

**NiPd NANOALAŞIMLARININ SENTEZİ VE
MAGNETO-ISIL ÖZELLİKLERİ**

**SYNTHESIS OF NiPd NANOALLOYS AND THEIR
MAGNETO-THERMAL PROPERTIES**

SENEM ÇİTOĞLU

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**
'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Bekir Sıtkı KANDEMİR

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

Üye :.....
Prof. Dr. Hüseyin Zafer DURUSOY

Üye :.....
Prof. Dr. Şadan ÖZCAN

Üye :.....
Doç. Dr. Abdullah CEYLAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Ulu Önder ATAM'a,
Çok Sevdiğim
Anneme ve Babama...*

NiPd NANOALAŞIMLARININ SENTEZİ VE MAGNETO-ISIL ÖZELLİKLERİ

Senem ÇİTOĞLU

Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

ÖZ

Bu tez çalışmasında, kanser tedavisi için umut vaat eden magnetik nanoakışkan hipertermi yönteminde kullanılmak üzere iki farklı kompozisyonda NiPd magnetik nanoalaşımı sentezlendi. Polyol yöntemiyle sentezlenen bu alaşımların yapısal ve magnetik özellikleri X-ışını toz kırınım metresi (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS), titreşimli örnek magnetometresi ile belirlendi. Magneto-ısıll özellikler ev yapımı bilgisayar denetimli indüksiyon ısıtma sistemi ile belirlendi.

Yapılan analizlerin sonucunda sentezlenen örneklerin alaşım yapıda oldukları ve hedeflenen kompozisyonlara yakın kompozisyonlara sahip oldukları belirlendi. Elde edilen kırınım desenlerinden Ni₃₀Pd₇₀ alaşımı ortalama parçacık boyutunun 3.48 ± 0.04 nm, Ni₅₀Pd₅₀ alaşımı ortalama parçacık boyutunun 2.47 ± 0.11 nm olduğu belirlendi. TEM analizlerinden parçacıkların hemen hemen küresel şekle sahip oldukları ve bazılarının topaklandıkları saptandı. Magnetizasyonun magnetik alana bağlı yapılan ölçümlerinden, her iki örneğin de oda sıcaklığında süperparamagnetik davranışla birlikte ferromagnetik davranışa sahip olduğu belirlendi. Magnetizasyonun sıcaklığa bağlı değişimi, Ni₃₀Pd₇₀ alaşımının bloklanma sıcaklığının 10 K'den küçük olduğunu ve Ni₅₀Pd₅₀ alaşımının bloklanma sıcaklığının 155 K olduğunu, her iki alaşımın da geniş parçacık boyut dağılımına sahip olduğunu gösterdi. Magneto-ısıll deneyleri ile 8,7-23.7 kA/m aralığında uygulanan aa magnetik alanda öz-güç soğurma hızları (SAR) saptandı. SAR değerlerinin 0,2-7,6 W.g⁻¹ aralığında değiştiği gözlemlendi.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: NiPd, nanoalaşım, polyol metodu, magnetik nanoakışkan hipertermi, SAR.

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

Bilgilendirme: Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje numarası:TBAG-109T746).

SYNTHESIS OF NiPd NANOALLOYS AND THEIR MAGNETO-THERMAL PROPERTIES

Senem ÇİTOĞLU

Nanotechnology and Nanomedicine Division

ABSTRACT

In this thesis, NiPd nanoalloys having two different compositions were synthesized using magnetic fluid hyperthermia which is a promising approach for cancer therapy. Structural and magnetic properties of these alloys synthesized via polyol process were determined by using X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), vibrating sample magnetometer (VSM). Magneto-thermal properties of the alloys were investigated by using homemade induction heating system controlled by computer.

As a result of the analysis, it is determined that the synthesized samples are in alloy constitution and they have a composition close to the target composition. From the obtained diffraction patterns it was calculated that the average particle size of Ni₃₀Pd₇₀ alloy is $3.48 \pm 0,04$ nm and Ni₃₀Pd₇₀ is $2,47 \pm 0,11$ nm. It was understood from the TEM analysis that the particles of two alloys were nearly spherical shape and some of them were agglomerated. It was determined from the magnetization versus magnetic field measurements that both two alloys had superparamagnetic behaviour along with ferromagnetic behaviour at room temperature. The magnetization versus temperature measurements showed that the blocking temperature of Ni₃₀Pd₇₀ alloy was smaller than 10 K and the other's was 155 K, both two alloys have wide range of particle size distribution. The heat-generation abilities of the alloys (SAR values) were investigated under the AC applied magnetic field to the range of 8,7-23,7 kA/m with magneto-thermal experiments. It was observed that the SAR values changed within the range of $0,2 \text{ W.g}^{-1}$ to $7,6 \text{ W.g}^{-1}$.

KEYWORDS: NiPd, nanoalloy, polyol process, magnetic fluid hyperthermia, SAR.

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

Acknowledgement: This work was supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (project number TBAG-109T746).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana destek olan, çalışmalarım sırasında elinden gelen tüm olanakları sağlayan, bilgi ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Tezer FIRAT'a,

Yol gösterici öneri ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Şadan ÖZCAN ve Doç. Dr. Abdullah CEYLAN'a,

SEM analizlerine imkan tanıyan değerli hocam Prof. Dr. Erkan AYDAR'a,

Değerli bilgilerini benimle paylaşan, yol gösteren hocam Dr. Mustafa COŞKUN'a,

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan SNTG grubu arkadaşlarıma,

Manevi desteğiyle hep yanımda olan arkadaşım Janan M. ALİ'ye,

Tez çalışmamı finansal olarak destekleyen TÜBİTAK'a,

Ve beni bugünlere getiren, maddi ve manevi desteğiyle hayatımın her anında yanımda olan, beni koruyan, kollayan canım aileme tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Magnetik akışkan hiperterminin şematik gösterimi (Rinaldi et al., 2009).....	6
Şekil 1.2. Yığın NiPd alaşımlarının Curie sıcaklığının Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi (Ferrando et al., 1972).....	7
Şekil 1.3. MNP-temelli hipertermi tedavisinin bazı avantajlarının şematik gösterimi (Kumar et al, 2011).....	9
Şekil 1.4. Magnetik nanoparçacık-temelli hipertermi mekanizması. a) Bağların kırılmasına dayanan kontrollü ilaç salınımı (gri renk: nanoparçacık, mavi renk: bağlayıcı, yeşil renk: ilaç molekülü, EMA: elektromagnetik alan), b) Geliştirilmiş geçirgenliğe dayanan kontrollü ilaç salınımı (gri renk: nanoparçacık, mavi renk: polimerik matris, yeşil renk: ilaç molekülü) (Kumar et al, 2011)	10
Şekil 2.1. Elektronun yörüngesel ve spin hareketi.....	12
Şekil 2.2. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.3. Paramagnetik atomların a) dış alan yokluğunda, b) dış alan varlığındaki davranışı (Kasap, 2006).....	17
Şekil 2.4. Demagnetize ferromagnetik malzemenin magnetik domainleri.....	18
Şekil 2.5. Magnetik histerisis eğrisi.....	18
Şekil 2.6. Koerzivitenin parçacık büyüklüğü ve magnetik domain yapısına bağlı değişimi (SPM: süperparamagnetik, FM: ferro veya ferrimagnetik) (Figuerola et al., 2010)	21
Şekil 2.7. Magnetik nanoparçacığın anizotropi enerjisinin θ 'ya bağlı değişimi... ..	23
Şekil 2.8. Magnetizasyon vektörünün a) bloklanma sıcaklığının üstünde, b) bloklanma sıcaklığının altında iken davranışı.....	23
Şekil 2.9. Magnetik nanoakışkan yapısının şematik gösterimi (Sharifi et al., 2012).....	25
Şekil 2.10. Parçacık kararlılığının şematik gösterimi (Yu and Xie, 2011).....	26
Şekil 2.11. Nanoparçacıklarda ısı üretim mekanizmaları (Figuerola et al., 2010).....	28
Şekil 2.12. Magnetik uygunluğun faz (siyah) ve faz dışı (kırmızı) bileşenlerinin ωT ile değişimi.....	31
Şekil 2.13. Neel ve Brownian durulma mekanizmalarının şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.14. Magnetit nanoparçacıklar için parçacık boyutunun relaksasyon zamanlarına olan etkisi.....	34
Şekil 2.15. Parçacık boyutu ile güç yayılımının değişimi.....	35
Şekil 2.16. Parçacık dağılımının güç yayılımına etkisi.....	35
Şekil 3.1. Tek boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının La Mer kuramına göre şematik gösterimi (Park et al., 2007).....	38
Şekil 3.2. Çok boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının La Mer kuramına göre şematik gösterimi (Park et al., 2007).....	39
Şekil 3.3. NiPd nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan deney düzeneği.....	42
Şekil 3.4. Geçirimli elektron mikroskobunun kesit ve şematik görüntüleri.....	45
Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik görünümü.....	46

Şekil 3.6. Fiziksel özellikler ölçüm cihazı.....	47
Şekil 3.7. Hipertermi Deney Düzenegi'nin şematik görünümü.....	48
Şekil 3.8. Hipertermi Deney Düzenegi'nin fotoğrafı.....	48
Şekil 3.9. Hipertermi Deney Düzenegi'ndeki su soğutmalı bobinin akım- magnetik alan hesabı programı blok diagramı.....	49
Şekil 3.10. Hipertermi Deney Düzenegi'ndeki su soğutmalı bobinin akım- magnetik alan hesabı programı ön yüzü, girdiler ve sonuçlar.....	50
Şekil 3.11. Hipertermi Deneyi Temel Programı blok programı.....	51
Şekil 3.12. Hipertermi Deneyi Zaman- Başlangıç Sıcaklık alt yordamı blok diagramı.....	52
Şekil 3.13. Hipertermi Deneyi Sıcaklık alt yordamı blok diagramı.....	52
Şekil 3.14. Hipertermi Deneyi Zaman-Başlangıç Sıcaklık alt yordamı ön yüzü (veri).....	53
Şekil 3.15. Hipertermi Deneyi Zaman-Sıcaklık alt yordamı blok diagramı.....	53
Şekil 3.16. Hipertermi Deneyi Zaman-Sıcaklık alt yordamı ön yüzü (veri).....	54
Şekil 4.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ örneğine ait arıtım deseni (R _P : 20.6, R _{WP} :18.8, R _{EXP} :18,5 χ^2 :1,03).....	55
Şekil 4.2. Ni ₅₀ Pd ₅₀ örneğine ait arıtım deseni (R _P : 4.89, R _{WP} : 5.93, R _{EXP} : 5.61, χ^2 :1.12).....	56
Şekil 4.3. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri ve boyut dağılımı (D _{ort} ortalama parçacık boyutunu, ΔD standart hatayı, n ise parçacık sayısını temsil etmektedir.).....	58
Şekil 4.4. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri ve boyut dağılımı (D _{ort} ortalama parçacık boyutunu, ΔD standart hatayı, n ise parçacık sayısını temsil etmektedir.).....	59
Şekil 4.5. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoalaşımına ait SEM-EDS grafiği.....	60
Şekil 4.6. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımına ait SEM-EDS grafiği.....	61
Şekil 4.7. 300 K sıcaklıkta, 100 Oe ve 500 Oe alanları altında alınan magnetik alan- zaman grafikleri.....	63
Şekil 4.8. 300 K sıcaklıkta, 10000 Oe ve 70000 Oe alanları altında alınan magnetik alan - zaman grafikleri.....	64
Şekil 4.9. 300 K sıcaklıkta, 100 Oe ve 500 Oe alanları altında alınan magnetik moment - zaman grafikleri.....	65
Şekil 4.10. 300 K sıcaklıkta, 10000 Oe ve 70000 Oe alanları altında alınan magnetik moment - zaman grafikleri.....	66
Şekil 4.11. 500 Oe alan altında, 10 K ve 30 K sabit sıcaklıklarında alınan sıcaklık - zaman grafikleri.....	67
Şekil 4.12. 500 Oe alan altında, 100 K ve 200 K sabit sıcaklıklarında alınan sıcaklık - zaman grafikleri.....	68
Şekil 4.13. 500 Oe alan altında ve 300 K sabit sıcaklığında alınan sıcaklık- zaman grafiği.....	69
Şekil 4.14. 500 Oe alan altında ve 10 K sıcaklıkta alınan magnetik moment- zaman grafiği.....	69
Şekil 4.15. 500 Oe alan altında, 30 K ve 100 K sıcaklıklarında alınan magnetik moment-zaman grafikleri.....	70
Şekil 4.16. 500 Oe alan altında, 200 K ve 300 K sıcaklıklarında alınan magnetik moment-zaman grafikleri.....	71
Şekil 4.17. Örnek tutucunun oda sıcaklığında ± 9 T alan aralığında kaydedilen M-H grafiği.....	74

Şekil 4.18. Örnek tutucunun 10-300 K aralığındaki M-T grafiği.....	74
Şekil 4.19. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıklarının oda sıcaklığında kaydedilen M-H grafiği. a) ± 90 kOe alan aralığında çizdirilen, b) ± 6 kOe aralığında çizdirilen grafik.....	76
Şekil 4.20. a) Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıklarının alan sıfırlamasının ardından kaydedilen düşük alanlı M-H ölçümü. b) yakından bakış.....	77
Şekil 4.21. a) Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıkların alanlı ve alansız soğutma eğrileri. b) Yakından görünümü.....	78
Şekil 4.22. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarının oda sıcaklığında ± 9 T alan aralığında kaydedilen M-H grafiği.....	79
Şekil 4.23. a) Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarının düşük alan aralığında kaydedilen M-H grafiği. b) yakından görünümü.....	80
Şekil 4.24. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarına ait alanlı ve alansız soğutma eğrileri	81
Şekil 4.25. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoalaşımının farklı magnetik alan değerlerinde alınan hipertermi ölçümleri.....	82
Şekil 4.26. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımının farklı magnetik alan değerlerinde alınan hipertermi ölçümleri.....	82
Şekil 4.27. ln(SAR) değerlerinin ln(H) ile değişimi.....	83
Şekil 5.1. Sentezlenen alaşımlara ait XRD desenleri.....	84
Şekil 5.2. Kompozisyondaki farklılıkların nedenlerini açıklamak üzere yapılan parçacık büyüme mekanizması varsayımının şematik izahı (Bagaria'nın doktora tezinden (2006) modifiye edilmiştir.).....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Parçacıklar arası etkileşme enerjileri ve nanoakışkan kararlılık koşulu (Sharifi et al., 2012).....	27
Çizelge 3.1. Sentez esnasında kullanılan Ni ve Pd öncül malzeme miktarları ve geri-akış sıcaklıkları.....	44
Çizelge 4.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.....	61
Çizelge 4.2. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.....	62
Çizelge 4.3. 300 K sıcaklıkta farklı alan değerleri için hesaplanan magnetik alan ve magnetik moment hata değerleri.....	72
Çizelge 4.4. 500 Oe alan altında farklı sıcaklık değerleri için hesaplanan sıcaklık ve magnetik moment hata değerleri.....	72
Çizelge 4.5. ΔT - t değişimlerinin $\Delta T = \Delta T_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ fonksiyonuna uyarlama sonuçları ve hesaplanan SAR değerleri.....	83
Çizelge 5.1. Her iki alaşımın XRD Bulgularının Karşılaştırılması.....	86
Çizelge 5.2. TEM bulguları ve XRD bulguları ile karşılaştırılması.....	87
Çizelge 5.3. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.....	87
Çizelge 5.4. Ni ₃₀ Pd ₇₀ ve Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımalarının parçacık boyutlarının literatürdeki alaşım parçacık boyutları ile karşılaştırılması.....	89
Çizelge 5.5. Ag nanoparçacık boyutunun sıcaklığa bağlı değişimi ve deney parametreleri (Kim et al., 2006).....	91
Çizelge 5.6. Literatürde bulunan NiPd nanoalaşımalarının magnetik özelliklerinin bu çalışmadakilerle karşılaştırılması.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μ_0 : Boşluğun Magnetik Geçirgenlik Katsayısı

Aa: Alternatif akım

B: Malzeme İçerisinde İndüklenen Magnetik Alan

C: Curie Sabiti

DA: Doğru akım

FM: Ferromagnetik

H: Dış Magnetik Alan

H_c : Koerzivite

K : Anizotropi Sabiti

k.b : Keyfi Birim

k_B : Boltzman Sabiti

M: Magnetizasyon

MNH: Magnetik Nanoakışkan Hipertermi

MNP: Magnetik Nanoparçacık

M_r : Kalıcı Magnetizasyon

M_s : Doyum Magnetizasyonu

OK-MNH: Oto-Kontrol Magnetik Nanoakışkan Hipertermi

PVP: Polyvinilprolidon

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SPM: Süperparamagnetik

T_b : Bloklanma Sıcaklığı

T_c : Curie Sıcaklığı

TEM: Geçirimli Elektron Mikroskobu

VSM: Titreşimli Örnek Magnetometresi

XRD: X-ışınları Toz Kırınımmetresi

β : Pik Yarı Genişliği

χ : Magnetik Duygunluk

1. GİRİŞ	1
1.1. Hipertermi Tedavi Çeşitleri	1
1.1.1. Diyatermi (Düşük-sıcaklık hipertermi).....	2
1.1.2. Hipertermi (Orta-sıcaklık hipertermi)	2
1.1.3. Termal ablasyon (Yüksek-sıcaklık hipertermi).....	2
1.2.1. Lokal hipertermi.....	3
1.2.2. Bölgesel hipertermi.....	3
1.2.3. Tüm vücut hipertermi.....	4
1.2. Magnetik Hipertermi	5
1.2.1. Magnetik tohum hipertermi	5
1.2.2. Magnetik akışkan hipertermi	6
1.2.3. Oto-kontrol magnetik nanoakışkan hipertermi (OK-MNH)	7
1.3. Magnetik Nanoparçacıklara Dayalı Hipertermi Tedavisinin Avantajları	8
2. GENEL BİLGİLER.....	12
2.1. Magnetik Alanın Kaynakları.....	12
2.2. Magnetik Alan ve Değişkenler	13
2.3. Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	14
2.3.1. Diamagnetizma.....	16
2.3.2. Paramagnetizma.....	16
2.3.3. Ferromagnetizma.....	17
2.3.4. Antiferromagnetizma	20
2.3.5. Ferrimagnetizma	20
2.4. Nanomagnetizma	20
2.4.1. Tek-domain parçacıklar	20
2.4.2. Süperparamagnetizma	22
2.5. Magnetik Nanoakışkanlar.....	25
2.5.1. Nanoakışkanların kararlılığı	26
2.5.2. Magnetik nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları	28
2.5.2.1. Magnetik nanoakışkanların durulma mekanizmaları ile ısı üretimi	28
2.5.2.2. Aa alan altında magnetik duygunluk	30
2.5.2.3. Durulma (relaksasyon) zamanı	31
2.5.2.4. Parçacık boyutunun güç yayılımına etkisi	34
2.5.2.5. Parçacık dağılımının güç yayılımına olan etkisi	35

2.5.2.6. Magnetik nanoparçacıkların histerisis mekanizması ile ısı üretimi	36
2.5.2.7. Öz güç-soğurma hızı (SAR).....	37
3. GEREÇ VE YÖNTEM	38
3.1. Nanoparçacıkların Oluşumu	38
3.1.1. Polyol süreci	40
3.2. Nanoparçacıkların Sentezi	41
3.2.1. Kullanılan düzenek	41
3.2.2. Deney yöntemi	42
3.3. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu.....	44
3.3.1. XRD toz kırınımı analizi	44
3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi	45
3.3.3. SEM- EDX analizi	46
3.3.4. Magnetik ve Magneto-ısıll Özelliklerin Ölçülmesi.....	47
3.3.4.1. Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM).....	47
3.3.4.2. Magneto-ısıll (Hipertermi) ölçümler.....	48
4. BULGULAR.....	55
4.1. XRD Bulguları	55
4.1.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ örneğinin XRD bulguları.....	55
4.1.2. Ni ₅₀ Pd ₅₀ örneğinin XRD bulguları.....	56
4.2. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Bulguları	57
4.2.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıklarının TEM bulguları	57
4.2.2. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarının TEM bulguları	59
4.3. SEM-EDS Bulguları	60
4.3.1. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoparçacıklarının SEM-EDS bulguları	60
4.3.2. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoparçacıklarının SEM-EDS bulguları	61
4.4. DA Magnetizasyon Bulguları.....	62
4.4.1. Ölçümlerden kaynaklı hata hesapları.....	62
4.4.2. NiPd alaşımların ve örnek tutucunun DA magnetizasyon bulguları ..	73
4.4.2.1. Örnek tutucunun magnetizasyon bulguları	73
4.4.2.2. Ni ₃₀ Pd ₇₀ nanoalaşımının magnetizasyon bulguları.....	75
4.4.2.3. Ni ₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşımının magnetizasyon bulguları.....	79
4.5. SAR Bulguları	81
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	84

KAYNAKLAR.....	98
EKLER	103

1. GİRİŞ

Çağımızın hastalığı olan kanser, vücudun bir bölümündeki hücrelerin DNA tahribatı nedeniyle kontrolsüz bir şekilde çoğalması sonucu oluşmaktadır. Kanserli hücreler normal sağlıklı hücrelerden farklı özelliklere sahiptir; vücudun diğer kısımlarına taşınıp yayılabilir, tümör oluşturabilirler. Metastas olarak adlandırılan bu durum, kanser tedavisinde ciddi bir sorun oluşturmaktadır (Bagaria, 2006).

Günümüzde kanserler çeşidine ve özelliklerine göre, kemoterapi, radyoterapi veya cerrahi müdahale gibi çeşitli yöntemlerle tedavi edilmektedir. Kemoterapi ve radyoterapi tedavide sıkça başvurulan yöntemlerdendir. Ancak bu yöntemlerin en büyük dezavantajı, kanserli dokulara olduğu kadar sağlıklı dokulara da aynı ölçüde zarar vermesidir. Bu nedenle son zamanlarda, daha etkin tedavi yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bunlardan biri, kanserli hücreleri ısıtarak yok etme yöntemidir (National Cancer Institute, 2011). Bu yöntemin temeli magnetik malzemelerin magnetik alan altında gösterdikleri ısı özelliklerine dayanmaktadır. Bu özelliğe kısaca **magneto-ısı özellik** diyebiliriz. Bunun uygulamadaki yaygın adlandırılması ise **hipertermi**'dir.

Hiperterminin cerrahi müdahaleye nazaran dokuları daha az yıpratıcı olması, lokal olarak uygulanabilirliğinin yanında sağlıklı hücrelerin minimum derecede zarar göreceği olması (Bagaria, 2006), radyoterapi, kemoterapi, gen terapisi gibi diğer yöntemlerle birlikte uygulandığında bu tedavilerin etkinliğini arttıracak olması (Habash et al., 2006) dikkatlerin bu yöntemin üzerinde toplanmasına neden olmuştur.

1.1. Hipertermi Tedavi Çeşitleri

Yunan dilinde "*aşırı, yüksek-sıcaklık*" anlamına gelen "*hiper-termi*" terimi, genellikle tümörlü dokularda ısı artışına dayanan tedaviyi ima etmek amacıyla kullanılmaktadır (Bagaria, 2006; Kumar and Mohammad, 2011). Hipertermi tedavisi, tedavi sıcaklığına ve uygulama sürelerine bağlı olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır (Kumar and Mohammad, 2011; Habash et al., 2006) :

1.1.1. Diatermi (Düşük-sıcaklık hipertermi)

Bu yöntemde 41°C'ye kadar olan düşük sıcaklıklar ($T < 41^{\circ}\text{C}$) hastaya 6-72 sa süresince uygulanır. Romatizmal hastalıkların tedavisinde kullanılan fizyoterapik bir uygulamadır. Dokulardaki kan akışının ve vücut metabolizmanın hızlanmasına neden olur. Doku onarımlarını hızlandırır.

1.1.2. Hipertermi (Orta-sıcaklık hipertermi)

Vücudun tamamının veya bir bölümünün sıcaklığı normal sıcaklıkların üzerine kadar artırılır ($41^{\circ}\text{C} < T < 46^{\circ}\text{C}$). İşlem 15-60 dk süresince uygulanır. Onkolojide kanser tedavisinde uygulama alanına sahiptir. Tümörlü hücrelerdeki kan akışının ve oksijen seviyesinin artmasına neden olur. Ayrıca, radyoterapi ve kemoterapi gibi kanser tedavilerine karşı hücrelerin hassasiyetini artırır. Apoptoz adı verilen hücre ölümleri ile sonuçlanır.

1.1.3. Termal ablasyon (Yüksek-sıcaklık hipertermi)

Bu uygulamada tümör hücreleri 4-6 dk süresince 46°C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz bırakılır ($46^{\circ}\text{C} < T < 56^{\circ}\text{C}$). Doğrudan doku ölümlerine (nekrosis) ve koagülasyona (kanın pıhtılaşması) neden olur. Onkolojide kanser tedavisinde, ürolojide iyi huylu prostat büyümesi tedavisinde (Benign prostatic hyperplasia (BPH)) ve kardiyolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Nekroz adı verilen, proteinlerin kalıcı olarak denatürasyonuna dayanan hızlı hücre ölümleri ile sonuçlanır (Habash et al., 2006).

Klinik hipertermi, ayrıca hastalığın lokalizasyonuna bağlı olarak şu üç temel şekilde de sınıflandırılmaktadır (Habash et al., 2006): Lokal Hipertermi, bölgesel hipertermi ve tüm vücut hipertermi. Her bir tedavi tipinin kendine has özelliklere sahip olması nedeniyle, farklı şekilde ısıtma sistemleri geliştirilmiştir. Tedavinin etkinliği tedavi sırasında uygulanan sıcaklığa, uygulama süresine, hücre ve doku karakteristiğine bağlı olarak değişmektedir. Uygulama bölgesinin tedavi sırasında istenilen sıcaklığa erişip erişmediğini belirlemek ve hedeflenen sıcaklığı aşmamak amacıyla tedavi süresince tümörün ve çevresindeki dokuların sıcaklığı izlenmektedir. Hipertermi tedavilerinin çoğunda, dokuların ısınması için gerekli olan enerji transferi EM dış kaynaklarla sağlanmaktadır.

1.2.1. Lokal hipertermi

Ardından da anlaşılacağı üzere, bu yöntemde çevre dokulardaki tahribatı en aza indirmek amacıyla lokal bir ısıtma söz konusudur. Yüzeysel tümörlerin tedavisinde dış kaynaklar (radyodalgaları (RF), mikrodalga, ultrasonik dalga), daha derindeki kanser dokularının tedavisinde ise proplar vasıtasıyla ısıtma sağlanır.

Düşük frekanslı mikrodalgalar yüksek frekanslılara göre daha iyi nüfuz etme özelliğine sahip olmasına karşın, enerji absorpsiyonu homojenitesi daha azdır. Ultrasonik dalgalar ise mm mertebesindeki kısa dalga boyları nedeniyle EM dalgalara nazaran daha derinlere (yaklaşık 10 cm) nüfuz edebilmektedir. Dolayısıyla yumuşak dokular için uygundur. Ancak kemikli yüzeylerden ve hava boşluklarından önemli ölçüde yansımaktadır. Kemikler ultrasonik dalgaları absorbe edip yüksek sıcaklığa sahip bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yansımalar ve soğurmalar önemli ölçüde homojen olmayan ısınmalara neden olmaktadır (Steeves, 1992; Habash et al., 2006; Kumar et al., 2011).

Kullanılan enerji kaynağının özelliklerine ve aplikatörün tipine bağlı olarak ısıtılacak etkin alan hacmi, enerji kaynağının frekansına ve aplikatörün boyutlarına bağlı olarak da ısının nüfuz edeceği derinlik değişmektedir. Ancak genel olarak bu yöntem, derinin hemen altındaki (3-4 cm'ye kadar derinlikteki) genellikle 50 cm² 'ye kadar olan küçük tümörlerin tedavisi için uygundur (Steeves, 1992).

1.2.2. Bölgesel hipertermi

Lokal hipertermiminin yetersiz kaldığı, daha derinlerde bulunan ve daha geniş alana (organ veya dokunun tamamına) yayılmış olan tümörlerin (leğen kemiği, karın altı gibi) tedavisinde kullanılır (Kumar et al., 2011). Bir sonda vasıtasıyla mikrodalga, lazer veya ultrasonik dalga kaynakları kullanılarak dokular ısıtılır (Philips, 2005). EM dalgaların derine nüfuz etmesi zordur, kolaylıkla dokular tarafından absorbe edilirler. Bu nedenle *Derin-doku hipertermi* uygulamalarında birden çok aplikatör kullanılır. Melanom kanseri gibi kollarda ve bacaklarda görülen kanser türlerinin ve karaciğer, akciğer kanseri gibi bazı kanserlerin tedavisinde ise *Bölgesel-perfüzyon hipertermi* teknikleri uygulanır. Bu teknikte, önce hastadan kan alınıp ısıtılır. Ardından tekrar hastalıklı organ veya dokuya enjekte edilir. Antikanser ilaçları bu tedavi esnasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Habash et al., 2006). Bu teknik,

nöropati, amputasyon (bir organ veya uzvun kesilip alınması) gibi pek çok kalıcı yan etki riski taşımaktadır.

1.2.3. Tüm vücut hipertermi

Tüm vücutta yayılmış olan metastatik kanserleri tedavi etmek amacıyla kullanılır. Bu teknikte, termal odalar veya sıcak su battaniyeleri gibi çeşitli uygulamalar yardımıyla vücut sıcaklığı 42°C'ye kadar arttırılmaktadır (National Cancer Institute). Sakinleştirici ilaç veya genel anestezi gerektiren bir yöntemdir. Bu teknikte hasta seçimi çok önemlidir. Hastanın başka herhangi bir sağlık probleminin olmaması gerekmektedir.

Tüm vücut hipertermisinin ilk çalışmaları 1890'lı yıllara dayanmaktadır. 1970'li yıllardan beri de kemoterapi ve radyoterapi tedavilerini tamamlayıcı tedavi olarak işlevselliği araştırılmaktadır (Habash et al., 2006).

Bu teknikte tümör hücrelerinin yanında sağlıklı dokuların da ısıya maruz kalması sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle lokal hipertermiye olan ilgi gün geçtikçe daha çok artmaktadır.

Geleneksel olarak hipertermi tedavisi, vücudun tamamının veya bir bölgesinin bir dış kaynak yardımıyla elektromagnetik dalgalara veya ses dalgalarına maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Ultrasonik, radyofrekansı, mikrodalgalar, kızılötesi radyasyon, magnetik olarak uyarılabilen magnetik tohumlar ve sıcak su tüpleri günümüzde mevcut olan hipertermi teknikleridir. Fakat her bir yöntem kendisine özgü sınırlılıklara sahiptir. Geleneksel hipertermi tedavilerinde karşılaşılan sorunlardan bazıları şunlardır:

- Sağlıklı dokuların yanması, su toplaması veya ölmesiyle sonuçlanan ısınmaların önüne geçilememesi,
- Odaklama zorluğu,
- Mikrodalga, lazer ve ultrasonik enerji kaynaklarının sağladığı ısının vücut dokularına ancak sınırlı düzeyde nüfuz etmesi,
- Tedaviyi invazif kılan propların kullanılma gerekliliği,
- Tümörün yerinin tam olarak saptanması ve görüntülenmesi gerekliliği,

- Hedeflenen bölgedeki ısınmanın termal dozun altında kalmasıdır. Özellikle kürek ve leğen kemiğinin ardında kalan derin dokulara ulaşamaması önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle bu bölgelerdeki tedaviler, genellikle tümörün yeniden nüksetmesi ile sonuçlanmaktadır (Kumar et al., 2011).

Tüm bu kısıtlamalar, magnetik parçacıklar içeren uygulamalara olan ilgiyi arttırmıştır. İlk olarak magnetik malzemeler ile hipertermi tedavisi fikri, 1957 yılında Gilchrist ve arkadaşları (Gilchrist et al., 1957) tarafından ortaya atılmıştır. Yaptıkları çalışmada magnetik mikroküreler hayvan dokusuna yerleştirilmiş ve aa magnetik alan uygulanmıştır. O zamandan beri, magnetik nanoparçacıkların (MNPs) gündeme gelmesiyle magnetik malzemelerle hipertermi tedavisi iyi bir araştırma alanı haline gelmiştir.

1.2. Magnetik Hipertermi

1.2.1. Magnetik tohum hipertermi

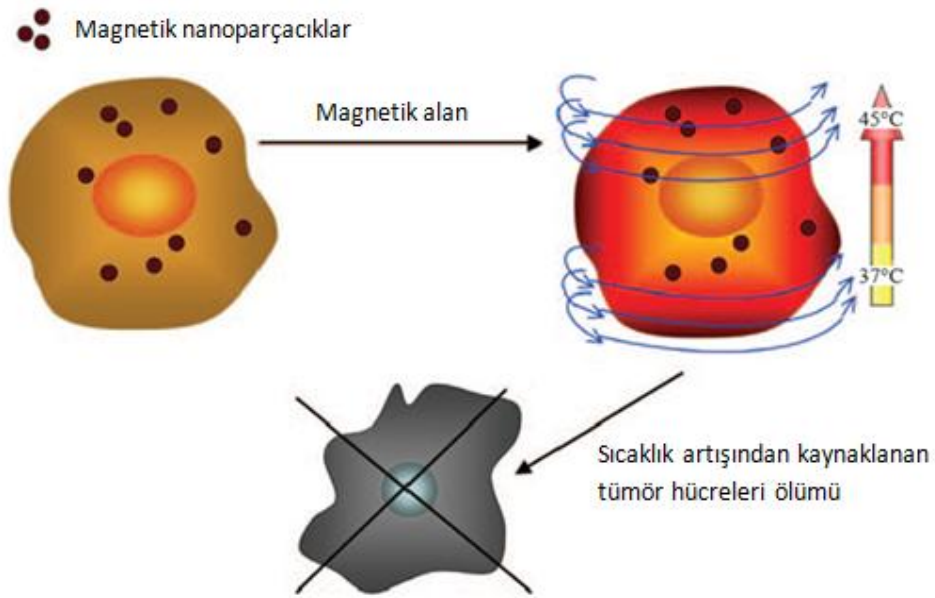
Genellikle 1 mm çapa ve 1 ila 7 cm uzunluğuna sahip (Brezovich and Meredith, 1989) ferromagnetik tohumların bir implant yardımıyla tümöre yerleştirildikten sonra, dışarıdan uygulanan elektromagnetik dalgalar yardımıyla tümörün ısıtılması şeklinde uygulanan bir tedavi yöntemidir.

NiCu (Brezovich et al., 1984), NiPd (VanWieringen et al., 1997), FePt (Koyabashi et al., 1991) alaşımları magnetik tohum hipertermi yönteminde kullanılmış ferromagnetik tohumlardır. Bu alaşımlar Curie sıcaklıklarının (T_c) istenilen tedavi sıcaklığına çok yakın olması sebebiyle seçilmiştir. Curie sıcaklığı malzemenin ferro veya ferrimagnetik halden (güçlü magnetik) paramagnetik (zayıf magnetik) hale geçişini belirleyen sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üzerinde, malzeme karakteristik ferromagnetik özelliklerini kaybeder. Bu nedenle, bu malzemelere magnetik alan uygulandığında sıcaklıkları T_c sıcaklığına ulaşana değin önce artarken, sıcaklıkları T_c sıcaklığının üzerine çıktığında ise ısı üretimi durur. T_c 'nin altındaki sıcaklıklarda ısı üretimi devam eder. Curie sıcaklığı tedavi sıcaklığına yakın olan bu tip malzemeler, dokulardaki sıcaklık değerini otomatik olarak koruma imkanı sağlar. Bu nedenle de bu tip malzemelerle yapılan tedavi, *oto-kontrol hipertermi* olarak adlandırılır (Bagaria, 2006; Rinaldi et al., 2009). Oto-kontrol hipertermi, dokuların pek çok yan etkiye sebep olan istenilmeyen sıcaklıklara kadar ısınmasını

önler. Ancak, bu magnetik tohumların tümöre yerleştirilmesi için cerrahi müdahale gerekmektedir. Bu durum tedavinin hem invazif olması hem de derin tümörlere uygulanabilirliği açısından kısıtlamalar içermektedir (Bagaria, 2006).

1.2.2. Magnetik akışkan hipertermi

Magnetik akışkan hipertermi (Magnetik fluid hyperthermia; MFH), magnetik nanoparçacık içeren bir akışkanın tümöre enjekte edilmesi, uygulanan magnetik alan yardımıyla nanoparçacıkların ısı üretmesine dayanan ve tümörün tahribatıyla sonuçlanan kanser tedavisidir (Şekil 1.1). Diğer magnetik hipertermi yöntemlerinden temel farkı, kullanılan magnetik malzemenin büyüklüğüdür.



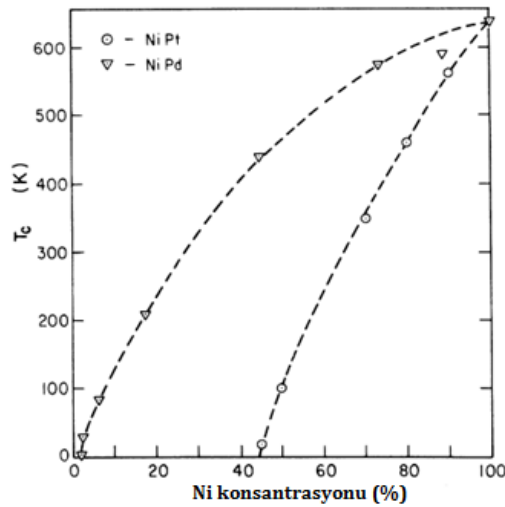
Şekil 1.1. Magnetik akışkan hiperterminin şematik gösterimi (Rinaldi et al., 2009).

Minimal yıpratıcı olan bu yöntemle, yalnızca magnetik nanoparçacıklar magnetik enerjiyi soğuracağı için, sağlıklı dokularda görülebilecek istenmeyen ısınmaların da önüne geçilmiş olur. Ayrıca küçük boyutlara sahip magnetik malzemeler doku içerisinde düzgün bir şekilde dağılırlar. Böylece tümörlü dokularda daha homojen bir ısınma gözlenir. Ancak tedavi esnasında sıcaklık kontrolünün ve takibinin gerekliliği bu yöntemde karşılaşılan önemli bir sorundur (Rinaldi et. al., 2009).

1.2.3. Oto-kontrol magnetik nanoakışkan hipertermi (OK-MNH)

OK-MNH, magnetik nanoakışkan yönteminde karşılaşılan sıcaklık kontrollü probleminin ve magnetik tohum hipertermi yöntemindeki cerrahi müdahale gerekliliğinin üstesinden gelebilecek bir yöntemdir. Bu yöntemde Curie sıcaklığı tedavi sıcaklığına yakın olan magnetik nanomalzemelerin seçilmesi, tümörlü dokularda oto-kontrollü ısınmayı mümkün kılar (Bagaria, 2006).

Ferromagnetik veya süperparamagnetik malzemelerin paramagnetik faza geçtiği sıcaklık Curie sıcaklığı (T_c) olarak bilinmektedir. Tedavi esnasında sıcaklık Curie sıcaklığının üzerine çıktığında, malzeme paramagnetik faza geçecek ve dolayısıyla ısınma duracak, sıcaklık T_c 'nin altına düştüğünde ise ısınma yine devam edecektir. Bu sayede kontrollü bir şekilde ısınma gerçekleştirilecektir. Nanoboyutlara inildiğinde Curie sıcaklığının parçacık boyutuna ve alaşım kompozisyonuna bağlı olarak değişmesi beklenmektedir. Eğer magnetik nanoparçacıkların Curie sıcaklıkları, parçacık boyutları ve alaşım kompozisyonları ayarlanarak istenilen değerlere indirgenebilirse hipertermi tedavisi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilecektir. Yığın $Ni_{28}Pd_{72}$ alaşımının Curie sıcaklığının $45^\circ C$ civarında olması nedeniyle NiPd alaşımları OK-MNH için umut vaat eden malzemelerdendir (Kumar et al., 2011). Yığın NiPd alaşımları için Curie sıcaklığının alaşım kompozisyonuna bağlı değişim grafiği Şekil 1.2.'de verilmiştir (Ferrando et al., 1972).



