

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NiFe₂O₄ MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN
ELDESİ ve ÖZELLİKLERİ

MURAT GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA
Ağustos – 2007

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “NiFe₂O₄ Manyetik Nanoparçacıkların Eldesi ve Özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

.....
Murat Güneş

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NiFe₂O₄ MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN ELDESİ ve ÖZELLİKLERİ

Murat Güneş

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

73 + xvi

2007

Danışman: Prof. Dr. Selçuk Atalay

Son birkaç yıldır manyetik materyallerde temel manyetik özelliklerin incelenmesine olanak sağladığı ve yeni uygulama alanları bulduğu için nano boyuttaki materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu oldukça çok ilgi çekmektedir. Genel formu MFe₂O₄ (M=+2 değerlikli metal iyonu) şeklinde olan nanokristal spinel ferritler oldukça ilginç manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik uygulamalar açısından büyük öneme sahiptir.

Genel olarak ferrit adıyla isimlendirilen bu manyetik materyaller için bir çok hazırlama metodu geliştirilmiştir. Bunlardan hydrothermal yöntem, farklı materyallerin yanı sıra özellikle manyetik nanokristallerin üretiminde ve özelliklerinin geliştirilmesinde en başarılı yöntemlerin başında gelir. Bu nedenle bu çalışmada NiFe₂O₄ nanoparçacıkların sentezinde bu yöntem kullanılmıştır. Böylece yüksek saflıkta ve homojenlikte nanoparçacıklar elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında üretilen NiFe₂O₄ nanoparçacıkları 1073K, 1173K, 1273K, 1373K ve 1473K 'lık sıcaklıklarda 3 saat boyunca ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem

sonrasında yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Yapısal özellikleri IR, XRD, FESEM, EDX, DTA, TGA ve DSC analizleri ile incelenmiştir. Manyetik özelliklerinin belirlenmesi için VSM(Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılmıştır. NiFe_2O_4 nanoparçacıkları parçacık boyutu 10-11 nm aralığında homojen bir şekilde sentezlenmiştir. Yapısal incelemeler nanoparçacıkların safsızlık içermediğini açıkça göstermiştir. Isıl işlemten sonra nanoparçacıkların boyutu yaklaşık 85 nm 'ye kadar çıkmıştır. Doyum manyetizasyonu ve grain büyüklüğünün artan ısıl işlem sıcaklığı ile arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan koersivite değerlerinin artan ısıl işlem sıcaklığıyla azaldığı gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının manyetik özellikler üzerindeki etkisi, katyon dağılımı ve lattice parametreleri temel alınarak tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER : Ferrit, Ferrimanyetizma, Hydrothermal Yöntem, Nanoparçacık, Soft Manyetik Materyal

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARING NiFe_2O_4 MAGNETIC NANOPARTICLES AND THEIR PROPERTIES

Murat Güneş

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Physics

73 + xvi

2007

Supervisor: Prof. Dr. Selçuk Atalay

Over the past several years, the preparation and characterization of nanoscale magnetic materials have attracted much attention as the materials in this size range would allow investigating the fundamental aspects of magnetic-ordering phenomena in magnetic materials with reduced dimensions and could also lead to new potential applications. Nanocrystalline spinel ferrites with the general formula MFe_2O_4 (M=Divalent metal ion) are very important magnetic materials because of their interesting magnetic and electrical properties.

Various preparing methods are developed for this kind of materials named ferrite. Hydrothermal method is one of the most successful one for preparing of various materials and especially in preparing of magnetic nanocrystalline and developing their properties. Therefore in this study hydrothermal method was used to produce nanoparticles.

In this study, the produced NiFe_2O_4 nanoparticles were annealed at 1073K,

1173K, 1273K, 1373K and 1473K for 3 hours. For structural properties IR, XRD, FESEM, EDX, DTA, TGA and DSC analysis were performed and for the magnetic properties VSM(Vibrating Sample Magnetometer) system was used. The NiFe_2O_4 nanoparticles was synthesized homogeneously and it was found that the size of particles is about 10-11 nm. The structural investigations clearly indicated that produces nanoparticles has no impurities. After annealing, the size of nanoparticles was increased up to about 85 nm. It was observed that the saturation magnetization and grain size increase with increasing annealing temperature. On the other hand the coercivity values decreases with increasing annealing temperature. The effects of annealing temperature on the magnetic properties were discussed on the basis of the cation distribution variation and lattice parameters.

ANAHTAR KELİMELEER: Ferrites, Ferrimagnetism, Hydrothermal Process,
Nanoparticles, Soft Magnetic Materials

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın öncesinde ve sonrasında ki her aşamada, akademik hayata ve bilim dünyasına katılmamda göstermiş olduğu özen, çaba ve sabrından ötürü, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgmeden destek olan ve yönlendiren tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY 'a;

Gösterdiği ilgi ve destekleri için Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Funda ATALAY 'a;

Tüm çalışmalarında gösterdiği yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin GENCER' e;

Fizik bölümüne katıldığım süre zarfında; gösterdikleri ilgilerinden dolayı Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI, Doç. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL ve Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünün Değerli Öğretim Üyeleri 'ne;

Numunelerimin hazırlanmasında gösterdikleri yol ve yardımlarından dolayı Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN' e, deneysel çalışmalarındaki yardımları ve arkadaşlığı için Sema VURAL' a;

Üniversitede çalışmaya başladığım tarihten bu yana, çalışmalarında ve özel yaşantımda, maddi ve manevi desteklerini içtenlikle ve samimiyetle sunan değerli hocalarım, ağabeylerim; Arş. Grv. V. Serkan KOLAT ve Arş. Grv. Nevzat BAYRI 'ye;

Laboratuar çalışmalarında her fırsatta bilgisi ve becerisiyle desteklerini esirgemeyen, ayrıca samimiyeti ve içtenliği için Uzm. Kadir TOY 'a

Her fırsatta Ankara' da beni içtenlikle ve dostlukla karşılayan değerli arkadaşım Arş. Grv. M. Emin KORKMAZ 'a ve Alp G. Özen 'e;

Akademik çalışma konusunda daha lisans öğrenimimden beni yönlendiren Sayın Öğr. Grv. Hasan GÜNEŞ 'e;

FESEM ve EDX ölçümleri için İ.T.Ü. Arş. Grv. Sayın Behiye YÜKSEL 'e;

XRD ölçümleri için Harran Üniv. Arş. Grv. Abdullah GÖKTAŞ ve Öğrt. Grv. Ferhat ASLAN 'a;

Yılların dostluğunu paylaştığım Uzm. Onur ÖZGÜL 'e, her fırsatta bana azim ve güç veren M. UĞUR, B.ÇEVİK, Burak ve Mahmut YILDIRIM, Derviş SÖNMEZ ve tüm arkadaşlarıma;

Ve hayatımın her döneminde benden desteklerini esirgemeyen, sabırla bekleyen çok sevgili kardeşlerim Dilek, Nihat, Onur ve Aile Büyüklerime

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Özet	i
Abstract	iii
Teşekkür	v
İçindekiler	vi
Simgeler ve Kısaltmalar	viii
Şekiller Dizini	x
Çizelgeler Dizini	xvi

1. GİRİŞ

1. Tezin Amacı	1
1.1. Literatür	1
1.2. Temel Manyetik Parametreler.....	3
1.3. Manyetizasyon (M)	3
1.3.1. Manyetizasyon (M)	3
1.3.2. Manyetik Alınganlık (Susceptibility)	3
1.3.3. Manyetizasyon Eğrileri.....	4
1.3.4. Doyum Manyetizasyonu (M_s)	5
1.3.5. Artık(Remenant) Manyetizasyon (M_r)	5
1.3.6. Koersif (Coercive) Alan Yada Koersivite(H_c)	5
1.3.7. Anizotropi Enerjisi (U_k)	6

2. FERRİTLER

2.1. Giriş.....	7
2.2. Spinel Ferit Manyetik Nano Parçacıklar.....	7
2.3. Spinel Ferit Yapılar ve Kristal Geometrilere.....	7
2.3.1. Kübik Ferritlerin Kristal Yapıları.....	8
2.4. AB_2O_4 Bir Ferit Yapının Birim Hücresindeki Metal İyonlarının Düzenlenimi.....	12
2.5. Karakteristik Manyetik Özellikler.....	13

2.5.1. Ferromanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri.....	13
2.5.2. Antiferromanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri.....	13
2.5.3. Ferrimanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri.....	14
2.6. Ferrimanyetizma	
2.6.1. Spinel Ferrit Manyetik Nano Parçacıkların Manyetik Özellikleri.....	14
2.7. Fe_3O_4 ' ün Ferrimanyetik Yapısı.....	15
2.8. NiFe_2O_4 'ün Manyetik Özelliği.....	17
3. DENEYSEL METODLAR	
3.1. Giriş	18
3.2. Hydrothermal Yöntem Kullanarak NiFe_2O_4 Spinel Ferritinin Üretimi.....	19
3.3. Peletleme ve Isıl İşlemler.....	22
3.4. X-Işınlari Kırınım Ölçümleri.....	23
3.5. SEM, FESEM ve EDX Ölçümleri.....	24
3.6. Manyetik Ölçümler.....	25
3.7. Infrared (IR) Soğurma Ölçümleri.....	28
3.8. DTA-TGA-DSC Ölçümleri.....	29
3.8.1. DTA (Diferansiyel Termal Analiz).....	29
3.8.2. TGA (Termogravimetrik Analiz).....	30
3.8.3. DCS (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre).....	31
4. YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLER	
4.1. Yapısal Özellikler.....	32
4.1.1. DTA-TGA-DSC Ölçüm sonuçları ve Tartışılması.....	32
4.1.2. IR Ölçümleri ve Tartışılması.....	34
4.1.3. X-Işınlari Kırınım Ölçümleri ve Tartışılması.....	36
4.1.4. SEM, FESEM ve EDX Resimleri.....	40
4.2. Manyetik Özellikler	
4.2.1 Manyetik Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması.....	53
5. SONUÇ ve YORUM.....	65
6. KAYNAKLAR.....	68
7. ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

H	Uygulanan dış manyetik alan
M	Manyetizasyon
M _s	Doyum manyetizasyonu
μ	Manyetik moment
μ ₀	Manyetik geçirgenlik
χ ₀	İlk alınganlık
χ	Manyetik alınganlık
U _k	Anizotropi alanı veya enerjisi
H _c	Koersivite(Coerciviti)
M _r	Artık(remenant) manyetizasyon
H _r	Artık(remenant) alan
H _k	Anizotropi alanı
T	Sıcaklık
C	Isı sığası
V	Volt
T _c	Curie sıcaklığı
δ	Tersleme parametresi
μ _B	Bohr manyetonu
ml	Mili litre
ΔH	
K	Kelvin
mcal	Mili kalori
s	Saniye
AFM	Antiferromanyetik
FM	Ferromanyetik
PM	Paramanyetik
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi
IR	İnfrared
SEM	Scanning Electron Microscopy

FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
EDX	Enerji Dispersif Analiz Spektrometresi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
VSM	Titreşen numune manyetometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Soft bir materyalin her iki yönde alınan manyetizsyon, M-H eğrisi.....	4
Şekil 1.2.	Soft bir materyalin tek yönde alınan manyetizsyon, M-H eğrisi....	5
Şekil 2.1.	Kübik bir ferritin genel kristal yapısı[1,2].....	10
Şekil 2.2.	Kübik spinel bir yapının örnek birim hücresinin şematik gösterimi[48].....	10
Şekil 2.3.	(a): Normal spinel yapı ve yapılara göre katyon dağılımlarını[48], (b): Ters spinel yapı ve yapılara göre katyon dağılımlarını göstermektedir[48].....	11
Şekil 2.4.	Kübik yapıdaki tetrahedral yapıyı oluşturan katyonların dağılımı.	13
Şekil 2.5.	Ferrimanyetik bir materyalin yapısındaki katyonların manyetik spin yönelimleri[6] .	14
Şekil 2.6.	Oksijen iyonunun elektron konfigürasyonu.....	15
Şekil 2.7.	Demir iyonlarının elektron konfigürasyonu.....	15
Şekil 2.8.	Fe ₃ O ₄ ferritin de oktahedral ve tetrahedral yapılardaki iyon dağılımları.	16
Şekil 3.1.a.	Hydrothermal yöntem kullanılarak nano NiFe ₂ O ₄ sentezlenmesinde çözelti hazırlama ve ısıtma işlem basamakları.....	21
Şekil 3.1.b.	Hydrothermal yöntem kullanılarak nano NiFe ₂ O ₄ sentezlenmesinde yıkama, filtreleme ve kurutma basamakları.....	21

Şekil 3.2.	Nano boyutlu spinel ferritler numunelerin ısıtılması için kullanılan tüp fırın sisteminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.3.	(a) Numune hazırlama için kullanılan peletleme sistemi,(b) maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi.....	23
Şekil 3.4.	VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sisteminin fotoğrafı.....	26
Şekil 3.5.	VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sisteminin şematik gösterimi.	27
Şekil 4.1.	NiFe ₂ O ₄ toz numunesinin DSC eğrisi.....	33
Şekil 4.2.	NiFe ₂ O ₄ toz numunesinin TGA ve DTA eğrileri.....	33
Şekil 4.3.	Toz(413K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K 'lik sıcaklıklarda ısıtılması uygulanmış NiFe ₂ O ₄ örneklerinin 400-1000 cm ⁻¹ arası IR eğrileri.	35
Şekil 4.4.	Toz(413K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K' lik sıcaklıklarda ısıtılması uygulanmış NiFe ₂ O ₄ örneklerinin 400-4000 cm ⁻¹ arası IR eğrileri.	35
Şekil 4.5.	Isıtılması uygulanmış NiFe ₂ O ₄ numunelerinin ısıtılması sıcaklığına bağlı olarak; Fe-O bağ uzunluğu ve lattice parametreleri.....	36
Şekil 4.6.	Toz(413 K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K 'lik sıcaklıklarda ısıtılması uygulanmış NiFe ₂ O ₄ örneğinin X-Işınlari spektrumları.	37

Şekil 4.7.	Toz numune (413K) ve 1073K, 1173K, 1273K, 1373K, 1473K 'lık sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin grain büyüklüklerinin ısıtıl işlem sıcaklığına bağılı olarak değışimi.	38
Şekil 4.8.	Isıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin lattice parametrelerinin sıcaklığı bağılı değışim eğırisi.	39
Şekil 4.9.	Nanokristal NiFe_2O_4 'ün, A ve B yapılarıdaki katyon yoğunluğunun I(220)/ I(222) sıcaklığı bağılı değışimini göstermektedir.	40
Şekil 4.10.a.	Toz (413K) NiFe_2O_4 numunesinin SEM resimleri.....	42
Şekil 4. 10.b.	1073 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.	43
Şekil 4.10.c.	1173 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.	44
Şekil 4.10.d.	1273 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.	45
Şekil 4.10.e.	1373 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.	46
Şekil 4.10.f.	1473 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.....	47
Şekil 4.11.	Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin FESEM resimlerinden yola çıkılarak hesaplanmış ortalama grain büyüklüklerinin ısıtıl işlem sıcaklığına bağılı olarak değışimi.....	49

Şekil 12.a.	Toz(413K) NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.	50
Şekil 12.b.	1073 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.....	50
Şekil 12.c.	1173 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.....	51
Şekil 12.d.	1273 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.....	51
Şekil 12.e.	1373 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.....	52
Şekil 12.f.	1473 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.....	52
Şekil 4.13.a.	(a) NiFe_2O_4 toz (413K) numunesinin 5K, 100K, 200K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	54
Şekil 4.13.b.	(a) 1073K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	54
Şekil 4.13.c.	(a)1173K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	55

Şekil 4.13.d.	(a) 1273K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lik ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	55
Şekil 4.13.e.	(a) 1373K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lik ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	56
Şekil 4.13.f.	(a) 1473K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lik ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	56
Şekil 4.14.a.	(a) Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin oda sıcaklığında (300K) alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	57
Şekil 4.14.b.	(a) Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin 5K alınan histeresis(M-H) eğrileri. (b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.....	58
Şekil 4.15.	Mavi renkte gösterilmiş eğride 1473K ' de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunesinin 2mT manyetik alan altında alınan M-T eğrisi yer almaktadır. Kırmızı rente gösterilen eğri ise aynı sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunesinin 5K 'de alınmış M-H eğrisinin pozitif manyetik alan bölesi verilmiştir.....	59

Şekil. 4.16.	Toz ve ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin değişik ölçüm sıcaklıkları için hesaplanan koersivite değerlerinin, M-H eğrilerinin ölçümlerinin alındığı sıcaklıklara göre değişimi.....	60
Şekil 4.17.	Değişik sıcaklıklarda ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında hesaplanan koersivite değerlerinin ısıt işlem sıcaklığına bağlı değişimi.....	61
Şekil 4.18.	Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanan koersivitelerinin grain büyüklüğünün fonksiyonu olarak gösterimi.....	62
Şekil 4.19.	Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için belirlenen manyetizasyon değerlerinin M-H eğrilerinden hesaplanan koersivite değerlerinin fonksiyonu olarak gösterimi.....	63
Şekil 4.20.	Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 7T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	64
Şekil 4.21.	Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 0.5T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Tetrahedral ve Oktahedral yapılardaki mevcut iyon sayıları, normal ve ters spinel yapılardaki katyon sayıları.....	12
Çizelge 3.1.	Nano boyutlu spinel ferrit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.....	20
Çizelge 4.1.	Toz numune ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan NiFe_2O_4 numunelerinin Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan grain büyüklükleri.....	38
Çizelge 4.2.	Isıtılma tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin lattice(a,b,c) parametreleri.....	39
Çizelge 4.3.	Toz(413K) NiFe_2O_4 numunesi ve ısıtılma işlem uygulanmış numunelerin FESEM resimlerine dayanılarak tespit edilmiş ortalama grain büyüklükleri.....	48

1. Giriş

1.1. Amaç

Bu tez çalışmasında; nano boyutlu NiFe_2O_4 spinel ferritin hydrothermal metot kullanılarak sentezlenmesi, nano boyutlu, toz halinde ve homojen bir dağılıma sahip parçacıklar elde edilmesi beklenen NiFe_2O_4 spinel ferritin yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi ile birlikte bu numunelerin peletlenerek, önceden belirlenen şartlarda ısı işlem uygulanması hedeflenmiştir. Uygulanacak ısı işlemlerin NiFe_2O_4 materyalinin yapısal ve manyetik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi ve bu özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.2. Literatür

Manyetik oksitlerin tarihi (ferritler), M.Ö. demiri çeken taşların keşfi ile başladı. Küçük Asya 'nın Magnesia Bölgesinde, bu taşlardan bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle bu minarelere magnetit(Fe_3O_4) adı verilmiştir[1-4].

Bilinen manyetik materyallerin ilk türü, Fe_2O_3 (hematit) maden cevherinin oluşturduğu mıknatıs taşının bir türüdür. Bunun, milattan önce yaklaşık 800 'lü çağlarda eski Yunan medeniyetleri zamanında bulunduğu inanılır. Mıknatısların, 19.yy ' da Çinliler tarafından pusulalarda kullanıldığı da bilinmektedir[1-4]. Manyetizma ile ilgili ilk çalışma,1600 yılında basılan “De Magnete” kitabı ile W. Gilbert' e aittir. Kendi zamanında mıknatıs taşının manyetik özelliklerini tanımlamıştır[1-4]. Bu buluş, manyetizmanın uygulamalarının başlamasında ki ilk adım olmuştur. Bu tanımlamaların yapılmasından daha iki yüzyıl geçmeden çok büyük gelişmeler başladı. Bu gelişmelere Andre Marie Ampere, Wilhelm Eduard Weber, Michael Faraday, Pierre Curie ve James Cleck Maxwell 'de çalışmalarıyla büyük katkılarda bulunmuşlardır[1-4].

Manyetik seramikler veya spinel ferritler, manyetik materyallerin oluşturduğu gurubun içinde önemli bir yer edinmiştir[2,18]. Son birkaç yıldır, nano boyuttaki manyetik materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu boyutun küçülmesine bağlı olarak değişen manyetik özellikleri açısından teknolojik anlamda yeni uygulama alanları açılmasına ışık tutmaktadır[2,5-7]. Bunlardan NiFe_2O_4 gibi spinel ferritler gösterdikleri ilginç fiziksel, kimyasal davranışları ve manyetik özellikleri nedeni ile birçok kullanım alanına sahiptir. Bu tip ferritler çoğu manyetik metallere ve alaşımlara benzemezler, bunlar alternatif akım uygulamalarında ve radyo frekansı alanında düşük

eddy akımı kaybı gösterirler[1,2,8,9]. Bu yüzden, spinel ferritler kayıt başlıklarında, çeşitli transformatörlerin materyal çekirdeklerinde, indüktörlerde ve televizyon saptırıcı ünitelerinde, manyetik soğutma sistemlerinde, mikrodalga endüstrisinde, manyetik depolama ve ses bandı kayıt teknolojisi gibi çok çeşitli uygulamalara sahiptirler[1,2,5,10-12].

Nano boyuttaki manyetik yapılar kristal boyutlarının küçülmesi ile, kendilerine has ilgi çekici özellikler göstererek elektronik, opto-elektronik, manyetik depolama ve biyomedikal gibi uygulama alanlarının gelişmesinde oldukça büyük bir potansiyel oluşturmaktadır[10,11,13-26,54]. Bu uygulamalar, temel olarak nanokristal spinel ferritlerin fiziksel, yapısal ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu faydalarından dolayı, özellikleri çok iyi tanımlanmış manyetik nanoparçacıkların üretimine büyük bir gereksinim vardır[10]. Nano boyuttaki manyetik parçacıklar kendilerinin bulk yapıdaki hallerinden daha farklı özellikler gösterirler[6-8,18,22,26-34]. Büyüklük ve yüzey etkileri, nano manyetik parçacıkların manyetik özelliklerinin belirlenmesinde oldukça baskındır. Nano parçacıkların göstermiş oldukları manyetik özellikleri ile şekilleri, yüzey yapıları ve kompozisyonları arasındaki ilişki hala tam olarak açık değildir[10]. Bunun en temel nedenlerinden biri, yapısal özellikleri çok iyi bilinen manyetik nano parçacıkların mevcudiyeti ile ilgilidir [23,35]. Nano kristal NiFe_2O_4 spineli çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı oldukça çok tercih edilen bir materyaldir[5,10,16-18,22,23,32].

Nanokristal spinel ferritlerin yapısal ve manyetik özellikleri, spinel ferritlerin sentezlenme şekli ile yakından ilgilidir. Sentezlenen nano yapıların belirtilen bu özellikleri yapıdaki kusurlar, homojenlik ve saflık derecesi gibi değişkenlere bağlı olarak değişiklik göstereceğinden, seçilecek üretim metodu büyük önem taşımaktadır[39,51,52].

1.3. Temel Manyetik Parametreler

Bu bölümde, spinel ferrimanyetik materyallerin sahip oldukları manyetik özelliklerin teknolojik ve bilimsel çalışmalardaki önemlerine açıklık getirecek ve anlaşılır kılacak bazı temel manyetik parametreler verilecektir.

1.3.1. Manyetizasyon (M)

Manyetizasyon ya da manyetizasyonun büyüklüğü, birim kütledeki toplam manyetik moment olarak tanımlanır ve gram başına emu veya emu/g birimleri ile tanımlanır.

1.3.2. Manyetik Alınganlık(Susceptibility)

Manyetik sınıflandırmada bir materyalin yerini belirten parametre o materyalin manyetik alınganlığıdır. Bu nedenle manyetik alınganlık, materyallerin en önemli manyetik özelliğidir ve materyaller alınganlıklarına göre karakterize edilirler.

Çoğu materyalde materyalin manyetizasyonu ile uygulanan alan arasında bir oran vardır. Eğer uygulanan manyetik alan çok çok büyük değilse bu oran,

$$M = \chi H \quad 1.1$$

şeklinde ifade edilir. Burada χ , materyalin manyetik alınganlığı olarak tanımlanır ve boyutsuzdur.

M-H eğrileri üzerinde, χ her yerde sabit bir değere sahip değildir. Bu yüzden diferansiyel alınganlık,

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad 1.2$$

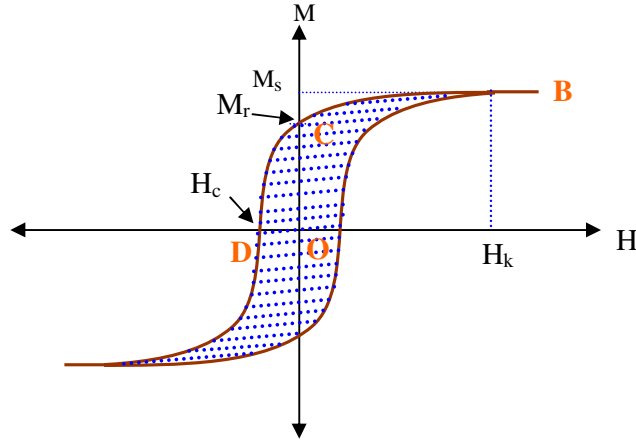
eğrinin gradyenti ile verilir. İlk alınganlık (Initial susceptibility), χ_0 , $H \approx 0$ civarındaki alınganlıktır ve

$$\chi_0 = \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0} \quad 1.3$$

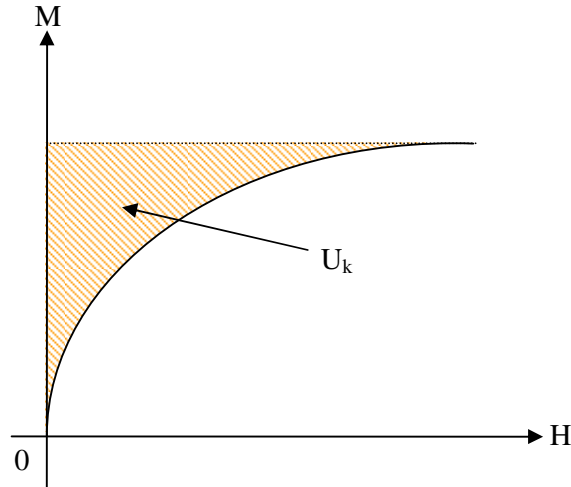
ile ifade edilir.

1.3.3. Manyetizasyon Eğrileri

Manyetik alan altında bir ferrimanyetik materyalin davranışı, onun teknolojik ve biyomedikal uygulamaları açısından büyük önem taşır. Her manyetik materyal, manyetik alan altında farklı parametrelerle ifade edilen kendine özgü davranışlar gösterir. Manyetizasyonun(M) veya manyetik indüksiyonun(B), uygulanan manyetik alana karşı çizilen grafiğine manyetizasyon eğrileri denir. Genel bir manyetizasyon eğrisi Şekil 1.1 ve Şekil 1.2 'de verilmektedir. Şekil 1.1 'de ki M-H eğrisi üzerinde, M_s doyum manyetizasyonu, M_r artık(remenant) manyetizasyonu, H_c koersiviteyi, Şekil 1.2 'de ki U_k ise anizotropi alanını göstermektedir.



Şekil 1.1. Soft bir materyalin her iki yönde alınan manyetizasyon, M-H eğrisi.



Şekil 1.2. Soft bir materyalin tek yönde alınan manyetizasyon, M-H eğrisi.

