



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

α -Fe₂O₄ SPİNEL TİPİ NANOPARÇACIKLARIN MANYETİK VE MİKRODALGA
SOĞURMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SONGÜL ÖZÜM

Mayıs 2016

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

α -Fe₂O₄ SPİNEL TİPİ NANOPARÇACIKLARIN MANYETİK VE MİKRODALGA
SOĞURMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SONGÜL ÖZÜM

Doktora Tezi

Danışmanlar

Prof. Dr. Orhan YALÇIN

Yrd. Doç. Dr. Harun BAYRAKDAR

Mayıs 2016

Songül Özüm tarafından Prof. Dr. Orhan YALÇIN ve Yrd. Doç. Dr. Harun BAYRAKDAR danışmanlıklarında hazırlanan “ α -Fe₂O₄ Spinel Tipi Nanoparçacıkların Manyetik ve Mikrodalga Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan: Prof. Dr. Uğur KÖLEMEN Gaziosmanpaşa Üniversitesi



Üye: Prof. Dr. Rıza ERDEM Akdeniz Üniversitesi



Üye: Prof. Dr. Orhan YALÇIN Niğde Üniversitesi



Üye: Doç. Dr. Ahmet BAYKAL Niğde Üniversitesi



Üye: Doç. Dr. Yusuf CUNEDİOĞLU Niğde Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

....../....../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Songül ÖZÜM



ÖZET

α -Fe₂O₄ SPİNEL TİPİ NANOPARÇACIKLARIN MANYETİK VE MİKRODALGA SOĞURMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZÜM, Songül

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman

:Prof. Dr. Orhan YALÇIN

İkinci Danışman

:Yrd. Doç. Dr. Harun BAYRAKDAR

Mayıs 2016, sayfa 119

Bu tezde, yüzey aktif madde setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) destekli hidrotermal sentez yöntemi ile spinel ferrit nanoparçacıklar (NP) üretildi. Üretilen spinel ferrit numunelerin yapısal karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), X-Işını Kırınım (XRD) ve Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapıldı. Numunelerin manyetik özelliklerini araştırmak için Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) yöntemleri kullanıldı. Ayrıca, numunelerin mikrodalga soğurma ölçümleri Vektör Network Analizör (VNA) cihazı ile serbest-ortam (free-space) yöntemi kullanılarak yapıldı. Bazı numunelerin sayısal g -faktörleri 2,0023193'den küçük olarak gözlemlendi. α -Fe₂O₄ spinel ferritlerin histerezis eğrileri ve mıknatıslanmasının sıcaklıkla gelişimi de ayrıca çalışıldı. Bazı numuneler histerezis eğrilerinde çaprazlama (cross-over) özelliği gösterdi. Bu çaprazlama özelliği bazı numunelerin sahip olduğu pozitif dış alan bölgesindeki yüksek manyetokristal anizotropiye atfedilebilir. Yüksek manyetik anizotropiye sahip numuneler geniş bant aralığı ile yüksek frekansta mikrodalga soğurma davranışı gösterdi.

Anahtar Sözcükler: Elektron spin rezonans, manyetik nanoparçacık, spinel ferrit, g -değeri, manyetik özellik, mikrodalga soğurma

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE MAGNETIC AND MICROWAVE ABSORPTION PROPERTIES OF α -Fe₂O₄ SPINEL TYPE FERRITE NANOPARTICLES

ÖZÜM, Songül

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Orhan YALÇIN

Co-Advisor : Assistant Professor Dr. Harun BAYRAKDAR

May 2016, pages 119

In this thesis, spinel ferrite nanoparticles (NP) were produced based on the hydrothermal synthesis methods with the help of the surface active agent cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The structural characterization of the spinel ferrite samples produced was performed by using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy techniques. The Electron Spin Resonance (ESR) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM) methods were used to investigate the magnetic properties of the samples. In addition, the microwave absorption measurements of the samples were investigated by using free-space method with Vector Network Analyzer (VNA) equipment. *g*-factors of some of the samples were observed to have numerical values smaller than 2,0023193. The temperature evolution of the hysteresis loops and the magnetization for α -Fe₂O₄ spinel ferrites were also studied. Some of the samples exhibited the cross-over properties in their hysteresis loops. This cross-over property can be attributed to higher magnetocrystalline anisotropy of the certain samples under positive external field. The samples having larger magnetic anisotropy showed microwave absorption behaviour at higher frequency with wider bandwidth.

Keywords: Electron spin resonance, magnetic nanoparticles, spinel ferrites, *g*-value, magnetic properties, microwave absorption

ÖN SÖZ

Bu doktora tezinde, setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen α -Fe₂O₄ spinel ferrit nanoparçacıkların (NP) yapısal karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), X-Işını Kırınım (XRD) ve Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi teknikleri ile yapıldı. Bu numunelerin manyetik özellikleri Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) yöntemleri ile araştırıldı. Spinel ferrit NP'lerin histerezis davranışları VSM tekniği ile sıcaklığa göre incelendi. Spinel ferrit NP'lerin mikrodalga soğurma özellikleri detaylıca çalışıldı. Yeteri kadar numune üretilmiş olup sonuç açısından önemli görülen bazı örneklerin ölçüm sonuçları teze dâhil edildi. Bu tezde bazı spinel NP'lerin ESR sonuçlarından elde edilen g -değeri serbest elektronun g -değerinden küçük olarak bulundu. NP'lerin farklı sıcaklıklarda incelenen histerezis davranışlarında 50 K sıcaklığında bazı spinel ferritlerin çaprazlama özelliği gösterdiği gözlemlendi. Mikrodalga soğurma ölçüm sonuçlarından bazı spinel ferritlerin yüksek yansıma kaybı değerlerine sahip oldukları sonucuna ulaşıldı.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana her türlü desteği sağlayan tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Orhan YALÇIN ve Sayın Yrd. Doç Dr. Harun BAYRAKDAR hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca sentez çalışmalarında yardımcı olan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç Dr. Uğur CENGİZ'e ayrıca teşekkür ederim. Her türlü yardımları için Yrd. Doç Dr. Yasemin ALTUNCU'ya minnettarım.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve tez boyunca anlayışları için sevgili babam Tahir ÖZÜM ve sevgili annem Peruze ÖZÜM'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmaya, finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 112E044 nolu projesine ve FEB2015/02-DOKTEP numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ... ..	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
FOTOĞRAF VB. MALZEME DİZİNİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMALAR	xvi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II KURAMSAL BİLGİ	7
2.1 Manyetik Özellikler	7
2.1.1 Manyetizmanın temeli	7
2.1.2 Manyetik malzemelerin sınıflandırılması	9
2.1.3 Manyetik histerezis	12
2.1.4 Nanoparçacıkların mıknatıslanması.....	14
2.1.5. Elektron spin rezonans.....	15
2.1.6. Mikrodalga soğurma.....	18
2.2 Manyetik Ferrit Nanoparçacıklar	19
BÖLÜM III DENEYSEL KISIM	21
3.1 α -Fe ₂ O ₄ Spinel Nanoparçacıkların Üretilmesi	21
3.1.1 Hidrotermal sentez yöntemi ile nano ölçekli spinel ferritlerin üretilmesi	21
3.1.2 Polianilin (PANI)+NP kompozit film hazırlama	27
3.1.3 Poliakrilonitril (PAN)+NP kompozit film hazırlama	28
3.2 Kullanılan DeneySEL Yöntemler.....	30

3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	30
3.2.2 X-Işını kırınımı (XRD) yöntemi	31
3.2.3 Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	32
3.2.4 Elektron spin rezonans (ESR) yöntemi.....	33
3.2.5 Titreşimli örnek manyetometresi (VSM).....	37
3.2.6 Mikrodalga soğurma ölçüm teknikleri.....	39
BÖLÜM IV DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	44
4.2 X-Işını Toz Kırınımı (XRD) Analizi	46
4.3 Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Analizi.....	47
4.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi	49
4.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Analizi.....	68
4.6 Mikrodalga Soğurma Özellikleri Analizi	81
BÖLÜM V SONUÇ.....	88
KAYNAKLAR	92
ÖZ GEÇMİŞ	118
TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN ESERLER	119

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. NP sentezinde kullanılan metal iyonları miktarları ve elde edilen ürün miktarı.....	23
Çizelge 4.1. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen nanotozların <i>g</i> -değerleri, çizgi genişlikleri ve rezonans alan değerleri.....	50
Çizelge 4.2. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen nanotozların <i>g</i> -değerleri ve rezonans alan değerleri.....	63
Çizelge 4.3. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen spinel ferrit nanotozların 50 K sıcaklığındaki karakteristik manyetik parametreleri.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. (a) Çekirdek etrafında dolanan elektronun yörünge ve spin hareketlerinin temsili gösterimi (b) momentum vektörlerine karşılık gelen manyetik momentler ve toplamalarının vektör temsilleri.....	7
Şekil 2.2. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması	10
Şekil 2.3. Manyetik duygunluğun sıcaklığa göre değişimi	12
Şekil 2.4. Temsili manyetik histerezis eğrisi ve dış manyetik alan altında çok domenli yapının davranışı	13
Şekil 2.5. Nanoyapılı malzemelerin manyetik özelliklerinin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimi ve bu değişime karşılık gelen histerezis eğrileri	15
Şekil 2.6. Sıfır alan ve artan manyetik alanda serbest elektronun rezonans ve enerji seviyeleri (mavi eğri), numunenin soğurduğu güç (P) (pembe eğri) ve gücün manyetik alana göre birinci dereceden türevi (dP/dH) (yeşil eğri)	18
Şekil 2.7. Spinel yapıda kübik birim hücrenin şematik gösterimi	20
Şekil 3.1. Manyetik tozlar için YAM etkisi	26
Şekil 3.2. SEM çalışma prensibi	30
Şekil 3.3. X-ışını difraktometresi geometrisi.	32
Şekil 3.4. FTIR spektroskopisi çalışma prensibi.....	33
Şekil 3.5. ESR spektrometresinin blok diyagramı.	36
Şekil 3.6. VSM sisteminin çalışma prensibi	38
Şekil 3.7. Network Analizör ve serbest ortam yöntemi çalışma prensibi	41
Şekil 4.1. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/$ $\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklara ait XRD desenleri	47
Şekil 4.2. $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklara ait kızılötesi spektrumları	49
Şekil 4.3. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	51

Şekil 4.4. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	52
Şekil 4.5. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cu^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	53
Şekil 4.6. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	54
Şekil 4.7. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	55
Şekil 4.8. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı $CuFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	56
Şekil 4.9. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı $CuFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	57
Şekil 4.10. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı $CuFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	58
Şekil 4.11. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı $CuFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	58
Şekil 4.12. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} , Cr^{2+} iyon katkılı $MnFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	59
Şekil 4.13. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} , Zn^{2+} iyon katkılı $MnFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	60
Şekil 4.14. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı $NiFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	60
Şekil 4.15. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı $NiFe_2O_4$ ve $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	61
Şekil 4.16. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Zn^{2+} iyon katkılı $NiFe_2O_4$ ve Co^{2+} iyon katkılı $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri.....	62
Şekil 4.17. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	63

Şekil 4.18. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ ve 0.8) ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 1) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	64
Şekil 4.19. EDTA kullanılarak sentezlenen CoFe_2O_4 ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (kırmızı eğri, Yöntem 1), CuFe_2O_4 (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (açık yeşil eğri, Yöntem 3) ve CoFe_2O_4 (pembe eğri, Yöntem 2) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	65
Şekil 4.20. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri	67
Şekil 4.21. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait rezonans alan ve g -değerleri	68
Şekil 4.22. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	70
Şekil 4.23. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	70
Şekil 4.24. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	71
Şekil 4.25. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	71
Şekil 4.26. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	72
Şekil 4.27. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi	72

- Şekil 4.28. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi 73
- Şekil 4.29. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi 73
- Şekil 4.30. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ (mavi)/ $Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun) 75
- Şekil 4.31. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ (mavi)/ $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun) 77
- Şekil 4.32. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (mavi)/ $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun) 78
- Şekil 4.33. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (mavi)/ $Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun) 80
- Şekil 4.34. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması 81

Şekil 4.35. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	82
Şekil 4.36. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	83
Şekil 4.37. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	84
Şekil 4.38. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	85
Şekil 4.39. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların Polianilin (PANI) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	86
Şekil 4.40. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ nanotozların Polianilin (PANI) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması.....	87

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. 0,50 gram CTAB ve EDTA' nın 40 ml su içerisindeki çözeltisi (1 dk manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra).....	27
Fotoğraf 3.2. Sentez için kullanılan laboratuvar	29
Fotoğraf 3.3. SEM ölçüm cihazı	31
Fotoğraf 3.4. XRD ölçüm cihazı.....	32
Fotoğraf 3.5. Mattson Satellite Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrometresi	33
Fotoğraf 3.6. ESR spektrometresi.....	37
Fotoğraf 3.7. VSM manyetizasyon ölçüm cihazı	39
Fotoğraf 3.8. Vektör network analiz cihazı	42
Fotoğraf 3.9. Network analizör ve serbest ortam deney düzeneği.....	43
Fotoğraf 4.1. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (e) $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri	45

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
μ	Manyetik dipol moment
$\vec{L}$	Yörünge açısal momentumu
$\vec{H}$	Dış manyetik alan
$\hat{H}$	Hamiltoniyen
$\hat{S}$	Spin operatör
γ	Jiromanyetik oran
M_s	Spin kuantum sayısı
ω	Larmor frekansı
ν	Mikrodalga frekansı
H_{rez}	Rezonans alan
T_2	Spin-spin durulma zamanı
$\vec{B}$	Manyetik indüksiyon
$\vec{M}$	Mıknatıslanma
g	Landé g -faktörü
μ_B	Bohr manyetonu
χ	Manyetik alınganlık
Δ_{Hpp}	ESR sinyal çizgi genişliği
V	Parçacık hacmi
M_s	Doyum mıknatıslanması
M_r	Kalıcı mıknatıslanma
H_s	Doyum alanı
H_c	Koersif alan
H_r	Rezonans alanı
D_C	Kritik boyut
D_{SP}	Süperparamanyetik kritik boyut
μ_r	Bağıl manyetik geçirgenlik katsayısı
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
M	Moleküler ağırlık

N	Avogadro sayısı
a^3	Hücre başına hacim
Fe_3O_4/Fe_2O_4	Manyetit
$\gamma-Fe_2O_3$	Manhemit

Kısaltmalar	Açıklama
T_C	Curie Sıcaklığı
T_N	Néel Sıcaklığı
T_B	Engelleme Sıcaklığı
T_p	Pik Sıcaklığı
C	Curie Sabiti
T	Sıcaklık
K	Kelvin
B	Manyetik Alan
NP	Nanoparçacıklar
EPR	Elektron Paramanyetik Rezonans
ESR	Elektron Spin Rezonans
FMR	Ferromanyetik Rezonans
SPR	Süperparamanyetik Rezonans
PR	Paramanyetik Rezonans
AFMR	Antiferromanyetik Rezonans
EMS	Elektromanyetik Soğurma
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
FM	Ferromanyetik
SP	Süperparamanyetik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi
ZFC	Sıfır Alan Soğutması

FC	Alan Soğutması
EM	Elektromanyetik
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
RL	Yansıma Kaybı
Z	Empedans
L-S	Spin-yörünge
YAM	Yüzey Aktif Madde
SQUID	Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı
VNA	Vektör Network Analizör
SNA	Sayısal Network Analizör
RF	Radyo Frekansı
R	Kalıcılık Oranı
VSWR	Voltaj Duran Dalga Oranı
TEM	Enine Elektromanyetik
EMI	Elektromanyetik Gürültü ve Parazitlenmeleri Giderici
PANI	Polianilin
PAN	Poliakrilonitril
DMF	Dimetil Formamit

BÖLÜM I

GİRİŞ

Son yıllarda, akıllı nanoparçacıklar temel araştırmalar ve uygulamaları açısından ilgi odağı haline gelmiştir. Nanoparçacık araştırmaları yüksek teknoloji, tıp, modern bilim gibi geniş potansiyel uygulama alanlarından dolayı çevremizin temel bir parçası olmuştur. Nanoparçacıklar çok küçük yapıların mıknatıslanmasını anlamak ve yeni uygulamalar için anahtar bir kelime haline geldi. Bilindiği gibi nano ölçekli manyetik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine ilgi çok hızlı bir şekilde artmakta olup kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır (Ozin, 1992; Gleiter, 1992; Wang vd., 2004; Kartopu ve Yalçın, 2010; Yalçın, 2012; Yalçın vd., 2013; Kalathi vd., 2014; Tombácz vd., 2015; Kumar vd., 2016). Bu tür nano ölçekli malzemeler mikron büyüklüğündeki parçacıklardan daha avantajlıdır (Deardolf ve Johnson, 1984; Gupta, 1993; Yung-Young, 1993; Esmer, 1999; Bhimani ve Wilson, 1997; Meshram, 2000; Chung, 2001; Kamiyama vd., 2002; Sanchez, 2005; Lian vd., 2007; Yeh, 2008). Bu avantajlar sırasıyla, enerji, çevresel etkiler, biyolojik, katalizörler, sensörler, elektromanyetik parazitlenme (Yung-Young, 1993; Chung, 2001; Kamiyama vd., 2002; Sanchez, 2005), manyetik rezonans görüntüleme (Yung-Young, 1993; Chung, 2001), manyetik kayıt (Meshram, 2000; Lian vd., 2007), manyetik soğutucu (Deardolf ve Johnson, 1984; Yeh, 2008), manyetik yazıcı (Berkowitz vd., 1982) ve parçacık dolgulu dielektrik yapılar şeklinde sıralanabilir.

Nanoparçacık uygulamaları özellikle biyomedikal, optik, askeri, sensör teknolojisi, spintronik, iyontronik, ilaç dağıtım, endüstriyel olan gen taşıyıcı kanser tedavisi ve elektronik gibi alanlara odaklanmıştır (Rawat vd., 2007a; Rawat vd., 2007b; Parkin vd., 2008; Sunkara ve Misra, 2008; Bayrakdar, 2011a; Faham vd., 2013; Klencsár vd., 2013; Panda ve Nath, 2013; Al-Heniti vd., 2014; Ravi vd., 2014; Liying vd., 2015; Agiotis vd., 2016; Munjal vd., 2016). Nanoboyuta getirilen malzemelerin, zorlayıcı alan değerinin, kalıcı mıknatıslanmanın ve mukavemetlerinin artması gibi hacimli (bulk) malzemelerden oldukça farklı yapısal, manyetik ve elektrik özellikler göstermektedir (Hadjipanayis, 1999; Cantor vd., 2001). Nano boyuta indirgenen parçacıkların manyetik özellikleri bulk malzemeye göre yüzey-hacim oranı nedeni ile farklılıklar arzeder. Ayrıca, nanoparçacıkların yüzeylerinde bulunan kristal kusurları nanoparçacığın manyetik özelliklerini büyük ölçüde etkilediği görülmektedir (Coşkun, 2010).

Bu tez çalışmasının temelini oluşturan yeni nesil ferrit nanoparçacıklar, son zamanlarda yeni manyetik özellikleri ve gelecek vaat eden teknolojik uygulamaları nedeniyle çok cazip olarak kabul edilir. Temel bilim, elektronik, optik, elektrik, manyetik, katalitik ve tıbbi yönden önem taşıyan ferrit nanoparçacıklara büyük ilgi duyulmakta ve kullanım alanları her geçen gün gelişmektedir (Rana vd., 2005; Rana vd., 2006; Gubbala ve Misra, 2006; Rana vd., 2007; Rawat vd., 2007b; Zhang ve Misra, 2007; Zhang vd., 2007; Venkatasubramanian vd., 2008; Lan vd., 2011; Hashim vd., 2013; Bayrakdar vd., 2014; Elshahawya vd., 2015; Rinkevich vd., 2016; Yadav vd., 2015; Yadav vd., 2016). Ayrıca ferrit malzemeler yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay üretilebilmeleri gibi nedenlerle günümüzde mikrodalga endüstrisi, uydu iletişimi, katalizörler, enerji, biyoloji, sensörler, elektromanyetik parazitlenme, görüntüleme, manyetik soğutucu, manyetik kayıt ve manyetik yazıcı gibi oldukça geniş ve avantajlı uygulama alanlarına sahiptir (Yung-Young, 1993; Meshram, 2000; Sánchez, 2005; Yeh, 2008; Lin vd., 2012; Sutradhar vd., 2015; Ahmad vd., 2016; Dar vd., 2016). Bu çalışmalar doğrultusunda ferrit nanoparçacıklar mükemmel elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı yaygın elektronik sanayinde kullanılmaktadır.

Nanoparçacıklar tek domen özelliğine sahip oldukları zaman manyetik kayıt teknolojisine alt yapı oluştururlar. Ayrıca ferrit nanoparçacıklar, çok düşük toksik özellikleri, manyetik alan ile kolay toplanabilmeleri ve biyomoleküler yapılarla kolaylıkla bağlanabilmeleri gibi sahip oldukları özellikler sebebiyle, farklı birçok hastalığın teşhis ve tedavisinde kullanılıp biyomedikal uygulamaların gelişmesini sağlamaktadır. Süperparamanyetik nanoparçacıklar ilaç transferinde kullanılma özelliğine sahiptir. Ferrit nanoparçacıklar uygun şartlarda kan gibi sıvılar içinde homojen olarak dağılma özelliğinden dolayı tıbbi uygulamaları bulunmaktadır (Rashdan vd., 2013; Sahoo vd., 2014; Okada and Matsumoto, 2015; Falcaroa vd., 2016; Hoque vd., 2016).

Ferrit nanoparçacıkların sentezlenmesi, deneysel ve teorik olarak karakterizasyonu askeri, tıp, elektronik ve mikrodalga soğurmaları açısından da büyük öneme sahiptir. Nano ölçekli ferritler teknolojide elektrik, manyetik ve geçirgenlik özelliklerinden dolayı önemli bir yer işgal eder (Ubadhyay, 2004; Wang, 2004; Shim, 2006; Venkatasubramanian, 2008; Aslibeiki, 2014; Moradmard vd., 2015; Moussaoui vd., 2016; Rasheeda vd., 2016). Bunlara ilaveten, ferrit nanoparçacıkların bobin, transformatörler ve manyetik kayıt gibi uygulamaları bulunmaktadır (Zhou vd., 2002).

Ferrit nanoparçacıklar hidrotermal (Shenoy vd., 2004; Bayrakdar vd., 2014), sol-jel (Jiang vd., 1999), üretim, elektrodepolama, yanma tekniği, mikroemülsiyon tekniği (Hochepied vd., 2000; Atif vd., 2006; Mastai, 2012), hızlı katılaştırma ve kimyasal çökeltme (Kale vd., 2004) gibi sentez yöntemlerinden herhangi biri ile üretilmektedir (Tsuji, 1996; Mcgarvey, 1998; Prasad, 1998; Shi, 1999; Yang, 1999; Heegn, 2000; Albuquerque, 2001; Chen, 2001; Ramankuthy, 2001; Chen, 2003; Fang, 2003; Sankaranarayanan, 2003; Reddy, 2004; Sepelak, 2004).

Spektroskopik yöntemler, nano ölçekli yapıların analizinde önemli yere sahiptir. Eğer madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga, mikrodalga bölgesinde ise kullanılan tekniğin adı Elektron Spin Rezonans (ESR, EPR veya PR) tekniğidir. ESR yöntemi ferrit nanoparçacıkların manyetik özelliklerini incelemek için kullanılan en iyi metotlardan biridir (Sánchez vd., 1999). Nanoparçacıkların ESR sinyallerindeki termal değişimler çeşitli faz geçişleri için bilgilendirici olabilir (Koksharov vd., 2001). Nanoparçacıklar için ESR sinyallerinin çizgi şekli, anizotropi etkisi ve manyetik momenti için çalışmalar yapılmıştır (Biasi vd., 2003). ESR verileri iyon katkılı nanoparçacıkların manyetik özellikleri ile ilgili önemli bilgiler vermektedir (Koksharov vd., 2000). α -Fe₂O₄ spinel ferrit nanoparçacıklar çeşitli parçacık sistemleri ile kuantumdan klasiğe geçişte ESR tekniği ile çalışılmıştır (Noginov vd., 2008).

Son on yıl, kuantum bilgisayarları başka bir deyişle kuantum süper bilgisayar uygulamalarına tanıklık etti (Chuang and Yamamoto, 1995; Cory vd., 1997; Kane, 1998; Steane, 1998; Jones, 2000; Kielpinski vd., 2000; Kosaka vd., 2001; Harneit, 2002; Boehme and Lips, 2003; Brion vd., 2007; Kameya vd., 2008; Imamoğlu, 2009). Kuantum sistemlerini avantajlarıyla gösteren pek çok deneysel çalışma yapılmıştır (Murali vd., 2002; Wesenberg vd., 2009). ESR spektroskopisi ve kuantum bilgi işleme ile ilgili nanoparçacıkların yeni potansiyel uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Elektron spin-kubit yapısının frekans değişimi ile kuantum bilgisayarlarının farkındalığı tanımlanmaktadır (Hui vd., 2011; Mirzae and Hui, 2011). Ayrıca, kuantum hesaplama, rezonans tekniklerine dayalı olarak da çalışılmıştır (Gershenfeld and Chuang, 1997). Kuantum bilgisayarları için bir paralel kuantum hesaplama modu öne sürülmüştür (Long and Xiao, 2004). Klasik bilgisayardaki 0 ve 1'i yerine kuantum bilgisayarlarda kullanılan iki seviyeli kuantum sistemi (kübit) karşılık gelmektedir. İki kübit durumu elektronik cihazlar, nanoteknoloji ve spintronik gibi alanlarda uygulama bulmaktadır (Chuang and

Yamamoto, 1995). İletim elektronları serbest elektron gibi davrandıkları için kollektif elektronlar kuantize olmuş serbest parçacıkların elektron banyosu gibi davranırlar. Ayrıca, sistemin manyetik momenti nanoparçacıklardaki bu banyoya katkıda bulunur. Ek olarak, elektron banyosundaki spinler spin-yörünge etkileşimine de girer (Kumar and Alegaonkar, 2014). Kuantum bilgisayarlar için ESR spektroskopisi ile yazma ve okuma spin-spin etkileşimi kullanılarak yapılabilir (Steane, 1998; Warren, 1997; Rabl vd., 2006; Nadj-Perge vd., 2010; Thiele vd., 2014). Farklı tür kuantum bilgisayarı elektronik geçişler için spin seçim kuralından yararlanır (Kielpinski vd., 2000). ESR tabanlı kuantum işlemcileri için, spinel ferrit nanoparçacıkların relativistik ve korelasyon etkileri üzerine çalışmaların bugüne kadar kısıtlı sayıda olduğu rapor edilmiştir (Tribollet, 2014; Benzid vd., 2015).

Günümüzde mikrodalga bölgesinde kullanılan elektromanyetik soğurucu (EMS) malzemelerin (Naito, 1987; Hashimoto, 1997; Hashimoto, 2003) başında; ferrit nanoparçacıklar (Naito, 1971; Kim vd., 1996), metalik manyetik malzemeler (Matsumoto ve Miyata, 1998; Yoshida vd., 1999; Saito vd., 1999), bileşikler (Mayes, 2002; Guo vd., 2011), alaşımlar (Kumar vd., 2008), karbon nanotüp (Sun vd., 2011) gelmektedir. Ferrit nanoparçacıkların yüksek kalıcı mıknatıslanmaya ve zorlayıcı alana sahip olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Tanasoui vd., 1976). Demir bileşikleri uzun süreli atmosfere maruz kaldığında oksitlenmesi, metal alaşımlarında yüksek frekanslı elektrik alan altında yüzey akımlarının oluşması nedeniyle soğurmada azalmalara neden olur. Karbon nano yapıların ise hem pahalı hem de uygulaması zor olması sebebiyle dezavantaj olarak öne çıkmaktadır. Ferrit nanoparçacıkların sahip olduğu yüksek kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan yüksek anizotropinin ve dış alandan soğrulacak yüksek miktarda enerjinin bir göstergesidir. Ferrit nanoparçacıklar sahip olduğu manyetik özelliklerinden dolayı iyi bir elektromanyetik parazit önleyici olarak kullanılmakta ve belirli aralıklarda elektromanyetik soğurmanın olacağı malzemeler olarak potansiyel uygulama alanları vardır (Kunihiro, 1970; Dauwen, 1993). Ayrıca, ferrit nanoyapıların yüksek elektriksel dirençleri yüzey akımlarının oluşumunu engellediğinden dolayı yüksek frekans potansiyel uygulamalarında kullanılabilir. Nano boyuta gidildikçe manyetik anizotropinin artması ve kusurlardan dolayı rezonans soğurma frekansının arttığı gözlenmiştir (Ghasemi vd., 2009). Bu nedenle son yıllarda ferrit nanoparçacıklar mikrodalga soğurucu malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Razzitte vd., 2004; Kaynar, 2007; Shimba vd., 2011; Bayrakdar, 2012; Chen and Gu, 2012; Ji vd., 2013;

Yalçın vd., 2013; Kaynar, 2014; Malhotra vd., 2015; Praveena ve Sadhana, 2015; Dar vd., 2016).

Bu doktora tez çalışmasında, setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ve etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen yeni nesil ferrit nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonu X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ve Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapıldı.

Ayrıca, yeni nesil nanokompozitlerin manyetik özelliklerini araştırmak için, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) yöntemi kullanıldı. Bazı NP'lerin kaydedilen ESR sinyallerinden elde edilen g -değerinin serbest elektronun g -değerine göre küçük olması göreceli kuantum etkisi ile açıklanabileceği sonucuna ulaşıldı. α -Fe₂O₄ ferrit nanoparçacıkların kalıcı mıknatıslanma, doyum mıknatıslanma, zorlayıcı alan ve doyum manyetik alan özellikleri VSM tekniği ile incelendi. Ferrit nanoparçacıkların farklı sıcaklık değerlerinde histerezis davranışları belirlendi. Sentezlenen ferrit nanoparçacıkların 50 K sıcaklığında histerezis eğrilerinden çaprazlama (cross-over) davranışı gözlemlendi. Çaprazlama kavramı fizikçiler, malzeme bilimciler ve kimyacılar için oldukça cazip gelmektedir. Spinel ferritlerin histerezis eğrilerindeki bu özellik görüntüleme cihazları, sensörler ve bilgi depolama gibi alanlarda oldukça fazla imkânlar sunmaktadır (Gütlich and Goodwin, 2004; Foretier vd., 2008; Foretier vd., 2009).

Ferrit nanoparçacıkların mikrodalga soğurma ölçümleri Anritsu MS2028C VNA Mastermodel Network Analizör ile alındı. Ayrıca, mikrodalga soğurma ölçümleri serbest ortam (free space) yöntemi kullanılarak yapıldı (Bayrakdar, 2011a). Bu yöntem iletişim ve malzeme çalışmalarında dalga iletiminde önem arz etmektedir. Radar ve uydu sistemlerinde elektromanyetik (EM) dalga serbest ortam boyunca yayılmaktadır. Son yıllarda, malzemelerin EM özelliklerini ölçmek için kullanılan serbest ortam yöntemi oldukça ilgi görmektedir. Çünkü, mikrodalga antenler uzak alan odaklama yeteneğine sahip olduğundan, mikrodalga frekanslarında hassas serbest ortam yöntemi ölçümleri yapmak mümkündür (Arshak vd., 2001; Silva ve Mohallem, 2001; Zabetakis vd., 2005; Hwnag, 2006; Bayrakdar, 2012).

Bu giriş bilgilerinden sonra ikinci bölümde manyetizma ve nanoparçacıklar hakkında kuramsal bilgi verildi. Üçüncü bölümde, manyetik histerezis ve ESR hakkında kısaca bahsedildi. Dördüncü bölümde, bu tez çalışmasında kullanılan numunelerin ölçümlerinin yapıldığı SEM, XRD, FTIR, ESR, VSM ve VNA cihazlarının çalışma prensipleri anlatıldı. Beşinci bölümde ise, elde edilen yeni nesil kompozitlere ait grafiksel bulgular ve fiziksel yorumlar tartışıldı. Nanokompozitlerin SEM, XRD ve FTIR gibi tekniklerle yapısal karakterizasyonları yapıldı. Ferrit nanoparçacıkların morfolojisi ve boyut tespiti için SEM görüntüleri detaylıca incelendi. Nanoparçacıkların yüzey özellikleri hakkında daha detaylı bilgi edinmek için nanokompozit örneklerde FTIR spektrometresi ile 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kızılötesi spektrumları kaydedildi. ESR spektrometrelerinde kullanılan mikrodalga frekans bantlarından bahsedildi. Manyetik histerezis ölçüm sonuçları ve bu histerezis eğrilerinden elde edilen manyetik parametreler olan zorlayıcı alan, doyum alanı, kalıcı mıknatıslanma ve doyum mıknatıslanması üzerinde yorumlar tartışıldı. Ferrit nanoparçacıklara ait mikrodalga soğurma ölçümleri üzerinde duruldu. Tez çalışması sürecinde yeteri kadar numune üretilmiş olup bunlardan fiziksel açıdan önemli görülen ve farklılık oluşturan veriler teze eklendi.

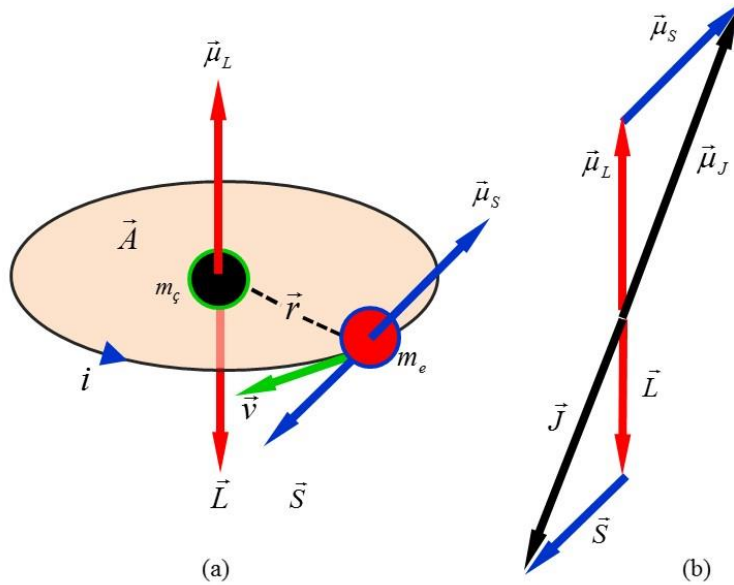
BÖLÜM II

KURAMSAL BİLGİ

2.1 Manyetik Özellikler

2.1.1 Manyetizmanın temeli

Manyetizmanın asıl kaynağının atomik düzeydeki yüklü parçacıkların hareketi olduğu kabul edilmektedir. Manyetik madde, dışardan bir manyetik alan uygulanmadığı durumlarda bile doğal manyetik momente sahip maddelere denir. Çekirdek etrafındaki dolanan bir elektronun yörünge ve spin olarak iki türlü hareketi sırasıyla orbital açısal momentum ($\vec{L}$) ve spin açısal momentum ($\vec{S}$) olarak bilinmektedir (Cullity ve Graham, 2009). Bir elektronun yörünge ve spin hareketlerinin temsili gösterimi Şekil 2.1a'da, bunların momentlerinin ve toplamalarının vektör temsilleri ise Şekil 2.1b' de verildi.



Şekil 2.1. (a) Çekirdek etrafında dolanan elektronun yörünge ve spin hareketlerinin temsili gösterimi (b) momentum vektörlerine karşılık gelen manyetik momentler ve toplamalarının vektör temsilleri (Cullity ve Graham, 2009)

Elektronun çekirdek etrafında dönmesinden kaynaklanan orbital manyetik moment ($\vec{\mu}_L$), kendi etrafında dönmesinden spin manyetik moment ($\vec{\mu}_S$) meydana gelip bunların toplamı ($\vec{\mu}_J$) ile gösterilir. Dolayısıyla, bir maddede toplam

manyetik momentin, orbital açısal moment, spin açısal moment ve spin-orbit etkileşmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Atomun tam dolu alt yörüngelerinde eşlenmiş elektronlardan dolayı toplam manyetik moment sıfır olduğundan manyetik katkı tam dolu olmayan yörüngelerdeki eşlenmemiş elektronlardan gelir. Bunun haricinde malzemenin manyetik özelliğinin belirlenmesinde çekirdek spinlerinden kaynaklanan manyetik momentin de etkisi vardır fakat elektrona kıyasla bu manyetik momentin çok küçük olmasından dolayı çekirdekten gelen katkı bazen ihmal edilebilmektedir (Cullity ve Graham, 2009).

Bir malzemenin birim hacmindeki net manyetik momentin miktarı $\vec{M}$ mıknatıslanma vektörü ile tanımlanır. Buna göre $\vec{H}$, dış manyetik alanda $\vec{M}$ mıknatıslanmasına sahip olan bir malzeme içerisinde toplam $\vec{B}$ manyetik indüksiyon/manyetik akı yoğunluğu

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2.1)$$

şeklinde dir. Burada sırasıyla, $\vec{B}$ manyetik akı yoğunluğunu, birimi Gauss (G), $\vec{H}$ manyetik alan şiddetini, birimi Oersted (Oe), ve $\vec{M}$ mıknatıslanmayı, birimi emu.cm⁻³ ifade etmektedir. Bir malzemenin uygulanan manyetik alan şiddeti başına mıknatıslanma yeteneği χ manyetik duyunluk olarak ifade edilir.

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

Bir malzemenin uygulanan manyetik alana karşı verdiği tepki μ manyetik geçirgenlik

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

ile belirlenebilir. Burada manyetik moment ile manyetik geçirgenlik karıştırılmamalıdır. μ manyetik geçirgenlik her malzeme için farklı değere sahiptir ve μ_r bağıl manyetik geçirgenlik katsayısı, manyetik geçirgenliğin boşluğun manyetik geçirgenliği μ_0 ’a bölünmesiyle elde edilir.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.4)$$

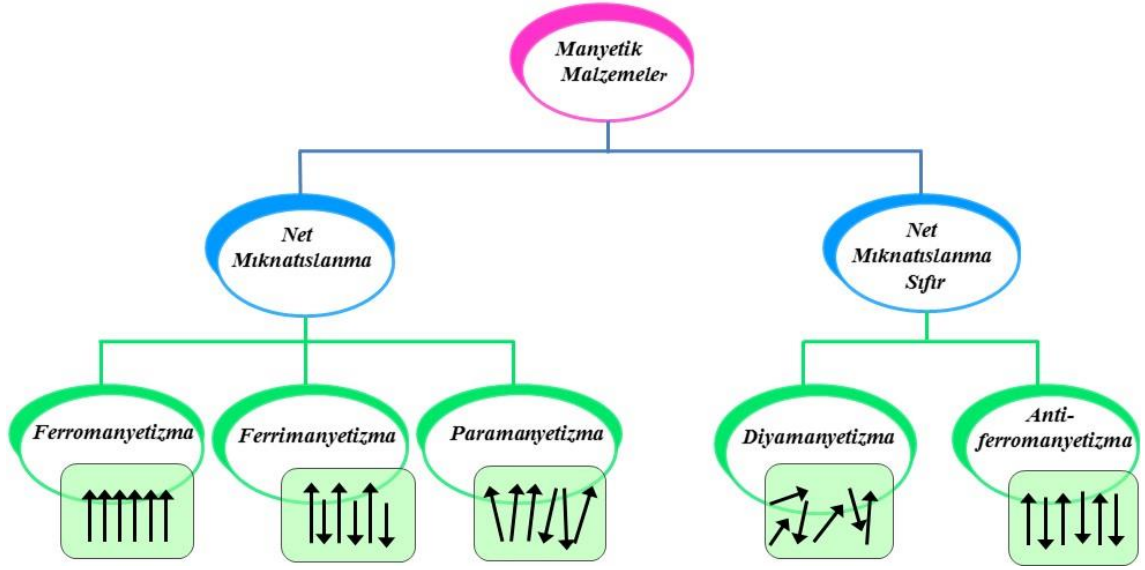
Manyetik malzemelerin davranışlarının belirlenmesinde kullanılan iki önemli parametre olan manyetik duyguluk χ ve manyetik geçirgenlik μ arasında

$$\mu_r = 1 + 4\pi\chi \quad (2.5)$$

şeklinde bir bağıntı vardır (Balanis, 1989; Kittel, 1996; O'Handley, 2000). Malzemeler bir dış manyetik alan içerisindeki davranışlarına ve Denklem 2.5'de verilen iki parametrenin aldığı değerlere bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Buna göre yaklaşık olarak χ değeri küçük ve μ_r değeri bire yakın olan diyamanyetik, paramanyetik ve antiferromanyetik malzemeler manyetik olmayan malzemeler χ ve μ_r değerleri büyük olan (ferromanyetik ve ferrimanyetik) malzemeler ise manyetik malzemeler olarak adlandırılırlar. Ayrıca, diyamanyetik maddelerin atomları sürekli dipol momente sahip olmayıp, paramanyetik ve ferromanyetik maddeler ise sürekli dipol momentli atomlara sahiptirler.

2.1.2 Manyetik malzemelerin sınıflandırılması

Malzemeler net mıknatıslanmalarına (net manyetik moment) bağlı olarak ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik, paramanyetik ve diyamanyetik olmak üzere gruplandırılırlar. Manyetik momentlerin birbirinden bağımsız şekilde dış alana tepki vermesi diyamanyetizma ve paramanyetizmayı oluştururken, bu momentlerin birbirleriyle kısa veya uzun mesafe değiş-tokuş etkileşmelerine göre ferromanyetik, Coulomb etkileşmesi ile antiferromanyetik davranışı oluşturur (Bozorth, 1959). Aşağıda görüldüğü gibi Şekil 2.2'de malzemelerde gözlenen beş farklı manyetik düzenlenim ve davranış şematik olarak verildi.