Şekil 1.2. Yığın NiPd alaşımlarının Curie sıcaklığının Ni konsantrasyonuna bağlı değişimi (Ferrando et al., 1972).

Literatürde NiPd nanoparçacıkları üzerine yapılan çalışma sayısı oldukça azdır (Mörke et al., 1994; Lu et al., 1999; Teranishi and Miyake, 1999; Son et al., 2004; Bagaria, 2006; Ai et al., 2010; Wu et al., 2011). Üstelik bu çalışmaların çoğunda NiPd nanoparçacıkların katalitik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca Mörke'nin sol-jel yöntemiyle sentezlediği NiPd nanoparçacıkları silika matris içerisine gömülü olması nedeniyle MNH yöntemi için uygun değildir. MNH yöntemi, nanoparçacıkların vücuda enjekte edilebilmesi için sıvı içerisinde dağılmalarını gerektirmektedir.

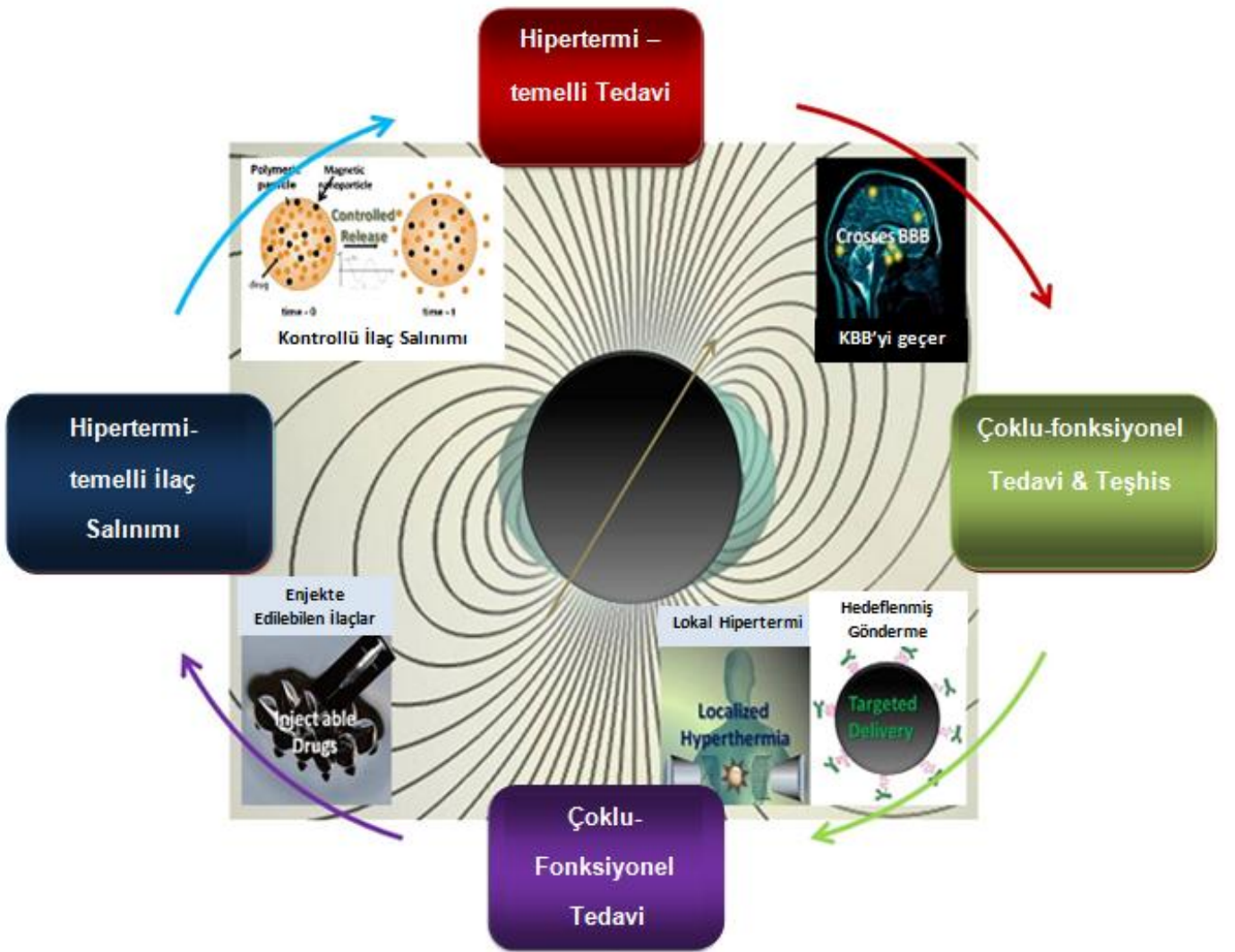
Son yıllarda yapılan çalışmalar, yüzeyi kaplanmış magnetik nanoparçacıklarla elde edilen nanoakışkanların yüksek kararlılık ve biyo-uygunlukta olduğunu göstermiştir. Bu durum magnetik nanoakışkanların tıp alanında kullanım olasılığını artırmaktadır. Ancak nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları parçacık boyutu, kimyasal kompozisyon, dışarıdan uygulanan magnetik alanın frekansı ve uygulanan magnetik alan şiddeti gibi pek çok parametreye bağlıdır. Biyolojik zararları nedeniyle uygulanabilecek alan ve frekans değerlerinde bir kısıtlama söz konusudur. Bu nedenle istenilen ısı üretim değerlerine çıkabilmek ancak üretilen nanoparçacıkların ısı üretim hızıyla mümkündür. Bu durum uygun nitelikte nanoparçacıkların elde edilmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada, magnetik nanoakışkan hipertermi yönteminde kullanılmak üzere gerekli koşulları sağlayan NiPd magnetik nanoalaşımlarının sentezi hedeflenmiştir. Bir kimyasal yöntem olan polyol metodu ile iki farklı kompozisyona sahip NiPd nanoalaşımı sentezlenmiş ve magneto-ısı özellikleri incelenmiştir. Nanoparçacıkların oksitlenmesini önlemek, onları biyoyumlu hale getirmek ve hidrofilik kılmak amacıyla etrafları polivinilprolidon (PVP) ile kaplanmıştır.

1.3. Magnetik Nanoparçacıklara Dayalı Hipertermi Tedavisinin Avantajları

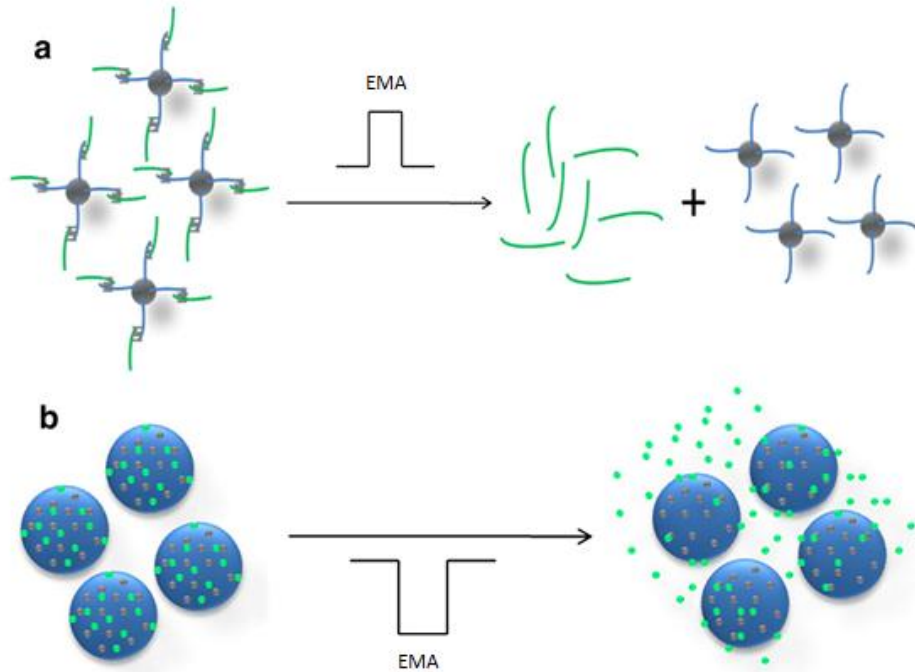
Magnetik nanoparçacıklara dayalı hipertermi tedavisi geleneksel hipertermi tedavileri ile kıyaslandığında bazı avantajlara sahiptir. Şekil 1.3'te sahip olduğu bazı avantajlar şematik olarak gösterilmiştir. Bu avantajları sıralayacak olursak şunlardır:

1. Hipertermi için kullanılan MNP'lar sadece birkaç on nm boyutundadır. Bu nedenle gözenek boyutu 380-780 nm aralığında olan birtakım tümörlerin içerisine kolaylıkla nüfuz edebilecektir.
2. Kanser hücreleri magnetik nanoparçacıkları absorbe eder. Böylece ısınma, doğrudan kanser hücrelerinde gerçekleşir. Bu da tedavinin etkinliğini artırır.
3. MNP'lar, tedaviyi çok daha seçici ve etkili hale getirecek olan kansere-ölgü bağlayıcı ajanlar vasıtasıyla hedeflendirilebilirler.



Şekil 1.3. MNP-temelli hipertermi tedavisinin bazı avantajlarının şematik gösterimi (Kumar et al, 2011).

4. Alternatif magnetik alan vasıtasıyla hücresel boyutlarda etkili ve dış uyarıya dayanan bir ısınma sağlanabilir. Yararlanılan magnetik alan titreşim frekansı, vücuda zarar vermeden nüfuz eder ve sadece MNP içeren dokularda ısınma sağlar.
5. MNP'lar kan beyin bariyerini (KBB) etkin bir biçimde geçebilirler. Bu nedenle, çoğunlukla ulaşılması güç olan beyin tümörlerini tedavi etmek amacıyla kullanılabilirler.
6. Makroskobik implantlarla karşılaştırıldığında, MNP-temelli ısı üretimi çok daha etkili ve homojendir.
7. Son olarak, MNP içeren kararlı kolloitlerin elde edilmesiyle MNP-temelli hipertermi kontrollü ilaç salınımında kullanılabilir. Bu ilave özellik, birçok hastalığın tedavisinde çoklu fonksiyonel ve çoklu-terapatik yaklaşımların gelişmesi ihtimalinin önünü açar.



Şekil 1.4. Magnetik nanoparçacık-temelli hipertermi mekanizması. a) Bağların kırılmasına dayanan kontrollü ilaç salınımı (gri renk: nanoparçacık, mavi renk: bağlayıcı, yeşil renk: ilaç molekülü, EMA: elektromagnetik alan), b) Geliştirilmiş geçirgenliğe dayanan kontrollü ilaç salınımı (gri renk: nanoparçacık, mavi renk: polimerik matris, yeşil renk: ilaç molekülü) (Kumar et al, 2011).

Şekil 1.4.'te magnetik nanoparçacık-temelli hipertermiye dayanan kontrollü ilaç salınımının iki farklı çeşidi şematik olarak gösterilmiştir. Birinci çeşitte (Şekil 1.4.a), ilaç molekülü bir bağlayıcı yardımıyla magnetik nanoparçacığın yüzeyine bağlanır ve değişken magnetik alan (AMF) uygulandığında nanoparçacığa tutturulmuş olan sıcaklığa duyarlı bağlayıcı ısınır, bunun sonucunda da ilaç salınımı gerçekleşir. Uygulanan elektromagnetik alanın gücünün değiştirilmesiyle seri şekilde veya kombine halde birden çok ilaç salınım profilleri elde etmek mümkündür.

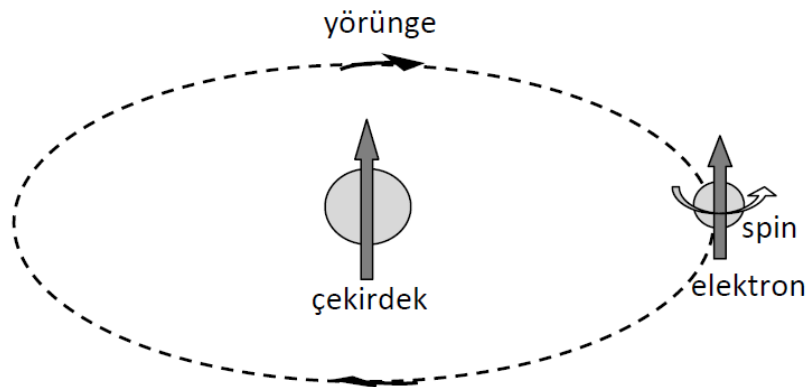
İkinci tip ilaç salınımında ise (Şekil 1.4.b), magnetik nanoparçacıklar ve ilaç molekülleri polimerik bir matris (nano/mikroparçacık/ince film) içerisine enkapsüle edilirler. Değişken magnetik alan veya elektromagnetik alan varlığında magnetik nanoparçacıklar tarafından lokal ısınma sağlanır. Bu ısınma, polimerik matriste nanometre boyutunda çatlaklara ve yarıklara neden olur. Böylece ilaç salınımı gerçekleşir. İlaç salınımı uygulanan magnetik alan gücü ve frekansına bağlı olarak değişir. Belirli koşullar altında ilaç salınımını tersine çevirmek de mümkündür (Kumar et al, 2011).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Magnetik Alanın Kaynakları

Magnetik alan elektriksel yüklerin hareketi sonucunda oluşmaktadır. Bir iletken içerisinde geçen elektrik akımı, çevresinde bir magnetik alan oluşturur ve oluşan magnetik alanın yönü sağ el kuralı ile bulunur. Magnetik alan aynı zamanda kalıcı mıknatıslar tarafından da üretilir. Bu durumda, mıknatıs üzerinden elektrik akımı geçmemesine rağmen, kalıcı maknatis içerisindeki elektronların spin ve yörünge hareketlerinden kaynaklanan magnetik momentleri, malzeme içerisinde magnetizasyona ve malzeme etrafında bir magnetik alana sebep olur (Jiles, 1991).

Atomik düzeyde magnetizasyona elektronların çekirdek etrafındaki yörünge hareketi, çekirdekteki protonların birbirleri etrafındaki benzer hareketi ve elektronların kendi eksenini etrafındaki spin hareketi sonucunda meydana gelen magnetik momentler sebep olmaktadır (Şekil 2.1.). Bir elektronun magnetik momentini, o elektronun yörünge ve spin hareketleri sonucunda oluşan magnetik momentleri oluşturur. Aynı şekilde, çekirdeğin magnetik momenti de protonların spin ve yörünge hareketleri sonucunda oluşur. Ancak, çekirdeğin spin ve yörünge hareketleri sonucunda oluşan net magnetik momentini elektronun net magnetik momentini yanında çok küçüktür. Bu, çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden bir atomun net magnetik momentini çoğunlukla, bütün elektronlarının spin ve yörünge hareketlerinden kaynaklanan magnetik momentlerinin vektörel toplamından hesaplanır.



Şekil 2.1. Elektronun spin ve yörüngesel hareketi.

Pauli dışarılama ilkesi gereğince, aynı enerji düzeyinde spinleri birbirine zıt yönlü olmak kaydıyla en fazla iki elektron bulunabilir. Bu nedenle atomun tam dolu orbitallerinde spin ve yörüngesel magnetik momentlerin toplamı sıfır olur. Magnetik katkı, tam dolu olmayan dış yörüngelerdeki çiftlenmemiş elektronlardan ileri gelir.

2.2. Magnetik Alan ve Değişkenler

Bir malzeme alan şiddeti \mathbf{H} olan bir magnetik alan içerisine yerleştirildiğinde, \mathbf{M} uygulanan alana karşı birim hacimde oluşan magnetizasyonu göstermek üzere, malzeme içerisindeki toplam \mathbf{B} magnetik akı yoğunluğu (veya magnetik indüksiyon) Eşitlik 2.1. ile verilir. μ_0 serbest uzayın magnetik geçirgenliğini göstermektedir.

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

Eşitlikteki ilk terim dış magnetik alandan gelen katkıyı, ikinci terim ise malzemenin magnetizasyonundan gelen katkıyı temsil etmektedir (Jiles, 1991).

Malzemelerin magnetik özellikleri, sadece \mathbf{M} magnetizasyonunun büyüklüğüne bakılarak karakterize edilemez. Aynı zamanda malzemedeki oluşan \mathbf{M} magnetizasyonunun veya malzeme içerisindeki \mathbf{B} magnetik akı yoğunluğunun malzemeye uygulanan \mathbf{H} alan vektörü ile değişimi de o malzemenin magnetik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Belirli bir sıcaklıktaki diamagnetik ve paramagnetik malzemeler için magnetizasyonun uygulanan alana bağlı değişimi Eşitlik 2.2. ile verilir.

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

Eşitlikteki χ magnetik duyguluk olarak adlandırılır ve boyutsuz bir niceliktir. \mathbf{M} ve \mathbf{H} 'nin SI birim sistemindeki birimi ise A.m^{-1} 'dir. Magnetik duyguluk (χ), dışarıdan uygulanan magnetik alanın neden olduğu magnetik moment değişimini ya da bir başka ifadeyle, uygulanan magnetik alan şiddeti başına mıknatıslanma yeteneğini gösterir.

Magnetik geçirgenlik (μ), bir malzemenin uygulanan magnetik alana karşı verdiği tepki ya da magnetik alanın malzeme içerisine ne kadar nüfuz ettiğinin bir ölçüsü

olarak tanımlanır ve magnetik indüksiyonun magnetik alana bölünmesi ile elde edilir (Eşitlik 2.3).

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

Eşitlik 2.1, Eşitlik 2.2, Eşitlik 2.3'ten yararlanılarak, magnetik duygunluk (χ) ile magnetik geçirgenlik (μ) arasındaki bağıntıyı veren Eşitlik 2.5 elde edilir.

$$B = \mu H = \mu_0 H + \chi H \quad (2.4)$$

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.5)$$

Her malzeme için farklı değerde olan magnetik geçirgenliğin (μ) boşluğun magnetik geçirgenliğine (μ_0) oranı, o malzeme için bağıl magnetik geçirgenlik (μ_r) değerini verir (Eşitlik 2.6).

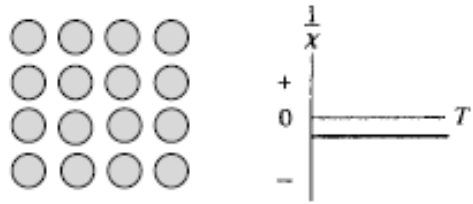

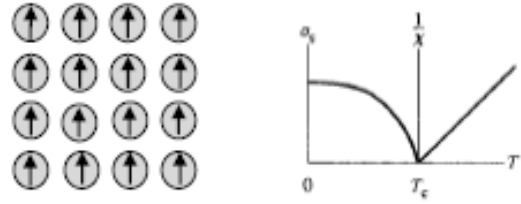
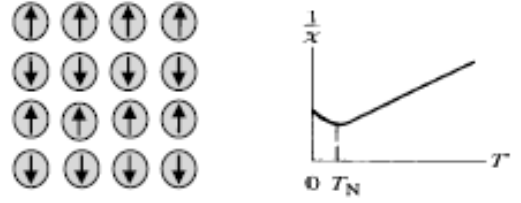

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (2.6)$$

Malzemelerin bağıl magnetik geçirgenliklerine ve bir dış magnetik alan içerisindeki davranışlarına bakılarak sınıflandırılabilirler. χ değeri sıfırdan küçük ve μ_r değeri birden küçük veya bire yakın olan malzemeler diamagnetik, χ değeri sıfırdan büyük ve μ_r değeri birden büyük veya bire yakın olan malzemeler paramagnetik, χ değeri sıfırdan çok büyük ve μ_r değeri birden çok büyük olan malzemeler ise ferromagnetik malzemeler olarak isimlendirilirler.

2.3. Magnetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Magnetik malzemeler, atomik magnetik momentlerin birbirleriyle etkileşime girip girmemesine ve bu etkileşimlerin şiddetine bağlı olarak farklı magnetik özellikler gösterirler. Malzemelerin çoğu, sadece magnetik alan altında küçük bir magnetik özellik gösterir. Paramagnetik malzemeler ve diamagnetik malzemeler bu tip malzemelerdir. Ancak bazı malzemeler, alan yokluğunda dahi magnetik düzenlenime sahiptir. Bu çeşit malzemeler de ferromagnetik, ferrimagnetik ve antiferromagnetik malzemeler olarak isimlendirilirler (Pankhurst et al., 2003). Magnetik momentlerin birbirinden bağımsız biçimde dış alana tepki göstermesi diamagnetik ve paramagnetik davranışın ortaya çıkmasına sebep olurken, bu momentlerin birbirleriyle “değiş-tokuş” etkileşmeleri ile etkileşerek magnetik alan

içindeki kollektif hareketi ferromagnetik, antiferromagnetik veya ferrimagnetik davranışa sebep olur (Bozorth, 1959). Magnetik duyunluğun büyüklüğü, sıcaklığa ve uygulanan alana göre değişimi magnetik malzemelerin gösterdiği farklı magnetik düzenlenimlerin karakterizasyonunda belirleyici rol üstlenmektedir. Malzemelerde gözlenen beş farklı magnetik düzenlenim ve davranış şematik olarak Şekil 2.2.'de verilmiştir (Guimaraes, 1998).

Magnetik Özellik	Magnetik duyunluk	Malzeme atomlarındaki magnetik düzen ve magnetik duyunluğun sıcaklıkla değişimi
Diamagnetik	küçük ve negatif (-10^{-6} ile -10^{-5} mertebesinde)	
Paramagnetik	küçük ve pozitif (10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde)	
Ferromagnetik	büyük ve pozitif, uygulanan alana bağlı	
Antiferromagnetik	küçük ve pozitif (10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde)	
Ferrimagnetik	büyük ve pozitif, uygulanan alana bağlı	

Şekil 2.2. Magnetik malzemelerin sınıflandırılması.

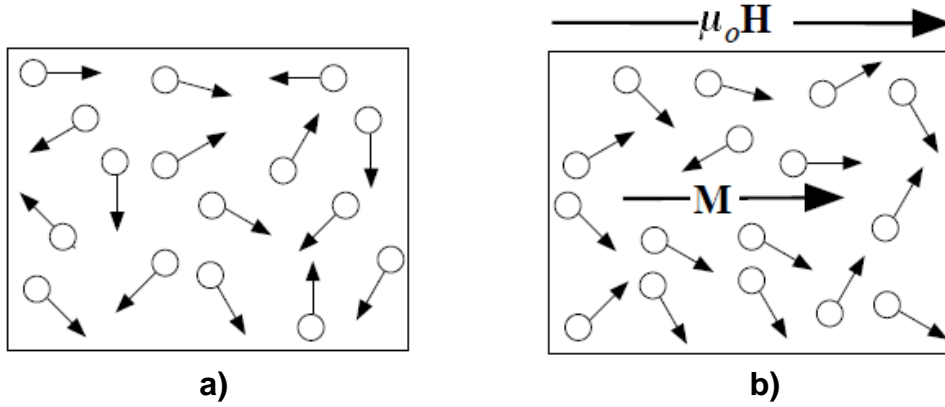
2.3.1. Diamagnetizma

Bütün elektronları çiftlenmiş atomlardan oluşan malzemelerdir. Diamagnetik malzemeler güçlü bir magnetik alana maruz bırakıldıklarında, malzeme içindeki çiftlenmiş elektronlar yörünge hareketlerini değiştirerek Lenz yasası gereğince uygulanan magnetik alana zıt yönlü bir magnetik moment indüklerler. Dolayısıyla malzeme içerisinde uygulanan alana zıt yönlü zayıf bir magnetik alan indüklenir. Magnetik alan kaldırıldığında, diamagnetik malzemeler magnetik davranışlarını sürdürmezler. Çünkü bütün atomların yörünge elektronları çiftlenmiştir ve bu nedenle kalıcı net bir magnetizasyona sahip değildirler. Diamagnetik malzemeler -10^{-6} ila -10^{-3} aralığında olan çok küçük ve negatif magnetik duyunluğa sahiptir ve duyunluk değeri sıcaklıktan bağımsızdır (Pankhurst et al., 2003).

2.3.2. Paramagnetizma

Paramagnetizma, çiftlenmemiş elektron içeren atomların birbirinden bağımsız davranışı sonucu ortaya çıkan bir magnetik özelliktir. Paramagnetik malzeme içerisindeki her bir atom, çiftlenmemiş elektronları nedeniyle, net bir magnetik momente sahiptir. Ancak dış magnetik alan yokluğunda, atomik momentler ısı enerjileri nedeniyle rastgele yönelmekte ve bu nedenle alan yokluğunda net magnetik moment sıfırlanmaktadır (Şekil 2.2.(a)). Bir dış alan altında ise, magnetik momentlerin birbirinden bağımsız şekilde, kısmen alan yönünde yönelmesi ile, küçük ve pozitif net bir magnetizasyon oluşur (Şekil 2.2.(b)). Uygulanan magnetik alanın şiddetinin artırılmasıyla magnetizasyon değeri artar. Alan kaldırıldığında ise, atomik magnetik momentler tekrardan rastgele yönelirler, alan uygulanmadan önceki hallerine geri dönerler.

Paramagnetik malzemeler sıcaklığa karşı duyarlıdır. Sıcaklığın artırılması ısı enerjisi, dolayısıyla da magnetik momentlerin rastgele yönelme eğilimlerini arttıracığından, sıcaklık artışı magnetizasyon değerinde bir azalmaya sebep olur (Kasap, 2006).



Şekil 2.3. Paramagnetik atomların a) dış alan yokluğunda, b) dış alan varlığındaki davranışı (Kasap, 2006).

Paramagnetik malzemeler küçük ve pozitif magnetik duyunluğa sahiptirler. Paramagnetik malzemeler için magnetik duyunluk ifadesi, diyamagnetizmadan farklı olarak sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklıkla ters orantılı olarak değişir (Şekil 2.3.). Eşitlik. 2.7. ile verilen bu bağımlılık Curie yasası olarak bilinir (Cullity, 1972). Sıcaklığın arttırılması, ısı enerjisi dolayısıyla da magnetik momentlerin rastgele yönelme eğilimlerini arttırır ve magnetizasyon değerinde bir düşüşe neden olur.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.7)$$

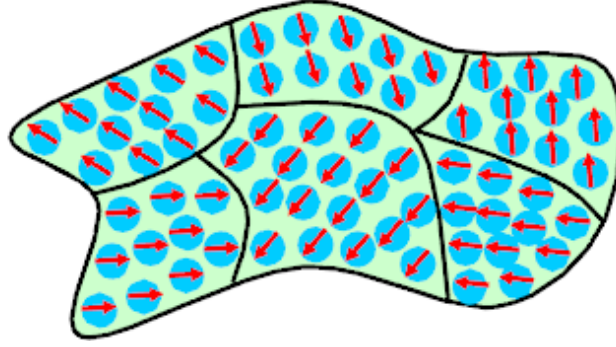
Eşitlikteki C Curie sabitini, T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

2.3.3. Ferromagnetizma

Ferromagnetik malzemelerin atomları, çiftlenmemiş elektronları nedeniyle net bir magnetik momente sahiptir. Ancak diamagnetik ve paramagnetik malzemelerden farklı olarak, magnetik momentler arasında değiş-tokuş etkileşmesi söz konusudur ve bu etkileşim magnetik momentlerin birbirine paralel yönelmesine neden olur.

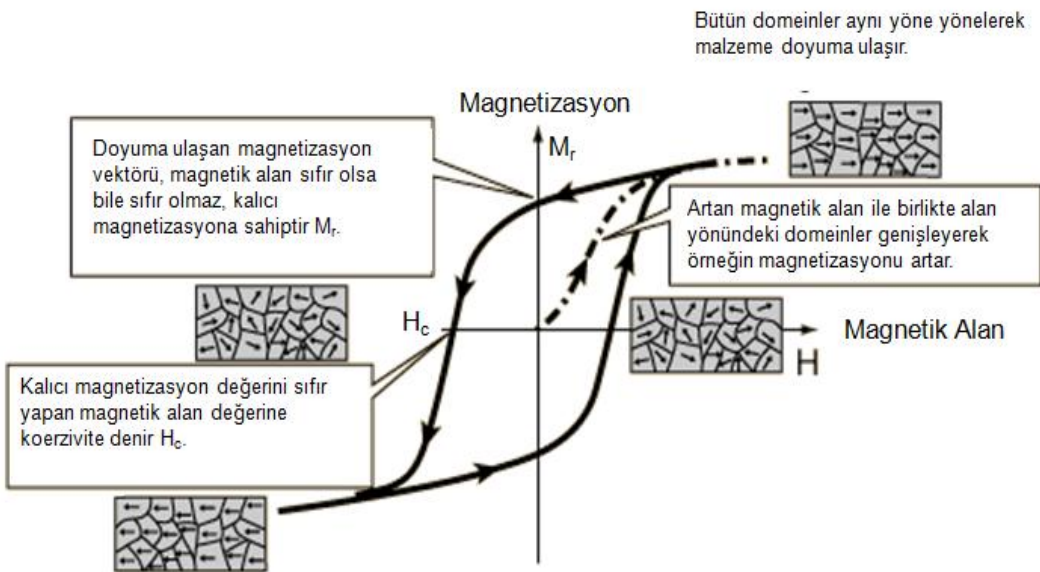
Ferromagnetik malzemeler "domain" olarak isimlendirilen magnetik bölgelerden oluşur. Her bir domain içerisindeki atomların magnetik momentleri birbirine paralel olarak yönelmiştir (Şekil 2.4.). Bu domainlerin hareketi, malzemenin magnetik alana karşı verdiği tepkiyi (magnetik duyunluğu) belirler. Bu nedenle magnetik duyunluk, alana bağlı olarak fonksiyonel bir değişim gösterir. Bu yüzden, ferromagnetik malzemeler çoğunlukla magnetik duyunlukları yerine, tüm

domainlerin birbirine paralel yöneldiği durumdaki magnetizasyon değeri ile yani doyum magnetizasyonları ile karşılaştırılırlar (Harris and Williams).



Şekil 2.4. Demagnetize ferromagnetik malzemenin magnetik domainleri.

Demagnetize durumdaki ferromagnetik bir malzemenin domainleri neredeyse rastgele bir düzenlenime sahiptir. Bu yüzden malzemenin net magnetizasyon değeri sıfırdır. Ancak magnetik alan uygulandığında, domainler alan yönünde yönelmeye başlarlar. Domainlerin yönelimine bağlı olarak magnetizasyon değerinde bir değişim gözlenir. Magnetizasyonda gözlenen değişimin magnetik alan bağlı grafiği "histerisis eğrisi" olarak adlandırılır. Şekil 2.5., demagnetize bir ferromagnetik malzemenin histerisis eğrisini göstermektedir. Histerisiz eğrisinden, malzemenin doyum magnetizasyonu, koerzivitesi, remenant (kalıcı magnetizasyonu) değerleri elde edilir.



Şekil 2.5. Magnetik histerisis eğrisi.

Demagnetize haldeki ferromagnetik bir malzeme magnetik alana maruz bırakıldığında, magnetizasyonu dış alanla aynı yönde yönelmiş olan domainler alanlarını arttırarak büyürler. Böylece malzemenin net magnetizasyonu artmaya başlar. Alan değeri arttıkça, magnetik alan yönündeki domainler de büyümeye devam eder ta ki dış alandan farklı yöne yönelmiş domain kalmayana dek. Malzemenin tüm domainleri aynı yöne yöneldiğinde, malzeme artık tek bir domainden oluşur. Bu aşamadan sonra magnetik alan artırılrsa bile, magnetizasyonda bir değişim gözlenmez. İşte tüm domainlerin alanla aynı yönde yöneldiği ve magnetizasyonun doyumuna ulaştığı bu magnetizasyon değerine “doyum magnetizasyonu (M_s)” denir. Bu aşamadan sonra uygulanan magnetik alan azaltılırsa, magnetizasyon vektörü geldiği magnetizasyon eğrisini takip etmeyerek histerisis eğrisini oluşturur. Alan sıfıra indirildiğinde magnetizasyon değeri sıfır olmaz. Malzemede kalan bu magnetizasyon “kalıcı magnetizasyon (M_r) veya remenant” olarak adlandırılır. Malzemenin magnetizasyonunu sıfırlamak için ters yönde uygulanması gereken alan ise zorlayıcı alan veya koerzivite (H_c) olarak adlandırılır.

Ferromagnetik bir malzeme ısıtılırsa, atomik magnetik momentlerinin düzenlenimi ısı etkilerden dolayı bozulur ve dolayısıyla doyum magnetizasyon değerinde bir düşme gözlenir. Sıcaklık kritik bir değere ulaştığında ise, ısı etkiler magnetik momentler arasındaki etkileşime göre baskın hale gelir. Bu durum malzeme içindeki atomik magnetik momentlerin rastgele yönelmesi ile yani malzemenin paramagnetik hale geçmesi ile sonuçlanır. Malzemenin ferromagnetik özelliğini kaybedip paramagnetik hale geçtiği bu kritik sıcaklık değerine “Curie sıcaklığı (T_c)” denir. Curie sıcaklığının altında malzeme ferromagnetik davranış gösterirken, Curie sıcaklığının üzerinde magnetik momentlerinin rastgele yönelmesi sebebiyle paramagnetik davranış gösterir.

Ferromagnetik malzemeler için magnetik uygunluk ifadesi Curie-Weiss yasası ile verilir (Eşitlik 2.8) (Cullity, 1972).

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8.’deki T_c Curie sıcaklığını ifade etmektedir.

2.3.4. Antiferromagnetizma

Antiferromagnetik malzemelerde komşu atomlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle magnetik momentler birbirlerine zıt yönde yönelirler. Dolayısıyla bu malzemeler, dışarıdan bir magnetik alan uygulanmadığında net bir magnetizasyona sahip değildirler. Neel sıcaklığı (T_N) adı verilen kritik bir sıcaklık değerinin üzerinde magnetik momentlerin düzenlenimi bozulur ve malzeme paramagnetik davranış göstermeye başlar (Jiles,1991). Magnetik duygunluk değeri T_N sıcaklığının altında sıcaklıkla artarken, T_N sıcaklığının üzerinde Curie-Weiss yasasına uyacak şekilde sıcaklıkla azalır.

2.3.5. Ferrimagnetizma

Antiferromagnetik malzemelerde olduğu gibi ferrimagnetik malzemelerde de magnetik momentler zıt yönelime sahiptirler. Ancak antiferromagnetik malzemelerden farklı olarak bu magnetik momentlerin büyüklükleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle net magnetizasyon sıfırdan farklıdır.

2.4. Nanomagnetizma

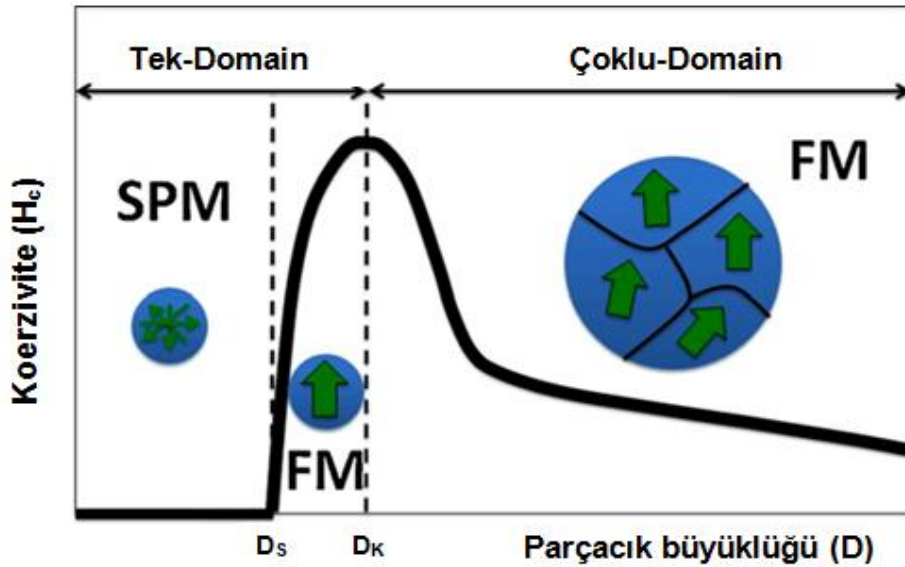
Malzemelerin 1, 2 veya 3 boyutta nanometre mertebesine düşürülmesi, yığın halindeki birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerin farklılaşmasıyla sonuçlanır. Örneğin, magnetik nanoparçacıklarda parçacık boyutunun azalması, malzemenin doyum magnetizasyonu, koerzivite ve Curie sıcaklık değerlerinde belirgin farklılıklara yol açmaktadır. Parçacık boyutu kritik bir boyutun altına indiğinde ise, malzemeler çoklu-domain yapıdan tek-domain yapıya geçerler. Eğer parçacık boyutu daha da küçültülür süperparamagnetik boyutun da altına indirilirse, parçacıklar bu kez magnetik nanoparçacıklara özgü süperparamagnetik davranış sergilerler.

2.4.1. Tek-domain parçacıklar

Yığın ferromagnetik veya ferrimagnetik malzemeler, farklı magnetizasyon vektörlerine sahip domainlere ayrılarak magnetostatik enerjilerini azaltırlar. Bu domainler birbirlerinden domain duvarlarıyla ayrılmıştır. Magnetostatik enerji domain alanlarını kısıtlayacak şekilde domain duvarlarının oluşmasını sağlarken, magnetik momentler arasındaki değiş-tokuş enerjisi domain alanını artırmaya

çalışır. Magnetik malzemenin boyutu kritik bir değere düştüğünde, domain duvarlarını oluşturmak için gerekli enerji miktarı magnetostatik enerjideki azalmadan daha büyük olmaya başlar. Bu nedenle çoklu domain durumu desteklenmez ve parçacıklar tek domain yapıda kalmayı tercih eder (Kittel, 1946).

Çoklu-domain durumundan tek-domain durumuna geçişte malzeme en büyük koerziviteye sahip olur (Şekil 2.6). Çoklu-domain yapıdan tek-domainli yapıya geçişin gözlemlendiği bu parçacık boyutuna “kritik parçacık boyutu (D_K)” denir. Çoklu-domain bölgesinde koerzivite parçacık boyutlarının artmasıyla birlikte azalır. Tek domain bölgesinde ise, süperparamagnetik boyuta (D_S) kadar, parçacık boyutunun azalması koerzivitenin de azalmasına neden olur. Parçacık boyutu süperparamagnetik boyutun altına indiğinde ise, artık ısı enerjisi spinlerin serbestçe dönmesi için yeterli olur. Histeresis ortadan kalkar ve koerzivite değeri sıfır olur. Parçacıklar artık ferro/ferrimagnetik davranış göstermez; süperparamagnetik olarak adlandırılan, remanent ve koerzivitenin sıfır olduğu farklı bir davranış sergiler.



Şekil 2.6. Koerzivitenin parçacık büyüklüğü ve magnetik domain yapısına bağlı değişimi (SPM: süperparamagnetik, FM: ferro veya ferrimagnetik) (Figuerola et al.,2010).

2.4.2. Süperparamagnetizma

Süperparamagnetizma nanoyapılı magnetik malzemelere ilişkin bir özelliktir ve ısı enerjisinin magnetik enerjinin üstesinden gelebilecek kadar büyük olduğu durumda gözlenir (Figuerola et al., 2010).

