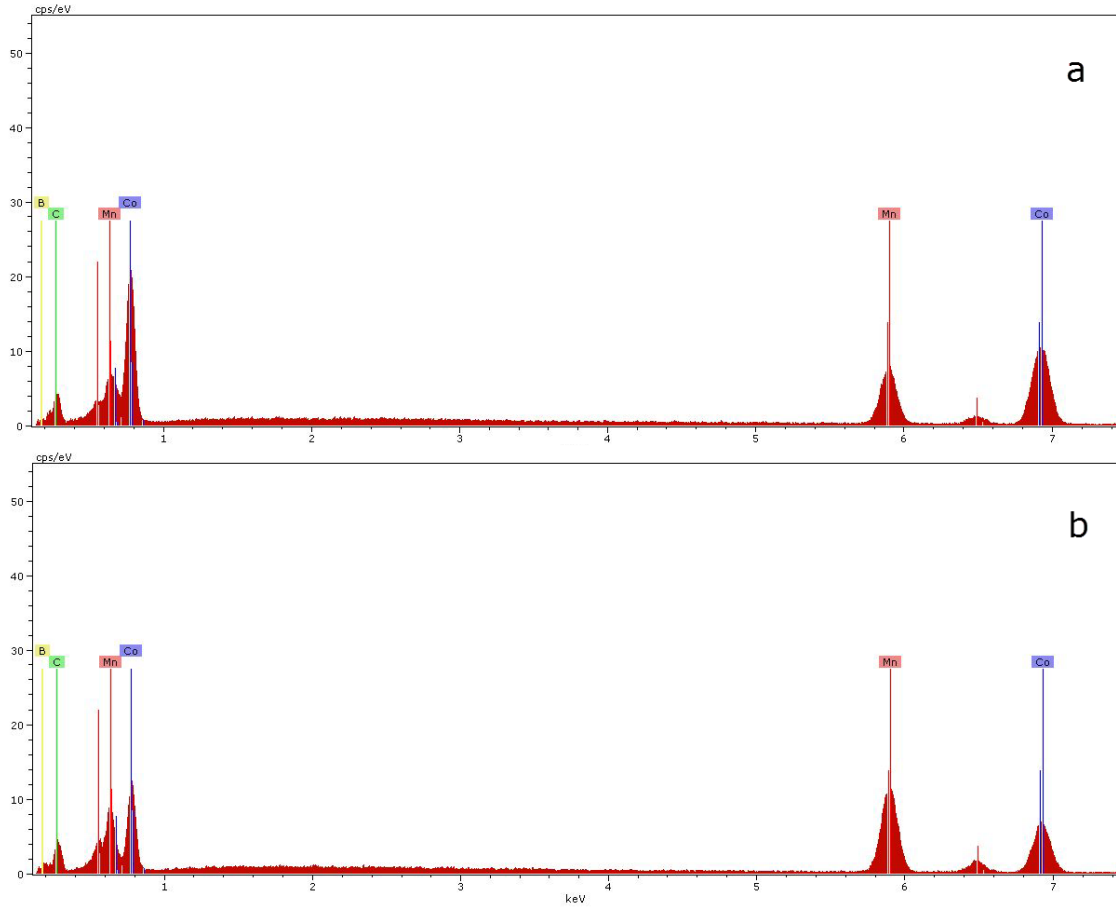


Şekil 4.3 Yığın örneklerin SEM analizi a)  $Mn_{55}B_{45}$  b)  $Mn_{54}B_{45}Co_1$  c)  $Mn_{50}B_{45}Co_5$  d)  $Mn_{45}B_{45}Co_{10}$  e)  $Mn_{35}B_{45}Co_{20}$  f)  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$

Görüntülerdeki kontrast farkı, farklı yapıdaki fazlara göre açıkça gözükmemektedir. Yapı içerisindeki Co elementi miktarı arttıkça farklı iki faz oluşmaktadır. EDX analizi ve elementel haritalama ile bu fazların Mn zengin MnBCo alaşımı ve Co zengin MnBCo alaşımı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.4 elementel haritalama ve Şekil 4.5 EDX analizi ile  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneği için açık renkli bölgeler Co atomu bakımından zengin, koyu renkli bölgelerin Mn atomu bakımından zengin olduğunu gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Yığın  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneğinin a) SEM analizi b) mangan elementi haritalaması c) kobalt elementi haritalaması



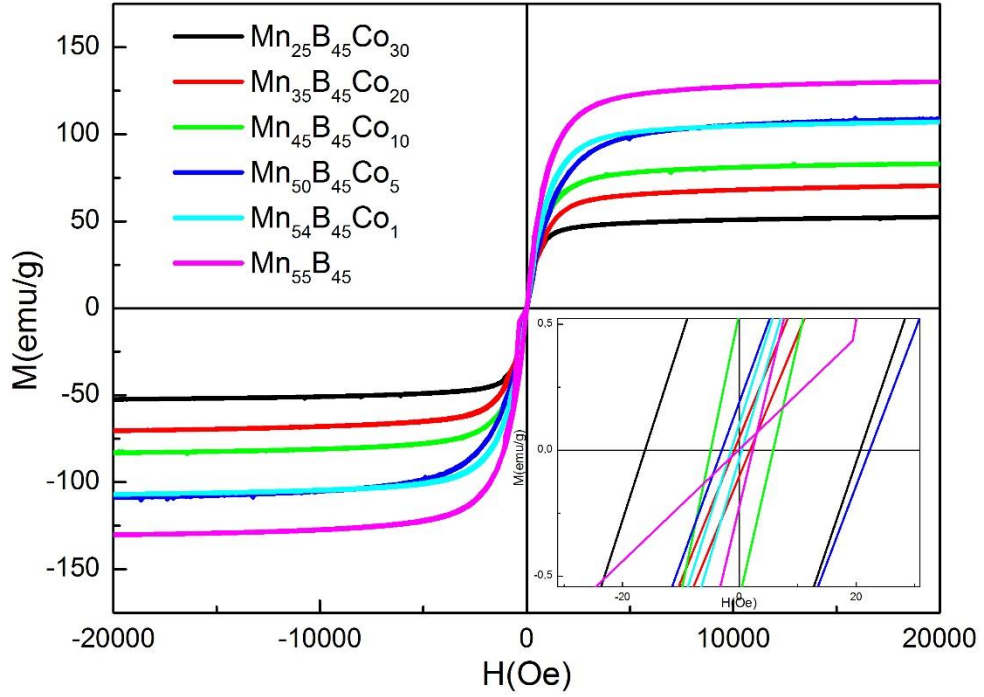
Şekil 4.5 Yığın  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneğinin EDX analizi a) açık renkli bölge b) koyu renkli bölge

MnB yapısına eklenen kobalt atomu miktarı arttıkça oluşan iki fazın birbiri içerisinde dağılımı SEM görüntülerinde (Şekil 4.3) gösterildiği gibidir. SEM görüntülerindeki şekillenimler fazların farklı erime sıcaklıkları ile ilişkilidir. MnB alaşımasının erime sıcaklığı 1890 °C [47] ve CoB alaşımasının erime sıcaklığı 1462 °C [48] olarak bilinmektedir. Yapı içerisinde mangan zengin bölgelerin erime sıcaklığı, MnB alaşımına ait erime sıcaklığına yakın, Co zengin bölgelerin erime sıcaklığı, CoB alaşımına ait erime sıcaklığına yakın, yaklaşımı ile düşünülürse oluşan bu iki fazın erime sıcaklıkları arasında belirgin bir fark olduğu söylenebilir. Bu durum eritme sonrası örneğin soğurken öncelikle Mn zengin bölgelerin katılaştığını ardından Co zengin bölgelerin katılaştığını açıklar. SEM görüntüleri Co eklenen örneklerde, koyu renkteki Mn zengin bölgelerin öncelikle katılaşarak çekirdek yapıyı oluşturduğunu, açık renkteki Co zengin bölgelerin ise ilk katılan bölge etrafını sararak sonradan katılaştığını ispatlar niteliktedir. Yapı içerisindeki bu ikili durum yığın örneklerin XRD analizleri ile desteklenmektedir. Şekil 4.2.g' de görüldüğü gibi (210) pikinin çatallandığı her iki fazın aynı anda yapı içerisinde bulunduğunu göstermektedir. Aynı zamanda tüm karakteristik piklerin CoB yapısının karakteristik piklerinin olduğu konumlara doğru kayma eğilimi, yapı içerisinde Co zengin bölgelerin varlığına işaretir.

#### **4.1.3. Manyetizasyon Ölçüm Sonuçları**

Yığın örneklerin manyetik karakterizasyonu PPMS cihazının VSM moduyla analiz edilmiştir. Örneklerin oda sıcaklığında,  $\pm 2$  Tesla aralığında manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.6). Bu örneklerin ayrıca Co atom miktarına göre sabit manyetik alan altında (500 Oe) Curie sıcaklıklarını belirlemek için sıcaklığa bağlı (320K-600K) manyetizasyon ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.7). Bu ölçümlerden elde edilen veriler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

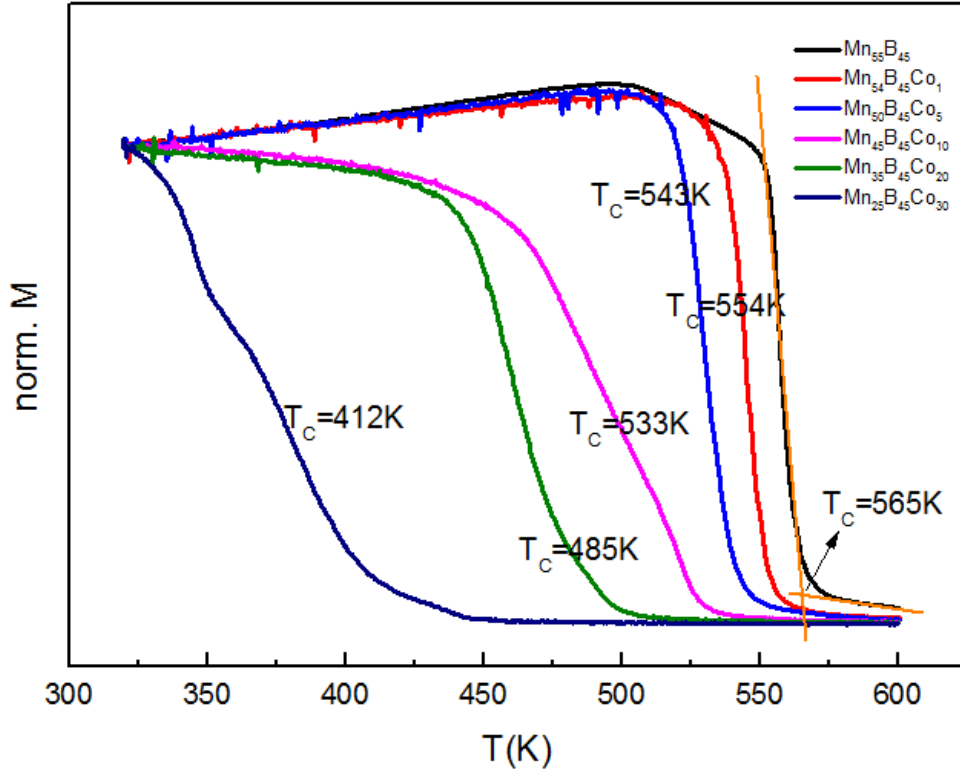




Şekil 4.6 Mn<sub>55-x</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>x</sub> ifadesine göre (x=0, 1, 5, 10, 20, 30) hazırlanan yığın örneklerin M-H grafikleri

Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin doyum manyetizasyonu 131 emu/g olarak tespit edilmiştir. Serinin son örneği olan Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> örneğinin ise manyetizasyon değeri 52 emu/g' a kadar düşmüştür. Mn<sub>55-x</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>x</sub> ifadesine göre "x" değeri arttıkça (x=0, 1, 5, 10, 20, 30) doyum manyetizasyonu değeri azalmaktadır (Şekil 4.6). Yapıdaki Mn atomları yerini Co atomlarına bırakmasıyla beraber, doyum manyetizasyonundaki düşüş, Mn atomunun bohr magneton değerinin Co atomununkine göre 2  $\mu_B$  fazla oluşu ile açıklanır.





