



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sr^{2+} VE Pb^{2+} KATKILANDIRILMIŞ $BaFe_{12}O_{19}$
HEKZAFERRİTLERİN MANYETO OPTİK ÖZELLİKLERİ

Serhat YOKUŞ

Kimya Anabilim Dalı

Kapatılan Fatih Üniversitesinden Aktarılan Yüksek Lisans Öğrencisi

DANIŞMAN
Prof. Dr. Abdulhadi BAYKAL

Mart, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 06/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi:




Prof.Dr. Aydın TAYMAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



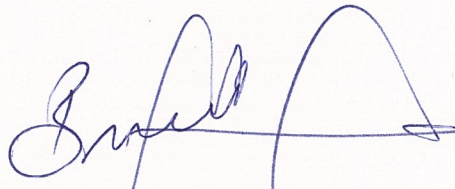
Prof.Dr. İrfan KIZILCIKLI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Yasemin KURT
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard.Doç.Dr. Tuba GURKAYNAK ALTINÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Bahattin YALÇIN
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarımın her aşamasında benden bilgi, tecrübe, anlayışını ve sabrını hiç esirgemeyen, her türlü konuda bana yardımcı olan ve yol gösteren, değerli hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Abdülhadi BAYKAL'a,

Bu tez çalışmasındaki Manyetizma ve Mössbauer analizleri ile optik ölçümlerde bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım, Doç. Dr. Hüseyin SÖZERİ (TÜBİTAK MAM), Doç. Dr. Hakan GÜNGÜNEŞ (Hitit Üniversitesi), Prof. Dr. Sadık GÜNER'e (KHK ile kapatılan Fatih Üniversitesi, Fizik bölümü öğretim üyesi).

Yüksek lisans dönemimde her an yanımda olan, maddi manevi her anlamda bana yardımcı ve destek olan çalışma arkadaşlarım, Md AMİR ve İsmail AUWAL'a, tez çalışmam sırasında bana sabırla yardım eden, benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, destek olan değerli Araş. Gör. Umran KURTAN'a,

Rietveld faz analizlerinde yardımını esirgemeyen Dr. Murat SERTKOL'a (İTÜ Fizik bölümü) ,

Ve son olarak tüm ömrüm boyunca ve bu çalışma sırasında bana destek olan, bugün bulunduğum yere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan kıymetli eşim Filiz KAHRAMAN YOKUŞ'a, abim Ferhat YOKUŞ'a ve canım yavrularım Neyir Naz ve Doğa Nil'e ,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart 2017

Serhat YOKUŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoyapılar.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. Ferritler.....	5
2.2. Spinel Ferritler.....	5
2.3. Hekzaferitler ve Kristal yapıları.....	7
2.4. Hekzaferitlerin DC elektriksel ve dielektrik özellikleri.....	16
2.5. Metal katkılandırılmış Hekzaferitler.....	16
2.6. Hekzaferitlerin önemi ve uygulama alanları.....	18
2.7. Hekzaferit Sentez Yöntemleri.....	20
2.7.1. Serampik Metodu	20
2.7.2. Birlikte Çöktürme (Coprecipitation) Metodu.....	20
2.7.3. Salt-melt method.....	21
2.7.4. Sol-gel auto yakma.....	21
2.7.5. Sitrata sentez metodu.....	22
2.7.6. Hidrotermal metod.....	23
2.7.7. Yakma metodu (Combustion)	23
2.7.8. Yüksek miktarda hekzaferit üretimi.....	23
2.7.9. Çalışmanın Amacı.....	24
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25

3.1. Kimyasal malzemeler	25
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	25
3.2.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	25
3.2.2. X-Işını Difraksiyon (XRD)	25
3.2.3. Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)	25
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	26
3.2.5. Mössbauer Spektroskopisi.....	26
3.2.6. Diffuse Reflectance UV-VIS Spektroskopisi.....	26
3.3 Sentez	26
3.3.1. Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ nanoparçacık sentezi.....	26
3.3.2. Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ nanoparçacık sentezi.....	26
3.3.3. Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ nanoparçacık sentezi.....	26
4. BULGULAR.....	28
4.1 Ürünlerin Yapısal Analizler(XRD).....	28
4.2. FT-IR Analizleri	30
4.3. Morfolojik Araştırma/SEM Analizleri.....	31
4.4. VSM Analizleri.....	33
4.5. Mössbauer Analizleri	38
4.6. Optik Analizleri	41
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Yapısal elementlerinin büyüklüğüne göre nanokristal malzemeler	2
Şekil 1.2: Farklı morfolojiye sahip, Au nanoparçacıkları	3
Şekil 1.3: Nanoteknolojinin uygulama alanları	4
Şekil 2.1: Spinel ferritlerin yapısı	6
Şekil 2.2: Scopus veritabanına göre, 1959 -2011 yılları arasında Hekzaferritlerle ilgili makale sayısı	7
Şekil 2.3: Scopus veri tabanına göre, farklı uygulama alanlarında hekzaferritlerle ilgili yapılan makale sayısı.....	8
Şekil 2.4: Hekzaferritlerin Kristal yapısı	9
Şekil 2.5: Hekzaferritlerde, S blok (Fe_6O_8): (a) Üstteki Oksijen R ($BaFe_6O_{11}$) katmanının tepeden görüntüsü, (b) alandaki 2 S blok katmanı (Oksijen iyonları ve metal iyonları ile beraber)	9
Şekil 2.6: BaM de R-blok yapısı ($BaFe_6O_{11}$) (interstitial bölgedeki metal İyonları ile beraber)	10
Şekil 2.7: Çeşitli Hekzaferrit kompozisyonlarını gösteren, Fe_2O_3 -BaO-MeO'ün faz faz diagramı	11
Şekil 2.8: Hekzaferritlerin SEM fotoğrafı (scale bar = 1 microns (0.0001 cm).....	12
Şekil 2.9: a)W tipi hekzaferritlerin kesit görüntüsü (Oklar yapıdaki manyetik momentlerin yönünü göstermektedir), b) W tipi yapıya genel bir bakış açısı, c) Örnek olarak $SrZnCoW$ bileşiğinin W tipi hekzaferrit yapısı (Me 1-7 polihedral, $SrZnCoW$ yapısındaki 7 farklı polihedral yapıyı göstermektedir), d) W tipi hekzaferrit yapısının 3 boyutlu gösterimi	14
Şekil 2.10: Hekzaferritlerin önemli kullanım alanları	19
Şekil 2.11: $SrBi_xLa_xFe_{12-2x}O_{19}$ hekzaferrit'in Sol-gel auto yakma yöntemi ile sentezi.....	22
Şekil 3.1: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin sol-gel auto yakma yöntemi ile sentezi.....	27
Şekil 4.1: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, Rietveld programı ile faz analizi yapılmış XRD toz desenleri.....	29
Şekil 4.2: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin FT-IR spektrumları.....	31

Şekil 4.3: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	32
Şekil 4.4: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin oda sıcaklığı M-H eğrileri.....	33
Şekil 4.5: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, manyetizasyon - $1/H^2$ grafiği.....	34
Şekil 4.6: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin oda sıcaklığı Mössbauer spektrumları.....	39
Şekil 4.7: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, yüzde dağılıma yansıtma spektrumları (Diffuse Reflectance, DR%).....	42
Şekil 4.8: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ and $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritler için çizilen, $[F(R)h\nu]^2$ karşılık foton enerji ($h\nu$) grafikleri.	43

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bazı Ferritlerin Spinel Yapıları	6
Tablo 2.2: Hekzaferrit tipleri R; Sr, Ba, Pb – Me; Fe ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺² vb.)	10
Tablo 2.3: M tipi hekzaferritlerin kimyasal ve fiziksel parametreleri (d=yoğunluk, g/cm ³ ; T _m = erime noktası, K; a ve c birim hücre parametreleri; Å, V= birim hücre hacmi, Å ³ , T _c = Curie sıcaklığı, K;	13
Tablo 4.1: Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ , Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ ve Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ hekzaferritlerin, Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan, birim hücre parametreleri, c/a oranları ve kristal boyutları.....	30
Tablo 4.2: Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ , Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ ve Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ hekzaferritlerin moleküler ağırlıkları ve hesaplanan manyetik özellikleri.....	35
Tablo 4.3: Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ , Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ ve Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ hekzaferritlerin, B, Keff, H _c , H _a ve N değerleri.....	37
Tablo 4.4: Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ , Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉ ve Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉ hekzaferritler için Mössbauer parametreleri.....	40

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
BaM	: Baryum Hekzaferrit
SrM	: Stronsiyum Hekzaferrit
PbM	: Kurşun Hekzaferrit
CaM	: Kalsiyum Hekzaferrit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
XRD	: X ışınları Kırınımı Difraktometresi
VSM	: Titreşimli Ürün Manyetometresi
DRS	: Geri Yansımali UV Spektroskopisi
kOe	: Kiloörsted
K	: Kelvin

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sr²⁺ VE Pb²⁺ KATKILANDIRILMIŞ BaFe₁₂O₁₉ HEKZAFERRİTLERİN MANYETO OPTİK ÖZELLİKLERİ

Serhat YOKUŞ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Abdulhadi BAYKAL

Bu yüksek lisans çalışmasında, Baryum hekzaferrit (BaM, BaFe₁₂O₁₉)'e, bimetalik (Sr²⁺ ve Pb²⁺) katkılamının, BaM nin kristal yapısına etkisi ve manyeto-optik özelliğindeki değişimin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ ve Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe₁₂O₁₉ hekzaferritler, sol-jel otomatik yanma metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Ürünlerin XRD (X-ışını toz kırınımı) toz kırınım desenleri, ikinci faz oluşumu olmaksızın, istenilen kimyasal formüllerde hekzaferritlerin başarı ile sentezlendiğini ispat etmiştir. Üç ürünün faz analizi, Rietveld analiz yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Ürünlerin kristalit boyut aralığı, Scherrer denklemi kullanılarak, 37 - 41 nm olarak hesaplandı. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi, ürünlerin altıgen morfolojisini ve 200-400 nm tane boyutunu ortaya koymuştur. Manyetik histerezis (σ-H) eğrilerine bakıldığında, ürünlerin hepsinin ferromanyetik olduğu kolayca anlaşılmaktadır. Özellikle, Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ ve

$Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler, uygun manyetik özelliklere (doğunluk manyetizmaları 42.58 ve 38.55 emu/g, koersiv alan 1950 ve 2978 Oe, Squareness oranı (SQR) 0.447 ve 0.454) sahip olduklarından dolayı, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt uygulamaları ve kalıcı mıknatıs üretimi için ideal malzemelerdir. Etkili kristal anizotropi sabitleri (Effective crystalline anisotropy constants (K_{eff})) 3.18×10^5 - 3.54×10^5 Erg/g arasındadır. Gözlemlenen 17000 Oe Ha (anizotropi alanı, (anisotropy field)) ürünlerin sert mıknatıs olduğunu ortaya koymaktadır. Ürünlerin, Eg (doğrudan optik enerji band aralığı, (direct optical energy band gap)) belirlemek için Tauc çizimleri yapılmış ve Eg değerleri sırasıyla $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler için sırasıyla 1.46, 1.51, 1.69 eV olarak hesaplanmıştır.

Mart 2017, 69 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nanoyapılı materyaller; Sol-jel otomatik yanma; Hekzaferitler; hyperfine etkileşimleri; Manyeto – optik özellikler.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

MAGNETO – OPTICAL PROPERTIES OF Sr²⁺ and Pb²⁺ SUBSTITUTED BaFe₁₂O₁₉ HEXAFERRITES

Serhat YOKUŞ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Abdulhadi BAYKAL

In this master thesis, the effect of bimetallic substitution (Sr²⁺ and Pb²⁺) on the structural and magneto-optic properties of Barium hexaferrite (BaM, BaFe₁₂O₁₉) was studied. For this purpose, Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ and Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe₁₂O₁₉ hexaferrites were synthesized via sol-gel auto combustion route. XRD (X-ray powder diffraction) powder patterns of the products confirmed the formation of M-type hexaferrites without any secondary phase. Phase analysis of all three products were done by Rietveld analysis. The crystallite sizes of the products were calculated as 37 to 41 nm by Scherrer equation. SEM (Scanning electron microscopy) analyses revealed the hexagonal morphology and 200-400 nm grain size of the products. The magnetic hysteresis (σ-H) curves exhibit the ferromagnetic features for all hexaferrites. Especially, Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ and Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ hexaferrites

have suitable magnetic characteristics (saturation magnetizations as 42.58 and 38.55 emu/g, coercive fields as 1950 and 2978 Oe, larger squareness ratios (SQR) as 0.447 and 0.454, respectively) for high density magnetic recording applications and permanent magnet fabrication. Effective crystalline anisotropy constants (K_{eff}) are between 3.18×10^5 - 3.54×10^5 Erg/g. The observed 17000 Oe H_a (anisotropy field) reveal that products are hard magnet. Tauc plots were plotted to determine the E_g (direct optical energy band gap) of the samples. The E_g values are 1.46, 1.51, 1.69 eV belonging to $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, and $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hexaferrites respectively.

March 2017, 69 pages.

Keywords: Nanostructured materials; sol-gel auto combustion; hexaferrites; hyperfine interactions; magneto-optical properties.

1. GİRİŞ

1.1. NANOYAPILAR

Nanobilim ve nanoteknoloji son yıllarda yaygın bir terim haline geldi. Günümüzde özet olarak, maddenin nanoboyutlardaki özelliklerini kontrol eden ve yeni prototiplerin üretilmesine imkân sağlayan teknolojiye **nanoteknoloji** adı verilir [1]. Nanoteknoloji, dünya çapında kamu tarafından finanse edilen ve katlanarak büyümekte ve gelişmekte olan bir disiplindir. Geleneksel imalat ve işleme materyallerini dönüştürme potansiyeline sahiptir ve böylece inanılmaz özelliklere sahip yeni değerli ürünlerin üretilmesini sağlar. Nanoteknolojinin fikri hali hazırda kullanılmakta ve gelecekte daha umut verici üstün özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesine imkan sağlayacağına kesin gözüyle bakılmaktadır [2].

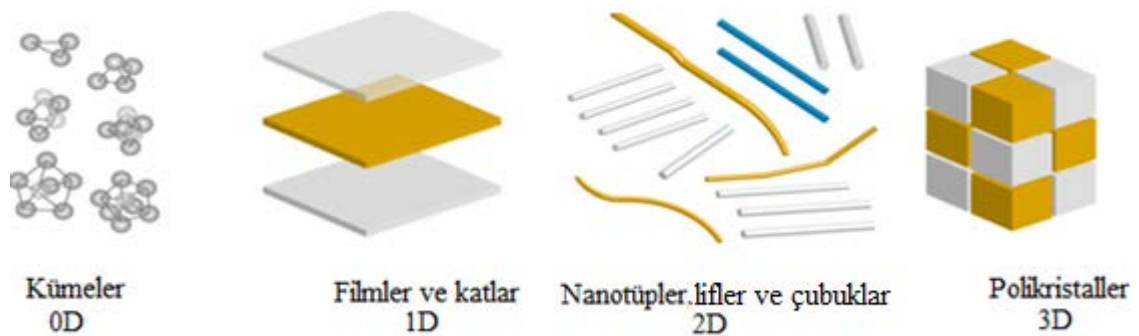
Yığın (bulk) halindeki göre, maddenin nanoboyutta olduğu zaman sahip olduğu yeni özellikleri kuantum boyut etkisi denilen bir temel olgu ile ilgilidir. Yani malzemelerin birçok fiziksel özelliğini belirleyen ve elektronik yapılarında temel rol oynayan elektronların, dalga özelliği taşıması ve bu dalgaların dalga boylarının nano boyuttaki malzemelerin geometrik boyutları ile kıyaslanabilir hale gelmesi, nano parçacığın özelliğinin değişimine neden olmaktadır. Buna ek olarak parçacıklar küçüldükçe bağlanma enerjileri farklı olan yüzeydeki atom sayılarının içerideki parçacık sayısına oranının giderek artması herhangi bir fiziksel parametre açısından parçacığı oluşturan atomlar üzerinden yapılan ortalamaların da değişimine neden olmaktadır. Bu durum parçacığın boyutları istenen oranda değiştirilerek, parçacığın herhangi bir fiziksel özelliğini karakterize eden parametreyi kontrol etme ve böylece kullanım açısından büyük esneklik kazanmamızı sağlamaktadır [3].

En yaygın kabul gören **nanobilim** tanımı, 1-100 nm uzunluk skalasında atomların, moleküllerin ve nesnelerin incelenmesidir. Nanopartiküller tipik olarak sadece birkaç yüz atomdan meydana gelirler. Nano boyuta getirilen maddelerin mekanik, elektriksel, optik ve manyetik gibi özellikleri değişir. Örneğin, nano ve bulk manyetit (Fe₃O₄) kristal yapısı aynıdır, ancak yarıçapa göre hücre hacmi artışı (kafes parametre artışı)

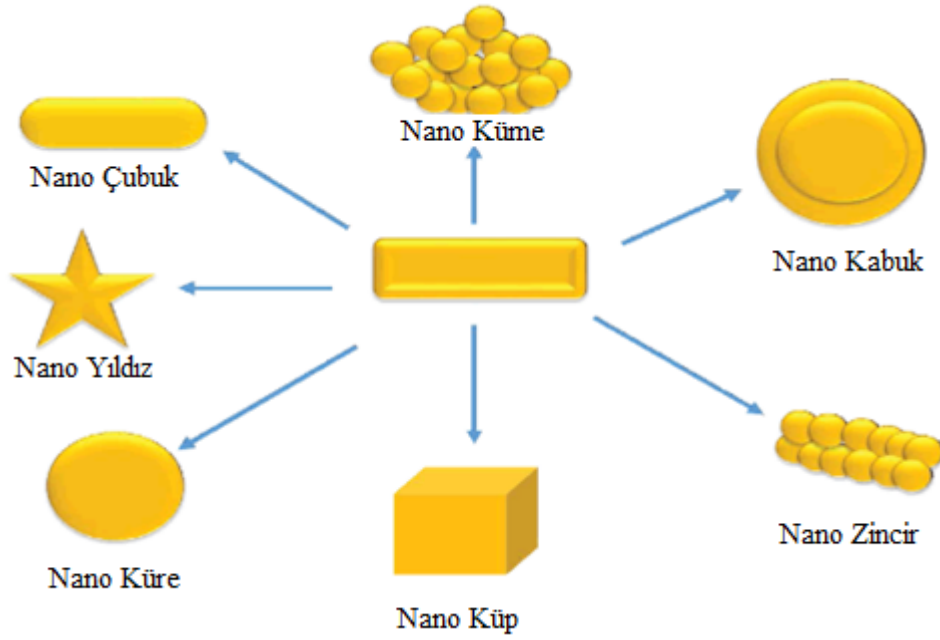
nanometreye düştüğünde, bu Laplace basıncını arttırarak parçacık üzerindeki dış basıncı düşürür, daha düşük dış basıncın parçacık şişmesi ile sonuçlanması sonucu birim hücre genişlemesine neden olur [4,5]. Öte yandan, nanoteknoloji, boyut temelli kavramı, 1-200 nm boyut aralığında maddenin anlaşılması ve manipüle edilmesine genişletir ve nanomalzemeler ve aygıtların teknolojisini içerir. Nanobilim ve Nanoteknoloji; kimya, fizik, biyoloji bilimleri, tıp, elektrik ve makine mühendisliği arasındaki sınırları kesen, disiplinlerarası bir alandır.

Nanoparçacıkların, büyük yüzey alanı/hacim oranına sahip olmaları, aynı materyalin bulk (yığın) haline göre önemli avantajlarından biridir. Çünkü nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerine yüzey atomları hakimdir. Sıradan dökme malzemelerin (bulk materials) ince dağılmasıyla yeni özelliklere sahip malzemeler oluşur ki; inert malzemeler katalizör haline gelir, izolatörler iletkenleşir veya kararlı malzemeler yanabilir hale gelir. Örneğin, inert Au malzemesinin büyüklüğü nano boyuta getirildiğinde, çok iyi katalizör özelliğine sahip olabilmektedir [6].

Düzenli olarak atomların (veya iyonların) parçacık düzenine sahip nanomalzemeler **nanokristal** olarak adlandırılır. Nanomalzemeleri, sıfır boyutlu (Ör. Clusters), bir boyutlu (Ör. Yüzeyle film (surface film)), iki boyutlu (Örn. Lifler (Fibers)) veya üç boyutlu (Ör. Parçacık (particle)) olarak sınıflandırabiliriz. Tek, kaynaşmış, bir araya toplanmış küresel, boru şekilli ve düzensiz şekillerde mevcut olabilirler. Nanomalzemelerin yaygın türleri nanotüpler, kuantum noktaları, grafen, dendrimerler ve fullerenlerdir (**Şekil 1.1.**). Nanoteknoloji sayesinde bir malzemenin kimyasal kompozisyonu aynı olmak kaydıyla, farklı morfolojiye ve kimyasal-fiziksel özelliklere sahip olabilir (**Şekil 1.2.**).