Burada H_r remenant alanı ve H_k anizotropi alanını göstermektedir. Doyumda tüm manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelirler ve alanda daha fazla artış manyetizasyon değerini değiştirmez. Manyetik alan malzemeyi doyumdan sıfıra doğru azalttığında geriye kalan manyetizasyon, remenant manyetizasyon (M_r) ve bu değere karşılık gelen alanda remenant alan olarak ifade edilir.

1.3.4. Doyum Manyetizasyonu (M_s)

Manyetik alan altındaki numunenin tüm manyetik momentlerinin uygulanan alan yönünde yönelmesine karşılık gelen manyetizasyon değeri olarak tanımlanabilir. Şekil 1.1 ve Şekil 1.2 'de H manyetik alanı altında numunenin manyetizasyonunun değişimi, doyum manyetizasyonu olarak tanımlanan değere kadar artar ve bu değer üzerinde manyetik alan artırılrsa bile manyetizasyon değişmez, sabit bir büyüklük olarak kalır.

1.3.5. Artık(Remenant) Manyetizasyon (M_r)

Herhangi bir manyetik alanın yokluğunda numunenin sahip olduğu manyetizasyon değeridir. M - H eğrileri üzerinde Şekil 1.1 'den de görüleceği üzere, numune manyetize olmuş bir durumdayken, uygulanan manyetik alan sıfıra indirildiğinde geriye kalan manyetizasyon değeridir.

1.3.6. Koersif Alan ya da Koersivite (H_c)

M - H eğrileri üzerinde, numuneyi manyetik olarak doyuma ulaşmış durumdan sıfır manyetize olmuş duruma götürmek için ters yönde uygulanan alanın büyüklüğü olarak tanımlanır ve Şekil 1.1 'de OD uzaklığıyla gösterilmiştir. Koersivite, manyetik bir materyalin soft ya da hard manyetik özellikler göstermesinin en temel ayırıcı parametresidir. Fakat tek başına koersivite kesin bir sınırlama getirememektedir.

1.3.7. Anizotropi Enerjisi (U_k)

Manyetizasyonu uygulanan alan yönünde döndürmek için birim hacim başına gerekli olan enerji olarak tanımlanır. M-H eğrileri üzerinde anizotropi enerjisi, Şekil 1.2.' de taralı alanla gösterilmiştir. Bu alan materyaldeki bölgesel anizotropilerin toplamının ortalamasını temsil etmektedir. Anizotropi enerjisi;

$$U_k = \mu_0 \int_0^{M_s} H dM \quad 1.4$$

ile verilir.

2. FERRİTLER

2.1. Giriş

Bu bölümde ferritlerin genel kristal yapıları ve manyetik özellikleri açıklanacaktır. Ferritlerin manyetik özelliklerini belirlemede en önemli faktörlerden biri ferritlerin kristal yapılarıdır. Feritlerin kristal yapılarına spinel adı verilir[1,2]. Ferritlerin sahip oldukları spinel yapı, türleri ve bu türlerin kristal yapıları ayrıntılarıyla tartışılacaktır. Feritlerin göstermiş oldukları manyetik özellik olan ferrimanyetizma, temel ferrit yapı olan Fe_3O_4 spineli üzerinde bazı hesaplamalarla tartışılacak ve ferritlerin göstermiş oldukları ferrimanyetik özelliğin sebepleri anlatılacaktır. Bununla beraber nano boyutlu NiFe_2O_4 spinelinin nano boyutta göstermiş olduğu manyetik özellik, yapısındaki katyon dağılımına göre incelenecektir.

2.2. Spinel Ferrit Manyetik Nano Parçacıklar

Ferritler göstermiş oldukları yapısal ve manyetik özelliklerden dolayı bazı alt guruplarda incelenirler. Ferritler kristal yapılarına göre iki ana guruba ayrılırlar. Bunlar; Kübik Ferritler ve Hegzagonal Feritlerdir[1,2]. Bu tanımlamalar kübik ferritlerin kübik kristal yapıya, hegzagonal ferritlerin ise hegzagonal kristal yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir. Bu kısımda spinel ferritlerin kübik kristal yapıları üzerinde durulmuş ve şekillerle pekiştirilerek açıklanmaya çalışılmıştır. Ferritler, yapılarındaki katyon dağılımlarına göre normal spinel, ters(invers) spinel ve karışık(mixed) spinel yapılar olmak üzere üç gurupta toplanırlar[1,2,61]. Karışık spinel yapı bünyesinde hem normal hem de ters spinel yapıyı barındırdığından burada tartışılmayacaktır.

2.3. Spinel Ferrit Yapılar ve Kristal Geometrileri

Nanokristal yapıda hazırlanmış olan NiFe_2O_4 spineli kübik yapıda olduğundan burada sadece spinel ferritlerin kübik kristal yapıların özellikleri üzerinde durulmuştur. NiFe_2O_4 spineli, A yapıda artı üç değerlikli (trivalent) metal iyonları ve B yapıda hem artı üç değerlikli hem de artı iki değerlikli (divalent) metal iyonlarıyla, ters spinel yapıya sahiptir[1,2,22,32,43,50,53].

2.3.1. Kübik Ferritlerin Kristal Yapıları

Ferritlerin genel gösterimi AB_2O_4 şeklindedir. Burada A tetrahedral yapıyı, B ise oktahedral yapıyı temsil etmektedir. Ferritlerin kristal yapıları $MgAl_2O_3$ spinel mineraliyle yakından ilişkili olduğundan MFe_2O_4 denklemi ile de gösterilirler[1,32,39,62,63]. Burada M, +2 değerlikli metal iyonunu temsil etmektedir. Normal veya ters durum kristal yapıdaki +2 değerlikli ve +3 değerlikli metal iyonlarının A ve B yapıları arasındaki dağılımlarına bağlıdır. Bu bağlılık δ -delta parametresiyle belirlenir. Yapının bu türündeki iyon dağılımı;

$$(D_{1-\delta}T_{\delta})^A[D_{\delta}T_{2-\delta}]^BO_4 \quad 2.1$$

denklemi ile verilir[av]. D, divalent(+2 değerlikli) metal iyonlarını T, trivalent(+3 değerlikli) metal iyonlarını göstermektedir. Burada parantez içindeki terim A yapıyı, yani tetrahedral yapıdaki metal iyonlarının türlerini ve dağılımlarını, köşeli parantezli terim ise B yapıyı, yani oktahedral yapıdaki metal iyonlarının türlerini ve dağılımlarını göstermektedir[1,2,24,63]. δ tersleme(inversiyon) parametresi olarak adlandırılır ve bu parametre yapının normal, ters veya karışık spinel yapıda olup olmadığı hakkında bilgi verir. δ , 0 ile 1 aralığında herhangi bir değer alabilir[1,2,24,63]. δ' nın bu değerleri, ürünü elde ederken kullanılan yöntem, ısıtma işlem yaparken numunenin, soğutma/ısıtma hızlarına mekanizması gibi sebeplere bağlıdır. δ' nın alacağı 0 ve 1 değerleri için yapının türünü belirleyecek olursak;

$\delta=0$ için;

$$(D_{1-0}T_0)^A[D_0T_{2-0}]^BO_4 = (D)^A[T_2]^BO_4 \quad 2.2$$

Denklem 2.2 incelenecek olursa, A yapıda sadece artı iki değerlikli metal iyonları, B yapıda ise sadece artı üç değerlikli metal iyonları yer almaktadır. Bu durum normal spinel durumudur.

$\delta=1$ için;

$$(D_{1-1}T_1)^A [D_1T_{2-1}]^B O_4 = (T)^A [DT]^B O_4 \quad 2.3$$

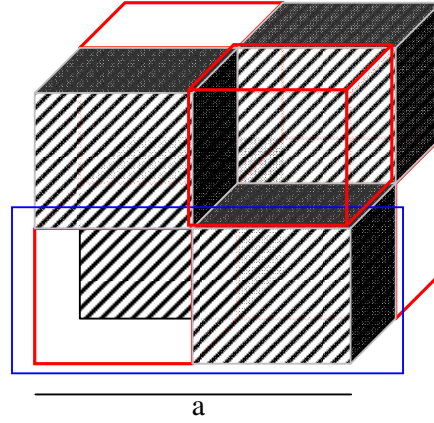
Denklem 2.3 incelenecek olursa, A yapıda sadece +3 değerlikli metal iyonları, B yapıda ise hem +2 değerlikli hem de +3 değerlikli metal iyonları yer almaktadır. Bu durum ters spinel durumudur[1,2].

Ferritlerin spinel yapıya sahip oldukları bilinir ve bazen ferrosineller olarak da adlandırılırlar. Çünkü Kristal yapı, her bir birim hücrede 8 molekül ya da toplam $8 \times 7 = 56$ iyon içerdiğinden komplekstir. Yüzey merkezli kübik düzlemde en büyük oksijen iyonları(yarıçapı yaklaşık $1.3 \text{ \AA}$) birbirine oldukça yakın olacak şekilde bir araya gelmişlerdir ve en küçük metal iyonları(yarıçapı yaklaşık 0.7 ile $0.8 \text{ \AA}$ arasında değişir) oksijenler arasındaki boşlukları doldururlar. Bu boşluklar; oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş köşelerin bir tetrahedronun merkezinde bulunmasından dolayı tetrahedral veya A-yapı olarak, oksijen iyonları tarafından çevrelenen nokta bir oktahedraldir ve bu noktanın bir oktahedronun merkezinde bulunmasından dolayı oktahedral veya B-yapı olarak adlandırılmak suretiyle iki boşluktan oluşmaktadır.

Bundan dolayı A ve B noktalarının kristalografik çevreleri şüphesiz birbirinden farklıdır. Her bir birim hücre oldukça fazla iyon içerdiğinden bütün hücrenin çizimi çok açıklayıcı olmayabilir.

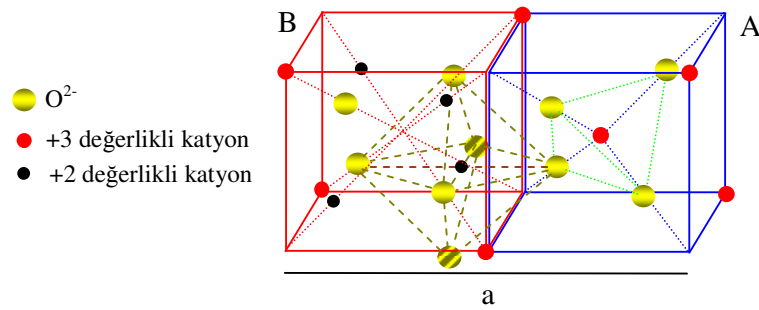
Kübik yapının birim hücresinin uzunluğu “a” olarak isimlendirilirse, 8 parçaya ayrılmış olan a geometrik ayrıtını bir birim hücre olarak düşünebiliriz. 8 'e bölünmüş küpün gölgeli çizilen 4 tanesi aynı birim hacme ve içeriğe sahiptir ve dolayısıyla gölgelenmiş diğer 4 tanesi de aynı hacim ve içeriğe sahiptir.

Tetrahedral yapının biri sağ 8 'de 1 'lik küpün içinde bulunur ve diğer tetrahedral yapılar belli oktanın köşelerindedir. 4 oktahedral nokta sol oktanda bulunur. Birisi, Şekil 2.1 'de, 6 oksijen iyonuna kesikli çizgilerle bağlanmış şekilde resmedilmiştir. Düz çizgilerle bağlanmış olarak gösterilen geri kalan oktahedral noktalar aşağı ve geri oktanlara bitişiktir. Oksijen iyonları bütün oktanlarda aynı yolla (tetrahedral olacak şekilde) düzenlenir.



Şekil 2.1. Kübik bir ferritin genel kristal yapısı[1,2].

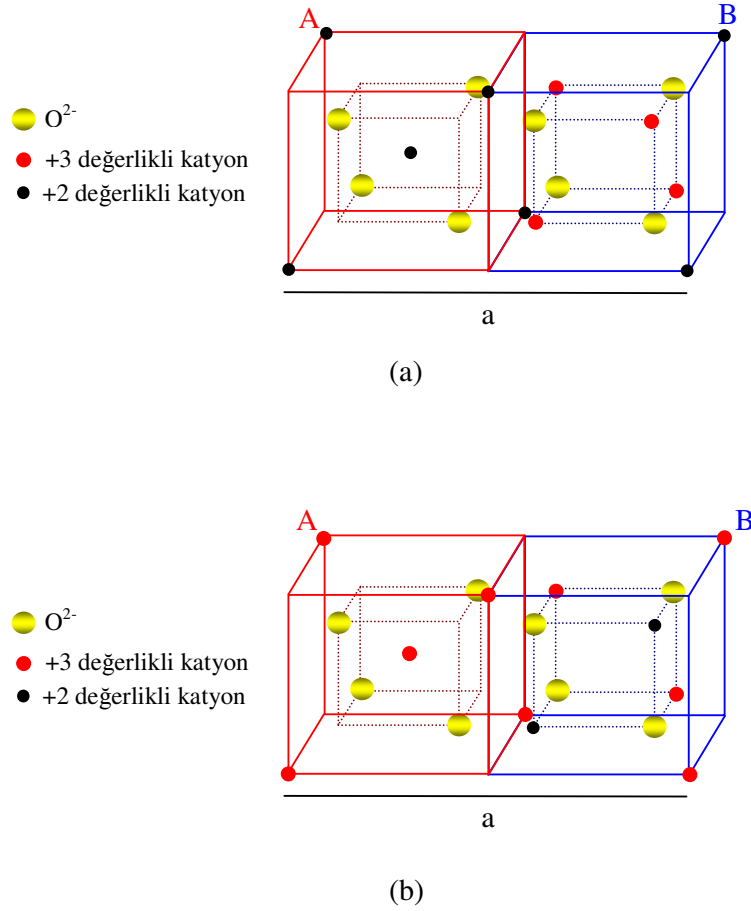
Yapıda bulunan bütün noktalar metal iyonlarınca tamamen doldurulmaz. Yalnızca A yapısının 8 'de biri ve B yapısının yarısı işgal edilmiştir. Spinel minarelerde Mg^{2+} iyonları A yapısında ve Al^{3+} iyonları ise B yapısındadır. Bazı ferritler A yapısında $M^{2+}(A^{2+})$ ve B yapısında Fe^{3+} iyonları ile tamamen bu yapıya sahiptirler ki bu yapıya sahip olan ferritlere normal spinel ferritler denir[1,2]. Ancak pek çok ferrit B yapısında divalent(+2 değerlikli iyon) iyonlar bulunan ters spinel yapıya sahiptirler ve trivalent(+3 değerlikli iyon) iyonlar A ve B yapıları arasında eşit bir şekilde bölüşülmüştür. +2 değerlikli ve +3 değerlikli iyonlar B yapılarına genellikle gelişigüzel bir şekilde yerleşirler. Demir, Nikel ve Kobalt ferritleri ters spinel yapıya sahiptirler[1,2,43,49] ve hepsi ferrimanyetiktir. Şekil 2.2, kübik spinel bir yapının örnek birim hücrelerini ifade etmektedir.



Şekil 2.2. Kübik spinel bir yapının örnek birim hücrelerinin şematik gösterimi[48].

Normal ve ters yapılar ferritlerin göstermiş oldukları önemli yapısal durumlardır. Magnon ferrit mükemmel bir şekilde olmasa da hemen hemen normal spineldir. Benzer olarak magnezyum ferrit tamamen ters değildir. Mg^{2+} iyonunun 0.9 'luk bir kesri B yapısındadır ve 0.1 'lik kesri A yapısındadır.

Normal ve ters spinel yapının kristal üzerinde ki gösterimleri Şekil 2.3.a ve Şekil 2.3.b 'de verilmiştir. δ tersleme parametresinin alacağı sıfır değeri için denklem 2.2 ye göre normal spinel durumunda, A yapısında sadece +2 değerlikli metal iyonları, B yapısında ise sadece +3 değerlikli metal iyonları yer almaktadır.



Şekil 2.3 (a): Normal spinel yapı ve yapılarına göre katyon dağılımlarını[48], (b): Ters spinel yapı ve yapılarına göre katyon dağılımlarını göstermektedir[48].

2.4. AB₂O₄ Bir Ferrit Yapının Birim Hücresindeki Metal İyonlarının Düzenlenimi

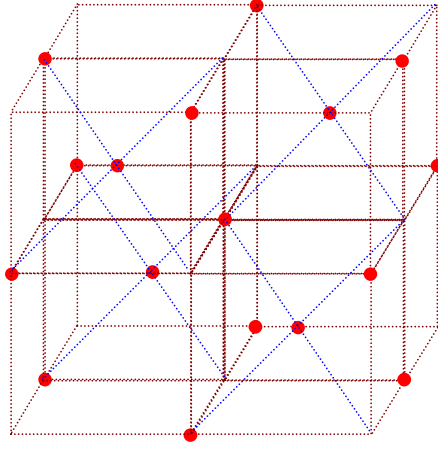
Tetrahedral ve oktahedral yapıya yerleşen metal katyonlarının sayıları farklılık göstermektedir. Buna sebep tersleme parametresidir. Aşağıdaki çizelgede normal ve ters yapıya yerleşen katyon sayıları verilmektedir.

Çizelge 2.1. Tetrahedral ve Oktahedral yapılardaki mevcut iyon sayıları, normal ve ters spinel yapılardaki katyon sayıları.

Yapı Türü	Mevcut İyon Sayısı	Atom Sayısı	Normal Spinel	Ters Spinel
Tetrahedral (A Yapı)	64	8	8 B ²⁺	8 A ³⁺
Oktahedral (B Yapı)	32	16	16 A ³⁺	8 A ³⁺ 8 B ²⁺

Oktahedral B yapıda. 4 tane +2 değerlikli metal iyonu bulunmaktadır. Bu metal iyonlarından her biri bir oktahedral yapının merkez atomunu oluşturacak ve oksijen iyonlarınca çevrelenecek şekilde yapıya yerleşir. Kübik kristal yapıda B yapıdan 4 adet bulunmaktadır. Buradan yola çıkarak bir B yapıda 4 oktahedral, dolayısıyla 4 B yapı için toplam 16 oktahedral yapı meydana gelmiş olacaktır. Çizelge 2.1 'de de bu açıkça görülmektedir.

Tetrahedral yapı (A), bir merkez atomdan oluşan ve onu çevreleyen anyonlardan oluşur. Diğer tetrahedral yapılar, kristal yapının köşelerinde yer alan katyonları merkez atom olarak alan anyonların çevrelediği yapılardır. Buradaki anyonlar üst, arka ve çaprazdaki yapıların anyonları ile bir tetrahedral yapı oluşturur. Bu tetrahedral yapılar merkezde 1 tane, her A yapının merkezinde bulunan 4 tane katyon merkezli tetrahedral yapı ve köşelerinde bulunan toplam 12 katyondan oluşur. Bu 12 katyonun kristal yapıya katkısı $12 \times (1/4) = 3$ katyon olmaktadır. Dolayısıyla tetrahedral yapı bir kristal içindeki $(3+1) \times 4 = 8$ tetrahedral yapı meydana getirir. Şekil 2.4, tetrahedral yapıdaki katyonların tüm kübik hücredeki konumlarını vermektedir.



Şekil 2.4. Kübik yapıdaki tetrahedral yapıyı oluşturan katyonların dağılımı.

2.5. Karakteristik Manyetik Özellikler

Ferrimanyetizmayı daha iyi kavrayabilmek için diğer manyetik özelliklerin tanımlanmasında fayda vardır. Bu şekilde karşılaştırma yapılmakla birlikte benzerlikler ve farklılıklar göz önünde tutularak ferrimanyetizmanın diğerlerinden neden ayrıldığını anlayabiliriz. Temel manyetik karakterizasyonlardan ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma gibi manyetik özellikler gösteren sırasıyla ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik materyallerin genel davranışları aşağıdaki gibidir.

2.5.1. Ferromanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri

Çok yüksek alınganlık göstermekle birlikte, manyetizasyon, H (manyetik alan) ile oldukça büyük bir şekilde artmaktadır. T_c , Curie sıcaklığının üzerinde ise paramanyetik özellik göstermektedir.

2.5.2. Antiferromanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri

Benzer olarak ferromanyetiklerde olduğu gibi kritik bir sıcaklığın üzerinde bir geçiş gösterirler ki bu sıcaklık T_N , Neél sıcaklığı olarak adlandırılan geçiş sıcaklığıdır.

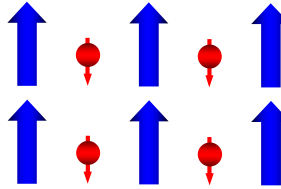
Alınganlıkları küçük, fakat sıcaklıkla ferromanyetiklerden oldukça farklı bir değişim gösterirler.

2.5.3. Ferrimanyetik Materyallerin Tipik Özellikleri

Ferromanyetiklere oldukça benzer bir manyetizasyona sahiptirler. Ancak bu özellik, manyetizasyonun küçük olmasından dolayı ferromanyetiklerden ayrı tutulurlar. Yine ferromanyetikler gibi Curie sıcaklığının üzerinde paramanyetik özellik gösterirler.

2.6. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik materyaller tıpkı ferromanyetikler gibi oda sıcaklığında kendiliğinden önemli bir mıknatıslanma gösterirler. Bu yüzden endüstriyel bir öneme sahiptirler. Yine ferromanyetikler gibi kendi kendilerine doymuş bölgelere sahiptirler ve manyetik alınganlık ve histeristik özellik gibi manyetik özelliklere sahiptirler. Şekil 2.5 'de ferrimanyetik bir materyalin yapısındaki katyonların manyetik spin yönelimleri gösterilmektedir.



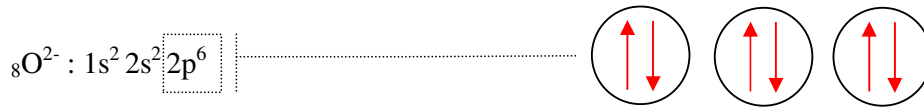
Şekil 2.5. Ferrimanyetik bir materyalin yapısındaki katyonların manyetik spin yönelimleri[6].

2.6.1. Spinel Ferrit Manyetik Nano Parçacıkların Manyetik Özellikleri

Bu kısımda en temel ferrimanyetik Fe_3O_4 ve NiFe_2O_4 maddelerin manyetik özellikleri bazı hesaplamalarla tartışılacaktır.

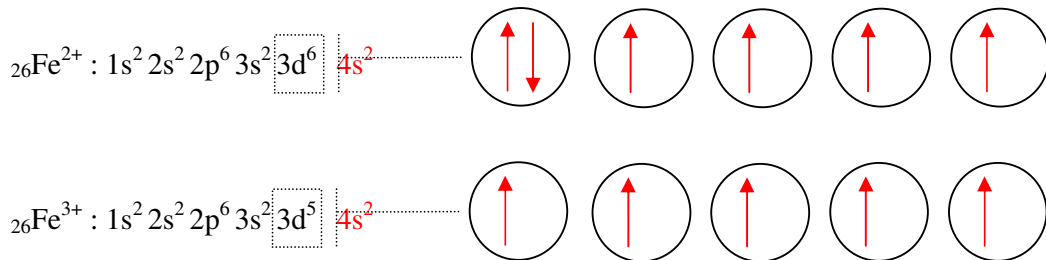
2.7. Fe₃O₄' ün Ferrimanyetik Yapısı

Ferrimanyetiklerin bilinen en eski örneği, kimyasal düzeninde Fe²⁺ ve Fe³⁺ bulunan Fe₃O₄ ferritidir. Öncelikle Fe₃O₄ ferritinin elektron dağılımları ve atomların manyetik özelliklere olan katkılarını incelenmiştir. Buna göre; oksijen iyonunun elektron dağılımı aşağıdaki şekilde verilebilir. S, spin manyetik momentini göstermek üzere; S=0 μ_B ' dir. Dolayısıyla oksijen iyonlarından manyetizasyona bir katkı gelmemektedir.



Şekil 2.6. Oksijen iyonunun elektron konfigürasyonu.

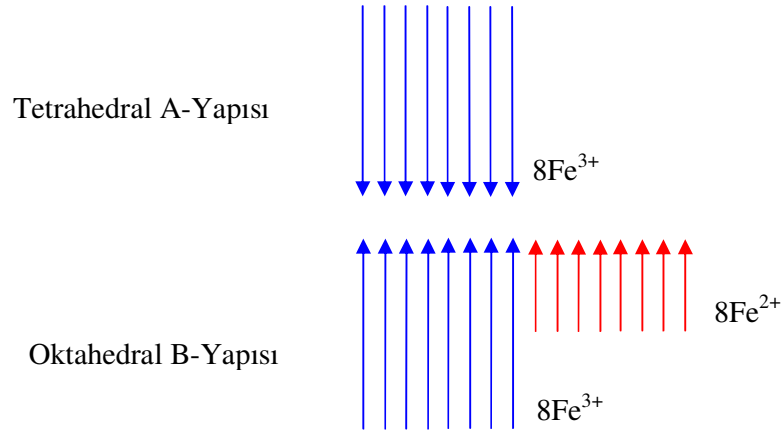
Aynı işlemleri demir atomu için yapılacak olursa; en dıştaki kabuk 3d' dir ve spinleri yukarı 5 ve spinleri aşağı 5 tane elektron içerdiği görülür. İlk 5 e⁻ maksimum momente sahip olacak şekilde spinleri yukarı olacak şekilde yerleşirler. Altıncı elektron, dışarlama ilkesi gereği spini aşağı olacak şekilde konumunu alır. 3d kabuğunda 6 elektronu olan bir iyon olan Fe²⁺ yı ele alalım. Burada S= 5-1 = 4 μ_B 'lık bir spin manyetik momentine sahip olacaktır.



Şekil 2.7. Demir iyonlarının elektron konfigürasyonu.

Fe^{3+} sıfır orbital momentli ve $5/2$ spin momentine sahip bir durumdadır. Fe^{2+} 'nın manyetik momenti S_1 ve Fe^{3+} 'nın manyetik momenti S_2 olursa, S_1 'in değeri 2 ve S_2 'nin değeri ise $5/2$ olur. Fe_3O_4 'ün manyetik momenti ise $S_1 + S_2 = 9/2$ olur.

Diğer taraftan Fe^{2+} , sıfırdan farklı bir orbital momentli ve $4/2$ spin momentine sahip bir durumdadır. Bundan dolayı Fe^{2+} iyonları $4 \mu_B$ 'lık ve Fe^{3+} iyonları $5 \mu_B$ 'lık bir momente sahiptirler. Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları ferromanyetik bir şekilde çiftlenmiş olsalardı, formül başına Bohr manyetonunun değeri $(2 \times 5) + 4 = 14$ olurdu. Alternatif olarak, eğer spinler antiferromanyetik olarak çiftlenmiş olsalardı, Bohr manyetonunun değeri $(2 \times 5) - 4 = 6$ olurdu. Oysaki gözlenen değer ~ 4.1 'dir (her birim formül için). Bu değer her iki yaklaşımda doğru olmadığını göstermektedir. Ölçülen değer Fe^{3+} iyonlarının spinlerinin paralel olacak şekilde çiftlendiğini göstermektedir.



Şekil 2.8. Fe_3O_4 ferritin de oktahedral ve tetrahedral yapılarıdaki iyon dağılımları.

Şekil 2.8 Oktahedral yapıdaki $2+$ ve $3+$ değerlikli katyonları paralel, bunlarında tetrahedral yapıdaki $3+$ değerlikli katyonlara antiparalel olduğunu göstermektedir. Buna göre net manyetik momente katkı $2+$ değerlikli katyondan gelecektir. Teorik olarak birim hücre başına net manyetik moment $4 \mu_B$ iken deneysel olarak bu değer $4.1 \mu_B$ 'dir.