Şekil 2.2. Manyetik malzemelerin sınıflandırılması (Ramimoghadam, vd., 2014)

Diyamanyetizma

Tüm elektronları toplam manyetik momenti sıfır yapacak şekilde yönelmiş atomlar diyamanyetik davranış sergilerler. Diyamanyetik malzemelerde atomlar net bir manyetik momente sahip değildirler. Fakat bu maddelere dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında atomun yörüngesindeki elektronlar bu manyetik alanla etkileşir ve hızları değişir. Dolayısıyla elektronun manyetik dipol momenti artar. Bu durumda malzeme içerisinde zıt yönde zayıf bir manyetik alan oluşur (Langevin, 1905). Bu nedenle diyamanyetik malzemeler dışarıdan uygulanan alan şiddeti ile doğru orantılı olup negatif, küçük ve sabit bir manyetik duyguluk değeriyle ($\chi < 0$) karakterize edilir. Gümüş, bizmut, bakır, kurşun, antimon, v.b. metaller, bütün yarı metaller ve organik maddelerin çoğu diyamanyetik malzemelere örnek olarak verilebilirler (Buschow, 2004).

Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler, çiftlenmemiş elektronlara ve bunun sonucunda net manyetik momente sahiptirler fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rasgele yönelmişlerdir. Bu rastgele yönelimden dolayı dış alan yokluğunda malzemenin net mıknatıslanması sıfır iken, bir dış manyetik alan uygulandığında manyetik momentlerin birbirinden bağımsız şekilde alan yönünde yönelmesiyle küçük ve pozitif net bir mıknatıslanma oluşur.

Paramanyetik malzemelerin bazı koşullar altında mıknatıslanmanın alanla (B) doğru, sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.6)$$

Burada ' C ' Curie sabitidir. Bu bağıntıda, $B = 0$ durumunda mıknatıslanma sıfır ve bu durumda dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Çok yüksek dış etkili alanlar ve düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma maksimum ve doyum değerine ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller dış alan yönünde dizilirler (Buschow, 2004).

Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemelerde her bir atom net manyetik momente sahiptir ve bu atomların manyetik momentleri birbirleriyle değiş-tokuş etkileşimleri ile etkileşerek dış manyetik alan altında birbirlerine paralel olarak hareket ederler. Bu etkileşme ilk kez moleküler alan teorisi olarak Weiss tarafından bulunmuştur (Weiss, 1906). Bu teoriye göre bütün manyetik momentler aynı yönlü ve paralel olduğundan mıknatıslanmada daha fazla artış gözlenmez ve doyum mıknatıslanmasına ulaşır. Kuantum mekaniksel olarak Heisenberg, manyetik momentlerin paralel düzenlenmesi komşu manyetik momentler arasındaki değiş tokuş etkileşmelerinden kaynaklandığını göstermiştir. Bu malzemelerde paramanyetik malzemeye göre büyük değerdeki manyetik duyguluk, büyük bir sıcaklık aralığında sabit kalırken, Curie sıcaklık (T_C) değerinin üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde hızla azalır ve malzeme paramanyetik hale gelir (Şekil 2.3).

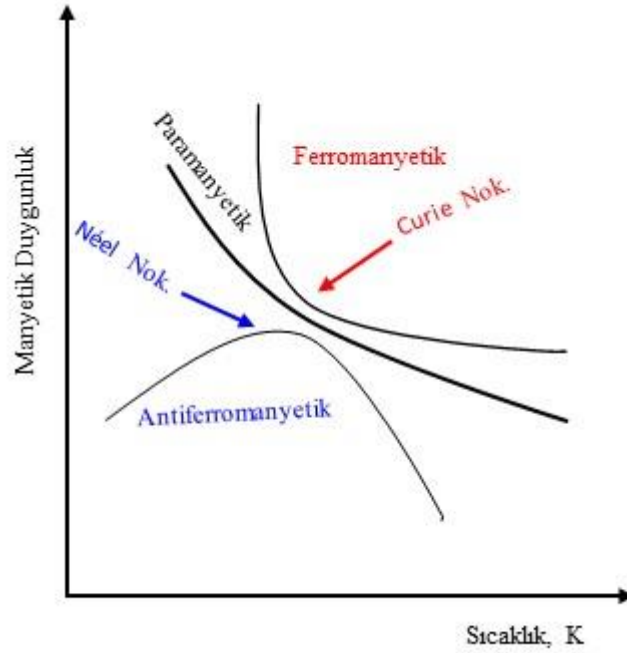
Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik malzemelerde manyetik momentler Coulomb etkileşimleri nedeniyle birbirlerine zıt yönelirler. Bu yüzden alçak sıcaklıklarda dış manyetik alan altında malzemenin net mıknatıslanması sıfıra yakındır. Aşağıda verilen Şekil 2.3'de görüldüğü gibi antiferromanyetik malzemelerde Néel sıcaklığı (T_N) adı verilen kritik bir sıcaklığın üzerinde manyetik düzen bozulur ve malzeme paramanyetik özellik göstermeye başlar. Bu durumda antiferromanyetik malzemelerde T_N sıcaklığının altında manyetik duyguluk

sıcaklıkla artarken, T_N sıcaklığının üzerinde manyetik duygunluk Curie yasasına uyacak şekilde sıcaklıkla azalır (Néel, 1932).

Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik malzemelerde spin dizilimlerinin zıt paralellikte olmasından dolayı antiferromanyetik malzemelere benzer fakat manyetik momentler eşit büyüklükte olmadığından uygulanan dış manyetik alanda net kalıcı mıknatıslık oluştururlar. Ferrimanyetik malzemelerde gözlenen bu kalıcı mıknatıslanma ferromanyetik malzemelerden daha düşüktür. Ayrıca, ferromanyetik malzemelere benzer şekilde ferrimanyetik malzemeler de kritik Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik özellik gösterirler (Néel, 1948).

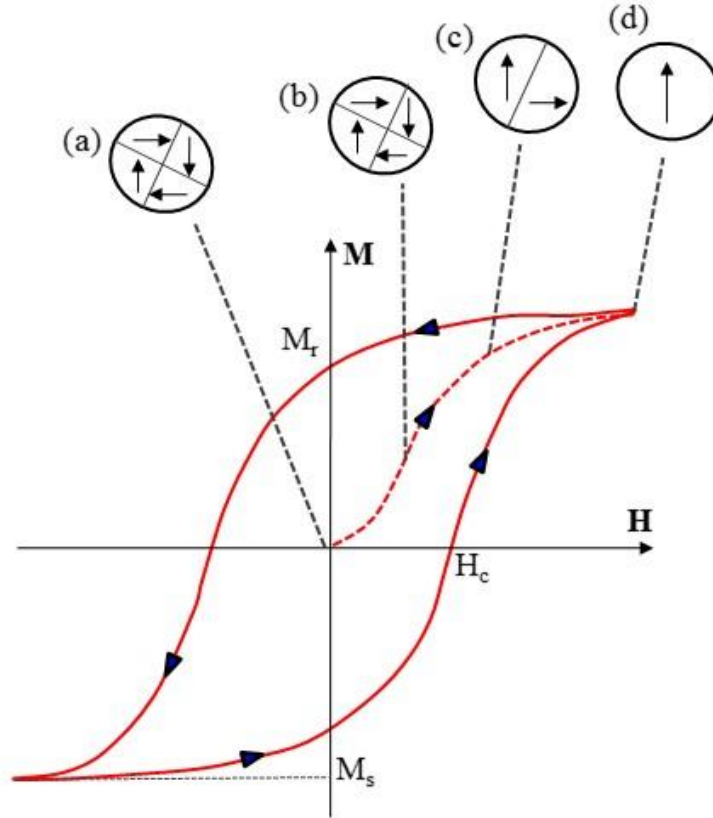


Şekil 2.3. Manyetik duygunluğun sıcaklığa göre değişimi (Cullity ve Graham, 2009)

2.1.3 Manyetik histerezis

Ferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerde dış manyetik alan yokluğunda net sıfır mıknatıslık (Şekil 2.4a’da $M=0$ ’da) gözlenirken üzerlerine ilk defa dış manyetik alan uygulanmasıyla birlikte mıknatıslanmaları artarak yüksek bir M_s doyum değerine (plato bölgesi) ulaşırlar. Dış manyetik alan sıfırlanmasına rağmen malzeme kalıcı bir mıknatıslanmaya (M_r) sahip olur ve bu kalıcı mıknatıslanmanın sıfırlanması için ters/negatif yönde zorlayıcı alan (koersif, H_c) uygulamak gerekir. Bu zorlayıcı alan değeri

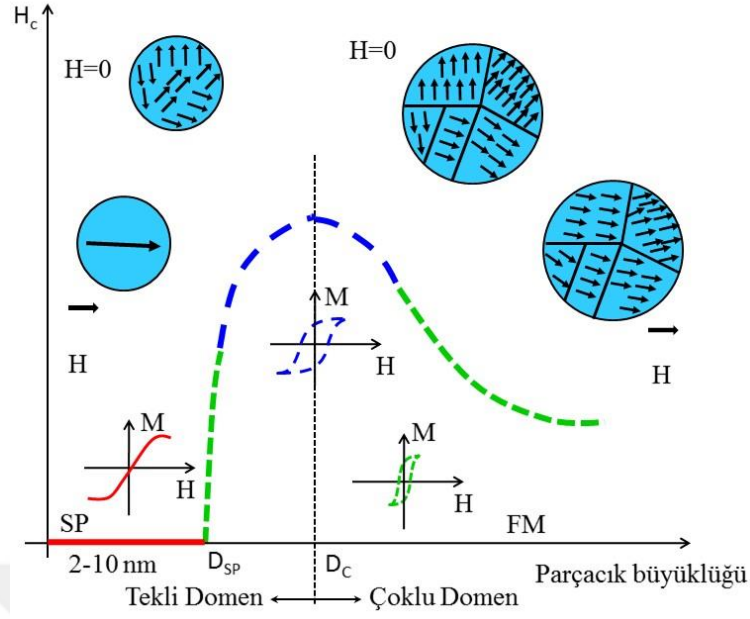
bir malzemenin mıknatıslanmasının ne kadar kolay ya da zor kaldırılabilceği hakkında bilgi verir. Manyetik alan ters yönde arttırılmaya devam edildiğinde malzeme içindeki manyetik bölgeler ters yönde yönelip negatif değerde doyuma ulaşacaklardır. Bu doyumdan sonra ters yönde uygulanan alan azaltılıp daha sonra ilk yönelimle yeniden uygulandığında da üstteki eğrinin simetriği bir eğri elde edilecektir. Bu çevrime 'manyetik histerezis' denir. Aşağıda verilen Şekil 2.4a'da net mıknatıslanma farklı domen mıknatıslanma vektörlerinin birbirini yok edecek şekilde yönelmesiyle sıfır olur. Dış manyetik alan uygulandığında zaten doyum değerinde olan domen mıknatıslanmaları artmaz fakat mıknatıslanması dış manyetik alanla aynı yönde yönelmiş domen alanını artıracak şekilde domen duvarları genişler ve malzemenin net mıknatıslanması hızla artar (Şekil 2.4b-c). Şekil 2.4d'de ise yeterli dış manyetik alan şiddetine ulaşıldığında artık malzeme içinde dış manyetik alanla farklı yönde yönelmiş domen kalmayıp toplam mıknatıslanması doyum mıknatıslanmasına eşit olacak şekilde malzemenin tek bir domenden oluştuğu görülür.



Şekil 2.4. Temsili manyetik histerezis eğrisi ve dış manyetik alan altında çok domenli yapının davranışı (Umut, 2012)

2.1.4 Nanoparçacıkların mıknatıslanması

Nanoboyutlara inildiğinde yüzey/hacim oranlarının artması ve kuantum etkilerinin baskın hale gelmesiyle malzemeler farklı fiziksel/kimyasal özellikler sergiler. Nanoparçacıklar, parçacık boyutuna ve bu boyuttaki manyetik bölge (domen) yapısına göre üç farklı yapıda bulunabilirler. Bu yapılar çok-bölgeli/çoklu domen yapılar, tek-bölgeli/tekli domen yapılar ve süperparamanyetik (SP) yapılar olarak adlandırılırlar. Şekil 2.5'te bu yapıların parçacık büyüklüğüne göre koersivite (H_c) değişimi aşağıda verildi. Nanoparçacıklar kritik boyut (D_c) altında tek domen halinde bulunurken kritik boyutun üstünde çoklu domen oluştururlar. Çoklu domen olarak adlandırılan bölgede tek bir manyetik parçacık içerisinde birçok manyetik bölge bulunurken, tekli domen olarak adlandırılan bölgede ise tek bir manyetik parçacık içerisinde tek bir manyetik bölgenin bulunduğu yani parçacığın kendisinin aslında bir manyetik bölge olduğu görülmektedir. D_{SP} (süperparamanyetik kritik boyut) olarak belirtilen parçacık büyüklüğü ise genel olarak 2-10nm arasında tanımlanmakta ve bu büyüklüğün altındaki büyüklükler SP bölgeyi göstermektedir. Çoklu domen'de nanoparçacık içerisinde birden fazla manyetik bölge vardır ve bu bölgelerin ortak davranışı nanoparçacığın manyetik özelliğini belirtmektedir. Bu bölgede parçacık büyüklüğü çok küçük olmadığından toplam anizotropiye manyetokristal anizotropinin katkısı en büyüktür. Ayrıca, çoklu bölgede malzemenin histerezis eğrisi ferromanyetik (FM) davranış sergilemektedir. Tekli domen'de ise parçacık büyüklüğü azalmakta ve toplam anizotropiye şekil anizotropisinin katkısı etkindir. Parçacık boyutları daha da küçüldüğünde ise parçacıklar üzerinde ısı etkileri oluşmaya başlar. Bu ısı etkileri sebebiyle hiçbir manyetik özellik oluşmaz, bu bölgeye de SP bölge denir.



Şekil 2.5. Nanoyapılı malzemelerin manyetik özelliklerinin parçacık büyüklüğüne bağlı değişimi ve bu değişime karşılık gelen histerezis eğrileri (Umut, 2012)

2.1.5. Elektron spin rezonans

Elektron spin rezonans (ESR) manyetik rezonansın bir dalıdır. Çiftlenmemiş elektrona sahip bir atom dış manyetik alan içerisine konulduğunda bu elektronun enerji düzeyleri yarılr. Bu yarılmaya çiftlenmemiş bu elektronların spin momentlerinin dış manyetik alan ile etkileşmesi sonucu oluşur. Enerji yarılmaları

$$\hat{H} = g_e \mu_B \vec{H} \cdot \hat{S} \quad (2.7)$$

biçiminde verilen spin Hamiltoniyeni yardımıyla bulunabilir. Bu ifade Zeeman olayı olarak bilinir ve uygulanan dış manyetik alanın z-ekseni yönüne göre enerjisi;

$$E_{Ms} = g_e \mu_B H \cdot M_s \quad (2.8)$$

şeklinde yazılır. Bu ifade de g_e , Landé g -faktörü, $\mu_B = (eh/4\pi m_e) = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ Bohr manyetonu, H dış manyetik alan ve M_s spin kuantum sayısıdır. Spin ve orbital etkilerin aktif olduğu sistemlerde spin, orbital/yörünge ve toplam açısal momentum arasında bir bağlantı oluşur (Şekil 2.1). Elektronun açısal momentumu $L > 0$ olursa g -değeri aşağıdaki formu alır.

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)} = 2 \left(\frac{\mu_L}{\mu_S} - 1 \right) \quad (2.9)$$

g -faktörünün değeri yalnızca izotropik sistemlerde manyetik alanın yöneliminden bağımsızdır. Anizotropik sistemlerde ise g , kristalin manyetik alana göre yönelimlerinde farklı değerler alır (Wertz ve Bolton, 1973; Atherton, 1973). Serbest elektronların g_e -değeri 2.0023193'tür. Bağlı çiftlenmemiş elektronların g -değeri ile serbest elektronların g_e -değerinin birbirinden farklı olacağı açıktır. Bu durum spin-orbit etkileşmesi ile açıklanabilir. Manyetik moment ile açısal moment arasındaki jiromanyetik oran için standart hesaplama sonucunda

$$\frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{L}|} = \frac{|q|}{2mc} \quad (2.10)$$

elde edilir. Burada q toplam yük, m ise toplam kütle. Landé g -faktörü $g_e = 1$. Aynı hesaplama rölativistik kinematik için yapılırsa

$$\frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{L}|} = \frac{|q|}{2mc} \cdot (\bar{\gamma})^{-1} \quad (2.11)$$

elde edilir. Burada $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$, v kütleli parçacığın hızı, ve $(\bar{\gamma})$ uygun ortalamayı göstermektedir. $(\bar{\gamma})^{-1} < 1$. Alkali ametaller için, kuantum sayısı S , atom çekirdeğinin (dolu kabuklar) açısal momentumu ile ilişkilidir. Bu durumda manyetik moment,

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2mc} (\bar{\gamma})^{-1} \cdot S \quad (2.12)$$

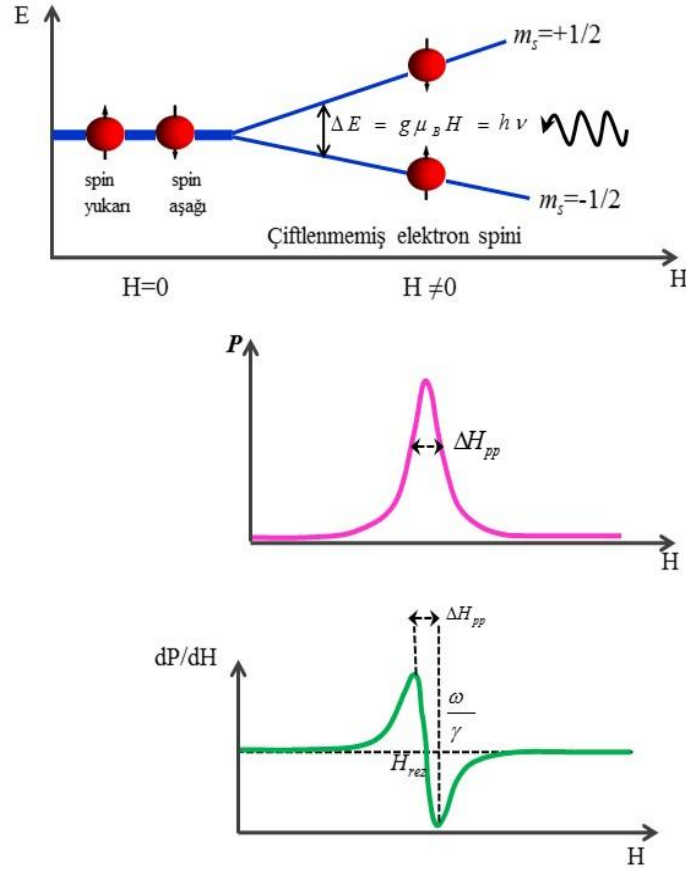
olarak yazılır. Böylece çekirdeğin Landé g -faktörü $g_{core} = (\bar{\gamma})^{-1} < 1$ olur. Bu durumda çekirdekteki elektronlar rölativistik olur. Tahmin edilen 'çekirdek model' için $g_{çekirdek}$ ölçülebilir şekilde 1'den küçük olabilir. Değiş-tokuş etkileşiminden dolayı spin ve orbital momentleri birbirine paralel yönelirse sistemin manyetik momenti artar ve g -değeri 2.0023193 değerinden büyük olur. Coulomb etkileşmesinden dolayı spin ve orbital manyetik momentleri birbirine antiparalel yönelirse toplam manyetik moment azalır ve g -değeri 2.0023193 değerinden küçük olur. Tez çalışmasında bazı örnekler için g -

değerlerinin 2'den küçük olduğu gözlemlendi. Bu küçük g -değerlerinin Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan antiparalel spinler (spin-orbit etkileşimi) ve rölativistik kuantum etkisiyle ilişkili olabileceği sonucuna ulaşıldı (Chuang ve Yamamoto, 1995; Cory vd., 1997; Warren, 1997; Kane, 1998; Steane, 1998; Jones, 2000; Vrijen vd., 2000; Fröhlich, 2007; Nadj-Perge vd., 2010).

Dış manyetik alan içinde elektron alana paralel ya da anti paralel olmak üzere iki farklı yönelime sahiptir. Bu iki durum için $m_s = \pm 1/2$ kullanılarak bu elektron için enerji farkı aşağıdaki gibi yazılır.

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g_e \mu_B H = h\nu \quad (2.13)$$

Burada ν bir elektron sistemine uygulanan mikrodalga frekansını gösterir. Numune uygulanan mikrodalgadan enerji soğurur ve sistemin enerjisi ile mikrodalga enerjisi eşit olduğunda maksimum soğurma gerçekleşir. Bu durum rezonans etkisi olarak adlandırılır. Aşağıda Şekil 2.6'da sıfır alan ve artan manyetik alanda serbest elektronun rezonans ve enerji seviyeleri, soğurma eğrisi ve soğurma eğrisinin manyetik alana göre birinci dereceden türev eğrileri temsili olarak verildi.



Şekil 2.6. Sıfır alan ve artan manyetik alanda serbest elektronun rezonans ve enerji seviyeleri (mavi eğri), numunenin soğurduğu güç (P) (pembe eğri) ve gücün manyetik alana göre birinci dereceden türevi (dP/dH) (yeşil eğri)

Şekil 2.6' da ΔH_{pp} ve $1/T_2$ çizgi genişliği, H_{rez} rezonans alan, ω/γ ise rezonans frekansdır.

2.1.6. Mikrodalga soğurma

Genel durumda mikrodalga soğurucu malzemelerin karakterizasyonunda yansıma kaybı (RL) için yansıma katsayısının desibel (dB) türünden şiddetine bakılır. Malzemenin yansıma kaybı şiddeti teoriksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir. (Naito ve Suetake, 1971; Ghodgaonkar ve Varadan, 1990; Säily ve Antti, 2003; Shenhui vd., 2003; Al-Moayed vd., 2008).

$$RL = -20 \log_{10} [(Z - 1)/(Z + 1)] \quad (2.14)$$

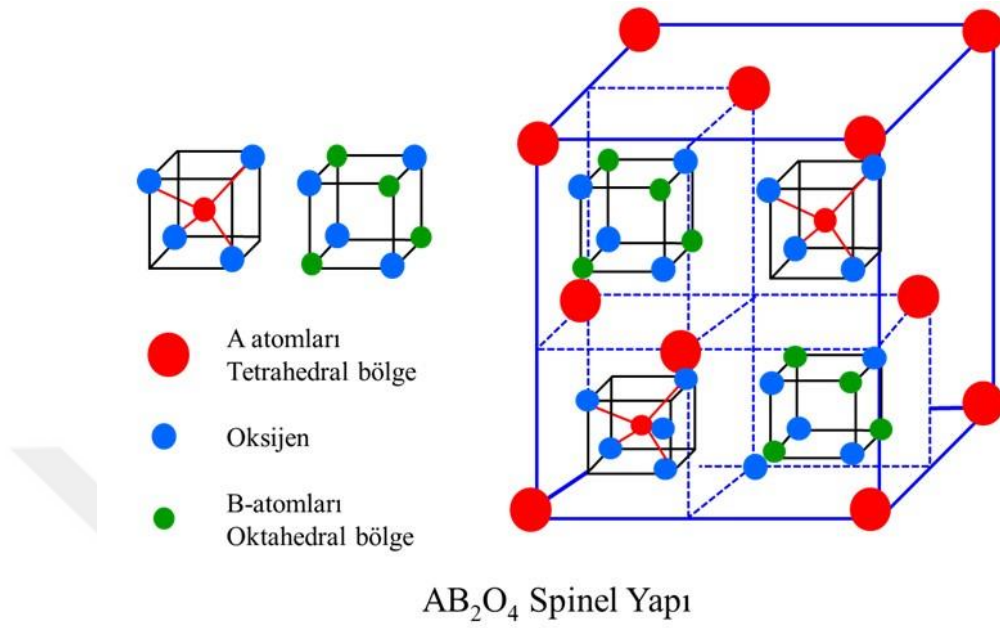
Burada, Z malzemenin empedans değerini göstermektedir. Dalga kılavuzu, içindeki elektromanyetik dalganın belirtildiği gibi bir empedansa sahiptir. Bu ise dalga kılavuzu ile alınan ölçümlerde numuneden kaynaklanan empedans değişimini ve buna bağlı olarak yansıma kaybının da bu ifadeye bağlanabileceğini gösterir. Tezdeki soğurma lmleri Anritsu MS2028C VNA master ile alınmış olup, bu sistem ile 5 KHz ile 20 GHz frekans aralığında ölçümler yapılabilir. Bilinen şekliyle mikrodalga frekans bölgesi 300 MHz ile 300 GHz arasında denk gelir. Bu tez çalışmasında mikro dalga ölçümlerinin en önemli amaçlarından birisinin yüksek frekans bölgesinde ölçümlere fırsat verecek şekilde spinellerin üretimi ve ölçümüne dayandığı unutulmamalıdır. Elektromanyetik dalgalar herhangi bir ortama ihtiyaç duymadan yayılabilir. Bu dalgaların frekansı ve dalga boyu birbiriyle ilişkilidir. Elektromanyetik dalga yayılımı, elektrik ve manyetik alanların değişimiyle ilgilidir. Hareket eden elektrik yükleri manyetik alanın değişimine, dolayısıyla da elektromanyetik dalgaların oluşumuna sebep olur. Elektrik ve manyetik alanlar birbirini doğurarak ışık hızıyla ve birbirlerine dik olarak yayılır. Elektromanyetik dalgalar serbest uzayda (kablolu) veya kılavuz ortam içerisinde (kablolu) hareket ederler.

2.2 Manyetik Ferrit Nanoparçacıklar

Manyetik ferrit nanoparçacıklar, düşük maliyet, yüksek verimlilik ve kolay üretilibilmeleri gibi nedenlerle günümüzde mikrodalga, uydu iletişimi, görüntü ile ses sistemleri, radyo, televizyon, sayısal kayıt ve kalıcı mıknatıslar gibi fen bilimleri alanlarında oldukça fazla potansiyel uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca, ferrit nanoparçacıkların manyetik alan ile kolay toplanabilmeleri, düşük toksik özellikleri ve biyomoleküler yapılarla kolayca bağlanabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı tıbbi alanda da önemli uygulama alanına sahiptirler.

Ferritler, bileşiminde bulunan Fe^{3+} iyonu ve metal oksitlerinden oluşmaktadır. Ferritlerin kristal yapıları ve kimyasal bileşenleri manyetik ve elektriksel özelliklerini belirlemektedir. Spinel ferritlerin genel formülleri AB_2O_4 şeklindeyir. Burada A, +2 değerliğine sahip metal iyonunu (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , v.b.), B ise Fe^{3+} iyonunu temsil etmektedir. Spinel ferrit yapılarda, oksijen atomları, oktahedral ve tetrahedral bölgelerini dolduran geçiş metal katyonları ile kapalı kübik bir örgü oluşturur. Spinel ferritlerin birim hücresinde (şekil 2.7) 32 oksijen anyonu köşelerde bulunurlar, 16 Fe^{3+}

iyonları ve 8 Fe^{2+} iyonları toplam 24 metal katyonlarının 8 tanesi tetrahedral (A) bölgede ve 16 tanesi ise oktahedral (B) bölgede yer almaktadırlar (Gorter, 1954; Singhal vd., 2005; Bayrakdar, 2011a).



Şekil 2.7. Spinel yapıda kübik birim hücrenin şematik gösterimi (Gorter, 1954; Singhal vd., 2005; Bayrakdar, 2011a)

BÖLÜM III

DENEYSEL KISIM

3.1 α -Fe₂O₄ Spinel Nanoparçacıkların Üretilmesi

3.1.1 Hidrotermal sentez yöntemi ile nano ölçekli ferritlerin üretilmesi

Tezde, Çizelge 3.1’de verilen nanoparçacıklar (NP) (Co_xMn_{1-x}Fe₂O₄, Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄, Co_xCu_{1-x}Fe₂O₄, Co_xCr_{1-x}Fe₂O₄, Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Mn_xNi_{1-x}Fe₂O₄, Mn_xCu_{1-x}Fe₂O₄, Mn_xCr_{1-x}Fe₂O₄, Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Ni_xCu_{1-x}Fe₂O₄, Ni_xCr_{1-x}Fe₂O₄, Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Cu_xCr_{1-x}Fe₂O₄, Cu_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Cr_xZn_{1-x}Fe₂O₄) ($0 \leq x \leq 1$) iki farklı yöntem ve iki farklı yüzey aktif madde (YAM) varlığında sentezlendi. Kullanılan yüzey aktif maddeler EDTA (Etilen diamin tetra asetik asit) ve CTAB (Setil trimetil amonyum bromür)’dir.

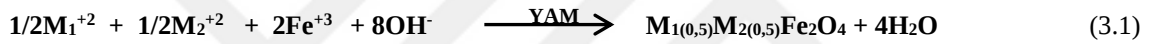
Yöntem 1: 40 ml saf su içerisine 0,50 gram yüzey aktif madde ilave edildi ve 5 dk ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda (Heidolph, MR Hei-Standart) karıştırıldı. Karışım üzerine bir miktar metal tuzu ilave edildi (Metal iyon miktarı her bir reaksiyon için Çizelge 3.1’de verilmektedir) ve üzerine 0,020 mol FeCl₃.6H₂O kondu. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 10 dk ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra sıcaklık 80°C’ye çıkartıldı. Daha sonra 2,5 mol NaOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözeltinin pH=11 olması sağlandı. Sıcaklık 80°C’ye ayarlanarak, pH=11 de 2 saat boyunca yüksek hızda ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak reaksiyon tamamlandı. Daha sonra reaksiyon durdurulup oda sıcaklığında soğutuldu. Altta biriken NP bir tüp içerisine alınarak santrifüj (Hermle, Z206A) içerisinde 5000 rpm hızda 3 dk bekletilip üzerindeki su dekante edildi. Bu işlem her bir çökeleğin üzerine 45 ml saf su konarak 10 kez tekrarlandı, böylece ortam pH’ı nötrleştirildi ve reaksiyona girmeyen tuz ve YAM ortamdan uzaklaştırıldı. Son temizleme işlemi sonrası çökelek seramik krozelere alındı ve kül fırını içerisinde (Protherm, PLF110/8 PC442 MP5) 5 saat 500°C’de kalsine edildi.

Yöntem 2: Bu yöntemde reaksiyon bir manyetik karıştırıcı yerine kapalı bir otoklav (Tuttnauer, 3840 ELV) içerisinde yapıldı. 40 ml saf su içerisine 0,50 gram YAM ilave edildi ve 5 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım üzerine bir miktar metal tuzu ilave edildi (Metal iyon miktarı her bir reaksiyon için Çizelge 3.1’de verilmektedir) ve

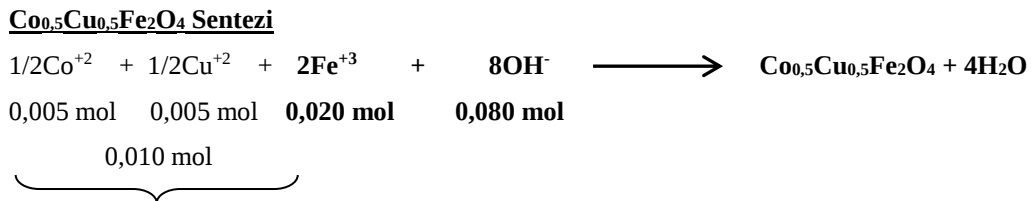
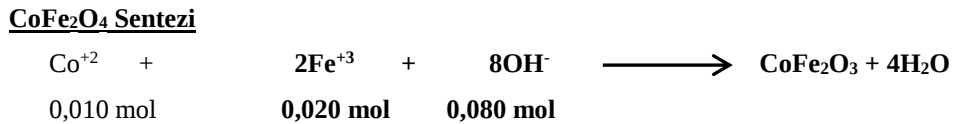
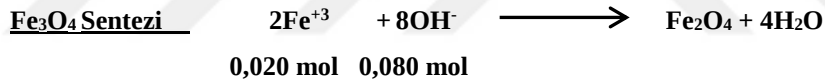
üzerine 0,020 mol FeCl₃.6H₂O kondu. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 125°C'ye ayarlanmış otoklav içerisine kondu ve otoklav kapatıldı. Hidrotermal reaksiyon otoklav içerisinde 5 saat boyunca 125°C'de (1,4 bar basınçta) su buharı altında devam etti. 5 saat sonra otoklav kendiliğinden oda sıcaklığına geldi. Çözeltiler santrifüj ile saf su kullanılarak 10 kez yıkandıktan sonra (Yöntem 1 ile aynı), çökelek porselen krozelere alındı ve 5 saat 500°C'de kalsine edildi. YAM olarak hem CTAB hemde EDTA kullanıldı.

Yöntem 3: Stabilizer olarak CTAB kullanılarak Yöntem 1'deki işlemin tekrar edilmesidir.

Aşağıda verilen Denklem (3.1)' de genel reaksiyon görülmektedir. Burada kullanılan her bir metal tuzu miktarı Çizelge 3.1 'de ayrıntılı olarak verildi.



Fe₃O₄, CoFe₂O₄ ve Co_{0,5}Cu_{0,5}Fe₂O₄ sentezi örnek reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Diğer M^{2+} reaksiyonları yukarıda verilen reaksiyon şeklinde tekrarlandı. Verilen örnek reaksiyonlarda $CoFe_2O_4$, tek metalli bir NP'dir ve Denklem (3.1) ile gösterilen $1/2M_1^{2+} = 1/2M_2^{2+} = Co^{2+}$ şeklinde ifade edildi. Dolayısıyla ortama 0,010 mol Co metal tuzu eklendi. Çizelge 3.1'de bu durum $M_1 = M_2$ şeklinde ifade edildi. Diğer yandan $Co_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$ iki metalli karışık bir NP'dir ve $1/2M_1^{2+} = Co^{2+}$ şeklindedir ve $1/2M_2^{2+} = Cu^{2+}$ olarak ifade edilmektedir. Her bir reaksiyon kodu, elde edilen ürün ve kullanılan metal tuzu miktarları ve % (W_{NP}) verim Çizelge 3.1'de özetlendi.

Çizelge 3.1. NP sentezinde kullanılan metal iyonları miktarları ve elde edilen ürün miktarı

Sentezlenen NP	M_1^{2+}	M_2^{2+}	W_{NP} (gram)
$CuFe_2O_4$	0,010 mol (1,3445 g) $CuCl_2$		2,30
$MnFe_2O_4$	0,010 mol (1,9797 g) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$		1,87
$NiFe_2O_4$	0,010 mol (2,3763 g) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$		2,28
$ZnFe_2O_4$	0,010 mol (1,3630 g) $ZnCl_2$		1,82
$CoFe_2O_4$	0,010 mol (2,3793 g) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$		1,95
$CrFe_2O_4$	0,010 mol (1,2290 g) $CrCl_2$		2,60
$Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	0,005 mol $CuCl_2$ (0,6723 gram)	0,005 mol $MnCl_2 \cdot 4H_2O$	2,17
$Cu_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2,58
$Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $ZnCl_2$	2,34
$Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2,40
$Cu_{0,5}Cr_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $CrCl_2$	
$Mn_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$	0,005 mol $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,9899 gram)	0,005 mol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2,77
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $ZnCl_2$	2,62
$Mn_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2,75
$Mn_{0,5}Cr_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $CrCl_2$	
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$		0,005 mol $ZnCl_2$	2,16

Ni _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005mol NiCl ₂ 6H ₂ O	0,005 mol CoCl ₂ 6H ₂ O	2,88
Ni _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄	(1,1885 gram)	0,005 mol CrCl ₂	
Zn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005 mol ZnCl ₂ (0,6815 gram)	0,005 mol CoCl ₂ 6H ₂ O	2,52
Zn _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol CrCl ₂	
Co _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005mol CoCl ₂ 6H ₂ O (1,1897 gram)	0,005 mol CrCl ₂	
CuFe ₂ O ₄	0,010 mol (1,3445 g) CuCl ₂		2,52
MnFe ₂ O ₄	0,010 mol (1,9797 g) MnCl ₂ 4H ₂ O		2,23
NiFe ₂ O ₄	0,010 mol (2,3763 g) NiCl ₂ 6H ₂ O		2,74
ZnFe ₂ O ₄	0,010 mol (1,3630 g) ZnCl ₂		2,09
CoFe ₂ O ₄	0,010 mol (2,3793 g) CoCl ₂ 6H ₂ O		2,55
CrFe ₂ O ₄	0,010 mol (1,2290 g) CrCl ₂		3,77
Cu _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005 mol CuCl ₂ (0,6723 gram)	0,005 mol MnCl ₂ 4H ₂ O	2,44
Cu _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol NiCl ₂ 6H ₂ O	2,36
Cu _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol ZnCl ₂	2,59
Cu _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol CoCl ₂ 6H ₂ O	2,56
Cu _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol CrCl ₂	2,77
Mn _{0,5} Ni _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005mol MnCl ₂ 4H ₂ O (0,9899 gram)	0,005 mol NiCl ₂ 6H ₂ O	2,40
Mn _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol ZnCl ₂	2,53
Mn _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol CoCl ₂ 6H ₂ O	2,16
Mn _{0,5} Cr _{0,5} Fe ₂ O ₄		0,005 mol CrCl ₂	2,89
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,005mol	0,005 mol ZnCl ₂	2,26
Ni _{0,5} Co _{0,5} Fe ₂ O ₄	NiCl ₂ 6H ₂ O (1,1885 gram)	0,005 mol CoCl ₂ 6H ₂ O	2,42

$\text{Ni}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		0,005 mol CrCl_2	2,89
$\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,005 mol ZnCl_2 (0,6815 gram)	0,005 mol $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,20
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$		0,005 mol CrCl_2	2,56
$\text{Co}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,005mol $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,1897 gram)	0,005 mol CrCl_2	2,90

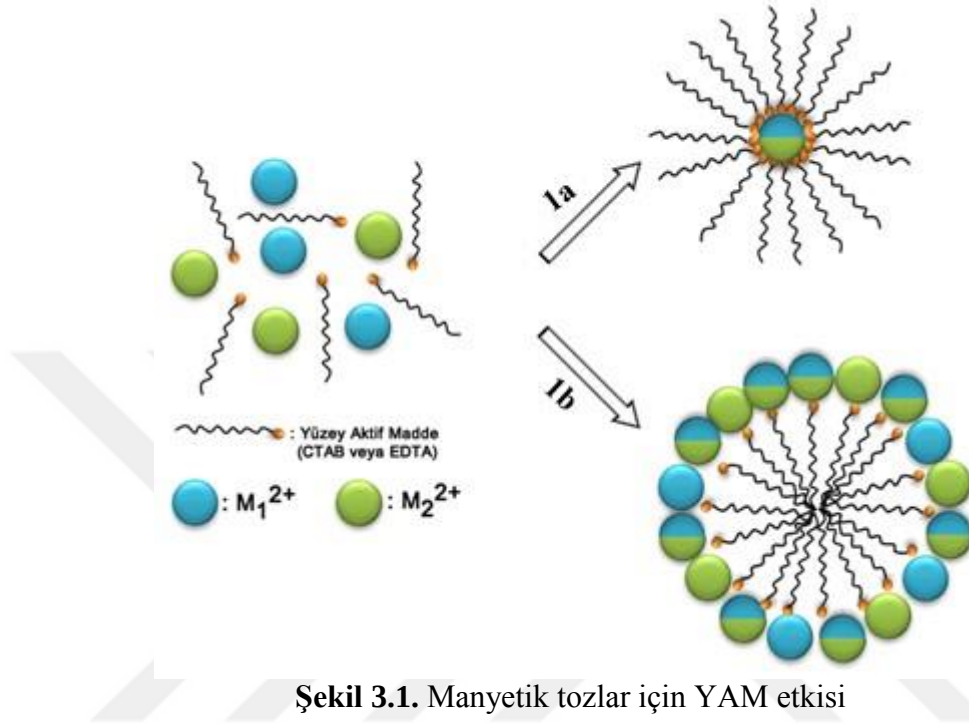
Çizelge 3.1’de, her bir reaksiyonda 0,020 mol (5,406 gram) $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Reaksiyonlarda 2,5 M NaOH ile ortam pH=11 yapıldı. Her bir reaksiyonda 0,50 gram YAM kullanıldı. Tek rakamlı kodlarda $1/2\text{M}_1^{2+} = 1/2\text{M}_2^{2+}$ olup tek metalli NP’dir. Çift rakamlı kodlarda ise iki metalli NP’dir.

Reaksiyonlarda Yüzey Aktif Madde Mekanizması

YAM’lar reaksiyon ortamında ilk çekirdeklenmenin ve büyümenin kontrollü bir şekilde oluşması için ilave edilir (Şekil 3.1).