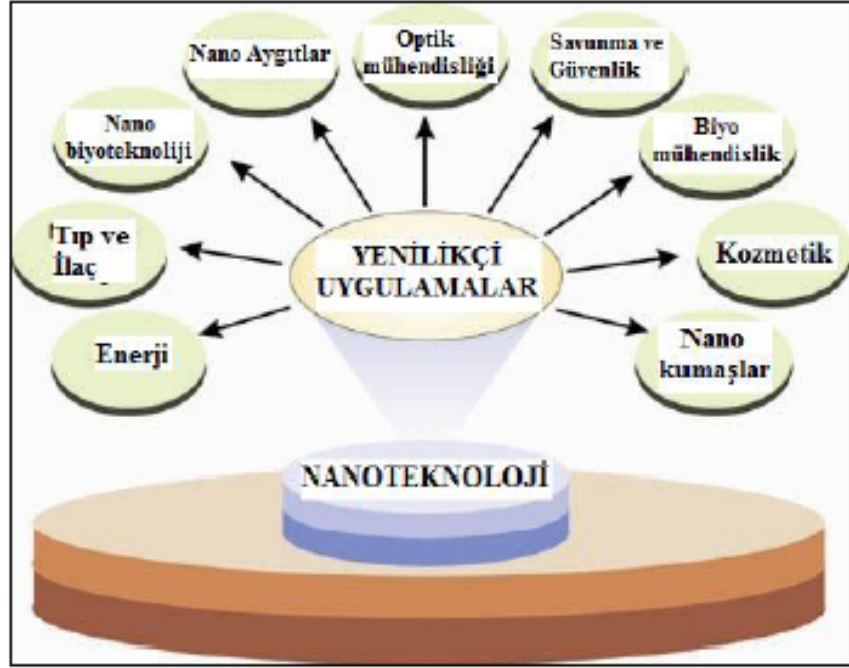


Şekil 1.1: Yapısal elementlerinin büyüklüğüne göre nanokristal malzemeler [7].



Şekil 1.2: Farklı morfolojiye sahip, Au nanoparçacıkları [5]

Nanoteknolojinin ne kadar önemli bir buluş olduğu anlaşıldıkça kullanım alanları da genişlemektedir (**Şekil 1.3.**). Birçok farklı sektörde uygulama alanı bulmaktadır. Malzeme ve imalat sektöründe; malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvensiyonel metodlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkân sağlayacaktır.



Şekil 1.3: Nanoteknolojinin uygulama alanları [8]

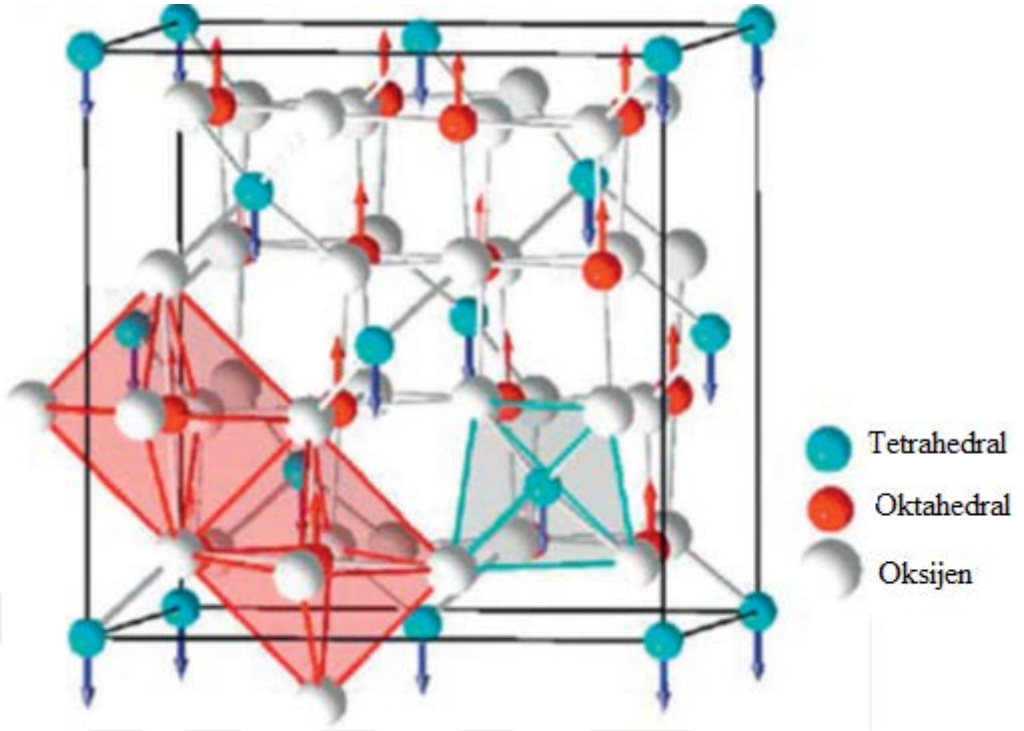
2. GENEL KISIMLAR

2.1. FERRİTLER

Bir ferritin kristal yapısı, pozitif yüklü metal iyonlarının (Fe^{3+} , Me^{2+}) ve negatif yüklü iki değerlikli oksijen iyonlarının (O^{2-}) birbirine kenetlenme ağı olarak kabul edilebilir. Ferrit yapısı, spinel, garnet veya hekzaferritlerde sıkı istiflenmiş olan oksijen anyonları mevcuttur. Metalik katyonlar, manyetik ve non manyetik ve tipik olarak iki değerlikli ve üç değerliklidir ve sıkı istiflenmiş oksijen örgüsünün boşluklarına oturarak, hepsini doldurur. Kristal yapıdaki iyonların dizilişleri, manyetik etkileşimleri ve dolayısıyla manyetik özellikleri belirlemede en önemli rolü oynamaktadır. Farklı kristal tiplerine göre ferritler, spinel, garnet, magnetoplumbit veya hekzaferrit ve ortoferrit olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Kübik ferritler arasında garnetler ve spineller bulunurken, hekzaferritler çeşitli yapı tiplerinde olabilirler [9-14].

2.2. SPİNEL FERRİTLER

Spinel yapı olarak adlandırılan mineral spinel ($MgAl_2O_4$) ile aynı yapıda bir çeşit kristal yapısı vardır. Mineral spinel ile benzer şekilde, spinel genel formülü $MeFe_2O_4$ olup burada Me , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} gibi çift değerli metal iyonu veya daha sıklıkla bunların kombinasyonlarıdır. Spinel örgüdeki birim hücre, 32 oksijen iyonundan oluşur. Oksijen iyonlarının katmanları arasında, metal iyonlarını barındırabilecek boşluklar vardır. Bu boşlukların hepsi aynı değildir; A (tetrahedral) boşluklar ve B (oktahedral) boşluklardan oluşurlar. Birim hücre, sekiz formül birimi $MeFe_2O_4$ içerir. Tam bir birim hücrede 8'inin iki değerlikli metal iyonları tarafından işgal edildiği 64 Å boşlukları ve 16'sı trivalent metal iyonları tarafından işgal edilen 32 B boşlukları bulunur (**Şekil 2.1.**) [9,11]. **Tablo 2.1.**'de spinel ferrit çeşitleri özetlenmiştir.



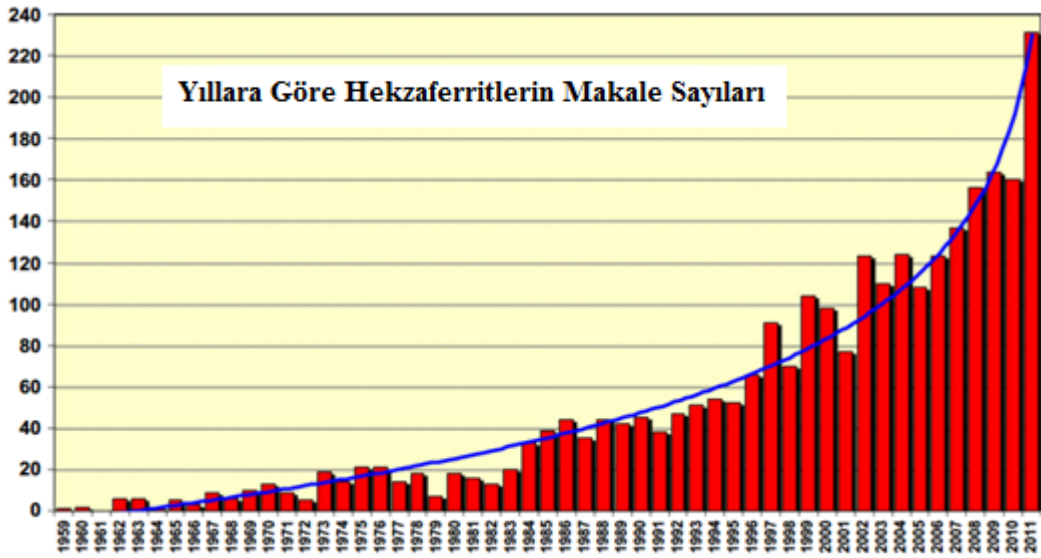
Şekil 2.1: Spinel ferritlerin yapısı [15].

Tablo 2.1: Bazı Ferritlerin Spinel Yapıları [16]

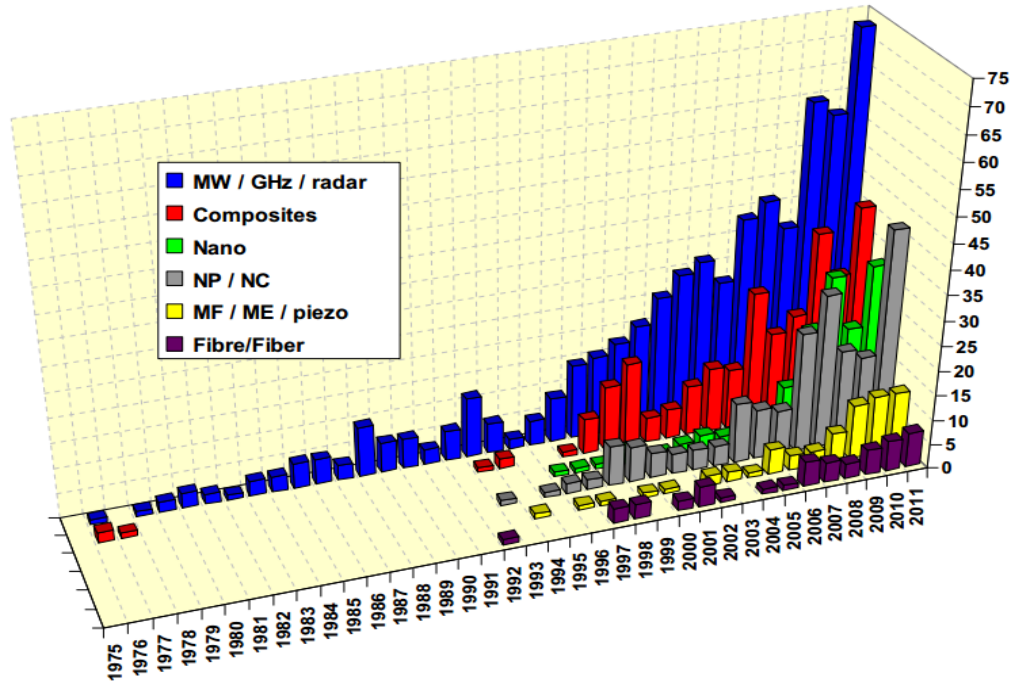
Ferrit Formülü	Birim Hücredeki Ortalama İyon Sayısı		Ferrit Yapısı
	A Bölgesi	B Bölgesi	
FeFe_2O_4	8Fe^{3+}	$8\text{Fe}^{3+}, 8\text{Fe}^{2+}$	Ters Spinel
CoFe_2O_4	8Fe^{3+}	$8\text{Fe}^{3+}, 8\text{Co}^{2+}$	Ters Spinel
MnFe_2O_4	8Fe^{3+}	$8\text{Fe}^{3+}, 8\text{Mn}^{2+}$	%80 Normal Spinel (Karışık Spinel)
ZnFe_2O_4	8Zn^{2+}	16Fe^{3+}	Normal Spinel
NiFe_2O_4	8Fe^{3+}	$8\text{Fe}^{3+}, 8\text{Ni}^{2+}$	%80 Ters Spinel (Karışık Spinel)

2.3. HEKZAFERRİTLER VE KRİSTAL YAPILARI

1930'lu yıllarda, Yogo-ro Katove-Takeshi Takei tarafından sentezlendikten sonra, kendine has özellikleri ilk olarak keşfedildiğinden beri hekzaferrit bileşiklerinin önemi her geçen gün artmaktadır. Hekzaferritler magnetoplumbit ferritler olarak da isimlendirilirler [17,18]. Çok fonksiyonel malzemeler olmalarından dolayı, yılda yaklaşık olarak 300.000 kg civarında üretilmektedirler ki, bu rakam bir yılda tüm dünyada üretilen toplam manyetik malzemelerin yaklaşık olarak %60'ını oluşturmaktadır [19]. Hekzaferrit malzemelere olan ihtiyaç her geçen yıl artarak devam etmektedir. Aşağıda verilen **Şekil 2.2.**'de, ilk üretilmeye başlanıldığı 1952 yılından, 2011 yılına kadar, hekzaferrit malzemeler hakkında yayınlanmış makale sayısındaki artışı gözler önüne sermektedir. Manyetik kayıt ve veri depolama malzemeleri ve MW özelliklerinin sürekli bir farkındalığı gibi kullanım alanlarına ek olarak, MW / GHz elektronik bileşenleri ve EM soğurucular (RAM) ve Kompozit malzemeler gibi yeni ve teknolojik kullanım alanlarının olmasından dolayı, bu malzemelerin uygulama alanlarını daha da arttırmıştır (**Şekil 2.2.**). **Şekil 2.3.**'den de anlaşılacağı üzere, hekzaferritlerin son yıllarda en çok kullanıldıkları alan Radar teknolojisi olup, bu alanda Mikrodalga absorblayıcı malzeme olarak kullanılmaktadırlar [20, 21].

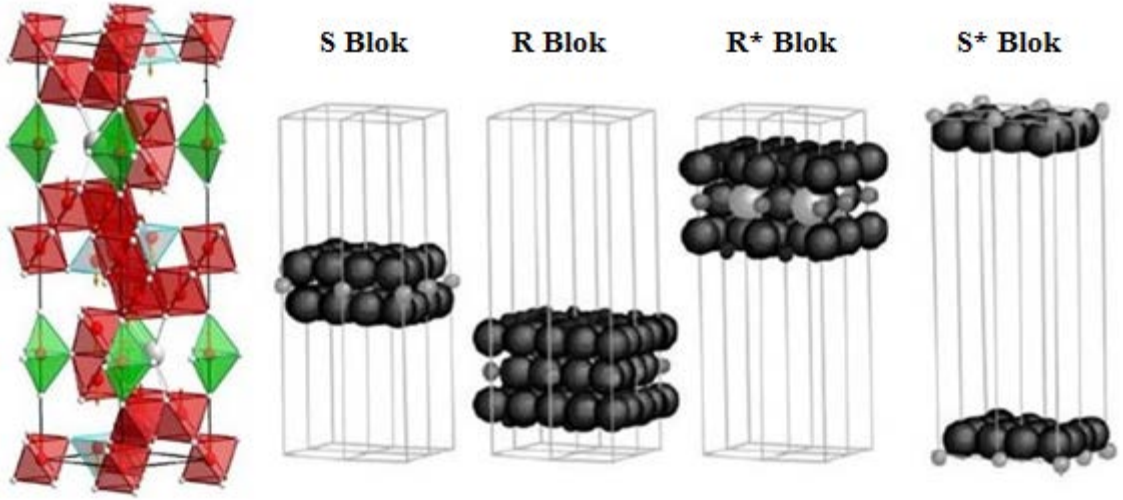


Şekil 2.2: Scopus veri tabanına göre, 1959 -2011 yılları arasında hekzaferritlerle ilgili makale sayısı [18].

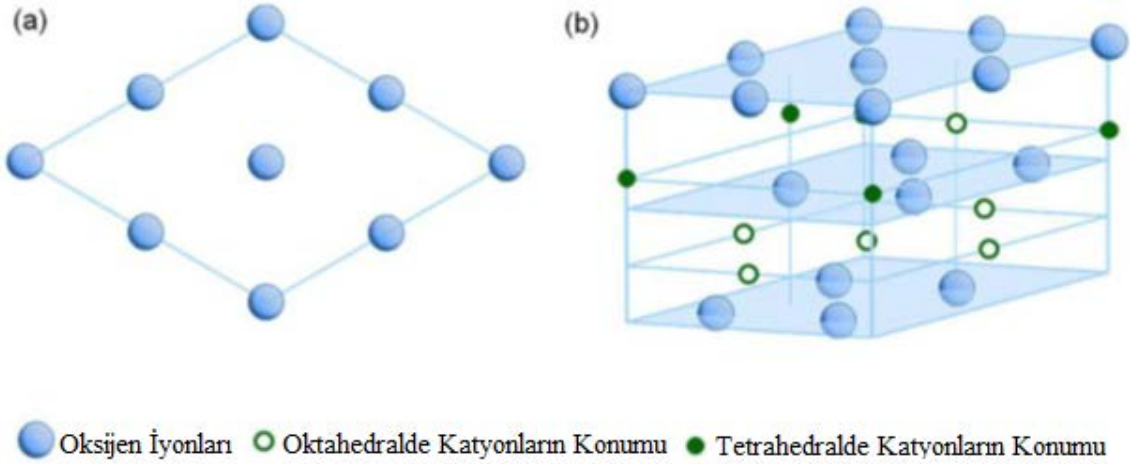


Şekil 2.3: Scopus veri tabanına göre, farklı uygulama alanlarında hekzaferitlerle ilgili yapılan makale sayısı [18].

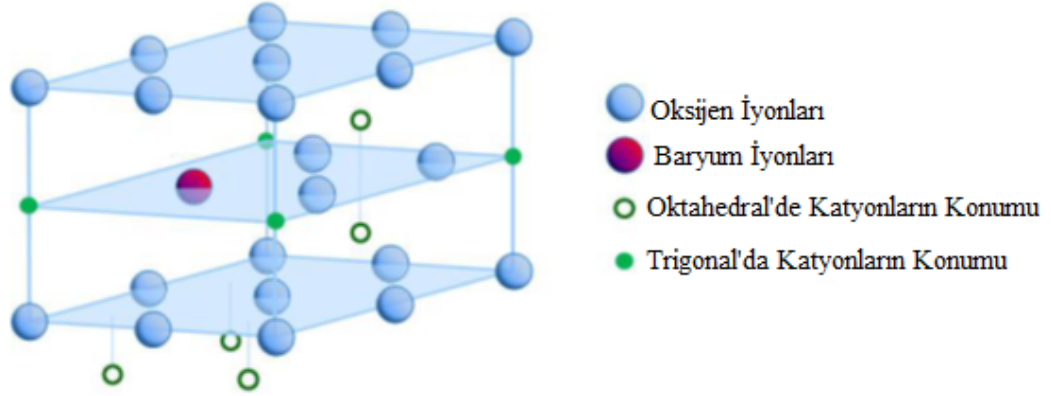
Hekzaferitin kristal yapısındaki bir birim hücrede 64 tane iyon vardır ve P63/mmc uzay grubuna sahiptir. Bu iyonlardan bir tanesi +2 yüklü metal iyonu (Ba^{2+} , Sr^{2+} veya Pb^{2+}), 38 tanesi O^{2-} , ve 24 tanesi Fe^{3+} dır. Bunlar 5 farklı simetri alanı (3 oktahedral, 1 tetrahedral ve 1 bipiramidal) içerisinde dağılmışlardır. Tabii ki yapıda bulunan +2 yüklü metal iyonlarını, aynı yarıçap'a sahip başka +2 yüklü metal katyonları ile yer değiştirerek, çok farklı manyetik özelliklere sahip yeni hekzaferitler sentezlemek mümkündür [22]. İsminden de anlaşılacağı üzere, Şekil 2.4-2.6'da verildiği gibi hekzagonal kristal yapıya sahiptirler. Şekilde, oktahedral alanlar kırmızı ile tetrahedral alanlar mavi ile ve trigonal bipiramidal alanlar ise yeşil renkle verilmiştir. Her biri altıgen kapalı paket için baryum hekzaferitler, BaM molekülleri için iki tane var. Bunun dışında hekzaferite kristalinde $R = BaFe_6O_{11}$ (Altıgen) (Bir hcp (hekzagonal sıkı istifleme) yığın sırasındaki üç yakın katlı tabakadan oluşur; Ba^{2+} iyonu, orta katmanda (ikame olarak) bir O^{2-} iyonu değiştirir) ve $S = Fe_6O_8$ (Spinel) (yüzey merkezli kübik) istifleme dizisinde düzenlenmiş, iki sıkı istiflenmiş oksijen tabakası, her tabaka dört oksijen iyonundan oluşur) olmak üzere iki tip birim hücresi/yapısal blok vardır, bu blokların kombinasyonu ile çeşitli hekzaferitler tanımlanmaktadır.