2.8. NiFe₂O₄ ‘ün Manyetik Özelliği

NiFe₂O₄, 2 μ_B lik manyetik momente sahip +2 değerlikli bir tane nikel iyonu ve her birinin manyetik momenti 5 μ_B olan iki tane +3 değerlikli demir iyonu içerir. Ferromanyetiklerde olduğu gibi, manyetik momentler birbirlerine paralel olacak şekilde yönelmiş olsalardı toplam manyetik moment 2 μ_B +5 μ_B +5 μ_B = 12 μ_B olurdu. Diğer taraftan 0°C’ de ölçülen doyum manyetizasyonu $\sigma_o = 2.3 \mu_B$ ‘dir[1]. Teorik olarak ise +3 değerlikli metal iyonları antiparalel yöneldiklerinden net manyetik moment 2 μ_B +5 μ_B -5 μ_B = 2 μ_B olmaktadır[22]. Bu göze çarpan fark gösteriyor ki iyonik momentlerin biri diğerine paralel olamaz. Ters spinel NiFe₂O₄ materyali (Fe³⁺)[Ni²⁺Fe³⁺]O₄ şeklinde gösterilir. Burada parantez tetrahedral yapıyı, köşeli parantez ise oktahedral yapıyı temsil etmektedir[1,2,22,39,53].

B yapısındaki Ni²⁺ iyonları ve A ve B yapıları arasındaki bölünmüş Fe³⁺ iyonlarıyla yapı terstir[5,22,32,53]. Bununla beraber Fe³⁺ iyonlarının momentleri iptal edilir ve net moment sadece manyetik moment 2 μ_B olan nikel iyonunundur.

Bunun genelleştirecek olursak, +2 değerlikli metal iyonlarının katkılıandığı Fe₃O₄ ferritine manyetik moment yalnızca, herhangi bir +2 değerlikli metal iyonunun manyetik momentinden gelir ve doyum manyetizasyonunu, bu manyetik momentten gelen katkı sağlar.

3. DENEYSEL METODLAR

3.1. Giriş

Nano boyutta materyal sentezleme türleri, materyalin yapısal ve manyetik özelliklerini incelemeye önemli adımlardan ilkidir. Kullanılacak yöntem, sentezlenecek materyalin türüne göre de değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler arasında; sol-gel[34,55,56,58-60] yöntemi, puls laser depozisyon, high-energy ball milling[44] ve hydrothermal[12,32,57-60] yöntemidir. Genel olarak ferritler, çıkış bileşikleri olarak; metal oksit veya karbonat içeren çözeltilerin stokiometrik oranlarda karışımı ile elde edilirler[5]. Kullanılacak yöntemle birlikte çıkış bileşikleri, kompozisyon kontrolü, homojen dağılım, oksit tozlarının reaksiyona girebilmeleri gibi önemli parametreler, nano boyutlu materyalin istenilen standartlarda elde edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır[5].

Bu bölümde, tezin kapsamı içerisinde yer alan numunelerin hazırlanma yöntemlerinin kısa açıklamaları ile birlikte bu tezde yer alan hydrothermal yöntem ile nano boyutta numune hazırlama yöntemlerine ilişkin detaylar verilecektir. Devamında ise, üretilen numunelerin yapısal manyetik ve manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmış olan ölçüm sistemleri ve metotları hakkında bilgiler yer almaktadır. Elde edilen NiFe_2O_4 nanoparçacıkları peletlenerek, bilimsel uygulamaları açısından önceden belirlenmiş sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

Örneklerin, istenilen şartlar altında ve özelliklerde üretiminin sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi, yapıda yer alan başka safsızlık fazlarının, o numunelerle yapılacak manyetik ölçümler için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle malzemelerin yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-ışınları kırımının difraktometresi(XRD) kullanılacaktır. Ayrıca toz numunenin parçacık boyutu, yüzey görüntüsü, parçacık dağılımı gibi yöneme bağlı yapısal özellikleri; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla, peletlenerek ısıtılma işlemine tabi tutulan numuneler ise Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) yardımıyla incelenecektir. Elde edilen malzemedeki elementlerin yapıya homojen dağılıp dağılmadıkları ise FESEM'e bağlı EDX (Enerji Dispersif Analiz Spektrometresi) yardımıyla çalışılacaktır. Ayrıca NiFe_2O_4 numunesinin değişik formlardaki fazları arasındaki dönüşüm XRD 'nin yanı sıra DTA, TGA ve DSC sistemleri ile de tanımlanmaya çalışılacaktır. Numunelerin yapısal analizinde kullanılan bir diğer yöntem (İnfrared) soğurma ölçümleri yöntemidir.

Yapılacak IR ölçümleri yardımıyla numunelerin yapısındaki safsızlıkların belirlenmesi ile birlikte moleköl yapısının aydınlatılmasına ve titreşim bandlarının belirlenmesine çalışılacaktır.

Böylelikle üretilen her numunenin öncelikle yapısal durumu belirlenmeye çalışılacak, ardından manyetik davranışı incelenecektir. Manyetik karakterizasyon ölçümleri, malzemedeki tane boyutu göze alındığında yüksek hassasiyette 2K-300 K çalışma sıcaklık aralığına sahip, ± 7 Tesla aralığında manyetik alan uygulayabilen VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sistemi kullanılarak yapılacaktır. VSM ile elde edilecek M-H(histeresis) eğrileri manyetik histeresis döngüsü dışında malzeme karakterizasyonu açısından kaydetme uygulamaları için gerekli olan kalıcı manyetizasyon ve koersif alan değerlerini tespit etmede kullanılacaktır.

3.2. Hydrothermal Yöntem Kullanarak NiFe_2O_4 Spinel Ferritinin Üretimi

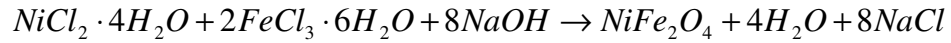
Hydrothermal yöntem, yüksek kristalize ve yüksek saflık için özellikle tercih edilmiş olup, özel bir yöntemdir[5]. Çözeltinin pH dengesi, NaOH çözeltisi kullanılarak sağlanarak çalışıldı. Bu durum hydrothermal yönteminde kimyasal materyallerin sıvı içinde moleköl bazda çözünmesinin bir sonucudur. Bu yöntem sol-gel yönteminde olduğu gibi, uzun numune hazırlama süresi ve seçilen stokiometrik oranlara ulaşmanın zorluğu gibi bazı dezavantajları içermemektedir. Hydrothermal yöntem ile üretilen NiFe_2O_4 manyetik nanoparçacıkları için, yüksek saflıkta nikel klorit(nickel chloride, NiCl_2) ve demir klorit(ferric chloride, FeCl_3) kimyasalları kullanıldı. Çözelti yapısının yoğunluğunu ve gözeneklerin boyutunu belirleyen önemli etkenler; çözeltinin mol oranı, ortamın pH sı, kullanılan alkolün derişimi, ısı işlem sıcaklığı ve süresidir. NiFe_2O_4 kompozitlerinin hazırlanmasında Fe/Ni oranının da takip edilmesi gerekmektedir. Buna bağlı olarak, başlangıçta nikel ve demir klorürün sulu çözeltisi kullanılarak NiFe_2O_4 kompoziti hydrothermal metotla hazırlandı. Tüm örnekler hydrothermal yöntemi kullanılarak elde edildi ve daha sonra incelenecek özelliğe göre toz olarak veya pelet haline getirildi.

Öncelikle 0.07 molar demir klorür, $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, 0.05 molar nikel klorür, $\text{NiCl}_2.4 \text{H}_2\text{O}$ ve sodyum hidroksit çözeltileri hazırlandı. Kullanılan materyallerle ilgili bilgiler Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Nano boyutlu spinel ferrit yapılar üretmek için kullanılmış olan çıkış bileşikleri.

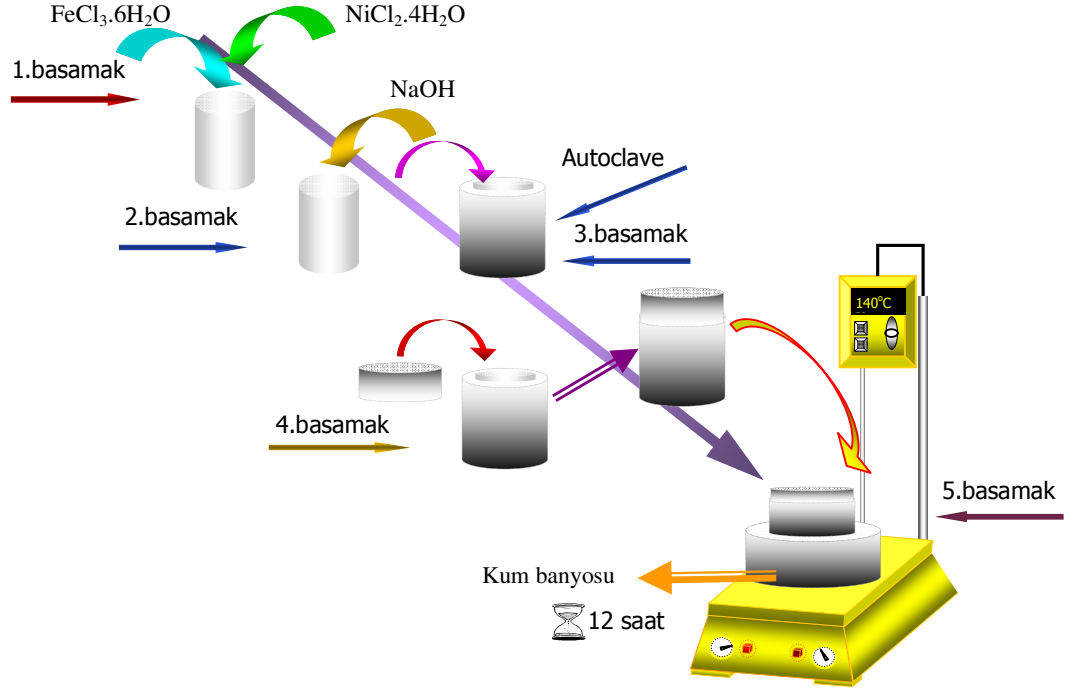
Çıkış Bileşiği	Formülü	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Sağlayıcı Firma
Demir Klorür	NiCl ₂ .4 H ₂ O	%99.999	129.62	Merck
Nikel Klorür	FeCl ₃ .6H ₂ O	%99.999	270.33	Merck

Bu çözeltilerden sırasıyla 28 ml demir klorit, 20 ml nikel klorit alınarak teflon kap içerisine teflon kap da autoclave içerisine konuldu. Autoclave, paslanmaz çelikten yapılmış olup yüksek basınca dayanıklı, safsızlık içerebilecek madde giriş ve çıkışını önleyerek saf ürün elde etmeyi sağlayan bir alettir. Hazırlanan 1 molar 'lık sodyum hidroksit(NaOH), pH 10 oluncaya kadar teflon kap içindeki çözeltiye damlatıldı. Autoclave içine mıknatıs konularak manyetik karıştırma işlemi uygulandı. Bu işlem çözeltinin homojenliğini artırmak için yapıldı. Autoclave kapağı kapatılarak kum banyosuna konuldu. Kum banyosuna konularak 413K 'de yaklaşık 12 saat ısıtılma tabi tutuldu. Kum banyosu, uygulanan ısıнын homojen şekilde yayılması içindir. Autoclave içinde meydana gelecek tepkime aşağıdaki gibidir;

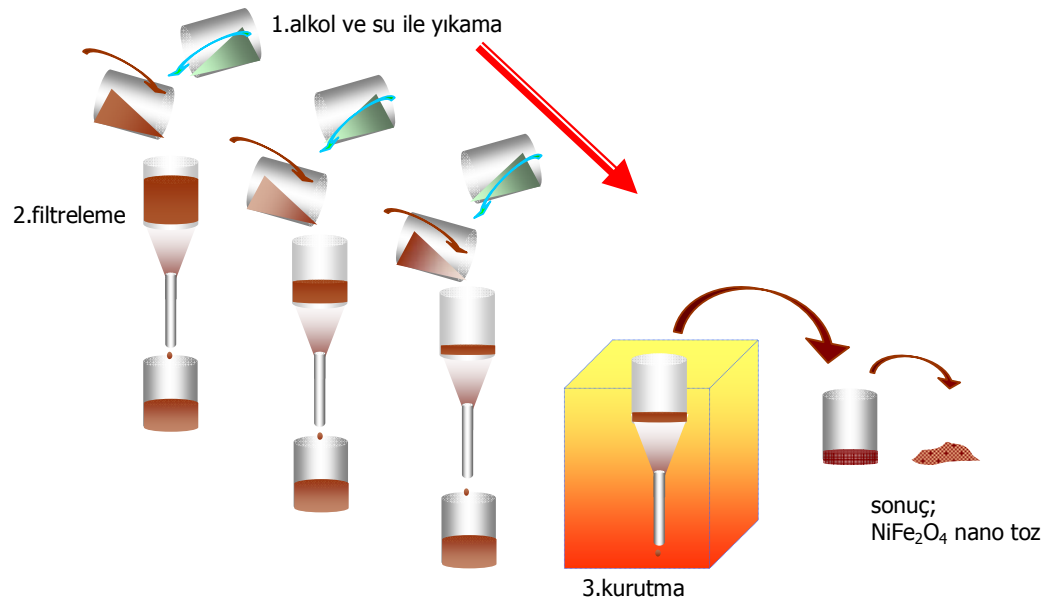


12 saatlik ısıtılmanın sonunda numune oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Soğuyan numune alınarak bir seri yıkama ve filtreleme işlemlerine tabi tutuldu. Yıkama işlemi için distile edilmiş su ve saf alkolle yıkandı. Her yıkama sonunda numuneye filtreleme işlemi uygulanarak süzülmesi ve atıklardan ayrıştırılması sağlandı. Elde edilen numune yaklaşık 333K 'de 12 saat ısıtılarak kurutulmaya bırakıldı. Bu işlemler sonunda NiFe₂O₄ spineli bulk olarak elde edildi. NiFe₂O₄ materyali, çözelti içindeyken toz şeklinde görünmekte ancak kurutma işleminden sonra bu özelliğini yitirmektedir. NiFe₂O₄ spineli manyetik bir malzeme olduğundan dolayı bu yöntemle toz numune elde etmenin mümkün olmadığı gözlemlendi. Bulk NiFe₂O₄ spineli agat havanı içerisinde öğütülerek toz haline getirildi. Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b hydrothermal yöntem

kullanılarak nano boyutlu NiFe_2O_4 spinelinin elde edilmesini şematik olarak anlatılmaktadır.



Şekil 3.1.a. Hydrothermal yöntem kullanılarak nano NiFe_2O_4 sentezlenmesinde çözelti hazırlama ve ısıtım işlem basamakları.

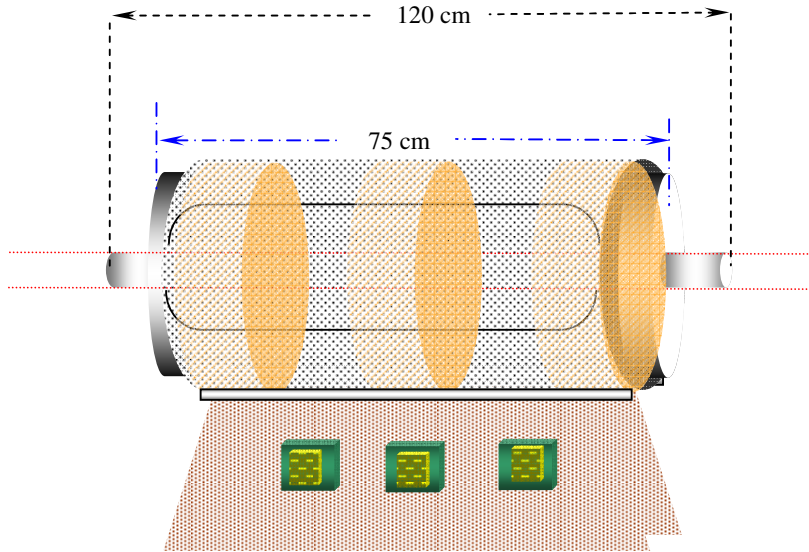


Şekil 3.1.b. Hydrothermal yöntem kullanılarak nano NiFe_2O_4 sentezlenmesinde yıkama, filtreleme ve kurutma basamakları.

3.3. Peletleme ve Isıl İşlemler

Hazırlanan tüm numuneler, Şekil 4.2 'de şematik gösterimi verilen Proterm marka tüp fırın kullanılarak ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

Isıl işlem için kullanılan tüp fırın, bir ana ve iki yan ısıtıcı olmak üzere üç ısıtıcıya ve bunları kontrol eden birimlere(zone) sahiptir. Her ısıtıcının kontrol paneli ayrı ayrı kontrol edilebilmekte ve böylelikle ısıtıcı içinde istenilen sıcaklık homojenliği kontrol edilebilmektedir. Şekil 3.2 'de nano boyutlu spinel ferritler numunelerin ısıtılma işlemi için kullanılan tüp fırın sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2. Nano boyutlu spinel ferritler numunelerin ısıtılma işlemi için kullanılan tüp fırın sisteminin şematik gösterimi.

Bulk halinde elde edilen numune agat havanı içerisinde yaklaşık 1 saat öğütülerek toz haline getirildi. Öğütülme işlemi sonrasında numuneden 0.4 gram alınarak Şekil 3.3 (a)' da resmi bulunan pelet sistemi kullanılarak, Şekil 3.3 (b) de gösterilen basınç aletinde, 5 ton basınç altında 15 dakika ve ardından 10 ton basınç altına 30 dakika tutuldu. Numunelerin, 30 dakikalık bu süreden kısa olan basınç uygulama işlemlerinde, ideal peletlere ulaşamadığı görüldü. Bu işlemler her numune için ayrı ayrı tekrarlandı. İşlemler sonunda 13 mm çapında elde edilen peletler sırasıyla 1073K,

1173K, 1273K, 1373K ve 1473K 'lık sıcaklıklarda 3' er saat ısıtma işlemi tabi tutuldu. Isıtma işlemi tabi tutulan numuneler, tekrar öğütülerek yine aynı sıcaklıklarda 1' er saat ısıtma işlemi uygulandı. Tüm numuneler için 3°C/dakika ısıtma ve soğutma hızları kullanıldı. İşlem basamaklarında görülen tekrarlar (öğütme-peletleme-ısıtma işlemi) daha iyi bir kristalleşme elde etmek amacıyla uygulanmıştır. Bu işlemler sonrasında numuneler X-ışınları ölçümü için yeterli miktarlarda alınarak yeniden öğütüldü.



Şekil 3.3. (a)Numune hazırlama için kullanılan peletleme sistemi,(b) maksimum 15 ton kapasiteli presleme sistemi.

3.4. X-Işınları Kırınım Ölçümleri

Kristal malzemelerdeki farklı kristal yapılar(fazlar) ve kristal yapının parametrelerinin tespiti için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem temelde Bragg yansımasına dayanmaktadır. Sistemde üretilip örnek üzerine gönderilen X-ışınları, örnekte kırınıma uğrayarak saçılır. Bu saçılan veya yansıyan ışınlar bir detektör tarafından algılanarak bilgisayara aktarılır ve bir yazılım yardımıyla yansıyan ışının şiddetinin 2θ değerine karşı grafiği oluşturulur. X-ışınları kırınım ölçümleri, $\lambda=1.5405$ dalga boylu $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu sistem, $2\theta = 1-170^\circ$ lik açı değerleri arasında 0.001° adımlarla sürekli veya kesikli ölçüm yapabilme kapasitesindedir.

Hydrothermal yöntemi kullanılarak üretilen nano boyutlu spinel ferrit yapıdaki tüm numunelerin X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta = 20^\circ\text{-}90^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında(2 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edildi.

3.5. SEM, FESEM ve EDX Ölçümleri

Hydrothermal yöntem kullanılarak üretilen numunelerden sadece ilk olarak elde edilen ve herhangi özel bir ısıtma işlemine tabi tutulmayan numunenin yapısal analizlerinde ve parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu, “Scanning Electron Microscopy(SEM)” kullanılmıştır. SEM, bir elektron tabancasından yüksek potansiyel altında fırlatılarak hızlandırılmış elektronların incelenen malzemeye çarptırılarak yansıması ve yansıyan elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak malzeme yüzeyinin topografik yapısı elde edilebilmektedir.

Deneyisel çalışmada üretilen bu polikristal numunenin nano yapısal durumlarının analizlerinde yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Hydrothermal yöntem kullanılarak üretilen ve ısıtma işlemine tabi tutulmuş diğer numunelerin yapısal analizlerinde ve parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinde ise kullanılan bir diğer alet “Field Emission Scanning Electron Microscopy” (FESEM)’dur. Toz numunelerin yapısal özelliklerinde SEM ölçümlerinden sonuç alınamamıştır. Numuneler manyetik olduğundan, ancak alan emisyonlu FESEM sistemi ile görüntü alınabilmektedir. FESEM, bir elektron tabancasından yüksek potansiyel altında fırlatılarak hızlandırılmış elektronların incelenen malzemeye çarptırılarak yansıması ve yansıyan elektronların tespit edilmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bu yansıyan elektronlar kullanılarak malzeme yüzeyinin topografik yapısı elde edilebilmektedir.

Deneyisel çalışmada üretilen Jeol JSM-7000 model "Field Emission Scanning Electron Microscopy" (FESEM) kullanılmıştır. Alan emisyon katodu, FESEM ‘de ki, demetlerin çapının daha fazla küçülmesini sağlamaktadır. Mümkün olduğunca yüksek elektron enerjisinde çok daha küçük çapta elektron demetleri üretmekte ve böylece numuneye zarar vermeden ve de yük birikimi olmadan yüksek çözünürlük sağlamaktadır. Örnek üzerindeki yük birikimi ihmal edilecek kadar az olduğundan 1.5 nm ‘ye kadar görüntü elde etmek mümkün. Ayrıca iletkenliği sağlamak için kaplama

yapmak çok da gerekli değildir. Manyetik özellik taşıyan materyaller elektronlarla çok kolay etkileşeceğinden FESEM, SEM ‘den çok daha etkili bir yöntemdir.

EDX sistemi ile yapısal veri analizi, FESEM sisteminin bir parçası olarak bulunan Rontech Xflash dedektörü yardımıyla elde edilmiştir. Temel olarak EDX sistemi, elektron mikroskobundan numune yüzeyine gönderilen elektronların, numunenin atomlarıyla etkileşmesi sonucu oluşan farklı dalga boylarındaki X-ışınlarının tespiti prensibine göre işlemektedir. Elektronların numune yüzeyine gönderilerek oluşturulan X-ışınları etkileştiği atomun cinsine bağlı olarak farklı dalga boyundadır ve farklı açılarda saçılmaktadır. Bu X-ışınları, dedektör tarafından yakalanarak bir yazılım(software) tarafından işlenir. Böylelikle numune yüzeyinde seçilen bölgelerin veya nokta analiziyle bir noktanın içerisindeki farklı fazlar belirlenebilir. Ayrıca yapıdaki element konsantrasyonunun dağılımı, renkli haritalama yöntemiyle ve % atomik dağılım değerleriyle belirlenebilmektedir.

3.6. Manyetik Ölçümler

Üretilen polikristal nano boyutlu spinel ferrit yapıdaki pelet numunelerin manyetik özellikleri, Cryogenic marka Q-3398 model bir Vibrating Sample Magnetometer(VSM) sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan sistem 2K-300 K sıcaklık aralığında ve ± 7 Tesla lık manyetik alan değişimi altında ölçüm yapabilme kapasitesindedir. Sistemin sıcaklık kontrolü kapalı çevrime sahip sıvı helyum ile sağlanmakta ve manyetik alan bipolar(çift kutuplu) güç kaynağı ile beslenen süperiletken selenoid tarafından üretilmektedir. Şekil 3.4’ de ise kullanılan VSM sisteminin fotoğrafı görülmektedir. Şekil 3.5’ de VSM sistemimin temel çalışma mantığı şematik olarak gösterilmiştir.



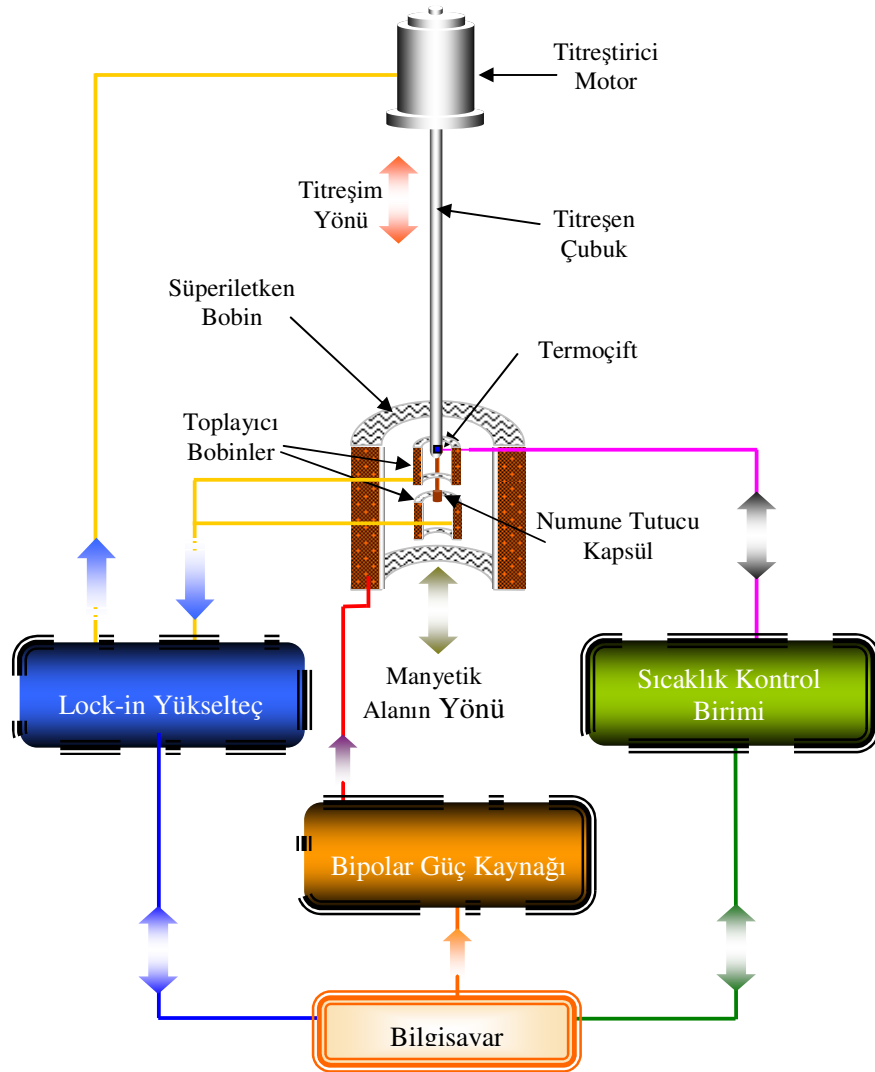
Şekil 3.4. VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sisteminin fotoğrafı.