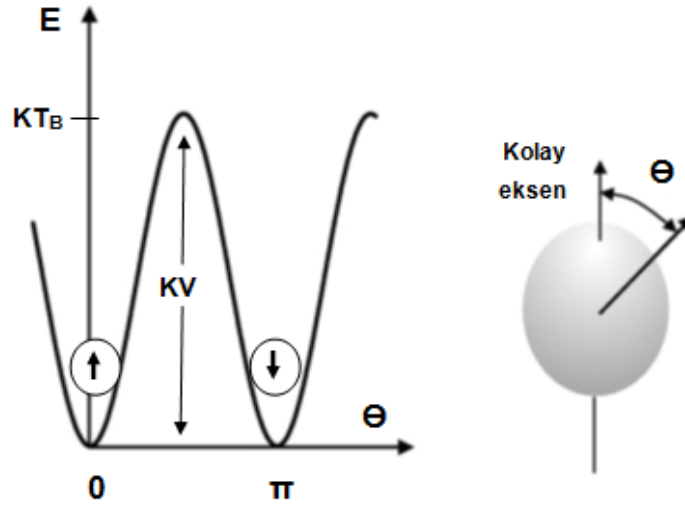
Ferromagnetik veya ferrimagnetik nanoparçacıkların parçacık boyutu kritik bir değerin altına indirilirse, ısı enerjisi parçacıkların magnetik momentlerinin rastgele salınmasına neden olur. Bu nedenle dış magnetik alan yokluğunda net magnetizasyon değeri sıfırdır. Alan uygulandığında ise alan şiddetinin artmasıyla birlikte magnetizasyon değeri de artar ve yeterli alan değerine ulaşıldığında magnetizasyon doyuma ulaşır. Alan kaldırıldığında ise, ısı etkilerden dolayı, net magnetizasyon yine sıfır olur. Yeterince büyük dış alanlar altında ulaşılan magnetizasyon değeri paramagnetizmadakine göre üç ile beş merteye kadar daha büyüktür. Bu nedenle paramagnetik davranışa benzer olan bu davranış süperparamagnetizma olarak adlandırılır (Bean and Livingston, 1959).

Nanoparçacıkların süperparamagnetik özellikleri magnetik anizotropileri ile ilişkilidir. Malzemenin magnetizasyon yönünü kolay eksen yönünden başka bir yöne döndürmek için gerekli olan magnetik enerji, magnetik anizotropi enerjisi olarak bilinir. Magnetik anizotropi enerjisi, parçacığın magnetizasyon vektörleri kolay eksenleri doğrultusunda yöneldiğinde minimum olmaktadır. Birbirleri ile etkileşmeyen tek domainli küresel parçacıklar için magnetik anizotropi enerjisi Eşitlik 2.9. ile verilir (Stoner and Wohlfarth, 1948).

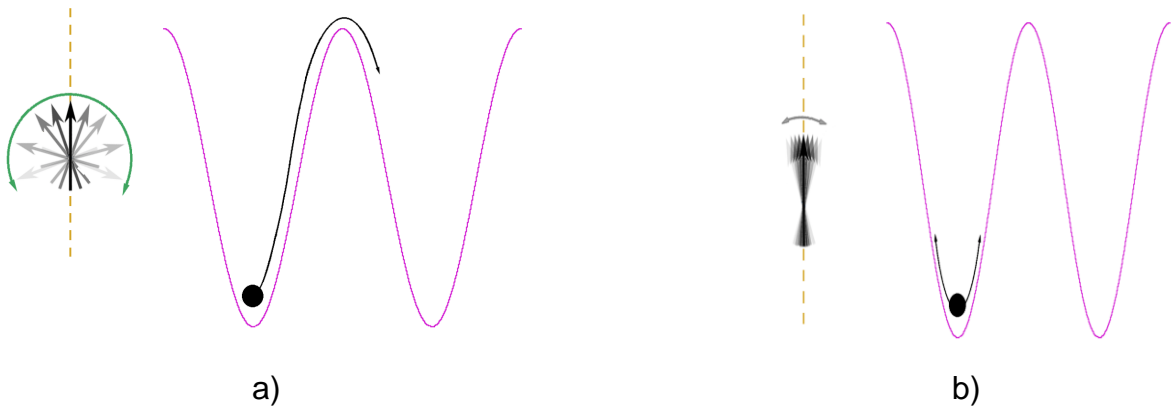
$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (2.9)$$

Eşitlikteki E_A enerji bariyerini, K malzemeye özgü anizotropi sabitini, V parçacığın hacmini ve θ magnetizasyon vektörü ile kolay eksen arasındaki açıyı temsil etmektedir. Şekil 2.7.'de anizotropi enerji bariyerinin θ 'ya bağlı değişimi gösterilmiştir. Parçacık magnetizasyonunun kolay eksenle aynı yönde ($\theta = 0$) ve zıt yönde ($\theta = 180$) yönelmesi durumunda enerji minimum olur. Dolayısıyla parçacık magnetizasyonunun enerjinin minimum olduğu bu iki yönde yönelme olasılığı maksimumdur. Kolay eksen doğrultusundaki iki mıknatıslanma durumu KV kadarlık enerji bariyeri ile birbirinden ayrılmıştır. $k_B T$ büyüklüğündeki ısı enerjisi, bu enerji bariyeri ile kıyaslanabilir değerlere ulaşırsa magnetizasyon vektörünün yön

değiştirme olasılığı artar (Şekil 2.8.a). Eğer anizotropi enerjisi, ısı enerjiden çok büyükse magnetizasyon vektörü sahip olduğu ısı enerjisiyle bulunduğu kolay eksen etrafında salınım hareketi yapar, magnetik moment bloklanır (Şekil 2.8.b). ısı enerjisinin enerji bariyerini aşmak için yeterli olmadığı, magnetik momentlerin hareketlerinin engellendiği geçiş sıcaklığına engellenme sıcaklığı (T_B) denir. Bu sıcaklığın altında parçacıklar ferromagnetik veya ferrimagnetik davranış gösterirken, üzerindeki sıcaklıklarda süperparamagnetik davranış gösterirler.



Şekil 2.7. Magnetik nanoparçacığın anizotropi enerjisinin θ 'ya bağlı değişimi.



Şekil 2.8. Magnetizasyon vektörünün a) engellenme sıcaklığının üstünde, b) engellenme sıcaklığının altında iken davranışı.

Engellenme sıcaklığı, magnetizasyonun sıcaklığa bağlı ölçümlerinden belirlenebilir. Malzemenin alan uygulanmadan düşük sıcaklığa soğutulduktan sonra, düşük alan altında ısıtılırken alınan sıcaklığa bağlı magnetizasyon ölçümü alansız soğutma (ZFC) olarak adlandırılır. Alansız soğutma eğrisinin alanlı soğutma (FC) eğrisinden ayrılarak tepe yaptığı değer ortalama bloklanma sıcaklığını verir.

Isıl uyarımla magnetizasyon vektörünün farklı kolay eksenler arasındaki geçişi rastgele bir olay olduğundan, bu geçişin gerçekleşme olasılığı yerine, iki geçiş arasında geçen ortalama zamanı ele alarak da süperparamagnetizma karakterize edilebilir. Neel durulma (relaksasyon) zamanı (τ_N) olarak adlandırılan bu süre Neel-Arrhenius eşitliği ile verilir (Eşitlik 2.11) (Brown, 1959).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (2.10)$$

Eşitlikte verilen k_B Boltzman sabitini, T sıcaklığı, τ_0 ise magnetizasyon vektörlerinin karakteristik dönü zamanını temsil etmektedir. τ_0 zamanı sıcaklık, doyum magnetizasyonu, uygulanan dış magnetik alan, parçacık hacmi gibi parametrelere bağlı olarak değişmesine rağmen 10^{-9} ile 10^{-13} s mertebesinde bir büyüklüğe sahiptir (Aharoni, 1992).

Magnetizasyon ölçümünde kullanılan deneysel tekniğin ölçüm süresi ($\tau_{ölçüm}$) süperparamagnetizmanın gözlenilebilirliğini etkileyen parametrelerdendir ve ölçüm süresine bağlı olarak malzemenin göstermiş olduğu magnetik özellik farklılık gösterebilir. Eğer, sabit sıcaklık değerinde ölçülen zaman ($\tau_{ölçüm}$) magnetik momentlerin durulma zamanından (τ) çok büyükse ($\tau_{ölçüm} \gg \tau$), momentlerin dönmeleri ölçüm zamanına göre hızlıdır ve örnek, ölçüm çerçevesinde süperparamagnetik olarak gözlenir. Eğer ölçüm süresi momentlerin durulma zamanından çok küçükse ($\tau_{ölçüm} \ll \tau$), momentlerin dönmeleri ölçüm zamanına göre yavaştır ve dolayısıyla sistem, “engellenmiş durum” olarak adlandırılan hemen hemen durgun özellikte gözlenir. Böylece, ölçüm çerçevesinde örnek ferromagnetik olarak gözlenir (Pankhurst et al., 2003).

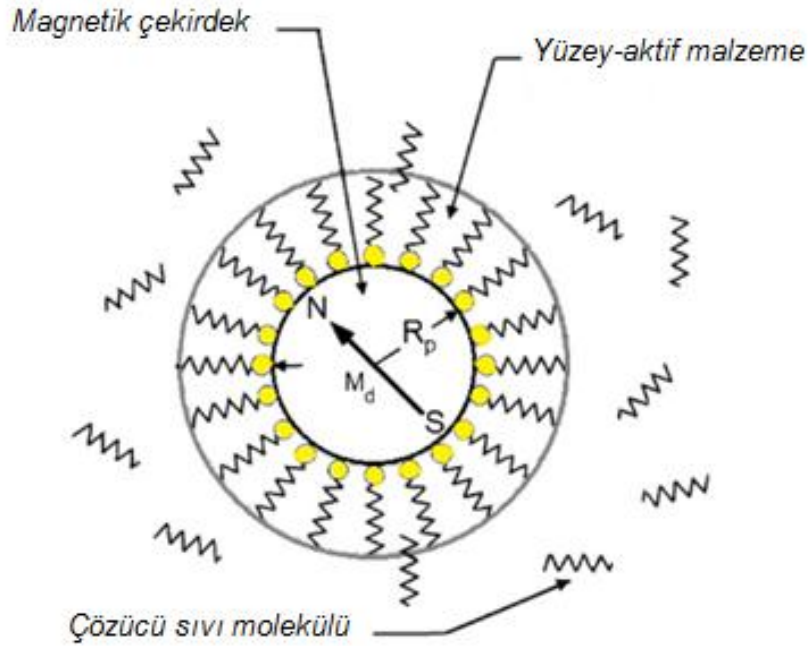
Eşitlik 2.10.'dan yararlanılarak T_B engellenme sıcaklığını veren ifade bulunabilir. $\tau_{ölçüm} = \tau$ olduğu durum için, magnetik ölçümler için karakteristik ölçüm süresi $t_{ölçüm}=100$ s, ve $\tau_0=10^{-9}$ s alındığında bloklanma sıcaklığı,

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlik, bloklanma sıcaklığının parçacık boyutuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

2.5. Magnetik Nanoakışkanlar

Ferroakışkanlar olarak da bilinen magnetik nanoakışkanlar, yüzey modifikasyonu yapılmış magnetik nanoparçacıkların taşıyıcı sıvı içerisinde koloidal olarak dağılmasıyla oluşan süspansiyonlardır (Şekil 2.9). Yani magnetik nanoakışkanın iki temel bileşeni vardır: Magnetik olmayan akışkan ve bu akışkan içerisinde koloidal olarak dağılan, dışı yüzey-aktif madde ile kaplı magnetik nanoparçacıklar.



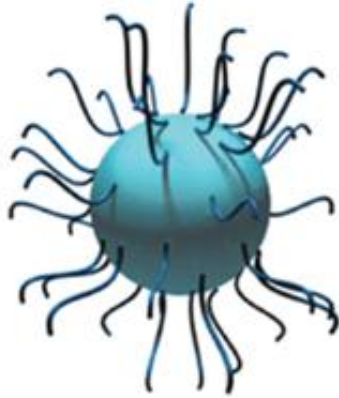
Şekil 2.9. Magnetik nanoakışkan yapısının şematik gösterimi (Sharifi et al., 2012).

Ancak birbirine yakın mesafedeki nanoparçacıklar arasında bazı etkileşimler söz konusudur ve parçacıklar arası bu etkileşimler nanoparçacıkların kümelenmesine (aglomerasyon, topaklanma) ve kararsız nanoakışkanların elde edilmesine neden olur.

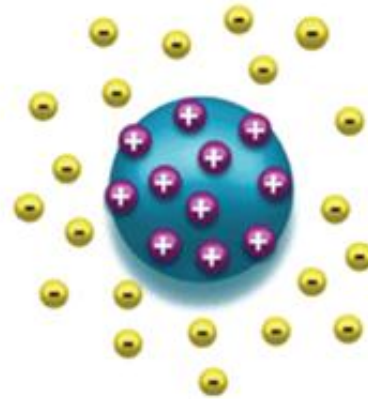
2.5.1. Nanoakışkanların kararlılığı

Kararlı nanoakışkanlar, itici ve çekici birtakım kuvvetlere karşı gelen enerji türlerinin ve ısı enerjisinin ($k_B T$) dengelenmesiyle elde edilebilir (Sharifi et al., 2012). Magnetik alan enerjisi, Van der Waals enerjisi ve dipolar etkileşme enerjisi parçacıklar arasında çekici etkileşimlere neden olur ve parçacıkları bir araya getirip kümelenmelerine neden olur. Kütle çekimi, genellikle göz ardı edilebilir büyüklükte olmakla beraber, doğrudan parçacıkları sıvı içerisinde çökmeye zorlar.

Kararlılığın sağlanabilmesi için bu çekici kuvvetleri dengeleyebilecek itici kuvvetlere ihtiyaç vardır. Bu itici kuvvetler, “elektrostatik itme” ve “sterik itme” olmak üzere iki temel mekanizma ile sağlanabilir (Şekil 2.10.) (Yu and Xie, 2011; Laurent et al., 2008). Elektrostatik kararlılık, metal yüzeyi ile etkileşen anyon ve kationların oluşturduğu elektriksel çift katman ile sağlanır. Bu katman, birbirine yakın parçacıklar arasında itici Coulomb kuvvetlerinin etkin olmasına neden olur. Bu itici kuvvetler yeterince büyük olduğunda, parçacıkların birleşip kümelenmesini önler. Parçacıkları iyonik bileşiklerle kaplamak, birbirine çok yakın iki parçacık arasında bu çeşit bir elektrostatik itmeye neden olur.



a) Sterik kararlılık



b) Elektrostatik kararlılık

Şekil 2.10. Parçacık kararlılığının şematik gösterimi (Yu and Xie, 2011).

Parçacıkların yüzeyini PVP gibi polimerlerle veya oleik asit gibi yüzey-aktif maddelerle kaplamak ise, parçacıklar arasında çok kısa mesafelerde etkili olan sterik itme sağlar. Böylece parçacıkların Van der Waals kuvvetleri etkisiyle

aglomere olması önlenabilir (Corain et al., 2008), Sharifi et al., 2012). Aynı zamanda bu yüzey aktif maddeler ve polimerler parçacıkların çeşitli çözücülerde dağılmasını sağlar. İlaveten, yüzey modifikasyonu oksitlenme sorununun da önüne geçer. Ayrıca, nanoparçacıkların sıvı içerisinde çökmeden kalması, parçacıkların magnetik alana sıvıdan ayrılmadan tepki vermesine ve sıvının hareket etmesine de neden olur. Kararlı nanoakışkanlar, yukarıda bahsi geçen çekici ve itici kuvvetlerden kaynaklı enerjilerin toplamının, parçacıkların sıvı içerisindeki rastgele hareketini belirleyen ısı enerjisi ($k_B T$) kıyasla küçük olduğu durumda elde edilir (Sharifi et al., 2012). Tablo 2.1.'de parçacıklar arası etkileşme enerjileri ve nanoakışkan kararlılığı için gerekli koşullar özetlenmektedir.

Çizelge 2.1. Parçacıklar arası etkileşme enerjileri ve nanoakışkan kararlılık koşulu (Sharifi et al., 2012).

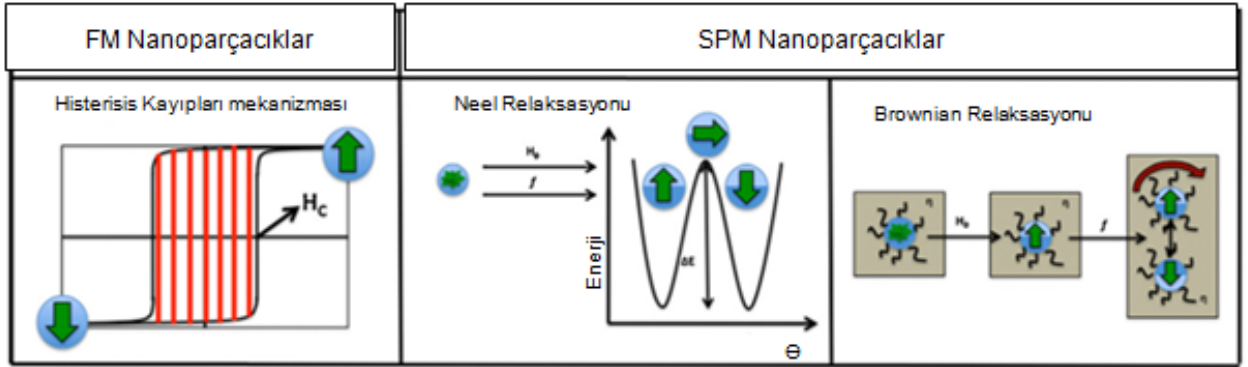
Etkileşme kuvveti	Etkileşme enerjisi	Kararlılık koşulu	Etkileşim türü	Parçacık tipi
Magnetik alan	$E_m = \mu_0 M H V$	$\frac{k_B T}{\mu_0 H M V} \geq 1$	Çekici	Kaplanmamış
Kütle çekim	$E_{kç} = \Delta \rho g V L$	$\frac{k_B T}{\Delta \rho g L} \geq 1$	Çekici	Kaplanmamış
Dipol-dipol	$E_{dd} = \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V$	$\frac{12 k_B T}{\mu_0 M^2 V} \geq 1$	Çekici	Kaplanmamış
Van der Waals	$E_{vdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \left(\frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right) \right]$	-	Çekici	Kaplanmamış
Sterik itme	-	-	İtici	Kaplı

$\Delta \rho$: parçacık ve taşıyıcı sıvı arasındaki yoğunluk farkı, V: parçacık hacmi, H: dış magnetik alan, g: yerçekimi ivmesi, h: sıvı yüksekliği, M: parçacık magnetik momenti, μ_0 : magnetik geçirgenlik katsayısı, L: parçacıklar arası uzaklık, A: sabit sayı, k_B : Boltzmann sabiti ve T: sıcaklık.

Parçacıkların birleşmesi için net enerji bariyerini aşmaları gerekmektedir. Enerji bariyeri ne denli büyük ise sentezlenen nanoakışkanın o denli kararlı olduğu söylenebilir. Eğer, çekici etkileşimler için enerji bariyeri ısı etkileşim enerji bariyerinden büyükse, birbirinden izole edilmiş nanoparçacıklar kararlıdır ve topaklanmazlar. Parçacıkların kaplanmadığı durumda ise kinetik kararlılık gözlenmez, parçacıklar aglomere olurlar.

2.5.2. Magnetik nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları

Magnetik nanoparçacıklarda ısı üretimi iki farklı mekanizmadan kaynaklanmaktadır: Durulma (relaksasyon) kayıpları ve histerisis kayıpları (Şekil 2.11). Durulma kayıplarına bağlı ısı üretimi süperparamagnetik nanoparçacıklarda görülürken, histerisis kayıplarına bağlı ısı üretimi ise ferro/ferrimagnetik nanoparçacıklarda görülür. Durulma kayıpları Neel durulması ve Brownian durulması olmak üzere iki farklı durulmadan kaynaklanmaktadır (Pol-Edern Le Renard et al., 2011).



Şekil 2.11. Nanoparçacıklarda ısı üretim mekanizmaları (Figuerola et al., 2010).

2.5.2.1. Magnetik nanoakışkanların durulma mekanizmaları ile ısı üretimi

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

Bu kesimde, bir akışkan içerisinde dağılmış tek domainli nanoparçacıkların ısı üretiminin durulma mekanizmalarına (relaksasyon) bağlı değişimi incelenecektir. Isı üretimine Eddy akımlarından gelen katkı, parçacık boyutlarının küçük olması nedeniyle ($d < 15$ nm) ihmal edilmiştir. Eşitlikler SI birim sistemi dikkate alınarak yazılmıştır.

Termodinamiğin birinci yasasına göre kapalı bir sistemin iç enerjisi "Eşitlik 2.12" ile ifade edilmektedir.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.12)$$

U sistemin iç enerjisini, Q sisteme giren ısı enerjisi miktarını, W ise sistem üzerine yapılan işi temsil etmektedir. Sistemin adyabatik olması durumunda $\delta Q = 0$ olur ve yapılan işin magnetik kuvvetler tarafından yapıldığı varsayıldığında, iş ifadesi $\delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$ ile verilir. Bu durumda iç enerji ifadesi, "Eşitlik. 2.13" deki formunu alır:

$$dU = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} \quad (2.13)$$

Eşitlikteki \mathbf{H} ($A \cdot m^{-1}$) magnetik alan şiddetini, \mathbf{B} (T) ise magnetik indüksiyonu göstermektedir. Magnetik alan şiddeti ile magnetik indüksiyon arasındaki ilişkinin büyüklük olarak $B = \mu_0(H + M)$ ifadesine eşit olduğu bilgisinden yararlanarak Eşitlik 2.13'deki ifade kısmi integrasyon şeklinde yazılırsa, iç enerjideki değişim şu ifadeye eşit olur:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M \cdot dH \quad (2.14)$$

M ($A \cdot m^{-1}$) magnetizasyon değerini, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ ($T \cdot m \cdot A^{-1}$) ise serbest uzayın magnetik geçirgenliğini ifade etmektedir.

Sisteme uygulanan magnetik alan değerinin zamanla değişiyor olması, sistemin (nanoakışkanın) magnetik uygunluğunun kompleks olarak ifade edilmesini gerektirmektedir (Eşitlik 2.15).

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15 ile verilen magnetik uygunluk ifadesinde χ' magnetik uygunluğun (χ) faz bileşenini, χ'' ise faz dışı bileşenini göstermektedir. Uygulanan magnetik alanın zamana bağlı fonksiyonu Eşitlik 2.16'daki gibidir.

$$H(t) = H_0 \cos \omega t = \text{Re}[H_0 e^{i\omega t}] \quad (2.16)$$

Magnetik alanın zamana bağlı olarak değişiyor olması, magnetizasyon ifadesinin gerçek kısmının Eşitlik 2.17'deki formu almasına neden olur.

$$M(t) = \text{Re}[\chi H_0 e^{i\omega t}] = H_0(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \quad (2.17)$$

M(t) ve H(t) ifadelerinin Eşitlik 2.14.'te yerine koyulmasıyla Eşitlik 2.18'e ulaşılır.

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sin^2(\omega t) dt \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18'in frekans değeri ($f = \frac{\omega}{2\pi}$) ile çarpılması sonucunda nanoparçacık tarafından yayılan güç ifadesi aşağıdaki halini alır (Rosensweig, 2002).

$$P = f \cdot \Delta U = \pi \mu_0 f H_0^2 \chi'' \quad (2.19)$$

Parçacık tarafından yayılan güç, uygulanan alanın frekansı, alan şiddetinin karesi ve magnetik uygunluğun faz dışı olan bileşeni ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ancak, magnetik alan şiddeti ve frekansın çarpımının biyolojik sınırlamalar nedeniyle $H_0 f < 5 \times 10^9 \text{ A/m.s}$ koşulunu sağlama gerekliliği, alan değeri ve frekans üzerine ciddi sınırlamalar getirmektedir (Hergt and Dutz, 2007). Yayılan güç ifadesinin maksimum olması, bu durumda büyük ölçüde magnetik uygunluğun faz dışı bileşeni ile belirlenir. Magnetik uygunluğun faz dışı bileşeni kullanılan magnetik nanoparçacığın boyutuna, kristal yapısına ve magnetik özelliklerine bağlıdır.

2.5.2.2. Aa alan altında magnetik uygunluk

Aa magnetik alan altında malzemenin magnetik uygunluğu $\chi = \chi' - i\chi''$ şeklinde olmaktadır. Durgun bir magnetik nanoakışkanın kompleks magnetik uygunluğu "Eşitlik. 2.20" ile verilmektedir (Rosensweig, 2002).

$$\chi = \frac{\chi_0}{1+i\omega\tau}, \quad \chi_0 = \mu_0 M_s^2 V / kT \quad (2.20)$$

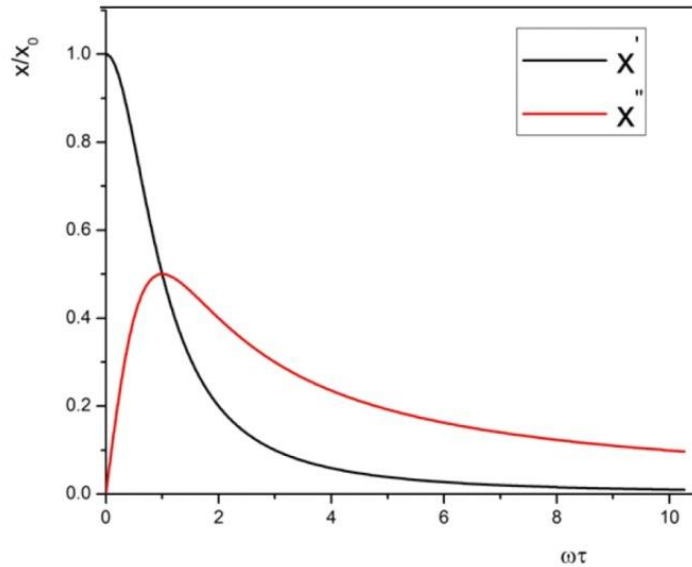
Eşitlikteki χ_0 denge magnetik uygunluğunu, τ durulma zamanını, ω açısal frekansı, M_s doyum magnetizasyonunu, V_m ise parçacığın hacmini göstermektedir. Açısal frekans ile frekans arasındaki bağıntı $\omega=2\pi f$ şeklindedir.

Eşitlik 2.20’de verilen kompleks magnetik duygunluk ifadesi, sırasıyla Eşitlik 2.21 ve Eşitlik 2.22’de verilen faz ve faz dışı bileşenlerinden oluşur.

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.21)$$

$$\chi'' = \frac{\omega\tau(\chi_0)}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.22)$$

Magnetik nanoparçacığın yaydığı güç ifadesinin χ'' ‘ye olan bağımlılığı (Eşitlik 2.19), maksimum güç elde edilebilmesi için duygunluğun faz dışı bileşeninin maksimum olmasını gerekli kılmaktadır. Şekil 2.12’de tek dağılımlı parçacık boyutuna sahip nanoparçacıklar için, magnetik duygunluğun faz ve faz dışı bileşenlerinin $\omega\tau$ ’ye bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Uygulanan alanın açısal frekansı ile nanoparçacığın durulma zamanının çarpımının $\omega\tau = 1$ koşulunu sağlaması durumunda χ'' maksimum değerini almaktadır. Nanoparçacığın durulma zamanı, parçacığın fiziksel özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır.



Şekil 2.12. Magnetik duygunluğun faz (siyah) ve faz dışı (kırmızı) bileşenlerinin $\omega\tau$ ile değişimi.

2.5.2.3. Durulma (relaksasyon) zamanı

Aa magnetik alana maruz bırakılan süperparamagnetik nanoparçacıklar ya parçacıkların magnetik momentlerinin rotasyonundan (Neel) kaynaklı ya da parçacıkların kendisinin akışkan içerisinde bir bütün olarak rotasyonundan

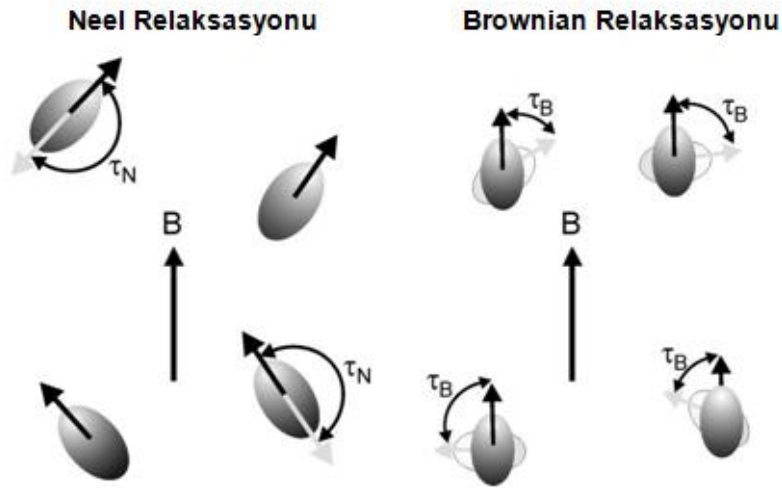
(Brownian) kaynaklı ısı üretirler (Şekil 2.13.) (Suto et al., 2009). Süperparamagnetik nanoparçacıklarda, tek domainli olmaları ve dolayısıyla domain duvarlarına sahip olmamaları nedeniyle histerisis kayıpları gözlenmez (Mornet et al., 2006).

Magnetizasyon vektörünün ısıl uyarımla farklı kolay eksenler arasındaki iki geçişi arasında geçen ortalama zaman Neel durulma (relaksasyon) zamanı (τ_N) olarak adlandırılır (Eşitlik 2.23).

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV_M}{k_B T}} \quad \frac{KV_M}{k_B T} \ll 1 \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23'teki K anizotropi sabitini, V_M parçacığın magnetik olarak aktif olan hacmini, k_B (1.38×10^{-23} J/K) Boltzmann sabitini, T mutlak sıcaklığı ve τ_0 ise zaman sabitini (10^{-9} - 10^{-10} s) göstermektedir.

Neel durulması (τ_N), magnetik anizotropi enerji bariyeri değerine sıkı sıkıya bağlıdır. Bu enerji bariyeri değeri ise iki parametre ile belirlenir: K anizotropi sabiti ve V magnetik nanoparçacığın hacmi. Anizotropi sabiti malzemenin cinsine, yüzeyine ve şekline bağlı olarak değişim gösterir.



Şekil 2.13. Neel ve Brownian durulma mekanizmalarının şematik gösterimi (Laurent et al., 2008).

Brownian durulması (τ_B) ise magnetik nanoparçacıkların içerisinde bulunduğu sıvı içerisinde bir bütün olarak dönmesinden ileri gelir. Magnetik nanoparçacıkların hidrodinamik hacmine ve sıvının viskozitesine bağlıdır. Eşitlik 2.24'teki gibi ifade edilir.

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (2.24)$$

Burada η ortamın viskozite sabitini, V_H parçacığın hidrodinamik hacmini (parçacığın yüzey-aktif madde kaplı hacmi) göstermektedir (Figuerola et al., 2010).

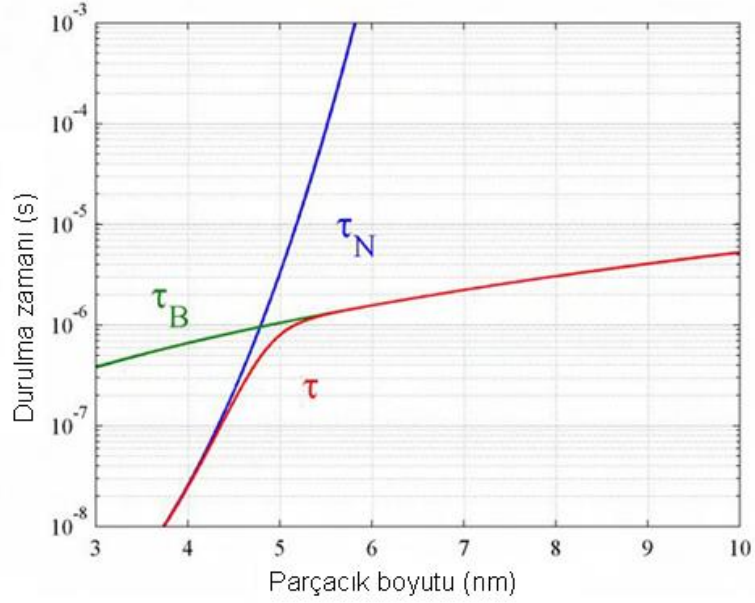
Magnetik nanoparçacıkların durulma zamanı, Néel durulma zamanı (τ_N) ile Brownian durulma zamanının (τ_B) etkin değeri alınarak bulunmaktadır (Eşitlik 2.25) (Skumiel, 2006).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}$$

$$\tau = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (2.25)$$

Özellikle anizotropi sabiti küçük olan süperparamagnetik nanoparçacıklar için engellenme sıcaklık değerinin üzerinde, parçacığın durulma zamanı baskın olarak Néel durulma zamanı ile belirlenirken, anizotropi sabiti büyük olan nanoparçacıklar için baskın durulma türü Brownian durulması ile belirlenmektedir. Ayrıca parçacık boyutunun artması, baskın olan durulma türünün Brownian durulması olmasına neden olmaktadır ($\tau_B < \tau_N$). Çünkü Brownian durulma zamanı parçacık hacmi ile doğru orantılı değişirken, Neel durulma zamanı parçacık hacmi ile eksponansiyel olarak değişmektedir (Laurent et al., 2008).

Şekil 2.14'te magnetit (Fe_3O_4) nanoparçacıkların durulma zamanlarının parçacık boyutu ile değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.14, herhangi bir parçacık boyutuna sahip nanoakışkan için etkin olan durulma çeşidinin belirlenmesinde durulma zamanının daha küçük olduğu durulma türünün baskın olarak rol oynadığını göstermektedir (Rosensweig, 2002).



Şekil 2.14. Magnetit nanoparçacıklar için parçacık boyutunun durulma zamanlarına olan etkisi.

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

2.5.2.4. Parçacık boyutunun güç yayılımına etkisi

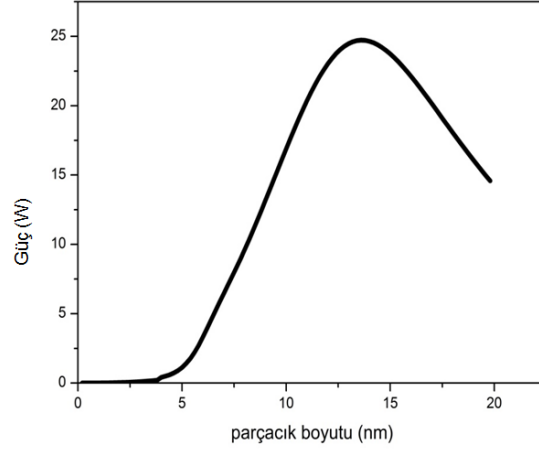
Eşitlik 2.22'de verilen χ'' ifadesi Eşitlik 2.19'da yerine koyulursa,

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi_0 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.26)$$

güç yayılımının durulma zamanına bağlı ifadesi elde edilir (Eşitlik 2.26). Durulma zamanının parçacık boyutunun fonksiyonu olması, güç yayılım ifadesinin de parçacık boyutuna bağlı olmasını gerektirmektedir.

Şekil 2.15'de CoFe_2O_4 nanoparçacıklardan elde edilen nanoakışkanların, mutlak sıcaklık değeri $T=300$ K, anizotropi sabiti $K=200$ kJ/m³ ve uygulanan alanın

frekans değeri $f=571$ kHz iken, güç ifadesinin parçacık boyutuna bağlı değişimi gösterilmiştir.

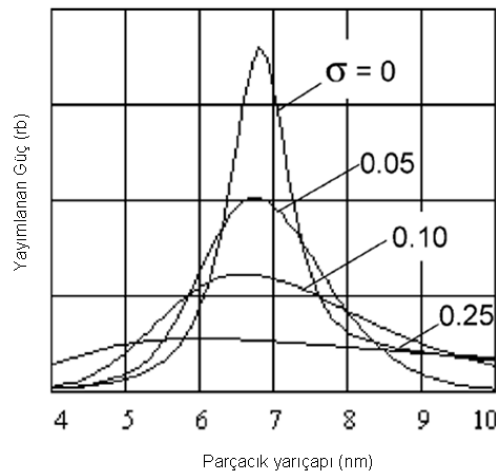


Şekil 2.15. Parçacık boyutu ile güç yayılımının değişimi.

Şekil 2.15’de görüldüğü üzere, verilen koşullar altında güç yayılımının yani üretilen ısı miktarının maksimum olması ancak belirli bir parçacık değerinde sağlanabilmektedir.

2.5.2.5. Parçacık dağılımının güç yayılımına olan etkisi

Şekil 2.16 parçacık dağılımının güç yayılımına olan etkisini göstermektedir. Görüldüğü gibi güç yayılımı, parçacık dağılımına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Parçacık dağılımı geniş olan nanoakışkanların güç yayılımı, dağılımın genişliği ile ters orantılı olarak değişmektedir. Parçacık dağılımı daha dar olan magnetik nanoparçacıklar daha yüksek güç yayılımına sahiptir.



Şekil 2.16. Parçacık dağılımının güç yayılımına etkisi.

2.5.2.6. Magnetik nanoparçacıkların histerisis mekanizması ile ısı üretimi

Ferro/ferrimagnetik malzemelerin magnetizasyonun magnetik alana bağlı değişim grafiği histerisiz eğrisini oluşturmaktadır. Histerisiz eğrisinin altında kalan alan, magnetik malzemenin magnetik alandan soğurduğu enerjiyi göstermektedir. Soğrulan bu enerji ısıya dönüşerek örneğin sıcaklığını artırır (Eşitlik 2.27).

$$P = -\mu_0 f \oint_{H_{min}}^{H_{mak}} M(H)dH \quad (2.27)$$

P alandan soğrulan gücü, μ_0 serbest uzayın geçirgenliğini, f uygulanan aa magnetik alanın frekansını, $\oint_{H_{min}}^{H_{mak}} M(H)dH$ ise histerisisin alanını göstermektedir. Oluşan histerisis eğrisinin dikdörtgen olduğu varsayımı altında (Stoner-Wohlforth modeli) histerisis kayıplarından elde edilecek olan magnetik enerji yoğunluğu Eşitlik 2.28'de verildiği şekildedir (Carrey et al., 2011).

$$U = 4\mu_0 H_c M_r \quad (2.28)$$

M_r kalıcı magnetizasyon değerini, H_c ise koerziviteyi temsil etmektedir. Ancak Stoner-Wohlforth modeline göre Eşitlik 2.28 ile verilen eşitlik, ısı etkilerin ihmal edildiği ve parçacıkların magnetik momentlerinin magnetik alanla kolay eksenleri yönünde yöneldiği durum için geçerlidir. Literatürde, rastgele yönelime sahip magnetik nanoparçacıklar için yukarıdaki eşitlik ile hesaplanan alan değerine yaklaşık 0,25 büyüklüğünde bir katsayı geldiği belirtilmiştir (Hergt et al., 1998).

Kritik bir boyutun altında, parçacık boyutlarının küçülmesi ile birlikte parçacıkların magnetizasyon vektörleri ısısal uyarımlar nedeni ile yön değiştirmekte ve böylece nanoparçacıkların göstermiş olduğu kalıcı magnetizasyon değeri zamanla azalarak sıfırlanmaktadır. Kritik boyut civarında relaksasyonlar kalıcı magnetizasyon değerinde hızlı bir düşüşe neden olmaktadır. Azalan parçacık boyutları ile birlikte koerzivite değeri de, kritik parçacık boyutunun altındayken, azalmaktadır. Süperparamagnetik limit olarak adlandırılan kritik bir parçacık boyutundan sonra ise artık koerzivite ve remenans değerleri sıfır olmakta, dolayısıyla histerisis gözlenmemektedir. Bu nedenle süperparamagnetik nanoparçacıklar için histerisiz kayıpları ile ısı üretimi söz konusu değildir.

2.5.2.7. Öz güç-soğurma hızı (SAR)

Pek çok deneysel çalışma, magnetik nanoakışkanın sıcaklığının uygulanan aa magnetik alan altında zaman ile değişimini incelemektedir. Bu değişim örneğin magneto-ısı özelliğidir. Sıcaklık önce zaman ile yaklaşık doğrusal artış sergileyip bir zaman sonra sabit doyum değerine ulaşmaktadır. Newton Soğuma Yasası temel alınarak ısınma sürecine uyarlanırsa, sıcaklıktaki artışın zamanla değişimi birçok nanoakışkanda aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\Delta T = \Delta T_m (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.29)$$

Burada ΔT_m , ΔT 'nin doyum değeri ve τ 'da değişimin durulma zamanıdır.