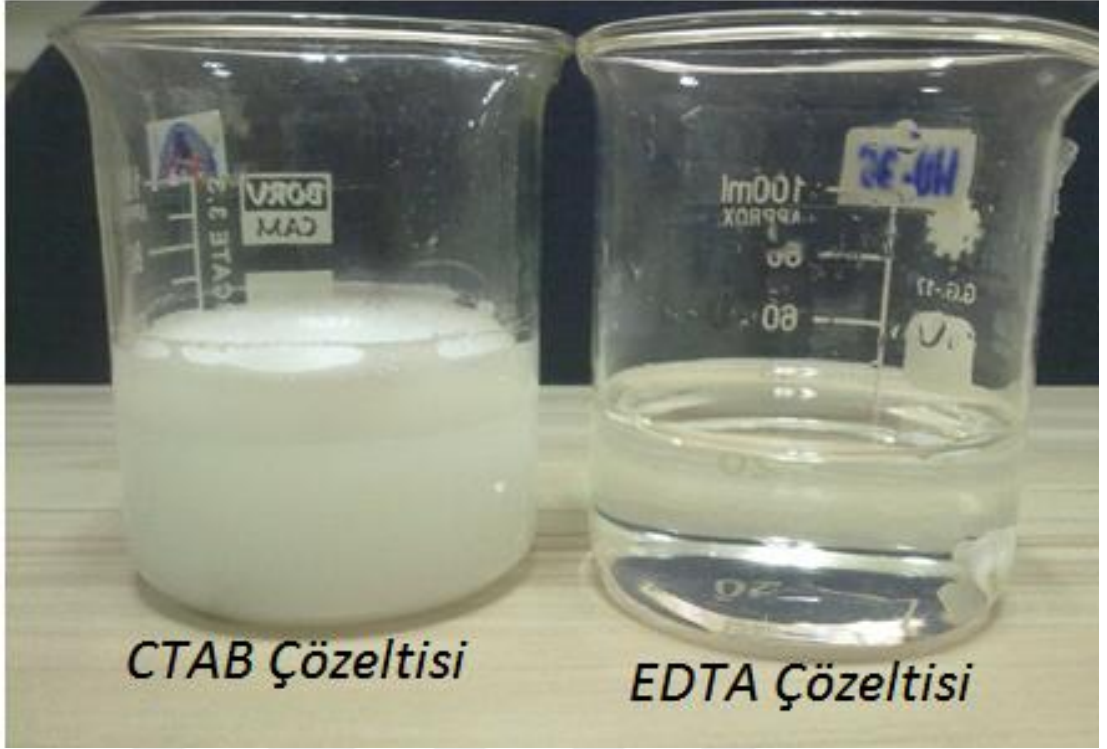
YAM varlığında çözeltinin yüzey gerilimi düşeceğinden yeni bir faz oluşumu için gerekli enerji miktarı da azalmaktadır. Genel olarak yüzey aktif maddeler uzun hidrofobik (su sevmeyen, yağ seven) bir kuyruk ve hidrofilik (su seven) pozitif yüklü bir kafadan oluşur. Böylece YAM’lar çözelti içerisinde kendi kendine aglomerasyon davranışı sergiler. Tez çalışmasında, aşağıda verilen Şekil 3.1’deki gibi metal çözeltileri ile YAM çözeltisi oluşturuldu ve çözelti yüksek hızda karıştırıldı. Bu karıştırma sırasında YAM’lar iki olası şekilde davranış sergileyebilirler (Şekil 3.1a ve 3.1b). Birinci olasılık Şekil 3.1a’da gösterilmektedir. YAM’ların suyu seven kısımları su ile bağ oluştururken, hidrofobik pozitif uçları $\text{M}_1/\text{M}_2\text{-Fe-OH-}$ etrafını saracaktır. Böylece metal uçların etrafı YAM ile izole edilmiş olacak ve izole edilmiş çekirdek bu kısımda büyüyerek farklı parçacık çaplarında NP’ler sentezlenecek. Diğer bir alternatif yol ise Şekil 3.1b’de görülmektedir. Hidrofilik uçlar birbirleri ile birleşerek bir ağ yapı oluştururken YAM’nin pozitif ucu ile $\text{M}_1/\text{M}_2\text{-Fe-OH-}$ arasında elektrostatik çekimden dolayı bir etkileşim olur ve ortamdaki $\text{M}_1/\text{M}_2\text{-Fe-OH-}$ üzerine pozitif ucun bir adsorpsiyonu olur. Her iki olasılıkta mümkündür

ve hangisinin olacağı ortama eklenen YAM miktarı ile değişir. YAM miktarı yeteri miktarda eklenirse metal iyonları YAM üzerini örter (Şekil 3.1b). YAM'ın aşırısının ilavesinde ise YAM miselleri oluşur (Şekil 3.1a) ve metal oksit filmlerinde bir bozulma meydana gelecektir. Bu yüzden YAM miktarı ve cinsi önemlidir.



Şekil 3.1. Manyetik tozlar için YAM etkisi

YAM olarak EDTA ve CTAB kullanıldı. Denemelerde EDTA'nın sudaki çözünürlüğünün CTAB'ye göre çok daha iyi ve hızlı gerçekleşmesi (Fotoğraf 3.1), EDTA ile yapılan denemelerde kolaylıklar sağladı. Özellikle NP'lerin santrifüj ile yıkama aşamasında YAM olarak EDTA kullanıldığı zaman YAM temizlenmesi çok daha hızlı olmaktadır. CTAB'nın saf su ile yıkanarak uzaklaşmasındaki zorluk yıkama sırasındaki CTAB'nın düşük çözünürlüğünden dolayı YAM köpüklerini uzaklaştırma işleminin uzamasından kaynaklanır. Endüstriyel olarak elde edilen bir ürünün saflaştırma ve temizleme işleminin kısa ve az maliyetli olması üretilen ürünün özellikleri kadar önemlidir. Bu nedenle NP'nin fiziksel ve manyetik özellikleri üzerine YAM etkisi de ayrıca incelendi. Aşağıda Fotoğraf 3.2'de sentez için kullandığımız Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Fonksiyonel Nanomalzemeler Laboratuvarı gösterildi.



Fotoğraf 3.1. 0,50 gram CTAB ve EDTA' nın 40 ml su içerisindeki çözeltisi (1 dk manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra)

3.1.2 Polianilin(PANI)+NP kompozit film hazırlama

7,5 mg/mL hegzan içerisinde hazırlanmış PANI çözeltisi, oda sıcaklığında 30 dk sonikasyona bırakıldı. Çözelti 50 °C de, manyetik karıştırıcı üzerinde 600 rpm hızda 2 saat karıştırılarak PANI nin hegzan içerisinde homojen çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti a (taban yüzeyinin uzun kenarı) = 19.4 mm, d (taban yüzeyinin karşılıklı iki kenar arası uzaklık) = 21.5 mm and c (kalınlık) = 2 mm olan dikdörtgen kalıp içerisinde belirli hacimlerce kısım kısım eklendi. Her bir hacim eklemesi sonrasında oda sıcaklığında çözücü buharlaşması ile polimer film tabakalar elde edildi. Bu tabakalar, toplam 2 mm yüksekliğindeki kalıp içerisinde, her bir çözelti ilavesiyle 200 µm kalınlıkta olacak şekilde ayarlandı. Çözücünün tamamen uzaklaşmasına izin verilmeden, kısmen çözücü içeren film tabakalar üzerine her 200 µm' lik kalınlığa Çizelge 3.1' de hazırlanmış manyetik tozlardan bir monotabaka olacak şekilde örtüldü. Bu işlem toplam kalınlık 2 mm oluncaya kadar tekrar edildi ve film tamamen kuruduktan sonra kalıptan çıkarıldı. Elde edilen nihai film kalınlığı yaklaşık 2 mm (± 100 µm) ve her bir 200 µm kalınlığında monotabaka NP (Çizelge 3.1), PANI içeren bir kompozit film haline gelmektedir.

3.1.3 Poliakrilonitril (PAN)+NP kompozit film hazırlama

7,5 mg/mL dimetil formamit (DMF) içerisinde hazırlanmış PAN çözeltisi, oda sıcaklığında 30 dk sonikasyona bırakıldı. Çözelti 50 °C de, manyetik karıştırıcı üzerinde 600 rpm hızda 2 saat karıştırılarak PAN nin DMF içerisinde homojen çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözelti sıcaklığı 50 ± 2 °C olan ısıtıcı üzerindeki a (taban yüzeyinin uzun kenarı) = 19.4 mm, d (taban yüzeyinin karşılıklı iki kenar arası uzaklık) = 21.5 mm and c (kalınlık) = 2 mm olan dikdörtgen kalıp içerisine belirli hacimlerce kısım kısım eklendi. DMF' in kaynama noktası yüksekliğinden dolayı çözelti buharlaştırma işlemi oda sıcaklığı yerine sıcak ısıtıcı üzerinde kontrollü olarak yapılmıştır. Her bir hacim eklemesi sonrasında ısıtıcı üzerinde çözücü buharlaşması ile polimer film tabakalar elde edildi. Bu tabakalar, toplam 2 mm yüksekliğindeki kalıp içerisinde, her bir çözelti ilavesiyle 200 μm kalınlıkta olacak şekilde ayarlandı. Çözücünün tamamen uzaklaşmasına izin verilmeden, kısmen çözücü içeren film tabakalar üzerine her 200 μm ' lik kalınlığa Çizelge 3.1' de hazırlanmış manyetik tozlardan bir monotabaka olacak şekilde örtüldü. Bu işlem toplam kalınlık 2 mm oluncaya kadar tekrar edildi ve film kontrollü olarak saatte 8-10 °C soğutularak oda sıcaklığına getirildi. Film tamamen kuruduktan sonra kalıptan çıkarıldı ve oda sıcaklığında uzaklaşmayan çözücü kalıntıları, 25 °C sıcaklıkta vakum etüvünde bir gün bekletilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen nihai film kalınlığı yaklaşık 2 mm (± 100 μm) ve her bir 200 μm kalınlığında monotabaka NP (Çizelge 3.1), PAN içeren bir kompozit film haline gelmektedir.

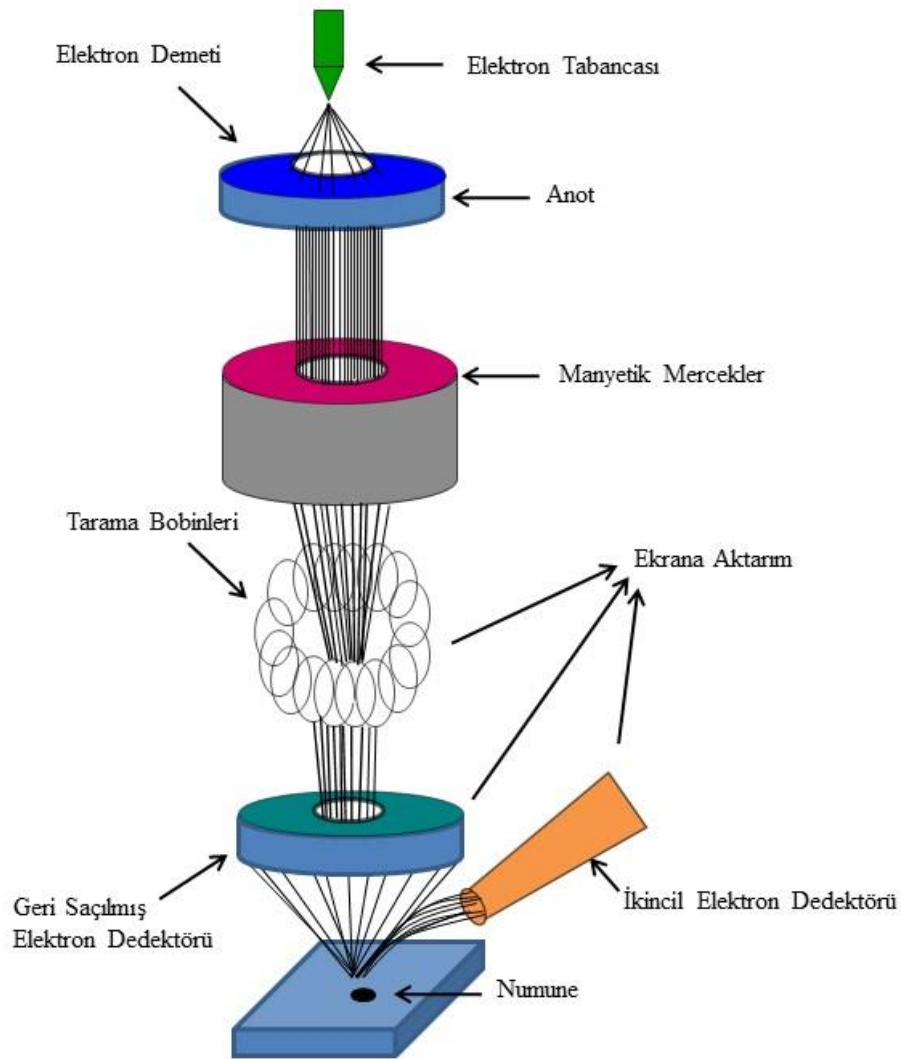


Fotoğraf 3.2. Sentez için kullanılan laboratuvar (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi)

3.2 Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) elektromanyetik mercekler ile hızlandırılıp odaklanan bir elektron demetinin bir örnek üzerine düşürülerek örnekten yansıyan elektronların, bir dedektör aracılığıyla algılanıp örnek üzerinde tarama işleminin yapılarak görüntüye çevrildiği, yüksek çözünürlüklü bir görüntüleme tekniğidir. SEM çalışma prensibinin temsili gösterimi aşağıda Şekil 3.2’de verildi. SEM görüntülerinden nanoparçacıklara ait boyut, şekil dağılımları elde edilebilir ve birbirleriyle etkileşme durumlarına bağlı olarak toplanıp toplanmadıkları gözlenebilir.



Şekil 3.2. SEM çalışma prensibi (Ateş, 2012)

Bu çalışmada incelenen nanoparçacık örneklere ait SEM ölçümleri Selçuk Üniversitesi'nde aşağıda fotoğrafı verilen (Fotoğraf 3.3) laboratuvar düzeneği kullanılarak hizmet alımı yoluyla yapıldı.

İnsan, maddelerin çok ince ayrıntılarını ancak teknolojik cihazlarla görebilir. Işığın aldığı yolun değiştirilmesi ve elektronik teknolojileri kullanılarak daha küçük ayrıntıların görülmesini sağlayan optik cihazlar yoluyla maddelerin atomik boyutlarda fotoğrafları kaydedilebilmektedir. Bu cihazlardan bir tanesinde SEM cihazıdır. Bu elektron mikroskop yardımıyla hata analizleri, biyolojik sistemler, tıp ve kriminal gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, SEM'lerin çözünürlüğü, odak derinliği, görüntü ve analiz birleştirme özelliği yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

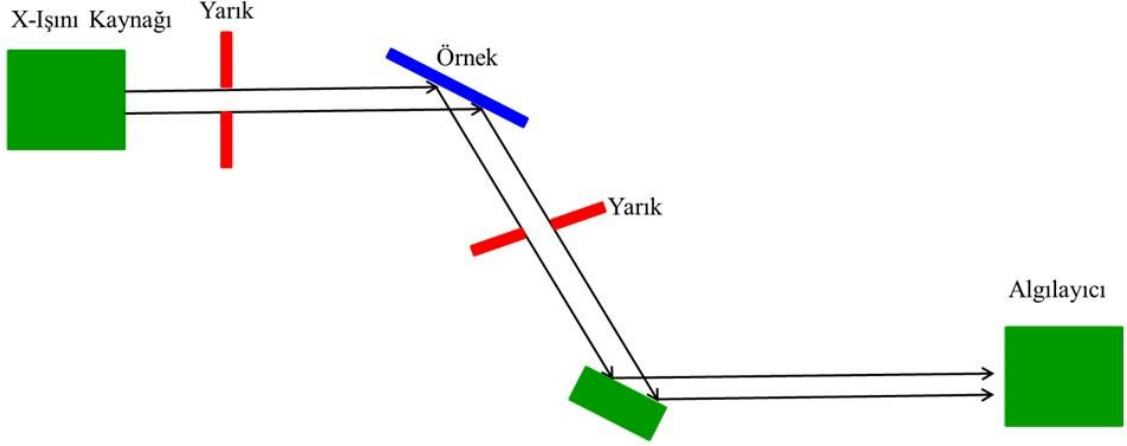


Fotoğraf 3.3. SEM ölçüm cihazı (Selçuk Üniversitesi)

3.2.2 X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi her bir kristalin kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılmasına dayanır. X-ışını difraktometre geometrisi aşağıda Şekil 3.3'de verildi. XRD yöntemi malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinin yanı sıra malzemenin içindeki baskın fazın, örgü parametrelerinin ve ortalama nano boyutunun belirlenmesine olanak sağlar. XRD analiz yönteminin analiz sırasında numuneyi tahrip etmemesi ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlaması avantajları arasında yer almaktadır. Ayrıca, XRD cihazıyla polimerlerin, kristal malzemelerin, kayaçların ve ince filmlerin nitel/nicel

incelemeleri yapılabilir. Bu tez çerçevesince sentezlediğimiz numunelerin XRD ölçümleri 10° - 80° açısı aralığında yapıldı.



Şekil 3.3. X-ışını difraktometresi geometrisi (Tekerek, 2007)

Bu çalışmada nano boyuttaki tozların XRD ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi'nde Bruker D8 Advance Diffractometer ile aşağıda gösterilen Fotoğraf 3.4'de laboratuvar düzeneği kullanılarak hizmet alımı yoluyla yapıldı.

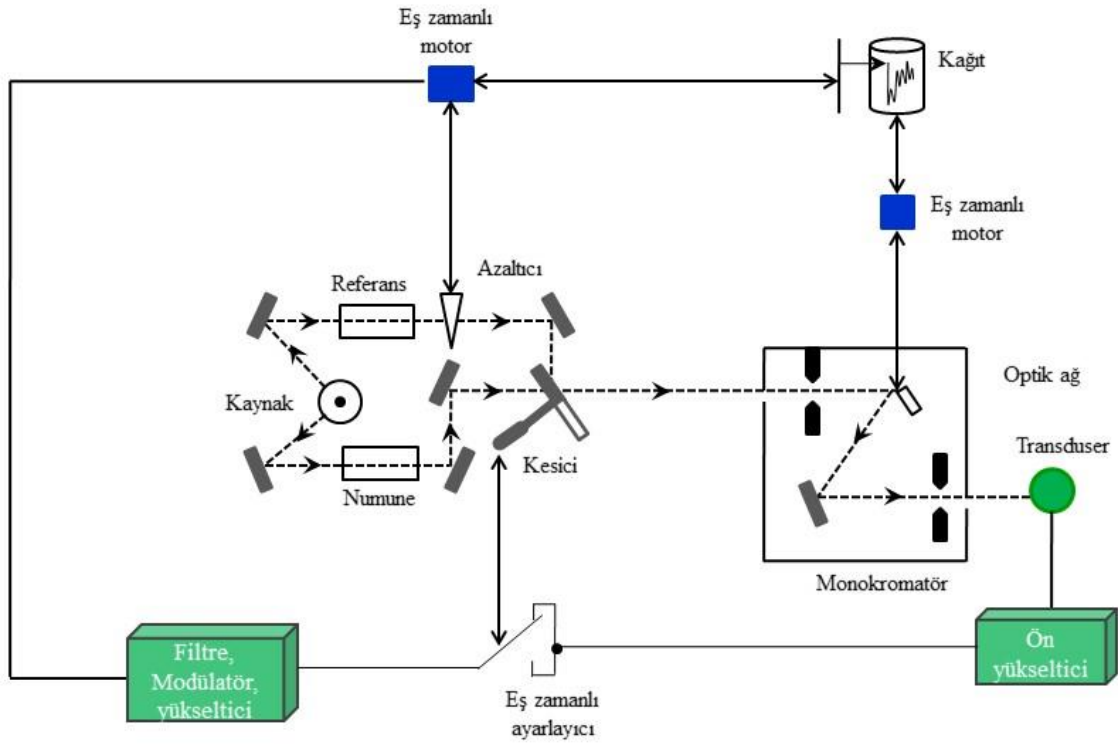


Fotoğraf 3.4. XRD ölçüm cihazı (Gebze Teknik Üniversitesi)

3.2.3 Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi örnek üzerine gönderilen kızılötesi bölgedeki ışınımın soğurulmasına bakarak örnek içindeki atom ve moleküllerin yaptığı titreşim, dönü ve gerilme gibi moleküler hareketlerin algılandığı bir tekniktir. Şekil 3.4' de FTIR sistemi şematik olarak aşağıda gösterildi. Bu tezde incelenen nanoparçacık örneklerle ait FTIR ölçümleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümünde

bulunan Fotoğraf 3.5 ile gösterilen 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığını tarayabilen Mattson Satellite Infrared Spektrometresi ile alındı.



Şekil 3.4. FTIR spektroskopisi çalışma prensibi (Skoog vd., 2007)



Fotoğraf 3.5. Mattson Satellite Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrometresi (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi)

3.2.4 Elektron spin rezonans (ESR) yöntemi

Elektron spin rezonans (ESR) sinyalleri ESR spektroskopisi ile kaydedilir. Spektroskopi moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlanmış enerji düzeylerini inceleyen bir yöntemdir. İncelenecek olan atom veya çekirdek tarafından soğurulan ya da salınan

ışımının frekansı, olası geçişlere karşı gelen iki seviye arasındaki enerji farkı ile orantılı olduğundan spektroskopi deneysel olarak frekans ölçümünü içerir. İki enerji seviyesi arasındaki geçiş çizgisine bir spektral çizgi karşılık gelir ve bu çizgiye spektrum adı verilir. Bu spektrumlar ESR spektrometresi ile ölçülür.

Bir örneğe sabit bir dış manyetik alan uygulandığında numunede bulunan manyetik momentler mıknatıs gibi davranır. Dış alanın etkisiyle bu mıknatıslar spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarılır. Bu yarıma Larmor frekansı ile orantılıdır. Dışarıdan numuneye uygulanan alanın mikrodalga frekansı numunede soğurma işlemi yaparken Larmor frekansına eşit olduğu yerde maksimum soğurma gerçekleşir. Burada elde edilen sinyal soğurma şiddetinin birinci türevine eşit olup grafiğin maksimum noktasına rezonans alanı denir.

Şekil 3.5’ de ESR cihazının çalışma prensibinin temsili gösterimi verildi. ESR spektrometresi temel olarak; mikro dalga kaynak sistemi, kılavuz-kavite sistemi, mıknatıs sistemi, modülasyon ve dedektör sistemi olarak dört ana kısımdan oluşur.

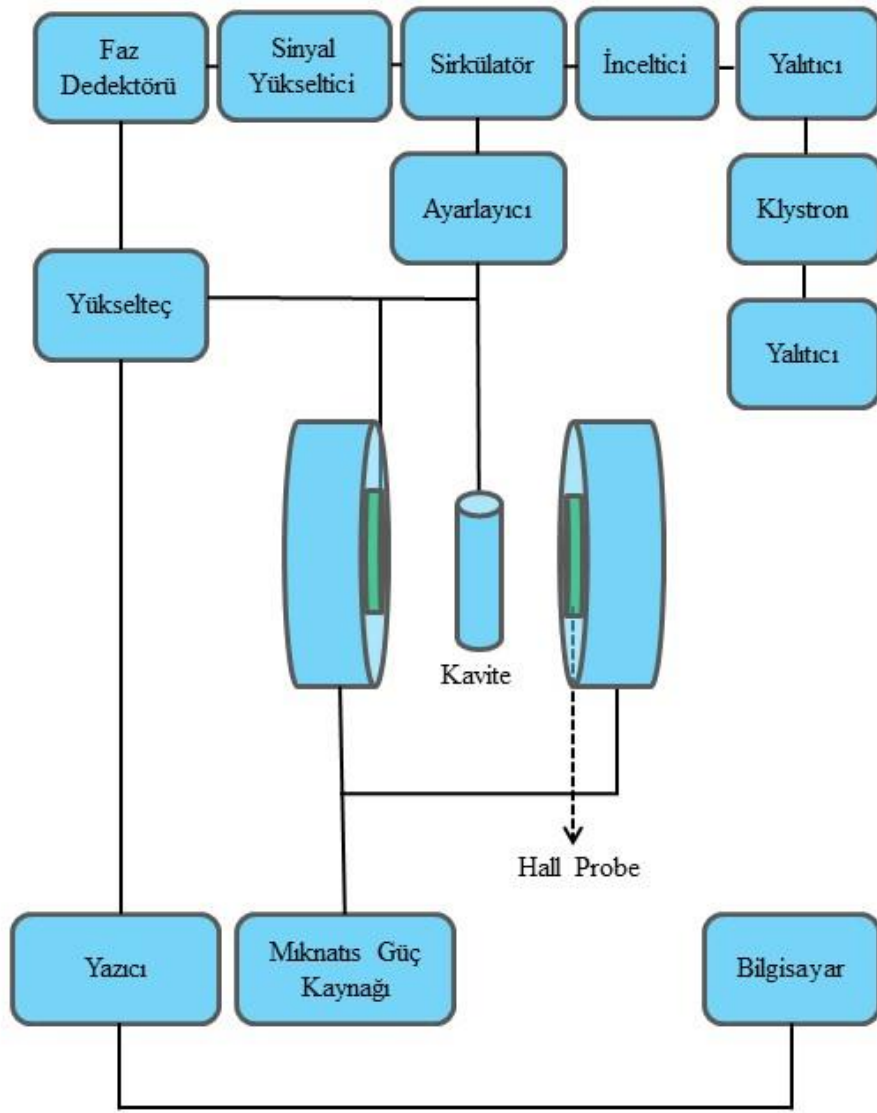
Mikrodalga kaynak sistemi sabit frekansta mikrodalga üreten, mikrodalga frekansını ve şiddetini ölçen sistemdir. Bu sistemi oluşturan elemanlar yüksek frekans üreticisi; (klystron), mikrodalga frekansını kaybetmeden iletilmesini sağlayan dalga kılavuzu, klystron’dan dalga kılavuzuna tek yönlü mikrodalga ileten ferrit yalıtıcı, rezonans kavitesindeki numune üzerine gelen mikrodalga frekansından sonra geri dönüşü sırasında kristal dedektöre yönlendirilmesini sağlayan dalga döndürücü olarak sıralanabilir.

Kılavuz-kavite sistemi, numunenin manyetik alanda mikrodalga ile etkileştiği birim olan rezonans kavitesi ile numuneye gelen mikrodalga enerjisini ayarlayarak dalga kılavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan iris (vidalı tuner)’den oluşmaktadır.

Rezonans olayı için gerekli olan durgun manyetik alan, kutuplar arasında homojen, kararlı ve çizgisel bir manyetik alan üreten ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış bir çift bobinden yapılmış olan mıknatıs sistemi ile oluşturulur (Bozkurt, 2008; Çalışkan, 2006). Bu sistem bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen güç kaynağından oluşmaktadır. Elektromıknatıs, rezonans kavitesine gelen mikrodalga frekansına uygun

olarak rezonans şartının sağlanabilmesi için gereken ve değiştirilebilir manyetik alanı üretir. Aşağıda verilen Şekil 3.5’de mıknatıs sistemi, sabit ve güvenilir dış manyetik alan elde etmek için kullanılan bir çift bobinden oluşan kangal sistemi şeklinde olduğu görülmektedir. Malzeme üzerinde oluşacak olan manyetik alan bu mıknatıslar sayesinde üretilir.

Modülasyon ve dedektör sistemi, mikrodalga sinyalini algılayarak ESR sinyalini kontrol eden sistemdir ve üç kısımdan oluşmaktadır; manyetik alan modülasyonu, kristal dedektör ve faz duyarlı dedektör. Manyetik alan modülasyonu, mikrodalgaları doğru akıma dönüştüren kristal detektöründeki gürültü sinyalini azaltmaya yarayan sistemdir. Bu modülasyon 100 kHz’lik osilatör devresiyle beslenerek manyetik alanı modüle eden bobinlerden oluşur. Kristal dedektör kısmında, malzemenin soğurduğu mikrodalga enerjisi detektörler ile tespit edilir. Faz duyarlı dedektör ise, aynı frekanstaki giriş sinyalleri arasındaki faz farkıyla orantılı tek DC çıkış voltajını verir (Yalçın, 2004; Celinski vd., 2007).



Şekil 3.5. ESR spektrometresinin blok diyagramı (Yalçın, 2004; Celinski vd., 2007)

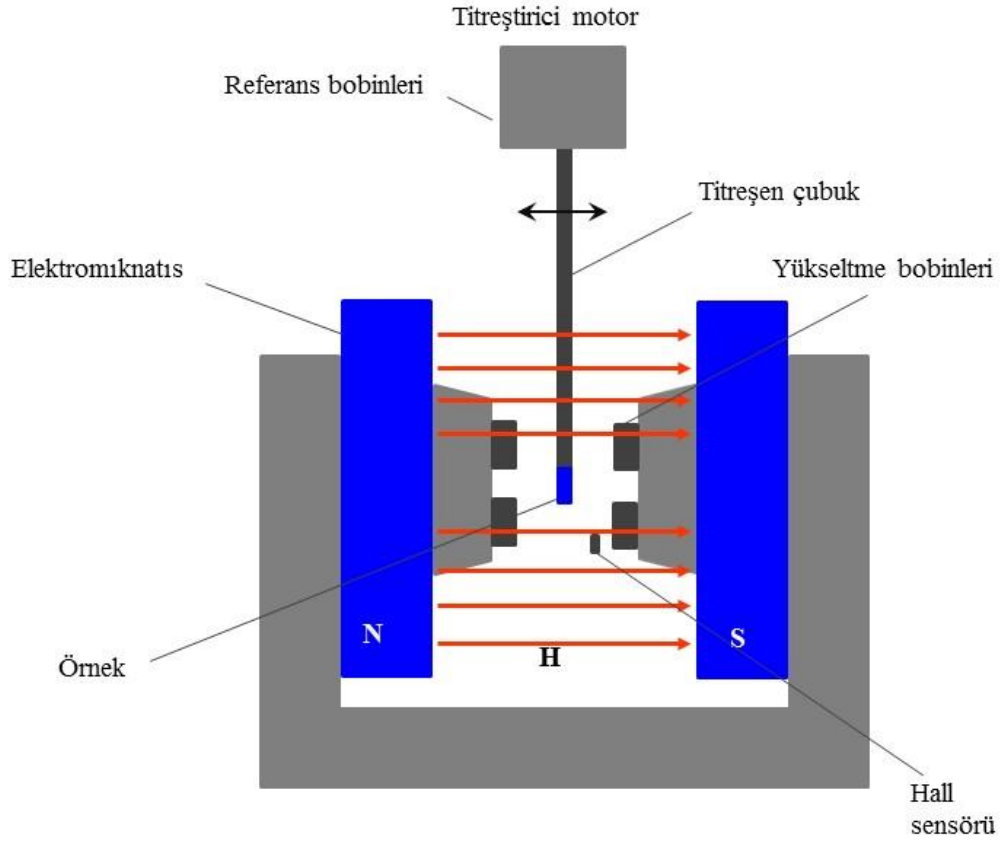
Tez çerçevesince incelenen nano boyuttaki tozların oda sıcaklığındaki ESR spektrometre ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesinde Fotoğraf 3.6’da aşağıda gösterilen laboratuvar düzeneği kullanılarak yapıldı. Bu nanotozların ölçümleri oda sıcaklığında ve x frekans bandı aralığında (x band~9.7 GHz) ve 0-16000 G manyetik alan uygulaması ile yapıldı.



Fotoğraf 3.6. ESR spektrometresi (Gebze Teknik Üniversitesi)

3.2.5 Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile incelenen malzemenin manyetik özelliğini ortaya koyan histerezis eğrisi deneysel olarak elde edilir. VSM sistemi, güç kaynağı, kontrol panelleri, örnek titreştirici, elektro mıknatıs/bu mıknatısa bağlı bir soğutma sistemi ve bir bilgisayardan oluşur. Şekil 3.6’da VSM sisteminin temel çalışma prensibi şematik olarak aşağıda gösterildi. Manyetik malzemelerin doyum alan, zorlayıcı alan, kalıcı mıknatıslanma ve doyum mıknatıslanma gibi manyetik özelliklerini belirlemek için kullanılan VSM resmi aşağıda Fotoğraf 3.7’de gösterildi. Elde edilen tüm nanomanyetik ferrit tozlarının VSM ölçümleri hizmet alımı ile aşağıda Fotoğraf 3.7’de gösterilen laboratuvar düzeneği kullanılarak İnönü Üniversitesi merkez laboratuvarında yapıldı.



Şekil 3.6. VSM sisteminin çalışma prensibi (Gupta and Yadav, 2013)

Genel olarak, malzemelerin manyetik karakterizasyonu için VSM veya SQUID (Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı) manyetometreleri kullanılmaktadır. Malzemelerin manyetik alan duyarlılığı (μ), doyum mıknatıslanması (M_s), zorlayıcı alan (H_c), kalıcı mıknatıslanma (M_r), doyum alanı (H_s) gibi manyetik parametreler bu cihazlarla tespit edilebilir. Oda sıcaklığından 2 K'ye kadar düşük sıcaklıklara ulaşmak için kapalı devre Helyum sistemi kullanılır. 5 Tesla'ya çıkabilen süper iletken mıknatısa sahip sistem ile elektrik ve manyetik karakterizasyon yapmak mümkündür. Tez çerçevesince sentezlen numunelerin VSM ölçümleri 300, 50 ve 10 K sıcaklıklarında mıknatıslanma/manyetizasyon ölçümleri alınarak yapıldı.



Fotoğraf 3.7. VSM manyetizasyon ölçüm cihazı (İnönü Üniversitesi)

3.2.6 Mikrodalga soğurma ölçüm teknikleri

Network analiz cihazı, aktif ve pasif aygıtların network değerlerini ölçen bir alettir. Günümüzde, kullanılan network analizörler genellikle devrelerin S-parametresi değerlerini ölçmektedir. Networklerin giriş ve çıkışındaki yansıma değerlerinin yüksek frekans değerlerinde ölçülmesi kolaydır. Network analizörler, genellikle amfiler ve filtreler gibi 2 portlu devre ölçümlerinde kullanılır, bu port sayısı 2 den farklı da olabilir. Network analizörler vektör ve sayısal olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bunlardan vektör network analizörler (VNA) networkün iletim ve yansıma değerlerini, sayısal network analizör (SNA) ise sadece büyüklüğü ölçer.

VNA network analizör, osilatör tarayıcısı, iki portlu test set, bilgi ekranı, kontrol paneli, ve radyo frekansı (RF) kablodan oluşur. Network analizörlerdeki her portta çift yönlü birleştirici ve kompleks oran ölçüm aleti bulunur. Network analizörlerdeki diğer seçenekler, veriyi idare etmek ve depolaması için voltaj ve akım uygulayıcısı ile bir bilgisayar kontrolünü kapsar. Buna göre kullanıcının isteği doğrultusunda network analizörlerde istenilen frekans değerlerinde ölçüm yapılabilir. VNA ile ölçümlere başlanmadan önce kalibre yapılır. İsteğe bağlı olarak iletim ve yansıma kalibrasyonu yapılabilirken, iki portu teker teker veya ikisini birden kalibre edebilme seçeneği de bulunmaktadır. Genel olarak iki portlu S-parametre ölçümleri yapılırken hem iletim hem de yansıma portlarının kalibre edilmesi gerekir.

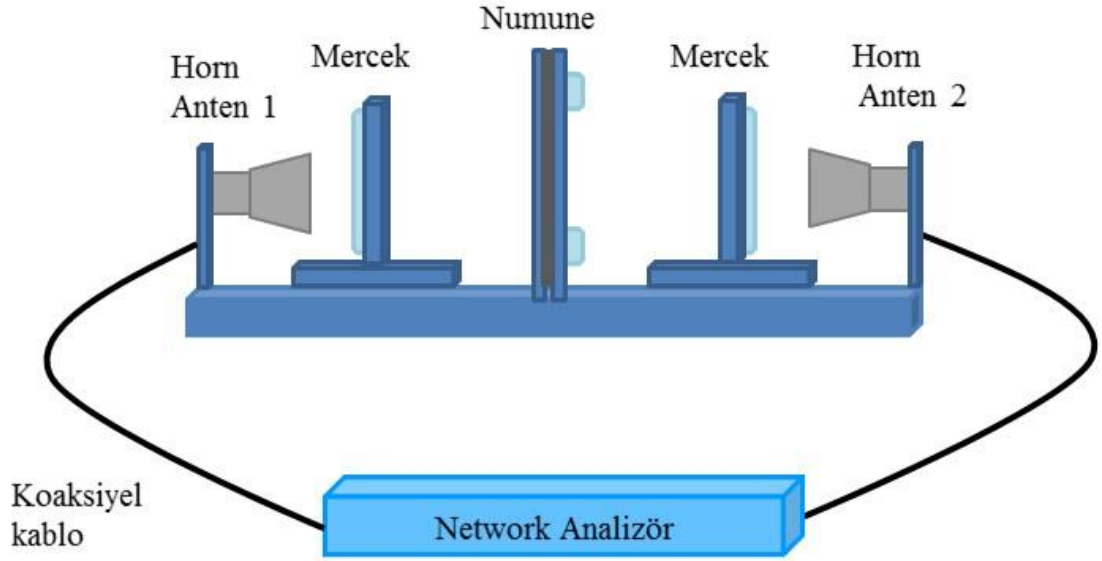
VNA, test edilecek sistemin girişine değeri genliği ve fazı bilinen bir sinyal uygular ve sistemin çıkışındaki sinyale bakarak sistem yapısı hakkında bilgiler (S parametreleri, giriş çıkış empedansları, faz farkı, kazanç kayıp) verir. Anritsu MS2028C VNA master ile tezdeki soğurma, üretimi tamamlanmış olan devrelerin S-parametresi, empedans, voltaj duran dalga oranı (VSWR), kayıp, kazanç, izolasyon ve toplam gecikme ölçümleri yapılabilir. Bu sistem sayesinde 5 KHz den 20 GHz frekans değerlerine kadar frekans bandına ölçüm yapılabilir. Mikrodalga soğurma ölçümleri için yansıma kaybı ölçümleri alınmıştır. Bunun için iki farklı yol vardır.

İletim / Yansıma hat yöntemi

Bu yöntemde alınan ölçümlerde düzlemsel yapıya sahip numuneler dalga kılavuzları arasına konularak, S_{11} , S_{21} parametreleri yardımı ile mikrodalga soğurma ölçümleri, malzemenin dielektrik ve manyetik geçirgenlik değerleri hesaplanır. Bu yöntemle yapılan ölçümlerde malzeme yüzeyinin alanı dalga kılavuzunun ara kesit alanına eşit ya da büyük olması gerekir.

Serbest ortam yöntemi

Serbest ortam (Free-Space) yöntemi ile yapılan ölçümlerde mikrodalga antenleri ya da dalga kılavuzları kullanılarak malzemenin soğurulma karakterizasyonu hesaplanır. Yine S parametreleri yardımı ile malzemenin her bir frekansa karşı göstermiş olduğu etkin dielektrik ve manyetik geçirgenlik gibi değerleri hesaplanabilir. Elektrik ve manyetik geçirgenliğe sahip malzemelerde ölçüm yapılacak bant aralığında, mikrodalga sinyalinin dalga boyu ile ölçüm yapılacak olan malzemenin boyutları arasındaki ilişki büyük önem arz etmektedir. Düzgün ve hatasız bir ölçüm, deney düzeneklerinin ve ölçüm parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenmesi ile olur. Bu teknikte geniş bant frekans uygulamalarında elektromanyetik dalganın enine elektromanyetik (TEM) mod'u kullanılır. Serbest ortam ölçüm tekniği, her türlü dış ortam şartlarında, geniş bant frekans ölçümlerinde kullanılır. Ölçülecek malzemeyi tahrip etmez. Bu teknikte ölçülecek malzemenin geniş ve düz bir yüzeyi olmalıdır. Aşağıda Şekil 3.7'de gösterildiği gibi network analizöre bağlı antene belli uzaklıklarda malzeme konularak ölçüm yapılır. Ölçüme başlamadan önce network analizör mutlaka kalibre edilmelidir.



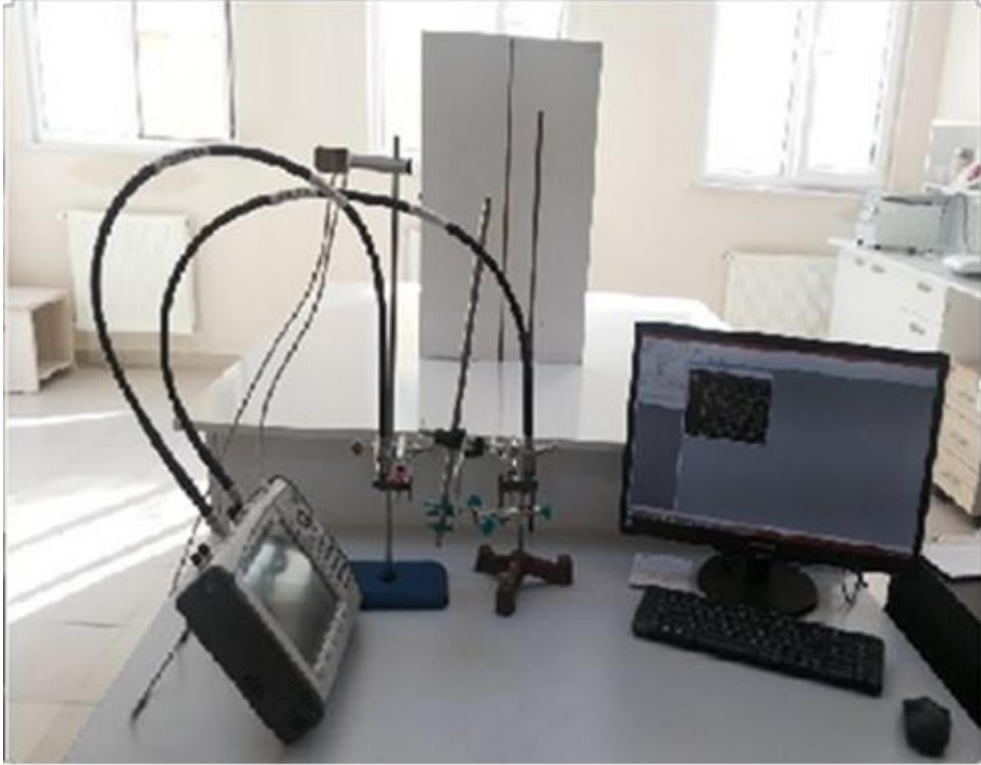
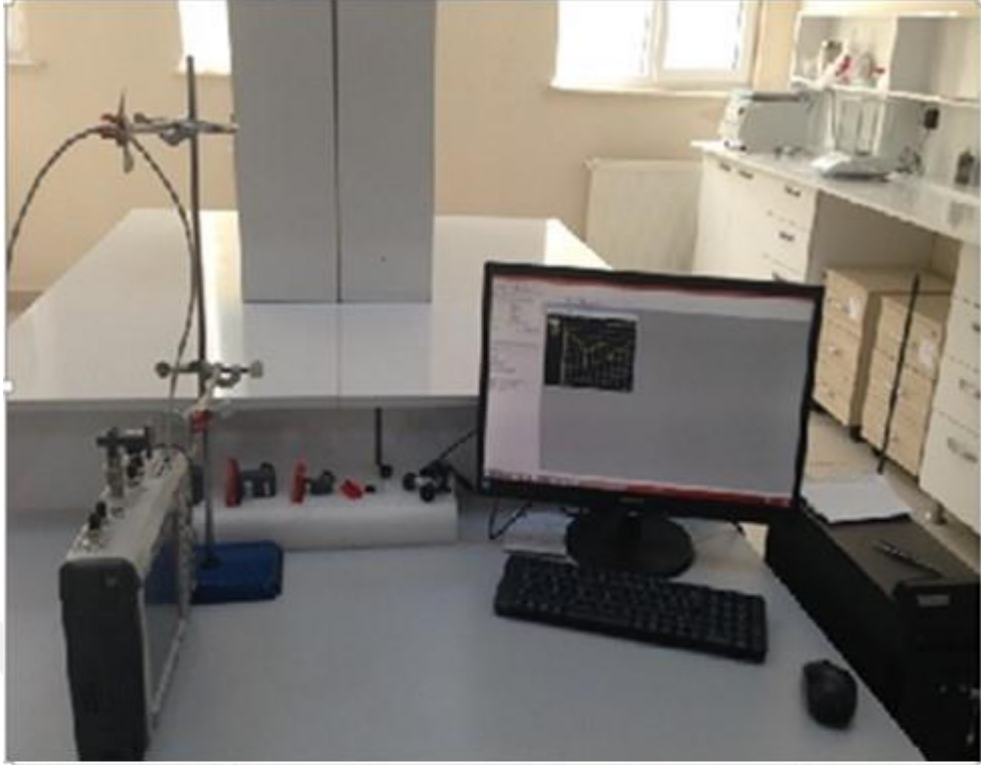
Şekil 3.7. Network Analizör ve serbest ortam yöntemi çalışma prensibi (Gürer, 2010)

Tez çalışmasında elde edilen polimer nanokompozit numunelerin mikrodalga soğurma ölçümleri proje (112E044 nolu TÜBİTAK projesi) ile alınan anritsu MS2028C VNA master (Fotoğraf 3.8/Fotoğraf 3.9) ile 8-20 GHz frekans aralığında yansıma kaybı (RL) ölçümleri yapıldı. Hazırlanan örnek boyutlarının yeterince büyük olmasından dolayı serbest ortam yöntemi kullanılarak ve tüm numunelerin aynı kalınlık (2 mm) değerinde mikrodalga soğurulma ölçümleri alındı. Ölçüm sonuçlarından, değişik katkı oranları ve kullanılan polimerler ile oluşturulan polimer nanokompozitlerin 8-20 GHz frekans aralığında, yansıma kaybı değerlerinin değiştiği gözlemlendi. Anritsu MS2028C VNA master ile yapılan ölçümler kendiliğinden yansıma kaybı (RL, dB) değerini vermektedir.