Şekil 2.4: Hekzaferitlerin Kristal yapısı [17].



Şekil 2.5: Hekzaferitlerde, S blok (Fe₆O₈): (a) Üstteki Oksijen R (BaFe₆O₁₁) katmanının tepeden görüntüsü. (b) alandaki 2 S blok katmanı (Oksijen iyonları ve metal iyonları ile beraber) [23].



Şekil 2.6: BaM de R-blok yapısı ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$) (Kesişme noktasındaki metal iyonları ile beraber) [23].

Ferrimanyetik oksitler grubundan olan hekzaferitler Went (1952) tarafından "magnetoplumbite" olarak adlandırılmıştır. Spinel ferritler kübik kristal yapıya sahipken hekzaferitler hekzagonal yapıya sahiptirler. Hekzaferitler sert ferritler sınıfına dâhil edilirler. Kimyasal formüllerindeki farklılıklarından dolayı M-, X-, W-, Y-, Z- ve U- tipi hekzaferitler olmak üzere sınıflandırılırlar (**Tablo 2.2**) [24, 25].

Tablo 2.2: Hekzaferit tipleri R; Sr, Ba, Pb – Me; Fe^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} vb. [24].

Tip	Kimyasal Formül
M-	$\text{RFe}_{12}\text{O}_{19}$
X-	$\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$
W-	$\text{RMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$
Y-	$\text{R}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
Z-	$\text{R}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$
U-	$\text{R}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Özetle Hekzaferit yapıları aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz (**Şekil 2.7.**):

M tipi hekzaferritler ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaM veya baryum ferrit), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM veya stronsiyum ferrit), and cobalt–titanium katkılanmış M tipi hekzaferritler, Sr veya $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (CoTiM),

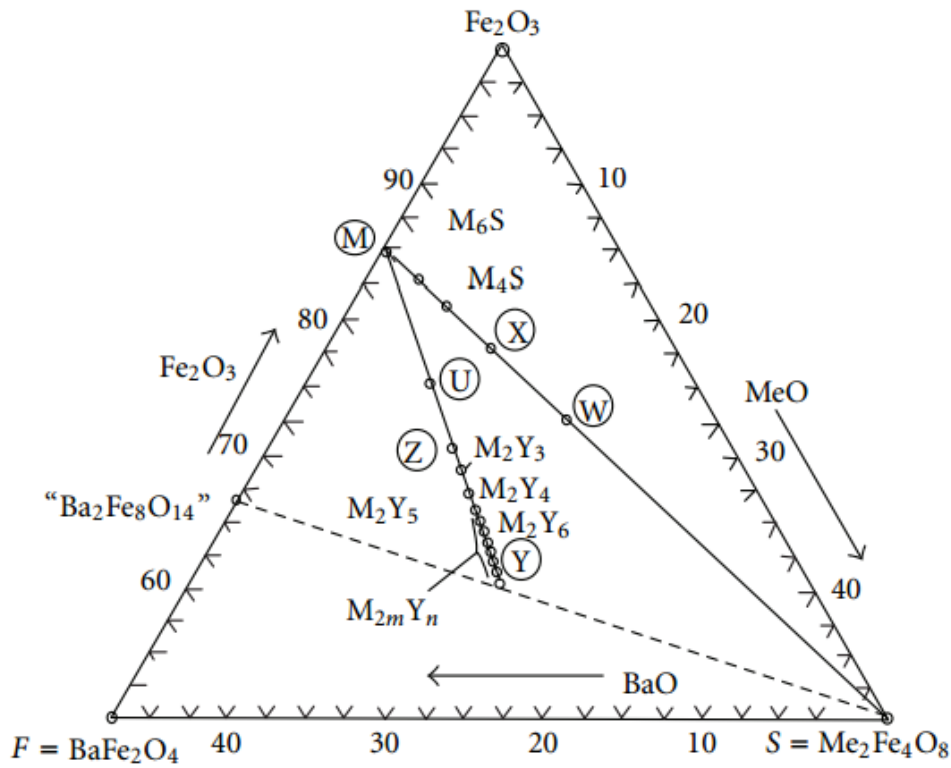
Z tipi hekzaferritler ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$); $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, veya Co_2Z ,

Y tipi hekzaferritler ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$); $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, veya Co_2Y ,

W tipi hekzaferritler ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$); $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, veya Co_2W ,

X tipi hekzaferritler ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$); $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, veya Co_2X ,

U tipi hekzaferritler ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$); $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, veya Co_2U .

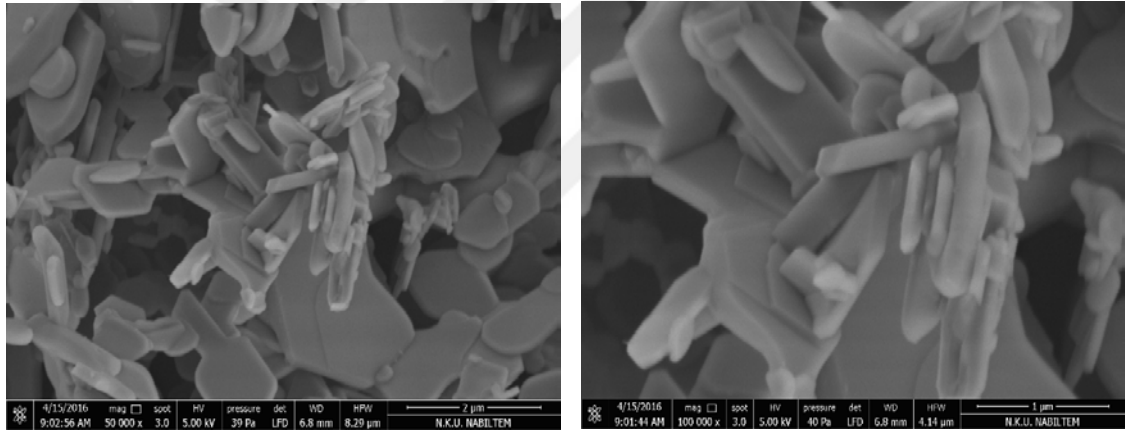


Şekil 2.7: Çeşitli Hekzaferrit kompozisyonlarını gösteren, Fe_2O_3 -BaO-MeO'in faz diyagramı [26].

Hekzagonal ferritlerin hepsi ferrimanyetik materyaller olup, sahip oldukları manyetik özellikleri, kristal yapılarından kaynaklanmaktadır. Hepsinde manyeto-kristalin anizotropu vardır ve yapı içerisinde tercih edilen doğrultuda manyetizma oluşmasına neden olur. Bu nedenle hekzaferrit yapılar temel de iki sınıftan oluşur. Kolay mıknatıslanma eksenli olanlar ki bunlar, tek eksenli hekzaferritler olarak isimlendirilirler (BaM, SrM). İkinci anasınıfı oluşturan hekzaferitler ise; kolay mıknatıslanma düzlemi (koni şeklinde) olanlardır ki, bunlarda ferroxplana veya hekzaplanaferritler olarak

isimlendirilirler (Co_2Y , Co_2X , Co_2Z , Co_2W , ve Co_2U). Hekzaferritlerin yapıları birbiri ile çok ilgili olup, oldukça karmaşıktır. Basit anlatımla, hekzaferritler, 3 tür ferrit yapısının (S (spinel, MeFe_2O_4)), M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) ve Y ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$)) moleküler olarak birleşmesinden meydana gelmiştir. W tipi hekzaferritler ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$), M + 2S, X hekzaferritler ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) $W + M = 2M + 2S$, Z hekzaferritler ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) $= M + Y$ ve U tipi hekzaferritler ferritler ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) $= Z + M = 2M + Y$ şeklinde gösterilebilirler.

Hekzagonal morfolojiye sahip olan M tipi hekzaferritlerde, iki tane birim hücre parametresi vardır; a:hekzagonal düzlemin genişliğini, c; hekzagonal kristalin yüksekliğini gösterir. **Şekil 2.8.** de M tipi $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hekzaferritin SEM fotoğrafı verilmiştir. Bu şekilde hekzagonal düzlemler net olarak görülmektedir.



Şekil 2.8: Hekzaferritlerin SEM fotoğrafı (scale bar = 1 microns (0.0001 cm) [27,28].

A) M Tipi hekzaferritler

$\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (M=Ba, Sr, ve Pb) genel formülü ile gösterilen M-tipi hekzaferritler yıllardan beri bilinmekte olup, 1390 °C civarında erime noktasına sahip oldukça sert yapılu materyallerdir. Bilinen hekzaferritler çeşitleri içerisinde ticari amaçlı en çok kullanılan çeşittir [29]. Kristal yapısı hekzagonal - magnetoplumbite olarak 1950 li yıllarda çözülmüştür [30]. Ayrıca aynı yıllarda bu malzemelerin kendilerine has manyetik özellikleri de ortaya çıkarılmıştır. M tipi hekzaferritlerin bazı kimyasal ve fiziksel parametreleri **Tablo 2.3.**'de çıkarılmıştır. Ba, Sr ve PbM hekzaferritlerden ayrı olarak bilinen başka bir M tipi hekzaferrit türü ise CaM'dir. Ancak şu ana kadar hiçbir şekilde

saf olarak tek başına elde edilememiş olup, sadece cam kristallendirme yöntemi kullanılarak cam üretimi esnasında oluştuğu gözlemlenmiştir. Hekzaferritler, manyetikliği çok zor giderilen mıknatıslardır ve yüksek baskı kuvveti HB , yüksek manyetik akı yoğunluğu BK ve yüksek koersivite özelliklerine sahiptirler [31,32].

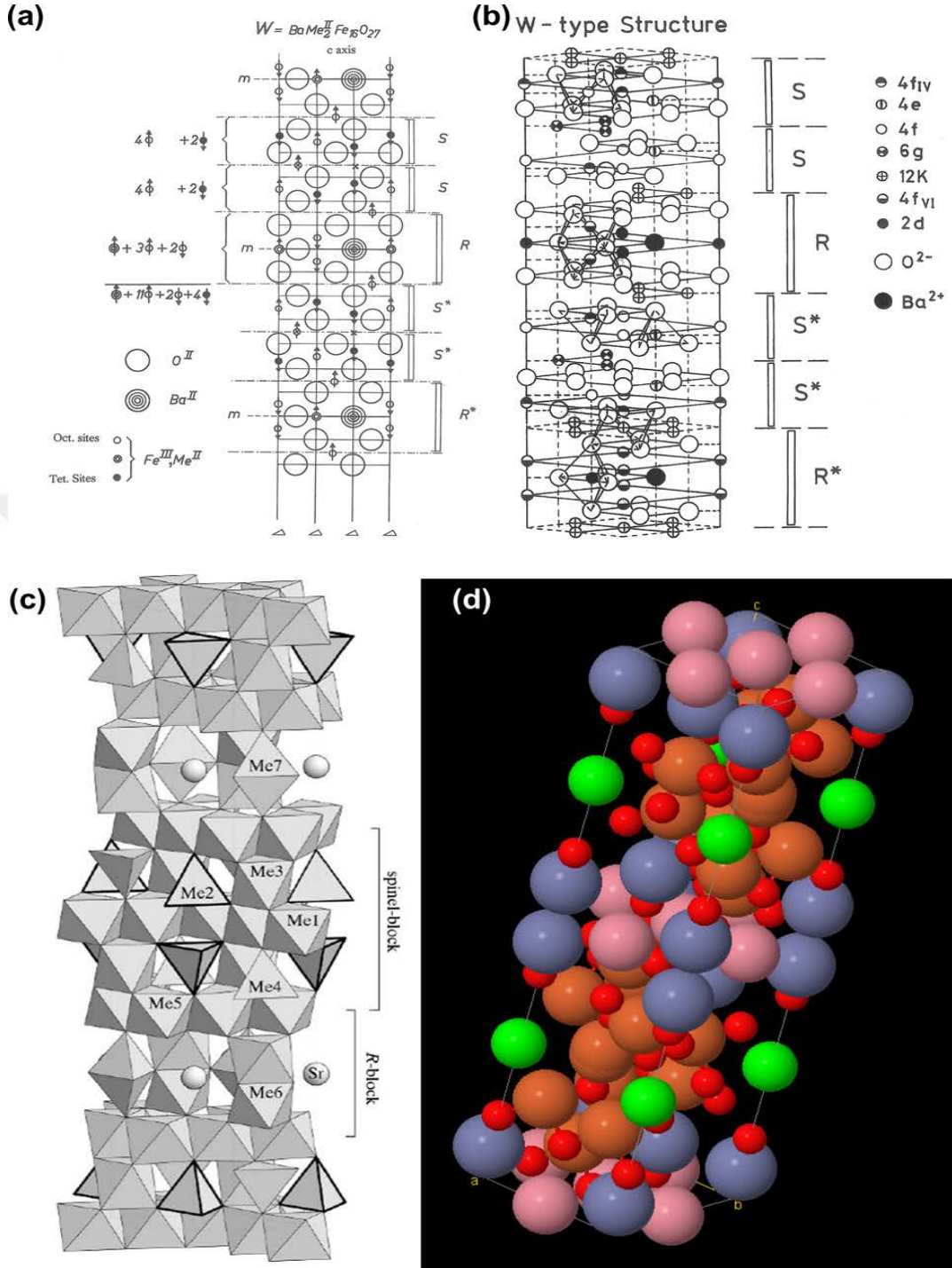
Tablo 2.3: M tipi hekzaferritlerin kimyasal ve fiziksel parametreleri (d =yoğunluk, g/cm^3 ; T_m = erime noktası, K; a ve c birim hücre parametleri; Å , V = birim hücre hacmi, Å^3 , T_c =Curie sıcaklığı, K; [14].

Ürün	D	T_m	A	c	V	T_c
SrM	5.101	1692	5.8844	23.0632	691.6	732
BaM	5.295	1611	5.8876	23.1885	696.2	725
PbM	5.708	1538	5.8941	23.0984	694.9	718

B) W Tipi hekzaferritler

$BaM_2Fe_{16}O_{27}$ genel formülü ile gösterilirler ve M ile gösterilen metal ise genel olarak birinci sıra geçiş elementi veya +2 yük taşıyan başka bir metal olabilir. Ayrıca bu yapıda yer alan Ba elementide +2 yüklü başka bir metal ile yer değiştirebilir. Bu sınıfta ilk olarak sentezlenen bileşik, $BaFe_2Fe_{16}O_{27}$ (Fe_2W) dir. Yapısındaki Fe^{2+} varlığından dolayı, $BaFe_2Fe_{16}O_{27}$ 'in elektriksel iletkenliği M tipi hekzaferritlerden çok daha yüksektir.

W tipi hekzaferritlerin manyetik özellikleri M tipi hekzaferritlerle kıyaslanabilir düzeyde olduğundan, bu hekzaferritlerde, sert magnetlerdir [30,31]. **Şekil 2.9'** de, W tipi hekzaferritlerin kristal yapısını anlatan bir resim verilmiştir.



Şekil 2.9: a) W tipi hekzaferitlerin kesit görüntüsü (Oklar yapıdaki manyetik momentlerin yönünü göstermektedir), b) W tipi yapıya genel bir bakış açısı, c) Örnek olarak SrZnCoW bileşiğinin W tipi hekzaferit yapısı (Me 1-7 polihedra, SrZnCoW yapısındaki 7 farklı polihedral yapıyı göstermektedir), d) W tipi hekzaferit yapısının 3 boyutlu gösterimi [33,34].

C) X tipi hekzaferitler

$Ba_2M_2Fe_{28}O_{46}$ kimyasal formülü ile gösterilen hekzaferit türü olup, bu formülde M, birinci geçiş serisinden bir metali veya +2 tükü başka bir katyonu göstermektedir. İlk sentezlenen X tipi hekzaferit, $Ba_2Fe_2Fe_{28}O_{46}$ (Fe_2X) olup, c-ekseni doğrultusunda uniaxial anizotropiye sahiptir [32]. Bu sınıfta yer alan başka önemli bir X tipi hekzaferit ise Co_2X ($Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$) dir [35,36].

D) Y tipi hekzaferitler

$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ formülü ile ifade edilirler. Oda sıcaklığında yapıdaki c-eksenine dik bir magnetizma düzlemine sahiptirler. Bu formülde M, +2 değerli ve küçük çaplı bir metali ifade eder ve en iyi bilinen Y tipi hekzaferitler Zn_2Y , Co_2Y ve Cu_2Y dir [37,38].

E) Z tipi hekzaferitler

En çok bilinen Z-tipi hekzaferit, Co_2Z 'dir ve molekül ağırlığı 2522 g/mol ve yoğunluğu ise 5.35 g/cm^3 'dir. Z tipi hekzaferitler, $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ kimyasal formülü ile gösterilirler [39].

F) U tipi hekzaferitler

U tipi hekzaferitler, $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ formülü ile gösterilirler ve en çok bilinen örnekleri ise Co_2U ve Zn_2U olup, yoğunları 5.44 ve 5.31 g/cm^3 olarak bulunmuştur [40].

F) Diğer hekzaferitler

Yukarıda verilen hekzaferitler dışında hekzaferit ailesine dahil edilen ek olarak 70 tane daha hekzaferit türü mevcuttur ve bunlar W ve Z tipi hekzaferitlerle ilişkilendirilirler.

Bu tip içerisinde olduğu kabul edilen ve şimdiye kadar sentezlenen hekzaferrit bileşiklerinin en büyüğü olan $Ba_{70}Me_{86}Fe_{444}O_{802}$ molekülünün ağırlığı 52450 g'dır [33,34].

2.4. HEKZAFERRİTLERİN DC ELEKTRİKSEL VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

M-tipi hekzaferrit materyal, büyük bir mobil elektron konsantrasyonuna sahip bir atlamalı (hopping) veya küçük bir polaran atlamalı yarı iletkenidir (small polaran hopping semiconductor) [41]. Bu malzemedeki elektronik iletim, esas olarak, her iki iyonun bitişik oktahedral bölgelerde, yani $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ [41] bulunduğu zaman, Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları arasındaki elektronik bir sıçramadan kaynaklanmaktadır. Bu değişim süreci, geçiş metali iyonlarının oksijen ile yörünge örtüşmesine bağlıdır [42, 43]. M tipi hekzaferritlerde, sıçrama veya atlama için gereken bant aralık enerjisi 0.6-0.8 eV arasındadır. Sıcaklıktaki artış aslında yük taşıyıcıları termal olarak aktive eder ve bu nedenle hareketliliklerini artırır. Sonuç olarak, hekzaferritlerde atlama ve dolayısıyla direnç, malzemedeki Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının sayısına bağlıdır.

M-tipi hekzaferritler, yüksek elektriksel direncine, düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerine sahip olan manyetik malzemelerdir. Bu nedenden dolayı, mikrodalga absorblayıcı malzeme olarak idealdirler. Manyetik özelliklerin yanısıra, dielektrik özellikler, birçok yüksek frekanslı hekzaferrit uygulamaları için, özellikle entegre çip bileşenleri haline gelmek için çok önemlidir. Birçok uygulamada ilgi konusu olan temel özellikler direnç (resistivity) ve geçirgenlik (permittivity), dielektrik sabiti (dielectric constant), ϵ veya göreceli geçirgenlik (relative permittivity), ϵ_r , bir malzemde bir elektrik akısının kurulması veya "izin verilmesi" nin bir ölçüsüdür. Genel olarak mümkün olan en yüksek frekansta, bu iki değerde olabildiğince yüksek olmalıdır [43].