Nanoakışkan içerisindeki magnetik nanoparçacık miktarının değişimi, yapılan deneysel çalışmadaki sıcaklık artış miktarını da etkileyeceğinden, çalışmalarda sıcaklık değişimine bakmaktan ziyade öz güç-soğurma hızı dikkate alınmaktadır. Öz güç-soğurma hızı (SAR) şu şekilde tanımlanır;

$$SAR = \frac{\sum_i c_i m_i}{m_{mag}} |d(\Delta T)/dt|_{t=0} \quad (2.30)$$

Burada yer alan c_i nanoakışkanın içindeki malzemelerin ısı sığalarını, m_i bu malzemelerin her birinin kütlesini, m_{mag} nanoakışkan içerisindeki magnetik malzeme(leri)nin kütlesi ve

$$|d(\Delta T)/dt|_{t=0} = \frac{\Delta T_m}{\tau} \quad (2.31)$$

ise gözlenen $\Delta T(t)$ değişiminin başlangıç ($t = 0$) noktasındaki eğimidir. Bu durumda güç-soğurma hızı için;

$$SAR = \frac{\sum_i c_i m_i}{m_{mag}} \frac{\Delta T_m}{\tau} \quad (2.32)$$

ifadesi elde edilir. Özgül güç kaybı (SLP- specific loss power) olarak da bilinen öz-güç soğurma hızı parçacık boyutuna, boyut dağılımına, parçacık şekline, parçacıkların kimyasal kompozisyonuna, uygulanan magnetik alanın şiddetine ve frekansına bağlı olarak değişim göstermektedir.

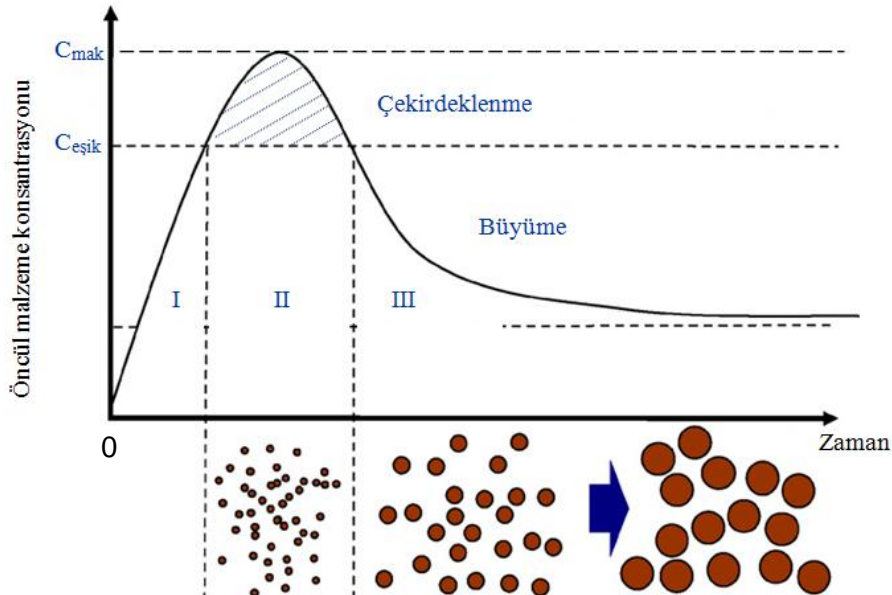
3. GEREÇ VE YÖNTEM

Metal nanoparçacıklarının sentezi, “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” olarak adlandırılan iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Bu ayrımın “fiziksel yöntemler” ve “kimyasal yöntemler” olarak da yapılması mümkündür. Temel olarak fiziksel yöntem, yığın yapıdaki malzemelerin yüksek enerji ile nanoparçacıklara kadar ayrılması esasına dayanırken, kimyasal yöntem ise atomik veya moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek nanoparçacık elde edilmesi esasına dayanır.

Bu çalışmada NiPd magnetik nanoparçacıklarının sentezi, kimyasal yöntem ile gerçekleştirildi. Boyut ve şekil kontrolünün fiziksel yöntemlere göre daha hassas bir şekilde yapılabilmesi, parçacık boyut dağılımının daha dar olması ve dolayısıyla daha kaliteli nanoparçacıkların elde edilmesi, bu yöntemin seçilmesinin nedenlerindedir.

3.1. Nanoparçacıkların Oluşumu

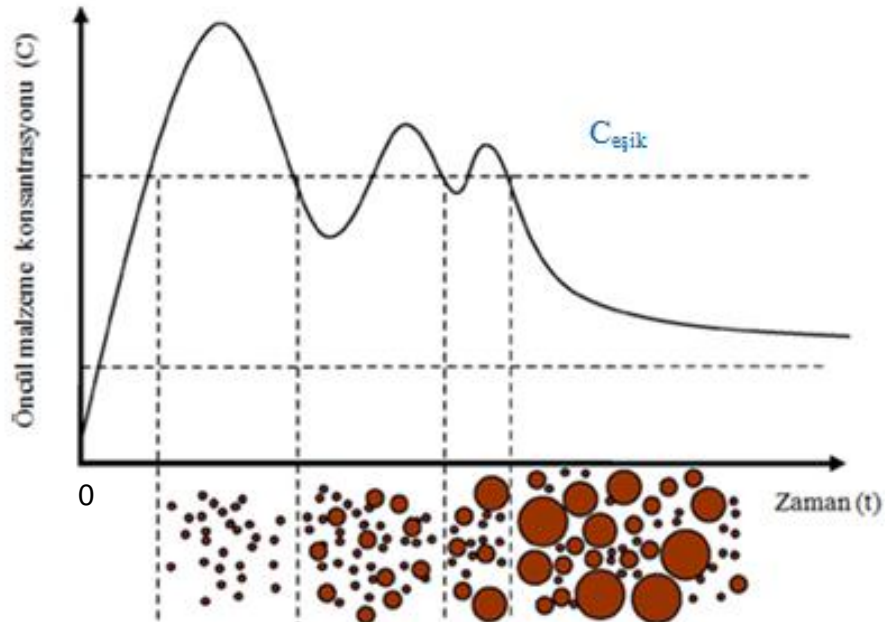
Nanoparçacıkların bir çözücü içerisinde oluşumu, iki önemli adımdan oluşmaktadır: Çekirdeklenme ve onu takip eden büyüme süreci.



Şekil 3.1. Tek boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının La Mer kuramına göre şematik gösterimi (Park et al., 2007).

Nanoparçacıkların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasını anlamak üzere yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak bunların içerisinde en çok bilineni, 1950 yılında La Mer ve arkadaşlarının sülfür kolloitleri üzerine yapmış olduğu çalışmadır. La Mer'in yaptığı çalışma, farklı sistemlere uygulanabilen genel bir yaklaşım olmasa da, kendisinden sonraki çalışmalara öncülük etmesi açısından önem teşkil etmektedir (Finney and Finke, 2008; Viswanatha and Sarma).

Şekil 3.1, La Mer kuramına göre çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasını göstermektedir. Buna göre, I. aralıkta, sisteme öncül malzemelerin enjekte edilmesiyle öncül malzeme konsantrasyonu artar ve aşırı doyum limitine ($C_{maksimum}$) ulaşana kadar artmaya devam eder. Konsantrasyon değeri belirli bir eşik değerine ulaştığında çekirdeklenme başlar (II. aralık). Konsantrasyon kritik aşırı doyum limitine ulaştığında ise, oluşan çekirdekler hızla büyümeye başlar ve böylece konsantrasyon değeri zamanla azalır. Konsantrasyon, $C_{eşik}$ değerinin altına indiğinde çekirdeklenme son bulur. Bu noktadan itibaren, büyüme süreci adı verilen daha yavaş bir büyüme aşaması gözlenir (III. Aşama). Bu aşamada artık yeni çekirdek oluşmadığı için, oluşan nanoparçacıklar neredeyse aynı boyuta sahip olurlar (Corain et al., 2008; Park et al., 2007; Viswanatha and Sarma).



Şekil 3.2. Çok boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının La Mer kuramına göre şematik gösterimi (Park et al., 2007).

Çoğu sistemde, “Ostwald büyümesi” adı verilen ikinci bir büyüme olayı daha gerçekleşir. Küçük boyutları nedeniyle, nanoparçacıkların yüzey alanlarının hacimlerine oranı oldukça büyüktür ve bu nedenle de yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Bu aşamada nanoparçacıklar, yüksek yüzey enerjileri nedeniyle tekrar çözünerek daha büyük parçacıklar üzerinde yeniden birikirler. Böylece, sistemde nanoparçacık sayısının azalmasına bağlı olarak zamanla ortalama parçacık boyutu artar (Muray and Kagan, 2000).

Metal parçacıkları için çekirdeklenme, metal tuzları ve indirgeme ajanları arasındaki redoks potansiyelleri farkı, karıştırma hızı, enjeksiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin karmaşık etkileşiminin bir sonucudur. Çekirdeklenme süresinin kısa olması, tek boyut dağılımına sahip nanoparçacık elde edilebilmesi için bir önkoşuldur. Ayrıca, çekirdeklenme olayı büyüme süreci başlamadan önce tamamlanmalıdır. Eğer metal iyonlarının metal atomlarına indirgenme hızı büyüme sürecinde tüketilen metal topaklarının tüketim hızını aşarsa, indirgenmiş metal atomları konsantrasyonu $C_{eşik}$ değeri etrafında dalgalanma gösterir. Bu dalgalanma ise, birden çok çekirdeklenme olayının görülmesine ve çekirdeklenme ile büyüme olaylarının çakışmasına neden olur. Dolayısıyla bütün çekirdekler için büyüme periyodu aynı olmaz. Bu da birbirinden farklı boyuta sahip nanoparçacıkların elde edilmesiyle sonuçlanır (Şekil 3.2) (Corain et al., 2008; Park et al., 2007).

3.1.1. Polyol süreci

Diol veya polialkol (etilen glikol, trimetilen glikol vb.) kullanılarak metal tuzlarının metal parçacıklarına indirgenmesi polyol metodu olarak bilinir. Bu süreçte diol veya polialkol, hem çözücü olarak hem de indirgeyici ajan olarak kullanılır. Ayrıca, kullanılan çözücünün dışında, sodyum hidroksit (NaOH) (Hinotsu et al., 2004), sodyum borhidrat (NaBH₄) (Couto et al., 2007) gibi ekstra-indirgeyici ajanlar da kullanılabilir (Ai et al., 2010).

Nanoparçacıklar, yüksek yüzey enerjisine sahiptirler ve bu yüksek enerjilerini azaltmak için aglomere olma eğilimindedirler. Kararlı magnetik nanoakışkanların elde edilebilmesi, sentez ve kaplama süreci esnasındaki bu aglomerasyonun önlenmesine bağlıdır. Aglomerasyonun önlenmesi için nanoparçacıkların fiziksel olarak birbirinden izole edilmesi gerekmektedir. Nanoparçacıkların yüzeyine

bağlanarak onların aglomere olmasını önleyen ve onları kullanılan çözücüde çözünebilir kılan çeşitli koruyucu moleküllerin kullanılması nanoparçacıkları kararlı hale getirir.

Bu metotta koruyucu molekül olarak, biyouyumlu olması ve yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle genellikle polivinilprolidon (PVP) kullanılır. PVP nanoparçacıkların hem oksitlenmesini ve hem de aglomere olmasını önler.

Parçacıkların boyut ve şekil kontrolü deney parametrelerinin kontrolü ile sağlanır. Öncül malzeme tipi, sıcaklık, polyol moleküllerinin dışında bazı koruyucu bileşenlerin varlığı, ekstra-indirgeyici ajanın kullanılması gibi pek çok faktör elde edilen nanoparçacıkların karakteristiğini etkilemektedir.

Yapılan bir çalışmada, Ni/PVP oranının azalmasıyla ortalama parçacık boyutunun arttığı ve PVP miktarının azalmasına bağlı olarak parçacıkların aglomere olduğu görülmüştür (Couto et al., 2007). Ni iyonları ile yapılan bir başka çalışmada ise, OH⁻ /Ni oranı arttıkça ortalama parçacık boyutunun azaldığı sonucuna varılmıştır (Hinotsu et al., 2004).

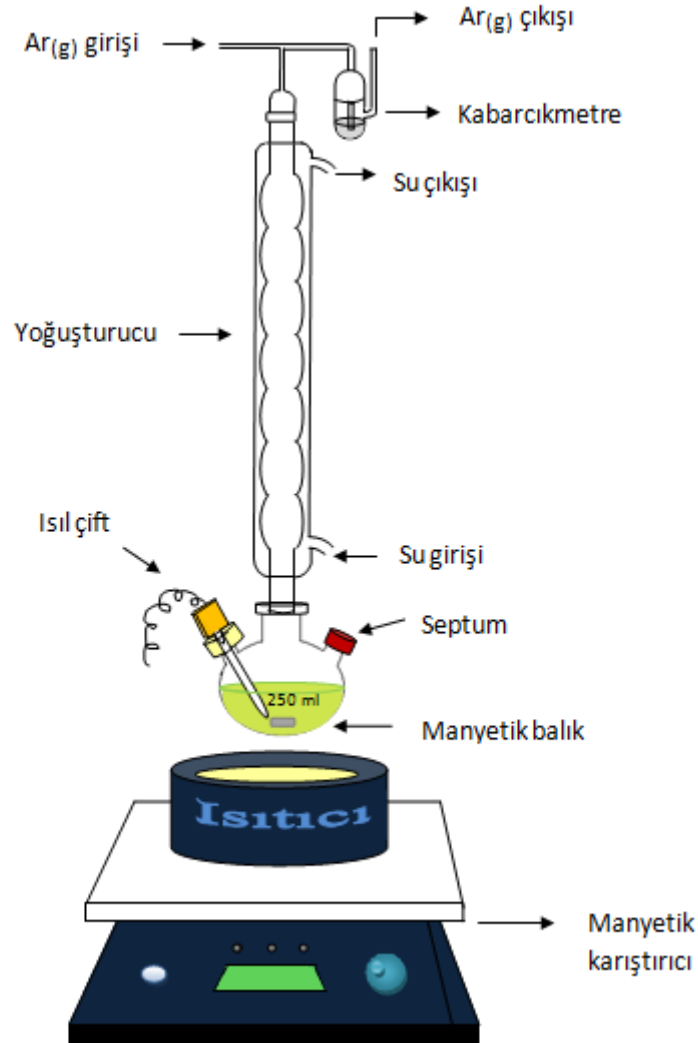
3.2. Nanoparçacıkların Sentezi

3.2.1. Kullanılan düzenek

Nanoparçacıkların sentezlenmesinde, şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen düzenek kullanılmıştır.

250 ml'lik üç boyunlu balonun üst kısmına kimyasalların buharlaşıp gitmesini önlemek amacıyla bir yoğuşturucu, yoğuşturucunun üst kısmına ise sistemdeki fazla gazı dışarı atmak ve içeriye atmosfer gazlarının girmesini önlemek amacıyla bir kabarcıkmetre yerleştirilmiştir. Deney süresince sistemden argon gazı geçirilerek, sentezin oksijenden arındırılmış bir ortamda gerçekleşmesi sağlanmıştır. Sisteme, deneyin başlangıç aşamasında septumdan, ısıtma aşamasında ise yoğuşturucunun üst kısmından argon gazı verilmiştir. Septumdan verilen argon gazı ile, kimyasalların içinde çözünmüş olarak bulunan oksijen gazı dışarı atılmış, yoğuşturucunun üst kısmından verilen Ar gazı ile de basınçlı bir ortam sağlanarak, sistemin içerisine atmosfer gazlarının girmesi önlenmeye çalışılmıştır. Isıtma aşamasında sistemden 80 cc/dk akış hızıyla argon gazı

geçirilmiştir. Bir manyetik balık ve manyetik karıştırıcı yardımıyla malzemelerin deney süresince karışması sağlanmıştır. Sıcaklık, bir sıcaklık kontrolcüsü yardımıyla 0,1 °C duyarlılıkla kontrol edilmiş ve üç boyunlu balonun bir boynuna yerleştirilen K tipi bir ısı çifti vasıtasıyla ölçülmüştür. Isıtma aşamasında, ısı kayıplarını en aza indirmek için üç boyunlu balonun üzeri izole pamuk ile örtülmüştür. Balonun diğer boynundaki septum kullanılarak sisteme istenilen zamanlarda kimyasal malzemeler enjekte edilmiştir.



Şekil 3.3. NiPd nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan deney düzeneği.

3.2.2. Deney yöntemi

Bu yöntemde Nikel (II) sülfat hegzahidrat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 99.97, Alfa Aesar), paladyum (II) asetat ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, % 99.9, Sigma-Aldrich,) polivinilprolidon (PVP K-30, Alfa Aesar, MA:58000), 1,4-dioksan (%99.8, Sigma-Aldrich), etilen glikol

(%99.8, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, %97, Merck), etil asetat (%99.9, Merck), etanol (%99.5, Merck) kullanılmıştır.

Öncelikle, belirlenen miktardaki $PdO(Ac)_2$ 20 ml dioksan içerisinde 1500 devir/dakika hızla belirlenen 2 gün boyunca karıştırıldı (Tablo 3.1.). Ardından, belirlenen miktarda $NiSO_4.6H_2O$, 0,8 g PVP ve 120 ml etilen glikol üç boyunlu balonun içerisine koyuldu. $NiSO_4.6H_2O$ ve PVP'yi etilen glikol içerisinde çözebilmek için karışım 80 °C'ye ısıtıldı. Tamamen çözümleri için karışım bu sıcaklıkta bir saat bekletildi. Isıtma sırasında karışım 500 devir/dakika hızla karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğuyan üç boyunlu balon içerisindeki örnek buz banyosuna koyuldu. Sıcaklık 0-5 °C aralığındayken, önceden hazırlanmış olan dioksan çözeltisi balondaki karışıma eklendi. Ardından 1 M'lık NaOH çözeltisini damlatmak suretiyle, pH değeri 10'a ayarlandı. Kimyasalların içerisinde çözülmüş oksijen kalmaması için, sisteme septumdan 20 dakika süresince Ar gazı verildi. 20 dakikanın sonunda sisteme yoğuşturucunun üst kısmından Ar gazı verilmeye başlandı ve septumdan gaz girişi durduruldu. Sistem 15 dakikada 197°C 'ye ısıtmaya çalışıldı. Ancak 11-12 dakikada kaynama sıcaklığına ulaşıldığı gözlemlendi. Sistem kaynama sıcaklığında 3 saat bekletildi. 3 saatin sonunda ısıtma durduruldu ve sistem argon ortamında oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına soğuyan örnek, aşağıda açıklandığı şekilde yıkama işlemine tabi tutuldu.

40 ml etanol ve 120 ml etil asetat ile karıştırılan örnek, santrifüj tüplerine koyuldu. 7000 devir/dakika ile 30 dakika süresince santrifüj edildi. Santrifüj sonrası sıvı kısım döküldü ve çöken nanoparçacıklar, her bir tüpte 5 ml distile su, 5 ml etanol, 10 ml etil asetat olacak şekilde, 4 adet tüpte toplandı. Ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra, 15 dakika 7000 devir/dakika hızda santrifüj edildi ve bu yıkama işlemi 3 kez tekrarlandı. Ardından, glikol ve yan ürün kalmadığından emin olmak için, nanoparçacıklar 3 defa da etanolle yıkandı. Bu aşamada her bir tüpe 20'şer ml etanol eklendi ve yine aynı şekilde santrifüj edildi. Daha sonra örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan örnek, etanol içinde çözdürülerek veya kuru bir şekilde +4 °C'de saklandı.

Çizelge 3.1. Sentez esnasında kullanılan Ni ve Pd öncül malzeme miktarları ve geri-akış sıcaklıkları.

Örnek	NiSO ₄ .6H ₂ O (mmol)	Pd(OAc) ₂ (mmol)	Geri-akış sıcaklığı (°C)
Ni ₃₀ Pd ₇₀	0,3	0,7	131.5
Ni ₅₀ Pd ₅₀	0,5	0,5	138.7

3.3. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Sentezlenen nanoparçacıkların karakterizasyonu aşağıda sıralanan teknikler yardımıyla yapılmıştır.

- XRD (X-ışınları kırınım metresi) analizi
- TEM (Geçirmeli elektron mikroskobu) analizi
- SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu – Enerji dağılımlı x ışını) analizi
- Magnetik ve magneto-ısıll özelliklerin ölçülmesi

3.3.1. XRD toz kırınımı analizi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal yapıların analizinde kullanılan bir yöntemdir. Bu tekniğin temeli, numune üzerine düşen X-ışınının kristalin atomik düzlemlerinden kırınımına uğraması esasına dayanmaktadır. Gelen x-ışını, malzemenin atomik düzlemlerinin dizilimine bağlı olarak, farklı açılarda yansımalarla uğrayacaktır. Bu yansımalar ve bulunduğu açılar malzemenin karakteristiğini yansıtmaktadır.

Bu teknikte, düzlemler arası uzaklıklar, örgü parametreleri ve ortalama parçacık büyüklüğü belirlenebilmektedir. Ortalama kristal büyüklüğü, Eşitlik 3.1’de verilen Scherrer eşitliği kullanılarak bulunabilmektedir.

$$d = \frac{0.93\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de, λ kullanılan x-ışınlarının dalga boyunu, β radyan cinsinden yarı eğri genişliğini, θ ise Bragg açısını göstermektedir.

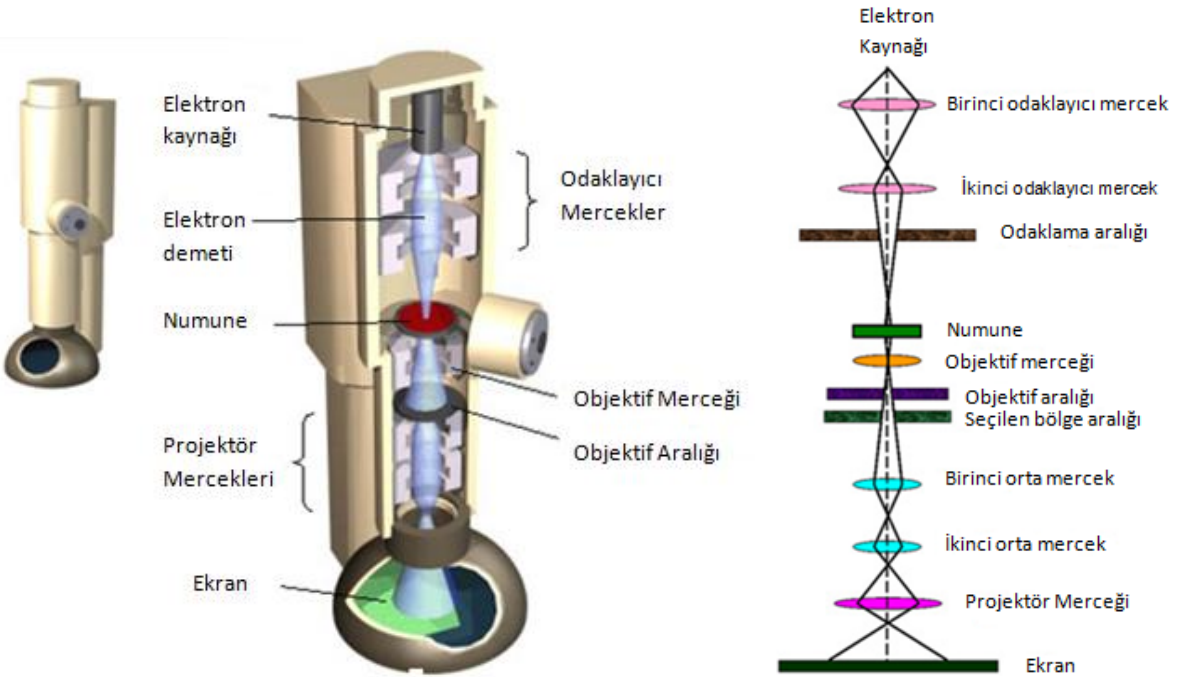
Düzlemler arası uzaklık (d_{hkl} ; h,k,l miller indisleri) ile örgü parametresi (a) Bragg yasası kullanılarak bulunabilir.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.2)$$

$$a = \frac{\lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2}}{2\sin\theta} \quad (3.3)$$

3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi

TEM atom seviyesinde görüntü elde edilmesini sağlayan hassas bir yöntem ve cihazdır. Nano ölçekli malzemelerin incelenmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir.



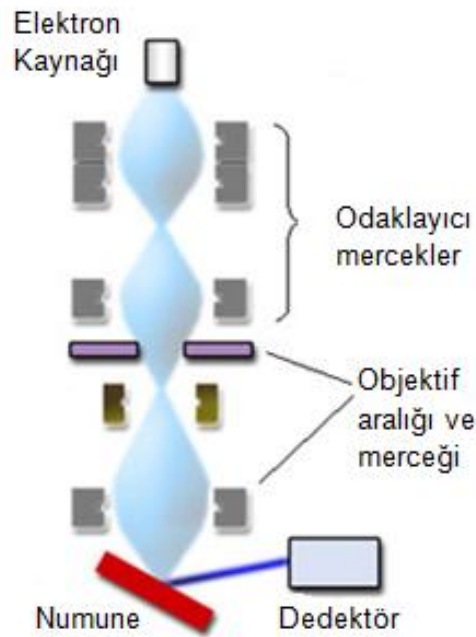
Şekil 3.4. Geçirimli elektron mikroskobunun kesit ve şematik görünümü.

Yüksek enerjiye sahip (100-500 kilovolt) elektron demeti, birtakım elektromagnetik mercekle sistemleri yardımıyla numune üzerine odaklanır. Numune malzemenin içinden geçen elektronlar, tekrar birtakım mercekle sistemlerinden geçtikten sonra

ekrana yansıtılır. Böylece malzemenin yapısı hakkında bilgi edinilir (Erkoç Ş., 2010).

3.3.3. SEM- EDX analizi

Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) bir opsiyonu olan enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX veya EDS), bir kimyasal mikro analiz tekniğidir. Yapıdaki elementlerin tayin edilmesini ve bu elementlerin kütlece/atomik yüzdeleri hakkında bilgi edinilmesini sağlar.



Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobunun şematik görünümü.

Elektron kaynağından çıkan elektron demeti, bir takım magnetik mercekler vasıtasıyla incelenecek numune üzerine odaklanır. Gelen elektronlar ile malzeme yüzeyindeki atomların esnek olmayan çarpışması sonucunda, malzemedен bir takım elektronlar çıkar. Oluşan bu elektron boşluğu derhal üst kabuk elektronları tarafından doldurulur. Bu geçiş sırasında katmanlar arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip X-ışını yayınlanır. Yayınlanan bu x-ışınları yayınlandığı elemente özgüdür. Dolayısıyla bu durum elementel analiz yapma olanağı sağlar.

Yayınlanan x-ışını EDX x-ışını dedektörüne çarptığında enerji miktarıyla orantılı olarak bir elektrik sinyali oluşturur. Oluşan bu sinyal yükseltici tarafından voltaj

sinyaline dönüştürülür. Her bir x-ışını enerji değerine karşılık belirlenen voltaj sinyalleri, görüntü ve veri oluşturmak üzere bilgisayara gönderilir. Elde edilen X-ışını enerjisi-sayım grafiğinden malzemenin elementel kompozisyonu hakkında bilgi edinilir (<http://mee-inc.com/eds.html>).

3.3.4. Magnetik ve Magneto-ısı İ Özelliklerin Ölçülmesi

3.3.4.1. Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)

Sentezlenen malzemelerin magnetik karakterizasyonu Quantum Design marka fiziksel özellikler ölçüm cihazı (Physical property measurement system - PPMS) titreşimli örnek magnetometresi (Vibrating sample magnetometer – VSM) opsiyonu vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin magnetik alana karşı mıknatıslanma ve sıcaklığa karşı mıknatıslanma ölçümleri alınarak magnetik özellikleri incelenmiştir.



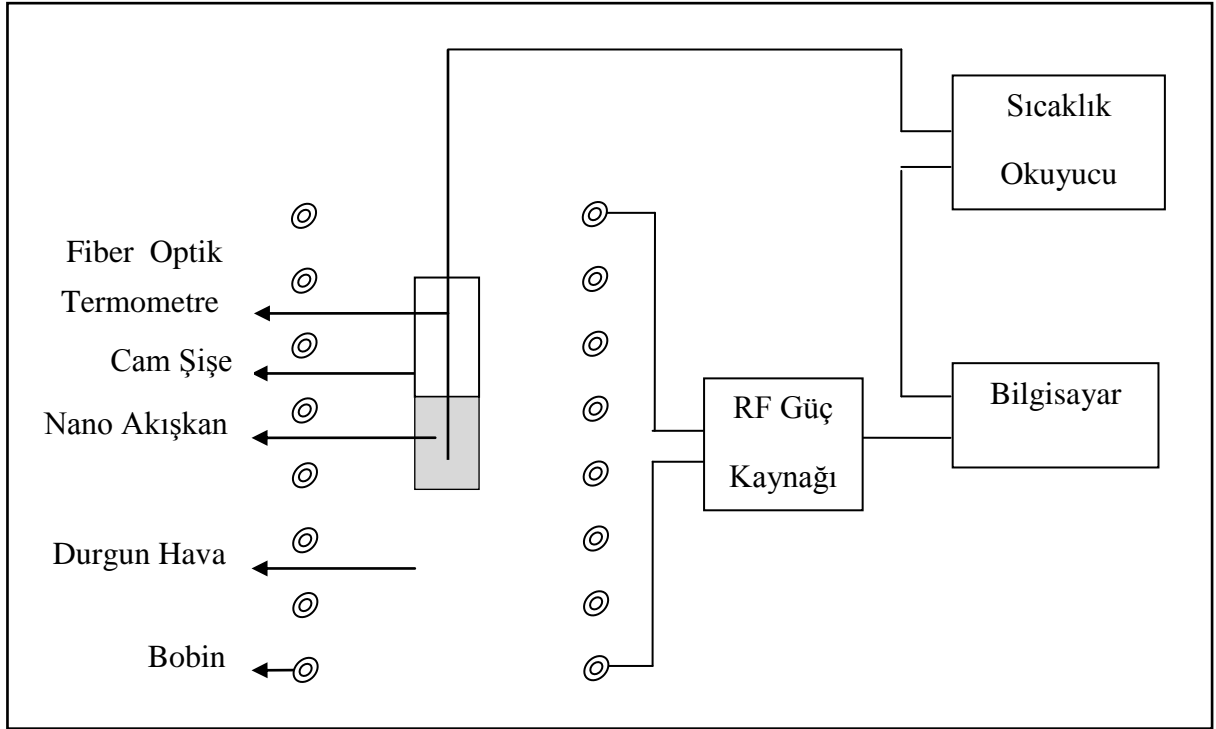
Şekil 3.6. Fiziksel özellikler ölçüm cihazı.

VSM'in çalışma prensibi elektromanyetik indüksiyon olayına dayanmaktadır. Düzgün DC bir magnetik alan içerisinde titreştirilen örnek magnetik akı değişimine, magnetik akıdaki bu değişim de algıç bobinler üzerinde bir gerilim indüklenmesine neden olur. Sinüzoidal olarak titreşen örneğin bobinlerde indüklemiş olduğu gerilim değeri malzemenin mıknatıslanması ile orantılı olduğundan, yapılan kalibrasyon vasıtasıyla malzemenin mıknatıslanma değeri elde edilebilmektedir

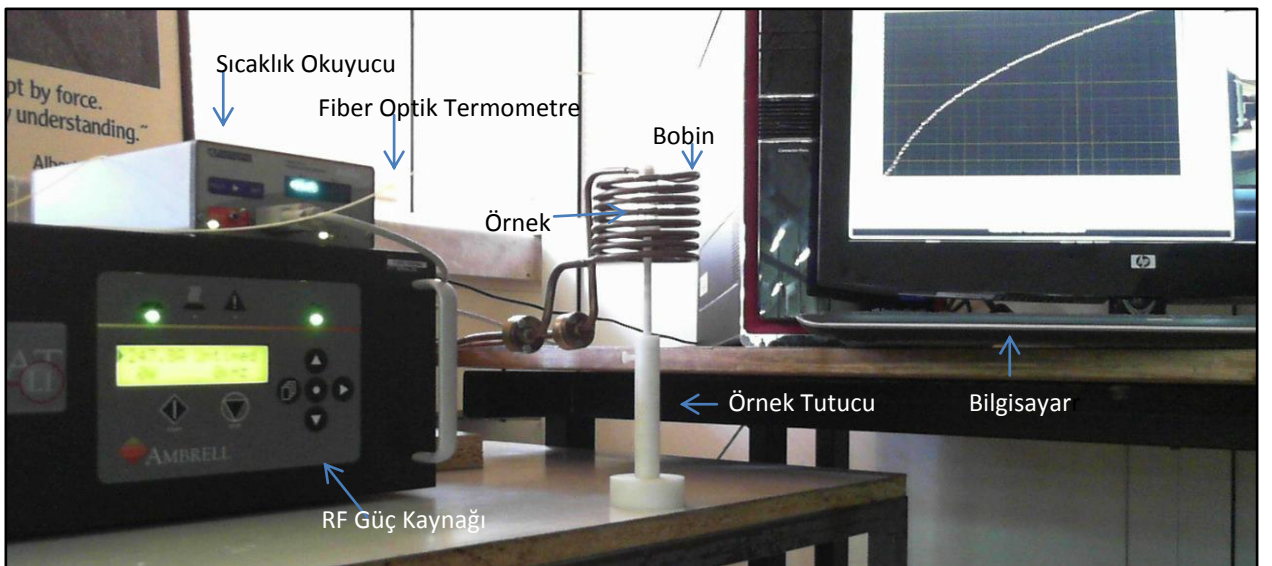
(<http://writefortheuser.com/1096100%20A2%20PPMS%20VSM%20Option%20User's%20Manual.pdf>).

3.3.4.2. Magneto-ısı (Hipertermi) ölçümler Deney Düzeneği

Magneto-ısı ölçümler için Şekil 3.7'de şematik gösterimi verilen ve Şekil 3.8'de fotoğrafı görülen deney düzeneği hazırlanmıştır.



Şekil 3.7. Hipertermi Deney Düzeneği'nin şematik görünümü.

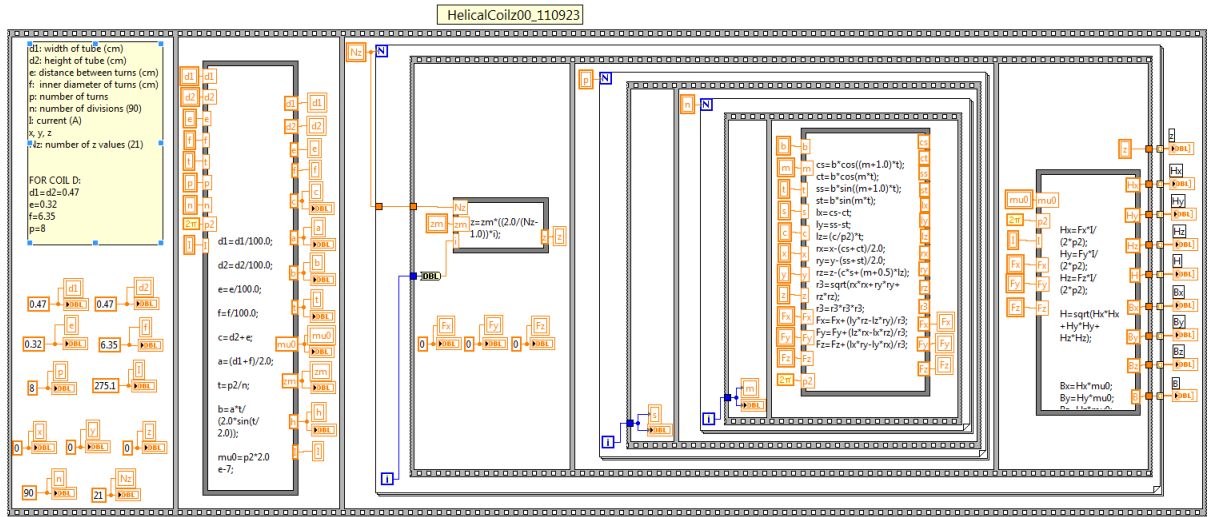


Şekil 3.8. Hipertermi Deney Düzeneği'nin fotoğrafı.

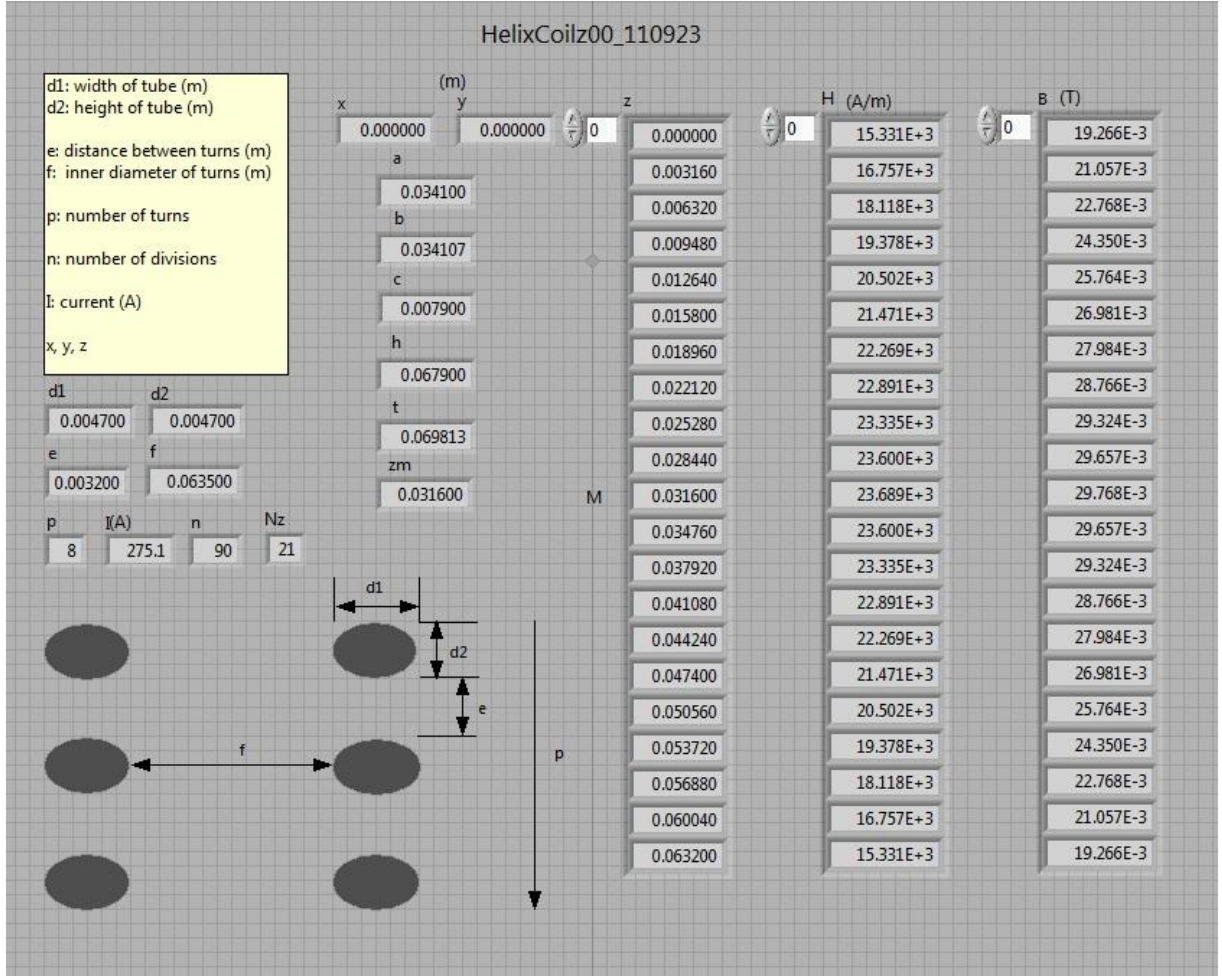
RF güç kaynağı ve onunla bağlantılı olan bobin 6 bar basıçlı ve sıcaklığı 25°C olan su ile soğutulmaktadır. Seçilen bobinin geometrik yapısına göre sürülebilecek akım 100 ile 600 A arasında ve rezonans frekansı 150-400 kHz'dir.