Fotoğraf 3.8. Vektör network analiz cihazı (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi/112E044 nolu TÜBİTAK projesi)

Elde edilen polimerik nano-kompozit malzemelerin kullandığımız VNA, yapılan anten ve kılavuzların yardımıyla 8-20 GHz frekans aralığında yansıma kaybı ölçümleri, numunelerin geometrik değerleri uygun olduğundan çok rahat biçimde serbest ortam yöntemi ile gerçekleştirildi (Fotoğraf 3.9).



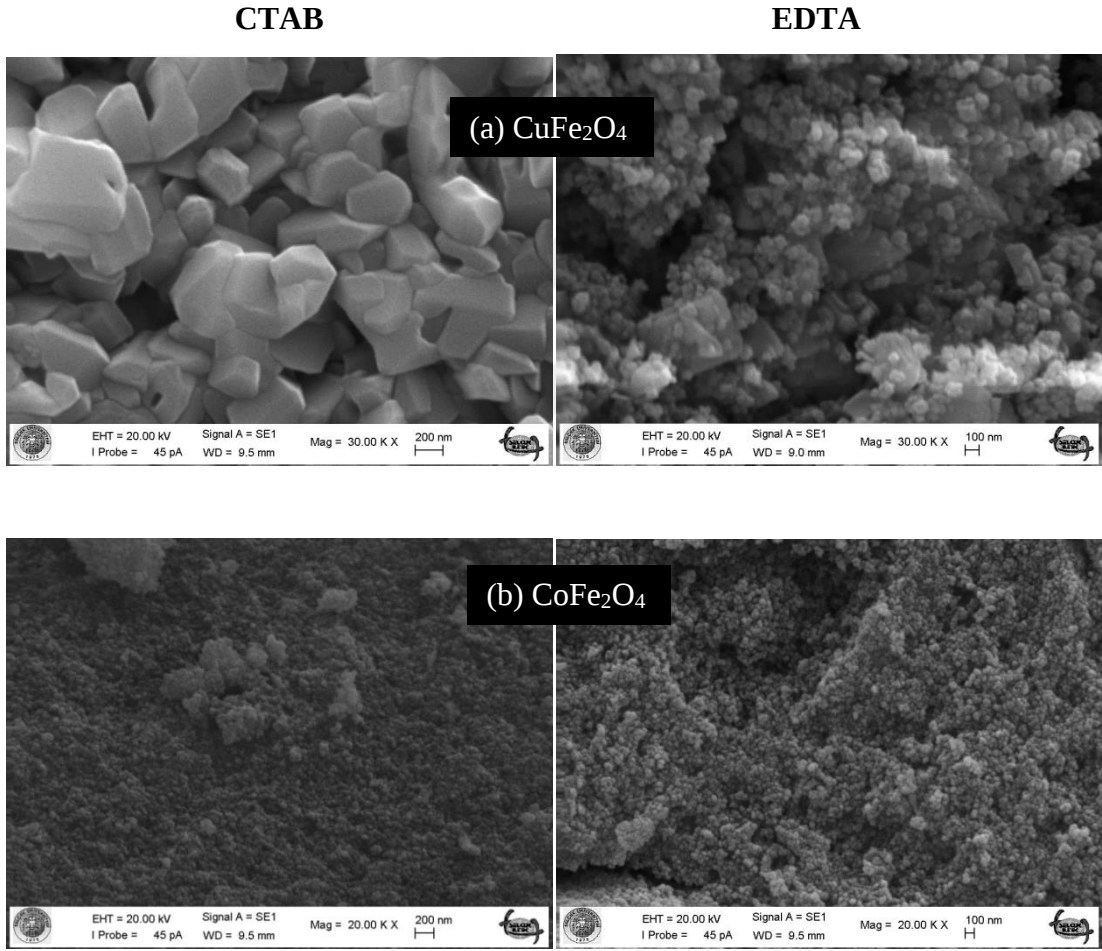
Fotoğraf 3.9. Network analizör ve serbest ortam deney düzeneği (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi)

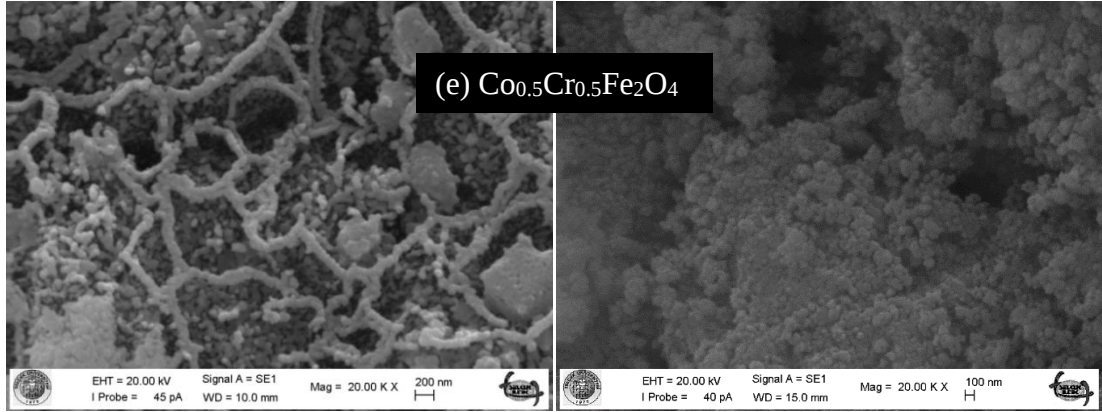
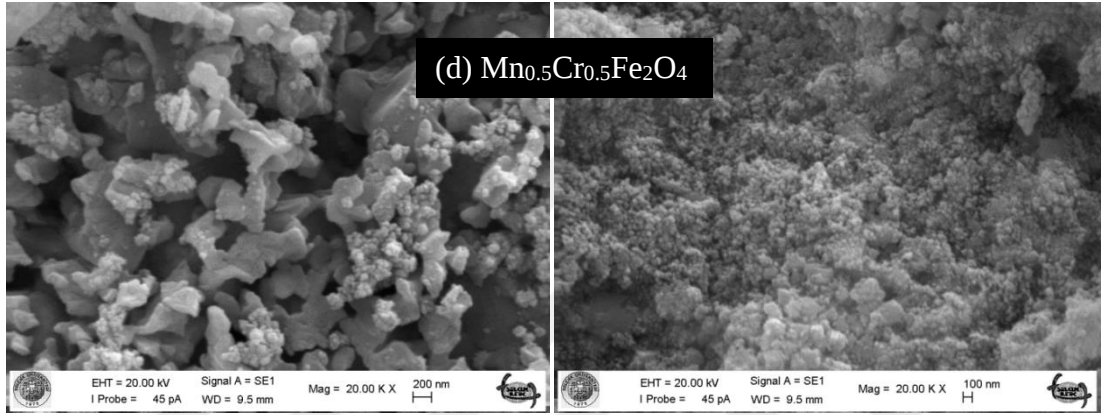
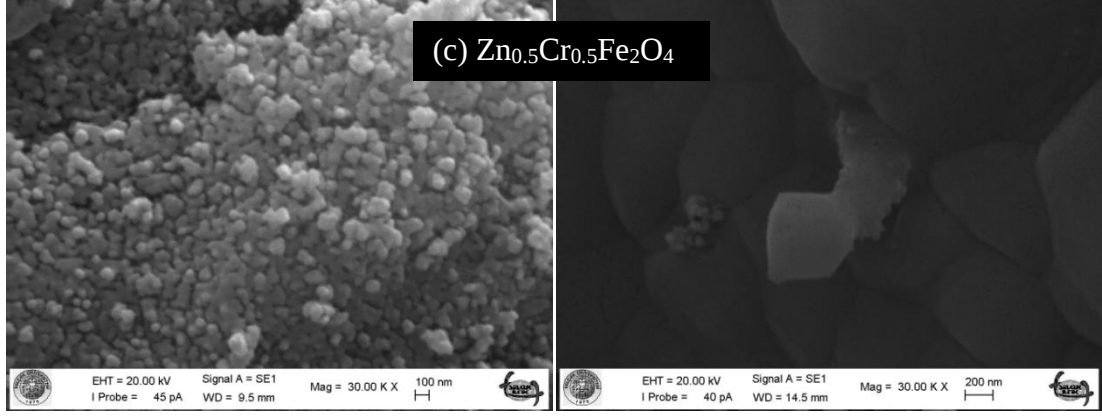
BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Fotoğraf 4.1’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklarının SEM görüntüleri aşağıda verildi.





Fotoğraf 4.1. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (e) $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklara ait SEM görüntüleri

SEM resimleri yardımıyla parçacıkların morfolojisi ve boyutları tespit edildi. Fotoğraf 4.1a'daki CTAB kullanılarak sentezlenen CuFe_2O_4 nanoparçacığının morfolojisi, Fotoğraf 4.1c'deki EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının SEM görüntüsünden elde edilen tanecik büyüklüğü ve kümelenme özelliği açısından benzerlik göstermektedir. Malvern Instruments Zeta Sizer Nano-ZS ölçüm cihazı ile spinel ferrit

nanoparçacıklar suda çözülüp boyutu ölçüldü. CuFe_2O_4 nanoparçacığının boyutu 68 nm, CoFe_2O_4 nanoparçacığının boyutu 74 nm, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının boyutu 62 nm, $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının boyutu 84 nm, $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının boyutu ise 75 nm olarak bulundu. CuFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıkların genel olarak homojen bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. YAM olarak EDTA kullanılan Fotoğraf 4.1b'deki CoFe_2O_4 nanoparçacığının morfolojisi, Fotoğraf 4.1e'deki $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının tanecik büyüklüğü ile benzerlik göstermektedir. EDTA kullanılarak sentezlenen CoFe_2O_4 ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar homojen bir morfolojiye sahiptirler. Fotoğraf 4.1d'deki CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının morfolojisi, Fotoğraf 4.1e'deki CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının tanecik büyüklüğü ile benzerlik göstermektedir. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığa ait kümelenmiş homojen olmayan geniş parçacık büyüklüğünü veren SEM örneği Fotoğraf 4.1c'de verildi. Bu şekilde geniş parçacık büyüklüğündeki SEM görüntüleri mekânîk olarak aktif olan nanoparçacıkların karakteristik özelliğidir. Nanoparçacıkların kümelenmesi, kalıcı manyetik momentin hacime oranıdır. Bu yüzden, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tipi spinel ferrit nanoparçacığının kalıcı olarak mıknatıslandığı ve kümelendiği görüldü. Ayrıca, nanoparçacıkların şekillerinin büyük oranda küresel simetriye sahip oldukları gözlemlendi. (Isfahani vd., 2011; Raghasudha vd., 2013; Tsay vd., 2015).

4.2 X-Işını Toz Kırınımı (XRD) Analizi

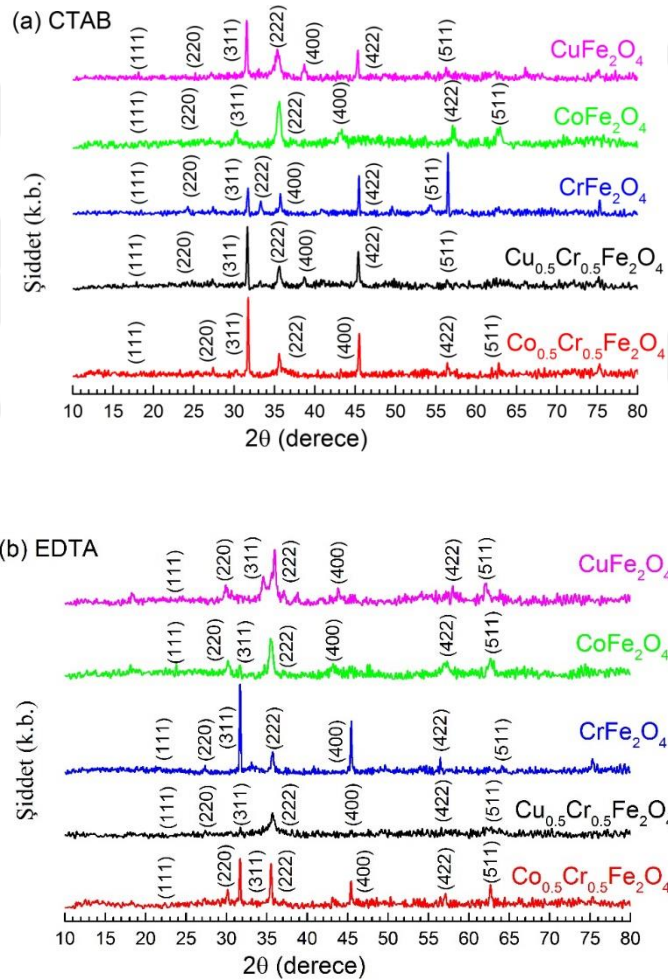
CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) spinel ferrit nanoparçacıkların XRD analizleri aşağıda Şekil 4.1'de verildi. Nanoparçacıkların yapısal özelliklerinin incelenmesi için yapılan XRD analizleri Bruker D8 Advance Diffractometer (Gebze Teknik Üniversitesi) ile yapıldı. Bu grafiklerden de 2θ değerleri yaklaşık olarak 18.22° , 30.15° , 31.65° , 35.55° , 45.36° , 57.22° , 62.66° ve yansıma düzlemleri (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) olduğu gözlemlendi. En şiddetli pik (311) düzleminde görülmekte ve bu pik nanoparçacıkların spinel yapıda olduğunu göstermektedir. XRD cihazından alınan veriler ve aşağıda verilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak da parçacık çapı hesaplanır.

$$D=(0.9\lambda)/(B\cos\theta_B) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikteki, λ , B ve θ_B sırasıyla X ışınları dalga boyu, pikin tam maksimum genişliği, pikin açısıdır (Bayrakdar vd., 2014). Literatürde yapılan çalışmalarda genellikle en şiddetli pik alınarak parçacık çapı hesaplamaları yapılmıştır (Jiang vd., 2004). XRD şiddeti

$$D_{Xray} = \frac{8M}{Na^3} \quad (4.2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada M ; örneklerin moleküler ağırlığını, N ; Avogadro sayısını, ve a^3 ; ise örgü sabitini göstermektedir (Salunkhe vd., 2014).

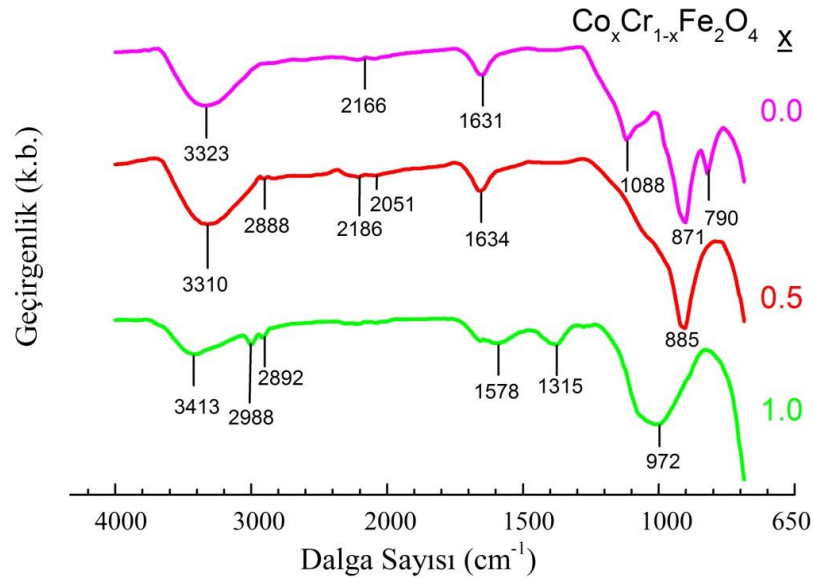


Şekil 4.1. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_xCr_{1-x}Fe_2O_4$ /
 $Cu_xCr_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparçacıklara ait XRD desenleri

4.3 Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Analizi

Kızılötesi spektroskopisi örnek üzerine gönderilen kızılötesi bölgedeki ışınımın soğurulmasına bakarak örnek içindeki atom ve moleküllerin yaptığı titreşim, dönü ve

gerilme hareketi gibi moleküler hareketlerin algılandığı bir tekniktir. Ayrıca FTIR spektroskopisi nanoparçacıkların yüzey kimyası hakkında önemli bilgiler vermekle birlikte spinel demir oksit yapılarda katyon varlığı ve yokluğuna bağlı olarak kristalde kısa mesafede oluşan düzensizlikler hakkında bilgi verir. Diğer bir değişle spinel demir oksit kristalinde manyetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_4$) ve manhemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazının ayırt edilmesini sağlar (Rocchiccioli-Deltcheff vd., 1987; Tartaj vd., 2003). FTIR ölçümleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığını tarayabilen Mattson Satellite Infrared Spektrometresi ile alındı. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) nanoparçacık toz örneklerle $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde elde edilen kızılötesi spektrumları aşağıda Şekil 4.2’de verildi. Üç nanoparçacık toz örneklerle ait FTIR spektrumunun aynı grafik üzerinde görülmesini sağlayacak şekilde düşey eksendeki geçirgenlik skalaları keyfi birimde değiştirildi. FTIR spektrumları, spinel ferrit nanoparçacıklardaki oktahedral ve tetrahedral boşluklarla ilişkili olan ν_1 ve ν_2 temel bantlarını gösteren yüksek dalga sayısı bölgesi ve düşük dalga sayısı bölgesi olmak üzere iki bölgede incelenir. Spinel yapıdaki kristallerde belirli kristal alt örgülerde düzenli boşlukların olması çoklu bantların gözlenmesine neden olur. Spinel demir oksit yapısında 3300 cm^{-1} aralığındaki güçlü ve geniş soğurma bandı tetrahedral kısımlardaki (ν_1) Fe^{3+} iyonlarının oksijen bağlarındaki titreşime karşılık gelirken, $790\text{-}972\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki düşük soğurma bantları oktahedral kısımlardaki Fe-O titreşimleri sonucu oluşur. Şekil 4.2’de parçacık büyüklüğü $\sim 35\text{-}40\text{ nm}$ olan CoFe_2O_4 toz örneğe ait soğurma pikleri $972, 1355, 1578, 2892, 2988$ ve 3413 cm^{-1} ’de gözlemlendi. $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ toz örneğe ait soğurma pikleri $885, 1634, 2051, 2186, 2888$ and 3310 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Buna göre $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) toz örneklerde baskın demir oksit fazının manyetit olduğu söylenebilir. Dalga sayısındaki kayma nanoparçacıktaki dipolar etkileşme, boyut etkisi, ara yüzey etkilerinden kaynaklanabilir (Kurien, 2010). Genel olarak, Co^{2+} iyon katkı miktarı arttıkça parçacık büyüklüğü azalmaktadır.



Şekil 4.2. $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklara ait kızılötesi spektrumları

4.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi

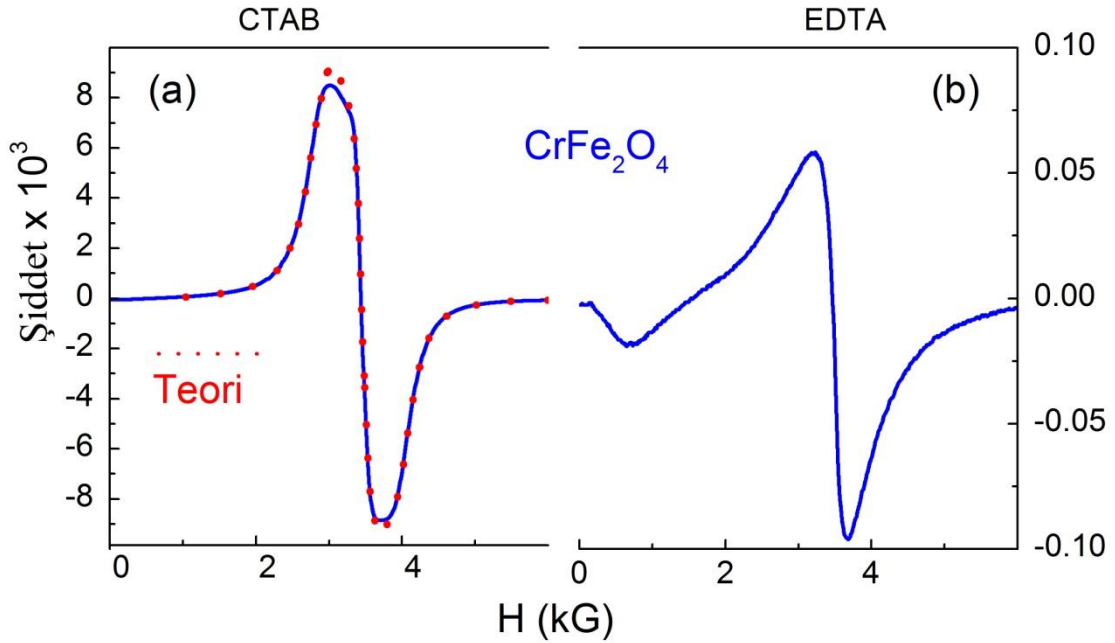
Yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentezi ile oluşturulan nanotozların g -değerleri, çizgi genişlikleri ve rezonans alan değerleri X-Band Bruker EMX spektrometresi ile ölçüldü. Buna göre aşağıda Şekil 4.3-Şekil 4.17’de verilen nanotozlar için ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de aşağıda verildi.

Çizelge 4.1. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen nanotozların g -değerleri, çizgi genişlikleri ve rezonans alan değerleri

Sentezlenen Nanotozlar	CTAB (Setiltrimetil amonyum Bromür)			EDTA (Etilendiamintetra asetik asit)		
	g -değeri	ΔH_{pp} (Gauss)	H_r (Gauss)	g -değeri	ΔH_{pp} (Gauss)	H_r (Gauss)
CuFe ₂ O ₄	2.37	1270	2950	2.011	148	3462
MnFe ₂ O ₄	2.019	1437	3435	$g_c=2.88$ $g_a=1.88$ $g_b=1.48$	2257	3681
NiFe ₂ O ₄	2.44	1070	2837	2.30	1090	3009
ZnFe ₂ O ₄	2.011	246	3470	$g_c=2.12$ $g_a=2.00$ $g_b=1.88$	350	3486
CoFe ₂ O ₄	3.42	4982	2000	4.06	4750	1704
CrFe ₂ O ₄	2.033	649	3447	2.0124	486	3470
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.23	813	3165	2.06	418	3368
Cu _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	$g_c=2.81$ $g_a=2.09$ $g_b=1.83$	1302	3333	2.37	1336	2946
Cu _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.041	681	3431	$g_c=2.91$ $g_a=1.94$ $g_b=1.49$	1834	3595
Cu _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.84	5780	2477	2.51	5868	2759
Cu _{0.5} Cr _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.14	702	3275	$g_c=3.41$ $g_a=2.08$	471 507	2032 3337
Mn _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.17	1253	3228	2.21	1732	3142
Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	$g_c=2.30$ $g_a=1.95$ $g_b=1.76$	607	3564	$g_c=2.91$ $g_a=1.93$ $g_b=1.51$	1709	3620
Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.42	2909	2860	2.80	6409	2493
Mn _{0.5} Cr _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.43	1053	2830	2.19	1423	3165
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.11	1386	3298	$g_c=3.28$ $g_a=2.063$ $g_b=1.51$	2471	3376
Ni _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	3.12	4220	2243	3.69	3866	1883
Ni _{0.5} Cr _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.23	692	3126	2.14	250	3267
Zn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.62	2750	2657	2.16	2113	3210
Zn _{0.5} Cr _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.064	1225	3376	2.009	244	3478
Co _{0.5} Cr _{0.5} Fe ₂ O ₄	2.22	4224	3142	1.0420	8459	6666

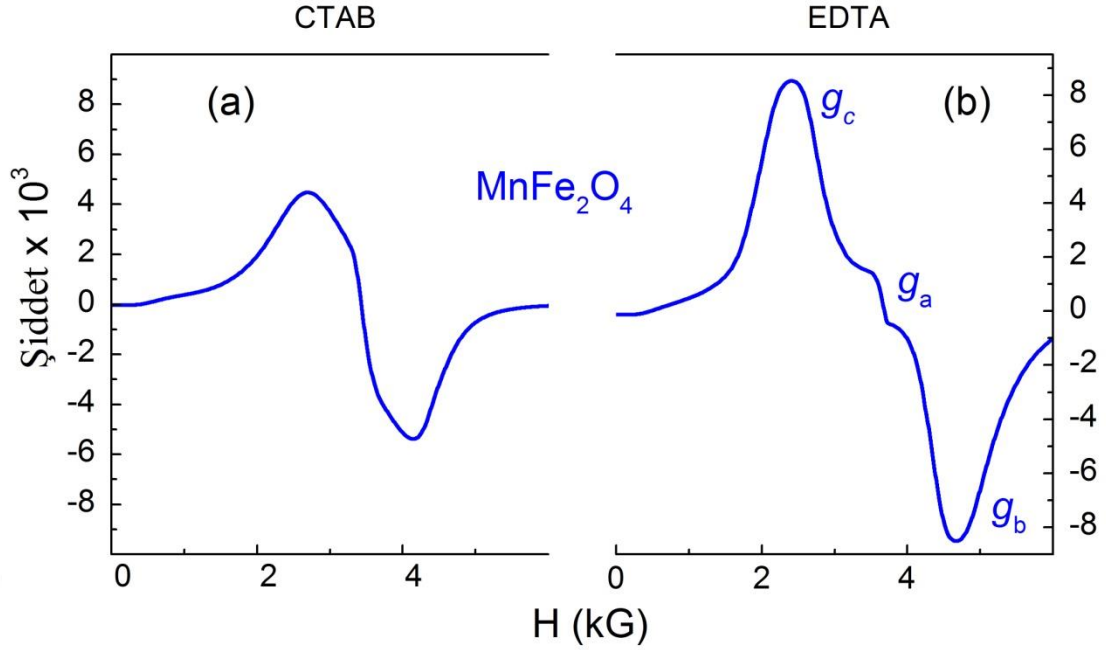
CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr²⁺ iyon katkılı Fe₂O₄ spinel ferrit nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana bağlı gelişimi aşağıdaki Şekil 4.3'de verildi. Şekil 4.3a'da CTAB kullanılarak sentezlenen Cr²⁺ iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacığın yaklaşık simetrik bir ESR sinyali görülmektedir. CTAB kullanılarak sentezlenen Cr²⁺ iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacığın ESR sinyalinin Şekil 4.3a'da kırmızı noktalar şeklinde verilen teorik ESR sinyali ile uyumlu olduğu tespit edildi. Bu

örneğin g -değeri serbest elektronun $g=2.0023$ değerine yakın olarak elde edildi. Bu özelliğin süperparamanyetik (SP) davranışla ilişkili olduğu sonucuna varıldı (Kartopu ve Yalçın, 2010). Şekil 4.3b’de EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacığının farklı asimetrik bir ESR sinyali elde edildi. CrFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacığının g değeri yaklaşık olarak $g=2.012$ olarak bulundu. EDTA ile sentezlenen örneğin CTAB ile sentezlenen örneğine göre rezonans alan değerinin büyük, g -değerinin ve şiddetin ise küçük olduğu gözlemlendi.



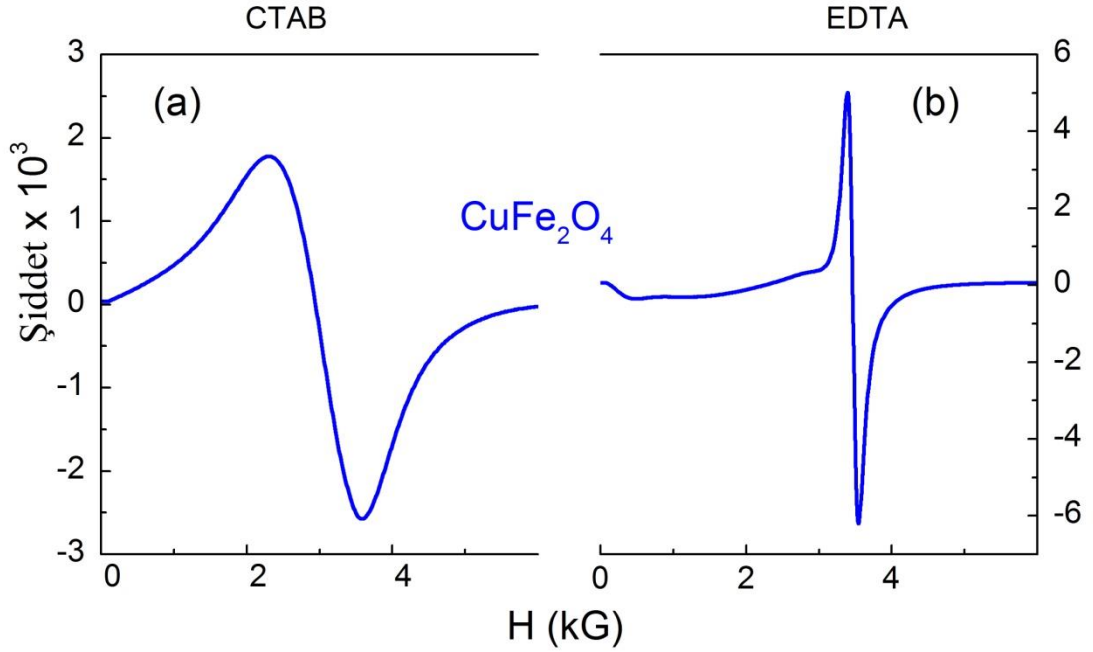
Şekil 4.3. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Aşağıda Şekil 4.4’ de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıklara ait ESR sinyali verildi. CTAB kullanılarak sentezlenen örneğin g -değeri yaklaşık $g \sim 2.019$ olarak elde edildi (Şekil 4.4a). EDTA kullanılarak sentezlenen örneğin ESR sinyalinde g -değerinin üç kısma ayrıldığı Şekil 4.4b görülmektedir. Bu numune için anizotropik g -değerleri deneysel ESR verilerinin okunmasıyla $g_c=2.88$, $g_a=1.88$ ve $g_b=1.48$ olarak kaydedildi. Bu tür yarılmalar genellikle iyi seyreltilmiş numunelerde görülmektedir (Bayrakdar vd., 2014; Noginov vd., 2008). Bu yarılmalar, demir iyonlarının işgal etkileşimi ve oksijen iyonlarının bozuk kafes pozisyonlarındaki Fe^{3+} iyonlarına atfedilebilir. EDTA ile sentezlenen örneğin CTAB ile sentezlenen örneğine göre rezonans alan değerinin, şiddetin ve çizgi genişliğinin büyük olduğu sonucuna ulaşıldı.



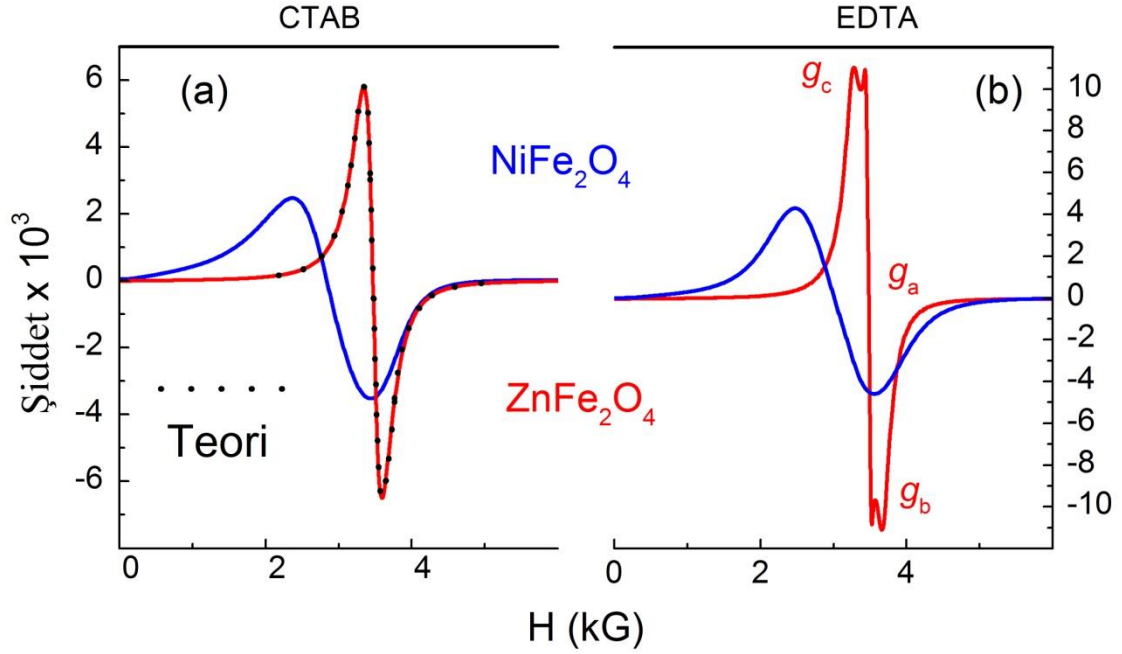
Şekil 4.4. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cu^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana (H) bağlı gelişimi aşağıdaki Şekil 4.5’de verildi. Şekil 4.5a’da Cu^{2+} iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacığın asimetrik bir ESR sinyali görülmektedir. Bu örneğin g -değeri $g=2.37$ olarak belirlendi. Şekil 4.5b’de EDTA kullanılarak sentezlenen Cu^{2+} iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacığın dar ve simetrik bir ESR sinyali elde edildi. Dar ESR sinyallerinin tetrahedral boşluklara yerleşen Fe^{2+} iyonları ile ilişkili olduğu söylenebilir. EDTA kullanılarak sentezlenen Cu^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacığın SP özelliğinin CTAB ile sentezlenen örneğin sinyaline göre oldukça farklı olduğu görüldü. EDTA ile sentezlenen örneğin CTAB ile sentezlenen örneğine göre rezonans alan değeri ve şiddetin büyük, g -değeri ve çizgi genişliğinin ise küçük olduğu gözlemlendi.



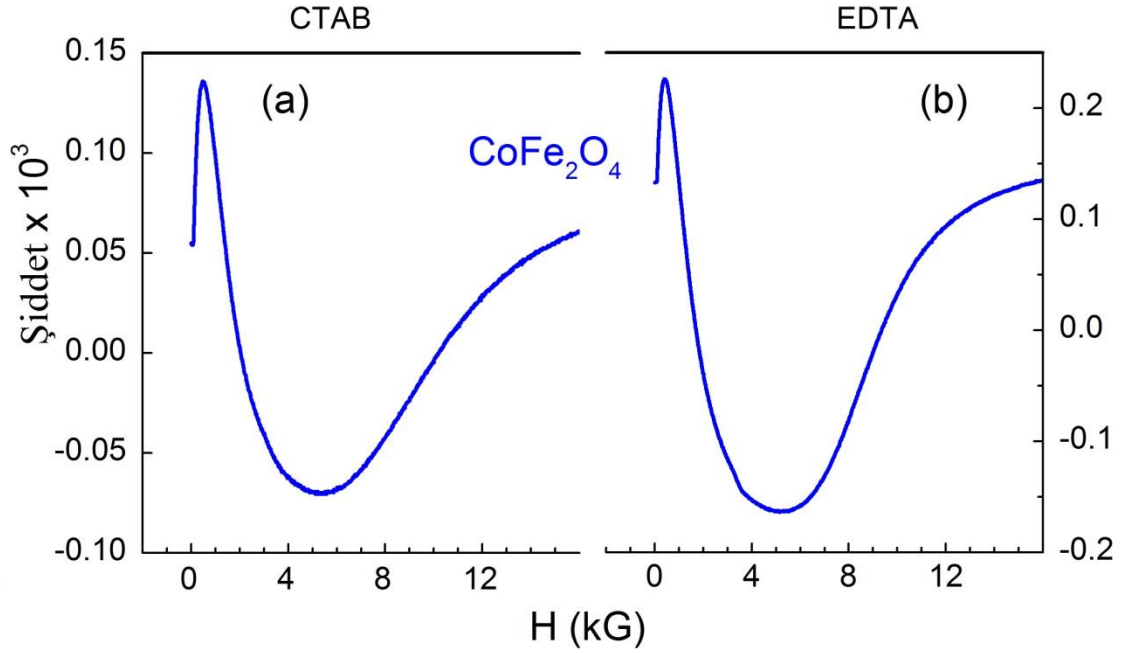
Şekil 4.5. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cu^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.6’da CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana (H) bağlı gelişimi aşağıda görülmektedir. CTAB ve EDTA ile sentezlenen Ni^{2+} iyon katkılı numunenin ESR sinyallerinden (mavi çizgiler) birbirine benzer davranış sergilediği gözlemlendi. CTAB kullanılarak sentezlenen NiFe_2O_4 örneğin (Şekil 4.6a) EDTA kullanılarak sentezlenen aynı örneğe (Şekil 4.6b) göre g -değerinin ve şiddetin büyük, rezonans alan ve çizgi genişliğinin ise küçük olduğu bulundu. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Zn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait simetrik ESR sinyalleri (kırmızı çizgi) Şekil 4.6’da görülmektedir. CTAB kullanılarak sentezlenen Zn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacığının ESR sinyalinin teori ile uyumlu olduğu gözlemlendi. EDTA kullanılarak sentezlenen ZnFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacığının ESR sinyalinin CTAB kullanılarak sentezlenen numunenin ESR sinyaline göre oldukça farklı olduğu tespit edildi. Yüzey aktif maddesi EDTA kullanılarak hazırlanan Zn^{2+} iyon katkılı numunenin ESR sinyalinde yarımla gözlemlendi. Böylece bu numune için anizotropik g -değerleri (doublet) $g_c=2.12$, $g_a=2.00$ ve $g_b=1.88$ olarak elde edildi.



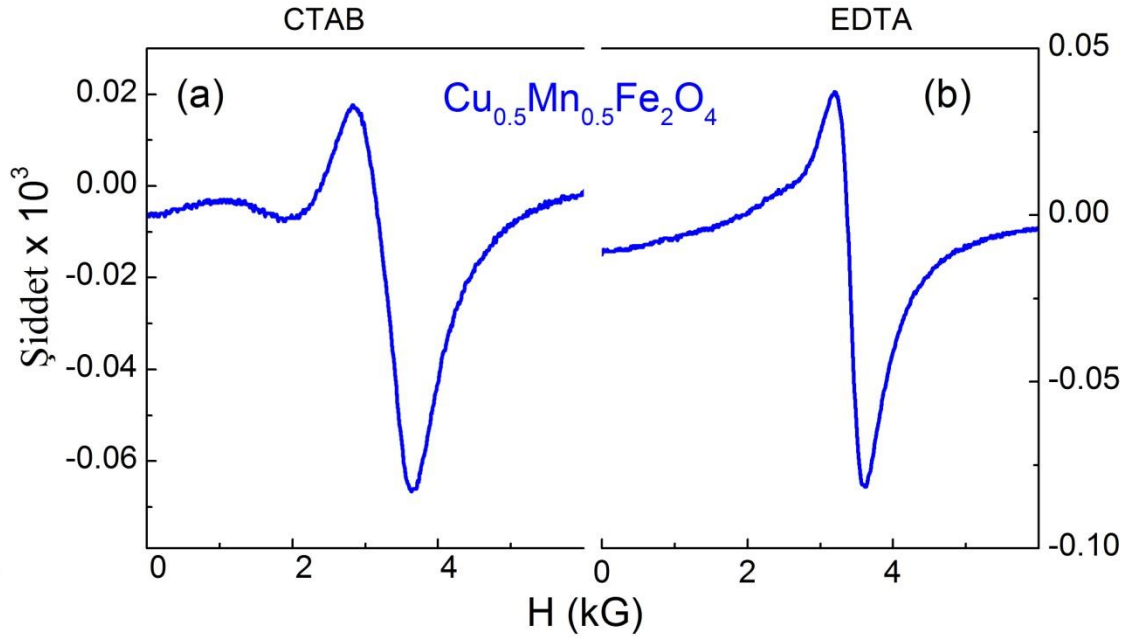
Şekil 4.6. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana bağlı gelişimi aşağıda Şekil 4.7’de verildi. Hem CTAB hem de EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacığın geniş ve asimetric bir ESR sinyali görülmektedir. EDTA ile sentezlenen örneğin CTAB ile sentezlenen örneğine göre g -değerinin ve şiddetin büyük, rezonans alan ve çizgi genişliğinin ise küçük olduğu gözlemlendi. Genel olarak, kobalt katkılı örneklerin ESR sinyalleri geniş ve asimetric özellik göstermektedirler (Raikher and Stepanov, 1994; Rozanberg vd., 2007; Rao vd., 2008). İyonlar arasındaki dipolar etkileşmeden dolayı, manyetik moment büyük olmakta ve dolayısıyla g -değeri büyük değerlerde gözlenmektedir.



