T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARINA YÖNELİK ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Can Siret DOSDOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Temmuz, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARINA YÖNELİK ÇİNKO FERRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Can Siret DOSDOĞRU tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Ercüment AKAT, Üye
Yeditepe Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Enerji Depolama Cihazlarına Yönelik Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Can Siret DOSDOĞRU

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2024-5995” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

arkadaşlarıma

TEŞEKKÜR

Öncelikle, üniversite hayatım boyunca bana güvenen ve hiçbir yardımını esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans maceramda yanımda olan ve birlikte fizik hakkında kafa yorduğum tüm arkadaşlarıma, verdikleri dersler ile ufkumu genişletmiş tüm hocalarıma çok teşekkür ederim.

Daha sonra, lisans eğitimim sırasında danışmanım olan, önerdiği okumalar ile gelişmemi sağlayan Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR hocama çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca Uygulamalı Katıhal Fiziği Araştırma Grubu'nda, laboratuvarda beraber çalıştığım Kübra DEMİRCİ'ye çok teşekkürler.

Son olarak tüm laboratuvar imkanlarını sağlayan, katıldığım dersleri ve sağladığı kaynaklar ile beni geliştiren ve yüksek lisans eğitimimde danışmanım olan Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU hocama çok teşekkür ederim.

Can Siret DOSDOĞRU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xi

ÖZET xii

ABSTRACT xiv

1 GİRİŞ 1

2 GENEL BİLGİLER 4

2.1 Spinel Ferrit ve Kullanım Alanları....4

2.2 Çinko Ferrit Nanoparçacıklar....6

2.3 Çinko Ferrit Nanoparçacık Sentezi Metodları....7

2.3.1 Ortak Çöktürme (Co-recipitation) Yöntemi....7

2.3.2 Sol-Gel Yöntemi....8

2.3.3 Hidrotermal Yöntem....8

2.3.4 Solvo-termal Yöntem....9

2.4 Çinko Ferritlerin Elektriksel Özellikleri....10

3 DENEYSEL YÖNTEMLER 12

3.1 Kullanılan Malzemeler....12

3.2 Nanoparçacık Sentezi....12

3.3 XRD Analiz Yöntemi....14

3.4 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizi....16

3.5 FESEM (Field Emmision Scanning Electron Microscope) Analizi.....17

3.6 Empedans Spektroskopisi.....18

4 BULGULAR VE TARTIŞMA 21

4.1 XRD Analiz Sonuçları.....21

4.2 FTIR Analiz Sonuçları.....26

4.3 FESEM Analiz Sonuçları..... 30

4.4 Empedans Spektroskopisi Analizi Sonuçları..... 34

4.4.1 Karmaşık Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi..... 34

4.4.2 Karmaşık Empedans Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi.....40

4.4.3 AC iletkenlik (σ)Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi.....42

5 SONUÇ 45

KAYNAKÇA 48

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 57

SİMGE LİSTESİ

σ	AC iletkenlik fonksiyonu
λ	Dalga boyu
θ	Difraksiyon açısı
β	Difraksiyon pikinin yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM)
$\mathcal{E}'$	Karmaşık dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı
$\mathcal{E}''$	Karmaşık dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı
Z'	Karmaşık empedans fonksiyonunun gerçel kısmı
Z''	Karmaşık empedans fonksiyonunun sanal kısmı
d_{hkl}	Kristal yapıda atomlar arası ortalama mesafe (d-spacing)
a_0	Örgü parametresi
D	Parçacık Boyutu
K	Scherrer Sabiti

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
FESEM	Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	Difraksiyon pikinin yarı yüksekliğinin genişliği
NP	Nanoparçacık
XRD	X-Ray Işın Kırınımı Analizi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Spinel ferrit kristal yapısı ve içerisinde bulunan tetrahedral ve oktahedral bölgeler..... **5**
Şekil 3.1 Bragg Yasası..... **15**
Şekil 4.1 ZN-1, ZN-2 ve ZN-3 için XRD verileri..... **22**
Şekil 4.2 ZN-4 ve ZN-5 için XRD verileri **22**
Şekil 4.3 ZN-6, ZN-7, ZN-8 için XRD verileri..... **23**
Şekil 4.4 ZN-9, ZN-10, ZN-11 için XRD verileri.....**23**
Şekil 4.5 (311) piklerinin daha detaylı görüntüleri..... **26**
Şekil 4.6 ZN-1, ZN-2 ve ZN-3 için FTIR analizi..... **28**
Şekil 4.7 ZN-4 ve ZN-5 için FTIR analizi..... **28**
Şekil 4.8 ZN-6 ve ZN-7 için FTIR analizi..... **29**
Şekil 4.9 ZN-9 ve ZN-10 için FTIR analizi..... **29**
Şekil 4.10 ZN-1 için FESEM görüntüleri..... **31**
Şekil 4.11 ZN-2 için FESEM görüntüleri..... **31**
Şekil 4.12 ZN-3 için FESEM görüntüleri..... **32**
Şekil 4.13 ZN-4 için FESEM görüntüleri..... **32**
Şekil 4.14 ZN-6 için FESEM görüntüleri..... **32**
Şekil 4.15 ZN-7 için FESEM görüntüleri..... **33**
Şekil 4.16 ZN-9 için FESEM görüntüleri..... **33**
Şekil 4.17 ZN-10 için FESEM görüntüleri..... **33**
Şekil 4.18 Örneklerin Ɛ’ parametresinin frekansa bağlı değişimi..... **38**
Şekil 4.19 Örneklerin Ɛ’’ parametresinin frekansa bağlı değişimi..... **39**
Şekil 4.20 Örneklerin Z’ parametresinin frekansa bağlı değişimi..... **40**
Şekil 4.21 Örneklerin Z’’ parametresinin frekansa bağlı değişimi..... **40**
Şekil 4.22 Örneklerin AC iletkenlik parametresinin frekansa bağlı değişimi..... **42**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Sentezlenen tüm ürünlerin parametreleri ve kodları..... 13

Tablo 4.1 Sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların (311) pikine ait XRD verileri ve hesaplanan parametreler..... 24

Tablo 4.2 FESEM ve XRD verileri ile hesaplanan parçacık boyutları..... 34

Tablo 4.3 Tüm ürünlerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda ε‘ ve ε“ değerleri..... 39

Tablo 4.4 Tüm ürünlerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda Z‘ ve Z“ değerleri..... 41

Tablo 4.5 Tüm ürünlerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda σ değerleri..... 43

ÖZET

Enerji Depolama Cihazlarına Yönelik Çinko Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Can Siret DOSDOĞRU

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Spinel Ferrit nanoparçacıklar, yüksek manyetik doygunluk, yüksek Curie sıcaklığı, yüksek dielektrik sabiti gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle birçok bilim ve mühendislik araştırma alanlarında önemli bir yere sahiptir. Gelişen teknoloji ve sanayi sonucunda bu nanoparçacıkların tıp, fizik, kimya, mühendislik gibi birçok alanda kullanım alanlarının artacağı öngörülmektedir. Ferritler ilave metalik iyon içeren demir oksitli bileşiklerdir. Bu M^{+2} metal iyonlarının uygun oranlarda katkılanmasıyla ferrit malzemelerin manyetik ve dielektrik özellikleri ayarlanabilmekte; böylelikle tercih edilen sektöre göre malzemelerin uygulanabilirliği ve kullanılabilirliği sağlanmaktadır. Ferritlerin kullanılabileceği en önemli alanlardan birisi elektriksel enerji depolama sistemleridir. Ferrit nanoparçacıkların iyi dielektrik malzemeler olmaları bu malzemelerin kısa süreli yüksek akım için kullanılan kapasitörlerde veya elektrot malzemesi olarak süperkapasitörlerde kullanımlarına olanak sağlamaktadır. Ferrit nano parçacıkların sentezinde sol-gel, ortak çöktürme, solvotermal ve hidrotermal vb. birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar arasında hidrotermal tekniği kolaylığı, ucuz olması ve

toksit özelliği olmaması nedeniyle en elverişli yöntemdir. Ayrıca sentez sürecinde kullanılan parametrelerin verimli şekilde değiştirilerek kontrol edilebilir özellikte nanoparçacık sentezi mümkün olduğundan oldukça avantajlı bir tekniktir.

Bu tez çalışmasında, hidrotermal tekniği kullanılarak yüksek dielektrik sabitine sahip $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (0≤x≤1) çinko ferrit nanoparçacıkların sentezlenmesi hedeflendi. Buna göre, çinko ferrit nano parçacıkların dielektrik özelliklerine sentez aşamasının reaktif konsantrasyonu, çözelti pH değeri ve tavlama sıcaklığı etkileri beraber ele alınarak kapsamlı şekilde incelendi. Bu bağlamda, dielektrik uygulamalar bakımından en verimli sentez parametreleri araştırıldı. Sentezlenen nanoparçacıkların dielektrik performanslarının analizinde empedans spektroskopi tekniği kullanıldı. Ayrıca XRD, FTIR ve FESEM yapısal analizler alınarak, örneklerin kristal yapıları, parçacık boyutları, şekilleri, fonksiyonel bağları incelendi ve elde edilen sonuçların dielektrik özelliklere olan etkileri tartışıldı. Böylece enerji depolama sistemlerinde kullanımları bakımından avantajlı, dielektrik özellikleri açısından umut vaad eden çinko ferrit nanoparçacıkların hidrotermal sentezi için optimum sentez koşulları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Nanoparçacık, çinko ferrit, hidrotermal metot, yapısal karakterizasyon, dielektrik özellikler

ABSTRACT

Synthesis and Dielectric Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles for Energy Storage Devices

Can Siret DOSDOĞRU

Department of Physics
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Spinel ferrite nanoparticles has been an important subject in science and engineering with its properties such as high magnetic saturation, high Curie temperature, high dielectric constant and so on. With the technological and industrial research increasing and improving, nanoparticles has shown promise to be used in multiple research areas like medicine, physics, chemistry, engineering and more to come. Ferrites are metal oxides with an additional metal ion . The selection and the addition of the M^{+2} metal ions at proper portions cause the ferrite nanoparticles to have significant changes in their magnetic and dielectric properties, giving the possibility of synthesizing the needed ferrite nanoparticle for the targeted research area and application. One of the most important areas of research for ferrite nanoparticles has been the electrical energy storage systems. With the nanoparticles being good dielectric products, they can be used in high current capacitors and as an electrode material for supercapacitors. Some of the synthesis methods for ferrite nanoparticles are sol-gel, co-precipitation, hydrothermal and solvo-thermal methods. When taking all of the methods into consideration, hydrothermal synthesis is a very convenient way in terms of it being toxic-free, low cost and the

synthesis being easy to complete. In addition, this method is a great way to create nanoparticles with different properties, since changing the conditions of the synthesis is possible.

In this thesis research, $Zn_xFe_{3-x}O_4$ (0≤x≤1) zinc ferrite nanoparticles were synthesized using the hydrothermal method. Moreso, multiple parameters such as the reactive concentration, pH values and sintering temperature were investigated to understand the differences of the zinc ferrite nanoparticles in terms of their dielectric properties. With these, the goal was to find the most optimal research for the synthesized nanoparticles. Impedance spectroscopy has been used for the investigation of dielectric properties. Also, structural analyses such as XRD, FTIR and FESEM were done to see the crystal structure, particle size, the geometry and the bonds of these ferrite nanoparticles and were discussed with the dielectric data. Finally, the optimum way of the synthesizing parameters were obtained and reported for the usage of zinc ferrite nanoparticles in energy storage systems.

Keywords: Nanoparticles, zinc ferrite, hydrothermal method, structural characterization, dielectric properties

1
GİRİŞ

Nanoparçacıklar, 21. yüzyılın başından beri fizikçiler ve kimyacılar için bir ilgi odağı olmuştur. Boyutları 100 nm'den küçük olan bu parçacıklar, büyük yüzey alanı ve küçük hacimleri ile birlikte etkileyici elektriksel, manyetik, optik özelliklere sahiptir. Günümüzde nanoparçacıklar elektronik sektörü ve biyomedikal uygulamalar olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Hidrotermal metot, nanoparçacık sentezi için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Malzemenin tanecik boyutları ve fiziksel özellikleri, metot koşullarının değiştirilmesi yardımıyla istenilen hale getirilebilir. Aynı zamanda düşük maliyetli, fakat diğer yöntemlere kıyasla daha uzun süren bir sentez yöntemidir.

Spinel ferrit nanoparçacıklar ise, son 60 yıldır bilim dünyasına önemli katkılar yapmış bir oksit çeşitidir. Ferritler, manyetik malzeme olmalarının yanısıra iyi dielektrik özelliğe sahip malzemelerdir [1]. Elektromanyetik dalgaları iyi iletir fakat üzerinden elektrik akımını iletmezler. Bu sayede demir gibi esasında iletken olan dayanıklı ve maliyeti düşük bir metal, yalıtkan olarak kullanılabilir. Ferritin genel moleküler formülü:$((M^{+2})_x(Fe^{+3}))_{1-x}[(M^{+2})_{1-x}(Fe^{+3})_{1+x}]O_4$ ile verilir. Buradaki "M" +2 değerlikli metalleri temsil eder. "M" yerine yazılabilecek bazı metaller: demir (Fe), Kobalt (Co), Bakır (Cu), Kadmiyum (Cd), Magnezyum (Mg), Nikel (Ni), Çinko (Zn)'dur. Spinel ferritler için kullanılan bu metaller, nanoparçacıkların manyetik ve elektrik özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır. Köşeli parantez içinde kalan kısım, spinel ferritlerin katyon dağılımının oktahedral yapısını, diğer parantez ise katyon dağılımının tetrahedral yapısını temsil etmektedir. x indisi, 0 ve 1 arasında herhangi bir değer alabilir. Farklı x değerleri için oktahedral veya tetrahedral bölgedeki katkılar değişir. x=1 değerinde olan spinellere normal spineller denir. Normal spinel grubunda bulunan çinko ferrit nanoparçacıklar, birçok sektörde kullanılmaktadır. Yüksek dielektrik özellikleri

sayesinde sensörler ve mikrodalga teknolojisinde önemli rol oynarlar. Aynı zamanda güçlü emilim oranları, istenmeyen boyaları veya ağır metalleri bir başka malzemeden çıkarmak için kullanılır. Biyomedikal uygulamalarda ise çinko ferritin manyetik özellikleri ön plana çıkar [2].

Diğer taraftan, günümüzde öncelikli çalışma alanlarından birisi enerji depolama sistemleridir. Enerji depolama sistemleri; iklim değişimi, fosil yakıtların azalması ve yenilenebilir enerji teknolojisinin gelişmesi ile önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Bu sistem sayesinde üretilen enerji, düşük talep var iken bile üretilip depolanabilir, yüksek talep anlarında kullanılabilir. Güneş panelleri, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, rüzgar türbinleri gibi aygıtlarda önemli rol oynar. [3] Enerji depolama sistemleri için çinko ferrit, önemli bir materyal olarak görülmektedir. Çünkü bu nanoparçacıklar iyi manyetik özelliklerinin yanısıra iyi dielektrik özelliğe sahip malzemelerdir. Kompozisyonları ve üretim koşullarına bağlı olarak ayarlanabilir fiziksel özelliklere sahiptir ve bu da malzemenin dielektrik özelliklerini etkilemektedir. Düşük toksisite ve kolay elde edilebilen bir bileşen olması dışında, elektrik ve termal iletkenlikleri, hızlı yük transfer vb. özellikleri ile süperkapasitörlerde elektrot malzemesi performansı bakımından kullanımları avantajlı görülmektedir. Çinko ferritin bu özellikleri, sentezlenmesi sırasındaki pH değeri, farklı tavlama sıcaklıkları ve sentezleme yöntemleri ile değişiklik göstermektedir. Mikrodalga hidrotermal metotu kullanılarak yapılan bir çalışmada, 4 farklı tavlama sıcaklığı kullanılması ile 17-35 nm boyutlarında taneler elde edilmiş ve tavlama sıcaklıklarında artmasıyla tane boyutlarının arttığı ve dielektrik özelliklerin azaldığı gözlemlenmiştir [4]. Hidrotermal metot kullanılan başka bir çalışmada ise daha düşük pH değerleri, daha düşük tavlama sıcaklığı ve daha uzun tavlama süreleri ile 60 nm boyutlarında taneler elde edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar, iletken tanelere ve bu taneleri birbirinden ayıran yalıtkan sınırlara sahiptir. Bu sınırlar, malzemenin yalıtkanlığına katkı sağlamıştır. Empedans spektroskopisi ile incelenmiş olan malzeme, düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabiti sağlamıştır [5]. Literatürde çinko ferrit nanoparçacıklar, başka metaller ile nanokompozit olarak da sentezlenmiş ve farklı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bir çalışma sonucu, magnezyum katkılı çinko ferritlerin etkileyici manyetik, dielektrik ve optik özellikler gösterdiği görülmüştür ve bluetooth cihazları, akıllı telefonlar gibi iletişim cihazlarında kullanılabileceği önerilmiştir [6].