Bir VSM sistemi temel olarak süperiletken selenoid titreşen numune ve toplayıcı(pick-up) bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan oluşmaktadır. VSM sistemi, manyetik alan altında numunenin titreştirilmesi ve böylelikle numunenin manyetik özelliklerine bağlı olarak referans bobinlerine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analizi prensibine göre çalışmaktadır. Manyetik indüksiyon ilkesine göre toplayıcı bobinlerde oluşan sinyalin(voltajın) büyüklüğü, numunenin manyetizasyonu ile ilişkilidir. Oluşan sinyalin büyüklüğü,

$$V(t) = C \times \frac{d\Phi}{dt} \quad (1)$$

eşitliğindeki akı değişiminin bir sonucudur. Toplayıcı bobinlerdeki bu sinyal çok küçük bir değerde olduğundan, sinyali gürültülerden ayırmak ve analiz etmek oldukça karmaşık süreçler içerir. Bundan dolayı çok küçük sinyali diğer sinyallerden ayırmak ve analiz edebilmek için, elektronik, fizik ve mekanik bakış açısına sahip multi-disipliner

cihazların kullanılması zorunludur. Sistemde bu karmaşık problem, lock-in yükselteç kullanılarak çözülmektedir.



Şekil 3.5. VSM (Vibrating Sample Magnetometer) sisteminin şematik gösterimi.

3.7. Infrared (IR) Soğurma Ölçümleri

Molekül yapısının aydınlatılmasında en çok spektroskopi yöntemi kullanılır. Genel olarak moleküllerin titreşim geçişleri 14000 cm^{-1} - 20 cm^{-1} dalga sayısı aralığına düşer. Uygulama bölgesi ise genel olarak 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasındaki bölge olup infrared spektroskopi ile incelenir. Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. İnfrared bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir. İnfrared bölgede yapılan ölçümlerde kullanılan düzenek, çift ışınlı infrared spektrofotometresi ve fourier transfamasyan spektrofotometresidir (FT-IR). İnfrared spektrofotometresinde ışık kaynağı genellikle kızıl kor haline ısıtılan seramik maddedir. Detektör ise ısıya duyarlı olan bir madde olup genellikle bir termometredir. Referans ışın ile örnekten geçen ışın arasındaki soğurma farkı termoelementte alternatif akıma dönüşerek kaydediciye gönderilir. Moleküllerin infrared spektrumları analiz edilerek onların simetrisi, dönme ve titreşim enerji seviyeleri ile bağ özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.

Hazırlanan numunelerin ifrared (IR) soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında ve 1 cm^{-1} ayırma gücünde $350\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilme kapasitesine sahip, bilgisayar kontrollü BOMEM MB 100 model Fourier Transform Infrared Spektrometresinde 2 cm^{-1} ayırma gücünde yapılmıştır. Tüm ölçümlerde referans olarak minimum parçacık boyutuna sahip Potasyum Bromür (KBr) kullanıldı.

Infrared ölçümü yapılacak numune öncelikle ölçüme hazır hale getirilmelidir. Üretilen numuneler, pelet formunda olduğundan küçük parçacık boyutuna ulaşana kadar, iyice öğütülmüş ve uygun miktarlarda alınan numune ile KBr (0.396 g KBr ve 0.004 g numune) homojen bir karışım oluşturacak şekilde karıştırıldı. Bu işlemten sonra KBr ın yüksek nem tucucu özelliğinden dolayı karışım yaklaşık 373 K 'lik etüv de bir süre bekletilerek, ardından karışım $5\text{ tonda } 5\text{ dakika}$ ve $10\text{ tonda } 10\text{ dakika}$ basınç altında tutularak pelet formuna getirildi. Bu hazırlık aşamasından sonra numune-KBr karışımı pelet, infrared ölçüm sistemine yerleştirilerek $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında soğurma spektrumları elde edildi.

3.8. DTA-TGA-DSC Ölçümleri

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belirli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler maddenin hal değişimleri, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları, belli sıcaklıklarda ortamdaki gazlar ile etkileşip reaksiyon vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları, bazı sıcaklıklarda maddenin boyutlarındaki değişim(genişleme, büzülme vb.), yine sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimler. Bu değişimler madde ısıtılırken farklı cihazlar tarafından ölçülür. DTA, TGA ve DSC bu ölçüm yöntemlerindendir.

3.8.1. DTA (Diferansiyel Termal Analiz)

DTA, Diferansiyel termal analiz ile, örnekte oluşan ısı alışverişi ölçülür. Örnek ile temel olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur:

- 1) Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa,
- 2) Bir faz değişimi söz konusu ise,
- 3) Madde bozuluyorsa,
- 4) Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa.

Bu gibi durumlarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. DTA sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değil, ısının absorblandığı veya verildiği her tepkimede kullanılabilir. Endotermik olaylara örnek erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon sayılabilir. Absorpsiyon

genellikle ekzotermik bir değişmedir, buna karşılık kristal faz değişimleri ve kimyasal tepkimeler ekzotermik veya endotermik olabilir.

DTA eğrileri hem nitel hemde nicel analize uygundur. Piklerin hagni sıcaklıkta gözlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılır. Pikin alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Bu nedenle örnek analizden önce yüksek sıcaklıklara ısıtılmayacaksa alümina, çok yüksek sıcaklıklara ısıtılacaksa platin kaplar kullanılır. rnek ve referans aynı miktarda tartılır ve analizlenir.

3.8.2. TGA (Termogravimetrik Analiz)

TGA, Termogravimetrik analiz ile, örneğin ağırlılığındaki değişme hızı ölçülür. Sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık - %ktle kaybı eğrisi elde edilir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişiminin nedenleri;

- 1) Su, etanol gibi uçucu bir bileşenin maddenin yapısından uzaklaşması,
- 2) Maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması,
- 3) Maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile reaksiyonu,
- 4) Maddenin yüksek sıcaklıkta bozulması,
- 5) Polimerik matrikste çözücünün ortamdaki uzaklaşması vb.

Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşur. Bunlar; terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken örneğin kütlesi de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem her hangi bir özel atmosfer(azot, argon vb.) koşulunda da yapılabilir. Cihazlar genellikle 1473 K 'e kadar ısıtma yapabilir. Termogravimetrik analiz çok uzun zamanlar aldığı ve geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı için, termogravimetrik cihazların titreşimlere karşı dirençli ve evre şartlarındaki oynamaların etkilerini en aza indirebilecek şekilde dizayn edilmelidir. Termogravimetre ile beleşiklerdeki suyun belirlenmesi, aktivasyon enerjisi ölçümü,

metallerin oksidasyonu ve maddelerin bozulma sıcaklıkları gibi özelliklerde incelenebilmektedir.

3.8.3. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)

DSC, diferansiyel taramalı kalorimetre ile kalorimetrik ölçüm yapılır. Bu yöntemde örnek ile referans maddesi sıcaklık programı uygularken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorblanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Örnek referansın ısı kapasitesi arasındaki fark taban çizgisinin yer değiştirmesi şeklinde görülecektir. DTA eğrilerini etkileyen faktörler (ısıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutları ve miktarı vb.) DSC eğrileri üzerinde çok az etki gösterirler. Böylece DSC 'de daha hassas ve daha net sonuçlar elde edilir. DCS 'de bir madde için camsı geçiş, kristalleşme, erime, oksitlenme, bozulma vb. olayların tamamını görebiliriz. Ayrıca bir maddenin saflığının belirlenmesi gibi özel analizler de rahatlıkla yapılabilir.

Bu yöntemde örnek ile referans maddesi, birbirlerinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın konulmuştur. Termoçift, bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferansiyel termogramın y eksenini mcal/s birimi ile verilir. DSC ile erime noktası ve erime enerjisi, kristalizasyon gibi ölçümler yapılabilir.

4. YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLER

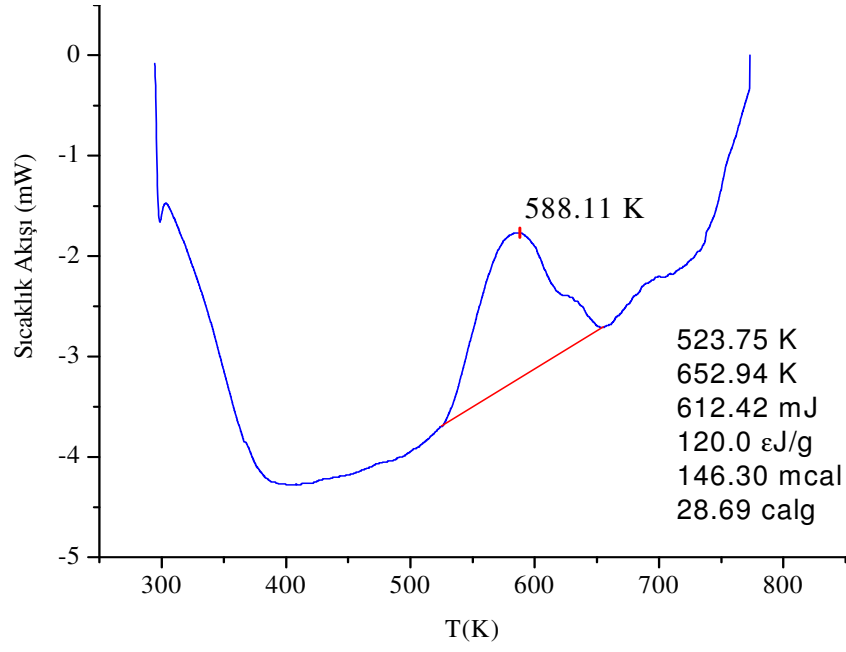
4.1. Yapısal Özellikler

Bu kısımda; ısıtıl işlem uygulanmamış toz NiFe_2O_4 numunesinin ve farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış olan NiFe_2O_4 numunelerinin yapısal analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden başta DTA, TGA ve DSC analizleri olma üzere, yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-ışınları difraktometresi, parçacık boyutu, yüzey görüntüsü, parçacık dağılımı gibi yöntemle bağlı yapısal özellikleri SEM ve FESEM analizleriyle, malzemedeki elementlerin yapıya homojen dağılıp dağılmadıkları EDX analizleri ile, NiFe_2O_4 numunesinin değişik formlardaki fazları arasındaki dönüşümler ise DTA, TGA ve DSC sistemleri ile tanımlanmaya çalışılmıştır.

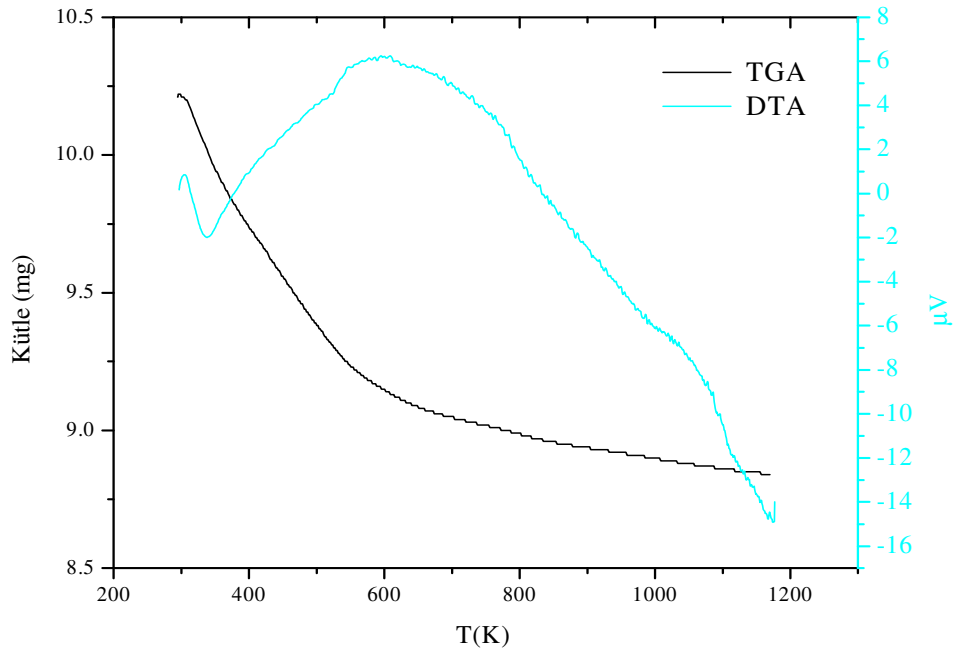
4.1.1. DTA-TGA-DSC Ölçüm sonuçları ve Tartışılması

Materyallerin diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 4.1 'de NiFe_2O_4 toz numunesinin DSC eğrisi yer almaktadır. Şekil 4.2 'de ise NiFe_2O_4 toz numunesinin TGA ve DTA eğrileri, karşılaştırılmak üzere üst üst çizilmiştir. Camsı ve erime sıcaklıkları, malzemenin kimyasal özelliğinin yanı sıra, dağılımına, yapısal özelliklerine ve hazırlama koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle, malzemenin tanımlanması için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) lerin eş zamanlarda yapılması yapının net olarak aydınlatılmasında gereklidir. Örneğin termal analizleri incelendiğinde, TGA analizlerinde %13.95 lik kütle kaybı 448-514 K sıcaklıkları arasında gözlenmektedir. 588 K' de maksimuma ulaşan geniş ekzotermik DTA piki ve aynı sıcaklıkta gözlenen DSC termogramı histeresis noktası olarak belirlenmiştir. 1073K 'e kadar gözlenen yayvan pik bu noktaya kadar yapıda termal tepkimelerin oluşmadığını göstermektedir. Bu sıcaklığın üzerinde herhangi bir sinyal alınmamaktadır. 588 K' de gözlenen endotermik pikin kütle kaybından oluşmadığı anlaşılmaktadır, bu pik yapıda meydana gelebilecek fiziksel değişimlerden kaynaklanmaktadır. Ancak erime piki olmadığı anlaşılmaktadır, örneğin karakteristik yapısı düşünüldüğünde bu geçişin histeresis olduğu netlik kazanmaktadır.



Şekil 4.1. NiFe_2O_4 toz numunesinin DSC eğrisi.



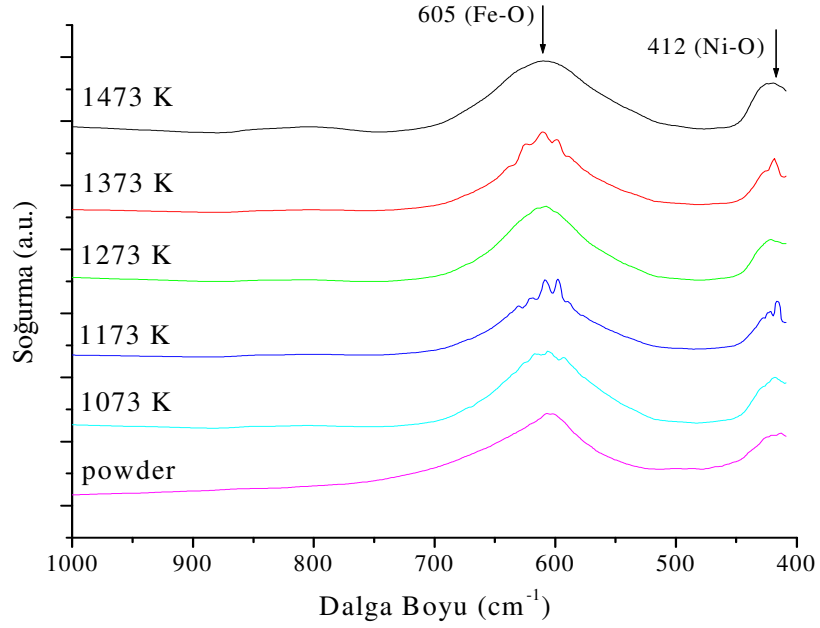
Şekil 4.2. NiFe_2O_4 toz numunesinin TGA ve DTA eğrileri.

4.1.2. IR Ölçümleri ve Tartışılması

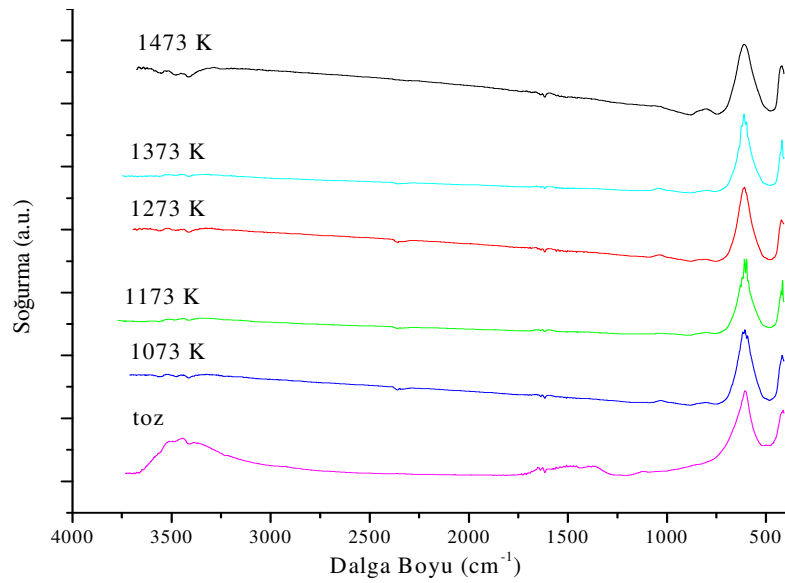
Hazırlanan numunelerin infrared (IR) soğurma ölçümleri, NiFe_2O_4 'ün elde edilme sıcaklığında bulunan toz numune(413 K) ve 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 K 'lik sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış örnekler, KBr kullanılarak hazırlanmış numunelerinde gerçekleştirilmiştir. IR soğurma ölçümlerinin, ferritlerin formları için bir kanıt niteliğinde olduğu rapor edilmiştir[35]. Numunelerin IR sonuçları Şekil 4.3 'de verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda[19,32,36,37], IR eğrilerini absorbsiyon gurupları olarak $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ve $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ şeklinde iki farklı şekilde incelemek, titreşim piklerinin daha net görülmesi ve numuneye ait fazların belirlenmesi açısından önemlidir.

Yapıdaki iki temel metal-oksijen bağları $\sim 412\text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ civarındaki titreşimlerdir. IR spektrumu ölçümlerinde genel olarak $\sim 604\text{ cm}^{-1}$ titreşimlerinin Fe_2O_4^- gurubuna ait olduğu rapor edilmiştir[16,38]. Bu değer NiFe_2O_4 toz numunesi için $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ olarak tespit edilmiş ve Şekil 4.3 'de verilmiştir. Fe_2O_4^- gurubuna ait olan bu pik ısıtıl işlem uygulanmış diğer numunelerde toz numuneye göre farklılık göstermektedir. Isıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla bu pik sola doğru kaymaktadır. Yani pikin değeri artmaktadır. Ölçümlerde; ısıtıl işlem uygulanmış numunelere ait olan $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ titreşim piki; bu numunelerin hem kristalize olmuş NiFe_2O_4 örneğine ait olduğunu, hem de tetrahedral yapıdaki Fe-O gerilmesini ifade etmektedir[10,32,39,40,41]. 409 cm^{-1} ve 412 cm^{-1} civarı titreşimler, iyi kristalleşmiş NiFe_2O_4 'ün üretildiğini belirtmektedir[16,19,38]. Genişlemiş biçimdeki $\sim 412\text{ cm}^{-1}$ titreşiminin çok güçlü bir absorbsiyon göstermesi NiFe_2O_4 fazındaki karakteristik Ni-O gerilmesi ile ifade edilmektedir[10,19,36]. Isıtıl işlem uygulanmamış NiFe_2O_4 numunesinde bu Ni-O titreşim piki $\sim 412\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Isıtıl işlem uygulanmış olan diğer numunelerde ise bu pik değeri $\sim 420\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar bir kayma göstermektedir. Pik değerlerinin bu şekilde kayma göstermesi, bağ uzunluğunun genişlemesinden ileri gelmektedir[42]. IR eğrilerinde gözlenen bağ uzunluğunun artmasına bağlı olarak piklerde meydana gelen kayma; ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Yani bu kayma, ısıtıl işlemin bir sonucudur. X-ışınları spektrumlarından hesaplanan lattice parametrelerinde meydana gelen değişim bu düşüncüyü doğrulamaktadır. Ayrıca, dedekte edilen bu piklerin, sıcaklığın artmasıyla daralması ve şiddetinin artması, NiFe_2O_4 fazı içerisinde büyük parçacıkların oluştuğunu göstermektedir[39]. Şekil 4.4 'de NiFe_2O_4 örneğine ait $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arası FT-IR

eğrilerini göstermektedir. IR ölçümleri sonucunda, kristalize olmuş NiFe_2O_4 fazından başka herhangi bir safsızlık fazı içermediği sonucuna varılmıştır.

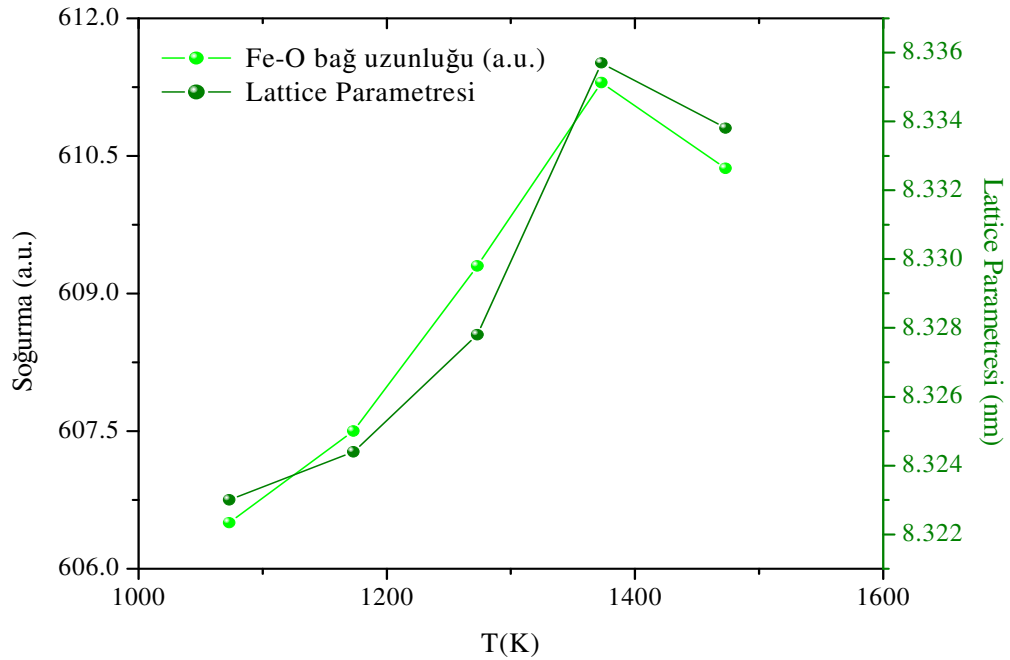


Şekil 4.3. Toz(413K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K ‘lik sıcaklıklarda ısıtılmış NiFe_2O_4 örneklerinin 400-1000 cm^{-1} arası IR eğrileri.



Şekil 4.4. Toz(413K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K’ lik sıcaklıklarda ısıtılmış NiFe_2O_4 örneklerinin 400-4000 cm^{-1} arası IR eğrileri.

NiFe_2O_4 numunesine ait toz numunenin ve ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak; Fe-O bağ uzunluğu ve lattice parametreleri Şekil 4.5 'de verilmiştir. Isıtma işlem sıcaklığının artmasına paralel olarak Fe-O bağlarında genişleme meydana gelirken ve lattice parametrelerinde de büyüme gözlenmiştir. Fe-O bağında meydana gelen genişleme, lattice parametrelerinde de genişlemeye neden olmakta, dolayısıyla bağlardaki uzamanın ve lattice parametrelerindeki büyümenin birbiriyle ilgili olduğu ve bu ilginin orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.

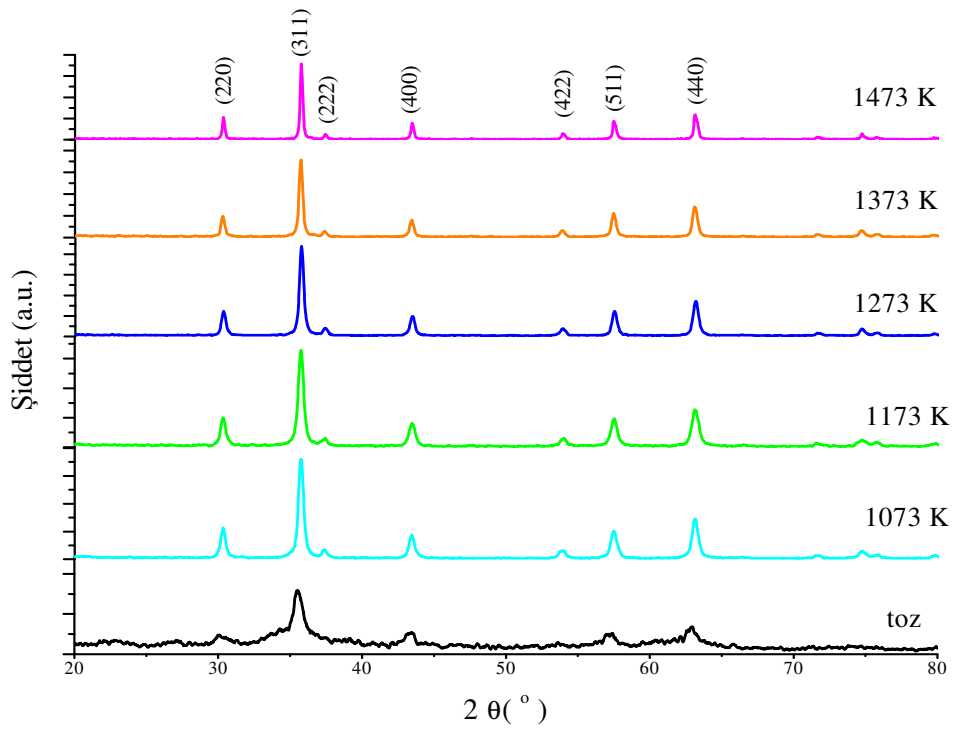


Şekil 4.5. Isıtma işlemi uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak; Fe-O bağ uzunluğu ve lattice parametreleri.

4.1.3. X-Işınları Kırınım Ölçümleri ve Tartışılması

NiFe_2O_4 toz numunesi(413K) ve 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K 'lik sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmış NiFe_2O_4 örnekleri toz haline getirilmek suretiyle, X-ışınları kırınım ölçümleri, $2\theta=20^\circ-90^\circ$ aralığında ve sabit tarama hızında (2 derece/dakika) sürekli tarama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen X-ışınları spektrumları Şekil 4.6 'de verilmiştir. Şekil 4.6 'e göre elde edilen numunelerin dedekte edilen bütün piklerden özellikle birbirine bağlı $2\theta = 35.7^\circ$, 43.4° ve 63.0°

piklerinin çok acık bir şekilde ters spinel yapıya sahip NiFe_2O_4 numunesine ait olduğu, NiFe_2O_4 standart verisi(JCPDS:10-0325) ile doğrulanmaktadır. Bu uyumun yanı sıra X-ışınları spektrumlarında NiFe_2O_4 numunesine ait piklerden başka piklere rastlanmaması numunelerin herhangi bir safsızlık içermediği belirtmektedir. Şekil 4.6 'da ısıtılma sıcaklığının artmasıyla pik şiddetlerinde keskinleşme ve daralma görülmektedir. En düşük, ilk ısıtılma sıcaklığı olan 1073K 'de bu belirtiler gözlenmeye başlanmış ve sıcaklıkların artmasıyla daha da belirgin hale gelmiştir. Piklerdeki keskinleşme ve daralmaların yapıdaki kristalleşmenin bir sonucu olduğunu[32], buradan yola çıkarak, ısıtılma sıcaklığının artmasıyla kristalleşmenin arttığını söylemek mümkündür.