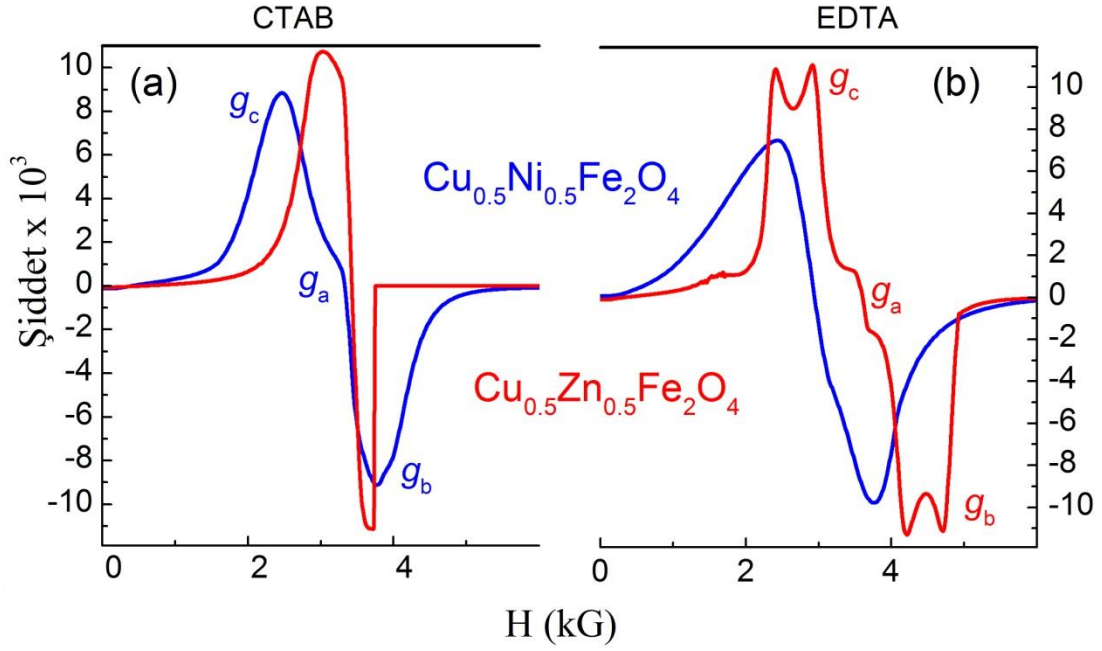
Şekil 4.7. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı Fe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.8’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana bağlı gelişimi aşağıda görülmektedir. Hem CTAB hem de EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıkların ESR sinyallerinin asimetrik olduğu görülmektedir. g -değerindeki değişme ise spin-orbit etkileşimine atfedilebilir (Gazeau vd., 1999; Koksharov vd., 2001). CTAB ile sentezlenen örneğin EDTA ile sentezlenen örneğine göre g -değerinin ve çizgi genişliğinin büyük, rezonans alan ve şiddetin ise küçük olduğu gözlemlendi.



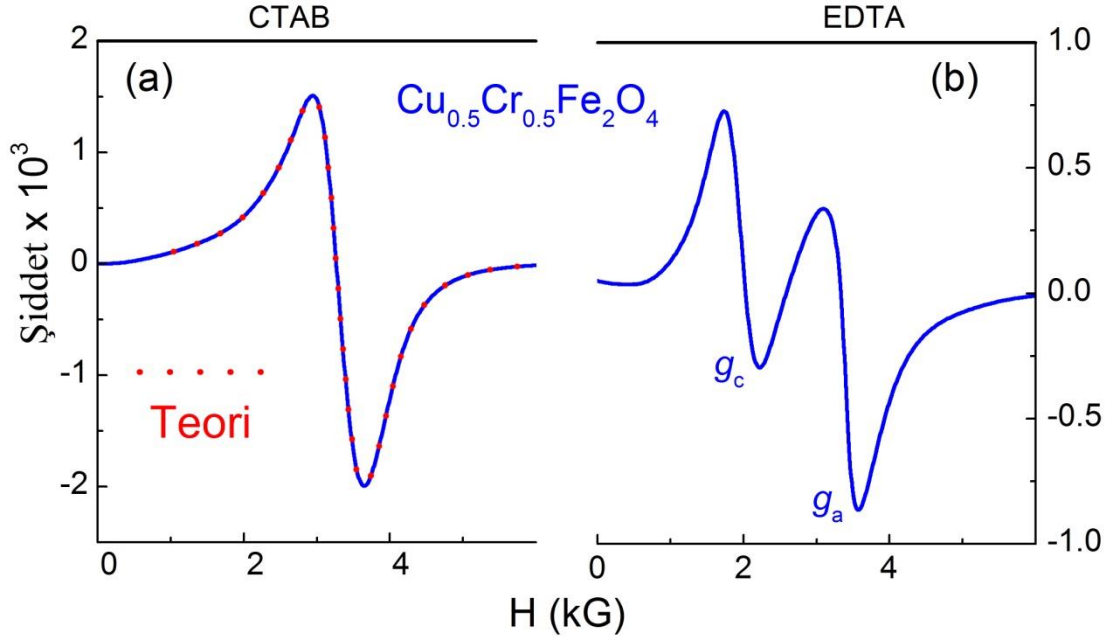
Şekil 4.8. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Mn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait şiddetin dış manyetik alana bağlı gelişimi Şekil 4.9'da aşağıda verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ örneğinin ESR sinyali Şekil 4.6'da verilen NiFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacık örneğine göre anizotropik davranış sergilemektedir. Genel olarak Zn^{2+} iyon katkılı numunelerin ESR sinyallerinde yüzey aktif maddesi ve manyetik olmayan çinko iyonlarının etkisinden dolayı g -değerlerinde yarılmalar gözlemlendi. Şekil 4.9'da Zn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacığının ESR sinyalinde üç pik oluştu. Bu örneğe ait g -değerleri $g_c=2.91$, $g_a=1.94$ ve $g_b=1.49$ olarak elde edildi. Bu özellik diz (knee) olarak isimlendirilmekte ve zayıf sinyal paramanyetik faza atfedilmektedir (Shames vd., 2002; Radu vd., 2006).



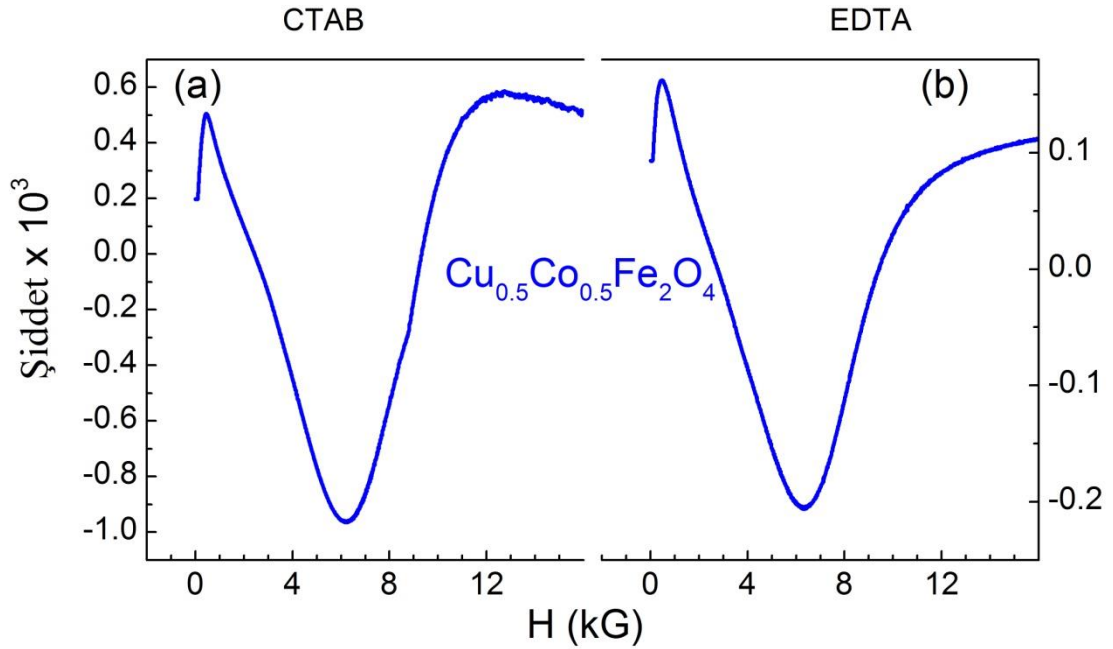
Şekil 4.9. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Aşağıda Şekil 4.10'da CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyali görülmektedir. CTAB ile sentezlenen örneğin g -değeri 2.14 iken EDTA ile sentezlenen örneğin ESR sinyalinde ise iki farklı pik ($g_c=3.41$ ve $g_a=2.08$) tespit edildi. Bu numunede gözlenen iki farklı g -değeri yukarıda Şekil 4.9'da olduğu gibi zayıf sinyal paramanyetik faza atfedilmektedir. Tetrahedral boşluktaki Fe^{3+} metal iyonları, oktahedral boşluktaki Fe^{2+} ve Cr^{3+} iyonları CrFe_2O_4 spinel tipi ferrit nanoparçacıklarda konuşlanırlar (Andersson ve Stanek, 2013). Bu yüzden, EDTA kullanılarak sentezlenen örneğin ESR sinyalinde iki pik görülmesinin sebebi Fe^{2+} ve Cr^{3+} iyonları arasındaki elektron çiftlerinin paylaşımıdır. Şekil 4.10a'da Cr^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacığının ESR sinyalinin teori ile benzer davranış sergilediği görülmektedir.



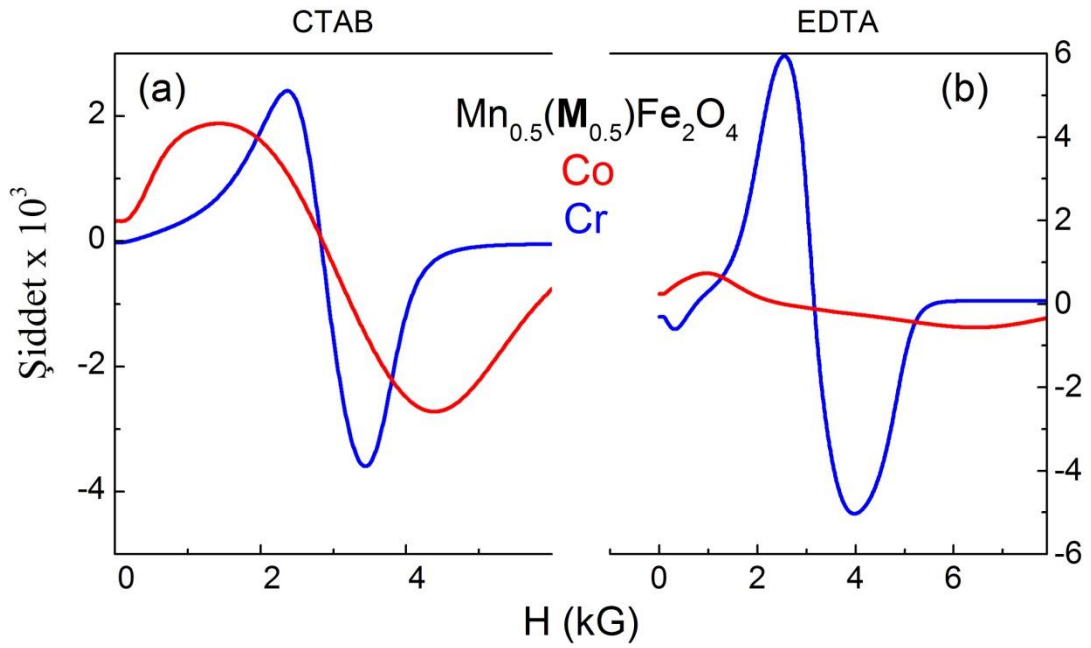
Şekil 4.10. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.11’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyali aşağıda verildi. Co^{2+} iyon katkılı numunelerden sert kobalt mazlemesine atfedilen asimetrik ve geniş ESR sinyalleri gözlemlendi.



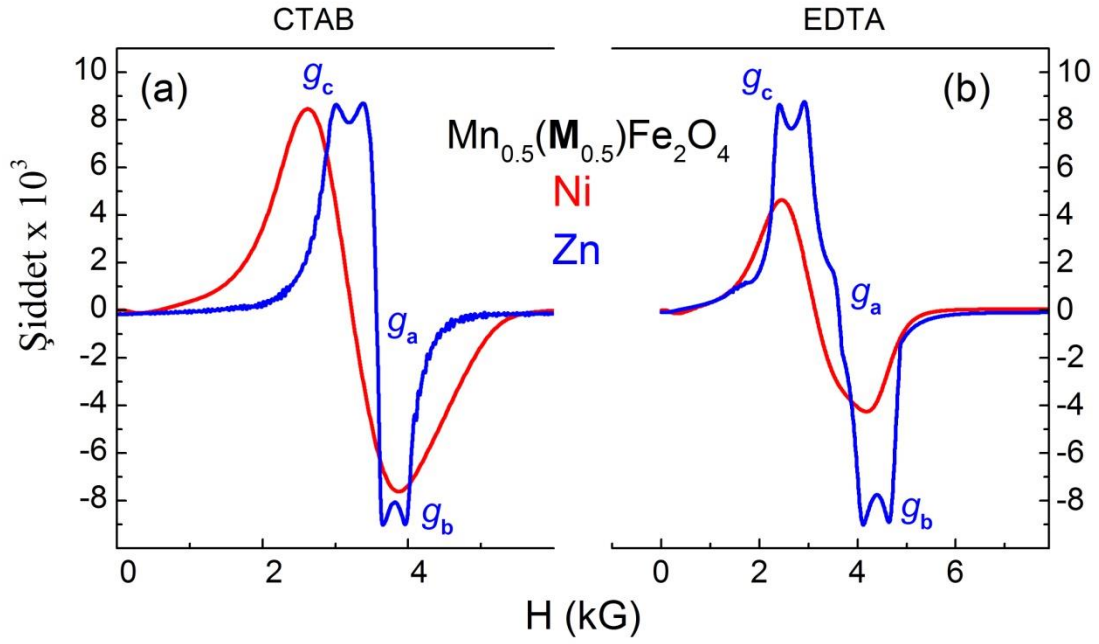
Şekil 4.11. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı CuFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} ve Cr^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyali Şekil 4.12’de aşağıda verildi. Şekil 4.12a’da ve 4.12b’de Cr^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait yaklaşık olarak simetrik ESR sinyali görülmektedir. CTAB kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacığın, Şekil 4.12b’ de verilen EDTA kullanılarak sentezlenen aynı örneğe göre g -değeri ve çizgi genişliğinin daha büyük fakat rezonans alan ve şiddetin daha küçük olduğu belirlendi. Büyük g -değerinin spin-orbit etkileşmesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşıldı.



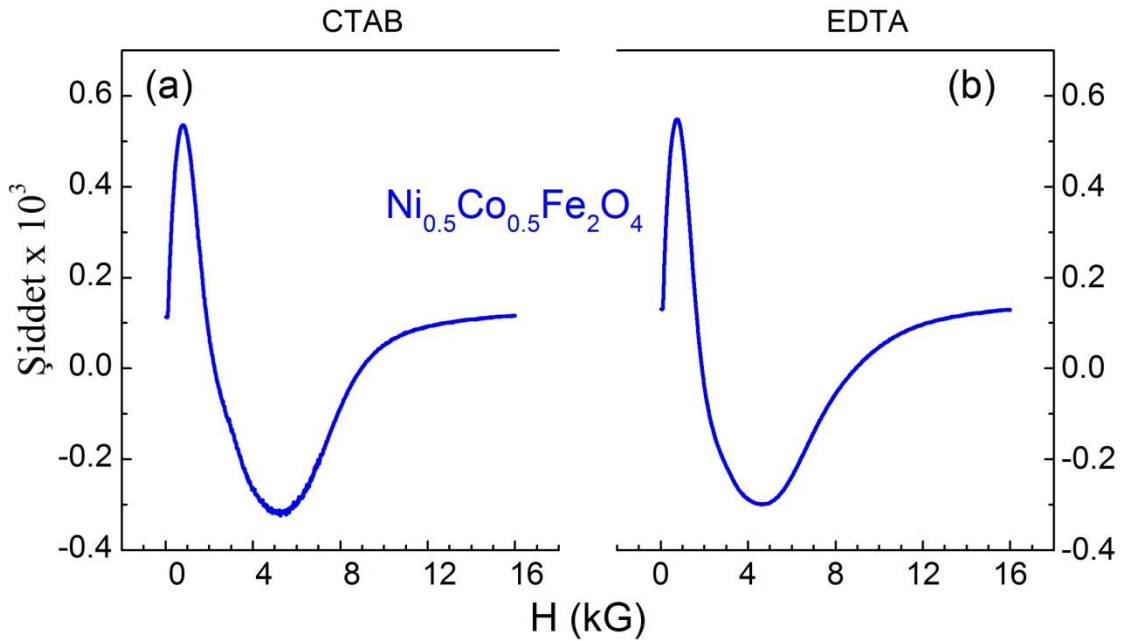
Şekil 4.12. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} , Cr^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.13’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyali aşağıda verildi. Genel olarak Ni^{2+} iyon katkılı örneklerin ESR sinyallerinin genişlik açısından Co^{2+} iyon katkılı örneklere benzerlik gösterdiği gözlemlendi. Bu benzerliğin nedeni Ni^{2+} ve Co^{2+} iyon katkılı nanoparçacıklardaki Mn^{2+} iyonundan etkilenmesidir (Bayrakdar vd., 2014; Cory vd., 1997). Yüzey aktif maddesi CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıkların ESR sinyallerinde anizotropik üç g -değeri elde edildi. Bu değerler Çizelge 4.1.’de verildi.



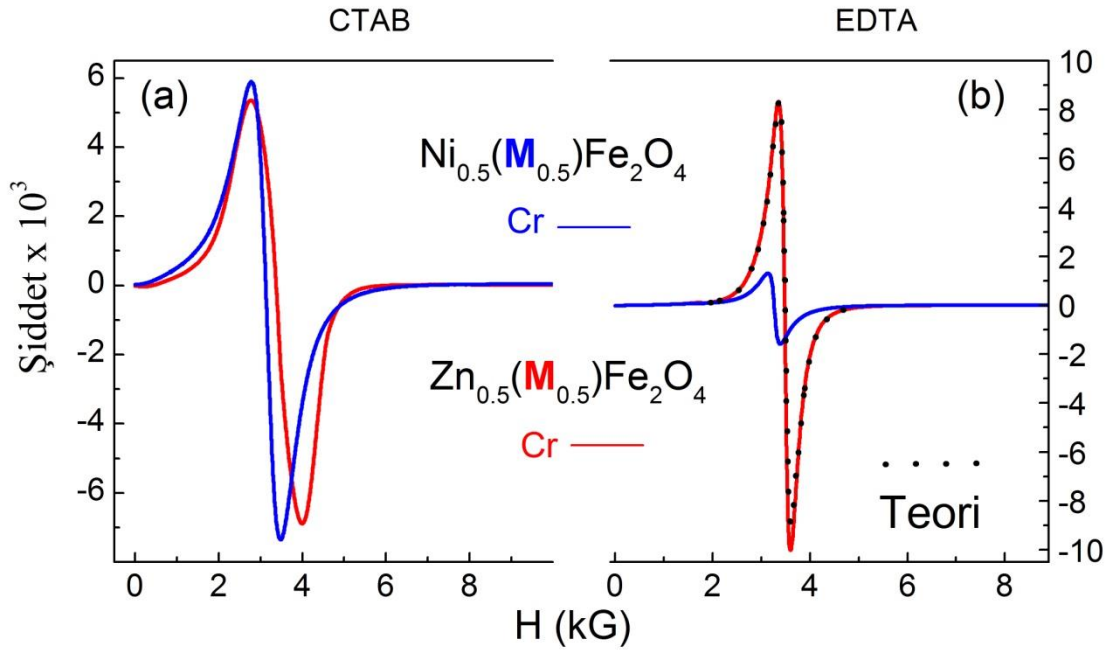
Şekil 4.13. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Ni^{2+} , Zn^{2+} iyon katkılı MnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyali Şekil 4.14’de gösterildi. Şekil 4.14’de görüldüğü üzere $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ numunelerin ESR sinyallerinin genel davranışı kobalta atfedilen geniş ve asimetrik özellikte olup g -değeri serbest elektronun g -değerinden büyük olarak bulundu.



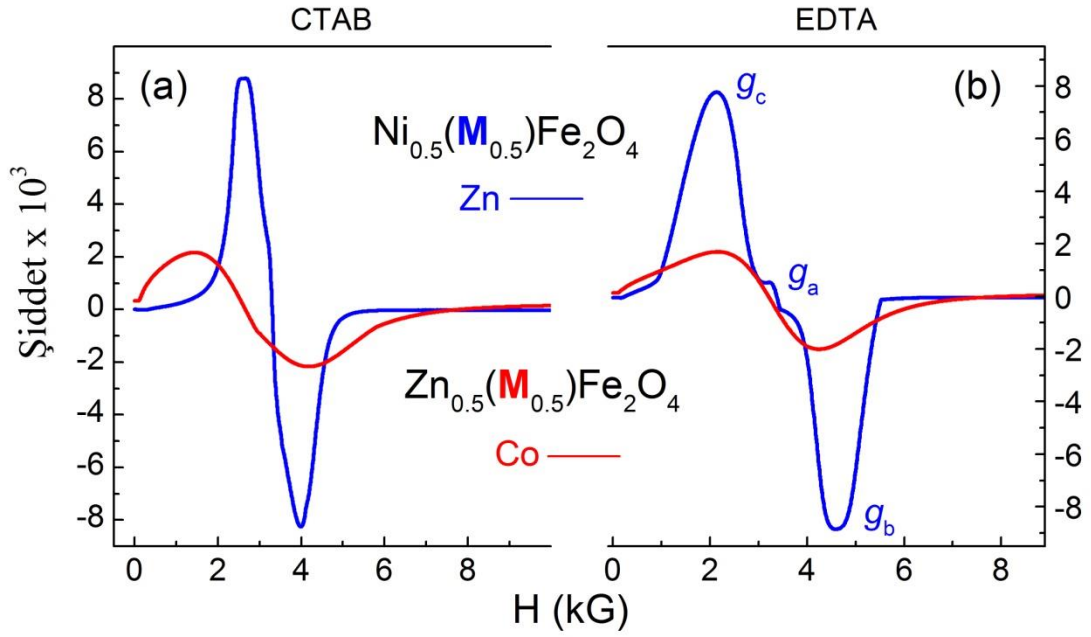
Şekil 4.14. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Co^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.15’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 ve ZnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri verildi. Cr^{2+} iyon katkılı Ni^{2+} ve Zn^{2+} tabanlı nanoparçacıkların simetrik ESR sinyalleri Şekil 4.15a’da görülmektedir. Şekil 4.15b’de Cr^{2+} iyon katkılı ZnFe_2O_4 nanoparçacıkların daha dar ESR sinyalleri görülürken aynı zamanda Şekil 4.15a ve Şekil 4.15b’de bu örneklerin yaklaşık olarak simetrik ESR sinyalleri elde edildi. EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı ZnFe_2O_4 nanoparçacığının ESR sinyalinin siyah noktalar şeklinde Şekil 4.15’b de verilen teorik ESR sinyali ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşıldı.



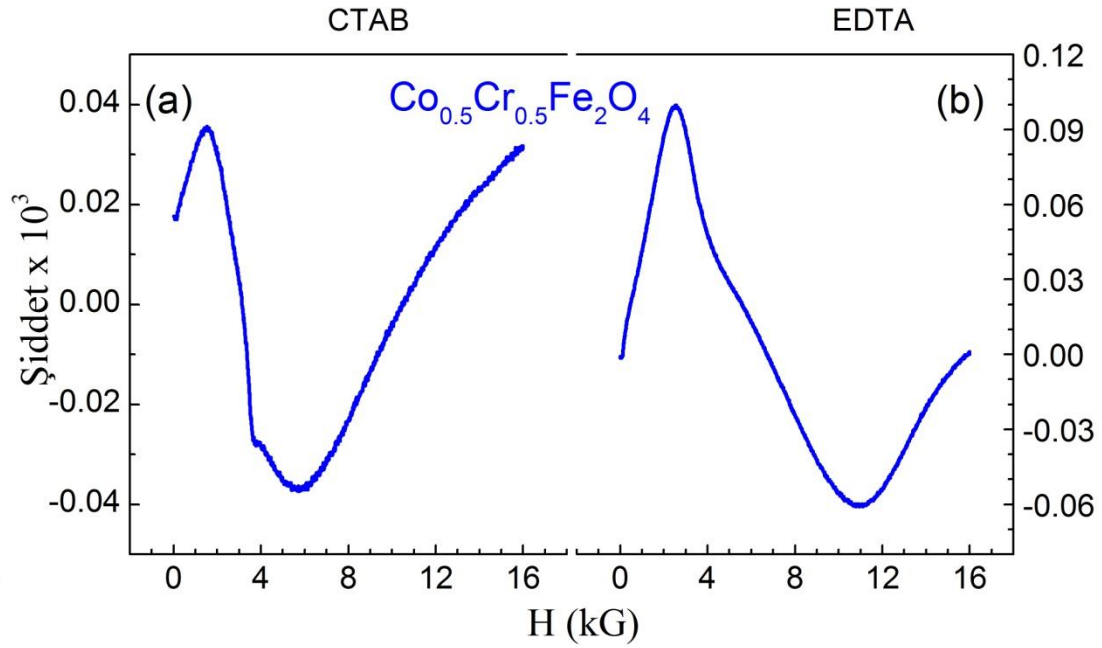
Şekil 4.15. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 ve ZnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Zn^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 ve Co^{2+} iyon katkılı ZnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri aşağıda Şekil 4.16’da verildi. Co^{2+} iyon katkılı örneklerin genel ESR sinyalleri birbirine benzemektedir. Şekil 4.16’da verilen Zn^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacığının ESR sinyali üç pik şeklinde görülmekte ve belirlenen üç g -değerleri $g_c=3.28$, $g_a=2.063$ ve $g_b=1.51$ şeklinde verildi. Bu üç pikinde kaynağı spin-orbit etkileşmesi olarak belirlendi.



Şekil 4.16. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Zn^{2+} iyon katkılı NiFe_2O_4 ve Co^{2+} iyon katkılı ZnFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.17’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı CoFe_2O_4 nanoparçacıklara ait geniş ve asimetrik ESR sinyalleri aşağıda verildi. Geniş ESR sinyallerinin manyetostatik etkileşim alanı ile ilişkili olduğu söylenebilir. EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı CoFe_2O_4 nanoparçacığının g -değeri serbest elektronun g -değerinden çok küçük olup $g=1.042$ olarak elde edildi. Bu küçük g -değeri sert kobalt malzemesine atfedilen relativistik kuantum etkisiyle ilişkili olabileceği sonucuna ulaşıldı (Raikher and Stepanov, 1994; Rozenberg vd., 2007; Rao vd., 2008).



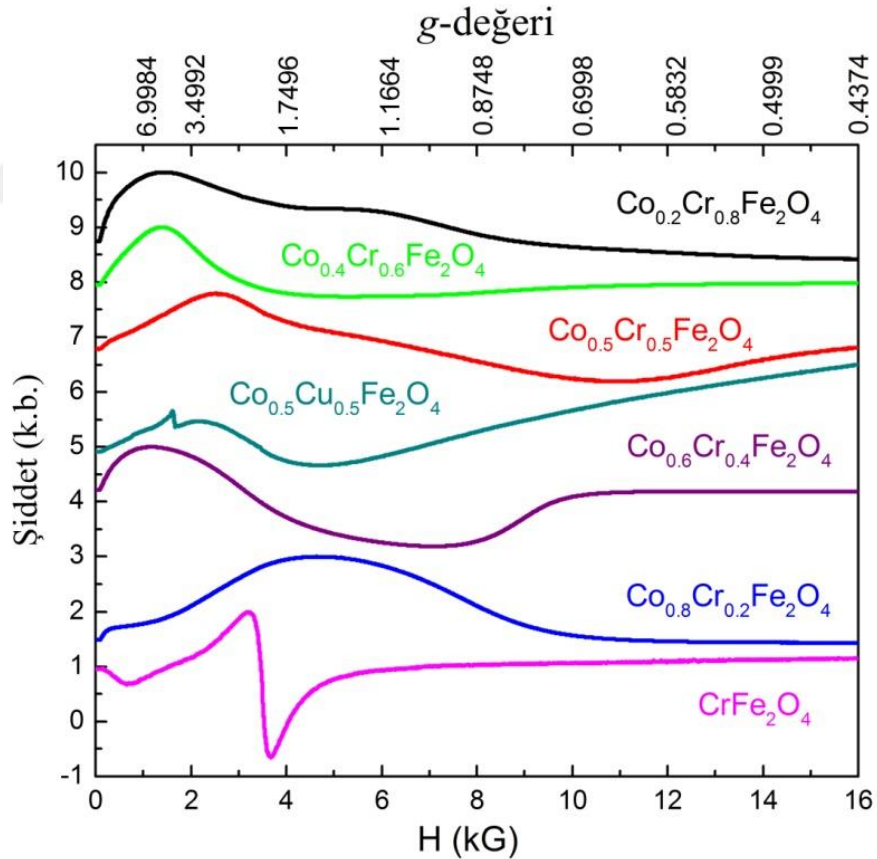
Şekil 4.17. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen Cr^{2+} iyon katkılı CoFe_2O_4 nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentezi ile oluşturulan Şekil 4.18-Şekil 4.21’de aşağıda verilen nanotozların X-Band Bruker EMX spektrometresi ile ölçülen g -değerleri ve rezonans alan değerleri aşağıda Çizelge 4.2’de verildi.

Çizelge 4.2. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen nanotozların g -değerleri ve rezonans alan değerleri

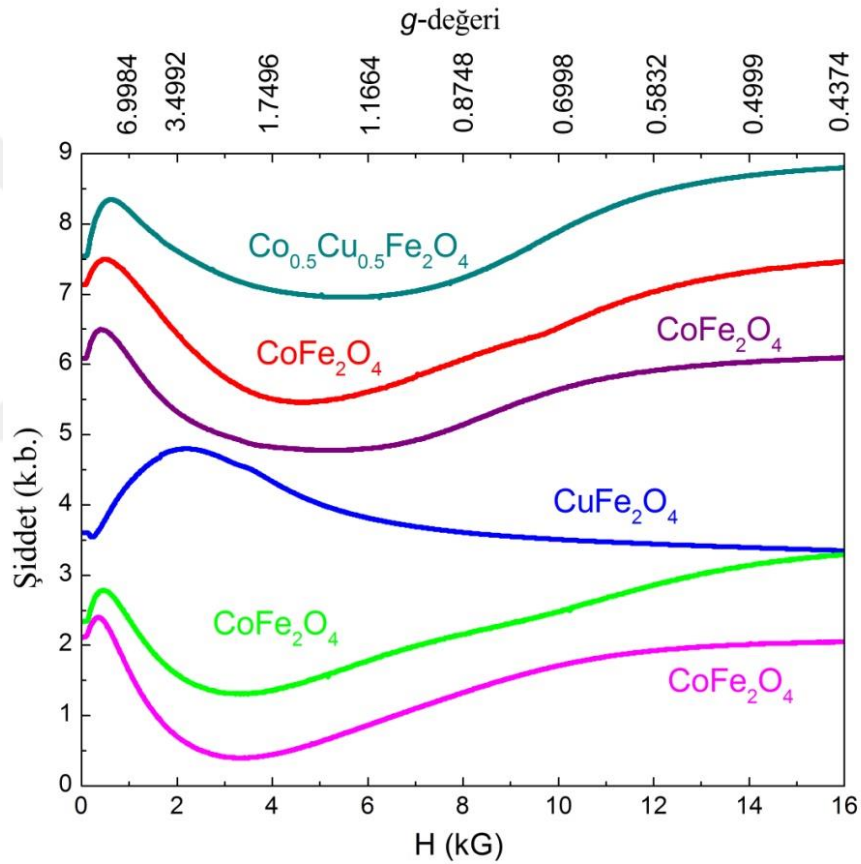
Grup sayısı		Sentezlenen Nanotozlar	g -değeri	Rezonans Alan (Gauss)
1	EDTA	$\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.9417	7363
	EDTA	$\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.0420	6666
	EDTA	$\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.7042	4115
	EDTA	$\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.9500	3450
	EDTA	$\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1.9656	3517
	EDTA	CrFe_2O_4	2.0124	3470
	CTAB (Yöntem 1)	$\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2.0490	3400
2	CTAB (Yöntem 2)	$\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2.2508	3095
	EDTA	CoFe_2O_4	4.06	1704
	CTAB (Yöntem 1)	CoFe_2O_4	2.7422	2550
	CTAB (Yöntem 2)	CuFe_2O_4	3.1890	2196
	CTAB (Yöntem 3)	CoFe_2O_4	3.5511	1970
	CTAB (Yöntem 2)	CoFe_2O_4	3.8533	1818

Şekil 4.18’de EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ ve 0.8) ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 1) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri verildi. Co^{2+} iyon katkılı örneklerin ($\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NP hariç) ESR sinyallerinden Co^{2+} iyon katkı miktarı arttıkça g -değerinin de arttığı görüldü. $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığının asimetrik ve CrFe_2O_4 nanoparçacığının simetrik ESR sinyallerinden bu numunelere ait g -değerlerinin yaklaşık olarak serbest elektronun g -değerine (~ 2.0023) yakın olduğu tespit edildi. Geniş ESR sinyallerinin sert Co malzemesi ve manyetostatik etkileşim alanıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Co^{2+} iyonları spinel yapıda tetrahedral boşluklara yerleşmiştir. $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların g -değerlerinin 1’e yakın olduğu görüldü. Bu küçük g -değerleri sert Co^{2+} ve Cr^{3+} iyonları arasındaki kimyasal bağ ve etkileşime atfedilen relativistik kuantum etkisi ile ilişkili olabileceği sonucuna ulaşıldı.



Şekil 4.18. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$ ve 0.8) ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 1) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

EDTA kullanılarak sentezlenen CoFe_2O_4 ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (kırmızı eğri, Yöntem 1), CuFe_2O_4 (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (yeşil eğri, Yöntem 3) ve CoFe_2O_4 (pembe eğri, Yöntem 2) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri aşağıda Şekil 4.19’da verildi. Burada ESR sinyallerinin geniş ve asimetrik özellikte olduğu görüldü. Kobalt katkılı örneklerin geniş ve asimetrik ESR sinyalleri sert kobalt malzemesine atfedildi. Üç farklı yöntemle sentezlenen CoFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıkların geniş ESR sinyallerinden g -değerleri serbest elektronun g -değerinden büyük olarak bulundu. Büyük g -değerine sahip örneklerle literatürde sıkça rastlanmaktadır.



Şekil 4. 19. EDTA kullanılarak sentezlenen CoFe_2O_4 ve CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (kırmızı eğri, Yöntem 1), CuFe_2O_4 (Yöntem 2), CoFe_2O_4 (açık yeşil eğri, Yöntem 3) ve CoFe_2O_4 (pembe eğri, Yöntem 2) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

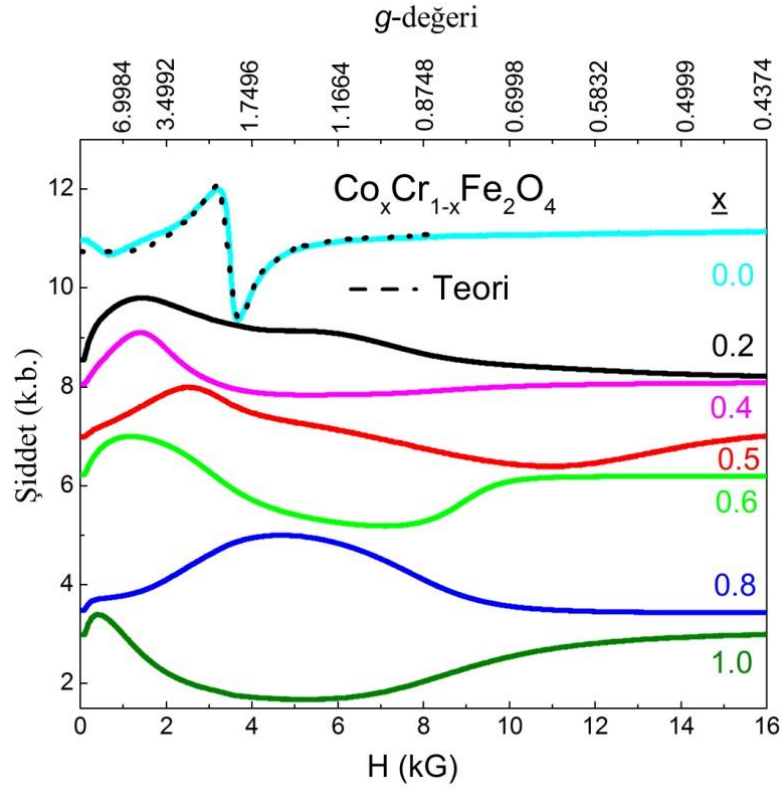
EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri aşağıda Şekil 4.20’de verildi. Co^{2+} iyon katkılı nanoparçacıkların farklı değerleri için asimetrik ve geniş ESR sinyallerinden elde edilen rezonans alan değerlerinin küçük değerlere doğru kaydığı belirlendi. CrFe_2O_4

nanoparçacığın hemen hemen simetrik ESR sinyalinin g -değeri $g=2.0124$ olarak bulundu. Co^{2+} iyon katkılı örnekler genel olarak geniş/asimetrik ESR sinyaline sahip olup Co^{2+} iyon katkı miktarı arttıkça g -değeri de artmaktadır. Katkılı nanoparçacıkların geniş ESR sinyalleri ve mezoskopik faz sert kobalt malzemesi ve iyonlar arasındaki dipolar etkileşimi ile ilişkili olduğu sonucuna varıldı.

ESR çalışmaları NP'ler için önemli bilgilerin elde edilmesine katkıda bulunur. Nanoparçacıklar 10 nm' nin altında tek bölge (domen) olarak görülebilir. Bu durumlarda gözlenen ESR sinyallerine süperparamanyetik rezonans sinyali (SPR) adı verilir. Genel olarak SPR sinyali ESR sinyallerinden daha geniş, FMR sinyallerinden ise daha dar olurlar. SPR sinyalleri çizgi genişliği ve rezonans alan değerlerine bağlı olarak Bloch-Bloembergen denkleminin motife şekliyle hesaplanabilir. Böyle bir durum aşağıdaki denklem ile analiz edilebilir. Mıknatıslanma hareket denklemi için Bloch-Bloembergen sönüm terimi küresel simetri göz önünde bulundurularak aşağıdaki formu alır (Berger vd., 1997; Berger vd., 1998; Berger vd., 2000a; Berger vd., 2000b; Berger vd., 2001; Yalçın, 2013).

$$\chi_2(H) = \frac{(H^2 + H_r^2 + \Delta_H^2) \Delta_H}{((H + H_r)^2 + \Delta_H^2) \cdot ((H - H_r)^2 + \Delta_H^2)} \cdot \frac{1}{\pi} \quad (4.3)$$

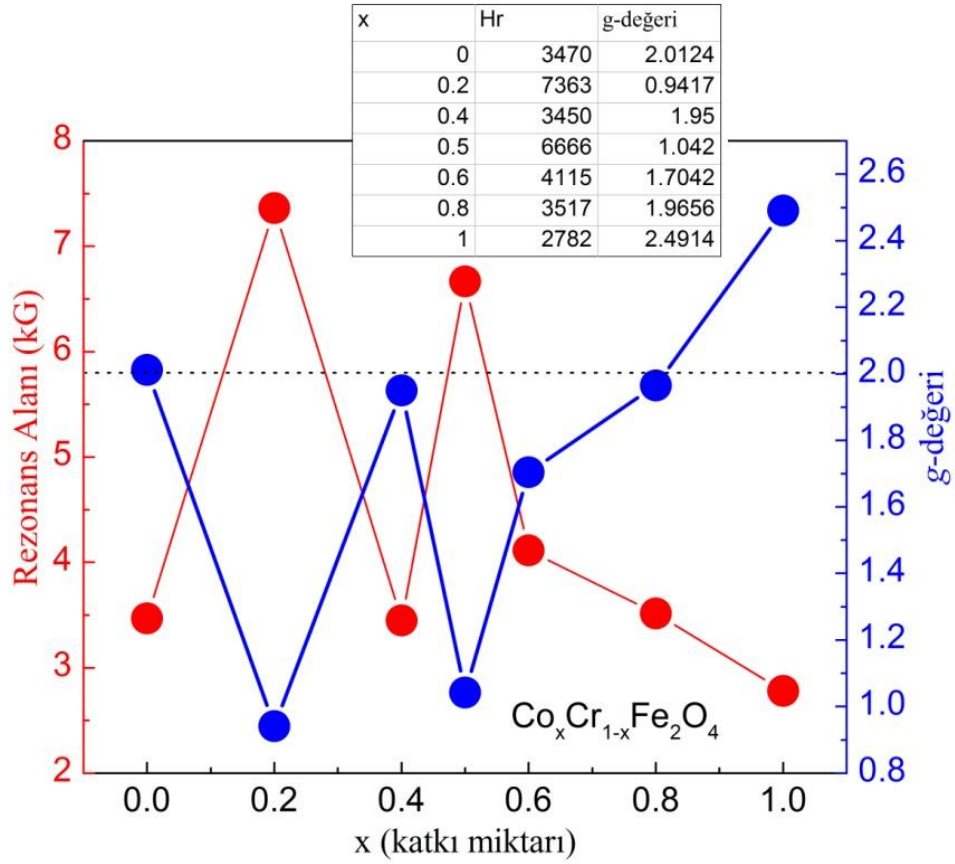
Burada, $\Delta_H = 1/\gamma T_2$, $H_r = -(\omega/\gamma)$ dır. H , uygulanan dış manyetik alandır. SPR sisteminde bu denklem süperparamanyetik parçacıklar için modifiye Bloch denklemi olarak adlandırılır.