Diğer taraftan, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı da hidrotermal metot için nanoparçacık boyutunu etkileyen önemli parametrelerdir. Çinko ferritlerde bu parametrelerin malzemenin dielektrik özellikleri üzerine etkisini kapsayan detaylı bir çalışma görülmemiştir. Ayrıca yine tüm bu parametrelerin farklı oranlarda çinko içeren ferrit nanoparçacıkların dielektrik özelliklerine etkisinin incelenmesi de bu malzemelerin enerji depolama yeteneğinin belirlenmesi ve böylelikle bu depolama cihazlarına yönelik kullanımlarının arttırılması bakımından önem kazanmaktadır. Bu tez kapsamında, oldukça başarılı bir teknik olan hidrotermal sentez yöntemi için, yüksek dielektrik sabitine sahip $Zn_xFe_{3-x}O_4$($0 \leq x \leq 1$) çinko ferrit nanoparçacıklarda ilk defa reaktif konsantrasyonu, çözelti pH değeri ve tavlama sıcaklığı etkileri beraber ele alınarak kapsamlı şekilde incelendi. Bu bağlamda, dielektrik analizler bakımından en verimli sentez parametreleri araştırıldı. Örneklerin XRD, FTIR ve FESEM analizleri alınarak, yapısal değişimlerinin dielektrik özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Böylece enerji depolama sistemlerinde kullanımları bakımından avantajlı, dielektrik özellikleri açısından umut vaad eden çinko ferrit nanoparçacıkların hidrotermal sentezi için optimum sentez koşulları belirlendi. Tezin ilk bölümünde çalışmanın konusu ve kapsamı açıklandı. Tezin ikinci bölümünde, spinel ferritler hakkında genel bilgiler, kristal yapıları, kullanım alanları, kullanılan sentez teknikleri, çinko ferritlerin dielektrik özellikleri verildi. Tezin üçüncü kısmında, çinko ferrit nanoparçacıkların hidrotermal sentez aşamaları açıklandı. Ayrıca bu bölümde, XRD, FTIR, FESEM ve empedans analizör ölçümleri hakkında teknik bilgilere yer verildi. Tezin dördüncü bölümünde, çalışmamızdan elde edilen bulgular verilerek sonuçlar yorumlandı ve tartışıldı. Tezin beşinci ve son bölümünde ise, çalışmalarımızdan elde edilen sonuçlar değerlendirildi.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Spinel Ferritler ve Kullanım Alanları

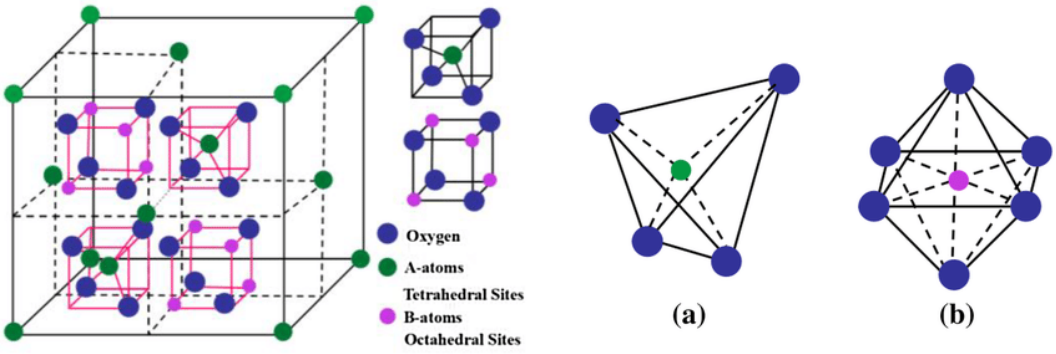
Ferritler, ana bileşenleri demir oksit olan ve bunlar ile bağ yapmış metal veya metallerden meydana gelen bir alaşımdır. Tarih boyunca ferritler nanoparçacık, nanokompozit, nanoçubuk gibi farklı nanoyapılarda incelenmiş ve bulguları ile bilimde önemli katkılar sağlamıştır [7] [8]. Divalent metal, yani +2 değerlik yüke sahip metal ile bağ yapan demir oksit sayesinde elde edilen ferritler, tercih edilen metalin veya metallerin çeşitliliğinden dolayı farklı fiziksel, kimyasal, manyetik ve elektriksel özelliklere sahip olabilir ve bu sayede birçok sektörde kullanılabilir [9]. Divalent metaller M^{+2} şeklinde gösterilir ve Çinko (Zn), kobalt (Co), magnezyum (Mg) ve nikel (Ni) bu metallere verilebilecek örneklerden bazılarıdır.

Metal, oksijen ve demir temelli ferritler, yapısal özelliklerine, yani kristal yapılarına göre 4 kategoride incelenirler. Bunlar spinel ferrit (MFe_2O_4), orthoferrit (MFeO_3), garnet ($M_3Fe_5O_{12}$) ve hekzaferrit (M$Fe_{12}O_{19}$) olarak sıralanabilir. Farklı kristal yapılarda elde edilebilen ve farklı divalent metaller tercih edilebilen bu ferritler, birbirinden farklı yapıları ile birbirine özgün manyetik, elektrik ve dielektrik özelliklerine sahip olmalarını sağlar. Ortoferritler iyonik iletkenlik, manyetik direnç gibi özellikleriyle öne çıkar ve kullanım yerleri arasında güneş panelleri, LED ekranlar, katalizörler gibi teknolojiler sayılabilir [10]. Garnet yapıdaki ferritlerin özellikleri arasında geçirgenlik (permeability), manyetik doygunluk ön plandadır. Kanser çalışmaları, mikrodalga cihazlar, anten teknolojileri bazı çalışma alanlarındandır [11] [12]. Hekzaferritler, manyetik özellikleriyle öne çıkar ve magnet üretimi, bilgi depolama sistemleri, elektronik aygıt parçaları gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur [13].

Son olarak spinel ferritler, uzun zamandır bilim camiasında önemli manyetik ve dielektrik özellikleri nedeniyle araştırılan bir malzeme olmuştur. MFe_2O_4 formülü ile verilen bu malzeme, iyi bir dielektrik sabitine sahiptir. Diğer taraftan, manyetik

spinel nanoparçacıkların süper paramanyetizma özelliği, yüksek manyetik doygunluğu, kararlı termal ve kimyasal özellikleri, yüksek Curie sıcaklığı örnek verilebilecek önemli özelliklerindendir [14][15][16][17]. Tüm bu özelliklerine ek olarak divalent atomunun değişimi, kullanılan metallerin konsantrasyonları, birden fazla divalent element seçilerek nano-kompozitler üretilebilmesi ve farklı sentez çeşitlerinin seçilebilmesi ile spinel ferritler, birçok farklı alanda çalışılabilme fırsatı sağlar.

Kristal yapılarda elde edilen farklılıklar, metaller ile oksijenin yaptığı bağlar ile açıklanabilir. Farklı sayılarda oksijen ile bağ yapan metaller, malzeme içerisindeki katyon dağılımlarını etkiler ve çeşitli özelliklerinde değişimler gözlenir. Spinel ferrit kristal yapısının genel formülü $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ olarak verildiğinde, A divalent atomları, B ise demir atomlarını gösterir. Burada parantez içinde yazılan bağlar tetrahedral bölgelere, köşeli parantezler ise oktahedral bölgelere işaret etmektedir. Tetrahedral bölgeler, A atomunun 4 oksijen atomu ile, oktahedral bölgeler ise B atomunun 6 oksijen atomu ile bağ yapmasından meydana gelir. Şekil 2.1'de bu bölgelerin geometrik yapıları gösterilmiştir [18]. Tetrahedral ve oktahedral bölgelerin yoğunlukları, malzeme içerisindeki katyon dağılımlarını ve bu sayede de manyetik ve dielektrik gibi çeşitli özelliklerinin değişimini sağlar.



Şekil 2.1 Spinel ferrit kristal yapısı ve içerisinde bulunan tetrahedral ve oktahedral bölgeler

Farklı tetrahedral ve oktahedral bölgelerin elde edilmesi için $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ spinel ferrit genel formülüne tekrar bakılırsa, farklı x değerleri ile bu bölgelerde değişiklikler yapılabilir. x indisi, 0 ve 1 arasında herhangi bir değer alabilir ve farklı x değerleri için oktahedral veya tetrahedral bölgedeki katkılar değişir. x=1 değerinde olan spinellere normal spinel, x=0 olanlara ters spinel, 0<x<1 değerlerine ise karışık (mixed) spinel denir. x indisinin değişimi, sentezlenen ürünün yapısal özelliklerinin değişimine ve farklı sektörlerde kullanılabilmesinin sağlar. Ters spinel olan bakır ferrit ile yapılan bir çalışmada, sentezlenen ürünün elektriksel özelliklerinin önemi vurgulanırken [19], karışık spinel olan magnezyum ve bakır nanokompoziti sentezlenmiş bir ürünün manyetik özellikleri sayesinde iyi bir fotokatalizör olarak kullanılabileceği tartışılmıştır [20].

Tüm bu özellikler göze alınarak, farklı spinel ferrit türlerinin elde edilmesi ve istenen yapısal veya karakteristik özelliklere sahip olması için seçilecek sentez türü ve kullanılan demir ve divalent atomunun oranları dikkat edilmesi gereken parametrelerdir.

2.2 Çinko Ferrit Nanoparçacıklar

Spinel ferrit çalışmalarında çokça kullanılan malzemelerden biri çinko ferrit olmuştur. Normal spinel grubunda bulunan bu nanoparçacıkların genel formülü $(\mathrm{Zn})[Fe_2]O_4$ olarak verilir ve çinko metali tetrahedral bölgede, demir metali ise oktahedral bölgede bulunmaktadır. Literatürde bu nanoparçacıklar özgün dielektrik ve manyetik özelliklere sahip malzemelerdir. Bu özgün değerleri ile birlikte yapısal özellikleri, seçilen üretim koşullarına ve parametreler ile değişebilmektedir. Düşük toksisitesi ve doğada kolay bulunan bileşenlere sahip olması dışında, yüksek dielektrik özellikleri, manyetik doygunluğu, termal iletkenlikleri gibi özellikleri ile süperkapasitörlerde elektrot malzemesi, katalizör, gaz sensörleri ve mikrodalga uygulamaları gibi birçok alanda kullanılabilmesini sağlamaktadır [21] . Bahsedilen bu özellikler, seçilen sentez metodu dışında kullanılan malzemelerin reaktif konsantrasyonları, sentez ortamının pH değeri, tavlama sıcaklığı, Zn:Fe oranı gibi parametreler sayesinde önemli değişimlere uğrarlar. Sol-gel metodu ile üç farklı tavlama sıcaklığı ile sentezlenen çinko ferritte, tavlama sıcaklığının artması ile tanecik boyutlarının arttığı gözlemlenirken [22], hidrotermal sentez ile üretilen

başka bir çalışmada farklı çinko : demir oranları araştırılmış ve çinko oranının artması ile doğru orantılı olarak parçacık boyutu artmıştır [23]. Aynı zamanda çinko ferrit, literatürde nanokompozit olarak başka metaller kullanılarak sentezlenmiştir. Krom kullanılarak yapılan bu çalışmada üretilen nanokompozit, artan krom oranı ile düşük frekanslarda daha düşük dielektrik sabiti değerleri sağlamıştır ve mikroelektronik uygulamalarda kullanılabileceği raporlanmıştır [24].

2.3 Çinko Ferrit Nanoparçacık Sentezi Metodları

Çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi için literatürde birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Her yöntem, birbirlerine kıyasla avantajlar ve dezavantajlar barındırır. Bu nedenle, istenilen özelliklere ve boyutlara sahip nanoparçacık üretimi için gerekli sentez yöntemi doğru seçilmelidir. Tercih edilen nanoparçacık sentezi metotları arasında ortak çöktürme, sol-gel, hidrotermal ve solvotermal sayılabilir.

2.3.1 Ortak Çöktürme (Co-recipitation) Yöntemi

Çözülebilen metal tuzları (çinko sülfat, çinko fosfat gibi) ve distile su karışımına çöktürme gerçekleştirecek malzeme eklenir, bu karışım yaklaşık bir saat bekletilir ve bu sırada malzeme ortak çöktürmeye uğrar ve daha katı bir ürün elde edilir. İçinde birçok safsızlık ve istenmeyen malzemeler bulunan bu ürün filtrelenerek ve yıkanarak safsızlıklardan arındırılır. Malzeme kurutulduktan sonra, kalsinasyon uygulanarak istenilen çinko ferrit sentezlenmiş olur. Ortak çöktürme yöntemi, istenilen çinko ferrit yapısını elde etmek için iyi bir seçenektir. Ayrıca, çöktürülen ürünlerden toksik bir artık elde edilmediği için doğa dostudur ve verimli bir sentez yöntemidir. Avantajları dışında, ortak çöktürme yönteminin dezavantajlarından da bahsetmek gerekir. Verimli ve istenilen fazlarda çinko ferrit üretebilen bir yöntem olsa da, pH değerinin sentez sırasında ayarlanamaması nedeni ile çoğu parametrenin değiştirilmesine izin vermez, istenilen büyüklüklerde ve yapılarda çinko ferrit elde edilmesine engel olur.

Linh T.Tr Nguyen et. al. [25], çalışmalarında demir nitrat, çinko nitrat ve reaktan olarak da sodyum hidroksit kullanarak 59-85 nm aralığında çinko ferrit nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemi ile sentezlemiş, farklı pH değerleri ile sentezlenen ürünlerin yapısal ve optik özelliklerinin değişiklikleri raporlanmıştır.

Bir başka çalışmada [26], ortak çöktürme ile sentezlenen çinko ferritin polivinil alkol (PVA) eklenmesi ile parçacık boyutu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2.3.2 Sol-Gel Yöntemi

Benzer bir şekilde bir kap içerisinde meydana getirilen bu sentezde metal tuzları ve kimyasal malzemeler bir solüsyon haline getirilir, moleküller arasında tepkime (polimerizasyon) sağlanır ve polimer zincirler meydana getirir. Bu süreç sonucu malzeme jel kıvamında olur. Sentezlenen ürün ısıtılarak istenmeyen ürünler buharlaştırılarak malzeme arındırılabilir. Sol-Gel yöntemi için sayılabilecek avantajlar arasında, istenilen sıcaklıkların ve pH değerlerinin kullanılabildiği sayılabilir. Aynı zamanda maliyeti çok yüksek olmayan bir yöntemdir ve doğaya zararı minimum seviyededir.

İyi özelliklerinin yanı sıra, elde edilen nanoparçacıkların saflık derecesi görece düşüktür, daha saf bir ürün elde edilmesi için ürüne farklı yöntemler uygulanmalıdır. Sol-Gel yöntemi kullanılan bir çalışmada [27] çinko nitrat, demir nitrat, sitrik asit ve üre kullanılarak 18-52 nm büyüklüklerinde çinko ferrit nanoparçacık sentezlenmiş ve manyetik özellikleri araştırılmıştır. Ahmet Nasser et. al. tarafından yapılan bir başka araştırmada ise [28] nitrat tuzları ve sitrik asit ile elde edilen çözelti 80 derecede karıştırılarak homojenize edilip kurutulmuş ve kserojel bir yapı edilmiştir. Temizleme gerçekleştikten sonra 9.1 nm çinko ferrit nanoparçacıklar sentezlenmiş, dielektrik ve manyetik özellikleri araştırılıp enerji depolama sistemlerinde ve elektronik uygulamalarında kullanılabileceği tespit edilmiştir.

2.3.3 Hidrotermal Sentez

Bu sentez yöntemi, çözelti içerisindeki metal tuzlarının farklı sıcaklıklar ve basınçlar altında tutulması ile gerçekleştirilir. Su içerisinde çözündürülen metal tuzları ve tercih edilen reaktanlar karıştırılarak bir çözelti elde edilir ve genellikle yüksek basınçlara ulaşmak için otoklav içerisine yerleştirilerek ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Metal tuzları, istenen ferrit yapısını meydana getirmek için bazik bir ortama ihtiyaç duyar. Su içerisinde meydana gelen bu bazik ortam, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç, sentezin gerçekleşmesini sağlar. İstenilen sıcaklık ve sürede pişirme gerçekleştirildikten sonra otoklavdan çıkarılan ürün, içerisindeki

kusurlardan arındırılmak için yıkama ve satrifüj işlemlerine tabii tutulur, daha sonra da oda sıcaklığında veya düşük bir sıcaklıkta kurutulur. Son olarak elde edilen malzeme ezilerek toz haline getirilir ve nanoparçacık sentezi tamamlanmış olur.

Hidrotermal sentez, nanoparçacık sentezi literatüründe tercih edilen en doğa dostu yöntemlerden biridir ve elde edilecek ürünün pH, sentez sıcaklığı, ürün reaktif konsantrasyonları gibi parametrelerin seçimini kolaylaştırmaktadır. Bu parametre özgürlüğü sayesinde nanoparçacıklar farklı manyetik ve elektrik özelliklere sahip olabilir ve hedeflenen sektörlerde kullanılabilmesini sağlar. Temel olarak su ve metal tuzları içerdiği için toksisitesi düşüktür. İyi yanlarının dışında sayılabilecek kötü yanları arasında sentez yönteminin süresi yer almaktadır. İlk etapta nanoparçacıklar otoklav içerisinde saatler veya birkaç gün sentezlenebilir. Daha sonra kusurlarından arınan ürünlere uygulanan kurutma işlemi de saatler, bazı durumlarda birkaç gün sürer.

Yapılan bir çalışmada istenilen oranlarda çinko nitrat ve demir nitrat ile birlikte sodyum hidroksit kullanılarak bir çözelti elde edilmiştir. Otoklav yardımı ile 190°C'de 12 saat pişirilip kurutularak çinko ferrit sentezi gerçekleşmiştir. Elde edilen bu ürünün yapısal ve manyetik özellikleri araştırılmış, gaz sensörleri ve biyomedikal alanlarda kullanılabileceği bildirilmiştir [29]. Bir başka çalışmada çinko klorür, demir klörür ve sodyum hidroksit çözeltisi oluşturulup 110°C'de farklı sıcaklık sürelerinde araştırılmış ve sıcaklık süresinin arttırılması ile ortalama parçacık boyutunun arttığı gözlemlenmiştir [30].

2.3.4 Solvo-termal Sentez

Hidrotermal senteze benzer bir şekilde metal tuzları ve reaktan ürün kullanılan bu yöntemde çözeltinin ana bileşeni su yerine organik bileşenler olmaktadır. Tercih edilen organik bileşen ile elde edilen çözeltinin karıştırılması ve ardından ısıtılmasından sonra kurutma işlemi gerçekleştirilir. Yıkanma ve kurutma işlemlerinden sonra nanoparçacık elde edilir.

Sentez sırasında çözelti üzerinde değiştirilebilen parametreler ile solvo-termal sentez, en tercih edilen yöntemler arasında bulunmaktadır. Hidrotermal sentez ile benzer iyi yanları olmasının dışında, su yerine organik bileşenler kullanılıyor olmasından dolayı, çözelti içerisindeki bileşenler ve metal tuzlarının ürünü olarak toksisitesi daha yüksek ara ürünler meydana gelebilir. Aynı zamanda bu ara

ürünlerin daha zor arındırılması sebebi ile saflık derecesi daha düşük ürünler meydana gelebilir.