Etkin Magnetik Alan Hesabı

Akım değerlerinden bobinin geometrisine bağımlı olan magnetik alan hesabı için blok diagramı Şekil 3.9'da görülen LabView programı yazılmıştır. Bobinin heliksel yapısı göz önüne alınarak yapılan hesaplama %0,1 hata ile sonuç vermektedir. Şekil 3.10'da örnek olarak 8 sarım ve 275.1A akım için bobinin eksenı boyunca oluşan etkin magnetik alan değerleri programın ön yüzünde görülmektedir. Benzer hesaplama magneto-ısıll deneylerinde kullanılan diğerk bobinler için de yapılmıştır.



Şekil 3.9. Hipertermi Deney Düzeneği'ndeki su soğutmalı bobinin akım-magnetik alan hesabı programı blok diagramı.



Şekil 3.10. Hipertermi Deney Düzeneği'ndeki su soğutmalı bobinin akım-magnetik alan hesabı programı ön yüzü, girdiler ve sonuçlar.

Hipertermi Deneyi LabView Programı

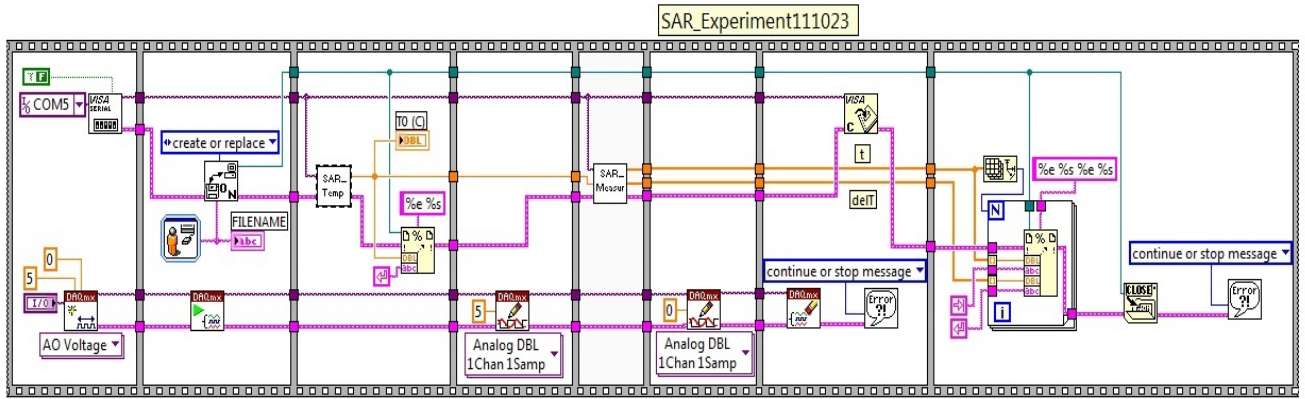
Sentezlenen örneklerin yapısal, morfolojik ve magnetik özellikleri incelendikten sonra son olarak magneto-ısıllı özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, uygun bir çözücü içindeki magnetik nanoparçacıkların AA magnetik alan altında oluşturacakları sıcaklık artımının zamanla değişimini bilgisayar denetiminde izlemek için Şekil 3.11'de blok diyagramı görülen *Temel Program* yazılmıştır.

Sıcaklık istenilen durağan duruma geldiği zaman şekil 3.14'teki START SAR MEASUREMENTS düğmesine basılır. Bu durumda T0 başlangıç sıcaklığı aktarılarak *Zaman-Sıcaklık* alt yordamı çalışmaya başlar. Bu alt yordamın blok diagramı şekil 3.15 ve ön yüzü şekil 3.16'da görülmektedir. Bu program çalışmaya

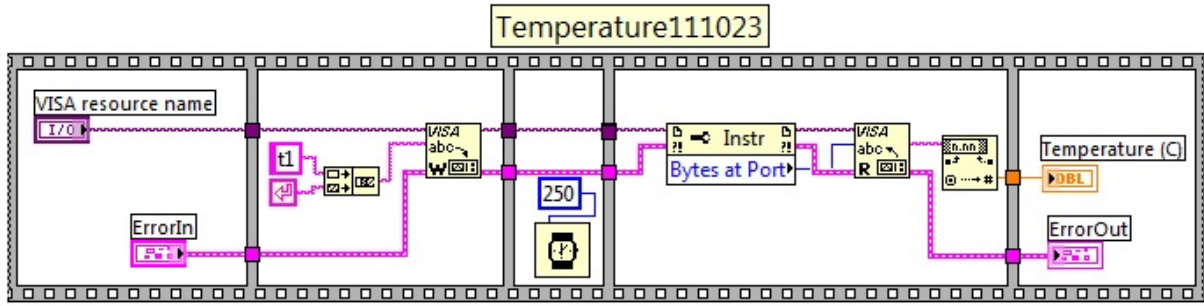
başladığı an bilgisayardan sayısal/analog çevirici marifetiyle kapanan röle ile RF Güç Kaynağına uygulanan sinyal bu kaynaktan bobine akım sürülmesini sağlar.

Aynı anda da zaman sayacı sıfırlanır ve sıcaklık farkı ile zaman değerleri ölçülmeye başlanır. Ölçülen değerler *Zaman-Sıcaklık* alt yordamı ön yüzünde grafik olarak çizilirken kütüğe de yazılır. Deneye son verilmek istendiği zaman ön yüzdeki STOP MEASUREMENTS düğmesine basılır. Bu ölçümlerde sıcaklık 0.1°C ve zaman 1 ms duyarlılıkla saptanmaktadır.

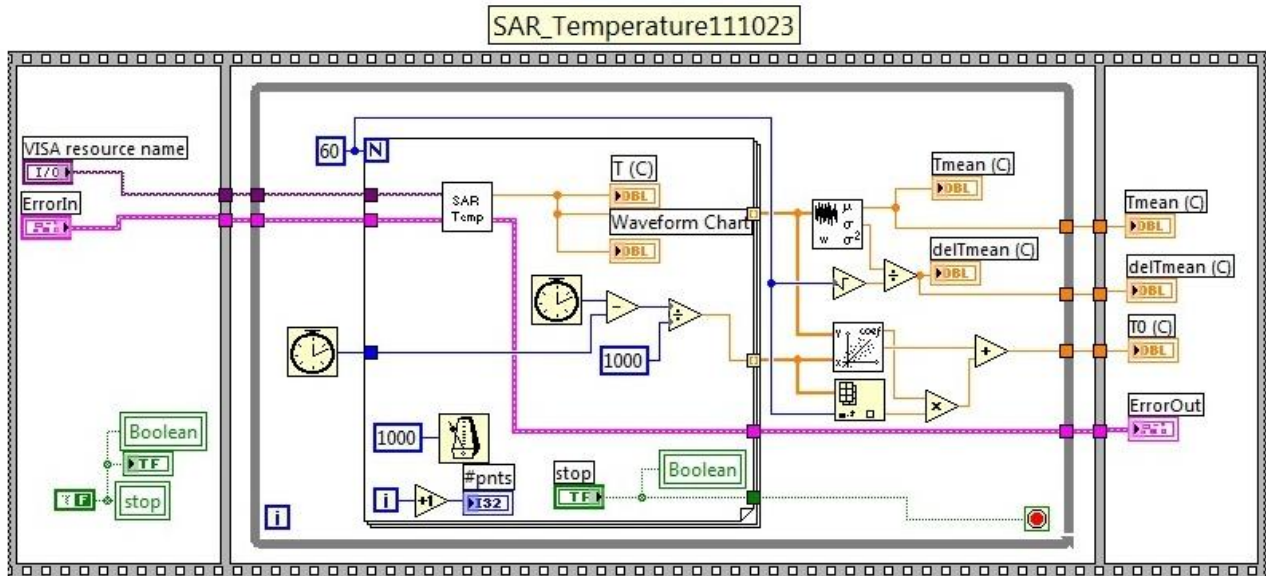
Bu düzenerle yapılan zamana karşı ısınma deney sonuçları incelendiğinde, deneyin ilk 5 saniyesinde bobine sürülen akımın durağan hale geçememesinden kaynaklanan ısınma yavaşlığı fark edilmiştir. Bu nedenle programda değişikliğe gidilmiştir. Yapılan bu değişiklikle bobine sürülen akımın durağan hale gelmesini bekleme sağlanmıştır. Ölçümler bu koşulun ve örnek sıcaklığının sabitleşmesinden sonra yapılmıştır. Tüm ölçüm verileri daha sonra analiz için dosyalarda saklanmıştır.



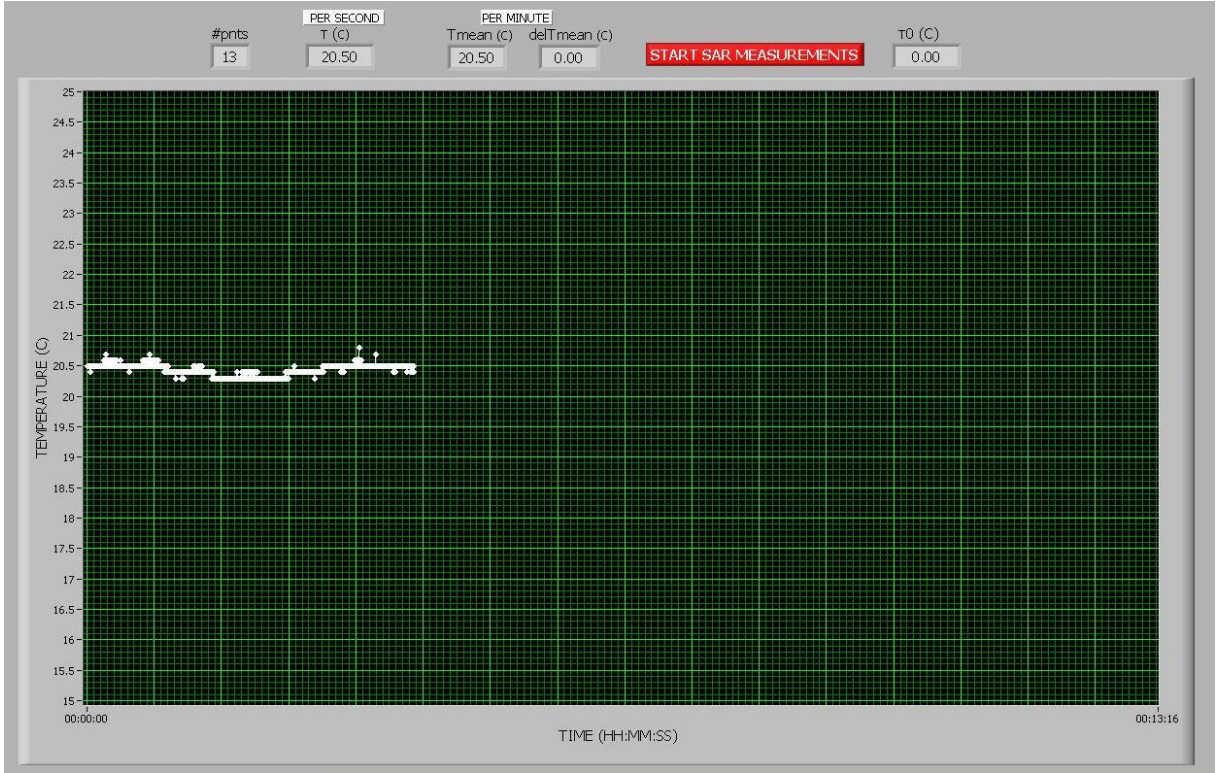
Şekil 3.11. Hipertermi Deneyi Temel Programı blok programı.



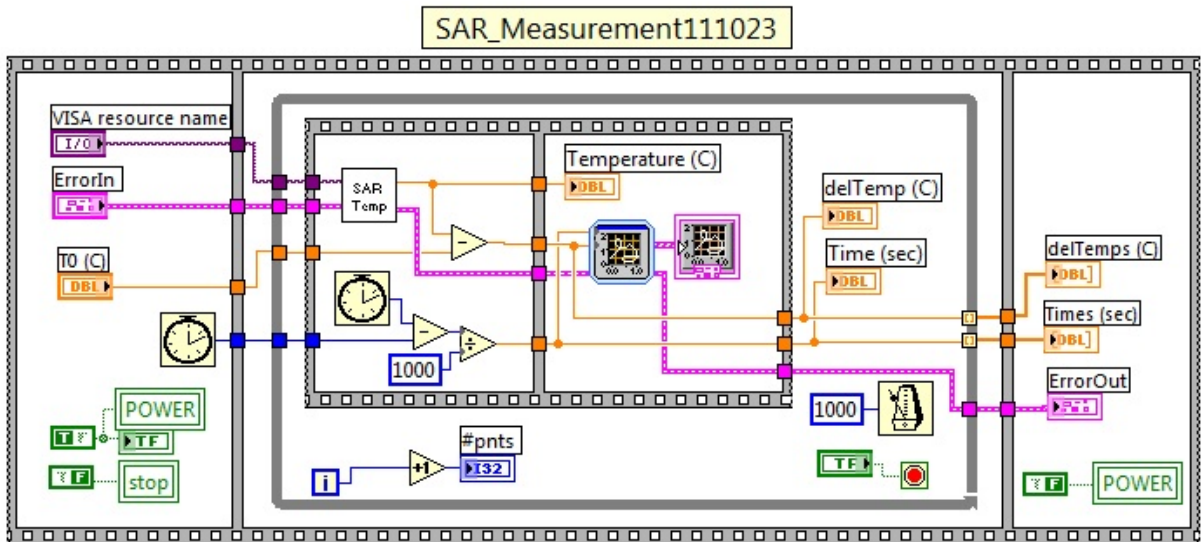
Şekil 3.12. Hipertermi Deneyi Zaman- Başlangıç Sıcaklık alt yordamı blok diagramı.



Şekil 3.13. Hipertermi Deneyi Sıcaklık alt yordamı blok diagramı.



Şekil 3.14. Hipertermi Deneyi *Zaman- Başlangıç Sıcaklık* alt yordamı ön yüzü (veri).



Şekil 3.15. Hipertermi Deneyi *Zaman-Sıcaklık* alt yordamı blok diagramı.



Şekil 3.16. Hipertermi Deneyi *Zaman-Sıcaklık* alt yordamı ön yüzü (veri).

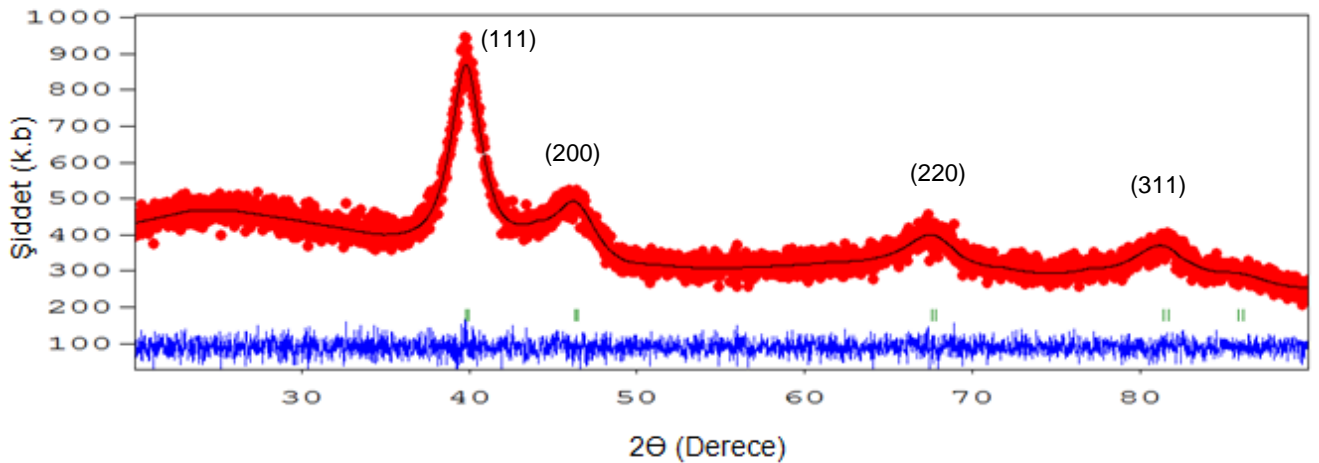
4. BULGULAR

4.1. XRD Bulguları

Sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapıları dalga boyu $\lambda=0,15406$ nm olan (Cu- K_{α}) X-ışını üreten Rigaku D-Max B model XRD cihazı kullanılarak belirlendi. Ölçümler 30 kV hızlandırma gerilimi ve 30 mA tüp akımı koşullarında, 20° ile 90° aralığında, $0,02^{\circ}$ adımlarla ve her adımda 6,0 s beklenerek alındı. Ethanol içerisinde çözdürülen örnekler damlatıp kurutmak suretiyle cam alttaş üzerinde biriktirildi ve böylece ölçüme hazır hale getirildi. Ölçüm sonucunda elde edilen XRD desenleri fullprof arıtım programı yardımıyla Rietveld analizine tabi tutularak, (hkl) miller indisleri, atomik düzenlenimleri ve örgü parametreleri belirlendi.

4.1.1. Ni₃₀Pd₇₀ örneğinin XRD bulguları

XRD deseni incelendiğinde, alaşımın yapısında saf nikel veya saf paladyum piklerine rastlanmamıştır. Bu yüzden, sentezlenen nanoparçacıkların Ni ve Pd metallerinin basit bir karışımı olmadığını söylemek mümkündür (Ai et al., 2010). Yapıda nikel oksite ve paladyum oksite ait piklere de rastlanmamıştır.



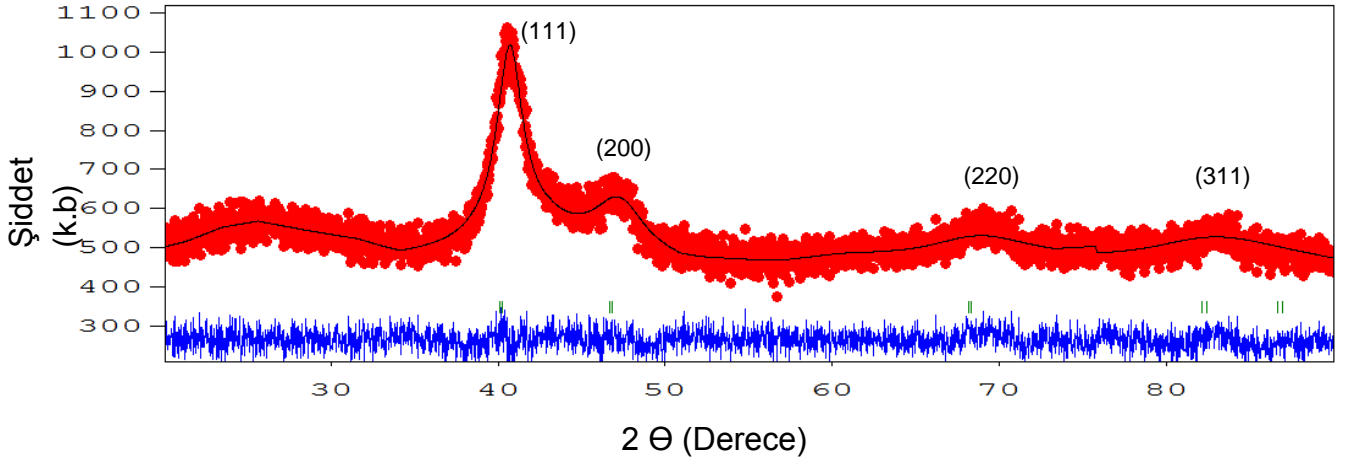
Şekil 4.1. Ni₃₀Pd₇₀ örneğine ait arıtım deseni (R_P : 20.6, R_{WP} : 18.8, R_{EXP} : 18.5, χ^2 :1.03).

Yapılan Rietveld analizi, (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden Bragg saçılmalarının olduğunu ve dolayısıyla alaşımın yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Alaşıma ait Rietveld arıtım deseni ve ilgili arıtım parametrelerinin değerleri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Rietveld analiz grafiğinde görülen $2\theta=24^{\circ}$ civarındaki yayvan pik, organik olan cam örnek tutucudan kaynaklanmaktadır.

XRD deseninden (111) piki 2θ değerinin $39,912^\circ$ ve örgü parametresinin $3,909 \text{ \AA}$ olduğu bulunmuştur.

Sentezlenen nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu, Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, sentezlenen örnek için gerilme faktörünün (strain) çok küçük olduğu varsayılarak ihmal edilmiştir. XRD desenindeki en şiddetli pik olan (111) için Pseudo-Voigt benzetimi yardımı ile yarı eğri genişlik değeri elde edilmiş ve parçacık boyutu $3,48 \pm 0,04 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

4.1.2. $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ örneğinin XRD bulguları



Şekil 4.2. $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ örneğine ait arıtım deseni (R_P : 4.89, R_{WP} : 5.93, R_{EXP} : 5.61, χ^2 : 1.12).

Şekil 4.2, alaşıma ait Rietveld arıtım desenini ve ilgili arıtım parametre değerlerini göstermektedir.

Yapıda saf nikel, saf paladyuma, nikel oksit ve paladyum oksite ait piklere rastlanmamıştır. Yapılan Rietveld analizi, (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden bragg saçılmalarının olduğunu ve dolayısıyla alaşımın yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip olduğunu göstermiştir. En şiddetli yansımanın gözlemlendiği (111) piki için 2θ değeri $40,74^\circ$ 'dir. Örgü parametresi $3,889 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu (111) piki yarı eğri genişlik değeri kullanılarak Scherrer formülünden $2,47 \pm 0,11 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, sentezlenen örnek için gerilme faktörünün (strain) çok küçük olduğu varsayılarak ihmal edilmiştir.

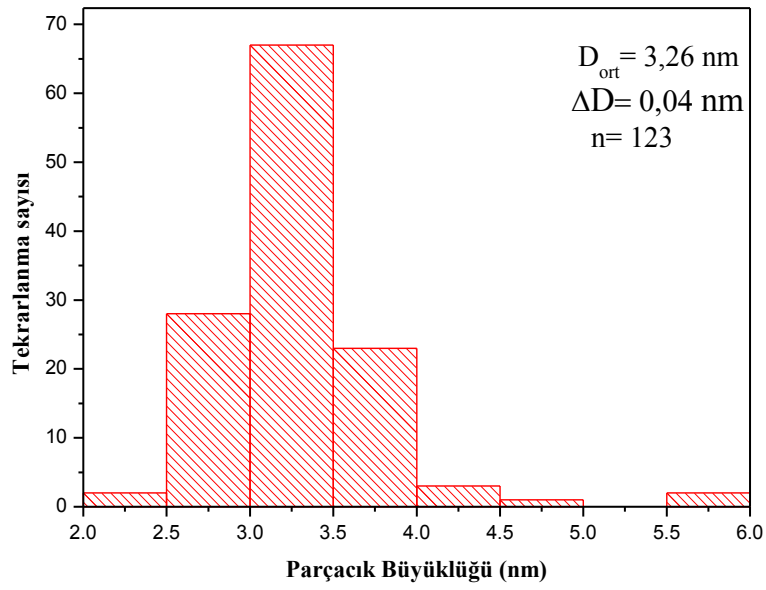
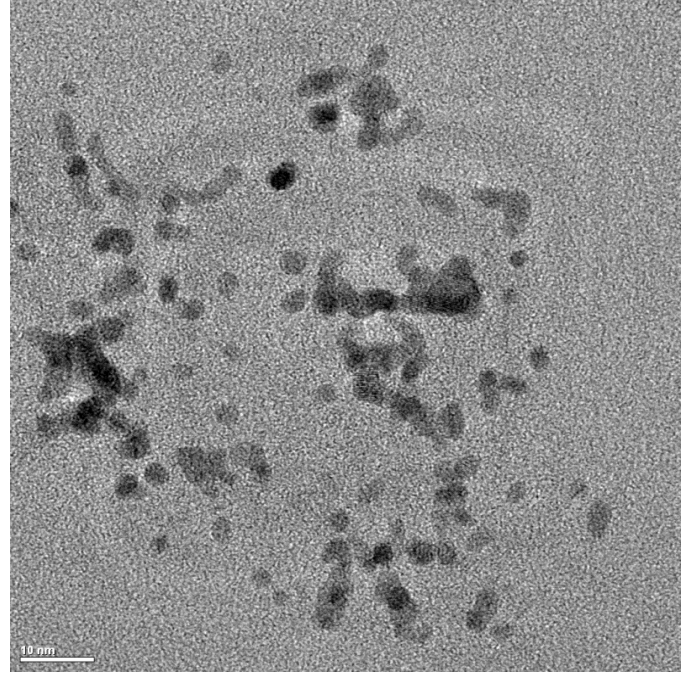
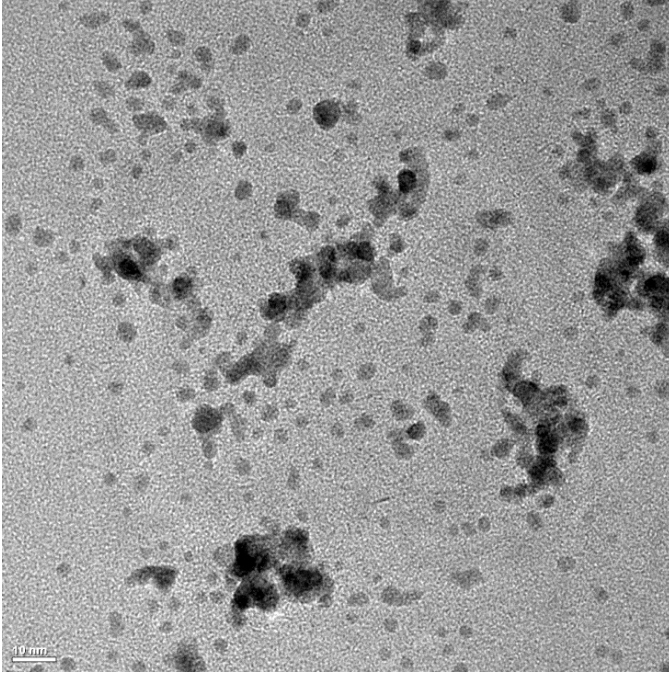
4.2. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) Bulguları

Fei marka Tecnai G2 F30 model yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ile yapılan ölçümlerden ortalama parçacık boyutu, parçacık şekli ve boyut dağılımı belirlendi. Çözelti halindeki örnekler, önce ultrasonik prop yardımıyla karıştırılarak örneklerin tamamen homojen hale getirilmesi amaçlandı. 1 damla örnek/1 ml etanol olacak şekilde seyreltilen örneklerden yine birer damla numune alınarak karbon grid üzerine damlatıldı. Bir gün süresince oda sıcaklığında kurumaya bırakılan gridler, kuruduktan sonra TEM ölçümü için hazır hale geldi.

4.2.1. Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarının TEM bulguları

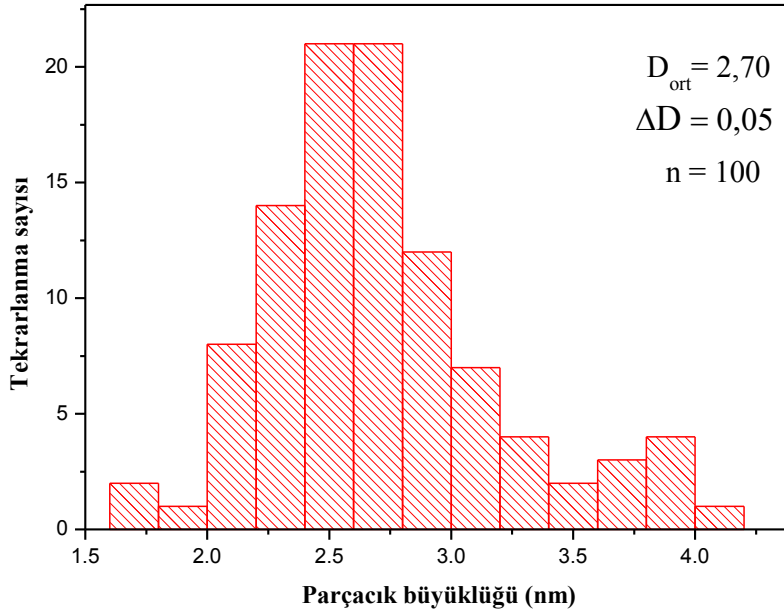
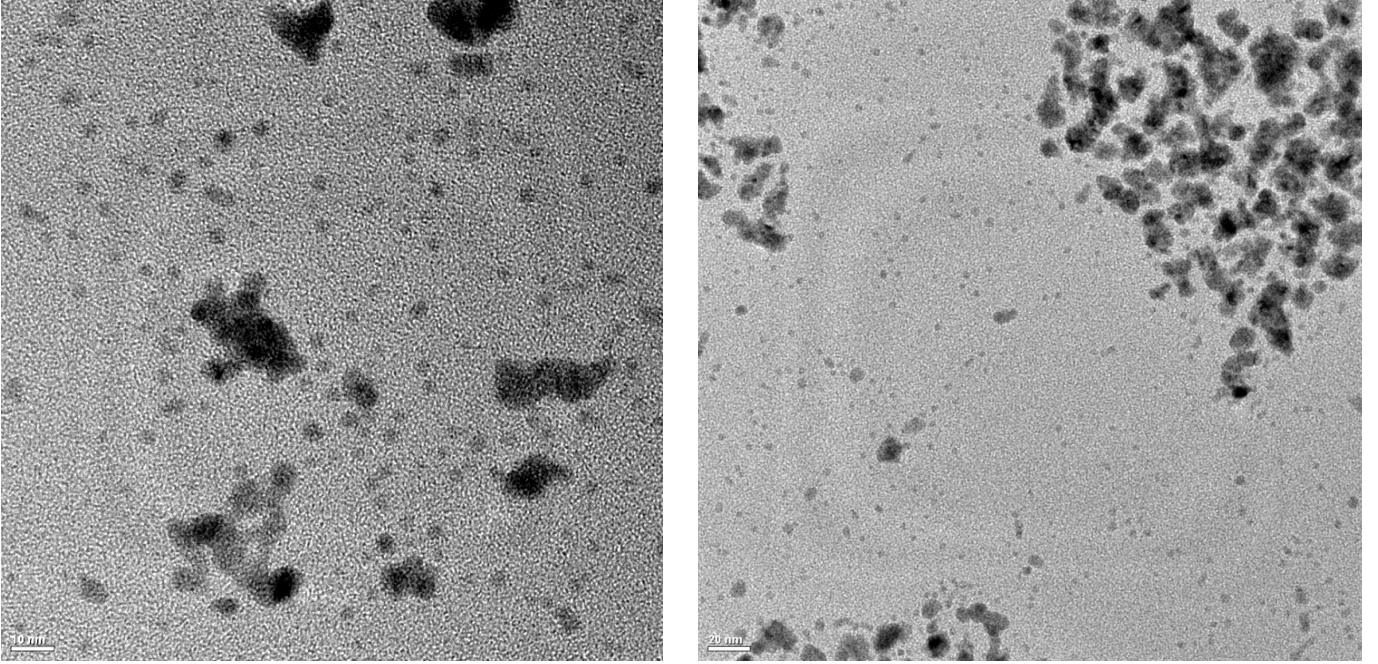
Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri ve boyut dağılım grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir. TEM görüntülerinin analizi sonucunda, sentezlenen nanoparçacıkların genel olarak küresel şekle sahip oldukları, ancak bu küresel nanoparçacıkların yanısıra düzgün bir şekle sahip olmayan aglomere olmuş nanoparçacıkların da mevcut olduğu belirlenmiştir.

Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarının ortalama parçacık boyutu, farklı bölgelerden alınan görüntülerden elde edilen, aglomere olmamış 100 nanoparçacığın analizi sonucunda hesaplanmış ve standart hatası ile birlikte $3,26 \pm 0,04$ nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri ve boyut dağılımı (D_{ort} ortalama parçacık boyutunu, ΔD standart hatayı, n ise parçacık sayısını temsil etmektedir.).

4.2.2. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının TEM bulguları



Şekil 4.4. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarına ait TEM görüntüleri ve boyut dağılımı (D_{ort} ortalama parçacık boyutunu, ΔD standart hatayı, n ise parçacık sayısını temsil etmektedir.).

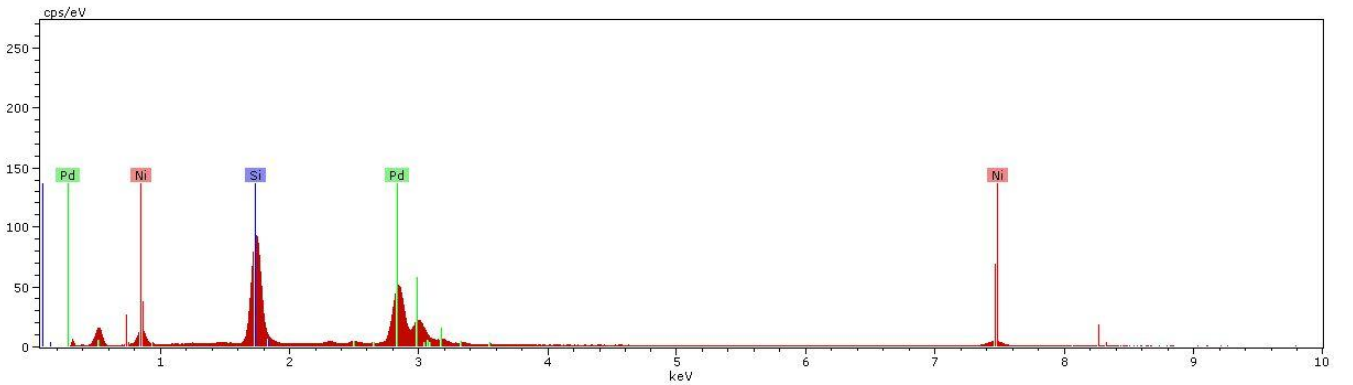
Şekil 4.4., Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının TEM görüntülerini ve boyut dağılımı göstermektedir. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıkların TEM görüntüleri incelendiğinde, nanoparçacıkların genel olarak küresel şekle sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aglomere olmuş nanoparçacıkların da var olduğu görülmüştür. Farklı bölgelerden alınan TEM görüntülerindeki 100 nanoparçacığın analizinden, ortalama parçacık boyutu 2,70±0,05 nm olarak hesaplanmıştır.

4.3. SEM-EDS Bulguları

SEM analizi için örnekler, ethanol içerisinde çözdürüldükten sonra, çeker ocak içerisine koyulan 3x3 mm'lik Si alttaş üzerine damlatılıp kurutularak hazırlandı. Hazırlanan Si alttaş üzerindeki farklı bölgelerin analizi sonucunda alınan çok sayıda verinin ortalaması alınarak örneklerin atomik yüzdeleri standart hataları ile birlikte belirlendi.

4.3.1. Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarının SEM-EDS bulguları

Şekil 4.5. Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımının SEM-EDS analiz sonucunu göstermektedir. Sentezde kullanılan öncül malzeme miktarları ve elde edilen kompozisyona ait bilgiler Tablo 4.1.'de verilmiştir. Alaşım kompozisyonunun Ni_{36,0±1,1}Pd_{64,0±1,1} olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımına ait SEM-EDS grafiği.

Bu desende görülen Si elementine ait sinyal, kullanılan Si alttaştan kaynaklanmaktadır.

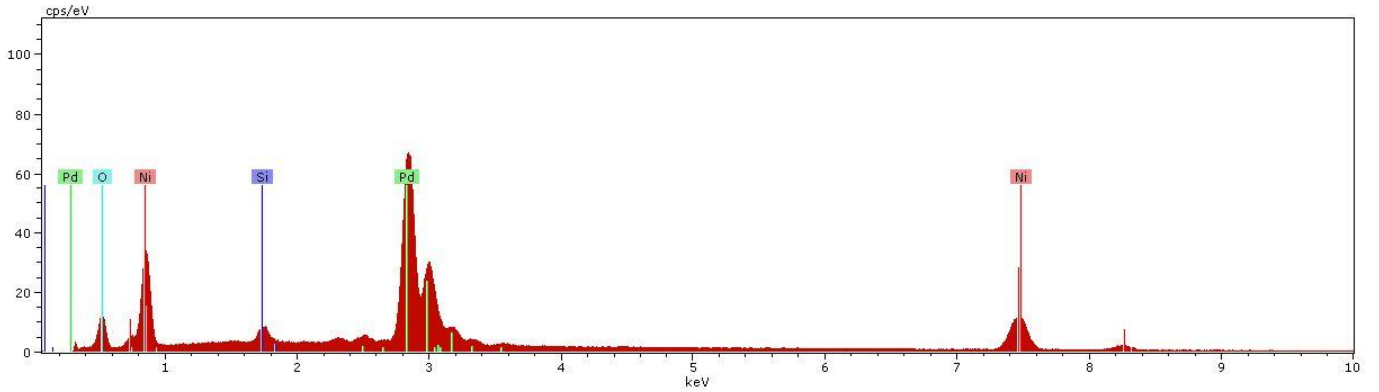
Çizelge 4.1. Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.

Örnek	NiSO ₄ .6H ₂ O (mmol)	Pd(OAc) ₂ (mmol)	Ni/Pd molar oranı	Sentezlenen Alaşım kompozisyonu
Ni ₃₀ Pd ₇₀	0,3	0,7	3/7	Ni _{36,0±1,1} Pd _{64,0±1,1}

4.3.2. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının SEM-EDS bulguları

SEM-EDS analizi sonucunda, Ni₅₀Pd₅₀ alaşımının kompozisyonu Ni_{53,3±0,7}Pd_{46,7±0,7} olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuç, hedeflenen kompozisyon ile tutarlıdır. Bu analize ilişkin grafik Şekil 4.6.'te verilmiştir.

SEM-EDS oksijen gibi bazı elementleri belirlemede güvenilir değildir. Şekil 4.6.'te görülen O piki atmosferden veya pik çakışmasından, Si piki ise kullanılan alttaştan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.6., şekil 4.5 ile karşılaştırıldığında oksijen pikinin Pd piki ile çakıştığı görülmektedir. XRD deseninde Ni ve Pd'un oksitlerine de rastlanmadığı göz önüne alınırsa, alaşımda oksijen olmadığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.6. Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımına ait SEM-EDS grafiği.

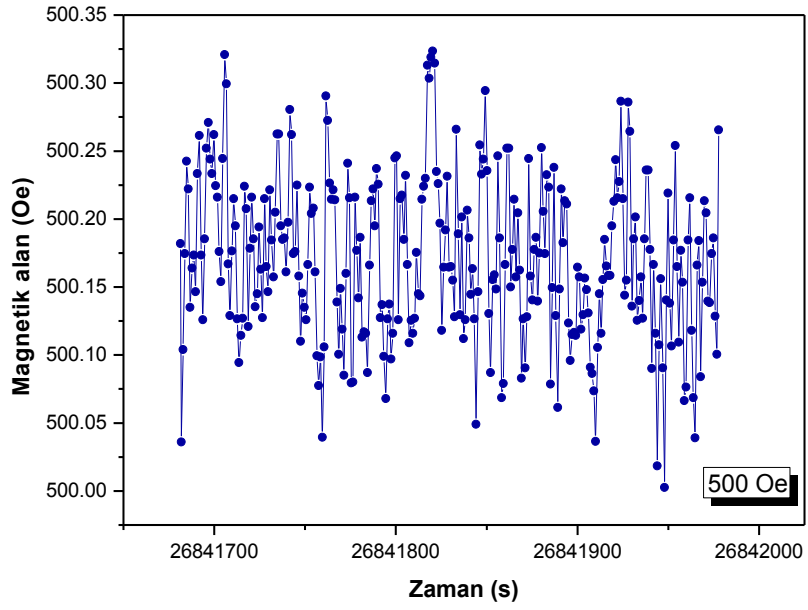
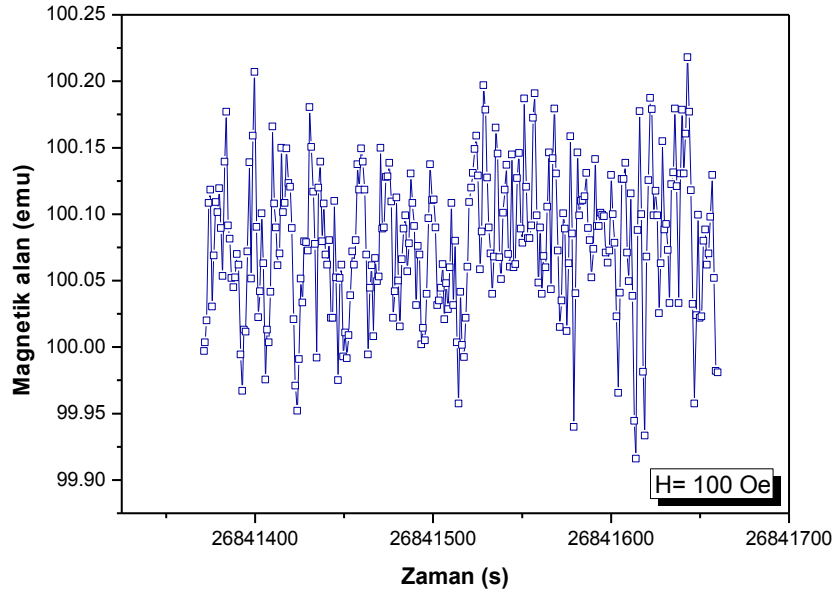
Çizelge 4.2. Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.