Şekil 4.6. Toz(413 K), 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K ve 1473 K 'lik sıcaklıklarda ısıtılma uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin X-Işınları spektrumları.

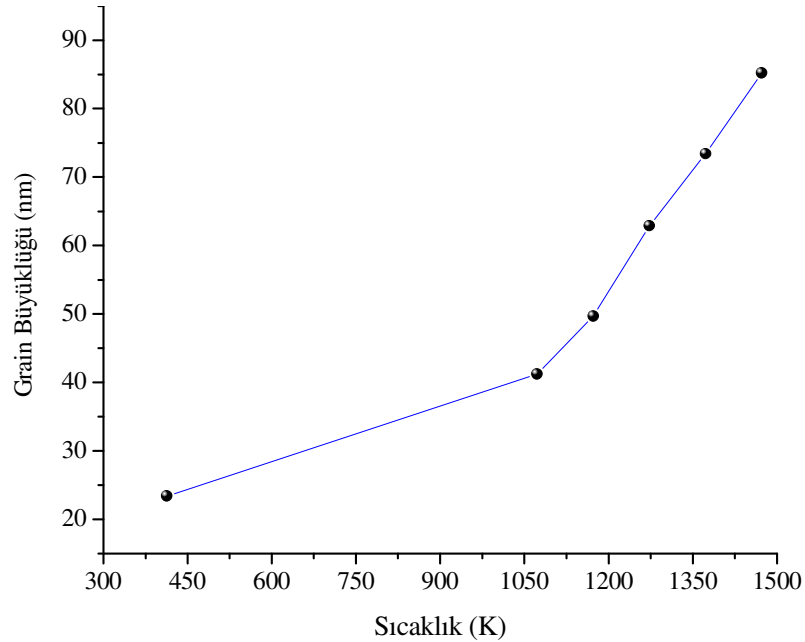
Ortalama grain büyüklüğü, toz numune ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan numuneler için, en yoğun pikin (311) genişleme etkisinden, Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır[16,43]. Scherrer eşitliği;

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.1$$

şeklinde verilmektedir. Burada D , grain büyüklüğü, λ , X-ışınının dalga boyu ($1.54 \text{ \AA}$), θ Bragg açısı ve β da yarı yükseklikteki pik genişliğini ifade etmektedir. Hesaplama sonuçlarına göre; grain büyüklüğü $\sim 23,4 \text{ nm}$ ile $\sim 85,2 \text{ nm}$ arası değişmektedir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı hesaplanan grain büyüklükleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Çizelge 4.1 ısıtılma sıcaklığının artmasının NiFe_2O_4 ters spinel ferritin grainlerinin büyümesine neden olduğunu göstermektedir. Bu hesaplamalar neticesinde hydrothermal yöntemle sentezlenen NiFe_2O_4 numunesinin nano boyutta olduğunu, ısıtılma sıcaklığının artması ile grain boyutlarının büyüdüğünü, ancak yapının halen nano boyutunu koruduğu gözlenmektedir. Şekil 4.7 'de ise grain büyüklükleri grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Toz numune ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan NiFe_2O_4 numunelerinin Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan grain büyüklükleri.

Isıl İşlem Sıcaklığı (K)	Toz(413)	1073	1173	1273	1373	1473
Grain Büyüklüğü (nm)	23,4	41,2	49,7	62,9	73,4	85,2

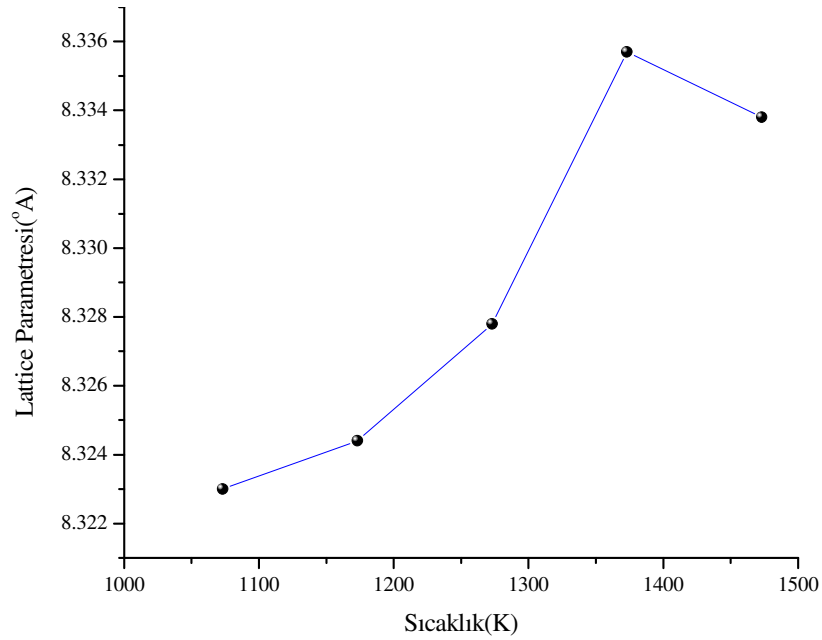


Şekil 4.7. Toz numune (413K) ve 1073K, 1173K, 1273K, 1373K, 1473K 'lik sıcaklıklarda ısıtılma uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin grain büyüklüklerinin ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Çizelge 4.2 ‘de toz NiFe_2O_4 numunesinin ve ısıtılma tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin lattice parametreleri(a,b,c) verilmiştir. NiFe_2O_4 kübik kristal yapıya sahip olduğundan a,b,c büyüklükleri birbirine eşit olmaktadır. Şekil 4.8 ‘de NiFe_2O_4 numunesinin sıcaklığa bağlı olarak çizilmiş lattice parametreleri eğrisi yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Isıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin lattice(a,b,c) parametreleri.

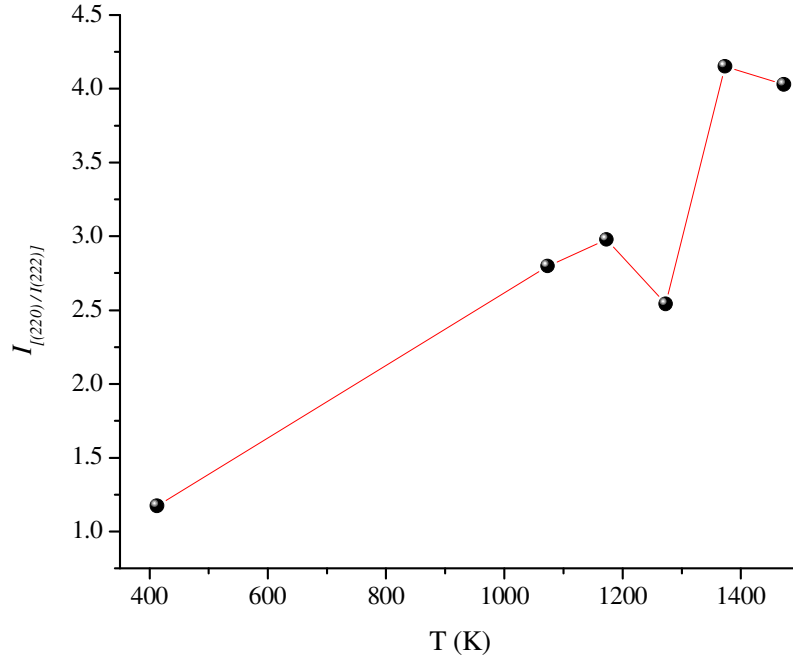
Isıl İşlem Sıcaklığı (K)	1073	1173	1273	1373	1473
LatticeParametreleri ($^{\circ}\text{A}$) (a=b=c)	8,3230	8,3244	8,3278	8,3357	8,3338



Şekil 4.8. Isıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin lattice parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi.

Spinel kristal yapıdaki ferritlerde katyon dağılımını X-Işınları spektrumları ile hesaplamak mümkündür[44]. Farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan ters spinel yapıdaki nanokristal NiFe_2O_4 'e ait X-Işınları spektrumlarından gözlenebilen (220) ve (222) yansımalarından, I(220) yansıması spinel yapıda tetrahedral(A) yapıya yerleşen katyonların yoğunluğunu, I(222) yansıması ise spinel yapıda oktahedral(B) yapıya

yerleşen katyonların yoğunluğunu vermektedir. Bu oranın değişmesi yapının ısıtılma işlem sonrasında nanokristal NiFe_2O_4 ters spineldeki katyon yoğunluğunun nasıl değiştiği belirlenebilir. Şekil 4.9, bu yoğunluk dağılımının nasıl olduğunu gösteren eğriyi içermektedir. Buna göre ısıtılma sıcaklığının fonksiyonu olarak katyonların, B yapıdan A yapıya geçtiği gözlemlenmektedir. Bu geçiş ısıtılma işlemin yapıda kusurlara neden olduğunu açıklamaktadır.

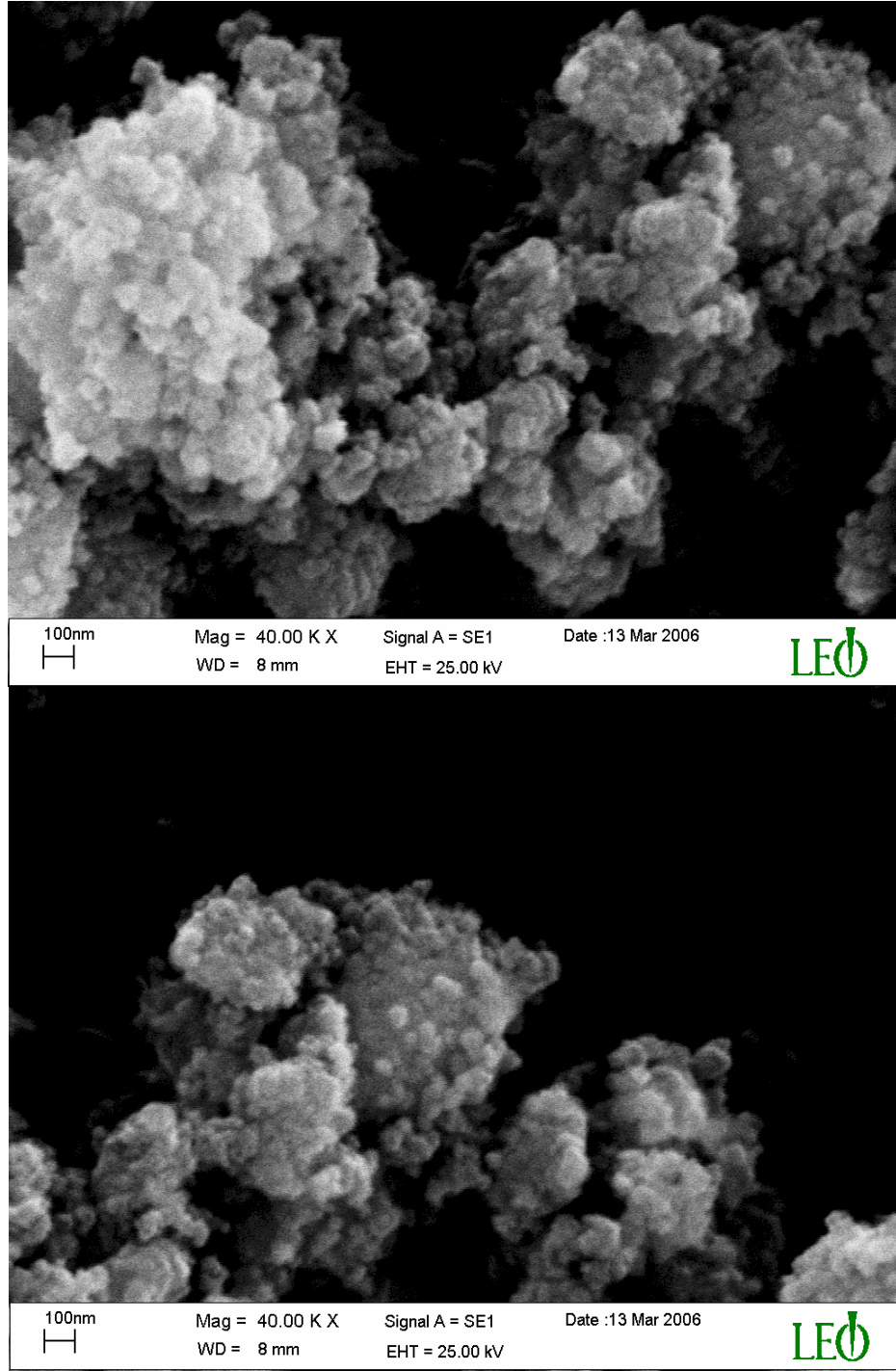


Şekil 4.9. Nanokristal NiFe_2O_4 'ün, A ve B yapılarıdaki katyon yoğunluğunun $I(220)/I(222)$ sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir.

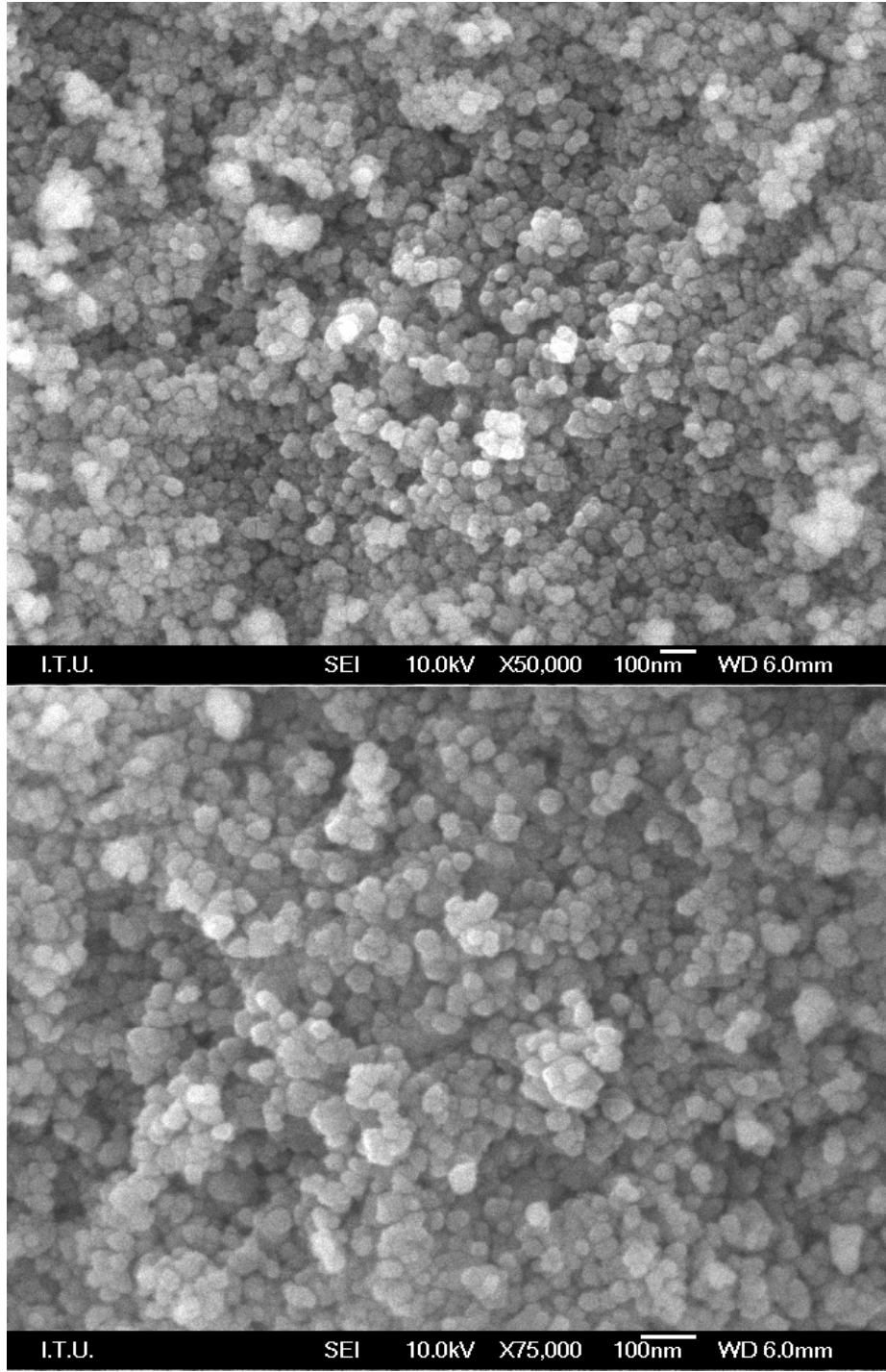
4.1.4. SEM, FESEM ve EDX Resimleri

Hydrothermal yöntem kullanılarak üretilen numunelerden sadece ilk olarak elde edilen ve herhangi özel bir ısıtılma işlemine tabi tutulmayan toz NiFe_2O_4 numunesinin yapısal analizlerinde ve parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinde, Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) kullanılmıştır. SEM kullanılarak resimler, 40.000 büyütme yapılarak elde edilmiştir. Bu numune toz halinde olduğundan grainler küresel ve bir yığın oluşturacak şekilde görünmekte ve grain büyüklükleri zorlukla saptanabilmektedir. Şekil 4.10.a bu numuneye ait resimler verilmiştir. Hydrothermal yöntem kullanılarak

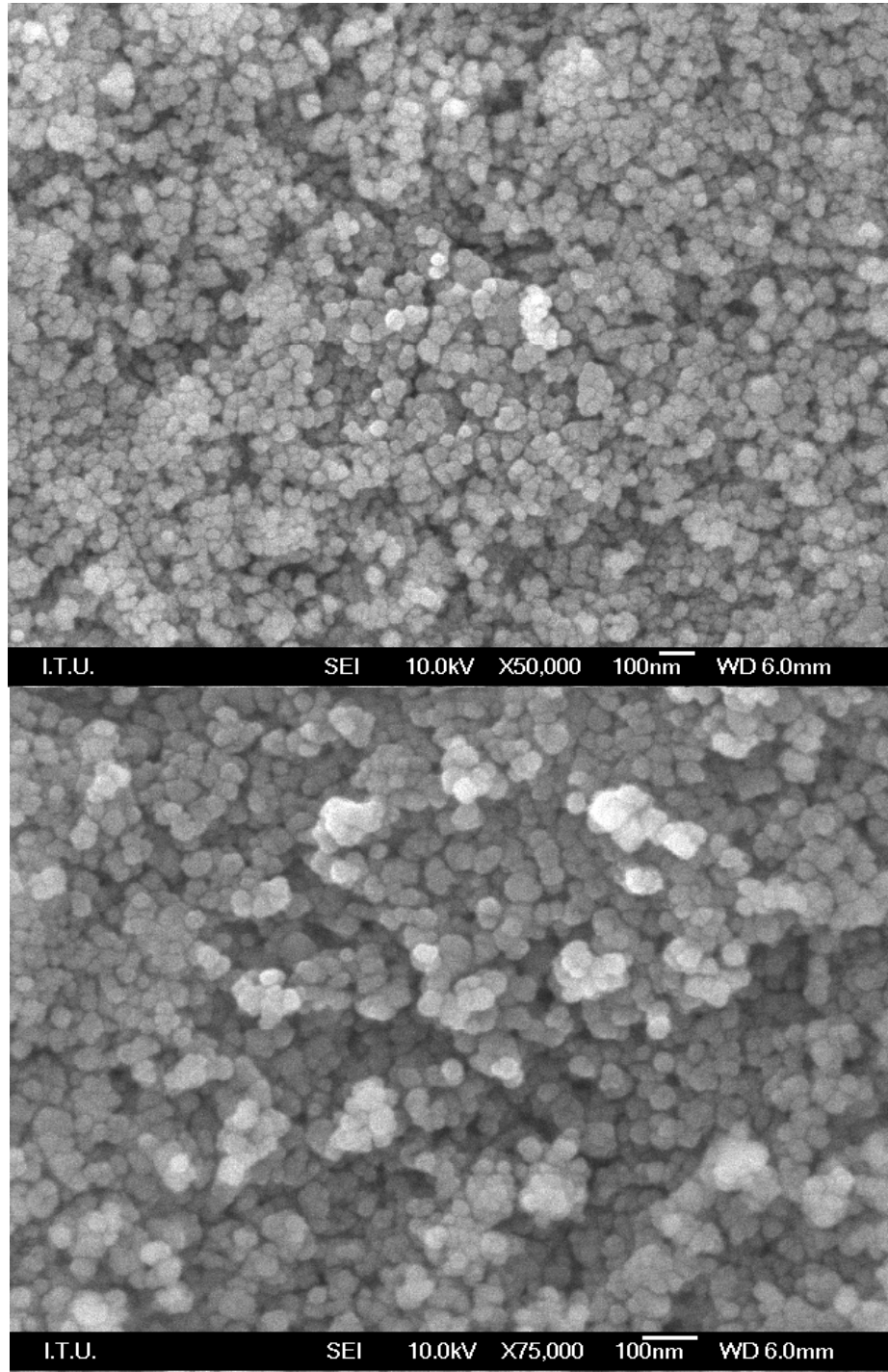
Üretilen ve farklı sıcaklıklarda ısıt ışleme tabi tutulmuş numunelerin yapısal analizlerinde ve parçacık büyüklüklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem "Field Emission Scanning Electron Microscopy" (FESEM) 'dir. FESEM resimleri 50.000 ve 75.000 büyütme yapılarak numunelerin pelet formları üzerinden alınmıştır. 1073K ve 1173K 'de ısıt ışlem uygulanmış numunelerin FESEM fotoğraflarında grainler küresel, sınırları ise belirgin bir şekilde görünmektedir. 1273K, 1373K ve 1473 K 'de ısıt ışlem uygulanmış nano boyutlu NiFe_2O_4 numunelerde ise kristalleşmenin başladığı ve grain yapılarında meydana gelen büyüme net bir şekilde görülmektedir. 1073K ve 1173K 'lik sıcaklık değerlerinde ısıt ışleme tabi tutulmuş numunelerin grainleri homojen bir şekilde dağılmışken, 1273K, 1373K ve 1473 K 'de ısıt ışlem uygulanmış nano boyutlu NiFe_2O_4 numunelerde ise grain boyutları homojen şekilde dağılmamıştır. şekil 4.10.b, c, d, e, f 'de ısıt ışlem uygulanmış pelet halindeki NiFe_2O_4 numunesine ait FESEM resimleri verilmiştir. FESEM resimlerinde gözlenen yüzey morfolojisine göre hydrothermal yöntemin, nano boyutlu NiFe_2O_4 numunesinin sentezlenmesinde kullanılacak iyi bir yöntem olduğunu söylemek mümkündür. Çizelge 4.3 'de ısıt ışlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin FESEM resimlerine dayanılarak tespit edilmiş grain büyüklükleri verilmiştir.



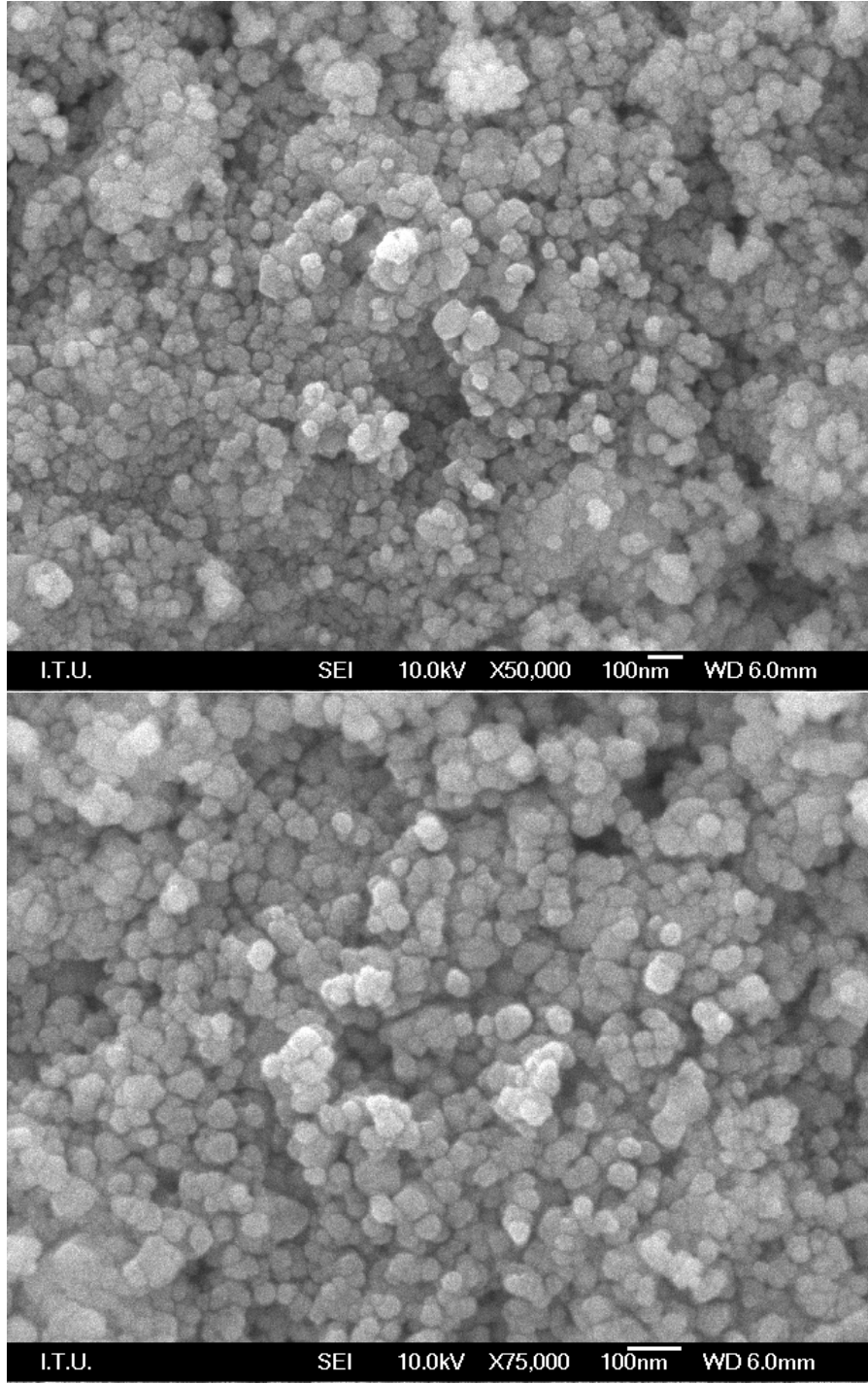
Şekil 4.10.a. Toz (413K) NiFe_2O_4 numunesinin SEM resimleri.