Chayene G. Anchieta et. al. [31], mikrodalga yardımı ile solvotermal sentez gerçekleştirilerek 16-23 nm boyutlarında çinko ferrit nanoparçacık sentezlemiş ve katalizör olarak kullanılabileceğini raporlanmıştır. Başka bir çalışmada [32]; kadmiyum, kurşun ve civa bulunan bir reaktan bileşen ile çözelti meydana getirilmiş ve otoklav yardımı ile 180°C'de 24 saat pişirilmiş, 60°C'de 3 saat kurutulmuştur. İstenilen saflıkta elde edilen ürünün elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabileceği belirtilmiştir.

2.4 Çinko Ferritlerin Elektriksel Özellikleri

Genel özellikleri ve sentez koşulları dışında, çinko ferritin elektriksel ve manyetik özellikleri, dielektrik uygulamalarında kullanılmasının önemli nedenlerindendir. Çinko ferritin dielektik kaybı düşüktür ve elektrik direnci yüksektir, bu sayede enerjinin ısıya dönüşümü daha az meydana gelir, enerjinin daha verimli kullanımı sağlanır [33]. Aynı zamanda, termal ve kimyasal olarak kararlı bir malzemedir, yüksek voltajlı sistemler veya kimyasal düzeneklerde kullanılmasını sağlar [34].

Dielektrik özellik için en önemli parametreler arasında parçacık boyutu ve katyon dağılımları bulunmaktadır [35]. Bu parametrelerin istenilen biçimde değiştirilmesi için ise tercih edilen sentez metodu ve ürün içerisinde kullanılan malzemeler büyük önem taşır. Normal spinel yapılarından dolayı Zn^{+2} metali tetrahedral bölgeleri meydana getirirken Fe^{+3} metali ise oktahedral bağları oluşturur. Sentez metodu veya kullanılan metal oranları gibi nedenler, malzeme içerisinde Fe^{+2} metalinin oluşmasını sağlayabilir ve $Fe^{+3} - Fe^{+2}$ arası elektron alışverişinin sonucu olarak elektrik alan içerisinde daha az kutuplama meydana gelebilir, yani dielektrik özellik düşer [36]. Hidrotermal sentez ile gerçekleştirilen bir araştırmada 10 nm boyutlarında çinko ferritler elde edilip iletişim aygıtlarında kullanılması önerilirken [37], ortak çöktürme yöntemi kullanılan bir çalışmada ortalama parçacık boyutu 8 nm olarak bildirilmiş ve biyo malzeme olarak kullanılabileceği raporlanmıştır [38].

Aynı zamanda, çinko ferrit içerisine eklenen başka metaller ile üretilen nanokompozitler, dielektrik özelliği arttırabilen önemli bir araştırma konusudur. Sol-gel yöntemi ile yapılan iki çalışmada; magnezyum katkılı çinko ferrit için

magnezyum katkısının dielektrik sabitini ve AC iletkenlik değerini büyük oranda arttırdığı gözlemlenirken [39], bakır katkılı çinko ferrit nanoparçacıklarda bu değerlerin düştüğü görülmüştür [40].

Yapmış olduğumuz çalışmada, verimli dielektrik özellikler elde edilebilen hidrotermal sentez ile çinko ferrit nanoparçacıkların sentezi hedeflenmiştir. Ayrıca, bahsedilen sentez ile birlikte; sentez sırasındaki pH değeri, Zn:Fe oranları, reaktif konsantrasyon ve tavlama sıcaklığı gibi parametreler incelenerek elektriksel özellikler üzerindeki etkileri vurgulanmak istenmiştir.

3
DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Malzemeler

Hidrotermal sentezi gerçekleştirmek için saf çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$, Sigma-Aldrich), saf demir nitrat ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, Sigma-Aldrich), deiyonize su ve hem çözeltinin pH değerini belirlemek için, hem de reaktans olarak sodyum hidroksit (NaOH) kullanıldı. Sentez sırasında Teflon iç hazneye sahip çelik otoklav, sentez sonrası malzemenin temizlenmesi için de santrifüj, etanol ve deiyonize su kullanılan malzemeler arasındadır.

3.2 Nanoparçacık Sentezi

$ZnFe_2O_4$ çinko ferrit nanoparçacık sentezinin ilk aşamasında, gerekli miktar kadar $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ farklı kaplarda 20 ml deiyonize su içine yerleştirilip karıştırıldı. Homojen bir hal aldıktan sonra, bu iki çözelti tek bir kaba alınıp manyetik karıştırıcıya konuldu. 4500 rpm'de karıştırılan bu çözelti üzerine önceden hazırlanmış 10 ml boncuk NaOH (kostik) damlatma yolu ile eklendi. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$: $Fe(NO_3)_3.9H_2O$: NaOH stokiyometrik oranlarının 1:2:8 olmasına dikkat edilmelidir. Farklı reaktif konsantrasyonlar için bu değer 9 ürün için 6:12:48 olarak, kalan 2 ürün için de 2:4:16 şeklinde alınıp sentez yapılmıştır. Elde edilen çözeltinin pH değerini yükseltmek gerektiği takdirde, manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan çözeltiye sıvı NaOH, aynı şekilde damlatma yöntemi kullanılarak çözeltiye eklenir.

Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 1 saat karışan çözelti, içi teflon çelikten otoklava aktarıldıktan sonra 180°C sıcaklıkta olan fırında 16 saat tutulmuş, daha sonra da elde edilen üründeki safsızlıkların giderilmesi için santrifüj kullanılmıştır. Her ürün 4 kez santrifüjden geçmiş ve 2 kez deiyonize su, 2 kez de etanol ile yıkanmıştır. Son olarak safsızlıklarından arındırılan ürün, 80°C'de 12 saat kurutulduktan sonra

ezilerek toz kıvamına getirilmiş, daha sonra da örneklere farklı iki sıcaklık için (600ºC, 900ºC) 6 saat tavlama işlemi uygulanmıştır.

Yukarıda verilen sentez yöntemi, $Zn_xFe_{3-x}O_4$ genel formülünde x = 1 olduğu takdirde kullanılmıştır. Farklı x değerleri için, stokiyometrik değerlerde değişikler yapılmış, fakat toplam molaritenin sabit bir değerde olduğuna dikkat edilmiştir. Aynı şekilde, pH değişimi için farklı miktarlarda NaOH üründe bulunmaktadır. Son olarak, sentez gerçekleştirildikten ve kurutulduktan sonra 3 ürün için farklı tavlama sıcaklığı alınmıştır.

Tüm bu parametreler ele alınarak, toplam 11 ürün sentezlenmiş ve Tablo 3.1.'de verilen kod isimlendirmeleri ile kaydedilmiştir. Tüm örnekler, YTÜ Fizik Bölümünde bulunan ve Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU'nun koordinatör olduğu "Uygulamalı Katıhal Fiziği Araştırma Grubu" Laboratuvarında sentezlenmiştir.

Tablo 3.1 Sentezlenen tüm ürünlerin parametreleri ve kodları

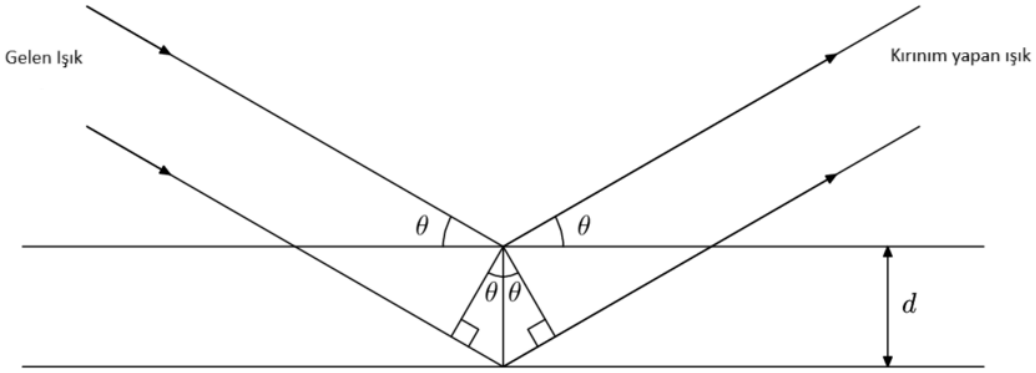
Ürünün Kodu	Formülü	Stokiometric Oran Zn:Fe:NaOH	pH	Tavlama Sıcaklığı (°C)
ZN-1	$Zn_1Fe_2O_4$	6 : 12 : 48	10	900
ZN-2	$Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$	4,5 : 13,5 : 48	10	900
ZN-3	$Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	3 : 15 : 48	10	900
ZN-4	$Zn_1Fe_2O_4$	2 : 4 : 16	10	900
ZN-5	$Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	1 : 5 : 16	10	900
ZN-6	$Zn_1Fe_2O_4$	6 : 12 : 48	8	900
ZN-7	$Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$	4.5 : 13.5 : 48	8	900
ZN-8	$Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	3 : 15 : 48	8	900
ZN-9	$Zn_1Fe_2O_4$	6 : 12 : 48	10	600
ZN-10	$Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$	4.5 : 13.5 : 48	10	600
ZN-11	$Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	3 : 15 : 48	10	600

3.3 XRD Analiz Yöntemi

XRD, X-Ray Diffraction, yani X-Işını Kırınımı olarak bilinen bir analiz yönteminin kısaltmasıdır. Malzemelerin karakterizasyonunu sağlayan bu yöntem, herhangi bir boyutta bulunan nanoparçacık için uygulanabilir ve malzemenin kristal yapısı gibi yapısal özelliklerinin bulunmasını sağlar.Herhangi bir kristal yapıda olan malzeme, periyodik bir dizilime sahip atomlardan meydana gelir. Bu dizilimlerin farklı çeşitleri, farklı kristal yapıları meydana getirir ve malzemenin manyetik veya elektriksel özelliklerini etkileyebilir. XRD analiz yöntemi için kurulan sistemde, kristal yapıya sahip bir malzemeye X-ışını gönderilir. X-ışınının dalga boyu, gönderildiği kristal yapıdaki atomların birbirleri arasındaki mesafelere benzer değerlere sahip olduğu zaman malzeme ile etkileşime girer ve malzeme kristal yapısına göre, gönderilen X-ışınının malzemeden dışarı belli bir açı ile saçılmasını sağlar, yani kırınım gerçekleştirir [41]. Bu kırınım, Bragg Yasası'na göre meydana gelir ve bu yasa Denklem (3.1)'de verilmiştir.

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda \tag{3.1}$$

Şekil 3.1'de gösterilen XRD düzeneğinde, eğer kırınım yapan X-ışınının katettiği yol, ışının dalga boyunun tam sayı katlarında meydana gelmekte ise yapıcı girişim meydana gelir. Bu yapıcı girişimler XRD düzeneğinde gözlemlenir ve girişim şiddetleri incelenebilir. Malzeme, belirli açılarda ve şiddetlerde gösterdikleri pikler yardımı ile hangi kristal yapıya sahip olduğu analiz edilebilir. Beklenilen kristal yapı dışında ortaya çıkabilecek daha küçük pikler, malzeme içerisindeki kusurları ve istenmeyen ikinci pikleri gösterir.



Şekil 3.1 Bragg Yasası

Kristal yapı tanımı ve malzemedeki kusurları kapsama özelliklerinin dışında, XRD analizi yapılan malzemenin ortalama parçacık boyutları ve kristal yapının örgü parametreleri gibi önemli değerler de elde edilebilir. Kırınım açılarına karşılık gelen sayımlar ve bahsedilen piklerin genişlikleri, bu parametreleri incelememizde yardımcı olur [42]. Analizi yapılan malzemenin ortalama parçacık boyutlarının hesaplanması için Debye-Scherrer formülü kullanılmaktadır [43]. Denklem 3.2 ile gösterilmiştir ve D parçacık boyutunu, K Scherrer sabitini, λ kullanılan X-ışını Cu-Kα dalga boyunu, β difraksiyon pikinin yarı yüksekliğinin genişliğini (FWHM) ve θ difraksiyon açısını gösterir.

$$D = K.\lambda / \beta.\cos\theta \qquad (3.2)$$

Denklem (3.2) ile XRD analizi yapılan malzemenin ortalama parçacık boyutları elde edilebilir. Parçacık boyutunun bilinmesi sayesinde, ürünlerin ölçülen diğer parametreleri ile korelasyonlar araştırılabilir.

XRD analizinin sağladığı önemli parametrelerden bir diğeri ise örgü parametresidir. Bu değer, analizi yapılmış malzemenin maksimum pikinin kristal yapısı ve atomların arasındaki ortalama uzaklık, yani d-spacing değeri ile bulunur. Elde edilen değer, malzemenin kristal örgü içerisinde bulunan atomların geometrileri ile ilgili bilgi sağlar ve nanoparçacıklar için genellikle Angstrom (Å) boyutlarında olur. Bulunan sonuç, literatür ile kıyaslanarak ölçüm yapılan malzemenin içeriği, kristal yapısı ve geometrisi incelenebilir. Denklem 3.3 ile gösterilen bu formülde h, k ve l değerleri, XRD analizinde meydana gelmiş en yüksek pikin Miller indisleri

değerlerini alır. Örnek olarak çinko ferrit için en yüksek pik (311) olmaktadır, bu sayede h = 3 , k = 1, l = 1 değerleri ve bu pik üzerinde XRD analizi sonucu ölçülen d_{hkl} yerine yazılarak denklem hesaplanmış olur.

$$d_{hkl} = a_0 / (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad (3.3)$$

XRD analizi, kristal yapıda olan malzemelerde çok az bir miktar ile sağlanabilir ve malzemeye zarar vermez. Fakat kristal yapıda bulunmayan bir malzeme için görüntü almak mümkün olmamaktadır. Ayrıca, yüksek kusurlu malzemeler (amorf) XRD analizi ile tanımlanamayabilir veya zor bir tanımlama süreci gerçekleşir.

Çalışmalarımızda sentezlenen çinko ferritlerin XRD analizi YTÜ merkez Laboratuarında hizmet alımı ile yapıldı. Ölçümlerde PANalytical marka EMPYREAN model kırınım cihazı ile CuKα=1.54A^o için 20^o-80^o ölçüm aralığında alındı.

3.4 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizi

Uzun ismi ile Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi, incelenmek istenen malzemenin yapısal özelliklerini ve istenmeyen ürünleri barındırıp barındırmadığını inceleyebilen en popüler analiz yöntemlerinden biridir. FTIR analizi temelinde, incelenecek malzemeye kızılötesi spektrumunda olan elektromanyetik radyasyon gönderilir. Bu kızılötesi radyasyon, görünür ışığa göre daha büyük bir dalgaboyuna ve daha küçük bir frekansa sahip olduğundan malzeme ile etkileşime girebilir. Birçok farklı dalgaboyunda gönderilen radyasyon, malzeme içerisinde bulunan bileşenlerin birbirleri ile olan bağları tarafından soğurulurlar. Soğurulan radyasyonların dalgaboylarının incelenmesi sayesinde malzeme içerisinde atomlar arası hangi bağların bulunduğu, malzeme içi kusurların olup olmadığı gibi bulgular üretilebilir. Ayrıca, FTIR analizinin en çok kullanılan analiz yöntemlerinden biri olmasından dolayı türeyen geniş literatür sayesinde, bilinmeyen bir malzemenin analizi sonucu tayini yapılabilir.

FTIR analizi malzeme bilimi, kimya, tekstil, biyoloji, adli bilim gibi birçok bilim dalında kullanılmaktadır [44]. Malzeme içindeki bağların kızılötesi radyasyonu

soğurmasından ibaret olduğundan malzemeye zarar vermez ve hızlı bir analiz yöntemidir. Analiz edilmesi istenen ürün için önceden bir işlem gerekmez, malzeme doğrudan analiz edilebilir. Maddenin her hali ile analiz meydana gelebilir ve organik bağları tanımlamakta başarılıdır. Dikkat edilmesi gereken durumlardan biri, FTIR cihazlarının suya karşı hassas olmasıdır. Analizi yapılmak istenen ürünün içerisinde bulunan su moleküllerinin içerisindeki bağlar, ürün içerisindeki bağlara kıyasla daha dominant olabilir. Aynı zamanda FTIR, bağ türleri ve fonksiyonel gruplar ile ilgili bilgi verse de, atomik düzeyde, yani hangi elementlerin malzemede olduğunu doğrudan vermeyebilir.

Çalışmalarımızda sentezlenen çinko ferritlerin FTIR analizi YTÜ merkez Laboratuvarında hizmet alımı ile yapıldı. Ölçümlerde Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model cihaz ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapıldı.

3.5 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) Analizi

Alan etkili taramalı elektron mikroskobu yani FESEM analizi, numunenin yüksek çözünürlüklü görüntülerinin, malzemeye elektron demetleri gönderilmesiyle gerçekleşir. Gönderilen elektron demetleri, mercekler kullanılarak odaklanır ve malzemeye yönlendirilir. Yüzeye çarpan elektronlar ve fotonların incelenmesi ile elde edilen görüntü ile malzemenin yüzey topografisi hakkında detaylı bilgi alınabilir. FESEM analizi sayesinde çözünürlüğü çok yüksek görüntüler sağlanabilir ve nanometre boyutlarında tanecik tespiti sağlanır. Ayrıca, 3 boyutlu bir görüntü sağlamasından dolayı derinlik hakkında bilgi verir ve malzeme içerisindeki yapılar daha detaylı incelenebilir. Bu analizin iyi yanları dışında, canlı ve iletken olmayan ürünlerde kullanılamıyor olması ve FESEM cihazlarının yüksek maliyetleri kötü yanlarından sayılabilir.

Çalışmalarımızda sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların FESEM analizi, YTÜ Merkez Laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yapıldı. Analiz ile görüntülemeler Thermoscientific marka LUMIS EBSD model cihaz ile elde edildi.

3.6 Empedans Spektroskopisi

Empedans Spektroskopisi, elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik özelliklerini, farklı frekanslarda alternatif akım (AC) veya alternatif voltajın malzemeye etkisini hesaplayarak bulan bir yöntemdir. Uygulanan alternatif voltaj dolayısıyla oluşan elektrik alanın malzeme yapısında yarattığı düzensizlikler, Fourier dönüşümü uygulanarak spektrumu meydana getirir. Bu değişimin gözlenmesi istenen ürün, bir kondansatör arasına yerleştirilerek elektrot olarak kullanılır ve uygulanan AC ile yük depolanmaya başlar. Kondansatörün yük depolayabilme potansiyeline kapasitans denir ve C_o ile gösterilir. İki kapasitör arası boş olduğu zaman kapasitansın bulunması için Denklem (3.4) kullanılır. Burada ε_0 boşluğun geçirgenliğini, A kondansatör arası boşluğun alanını, d ise iki kondansatör plakalar arası mesafeyi göstermektedir.