2.5. METAL KATKILANDIRILMIŞ HEKZAFERRİTLER

Birçok araştırma çalışmaları, M-tipi hekzaferritlere, farklı metal katyonların katkılanması üzerine yapılmıştır. Farklı manyetik, elektriksel ve morfolojik özelliklere sahip, BaM, SrM ve PbM elde edebilmek amacıyla, uzun zamandan beri hekzaferrit yapısındaki Ba, Sr veya Fe^{3+} 'nin yerine belli oranlarda, +2, +3 veya +4 yüklü metal

kanyonları katkılandırılmaktadır. Bu sayede elde edilen ürünlerin bazılarının, katkılanmadan sonra doyum mıknatıslanmasının, koersivite değerinin veya anizotropisinin göreceli olarak arttığı veya azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca bu tür katkılanmalar, hekzaferritlerin kendilerine has olan MW (mikrodalga) absorblama özelliklerindeki ciddi olarak arttırdığı gözlemlenmiştir [44-46].

Bununla birlikte, kurşun katkılı hekza feritler ile ilgili literatür çok azdır. Pb katkılı ince filmler hakkında birkaç araştırma, malzemelerin çok ilginç özelliklere sahip olduğunu gösterdi. R bloğunda kurşunun bulunması da kristal yapısındaki S bloğunu bozmakta ve bazen safsızlık fazlarının oluşumundan sorumlu olabilmektedir. Pb katkılı malzemeler, daha düşük anizotropik alan ve hızlı kristalleşme işlemi nedeniyle daha çekici ve kabul edilebilir hale gelmiştir [47-49].

Wang ve arkadaşları, Sm katkılı Sr hekzaferrit parçacıklarını hidrotermal olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen parçacıkların manyetik özelliklerini iyileştirmek amacıyla sentez sonrası ürünlere 900 °C ila 1150 °C de 2 saat süreyle kalsinasyon işlemi yapıldı. Sm'un katkılanmasının, hekzaferrit parçacık boyutunu azaltmadığı ancak Sr katkılanmasının, doyum ve remanence (artık mıknatıslama) mıknatıslanmayı değiştirmeden, gerçekte koersivite'e değerini arttırdığı gözlemlendi [50].

Iqbal ve arkadaşları, Sr-Ba hekzaferrit'e Ni ve Ce katkılayarak, manyetizmada meydana gelen değişikliği incelemişlerdir [51]. Yine başka bir çalışmada Iqbal ve arkadaşları, Sr-Ba hekzaferrit'e, La ve Ni katkılanmanın, hekzaferritin elektriksel iletkenliğini arttırdığını gözlemlenmişlerdir [52].

Liu ve arkadaşları, seramik yöntemini kullanarak $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ formülüne göre Sr^{2+} 'nin nadir toprak elementi La^{3+} ile katkılanması sonucu, hekzaferritler sentezlendi ve görüldüğü, La^{3+} katkılanması BaM'nin doyum mıknatıslanmasını ciddi ölçüde arttırmıştır [53].

Morel ve arkadaşları $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ yapısındaki Co^{2+} katyonik dağılımını, Raman ve Mössbauer spektroskopisini kullanarak araştırmışlardır. Katkılanan Co^{2+} iyonunun Fe^{3+} 'nin oktahedral 4f2 ve 2a bölgelerine yerleştiği anlaşılmıştır [54].

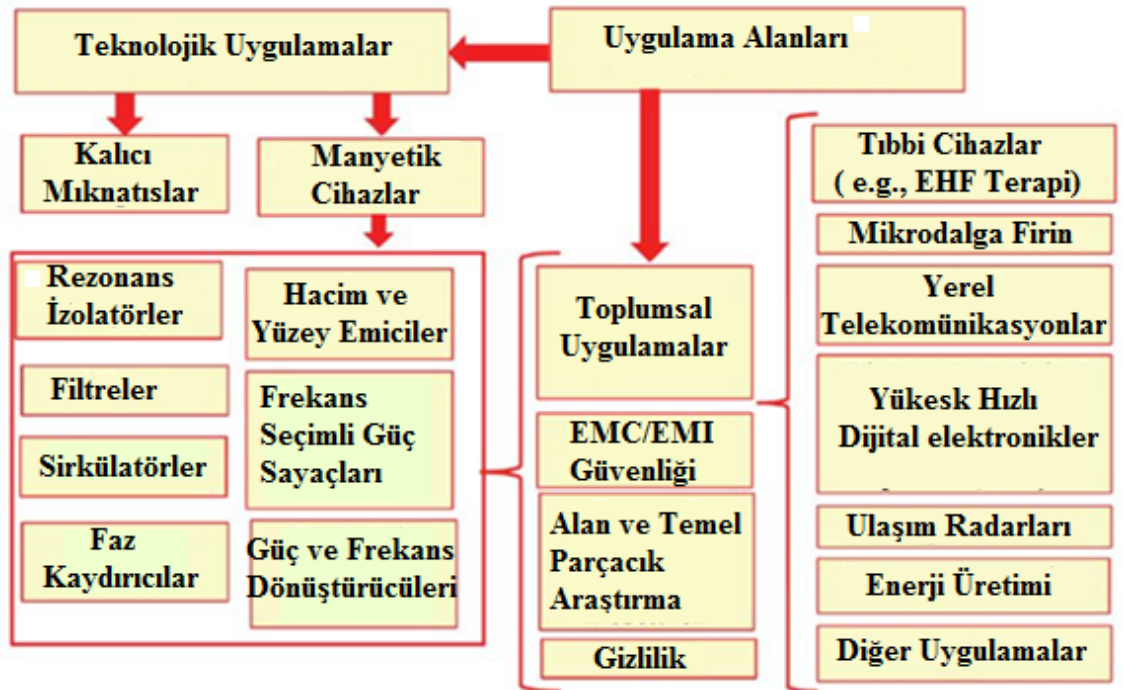
Wang ve arkadaşları Nd katkılanmış Sr-hekzaferrit ($\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) plaka morfolojiye sahip SrM'yi hidrotermal olarak sentezledikten sonra $1100^\circ\text{C} - 1250^\circ\text{C}$ arasında 2 saat süreyle ısıtma işlemi yaptılar [55] ve gördüler ki, Nd^{3+} katkılanması, SrM nin koersivitesini arttırırken, doyum mıknatıslanmasını etkilememektedir.

Grössinger ve ark., $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ve $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) bileşimlerinden oluşan, La-Co bulunduran, sert manyetik M-tipi ferritlerin manyetik özelliklerini inceledi [56].

2.6. HEKZAFERRİTLERİN ÖNEMİ VE UYGULAMA ALANLARI

Kendilerine has manyetik özelliklerinden dolayı, hekzaferritler hem ticari hemde teknolojik olarak ayrı bir öneme sahiptirler. Global olarak dünyada üretilen manyetik malzemeler düşünüldüğünde, hem teknolojik hemde ticari açıdan kullanım ve uygulama alanı olarak hekzaferritler çok ayrı bir öneme sahiptirler. Mıknatıs olarak kullanımlarının dışında manyetik kayıt teknolojisinde, manyetik veri kayıt teknolojisinde, çeşitli elektronik cihazların yapımında (özellikle mikrodalga ve Ghz frekanslarında çalışan cihazlar) (**Şekil 2.10**). Hekzaferritler, sert mıknatıslar olarak isimlendirilen, manyetikliği çok zor giderilen mıknatıslardır ve yüksek baskı kuvveti H_B , yüksek manyetik akı yoğunluğu B_K ve yüksek koersivite özelliklerine sahiptirler. Ayrıca hekzaferritler, düşük histeresis'e, yüksek koersiviteye, yüksek mikrodalga absorblama özelliğine, kolay işlenebilme özelliğine ve çok farklı yöntemler sentezlenebilme özelliğine sahiptirler ve paslanmaya karşı dayanıklıdırlar [18,57]. Mikrodalga mühendisliğinde, radar mühendisliğinde ve Elektromanyetik uyumluluk (EMC), elektromanyetik bağışıklık (EMI) ve sinyal bütünlüğü gerektiren alanlarda yüksek yoğunlukla kullanılmaktadır [58]. Bir minyatür mıknatıs olan (boyutu 10 μm 'den küçük) bir hekzaferrit parçacığı, bir tohuma enjekte edildiğinde, yeşil filizleme işlemi büyük ölçüde uyarır [59]. Altıgen ferrit parçacıkları kendilerini Dünya'nın manyetik çizgileri boyunca yönlendirir ve bu, tohumun başlangıçtaki uzamsal yöneliminde yeşillenme hızının bağımsızlığını sağlar. Hekzaferritler izolator olarak da kullanılmaktadır. Bilinen izolatorlar içerisinde, hekzaferrit izolatorlar, telekomünikasyon mikrodalga ve milimetre dalga sistemleri için diğer karşılıklı olmayan izolasyon cihazlarıyla (non-reciprocal isolating devices) karşılaştırıldığında en umut vericidir. Hekzaferrite izolatorlar, kompakt, düşük ağırlıklı, teknolojik açıdan basit

ve ucuz cihazların en öncelikli olduğu iletim hatları ve yayın telekomünikasyon sistemleri için kolaylıkla uygulanabilmektedir. Bu uygulamaya “Gyromagnetic applications of hexagonal ferrites denilmektedir” [60]. Hekzaferrite izolatörler, geleneksel mühendislikteki bilinen uygulamalarına ek olarak Sistemleri, EHF (extermely high-frequency (EHF) range) tedavisi için dar bant ve geniş bant (30...300 GHz) aralığında aktif olarak kullanılmaktadır [61]. Alüminyum katkılanmış SrM ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$), milimetre dalga görüntüleme ve birçok güvenlik uygulama alanlarında da kullanılmaktadır [62]. Ayrıca hekzaferitler, plastoferritlerin imalatında kullanılmaktadır. Plastoferritler (bağlı mıknatıslar olarakda isimlendirilirler), bir seramik ferritin bir tozunun bir reçine veya termoplastik matriste birleştirildiği manyetik kompozit malzemelerdir [63]. Stronsiyum-baryum M-tipi hekzaferitler oldukça yüksek kimyasal kararlılığa sahip olup, oksidasyon dirençleri de çok yüksektir. Bu hekzaferit materyalleri,asetik asit, sitrik asit ve fenol solüsyonları; alkaliler (NH_3 , NaOH , NaCl , KOH) ve diğer kimyasal maddeler içerisinde stabildirler. Bu malzemeler kuvvetli asitler (HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ve H_3PO_4) içinde kararsız olup, 14 gün sonra hidroflorik asit ve hidroklorik asit içerisinde tamamen çözünürler.



Şekil 2.10: Hekzaferitlerin önemli kullanım alanları [14].

2.7. HEKZAFERRİT SENTEZ YÖNTEMLERİ

Hekzaferritler çok farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerin bazıları aşağıda sırayla özetlenmiştir.

2.7.1. Seramik Metodu

Hekzaferritlerin (Altıgen ferritlerin) hazırlanması için kullanılan standart seramik teknikleri, arzu edilen fazı üretmek üzere oksit ve baryum karbonat tozlarının bir karışımının ısıtılmasını içerir. Daha sonra seramik ürün daha ince bir malzeme elde etmek için öğütülüp toz haline getirilir ve yoğunluğu arttırmak için sinterlenir. Yüksek sıcaklık ve uzun ısıtma süreleri, genellikle, M ferritleri için ortalama tane boyutları, 1 ila 10 nm arasında ve Y, Z ve W gibi diğer hekzaferritler 50 nm civarında olan ürünlerin oluşmasına neden olur. Bununla birlikte, başlangıç materyalleri reaksiyona girmeden önce atomik veya iyonik seviyede iyice karıştırıldıysa, düşük sıcaklıkta kristalleşme oluşur ve daha küçük parçacıklar ve daha düşük sinterleme sıcaklıkları uygulanarak, ürün tek adım da elde edilir. Bu, genellikle yüksek enerjili bir planet bilyalı değirmende yüksek enerjili mekanokimyasal öğütme ile sağlanabilir. Uzun öğütmeden sonra büyük boyutlu malzemeler nano boyuta getirilir. Topotaktik reaksiyonlar yoluyla önceden var olan kristal yapı bloklarından toplanan hekzaferritlerin doğası, onları bu sentez türü için, özellikle de daha karmaşık bileşikler için ideal hale getirir [64, 65]. Bu metodlar arasında seramik proses, basitliği, yüksek üretkenliği, iyi kontrol edilebilir tanecik boyutu ve diğer metodlardan daha ucuz olması nedeniyle manyetik oksitlerin hazırlanması için tipik olarak kullanılmaktadır [66].

2.7.2. Birlikte Çöktürme (Coprecipitation)

Bu yöntem yaklaşık olarak 50 yıldan beri hekzaferrit sentezi için kullanılmakta olup, bir baz yardımıyla ile tuzların kimyasal çöktürülmesi, iyonik bir seviyede karıştırılan tüm bileşenleri içeren bir çökelti oluşması ile sonuçlanır [67]. Çoğu zaman, 12 demir oranı yerine, demir eksikliği bulunan stokiometrik olmayan bir karışımın, örneğin BaM için 10-11 Fe: Ba oranı kullanılır [68, 69]. Örneğin, SrM nin birlikte çöktürme yöntemi ile saf SrM sentezi için, Fe/Sr oranının 9 dan daha küçük olması gerektiği saptanmıştır [70]. Bu işlemi kullanarak BaM 750 ila 900 °C arasındaki sıcaklıklarda sub-mikron tanecik boyutlu ürün sentezlenebilir. Co₂Z, baryum ve kobalt klorürlerin ve demir nitratın çok seyreltik solüsyonlarının birlikte çökeltmesinden elde edilmiştir; çökelti,

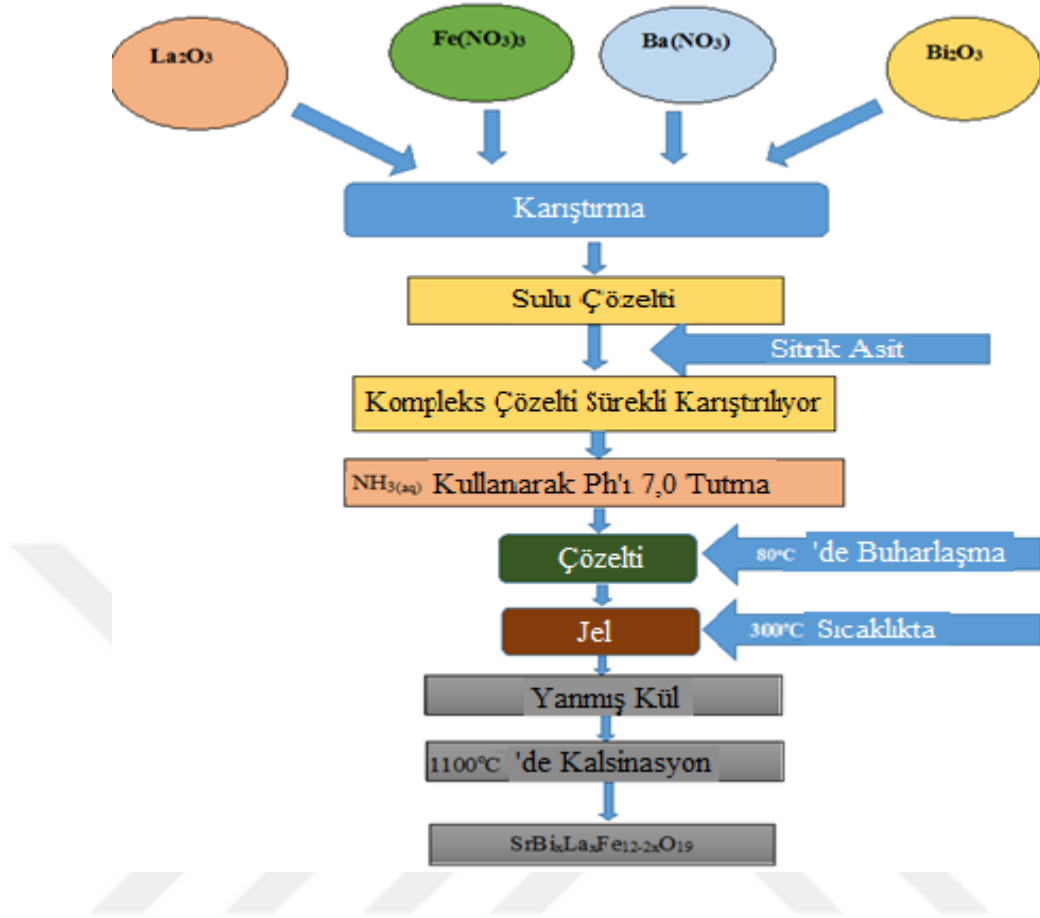
asetik asit ve bir organik stabilizör ile birlikte reaksiyona sokulur, süzülür ve daha sonra Co_2Z oluşturmak üzere normal seramik yollarla işlenir [70].

2.7.3. Tuz-eritme metodu

Bu yöntemde, metal klorür çözeltisi, NaOH , Na_2CO_3 veya NaHCO_3 ile birlikte çökeltilir ve daha sonra NaCl tuzları ve/veya KCl tuzları bu karışıma ilave edildikten sonra kurutulur ve en son işlem olarak 600 ila 1100 °C arasında belli sürelerde ısıtılarak, ürün sentezlenmiş olur. İyi manyetik özelliklere sahip BaM, bu yöntemle, 10 Fe: Ba oranına sahip stokiyometrik olmayan bir karışımla sentezlenebilir. Ürünün tanecik boyutu ve manyetik özellikleri, deney şartları ile ve reaktantların stokiyometrik oranları ile oynanarak değiştirilebilir [71].

2.7.4. Sol-gel auto yakma

Sulu sol-jel sentezinde sulu bir metal tuzu çözeltisi bir baz ile çöktürülür ve daha sonra bir jel halini alacak şekilde ısıtılarak konsantre edilen, bir kıvamlı kolloidal çözelti elde edilir. Elde edilen kıvamlı Çözelti 900 °C ve üzerinde çeşitli zaman aralıklarında ısıtılarak, istenilen hekzaferrit'in oluşumu sağlanır [72-74]. Bu yöntem içinde nonstokiyometrik Fe/Ba oranı kullanılır ancak saf halde BaM elde edebilmek için Baryumca zengin bir karışım kullanılmadığı takdirde, BaM'ye ek olarak ikinci faz olarak $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve üçüncü faz BaFe_2O_4 oluşur [75] (**Şekil 2.11**).



Şekil 2.11: SrBi_xLa_xFe_{12-2x}O₁₉ hekzaferit'in Sol-gel auto yakma yöntemi ile sentezi [27].

2.7.5. Sitrat sentez metodu

Çok ince parçacık yapıları hekzaferitler, düşük sıcaklıklarda, sitratların ayrışma reaksiyonu yardımıyla sentezlenebilir ki, bu ayrışma reaksiyonu, şiddetli ekzotermiktir; ve reaksiyon esnasındaki şiddetli CO₂ çıkışından dolayı, yüksek bir yüzey alanına sahip çok gözenekli bir ürün elde edilir. Bu yöntem Pecchini yöntemi olarak da denilmektedir. BaM yapmak için, metalik tuzların stokiometrik bir çözeltisi, katyon ve sitrat eşit olacak miktarda sitrik asit ile karıştırılır ve pH'ı yükseltmek ve homojen bir çözelti oluşturmak için amonyak ilave edilir. Karışım 80 °C de ısıtılarak, reaksiyona girmeden kalan NH₃'ün uzaklaştırılması sağlanır. Daha sonra etil alkol eklenir ve alkolün dehidrasyonu yardımıyla, demir/baryum/sitrat kompleksinin çökmesi sağlanmış olur. Bu kompleks, 450 °C civarında kurutulur ve bu sıcaklıkta 48 saat ısıtılarak parçalanması sağlanarak, amorf ürün elde edilir. 10 nm'nin altında çok küçük bir tanecik boyutuna sahip olan bu amorf ürün daha sonra BaM'yi vermek üzere 600 °C'ye ısıtılır. Ancak 60-80 nm tanecik

boyutuna ve iyi manyetik özelliklere sahip BaM sentezi için, amorf ürünün 700 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılması gereklidir [76-78].

2.7.6. Hidrotermal metodu

Hidrotermal sentezde, metal tuzları ve bir baz çözeltisi, ürün vermek üzere basınç altında otoklavlanır. Ürün genellikle reaksiyona girmemiş metal tuzlarını ve ikinci faz olarak oluşan α -Fe₂O₃ ü içerir ki, bunlarda seyreltik HCl ile yıkama yapılarak giderilir. Yapılan çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır ki, hidrotermal yöntemle BaM' nin tek olarak sentezi için, Fe/Ba =10-12, OH⁻/NO₃⁻ = 2.5-4 olması gereklidir. Literatüre bakıldığında, SrM'nin hidrotermal yöntemle sentezi için Fe/Ba = 9 oranı alındığı anlaşılmıştır [79-83]. Bu sentez yöntemi, M tipi hekzaferitlerin sentezi için olduğu kadar, Fe₂Y için de kullanılmaktadır [84,85].