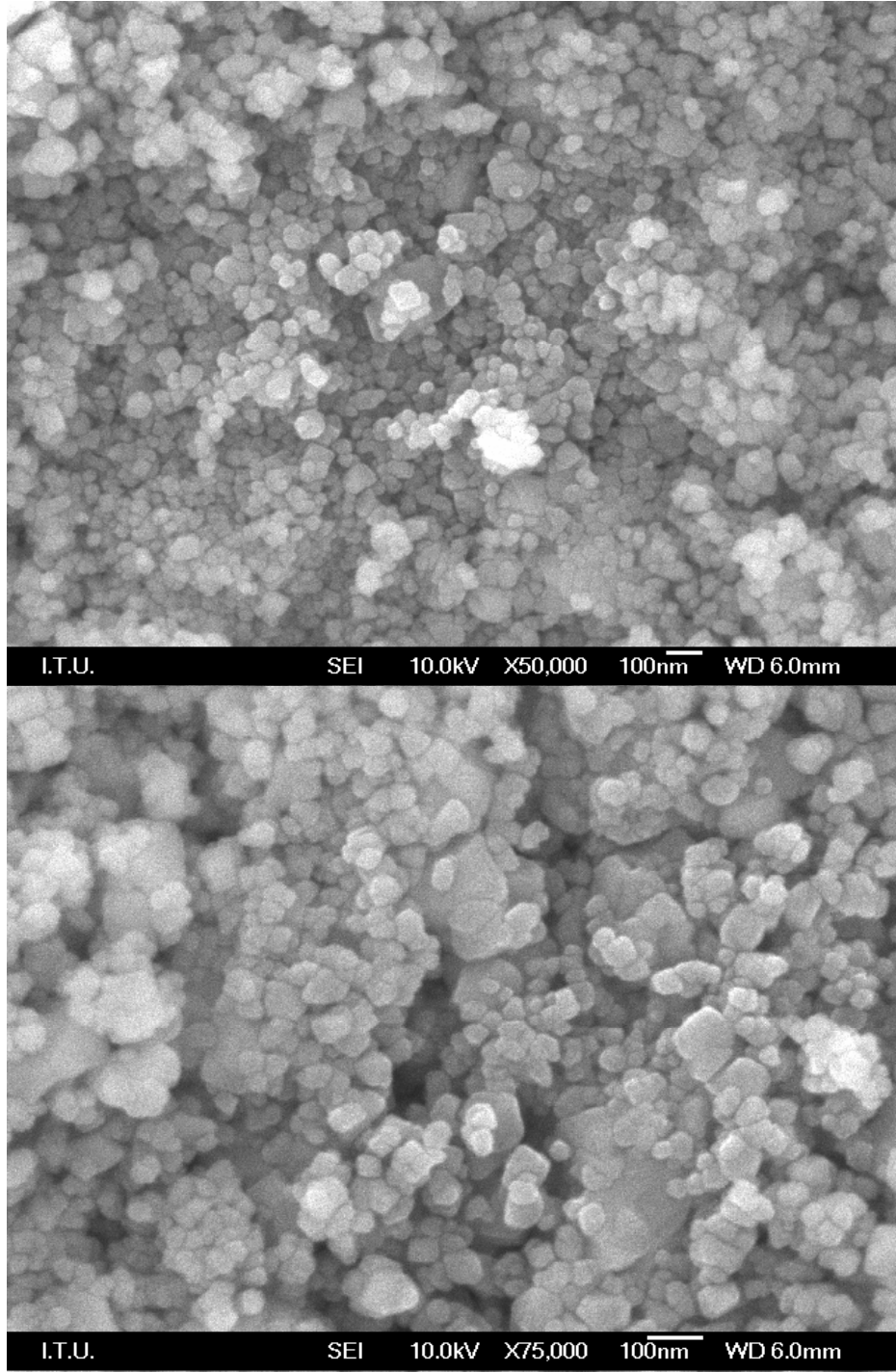
Şekil 4. 10.b. 1073 K 'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.



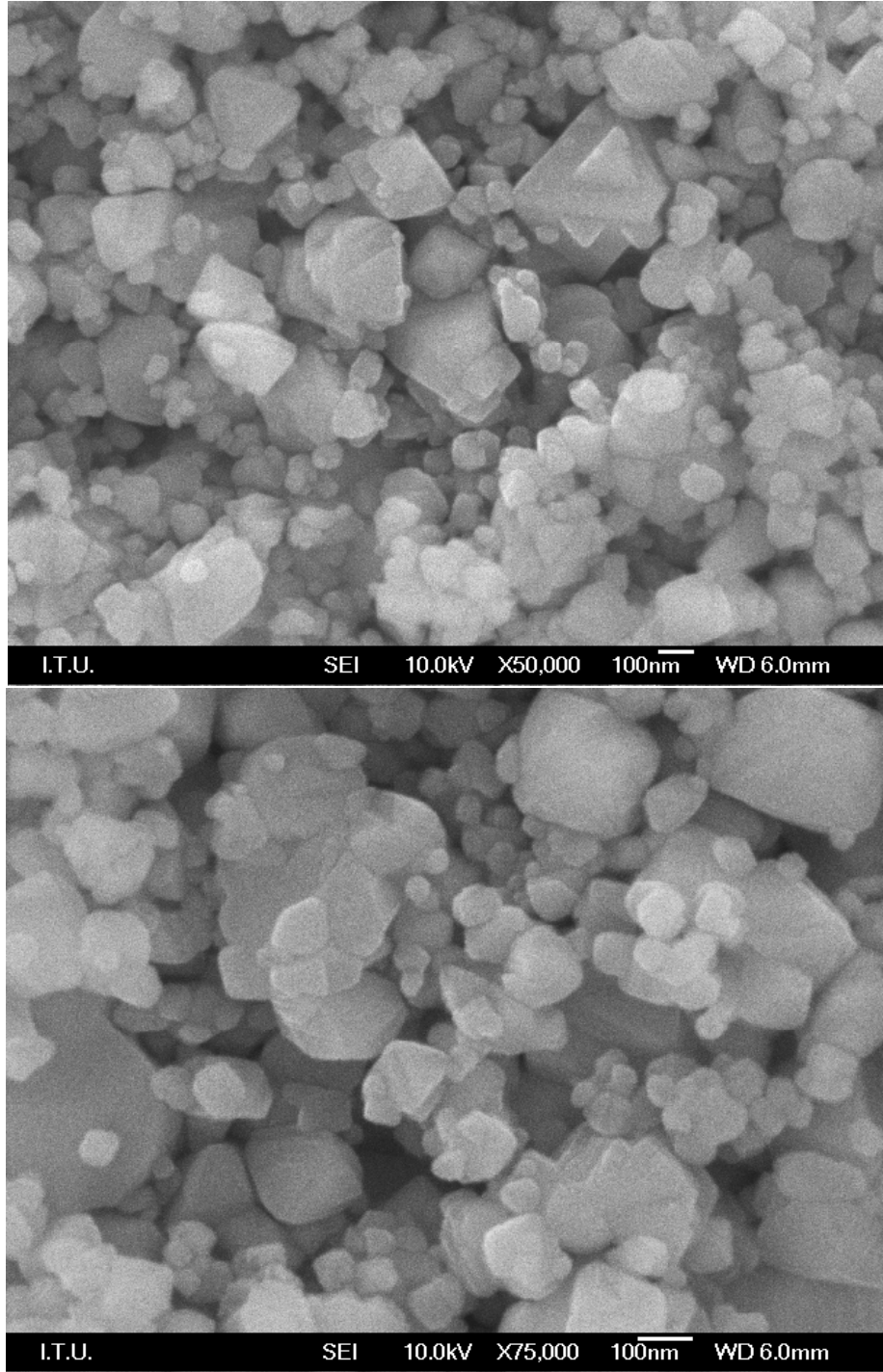
Şekil 4.10.c. 1173 K 'de ısıt işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.



Şekil 4.10.d. 1273 K ‘de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.



Şekil 4.10.e. 1373 K ‘de ısıt işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.



Şekil 4.10.f. 1473 K 'de ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin FESEM resimleri.

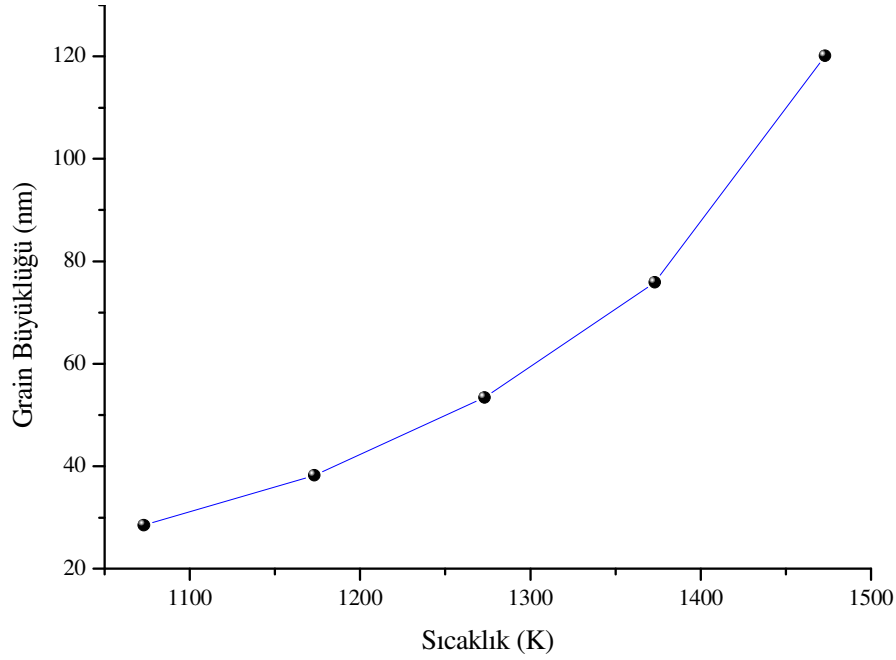
Çizelge 4.3 'de toz(413K) NiFe_2O_4 numunesi ve ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin FESEM resimlerine dayanılarak tespit edilmiş ortalama grain büyüklükleri verilmiştir. Çizelge 4.3 'e göre ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça grain büyüklüklerinin arttığı görülmüştür. Yüksek sıcaklık ısıtıl işlemlerde grainlerde homojen bir büyüme olmadığı gözlenmiştir. Örneğin 1073K 'de ısıtıl işlem uygulanmış numunenin grain büyüklüğü yaklaşık 25-30 nm arası değişirken 10 nm' den küçük parçacıklarda bulunmaktadır. Grain büyüklükleri homojen olarak dağılmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklar için, örneğin 1473K 'de ısıtıl işlem uygulanmış numune 150-200 nm büyüklüklü parçacıklara sahipken ~250 nm ile ~30 nm arasında değişen büyüklüklerde grainler bulunmaktadır. FESEM resimlerinde de görüldüğü gibi ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça grainler büyümüştür.

Çizelge 4.3. Toz(413K) NiFe_2O_4 numunesi ve ısıtıl işlem uygulanmış numunelerin FESEM resimlerine dayanılarak tespit edilmiş ortalama grain büyüklükleri.

Numune	Boyut (nm)	Açıklama
Toz(413K) NiFe_2O_4 numunesi	13 ± 2	5 nm 'den küçük parçacıklar yoğun
1073K 'de NiFe_2O_4 numunesi	$28,5 \pm 4$	10 nm 'den küçük parçacıklar yoğun
1173K 'de NiFe_2O_4 numunesi	$38,2 \pm 5,8$	20 nm 'den küçük parçacıklar yoğun
1273K 'de NiFe_2O_4 numunesi	$53,47 \pm 5,5$	30 nm 'den küçük parçacıklar var
1373K 'de NiFe_2O_4 numunesi	$75,85 \pm 6,68$	30 nm 'den küçük parçacıklar yoğun 100 nm 'den büyük parçacıklar var
1473K 'de NiFe_2O_4 numunesi	$120,1 \pm 25,12$	50 nm 'den küçük parçacıklar yoğun 250 nm 'den büyük parçacıklar var

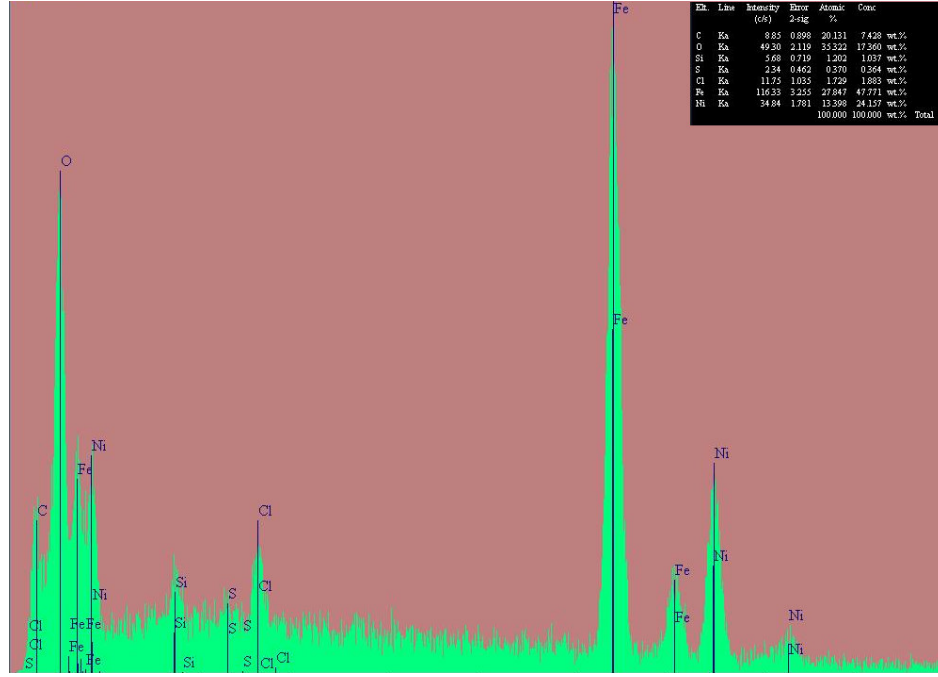
Şekil 4.11 'da ısıtıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin FESEM resimlerinden yola çıkılarak hesaplanmış ortalama grain büyüklüklerinin ısıtıl işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak verilmiştir. Grafiğe göre numunelerin grain büyüklükleri ısıtıl işlem sıcaklığı ile artmaktadır. X-ışınları spektrumundan hesaplanan grain büyüklükleri ile FESEM resimlerinden hesaplanan grain büyüklükleri arasında fark vardır. Grain büyüklüklerinin, FESEM resimlerinden hesaplanan değerleri ile X-ışınları spektrumlarından hesaplanan değerlerden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Ancak grain büyüklüklerinin ısıtıl işlem sıcaklığının fonksiyonu olarak ifade edildiğinde; ısıtıl

işlem sıcaklığına bağlı olarak grain büyüklüğünün değişim oranının hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir.

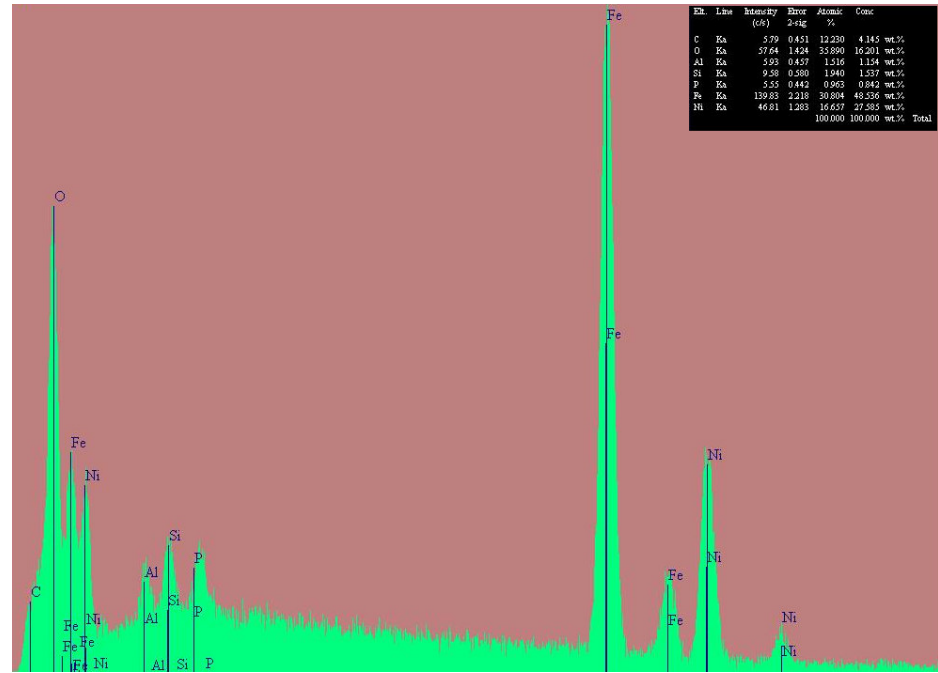


Şekil 4.11. Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış numunelerin FESEM resimlerinden yola çıkılarak hesaplanmış ortalama grain büyüklüklerinin ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

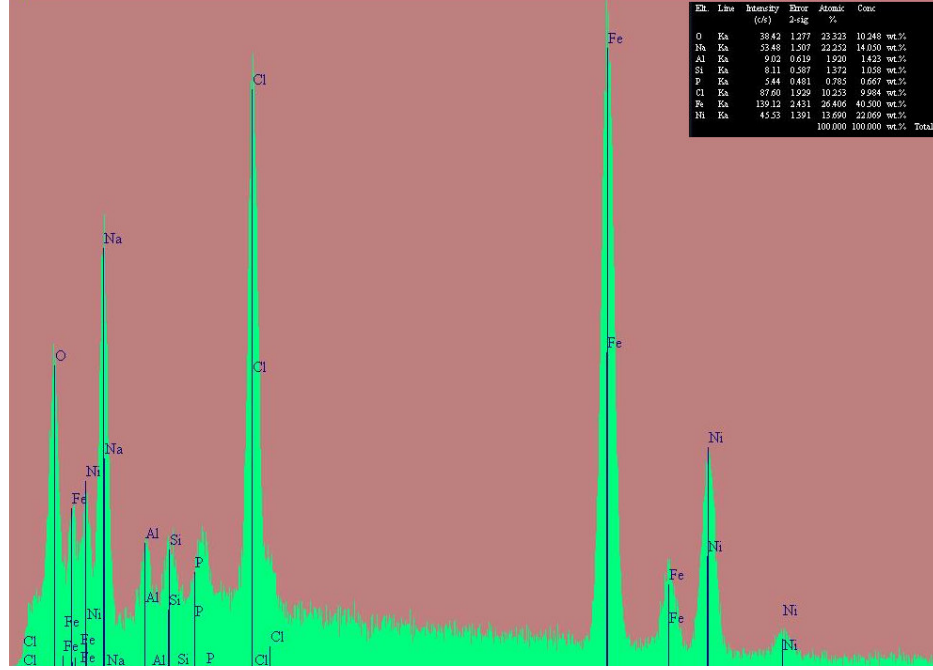
EDX resimleri ısıtılma tabi tutulmuş her numune için ayrı ayrı alınmış ve Şekil 4.12.a ,b ,c ,d ,e ,f de yer alan grafiklerde verilmiştir. Ayrıca yapıdaki element konsantrasyonunun dağılımı, % atomik dağılım değerleriyle birlikte resmedilmiştir. EDX resimlerine göre; yapıda Al, Si, Cl, vb. gibi elementlerin yer aldığı gözlenmektedir. Ancak X-ışınları kırınım ve IR spektrumlarında, bu tür safsızlıklar gözlenmemiştir. EDX analizlerinde bu tür safsızlıkların yer almasının, oksijen elementinin saptanmasında meydana gelen hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



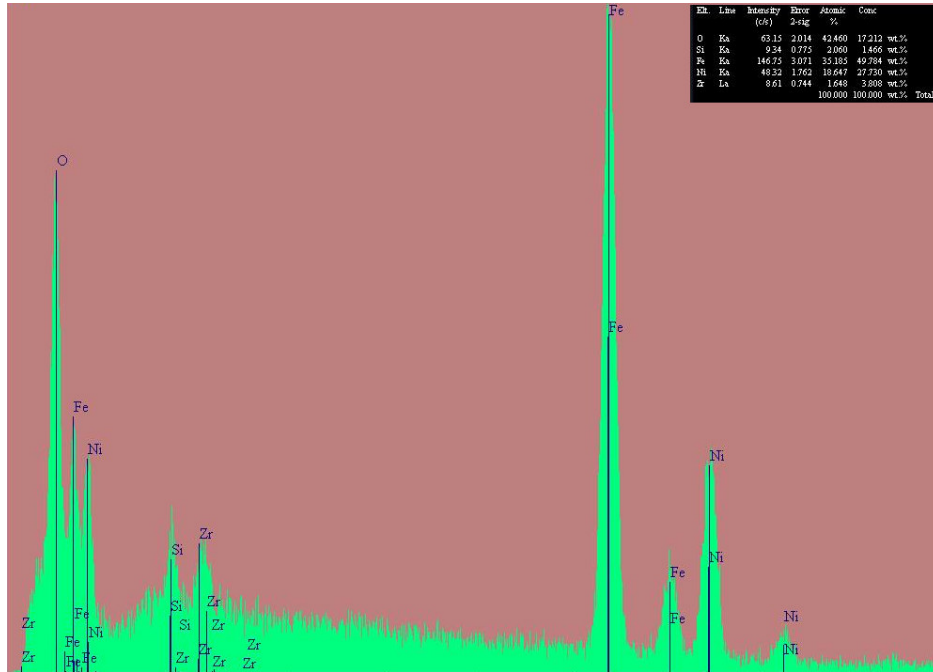
Şekil 12.a. Toz(413K) NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.



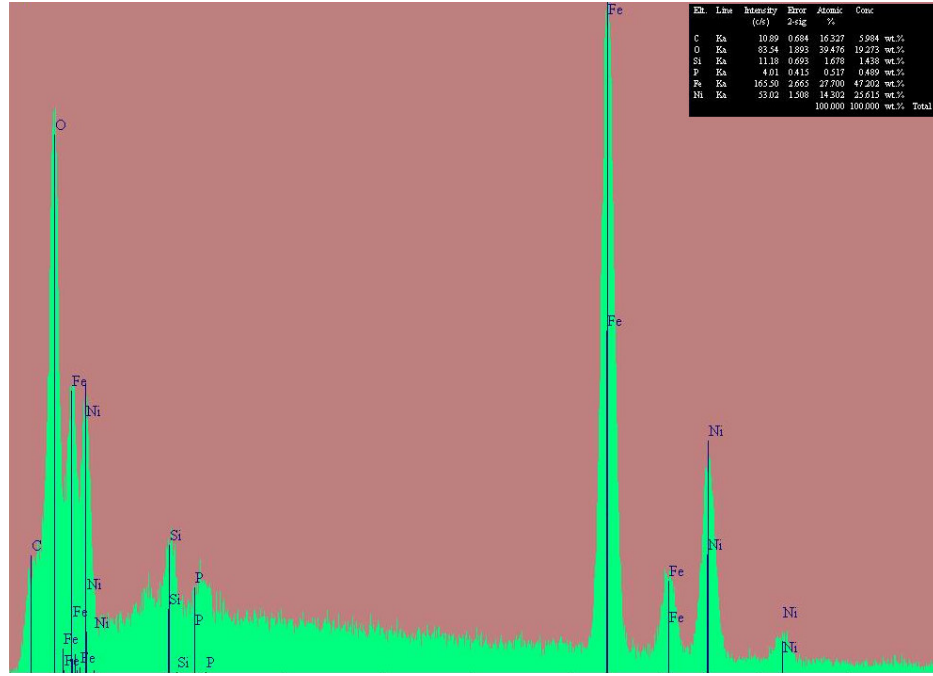
Şekil 12.b. 1073 K 'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.



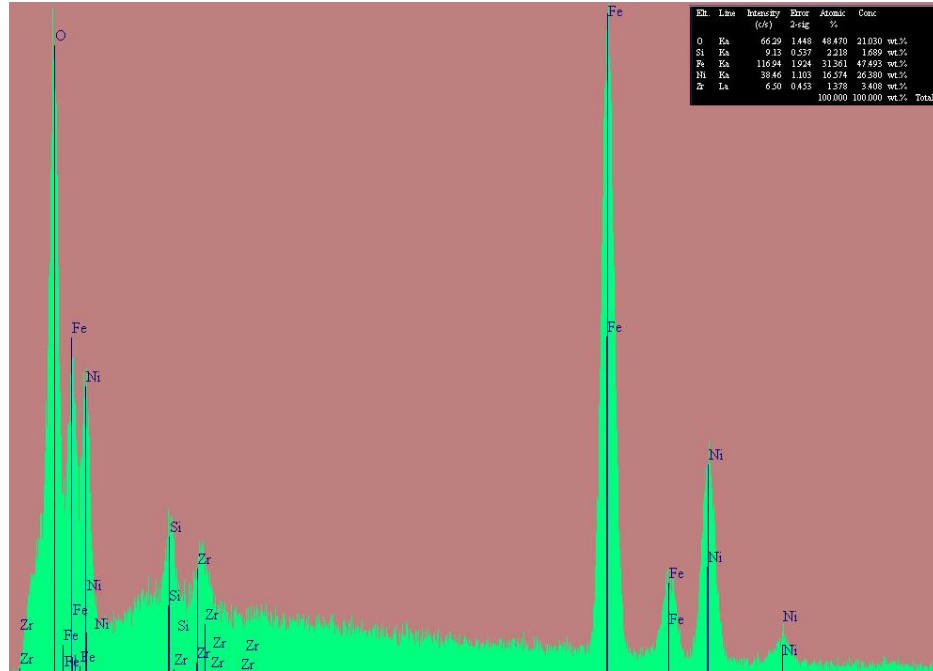
Şekil 12.c. 1173 K 'de ısııl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.



Şekil 12.d. 1273 K 'de ısııl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.



Şekil 12.e. 1373 K 'de ısııl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.



Şekil 12.f. 1473 K 'de ısııl işleme tabi tutulmuş NiF_2O_4 numunesinin EDX resmi.

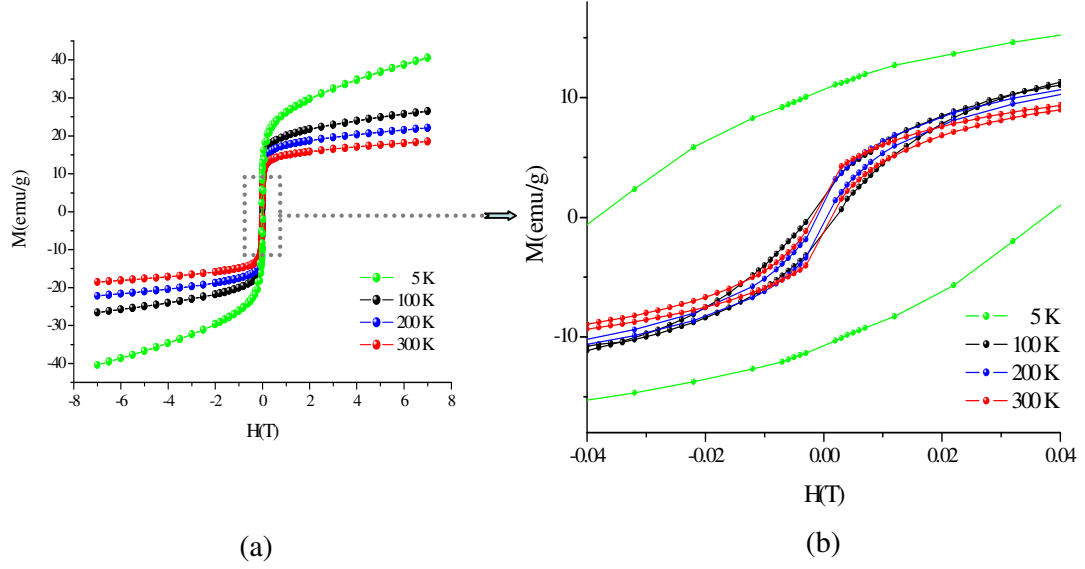
4.2. Manyetik Özellikler

4.2.1. Manyetik Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması

NiFe_2O_4 numunesi, toz olarak elde edilirken uygulanan 413K 'lık ısıtılma işleminden başka, 1073K, 1173K, 1273K, 1373K, 1473K 'deki sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış pelet halindeki numuneler manyetik ölçümler için hazır hale getirilmiştir. Numunelerin manyetik ölçümleri VSM(Vibrating Sample Magnetometer) cihazı kullanılarak alınmıştır. Numunelerin; 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında M-H eğrileri alınmıştır. Bu M-H $\pm 7\text{T}$ 'lık manyetik alanlar altında alınmıştır. Şekil 4.13.a, b, c, d, e, f şekillerinde her numunenin farklı ölçüm sıcaklıklarda alınmış histeresis eğrileri yer almaktadır. Şekil 4.14 'in a ve b şekillerinde yer alan grafikler ise ısıtılma işlemi uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerine ait sırasıyla 300K ve 5K 'lık sıcaklıklarda alınan histeresis(M-H) eğrileri verilmiştir. Bu eğriler karşılaştırma amacıyla üst üste çizilmiş şekilde verilmiştir.