Şekil 4.7  $\text{Mn}_{55-x}\text{B}_{45}\text{Co}_x$  ifadesine göre ( $x=0, 1, 5, 10, 20, 30$ ) hazırlanan yığın örneklerin (500 Oe sabit alan altında) M-T grafikleri

Çizelge 4.1 Yığın  $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$  ( $x=0, 1, 5, 10, 20, 30$ ) örneklerin doyum manyetizasyonu ( $M_s$ ) ve Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) değerleri

| $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$ yığın örnekleri (x) | $M_s$ -doyum manyetizasyon değeri (emu/g) | $T_C$ – Curie sıcaklığı (K) |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|
| 0                                         | 131                                       | 565                         |
| 1                                         | 107                                       | 554                         |
| 5                                         | 107                                       | 543                         |
| 10                                        | 83                                        | 533                         |
| 20                                        | 70                                        | 485                         |
| 30                                        | 52                                        | 412                         |

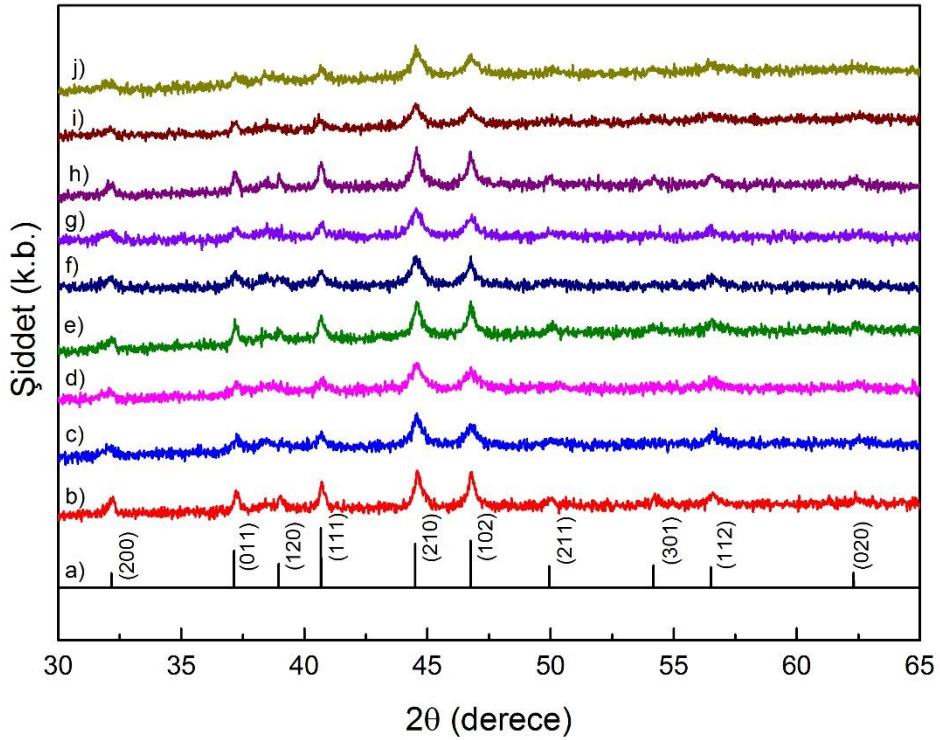
Şekil 4.7'den eklenen Co miktarının artmasıyla Curie sıcaklığındaki azaldığı görülmektedir.  $Mn_{55}B_{45}$  yığın örneğinin 565K değerindeki Curie sıcaklığı, " $x=30$ " değerinde 412 K değerine kadar düşmektedir. Mn atomları yerine Co atomlarının oturmasıyla spin-orbit etkileşimleri zayıflamakta ve Curie sıcaklığının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca " $x$ " değerinin artmasıyla, sıcaklığa bağlı olarak manyetizasyon değerindeki düşüş eğrisinin doğrusallığının bozulduğu yapı içerisinde farklı fazların olduğunu doğrular niteliktedir.

Ferromanyetik davranıştan paramanyetik davranışa geçişin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi (Curie sıcaklığının düşürülmesi), kristal örgüye sıkı sıkıya bağlı olan spinlerin daha düşük sıcaklıklarda ısı rastgelelikler göstermesi ve örgüden bağımsız hareket etmesi ile gerçekleşebilir [36]. Bir başka deyişle, paramanyetizmanın tanımı olan spinlerin ısı etkilerden dolayı birbirlerinden bağımsız hareket etmesi durumu, kristal örgü enerjisinin daha düşük değerlere çekilmesinin ardından termal enerjinin spinleri rastgele yönlendirmesiyle gerçekleşebilir. Yapıya eklenen Co atomu, kristal örgü enerjisini azaltarak Curie sıcaklığında bir düşüş meydana getirmiştir.

## 4.2. Öğütülen Örneklerin Sonuçları

### 4.2.1. XRD Sonuçları

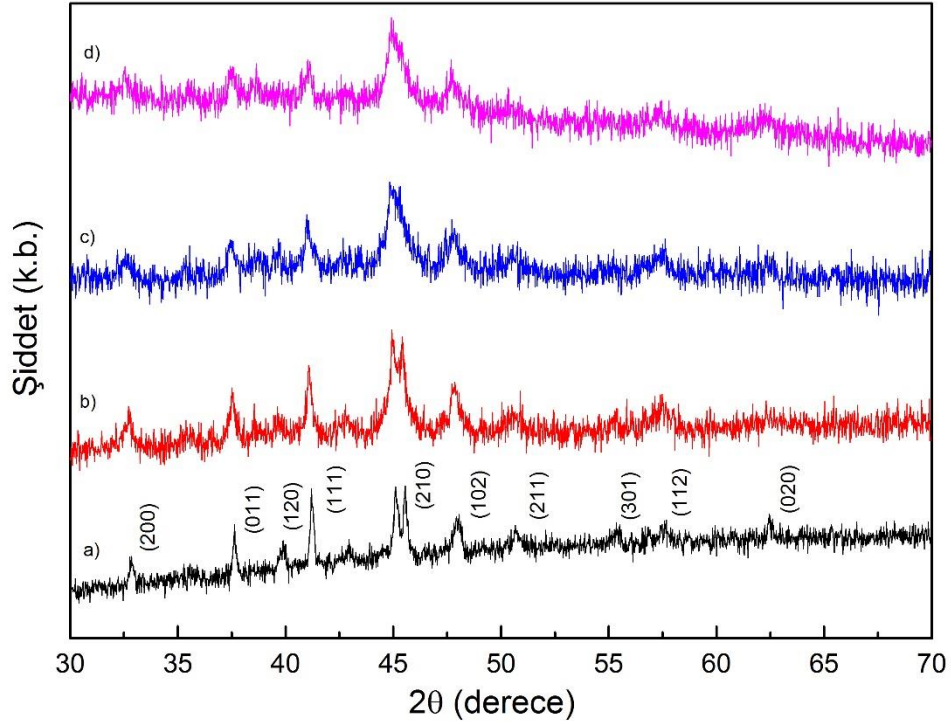
YAM varlığında öğütülen örneklerin XRD desenleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki gibidir. Şekillerde ilk göze çarpan, öğütme ile birlikte kristal yapıda farklılık olmayışı ve karakteristik piklerin genişlemesidir. Bu sonuç, örneklerin kristalite büyüklüğünün değiştiğinin ve yapının amorf doğru ilerlediğinin bir göstergesidir. Bu nedenle öğütülen örneklerin kristal büyüklüklerini hesaplamak için, öğütülmüş MnB yapısının şiddeti en yüksek olan (210) pikine Scherrer formülü uygulanmıştır. Kristal büyüklükleri Çizelge 4.2'deki gibidir.



Şekil 4.8 (a) Yığın MnB alaşımının standart XRD deseni; (b), (c), (d) sırasıyla 1,3 ve 5 saat %5 YAM; (e), (f), (g) sırasıyla 1,3 ve 5 saat %15 YAM; (h), (i), (j) sırasıyla 1,3 ve 5 saat %25 YAM ile öğütülen örneklerin XRD desenleri

Co atomu eklenmiş yığın ve öğütülmüş  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$ , MnB yapısına göre farklı konumlanmış karakteristik piklere sahip olduğundan ayrıca

değerlendirilmiştir. Şekil 4.9 yığın ve öğütülmüş haldeki  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerin XRD desenlerini göstermektedir.



Şekil 4.9 a) Yığın  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  XRD deseni ve b) 1 saat (%15 YAM) c) 3 saat (%15 YAM) d) 5 saat (%15 YAM) öğütülen  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerin XRD desenleri

Çizelge 4.2 Öğütülen  $Mn_{55}B_{45}$  ve  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerinin kristal büyüklükleri (\* kristal büyüklükleri (111) karakteristik piklerine göre hesaplanmıştır.)

| Öğütme Süresi | $Mn_{55}B_{45}$<br>(%5 YAM )<br>(nm) | $Mn_{55}B_{45}$<br>(%15 YAM)<br>(nm) | $Mn_{55}B_{45}$<br>(%25 YAM)<br>(nm) | $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$<br>(%15 YAM)<br>(nm) |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1 saat        | 22.1±0.9                             | 25.2±3.0                             | 25.0±2.5                             | 33.3±6.0                                    |
| 3 saat        | 18.9±2.9                             | 17.4±2.3                             | 16.7±2.7                             | 21.0±7.6                                    |
| 5 saat        | 15.8±2.0                             | 16.0±1.6                             | 16.7±2.7                             | 16.4±7.6                                    |

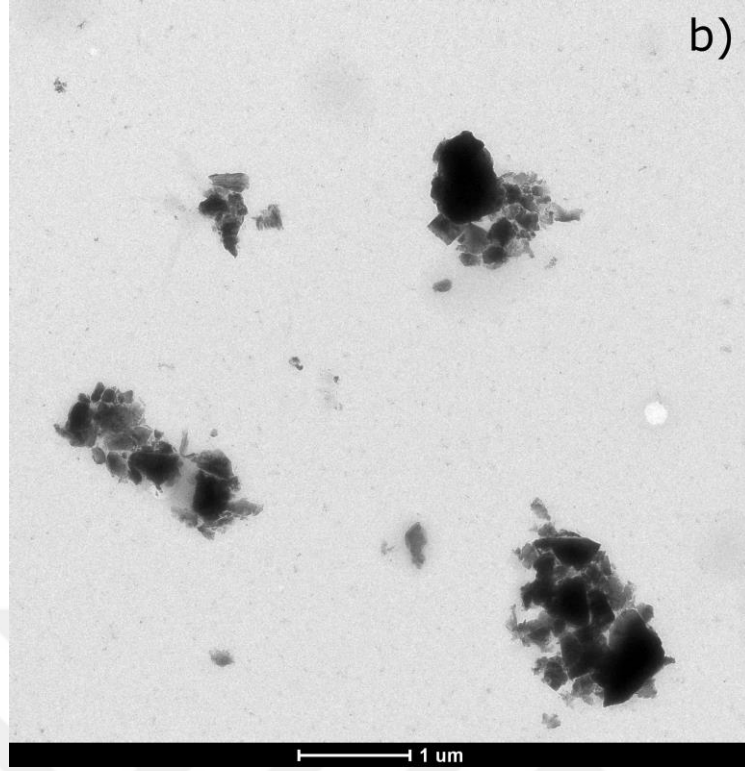
Çizelge 4.2 yüzey aktif malzeme miktarına bağlı olarak yapılan öğütmelerin, parçacıkların kristal büyüklükleri üzerinde belirgin bir farklılık yaratmadığını göstermektedir. Bu sonuç YAM miktarının kristal

örgüye aktarılan enerji üzerinde belirgin etkilerinin olmadığını göstermektedir. Öğütme süresine bağlı olarak parçacıkların kristal büyüklükleri tüm örnekler için küçülmektedir. 1 saat öğütme sonrasında örneklerin kristal büyüklüğü yaklaşık 22-25 nm boyutlarına düşürülmüştür. Öğütme süresinin artması ve örneklerle aktarılan enerjinin artmasıyla beraber örnekler yaklaşık 16 nm (5 saat öğütme) boyutuna indirilmiştir.

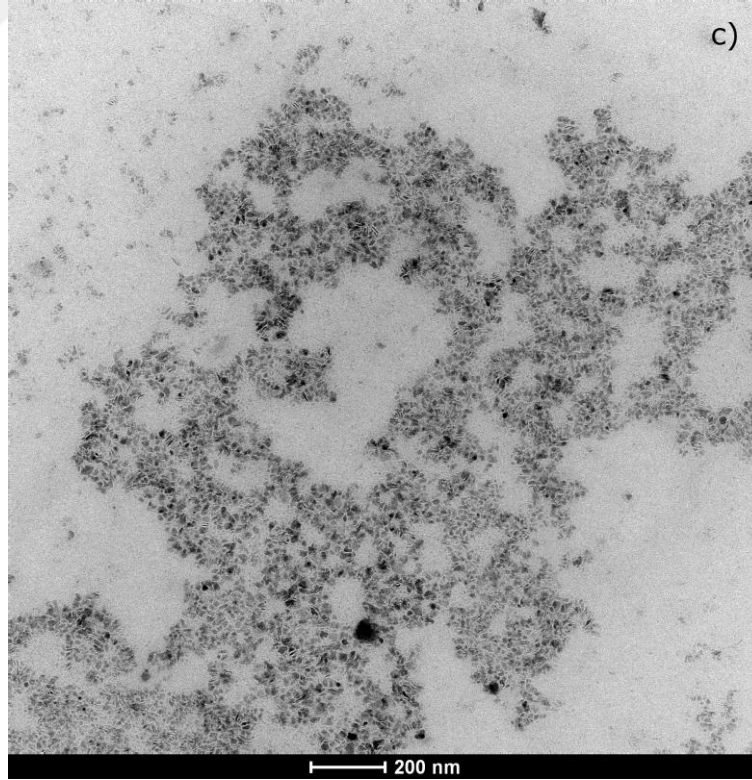
Öğütme süresine ve YAM miktarına bağlı parçacık büyüklüğü analizi sonuçları, alınan TEM görüntüleri ile değerlendirilmiştir.