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.4}$$

Plakalar arasına bir malzeme koyulduğunda, bu malzemenin dielektrik sabitine göre kapasitans değeri değişir. Yüksek dielektrik sabiti değerleri, kondansatöre uygulanan elektrik alana karşılık daha çok kutuplanma meydana getirir, bu kutuplanma sayesinde plakalar arası daha çok yük biriktirilebilir. Denklem (3.6)'da, κ dielektrik sabitine sahip bir malzemenin kapasitansı verilmiştir.

$$\varepsilon' = \kappa \,.\, \varepsilon_0 \tag{3.5}$$

$$C = \varepsilon' \frac{A}{d} = \kappa \,.\, \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.6}$$

Denklem (3.7)'de ε ile gösterilen geçirgenlik değeri, daha detaylı bir analiz yapılabilmesi için gerçel ve sanal kısımlarına ayrılır. Gerçel kısmı ε' ile gösterilir ve elektrik depolama ile ilişkilendirilirken, sanal kısmı ε'' ile verilir ve dielektrik kaybı gösterir. Gerçel kısmı Denklem (3.6) denklemi ile hesaplanırken, sanal kısmnı bulmak için ise tan(δ) ile gösterilen dielektrik kaybı kullanılır. Denklem (3.8) ile gösterilen bu değer, malzemeye uygulanan elektrik alandan dolayı ısıya dönüşen enerji, yani enerji kaybı olarak tanımlanır [45].

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \tag{3.7}$$

$$\mathrm{Tan}(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{3.8}$$

$$Z = Z' + iZ'' \tag{3.9}$$

Karmaşık dielektrik fonksiyonu Ɛ'nin bulunması ile, malzemenin alternatif elektrik akımına karşı uyguladığı direnç ile orantılı olan empedans değerinin hesaplanması mümkün olur. Denklem (3.9)'da Z ile gösterilen karmaşık empedans fonksiyonunun, Karmaşık dielektrik fonksiyonu yardımı ile bulunması, Denklem (3.10) ve Denklem (3.11) ile verilmiştir. Burada w uygulanan alternatif voltajın frekansını ($w=2\pi f$) gösterir. Z' ve Z'' parametreleri ile gösterilen karmaşık empendans fonksiyonu, sırasıyla malzemenin direnci (gerçel kısım) ve malzemenin kapasitif direnci (sanal kısım) ile ilişkilendirilir [46].

$$Z' = \frac{\varepsilon''}{wC_O\left(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2\right)} \tag{3.10}$$

$$Z'' = \frac{\varepsilon'}{wC_O\left(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2\right)} \tag{3.11}$$

Empedans spektroskopisinin sağladığı ölçümlerden bir diğeri, AC iletkenliktir (σ). AC iletkenlik, alternatif akım uygulanan malzemede oluşan elektrik alan varlığındaki malzemenin iletkenliği ile ilişkilidir ve Denklem (3.12) ile ifade edilir [47]:

$$\sigma = w.\varepsilon'.\varepsilon_0.\tan(\delta) \tag{3.12}$$

Sonuç olarak, empedans spektroskopisi yardımı ile yukarıda belirtilen karmaşık dielektrik fonksiyonu, karmaşık empedans fonksiyonu, dielektrik kaybı ($\tan\delta$) ve AC iletkenlik gibi değerlerin tespiti sağlanabilmektedir. Bu sonuçlar malzemenin direkt akıma karşı direnci, alternatif akıma karşı direnci, elektrik depolayabilme

kabiliyeti, dielektrik kaybı, malzemenin katyon dağılımı gibi parameterlerin araştırılmasını sağlar.

Dielektrik ölçümler için sentezlenen nanoparçacıklar ölçüm eletrotları arasında paralel plakalı kondansatör formunda ölçülecek şekilde tabletler haline getirildi. Bunun için toz halindeki örnekler yaklaşık 1 gram olacak şekilde tartılarak, hidrolik press cihazında 10 ton basınç altında 15 dakika tutularak yaklaşık 13 mm çapında ve 3 mm kalınlığında tabletler haline getirildi. Empedans analizi ölçümleri, Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde hizmet alımı ile Novocontrol Technologies marka Alpha-AN model cihaz ile 10 Hz – 10 MHz frekans aralığında yapıldı.

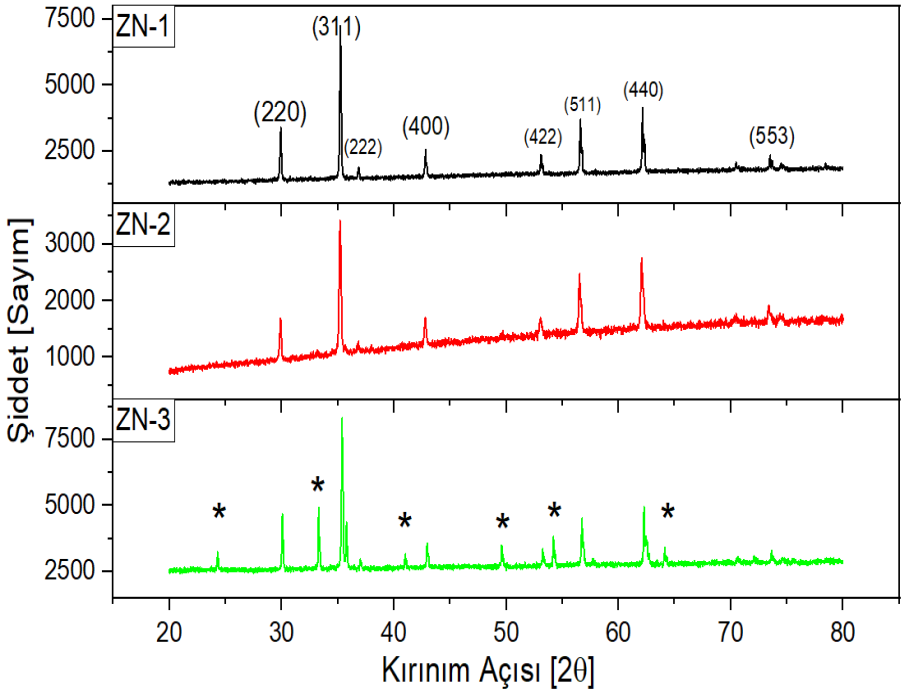
4
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 XRD Analiz Sonuçları

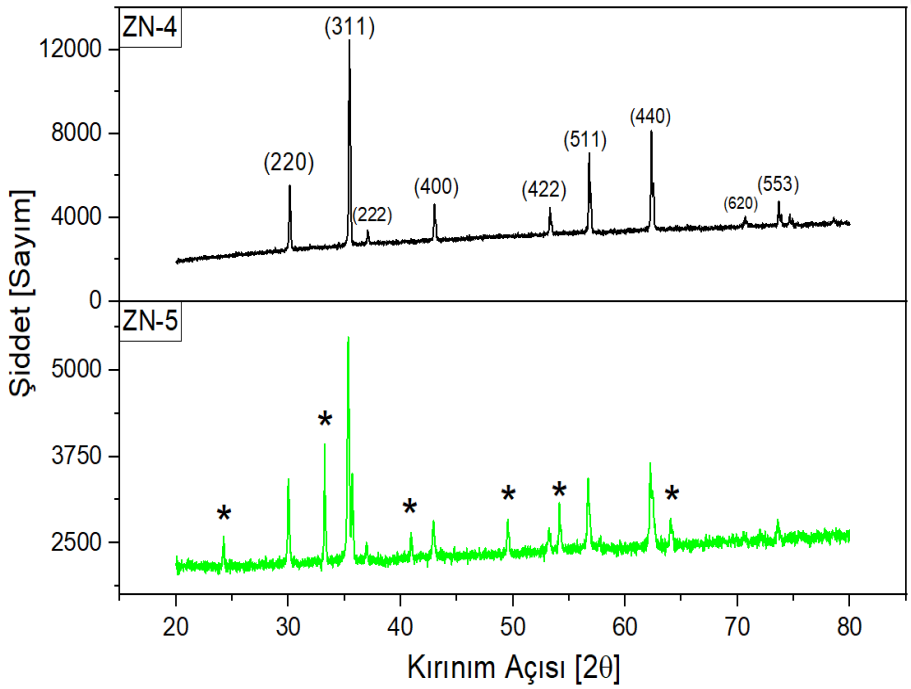
Sentez sonucu elde edilen ürünlerin XRD görüntüleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 olarak verilmiştir. Grafik üzerindeki renklendirme, $Zn_XFe_{3-X}O_4$ formülünde x'in farklı değerlerine göre yapılmıştır. (x=1 siyah, x=0.8 kırmızı, x=0.6 yeşil seçilmiştir.)

XRD desenlerinden görüldüğü üzere, tüm ürünlerde (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) ve (553) pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler, çinko ferrit spinel yapının karakteristik pikleridir [48]. Buna göre, farklı koşullar ile üretilen ZN-1, ZN-4 , ZN-6, ZN-9 ile kodlanmış x=1 olan $Zn_1Fe_2O_4$ ürünlerimizde ve ZN-2, ZN-7, ZN-10 ile kodlanan x=0.8 olan $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ ürünlerimizde saf spinel yapı gözlemlenmiştir. ZN-3, ZN-5, ZN-8 ve ZN-11 ile kodladığımız x=0,6 olarak sentezlenen $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ ürünlerimizde bu karakteristik pikler dışında, (*) ile gösterilen ikincil pikler bulunmaktadır. Bu pikler, ürün içerisindeki $\alpha-Fe_2O_3$ve veya ZnO ikincil faz oluşumlarını göstermektedir [49].

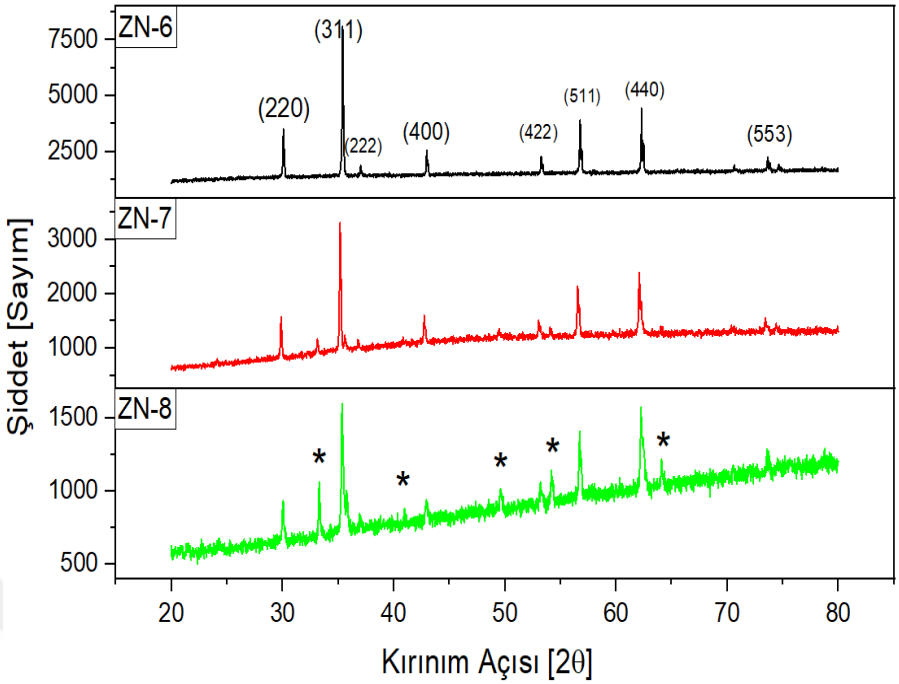
Sentezlenen çinko ferritlerin ortalama parçacık boyutlarının XRD verileri ile hesaplanmasında Denklem (3.2) ile verilen Debye-Scherrer ifadesi kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.1de verilmiştir. Burada D parçacık boyutu, K Scherrer sabiti (0.9), λ kullanılan X-ışını Cu-Kα dalga boyu (1.54 Å), β difraksiyon pikinin yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM) ve θ difraksiyon açısıdır. Ayrıca XRD verilerinden alınan d-spacing değerleri ve baskın (311) piki, Denklem (3.3)'de kullanılarak çinko ferrit nanoparçacıkların örgü parametreleri hesaplanmış ve Tablo 4.1' de verilmiştir.



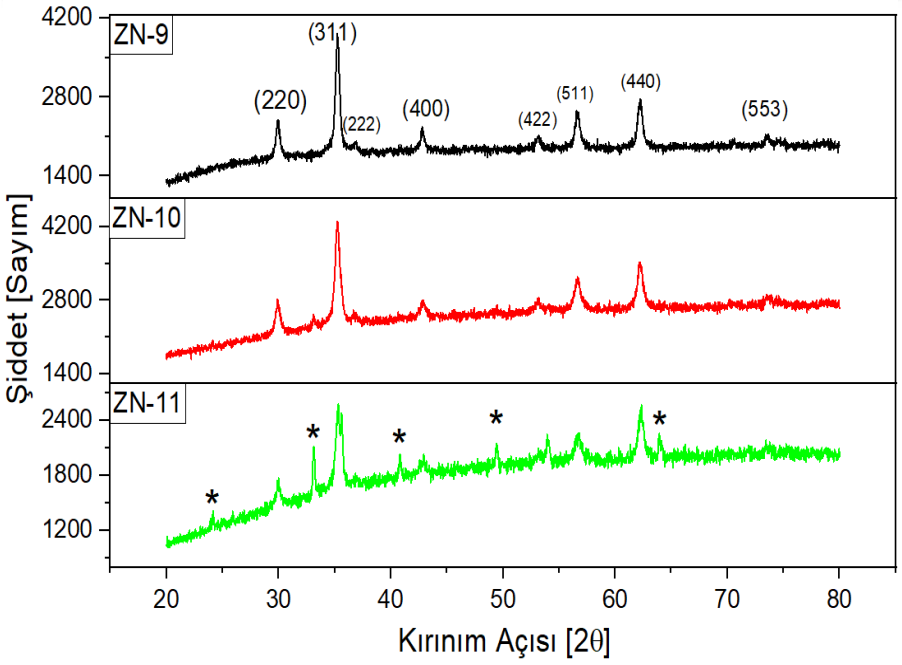
Şekil 4.1 ZN-1, ZN-2 ve ZN-3 için XRD desenleri



Şekil 4.2 ZN-4 ve ZN-5 için XRD desenleri



Şekil 4.3 ZN-6, ZN-7 ve ZN-8 için XRD desenleri



Şekil 4.4 ZN-9, ZN-10 ve ZN-11 için XRD desenleri

Tablo 4.1 Sentezlenen çinko ferrit nanoparçacıkların (311) pikine ait XRD verileri ve hesaplanan parametreler

Ürün	Difraksiyon açısı (2θ)	FWHM (β)	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)	d-spacing (Å)	Örgü Parametresi (Å)
ZN-1	35.225	0.1023	81.44	2.545	8.441
ZN-2	35.208	0.1506	55.3	2.549	8.454
ZN-3	35.376	0.1023	81.47	2.535	8.407
ZN-4	35.412	0.1534	54.31	2.53	8.391
ZN-5	35.327	0.1279	65.16	2.538	8.417
ZN-6	35.395	0.1279	63.48	2.534	8.404
ZN-7	35.202	0.0836	99.65	2.549	8.454
ZN-8	35.348	0.1279	65.16	2.537	8.414
ZN-9	35.218	0.0836	99.66	2.548	8.45
ZN-10	35.207	0.117	71.16	2.545	8.441
ZN-11	35.327	0.0502	164.7	2.541	8.427

Tablo 4.1'de verilen parçacık boyutları incelendiğinde tüm örneklerin nanometre mertebesinde olduğu ve örgü parametrelerinin beklenen kübik spinel yapı değerlerini doğruladığı görüldü [2]. Parçacık boyutlarının sentez şartlarına bağlı değişimleri incelendiğinde, kullanılan reaktiflerin molaritesi azalınca elde edilen çinko ferritlerin parçacık boyutlarının azaldığı gözlemlendi (ZN-1 ve ZN-4; ZN-3 ve ZN-5). Sentezlenen örneklerin pH değerinin parçacık boyutlarına etkisi kıyaslandığında, pH=8 olacak şekilde sentezlenen örneklerden ZN-6 ve ZN-8 için parçacık boyutunun azaldığı; x=0.8 oranı için sentezlenen ZN-7 örneğinde parçacık boyutunun arttığı görülürken, tavlama sıcaklığı 900°C dan 600°C düşürüldüğünde tüm x değerlerine karşılık parçacık boyutlarının arttığı belirlendi (ZN-9, ZN-10, ZN-11).

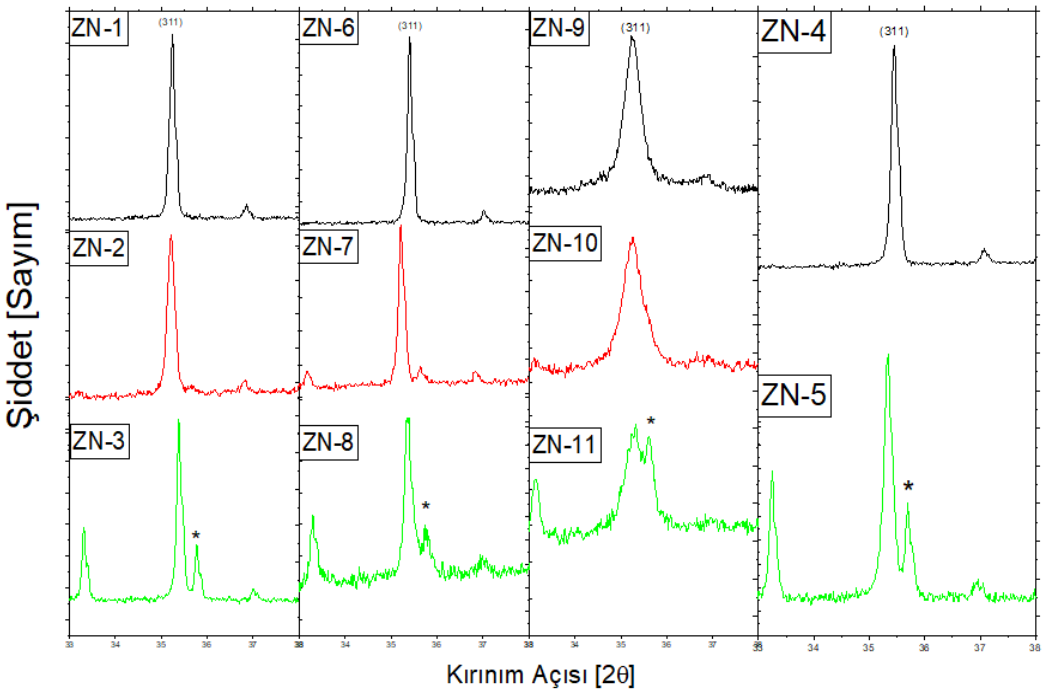
Her ürün için en yüksek değere sahip olan ve parçacık boyutu, örgü parametresi gibi özelliklerinin hesaplanmasını sağlayan baskın (311) pikinin sentez koşullarına göre ürünlerde gösterdiği kaymalar Şekil 4.5'te çizilerek araştırılmıştır.