Örnek	NiSO ₄ .6H ₂ O (mmol)	Pd(OAc) ₂ (mmol)	Ni/Pd molar oranı	Sentezlenen Alaşım kompozisyonu
Ni ₅₀ Pd ₅₀	0,5	0,5	1/1	Ni _{53,3±0,7} Pd _{46,7±0,7}

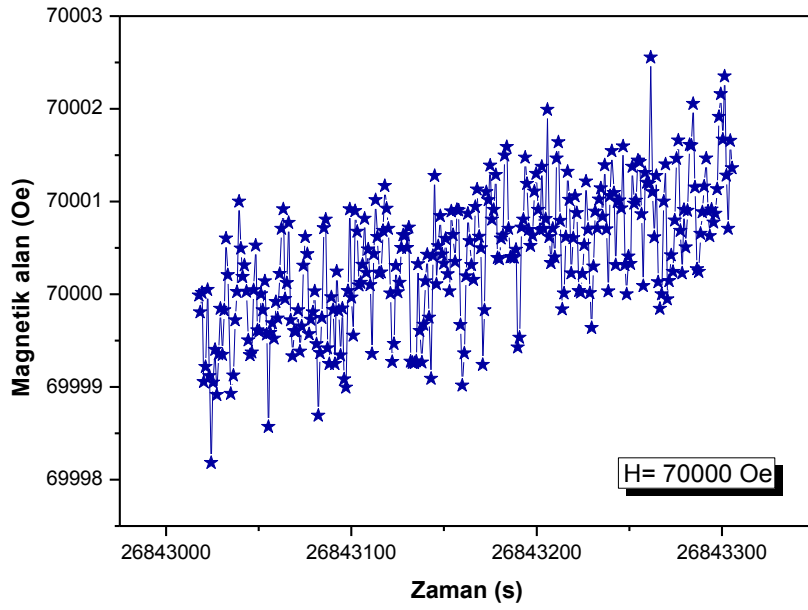
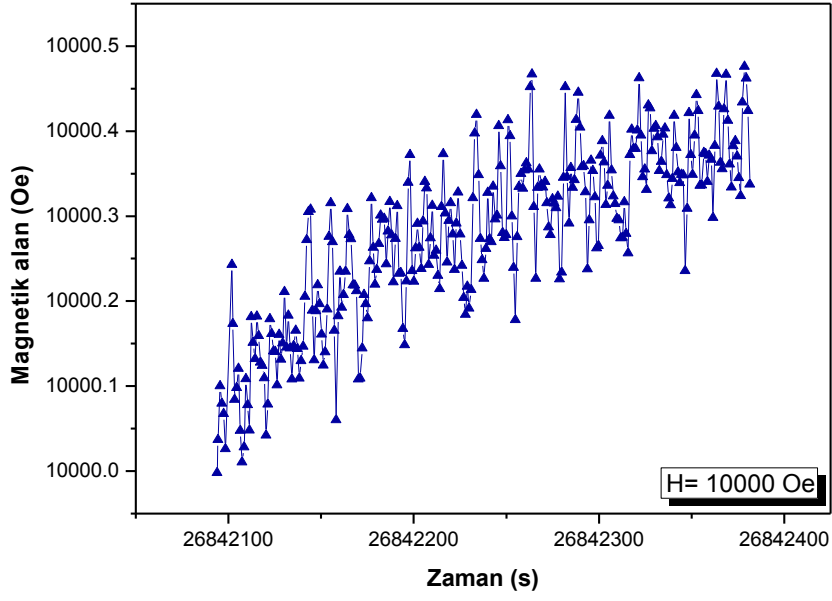
4.4. DA Magnetizasyon Bulguları

4.4.1. Ölçümlerden kaynaklı hata hesapları

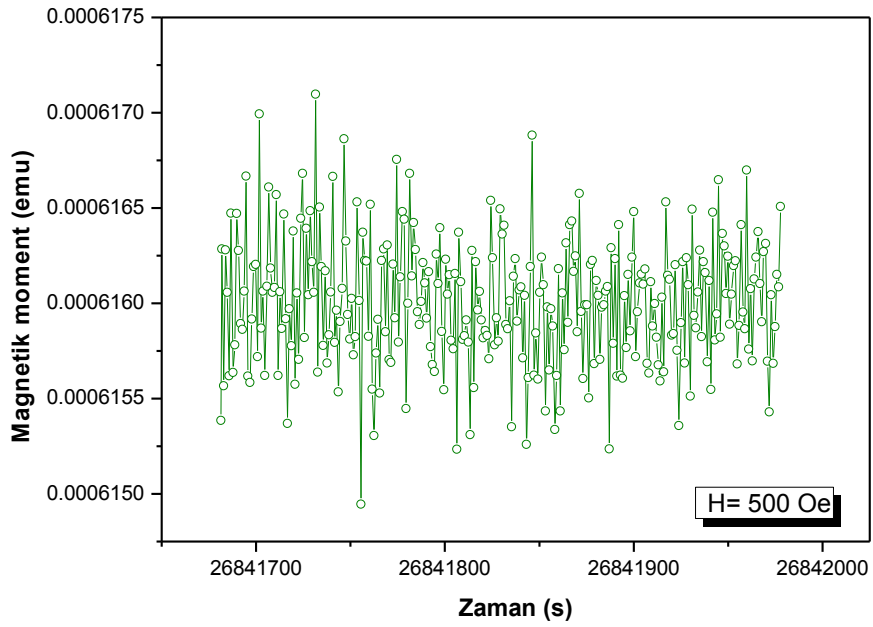
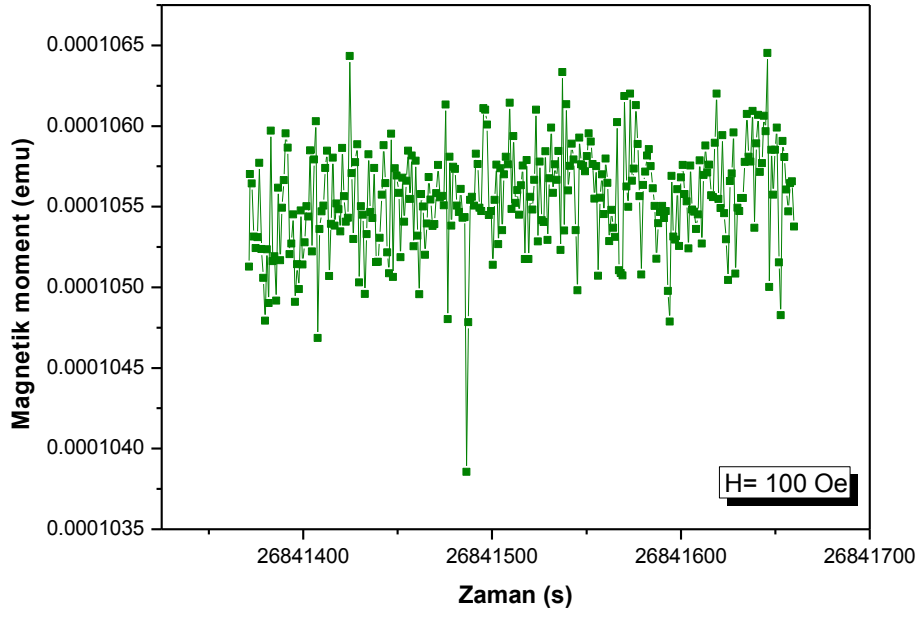
Uygulanan alan ve magnetik momentteki ölçüm hataları, 300 K'de 100 Oe, 500 Oe, 10000 Oe ve 70000 Oe alan değerleri için; magnetik moment ve sıcaklık ölçümlerindeki hatalar ise 500 Oe alan altında 10 K, 30 K, 100 K, 200 K ve 300 K sıcaklık değerleri için hesaplanmıştır. Bu ölçümler PPMS kalibrasyon örneği için alınmıştır. Ölçümlere ilişkin M-H ve M-T grafikleri Şekil 4.7 - Şekil 4.16 aralığında, hesaplanan hata değerleri ise Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.



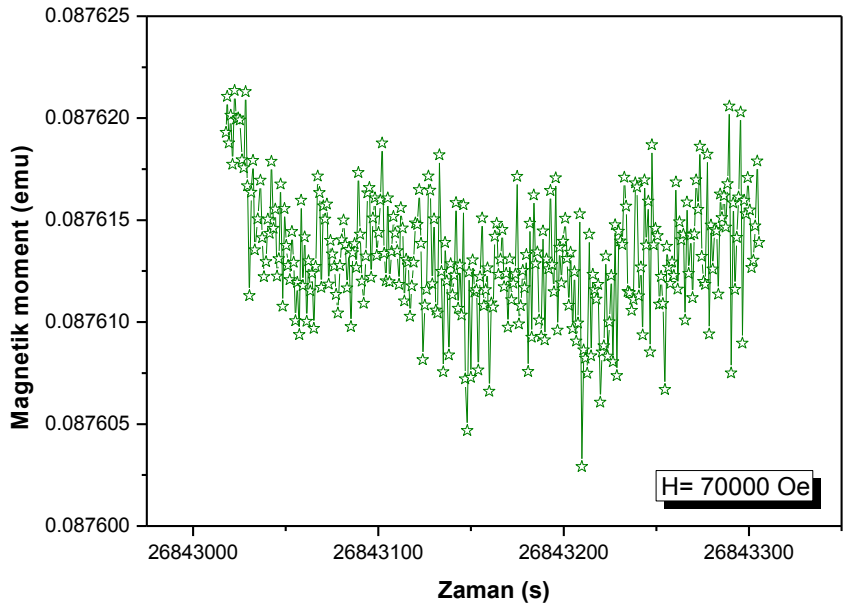
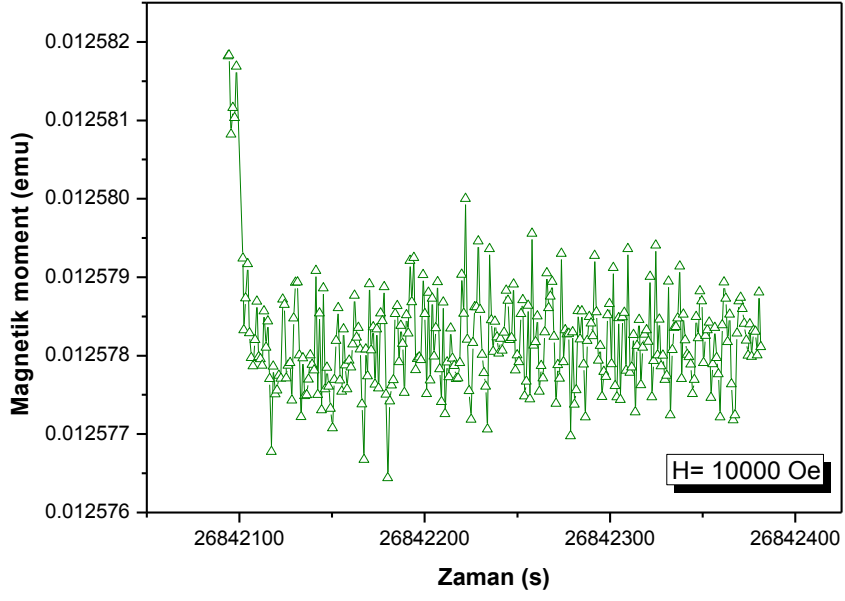
Şekil 4.7. 300 K sıcaklıkta, 100 Oe ve 500 Oe alanları altında alınan magnetik alan- zaman grafikleri.



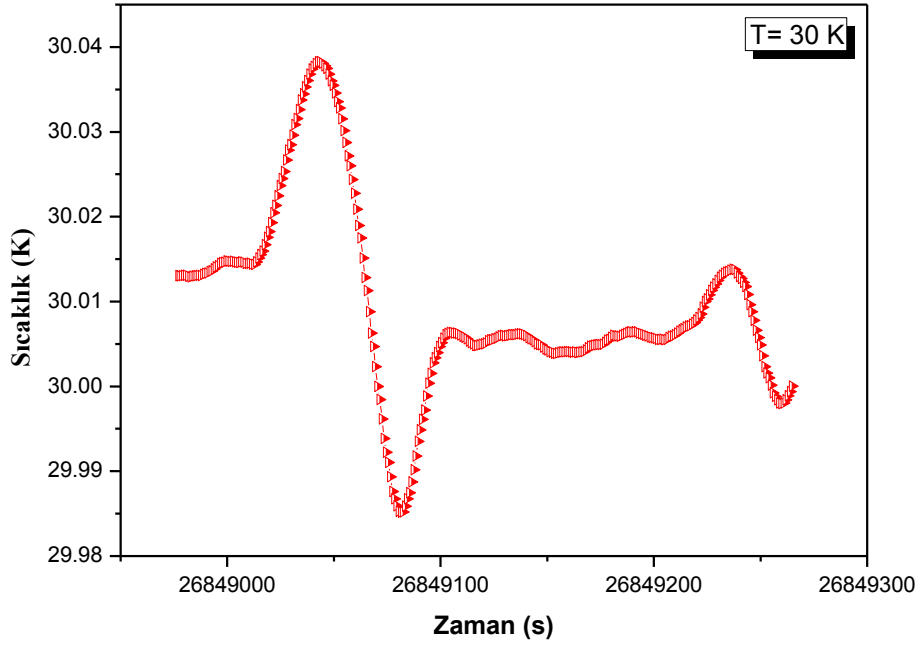
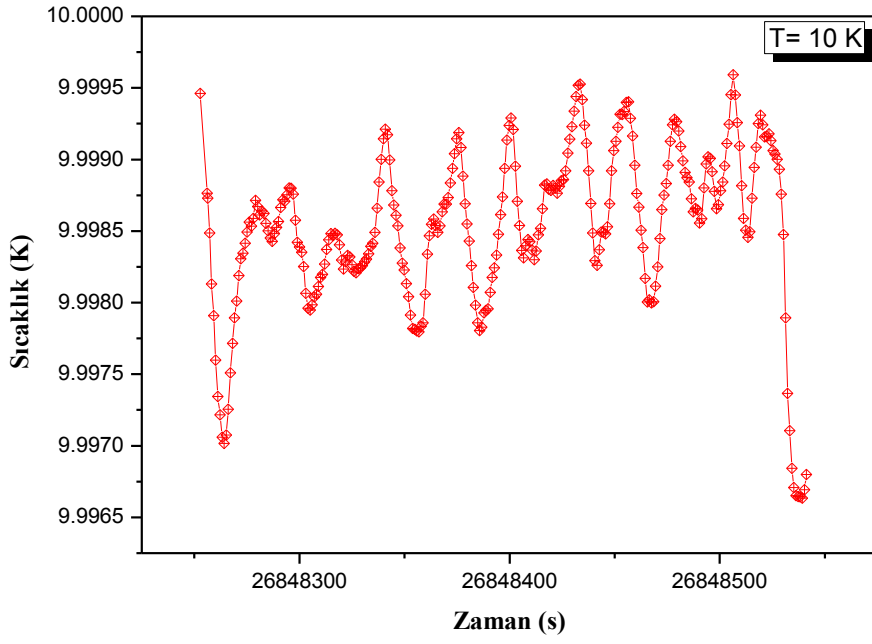
Şekil 4.8. 300 K sıcaklıkta, 10000 Oe ve 70000 Oe alanları altında alınan magnetik alan - zaman grafikleri.



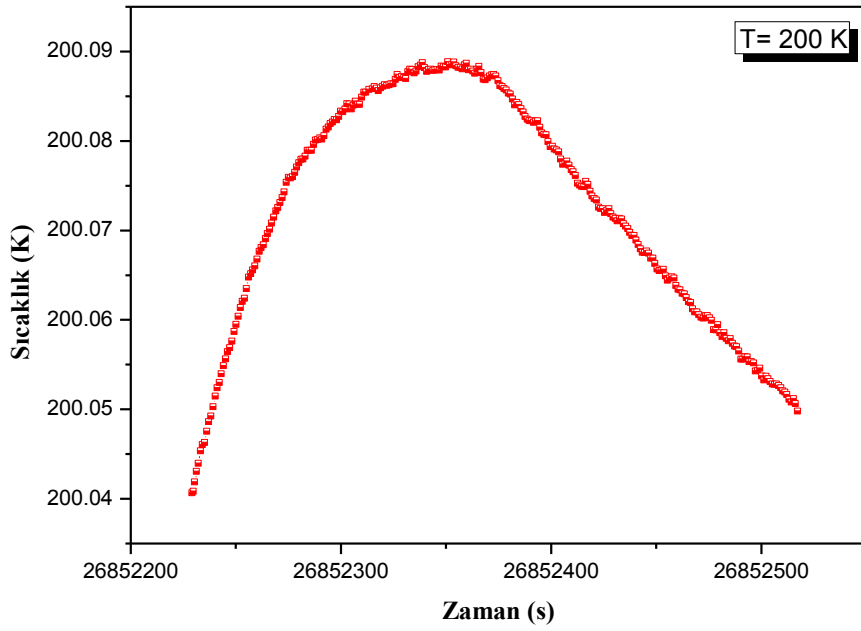
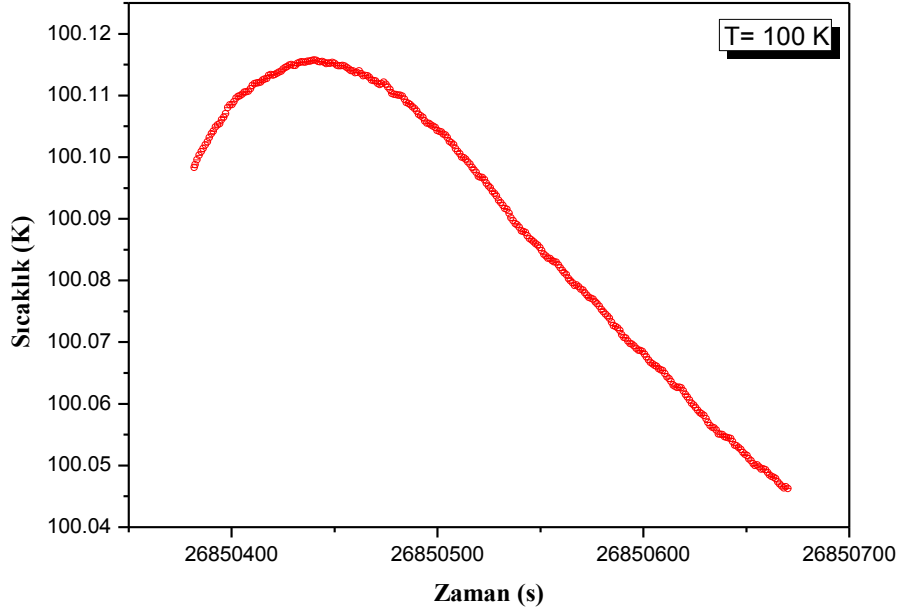
Şekil 4.9. 300 K sıcaklıkta, 100 Oe ve 500 Oe alanları altında alınan magnetik moment - zaman grafikleri.



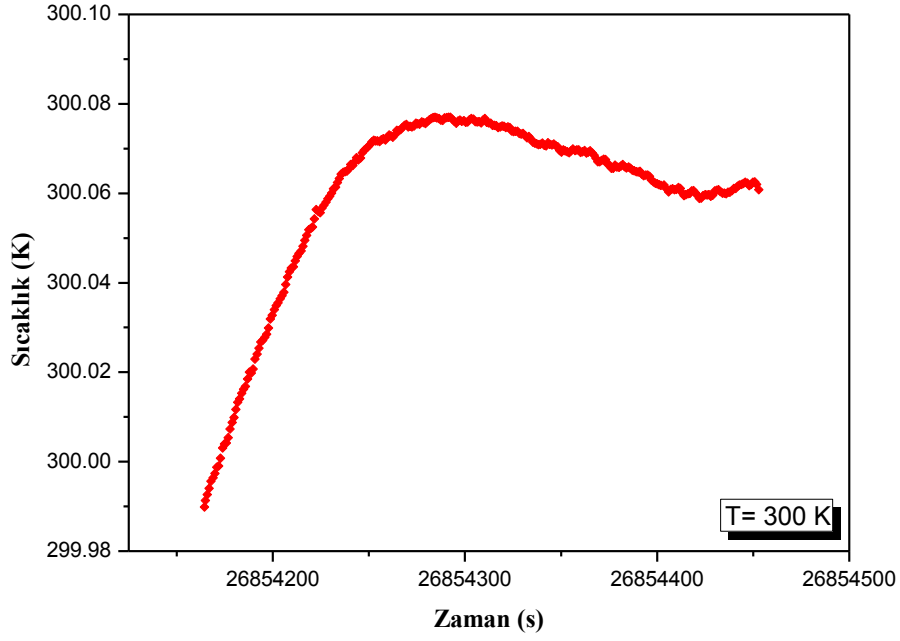
Şekil 4.10. 300 K sıcaklıkta, 10000 Oe ve 70000 Oe alanları altında alınan magnetik moment - zaman grafikleri.



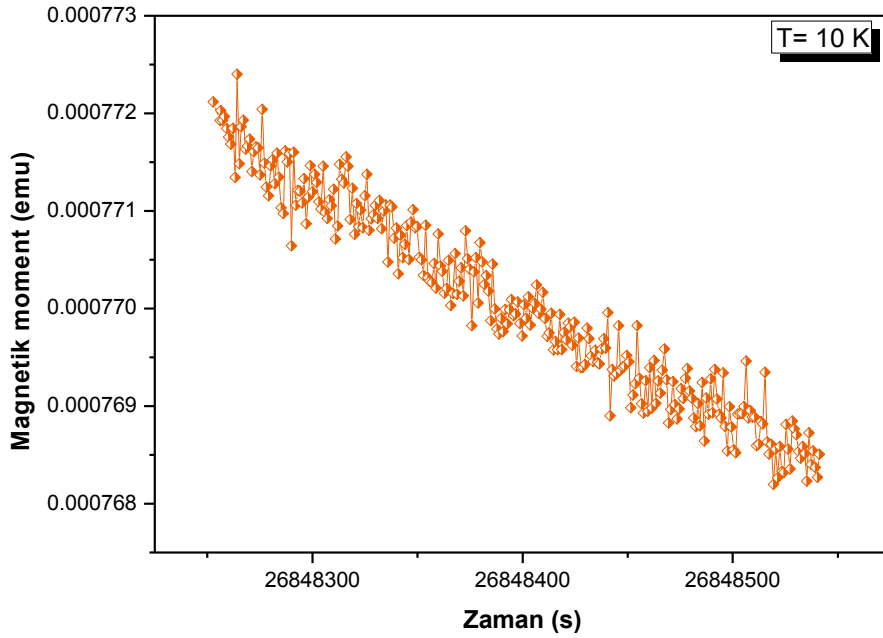
Şekil 4.11. 500 Oe alan altında, 10 K ve 30 K sabit sıcaklıklarında alınan sıcaklık - zaman grafikleri.



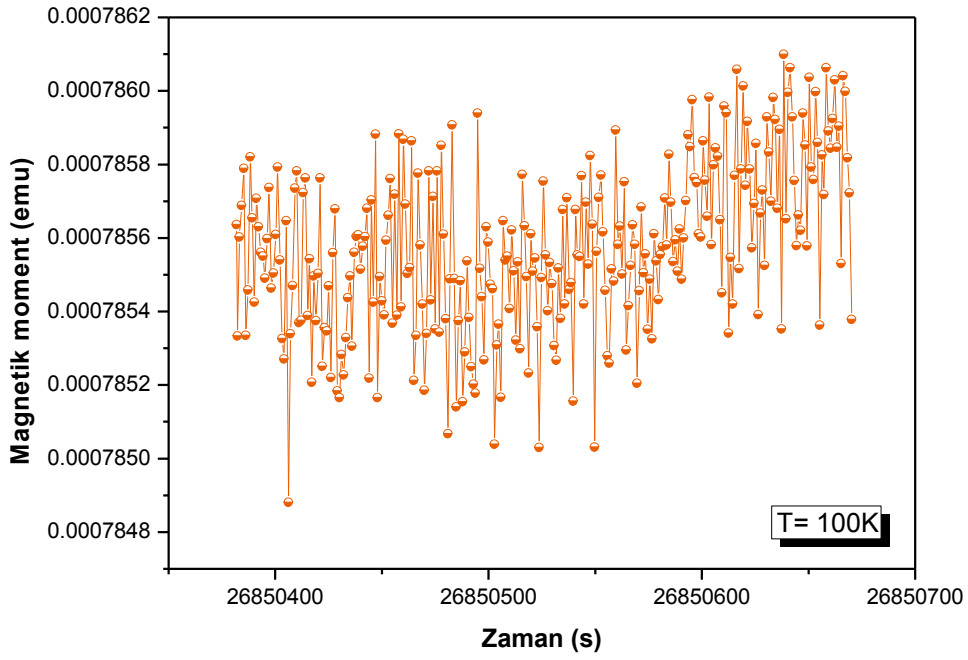
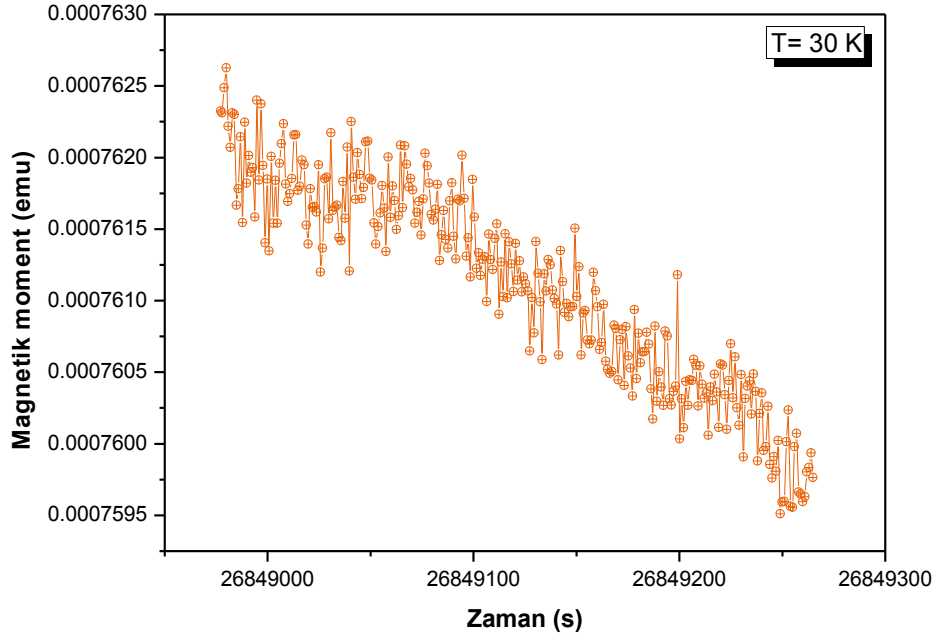
Şekil 4.12. 500 Oe alan altında, 100 K ve 200 K sabit sıcaklıklarında alınan sıcaklık - zaman grafikleri.



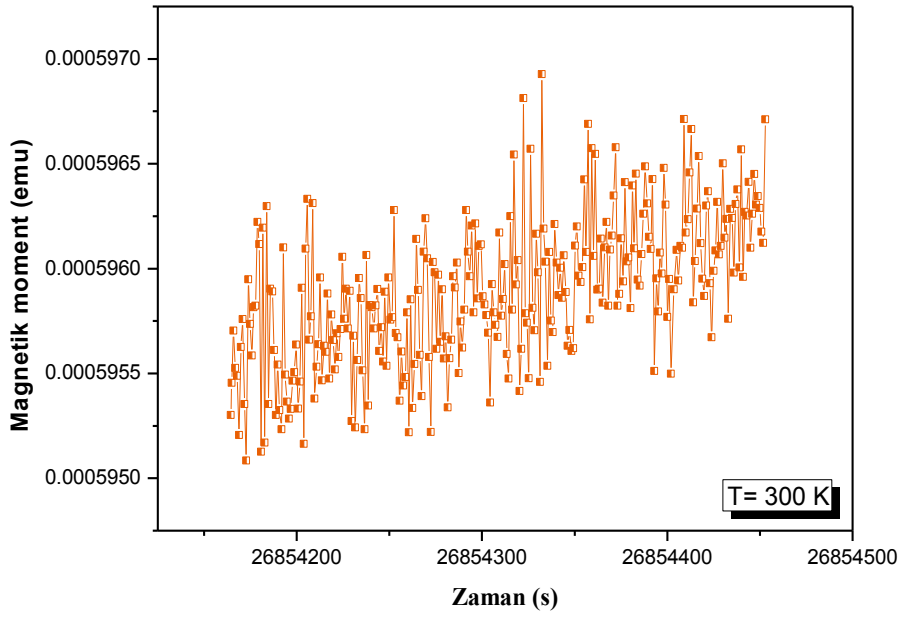
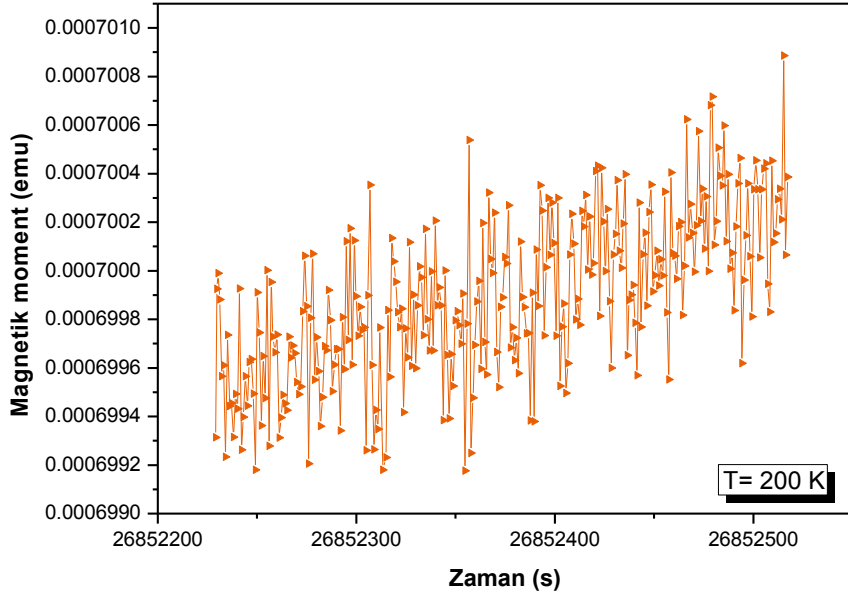
Şekil 4.13. 500 Oe alan altında ve 300 K sabit sıcaklığında alınan sıcaklık - zaman grafiği.



Şekil 4.14. 500 Oe alan altında ve 10 K sıcaklıkta alınan magnetik moment-zaman grafiği.



Şekil 4.15. 500 Oe alan altında, 30 K ve 100 K sıcaklıklarında alınan magnetik moment-zaman grafikleri.



Şekil 4.16. 500 Oe alan altında, 200 K ve 300 K sıcaklıklarında alınan magnetik moment-zaman grafikleri.

Çizelge 4.3. 300 K sıcaklıkta farklı alan değerleri için hesaplanan magnetik alan ve magnetik moment hata değerleri.

	H_{istenen} (Oe)	Ölçülen parametre	Ortalama değer	Maksimum hata aralığı	Standart hata aralığı
300 K	100	H (Oe)	100,079	$\pm 0,15$	$\pm 0,00323$
		M (emu)	$1,05548 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,013 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000194 \cdot 10^{-4}$
	500	H (Oe)	500,170	$\pm 0,16$	$\pm 0,00347$
		M (emu)	$6,16005 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,011 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000194 \cdot 10^{-4}$
	10000	H (Oe)	10000,278	$\pm 0,24$	$\pm 0,00605$
		M (emu)	0,01258	$\pm 0,03 \cdot 10^{-4}$	$\pm 5,836577 \cdot 10^{-18}$
	70000	H (Oe)	70000,391	$\pm 2,19$	$\pm 0,04317$
		M (emu)	0,08761	$\pm 0,09 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,02941 \cdot 10^{-4}$

100 Oe'lik alan uygulandığında alandaki maksimum hata değeri $\pm 0,15$ Oe iken, alan 7 T değerine çıktığında bu değer $\pm 2,19$ Oe olmaktadır. Çizelge 4.3'ten de açıkça anlaşılacağı üzere, alan değeri arttıkça alandaki maksimum hata değerinin arttığı gözlenmiştir.

Magnetik moment değerindeki maksimum hata 100 Oe ve 500 Oe alan altında yaklaşık aynı ve $0,01 \cdot 10^{-4}$ emu iken, alan değeri 7 T'ya çıktığında bu değer $0,09 \cdot 10^{-4}$ emu olmaktadır. Buradan yüksek alan değerlerine çıkıldığında magnetik moment değerindeki maksimum hata miktarının arttığını söylemek mümkündür.

Çizelge 4.4. 500 Oe alan altında farklı sıcaklık değerleri için hesaplanan sıcaklık ve magnetik moment hata değerleri.

	T_{istenen} (K)	Ölçülen parametre	Ortalama değer	Maksimum hata aralığı	Standart hata aralığı
500 Oe	10 K	T (K)	9,999	$\pm 0,002$	$\pm 0,000034$
		M (emu)	$7,7005 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,021 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000605 \cdot 10^{-4}$
	30 K	T (K)	30,010	$\pm 0,027$	$\pm 0,000638$
		M (emu)	$7,6111 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,016 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000424 \cdot 10^{-4}$
	100 K	T (K)	100,089	$\pm 0,035$	$\pm 0,001330$
		M (emu)	$7,85576 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0061 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000134 \cdot 10^{-4}$
	200 K	T (K)	200,072	$\pm 0,024$	$\pm 0,00077$
		M (emu)	$6,99891 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0085 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000197 \cdot 10^{-4}$
	300 K	T (K)	300,059	$\pm 0,044$	$\pm 0,001204$
		M (emu)	$5,9589 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0092 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,000206 \cdot 10^{-4}$

500 Oe sabit alan altında ve 10 K sıcaklıkta iken, sıcaklıktaki maksimum hata $\pm 0,002$ K iken, sıcaklık arttıkça bu hata aralığının arttığı ve 300 K'de iken bu değer $\pm 0,044$ K olduğu gözlenmiştir.

4.4.2. NiPd alaşımların ve örnek tutucunun DA magnetizasyon bulguları

Sentezlenen örneklerin magnetik alana ve sıcaklığa karşı magnetizasyon değerleri, 5 K-330 K sıcaklık aralığında maksimum 9 T magnetik alana çıkabilen Quantum Design marka PPMS (Physical Property Measurement System, Fiziksel zellikler lm Sistemi) titreşimli örnek magnetometresi ile ölçülmüştür. Örnekler $\pm 0,1$ mg duyarlılığa sahip terazide $\pm 0,2$ mg hata ile tartıldıktan sonra, teflon bandın iine konularak paketlenmiş ve ardından kapton bant ile örnek tutucuya yerleştirilerek ölçüm alınmıştır. Ölçülmek istenen magnetik malzeme dışındaki malzemelerden (teflon bant, kapton bant ve örnek tutucu çubuk (kuartz çubuk)) kaynaklanan ilave magnetik katkı ölçülerek bu lmlerden çıkartılmıştır.

Nanoparçacıkların magnetizasyonunun magnetik alana bağlı değişim lmleri (M-H) ilk önce ± 9 T alan aralığında 50 Oe/s ölçüm hızıyla alındı. Ancak daha sonra, magnetik bulguların zayıf olması nedeniyle malzemenin magnetik davranışına daha sağlıklı karar verebilmek amacıyla, sistemde alan sıfırlaması yapılıp ardından düşük alan aralığında M-H lmleri yinelendi.

Nanoparçacıkların magnetizasyonunun sıcaklığa bağlı değişim lmleri ise 10 K-300 K sıcaklık aralığında alındı. Bu lmde, nanoparçacıklar önce dış magnetik alan uygulanmaksızın 2K/dk hız ile 10 K sıcaklığa soğutuldu. Ardından 50 Oe alan altında 300 K sıcaklığa ısıtılırken magnetizasyondaki değişim kaydedildi (Alanlı soğutma (FC)). Daha sonra yine aynı alan varlığında nanoparçacıklar 10 K sıcaklığa soğutulurken magnetizasyondaki değişim kaydedildi (Alanlı soğutma (FC)).

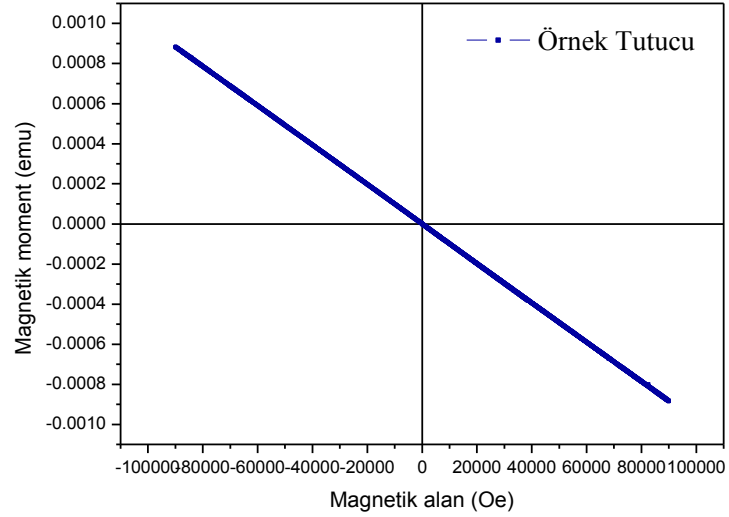
4.4.2.1. rnek tutucunun magnetizasyon bulguları

VSM lmlerinde kullanılan teflon bant, kapton bant ve örnek tutucu çubuktan oluşan sistemin tamamı, bu çalışmada “rnek tutucu” olarak adlandırılmıştır. Dolayısıyla rnek tutucu denildiğinde yalnızca örnek tutucu çubuk değil, ona ilaveten teflon bant ve kapton banttan oluşan sistemin tamamı anlaşılmalıdır.

Tüm ölçümlerde aynı boyda kapton bant ve teflon bant kullanılarak örnek tutucudan gelen magnetik katkı sabit tutulmaya çalışılmıştır.