2.7.7. Yakma metodu

Sitrat prosesinde bir varyasyonda, pH 7'de tuzlar, amonyak ve sitrik asit çözeltisi, sıcak bir plaka üzerinde kuruyana kadar buharlaştırılır, ve bu noktada kendiliğinden bir ayrışma reaksiyonu meydana gelir. Bu ayrışma reaksiyonu esnasında, köpüğümsü görünümdeki ürünler şişerek, 20 saniye içerisinde şiddetli bir ekzotermik reaksiyonunu başlamasına neden olur. Bu esnada, sitrik asit polimerize olur ve ortaya çıkan CO₂ ve reaksiyona giren katyonlar tamamen α -Fe₂O₃ ve BaCO₃'e dönüşür. Bu aşırı ekzotermik reaksiyonun itici gücü, çözeltinin nötralizasyonu sırasında oluşan NH₄NO₃'ün yakılması ve 227 °C'lik bir reaksiyon sıcaklığı üretir. Yüksek tepkime hızı, homojenliğin korunmasını ve şiddetli gaz çıkışı ise çok gözenekli morfolojiye sahip bir ürünün toz halinde oluşmasını sağlar. Bu yöntemde, sitrik asitten farklı olarak, dehidrasyonda kendiliğinden tutuşan ve 300 °C'nin üstünde sıcaklık üreten tetraformaltrisazin (TFTA, C₄H₁₂N₆) ve oksalik asit dihidrid (ODH, C₂H₆N₄O₂) gibi diğer organik indirgeyici ajanlar da kullanılır [86,87].

2.7.8. Yüksek miktarda hekzaferit üretimi

Ticari anlamda hekzaferit üretimi için Ticari M ferritlerini imal etmek için kullanılan hammaddeler doğal α -Fe₂O₃, demir pirit (FeS₂), demir klorür, baryum ya da stronsiyum karbonatlar kullanılır. Geri dönüştürülmüş malzemelerden elde edilen α -Fe₂O₃

kullanılarak, çok yüksek manyetik özelliklere sahip BaM üretilebilmektedir [88]. Yüksek miktarlarda hekzaferrit üretmek için kullanılan yöntemler genel olarak, bilyeli değirmen yöntemleridir [89].

2.7.9. Çalışmanın amacı

Bu araştırmanın amacı, aynı anda Sr^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile katkılanmış (bi metalik katkılanma), $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ve $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hekzaferritleri sentezlemek ve yapısal, spektroskopik, manyetik ve optik karakterizasyonlarını yapmaktır. BaM içerisine aynı anda hem Sr^{2+} hemde Pb^{2+} nın katkılındığı başka bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışma bir ilki teşkil etmektedir. Bu metal iyonları, Ba^{2+} iyonu ile benzer iyonik yarıçaplarından ve ayrıca sentetik ürünün manyetik davranışında artışa neden olabilen kafes tercihlerinden dolayı seçilmişlerdir. Daha önceden manyetik ve optik özellikleri tayin edilememiş olan bu malzemeler, elektrik sensörleri, izolatörler, modulatörler, sirkulatörler gibi bir uygulamada potansiyel bir aday olabilirler. Doyma mıknatıslanmasının eşzamanlı olarak artması ve katkılamaya bağlı olarak koersivitede bir azalma, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt uygulamaları için önemli bir uygun aday oluşturacaktır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tüm kimyasallar, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.97%), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%), NH_3 (25 % v/v), sitrik asit, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.2.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier transform infrared spektrumları transmisyon modunda Perkin Elmer BX FT-IR model infrared spektrometresi ile kaydedilmiştir. Toz numuneler KBr/örnek kütle oranı 100:3 mg olacak şekilde karıştırılıp ezilmiş ve pelet yapılmıştır. FT-IR spektrumu 400-4000 cm^{-1} aralığında ayarlanarak oluşan kimyasal bağların yapısını araştırmak için kaydedilmiştir. Karakteristik M-tipi hekzaferrit soğurma bantları tespiti için kullanılmıştır. Sitrik asit safsızlığı analiz edilmiştir.

3.2.2. X-Işını Difraksiyon (XRD)

Kristal numunelerin karakterizasyonu için Biyo-Nanoteknoloji Ar-Ge Merkezi'nde bulunan Rigaku Smart Lab model cihaz (40 mA ve 30 kV ve Cu K_α ışını ($\lambda = 1.54059\text{Å}$)) kullanılmıştır. Ürünlerin kristal yapısı, parametreleri ve boyutlarının tespiti yapılmış ve herhangi bir safsızlık içerip içermediği analiz edilmiştir.

3.2.3. Titreşen Örnek Manyetometresi (VSM)

VSM ölçümleri Quantum Design titreşen örnek manyetometresi ile test edildi (QD-VSM). Numunelerin ± 10 kOe aralığında, oda sıcaklığında ve 10 K'de ölçümü yapılmıştır. Ürünlerin, manyetik özelliklerinin tespiti için kullanılmıştır.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Ürünlerin mikroyapısal analizi JEOL, JSM 7001F Scanning Electron Microscopy (SEM) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca aynı cihaz ın EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) özelliği kullanılarak, ürünlerin kompozisyonları ve elementlerin yüzde ağırlıkları hesaplanmıştır. Etanolde sulandırılmış bir damla numune SEM ızgarası üzerine yatırılmış ve daha sonra alkol buharlaştırılarak, EDS ve SEM analizleri yapılmıştır.

3.2.5. Mössbauer Spektroskopisi

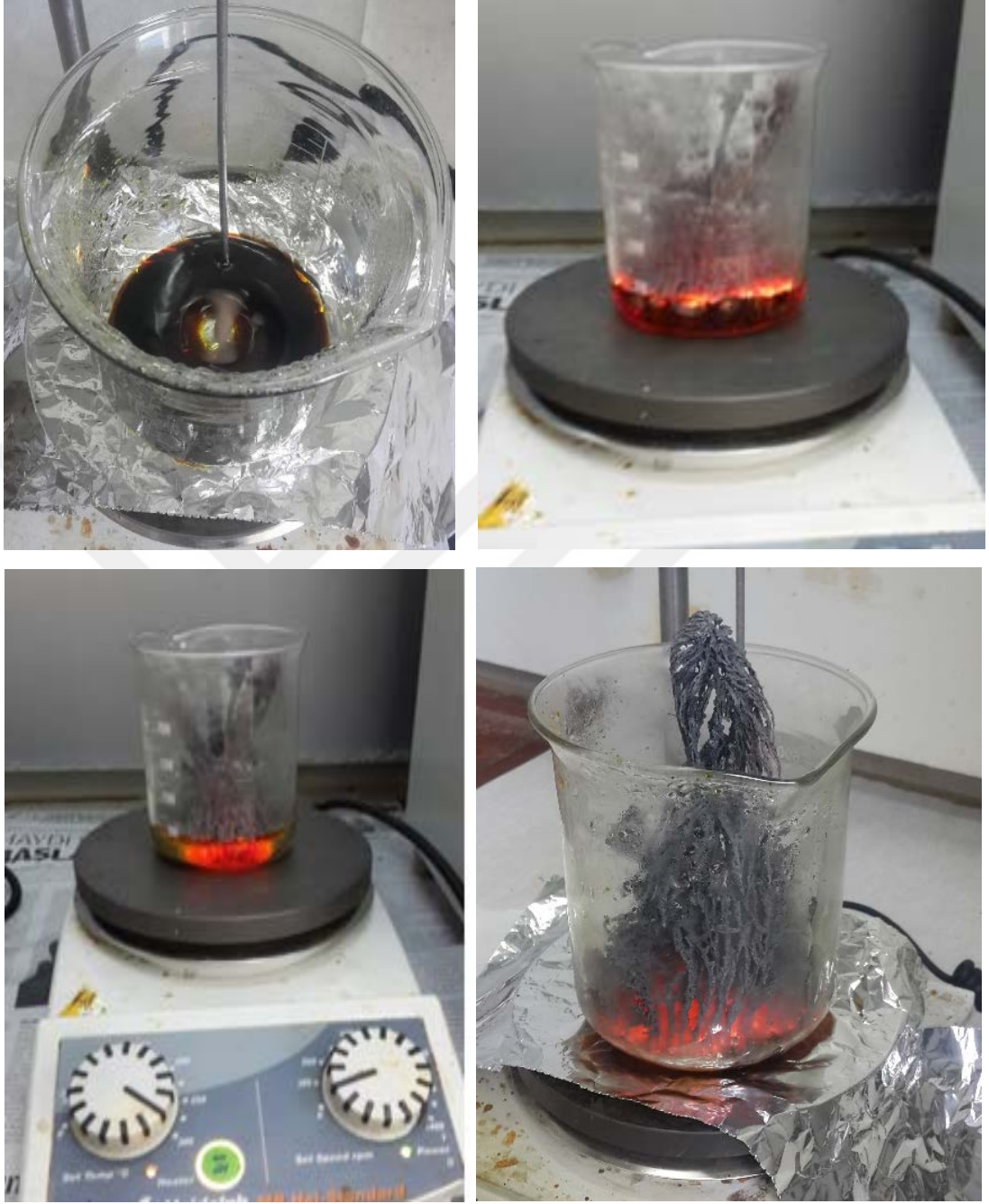
Mössbauer spektrumları bir spektrometre kullanılarak oda sıcaklığında kaydedildi. Rh matrisinde ^{57}Co ve 50 mCi aktivitesi kullanılarak sabit ivmelenme modunda çalıştırıldı. Hız ölçeği $\alpha\text{-Fe}$ kullanılarak kalibre edildi ve hız ayarı lazer interferometrisi ile yapıldı. Elde edilen spektrumlar, Win-Normos fit programı kullanılarak analiz edildi ve elde edilen verilerin doğruluğu χ^2 – test ile kontrol edildi. Katılanma sonucu oluşan ürünlerin, iç magnetik özellikleri ve M-tipi hekzaferitin manyetik özelliği analiz edilmiştir.

3.2.6. Yayılma Yansıma Spektroskopisi (Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-VIS DRS))

Optik ölçümler için Thermo Scientific Evolution 300 PC spektrofotometre kullanıldı. Bu metot ile ürünlerin optik bant aralıklarının tespiti amaçlanmıştır.

3.3. SENTEZ

$\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,4}\text{Pb}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ve $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hekzaferitler, stokiyometrik miktarlarda alınan metal nitrat tuzları ve 1g sitric asit (yakıt olarak) minimum hacimdeki deiyonize su içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde çözüldükten sonra, amonyak çözeltisi kullanılarak, her çözeltinin pH'ı 10'a ayarlandı. 2 saat boyunca manyetik ısıtıcı üzerinde ısıtılarak, konsantrasyonun artması ve kıvamlı bir çözelti haline gelmesi sağlandı. Manyetik ısıtıcı üzerinde 130 °C civarında ısıtma işlemine devam edilince, tam kuruma sonrası, çözeltinin katılaşıp, beher içerisinde ağaç şeklinde büyümeye başladığı gözlemlendi (**Şekil 3.1**). Katı ürün, agat havanda toz haline getirildikten sonra, önce 2 saat boyunca 600° C'de ısıtıldı, sonra 1100 °C'de 2 saat süreyle kalsine edildi [57,72-74].

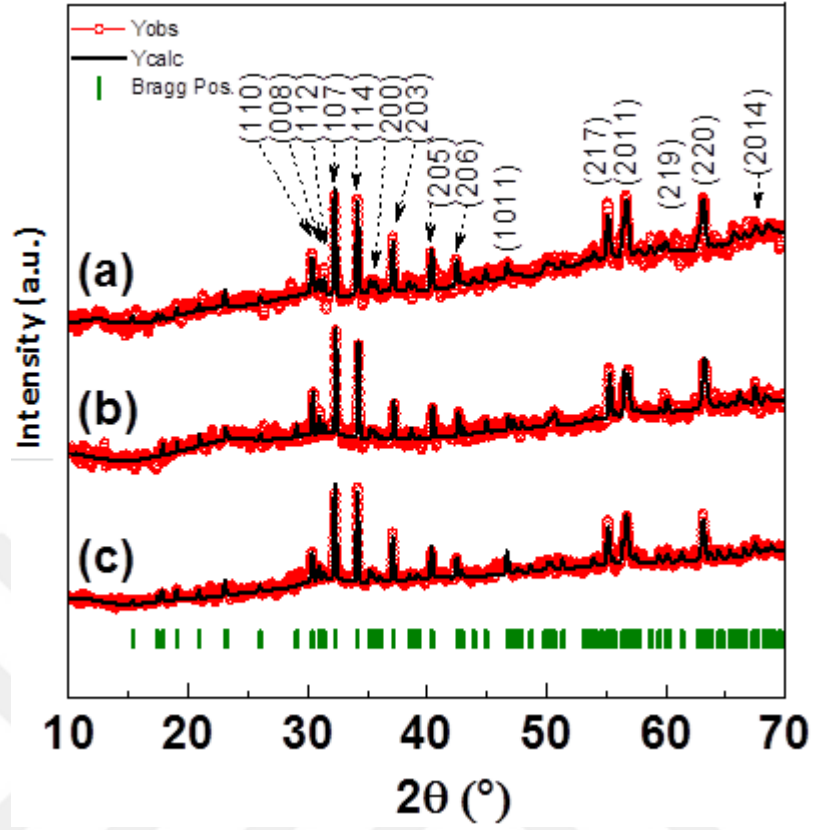


Şekil 3.1: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin sol-gel auto yakma yöntemi ile sentezi.

4. BULGULAR

4.1. ÜRÜNLERİN YAPISAL ANALİZLERİ

$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin Rietveld refined (faz analizleri yapılmış) X-ışını kırınımı toz desenleri sırasıyla **Şekil 4.1**'de verilmektedir. Sentezlenen ürünlerin hepsinde, (110), (008), (112), (107), (114),(200), (203), (205), (206), (1011), (217), (2011), (219), (220) ve (2014) hkl değerlerinin (yansıtma düzlemlerinin) gözlemlenmiş olması, herhangi bir safsızlık fazının var olmadığını göstermiştir. Bu gözlenen hkl değerleri, $BaFe_{12}O_{19}$ 'un ICDD kart no 84-0757 ile uyumludur. Rietveld faz analizinden sonra elde edilen kristal yapısı parametreleri **Tablo 4.1.**' de verilmiştir. Bu tabloda verilen birim hücre parametreleri, Scherrer'in denklemi kullanılarak hesaplandı [90]. c/a oranının değeri de **Tablo 4.1**'de sunulmuştur [91]. Literatürde verildiği gibi, c/a değeri 3.98'den küçük ise, ürünün hekzagonal M-tipi hekzaferit yapısında olduğu kabul edilmektedir. Dolayısıyla ürünlerin birim hücre hacmi (the unit cell volume) birim hücre hacmi Vegard kanununa (Vegard's Law) uymaktadır [92].



Şekil 4.1: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin, Rietveld programı ile faz analizi yapılmış XRD toz desenleri [57].

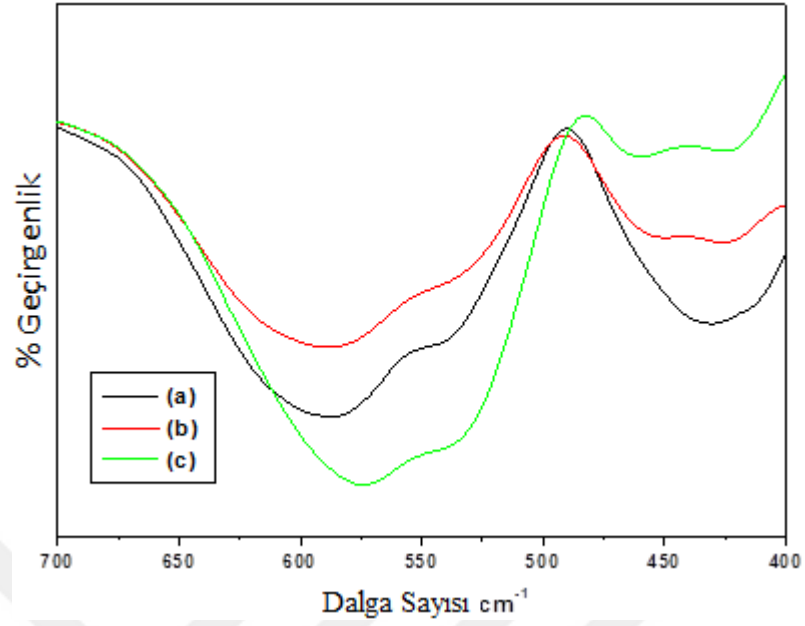
Tablo 4.1.'den de anlaşılacağı üzere, $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin "a" ve "c" değerlerinde, Sr ve Pb katkılanmasına bağlı olarak düzenli bir artış veya düşme gözlenmemektedir.

Tablo 4.1: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin, Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan, birim hücre parametreleri, c/a oranları ve kristal boyutları [57].

Ürün	a=b (Å)	c (Å)	D (nm)	c/a
$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$	5.889146	23.139259	37.36	3.93
$Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$	5.874116	23.081623	41.08	3.93
$Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$	5.888726	23.135374	37.35	3.93

4.2. FT-IR ANALİZLERİ

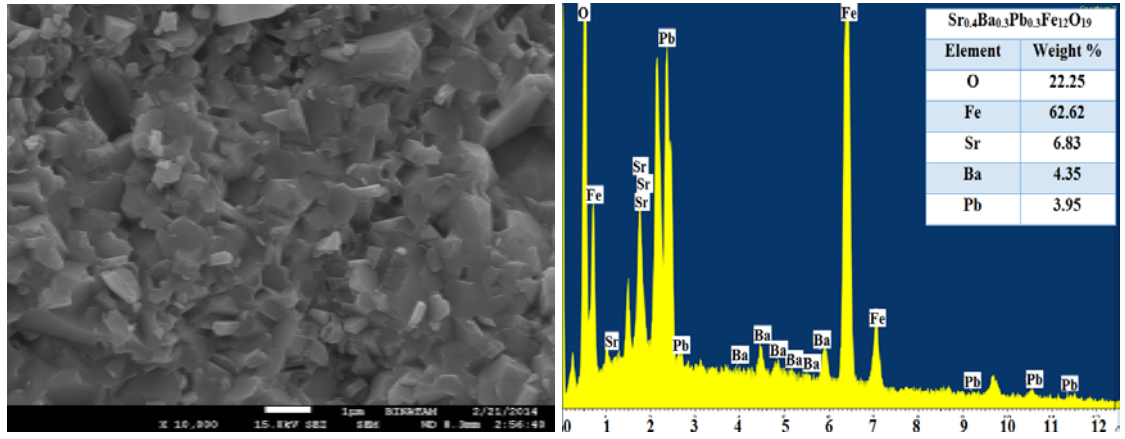
$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin, 200-700 cm^{-1} aralığında kaydedilen FT-IR soğurma spektrumları **Şekil 4.2'de** sunulmuştur. M-tipi hekzaferitlerin karakteristik soğurma bantları; ν_1 (tetrahedral A- alanındaki iç gerilme titreşimleri) yaklaşık 580 cm^{-1} civarında ve ν_2 (oktahedral B- alanındaki iç titreşimler) 430 cm^{-1} civarında gözlenmiştir [89-91]. Ürünlerin FT-IR spektrumlarında, sentez esnasında reaksiyona girmeden ortamda kalan sitrik asitde soğurma bandına rastlanmamıştır.



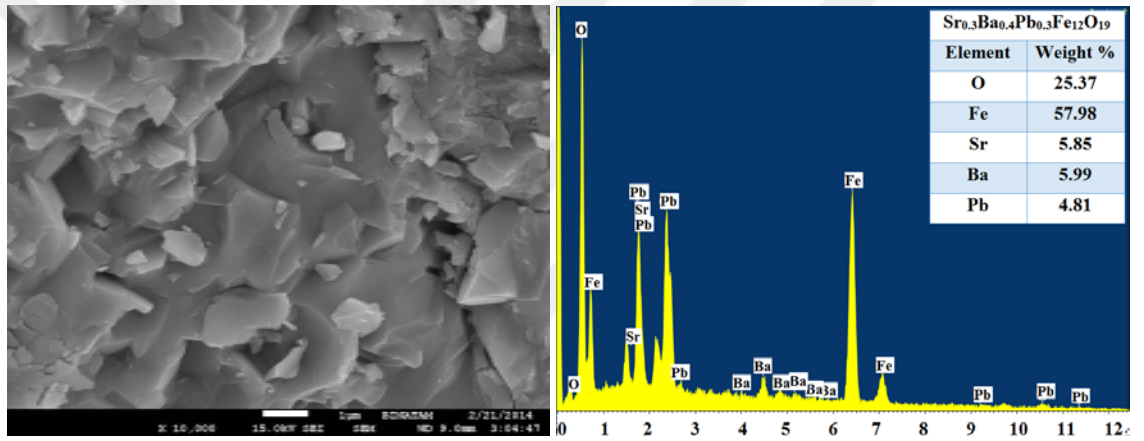
Şekil 4.2: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin FT-IR spektrumları [57].