Daha düşük tavlama sıcaklığı ile sentezlenen ürünlerin (ZN-9, ZN-10, ZN-11) (311) piklerinin diğer ürünlere göre daha geniş olduğu gözlemlenmiştir. Bu genişliğin nedeni, daha düşük bir tavlama sıcaklığı kullanılan ürünlerde kusurların

daha fazla bulunması gösterilebilir. Ayrıca, daha geniş pikler dolayısıyla difraksiyon pikinin FWHM değerleri daha küçük çıkacaktır, bu da ortalama parçacık boyutlarının diğer ürünlere göre daha farklı çıkacağını işaret eder. Tablo 4.1'den incelenebileceği üzere, ZN-9, ZN-10 ve ZN-11 ürünlerinin parçacık boyutları görece büyük hesaplanmıştır. Bunun üzerine ZN-11 için XRD ile hesaplanan parçacık boyutu 100 nanometrenin üzerinde tespit edilmiştir.

Tüm ürünler için (311) difraksiyon piklerinde meydana gelen kaymalar minimum derecede olmuştur. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ürünlerinde x=1 referans alınırsa, x=0.8 olan malzemelerde bu pik sola kaymış, x=0.6'da ise bu kaymanın sağa doğru olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum farklı x değerlerine karşılık artan demir iyonunun spinel yapının tetrahedral ve oktahedaral bölgelerinde farklı katyon dağılımlarına sahip olduğunu işaret etmektedir. Bu nedenle, her bir sentez grubunda nanoparçacık boyutunu azalan x değerine karşılık lineer olmayan bir değişim göstermektedir.

Son olarak, x=0.6 olan ürünlerin (311) peaklerinin bölündüğü gözlemlenmiştir. Bu piklerin bölünümü, malzeme içerisindeki katyon dağılımı ve Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonlarının oranları nedeni ile α−Fe_2O_3 varlığı ile açıklanabilir. α−Fe_2O_3 karakteristik piklerinden biri olan (110), ZN-3, ZN-5, ZN-8 ve ZN-11 ürünlerinde gözlemlenebilmektedir ve (311) pikinin hemen sağında bulunur. ZN-11 ürününde (110) pikinin varlığı, (311) pikine yakın bir hal almıştır ve neredeyse baskın pik haline gelmiştir. Bu durum,daha düşük tavlama ile üretilen bu üründeki α−Fe_2O_3 yapılarının daha çok bulunması ile açıklanabilir.

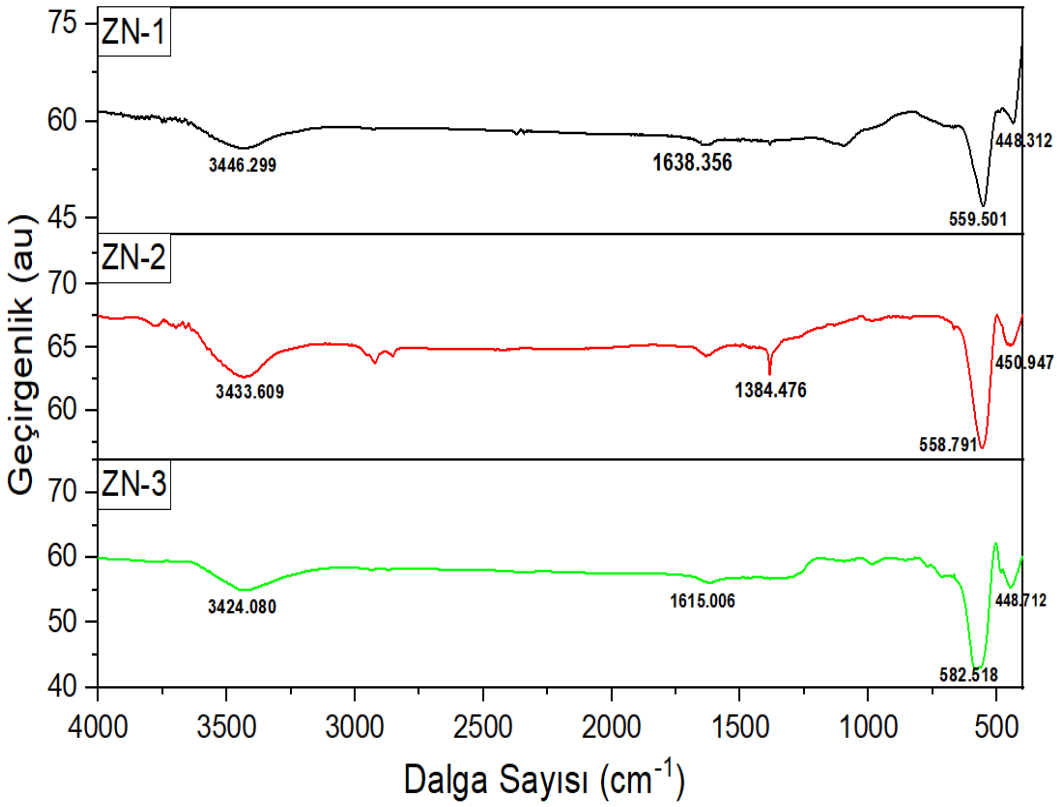


Şekil 4.5: (311) piklerinin daha detaylı görüntüleri

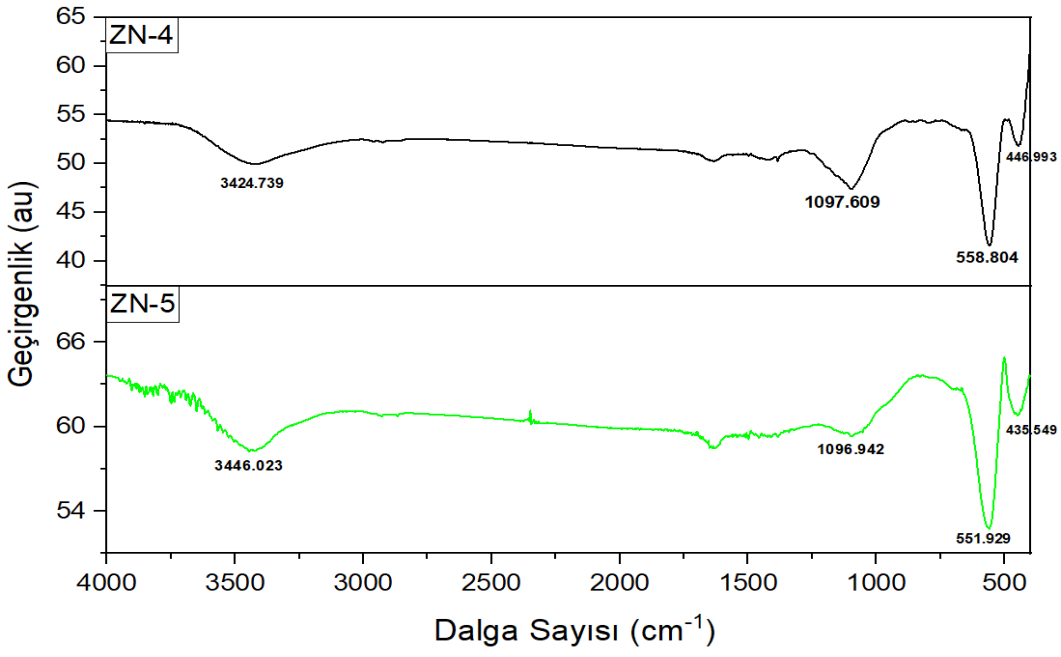
4.2 FTIR Analiz Sonuçları

Sentezlenen ürünlerin fonksiyonal bağ yapısının belirlenmesi için yapılan FTIR analizi 400 - 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleşmiştir ve sonuçları Şekil 4.6, Şekil 4.7 Şekil 4.8 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Ferrit nanoparçacıklar için spinel yapının parmak izi olan oktahedral ve tetrahedral bağlar, 600 cm^{-1} dalga numarasının altında görülmektedir. Yaklaşık olarak 550 - 580 cm^{-1} değerleri Zn^{+2}- O tetrahedral bağlarının, 440 - 460cm^{-1} değerleri ise Fe^{+3} - O oktahedral bağlarının varlığını gösterir [50]. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ formülü ile sentezlenen ürünler incelendiğinde, x=1'den farklı olanların tetrahedral bölgelerin çukurlarının daha derin ve geniş olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebepleri arasında, Zn^{+2} iyonlarının eksikliğine karşılık Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+2} - O bağları ile tetrahedral bölgeye katkı sağlamasıdır. Fe-O bağlarının uzunluklarının farklı olması, FTIR spektrumunda gözlemlenen piklerin kaymasına ve daha yüksek transmitans değerleri göstermesine neden olur. Bu durum, demir iyonlarının katyon

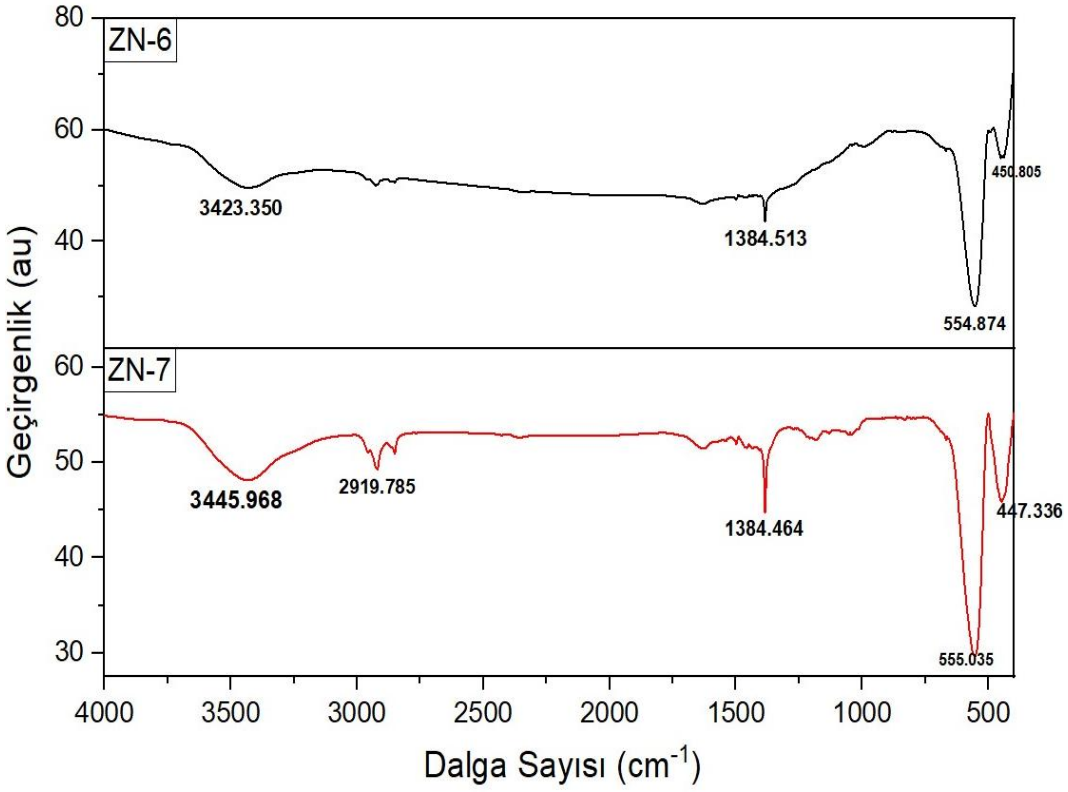
dağılımındaki değişimlerini ifade etmektedir ve XRD desenlerinde (311) pikindeki kaymalarla desteklenmektedir. 1000 - 1200 cm^{-1} arasında bulunan değerler nitrat bağlarını, 1300 – 1500 cm^{-1} değerleri arası karbon ve oksijen bağlarını, 1600 - 1800 cm^{-1} değerleri azot ve hidrojen bağlarını (N - H) ve 3400 - 3600 cm^{-1} oksijen ve hidrojen arasındaki bağları (O - H), yani genelde malzeme üzerinde suyun varlığını gösterir [51] [52]. Tüm malzemelerde O - H bağı gözlemlenirken, reaktif konsantrasyonu düşük olan ZN-3 ve ZN-4 için, aynı zamanda pH değeri düşük ZN-6 ve ZN-7 ürünlerinde N-H bağlarının belirgin olduğu görülmektedir ve ürünlerin saflığının daha düşük olduğunu göstermektedir [53]. ZN-6 ve ZN-7 örneklerine bakıldığında, pH değerinin daha düşük olması çinko ferrit nanopaçacıkların oluşumunu negatif yönde etkilemiştir ve Fe_2O_3 gibi farklı yapıların meydana gelmesini, böylelikle de daha yüksek pH değerleri ile sentezlenen ürünlere kıyasla daha çok safsızlık göstermiştir [54]. Tavlama sıcaklığı daha düşük olan ZN-9 ve ZN-10 örneklerinde, daha yüksek tavlama sıcaklığı ile sentezlenmiş ZN-1 ve ZN-2 örneklerine kıyasla daha belirgin değerler bulunmuştur. Bu farklılık, tavlama sıcaklığının artması ile ürünün içerisindeki safsızlıkların azalması ile açıklanabilir.



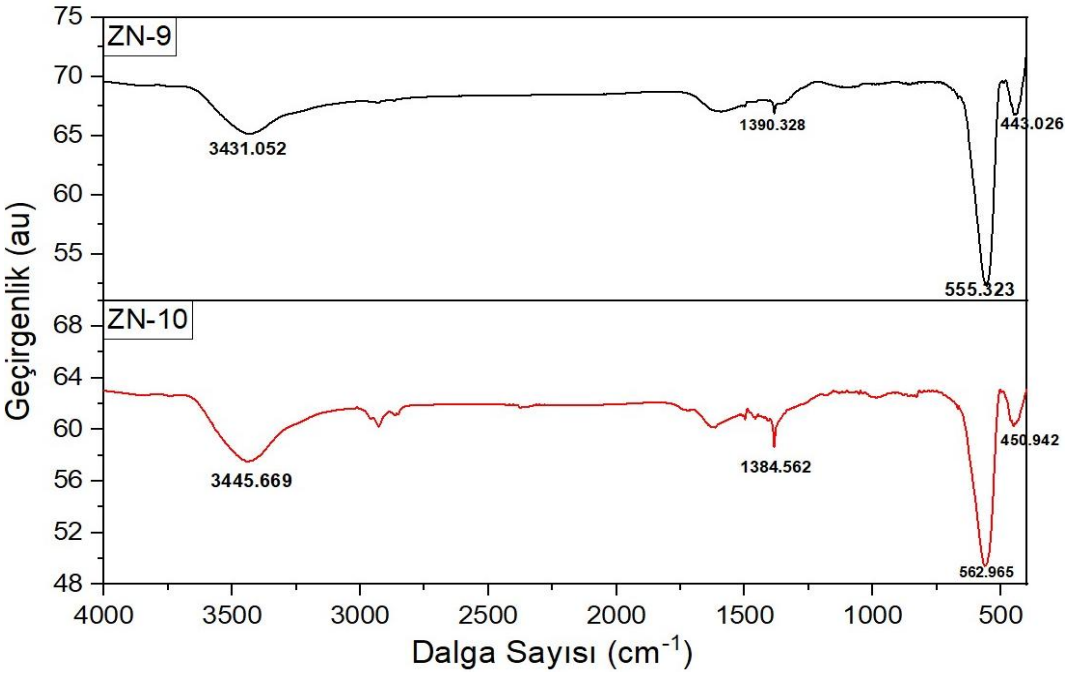
Şekil 4.6 ZN-1, ZN-2 ve ZN-3 için FTIR analizi



Şekil 4.7 ZN-4 ve ZN-5 için FTIR analizi



Şekil 4.8 ZN-6 ve ZN-7 için FTIR analizi



Şekil 4.9 ZN-9 ve ZN-10 için FTIR analizi

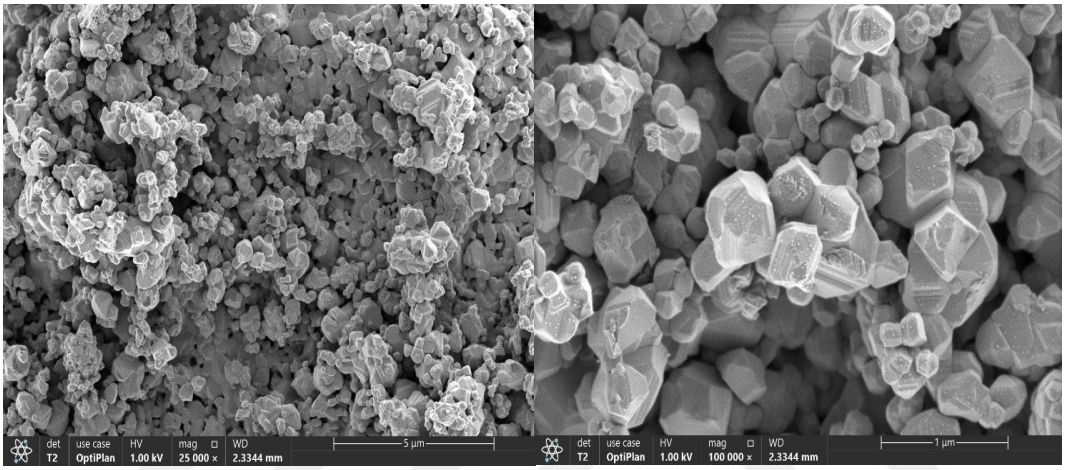
4.3 FESEM Analiz Sonuçları

Yapılan FESEM analizi ile elde edilen görseller, her malzeme için x25.000 ve x100.000 yakınlaştırma ile iki farklı ölçekle alınarak, Şekil 4.10 ve Şekil 4.17 arasında verilmiştir. Analiz verilerinden yararlanılarak, x=1 değeri ile sentezlenen ZN-1, ZN-4, ZN-6 örneklerinin tanecik yapıları daha kübik bir biçimde gözlemlenmektedir. $ZnFe_2O_4$ yapısında olan bu malzemelerin XRD analizinde de kanıtlandığı üzere saf spinel yapı mevcuttur, bu sebeple tanelerde simetri ve köşeli yapılar görülmektedir. Diğer taraftan ZN-1, ZN-2, ZN-3 örnekleri kıyaslandığında azalan çinko iyonuna karşılık demir iyonları arttığında XRD desenindeki (311) pikinin sol ve sağa kaymasına uygun şekilde azalıp arttığı görülmektedir. Ayrıca, demir iyonlarının artmasıyla parçacık şekillerinde görülen değişim dikkat çekmektedir. ZN-1 ile ZN-4 arasında x=1 için molarite etkisi kıyaslandığında, parçacık boyutunun değiştiği ancak parçacık şekillerinin yaklaşık benzer olduğu görülmektedir. ZN-1 ile ZN-6 arasında x=1 için ve ZN-2 ile ZN-7 arasında x=0.8 için pH etkisine bakıldığında ise, parçacık boyu ve şekillerinde etkili bir değişim görülmektedir.