#### **4.2.2. TEM Sonuçları**

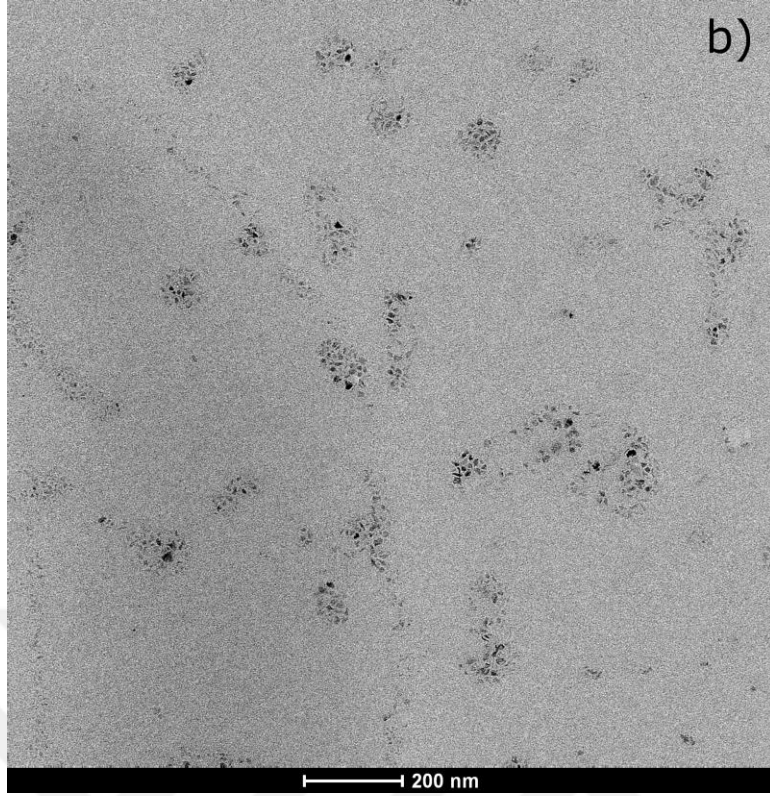
Öğütülerek parçacık boyutu küçültülen örneklerin TEM görüntüleri, çözücüsü (heptan) içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan parçacıklardan ile alınmıştır. TEM görüntüleri bir resim işleme ve analiz yazılımı olan ImageJ (1.48v) programı ile işlenmiş ve ortalama parçacık boyutu hesabı yapılmıştır. Parçacıkların TEM görüntüleri Şekil 4.10-Şekil 4.17' deki gibidir.



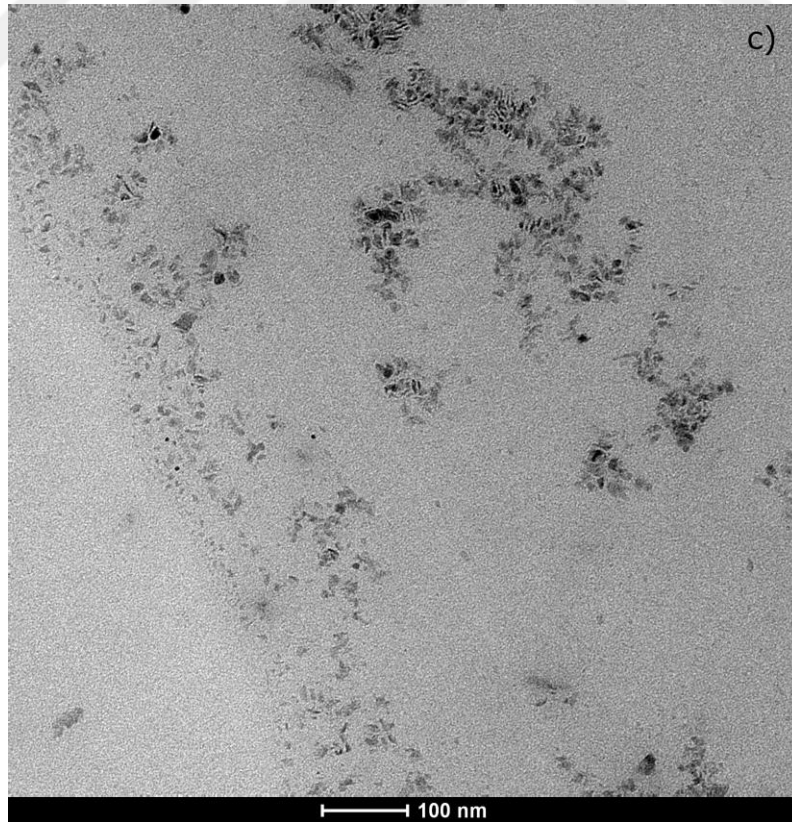
Şekil 4.10 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %5 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler b) 3 saat öğütme



Şekil 4.11 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %5 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler c) 5 saat öğütme

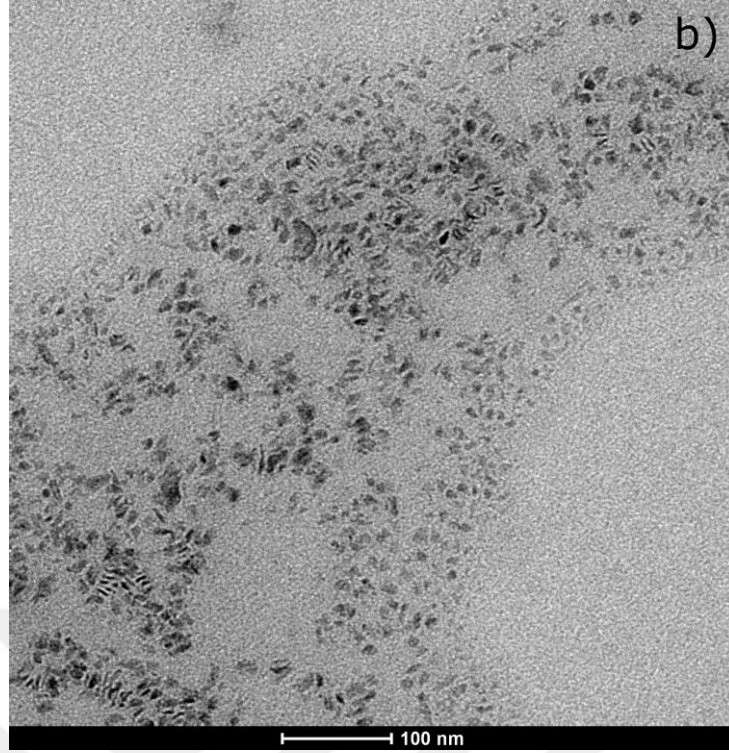


Şekil 4.12 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler b) 3 saat öğütme

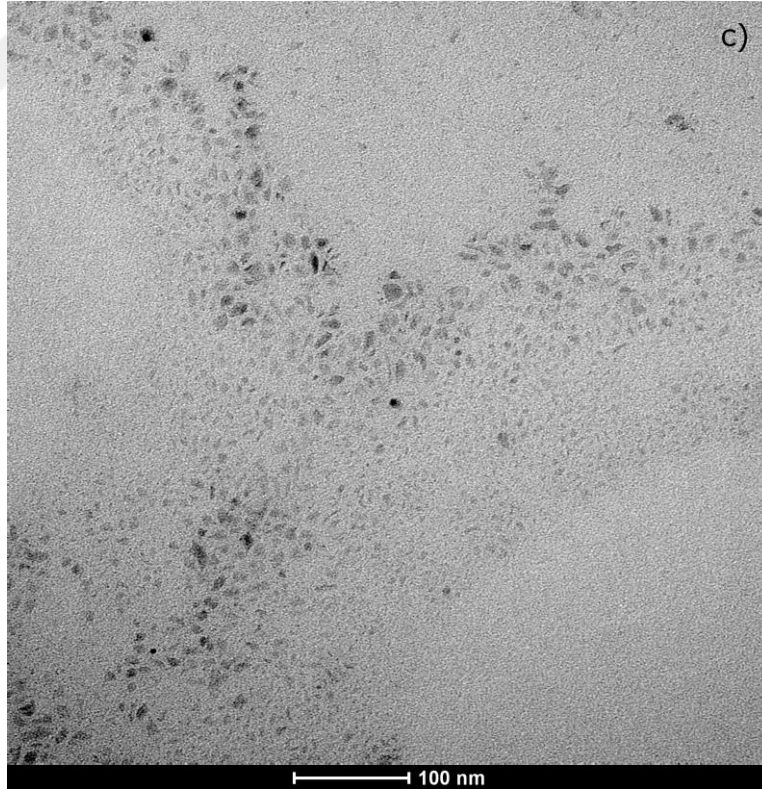


Şekil 4.13 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler c) 5 saat öğütme



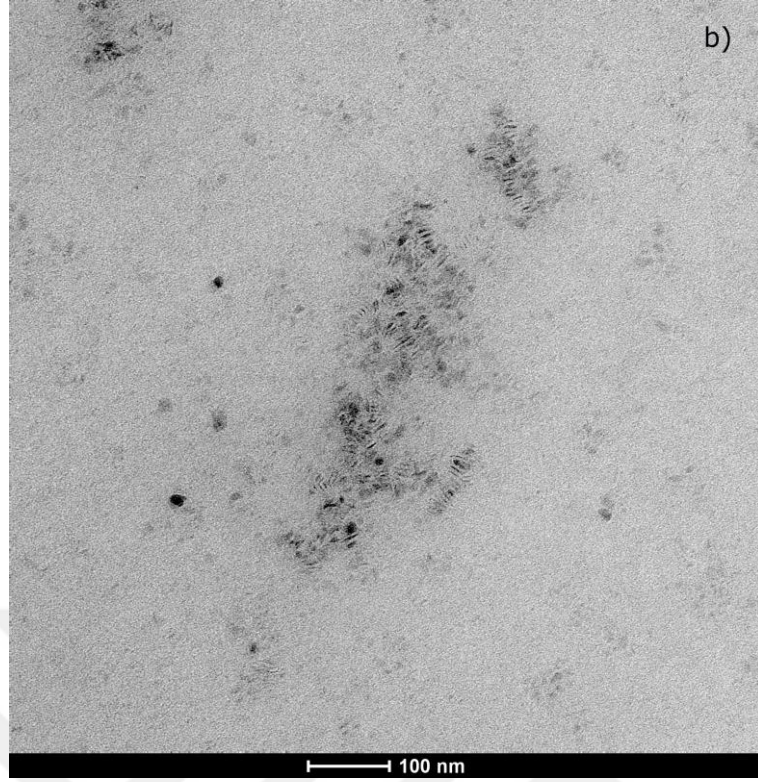


Şekil 4.14 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %25 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler b) 3 saat öğütme

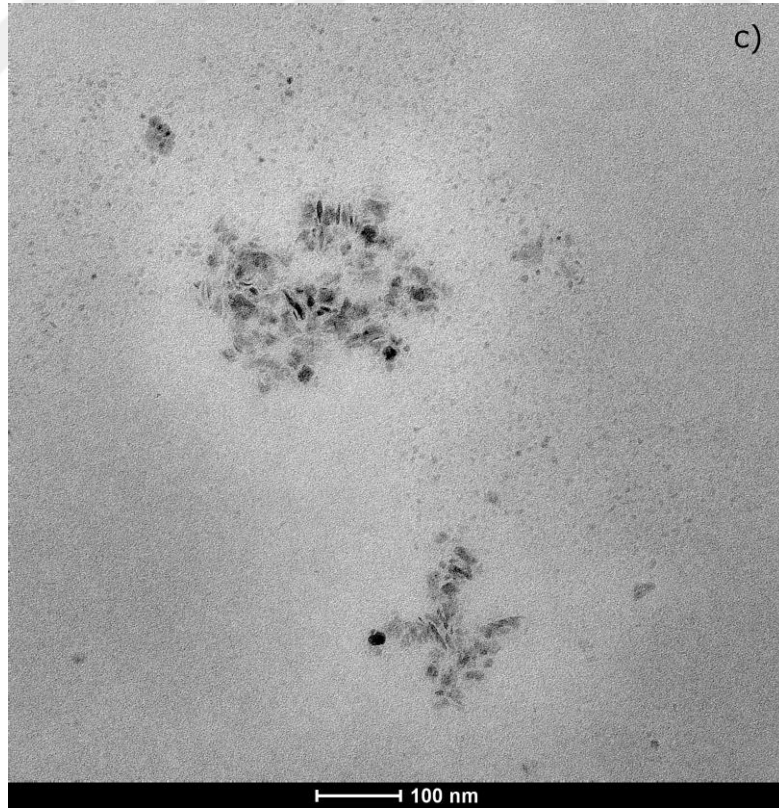


Şekil 4.15 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %25 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler c) 5 saat öğütme