4.3. MORFOLOJİK ARAŞTIRMA

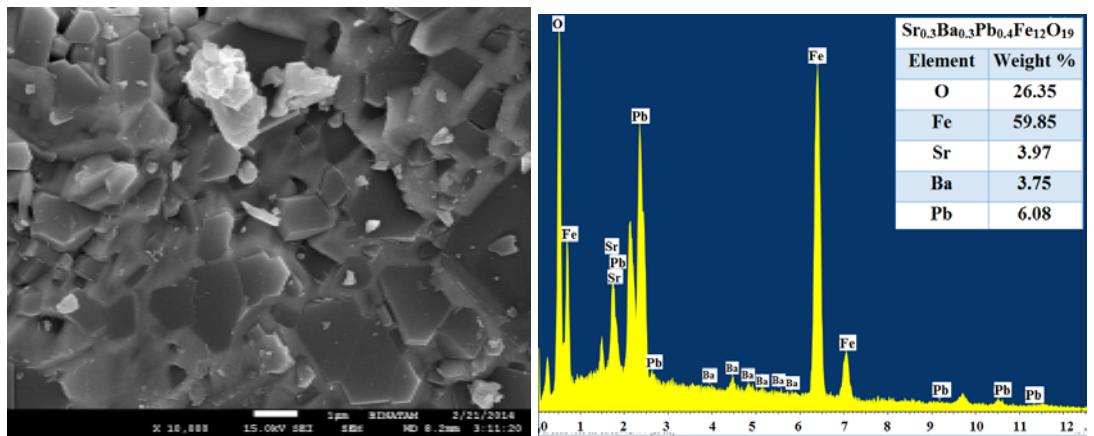
Şekil 4.3. sırasıyla, $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Tanelerin hekzagonal ve homojen dağılımı net olarak görülmektedir. Parçacıkların çekiminden dolayı, ürün oluşumu esnasında bir çökeltme (aggregation) oluşmuştur. Bu nedenle, SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tane boyutu 200-400 nm aralığındadır [57, 73,74].



(a)



(b)

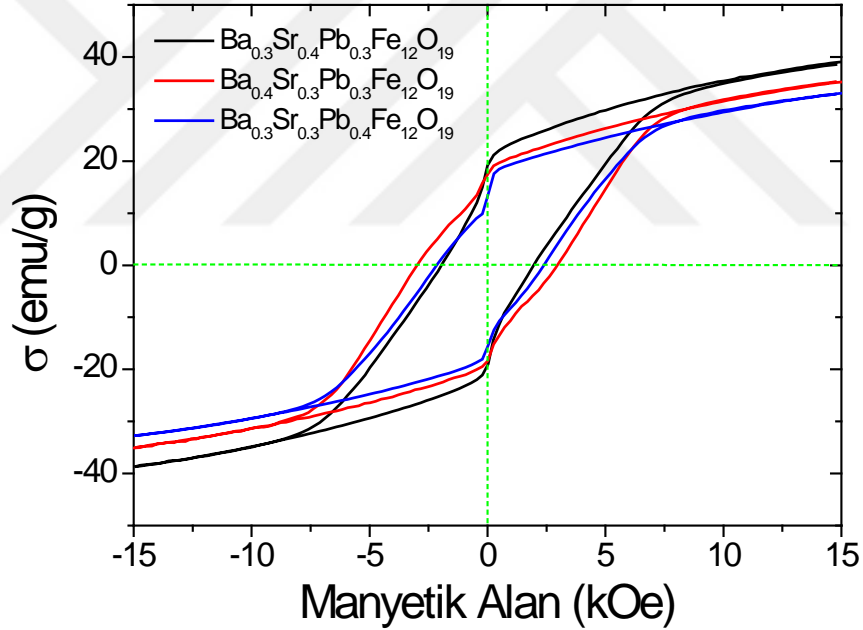


(c)

Şekil 4.3: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, SEM görüntüleri ve EDX spektrumları [57].

4.4. MANYETİK ÖLÇÜMLER (VSM ANALİZİ)

$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin, M-H eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir. Ürünlerin M-H (manyetizasyon) eğrileri, oda sıcaklığında (RT) güçlü ferromanyetik davranış sergilediklerini göstermektedir. Uygulanan 15 kOe'lik manyetik alan içerisinde, en yüksek ve en düşük spesifik mıknatıslanma (σ), 33.02 ve 39.08 emu/g olarak sırasıyla $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritler için ölçülmüştür [93-95]. Bu σ değerleri, hekzaferritler için doyum mıknatıslanma büyüklüğü değildir. Her ürün için doyumluk mıknatıslanma (σ_s), anizotropi alanı (H_a) ve etkin kristalin anizotropi sabiti (K_{eff}), doyumluğa yaklaşım kanunuyla tahmin edilmiştir [96].

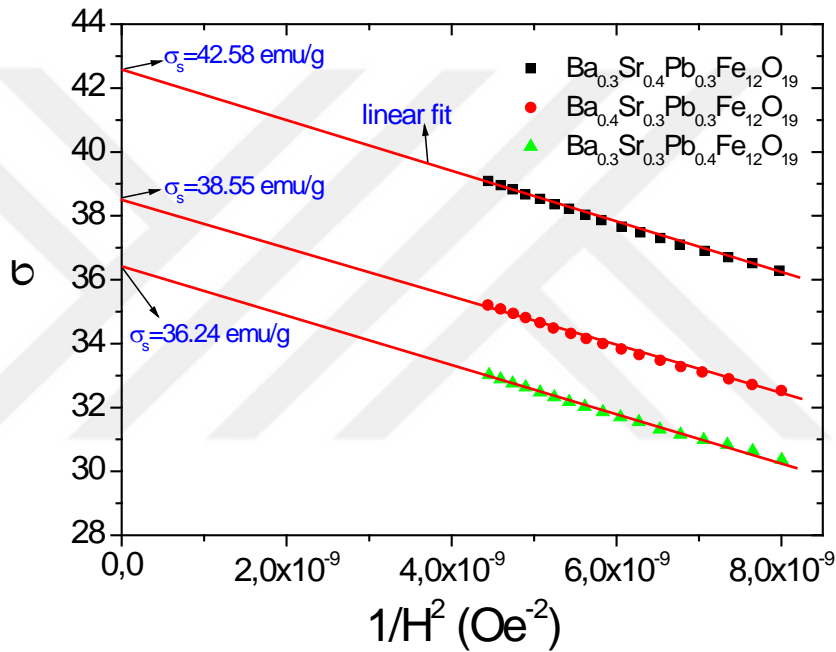


Şekil 4.4: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritlerin oda sıcaklığı M-H eğrileri [57].

$$\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (1)$$

Burada, A homojen olmayan parametredir, B manyeto-kristal anizotropi ile ilişkili bir sabit, H uygulanan manyetik alan ve χ_p ise yüksek alan diferansiyel duyarlılıktır.

Deneysel σ vs $1/H^2$ verileri, 11 kOe to 15 kOe'lik manyetik alan aralığında, lineer fit imkanı sağlar. Bu demektir ki, Denklem 1'de verilen A and χ_p parametreleri ihmal edilmiştir. Lineer fit çizgisinin $1/H^2 = 0$ 'a kadar ekstrapole edilmesi, Stoner-Wohlfarth (S-W) modeline göre σ_s değerini verir [97-99]. Mıknatıslanmanın (σ), $1/H^2$ 'nin bir fonksiyon grafiği ve ekstrapole edilmiş σ_s (minimum 36.24 ve maksimum 42.58 emu/g) değerleri, $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler için Şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.5: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin, magnetizasyon - $1/H^2$ grafiği [57].

Deneysel σ -H eğrileri üzerine daha ileri araştırmalar yapıldı. Ürünlerin Remnant mıknatıslanma (σ_r) değerlerinin, 14.11 ile 19.05 emu/g arasında olduğu hesaplanmıştır. Remnant mıknatıslanmanın, doyma mıknatıslanmasına oranı (σ_r/σ_s), histeresis eğrilerinin kare eğrisi oranı (SQR) olarak ifade edilir. Büyük SQR değerine sahip hekzaferitler, daimi mıknatıslar ve yüksek yoğunluklu manyetik kayıt ortamı gibi birçok uygulamada tercih edilmektedir [100]. Bohr magneton (μ_B) cinsinden magneton sayısı (n_B), $n_B = (Molecular\ weight \times \sigma_s)/5585$ ile hesaplandı [101]. Hesaplanan tüm σ_r , σ_s , SQR ve n_B değerleri **Tablo 4.2.**'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe₁₂O₁₉ hekzaferitlerin moleküler ağırlıkları ve hesaplanan manyetik özellikleri [57].

Ürün	Moleküler Ağırlık (g/mol)	σ (emu/g)	σ_r (emu/g)	σ_s (emu/g)	σ_r/σ_s (SQR)	n_B (μ_B)
Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉	1416.55	39.08	19.05	42.58	0.447	10.80
Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉	1421.52	35.20	17.53	38.55	0.454	9.81
Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉	1407.79	33.02	14.11	36.24	0.389	9.13

Literatürde, BaM' nin, oda sıcaklığında Ms değerinin 720 emu/g, maximum koersif alan (H_c) 6700 Oe civarında ve c eksenini boyunca anizotropi alanının (H_a), 17 kOe olduğu bildirilmektedir [102,103]. Tek kristal SrM hekzaferitin Ms değeri 74.3 ila 92.3 emu/g arasında ve maximum coercive field (H_c), 6635 Oe civarındadır [104]. Ayrıca PbM hekzaferit'in Ms'si ~ 50 emu / g, H_c si ~ 3873 Oe ve H_a değerinin ~ 10 kOe olduğu da literatürde bildirilmektedir [105,106]. Numunelerin, H_c değerleri, kayıt edilmiş (σ -H) eğrilerden minimum 1950 Oe ve maksimum 2975 Oe aralığında belirlendi. Literatürle karşılaştırıldığında, örneklerin koersif alan σ_s değerlerinde çok fark gözlemlendi. Kayda değer oranda diamanyetik Pb'nin hekzaferit materyaline katkılanması, mıknatıslanma ve mıknatıslanma etkileşimleri arasında bir rekabet ortamı yaratarak, numunelerin σ_s ve koersivite değerlerinin düşmesine neden olur. σ_s de gözlemlenen değişimler, numunelerin hepsinin σ_r değerlerini de etkiler. Guerrero ve arkadaşları, bu gözlemin nedenini, dipolar etkileşimlerin mıknatıslanmama etkileşimlerini tetiklemesi olarak

açıklamıştır [107]. Şekil E'de gösterilen doğrusal fit çizgilerinin eğimi, σ_s ve B 'ye eşittir. Bu iki değer 2 nolu denklemde kullanılır ve tek eksenli manyetik anizotropiye sahip manyetik nanomateryaller için K_{eff} ve H_a değerleri hesaplanabilir [97,108].

$$K_{eff} = \sigma_s \left(\frac{15B}{4} \right)^{0.5} = \frac{H_a \sigma_s}{2} \quad (2)$$

Cullity, yığın (bulk, nanoboyutta olmayan) BaM ve SrM hekzaferitlerin hekzagonal kristal kafesine ve büyük tek eksenli kristal anizotropilerine sahip olduklarını belirlemiştir. Hekzagonal yapının, c eksenini kolay eksenidir ve K_{eff} değerleri 106 Erg/cm^3 (veya 105 Erg/g) civarındadır [103]. Bu çalışmada sentezlenen ürünlerinde K_{eff} değerlerinin, 105 Erg/g cinsinden aynı düzeyde oldukları hesaplanmıştır.

Single domain noninteracting hekzaferitler için Koersivite, manyetokristalin anizotropi ve şekil anizotropisi arasındaki ilişki **denklem (3)** de verilmiştir.

$$H_c = 0.48 \left[\left(\frac{2K_{eff}}{\mu_0 \sigma_s} \right) - N \sigma_s \right] \quad (3)$$

Burada N , manyetik giderme faktörüdür (demagnetizing factor), μ_0 , CGS birim sisteminde [109] 1'e eşit olan serbest alanın geçirgenliğidir. B , K_{eff} , H_a , and H_c değerleri kullanılarak, **Eşitlik 3'**deki N değeri, sentezlenen numunelerin hepsi için hesaplandı ve bu değerler **Tablo 4.3.**'de özetlenmiştir.

Tablo 4.3: Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉ ve Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe₁₂O₁₉ hekzaferitlerin, B , K_{eff} , H_c , H_a ve N değerleri [57].

Ürün	B (Oe ²)	K_{eff} (Erg/g)	H_a (Oe)	H_c (Oe)	N (Oe ² g/Erg)
Ba _{0.3} Sr _{0.4} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉	1.884 x10 ⁷	3.58 x10 ⁵	16815	1950	299.505
Ba _{0.4} Sr _{0.3} Pb _{0.3} Fe ₁₂ O ₁₉	1.996 x10 ⁷	3.34 x10 ⁵	17328	2978	288.560
Ba _{0.3} Sr _{0.3} Pb _{0.4} Fe ₁₂ O ₁₉	2.050 x10 ⁷	3.18 x10 ⁵	17549	2272	353.652

Sentezlenen hekzaferitlerin, koersivite ile tane ebatı (grain size) arasındaki ilişki de araştırılmıştır. Kritik değerden çok daha büyük olan tane yapısına sahip olunması, tanelerde, multi domain yapıların oluşmasına neden olur. Single domain manyetik parçacığın kritik büyüklüğü (D_c) aşağıdaki denklem kullanılarak bulunur [109-111];

$$D_c = \frac{9\epsilon_w}{2\pi\sigma_s^2} \quad (4)$$

burada, $\epsilon_w = (2k_b K_{eff} T_c / a)^{1/2}$ olup, domain duvar enejisi yoğunluğu, k_b is Boltzmann sabiti (1.38×10^{-16} Erg/K), T_c de Curie sıcaklığıdır, ve a ise birim hücre parametresidir. SrFe₁₂O₁₉, BaFe₁₂O₁₉, ve PbFe₁₂O₁₉ 'nın, "a" ve T_c değerleri, sırasıyla; 6×10^{-8} , 5.88×10^{-8} , 5.87×10^{-8} cm ve 723, 737, 718 K'dir [106,109,112].

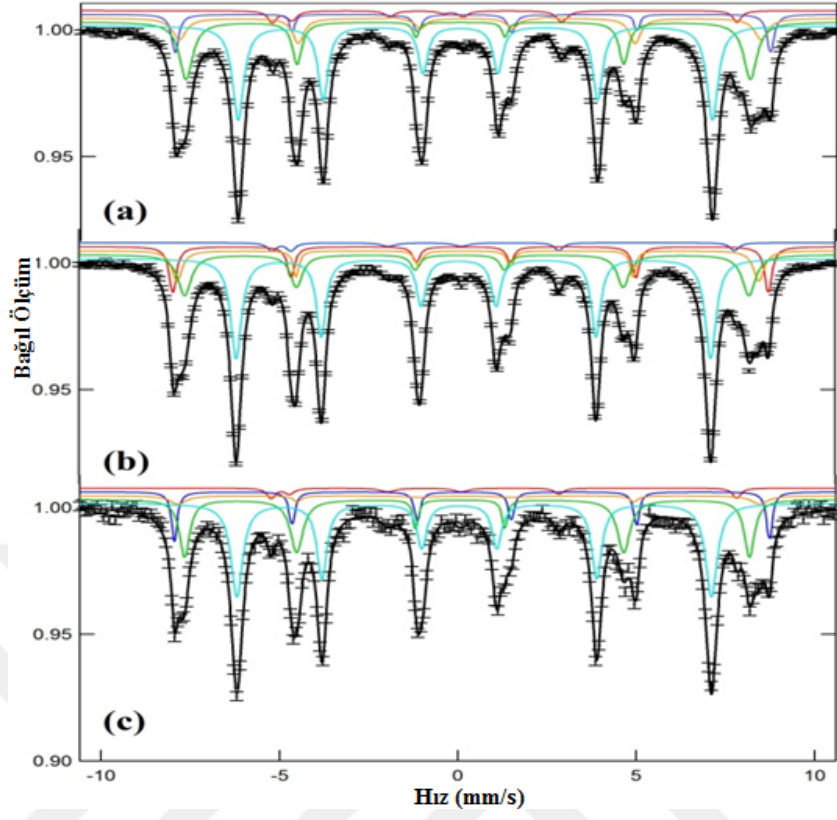
$K_{eff} = 3.58 \times 10^5$ Erg/g ve $\sigma_s = 42.58$ emu/g ve diğer parametrelerin, eşitlik 4'te kullanılması sonucunda, Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe₁₂O₁₉, Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe₁₂O₁₉ hekzaferitler için, D_c değerleri sırasıyla 19700, 23894 ve 26876 nm olarak hesaplanmıştır. D_c değerinden daha küçük, parçacık büyüklüğüne sahip nanoparçacıklar, single domain nanoparçacıklardır. D_c değerden daha büyük parçacık

büyüklüğüne sahip nanoparçacıklar ise multi domain nanoparçacıklardır. Yapılan morfoloji analizi sonucunda, sentezlenen ürünlerin SEM resimleri grain büyüklüğünü 200-400 nm olarak ortaya koymuş ve buaradan anlaşılmıştır ki; ürünler single domain davranış sergilemektedirler.

4.5. MÖSSBAUER ANALİZİ

$Ba_{0,3}Sr_{0,4}Pb_{0,3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0,4}Sr_{0,3}Pb_{0,3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0,3}Sr_{0,3}Pb_{0,4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin Mössbauer spektrumları **Şekil 4.6.** de verilmiştir. Elde edilen fit parametreleri **Tablo 4.4** de verilmiştir. Spektrum, beş ayrı sextet için fit edilmiştir. Her sextet, sırasıyla beş farklı kristalografik bölgeden birine (12k, 4f1, 4f2, 2a ve 2b) tekabül etmektedir. Fe^{3+} iyonları hekzagonal yapı içerisinde, oktahedral (12k, 4f₂ and 2a), tetrahedral (4f₁) yerde ve trigonal (2b) bölgelerde bulunmaktadır [113,114]. Bu yapıda, Fe^{3+} iyonları için üç tane spin-yukarı (2a, 2b, 12k), alt tabaka ve iki tane spin aşağı (4f1, 4f2) alt tabakalar bulunmaktadır [115-116]. Bütün bileşiklerde fit metoduna göre, 12k, 4f1, 4f2, 2a ve 2b bölgelerinde göreceli şiddet oranları sırası ile 12: 4: 4: 2: 1.5 olarak kullanılmıştır. Böyle bir sapma, genellikle M-tipi hekzaferitlerde gözlenir [117].

Kimyasal izomer kayması (chemical isomer shift) (I.S), beş sextet çifti için 0.2567 - 0.3897 mm/sn aralığındadır. Çok iyi bilinmektedir ki, manyetik olarak düzenlenmiş fazda, Fe'nin değeri, izomer kaymasından ayırt edilebilmektedir (Fe^{2+} için 0,6 - 1,7 mm/s, Fe^{3+} için 0,05 - 0,5 mm/s ve Fe^{4+} için ise -0,15 ila 0,05 mm/s [118]. Bu nedenle, izomer kayma değerleri, Fe^{3+} ün yük durumuna karşılık gelir. Bu beş sextetin izomer kaymalarında gözle görülebilir farklılık olmaması, toplam elektron dağılımının Ba^{2+} , Sr^{2+} ve Pb^{2+} katkılamasından çok az etkilendiğini göstermektedir.



Şekil 4.6: a) $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ b) $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ c) $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin oda sıcaklığı Mössbauer spektrumları [57].

Tablo 4.4: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler için Mössbauer parametreleri [57].