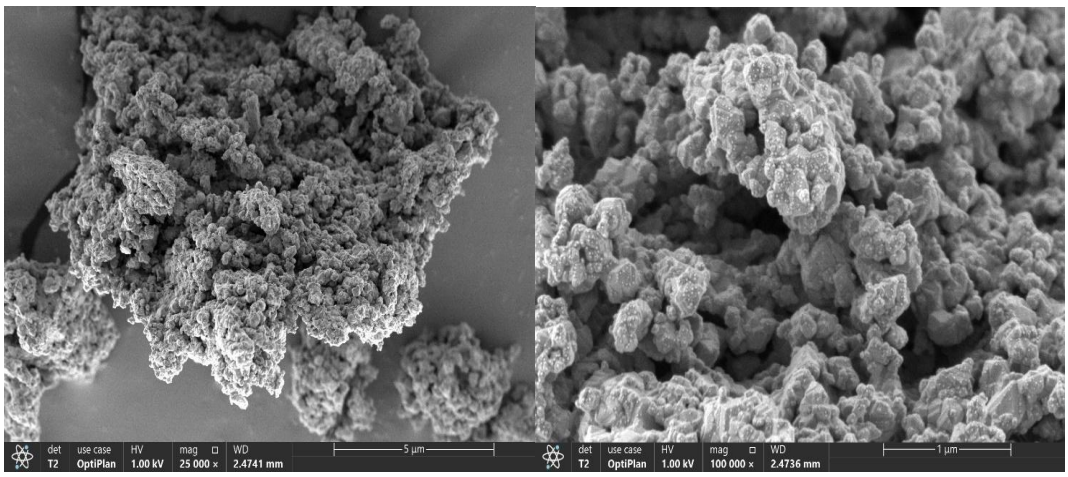
Daha düşük tavlama derecesi ile sentezlenen ZN-9 ve ZN-10 örneklerinde çok daha düşük parçacık boyutları gözlemlenmiştir. Bu durum, düşük tavlama için seçilen sıcaklığın, parçacıkların yüzeyinde erime meydana getirmemesi ve bu parçacıkların birbiri ile birleşmemesi olarak açıklanabilir. Nanoparçacıkların yüzey alanı, hacmine göre daha büyüktür ve parçacıklar küçüldükçe bu oran daha da artar. Tavlama sıcaklığı arttırıldığında ise topaklanmalar daha çok meydana gelir, bu sayede de gözlemlenen üründeki parçacıkların boyutları artar [55].

FESEM analizi sırasında, kullanılan yazılım sayesinde görseller üzerinden parçacık boyutlarının ölçüleri de alınmıştır. Çoğunlukla x100.000 yakınlaşmada alınan parçacık boyutları Tablo 4.2'te mevcuttur. Görselin üzerinden hesaplanan parçacık boyutlarının değerleri, 2 boyutlu bir görüntüden alınarak ölçülmektedir. Bu yöntem nedeni ile hata payları görülebilir. XRD sonuçları ile kıyaslandığında, ZN-9 ve ZN-10 için parçacık boyutlarının farklı yüksek miktarda hesaplanmıştır.

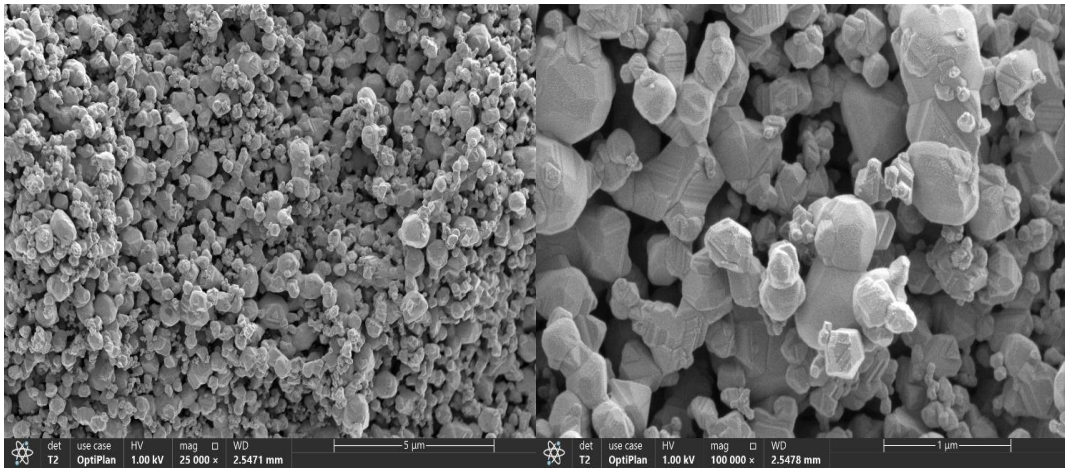
Bu farklılık, FESEM analizinde malzemenin yüzeyinin incelenmesi fakat XRD analizinde X-ışınlarının malzeme ile yaptığı etkileşimden kaynaklanıyor olması olabilir. Düşük tavlama sıcaklığında, atomların ve tanelerin gerekli enerjiye sahip olmaması ile yüzey üzerindeki erimelerin daha az meydana gelmesi fakat kristal yapı içerisinde bu etkileşimlerin gerçekleşmesi ve XRD analizi ile gözlemlenmesi ile açıklanabilir.



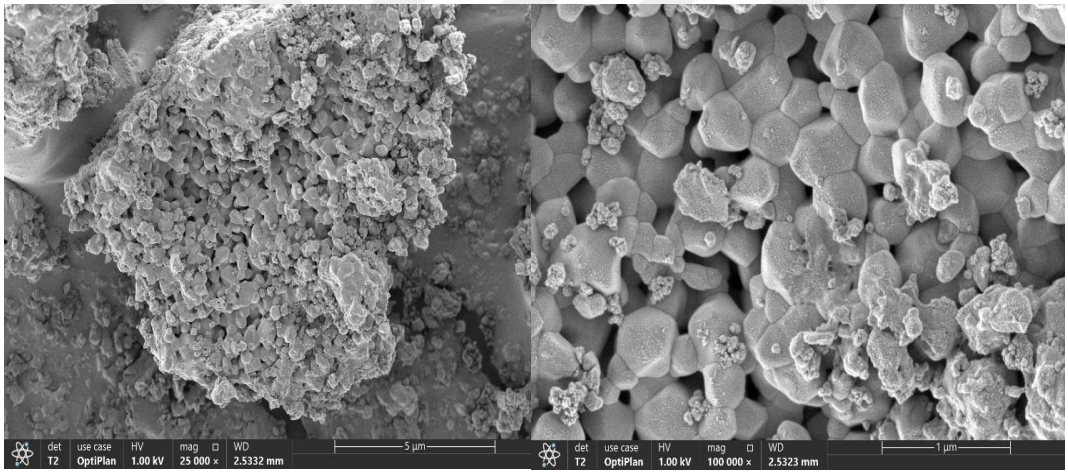
Şekil 4.10 ZN-1 için FESEM görüntüleri



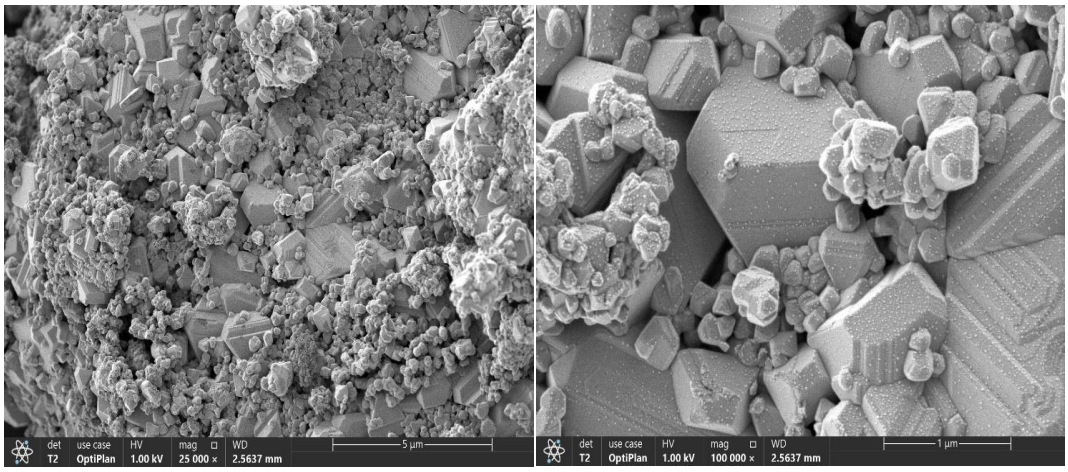
Şekil 4.11 ZN-2 için FESEM görüntüleri



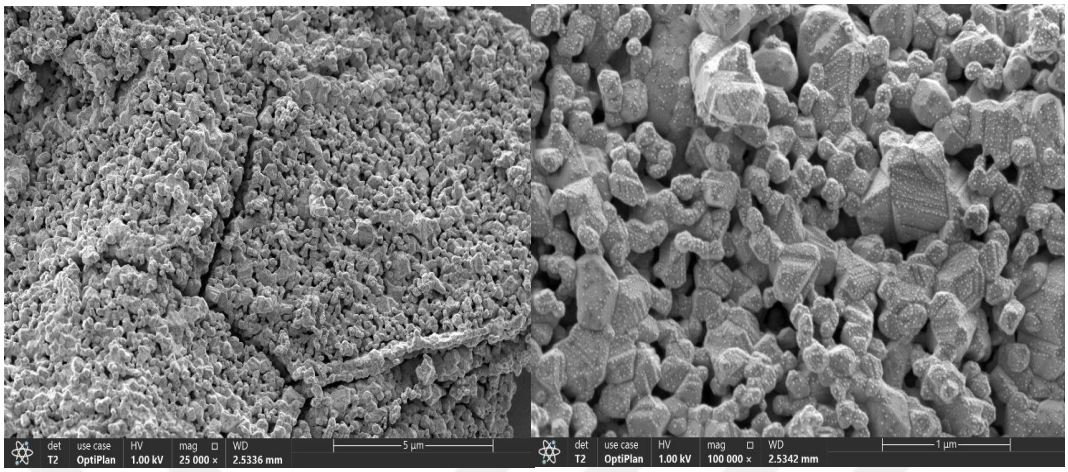
Şekil 4.12 ZN-3 için FESEM görüntüleri



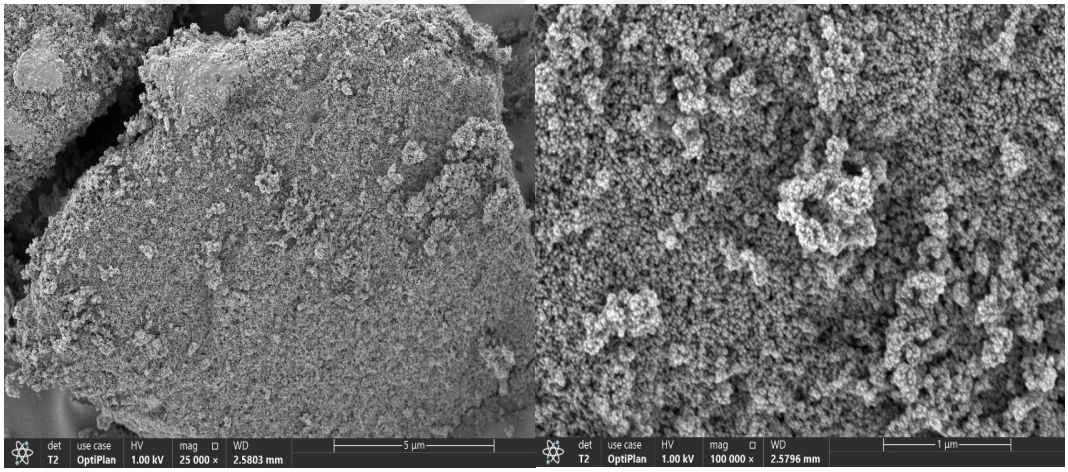
Şekil 4.13 ZN-4 için FESEM görüntüleri



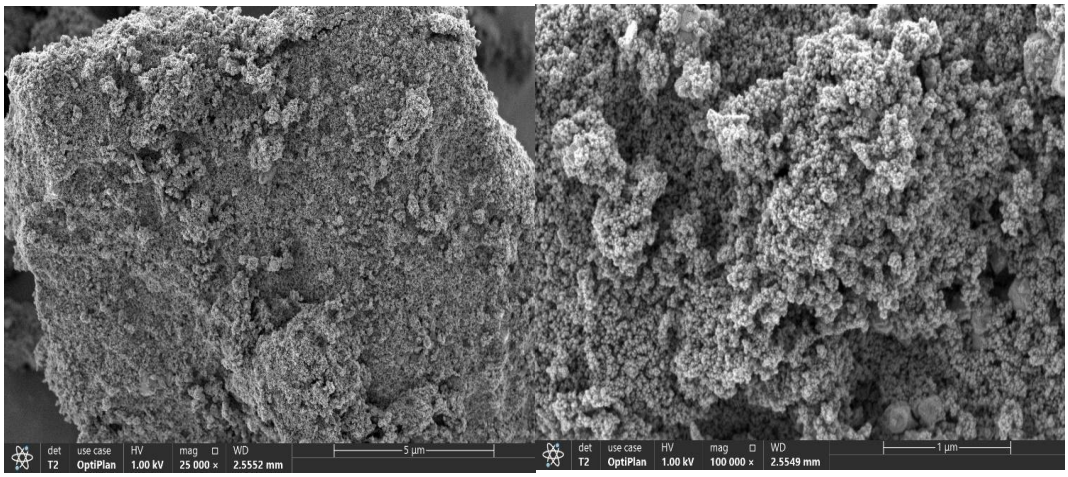
Şekil 4.14 ZN-6 için FESEM görüntüleri



Şekil 4.15 ZN-7 için FESEM görüntüleri



Şekil 4.16 ZN-9 için FESEM görüntüleri



Şekil 4.17 ZN-10 için FESEM görüntüleri

Tablo 4.2 : FESEM ve XRD verileri ile hesaplanan parçacık boyutları

Ürün	FESEM ile Hesaplanan Parçacık Boyutu (nm)	XRD ile Hesaplanan Parçacık Boyutu (nm)
ZN-1	88.52	81.44
ZN-2	63.4	55.3
ZN-3	70.61	81.47
ZN-4	59.49	54.31
ZN-6	67.89	63.48
ZN-7	109.33	99.65
ZN-9	27.67	99.66
ZN-10	30.01	71.16

4.4 Empedans Spektroskopisi Analizi

4.4.1 Karmaşık Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi

Şekil 4.18, örneklerin karmaşık dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının (Ɛ') frekansa bağlı değişimini göstermektedir ve malzemenin elektrik depolama özelliği ile ilgilidir. Tüm ürünlerde, düşük frekans değerlerinde Ɛ' değerleri yüksektir, frekansın artması ile hızla azalarak yüksek frekans bölgesinde sıfıra yaklaşarak frekanstan bağımsız hale gelmektedir. Ɛ'' değeri ise, karmaşık dielektrik fonksiyonunun sanal kısmıdır ve malzemenin dielektrik kaybı ile orantılıdır. Şekil 4.19'a göre sanal kısım, gerçel kısmına benzer bir değişim göstermektedir. Malzeme içerisinde meydana gelen dipol polarizasyonu düşük frekanslarda meydana gelir, frekansın yükseldiği değerlerde gerçekleşmez ve dielektrik sabitinin düşmesine neden olur. Çok büyük frekanslarda ise frekanstan bağımsız sabit bir değere yaklaşır. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 ile verilen Ɛ' ve Ɛ'' fonksiyonlarının frekansa bağlı değişimleri, sentezlenen tüm çinko ferrit nanoparçacıkların iyi birer dielektrik malzeme olduklarını doğrulamaktadır. Bu durum Koop modeli ile uyumlu, Maxwell-Wagner ara yüzey polarizasyonu ile açıklanmaktadır [56]. Buna göre yapı, iletken olmayan tanecik sınırları ile iyi iletken tanecikli yapıdan oluşur. Düşük frekanslarda tanecik sınırları baskın rol oynar ve yüksek kutuplanma

meydana gelir. Yüksek frekanslarda ise, iletken taneciklerin aktif olması nedeniyle dipoller hızlı değişen elektrik alanı takip edemez ve kutuplanma azalır.