Şekil 4.16  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler b) 3 saat öğütme



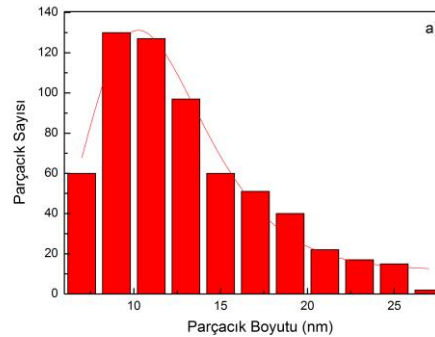
Şekil 4.17  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örnekler c) 5 saat öğütme

Nano boyuttaki parçacıkların TEM görüntüleri incelendiğinde, 1 saat süreyle öğütülen örneklerin parçacıkları az sayıda, dağınık ve boyut dağılımları büyük farklar göstermiştir. Bu durum parçacıkların boyut dağılımı hesaplamasına engel olmaktadır. Bahsi geçen parçacıklar genel olarak 200-500 nm boyuttadır.

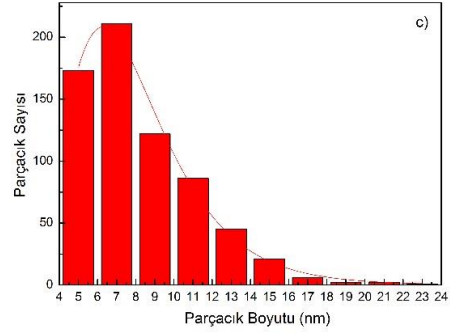
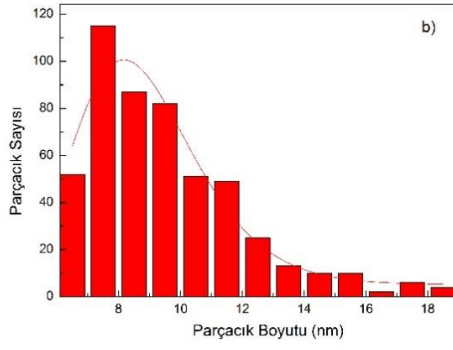
Nano boyuttaki parçacıkların TEM görüntüleri YAM miktarına bağlı olarak incelendiğinde, örnek başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile 3 ve 5 saat öğütülen örneklerin (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11) dağılımları diğer YAM oranlarına göre öğütülen örneklere kıyasla daha sık ve birbirine yakın olduğu gözükmemektedir. Görüntülerde iyi dağılım göstermemiş, örnek başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile 3 saat öğütülen örneğin bu sebepten ötürü parçacık boyut dağılımı hesaplanamamıştır. Yüzey aktif malzeme oranının değişimine göre parçacıkların sık ve birbirine yakın oluşu beklenen bir durumdur [7].

Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> örneğinin Şekil 4.17' deki TEM görüntüsü (5 saat öğütme) incelendiğinde, boyut dağılımının farklı iki dağılım göstermiş olabileceği göze çarpmaktadır. Yapı içerisindeki farklı fazların göstereceği farklı sertlik oranları olacağı fikri bu durumu açıklayabilir.

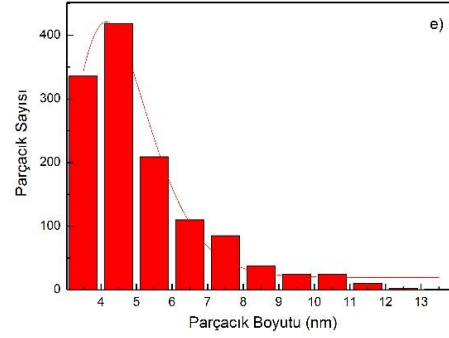
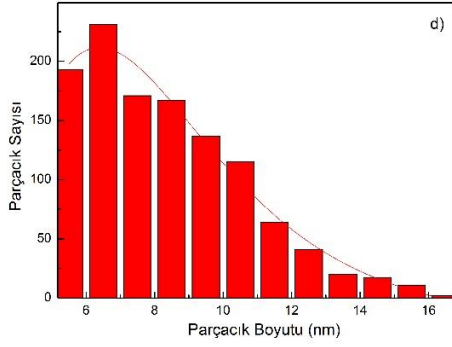
Parçacık boyut dağılımı nispeten dar olan ve örnek tutucu üzerinde düzgün dağılmış parçacıkların boyut dağılımları analiz edilmiştir. Parçacık boyut dağılımı grafikleri Şekil 4.18-Şekil 4.21' deki gibidir.



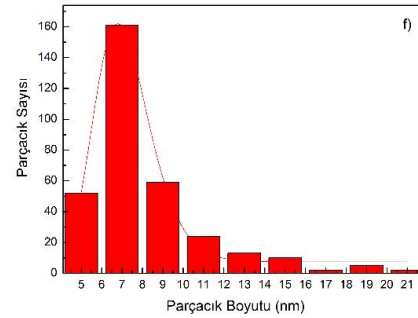
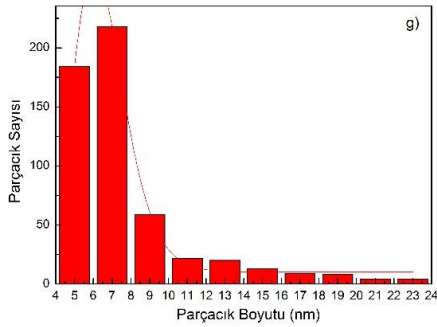
Şekil 4.18 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %5 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örneklerin parçacık boyut dağılımı a) 5 saat öğütme



Şekil 4.19 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örneklerin parçacık boyut dağılımı b) 3 saat öğütme c) 5 saat öğütme



Şekil 4.20 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %25 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örneklerin parçacık boyut dağılımı d) 3 saat öğütme e) 5 saat öğütme



Şekil 4.21 Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> örneği başlangıç ağırlığına göre %15 yüzey aktif malzeme ile öğütülen örneklerin parçacık boyut dağılımı f) 3 saat öğütme g) 5 saat öğütme

Boyut dağılım grafiklerine yapılan LogNormal fit sonuçlarına göre parçacık boyut dağılımları Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Öğütme süresine ve YAM miktarına bağlı ortalama parçacık büyüklükleri

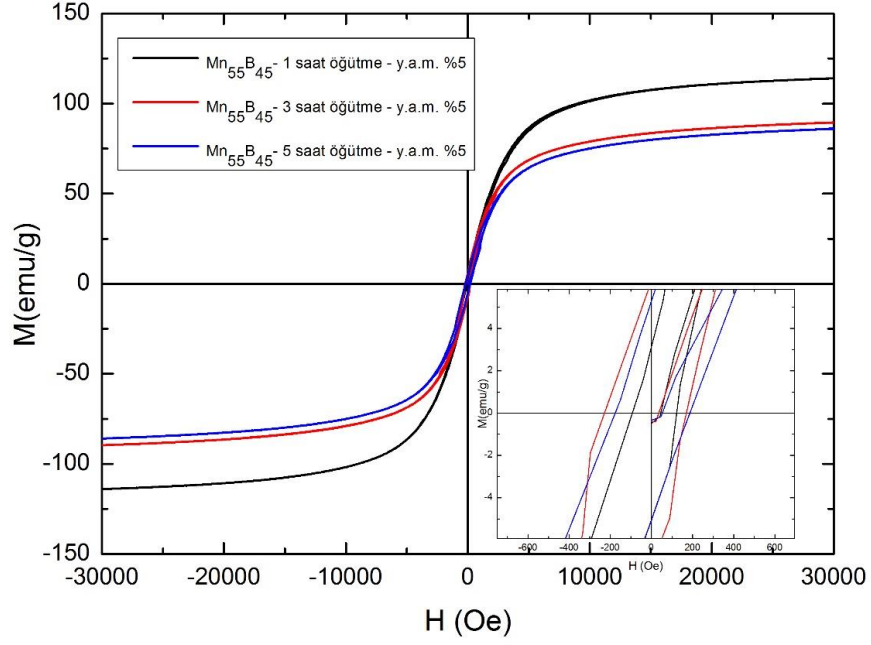
| Öğütme Süresi | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%5 YAM) (nm) | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%15 YAM) (nm) | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%25 YAM) (nm) | Mn <sub>25</sub> B <sub>45</sub> Co <sub>30</sub> (%15 YAM) (nm) |
|---------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1 saat        | -                                              | -                                               | -                                               | -                                                                |
| 3 saat        | -                                              | 8.6(±0.2)                                       | 7.7(±0.3)                                       | 7.0(±0.1)                                                        |
| 5 saat        | 11.3(±0.3)                                     | 7.4(±0.1)                                       | 4.4(±0.1)                                       | 6.4(±0.1)                                                        |

Parçacık boyut dağılımı Çizelge 4.3' te gösterildiği gibi öğütme süresine bağlı olarak küçülmektedir. Aynı zamanda YAM miktarının artmasıyla beraber elde edilen parçacıkların boyutları küçülmektedir. Bu durum, YAM miktarının artmasıyla birleşmelerin önüne geçildiğini, buna bağlı olarak diğer parçacıklarla etkileşmeden kalan parçacıkların varlığını göstermektedir. Öğütme süresine bağlı olarak azalan parçacık boyutu benzer olarak azalan kristalit büyüklüğü ile uyum içerisinde. Öğütme süresinin artışı ile malzemeye aktarılan enerjinin artması kristal büyüklüğünü azaltırken parçacıkların boyutlarını da daha küçük değerlere düşürmüştür. Fakat bu çalışma kapsamında parçacık büyüklükleri analiz edilen öğütülen örnekler, nispeten büyük ve manyetik etkilerle birleşen parçacıklardan arındırılmıştır. Öğütülen örneklerin XRD ölçümleri ise örnek yetersizliği sebebiyle herhangi bir eleme yapılmaksızın gerçekleştirildiği göz önünde bulundurulmalıdır. Aksi durumda parçacık boyutunun kristalit boyutundan daha büyük olması gerekliliği sağlanmamış olur.

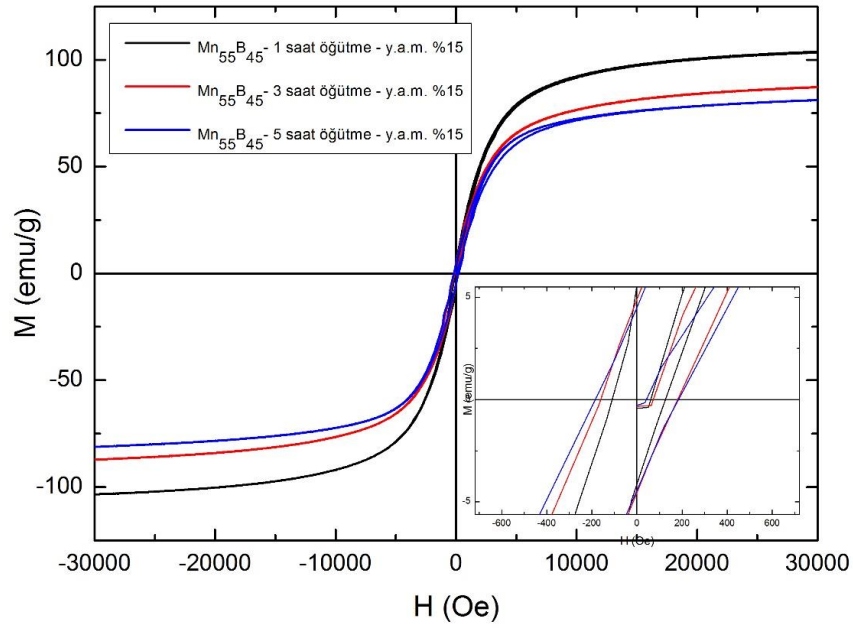
#### 4.2.3. Manyetik ve Manyeto-ısı Ölçüm Sonuçları

Öğütme işlemi ile boyutları küçültülen örneklerin oda sıcaklığında, ±3 Tesla aralığında manyetik alana bağlı manyetizasyon analizleri yapılmıştır (Şekil 4.22-Şekil 4.25). Diğer karakterizasyon verileri de değerlendirilerek seçilen, örnek başlangıç ağırlığına göre %15 YAM kullanılarak öğütülen örneklerin, sabit manyetik alan altında (500 Oe), sıcaklığa bağlı (320K-700K) manyetizasyon ölçümleri de yapılmıştır (Şekil

4.26 ve Şekil 4.27). Öğütülen örneklerin VSM ölçüm sonuçlarından elde edilen bazı veriler Çizelge 4.4' te verilmiştir.