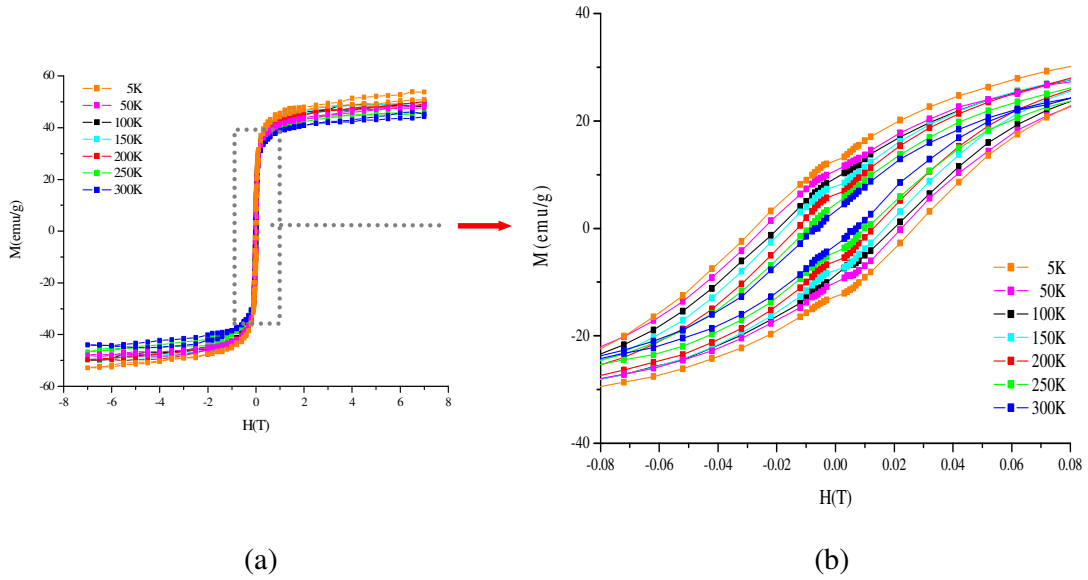
Şekil 4.13, NiFe_2O_4 toz numunenin histeresis eğrilerini içermektedir. Oda sıcaklığında ölçülen histeresis e göre manyetizasyonun 1T manyetik alandaki değeri 14.85 emu/g 'dır. Bu değer NiFe_2O_4 nano boyutlu numunesi kendisinin bulk formundan daha küçük manyetizasyon gösterir ki bu değer oda sıcaklığında 50 emu/g olarak rapor edilmiştir[45,46,63].

Şekil 4.13.a 'da görüldüğü gibi, ısıtılma işlemi görmemiş olan toz NiFe_2O_4 numunesine ait histeresis eğrileri henüz doyum manyetizasyon değerine ulaşmamıştır. Şekil 4.14 'de farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi tabi tutulmuş numunelerin 5K 'de ve oda sıcaklığında (300K) alınan histeresis eğrileri verilmiştir. Değişik sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmış numunelerin M-H eğrileri ısıtılma sıcaklığı arttıkça değişiklik göstermektedir.



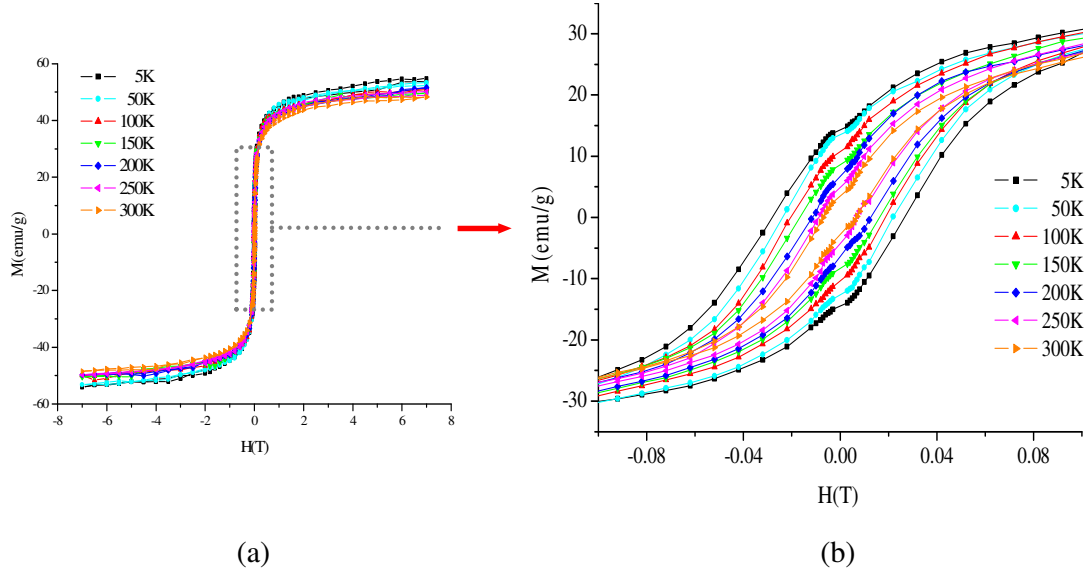
Şekil 4.13.a. (a) NiFe_2O_4 toz (413K) numunesinin 5K, 100K, 200K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.

(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

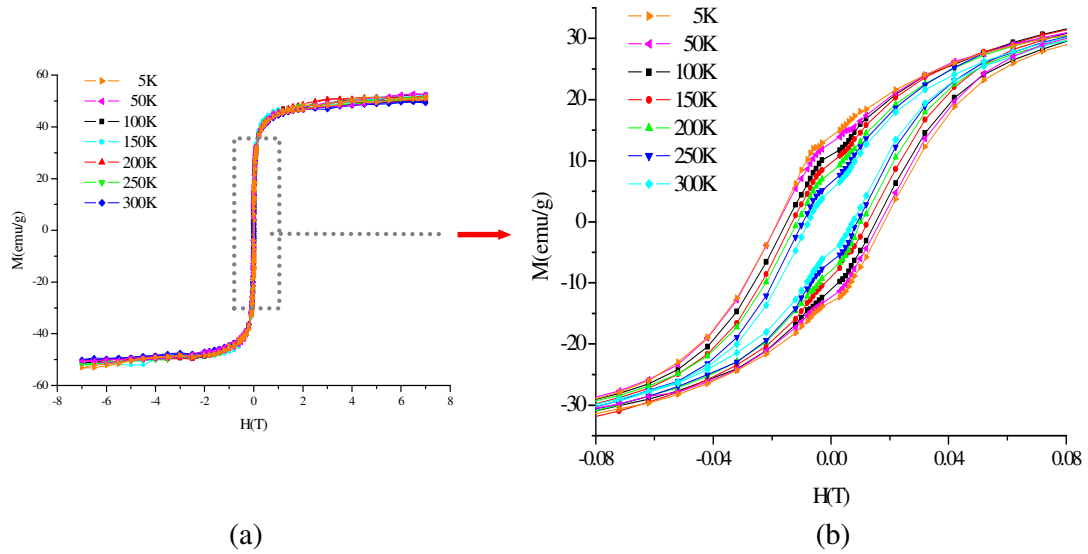


Şekil 4.13.b. (a) 1073K 'de ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K 'lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.

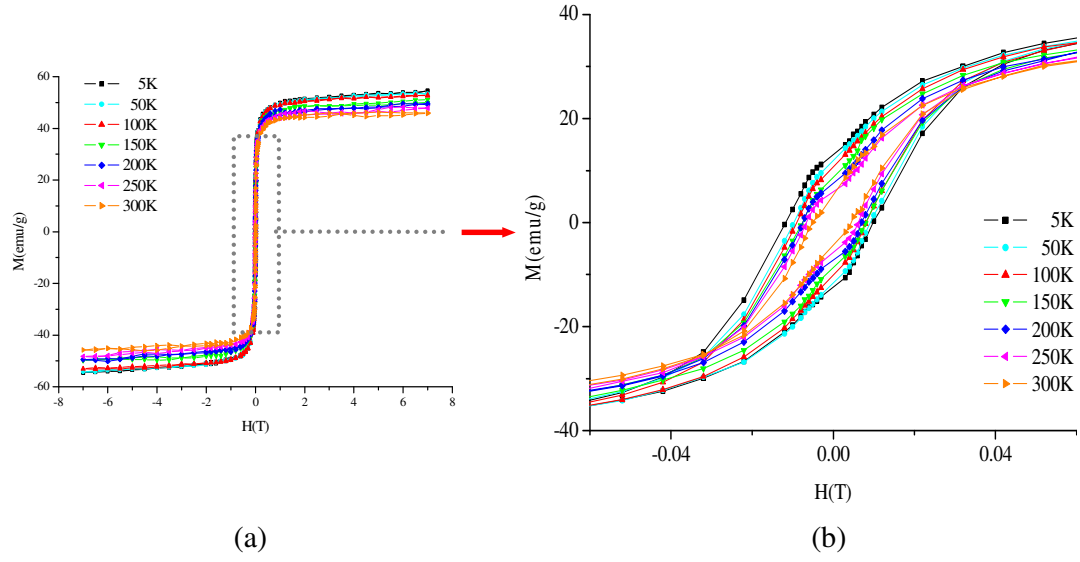
(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.



Şekil 4.13.c. (a)1173K ‘de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K ‘lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.
(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

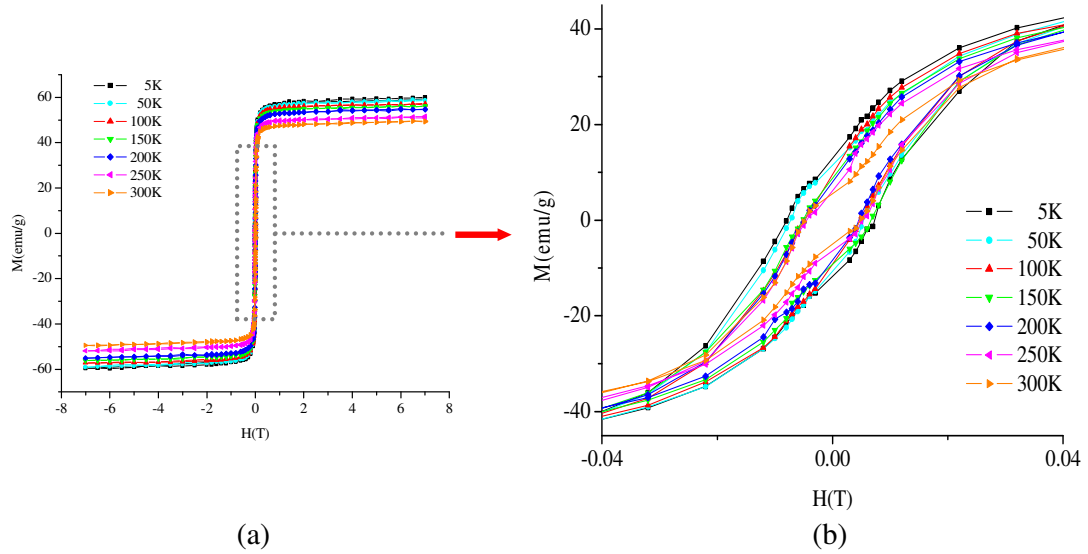


Şekil 4.13.d. (a)1273K ‘de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K ‘lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.
(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.



Şekil 4.13.e. (a)1373K ‘de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K ‘lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.

(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

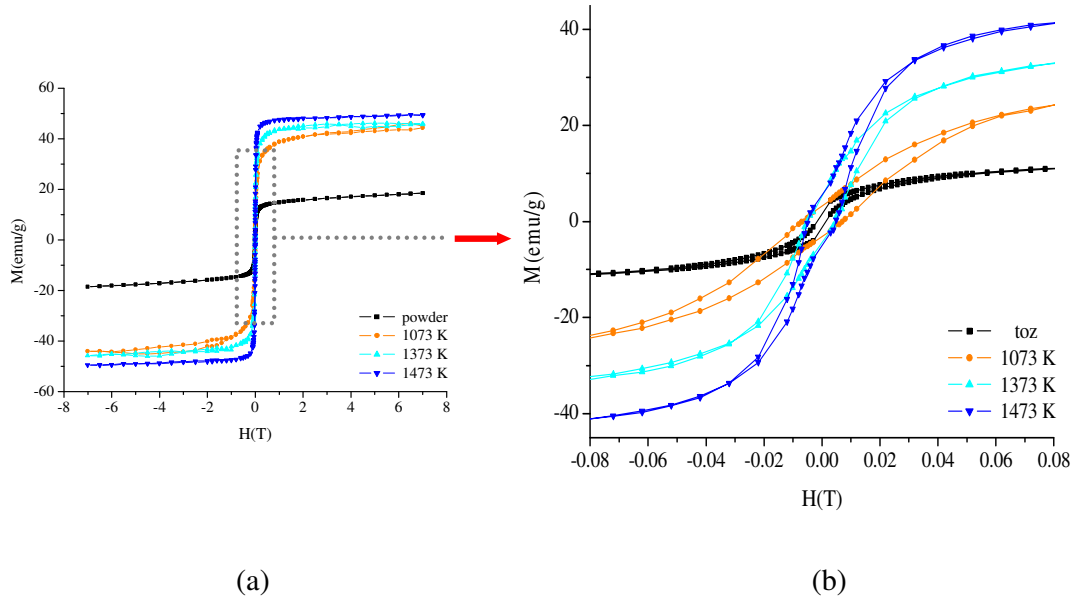


Şekil 4.13.f. (a)1473K ‘de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 örneğinin 5K, 50K, 100K, 150K, 200K, 250K ve 300K ‘lık ölçüm sıcaklıklarında alınan histeresis(M-H) eğrileri.

(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

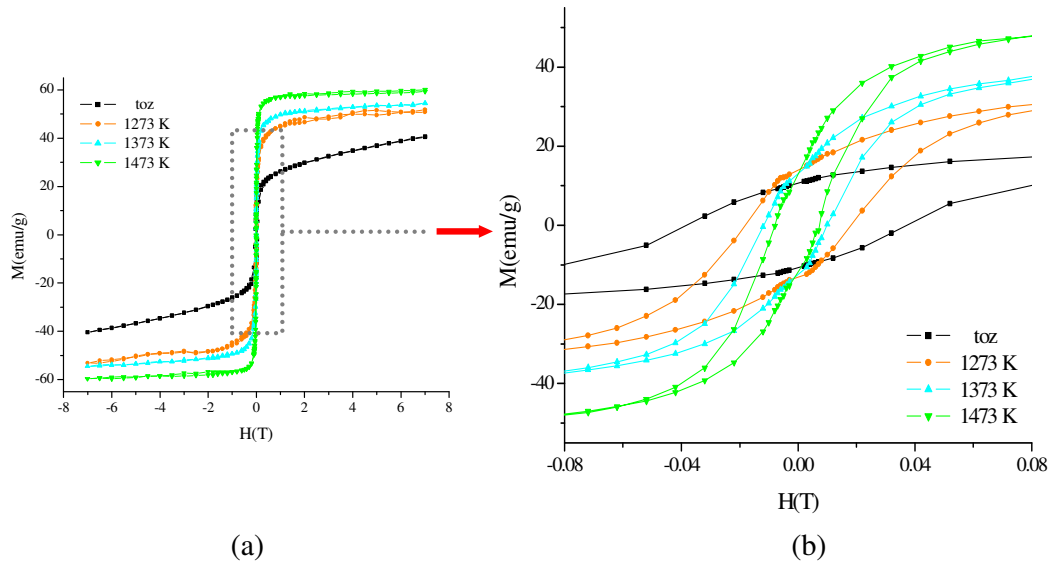
Şekil 4.14.a 'nın (a) şeklinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin oda sıcaklığında (300K) alınan histeresis(M-H) eğrileri, (b) 'de ise bu M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi gösterilmektedir. Şekil 4.14.b 'nin (a) şeklinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin 5K 'de alınan histeresis (M-H) eğrileri, (b) 'de ise bu M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi gösterilmektedir. Eğrilere göre oda sıcaklığında M-H ölçümleri alınan NiFe_2O_4 numunelerinin koersivite alanlarının 5K alınan ölçümlere göre daha küçük olduğu grafiklerin (b) seçeneklerinde (M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi) açıkça görülmektedir.

Şekil 4.14.a ve Şekil 4.14.b grafiklerine göre 5K 'de ki manyetizasyon değeri 300K 'de ki manyetizasyon değerinden çok daha büyüktür. Toz NiFe_2O_4 numunesi her iki ölçüm sıcaklıklarında da doyuma gitmemiş ancak koersivite değerleri, oda sıcaklığında daha düşük olmaktadır. Buradan yola çıkarak ısıtılmanın numuneyi manyetik olarak doyuma götürdüğünü, numunenin manyetizasyonunun büyümesine yol açtığını söyleyebiliriz. Ayrıca ısıtılmanın artması koersiviteyi de etkilemiş ve koersivitenin düşmesine neden olmuştur. Yani ısıtılma NiFe_2O_4 numunesinin daha soft manyetik özellik kazanmasına neden olmuştur.



Şekil 4.14.a. (a) Farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunesinin oda sıcaklığında (300K) alınan histeresis(M-H) eğrileri.

(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

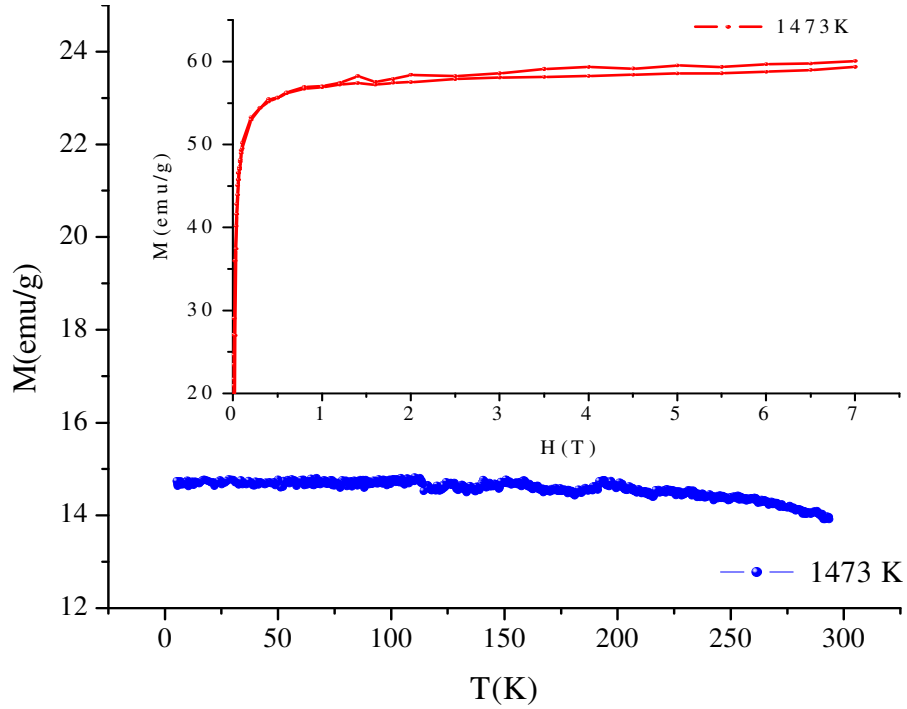


Şekil 4.14.b. (a) Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış NiFe_2O_4 numunesinin 5K alınan histeresis(M-H) eğrileri.

(b) M-H eğrilerinin düşük alan bölgesi.

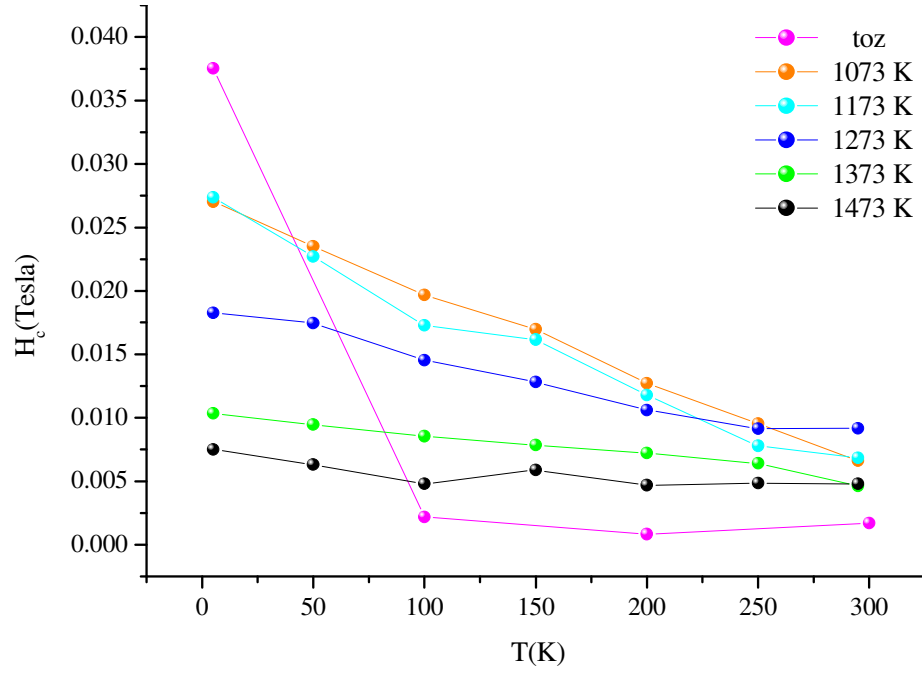
Şekil 4.15 ' de 1473K 'de ısıtım işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunesinin 2mT manyetik alan altında alınan manyetizasyon-sıcaklık(M-T) eğrisi ile aynı numuneye ait 5K 'de alınan manyetizasyon-manyetik alan(M-H) eğrisi yer almaktadır. M-H eğrisinde 7T 'lık alanın uygulandığı bölgede, anizotropi alanının bu alan değerden büyük olmasından dolayı[47] eğrinin kapanmadığı gözlenmiştir. M-H eğrisinde 7T 'lık manyetik alanda manyetizasyon yaklaşık 60.08 emu/g olduğu görülmüştür.

Koersivite $H_c = (H_{c+} - H_{c-})/2$ formülünden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Burada H_{c+} M-H eğrilerinde manyetizasyonun sıfır olduğu pozitif değeri, H_{c-} ise manyetizasyonun sıfır olduğu negatif bölgeyi göstermektedir.



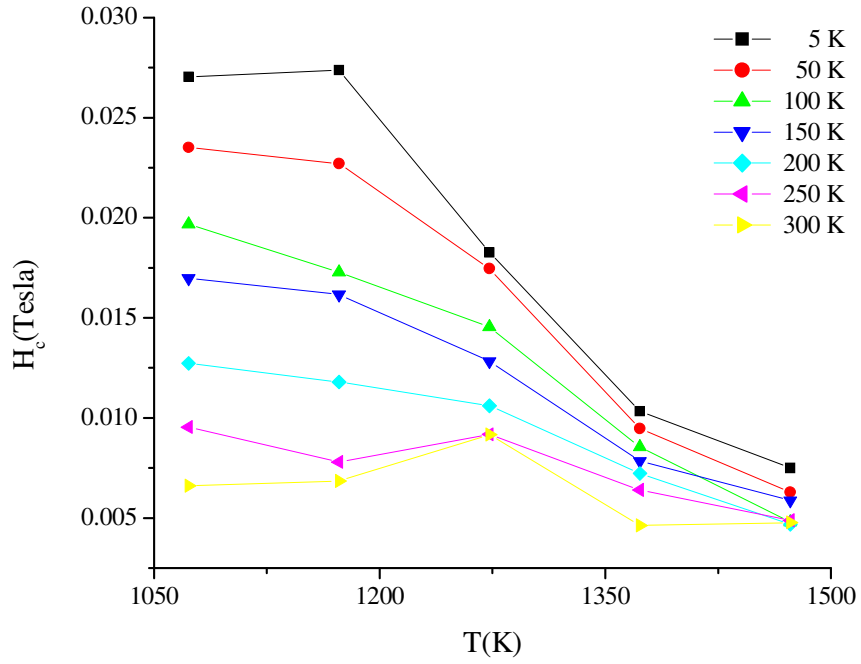
Şekil 4.15. Mavi renkte gösterilmiş eğride 1473K ' de ısıtım işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunesinin 2mT manyetik alan altında alınan M-T eğrisi yer almaktadır. Kırmızı renkte gösterilen eğri ise aynı sıcaklıkta ısıtım işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunesinin 5K 'de alınmış M-H eğrisinin pozitif manyetik alan bölgesi verilmiştir.

Şekil. 4.16 'da toz ve ısıtıl işleme tabi tutulmuş NiFe_2O_4 numunelerinin M-H eğrilerinden hesaplanan koersivite değerlerinin, M-H eğrilerinin alındığı sıcaklıklara göre değişimini ifade etmektedir.



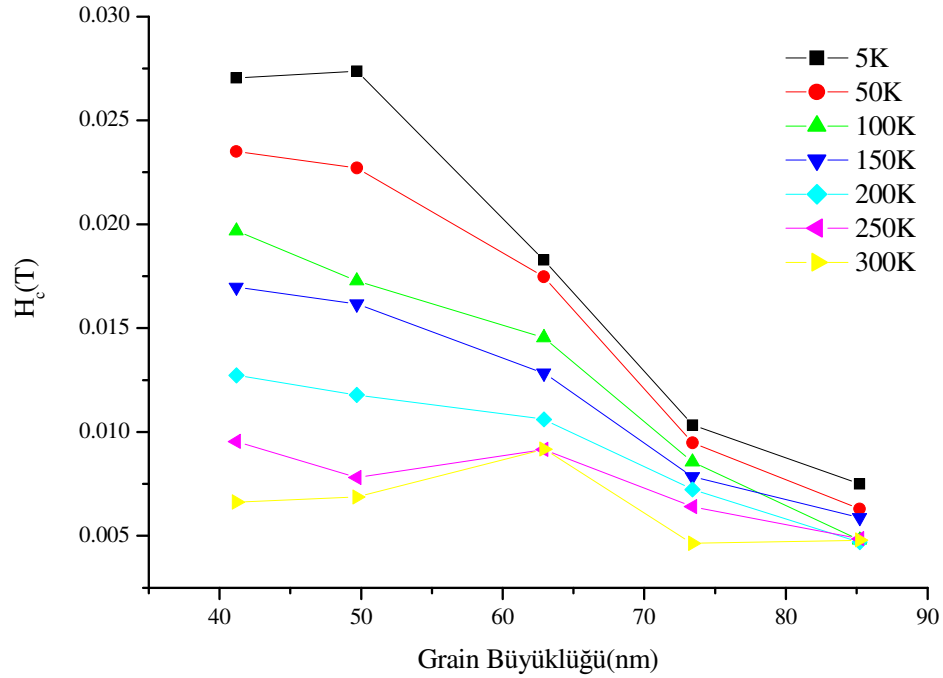
Şekil. 4.16. Toz ve ısıtıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin değişik ölçüm sıcaklıkları için hesaplanan koersivite değerlerinin, M-H eğrilerinin ölçümlerinin alındığı sıcaklıklara göre değişimi.