M-H Bulguları

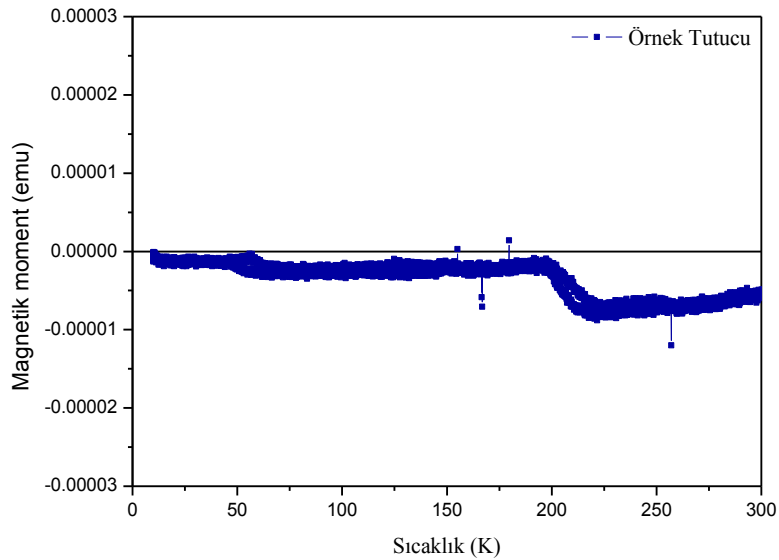
Şekil 4.17, örnek tutucunun oda sıcaklığında ± 9 T aralığında kaydedilen magnetik alana karşı magnetizasyon grafiğini göstermektedir. Alınan ölçüm, örnek tutucudan diamagnetik katkı geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.17. Örnek tutucunun oda sıcaklığında ± 9 T alan aralığında kaydedilen M-H grafiği.

M-T Bulguları

Şekil 4.18 örnek tutucunun sıcaklığa bağlı magnetik davranışını göstermektedir.



Şekil 4.18. Örnek tutucunun 10-300 K aralığındaki M-T grafiği.

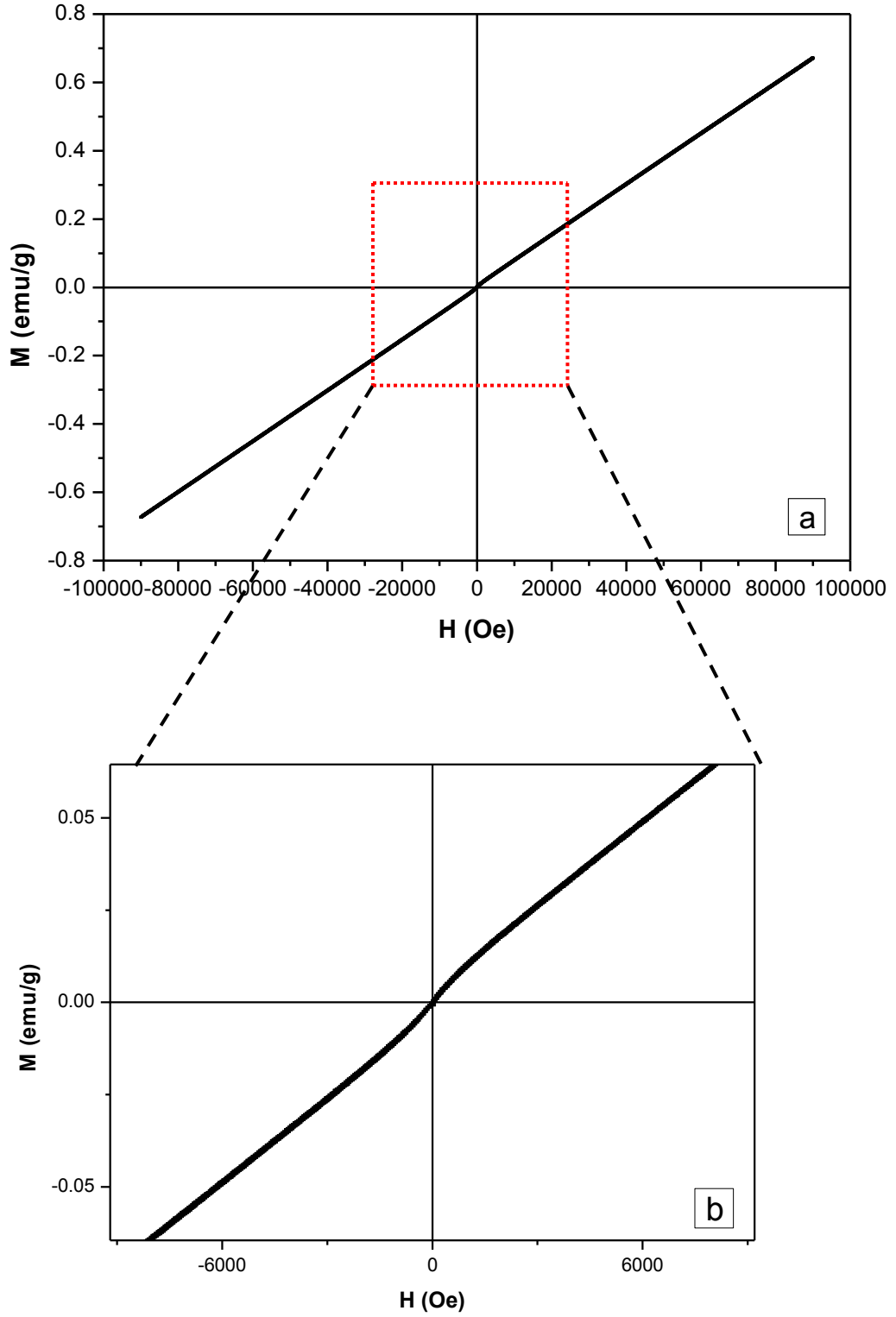
4.4.2.2. Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımının magnetizasyon bulguları

M-H Bulguları

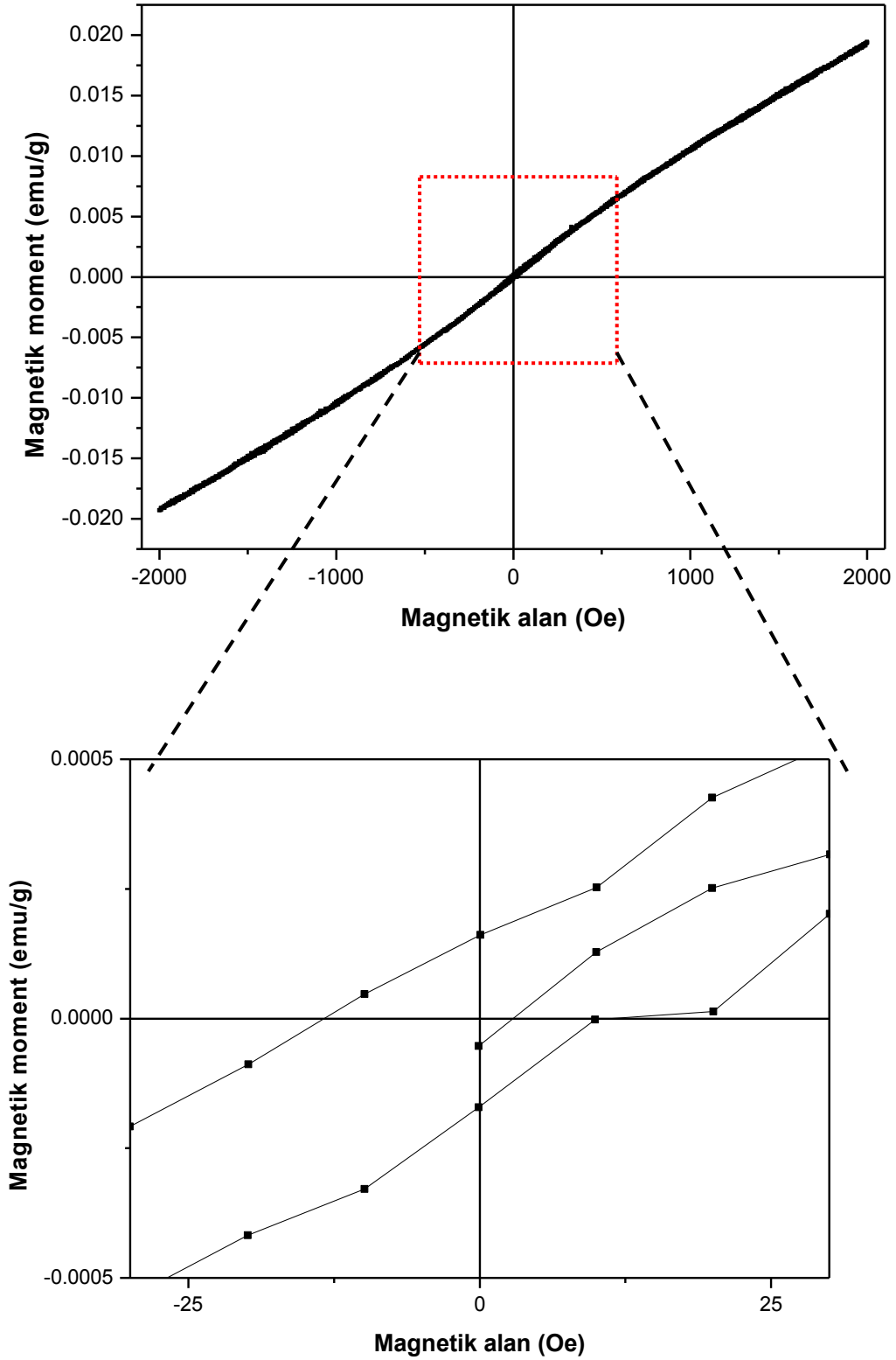
Şekil 4.19, Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıklarının 50 Oe/s ölçüm hızıyla oda sıcaklığında kaydedilen magnetik alana karşı magnetizasyon (M-H) grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıkların magnetizasyon değerinin ± 9 T alan aralığında doyuma ulaşmadığı görülmektedir (Şekil 4.19.a). Bununla birlikte, yapıda çok zayıf ferromagnetik katkı da gözlenmiştir (Şekil 4.19.b). Mevcut olan bu katkının sistemin kalıcı mıknatıslığından kaynaklanabileceği düşünülerek, yapıda gerçekte böyle bir davranışın olup olmadığını belirleyebilmek amacıyla örnek düşük alanlı VSM ölçümüne tabi tutuldu. Düşük alan ölçümüne başlamadan önce sistemdeki kalıcı mıknatıslıktan ileri gelen katkıyı elimine etmek için sistemde alan sıfırlaması yapıldı. Düşük alan aralığında ölçüm yapılarak da sistemde yeniden kayda değer büyüklükte kalıcı mıknatıslığın oluşması önlenmeye çalışıldı.

Bu ölçüme başlamadan önce örnekler demagnetize edildi. Böylece malzemenin ferromagnetikliğinden kaynaklanabilecek kalıcı mıknatıslanmanın önüne geçildi ve oluşabilecek histerisizin simetrik olması sağlanarak, eğer varsa, koerzivite değerinin doğru belirlenmesi amaçlandı.

Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıkların düşük alan ölçümüne ilişkin M-H grafiği Şekil 4.20.'de verilmiştir. Yapılan düşük alan ölçümü sonucunda, yapıda, ± 2000 Oe alan aralığında $13 \pm 0,2$ Oe koerziviteye ve $1,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \cdot 10^{-4}$ emu/g kalıcı mıknatıslanmaya (remananta) sahip çok zayıf ferromagnetik katkı olduğu belirlendi.

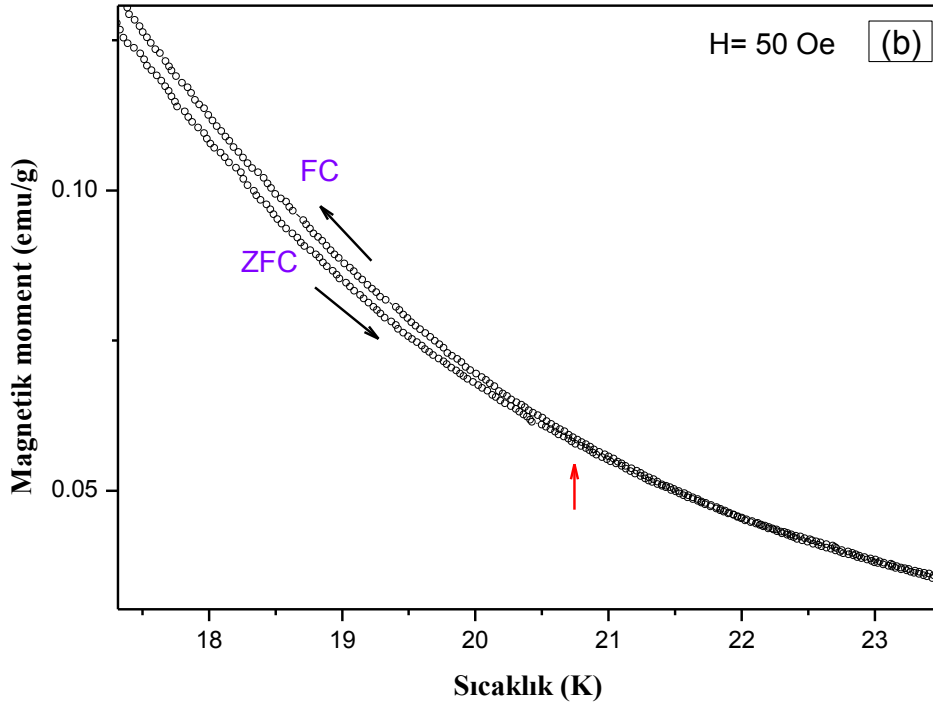
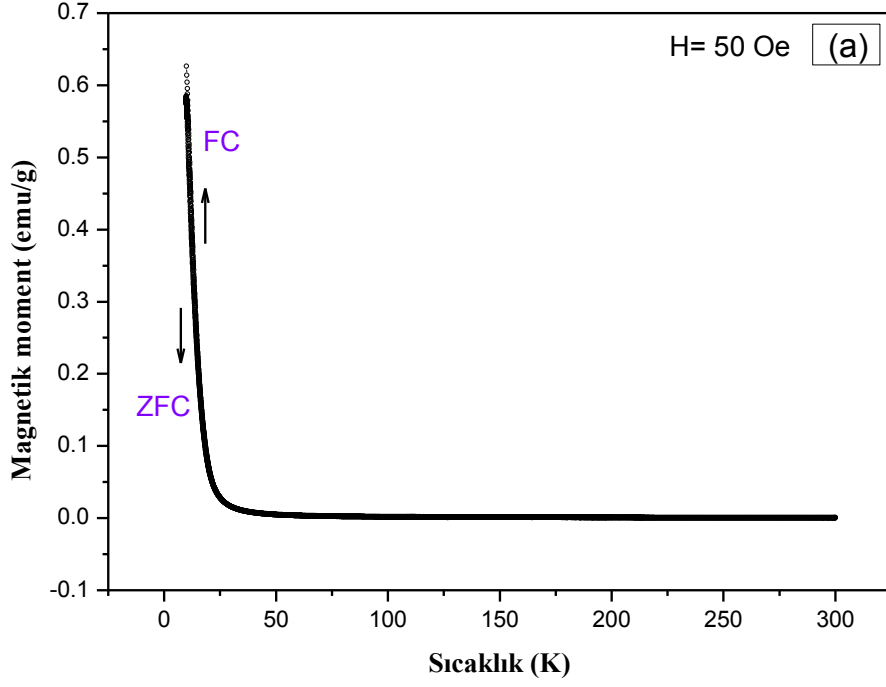


Şekil 4.19. $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$ nanoparçacıklarının oda sıcaklığında kaydedilen M-H grafiği.
a) ± 90 kOe alan aralığında çizdirilen, b) ± 6 kOe aralığında çizdirilen grafik.



Şekil 4.20. a) $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$ nanoparçacıklarının alan sıfırlamasının ardından kaydedilen düşük alanlı M-H ölçümü. **b)** yakından bakış.

M-T Bulguları



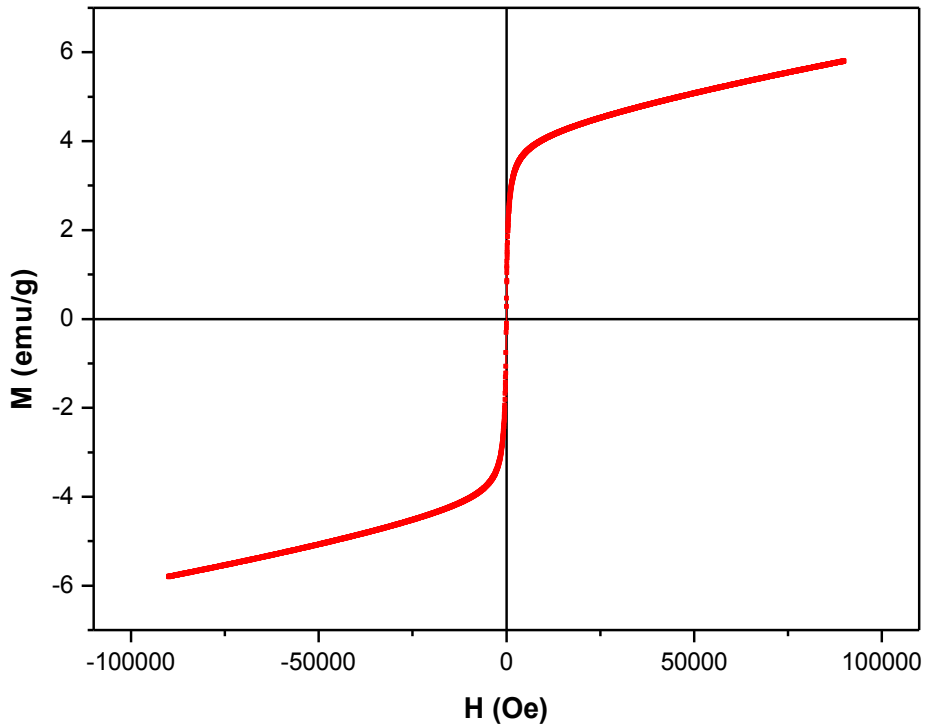
Şekil 4.21. a) $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$ nanoparçacıkların alanlı ve alansız soğutma eğrileri. b) Yakından görünümü.

Şekil 4.11.a, Ni₃₀Pd₇₀ nanoparçacıkların alanlı ve alansız soğutma eğrilerini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, ~21 K'den düşük sıcaklıklarda magnetizasyon değerlerinde sıcaklık değişimine bağlı olarak hızlı bir artış gözlenmektedir. Şekil 4.11.a yakından incelendiğinde, alanlı ve alansız soğutma eğrilerinin 21 K civarında birbirinden ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.12.b).

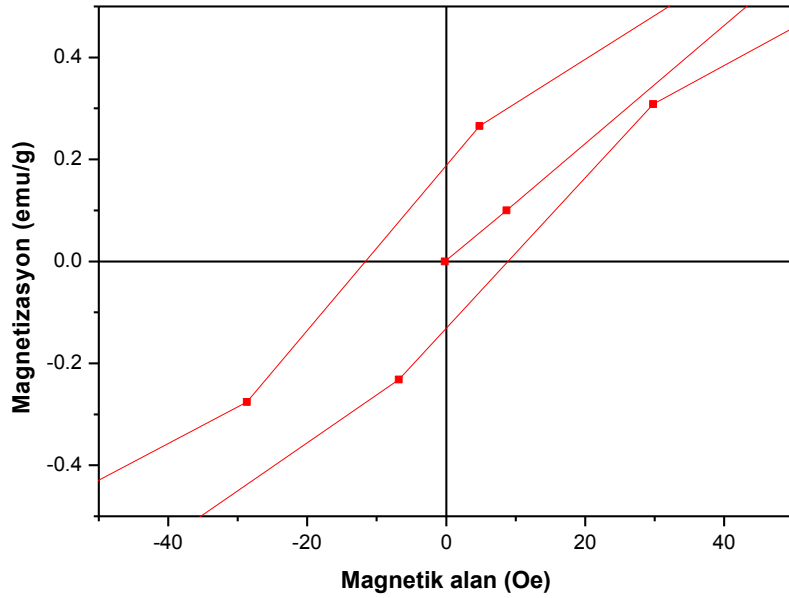
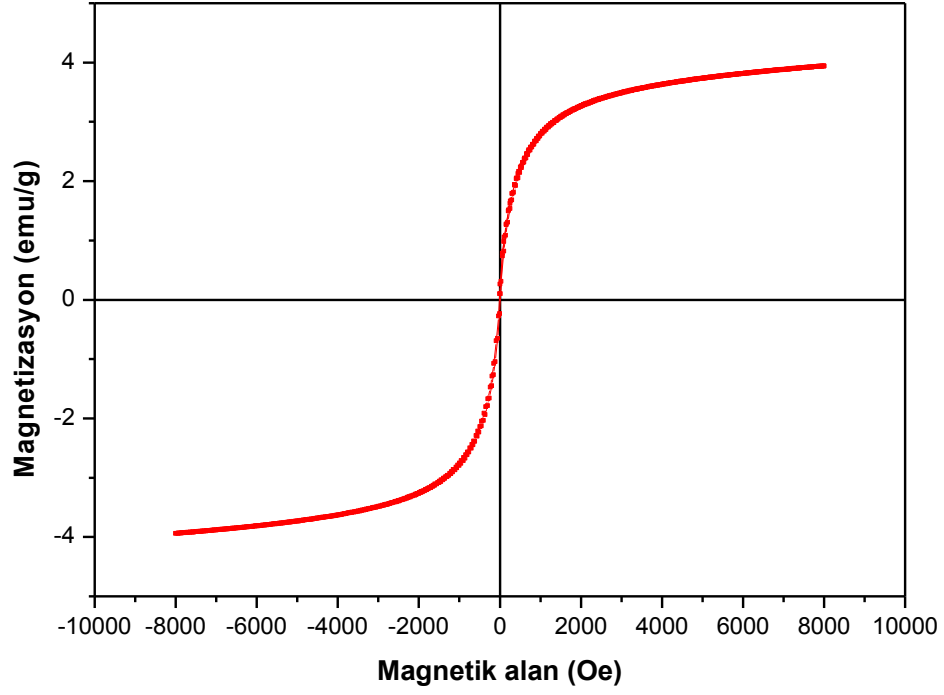
4.4.2.3. Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımının magnetizasyon bulguları

M-H Bulguları

Şekil 4.22. ve Şekil 4.23., sırasıyla, Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımının ±9 T ve 0,8 T alan aralığında alınan M-H ölçümlerini göstermektedir. Yapılan ölçümler, Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıkların oda sıcaklığında ±9 T alan aralığında baskın olarak süperparamagnetik davranış sergilediğini, ayrıca yapıda süperparamagnetik davranışa ilaveten 12±0,2 Oe koerziviteye ve 0,19±0,0084 emu/g remenanta sahip zayıf bir ferromagnetik katkının da var olduğunu göstermiştir (Şekil 4.13.b).



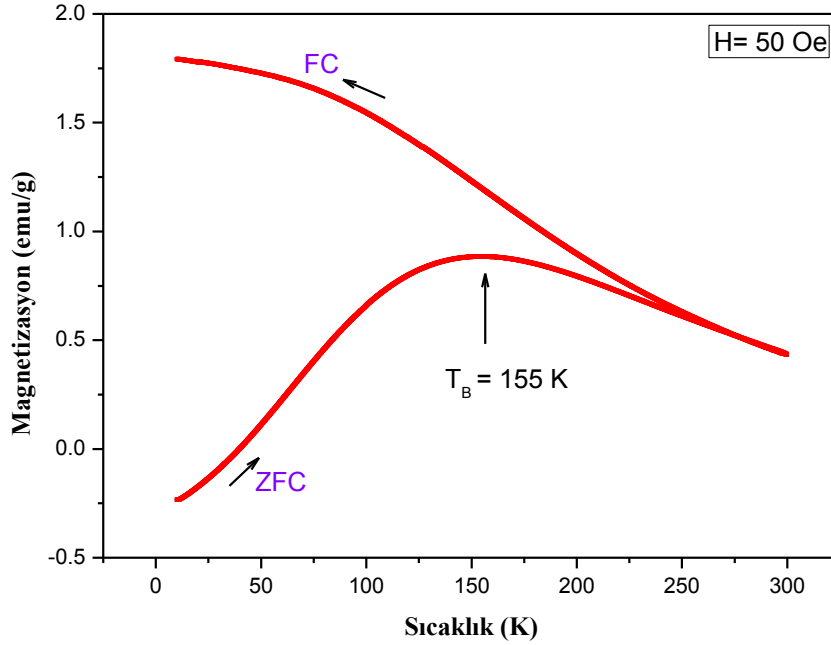
Şekil 4.22. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının oda sıcaklığında ± 9 T alan aralığında kaydedilen M-H grafiği.



Şekil 4.23. a) Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının düşük alan aralığında kaydedilen M-H grafiği. **b)** yakından görünümü.

M-T Bulguları

Şekil 4.24. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının alanlı ve alansız soğutma eğrilerini göstermektedir.

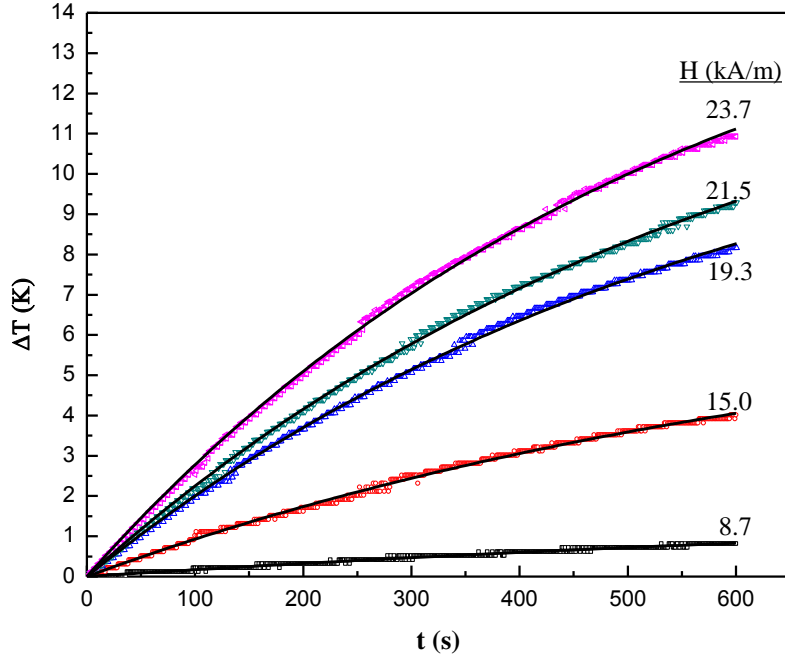


Şekil 4.24. Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarına ait alanlı ve alansız soğutma eğrileri.

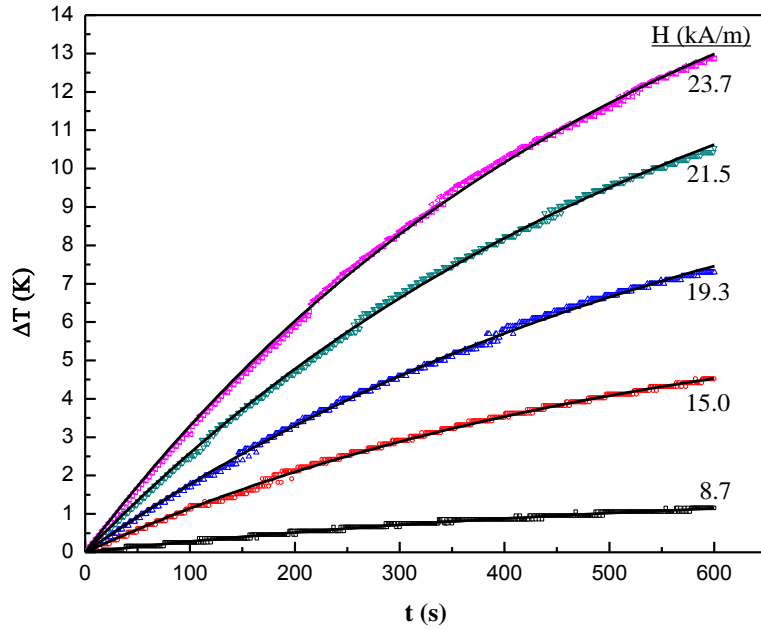
Yapılan ölçüm, 276 K'de alanlı ve alansız soğutma eğrilerinin birbirinden ayrıldığını ve 155 K sıcaklıkta alansız soğutma eğrisinin tepe değerine ulaştığını göstermiştir. Bu durum Ni₅₀Pd₅₀ nanoparçacıklarının geniş bir boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.

4.5. SAR Bulguları

1 ml etanol içerisinde Çizelge 4.5'te verilen miktarlarda çözdürülen örnekler için magnetik alan şiddetine bağlı hipertermi ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümlere ilişkin grafikler Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da verilmiştir. ΔT -t değişimlerinin $\Delta T = \Delta T_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ fonksiyonuna uyarılma sonuçları ve hesaplanan SAR değerleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. SAR değerleri Eşitlik 2.30 ve Eşitlik 2.31 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama kullanılan özısı değerleri "Ekler" kısmında verilmiştir.



Şekil 4.25. Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımının farklı magnetik alan değerlerinde alınan hipertermi ölçümleri.



Şekil 4.26. Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımının farklı magnetik alan değerlerinde alınan hipertermi ölçümleri.

Çizelge 4.5. ΔT - t değişimlerinin $\Delta T = \Delta T_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ fonksiyonuna uyarlama sonuçları ve hesaplanan SAR değerleri.

Örnek	Parçacık Boyutu (nm)	Kütle (mg)	H (kA m ⁻¹)	R ²	ΔT_m (K)	τ (s)	$\Delta T_m / \tau$ (K s ⁻¹)	SAR (W g ⁻¹)
Ni ₃₀ Pd ₇₀	3.37	25.7	23.7	0.99931	16.78±0.06	556±3	0.0302±0.0002	3.2
			21.5	0.99930	14.92±0.06	613±4	0.0243±0.0002	2.6
			19.3	0.99920	13.11±0.06	602±4	0.0218±0.0002	2.3
			15.0	0.99763	07.20±0.07	725±11	0.0099±0.0002	1.1
			08.7	0.98321	02.06±0.09	1163±67	0.0018±0.0002	0.2
Ni ₅₀ Pd ₅₀	2.58	13.1	23.7	0.99936	19.15±0.06	529±3	0.0362±0.0002	7.6
			21.5	0.99936	16.71±0.06	595±4	0.0281±0.0002	5.9
			19.3	0.99906	12.20±0.06	637±4	0.0192±0.0002	4.0
			15.0	0.99847	06.75±0.04	538±12	0.0126±0.0002	2.6
			08.7	0.99012	01.79±0.03	588±14	0.0030±0.0002	0.6

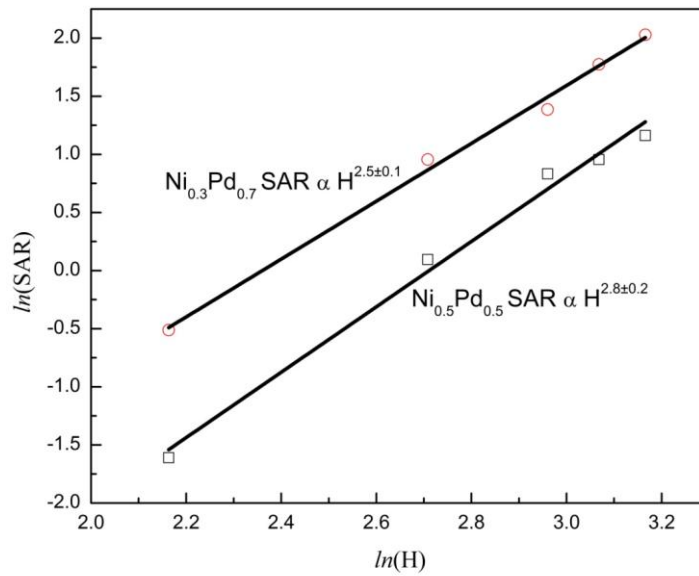
DeneySEL sonuçların SAR=a*H^b fonksiyonuna uyarlaması, her iki tarafın ln'i alınarak,

ln(SAR)=ln(a)+b*ln(H) doğrusal fonksiyona uyarlaması ile

Ni₃₀Pd₇₀ için SAR ∝ H^{2.5±0.1},

Ni₅₀Pd₅₀ için SAR ∝ H^{2.8±0.2}

bulunmuştur (Şekil 4.27).



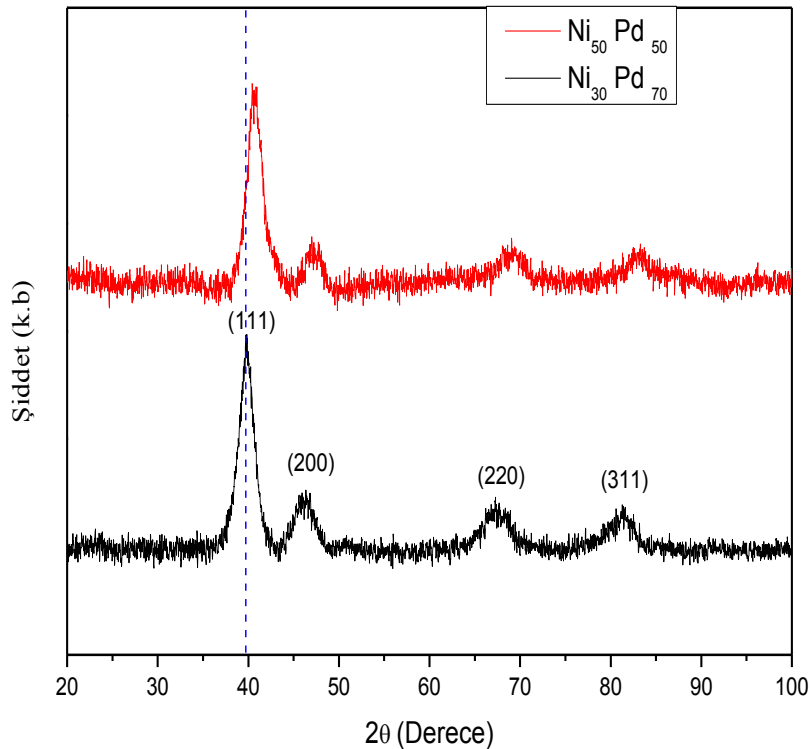
Şekil 4.27. ln(SAR) değerlerinin ln(H) ile değişimi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

NiPd nanoalaşımaları üzerine daha önce yapılan ve bu tez konusuna yakın olan yalnız üç tane (Lu et al., 1999; Bagaria, 2006; Ai et al., 2010) çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle sonuçların irdelenmesi ancak kısıtlı yönleriyle yapılabilmektedir.

Tez çalışmasında, iki farklı kompozisyona sahip NiPd nanoalaşımını polyol metodu ile sentezlenerek karakterize edildi ve magneto-ısıt özellikleri incelendi.

Alaşım kompozisyonu, NiSO_4 ve Pd(OAc)_2 malzeme oranları değiştirilerek ve toplam metal iyonları miktarı 1 mmol'e sabitlenerek kontrol edildi. Ayrıca, hazırlanan Pd solüsyonunu karıştırma süresinin Pd(OAc)_2 'nin dioksanda çözülebilmesi ve Pd'un yapıya girebilmesi için önem arz ettiği sonucuna varıldı.



Şekil 5.1. Sentezlenen alaşımlara ait XRD desenleri.

XRD desenleri, sentezlenen her iki örneğin de fcc yapıda olduğunu göstermiştir. Yapıyı oluşturan her iki elementin (Ni ve Pd) fcc yapıya sahip olduğu bilinmektedir.

Ni elementinin atomik yarıçapı 1,246 Å ve Pd elementinin atomik yarıçapı ise 1,376 Å'dur (Ai et al., 2010). Aynı kristal yapıya ve birbirine yakın büyüklükte atomik yarıçaplara sahip olan bu elementler kolaylıkla simetrik yapıya sahip katı çözeltiler oluşturacaktır.

Yapıda herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Yapıda Ni ve Pd'un oksitlerine rastlanmaması sentezlenen nanoparçacıkların yüzeylerinin PVP ile kaplı olduğunu ve PVP'nin onları oksitlenmeye karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir.

İki farklı metalden oluşan bir alaşımın kırınım desenine ait pikler, genellikle bu alaşımı oluşturan saf metallerin kırınım pikleri arasında yer alır (Corain et al., 2008). Ancak, Ni₃₀Pd₇₀ örneğine ait pikler bu aralıkta yer almamakla birlikte, bu değerden küçük bir miktar sapma göstermiştir. Şöyle ki, 2 θ değeri 39,91 \pm 0,01° olan Ni₃₀Pd₇₀ (111) piki Pd (98-000-0344) (111) pikinin (40,11°) solunda yer almaktadır. NiPd alaşımlarına ait JCPDS kartları literatürde bulunamamıştır. Bu nedenle yapıyı belirleyebilmek için literatürde yer alan benzer alaşımlarla karşılaştırma yoluna gidilmiştir. Sentez yöntemi referans alınan makalede Ni₃₇Pd₆₃ nanoalaşımı için bu değer 40,12° olarak verilmiştir (Ai et al., 2010). Benzer bir yöntemle sentezlenen oleik asit ve oleyamin kaplı Ni₂₆Pd₇₄ ve Ni₄₀Pd₆₀ nanoalaşımları için ise 2 θ değerleri, sırasıyla, 39,51° ve 40,55°'dir (Bagaria, 2006). Ayrıca bu çalışmadaki çoğu alaşımın xrd desenine ait pikler de saf Ni ve Pd elementlerine ait piklerin arasında yer almamaktadır. Yapının alaşım olduğu, Ni miktarına bağlı olarak piklerde gözlenen kayma ile izah edilmiştir. Çünkü çekirdek-kabuk yapılarda bu tür bir kayma gözlenmemektedir. Açık değerinde gözlenen bu farklılığa, bu çalışmada sentezlenen alaşımdaki (Ni₃₆Pd₆₄) Ni miktarının literatürdekilerden bir miktar farklı oluşunun etkili olduğu söylenebilir. Çünkü yapıda Pd miktarının fazla olması piklerin Pd piklerine doğru kaymasıyla, Ni miktarının fazla olması ise piklerin Ni piklerine doğru kaymasıyla sonuçlanacaktır. Ayrıca, ölçüm hatalarının da bir miktar getirisinin olacağı dikkate alındığında literatürdeki verilerle uyum içerisinde olduğu söylenebilir. Aynı şekilde, Ni₅₀Pd₅₀ örneği için 2 θ değeri 40,74° \pm 0,01°'dir. Literatürdeki Ni₄₆Pd₅₄ nanoalaşımı için bu değer 40,64°'dir (Ai et al., 2010). Bu çalışmada Ni₅₀Pd₅₀ örneğinin kompozisyonu SEM-EDS analizlerinden Ni₅₃Pd₄₇ olarak belirlenmiştir. Ni miktarının literatürdeki değerden bir miktar fazla olması, 2 θ açı değerinin Ni (111) pikine doğru bir miktar kaymasıyla sonuçlanmıştır.

Kompozisyondaki Ni miktarının artışıyla beraber difraksiyon çizgilerinin yüksek açılara doğru kaydığı ve saf nikel difraksiyon çizgilerine yaklaştığı gözlenmiştir (Şekil 5.1.). Ni₃₀Pd₇₀ örneği için (111) düzlemine ait 2 Θ değeri 39,91°±0,01 iken Ni₃₀Pd₇₀ örneğine göre nikelce daha zengin olan Ni₅₀Pd₅₀ örneği için bu değer 40,74°±0,01'dir. Pd atomlarına nispeten daha küçük atom çapına sahip olan Ni atomlarının yapıdaki miktarca fazlalığının örgü parametresinde bir azalmaya neden olması beklenmektedir. Örgü parametresindeki azalış ise 2 Θ açısı değerinin artışıyla sonuçlanacaktır. Ve sonuç itibariyle difraksiyon çizgilerinde Ni miktarının artışıyla ilgili olarak yüksek açılara doğru bir kayma gözlenecektir. Difraksiyon çizgilerindeki bu kayma, sentezlenen örneklerin çekirdek-kabuk yapı yerine alaşım yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çünkü çekirdek-kabuk yapıdaki parçacıkların böyle bir kayma göstermedikleri kanıtlanmıştır (Teranishi and Miyake, 1999; Ai et al., 2010).

Alaşımındaki Ni miktarının artması örgü parametresinin bir miktar azalmasıyla sonuçlanmıştır (Çizelge 5.1). Örgü parametresindeki bu değişim Ni elementinin atom çapının Pd elementine kıyasla daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir (Ai et al.,2010; Bagaria, 2004).