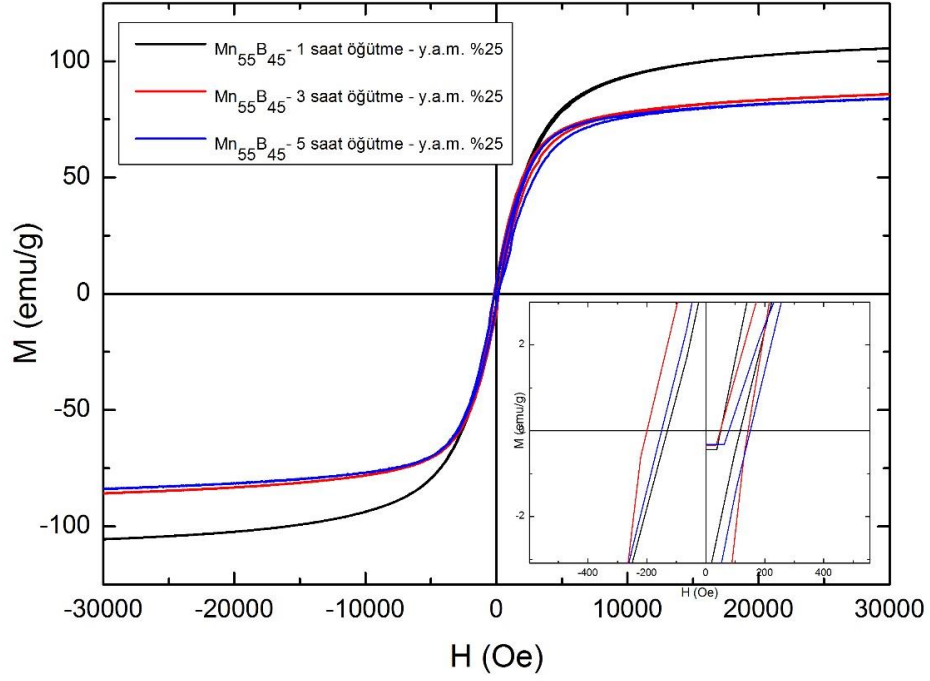


Şekil 4.22  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile öğütülen örneklerin M-H grafiği

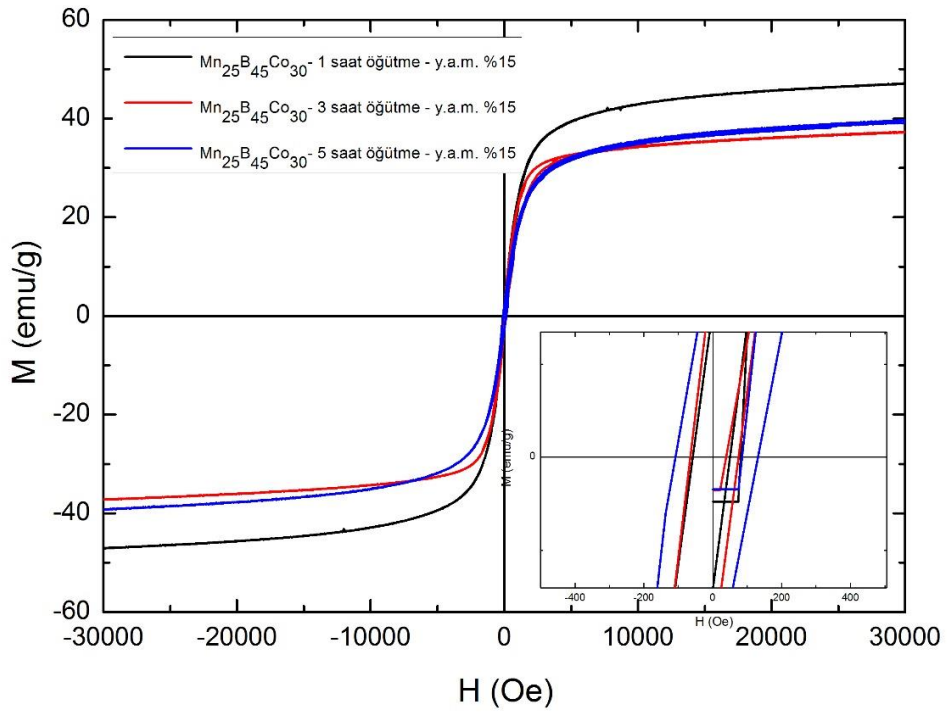


Şekil 4.23  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile öğütülen örneklerin M-H grafiği



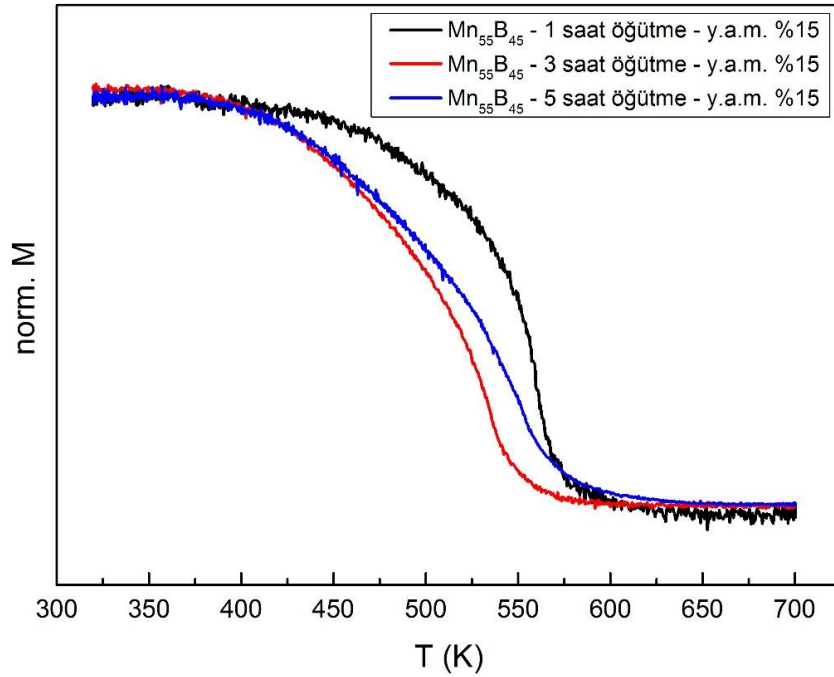


Şekil 4.24  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %25 YAM ile öğütülen örneklerin M-H grafiği

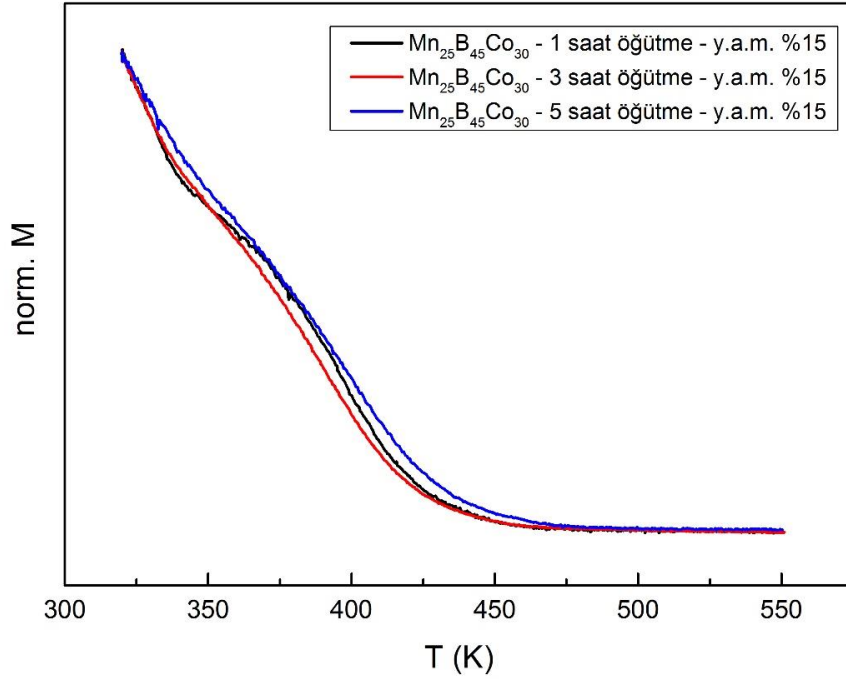


Şekil 4.25  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile öğütülen örneklerin M-H grafiği

$Mn_{55}B_{45}$  ve  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  yığın örneklerinin öğütme ortamı yoğunluğuna göre M-H ölçümleri Şekil 4.22-Şekil 4.25' daki gibidir. Öğütülen tüm örnekler için öğütme süresi arttıkça doyum manyetizasyonu değeri düşmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla beraber örneklerin doyum manyetizasyon değerlerinde bir düşüş meydana gelmesi beklenen bir durumdur. Küçülen parçacıklar malzemede yüzey hacim oranının artmasına sebep olur. Bu oran, parçacık yüzeyinde komşuluk sayısı az olan ve rastgele yönelmiş spin sayısını da arttırır. Bu olay parçacık boyutunun küçülmesiyle doyum manyetizasyonu değerindeki düşüşü açıklamaktadır.



Şekil 4.26  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile öğütülen örneklerin M-T grafiği



Şekil 4.27  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile öğütülen örneklerin M-T grafiği

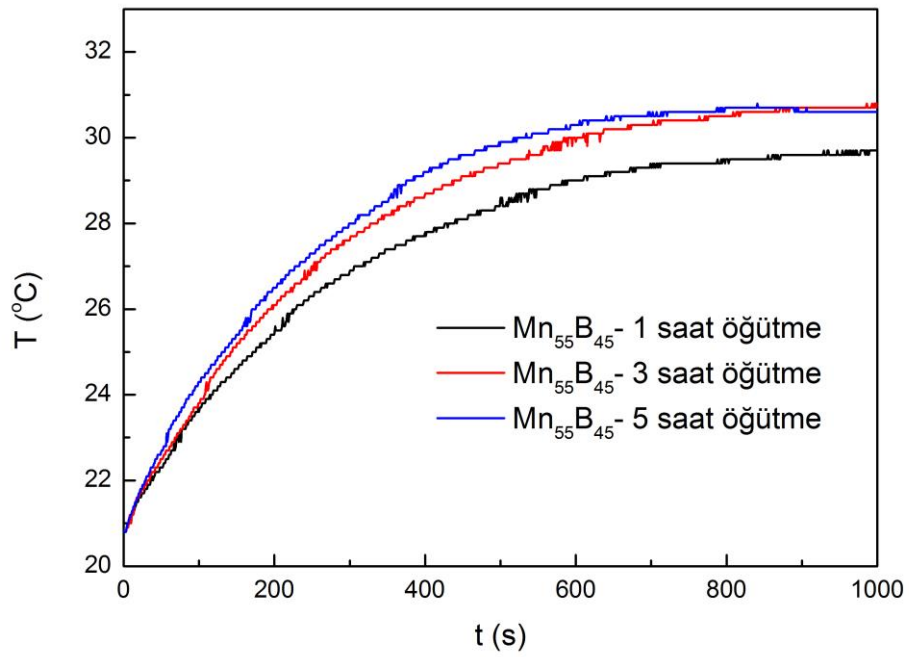
Çizelge 4.4 Öğütülen örneklerin VSM karakterizasyon verileri

| Öğütme Süresi | $Mn_{55}B_{45}$ (%5 YAM) |           | $Mn_{55}B_{45}$ (%15 YAM) |           | $Mn_{55}B_{45}$ (%25 YAM) |           | $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$ (%15 YAM) |           |
|---------------|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|
|               | $M_s$ (emu/g)            | $T_C$ (K) | $M_s$ (emu/g)             | $T_C$ (K) | $M_s$ (emu/g)             | $T_C$ (K) | $M_s$ (emu/g)                    | $T_C$ (K) |
| 1 saat        | 114                      | -         | 104                       | 570       | 105                       | -         | 47                               | 425       |
| 3 saat        | 90                       | -         | 87                        | 545       | 85                        | -         | 37                               | 421       |
| 5 saat        | 85                       | -         | 81                        | 566       | 83                        | -         | 39                               | 428       |