Numune	Tip	$B_{\text{ef}}(\text{T})$ (± 0.04)	$\langle B \rangle (\text{T})$ (± 0.04)	LS (mm s^{-1}) (± 0.004)	Q.S (mm s^{-1}) (± 0.008)	W (mm s^{-1}) (± 0.03)	R_A (%)
$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$	Octahedral 12k	41.214	11.0794	0.3556	0.4181	0.3277	51.064
	Tetrahedral 4f1	49.019		0.2567	0.2152	0.2222	17.021
	Octahedral 4f2	50.555		0.372	0.1008	0.3705	17.021
	Octahedral 2a	51.748		0.3807	0.2277	0.2472	8.5105
	Trigonal 2b	40.396		0.2897	2.192	0.3211	6,3829
	Octahedral 12k	41.24		0.3567	0.4166	0.3119	51.064
$Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$	Tetrahedral 4f1	48.95	11.1078	0.2636	0.2208	0.332	17.021
	Octahedral 4f2	50.514		0.3601	0.1016	0.2748	17.021
	Octahedral 2a	51.774		0.3807	0.2183	0.1953	8.5105
	Trigonal 2b	40.304		0.2965	2.2187	0.3602	6,3829
	Octahedral 12k	41.232		0.3563	0.4148	0.3548	51.064
	Tetrahedral 4f1	48.983		0.2644	0.1939	0.238	17.021
$Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$	Octahedral 4f2	50.561	11.0888	0.3625	0.0874	0.485	17.021
	Octahedral 2a	51.67		0.3897	0.2206	0.1837	8.5105
	Trigonal 2b	40.422		0.2874	2.1961	0.3071	6,3829

Beş farklı bölgeden gelen katkının Kuadrupol Kayma (Q.S) değerlerinin değişimi Tablo 4' de verilmiştir. Tablo 3.4'e göre, 2a bölgesinin Q.S değerleri Ba^{2+} nin Sr^{2+} ile yer değiştirmesi ile azalmıştır. 4f1 ve 4f2 bölgesinin Q.S değerleri Pb^{2+} nin Ba^{2+} ile yer değiştirmesi ile azalmıştır. Bu Ba^{2+} , Sr^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının farklı iyon yarıçapları ile ilgili olabilir. 2b bölgesi için Q.S değerinin anormal büyük olması 2b bölgesinin asimetric karakteri ile ilgilidir [119].

M tipi fazın magnetizasyonu; manyetik momenti temsil eden ortalama iç manyetik alanın hesaplanması ile tahmin edilebilir. Bu ortalama iç manyetik alan $\langle B \rangle$, 12k, 2a ve 2b bölgelerindeki manyetik momentlerin paralel olduğu, 4f1 ve 4f2 bölgelerindeki

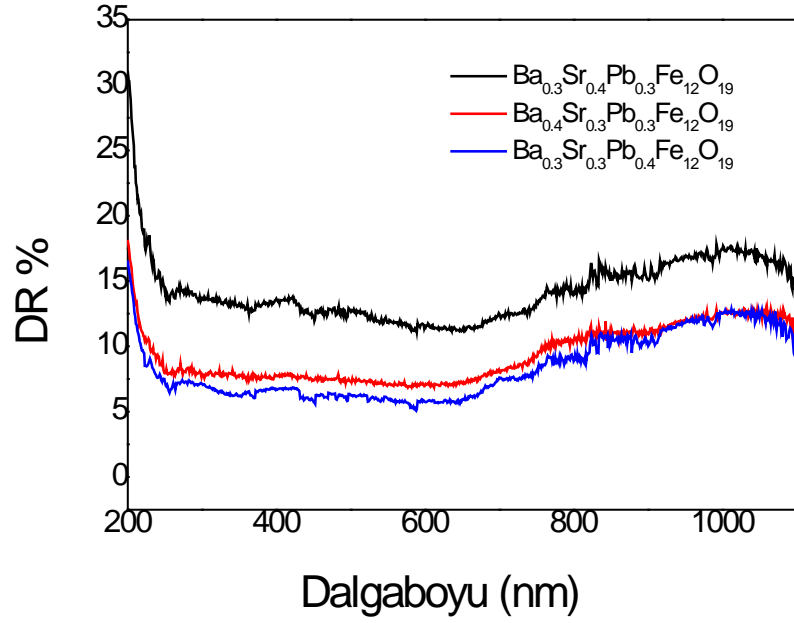
manyetik momentlerin antiparalel olduğu göz önüne alınarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$\langle B \rangle = p_k B(k) + p_a B(a) + p_b B(b) - p_{f_1} B(f_1) - p_{f_2} B(f_2)$$

Burada p_i ; “i” bölgesinin iç manyetik alan $B(i)$ olarak gösterilen katkısının göreceli Mössbauer yüzde alan değeridir. Tablo 4.4’ e göre bütün bölgelerdeki iç manyetik alan değerlerinde sadece hafif bir değişim var. Fakat ortalama iç manyetik alan hata sınırları içerisinde sabittir. Sonuç olarak ortalama iç manyetik alan Pb^{2+} ’nin Ba^{2+} ile ve Ba^{2+} ’nin Sr^{2+} ile yer değiştirmesinden etkilenmemiştir.

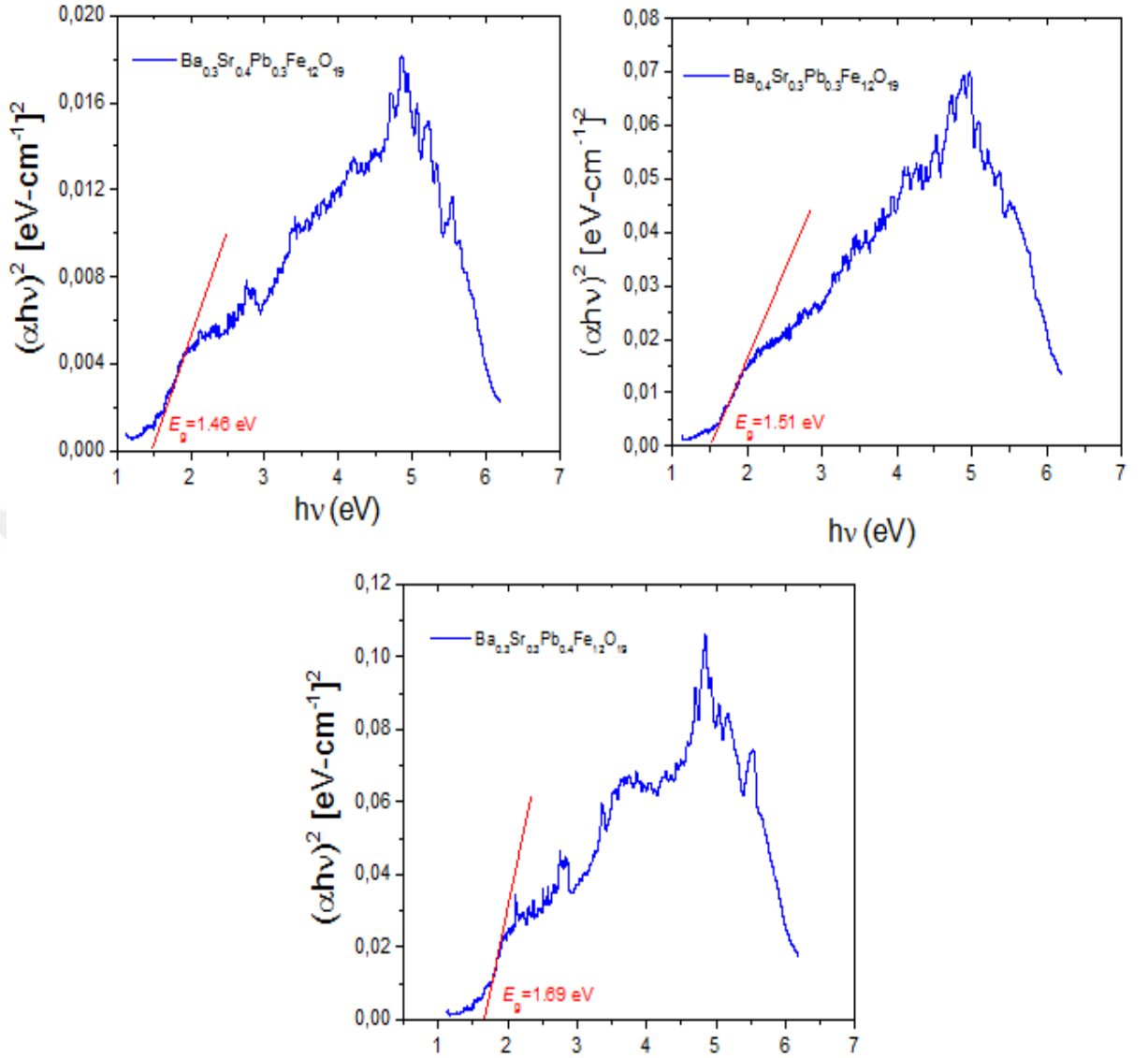
4.6. OPTİK ANALİZ

$Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlere ait yüzde dağılıma yansıtma (Diffuse Reflectance, DR%) spektrumları **Şekil 4.7**'de gösterilmektedir. Spektrumlar, 200 - 1100 nm aralığında kaydedilmiştir. Yüzde yansıtma (DR %), $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferit için yaklaşık olarak % 15'tir ve ışığın süpürme aralığında fazla değişmediği gözlenmiştir. Ancak benzer özellik, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler için ortalama 9 % civarındadır.



Şekil 4.7: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin, yüzde dağılıma yansıtma spektrumları (Diffuse Reflectance, DR%) [57].

Optik enerji band aralıkları (E_g), sadece izin verilen spektral geçişlerin hakim olduğu baz alınarak, T_{auc} (absorpsiyon katsayısı (α) ile foton enerjisinin ($h\nu$) çarpımının karesine karşılık foton enerji grafiği, kısacası $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ graph) çizimlerinden elde edilmiştir [120-124]. Bu grafikte, $(\alpha h\nu)^2$ eksenine uzanan teğet, optik band aralık enerjisi olan E_g 'yi verir. Bu çalışmada sentezlenmiş olan, $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin T_{auc} çizimleri ve bu çizimlerden elde edilen E_g değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8: $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitler için çizilen, $[F(R)hv]^2$ karşılık foton enerjisi (hv) grafikleri. Burada, hv eksenine çizilen teğet, E_g vermiştir [57].

Literatürde, $BaFe_{12}O_{19}$ hekzaferit için bildirilen E_g değerlerinin, 3.18 eV - 3.92 eV aralığında [125,126], $SrFe_{12}O_{19}$ heksakferit için tespit edilem E_g değerlerinin ise 1.80 eV ile 2.10 eV arasında [127-129] olduğu yer almaktadır. Bildiğimiz kadarıyla, literatürde DRS analizlerine dayanan $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferitlerin optik bant aralıklarının tayin edildiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışma bir ilki teşkil etmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Nanoyapılı $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritler sol-gel auto yakma yöntemi kullanılarak, başarı ile sentezlenmiştir. Ürünlerin faz analizleri Rietveld programı ile yapılmış ve her 3 ürününde XRD toz desenleri $BaFe_{12}O_{19}$ 'un ICDD kart no 84-0757 ile tam uyum içerisindedir. Bu sonuç ürünlerin içerisinde herhangi bir safsızlığın olmadığını ispat etmiştir. Ayrıca ürünlerin Kristal boyutları, XRD toz desenlerine Scherrer denklemi uygulanarak, sırasıyla $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritler için, 37.4, 41.4 ve 37.4 nm olarak hesaplanmıştır. Yapılan SEM analizi (morfolojik analiz), ürünlerin hekzagonal yapıda olduğunu ortaya koymuştur (tanecik boyutları 200 – 400 nm arasındadır). Diğer taraftan ürünlerin hekzaferrit yapısında olduğu ve yine içerisinde reaksiyona girmeyen sitrik asit olmadığı, yapılan FT-IR analizinden de kolayca anlaşılmıştır. Oda sıcaklığı VSM analizi (M-H ölçümleri), sentezlenen her 3 ürününde ferromanyetik olduğunu açıklamıştır. SQR değerlerine bakılarak, kalıcı mıknatıs olarak ve yüksek yoğunluklu kayıt teknolojisinde kullanılmaya en uygun olan ürünün, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ (SQR = 0.454) olduğu anlaşılmıştır. Yapılan Mössbauer analizi, ortalama iç manyetik alan Ba^{2+} 'nın Pb^{2+} ve Sr^{2+} ile yer değiştirmesinden etkilenmediğini ortaya koymuştur. Yapılan optik ölçümler sonucunda, $Ba_{0.3}Sr_{0.4}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$, $Ba_{0.4}Sr_{0.3}Pb_{0.3}Fe_{12}O_{19}$ ve $Ba_{0.3}Sr_{0.3}Pb_{0.4}Fe_{12}O_{19}$ hekzaferritleri için, Optik Bant Aralık Enerji (Eg) değerlerinin sırasıyla 1.46, 1.51 , 1.69 eV olduğu hesaplanmıştır.

Yapılan bu tez çalışması $BaFe_{12}O_{19}$ hekzaferrit'e aynı anda hem Sr^{2+} hemde Pb^{2+} katyonu katkılanması (bimetallik katkılanma) açısından literatürde yapılan ilk çalışmadır. Bu çalışma ile ürünlerin sentezi, yapısal, morfolojik, spektral, manyetik karakterizasyonu yapılmış ayrıca ürünlerin VSM analizlerinden elde edilen sonuçlar Mössbauer analizi ile de desteklenmiştir. Hekzaferritmalzemeler özellikle Mikrodalgayı absorplama özelliklerinde dolayı çok sık kullanılan malzemeler olmalarından dolayı, bu çalışma bir doktora çalışması olarak devam ettirilecektir. Planlana bu çalışmada ise daha farklı ölçeklerde katkılanma oranları kullanılarak, Sr^{2+} ve Pb^{2+} katyonları ile katkılanmış $BaFe_{12}O_{19}$ hekzaferrit numune sayısı arttırılacak ve bu numunlerin detaylı

olarak Mikrodalga absorplama ve dielektrik özellikleri ölçülerek, literatüre yeni Mikro dalga absorplayıcı malzeme kazandırılmaya çalışılacaktır. Yapılacak bu ölçümler sonucunda sentezlenecek ürünlerin manyetik kayıt teknolojisine uygunluğuda araştırılacaktır.



KAYNAKLAR

- [1]. Demirci Ş., 2012, Treg kullanılarak glikotermal yöntemle Mn DOP edilmiş CoFe_2O_4 Nanokompozitlerin sentez ve karakterizasyonu ,Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi.
- [2]. Bhushan B., 2007, *Springer Handbook of Nanotechnology*: Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-02525-9
- [3]. Ganji D.D., Kachapi S.H.H, Chapter 1 - Introduction to Nanotechnology, Nanomechanics, Micromechanics, and Nanofluid *Application of Nonlinear System in Nanomechanics and Nanofluids, 2015, Pages 1-11.*
- [4]. Lee Y., Lee J., Bae C. J., Park J. G., Noh H. J., Park J. H., 2005, Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles asnanoreactors under reflux conditions *Adv. Func. Mater.*, 15, 503-509.
- [5]. Alaqaad K., Saleh T., 2016, Gold and Silver Nanoparticles: Synthesis Methods,Characterization Routes and Applications towards Drugs, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 6, 4-14.
- [6]. Li C., Liu Z., Schöneboom J., Eickemeyer F., Pschirer N. G., Erk P., 2009, Perylenes as sensitizers in hybrid solar cells: how molecular size influences performance, *J. Mater. Chem.* 19, 5405-5415.
- [7]. I G. A. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>.
- [8]. <http://www.openitmag.com/2011/08/nanotechnology>.
- [9]. A. Goldman, “*Modern Ferrite Technology*”, Springer publication, 2nd edition, New York 2006.
- [10]. G.F. Dionne, 2009, *Magnetic Oxides*, Springer Dordrecht, New York, 2009.
- [11]. R. Valenzuela, 2012, Novel Applications of Ferrites, in: A. Zhukov (Ed.), *Physics Research International*, Hindawi Publishing Corporation, 2012.
- [12]. Holtmeier, S., Guillot, M., Joss, W, Van Ruitenbeek, J. M., Desvignes, J. M., Le Gall, H., 1989, *Advances in Ferrites*, Proc. 5th Int. Conf. on Ferrites, Bombay 1989: Srivastava, CM. , Patni, M. X (Eds.). New Delhi: Oxford & IBH Publishers.

- [13]. Zaag P.J., Ferrites, 2001, “*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*”(Second Edition), 3033-3037.
- [14]. Pullar, R. C., 2012, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science* 57(7), 1191-1334.
- [15]. Vincent, H. G, Geiler, A., Chen, Y., 2009, Recent advances in processing and applications of microwave ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2035–2047.
- [16]. Waldron, R.A., 1961, *Ferrites: An Introduction for Microwave Engineers*, D. Van, Norstrand Publ. S. 20.
- [17]. Durmuş Z., 2009, “*Synthesis and Characterization of Coated Magnetic Spinel Nanoparticles*”, Fatih Univ.
- [18]. Z. Mehmedi, 2015, *Magnetic and Microwave Properties of Ba-and Sr-Hexaferrites Prepared by Solid State Reaction Route with Boron Addition*, Fatih Üniv.
- [19]. Ozgüri U., Alivov Y., Morkoc H., 2009, Microwave ferrites, part 1: fundamental properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 20, 789-800.
- [20]. Kojima, H., 1982, “*Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. In Ferromagnetic Materials*, edited by E.P. Wohlfarth. New York: North-Holland Publishing Company.
- [21]. Yusoff, A.N., Abdullah, M.H., Ahmad, S.H., Jusoh, S.F., Mansor, A.A., Hamid, S.A.A. 2002, Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. Appl. Phys.* 92, 876-882.
- [22]. Guerrero A.L., García M.M., Sánchez S.A.P., Martínez J.R., 2016, Effect of Pb on the magnetic interactions of the M-type hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 399, 41–5.
- [23]. Maswadeh Y., Mahmood S.H., Awadallah A., Aloqaily A.N., 2015, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 92, 012019.
- [24]. Sugimoto, 1980, *Ferromagnetic materials*, Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, S.35.
- [25]. P. Chauhan, 2010, *Preparation and Characterization of Barium Hexaferrite by Barium Monoferrite*, Thapar University, Materials and Metallurgical Engineering, Master of Technology.
- [26]. Valenzuela R., Review Article Novel Applications of Ferrites, *Physics Research International*, 2012, Article ID 591839, 9 pages.

- [27]. I.S. Auwal I.S., 2016, *Synthesis and characterization of Bi³⁺, La³⁺, Y³⁺ and Zn²⁺ substituted M-type hexaferrites nanoparticles*, Fatih Univ.
- [28]. Baykal A., 2014, Solvothermal Synthesis of Pure SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoplatelets, *J Supercond Nov Magn*, 27(3), 877-880.
- [29]. Thompson G.K., Evans B.J., 1993, The structure-property relationships in M-type hexaferrites: Hyperfine interactions and bulk magnetic properties, *J. Appl. Phys.* 73, 6295-6297.
- [30]. Went J.J., Rathenau G.W., Gorter E.W., Van Oosterhout G.W., 1952, *Philos Technol Rev* 13, 194-200.
- [31]. Anjum S., Hameed S., Awan M.S., Amed E., Sattar A., 2017, Effect of strontium doped M-Type barium hexa-ferrites on structural, magnetic and optical properties, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 131, 977-985.
- [32]. Von Aulok W.H., 1965, In: *Handbook of microwave ferrites*. New York: Academic Press.
- [33]. Sugimoto M., 1980, In: Wohfarth EP, editor. *Ferromagnetic materials*, vol. 3. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing; 1980, 392-440.
- [34]. Qin X., Cheng Y., Zhou K., Huang S., Hui X., 2013, Microwave Absorbing Properties of W-Type Hexaferrite Ba(MnZn)_xCo_{2(1-x)}Fe₁₆O₂₇, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 1, 8-13.
- [35]. Jones G.A., Parker S.F.H., Booth J.G., Simkin D.S., 1990, Domain structure of the single crystal hexagonal ferrite, Co₂X, *IEEE Trans Magn Magn* 26, 2804-2809.
- [36]. Tauber A., Megill J.S., Shappirio J.R., 1970, Magnetic Properties of Ba₂Zn₂Fe₂₈O₄₆ and Ba₂Co₂Fe₂₈O₄₆ Single Crystals, *J. Appl. Phys.* 41, 1353-1360.
- [37]. Smit J., Wijn H.P.J., 1959, In: *Ferrites*, Philips Technical Library, Eindhoven;.
- [38]. Pullar R.C., Taylor M.D., Bhattacharya A.K., 1997, Magnetic Co₂Y ferrite, Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ fibres produced by a blow spun process, *J. Mater. Sci.*, 32, 365-368.
- [39]. Bai Y., Zhou J., Gui Z., Yue Z., Li L., 2003, Complex Y-type hexagonal ferrites: an ideal material for high-frequency chip magnetic components, *J. Magn. Mater.* 264, 44-49.
- [40]. Robert C. Pullar, 1998, Multiferroic and Magnetoelectric Hexagonal Ferrites, Chapter, *Mesoscopic Phenomena in Multifunctional Materials*, Volume 198 of the series Springer Series in Materials Science, 159-200.