Şekil 4.20. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait ESR sinyalleri

Şekil 4.21’de EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait rezonans alan ve g -değerleri aşağıda verildi. Şekilde, $\text{Co}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NP hariç verilen diğer NP’lerin ESR sinyallerinden elde edilen g -değeri artarken kobalt katkı miktarına bağlı olarak rezonans alan değerinin de azaldığı görüldü. Ayrıca katkılı nanoparçacıkların rezonans alan ve g -değerleri Şekil 4.21’de tablo içerisinde verildi. $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklar sırasıyla küçük g -değerlerine $g=0.9417$ ve $g=1.0420$ sahiptir. Genel olarak izole edilmiş elektronların çizgi genişliği dardır. Daha iyi izole edilmiş elektronlar için hem Co^{2+} hemde Cr^{3+} iyon katkılı ferritlerde çizgi genişliği büyük değere sahiptir. Elektronun g -değerine (~ 2.0023) göre çok küçük g -değerleri ($\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığı için $g=0.9417$ ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığı için $g=1.0420$) için hem Co^{2+} hemde Cr^{3+} iyonları aynı anda bulunması gerektiği sonucuna ulaşıldı (Vrijen vd., 2000). Elektron spinleri ferrit nanoparçacıklar içinde iyi izole edilmiş olmalı her bir spin durumları ve ESR yöntemiyle incelenebilmelidir. Küçük g -değerleri spinel ferrit nanoparçacıkların iyi izole edilmiş elektron spinlerine atfedildi. Ferrit nanoparçacıklarda kuantum bit (kübit) tarzında kübit-

kübit değiş-tokuş etkileşimi olarak iyi izole edilmiş elektron kullanılması önerilmesi uygun durmaktadır.

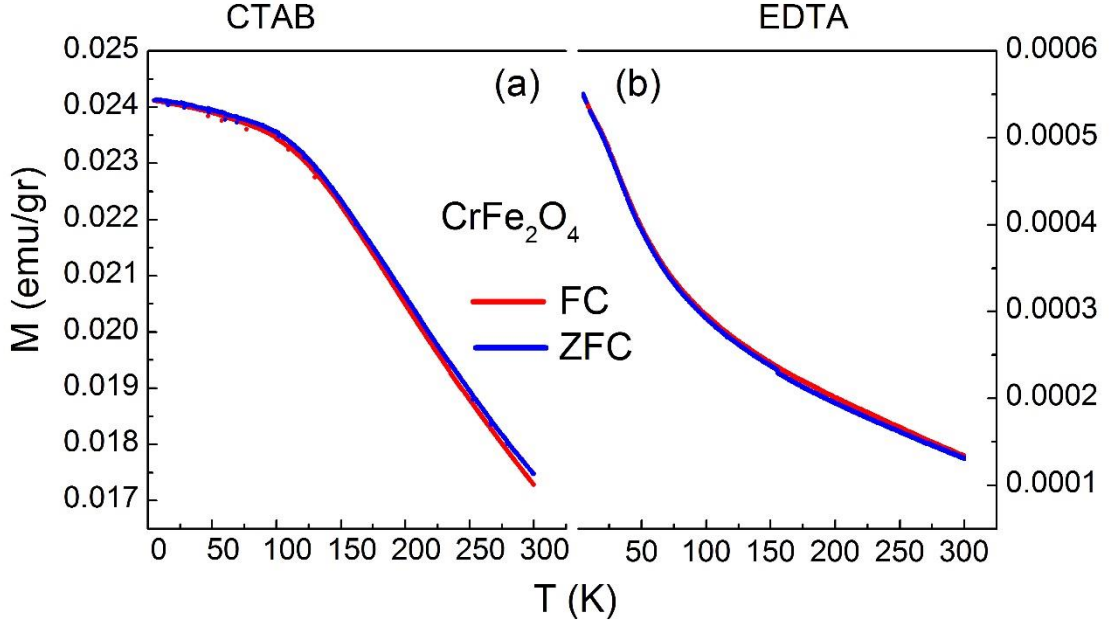


Şekil 4.21. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ ve 1.0) nanoparçacıklara ait rezonans alan ve g -değerleri

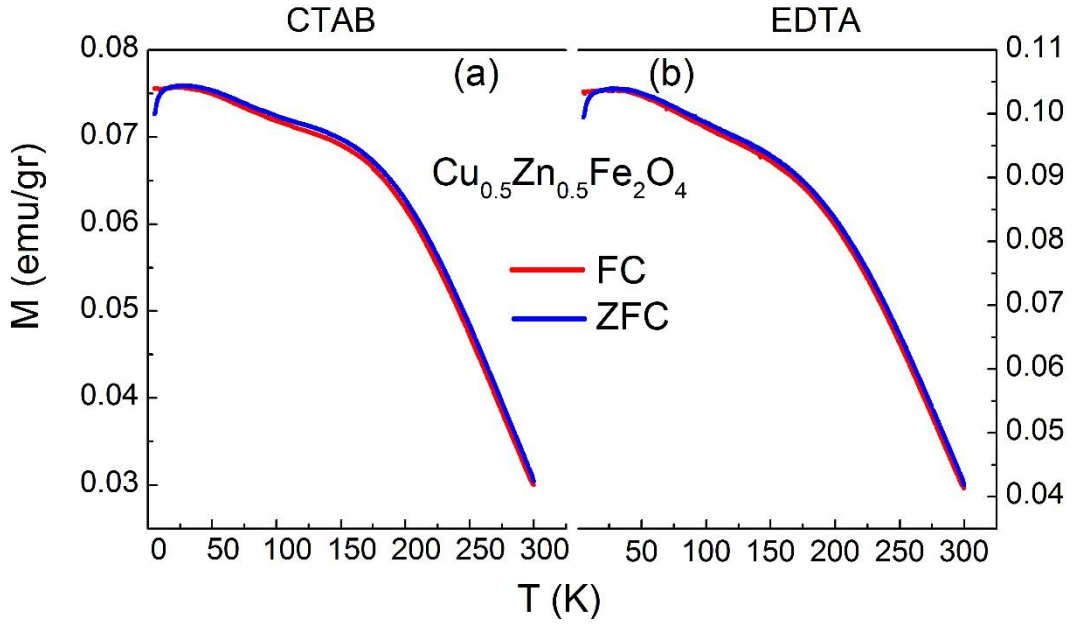
4.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Analizi

Şekil 4.22-4.29’da CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi aşağıda görülmektedir. Manyetizasyon eğrilerinin manyetik alan altında soğutma (FC) ve sıfır manyetik alan altında soğutma (ZFC) eğrileri CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.23), $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.26), $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.27), $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.28), $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.29) spinel ferritlerin EDTA kullanılarak sentezlenen aynı örnekler ile uyumlu davranış sergilediği, CrFe_2O_4 (Şekil 4.22), $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.24) ve $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.25) spinel ferrit nanoparçacıkların FC ve ZFC eğrilerinde ise farklılıklar gözlemlendi. Genel olarak artan sıcaklıkla birlikte manyetik alan altında soğutma (FC) eğrileri, sıfır manyetik alan altında soğutma (ZFC) eğrileriyle benzer davranış göstermektedir. CTAB kullanılarak

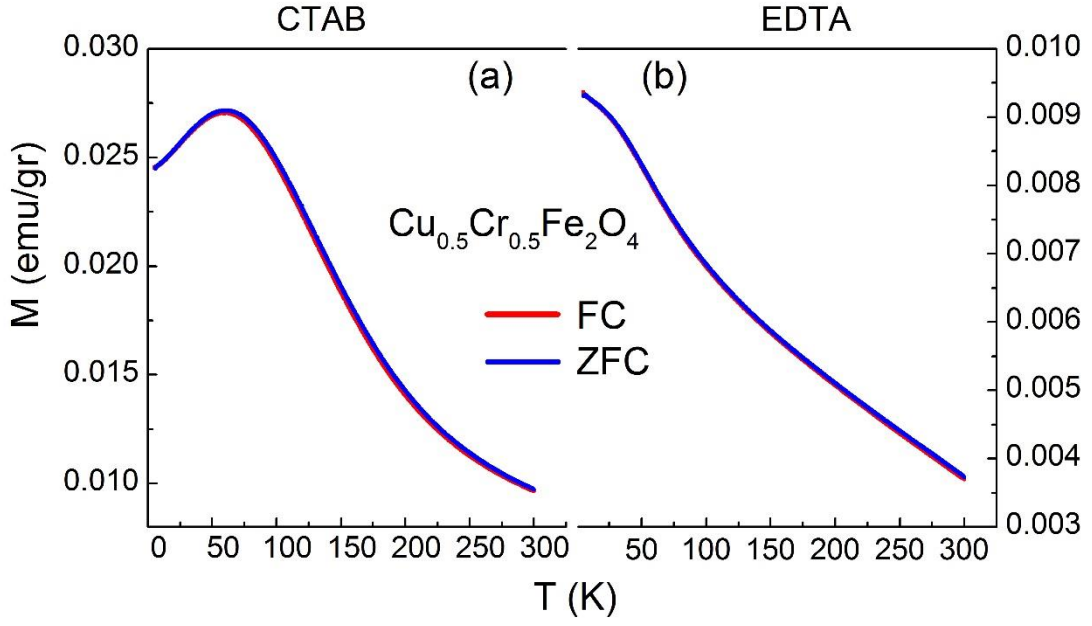
sentezlenen CrFe_2O_4 (Şekil 4.22a) spinel ferrit nanoparçacık için ZFC ve FC eğrileri logaritmik azalış gösterirken, EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 (Şekil 4.22b) nanoparçacığın ZFC ve FC eğrileri ise üstel azalış göstermektedir. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.23) spinel ferrit nanoparçacığa ait ZFC ve FC eğrileri ise benzer logaritmik azalış sergilemektedir. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.24a) spinel ferrit nanoparçacık örneği için ZFC ve FC eğrileri artan sıcaklıkla birlikte önce artmakta daha sonra logaritmik olarak azalmaktadır. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.24a) spinel ferrit nanoparçacık örneğinin pik sıcaklığı yaklaşık olarak $T_p \sim 60.126$ K olarak bulundu. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.25b) spinel ferrit nanoparçacık için ZFC ve FC eğrilerinin önce üstel azalış sonra oda sıcaklığı (300 K) civarında artış gösterdiği, CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.25a) nanoparçacık örneğinin ZFC ve FC eğrilerinin ise logaritmik azalış gösterdiği bulundu. Ayrıca EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.25b) spinel ferrit nanoparçacığın ZFC ve FC eğrileri arasında tersinmez sıcaklıkta ($T_{\text{irr}} \sim 135$ K) yarıma olduğu görüldü. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.27a) nanoparçacık örneğinin ZFC ve FC eğrileri logaritmik azalış gösterirken, EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.27b) spinel ferrit nanoparçacığa ait ZFC ve FC eğrileri ise üstel olarak azalmaktadır. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.28) spinel ferrit nanoparçacığa ait ZFC ve FC eğrileri artan sıcaklıkla birlikte önce artarken daha sonra logaritmik olarak azalmaktadır. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.28) nanoparçacığın ZFC ve FC eğrilerindeki pik sıcaklığı CTAB için $T_p \sim 59.58$ K, EDTA için $T_p \sim 32.88$ K olarak bulundu. Genel olarak uygulanan alan yeterince büyük değilse $T_p > T$ durumunda spinlerin yöneliminin değişmediği, $T > T_p$ durumunda ise tüm spinlerin rastgele yöneldiği sonucuna ulaşıldı. Pik sıcaklığı T_p , ferromanyetik fazdan süperparamanyetik faza geçiş olarak bilinen engelleme sıcaklığı (Blocking Temperature, T_B) ile karıştırılmamalıdır (Gu vd., 2014). Düşük manyetik alan kullanılarak ölçülen ZFC durumları altında bazı sıcaklıklarda mıknatıslanmanın maksimum değer göstermesine engelleme sıcaklığı (T_B) denir (Sardar vd., 2014). EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.28b) nanoparçacık için CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.28a) nanoparçacığa göre T_p 'de artan uygulanan alanla birlikte düşük sıcaklıklara doğru kayma olduğu görüldü. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Şekil 4.29) nanoparçacık için ZFC ve FC eğrilerinde artan sıcaklıkla birlikte logaritmik azalış görüldü.



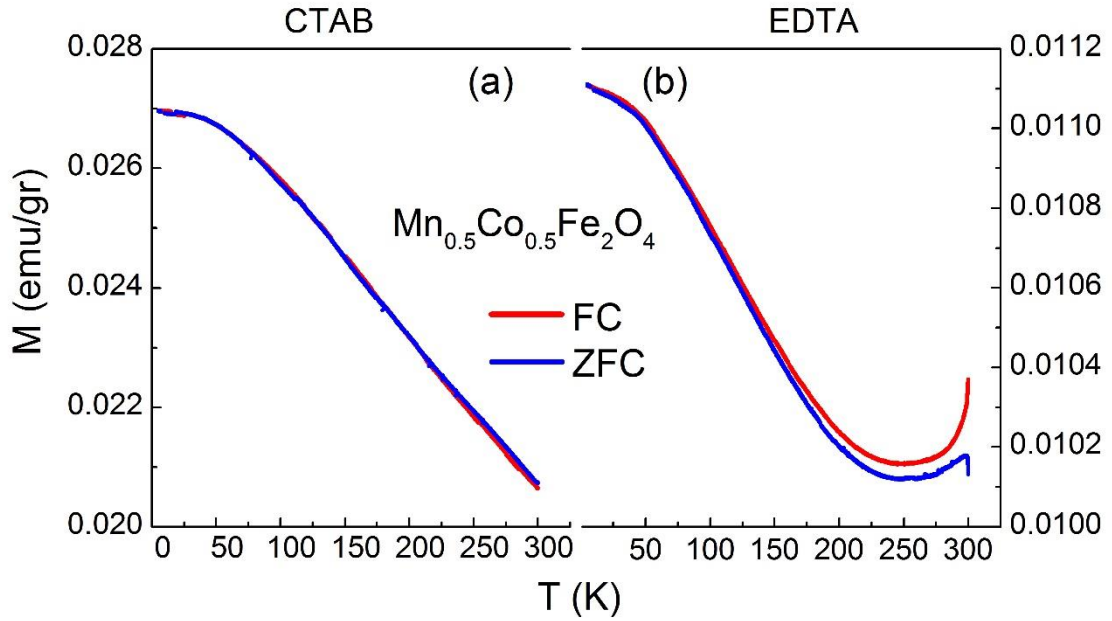
Şekil 4.22. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



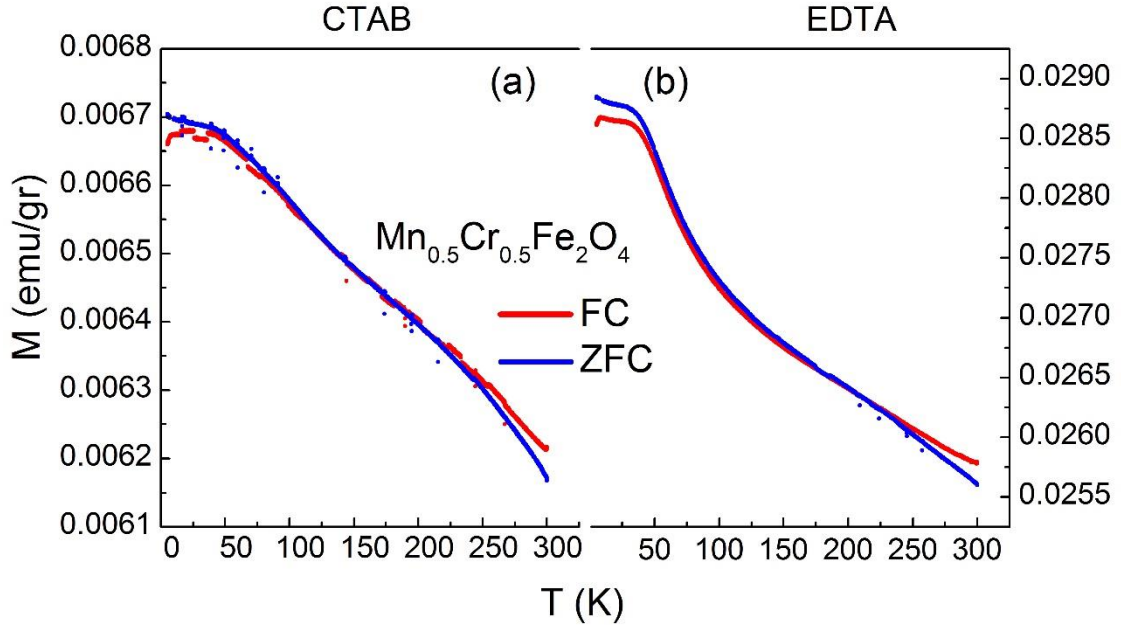
Şekil 4.23. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



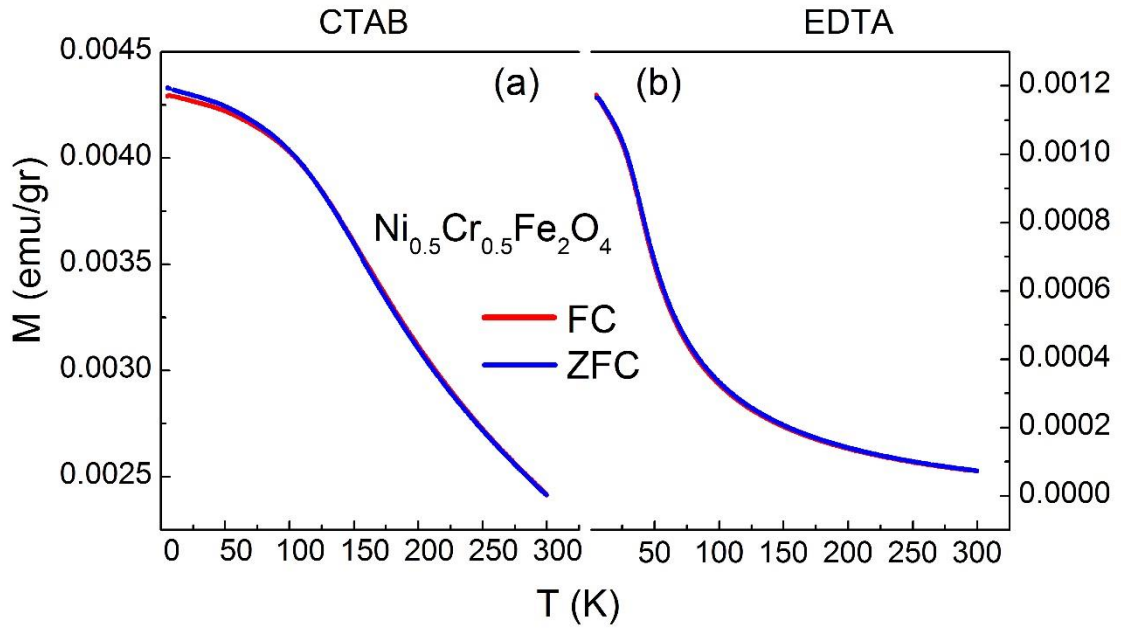
Şekil 4.24. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



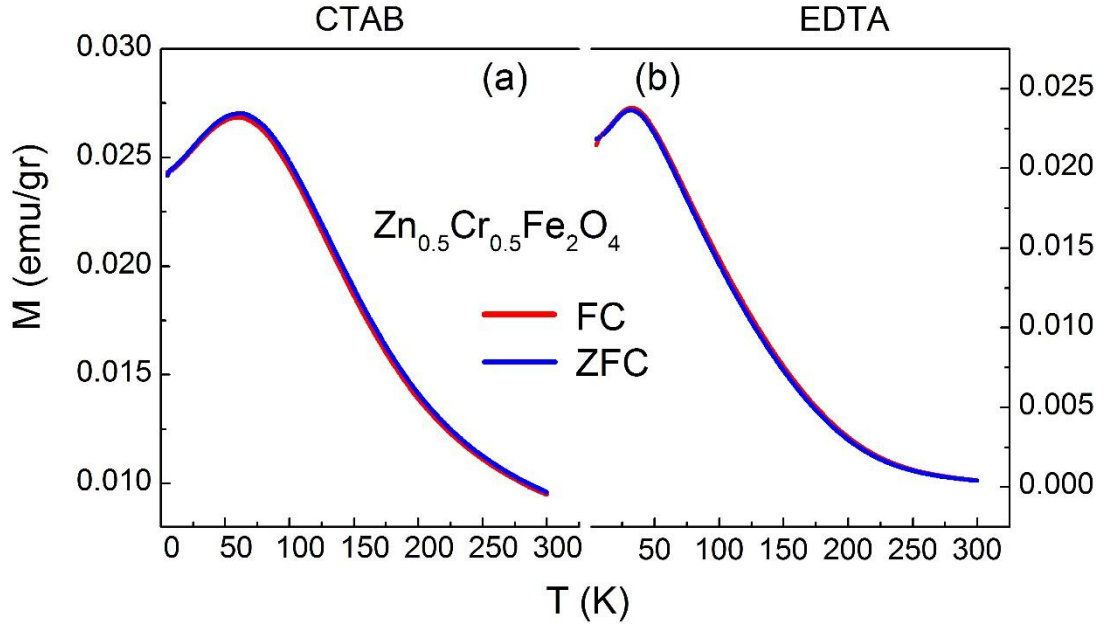
Şekil 4.25. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



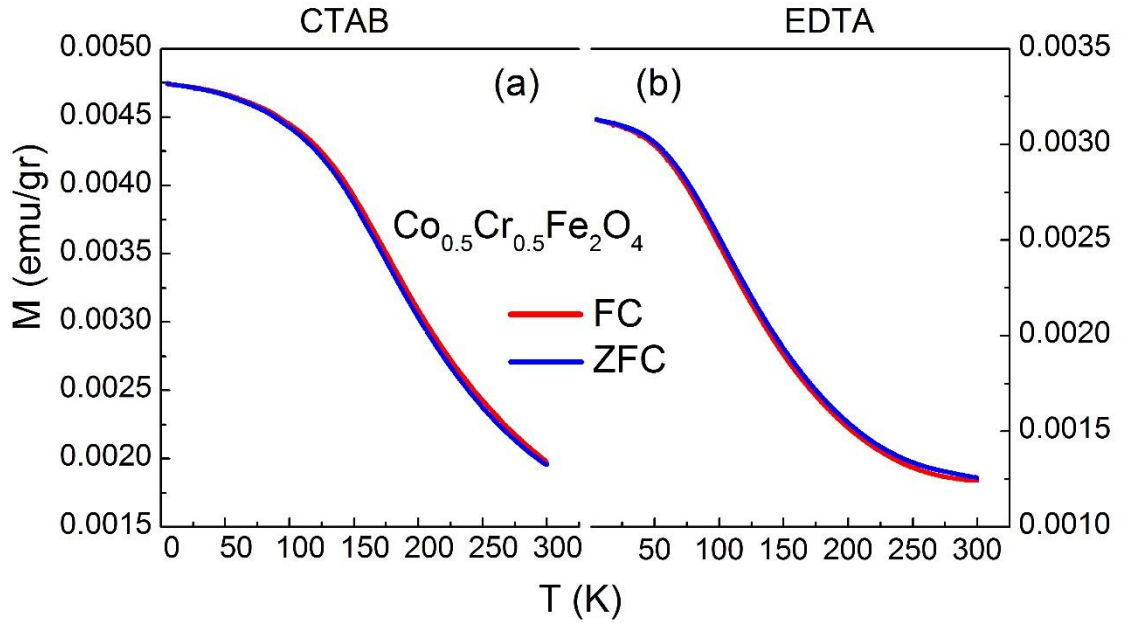
Şekil 4.26. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.27. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.28. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.29. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların (kırmızı-FC, mavi-ZFC) soğutma altında mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlı değişimi

Yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentezi ile oluşturulan nanotozların düşük sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar seçilen bazı sıcaklıklardaki zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) değerleri kuantum dizayn titreşimli örnek manyetometresi model 6000 ile elde edildi. Şekil 4.30-

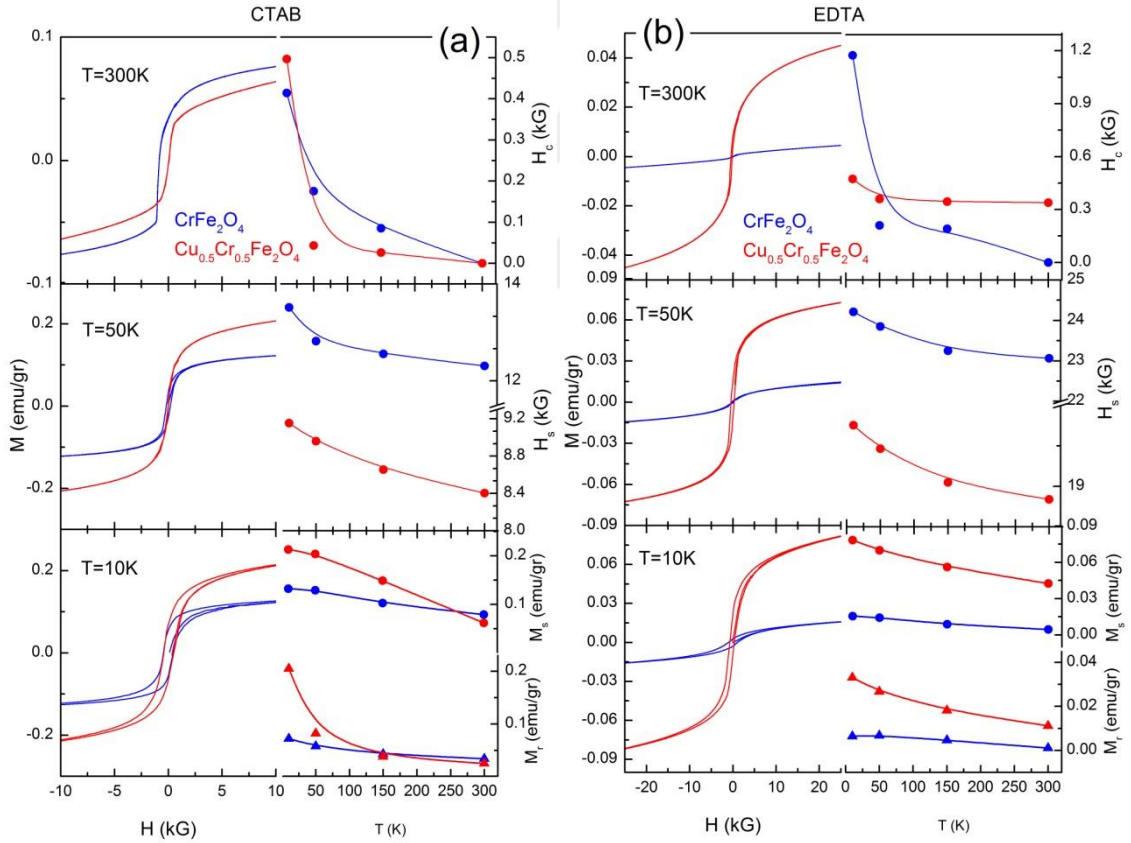
Şekil 4.33’de yer alan histertezis eğrilerinden elde edilen zorlayıcı alan (H_c) verileri kullanılan grafik programı yardımıyla yumuşak (smooth) bir şekilde birleştirildi. Buna göre aşağıdaki Şekil 4.30-Şekil 4.33’de verilen nanotozlar için ölçüm sonuçları nümerik olarak Çizelge 4.3’de verildi.

Çizelge 4.3. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen spinel ferrit nanotozların 50 K sıcaklığındaki karakteristik manyetik parametreleri

	Sentezlenen nanotozlar	H_c (G)	H_s (G)	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)
CTAB	$CrFe_2O_4$	175.58	12819	0.1291	0.058
	$Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	43.45	8960	0.204	0.082
	$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	4025.5	15905.61	0.174	0.13
	$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	125.41	13633	0.173	0.13
	$Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	0	23905	0.046	0.029
	$Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	225.33	24413	0.052	0.021
	$Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	5058.5	49697	0.261	0.098
	$Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	50.17	23470	0.245	0.112
EDTA	$CrFe_2O_4$	210.04	23851	0.0142	0.0068
	$Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	358.69	19467	0.07	0.0267
	$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	11237	23361	0.417	0.33461
	$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	259.19	10616	0.75	0.489
	$Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	93.64	9008.46	0.2224	0.1648
	$Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	0	9806.52	0.0211	0.0084
	$Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	11220	40568	0.2507	0.1707
	$Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$	57.69	9564	0.1555	0.0747

Aşağıda Şekil 4.30’da (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ (mavi)/ $Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütunda) ve bu örneklerle ait zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütunda) verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ (mavi) spinel ferrit nanoparçacık için azalan sıcaklıkla birlikte histerezis eğrilerinin genişlediği tespit edildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ (mavi)/ $Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıklar düşük sıcaklıklarda FM davranış sergilerken oda sıcaklığında SP davranış sergilemektedirler. Şekil 4.30’da ferrit nanoparçacıkların histerezis eğrilerinin sıcaklığa etkin bir bağımlılık gösterdiği görüldü. Ayrıca, farklı sıcaklıklardaki bütün histerezis eğrileri sıfır manyetik alana göre simetrik oldukları tespit edildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ / $Cu_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların H_c , H_s , M_s ve M_r eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi Şekil

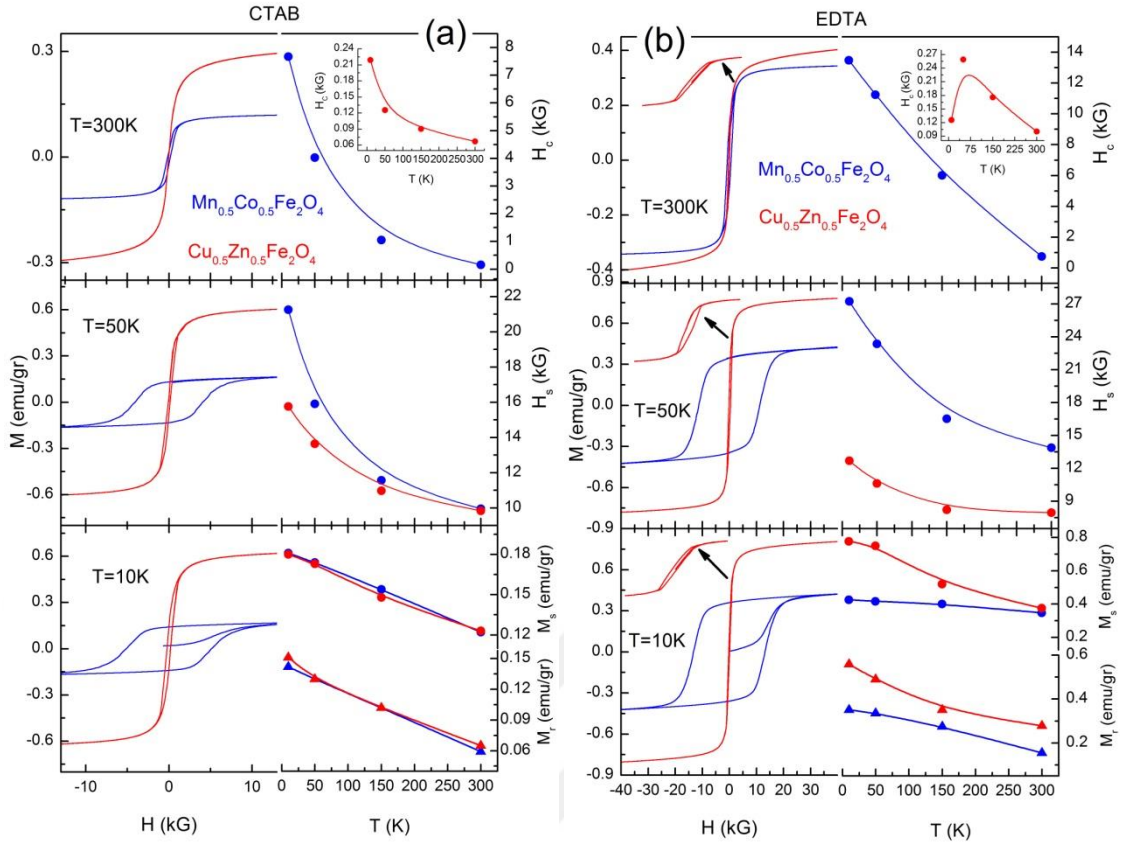
4.30'da grafiğin sağ kısmında verildi. H_c 'nin azalan sıcaklıkla birlikte üstel olarak arttığı görüldü. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 ve $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için azalan sıcaklıkla birlikte H_s 'nin üstel olarak arttığı gözlemlendi. H_s değerlerinin 300 K'da en düşük, 10 K'da ise en yüksek değerlere sahip olduğu belirlendi. Böylece doyum alanının sıcaklığa kuvvetli bağlılık göstermektedir. CTAB kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 ferrit nanoparçacığı için M_s azalan sıcaklıkla birlikte yaklaşık olarak lineer olarak artarken, CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacığı için M_s logaritmik olarak artmaktadır. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için M_r azalan sıcaklıkla birlikte üstel olarak artarken, CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 spinel ferrit nanoparçacıklar için M_r 'nin yüksek sıcaklıklarda neredeyse sabit kaldığı görüldü.



Şekil 4.30. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 (mavi)/ $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri(sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun)

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mavi)/ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri

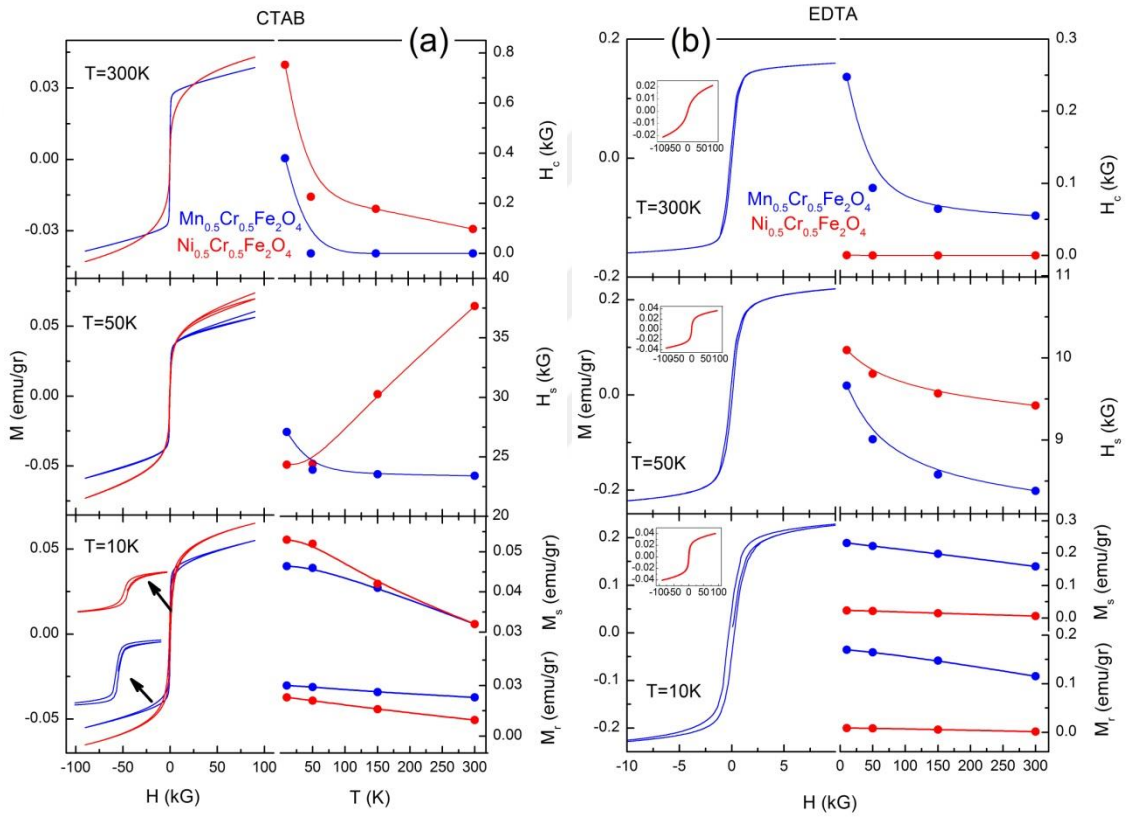
(sol sütunda) ve bu örneklere ait H_c , H_s , M_s ve M_r eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütunda) aşağıda Şekil 4.31’de verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4/Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların verilen sıcaklıklarda sıfır manyetik alana göre yaklaşık olarak simetrik olduğu görüldü. Genel olarak verilen örnekler için histerezis eğrileri FM davranış sergilerken, CTAB kullanılarak sentezlenen $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığı oda sıcaklığında SP davranış göstermektedir. Şekil 4.31a’da CTAB kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4/Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için oda sıcaklığından 10 K’ya doğru sıcaklık azaldıkça H_c eğrisinin arttığı, EDTA kullanılarak sentezlenen $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığı için sıcaklık artarken H_c önce artıp sonra azalırken, EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığı için H_c ’nin azaldığı belirlendi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların azalan sıcaklıkla birlikte sırasıyla H_c için üstel artışı 0.165-7.777 kG (CTAB)/0.76-13.45 kG (EDTA) ve H_s için 10.05-21.37 kG (CTAB)/13.90-27.14 kG (EDTA) arasında olduğu Şekil 4.31b’de görülmektedir. Ayrıca CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığının H_c değerine göre $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığının daha küçük değerlerde $H_c \sim 0.068-0.21$ kG (CTAB)/0.103-0.125 kG (EDTA) olduğu tespit edildi. EDTA kullanılarak sentezlenen $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacık için H_c artan sıcaklıkla birlikte önce maksimum bir değere ulaştığı daha sonra logaritmik olarak azaldığı görüldü. Yaklaşık olarak 49.91 K sıcaklık değerinde oluşan bu maksimum davranış manyetik olmayan çinko iyonlarından ve spin-flop (SF) geçişinden kaynaklandığı sonucuna varıldı (Yalçın vd., 2013). Bütün numuneler için H_s , M_s , M_r eğrilerinin azalan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Doyum alanı zorlayıcı alana göre uygulanan manyetik alana daha kuvvetli olarak bağlı olduğu tespit edildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4/Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkları için M_s ve M_r eğrileri yaklaşık olarak sıcaklığa lineer bir bağıllık göstermektedirler.



Şekil 4.31. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mavi)/ $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun)

Şekil 4.32’de CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mavi)/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütunda) ve bu örneklere ait H_c , H_s , M_s ve M_r eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütunda) verildi. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların 10 K’da FM davranış sergilerken oda sıcaklığında SP davranış sergilemektedir. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacığı ise verilen sıcaklıklarda SP davranış göstermektedirler. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların histerezis eğrileri 50 K’da çaprazlama (cross-over) özelliği gösterdi. Bu çaprazlama özelliği pozitif dış manyetik alandaki yüksek manyetokristal anizotropiye atfedildi. Bilindiği üzere nano ölçekli parçacıklar sıcaklıkla aktif hale gelmekte ve manyetik anizotropiyi aşmaktadırlar. Manyetokristal anizotropi daha çok spin-yörünge (S-L) etkileşimiyle artarken, iki kutuplu (dipolar) etkileşmeden daha az etkilenmektedir. Çaprazlama özelliği gösteren histerezis eğrilerinde kalıcılık oranı M_r/M_s

(=R) şeklinde ifade edilip burada hesaplandı. Bu oran parçacıklar arası değiş-tokuş etkileşiminin varlığını kanıtlamak için önem arz etmektedir (Wang, vd., 2003). Kalıcılık oranının $R = 0.5$ olması etkileşimsiz nanoparçacıkların rastgele yöneldiğini göstermektedir. $R < 0.5$ şartında nanoparçacıklarda manyetostatik etkileşimin daha baskın olduğu söylenir. $R > 0.5$ 'da ise değiş-tokuş etkileşimi daha baskın hale gelir (Ahmed, 2010; Gharagozlou and Bayati, 2015). $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklara ait kalıcılık oranı $R < 0.5$ olarak hesaplandı. $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferritlerde manyetostatik etkileşimin baskın olduğu sonucuna varıldı. $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacık için ise değiş-tokuş etkileşmesinin baskın olduğu tespit edildi.



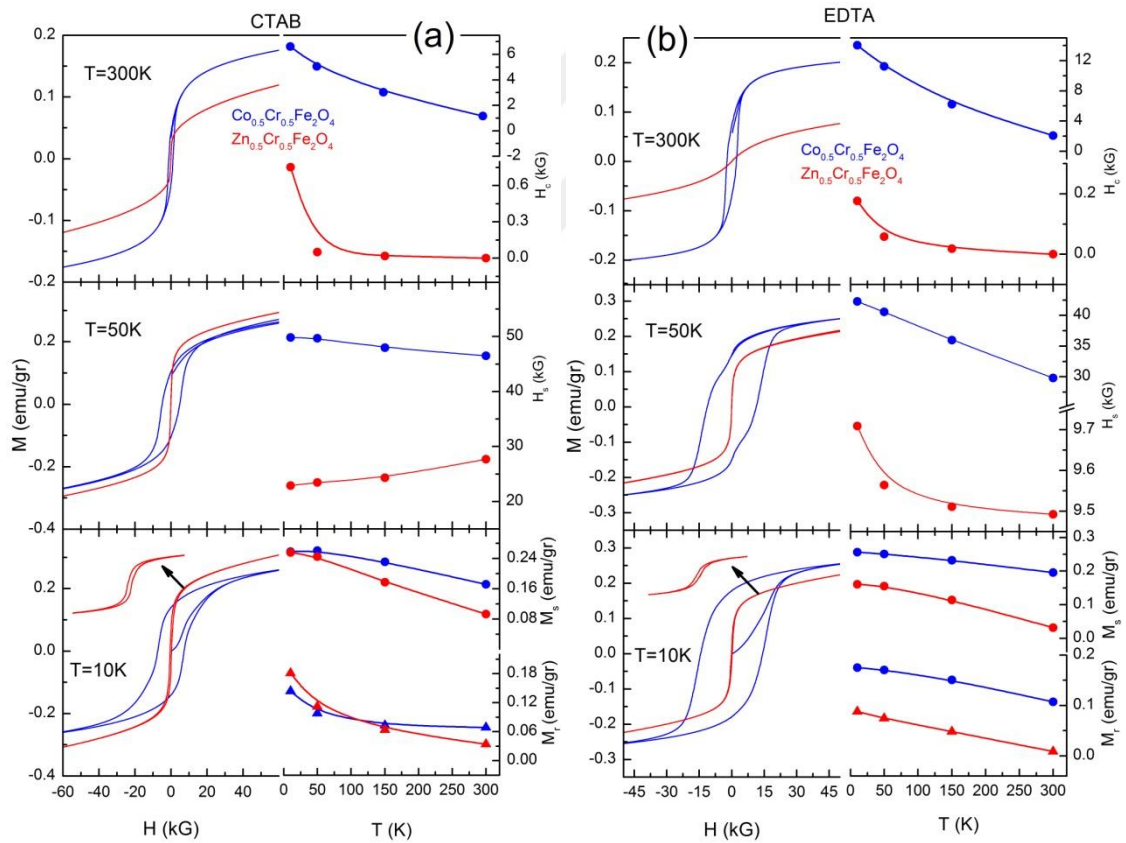
Şekil 4.32. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mavi)/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun)

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_c , H_s , M_s , M_r eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi Şekil 4.32'de sağ kısımda detaylı olarak verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_c eğrisi azalan sıcaklıkla beraber üstel olarak artarken EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit

nanoparçacık için H_c eğrisi sabit kalmaktadır. $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (CTAB/EDTA) ve $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (EDTA) spinel ferrit nanoparçacıklar için H_s eğrisi artan sıcaklıkla birlikte üstel olarak azalırken $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (CTAB) için H_s eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ ve $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (CTAB) spinel ferrit nanoparçacıklar için M_s eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte logaritmik olarak artarken, $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ ve $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (EDTA) spinel ferrit nanoparçacıklar için M_s eğrisi sıcaklığa bağlı olmayıp neredeyse sabit kalmaktadır. $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (CTAB/EDTA) ve $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (CTAB) spinel ferrit nanoparçacıklar için M_r eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte yaklaşık olarak lineer bir artış gösterirken, $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (EDTA) için M_r eğrisi sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kaldığı belirlendi.

CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (mavi)/ $Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıkların bazı sıcaklıklardaki manyetik histerezis eğrileri (sol sütunda) ve bu örneklerle ait H_c , H_s , M_s ve M_r eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütunda) aşağıdaki Şekil 4.33’de verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4/Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıkların için azalan sıcaklıkla birlikte histerezis eğrilerinin genişlediği tespit edildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar verilen sıcaklıklarda FM davranış sergilerken, CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Zn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar düşük sıcaklıklarda FM oda sıcaklığında ise SP davranış sergilemektedirler. Ayrıca farklı sıcaklıklardaki bütün histerezis eğrileri sıfır manyetik alana göre simetrik oldukları görüldü. EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar 10 K’da histerezis eğrisinin geniş zorlayıcı alana sahip bir eğriye dönüştüğü görüldü. Bu düşük sıcaklıkta $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığın en yüksek FM özellik sergilediği tespit edildi. Böylece $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar histerezis eğrilerinin sıcaklığa etkin bir bağımlılık göstermektedirler. Manyetik histerezis eğrilerindeki genişleme kristal fazların oluşumu ile ilgili olduğu söylenebilir. Çaprazlama özelliği gösteren CTAB kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacığın histerezis eğrisinde kalıcılık oranı $R < 0.5$ olarak hesaplandı. Böylece spinel ferritlerde manyetostatik etkileşimin baskın olduğu sonucuna varıldı. Bu özellik de manyetik anizotropi ile ilişkilidir. Manyetik histerezis eğrilerinden elde edilen H_c , H_s , M_s , M_r eğrileri detaylıca aşağıda Şekil 4.36’da sağ kısımda verildi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_c eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte neredeyse lineer

olarak artarken, CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_c eğrisinin azalan sıcaklıkla üstel olarak arttığı gözlemlendi. CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_s eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte artarken, CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_s eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte azalmakta ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için H_s eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte üstel olarak artmaktadır. Her iki yöntemle sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için M_s eğrisi benzer davranış gösterip azalan sıcaklıkla birlikte arttığı sonucuna varıldı. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için M_r eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte üstel olarak artarken, EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar için M_r eğrisi azalan sıcaklıkla birlikte logaritmik artış göstermektedir.

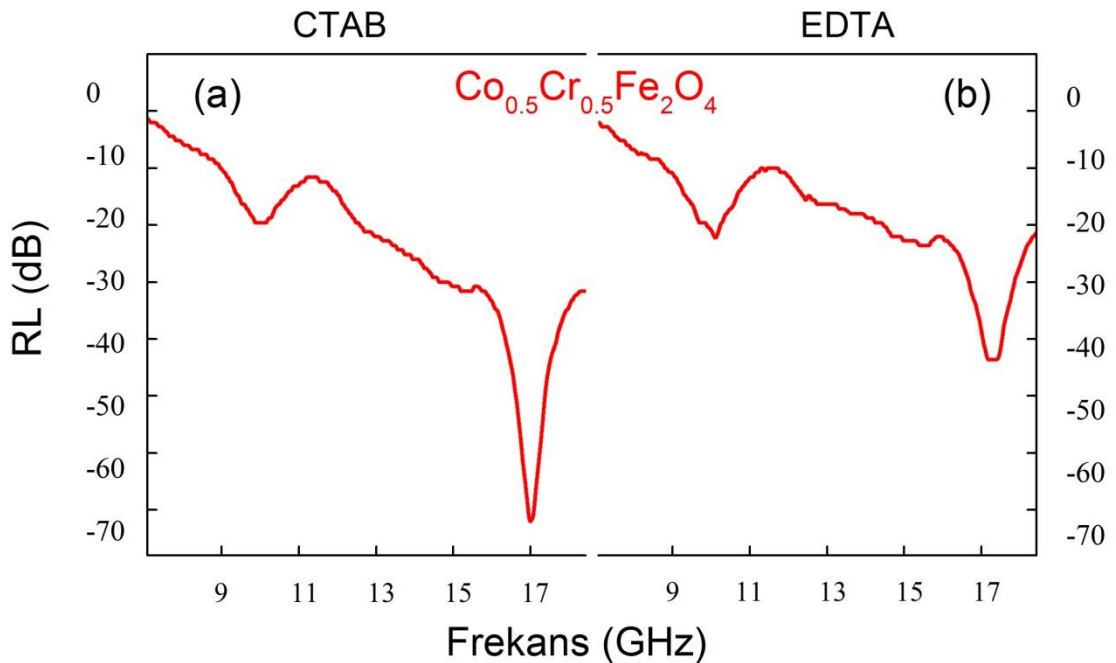


Şekil 4.33. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (mavi)/ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (kırmızı) spinel ferrit nanoparçacıklarının bazı seçilmiş sıcaklıklardaki manyetik histeresis eğrileri (sol sütun). Zorlayıcı alan (H_c), doyum alanı (H_s), doyum mıknatıslanması (M_s) ve kalıcı mıknatıslanma (M_r) eğrilerinin sıcaklığa bağlı gelişimi (sağ sütun)

4.6 Mikrodalga Soğurma Özellikleri Analizi

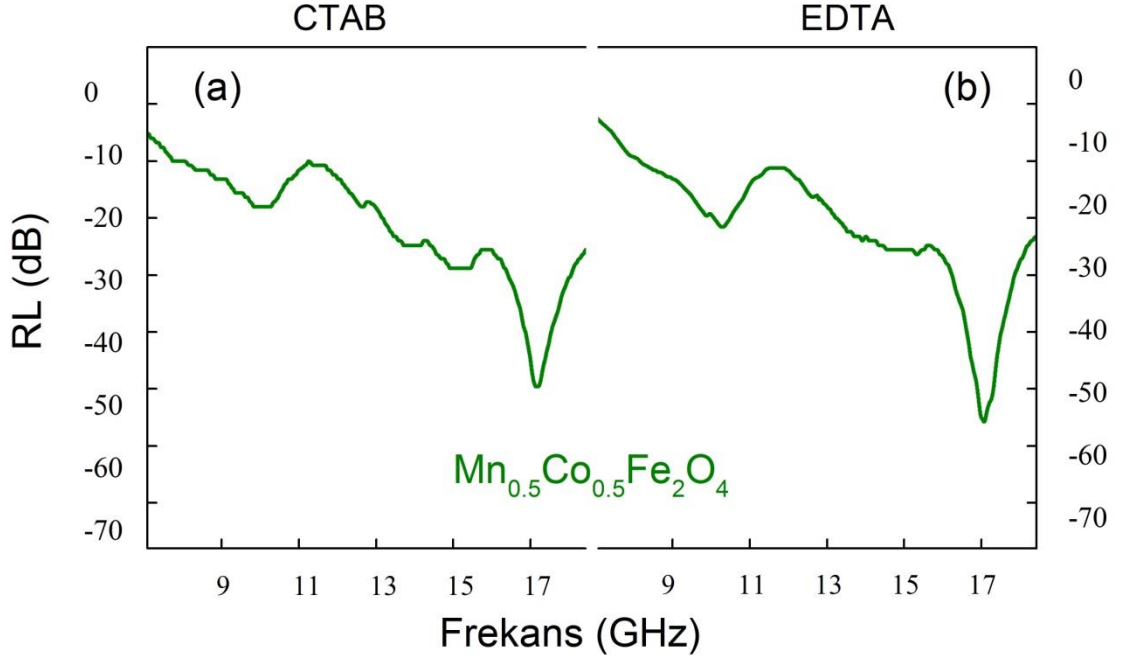
CTAB ve EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin ve CTAB/EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{CrFe}_2\text{O}_4$ nanotozların Polianilin (PANI) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması aşağıda Şekil 4.34-4.40’da verildi. Elde edilen spinel ferrit polimer nanokompozit numunelerin yansıma kaybı (RL) ölçümleri 8.2-18 GHz frekans aralığında Anritsu MS2028C VNA Master serisi Network analizör ile yapıldı.

Şekil 4.34a’da CTAB+PAN kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit polimer nanokompozitin 8.2-18 GHz frekans aralığında yansıma kaybının (RL) pik değeri ~ -70 dB olarak tespit edildi. EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen Şekil 4.34b’de verilen spinel ferrit nanokompozit için minimum yansıma kaybı değeri 17.3 GHz frekans değerinde ~ -40 dB olarak elde edildi. Bu iki değer karşılaştırıldığında CTAB yüzey maddesi kullanılarak hazırlanan nanoparçacıkların soğurma pikinin 17 GHz frekans değerinde ~ -70 dB olarak daha büyük olduğu bulundu.



Şekil 4.34. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

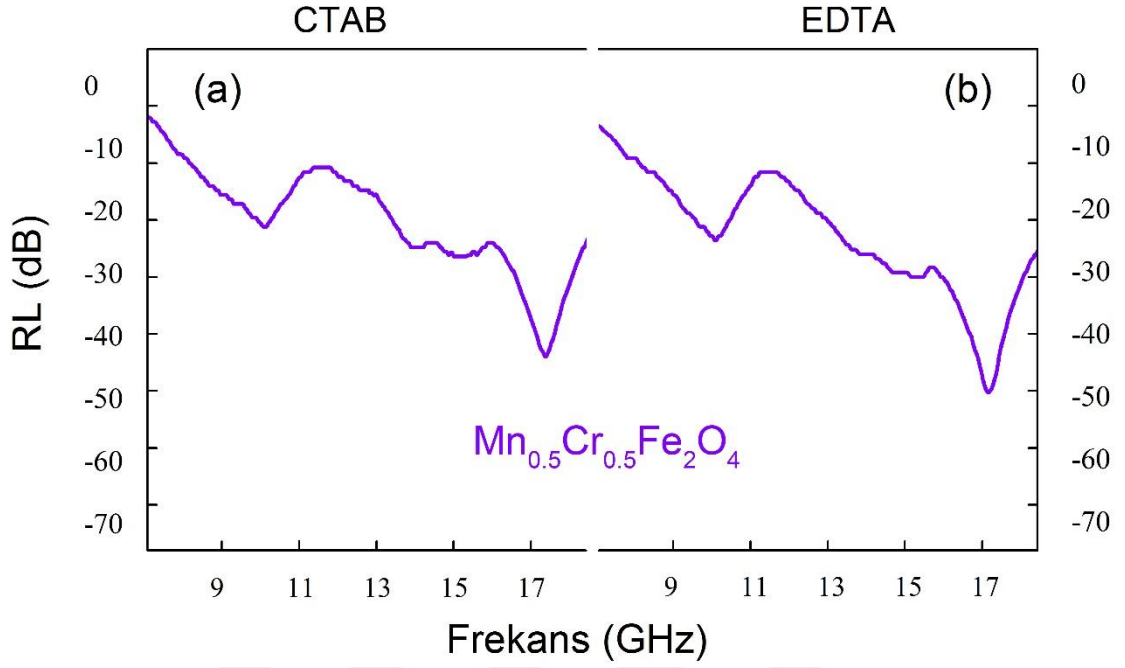
CTAB/EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit polimer nanokompozitlerin 8.2-18 GHz frekans aralığında yansıma kaybı (RL) değerleri Şekil 4.35’de verildi. Maksimum yansıma kaybı değeri 17.2 GHz frekans değerinde EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen spinel ferrit nanokompozit için ~ -55 dB olarak belirlendi. Buna karşın CTAB yüzey aktif maddesi kullanılarak sentezlenen nanoparçacığın soğurması ise EDTA kullanılarak sentezlenen parçacığına göre 17.1 GHz frekans değerinde ~ -50 dB daha düşük olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.35. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

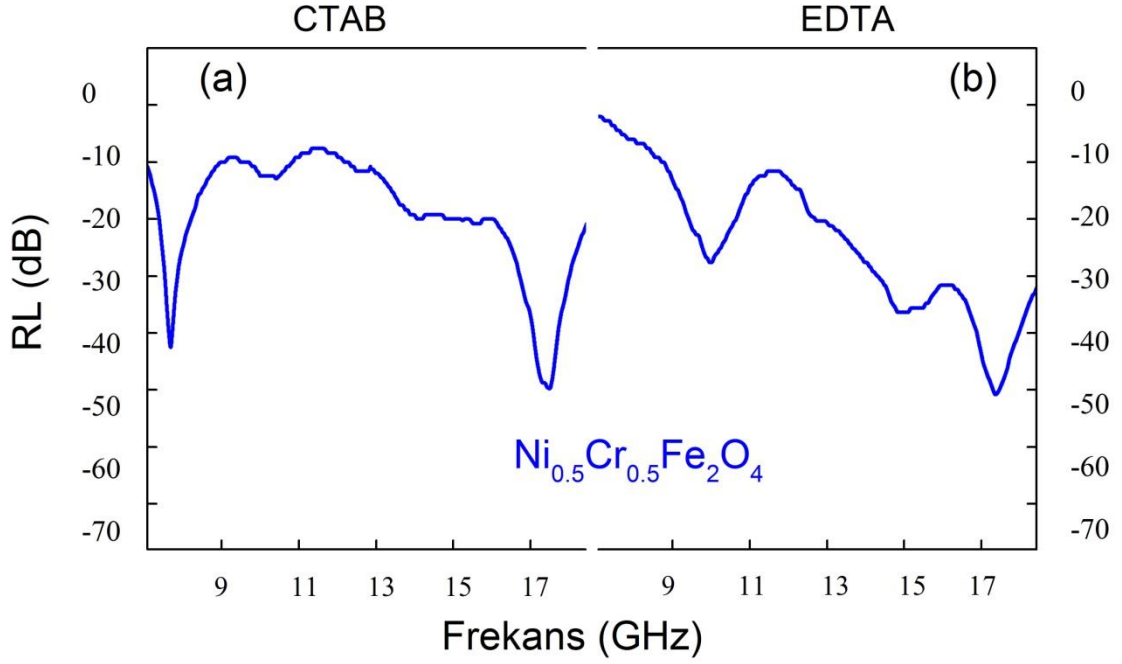
Şekil 4.36’da CTAB+PAN kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit polimer nanokompozitin RL değerleri oldukça düşük ve pik değeri 17.1 GHz frekans değerinde ~ -40 dB olarak tespit edildi. EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen Şekil 4.36b’de verilen spinel ferrit nanokompozit için maksimum yansıma kaybı değeri 17.2 GHz frekans değerinde ~ -50 dB olarak elde edildi. Burada da EDTA yüzey aktif maddesi kullanılarak sentezlenen nanoparçacıkların soğurmasının CTAB yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanan nanoparçacıkların soğurmasına göre daha büyük olduğu sonucuna ulaşıldı. Ancak bu durumun etkisinin yüzey aktif maddesinden ziyade malzemenin kompozisyonundan kaynaklandığı daha ağır basmaktadır. Çünkü $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (Şekil 4.34) nanoparçacıklarda durum buradakinden farklıydı. Dolayısıyla soğurma da yüzey

aktif maddeleri ile nanoparçacıkların kompozisyonunun birlikte değerlendirilebileceği sonucu elde edildi.



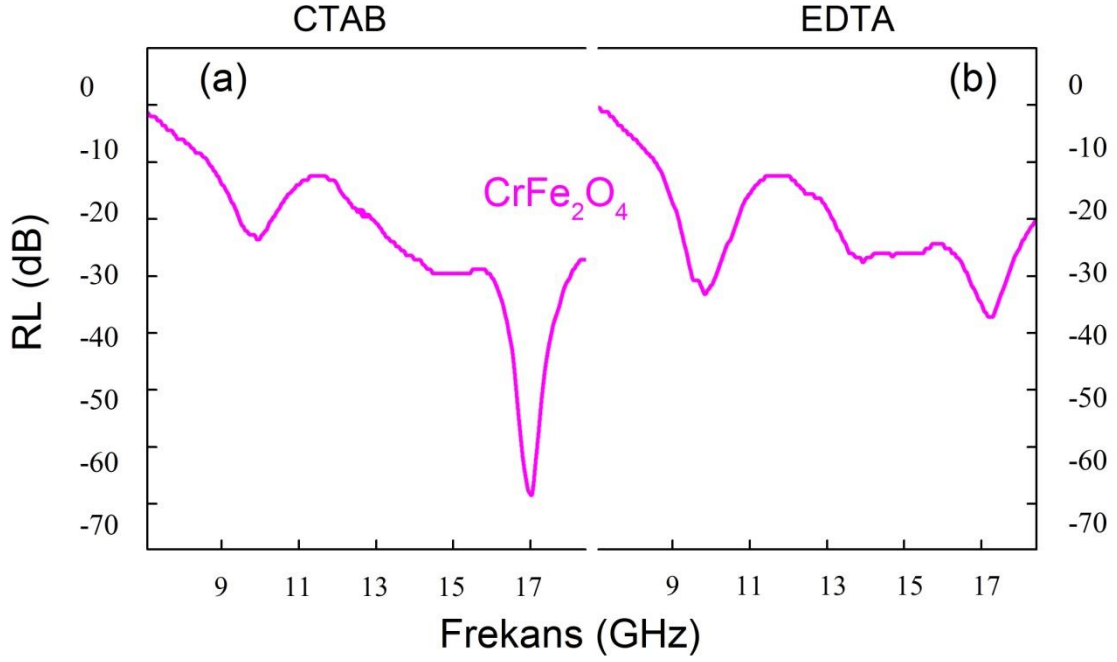
Şekil 4.36. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Mn_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

CTAB/EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrit polimer nanokompozitlerin 8.2-18 GHz frekans aralığında RL değerleri Şekil 4.37’de görülmektedir. Maksimum yansıma kaybı değeri 17.2 GHz frekans değerinde ~ -50 dB olarak elde edildi.



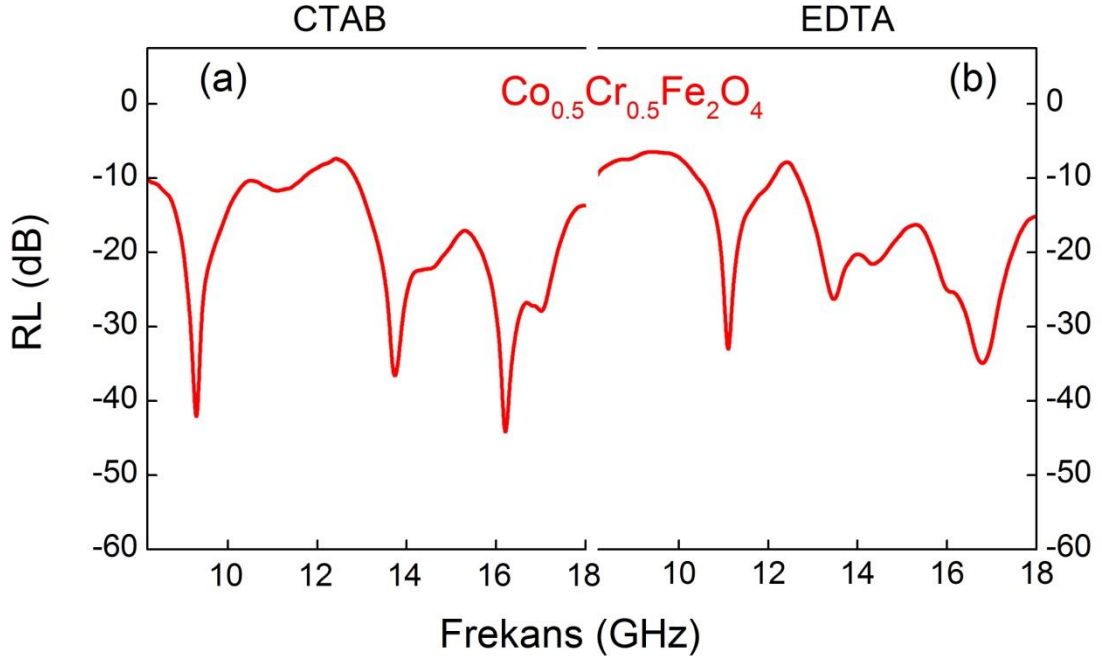
Şekil 4.37. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $Ni_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

Şekil 4.38’de CTAB/EDTA+PAN kullanılarak sentezlenen $CrFe_2O_4$ spinel ferrit polimer nanokompozitlerin 8.2-18 GHz frekans aralığında RL değerleri verildi. Maksimum yansıma kaybı değeri CTAB+PAN kullanılarak sentezlenen numunede pik değeri 17 GHz frekans değerinde ~ -70 dB olarak tespit edildi. Böylece buradaki durumun $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ (Şekil 4.34) ile genel görünüm açısından benzerlik göstermekte olduğu ulaşıldı.



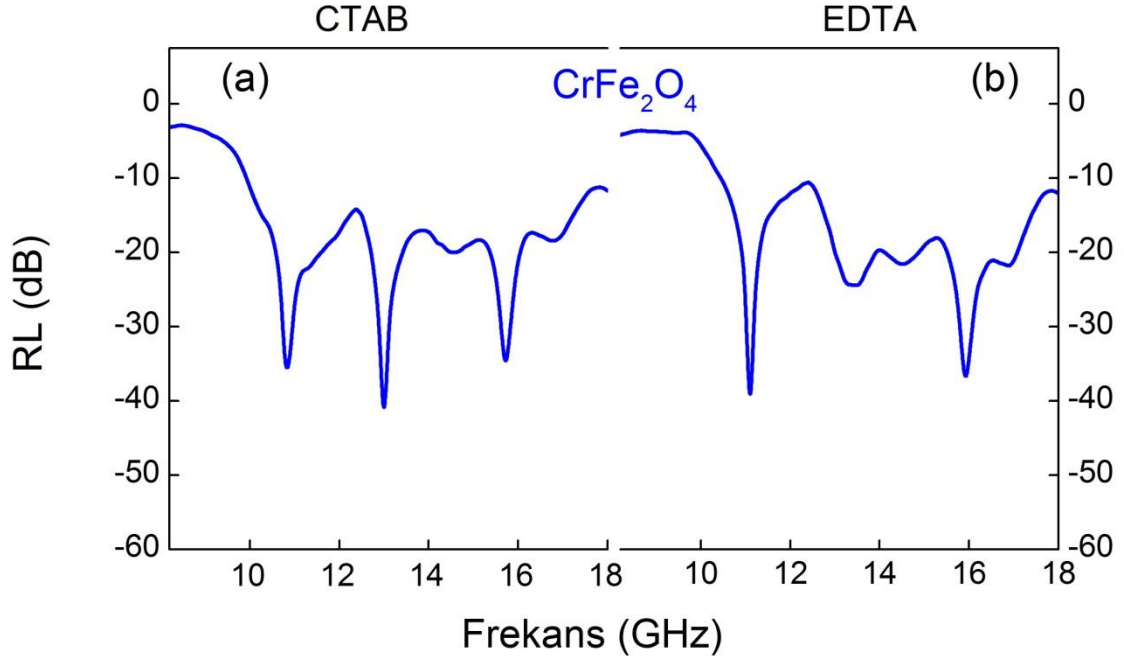
Şekil 4.38. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 nanotozların poliakrilonitril (PAN) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

CTAB+PANI kullanılarak sentezlenen Şekil 4.39a’da $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanokompozitler için maksimum yansıma kaybı değeri 16.18 GHz frekans değerinde -44.14 dB iken, EDTA+PANI kullanılarak sentezlenen Şekil 4.39b’de verilen spinel ferrit nanokompozit için maksimum yansıma kaybı değeri 16.85 GHz frekans değerinde -35 dB olarak elde edildi. Bu numune için farklı üç frekansta soğurmanın olması PANI’nın PAN etkisinden ayrıştırıcı özellik olarak ortaya çıktığı anlaşıldı. Genel olarak soğurma eğrilerinde frekanslardaki kaymalar soğurucu malzeme kalınlığına ve kristal yapıdaki spinel ferritlerin atom içindeki yerleşimine atfedilmektedir. Bu nedenle yüksek soğurma pikleri potansiyel olarak mikrodalga uygulamalarında oldukça önem arz etmekte olduğu söylenebilir.



Şekil 4.39. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanotozların Polianilin (PANI) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

Şekil 4.40’da CTAB/EDTA+PANI kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 spinel ferrit polimer nanokompozitlerin 8.2-18 GHz frekans aralığında yansıma kaybı (RL) değerleri oldukça düşük ve pik değeri 16 GHz frekans değerinde ~ -34.35 dB olarak tespit edildi. Burada da $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ malzemedeki olduğu gibi üç farklı frekansta soğurmanın gözlenmesi PANI etkisinden olduğu anlaşıldı. Böylece PANI kullanılarak hazırlanan spinellerde üç farklı frekanslarda soğurmanın olması PAN kullanılarak hazırlanan spinellerden ayırıştırıcı özellik olduğu tespit edildi.



Şekil 4.40. (a) CTAB ve (b) EDTA kullanılarak sentezlenen CrFe_2O_4 nanotozların Polianilin (PANI) ile kompozit oluşturularak hazırlanmış numunelerin mikrodalga soğurması

Mikrodalga soğurma ölçüm sonuçlarından görüldüğü üzere elde edilen nanokompozit malzemeler geniş bant aralığında, yüksek yansımaya kaybı değerlerine sahiptir. Bu malzemeler için elektromanyetik uygulamaları, radar soğurucular, elektromanyetik gürültü giderici, ekranlayıcı malzeme olarak çok rahat kullanılabileceği söylenebilir. Ayrıca bu sonuçlara göre, elde edilen nanokompozit numunelerin, elektromanyetik soğurucular için istenilen oranlarda ve istenilen frekans için uygulanabilir olduğu söylenebilir. Bazı literatür karşılaştırması yapıldığında; $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ örnekleri için yansımaya kaybı değerinin ~ 37 dB (Verma vd., 2002 ve 2003), $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Zn}_{0.5-x}\text{M}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ örnekleri için yansımaya kaybı değerinin ~ 44 dB (Peng vd., 2005), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Zn}_y\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ örnekleri için yansımaya kaybı değerinin ~ 40 dB (Xie vd., 2007), $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ örnekleri için yansımaya kaybı değerinin ~ 15 dB (Lee vd., 2007), $\text{Ni-ZnFe}_2\text{O}_4$ örnekleri için yansımaya kaybı değerinin ~ 15 dB (Lima vd., 2008) olduğu görüldü. Mikrodalga soğurma ölçüm sonuçları literatürdeki soğurma ölçüm sonuçları ile karşılaştırıldıklarında tez çalışmasından elde edilen sonuçların oldukça başarılı ve iyi oldukları görülmektedir (Shimba vd., 2011; Shimba vd., 2012; Flaifel vd., 2014; Jazirehpour and Ebrahimi, 2015; Liu vd., 2015; Sutradhar vd., 2015; Sözeri vd., 2016).

BÖLÜM V

SONUÇ

Bu tez çalışmasında, yüzey aktif madde destekli (CTAB/EDTA) hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen yeni nesil spinel ferrit nanoparçacıkların yapısal, manyetik ve mikrodalga soğurma özellikleri detaylıca incelendi. Hidrotermal sentez yönteminin, yüksek saflıkta ve homojenlikte nanoparçacık sentezlenmesinde kullanılabilecek sentezleme yöntemlerinden biri olduğu sonucuna varıldı.

Nanokompozitlerin SEM, XRD ve FTIR gibi tekniklerle yapısal karakterizasyonları yapıldı. Ferrit nanoparçacıkların morfolojisi ve boyut tespiti için SEM görüntüleri alındı. CuFe_2O_4 spinel ferritlerin homojen bir morfolojiye sahip oldukları belirlendi. SEM görüntülerine bakıldığında CTAB kullanılarak sentezlenen CuFe_2O_4 ve EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacıklar diğer numunelere göre daha büyük tanecik ve kümelenme eğilimi göstermektedirler. Bu büyüklükteki nanoparçacıklar için SEM görüntüleri mekanik olarak aktif olan nanoparçacıkların karakteristik özelliğidir. Nanoparçacıkların topaklanması/kümelenmesi, kalıcı manyetik momentin hacime oranıdır. $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tipi spinel ferrit nanoparçacık kalıcı olarak mıknatıslanmış ve kümelenmiştir. Bunun dışında, parçacıkların boyut ve şekillerine bakıldığında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparçacıkların küresel şekilde olduğu açıkça görüldü. Bunlar arasında EDTA kullanılarak sentezlenen CoFe_2O_4 ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklar genel olarak homojen bir morfolojiye sahip olup kalınlıkları ~ 75 nm olarak bulundu. Tez çalışmasıncı incelenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ numunelerin spinel yapıda oldukları XRD sonuçlarıyla tespit edildi.

Numunelerin FTIR spektrumları spinel demir oksit yapısında 3300 cm^{-1} aralığındaki soğurma bandı tetrahedral kısımlardaki (ν_1) Fe^{3+} iyonlarının oksijen bağlarındaki titreşime karşılık gelirken, $790\text{-}972\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki düşük soğurma bantları oktahedral kısımlardaki Fe-O titreşimlerinden kaynaklandığı belirlendi. FTIR sinyalleri, nanoparçacıkların demir oksitin farklı iki fazı olan manyetit (Fe_2O_4) ve manhemitin ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ayırt edilmesinde de kullanılabilir (Umut, 2012). Böylece $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$) numunelerin FTIR sinyallerinden baskın demir oksit fazının manyetit (Fe_2O_4) olduğu sonucuna varıldı.

Spinel ferrit nanokompozitlerin ESR sinyalleri oda sıcaklığında kaydedildi. Geniş çizgi genişliğine sahip ESR sinyallerinin tetrahedral ve oktahedral boşluklar arasındaki antiferromanyetik etkileşim ile ilişkili olduğu sonucuna ulaşıldı. Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cr^{2+} iyon katkılı nanoparçacıklarda süper değiş-tokuş etkileşimi azalırken, Fe^{3+} ve Cu^{2+} iyon katkılı nanoparçacıklar arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin azaldığı tespit edildi. Co^{2+} iyon katkılı nanoparçacıkların spektrumlarının diğer örneklerle göre daha geniş olduğu gözlemlendi. $M_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ($M=Cu^{2+}$, Mn^{2+} , Ni^{2+}) nanokompozitlerin ESR spektrumları manyetik olmayan Zn^{2+} iyon katkılı diğer nanoparçacıkların ESR sinyallerinden daha geniş olarak bulundu. Nanoparçacık içindeki bağlar manyetik olmayan Zn^{2+} iyonlar tarafından kırıldığından dolayı, Zn^{2+} iyon katkılı nanoparçacığın ESR sinyalinde üç pik gözlemlendi. Zn^{2+} iyon katkılı nanoparçacıkların spektrumları karşılaştırıldığında çizgi genişliği ve g -değerleri geniş ve dar spektrumlar için sırasıyla Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarıyla ilişkili olduğu tespit edildi. Genel olarak, ESR sinyallerinin teori ile uyum sağladığı sonucuna ulaşıldı.

En küçük g -değerleri EDTA kullanılarak sentezlenen $Co_{0.5}Cr_{0.5}Fe_2O_4$ ($g=1.042$) ve $Co_{0.2}Cr_{0.8}Fe_2O_4$ ($g=0.9417$) nanoparçacıklar için kaydedildi. ESR sinyallerinin serbest elektronun g -değerine göre küçük olması kuantum ve göreceli kuantum bilgisayarlarına temel oluşturabilir.

g -değeri orbital ve spin manyetik momentlerinden kaynaklanır. Eğer, sistemin açısall momentumu yalnızca spin açısall momentumdan kaynaklanıyorsa g -değeri izotropik ve sayısal değeri 2.0023 olur. Eğer nanoparçacık içindeki diğer atom dış manyetik alana yerleştirilirse yörünge enerjisi kayar ve g -değeri anizotropik olur. Başka bir ifadeyle değiş-tokuş etkileşiminden dolayı spin ve orbital momentleri birbirine paralel yönelirse sistemin manyetik momenti artar ve g -değeri 2.0023 değerinden büyük olur. Coulomb etkileşmesinden dolayı spin ve orbital manyetik momentleri birbirine antiparalel yönelirse toplam manyetik moment azalır ve g -değeri 2.0023 değerinden küçük olur. Bu tez çalışmasında, Co^{2+} iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacıklarda Coulomb etkileşmesinin etkin olabileceği sonucuna varıldı. Co^{2+} ve Cr^{3+} iyon katkılı spinel ferrit nanoparçacıkların g -değerleri Co^{2+} iyon katkı miktarına göre artmaktadır. $Co_{0.8}Cr_{0.2}Fe_2O_4$, $Co_{0.4}Cr_{0.6}Fe_2O_4$ ve $Co_{0.6}Cr_{0.4}Fe_2O_4$ nanoparçacıkların g -değerleri

sırasıyla 1.9656, 1.9500 ve 1.7042 olup, yörünge momentleri ise yaklaşık olarak $0.04 \mu_B$ olarak hesaplandı. Bu örnekler için g -değerlerinin 2.0023'den küçük olması itici Columb etkileşimine atfedildi. Ayrıca, $\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ numuneler için g -değerleri sırasıyla 0.9417 ve 1.0420 olarak bulundu. Bu değerlerde ise itici Coulomb etkileşmesine ek olarak relativistik etkiden kaynaklanabilir. İki kuantum durumuna kuantum bit (kübit) denip, küçük g -değerlerine sahip nanoparçacıkların oda sıcaklığında kuantum bilgisayar ve relativistik kuantum bilgisayarlarda kullanılabileceği sonucuna ulaşıldı.

Tez çalışması kapsamında, sıcaklığa bağlı manyetizasyon ölçümleri alanlı soğutma (field cooling, FC) ve alansız soğutma (zero field cooling, ZFC) olmak üzere iki farklı durumda alındı. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacığının ZFC ve FC eğrileri arasında tersinmez sıcaklıkta ($T_{\text{irr}} \sim 135$ K) yarılmaya oluştu. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacık için CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparçacığa göre T_p pik sıcaklığının artan uygulanan alanla birlikte düşük sıcaklıklara doğru kayma olduğu görüldü.

Diğer taraftan, düşük sıcaklık (5 K) ve oda sıcaklığındaki (300 K) histerezis ölçümleri sonuçlarına göre 5 K'daki manyetizasyon değerinin 300 K'daki manyetizasyon değerinden daha büyük olduğu tespit edildi. Histerezis eğrilerinden yola çıkarak hesaplanan koersif alan (H_c) değerlerinin EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacık hariç diğer tüm numuneler için düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru azalma gösterdiği bulundu. EDTA kullanılarak sentezlenen $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit için H_c artan sıcaklıkla birlikte önce maksimum bir değere varıyor sonra logaritmik olarak azalıyor. Yaklaşık olarak 49.91 K sıcaklık değerinde oluşan bu maksimum davranış manyetik olmayan çinko iyonlarından ve spin-flop (SF) geçişinden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Ayrıca CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklarının histerezis eğrilerinde 50 K'da ilginç bir özellik olan çaprazlama (cross-over) özelliği gözlemlendi. Bu çaprazlama özelliği pozitif dış manyetik alandaki yüksek manyetokristal anizotropiye atfedilebilir. Çaprazlama özelliği özellikle Cr^{2+} katkılı nanotoz örneklerin 50 K sıcaklığındaki histerezis eğrilerinde gözlemlendi. Bu farklı özellik spinel ferrit nanoparçacıkları teknolojik ve biyomedikal uygulamalar için çekici kılımlardır. Histerezis eğrilerinde en önemli parametrelerden birisi de koersif alandır (H_c). Genel

olarak CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit hariç çaprazlama özelliği gösteren örneklerin düşük koersiviteye sahip oldukları belirlendi. CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferritin 50 K sıcaklığında yüksek koersivite değerini göstermesinin sebebinin spin-orbit etkileşmesinden dolayı oktahedral boşluklara yerleşen Co^{2+} iyonlarının yüksek manyetokristal anizotropi olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca CTAB kullanılarak sentezlenen $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit diğer spinel ferrit nanoparçacıklarla kıyaslandığında yüksek doyum alanına sahip olduğu görüldü.

Çaprazlama özelliği gösteren histerezis eğrilerinde kalıcılık oranı (R) = M_r/M_s hesaplandı. Bu oran parçacıklar arası değiş-tokuş etkileşiminin varlığını kanıtlamak için önemlidir (Wang, vd., 2003). Kalıcılık oranının $R = 0.5$ olması etkileşimsiz nanoparçacıkların rastgele yöneldiğini göstermektedir. $R < 0.5$ olduğunda nanoparçacıklarda manyetostatik etkileşimin baskın olduğunu göstermektedir. $R > 0.5$ olduğunda ise değiş-tokuş etkileşimi etkin olmaktadır (Ahmed, 2010; Gharagozlou and Bayati, 2015). CrFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacıklara ait kalıcılık oranı $R < 0.5$ olarak hesaplandı. Böylece spinel ferritlerde manyetostatik etkileşimin baskın olduğu sonucuna varıldı. $\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrit nanoparçacık için ise değiş-tokuş etkileşmesinin baskın olduğu görüldü.

Ferrit nanoparçacıkların mikrodalga soğurma ölçümleri için serbest ortam (free-space) yöntemi kullanıldı. Deneysel olarak EMS özellikleri 8.2-18 GHz aralığında incelendi. Ferrit polimer nanokompozitler iyi bir EMS özelliği göstermektedirler. Yansıma kaybı (RL, dB), (EDTA için) 8.2-18 GHz frekans bandı aralığında -35 dB den daha düşük olarak kaydedildi. Spinel ferritlerin 8.2-18 GHz frekans bandı aralığında yüksek soğurulma değerine sahip oldukları gözlemlendi. Spinel ferritler geniş frekans aralığında yüksek elektromanyetik radyasyon soğurmaktadırlar. Bu tür nanokompozitlerin çevresel dayanımı yüksek, geniş bant aralığına sahip, elektromanyetik gürültü ve parazitlenmeleri giderici (EMI) malzeme olarak askeri ve sivil teknolojilerde kullanılabilir.

Sonuç olarak, CTAB ve EDTA yüzey aktif maddeleri kullanılarak üretilen spinel nanoparçacıkların askeri güvenlik, bilgi güvenliği, elektronik cihazların daha iyi karakterizasyonu, bilgi depolama, kuantum bilgisayarları ve göreceli kuantum bilgisayarları teknolojilerinde kullanılacak nitelikte malzemeler olduğu anlaşıldı.

KAYNAKLAR

Agiotis, L., Theodorakos, I., Samothrakitis, S., Papazoglou, S., Zergioti, I. and Raptis Y.S., “Magnetic manipulation of superparamagnetic nanoparticles in a microfluidic system for drug delivery applications”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401, 956-964, 2016.

Ahmad, R., Gul, I.H., Zarrar, M., Anwar, H., Niazi, M.B.K. and Khan, A., “Improved electrical properties of cadmium substituted cobalt ferrites nano-particles for microwave application”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 405, 28-35, 2016.

Ahmed, Y.M.Z., “Synthesis of manganese ferrite from non-standard raw materials using ceramic technique”, *Ceram. Int.* 36, 969-977, 2010.

Albuquerque, A.S., Ardisson, J.D., Macedo, W.A.A., López J.L., Paniago, R. and Persiano, A.I.C., “Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226, 1379-1381, 2001.

Al-Heniti, S.H., Umar, A., Zaki, H.M., Dar, G.N., Al-Ghamdi, A.A. and Kim, S.H., “Synthesis and characterizations of ferrite nanomaterials for phenyl hydrazine chemical sensor applications”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14, 3765-3770, 2014.

Al-Moayed, N.N., Afsar, M.N. Khan, U.A. Mc Cooley, S. and Obol, M., “Nano Ferrites Microwave Complex Permeability and Permittivity Measurement by T/R Tecnique in Waveguide”, *IEEE Trans. on Mag.* 44, 1768-1772, 2008.

Andersson, D.A. and Stanek, C.R., “Mixing and non-stoichiometry in Fe–Ni–Cr–Zn–O spinel compounds: density functional theory calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15550-15564, 2013.

Arshak, K.I., Ajina, A. and Egan, D., “Development of screen-printed polymer thick film planar transformer using Mn-Zn ferrite as core material”, *Microelectron J.* 32, 113, 2001.

Aslibeiki, B., “Nanostructural, magnetic and electrical properties of Ag doped Mn-ferrite nanoparticles”, *Current Applied Physics* 14, 1659-1664, 2014.

Ateş, M.S., *R(+)- α -Metilbenzilamin ile fonksiyonlandırılmış manyetik nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, s. 33, 2012.

Atherton, N.M., *Electron Spin Resonance Theory and Application*, *John Wiley and Sons*, New York, 1973.