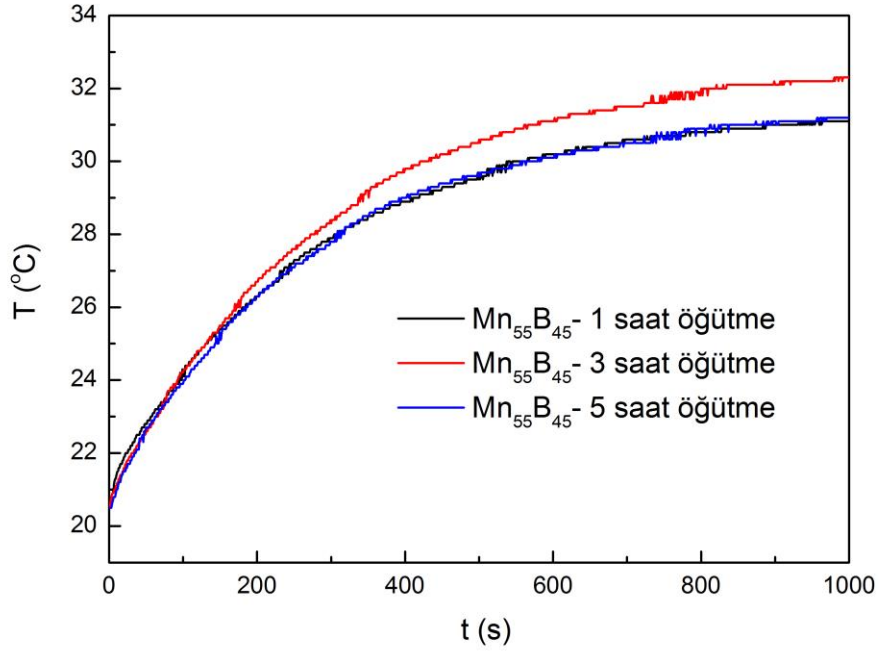
Çizelge 4.4 öğütme süreleri ve YAM oranına göre değişen manyetizasyon verilerini göstermektedir.  $Mn_{55}B_{45}$  yığın örneğinin YAM oranına göre yapılan öğütmeleri sonucu ortaya çıkan tablo belirgin farklar göstermemektedir. Öğütme süresine bağlı olarak parçacıkların Curie sıcaklıklarındaki kararsız küçük değişimler, parçacık boyutunun spin-orbit etkileşimlerine belirgin bir etkisinin olmadığını göstermiştir.



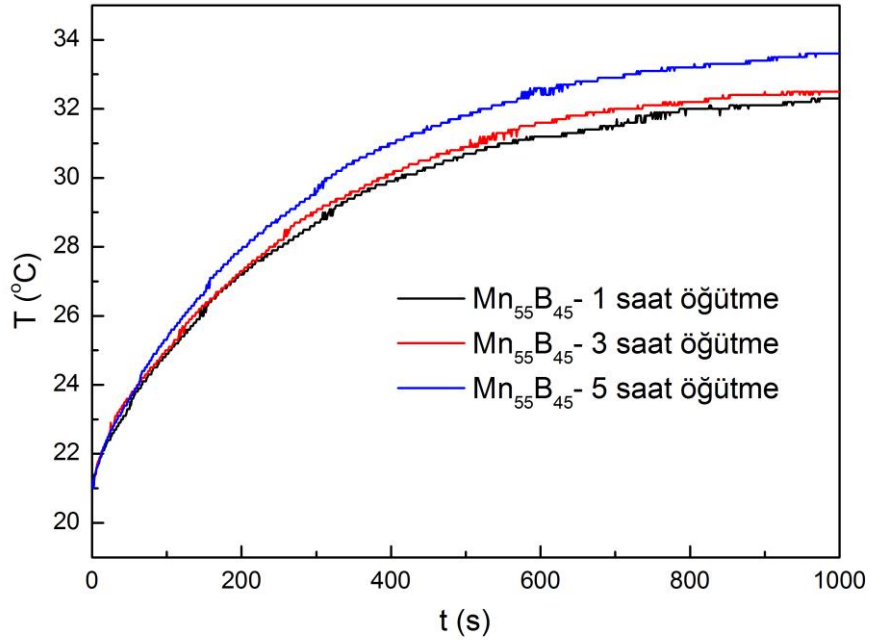
Öğütme sonrası çözücüsü içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan manyetik nanoparçacıkların manyeto-ısı karakterizasyonları için, zamana bağlı sıcaklık grafikleri analiz edilmiştir (Şekil 4.28-Şekil 4.31). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen T-t ölçümlerinde, manyetik nanoakışkanlar en az 1000 saniye boyunca AA manyetik alana maruz bırakılmıştır. Bu süre boyunca sıcaklık değişimi Labview programı ile oluşturulan bir arayüz ile takip edilmiştir.



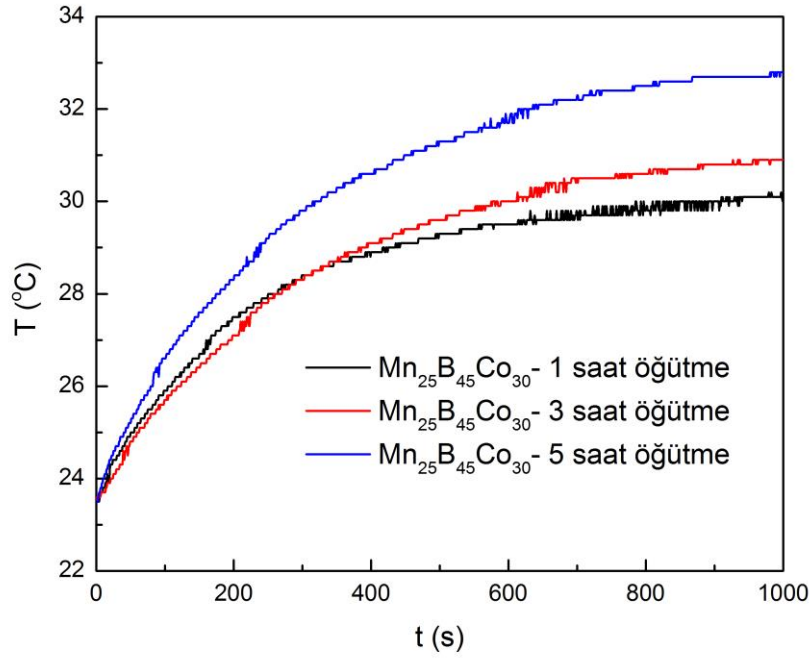
Şekil 4.28 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile 1, 3 ve 5 saat öğütülen örneklerin T-t grafiği



Şekil 4.29  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile 1, 3 ve 5 saat öğütülen örneklerin T-t grafiği



Şekil 4.30  $Mn_{55}B_{45}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %25 YAM ile 1, 3 ve 5 saat öğütülen örneklerin T-t grafiği

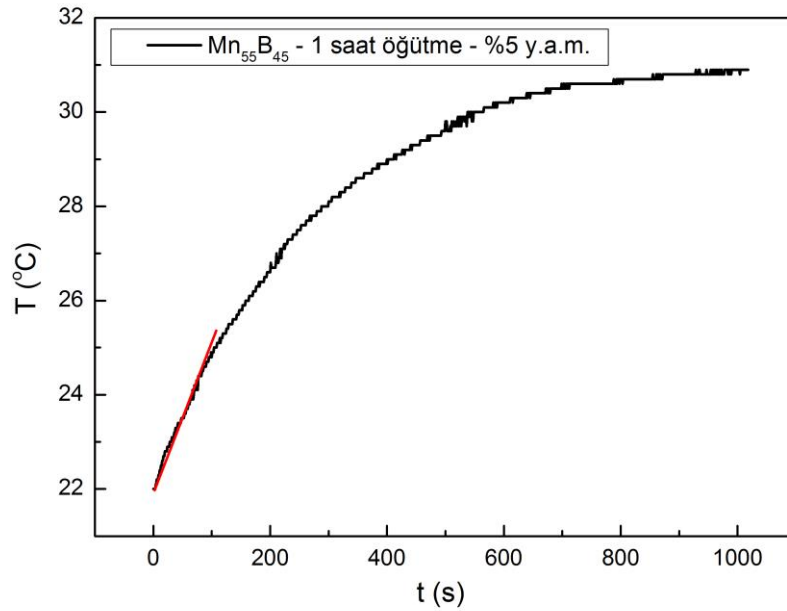


Şekil 4.31  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneğinin başlangıç ağırlığına göre %15 YAM ile 1, 3 ve 5 saat öğütülen örneklerin T-t grafiği

T-t grafikleri göstermektedir ki, oda sıcaklığında ölçümü gerçekleştirilen örneklerin sıcaklık değerleri yaklaşık 29-33 °C' lere kadar çıkabilmiştir. Sıcaklık farkı yaklaşık olarak 9-12 °C kadardır. Nanoakışkanın ve içerisindeki manyetik malzemenin kütleleri her bir ölçüm için sabit değerler olmadığından birbirleri ile kıyaslamak mümkün değildir. Nanoakışkan içerisindeki manyetik malzeme yoğunluğunun artması, ısı açığa çıkaracak malzemenin sayıca artması demektir. Dolayısıyla yoğunluk, sıcaklık artışını değiştiren bir etkidir. Terapi sıcaklığının 40-45 °C olduğu göz önüne alınırsa sıcaklık artış miktarı, tüm deneylerde kullanılan manyetik nano malzeme miktarının yetersiz olduğunu göstermektedir. Manyetik nano malzeme miktarı deney koşullarındaki olumsuzluklar nedeniyle arttırılamamıştır. Bu durumun yanı sıra sıcaklık artışı, oda koşullarında yapılan deneyde sistemin dışarıyla olan ısı alışverişi sebebiyle sınırlı kalmıştır.

Zamana bağlı sıcaklık değişimi grafiklerinden SAR değerlerini hesaplamak adına, sıcaklık artışının doğrusal olduğu yani yaklaşık 0-100 saniye

(grafiğin davranışına göre değişmektedir) aralığının eğimi alınmıştır. Sıcaklık–zaman grafiğinden hesaplanan eğim değerleri, nanoakışkanın özısı sabit olduğu koşulda, nanoakışkanın kütlesi ve içerisindeki manyetik malzemenin kütlesine bağlı olarak değişim gösterir. İçerisinde farklı ağırlıklarda nanoakışkan ve manyetik malzeme olan örneklerin sıcaklık – zaman grafiklerini karşılaştırmak karakterizasyon açısından bir şey ifade etmez. Bu sebeple bir örneğin sıcaklık – zaman grafiği ve eğim değerini veren lineer doğru Şekil 4.32’ da gösterilmiştir. Tüm örnekler için hesaplanan SAR değerleri Çizelge 4.5’ te verilmiştir.



Şekil 4.32 Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile 1 saat öğütülen örneğin T-t grafiği

Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin başlangıç ağırlığına göre %5 YAM ile 1 saat öğütülen örneğin zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği bir örnek olarak gösterilmiştir. Grafiğe göre nanoakışkanın gösterdiği sıcaklık değişimi yaklaşık 9 °C kadardır. Bu fark nanoakışkan kütlesi ve içerisindeki manyetik malzeme oranı değiştirilerek arttırılabilir veya azaltılabilir fakat parçacığın fiziksel özelliklerine ve nanoakışkan ortamına bağlı olan SAR değeri bu niceliklerden bağımsızdır.

Çizelge 4.5 Çözücüsü içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan parçacıkların SAR değerleri.

| Öğütme Süresi | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%5 YAM) (W/g) | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%15 YAM) (W/g) | Mn <sub>55</sub> B <sub>45</sub> (%25 YAM) (W/g) | Mn <sub>25</sub> B <sub>45</sub> Co <sub>30</sub> (%15 YAM) (W/g) |
|---------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1 saat        | 14.19                                           | 74.94                                            | 94.49                                            | 2.16                                                              |
| 3 saat        | 17.62                                           | 26.02                                            | 97.50                                            | 1.26                                                              |
| 5 saat        | 7.23                                            | 19.77                                            | 36.38                                            | 1.91                                                              |

Çizelge 4.5' e göre YAM oranına ve öğütme sürelerine göre SAR değerleri belirgin olarak değişmektedir. Fakat bu değişime büyük oranda katkısı olan nano parçacık büyüklükleri kesinlikle dikkate alınmalıdır. Ayrıca örneklerin öğütme süreleri arttıkça SAR değerlerinde genel olarak bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Curie sıcaklığındaki belirgin düşüş sebebiyle hipertermi uygulaması açısından incelenen bir diğer örnek olan Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> alaşımının SAR değerleri Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin değerlerine göre çok düşüktür. Bunun başlıca sebebi bu örneğin doyum manyetizasyonu değerinin Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneğinin doyum manyetizasyonu değerine göre daha düşük olmasıdır. Literatürdeki değerlere göre çok düşük SAR değerlerine sahip olan Mn<sub>25</sub>B<sub>45</sub>Co<sub>30</sub> örneğinin, hipertermi uygulamaları için başarısız olduğu anlaşılmaktadır [8],[34],[35].