Şekil 4.17 ısı işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin koersivite değerlerinin ısı işlem sıcaklığına bağlı değişimini göstermektedir. Genel olarak ısı işlem sıcaklığının artması koersivitenin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu grafikten oda(300K) sıcaklığında hesaplanan koersivite değerinin 5K 'de hesaplanan koersivite değerinden küçük olduğu görülmektedir.



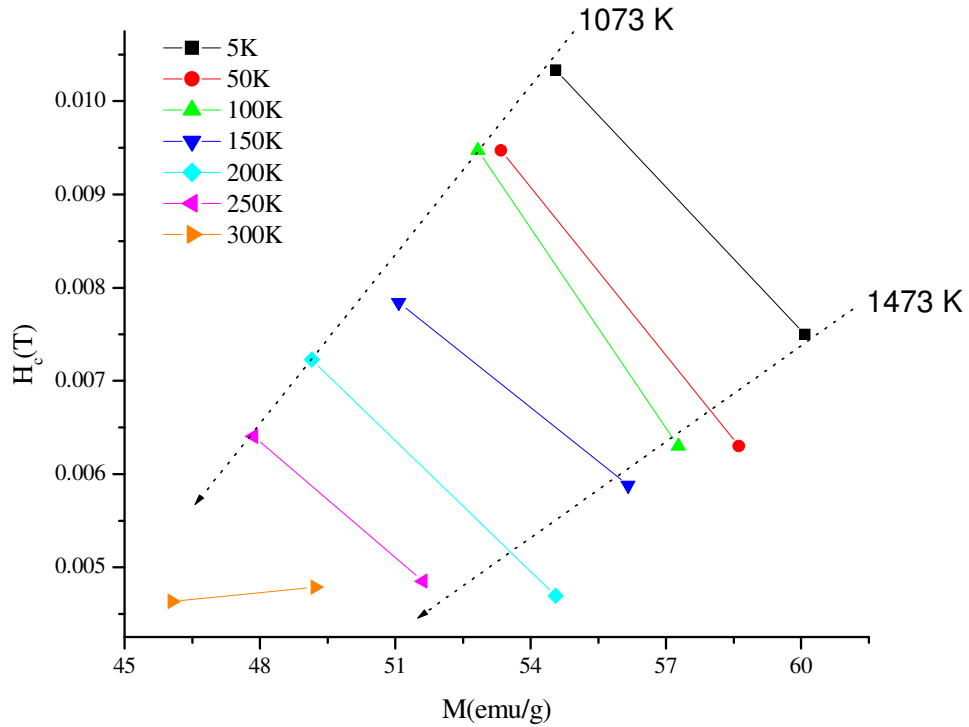
Şekil 4.17. Değişik sıcaklıklarda ısı işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında hesaplanan koersivite değerlerinin ısı işlem sıcaklığına bağlı değişimi.

Şekil 4.18 'de, Isıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanan koersivitelerinin grain büyüklüğünün fonksiyonu olarak çizilmiş eğrileri yer almaktadır. Her eğri farklı ölçüm sıcaklıklarında ölçülmüş M-H eğrilerinden hesaplanmış koersivite değerlerine karşılık gelmektedir. Isıl işlem görmüş numunelerin ısıtıl işlem sıcaklık değerlerine göre; ısıtıl işlem sıcaklığı arttıkça grainler büyümektedir. Koersivite değerleri ise grain büyüklüğü arttıkça küçülmektedir. Bu grafiğe göre ısıtıl işlem sıcaklığının artması koersivitenin küçülmesine neden olmaktadır. Ayrıca M-H eğrilerinin alındığı ölçüm sıcaklığı değiştikçe koersivite de değişmektedir. Grafiğe göre oda sıcaklığında alınan M-H eğrisinden hesaplanan koersivite değeri 5K 'de hesaplanan koersivite değerinden yaklaşık beş kat daha küçüktür.



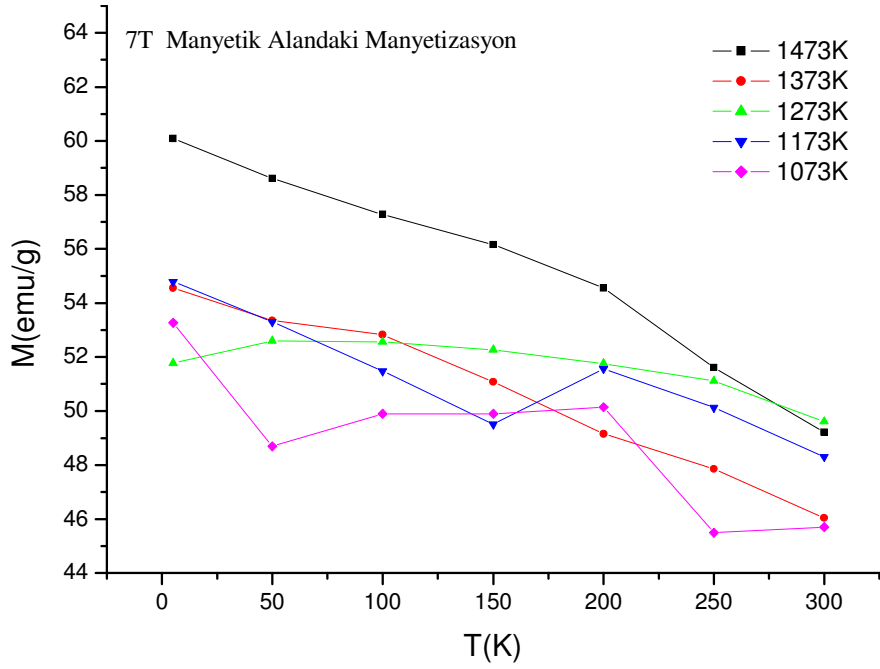
Şekil 4.18. Isıl işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanan koersivitelerinin grain büyüklüğünün fonksiyonu olarak gösterimi.

Şekil 4.19’de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için, hesaplanan koersivite değerlerinin belirlenen manyetizasyon büyüklüklerinin fonksiyonu olarak çizilmiştir. Her eğri ayrı ayrı incelendiğinde koersivite ve manyetizasyon, manyetizasyon ölçümünün yapıldığı sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Her manyetizasyon ölçüm sıcaklığı için; manyetizasyon ile ısıt işlem sıcaklığı ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Düşük ölçüm sıcaklıklarında, örneğin 5K ‘de koersivitenin manyetizasyonla değişimi, yüksek sıcaklıklarda örneğin 300K ‘e göre daha büyüktür. Manyetizasyonun değeri küçüldükçe koersivite de küçülmektedir.



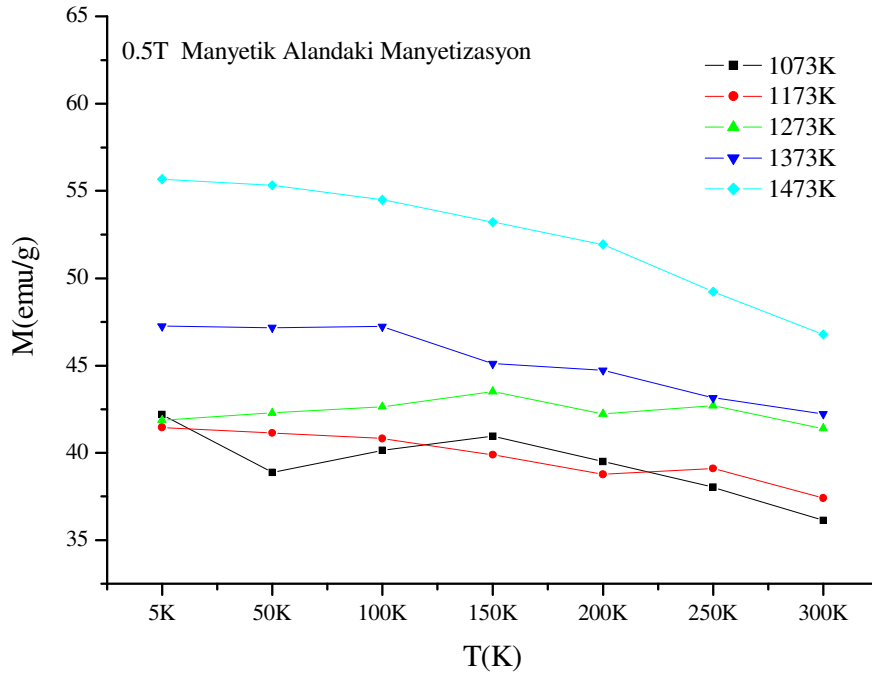
Şekil 4.19. Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin farklı ölçüm sıcaklıkları için belirlenen manyetizasyon değerlerinin M-H eğrilerinden hesaplanan koersivite değerlerinin fonksiyonu olarak gösterimi.

Şekil 4.20 'de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 7T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Grafiğe göre düşük ölçüm sıcaklıklarında manyetizasyon değeri daha yüksektir. Manyetizasyon ölçüm sıcaklığı ile ters orantılı ve lineer olarak değişmektedir. Ayrıca ısıt işlem sıcaklığının artmasıyla manyetizasyonun arttığı görülmektedir.



Şekil 4.20. Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 7T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.21 'de ısıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 0.5T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Grafiğe göre düşük ölçüm sıcaklıklarında manyetizasyon değeri daha yüksektir. Manyetizasyon ölçüm sıcaklığı ile ters orantılı ve lineer olarak değişmektedir.



Şekil 4.21. Isıt işlem uygulanmış NiFe_2O_4 numunelerinin 0.5T manyetik alan değerinde, farklı ölçüm sıcaklıkları için hesaplanmış manyetizasyon değerlerinin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

5. SONUÇ VE YORUM

Bu tez çalışmasında NiFe_2O_4 nanoparçacıklar sentezlenmiş, sentezlenen bu malzemenin yapısal ve manyetik özellikleri üzerinde ısıtma işlemin etkisi incelenmiştir. Sentezlenme yöntemi olarak hydrothermal metot kullanılmıştır. Bu metot ile elde edilen nano boyutlu NiFe_2O_4 ferrit nanoparçacıkları nanokristal yapıyı oluşturmak ve mümkün olduğunca homojen bir yapı dağılımı elde etmek için pelet formuna getirilmiştir. Bundan sonra 1073K, 1173K, 1273K, 1373K ve 1473K 'lık sıcaklıklarda önce 3 'er saat ve ardından 1 'er saatlik ısıtma işlemlere tabi tutulmuştur. Numunelerin hazırlanma işlemleri tamamlandıktan sonra yapısal analizler için DTA, TGA, DSC, FT-IR, XRD ve FESEM ölçümleri, numunelerin manyetik özelliklerinin incelenmesi için ise M-H ve M-T ölçümleri alınmıştır.

Hydrothermal yöntem kullanılarak NiFe_2O_4 nano parçacıklarının sentezlenmesiyle, yapısal ve manyetik özellikleri açısından önemli sonuçlar elde edilmiştir. Hydrothermal yöntemin, yüksek saflıkta ve homojenlikte nano materyal sentezlenmesinde kullanılacak üstün niteliklere sahip bir numune sentezlenme yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yöntemle, pH değerini uygun değerlerde tutarak numunenin saflığı, elde edilme sıcaklığının büyüklüğünü ayarlayarak da, parçacık boyutunu kontrol etmek mümkündür. Bu yöntemle NiFe_2O_4 fazları takip edilmiş ve nano boyutta, homojen dağılımlı NiFe_2O_4 nanoparçacıklar elde edilmiştir.

Toz numune ve 1073K, 1173K, 1273K, 1373K ve 1473K 'lık sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş numunelerin IR ölçümleri sonuçlarına göre $\sim 412\text{cm}^{-1}$ ve $\sim 605\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler sırasıyla karakteristik Ni-O ve Fe-O bandlarını ifade ettiği belirlenmiştir. Bu pikler aynı zamanda sentezlenen numunenin fazının NiFe_2O_4 numunesine ait olduğunu göstermektedir. Isıtma işlem sıcaklığının artmasının, numunelerin Fe-O bandlarında genişlemeye neden olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda Fe-O bandındaki bu genişlemenin lattice parametrelerindeki değişim ile de orantılı olduğu yapılan hesaplamalarla tespit edilmiştir. IR eğrilerinde dedekte edilen standart NiFe_2O_4 fazı pikleri dışında safsızlık içeren herhangi bir pike rastlanmamıştır.

XRD ölçümleri, toz numune ve 1073K, 1173K, 1273K, 1373K ve 1473K 'lık sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş numunelerin herhangi bir safsızlık içermediğini ve standart NiFe_2O_4 numunesiyle tamamen uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Isıtma işlem görmüş numunelerde, ısıtma işlem sıcaklığının büyüklüğüne bağlı olarak piklerde daralma ve keskinleşme tespit edilmiştir. Piklerdeki bu daralma ve keskinleşme,

NiFe₂O₄ spinel ferritinin ısıtıl işlem sonrasında kristalleşmeye başladığını ve bu kristalleşmenin ısıtıl işlem sıcaklığının büyüklüğü ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir.

Toz numunenin ve değişik sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş numunelerin yüzey morfolojisi SEM ve FESEM resimleri ile tespit edilmiştir. Buna göre toz numune ve 1073K, 1173K ve 1273K 'lık sıcaklık değerlerinde ısıtıl işlem görmüş NiFe₂O₄ numunelerinin nano boyutlarda olduğu, bütün grainlerin küresel simetriye sahip oldukları ve homojen bir dağılım gösterdikleri gözlemlenmiştir. 1273K 'lık sıcaklık değeri ve üstündeki sıcaklık değerleri için kristalleşmenin başladığı ve homojenliğin bozulduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklıklarda grainlerin büyük bir çoğunluğu kristalleşmiş. Ancak kristalleşmemiş ve halen küresel boyutlarını koruyan grainlerinde mevcut olduğu görülmektedir.

Isıtıl işlem görmüş numunelerde ısıtıl işlem sıcaklığının büyüklüğüne bağlı olarak ferrimanyetik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Isıtıl işlem sıcaklığının artması ile manyetizasyon değerinin büyüdüğü gözlenmiştir. Düşük sıcaklık(5K) ve yüksek sıcaklık(300K) histeresis ölçümleri sonuçlarına göre; 5K 'deki manyetizasyon değerinin 300K 'deki manyetizasyon değerinden daha büyük olduğu ve bu sonucun bütün numunelerde aynı olduğu tespit edilmiştir. Histeresis eğrilerinden yola çıkarak hesaplanan koersivite değerlerinin tüm numuneler için düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru azalma gösterdiği belirlenmiştir. Tüm numunelerin soft manyetik özellik gösterdiği ve ısıtıl işlem ile bu softmanyetik özelliğin arttığı gözlenmiştir. Isıtıl işlem görmüş numunelerde de ısıtıl işlem sıcaklığının artmasıyla koersivitenin düştüğü sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; X-Işınları kırınımı, IR ölçümleri ve FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) sistemleriyle, oluşan NiFe₂O₄ fazları takip edilmiş ve uygun boyutta, homojen dağılımlı NiFe₂O₄ nanoparçacıklar elde edildiği gözlenmiş, tüm numunelerin karakteristik manyetik özellikleri gösterdiği, ısıtıl işlemin bu özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] C-Wen Chen, Chapter1, “Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials”, Published; Amsterdam; New York: North-Holland Pub.Co,1997.(Series of monographs on selected topics in solid state physics;15)
- [2] R. Valenzuela, “Magnetic Ceramics, Chemistry of Solid State Materials”, Published by the Pres Syndicate of the University of Cambridge, Australia,1994.
- [3] Charles Drive, Grass Valley. “Ferrite History”, Countis Laboratories 12295 CA 95945, <http://www.countis.com/ferrite.html>
- [4] Fair-Rite Products Corp, “A short history of Ferrites”, <http://www.fair-rite.com/newfair/history.htm>
- [5] Jun Wang, Mater. Sci. Eng. B, 127 (2006) 81-84
- [6] G.A. Ozin, Adv. Mater., 4 (1992) 612
- [7] (a) H. Gleiter, Adv. Mater., 4 (1992) 474;
(b) J. Wang, Q.W. Chen, C. Zeng, B.Y. Hou, Adv. Mater, 16 (2004) 137.
- [8] N. Ponpandian, P. Balaya, A.Narayanasamy, J. Phys. Condens. Matter, 14 (2002) 3221-3237
- [9] A. Fairweather, F.F. Roberts, A.J.E. Welch, “Ferrites”, Post Office Research Station, Dollis Hill, London, 142-172
- [10] Z.H. Zhou, J.M. Xue, J. Wang, H.S.O. Chan, T. Yu, Z.X. Shen, J. Appl. Phys., 91 (2002) 6015.
- [11] U.Lüders, M.Bibes, J.F.bobo, J. Fontcuberta, Appl. Phys. A, 80 (2005) 427-431
- [12] X.Yi, Q. Yitai, L. Jing, C. Zuyao, Y. Li, Mater. Sci. Eng. B, 34 (1995) L1.
- [13] Jiangong Li, Xinli Kou, Yong Qin and Haiying He, J. Appl. Phys., 92 (12) (2002) 7504-7509
- [14] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, and A.E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett., 70 (1997) 139
- [15] R.H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater., 200 (1999) 359
- [16] S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Materials Letters, 58 (2004) 2717-2720
- [17] G. Economos, J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959) 628
- [18] J. Fang, N. Shama, L.D. Tung, E.Y. Shin, C.J. O’Connor, K.L. Stokes, G. Caruntu, J.B. Wiley, L. Spinu, J. Tang, J. Appl. Phys., 93 (13) (2003) 7483-7485

- [19] X. Huang, Z. Chen, J. Magn. Magn. Mater., 280 (2004) 37-43
- [20] T. Pannaparayil, R. Maranale, S. Komarnemi, S.G. Sankar, J. Appl. Phys., 64 (1988) 5641
- [21] D. Fiorani in: J.L. Dormann, D. Fioranni (Eds), "Magnetic Properties of Fine Particles", North Holland Delte Series, 1992
- [22] M. Rajendran, A.K. Bhattacharya, D. Das, S.N. Chintalapudi, C.K. Majumdar, International J. Mod. Phys. B, 15 (3) (2001) 305-312
- [23] Z. Wang, J.S. Yin, S.A. Harfenist, R.L. Whetten, I.Vezmar, <http://www.ieee.org/organizations/pubs/newsletters/leos/ocr98/univ.htm>, 1998
- [24] R.D.K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr, Mater. Sci. Eng. B., 111 (2004) 164-174
- [25] C. Gleiter, Progr. Mater. Sci. 33 (1989) 223
- [26] V.A.M. Brabers: "Progress in Spinel Ferrite Research'. In: Handbook of Magnetic Materials, Vol. 8, ed. By K.H.J. Bushow, (Elseiver, Amsterdam 1995), p.189
- [27] C.N. Chinnasamy, A.Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guertal, J. Greneche, J-M J. Phys: Condens. Mater, 12 (2000) 7795
- [28] C.N. Chinnasamy, A.Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, Physical Review B., 63 (2001) 184108
- [29] M. D. Das, S.N. Chintalapudi, D. Chakravorty, J. Mater. Res., 15 (2000) 683
- [30] C. Mirkin, R. Letsinger, R. Music, J. Storhoff, Nature, 382 (1996) 607
- [31] J.H. Liu, L. Wang, F.S. Li, Journal of Materials Science, 40 (2005) 2573-2575
- [32] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin. Scripta Materialia, 56 (2007) 797-800
- [33] I. Safarik, M. Safarikova, Magnetic Nanoparticles and Biosciences, in: H. Hofmann, Z. Rahman, U. Schubert (Eds.), "Nanostructured Materials", Springer, Vienna, 2002, pp. 1-23
- [34] J.H. Fendler, Chem. Rev. 87 (1987) 877.
- [35] K.H. Wu, Y.C. Chang, G.P. Wang, J. Magn. Magn. Mater., 269 (2004) 150-155
- [36] A.A. Kamnev, M. Risti, J. Mol. Struct., 408-409 (1997) 301
- [37] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, O. Pena, J. Solid State Chem., 178 (2005) 1080

- [38] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 2001
- [39] Xian-Ming Liu, Shao-Yun Fu, Chuan-Jun Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 281 (2004) 234-239
- [40] S. Hafner, *Z. Krist.*, 115 (1961) 331
- [41] R.D. Waldron, *Phys. Rev.*, 99 (1955) 1727
- [42] S. Atalay, H.I. Adiguzel, F. Atalay, *Mater. Sci. Eng.*, A304-306 (2001) 796-799
- [43] M. Gotić, I. Czakó-Nagy, S. Popović and S. Musić, *Philosophical Magazine Letters.*, 78 (3) 1998 193-201
- [44] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, D. Scheltze, F.K. Krumeich, F.J. Litters, K.D. Becker, *J. Magn. Magn. Mater.*, 257 (2003) 377-386
- [45] A.T. Raghavender, Damir Pajic, Kreso Zadro, Tomislav Milekovic, P. Venkateshwar Rao, K.M. Jadhav and D. Ravinder, *J. Magn. Magn. Mater.*, 316 (2007) 1-7
- [46] J. Chappert, R.B. Frankel, *Phys. Rev. Lett.*, 19 (1967) 570.
- [47] R.H. Kodama, C.L. Seaman, A.E. Berkowitz, M.B. Maple, *J. Appl. Phys.*, 75 (10) (1994) 5639-5641
- [48] J.M. Hastings and L.M. Corliss, *Reviews of Modern Physics.*, 25 (1) (1953) 114-119
- [49] M. Sorescu, L. Diamandescu, R. Peelamedu, R. Roy, P. Yadoji, , *J. Magn. Magn. Mater.*, 279 (2004) 195-201
- [50] Y. Kinemuchi, K. Ishizaka, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui, *Thin Solid Films.*, 407 (2002) 109
- [51] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, A.J. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (38) (2002) 11480
- [52] S. Sun, C.B. Murry, D. Welle, L. Folk, A. Moser, *Science.*, 287 (2002) 1989
- [53] L. John, Berchmans, R. K. Selvan, P.N.S. Kumar, C.O. Augustin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 279 (2004) 103-110
- [54] D.A. Thompson, J.S. Best, *IBM Journal of Research and Development.*, 44(2000) 311
- [55] D.-H. Chen and Y.-R. He, *Mater.Res.Bull.*, 36, (2001) 1369-1377
- [56] H. Yang, X. Zhang, W. Ao, G. Qiu, *Materials Research Bulletin.*, 39 (2004) 833-837

- [57] J. Zhou, J. Ma, C. Sun, L. Xie, Z. Zhao, H. Tian, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 3535
- [58] S. Prasad, N.S. Gajbhiye, J. Alloys and Compounds., 265 (1998) 87-92
- [59] S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. Commun., 71 (1988) C-26
- [60] Ph. Courty, H. Ajot, Ch. Macilly, B. Delmon, Powder Technol., 7 (1973) 21
- [61] M. Sorescu, L. Diamandescu, R. Peelamedu, R. Roy, P. Yadoji, J. Magn. Magn. Mater., 279 (2004) 195-201
- [62] H. Yang, L. Zhao, X. Yang, L. Shen, L. Yu, W. Sun, Y. Yan, W. Wang, S. Feng, J. Magn. Magn. Mater., 271 (2004) 230-236
- [63] R.D.K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff Jr, Mater. Sci. Eng. B, 111 (2004) 164-174

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Malatya ‘da doğdu. İlköğrenimini Malatya Sakarya İlköğretim Okulu ‘n da, orta ve lise öğrenimini Malatya Sümer Lisesi ‘n de tamamladı. Lisans öğrenimini 1999-2003 yılları arasında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladı. Eylül-2003 ‘de, Prof. Dr. Selçuk Atalay’ ın sorumluluğunda İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezine bağlı, VSM (Vibrating Sample Magnetometer) Sisteminde uzman olarak çalışmaya başladı. 2003 - 2004 yılları arasında Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Fizik Öğretmenliği Programını, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. Askerlik vazifesini; Nisan-2005 yılı celp döneminde, Deniz Eğitim ve Öğretim Komutanlığı Görev Analiz ve Program Geliştirme Dairesi Başkanlığında tamamladı. Eylül-2005 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Katı-Hal Anabilim Dalında “ NiFe_2O_4 Manyetik Nanoparçacıkların Eldesi ve Özellikleri” başlıklı yüksek lisans tezine başladı. Aynı zamanda Sol-gel yöntemi ile La-Ca-Mn-O türü manganitlerin sentezlenmesi ve farklı tabanlar üzerine Dip-Coating metodu ile ince film kaplamaları çalıştı.

Uluslararası Dergilerde Yayımlanmış Makaleler:

(*) SCIE (Science Citation Index Expanded)

[1] “Microstructure and Magnetoresistance of a $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Film Produced Using The Dip-Coating Method”, *Materials Science and Engineering B, Vol(136),(2007), 41-45(*)*

M. Gunes, H. Gencer, V.S. Kolat, S. Vural, H.I. Mutlu, T. Seckin and S. Atalay

[2] “Electrical Transport and Magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ film coated on pyrex glass substrate”, *Int. J. Mod. Phys. B (in press)*

H.Gencer, A.Goktas, **M.Gunes**, H.I. Mutlu and S. Atalay

[3] “Effect of B-doping on the structural, magnetotransport and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compounds” *Materials Science and Engineering: B, In Press, Corrected Proof*, Available online 4 June 2007

V.S. Kolat, H. Gencer, **M. Gunes** and S. Atalay

Uluslararası Kongrelerde Sunulmuş Posterler;

[1] “Production of NiFe_2O_4 Nanoparticles and Effect of Sintering Temperature on The Magnetic Properties”, ICNM (International Conference on Nanoscale Magnetism), June 25-29, 2007, Istanbul / Turkey

M. Gunes, S. Vural, T. Seckin and S. Atalay

[2] “Magnetoresistance Effect in of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Films Produced Using The dip-Coating Method”, ICNM (International Conference on Nanoscale Magnetism), June 25-29, 2007, Istanbul / Turkey

A.Goktas, H. Gencer, **M. Gunes**, Y. Babur, F. Aslan, H.I. Mutlu and S.Atalay

[3] “Synthesis and Characterization of NiFe_2O_4 Spinel Prepared by Hydrothermal Process at Various Annealing Temperature” Türk Fizik Derneği 24. Uluslar arası Fizik Kongresi, 28-31 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi/Malatya-TÜRKİYE

M. Gunes, S. Vural, T. Seckin and S. Atalay

Ulusal Kongrelerde Sunulmuş Posterler;

[1] “Synthesis of Polyimide- Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles” Bilkent NanoTr-III, Nano Bilim ve Nanoteknoloji Kongresi, 11-14 Haziran 2007, Bilkent, Ankara

S. Köytepe, T. Seçin, **M. Gunes** ,S. Atalay