- [41]. H. Sözeri, A. Baykal, B. Ünal, 2012, Low-temperature synthesis of single-domain Sr-hexaferrite particles by solid-state reaction route, *Physica Status Solidi Applications and Materials Science*, 209, 2002-2013.
- [42]. I.A. Auwal, B. Ünal, H. Güngüneş, Sagar E. Shirsath, 2016, Dielectric properties, cationic distribution calculation and hyperfine interactions of La^{3+} and Bi^{3+} doped strontium hexaferrites, *Ceram. Intern.* 42, 9100–9115.
- [43]. Baykal, A., Demir, M., Unal, B., Sözeri, H., Toprak, M.S., 2016, Synthesis, characterization, and dielectric properties of $\text{BaFe}_{10}(\text{Mn}^{2+}\text{Zn}^{2+}\text{Zn}^{2+})\text{O}_{19}$ hexaferrite, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 199–205.
- [44]. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H., Baykal A., 2014, Magnetic, dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), *Ceram. Intern.* 40, 8645–8657.
- [45]. Sözeri H., Mehmedi Z., Kavas H., Baykal A., 2015, Magnetic and microwave properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions, *Ceram. Intern.* 41, 9602-9609.
- [46]. Sözeri H., Mehmedi Z., Erdemi H., Topal U., Aktaş B., 2016, “Microwave properties of $\text{BaFe}_{11}\text{Mg}^{2+}_{0.25}\text{X}^{2+}_{0.25}\text{Ti}^{4+}_{0.25}\text{O}_{19}$ ($\text{X}^{2+} = \text{Cu}$, Mn , Zn , Ni and Co) nanoparticles in 0–26.5 GHz range”, *Ceram. Intern.* 42, 2611–2625.
- [47]. Marin˜o-Castellanos P.A., Moreno-Borges A.C., Orozco-Melgar G., Garcı’a J.A., Govea-Alcaide E., 2011, *Phys. B: Cond. Matt.* 406, 3130–3136.
- [48]. Haq A., Anis-ur-Rehman M., 2012, Effect of Pb on structural and magnetic properties of Ba hexaferrite, *Physica B* 407, 822–826.
- [49]. Liu Y., MDrew.G.B., Liu Y., 2011, Preparation and magnetic properties of barium ferrites substituted with manganese, cobalt, and tin, *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 945–953.
- [50]. Wang J.F., Ponton C.B., Harris I.R., 2001, A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution, *J. Magn. Magn. Mater.* 234, 233–240.
- [51]. Iqbal M.J., Farooq S., 2010, Suitability of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Ni}_y\text{O}_{19}$ co-precipitated nanomaterials for inductor applications, *J. Alloys Compd.* 493, 595–600.
- [52]. Iqbal M.J., Farooq S., 2009, Enhancement of electrical resistivity of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanomaterials by doping with lanthanum and nickel, *Mater. Chem. Phys.* 118, 308–313.

- [53]. X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, Y. Du, 2002, Influences of La³⁺ substitution on the structure and magnetic properties of M-type strontium ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 238, 207–214.
- [54]. Morel A., Breton J.M. L., Kreisel J., Wiesinger G., Kools F., Tenaud P., 2002, Sublattice occupation in Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ hexagonal ferrite analyzed by Mossbauer spectrometry and Raman . spectroscopy, *J. Magn. Magn. Mater.* 242–245, 1405–1407.
- [55]. Wang J. F., Ponton C. B., Harris I. R., 2002, A Study of Nd-Substituted Sr Hexaferrite Prepared by Hydrothermal Synthesis, *IEEE Trans. Magn.* 38, 2928-2930.
- [56]. Wang J.F., Ponton C.B, Grössinger R., Harris I.R., 2004, A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis, *J. Alloys Compd.* 369,170-171.
- [57]. Baykal A., Yokuş S., Güner S., Güngüneş H., Sözeri H., Amir Md., 2017, Magneto-optical properties and Mössbauer Investigation of Ba_xSr_yPb_zFe₁₂O₁₉ Hexaferrites, *Ceram. Intern.* 43, 3475–3482.
- [58]. Harris, V.G., Geiler, A., Chen, Y., Yoon, S.D., Wu, M., Yang, A., Chen, Z., He, P., Parimi, P., Zuo, X., Patton, C.E., Abe, M., Acher, O. & Vittoria, C., 2009, Recent advances in processing and applications of microwave ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2035-2047.
- [59]. Koledintseva, Marina Y., Alexander A. Kitaitsev, and Alexey E. Khanamirov. *Advances in Engineering and Applications of Hexagonal Ferrites in Russia*. INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [60]. Afghahi S.S.S., Jafarian M., Atassi Y., 2016, Novel approach for designing a thin and broadband microwave absorber in Ku band based on substituted M-hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 419, 62-67.
- [61]. Avakian, R.S., Aivazyan, M.T., Khanamirov, A.E., Kocharian, K.N., Karneeva, S.S., Sarkissian, S.A., 2012, Millimeter-wave non-reciprocal devices on hexaferrite and square MDW, *J. Electronic Measur. and Instrum.* 9, 161-162,
- [62]. Shirtcliffe N.J., Thompson S., O’Keefe E.S., Appleton S., Perry C.C.. 2007, Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis, *Mater. Res. Bull.* 42, 281-289.
- [63]. Stablein H. In: Wohlfarth EP, editor. *Ferromagnetic materials*, vol. 3. Amsterdam: orth-Holland Physics Publishing; 1982. p. 441–602.
- [64]. Yang Y.J., Liu X.S., Jin D.L., Ma Y.Q., 2014, Influence of heat treatment temperatures on structural and magnetic properties of Sr_{0.50}Ca_{0.20}La_{0.30}Fe_{11.15}Co_{0.25}O₁₉ hexagonal ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 364,11–17.

- [65]. Ur R.K.M., Liu X., Li M., Jiang S., Wu Y., Zhang C., Liu C., Meng X., Li H., 2017, Synthesization and magnetic properties of $Ba_{1-x}Y_xFe_{12}O_{19}$ hexaferrites prepared by solid-state reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.* 426, 183–187.
- [66]. J. Li, H.W. Zhang, Q. Li, Y.X. Li, Q.L. Yu, 2013, Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites, *J. Rare Earths*, 31, 983–987.
- [67]. Roos W., 1980, Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite, *J Am Ceram Soc* 63, 601-609.
- [68]. Mosleh Z., Kameli P., Ranjbar M., Salamati H., 2014, Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* 40, 7279–7284.
- [69]. Junliang L., Ping L., Xingkai Z., Dongjun P., Peng Z., Ming Z., 2015, Synthesis and properties of single domain sphere-shaped barium hexa-ferrite nano powders via an ultrasonic-assisted co-precipitation route, *Ultrasonics Sonochemistry*, 23,46–52.
- [70]. Iqbal M.J., Farooq S., 2010, Suitability of $Sr_{0.5}Ba_{0.5-x}Ce_xFe_{12-y}Ni_yO_{19}$ co-precipitated nanomaterials for inductor applications, *J. Alloys Compd.* 493, 595–600.
- [71]. Chin T-S, Hsu SL, Deng MC., 1993, Preparation of $BaZn_{2-\chi}Co_{\chi}Fe_{16}O_{27}$ W-type hexaferrite powders by the glass crystallization method, *J. Magn. Magn. Mater.* 120, 63.
- [72]. Auwal I.A. , Baykal A., Güner S., Sözeri H., 2017, Magneto-optical properties of $SrBi_xLa_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) hexaferrites by sol-gel auto-combustion technique, *Ceram. Intern.* 43, 1298-1303.
- [73]. Baykal A., Auwal I.A., Güner S., Sözeri H., *J. Magn. Magn. Mater.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.062>.
- [74]. Bakıs Y., Auwal I.A., Ünal B., Baykal A., 2016, Maxwell-Wagner relaxation in grain boundary of $BaBi_xLa_xY_xFe_{12-3x}O_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) hexaferrites, *Composites Part B* 99, 248-256.
- [75]. Pullar R.C., Appleton S.G., Bhattacharya A.K., 1998, The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres, *J. Magn. Magn. Mater.* 186, 326-332.
- [76]. Xiong G., Xu M., Mai Z., 2001, Magnetic properties of $Ba_4Co_2Fe_{36}O_{60}$ nanocrystals prepared through a sol±gel method, *Solid State Commun.* 118, 53-58.

- [77]. Thakur A., Singh R.R., Barman P.B., 2013, Structural and magnetic properties of La^{3+} substituted strontium hexaferrite nanoparticles prepared by citrate precursor method, *J. Magn. Magn. Mater.* 326, 35–40.
- [78]. Kaura P., Chawla S.K., Meenab S.S., Yusuf S.M., Pubby K., Narang S.B., 2017, Modulation of physico-chemical, magnetic, microwave and electromagnetic properties of nanocrystalline strontium hexaferrite by Co-Zr doping synthesized using citrate precursor sol-gel method, *Ceram. Intern.* 43, 590–598.
- [79]. Drogenik M., Kristil M., Znidarsic A., Hanzel D., Lisjak D., 2007, Hydrothermal synthesis of Ba hexaferrite nanoparticles, *J. Am. Cer. Soc.* 90, 2057-2060.
- [80]. Primc D., Makovec D., Lisjak D., Drogenik M., 2009, Hydrothermal synthesis of ultrafine Barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions, *Nanotechnology* 20, 315605-315700.
- [81]. Jean M., Nazhbaur V., Bran J., Breton J.M., 2010, Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process, *J. Alloys Compd.* 496, 306-312.
- [82]. Zhao L., Lv X., Wei Y., Ma C., Zhao C., 2013, Hydrothermal synthesis of pure $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system, *J. Magn. Magn. Mater.* 332 (2013) 44–47.
- [83]. Tang X., Hong R.Y., Feng W.G., Badami D., 2013, Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles as precursor of magnetic fluid, *J. Alloys Compd.* 562, 211–218.
- [84]. Farhat H.M.A., Joubert J.C., 1986, Hydrothermal synthesis and characterisation of the hexagonal ferrite $\text{Fe}_2\text{-Y}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 62, 353-358.
- [85]. Byrappa K., Yoshimura M., Handbook of Hydrothermal Technology (Second Edition), 2013, 615-762.
- [86]. Castro S., Gayaso M., Rivas J., Greneche J.M., Mira J., Rodriguez C., 1996, Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.* 152, 61-69.
- [87]. Martirosyan K.S., Galstyan E., Hossain S.M., Wang Yi-Ju, Litvinov D., 2011, Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties, *Mater. Sci. Engineer. B* 176, 8–13.
- [88]. Dufor J, Latorre R, Negro C, Alcalá EM, Formoso A, Lopez-Mateos F., 1997, Protocol for the synthesis of Ba-hexaferrites with prefixed coercivities, *J. Magn. Magn. Mater.* 172, 308-316.
- [89]. Abe O, Narita M., 1997, Mechanochemically assisted preparation process of barium hexaferrite powders, *Solid State Ionics* 101-103, 103-110.

- [90]. Uvarov V., Popov I., 2013, Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Mater. Charac.* 85, 111 – 123.
- [91]. Wagner T.R., 1998, Preparation and crystal structure analysis of magneto plumbite-type BaGa₁₂O₁₉, *J. Solid State Chem.* 136, 120-128.
- [92]. Denton A.R., Ashcroft N.W., 1991, Vegard's law, *Phys. Rev. A.* 43, 3161-3168.
- [93]. Amer M.A., Meaz T.M., Attalah S.S., Ghoneim A.I., 2015, Structural and magnetic studies of Ti⁴⁺ substituted M-type BaFe₁₂O₁₉ hexa-nanoferrites, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40, 374–382.
- [94]. Sözeri H., Durmus Z., Baykal A., Uysal E., 2012, Preparation of high quality, single domain BaFe₁₂O₁₉ particles by the citrate sol–gel combustion route with an initial Fe/Ba molar ratio of 4”, *Mater. Sci. Engineer. B* 177, 949–955.
- [95]. Auwal I.A., Baykal A., Güngüneş H., Shirsath S.E., 2016, Structural investigation and hyperfine interactions of BaBi_xLa_xFe_{12-2x}O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) hexaferrites, *Ceram Intern.* 42, 3380–3387.
- [96]. Fang H.C., Yang Z., Ong C.K., Li Y., Wang C.S., 1998, Preparation and magnetic properties of (Zn—Sn) substituted barium hexaferrite nanoparticles for magnetic recording, *J. Magn. Magn. Mater.* 187, 129-135.
- [97]. Auwal I.A., Güngüneş H., Güner S., Shirsath S.E., Sertkol M., Baykal A., 2016, Structural, magneto-optical properties and cation distribution of SrBi_xLa_xY_xFe_{12-3x}O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.33) hexaferrites, *Mater. Res. Bull.* 80, 263-272.
- [98]. Auwal I.A., Baykal A., Güner S., Sertkol M., Sözeri H., 2016, Magneto-optical properties of BaBi_xLa_xFe_{12-2x}O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 409, 92-98.
- [99]. Kojima H., Wohlfarth E.P., *Ferromagnetic Materials*, vol 3, Amsterdam, North-magneto optical recording, Holland, 1982, p. 305.
- [100]. Zi Z.F., Sun Y.P., Zhu X.B., Yang Z.R., Dai J.M., Song W.H., 2008, Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method”, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2746-2751.
- [101]. Baykal A., Güner S., Demir A., 2015, Synthesis and magneto-optical properties of triethylene glycol stabilized Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles”, *J. Alloys Compd.* 619, 5-11.
- [102]. Güner S., Auwal I.A., Baykal A., Sözeri H., 2016, Synthesis, characterization and magneto optical properties of BaBi_xLa_xY_xFe_{12-3x}O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.33) hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 416, 261-268.

- [103]. Cullity B.D., Graham C.D., 2008, Introduction to magnetic materials, Wiley, Hoboken, N.J.
- [104]. Auwal I.A., Güner S., Güngüneş H., Baykal A., 2016, Sr_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) hexaferrites: Synthesis, characterizations, hyperfine interactions and magneto-optical properties, *Ceram. Intern.* 42, 12995-13003.
- [105]. Yang N., Yang H., Jia J., Pang X., 2007, Formation and magnetic properties of nanosized PbFe₁₂O₁₉ particles synthesized by citrate precursor technique, *J. Alloys Compd.* 438, 263-267.
- [106]. Ghahfarokhi M.S.E., Rostami A.A., Kazeminezhad I., 2016, Fabrication of PbFe₁₂O₁₉ nanoparticles and study of their structural, magnetic and dielectric properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 399, 130-142.
- [107]. Guerrero A.L., Mirabal-Garcia M., Palomares-Sanchez S.A., Martinez J.R., 2016, Effect of Pb on the magnetic interactions of the M-type hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 399, 41-45.
- [108]. Amir Md., Baykal A., Güner S., Güngüneş H., Sözeri H., 2016, Magneto-optical investigation and hyperfine interactions of copper substituted Fe₃O₄ nanoparticles, *Ceram. Intern.* 42, 5650-5658.
- [109]. Liu J., Xue X., 2016, Morphology and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized with oxidized scale, *Mater. Lett.* 164, 579-582.
- [110]. Luo H., Rai B.K., Mishra S.R., Nguyen V.V., Liu J.P., 2012, Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 2602-2608.
- [111]. Zi Z.F., Sun Y.P., Zhu X.B., Yang Z.R., Dai J.M., Song W.H., 2008, Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2746-2751.
- [112]. Chaudhury S., Rakshit S.K., Parida S.C., Singh Z., Mudher K.D.S., Venugopal V., 2008, Studies on structural and thermo-chemical behavior of MFe₁₂O₁₉ (s) (M=Sr, Ba and Pb) prepared by citrate-nitrate gel combustion method, *J. Alloys Compd.* 455, 25-30.
- [113]. Awawdeh M., Bsoul I., Mahmood S.H., 2014, Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites, *J. Alloys Compd.* 585, 465-473.
- [114]. Galvao S.B., Lima A.C., de Medeiros S.N., Soares J.M., Paskocimas C.A., 2014, The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method, *Mater. Lett.* 115, 38-41.

- [115]. Solovyova E.D., Pashkova E.V., Ivanitski V.P., Vyunov O.I., Belous A.G., 2013, Mössbauer and X-ray diffraction study of Co^{2+} - Si^{4+} substituted M-type barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 330, 72–75.
- [116]. Belous A.G., Vyunov O.I., Pashkova E.V., Ivanitski V.P., Gavrilenko O.N., 2006, Mössbauer study and magnetic properties of M-type barium hexaferrite doped with Co+Ti and Bi+Ti ions, *Phys. Chem. B* 110, 26477–26481.
- [117]. Seifert D., Töpfer J., Langenhorst F., Le Breton J.M., Chiron H., Lechevallier L., 2009, Synthesis and magnetic properties of La-substituted M-type Sr hexaferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 4045–4051.
- [118]. Hodges J.P., Short S., Jorgensen J.D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S.M., Kimball C.W., 2000, Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-21}$ ($n=5, 2, 4, 8$, and R), and the relationship to electronic and magnetic properties, *J. Solid State Chem.* 151, 190–209.
- [119]. Chen N., Yang K., Gu M., 2010, Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites, *J. Alloy. Compd.* 490, 609–612.
- [120]. Breton J.M.L., Seifert D., Töpfer J., Lechevallier L., 2015, A Mössbauer investigation of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) M-type hexaferrites, *Physica B* 470, 33–38.
- [121]. Baykal A., Esir S., Demir A., Güner S., 2015, Magnetic and optical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles dispersed in a silica matrix by a sol-gel auto-combustion method, *Ceram. Intern.* 41, 231-239.
- [122]. Güner S., Amir Md., Geleri M., Sertkol M., Baykal A., 2015, Magneto-Optical Properties of Mn^{3+} substituted Fe_3O_4 Nanoparticles, *Ceram. Intern.* 41(9), 10915-10922.
- [123]. Baykal A., Güner S., Demir A., 2015, Synthesis and magneto-optical properties of triethylene glycol stabilized $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 619, 5-11.
- [124]. Baykal A., Güner S., Demir A., Esir S., Genç F., 2014, “Effects of Zinc substitution on magneto-optical properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites, *Ceram. Intern.* 40, 13401-13408.
- [125]. Karmakar M., Mondal B., Pal M., Mukherjee K., 2014, Acetone and ethanol sensing of barium hexaferrite particles: A case study considering the possibilities of non-conventional hexaferrite sensor, *Sensors and Actuators B* 190, 627–633.
- [126]. Kaur T., Kaur B., Bhat B.H., Kumar S., Srivastava A.K., 2015, Effect of calcinations temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ hexaferrites, *Physica B* 456, 206–212.

- [127]. Auwal I.A., Güngüneş H., Baykal A., Güner S., Shirsath S.E., Sertkol M., 2016, Structural, morphological, optical, cation distribution and Mössbauer analysis of Bi^{3+} substituted strontium hexaferrite, *Ceram. Intern.* 42, 8627–8635.
- [128]. Dom R., Borse P.H., Cho C.R., Lee J.S., Yu S.M., Yoon J.H., Hong T.E., Jeong E.D., Kim H.G., 2012, Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ systems for visible light photo catalytic studies, *J.Ceram.Process.Res.* 13, 451–456.
- [129]. Javidan A., Rafizadeh S., Hosseinpour-Mashkani S.M., 2014, Strontium ferrite nano particle study:thermal decomposition synthesis, characterization, and optical and magnetic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27, 468–473.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	SERHAT YOKUŞ
Doğum Yeri	Kars Merkez
Doğum Tarihi	09.09.1978
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05304122959
E-Posta Adresi	Serhat.yokus@ozturkilac.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	19 Mayıs Üniversitesi
Fakülte	Fen
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2004

Yüksek Lisans	
Üniversite	Fatih Üniversitesi (KHK ile kapatıldı)
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Kimya Anabilim Dalı
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler	
A. Baykal, S. Yokuş, S. Güner, H. Güngüneş, H. Sözeri, Md. Amir, Magneto-optical properties and Mössbauer Investigation of $Ba_xSr_yPb_zFe_{12}O_{19}$ Hexaferrites, <i>Ceram. Intern.</i> 43 (2017) 3475–3482.	
H. Sözeri, S. Yokuş, Z. Mehmedi, A. Baykal, M. Sertkol, Magnetic, Microwave and dielectric properties of Pb substituted Ba, Sr-hexaferrite nanoparticles, <i>Ceram.Intern.</i> İncelemede.	