## 5. SONUÇ

Yığın malzeme sentezi için seçilen ark ergitme yönteminde alaşımın her eritmede altüst edilmesi homojen bir yapı eldesi için gerçekleştirildi. 3 eritme sonrası XRD deseni analizi yapılan  $Mn_{55}B_{45}$  alaşımının literatürdeki MnB yapısıyla uyumlu olduğu gözlemlendi [46]. Alaşımın homojen ve tek fazlı yapısı SEM ile yapılan karakterizasyonla ayrıca ispatlandı (Şekil 4.3.a). VSM ile yapılan manyetik alana bağlı manyetizasyon ölçümü,  $Mn_{55}B_{45}$  alaşımının literatürde yapılan daha önceki çalışmaya göre daha yüksek doyum manyetizasyonu göstermektedir [42]. Bu da önceki çalışmada yapılan alaşımdan daha homojen olduğunu ispatlamaktadır.

Yapı içerisindeki Mn atomlarının yerine Co atomlarının yerleşmesinin ortaya çıkaracağı sonuçlar kontrollü deneyler ile gözlenmiştir. Co elementini yapı içerisine ekledikçe MnB yapısına ait karakteristik piklerin kaymaya başladığı ve  $x=30$  değerinde CoB yapısına ait karakteristik piklerin bulundukları konuma iyice yaklaştığı gözlenmiştir. Co eklenen yığın örneklerin XRD sonuçları ile açığa çıkan çift fazlı yapı, SEM-EDX sonuçları ile desteklenmiştir. Şekil 4.3. c, d, e, f eklenen Co elementi miktarının artmasıyla farklı kontrastla beliren Mn zengin ve Co zengin bölgeleri göstermektedir.

Manyetik karakterizasyon için yapılan M-H ölçümleri, eklenen Co miktarı arttıkça doyum manyetizasyonu değerinin 131 emu/g' dan 52 emu/g' a kadar düştüğünü göstermektedir. Bunun yanı sıra yapılan M-T ölçümleri ile yapıya giren Co atomu miktarı arttıkça Curie sıcaklığında düşüş belirlendi (Şekil 4.7). Sentezlenen MnB ve MnBCo örneklerinin oto kontrol hipertermi uygulamasına yatkınlığının araştırılması için yapılan M-T ölçümleri ile Curie sıcaklığının 292 °C' den (565 K) 139 °C' ye (412 K) kadar düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Curie sıcaklığının 139 °C' de olması, bu sıcaklığın oto-kontrol hipertermide uygulanacak terapi sıcaklığından çok uzakta olduğunu göstermektedir. Bu uygulama için paramanyetik davranışa geçiş sıcaklığının (terapi sıcaklığı) yaklaşık 40-45 °C olması gerekmektedir [53],[54]. MnB ve MnBCo alaşımlarının

yüksek doyum manyetizasyonu değerleri (Şekil 4.6) hipertermi uygulamaları için umut vaat etse de sahip olduğu Curie sıcaklığı değerleri oto kontrol hipertermi için uygun değildir.

Yığın malzemelerin karakterizasyonu sonrası,  $Mn_{55}B_{45}$  ve  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneklerinin ıslak öğütme işlemi ile parçacık boyutları küçültülerek yapısal ve manyetik karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikle  $Mn_{55}B_{45}$  örneği, öğütme ortamındaki YAM miktarları değiştirilerek öğütme işlemine tabi tutulmuştur. 3 farklı YAM oranı ile öğütülen örneklerin, öğütme ortamı yoğunluğuna bağlı olarak parçacık boyut dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme ortamı, örnek başlangıç ağırlığının %5, %15 ve %25' i oleylamin ve oleikasit olacak şekilde değiştirilmiştir. Ardından keyfi olarak seçilen %15 YAM oranı ile  $Mn_{25}B_{45}Co_{30}$  örneği öğütülmüştür.

Islak öğütme işlemi ile gerçekleşmesi beklenen durum, manyetik nanoparçacıkları saran oleylamin ve oleik asit yüzey aktif malzemeler ile parçacıkları kontrollü şekilde küçültmektir. Ayrıca parçacıkları saran yüzey aktif malzeme yoğunluğu ne kadar artarsa kararlı şekilde çözücüsü içerisinde kalan nanoparçacık sayısı artacaktır. Bu durum yüzey aktif malzeme yoğunluğunun artmasıyla beraber kümelenmeden kalan nanoparçacık sayısının artmasıyla ispatlanmaktadır. Nispeten daha az yüzey aktif malzeme yoğunluğunda öğütülen örnekler, küçük boyutlarda olsa bile çözücü içerisinde iyi dağılım gösterememiş parçacıkları barındırmaktadır. Örnek başlangıç ağırlığına göre %25 YAM kullanılan örneklerde ortalama parçacık boyutunun diğer öğütmelere göre küçülmüş olması bu durumu açıklamaktadır (Çizelge 4.3).

Öğütme süresine bağlı olarak Curie sıcaklığındaki değişim çalışma kapsamında incelenmiş fakat öğütme süresine bağlı olarak belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Parçacık boyutunun küçülmesi ile beraber anizotropi enerjisinin değişmesi beklenen bir durumdur [55]. Yığın örneklerde anizotropi enerjisinin değişimi ile Curie sıcaklığındaki değişim durumunun, öğütülen örnekler için geçerli olmayışı, öğütülen örneklerin parçacık boyutlarının yeterince küçülmediğini akıllara getirmektedir.

Öğütme işlemleri sonucu çözücüsü içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan parçacıkların manyeto-ısı karakterizasyonları yapılmıştır. Mn<sub>55</sub>B<sub>45</sub> örneği için manyeto-ısı karakterizasyon Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.5’ teki bilgiler ışığında yorumlanmak üzere Çizelge 4.6 oluşturulmuştur. Öğütülen ve çözücüsü içerisinde kararlı şekilde çökmeden kalan parçacıkların anizotropi sabitleri nano boyutta elde edilen örneklerin çok az oluşu sebebiyle hesaplanamamıştır. Bu durum nano boyuttaki parçacıkların ürettiği ısı mekanizmasında baskın olan mekanizmanın tespitine engel olmuş olsa bile, yoğunluklara ve parçacık büyüklüklerine bağlı SAR değerlerindeki değişim, örneklerde etkin olan ısı üretim mekanizmasının hangi sebeple gerçekleştiği hakkında yorum yapabilmemize yardımcı olmuştur.

Çizelge 4.6 Parçacık boyutu ve ortam yoğunluğuna bağlı SAR değerleri

| Parçacık boyutu (nm) | SAR değeri (W/g) | Yüzey aktif malzeme yoğunluğu |
|----------------------|------------------|-------------------------------|
| 11.3(±0.3)           | 7.23             | %5                            |
| 8.6(±0.2)            | 26.02            | %15                           |
| 7.4(±0.1)            | 19.77            | %15                           |
| 7.7(±0.3)            | 97.50            | %25                           |
| 4.4(±0.1)            | 36.38            | %25                           |

Çizelge 4.6’ da parçacıkların yoğunluğa bağlı (viskoziteye bağlı) SAR değerleri karşılaştırılmıştır. 7.4 nm ve 7.7 nm büyüklüğünde parçacıkların boyutları birbirlerine çok yakın olmasına rağmen SAR değerleri arasında belirgin bir fark vardır. Yüksek yoğunlukta bulunan 7.7 nm büyüklüğündeki parçacığın daha yüksek SAR değerine sahip olması, bu boyuttaki parçacığın ısı üretme mekanizmasında Brownian durulmalarının etkin olduğunu göstermektedir. Çünkü durulma zamanını etkileyen bir faktör de ortam viskozitesidir (Bknz. Eş 2.19). Bu durum, aynı boyuttaki iki parçacıktan birinin yüksek viskoziteye rağmen dış manyetik alanı takip edebildiğini ve bunun sonucu olarak dış ortam ile daha fazla sürtünmelere



sebepe olduğunu göstermektedir. Literatürde, nanoakışkan viskozitesinin artmasıyla SAR değerinde artış gözlenmesi pek sık rastlanan bir durum olmasa da benzer durumlar yine de mevcuttur. P. Burnham ve ekibinin yaptığı çalışmada [7], büyüklük olarak birbirine çok yakın demir oksit nanoparçacıkların içinde bulundukları ortamdaki oleik asit miktarının artmasıyla beraber parçacıkların SAR değerlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında, MnB nanoparçacıkların yüksek manyetizasyon değerlerinin yanı sıra gerçekleştirilen T(t) ölçümlerinin yüksek manyetik alan şiddetinde gerçekleştirilmiş olması, parçacıkların ortam viskozitesi artmasına rağmen uygulanan AA manyetik alanı takip edebildiklerini göstermektedir.

Aynı yoğunlukta (%25) parçacık boyutunun daha küçük olduğu yaklaşık 4.4 nm büyüklüğündeki parçacıkların SAR değerinde düşüş gözlenmiştir. Değişen tek parametrenin parçacık büyüklüğü olduğu bilindiğine göre SAR değerindeki düşüşü parçacıkların anizotropi sabitlerinin değişimi açıklar. Parçacık boyutuna bağlı olarak anizotropi sabiti değişimi bilinmektedir [55]. Ayrıca anizotropi sabitine bağlı olarak SAR değerlerindeki değişim literatürde daha önce incelenmiştir [56]. Ortamın viskozite değeri aynı kalmasına rağmen SAR değerindeki düşüş, parçacık boyutu azalan örneklerin anizotropi sabitinin değişimi ile açıklanır. Bu durum bir diğer mekanizma olan Neel durulma zamanının bu parçacıklar için etkin olduğunu göstermektedir (Bknz. Eş.2.20). Aynı durum, yoğunluğu %15 YAM ile öğütülen parçacıklar için de geçerlidir. Yaklaşık 8.6 nm büyüklüğündeki parçacıkların, 7.4 nm büyüklüğüne düşmesiyle beraber Neel durulma mekanizmasından kaynaklı olarak SAR değerinde bir düşüş meydana gelmiştir.

Bu çalışma kapsamında MnB alaşımının hipertermi uygulamaları açısından özelliklerinin incelenmesi literatürde ilk defa çalışılmıştır. Çalışmada mekanik öğütme yöntemi ile nanoparçacık eldesinin birçok avantajı olmasına rağmen dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan en önde geleni parçacık boyut dağılımının yeteri kadar dar olmayışıdır. T(t) ölçümleri

yapılan nanoakışkanların içerisinde, TEM görüntülemelerinde yakalanamayan, çok daha büyük parçacıkların olabileceği gerçeği yapılan yorumlara hata payı eklemektedir. Bunun yanı sıra parçacık şekillenimlerinin rastgele oluşu yüzey anizotropisinin yaratacağı etkileri yorumlamamıza engel olmaktadır. Gelecek çalışmalarda bir sonraki hedef olan MnB alaşımının kimyasal yöntemler ile sentezlenmesi, parçacık boyutunun ve şekillenimlerinin daha kontrollü olmasını sağlayacaktır. Bu durum MnB nanoparçacıklarının hipertermi uygulamaları için yapılacak çalışmalarına büyük derecede ışık tutacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] C. Sun, J. S. H. Lee, and M. Zhang, Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, pp. 1252–1265, **2008**.
- [2] Dr. Abdurrahman Yurtaslan Ankara Onkoloji Eğitim ve Araştırma Hastanesi, Onkolojik Hipertermi, [http://www.onkoloji.gov.tr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=3812:onkolojik-hipertermi-uenitesi&Itemid=101](http://www.onkoloji.gov.tr/index.php?option=com_content&view=article&id=3812:onkolojik-hipertermi-uenitesi&Itemid=101) (Haziran, **2015**).
- [3] J. van der Zee, Heating the patient: A promising approach?, *Annals Oncology*, vol. 13, no. 8, pp. 1173–1184, **2002**.
- [4] P. Moroz, S. K. Jones, and B. N. Gray, Status of hyperthermia in the treatment of advanced liver cancer, *Journal of Surgical Oncology*, vol. 77, no. 4, pp. 259–269, **2001**.
- [5] R. Hergt, W. Andra et al. Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles, *Ieee Transactions on Magnetism*, 34, 3745, **1988**.
- [6] Ihab M. Obaidat, Bashar Issa, Yousef Haik, Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia, *Nanomaterials*, 5, 63-89, **2015**.
- [7] P. Burnham, N. Dollahon, C. H. Li, A. J. Viescas, and G. C. Papaefthymiou, Magnetization and Specific Absorption Rate Studies of Ball-Milled Iron Oxide nanoparticles for Biomedicine, *Journal of Nanoparticles*, vol. 2013, pp. 1–13, **2013**.
- [8] M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, and N. Gu, Size dependence of specific power absorption of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles in AC magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, vol. 268, no. 1–2, pp. 33–39, **2004**.
- [9] L. L. Vatta, R. D. Sanderson, and K. R. Koch, Magnetic nanoparticles: properties and potential applications, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 78, no. 9, pp. 1793–1801, **2006**.