Atif, M., Hasanian, S.K. and Nadeem, M., “Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size”, *Solid State Communications* 138, 416-421, 2006.

Balanis, C.A., *Advanced Engineering Electromagnetics*, *John Wiley&Sons, inc.*, 352-388, United States of America, 1989.

Baykal, A., Kasapoğlu, N., Köseoğlu, Yüksel., Toprak, M.S. and Bayrakdar, H., “CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe_2O_4 and its magnetic characterization”, *Journal of Alloys and Compounds* 464, 514-518, 2008.

Bayrakdar, H. and Esmer, K., “Dielectric characterization of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals thin film over abroad frequency range (1 MHz-3 GHz)”, *Journal of Applied Physics* 107, 044102, 2010.

Bayrakdar, H., BaTiO_3 , $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ve $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ örneklerinin elektromanyetik soğurma özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli, s. 4-7, 2011a.

Bayrakdar, H., “Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-paraffin polymer composites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 1882-1885, 2011b.

Bayrakdar, H., “Electromagnetic propagation and absorbing property of ferrite-polymer nanocomposite structure”, *Progress In Electromagnetics Research M* 25, 269-281, 2012.

Bayrakdar, H., Yalçın, O., Vural, S. and Esmer, K., “Effect of different doping on the structural, morphological and magnetic properties for Cu doped nanoscale spinel type ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 343, 86-91, 2013.

Bayrakdar, H., Yalçın, O., Cengiz, U., Özüm, S., Anigi, E. and Topel, O., “Comparison effects and electron spin resonance studies of α -Fe₂O₄ spinel type ferrite nanoparticles”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 132, 160-164, 2014.

Benzid, K., Muller, D., Turek, P. and Tribollet, J., “Spin wave free spectrum and magnetic field gradient of nanopatterned planes of ferromagnetic cobalt nanoparticles: key properties for magnetic resonance based quantum computing”, *Eur. Phys. J. B* 88, 58, 2015.

Berger, R., Bissey, J.C., Kliava, J. and Soulard, B., “Superparamagnetic resonance of ferric ions in devitrified borate glass”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 167, 129-135, 1997.

Berger, R., Kliava, J., Bissey, J.C. and Baïettoz, V., “Superparamagnetic resonance of annealed iron containing borate glass” *J. Phys.: Condens. Matter.* 10, 8559-8572, 1998.

Berger, R., Bissey, J. and Kliava, J., “Lineshapes in magnetic resonance spectra”, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12, 9347-60, 2000a.

Berger, R., Kliava, J. and Bissey, J.C., “Magnetic resonance of superparamagnetic ironcontaining nanoparticles in annealed glass”, **J. Appl. Phys.** 87, 7389-7396, 2000b.

Berger, R., Bissey, J.C., Kliava, J., Daubric, H. and Estournès, C., “Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 234, 535-544, 2001.

Berkowitz, A.E., Lahut, J.A., Meiklejohn, W.H., Skoda, R.E. and Wang, J.M., “A High Speed Magnetic Printer”, **IEEE Trans. on Mag.** 18, 1796-1803, 1982.

Boehme, C. and Lips, K., “Electrical detection of spin coherence in Silicon”, **Phys. Rev. Lett.** 91, 246603, 2003.

Bozkurt, E., Bazı tetrametilamonyum tuzlarını EPR tekniği ile incelenmesi, Doktora Tezi, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Samsun, s. 29-33, 2008.

Bozorth, R.M., Magnetic Properties of Metals and Alloys, **American Society for Metals**, U.S.A., 1959.

Buschow K.H.J. and De Boer F.R., Physics of Magnetism And Magnetic Materials, **Kluwer Academic Publishers**, New York, 2004.

Bhimani, Z. and Wilson, B., “Multiple-length-scale small-angle x-ray scattering analysis on maghemite nanocomposites,” **Ind Lubr Tribol** 49, 288-290, 1997.

Brion, E., Mølmer, K. and Saffman, M., “Quantum computing with collective ensembles of multilevel systems”, **Phys. Rev. Lett.** 99, 260501, 2007.

Cantor, B., Allen, C.M., Dunin-Burkowski, R., Green, M.H., Hutchinson, J.L., O'Reilly, K.A.Q., Petford-Long, A.K., Schumacher, P., Sloan, J. and Warren, P.J., “Applications of nanocomposites”, **Scripta Materialia** 44, 2055-2059, 2001.

Celinski, Z., Urquhart, K.B. and Heinrich, B., “Using ferromagnetic resonance to measure the magnetic moments of ultrathin films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 166, 6-26, 1997.

Cory, D.G., Fahmy, A.F. and Havel, T.F., “Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, 1634-1639, 1997.

Coşkun, M., Bazı nanoparçacıkların sentezi ve manyetik özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 20-30, 2010.

Cullity, B.D. and Graham, C.D., Introduction to Magnetic Materials, 2nd Edition, *Wiley&Sons Inc. Publication*, 2009.

Chen, D.H. and He, X.R., “Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method”, *Materials Research Bulletin* 36, 1369-1377, 2001.

Chen, D., Chen, D., Jiao X., Zhao, Y. and He, M., “Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles”, *Powder Technology* 133, 247-250, 2003.

Chen, N. and Gu, M. “Microstructure and microwave absorption properties of Y-Substituted Ni-Zn ferrites”, *Open Journal of Metal* 2, 37-41, 2012.

Chuang, I.L. and Yamamoto, Y., “Simple quantum computer”, *Phys. Rev. A* 52 3489-3496, 1995.

Chung, D.D.L. “Electromagnetic interference shielding effectiveness of Carbon materials”, *Carbon*, 39, 279-285, 2001.

Çalışkan, B., Gama ışınlarının kimyasal ve biyokimyasal örneklerde oluşturduğu serbest radikal hasarlarının, elektron spin rezonans ve simülasyon yöntemiyle belirlenmesi ve

antioksidanların radikal hasarları üzerine olan söndürücü etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 45-46, 2006.

Da Silva, J.B. and Mohallem, N.D.S., “Preparation of composites of nickel ferrites dispersed in silica matrix”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230, 1393-1396, 2001.

Dar, M.A., Majid, K., Najar, M.H., Kotnala, R.K. and Shah, J., “Synthesis and characterization of $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$ ferrite nano-particles as a potential candidate for microwave device applications”, *Materials and Design* 90, 443-452, 2016.

Dauwen, J.M.A., Chiral Absorbing Structure, USA Patent, No: 5229773, 1993.

Deardolf, D.D. and Johnson, D.L. “Magnetic refrigeration development”, *TDA Progress Report* 42-78, 49-58, 1984.

De Biasi, E., Ramos, C.A. and Zysler, R.D., “Size and anisotropy determination by ferromagnetic resonance in dispersed magnetic nanoparticle systems”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 262, 235-241, 2003.

Elshahawya, A.M., Mahmouda, M.H., Makhoulfa, S.A. and Hamdeh, H.H., “Role of Cu^{2+} substitution on the structural and magnetic properties of Ni-ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method”, *Ceramics International* 41, 11264-11271, 2015.

Esmer, K. and Yenyol, M., “Current-voltage characteristics and aging of sepiolite oriented by magnetic field”, *Material Letters* 38, 445-449, 1999.

Faham, M., Shokrollahi, H., Yousefi, G. and Abbasi, S., “PEG decorated glycine capped Mn-Ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application”, *Advanced Materials Research* 829, 274-278, 2013.

Falcaroa, P., Riccoa, R., Yazdi, A., Imaz, I., Furukawac, S., Maspochb. D., Ameloot, Rob., Evans, J.D. and Doonanf, C.J., “Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs”, **Coordination Chemistry Reviews** 307, 237-254, 2016.

Fang, J., Shama, N., Tung, L.D., Shin, E.Y., O'Connor, C.J., Stokes, K.L., Caruntu, G., Wiley, J.B., Spinu, L. and Tang, J., “Ultra NiFe₂O₄ powder fabricated from reverse microemulsion process”, **Journal of Applied Physics** 93, 7483-7485, 2003.

Forestier, T., Mornet, S., Daro, N., Nishihara, T., Mouri, S.-I., Tanaka, K., Fouché, O., Freysz, E. and Létard, J.-F., “Nanoparticles of iron(II) spin-crossover”, **Chem. Commun.** 36, 4327-9, 2008.

Forestier, T., Kaiba, A., Pechev, S., Denux, D., Guionneau, P., Etrillard, C., Daro, N., Freysz, E. and Létard, J.-F., “Nanoparticles of [Fe(NH₂-trz)₃]Br₂·3H₂O (NH₂-trz = 2-amino-1,2,4-triazole) prepared by the micelle technique: influence of particle and coherent domain sizes on spin-crossover properties”, **Chem. Eur. J.** 15, 6122-6130, 2009.

Flaifel, M.H., Ahmad, S.H., Abdullah, M.H., Rasid, R., Shaari, A.H., El-Saleh, A.A. and Appadu, S., “Preparation, thermal, magnetic and microwave absorption properties of thermoplastic natural rubber matrix impregnated with NiZn ferrite nanoparticles”, **Composites Science and Technology** 96, 103-108, 2014.

Fröhlich, J., “Spin or, Actually: Spin and Quantum Statistics”, **Séminaire Poincaré** XI, 1-60, 2007.

Gharagozlou, M. and Bayati, R., “Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles”, **Superlattices Microstruct.** 78, 190-200, 2015.

Gazeau, F., Shilov, V., Bacri, J.C., Dubois, E., Gendron, F., Perzynski, R., Raikher, Yu.L. and Stepanov, V.I., “Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects”, **J. Magn. Magn. Mater.** 202, 535-546, 1999.

Gershenfeld, N.A. and Chuang, I.L., “Bulk spin-resonance quantum computation”, *Science* 275, 350-356, 1997.

Gorter, E.W., “Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides”, *Philips Res. Repts* 9, 295-298, 1954.

Güneş, M., NiFe₂O₄ manyetik nanoparçacıkların eldesi ve özellikleri, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, s. 27, 2007.

Gu, S., He, W., Zhang, M., Zhuang, T., Jin, Y., ElBidweihy, H., Mao, Y., Dickerson, J.H., Wagner, M.J., Torre, E.D. and Bennett, L.H., “Physical justification for negative remanent magnetization in homogeneous nanoparticles”, *Scientific Reports* 4, 6267, 2014.

Gubbala, S. and Misra, R.D.K., “Magnetic behaviour of nanocrystalline nickel ferrite: Part 2- Effect of dilution”, *Materials Science and Technology-London* 22, 845-851 2006.

Guo, J., Duan, Y., Liu, L., Chen, L. and Liu, S., “Electromagnetic and microwave absorption properties of Carbonyl-Iron/Fe₉₁Si₉ composites in gigahertz range”, *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications* 3, 140-146, 2011.

Gupta, S.C., Agrawal, N.K. and Chaitanya Kumar, M.V., “Broad band thin sheet absorbers for S-;C-;X-;and Ku -bands” *Journals of IETE* 39, 197-200, 1993.

Gupta, E. and Yadav, Mr.R.R., “PSpice Simulation of Vibrating Sample Magnetometer Circuitry”, *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)* 2, 2571-2576, 2013.

Gürer, G., Design and characterization of electromagnetic waveabsorbing structural composites, *Middle East Technical University Natural and Applied Sciences*, The Degree of Master of Science, Ankara, s. 26, 2010.

Gütlich, P., Goodwin, H.A., editors. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. 233, 234, 235. Berlin, Heidelberg, New York: **Springer-Verlag**; 2004.

Ghasemi, A., Sepelák, V., Liu, X. and Morisako, A., “Microwave absorption properties of Mn-Co-Sn doped Barium ferrite nanoparticles”, **IEEE Transactions on Magnetics** 45, 2456-2459, 2009.

Ghodgaonkar. D.K. and Varadan, V.V., “Free-Space Measurement of Complex Permittivity and Complex Permeability of Magnetic Materials at Microwave Frequencies”, **IEEE Trans. on Inst. and Meas.** 39, 387-394, 1990.

Gleiter, H., “Nanostructured materials”, **Advanced Materials** 4, 474-481, 1992.

Hadjipanayis, G.C., “Nanophase hard magnets”, **J. Magn. Magn. Mater.** 200, 373-391, 1999.

Harneit, W., “Fullerene-based electron-spin quantum computer”, **Phys. Rev. A** 65, 032322, 2002.

Hashim, M., Alimuddin, Shirsath, S.E., Kotnala, R.K., Meena, S.S., Kumar, S., Roy, A., Jotania, R.B., Bhatt, P. and Kumar, R., “Influence of Ni²⁺ substitution on the structural, dielectric and magnetic properties of Cu-Cd ferrite nanoparticles”, **Journal of Alloys and Compounds** 573, 198-204, 2013.

Hashimoto, O., Introduction to Wave Absorber, **Morikita Publication**, Tokyo, 1997.

Hashimoto, O., Technologies & Applications of Wave Absorber II, **CMC**, Tokyo, 2003.

Heegn, H., Trinkler, M. and Langbein, H., “Phase formation and solid state structure on calcination of a nickel ferrite acetate precursor”, **Crystal Research and Technology** 35, 255-264, 2000.

Hochepped, J.P., Bonville, J.F. and Pileni, M.P., “Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: Syntheses and unusual magnetic properties”, *Journal of Physical Chemistry* 104, 905-912, 2000.

Hoque, S.M., Hossain, Md. S., Choudhury, S., Akhter, S. and Hyder, F., “Synthesis and characterization of ZnFe_2O_4 nanoparticles and its biomedical applications”, *Materials Letters* 162, 60-63, 2016.

Hui, H.T. and Member, S., IEEE, and Mirzaei, H., “Theoretical calculation of the magnetic resonance frequency of the electron spin embedded inside a silicon host for solid-state quantum computing”, *Ieee Trans. Elec. Dev.* 58, 512-516, 2011.

Hwang, Y., “Microwave absorbing properties of NiZn-ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst”, *Materials Letters* 60, 3277-3280, 2006.

Imamoğlu, A., “Cavity QED based on collective magnetic dipole coupling: Spin ensembles as hybrid two-level systems”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 083602, 2009.

Isfahani, M.J.N., Isfahani, P.N., Da Silva, K.L., Feldhoff, A. and Šepelák, V., “Structural and magnetic properties of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$) nanoparticles prepared via sol-gel method”, *Ceram. Int.* 37, 1905-1909, 2011.

Jazirehpour, M. and Ebrahimi, S.A.S., “Effect of aspect ratio on dielectric, magnetic, percolative and microwave absorption properties of magnetite nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds* 638, 188-196, 2015.

Ji, X., Lu, M., Ye, F. and Zhou, Q., “Preparation and research on the electromagnetic wave absorbing coating with Co-ferrite and Carbonyl Iron particles”, *Journal of Materials Science Research* 2, 111-115, 2013.

Jiang, J.Z., Wynn, P., Mørup, S., Okada, T. and Berry, F.J., “Magnetic structure evolution in mechanically milled nanostructured ZnFe_2O_4 particles”, *Nanostructured Materials* 12(5), 737-740, 1999.

Jiang, W., Yang, H.C., Yang, S.Y., Horng, H.E., Hung, J.C., Chen, Y.C. and Hong, C.-Y. “Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible”, *J. Magn. Magn. Mater.* 283, 210-214, 2004.

Jones, J. A., “NMR Quantum computation: A critical evaluation”, *Forthschr. Phys.* 48, 909-924, 2000.

Kalathi, J.T., Yamamoto, U., Schweizer, K.S., Grest, G.S. and Kumar, S.K., “Nanoparticle diffusion in polymer nanocomposites”, *PRL* 112, 108301, 2014.

Kale, A., Gubbala, S. and Misra, R.D.K., “Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277, 350-358, 2004.

Kameya, H., Nakamura, H., Ukai, M. and Shimoyama, Y., “Studies on electron spin resonance spectroscopy of biradical molecules containing $^{14}\text{N-O}$ and $^{15}\text{N-O}$ moieties”, *Spec. Acta A-Mol. Biomol. Spec.* 69, 1367-1371, 2008.

Kamiyama, S., Okamoto, K. and Oyama, T., “Study on regulating characteristics of magnetic fluid active damper”, *Energy Convers Manage* 43, 281-287, 2002.

Kane, B.E., “A silicon-based nuclear spin quantum computer”, *Nature* 393, 133-137, 1998.

Kartopu, G. and Yalçın, O., Fabrication and Applications of Metal Nanowire Arrays Electrodeposited in Ordered Porous Templates, Nicoleta Lupu (Ed.), *InTech*, 2010.

Kaynar, M.B., Metal Ferrit Nanoparçacıkların Hazırlanması ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 36-37, 2007.

Kaynar, M.B., Ferrit Tabanlı Nanokompozit Malzemelerde Mikrodalga Soğurma Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 82, 2014.

Kielinski, D., Monroe, C. and Wineland, D.J., “Architecture for a large-scale ion-trap quantum computer”, **Nature** 417, 709-711, 2002.

Kim, D.Y., Chung, Y.C., Kang, T.W. and Kim, H.C., “Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites,” **IEEE Transactions on Magnetics** 32, 555-558, 1996.

Kittel C., Katıhal Fiziğine Giriş, **Bilgi Tek Yayıncılık**, 295-315, İstanbul, 1996.

Koksharov, Yu.A., Gubin, S.P., Kosobudsky, I.D., Yurkov, G.Yu., Pankratov, D.A., Ponomarenko, L.A., Mikheev, M.G., Beltran, M., Khodorkovsky, Y. and Tishin, A.M., “Electron paramagnetic resonance spectra near the spin-glass transition in iron oxide nanoparticles”, **Phys. Rev. B** 63, 012407(1)-012407(4), 2000.

Koksharov, Yu.A., Pankratov, D.A., Gubin, S.P., Kosobudsky, I.D., Beltran, M., Khodorkovsky, Y. and Tishin, A.M., “Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles”, **J. Appl. Phys.** 89, 2293-2298, 2001.

Kosaka, H., Kiselev, A.A., Baron, F.A., Kim, K.W. and Yablonovitch, E., “Electron g factor engineering in III-V semiconductors for quantum communications”, **Electron. Lett.** 37, 464-465, 2001.

Kumar, V., Pant, R. P., Rana, A. and Kumar, V. “Microwave Absorption Studies on Cobaltiron Nano-Alloys”, **International Union of Radio Science** Chicago, 2008.

Kumar, A. and Alegaonkar, P.S., “Properties of spin bath of graphene-like nanocarbon”, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (IJIRSET)* 3, 14049-14055, 2014.

Kumar, H., Srivastava, R.C., Singh, J.P., Negi, P., Agrawal, H.M., Das, D. and Chae, K.H., “Structural and magnetic study of dysprosium substituted cobalt ferrite nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401, 16-21, 2016.

Kunihiro, S., Superwide band wave absorber, USA Patent, No: 3623099, 1970.

Kurien, S., “Ananalysis of FTIR Spectra of Nanoparticles of MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 and NiAl_2O_4 ”, *Shodhgangainflibnet* 2010.

Klencsár, Z., Tolnai, Gy., Korecz, L., Sajó, I., Németh, P., Osán, J., Mészáros, S. and Kuzmann, E. “Cation distribution and related properties of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles”, *Solid State Sciences* 24, 90-100, 2013.

Lan, N.T., Duong, N.P. and Hien, T.D., “Influences of cobalt substitution and size effects on magnetic properties of coprecipitated Co-Fe ferrite nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 5919-5925, 2011.

Langevin, P., “Magnetisme et theorie des electrons”, *Annales de Chimie et de Physique* 5, 70-127, 1905.

Lee, S.P., Chen, Y.J., Ho, C.M., Chang, C.P. and Hong, Y.S., “A study on synthesis and characterization of the core-shell materials of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ -polyaniline”, *Materials Science and Engineering B* 143, 1-6, 2007.

Lian, L.X., Deng, L.J. and Han, M., “Microwave electromagnetic and absorption properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ nanocomposites in the 0.5-18 and 26.5-40 GHz ranges”, *J. App. Phy.* 101, 09M520, 2007.

Lima, U.R., Nasar, M.C., Nasar, R.S., Rezende, M.C. and Araújo, J.M., “Ni-Zn nanoferrite for radar-absorbing material”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 1666-1670, 2008.

Lin, M., Zhao, Y., Wang, S., Liu, M., Duan, Z., Chen, Y., Li, F., Xu, F. and Lu, T., “Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications”, *Biotechnology Advances* 30, 1551-1561, 2012.

Liu, P., Yao, Z. and Zhou, J., “Preparation of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites and their excellent microwave absorption properties”, *Ceramics International* 41, 13409-13416, 2015.

Liyang, H., Yumin, S., Lanhong, J. and Shikao, S., “Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review”, *Journal of Rare Earths* 33, 791-799, 2015.

Long, G.L. and Xiao, L., “Parallel quantum computing in a single ensemble quantum computer”, *Phys. Rev. A* 69, 052303, 2004.

Malhotra, S., Chitkara, M. and Sandhu, I.S., “Microwave absorption study of nano synthesized strontium ferrite particles in x band”, *International Journal of Signal Processing*, Image Processing and Pattern Recognition, 8(10), 115-120, 2015.

Matsumoto, M. and Miyata, Y., “Thin wave absorber containing carbonyl-iron particles surface-treated with a coupling agent”, *Journal of the Magnetism Society of Japan* 22, 885-888, 1998.

Mayes, E. L., Microwave absorbing structure, Patent: EP 1258055 A1, 2002.

Meshram, M.R, Agrawal, N.K., Sinha, B. and Misra, P.S., **Proc. of APSYM 2000**, at the department of electronics, Cochin Univ. of Science and Technology, Cochin, s. 218-221, 6-8 December, 2000.

Mirzaei, H. and Hui, H.T., “Electromagnetic field control of electron spin magnetic resonance frequency in silicon donors for solid-state quantum computing”, **USNC-URSI National Radio Science Meeting (APS/USNC-URSI)**, Spokane, USA, s. 1601-1604, 2011.

Mcgarvey, G.B. and Owen, D.G., “Control of the morphology and surface properties of nickel ferrite”, **Journal of Materials Science** 33, 35-40, 1998.

Moradmard, H., Shayesteh, S.F., Tohidi, P., Abbas, Z. and Khaleghi, M., “Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium doped nickel ferrite nanoparticles”, **Journal of Alloys and Compounds** 650, 116-122, 2015.

Moussaoui, H.El., Mahfoud, T., Habouti, S., Maalam, K.El., Ali, M.B., Hamedoun, M., Mounkachi, O., Masrour, R., Hlil, E.K. and Benyoussef, A., “Synthesis and magnetic properties of tin spinel ferrites doped manganese”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 405, 181-186, 2016.

Munjal, S., Khare, N., Nehate, C. and Koul, V., “Water dispersible CoFe_2O_4 nanoparticles with improved colloidal stability for biomedical applications”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 404, 166-169, 2016.

Murali, K.V.R.M., Sinha, N., Mahesh, T. S., Levitt, M.H., Ramanathan, K.V. and Kumar, A., “Quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Experimental implementation of half-adder and subtractor operations using an oriented spin-7/2 system”, **Phys. Rev. A** 66, 022313, 2002.

Nadj-Perge, S., Frolov, S.M., Bakkers, E.P.A.M. and Kouwenhoven, L.P., “Spin-orbit qubit in a semiconductor nanowire”, **Nature** 468, 1084-1087, 2010.

Naito, Y., Electromagnetic Wave Absorber, Ohmsha, Tokyo, 1987.

Naito, Y. and Suetake, K., “Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 19, 65-72, 1971.

Naseri, M.G. and Saion, E.B., Crystalization in spinel ferrite nanoparticles, Advances in Crystallization Processes, Mastai, Y. (Ed.), *InTech*, 2012.

Neel, L., “Influence des fluctuations des champs moleculaires sur les proprietes magnetiques des corps”, *Annales de Physique* 18, 5, 1932.

Neel, L., “Proprietes magnetiques des ferrites; ferrimagnetisme et antiferromagnetisme”, *Annales de Physique* 3, 137, 1948.

Noginov, M.M., Noginova, N., Amponsah, O., Bah, R., Rakhimov, R. and Atsarkin, V.A., “Magnetic resonance in iron oxide nanoparticles: Quantum features and effect of size”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 2228-2232, 2008.

O'Handley, R.C., Modern Magnetic Materials, *John Wiley&Sons*, inc., 25-170, 178-250, New York, 2000.

Okada, M. and Matsumoto, T., “Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications”, *Japanese Dental Science Review* 51, 85-95 2015.

Ozin, G.A., “Nanotechnology: synthesis in diminishing dimensions”, *Advanced Materials* 4, 612-649, 1992.

Panda, J. and Nath, T.K., “Investigation of junction magnetoresistance in $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{p-Si}$ heterostructure for spintronics”, *AIP Conf. Proc.* 1512, 1120-1121, 2013.

Parkin, S.S.P., Hayashi, M. and Thomas, L., “Magnetic domain-wall racetrack memory”, *Science* 320, 190-194, 2008.

Peng, C.H., Hwang, C.C., Wan, J., Tsai, J.S. and Chen, S.Y., “Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic Polyurethane(TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method”, *Materials Science and Engineering B* 117, 27-36, 2005.

Prasad S. and Gajbhiye N.S., “Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique”, *Journal of Alloys and Compounds* 265, 87-92, 1998.

Praveena, K. and Sadhana, K., “Ferromagnetic properties of Zn substituted spinel ferrites for high frequency applications”, *International Journal of Scientific and Research Publications* 5, 1-21, 2015.

Rabl, P., DeMille, D., Doyle, J.M., Lukin, M.D., Schoelkopf, R.J. and Zoller, P., “Hybrid Quantum Processors: molecular ensembles as quantum memory for solid state circuits”, *Phys. Rev. Lett.* 97,033003, 2006.

Radu, L., Caruntu, D., White, M., Wiley, J., O'Connor, C.J. and Hanson, P., “Ligand-dependent changes in the SPR of magnetic nanoparticles”, *Nanotech* 2, 279-282, 2006.

Raghasudha, M., Ravinder, D. and Veerasomaiah, P., “Characterization of nano-structured magnesium-chromium ferrites synthesized by citrate-gel auto combustion method”, *Adv. Mat. Lett.* 4(12), 910-916, 2013.

Raikher, Y.L. and Stepanov, V.I., “Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles”, *Phys. Rev. B* 50, 6250-6359, 1994.

Ramankuthy, C.G. and Sugunan, S., “Surface properties and catalytic activity of ferros spinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods”, ***Applied Catalysis A: General*** 218, 39-51, 2001.

Ramimoghadam, D., Bagheri, S. and Hamid, S.B.A., “Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles”, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials*** 368, 207-229, 2014.

Rana, S., Rawat, J. and Misra, R.D.K., “Anti-microbial active composite nanoparticles with magnetic core and photocatalytic shell: TiO₂-NiFe₂O₄ biomaterial system”, ***Acta Biomaterialia*** 1, 691-703, 2005.

Rana, S., Rawat, J., Sorrenson, M. and Misra, R.D.K., “Antimicrobial function of Nd³⁺-doped anatase titania-coated nickel ferrite composite nanoparticles: A biomaterial system”, ***Acta Biomaterialia*** 2, 421-432, 2006.

Rana, S., Gallo, A., Srivatsava, R.S. and Misra, R.D.K., “On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics”, ***Acta Biomaterialia*** 3, 233-242, 2007.

Rao, S.S., Padmanabhan, B., Elizabeth, S., Bhat, H.L. and Bhat, S.V., “Magnetic, electron magnetic resonance and optical studies of Pr_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ nanoparticles”, ***J. Phys. D: Appl. Phys.*** 41, 155011-155019, 2008.

Rashdan, S., Roselin, L.S., Selvin, R., Lemine, O.M. and Bououdina, M., “Nanoparticles for biomedical applications: current status, trends and future challenges”, ***Biomaterials and Medical Tribology*** 1-132, 2013.

Rasheeda, S., Aziza, H.S., Khan, R.A., Khan, A.M., Rahim, A., Nisar, J., Shah, S.M, Iqbal, F. and Khan, A.R., “Effect of Li-Cu doping on structural, electrical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles”, ***Ceramics International*** 42, 3666-3672, 2016.

Ravi, S., Karthikeyan, A., Nesakumari, N.A., Pugazhivadivu, K.S. and Tamilarasan, K., “Magnetoresistance in silicon based ferrite magnetic tunnel junction”, **Current Applied Physics** 14, 259-263, 2014.

Rawat, J., Rana, S., Sorensson, M.M. and Misra, R.D.K., “Anti-microbial activity of doped anatase titania coated nickel ferrite composite nanoparticles”, **Mater. Sci. Technol. London** 23, 97-102, 2007a.

Rawat, J., Rana, S., Srivatsava, R.S. and Misra, R.D.K., “Antimicrobial activity of composite nanoparticles consisting of titania photocatalytic shell and nickel ferrite magnetic core”, **Materials Science and Engineering C** 27, 540-545, 2007b.

Razzitte, A.C., Fano, W.G. and Jacobo, S.E., “Electrical Permittivity of Ni and NiZn ferrite-polymer composites”, **Physica B** 354, 228-231, 2004.

Reddy, K.M., Satyanarayana, L., Manorama, S.V. and Misra, R.D.K., “A comparative study of the gas sensing behavior of nanostructured nickel ferrite synthesized by hydrothermal and reverse micelle techniques”, **Materials Research Bulletin** 39, 1491-1498, 2004.

Rinkevich, A.B., Korolev, A.V., Samoylovich, M.I., Klescheva, S.M. and Perov, D.V., “Magnetic properties of nanocomposites based on opal matrices with embedded ferrite-spinel nanoparticles”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 399, 216-220, 2016.

Rocchiccioli-Deltcheff, C., Frank, R., Cabuil, V. and Massart, R., “Surfacted ferrofluids: interactions at the surfactant-magnetic iron oxide interface”, **Journal of Chemistry Research** 5, 126-127, 1987.

Rozenberg, E., Shames, A.I., Jung, G., Mukovskii, Ya.M., Sominski, E., Gedanken, A. and Lee, C.E., “Magnetic inhomogeneities in crystalline bulk and nanometer sized $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: ESR probing”, **Phys. Stat. Sol. (b)** 244, 4554-4557, 2007.

Sahoo, B., Devi, K.S.P., Dutta, S., Maiti, T.K., Pramanik, P. and Dhara, D., “Biocompatible mesoporous silica-coated superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for targeted drug delivery and MR imaging applications”, *Journal of Colloid and Interface Science* 431, 31-41, 2014.

Salunkhe, A.B., Khot, V.M., Phadatare, M.R., Thorat, N.D., Joshi, R.S., Yadav, H.M. and Pawar, S.H., “Low temperature combustion synthesis and magnetostructural properties of Co-Mn nanoferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 352, 91-98, 2014.

Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. and Popall M., “Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites”, *J. Mater. Chem.* 15, 3559-3592, 2005.

Sánchez, R.D., López-Quintela, M.A., Rivas, J., González-Penedo, A., García Bastida, A.J., Ramos, C.A., Zysler, R.D. and Ribeiro Guevara, S., “Magnetization and electron paramagnetic resonance of Co clusters embedded in Ag nanoparticles”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, 5643-5654, 1999.

Sankaranarayanan, V.K. and Sreekumar, C., “Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles”, *Current Applied Physics* 3, 205-208, 2003.

Sardar, D., Neogi, S.K., Bandyopadhyay, S., Satpati, B., Jain, R., Gopinath, C.S. and Bala, T., “A facile method for the synthesis of Co-coreAu-shell nanohybrid”, *New J. Chem.* 38, 4107-4114, 2014.

Säily, J. and Antti V., “Studies on Specular and Non-specular Reflectivities of Radar Absorbing Materials (RAM) at Submillimetre Wavelengths”, *Räisänen Report S* 258, 1-59, 2003.

Saito, A., Ogawa, M., Tsutsui, K., Endo, H. and Yahagi, S., “Development of electromagnetic wave absorber rubber sheet”, *Materia Japan* 38, 46-48, 1999.

Sepelak, V., Menzal, M., Bergman, I., Wiebcke, M., Krumeich, F. and Becker, K.D., “Structural and magnetic properties of nanosize mechanosynthesized nickel ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, 1616-1618, 2004.

Singhal, S., Singh, J., Barthwal, S.K. and Chandra, K., “Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)”, *Solid State Chem.* 178, 3183-3189, 2005.

Sözeri, H., Genç, F., Ünal, B., Baykal, A. and Aktaş, B., “Magnetic, electrical and microwave properties of Mn-Co substituted $\text{Ni}_x\text{Zn}_{0.8-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds* 660, 324-335, 2016.

Sun, X. -G., Gao, M., Li, C. and Wu, Y., Microwave Absorption Characteristics of Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), *InTech*, 2011.

Sunkara, B. and Misra, R.D.K., “Enhanced antibactericidal function of W^{4+} -doped titania-coated nickel ferrite composite nanoparticles: A biomaterial system”, *Acta Biomater.* 4, 273-283, 2008.

Sutradhar, S., Das, S., Roychowdhury, A., Das, D. and Chakrabarti, P.K., “Magnetic property, Mössbauer spectroscopy and microwave reflection loss of maghemite nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encapsulated in carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering B* 196, 44-52, 2015.

Shames, A.I., Rozenberg, E., Gorodetsky, G., Arsenov, A.A., Shulyatev, D.A., Mukovskii, Ya.M., Gedanken, A. and Pang, G., “Electron magnetic resonance studies of magnetic inhomogeneities in crystalline and nanosized powders of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *J. Appl. Phys.* 91, 7929-7931, 2002.

Shenhui, J. Ding, D. and Quanxing, J., “Measurement of electromagnetic properties of materials using transmission / reflection method in coaxial line”, ***Asia-Pacific Conference on Environmental Electromagnetics CEEM***, Nov. 4-7, 590-595, 2003.

Shenoy, S.D., Joy, P.A. and Anantharaman, M.R., “Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite”, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials*** 269, 217-226, 2004.

Shi Y., Ding J., Liu X. and Wang J., “NiFe₂O₄ ultrafine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying”, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials*** 205, 249-254, 1999.

Shim H., Lee S., Park J.H., Han S.J., Jeong Y.H. and Cho Y.W., “Coexistence of ferrimagnetic and antiferromagnetic ordering in Fe-inverted zinc ferrite investigated by NMR”, ***Physical Review B*** 73, 064404, 2006.

Shimba, K., Furuta, K., Morimoto, N., Tezuka, N. and Sugimoto, S., “Microwave absorption properties of polymer modified Ni-Zn ferrite nanoparticles”, ***Materials Transactions*** 52, 740-745, 2011.

Shimba, K., Tezuka, N. and Sugimoto, S., “Magnetic and microwave absorption properties of polymer composites with amorphous Fe-B/Ni-Zn ferrite nanoparticles”, ***Materials Science and Engineering B*** 177, 251-256, 2012.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R., Principles of Instrumental Analysis, 6th Ed. Thomson, Belmont, California, 2007.

Steane, A., “Quantum computing”, ***Rep. Prog. Phys.*** 61, 117-173, 1998.

Tanasoiu, C., “Preparation and magnetic properties of high coercivity strontium ferrite micropowders obtained by extended wet milling”, ***Magnetics, IEEE Transactions*** 12, 980-982, 1976.

Tartaj, P., Morales, M. P., Veintimillas-Verdaguer, S., Gonzalez-Carreno, T. and Serna, C., “The preparation of magnetic nanoparticles for application in biomedicine”, **Journal of Applied Physics** 36, 182-197, 2003.

Tekerek, A.Ş., LaMn₂Si₂ alaşımasının nanoparçacıkların manyetik ve yapısal özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 35, 2007.

Tombácz, E., Turcu, R., Socoliuc, V. and Vékás, L., “Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems”, **Biochemical and Biophysical Research Communications** 468, 442-453, 2015.

Thiele, S., Balestro, F., Ballou, R., Klyatskaya, S., Ruben, M. and Wernsdorfer, W., “Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets”, **Science** 344, 1135-1138, 2014.

Tribollet, J., “Hybrid paramagnetic-ferromagnetic quantum computer design based on electron spin arrays and a ferromagnetic nanostripe”, **Eur. Phys. J. B** 87, 183, 2014.

Tsay, C.-Y., Lin, Y.-H. and Jen, S.-U., “Magnetic, magnetostrictive, and AC impedance properties of manganese substituted cobalt ferrites”, **Ceram. Int.** 41,5531-5536, 2015.

Tsuji, M., Kodama, T., Yoshida, T., Kitayama, Y. and Tamaura, Y., “Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni(II) ferrite catalyst”, **Journal of Catalysis** 164, 315321, 1996.

Umut, E., Magnetik nanoparçacıkların magnetiközellikleri ve spin dinamiği, Doktora Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 112-113, 2012.

Upadhyay, C., Verma, H.C. and Anand, S., “Cation distribution in nanosized Ni-Zn ferrites”, **Journal of Applied Physics** 95, 5746-5751, 2004.

Venkatasubramanian, R., Srivastava, R.S. and Misra, R.D.K., “Comparative study of antimicrobial and photocatalytic activity in titania encapsulated composite nanoparticles with different dopants”, *Materials Science and Technology-London* 24, 589-595, 2008.

Verma, R.G. Mendiratta,, Goel, T.C. and Dube, D.C., “Microwave studies on strontium ferrite based absorbers”, *J. Electroceramics* 8, 203-208, 2002.

Verma, A., Saxena, A.K. and Dube, D.C., “Microwave permittivity and permeability of ferrite-polymer thick films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 263, 228-234, 2003.

Vrijen, R., Yablonovitch, E., Wang, K., Jiang, H.W., Balandin, A., Roychowdhury, V. and DiVincenzo, T.M.D., “Electron-spin-resonance transistors for quantum computing in silicon-germanium heterostructures”, *Phys. Rev. A* 62, 012306, 2000.

Wang, Z.L., Liu, Y. and Zhang, Z., Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, Materials Systems and Applications I, vol. III, Kluwer Academic, **Plenum Publishers**, USA, 2003.

Wang, J., Chen, Q.W., Zeng, C. and Hou, B.Y., “Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe₃O₄ nanowires”, *Advanced Materials* 16, 137-140, 2004.

Warren, W. S., “The usefulness of NMR quantum computing”, *Science* 277, 1688-1690, 1997.

Weiss, P., “La variation du ferromagnetisme avec la temperature”, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences* 143, 1136-1139, 1906.

Wertz, J.E. and Bolton, J.R., Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, **Mc-Graw-Hill**, New York, 1973.

Wesenberg, J.H., Ardavan, A., Briggs, G.A.D., Morton, J.J.L., Schoelkopf, R.J., Schuster, D.I. and Mølmer, K., “Quantum computing with an electron spin ensemble”, *Phys. Rev. Lett.* 103, 070502, 2009.

Wohlfarth, E.P., Handbook of Magnetic Materials, Volume 3, *North-Holland Publishing Company*, 1982.

Xie, J.L., Han, M., Chen, L., Kuang, R. and Deng, L., “Microwave absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 314, 37-42, 2007.

Yadav, R.S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoníčková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M. and Enev, V., “Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378, 190-199, 2015.

Yadav, R.S., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Wasserbauer, J., Hajdúchová, M., Enev, V., Kuřitka, I. and Kožáková, Z., “Impact of Nd^{3+} in CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles on cation distribution, structural and magnetic properties”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 399, 109-117, 2016.

Yang, J.M., Tsuo, W.J. and Yon, F.S., “Preparation of ultrafine nickel ferrite powders using mixed Ni and Fe tartrates”, *Journal of Solid State Chemistry* 145, 50-57, 1999.

Yalçın, O., İnorganik spin-peierls (CuGeO_3) sistemlerde ESR tekniği ile faz geçişi incelenmesi, Doktora Tezi, *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, s. 52, 2004.

Yalçın, O., Erdem, R. and Demir, Z., “Magnetic Properties and Size Effects of Spin-1/2 and Spin-1 Models of Core-Surface Nanoparticles in Different Type Lattices”, *Smart Nanoparticles Technology* 541-560, 2012.

Yalçın, O., Bayrakdar, H. and Özüm, S., “Spin-flop transition, magnetic and microwave absorption properties of α -Fe₂O₄ spinel type ferrite nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 343, 157-162, 2013.

Yeh, Y.C., Huang, C.W. and Lue, J.T., “Electrical resistivity due to electron scattering with magnetic domain walls and magnetic properties of Ni-Fe alloy thin films”, *Applied Surface Science* 254, 3420-3424, 2008.

Yoshida, S., Sato, M., Sugawara, E. and Shimada, Y., “Permeability and electromagnetic-interference characteristics of Fe-Si-Al alloy flakes-polymer composite”, *Journal of Applied Physics* 85, 4636, 1999.

Yung-Young, K., Wang-Sup, K. and Sung-Yong, H., “A study on the behavior of laminated electromagnetic wave absorber”, *IEEE Trans. Mag.* 29, 2134, 1993.

Zabetakis, D., Dinderman, M. and Schoen, P., “Metal-coated cellulose fibers for use in composites applicable to microwave technology”, *Adv. Mater.* 17, 734, 2005.

Zhang, J. and Misra, R.D.K., “Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer: Core-shell nanoparticle carrier and drug release response”, *Acta Biomaterialia* 3, 838-850, 2007.

Zhang, J., Srivatsava, R.S. and Misra, R.D.K., “Core-shell magnetite nanoparticles surface encapsulated with smart stimuli-responsive polymer: Synthesis, characterization, and LCST of viable drug-targeting delivery system”, *Langmuir* 23, 6342-6351, 2007.

Zhou, Z.H., Xue, J.M., Wang, J., Chan, H.S.O., Yu, T. and Shen, Z.X., “NiFe₂O₄ nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation”, *Journal of Applied Physics* 91, 6015-6020, 2002.

ÖZ GEÇMİŞ

Songül Özüm 1984 yılında Çorum'un Alaca ilçesinde doğdu. 2003 yılında kazandığı Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2008 yılında tam zamanlı olarak bitirdi. 2008 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini 2010 yılında tamamladı. 2012 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora programına başladı. Manyetik nanoparçacık sistemlerin üretilmesi manyetik ve mikrodalga analiz işlemleri üzerine çalışmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası makale üretildi.

Bayrakdar, H., Yalçın, O., Cengiz, U., Özüm, S., Anigi, E. and Topel, O., “Comparison effects and electron spin resonance studies of α -Fe₂O₄ spinel type ferrite nanoparticles”, ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*** 132, 160-164, 2014.