Sentezlenen örneklerin değişen (x) stokiometrik oranları ve sentez koşuluna bağlı olarak dielektrik parametrelerinin 10 Hz ve 100 Hz frekanslardaki sayısal değerleri Tablo 4.3 de verilmektedir. Sentezlenen nanoparçacıkların deney koşullarına bağlı olarak dielektrik parametrelerinin değişiminin incelenmesinde x=1 , x=0.8 ve x=0.6 olmak üzere her bir çinko ferrit nanoparçacık yapısının kendi içinde parametre değişimine bağlı analiz yapılması daha uygun görülmüştür. Tablo 4.3'deki sayısal değişimler, Tablo 4.1'de verilen XRD analizi ile hesaplanan parçacık boyutları ile beraber incelenebilir. Buna göre, x=1 için sentezlenen $Zn_1Fe_2O_4$ nanoparçacıklardan ZN-1 ile ZN-4 kıyaslandığında, çinko reaktif molaritesi 6 mmol den 2 mmol düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.44 nm den 54.31 nm ye azalmakta; buna karşılık Ɛ' ve Ɛ'' parametreleri f=100 Hz için sırasıyla 57.4 den 186.7 ye; 34.30 dan 270.23 değerlerine önemli bir artış göstermiştir.ZN-1 ile ZN-6 örnekleri kıyaslandığında, çözelti pH değeri 10'dan 8'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.44 nm'den 63.48 nm'ye azalmakta; buna karşılık Ɛ' ve Ɛ'' parametreleri sırasıyla, f=10 Hz için 135.2 den 766.4 değerine, 212.9'dan 1016.6 değerine önemli bir artış göstermiştir. Bu örneklerin f=100 Hz frekansı için yine önemli bir artış olduğu Tablo 4.3'de verilmektedir. Diğer taraftan, ZN-1 ile ZN-9 örnekleri kıyaslandığında tavlama sıcaklığı 900°C'den 600°C'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.44 nm'den 99.66 nm'ye artmakta; buna karşılık f=10Hz için Ɛ' ve Ɛ'' sırasıyla, 135.2 den 3137.2 ye; 212.9 dan 4398.1 değerine artmaktadır. Bu yüksek değişim f=100 Hz değeri için de görülmektedir. Bu sonuçlara göre, $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklarda reaktif molaritesinin azalmasının çözeltideki iyon sayısını azaltarak kristalin büyüme hızını azalttığı ve böylece daha düzenli ve küçük boyutlu parçacık sentezinin meydana geldiği şeklinde ifade edilebilir. Çözelti pH değerinin azaldığı durumda ise, asidik ortamda yine kristal büyüme hızının azalarak daha düşük tanecik boyutu meydana geldiği görülmektedir. Her iki durumda da tanecik boyutunun azalması, tanecik sınırlarının artmasına neden olmaktadır. Tanecik sınırları yüksek dirençli olduklarından $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ iyonları için engel oluşturarak ara yüzey polarizasyonunda artışa neden olur. Diğer parametre olan tavlama sıcaklığının azalması durumunda parçacık boyutu artışı ise, nanoparçacıklarda görülebilecek topaklanma artışı ve böylece meydana gelen yüzey kusurlarındaki

artış nedeniyle tane sınırlarındaki yük birikimi ve ara yüzey polarizyonunda ve dielektrik sabitinde artma ile açıklanabilir. Ayrıca tavlama sıcaklığı ile ferritlerin dielektrik özelliklerindeki değişim, sıcaklığın spinel ferritlerin katyon dağılımı üzerindeki etkisi ile de açıklanabilir. Buna göre, tetrahedral bölgede bağ yapan çinko atomlarının bir kısmı oktahedral bölgeye geçerek buradaki demir iyonlarının diğer bölgeye geçmesine neden olur ve böylece oktahedral bölgede $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ iyon çifti azaldığından polarizasyon ve dielektrik sabiti azalır. Bu sonuçlar çerçevesinde x=1 örneklerinde dielektrik parametreler daha yüksek olduğundan 600°C tavlama sıcaklığı önerilebilir. Ancak 600°C'daki XRD deseninde pik şiddeti daha düşük ve geniş eğrilere sahip olduğundan kristalitenin düştüğü görülmektedir. Bu durumda 2 mmol ile yapılan sentez sonuçları önerilebilir. Ancak bu durumda ise, deneylerimizde elde edilen ürünün miktarı azalmaktadır. Böylece ZN-6 ile verilen pH 8 için sentezlenen örnekler, hem dielektrik parametreleri ZN-1 den daha yüksek olduğundan, hem ZN-4'e göre malzeme miktarı daha fazla olduğundan, hem de ZN-9'a göre XRD deseni kristalitesi bakımından daha iyi olduğundan, en optimum değerlere sahip sentez parametresi olarak önerilebilmektedir.

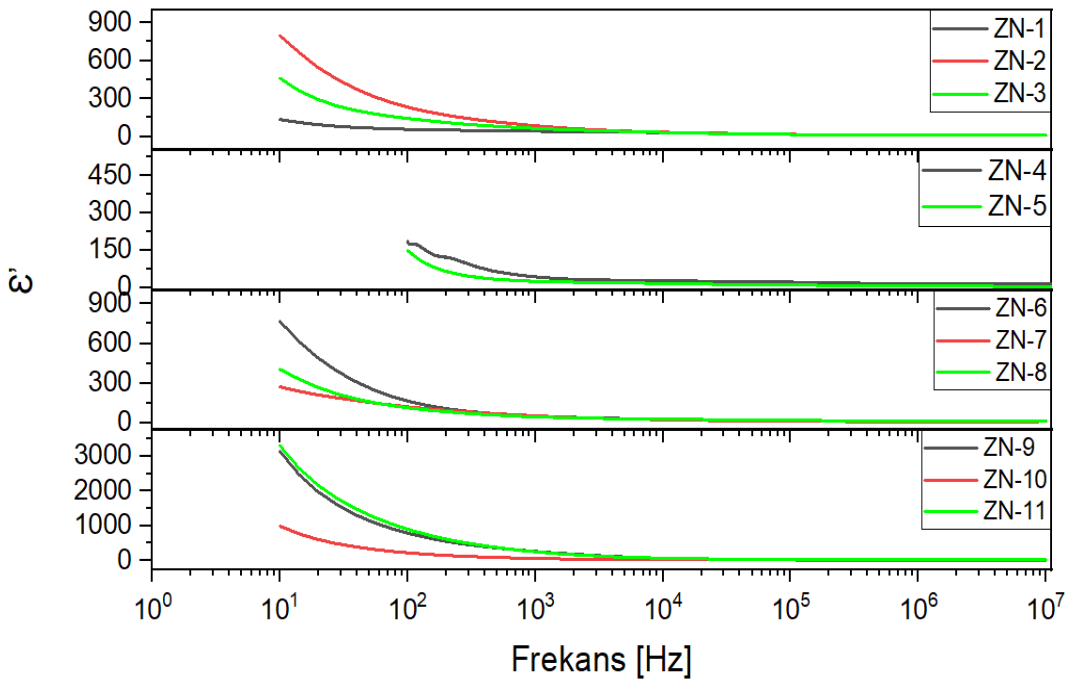
x=0.8 değeri için sentezlenen $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ ferrit nanoparçacıklarından ZN-2 ile ZN-7 yi kıyasladığımızda, çözelti pH değeri 10'dan 8'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 55.3 nm'den 99.65 nm'ye artmakta; buna karşılık Ɛ' ve Ɛ'' parametreleri f=10 Hz için sırasıyla 798.4'den 272.7'ye; 874.1'den 261.7 değerlerine önemli bir azalma göstermiştir. Diğer taraftan, ZN-2 ile ZN-10 örnekleri kıyaslandığında tavlama sıcaklığı 900°C'den 600°C'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 55.3 nm'den 71.16 nm'ye artmakta; buna karşılık f=10Hz için Ɛ' ve Ɛ'' sırasıyla, 798.4 den 992.1'ye; 874.1'den 1334.7 değerine artmaktadır. Bu durumda pH değerinin azalmasının yetersiz çökelme meydana getirerek kristalleşmeyi azalttığı ve spinel yapıyı olumsuz etkilediği söylenebilir. Bu durum ZN-7 XRD deseninde 32 derece civarındaki ikincil faz ile desteklenmektedir. Bu pik zayıf da olsa spinel yapıya ait değildir. Bu durumda, ferritlerde dielektrik polarizasyonundan sorumlu olan $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ iyonları arasındaki elektron alışverişini azalttığından dielektrik değerler azalma gösterir. Diğer taraftan dielektrik değerlerin daha yüksek olduğu ZN-10 örneklerinde de 32 derecedeki ikincil faz görüldüğünden ve daha geniş pik desenleri dikkat çektiğinden bu parametre içinde çok verimli olduğu düşünülmemektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde, x=0.8 için optimum sentez

koşulları hem dielektrik değerleri hem XRD desenleri bakımından ZN-2 örneğine aittir.

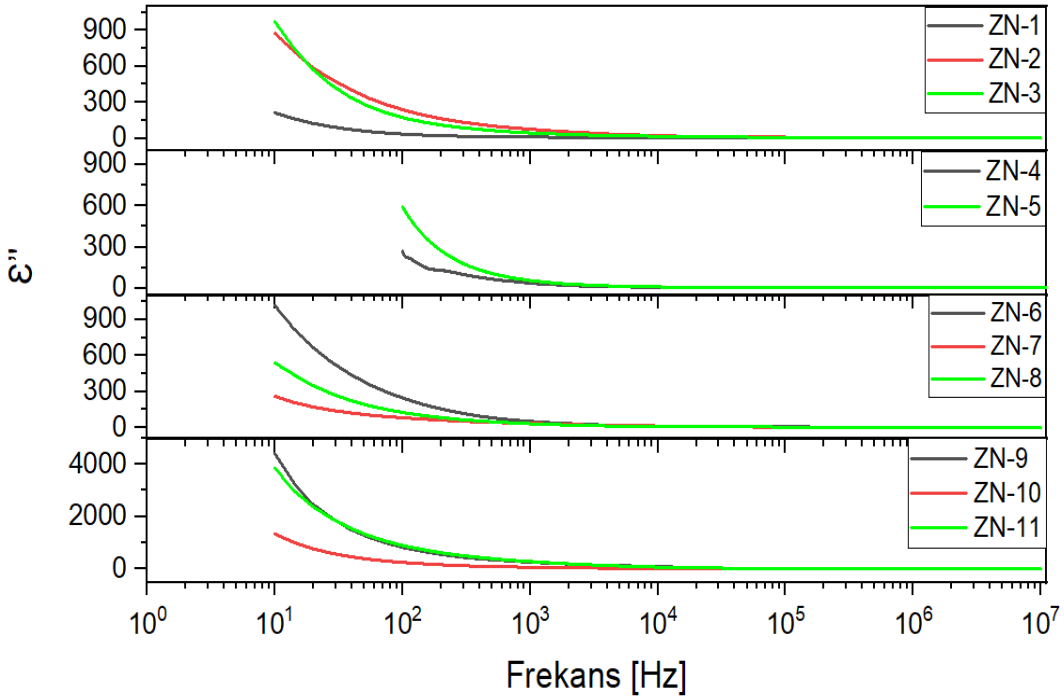
x=0.6 için sentezlenen $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparçacıklardan ZN-3 ile ZN-5 kıyasladığımızda, reaktif molaritesi 6 mmol'den 2 mmol'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.44 nm'den 65.16 nm'ye azalmakta; buna karşılık Ɛ' ve Ɛ'' parametreleri f=100 Hz için sırasıyla 141.1'den 146.7 ye; 166.51 dan 592.93 değerlerine artış göstermiştir. ZN-3 ile ZN-8 örnekleri kıyaslandığında, çözelti pH değeri 10'dan 8'e düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.47 nm'den 65.16 nm'ye azalmakta; bununla birlikte Ɛ' ve Ɛ'' parametreleri sırasıyla, f=10 Hz için 460.2'den 405.5 değerine, 970.8'den 539.2 değerine azalma göstermiştir. Bu örneklerin f=100 Hz frekansı için yine benzer bir değişim Tablo 4.3 de verilmektedir. Diğer taraftan, ZN-3 ile ZN-11 örnekleri kıyaslandığında tavlama sıcaklığı 900°C dan 600°C'ye düşürüldüğünde parçacık boyutu 81.47 nm'den 164.7 nm'ye artmakta; buna karşılık f=10Hz için Ɛ' ve Ɛ'' sırasıyla, 460.2'den 3296.7'ye; 970.8'den 3851.8 değerine artmaktadır. Bu yüksek değişim f=100 Hz değeri içinde görülmektedir. Bu sonuçlar çerçevesinde x=0.6 olan $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ ferrit nanoparçacıklar arasında molarite azalınca ZN-5 örneğinde dielektrik artmasına rağmen XRD desenlerinde bulunan ikincil fazların şiddetlerinde artma görülmektedir. Bu durum safsızlıklar tarafından oluşan kusurların tanecik sınırlarında dielektrik parametreyi arttırdığını göstermektedir. Ancak XRD desenindeki bu değişim nedeniyle bu sentez verimli olarak kabul edilmemelidir. ZN-8 örneklerinde pH değeri azaldığı zaman dielektrik değerler azaldığından bu parametre de önerilmemelidir. ZN-11 ile verilen 600°C örneklerinde daha yüksek dielektrik değerler yine bu tavlama sıcaklığını avantajlı göstermektedir. Ancak parçacık boyutu yaklaşık 2 katına çıkarak 100 nm'nin üzerinde bir değer göstermektedir. Ayrıca XRD grafiklerinde pikler daha geniş bir desen göstermektedir. Bu durum düşük tavlama sıcaklığının tercih edilebileceğini ancak 900°C sıcaklığın daha verimli olduğunu göstermektedir. Bu bakımdan bu örnekler içinde ZN-3 ile isimlendirilen örnek daha avantajlıdır.

Tüm bu incelenen değişimler düşük frekans bölgesinde baskındır, yüksek frekans aralığında tüm değerler frekanstan bağımsız hale gelerek sıfıra yaklaşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde etkili olan dielektrik davranış bakımından $Zn_xFe_{3-x}O_4$ formülünde x değeri azaldıkça yani çinko azaltılıp demir iyonları arttırıldığında

farklı sentez koşulları altında farklı katyon dağılımı meydana gelmektedir. Zn^{2+} iyonu çoğunlukla tetrahedral bölgededir. Fe iyonları ise hem tetrahedral hem de oktahedral bölgelerde bulunabildiklerinden deney parametrelerinin her bir x değeri ile verilen çinko ferrit yapısı için etkisi farklı sonuçlar vermektedir. Buna göre her bir yapı kendi içinde farklı sentez parametrelerine göre değerlendirildiğinde, x=1 $Zn_1Fe_2O_4$ nanoparçacık için 6 mmol, pH = 8 ve 900°C tavlama sıcaklığının dielektrik parametreler bakımından optimum koşullar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca x=0.8 $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ ve x=0.6 $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparçacık için 6 mmol, pH = 10 ve 900°C tavlama sıcaklığının dielektrik parametreler bakımından optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.18 Örneklerin Ɛ' parametresinin frekansa bağlı değişimi

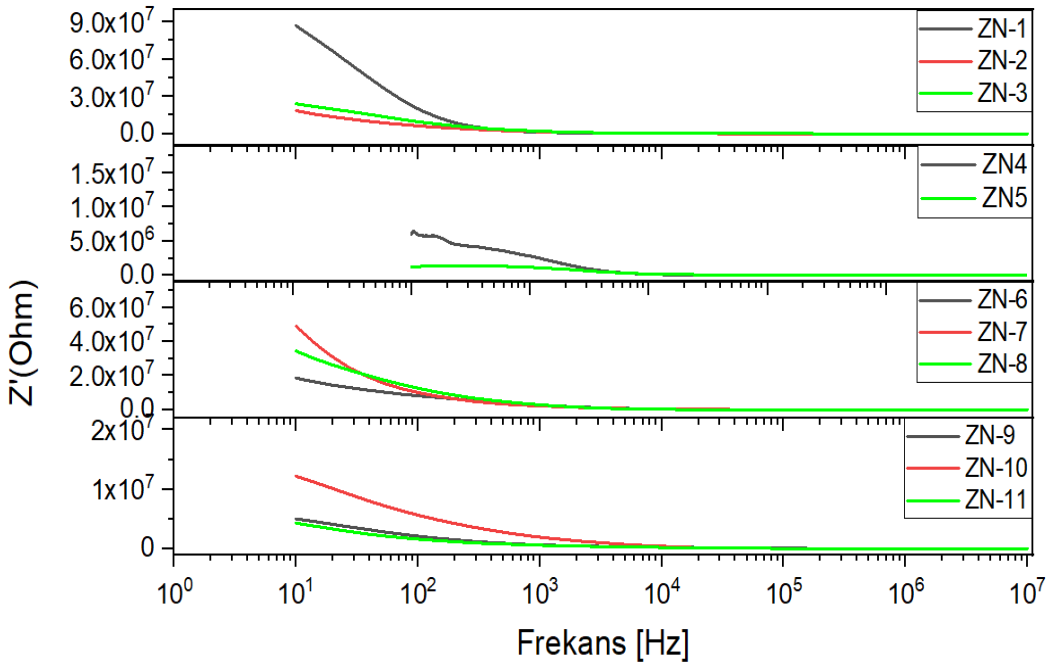


Şekil 4.19 Örneklerin Ɛ''parametresinin frekansa bağlı değişimi

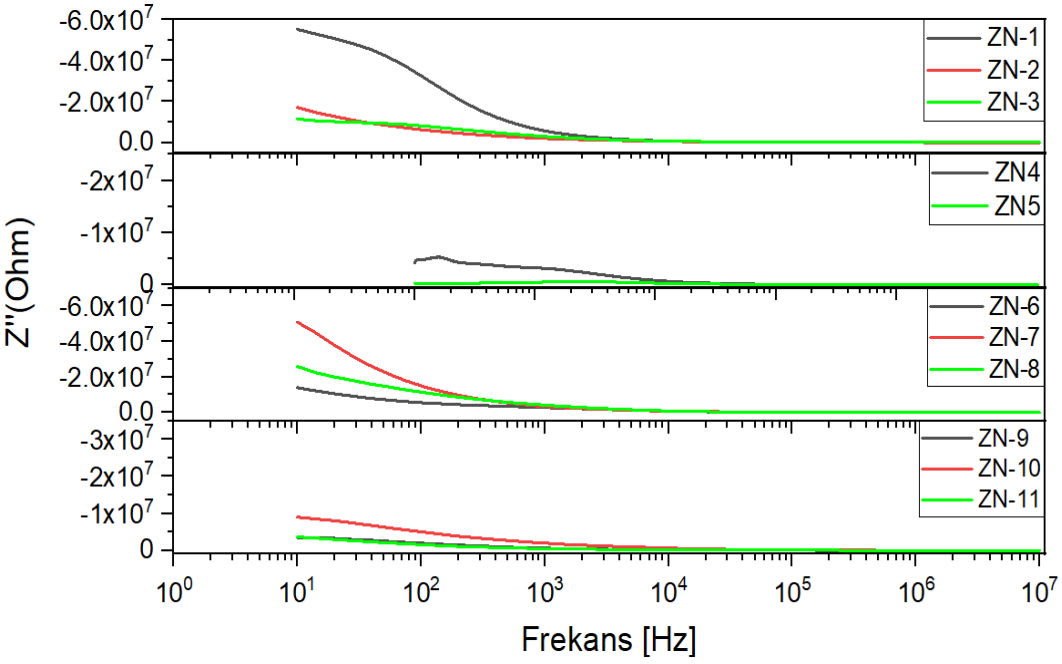
Tablo 4.3 Tüm ürünlerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda Ɛ' ve Ɛ'' değerleri