Çizelge 5.1. Her iki alaşımın XRD Bulgularının Karşılaştırılması.

Örnek	Ortalama kristal boyutu (nm)	Standart hata (nm)	Örgü parametresi (Å)
Ni ₃₀ Pd ₇₀	3,48	±0,04	3,909±0,009
Ni ₅₀ Pd ₅₀	2,47	±0,10	3,833±0,011

TEM görüntülerinin analizi sonucunda, sentezlenen her iki alaşıma sahip nanoparçacıkların genel olarak küresel şekle sahip oldukları, ilaveten aglomere olmuş nanoparçacıkların da mevcut olduğu belirlenmiştir. Parçacıklar, küçük boyutları ve dolayısıyla yüksek yüzey enerjisine sahip olmaları nedeniyle aglomere

olma eğilimindedirler. Bu durum nanoparçacıkların PVP polimeri ile yeterince iyi kaplanmadıklarını, yeterince kararlı hale gelmediklerini göstermektedir.

Çizelge 5.2. TEM bulguları ve XRD bulguları ile karşılaştırılması.

Örnek	Parçacık boyutu (TEM)	Standart hata	Kristal boyutu (XRD)	Standart hata
Ni ₃₀ Pd ₇₀	3,26	0,04	3,48	0,04
Ni ₅₀ Pd ₅₀	2,70	0,05	2,47	0,10

TEM görüntülerinden ve Scherrer formülünden hesaplanan ortalama parçacık boyutları karşılaştırıldığında sonuçların birbiri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.2.). Bu durum parçacıkların tek kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. İki alaşımın parçacık boyutlarının hata sınırları içerisinde birbirine yakın olması nedeniyle alaşım kompozisyonunun parçacık boyutu üzerinde etkili olduğunu söylemek güçtür.

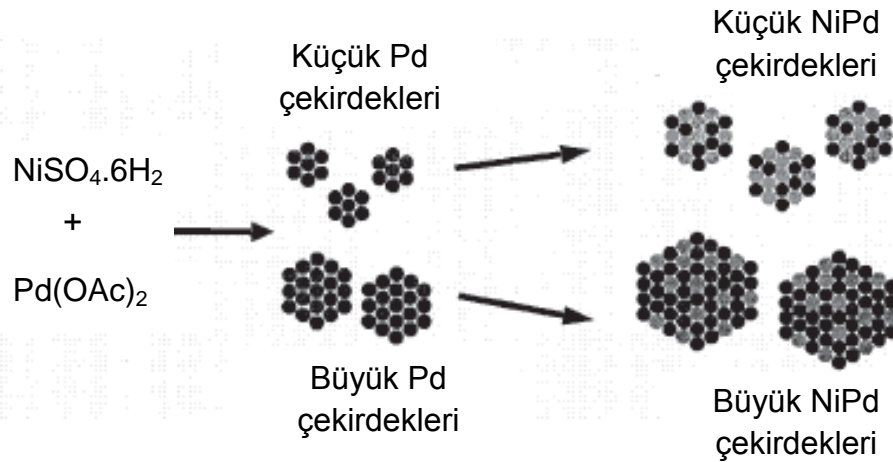
Çizelge 5.3. Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımı sentezinde kullanılan öncül malzeme miktarları ve belirlenen alaşım kompozisyonu.

Örnek	NiSO ₄ .6H ₂ O (mmol)	Pd(OAc) ₂ (mmol)	Ni/Pd molar oranı	Sentezlenen Alaşım kompozisyonu (Atomik yüzdeleri)
Ni ₃₀ Pd ₇₀	0,3	0,7	3/7	Ni _{36,0±1,1} Pd _{64,0±1,1}
Ni ₅₀ Pd ₅₀	0,5	0,5	1/1	Ni _{53,3±0,7} Pd _{46,7±0,7}

Çizelge 5.3. incelendiğinde, sentez esnasında kullanılan öncül malzeme miktarlarının elde edilen alaşım kompozisyonunu belirlediği görülmektedir. Dolayısıyla, Ni ve Pd öncül malzeme miktarlarının değiştirilmesiyle farklı kompozisyonlara sahip NiPd alaşımlarını sentezlemek mümkündür.

Sentezlenen nanoparçacıkların kompozisyonunun parçacıktan parçacığa bir miktar değişiklik göstermesi ise şu şekilde açıklanabilir: Polyol sürecinde Ni⁺²

iyonlarının Ni^0 elementine indirgenmesi, Pd^{2+} iyonlarının Pd^0 elementine indirgenmesinden daha zordur. Çünkü Ni iyonlarının indirgenme potansiyeli Pd iyonlarının indirgenme potansiyeline göre daha negatiftir ($E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0)=-0.257 \text{ V}$ ve $E^0(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0)=0.987 \text{ V}$). Dolayısıyla bu sorunun üstesinden gelebilmek için sentez esnasında NaOH ilave edilmiştir. Çünkü Ni ve Pd tuzlarının yüksek pH değerlerinde NaOH ile reaksiyona girerek hidroksit yapı oluşturduğu bilinmektedir. Ai ve arkadaşları yüksek sıcaklıklarda önce Pd iyonlarının etilen glikol tarafından indirgeneceğini ve bu indirgenen Pd atomlarının sadece reaktant görevi değil aynı zamanda hidroksit yapıda bulunan Ni^{2+} iyonlarının indirgenmesinde katalizör görevi göreceğini öngörmüşlerdir (Ai et al., 2010). Dolayısıyla sentez sürecinde önce Pd atomlarının olduğu kabul edilerek çekirdeklenme sürecinde farklı boyutlarda Pd çekirdeklerinin olduğu varsayılırsa, Pd çekirdeklerinin yüzey alanına bağlı olarak farklı miktarlardaki nikel atomları bu Pd çekirdeklerine nüfuz edecektir. Küçük Pd çekirdeklerindeki her bir Pd atomu, büyük çekirdeklerdeki Pd atomlarına göre daha fazla yüzey alanına sahip olduğundan, Ni atomlarının difüzyonu küçük çekirdeklerin nikelce daha zengin olmasıyla sonuçlanacaktır. Bu durum şematik olarak şekil 5.2.'te gösterilmiştir. Bu varsayım, reaksiyon karışımının çok iyi karıştığı, büyük ve küçük parçacıkların yüzeylerinin difüzyon özelliklerinin değişmediği kabulü yapılarak ele alınmıştır.



Şekil 5.2. Kompozisyondaki farklılıkların nedenlerini açıklamak üzere yapılan parçacık büyüme mekanizması varsayımının şematik izahı (Bagaria'nın doktora tezinden (2006) modifiye edilmiştir.).

Çizelge 5.4. Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımlarının parçacık boyutlarının literatürdeki alaşım parçacık boyutları ile karşılaştırılması.

Hedeflenen kompozisyon	Örnek	Ortalama parçacık boyutu (TEM)	Kaynak
Ni ₃₀ Pd ₇₀	Ni _{37,1} Pd _{62,9}	30 nm	Ai et al., 2010
Ni ₅₀ Pd ₅₀	Ni _{46,2} Pd _{53,8}	20 nm < x < 30 nm (Tam değeri belirtilmemiş)	
Ni ₃₀ Pd ₇₀	Ni _{36,0±1,1} Pd _{64,0±1,1}	3,26	Bu çalışma
Ni ₅₀ Pd ₅₀	Ni _{53,3±0,7} Pd _{46,7±0,7}	2,70	

Çizelge 5.4, elde edilen alaşımların parçacık boyutları ile literatürdeki benzer çalışmada elde edilen alaşımların kompozisyonlarını ve parçacık boyutlarını göstermektedir. Tablo incelendiğinde, bu tez çalışmasında literatürdekilerden daha küçük boyuta sahip nanoparçacık sentezlendiği görülmektedir. Parçacık boyutundaki bu farklılığın şu nedenden ötürü olduğu düşünülmektedir: Bu tez çalışmasında referans alınan makaledeki (Ai et al., 2010) reaksiyon sıcaklığına (197°C) ulaşamamıştır. Makalede, hazırlanan solüsyonun 15 dakikada 197°C'ye ısıtıldığı bilgisi olmasına rağmen, bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, ilave edilen NaOH çözeltisi miktarına ve öncül malzeme miktarlarına bağlı olarak 130°C ila 140°C civarında kaynama gerçekleştiği gözlenmiştir. Sentezde çözücü olarak kullanılan %99.8 saflıktaki etilen glikolün kaynama sıcaklığı 195-198°C aralığındadır

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/324558?lang=en®ion=TR>).

Ancak sentez solüsyonunda 120 ml etilen glikole ilaveten, 20 ml, kaynama sıcaklığı 100-102°C olan %99,8 saflıktaki dioksan ve katı malzemeler olan PVP, nikel (II) sülfat hegzahidrat, paladyum (II) asetat bulunmaktadır. Dolayısıyla bu karışımın kaynama sıcaklığının saf etilen glikol ile aynı olmasını beklemek yanlış olur. İlave edilen katı malzemeler genellikle saf çözücülerin kaynama sıcaklığında bir artışa neden olmakla beraber bazen düşüşüne de neden olabilir. Burada

kullanılan katı malzemelerin toplam kütlesi 1 g civarındadır (Bkz. Kesim 3.2.2.) ve sıcaklık değişimine getirdiği katkı küçük olmaktadır. Dolayısıyla kaynama sıcaklığında büyük bir değişim gözlenmesi beklenmemektedir. Ancak paladyumu çözmek için kullanılan, kaynama sıcaklığı 100-102°C olan dioksan, kütlesinin de büyük olması nedeniyle kaynama sıcaklığında büyük bir düşüşe neden olmaktadır. Nitekim bu kanımızı doğrulamak için önce yalnızca saf etilen glikol kaynatılmış ve 196°C'de kaynadığı görülmüştür. Ardından, sentez esnasında konan miktarlarda (120 ml etilen glikol ve 20 ml dioksan) etilen glikol ve dioksan karışımı kaynatılmış ve kaynama sıcaklığının 150°C olduğu gözlenmiştir. Ayrıca deney esnasında, pH değerini ayarlamak amacıyla Ni ve Pd öncül malzeme miktarlarına bağlı olarak farklı miktarlarda sulu NaOH çözeltisi de karışım solüsyonuna ilave edilmektedir. Dolayısıyla kaynama noktasındaki düşüşe bir miktar katkı da buradan gelmektedir. Ayrıca bir miktar su da nikel (II) sülfat hegzahidrat yapısından gelmektedir.

Yüksek sıcaklıklara erişebilmek amacıyla dioksan miktarı azaltılarak 20 ml'den 5 ml'ye düşürülmüştür. Bu durumda kaynama sıcaklığının 171°C'ye yükseldiği görülmüştür. Ancak ne var ki, bu kez de Pd(OAc)₂ 'nin tamamının dioksan içerisinde çözünmediği, tamamının yapıya girmediği sonucuna ulaşılmıştır.

Kaynama sıcaklığına safsızlıkların dışında etki eden başka bir parametre daha vardır; basınç. Ancak şu var ki, makalede basınç değişimi yaratacak farklı bir düzenek kullandıklarına dair bir bilgi bulunmamaktadır. Bir diğer ihtimal de, karışımdaki su ve dioksanı buharlaştırdıktan sonra, etilen glikolün kaynama sıcaklığına erişmiş olmalarıdır. Ancak bu ihtimal de mümkün görünmemektedir. Çünkü makalede bu tarz bir ısıtma profilinden bahsetmemekle birlikte, pH ayarlandıktan sonra solüsyonun 15 dakikada 197 derece sıcaklığa ulaştığından bahsedilmektedir. Bu çeşit iki aşamalı kaynatma işlemi bu kadar kısa sürede gerçekleştirilemez.

Karışım sıcaklığının saf etilen glikolünkinden daha düşük olması gerektiği kanımızı doğrulayan bilgi literatürde de yer almaktadır (Carroll et al., 2010). Carroll ve arkadaşlarının bakır klorid (CuCl₂.2H₂O), Ni klorid (NiCl₂.6H₂O), katı NaOH ve etilen glikol kullanarak Cu ve Ni çekirdek-kabuk yapı sentezi gerçekleştirdikleri çalışmada, oluşturdukları solüsyonun kaynama sıcaklığının çözünen katı malzemelerin miktarına, klorid yapılardan hidrasyon sonucu ortaya çıkan su

miktarına ve çözücü miktarına bağlı olarak değişim göstereceği bilgisi yer almaktadır. Ayrıca, yaptıkları çalışmada, yukarıda bahsi geçen malzemeleri kullanarak hazırladıkları solüsyonun 165°C'de kaynadığını ve yapıdaki suyun uzaklaşmasının ardından kaynama sıcaklığının 175°C'ye yükseldiğini gözlemişlerdir. Dolayısı ile NiPd nanoparçacıklarının 197°C'de nasıl sentezlendikleri anlaşılamamıştır.

Reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutunu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Kim ve arkadaşları, polyol metodu ile gümüş nanoparçacıkları sentezledikleri çalışmanın bir bölümünde, reaksiyon sıcaklığının parçacık boyutu üzerindeki etkisini araştırmışlar ve reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle parçacık boyutunun azaldığını gözlemişlerdir. (Kim et al., 2006). Çalışmada sıcaklık dışındaki diğer parametreler (AgNO₃ miktarı, PVP miktarı, ısıtma hızı ve reaksiyon süresi) sabit tutulmuş yalnızca reaksiyon sıcaklığı 150 °C'den 100°C'ye düşürülmüştür. Deney parametrelerine ilişkin bilgiler Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Ag nanoparçacık boyutunun sıcaklığa bağlı değişimi ve deney parametreleri (Kim et al., 2006).

Örnek	AgNO ₃ (mol.l ⁻¹)	PVP (mol.l ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (dk)	Isıtma hızı (°C/dk)	Ortalama parçacık boyutu (nm)	Standart sapma (nm)
1	0,25	0,027	150	30	1	33	10
2	0,25	0,027	100	30	1	27	10

Reaksiyon sıcaklığının artması reaksiyon hızını arttıracığından oluşan çekirdek sayısı da reaksiyon hızına ve dolayısıyla reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişir. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi daha az çekirdek oluşmasına ve dolayısıyla da daha büyük nanoparçacık oluşmasına neden olur. Çünkü çekirdek sayısının az olması demek, bu çekirdeklerin etrafında birikecek daha çok malzeme olması anlamına gelmektedir.

Bu nedenle, literatürde mevcut olan ve aynı yöntemle, aynı şekilde sentezlenen (Ai et al., 2010) nanoparçacık boyutuna erişemememiz büyük olasılıkla reaksiyonu yüksek sıcaklıkta gerçekleştiremediğimizden kaynaklanmaktadır. Literatürdeki çalışmada solüsyonun 15 dakikada 197 dereceye ısıtıldığı bilgisi olmasına

rağmen, bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda 11-12 dk süresinde 130-140°C aralığındaki kaynama sıcaklığına erişilmiş, dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklara ulaşılamamıştır. Kullanılan malzemelerin miktarı kaynama sıcaklığında bir miktar değişime neden olmuştur.

Parçacık boyutunu etkileyen bir diğer parametre ise kullanılan PVP'nin sahip olduğu ortalama molekül ağırlığıdır. Literatürde gümüş nanoparçacıkları sentezi üzerine yapılan bir çalışmada PVP ortalama molekül ağırlığının parçacık boyutu üzerindeki etkisi araştırılmış ve geri akış yöntemi ile polyol sürecinde molekül ağırlığının artmasıyla beraber parçacık boyutunun azaldığı görülmüştür (Pastoriza-Santos and Liz-Marzan, 2002). Polimerin ortalama molekül ağırlığının artması daha uzun zincirlerden oluşması anlamına gelmektedir. Uzun polimer zincirleri parçacıkların etrafını daha iyi sararak reaksiyonun yavaşlamasına neden olur.

Makalede kullanılan PVP'nin K değeri belirtilmesine karşın (K 30) molekül ağırlığı belirtilmemiştir. Genellikle PVP K değerleri ile belirtilmesine rağmen, sabit K değeri için de ortalama molekül ağırlığı bir miktar değişim göstermektedir. Bu nedenle çoğu makalede K değerinin yanında ortalama molekül ağırlığı bilgisine de yer verilmiştir. PVP K30 için ortalama molekül ağırlığı, bazı yerlerde 40.000-80.000 (<http://online1.ispcorp.com/Brochures/Performance%20Chemicals/PVP.pdf>), bazı yerlerde 44.000-54.000 (<http://www.ut.ee/ARFA/tehnol/kollidon.pdf>) aralığında verilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda PVP K30 için ortalama molekül ağırlığı 40000 (Lee et al., 2009; Jukic et al., 2012) ya da 58000 (Zhu et al., 2011) olarak verilmiştir. Bu tez çalışmasında ortalama molekül ağırlığı 58000 olan PVP kullanılmıştır. Dolayısıyla, kullanılan polimerin ortalama molekül ağırlığının literatürdekinden farklı olma ihtimali de göz önüne alınmalıdır. PVP ortalama molekül ağırlığının makaledekinden büyük olması, parçacık boyutunun azalması ile sonuçlanacaktır.

M-H bulguları incelendiğinde, Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımının ±9T aralığında hem süperparamagnetik davranış sergilediği, hem de zayıf ferromagnetik davranış sergilediği görülmektedir (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23). Yapıdaki bu küçük ferromagnetik katkı aglomere olmuş nanoparçacıklardan ya da nispeten büyük boyuta sahip nanoparçacıklardan kaynaklanabilir. Nanoparçacık sentezinde

kullanılan kimyasalların safsızlıkları belirlenemediği için, bu safsızlıkların ferromagnetik davranışa bir katkı getirip getirmeyeceği belirlenememiştir.

Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımı alanlı ve alansız soğutma eğrilerinden (Şekil 4.24) bloklanma sıcaklığı 155 K olarak belirlenmiştir. Ayrıca alanlı ve alansız soğutma eğrilerinin 276 civarında birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Bu durum parçacık boyut dağılımının geniş olduğunu göstermektedir. Daha büyük boyuta sahip nanoparçacıklar daha yüksek bloklanma sıcaklığına sahip olacaktır. Çünkü parçacık boyutunun artmasıyla nanoparçacıkların hacmi ve buna bağlı olarak da nanoparçacıkların anizotropi enerjisi artacak ($E_B=KV$), dolayısıyla daha büyük parçacıklar daha yüksek enerji bariyerine sahip olacaktır. Ayrıca grafikten, parçacıkların oda sıcaklığında süperparamagnetik davranışa sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Ni₃₀Pd₇₀ nanoalaşımının magnetizasyon değerinin $\pm 9T$ aralığında doyuma ulaşmadığı görülmektedir (Şekil 4.19.a). Ni₃₀Pd₇₀ alaşımının magnetizasyon değerleri Ni₅₀Pd₅₀ alaşımı magnetizasyon değerleri ile karşılaştırıldığında, Ni₃₀Pd₇₀ magnetizasyon değerlerinin diğer alaşımından daha küçük olduğu görülmektedir. İki alaşımın magnetizasyon değerlerindeki bu farklılığın, alaşımlardaki Ni miktarının farklı olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Yapıda süperparamagnetik davranışa ilaveten, zayıf ferromagnetik davranış da gözlenmiştir. Bu katkı nispeten büyük (aglomere olmuş) nanoparçacıklardan kaynaklanmaktadır.

Ni₃₀Pd₇₀ alaşımı M-T grafiği incelendiğinde (Şekil 4.21.a), 10 K'den 21 K'e kadar magnetizasyon değerlerinin hızlı bir şekilde düştüğü ve ~21 K'den sonra bu değişimin hızının azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla bu sıcaklıkta bir faz geçişi söz konusudur. Yine bu sıcaklık civarında alanlı ve alansız soğutma eğrilerinin birbirinden ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.21.b). Bu nedenle bu sıcaklık ferromagnetik faz ile süperparamagnetik faz arasındaki geçiş sıcaklığını göstermektedir. Alansız soğutma eğrisinin tepe değerine ulaşmamış olması parçacık boyut dağılımının geniş olduğunu göstermektedir. Nitekim TEM görüntülerinden elde edilen sonuç da bu yöndedir.

Her iki alaşımın bloklanma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, Ni₅₀Pd₅₀ nanoalaşımının bloklanma sıcaklığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum alaşımdaki

Pd miktarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan bir çalışmada NiPd alaşımlarının Pd konsantrasyonuna bağlı olarak anizotropi sabitleri hesaplanmış ve Pd miktarının artışına bağlı olarak K sabitinin düştüğü gözlenmiştir (Puzei et al., 1981). Bloklanma sıcaklığı K sabiti ile doğru orantılı olarak değiştiğinden, bu durum bloklanma sıcaklığının da düşmesine neden olmuştur.

Her iki alaşımın Curie sıcaklıkları, ölçüm aralığında yer almaması nedeniyle belirlenememiştir. Literatürde yer alan bilgiler benzer kompozisyona sahip NiPd nanoalaşımları için Curie sıcaklıklarının oda sıcaklığından yüksek olduğunu göstermiştir. Ni₃₂Pd₇₈ nanoalaşımı için Curie sıcaklığı 350 K, Ni₅₅Pd₄₅ nanoalaşımı için 490 K olarak belirlenmiştir (Mörke et al., 1994).

Şekil 4.21.a'da 21 K civarında görülen faz geçişi, bu çalışmada her ne kadar ferromagnetik ve süperparamagnetik fazlar arasındaki geçiş sıcaklığı olarak açıklanmış olsa da, yığın yapıdaki NiPd alaşımlarının Curie sıcaklığının alaşım kompozisyonuna bağlı olarak 2-638 K aralığında değiştiği bilgisi (Ferrando et al., 1972) dikkate alındığında gözlenen magnetik davranışın ferromagnetik faz ile paramagnetik faz arasındaki faz geçişi olarak nitelendirilmesi de mümkündür. Bu durum daha detaylı araştırma yapılmasını gerektirmektedir. Bunun için düşük sıcaklıklarda M-H ve M-T ölçümleri yapılabilir.

Çizelge 5.6.'da, literatürde bulunan benzer yöntemlerle hazırlanan Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₅₀Pd₅₀ alaşımlarının oda sıcaklığında sergiledikleri magnetik davranışa ait bilgiler verilmiştir. Bu çalışmada sentez yöntemi referans alınan makaleye (Ai et al., 2010) dair bilgiler incelendiğinde, sentezlenen Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₅₀Pd₅₀ alaşımlarına sahip nanoparçacıkların ferromagnetik davranış sergilediği görülmektedir. Bu çalışmada ise, sentezlenen Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₅₀Pd₅₀ alaşımlarına sahip nanoparçacıkların süperparamagnetik davranışın yanında ferromagnetik davranış da sergilediği sonucuna varılmıştır. Yaklaşık aynı kompozisyon değerlerine sahip bu nanoalaşımların literatürdekilerden farklı magnetik özelliklere sahip olması, parçacık boyutlarının farklı oluşundan kaynaklanmaktadır. Parçacık boyutu kritik bir boyutun altında iken, ısı enerjisi magnetik momentlerin rastgele salınmasına neden olur ve malzeme magnetik alan yokluğunda net magnetizasyonun sıfır olduğu süperparamagnetik davranış gösterir.

Çizelge 5.6. Literatürde bulunan NiPd nanoalaşımının magnetik özelliklerinin bu çalışmadakilerle karşılaştırılması.

Kaynak	Hedeflenen alaşım	Elde edilen alaşım	Kaplama malzemesi	Magnetik davranışı	Doyum magnetizasyon (M_s) (emu/g) (T=300 K)	Koerzivite (kOe) (T=300 K)	Parçacık boyutu (d) (nm)
Ai F. et al., Physica E 42 (2010) 1281–1286.	Ni ₃₀ Pd ₇₀	Ni _{37,1} Pd _{62,9}	PVP	Ferromagnetik	7,8	1,2	30
	Ni ₅₀ Pd ₅₀	Ni _{46,2} Pd _{53,8}	PVP	Ferromagnetik	15<X<20	1,2<X<2,2	20<X<30
Bagaria 2006 (Doktora tezi)	Ni ₃₀ Pd ₇₀	Ni ₂₆ Pd ₇₄	Oleyik asit ve oleylamin	Ferromagnetik	verilmemiş	verilmemiş	(Kristal boyutu 4,5 nm)
	Ni ₅₀ Pd ₅₀	Ni ₄₄ Pd ₅₆	Oleyik asit ve oleylamin	Ferromagnetik	verilmemiş	0,28	TEM:6-10 nm (Kristal boyutu 4 nm)
Bu çalışma	Ni ₃₀ Pd ₇₀	Ni _{36,0±1,1} Pd _{64,0±1,1}	PVP	Süperparamagnetik ve Ferromagnetik	-	-	3.48 ± 0,04
	Ni ₅₀ Pd ₅₀	Ni _{53,3±0,7} Pd _{46,7±0,7}	PVP	Süperparamagnetik ve Ferromagnetik	-	-	2,47± 0,10

Literatürde parçacık boyutu 10 nm veya altında iken, magnetik nanoparçacıkların genellikle süperparamagnetik davranış gösterdiği bilgisi mevcuttur (Phillips, 2005; Pankhurst et al., 2003). Bu çalışmada sentezlenen Ni₃₀Pd₇₀ ve Ni₅₀Pd₅₀ alaşımları ise sırasıyla 3,48 nm ve 2,47 nm ortalama parçacık boyutlarına sahiptirler. Dolayısıyla bu durum, neden tamamen ferromagnetik davranış sergilemediklerine açıklık getirmektedir. 10 nm'nin altındaki bu boyutlarda süperparamagnetik davranış beklenen bir sonuçtur.

Bagaria (2006)'nın çalışmasında ise nanoparçacıklar 4 nm civarında kristal boyuta sahip olmalarına rağmen TEM görüntülerinden 6-10 nm civarında parçacık boyut dağılımına sahip oldukları ve aglomere oldukları görülmüştür.

Hem parçacık boyutunun daha büyük olması (6-10 nm) hem de parçacıkların aglomere olması ferromagnetik davranış sergilemelerine bir nedendir.

Hipertermi ölçümleri ile SAR değerlerinin H ile değişimi incelenmiştir. Deneysel sonuçların $SAR = a \cdot H^b$ fonksiyonuna uyarlaması her iki tarafın ln'i alınarak, $\ln(SAR) = \ln(a) + b \cdot \ln(H)$ doğrusal fonksiyona uyarlaması sonucu,

$$Ni_{30}Pd_{70} \text{ için } SAR \propto H^{2.5 \pm 0.1},$$

$$Ni_{50}Pd_{50} \text{ için } SAR \propto H^{2.8 \pm 0.2}$$

bulunmuştur. Bu sonuçlardaki üstel değişimler Eşitlik 2.19'la verilen durumlardan kaynaklanan kuramsal değerlere tam uymamakla beraber, standart hatalar dikkate alınırsa farkların %25 civarında olduğu görülmektedir. Bu uyumsuzlığa deneysel olarak bulunan SAR değerlerine histerisis ısınmasının katkısı neden olmuştur.

Yapılan bu tez çalışması sonucunda, biyolojik uygulamalar açısından bir kriter olan magnetik alan ve frekans değerleri çarpımının 5×10^9 A/m.s değerinin altında olması gerekliliği (Hergt and Dutz, 2007) göz önüne alındığında, uygulanan alan $H = 23,7$ kA/m ve frekans $f = 170$ kHz maksimum değerlerinde iken ($H \cdot f = 4 \times 10^9$) bu koşulu sağladığı ancak, bu koşullar altında elde edilen SAR değerlerinin hipertermi uygulamaları için çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen alaşımların parçacık boyutlarının küçük oluşunun ve parçacıkların kümelenmiş olmasının bir sonucudur. Daha iyi SAR değerleri elde edebilmek için daha büyük parçacık boyutuna sahip, birbirinden yalıtılmış NiPd nanoparçacıklarının

sentezlenmesi gerekmektedir. Bunun için NiPd nanoparçacıklarının kimyasal sentezindeki sorunların aşılması gerekmektedir. Literatürde NiPd nanoparçacıkların kimyasal sentezi konusunda yapılan çalışmaların az olması ve bu çalışmalarda kaliteli örneklerin hazırlanamamış olması NiPd nanoparçacıkların sentezinin problemlili olduğunun bir göstergesidir.

KAYNAKLAR

- Aharoni, A., 1992, In Magnetic Properties of Fine Particles; Dorman, J. L., Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, p 3.
- Ai, F., Yao A., Huang W., Wang D., Zhang X., 2010, Syntesis of PVP-protected NiPd nanoalloys by modified polyol process and their magnetic properties, Physica E., 42, 1281-1286.
- Ai,F., Yao,A., Huang,W., Wang,D., Zhang,X., 2010, Physica E 42 1281–1286.
- Bagaria, H., 2006, Self-regulated magnetik fluid hyperthermia- a potential cancer therapy, PhD thesis, The University of Alabama, 20Bagaria, H. G., Nikles, D. E. and Johnson, D. T., 2004, Proc.AIChE 08, Austin, 337aq. <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdf/papers/337aq.pdf>
- Bagaria, H., Phillips, J.L., Nicles, D.E., Johnson, D.T., 2005, Self-regulated magnetic fluid hyperthermia, [http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche2005/topical/pdf files/TH/papers/534a.pdf](http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche2005/topical/pdf/files/TH/papers/534a.pdf)
- Bean, C. P. and Livingston, J. D., 1959, Superparamagnetism, Journal of Applied Physics, 30, 120.
- Bozorth, R. M., 1959, Magnetic Properties of Metals and Alloys; American Society for Metals.
- Brezovich, I. A., Atkinson W. J. & Chakraborty D. P., 1984, Temperature distributions in tumor-models heated by self-regulating nickel copper alloy thermoseeds, Medical Physics, 11, 145-152.
- Brown, W. F., 1959, Relaxation behaviour of fine magnetic particles, Journal of Applied Physics, 30, 4, 130-132.
- Carrey, J, Mehdaoui, B., Respaud, M., 2011, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic singledomain nanoparticles:Application to magnetic hyperthermia optimization, Journal of applied physics, 109, 083921.
- Carroll, K.J., Calvin, S., Ekiert, T.F., Unruh, K.M.,and Carpenter, E.E., 2010, Selective nucleation and growth of Cu and Ni Core/ Shell nanoparticles, Chem. Mater., 22, 2175-2177.
- Corain, B., Schmid,G., Toshima,N., 2008, Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size control, Elsevier.
- Cullity, B.D., 1972, Introduction to magnetic materials,Addison-Wesley Publishing.
- Erkoç, Ş., 2010, Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Yayıncılık, ISBN 978-9944-344-28-9, Ankara, 107s.

- Ferrando, W. A., Segnan R., Schindler A. I., Matrix and impurity-cluster polarization in Ni-Pt and Ni-Pd alloys, *Physical Review B.*, 5 (12), 4657-4664.
- Figuerola, A., Di Corato, R., Manna, L., Pellegrino, T., 2010, *Pharmacological Research*, 62, 126-143.
- Finney, E. E., Finke, R. G., 2008, *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 , 351–374.
- Guimaraes, A. P. And Oliveira, I. S., 1998, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*; Wiley&Sons Inc. Publication.
- Habash, R. W. Y., Bansal R., Krewski D. and Alhafid H. T., 2006, Thermal therapy, part 1: An introduction to thermal therapy, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 34 (6), 459-489.
- Habash, R. W. Y., Bansal R., Krewski D. and Alhafid H. T., 2006, Thermal therapy, part 2: Hyperthermia Techniques, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 34 (6), 491-542.
- Harris, I. R. and Williams, A. J., *Materials science and engineering, Vol 2, Magnetik materials*, <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C05/E6-36-02-01.pdf>
- Hergt, R, Andra, W., D'Ambly, C., Hilger, I., Kaiser, W., Richter, U., Schmidt, H., 1998, Physical Limits of Hyperthermia Using Magnetite Fine Particles, *IEEE Transactions on Magnetics*, 34(5).
- Hergt, R., Dutz, S., 2007, Magnetic particle hyperthermia-biophysical limitations of a visionary tumour therapy, *J. Magn. Mater.*, 311, 187–92.
- Hergt, R., et al., 1998, *IEEE Transactions on Magnetics*, 34, 3745
- Hinotsu, T., Jeyadevan, B., Chinnasamy, C.N., Shinoda, N., Tohji, K., 2004, *Journal of applied physics*, 95, 11.
- <http://mee-inc.com/eds.html>
- <http://writefortheuser.com/1096100%20A2%20PPMS%20VSM%20Option%20User's%20Manual.pdf>
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/324558?lang=en®ion=TR>
- <http://www.ut.ee/ARFA/tehnol/kollidon.pdf>
- Jiles, D., 1991, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*; 2nd ed; ST. Edmundsbury Press: Suffolk.
- Jukic, M., Sviben, I., Zoric, Z., and Milardovic, S., 2012, Effect of polyvinylpyrrolidone on formation AgBr grains in gelatine Media, *Croat. Chem. Acta* 85(3), 269-276.

- Kasap, S.O., 2006, Principles of electronic materials and devices, third edition, McGraw-Hill. CD-rom.
- Kim, D., Jeong, S., Moon J., 2006, Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and influence of precursor injection, *Nanotechnology*, 17 (16), 4019-4024, doi:10.1088/0957-4484/17/16/004.
- Kittel, C., 1946, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Physical Review*, 70, 965.
- Koyabashi, T., Kida Y., Tanaka T., Hattori K., Matsui M., & Amemiya Y., 1991, Interstitial hyperthermia of malignant brain tumors by implant heating system: clinical experience, *Journal of Neuro-Oncology*, 10, 153-163.
- Kumar, S.S.R. C. and Mohammed, F., 2011, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63 (9), 789-808.
- Laurent, S, Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L., Muller, R., 2008, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem. Rev.*, 108, 2064-2110.
- Lee, J., Jun, Y., Kim, D., Lee Y., Oh., S., 2009, Effects of PVP on the formation of silver-polystyrene heterogeneous nanocomposite particles in novel preparation route involving polyol process: Molecular weight and concentration of PVP, *Materials Chemistry and Physics*, 114, 549-555.
- Lu, P., Teranishi T., Asakura K., Miyake M. And Toshima N., 1999, Polymer protected Ni/Pd bimetallic nano-clusters: Preparation, characterization and catalysis for hydrogenation of nitrobenzene, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9673-9682.
- Mornet, S, Vasseur, S., Grasset, F., Veverka, P., Goglio, G., Demourgues, A., Portier, J., Pollert, E., Duguet, E., 2006, Magnetic nanoparticle desing for medical applications, *Progress in Solid State Chemistry*, 34, 237-247.
- Mörke, W., Lamber R., Schubert U. and Breitscheidel B., 1994, Metal complexes in inorganic matrices. 11 . Composition of highly dispersed bimetallic Ni, Pd alloy particles prepared by sol-gel processing: Electron microscopy and ferromagnetic resonance study, *Chem. Mater.*, 6, 1659-1666.
- Murray,C.B., and Kagan,C.R., 2000, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30:545–610.
- Nationa Cancer Institute, 2011.
<http://www.cancer.gov/cancertopics/factsheet/Therapy/hyperthermia>
- Pankhurst, Q. A., Conolly, J., Jones, S. K . and Dobson, J., 2003, Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36, R167-R181.

- Park, B. K., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S., Kim, J. S. 2007, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 417–424.
- Pastoriza-Santos, I., and Liz-Marsan, L.M., 2020, Formation of PVP- Protected metal nanoparticles in DMF, *Langmuir*, 18, 2888-2894.
- Perron, G., Francoeur, J., Desnoyers, J.E., Kwak, J. C. T., 1987, "Heat capacities and volumes in aqueous polymer and polymer–surfactant solutions" *CAN. 1. CHEM. VOL. 65.* p 990.
- Petrov, A.N.; Peshekhodov, P.B.; Al'per, G.A., 1989, Heat capacity of non-aqueous solutions of non-electrolytes with N,N-dimethylformamide as a base, *Sbornik Nauch. Trud., Termodin. Rast. neelect., Ivanovo, Inst. nevod. rast., , Akad.*
- Philips, J. L., 2005, A topical review of magnetic fluid hyperthermia, <http://bama.ua.edu/~joshua/archive/aug05/Jennifer%20Phillips.pdf>
- Puzei, I.M., Myalikhgulyev, G., and Dzhepbarov, E., 1981, Temperature and field dependence of magnetic anisotropy of nickel with palladium, *Sov. Phys. JETP* 54(6).
- Rinaldi, C., Latorre M., 2009, Applications of magnetic nanoparticles in medicine: magnetic fluid hyperthermia, *PRHSJ*, 28(3), 227-238.
- Rosensweig, R.E., 2002, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 370-374.
- Sharifi, I, Shokrollahi, H., Amiri, S, 2012, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324, 903-915.
- Skumiel, A., 2006, Suitability of water based magnetic fluid with CoFe_2O_4 particles in hyperthermia, *Journal of Magnetism and Materials*, 307, 85-90.
- Son, U. S., Jang Y., Park J., Bin Na H., Park M. H., Yun J. H., Lee J. and Hyeon T., 2004, Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 16, 5026-2027.
- Steeves, R. A., 1992, Hyperthermia in cancer therapy: where are we today and where are we going?, *Bull. N. Y. Acad Med.*, 68(2), 341-50.
- Stoner, E. C., and Wohlfarth, E. P., 1948, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 240, 599-642.
- Suto, M., Hirota, Y., Mamiya, H., Fujita, H., Kasuya, R., Tohji, K., Jeyadevan, B., 2009, Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia, *Journal of magnetism of magnetic materials*, 321, 1493-1496.

- Teranishi T. and Miyake M., 1999, Novel synthesis of monodispersed Pd/Ni nanoparticles, *Chem. Mater.*, 11, 3414-3416.
- Tomiska, J., Jiang Q., and Lück, R., 1993, "Heat Capacities of the Nickel-Palladium System" *Z. Metallkd.* 84 11, 755.
- Van Wieringen N., Van Dijk J. D., Van Veldhuizen & Nieuwenhuys G. J., 1997. The effect of catheters and coatings on the performance of palladium nickel thermoseeds: evaluation and design of implantation techniques, *International Journal of Hyperthermia*, 13, 187-204.
- Viswanatha, R., and Sarma,D.D., Growth of nanocrystals in solution, 140-142.
- Wu, Y., Wang D., Zhao P., Niu Z., Peng Q. And Li Y., 2011, Monodispersed Pd-Ni nanoparticles: composition control and catalytic properties in the Miyaura-Suzuki reaction, [dx.doi.org/10.1021/ic102263b](https://doi.org/10.1021/ic102263b), *Inorg. Chem.*, 50,2046-2048.
- Yu, W., and Xie, H., 2011, A Review on Nanofluids:Prepation, Stability Mechanisms and Applications, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*, vol.2012, Article ID 435873, 17 pages,[doi:10.1155/2012/435873](https://doi.org/10.1155/2012/435873).
- Zhu, J., Kan,C., Wan, J., Han, M., Wang, G., 2011, High-yield synthesis of uniform Ag nanowires with high aspect rations by introducing the long-chain PVP in an improved polyol process, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanomaterials*, vol.2012, Article ID 982547, 7 pages, [doi:10.1155/2012/982547](https://doi.org/10.1155/2012/982547).

EKLER

EK-1

SAR Hesabında Kullanılan Öz Isı Değerleri

NiPd

Öz ısı:

$$\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70} \quad 28,301 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 307 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ @ 25C}$$

$$\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50} \quad 27,895 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 338 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ @ 25C}$$

(Tomiska et al., 1993).

Etanol

Öz ısı:

$$112,4 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 2439,9 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ @ 20C}$$

(Petrov et al., 1989).

PVP (polyvinylpyrrolidone)

Öz ısı:

$$257 \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 7,3 \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \text{ @ 25C}$$

(Perron et al., 1987).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Senem ÇİTOĞLU

Doğum Yeri : Artvin

Doğum Yılı : 1986

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise 2000-2004 : Samsun Anadolu Lisesi

Lisans 2005-2010 : Gazi Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü.

Yabancı Dil: İngilizce

İletişim : senemcitoglu@hacettepe.edu.tr