- [10] Hornback, N.B., Historical aspects of hyperthermia in cancer therapy, *Radiologic clinics of North America*, 27 481-488, **1989**.
- [11] A. Jimenez, Hyperthermia in Alternative Cancer Treatments, vol. 75, **1942**.
- [12] National Cancer Institute, <http://www.cancer.gov/about-cancer/treatment/types/surgery/hyperthermia-fact-sheet>, (Mart, **2016**).
- [13] Meyer, J.L., Hyperthermia as an anticancer modality-a historical perspective, *Frontiers of radiation therapy and oncology*, 18, 1-22 **1984**.
- [14] American Cancer Society, <http://www.cancer.org/treatment/treatmentsandsideeffects/treatmenttypes/hyperthermia>, (Mart, **2016**).
- [15] Nagata, Y., et al., Clinical results of radio frequency hyperthermia for malignant liver tumors, *International journal of radiation oncology, biology, physics*, 38, 359-365, **1997**.
- [16] Haemmerich, D., Lee, F., T., Multiple applicator approaches for radio frequency and microwave ablation, *International journal of Hyperthermia*, 21, 93-106, **2005**.
- [17] Vogl, T., J., et al., Recurrent nasopharyngeal tumors: preliminary clinical results with interventional MR imaging controlled laser induced thermotherapy, *Radiology*, 196, 257-265, **1995**.
- [18] Kennedy, J., High intensity focused ultrasound in the treatment of solid tumours, *Nature Reviews Cancer*, 5, 321-327, **2005**.
- [19] Hirsch, L., R. et al., Nanoshell mediated near infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100, 13549-13554, **2003**.
- [20] Brezovich, I., A., Low frequency hyperthermia: capacitive and ferromagnetic thermoseed methods, *Medical Physics Monograph*, 16, 82-111, **1988**.

- [21] Case, J., A., et al., Defining the heating characteristics of ferromagnetic implants using calorimetry, *Journal of Biomedical Materials Research*, 53, 791-798, **2000**.
- [22] Van Wieringen, et al., The effect of catheters and coatings on the performance of palladium-nickel thermoseeds: evaluation and design of implantation techniques, *International Journal of Hyperthermia*, 13, 187-204, **1997**.
- [23] Matsuki, H., et al., High quality soft heating method utilizing temperature dependence of permeability and core loss of curie temperature ferrite, *IEEE Transactions on Magnetics*, 21, 1927-1929, **1985**.
- [24] Kobayashi, T., et al., Interstitial hyperthermia of malignant brain tumors by implant heating system: clinical experience, *Journal of Neuro-Oncology*, 10, 153-163, **1991**.
- [25] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter and more energy efficient, *Advanced Materials*, 23, 821-842, **2011**.
- [26] G. Reiss, A. Hütten, Magnetic nanoparticles: applications beyond data storage, *Nature Materials*, 4, 725-726, **2005**.
- [27] Sun, S.; Murray, C.B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science* 287, 1989-1992, **2000**.
- [28] Tartaj, P.; Morales, M.D.P.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreo, T.; Serna, C.J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D*, 36, R182-R197, **2003**.
- [29] Gupta, A.K.; Gupta, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* 26, 3995-4021, **2005**.

- [30] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications, *International Journal of Molecular Science*, vol. 14, no. 11, pp. 21266–21305, **2013**.
- [31] M. Ullah, E. Ali, S. Bee, and A. Hamid, Surfactant-Assisted Ball Milling : a Novel Route To Novel Materials With Controlled Nanostructure a Review, *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 37, pp. 1–14, **2014**.
- [32] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li, and J. P. Liu, Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling, *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 8, pp. 2005–2007, **2006**.
- [33] N. G. Akdogan, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, Anisotropic Sm-(Co,Fe) nanoparticles by surfactant-assisted ball milling, *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, pp. 1–4, **2009**.
- [34] P. De La Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M. P. Morales, G. Rivero, and A. Hernando, Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 48, pp. 25602–25610, **2012**.
- [35] G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, A. G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, and K. O’Grady, Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, *Journal of Physics D. Applied Physics*, vol. 46, no. 31, p. 312001, **2013**.
- [36] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing, **1972**.
- [37] P. Weiss, La variation du ferromagnetisme avec la temperature *Comptes Rendus des Sceances de I’Academie des Sciences*, 143, 1136-1139, **1906**.
- [38] C. Kittel, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Physical Review*, 70, 965, **1946**.
- [39] J. S. Lee, J. Myung Cha, H. Young Yoon, J.-K. Lee, and Y. K. Kim, Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits

- universal size effect of magnetic coercivity., *Scientific Reports*, vol. 5, no. January, p. 12135, **2015**.
- [40] C. P. Bean, J. D. Livingston, Superparamagnetism, *Journal of Applied Physics*, 30, 120, **1959**.
- [41] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 240, 599-642, **1948**.
- [42] H. Zhu, C. Ni, F. Zhang, Y. Du, and J. Q. Xiao, Fabrication and magnetic property of MnB alloy, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. 95–98, **2005**.
- [43] R. E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 370-374, **2002**.
- [44] A. Skumiel, Suitability of water based magnetic fluid with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles in hyperthermia, *Journal of Magnetism and Materials*, 307, 85-90, **2006**.
- [45] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L. M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, and M. Respaud, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study, *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 23, pp. 4573–4581, **2011**.
- [46] T. Sim, Structural and Magnetic Properties of  $\text{Mn}_x\text{B}_{100-x}$  Alloys, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 51, no. 7, pp. 5–7, **2015**.
- [47] E. A. Brandes and R. F. Flint, The B-Mn (Boron-Manganese) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 1, pp. 109–110, **1981**.
- [48] H. Okamoto, B-Co (Boron-Cobalt), *Journal of Phase Equilibria*, vol. 24, no. 4, pp. 376–376, **2003**.
- [49] M. Cohen, X-Ray Diffraction Addison-Wesley Metallurgy Series, *Journal of Chemical Information Model*, vol. 53, pp. 1689–1699, **1956**.

- [50] S. Mourdikoudis and L. M. Liz-Marzán, Oleylamine in nanoparticle synthesis, *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 9, pp. 1465–1476, **2013**.
- [51] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, and S. Sun, Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles, *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 9, pp. 1778–1780, **2009**.
- [52] L. Zhang, R. He, and H. C. Gu, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 5, pp. 2611–2617, **2006**.
- [53] A. A. Kuznetsov, V. G. Leontiev, V. A. Brukvin, G. N. Vorozhtsov, B. Y. Kogan, O. A. Shlyakhtin, A. M. Yunin, O. I. Tsybin, and O. A. Kuznetsov, Local radio frequency-induced hyperthermia using CuNi nanoparticles with therapeutically suitable Curie temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 311, no. 1 SPEC. ISS., pp. 197–203, **2007**.
- [54] H. Saito, K. Mitobe, A. Ito, Y. Sugawara, K. Maruyama, Y. Minamiya, S. Motoyama, N. Yoshimura, and J. I. Ogawa, Self-regulating hyperthermia induced using thermosensitive ferromagnetic material with a low Curie temperature, *Cancer Science*, vol. 99, no. 4, pp. 805–809, **2008**.
- [55] A. F. Lehlooh, S. H. Mahmood, and J. M. Williams, On the particle size dependence of the magnetic anisotropy energy constant, *Journal of Physics B*, vol. 321, no. 1–4, pp. 159–162, **2002**.
- [56] A. E. Deatsch and B. A. Evans, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 354, no. MARCH, pp. 163–172, **2014**.
- [57] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, **2001**.
- [58] O. Paper, Tuning of Curie Temperature and Magnetocaloric Effect via Annealing Condition Change in  $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$  Manganites,



- Journal of superconductivity and novel magnetism*, pp. 3693–3700, **2015**.
- [59] D. C. Worledge, G. J. Snyder, M. R. Beasley, T. H. Geballe, R. Hiskes, and S. Dicarolis, Anneal - tunable Curie temperature and transport of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , *Journal of applied physics*, vol. 5158, no. 1996, **2016**.
- [60] H. Ucar, J. J. Ipus, D. E. Laughlin, and M. E. Mchenry, Tuning the Curie temperature in  $\text{c-FeNi}$  nanoparticles for magnetocaloric applications by controlling the oxidation kinetics, *Journal of applied physics*, vol. 918, pp. 2011–2014.
- [61] M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Bhatt, M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, and P. Bhatt, Tuning the magnetocaloric properties of the  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}$  Heusler alloys, *Journal of applied physics*, vol. 173911, pp. 1–6, **2013**.
- [62] R. Wildeboer, P. Southern, Q. A. Pankhurst, On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials, *Journal of physics D*, vol. 495003.
- [63] R. Di Corato, J. Kolosnjaj-tabl, V. Dupuis, O. Cle, F. Gazeau, C. Wilhelm, and C. Me, Ultra Magnetic Liposomes for MR Imaging, Targeting, and Hyperthermia, *Journal of surfaces and colloids*, 28, 11834-11842, **2012**.
- [64] F. Matsuoka, M. Shinkai, H. Honda, T. Kubo, T. Sugita, and T. Kobayashi, Hyperthermia using magnetite cationic liposomes for hamster osteosarcoma, *Biomagnetic research and technology*, vol. 6, pp. 1–6, **2004**.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Çağkan Piyan  
Doğum yeri : Balıkesir  
Medeni hali : Bekar  
E – posta : piyancagkan@gmail.com  
Adresi :Bağlıca Mah. Mermeroğlu Cad. Seğmen Bağlıca  
Konutları 57/24 Etimesgut/ANKARA

## Eğitim

Lise : Hacı Ömer Tarman Anadolu Lisesi (2003-2006)  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği (2007-2012)

**Yabancı Dil ve Düzeyi :** İngilizce, iyi

**İş Deneyimi :** Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Laboratuvarı, AB mikronano, GGTEK Gelişmiş Güvenlik Teknolojileri

**Deneyim Alanları :** Mekanik öğütücü ve asal gaz buharlaştırma tekniği ile örnek sentezi, kimyasal yöntemler ile manyetik malzeme sentezi. Isıl buharlaştırma, e-demeti ile buharlaştırma, ark eritme ile malzeme sentezi. Temel litografi teknikleri ve temel FPA prosesi. TGA, XRD, SEM, VSM, Magneto-ısıll karakterizasyon ölçümleri ve analizleri.

**Tezden Üretilmiş Projeler ve bütçeleri : -**

**Tezden Üretilmiş Yayınlar :** "Fabrication and Magnetic Properties of  $Mn_{55-x}B_{45}Co_x$ " Çağkan Piyan, Telem Şimşek, M. Burak Kaynar, Şadan Özcan, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 1-4, 2016.

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar:** "Effect of Substitution Cobalt Atom in MnB Alloy on Curie Temperature and Saturation Magnetization" 9. Uluslararası MSM15 konferansı, sunum.



**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU**

**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**  
..... Nanoteknoloji ve Nanotıp ..... ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: .../.../.....

Tez Başlığı / Konusu: Nanokristal MnB Alaşımının Sentezlenmesi ve Hipertermi Uygulamasının Araştırılması

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 68 sayfalık kısmına ilişkin, 07/06/2016 tarihinde ~~XXXX~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç ~~XXXX~~
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

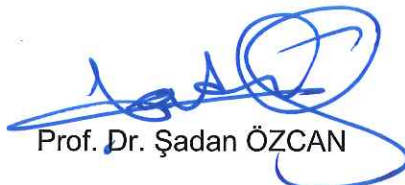
Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

**Adı Soyadı:** Çağkan PIYAN  
**Öğrenci No:** N13120800  
**Anabilim Dalı:** Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı  
**Programı:** Yüksek Lisans  
**Statüsü:** ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

  
Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)