	Ɛ' (w)		Ɛ" (w)	
	10 Hz	100 Hz	10 Hz	100 Hz
ZN-1	135.2	57.4	212.9	34.30
ZN-2	798.4	226.8	874.1	230.99
ZN-3	460.2	141.1	970.8	166.51
ZN-4	-	186.7	-	270.23
ZN-5	-	146.7	-	592.93
ZN-6	766.4	160.5	1016.6	238.46
ZN-7	272.7	120.2	261.7	80.63
ZN-8	405.5	112.2	539.2	122.03
ZN-9	3137.2	766.7	4398.1	804.20
ZN-10	992.1	215.6	1334.7	239.84
ZN-11	3296.7	874.5	3851.8	874.45

4.4.2 Karmaşık Empedans Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi



Şekil 4.20 Örneklerin Z'parametresinin frekansa bağlı değişimi



Şekil 4.21 Örneklerin Z'' parametresinin frekansa bağlı değişimi

Sentezlenen örneklerin frekansa bağlı karmaşık empedans fonksiyonunun gerçel ve sanal bileşenleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 de verilmektedir. Karmaşık empedansın gerçel bileşeni malzemenin frekansa bağlı direncini, sanal bileşeni ise kapasitif reaktansını göstermektedir. Sentezlenen örneklerin frekansa bağlı empedans değişimi, ferritlerin heterojen yapısını doğrulamaktadır. Buna göre, ferrit yapısı ara yüzey kutuplanması ile modellenebilir. Düşük frekans bölgesinde, yüksek kutuplanmaya neden olan yüksek dirençli bir yapı etkili olurken, artan frekansla empedans hızla azalmakta; yüksek frekanslarda frekanstan bağımsız bir davranış göstererek aynı değere yaklaşmaktadır.

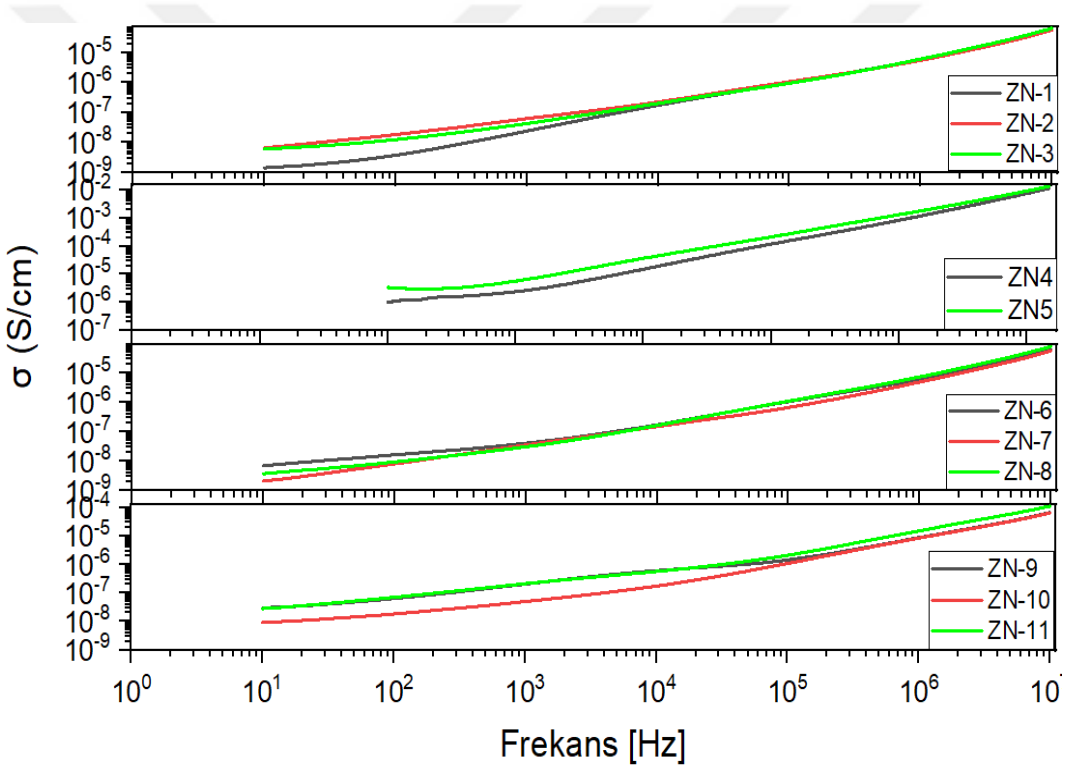
Sentezlenen örneklerin f=10 Hz ve f=100 Hz frekanslardaki Z' ve Z'' değerleri Tablo 4.4 ile verilmektedir. Tabloda verilen değerler, her bir x yapısı için uygulanan sentez parametresinin etkisiyle gözlenen değişimleri yansıtmaktadır. Bu değişimlerin, Denklem (3.10) ve (3.11) formülleri ile uygun şekilde, Tablo 3.3'te sunulan dielektrik parametrelerdeki değişimlerle tutarlı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4 Tüm örneklerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda Z‘ ve Z‘‘ değerleri

	Z' (Ohm)		Z" (Ohm)	
	10 Hz	100 Hz	10 Hz	100 Hz
ZN-1	8.7E+07	1.9E+07	-2.1E+02	-3.4E+01
ZN-2	1.9E+07	6.3E+06	-8.7E+02	-2.3E+02
ZN-3	2.4E+07	9.5E+06	-9.7E+02	-1.7E+02
ZN-4	-	6.0E+06	-	-4.2E+06
ZN-5	-	1.3E+06	-	-3.1E+05
ZN-6	1.9E+07	8.1E+06	-1.0E+03	-2.4E+02
ZN-7	4.9E+07	9.7E+06	-2.6E+02	-8.1E+01
ZN-8	3.4E+07	1.2E+07	-5.4E+02	-1.2E+02
ZN-9	5.0E+06	2.1E+06	-4.4E+03	-8.0E+02
ZN-10	1.2E+07	5.5E+06	-1.3E+03	-2.4E+02
ZN-11	4.3E+06	1.5E+06	-3.9E+03	-8.7E+02

4.4.3 AC İletkenlik Fonksiyonunun Frekansa Göre Analizi

Şekil 4.22'de sentezlenen ürünlerin AC iletkenlik fonksiyonunun (σ) frekansa bağlı değişimi verilmiştir. Buna göre iletkenlik fonksiyonu Jonscher'in Güç Prensibi ile uyumlu olarak iki bölgeden oluşmaktadır. Düşük frekanslarda σ yaklaşık olarak frekanstan bağımsızdır; yüksek frekanslarda ise frekans arttıkça σ değerinin arttığı görülmektedir. Spinel ferritlerde iletkenlik oktahedral bölgede bulunan Fe^{+2} ve Fe^{+3} metal iyonları arasındaki elektron alışverişi ile açıklanabilir. Yüksek frekanslarda kutuplanma azalarak iyonlar arası elektron sıçraması arttığından iletkenlik artmaktadır.



Şekil 4.22 Örneklerin AC iletkenlik (σ) parametresinin frekansa bağlı değişimi

Tablo 4.5 Tüm örneklerin 10 Hz ve 100 Hz frekanslarda σ değerleri

	σ (S/cm)	
	10 Hz	100 Hz
ZN-1	1.4E-09	3.9E-09
ZN-2	6.6E-09	1.9E-08
ZN-3	6.0E-09	1.3E-08
ZN-4	-	1.1E-06
ZN-5	-	3.4E-06
ZN-6	7.1E-09	1.7E-08
ZN-7	2.1E-09	8.4E-09
ZN-8	3.8E-09	9.7E-09
ZN-9	3.0E-08	6.5E-08
ZN-10	9.2E-09	1.9E-08
ZN-11	2.8E-08	7.2E-08

Tablo 4.5 de örneklerin iletkenlik değerleri verilmiştir. Düşük frekanstaki iletkenlik değerleri yaklaşık olarak malzemenin frekanstan bağımsız DC iletkenlik değerlerini göstermektedir. Diğer taraftan her bir x yapısı için sentez parametrelerinin AC iletkenlik değerleri üzerindeki etkileri incelendiğinde Denklem (3.12) de verilen formül ile uyumlu olarak dielektrik değişimlere paralel bir değişim görülmektedir.

Çalışma sonuçlarımız literatür ile kıyaslandığında, çeşitli dielektrik sonuçlarının olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, seçilen sentez yöntemi ve x oranıdır. Farklı x değerleri için, sentez parametrelerinin detaylı olarak kıyaslandığı bir çalışma ise görülmemiştir. Literatürde, x=1 olan ZnFe_2O_4 çinko ferritler için pH parametresinin ele alındığı ortak çöktürme ve hidrotermal sentez yöntemlerinin kullanıldığı deneysel çalışmalar bulunmaktadır [57][58]. Ancak bu çalışmalarda deney şartlarının yapısal özellikler dışında optik ve manyetik özellikler üzerindeki etkisi incelemiş; dielektrik özellikler ele alınmamıştır. Diğer taraftan, tavlama sıcaklığının dielektrik özellikler üzerindeki etkisinin incelendiği sol gel yöntemiyle sentezlenen x=1 olan ZnFe_2O_4 örnekler için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, deneylerimizle uyumlu olarak tavlama sıcaklığı arttıkça katyon dağılımına bağlı olarak dielektrik parametrelerin azaldığı görülmektedir [59]. Bu durum, çalışmalarımızın literatürle olan uyumunu göstermektedir. Buna ilave olarak,

çinkonun x=0 ve x=0.5 oranına bağlı olarak sol gel yöntemiyle üretilen çinko ferrit nanoparçacıkların yapısal ve dielektrik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, sonuçlarımızla uyumlu olarak tavlama sıcaklığı arttıkça parçacıkların topaklanmasının azaldığı ve parçacık boyutunun azaldığı belirlenmiştir [60]. Yine bu çalışmada sonuçlarımızla uyumlu olarak, x=0.5 çinko oranına sahip ferrit nanaoparçacıklarda 200 ile 500 ^{o}C tavlama sıcaklığı aralığında, sıcaklık arttıkça dielektrik sabitinde azaldığı görülmektedir. Bu bakımdan çalışmamız literatür ile uyumludur. Ayrıca çalışmamızda tavlama sıcaklığının dielektrik özellikler üzerindeki etkisi x=1, x=0.8 ve x=0.6 çinko ferrit yapılar için genişletilmiştir. Sentez yöntemi ve deney parametrelerimize bağlı olarak dielektrik değerlerimizin sayısal olarak farklı olması ise beklenen bir durumdur. Bunların dışında tek bir sentez yöntemi altında x değişimine bağlı olarak dielektrik özelliklerin değişiminin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır [61]. Ancak sentez yöntemi katyon dağılımını etkilediğinden, x bağlı değişimler seçilen sentez yöntemine bağlı kalmaktadır. Bu nedenle, sentez etkilerinin ele alınarak farklı x değerlerinde çinko ferritlerin incelenmesi önem kazanmaktadır.

Bu bilgiler doğrultusunda, literatürdeki çalışmalardan bir adım ileri gidilerek, ilk defa bu çalışmada farklı x değerlerine göre ele alınan çinko ferrit yapıların aynı koşullar altında sentez parametreleri değiştirilerek dielektrik özellikleri incelenmiş ve başta enerji depolama sistemleri olmak üzere birçok dielektrik uygulamalarda kullanımları bakımından en verimli dielektrik parametrelere sahip örneklerin optimum sentez parametreleri önerilmiştir.

5
SONUÇ

Bu tez çalışmasında, $Zn_xFe_{3-x}O_4$ formülüne göre x=1, x=0.8 ve x=0.6 olmak üzere 3 farklı çinko ferrit temelli nanoparçacıkların dielektrik özellikleri incelendi. Örneklerin sentezinde hidrotermal sentez yöntemi kullanıldı. Hidrotermal yöntemin reaktif konsantrasyonu, çözelti pH değeri ve tavlama sıcaklığı parametrelerinin çalışılan nanoparçacıkların dielektrik özelliklerine etkisi araştırılarak, enerji depolama sistemleri bakımından avantajlı, yüksek enerji depolama yeteneğine sahip çinko ferrit nanoparçacıkların sentez parametreleri belirlendi. Bu kapsamda toplam 11 çinko ferrit temelli nanoparçacık sentezlendi. Dielektrik ölçümler için empedans spektroskopi yöntemi kullanıldı. Ayrıca sentezlenen örneklerin XRD, FTIR ve FESEM analiz teknikleri ile yapısal özellikleri incelenerek, değişimleri dielektrik özellikleri üzerindeki etkileri kapsamında tartışıldı.

Çalışmalar sonucunda XRD verilerine göre, tüm ürünlerde (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) ve (553) pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler, saf kübik spinel ferrit yapının karakteristik pikleridir. Bu durum, sentezlenen 11 farklı çinko ferrit nanoparçacıkların spinel yapıda başarı ile sentezlendiğini doğrulamaktadır. Bunlar içerisinde, farklı koşullar ile üretilen ZN-1, ZN-4 , ZN-6, ZN-9 ile kodlanmış, x=1 olan $ZnFe_2O_4$ ferritlerde ve ZN-2, ZN-7, ZN-10 ile kodlanan x=0.8 olan $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ ferritlerde saf spinel yapı gözlemlenmiştir. ZN-3, ZN-5, ZN-8 ve ZN-11 ile kodladığımız x=0,6 olarak sentezlenen ürünlerde bu karakteristik piklerin dışında, (*) ile gösterilen ikincil piklere rastlanmıştır. Bu pikler, ürün içerisindeki $\alpha-Fe_2O_3$ ve ZnO ikincil faz oluşumlarını göstermektedir. Çalışmalarımızda bu ikincil fazların giderilmesi hedefimizin dışında tutulmuştur. Bu fazların giderilmesine yönelik bağlayıcı madde sentez aşamasına eklenmemiştir. Böylece tüm örnekler aynı koşullar altında sadece sentez parametreleri değiştirilerek sentezlenmiş, birbirlerine göre yapısal ve dielektrik özellikler bakımından kıyaslanmıştır.

Sentezlenen örneklerin FTIR verileri incelendiğinde, 600-400 cm^{-1} aralığında kübik spinel yapının tetrahedral ve oktahedral bölgelerine ait metal-oksijen bağlarının

varlığına ait pikler dikkat çekmektedir. Bu durum sentezlenen nanoparçacıkların spinel yapısını doğrulamaktadır. Diğer taraftan, değişen x oranına ve sentez yöntemine bağlı olarak bu bağların kaymaları, tetrahedral ve oktahedral bölgeler arası katyon dağılımının değişimine atfedilmiştir. Bu durum özellikle sentez yönteminin elde edilen ürün üzerindeki etkilerini vurgulamaktadır. $Zn_xFe_{3-x}O_4$ formülü ile sentezlenen ürünler incelendiğinde, x=1'den farklı olanların tetrahedral bölgelerin çukurlarının daha derin ve geniş olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebepleri arasında, Zn^{+2} iyonlarının eksikliğine karşılık Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+2}-O bağları ile tetrahedral bölgeye katkı sağlamasıdır. Fe-O bağlarının uzunluklarının farklı olması, FTIR spektrumunda gözlemlenen piklerin kaymasına ve daha yüksek transmitans değerleri göstermesine neden olur. 1000-1200 cm^{-1}arasında bulunan değerler nitrat bağlarını, 1600-1800 cm^{-1} değerleri azot ve hidrojen bağlarını (N-H) ve 3400-3600 cm^{-1} oksijen ve hidrojen arasındaki bağları, (O-H) gösterir. Tüm malzemelerde O-H bağı gözlemlenirken, reaktif konsantrasyonu düşük olan ZN-3 ve ZN-4 ve aynı zamanda pH değeri düşük ZN-6 ve ZN-7 ürünlerinde N-H bağlarının belirgin olduğu görülür ve ürünlerin saflığının daha düşük olduğu görülmektedir.

Sentezlenen örneklerin FESEM analizleri yapılarak, örneklerin yüzey morfolojisi ve parçacık dağılımları incelenmiştir. x = 1 parametresi ile sentezlenen ZN-1, ZN-4 ve ZN – 6 ürünleri daha düzgün ve köşeli görüntüler sağlamış, spinel ferrit yapısını daha iyi göstermiştir. Buna göre, genel olarak homojen dağılımlı, kübik spinel yapılı ve nanometre mertebesinde parçacık boyutuna sahip çinko ferrit nanoparçacıkların varlığı tespit edilmiştir. XRD ve FTIR sonuçlarından alınan verilerek uygun olarak sentez parametrelerin etkisi FESEM görüntüleri ile desteklenmektedir.

Farklı sentez parametreleri ve çinko (x) oranına göre sentezlendiğimiz çinko temelli ferrit nanoparçacıkların dielektrik özellikleri detaylı analiz edilerek her bir x değeri için optimum sentez parametreleri önerilmiştir. x=1 ile verilen $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklar için 6 mmol, pH = 8, 900ºC tavlama sıcaklığının dielektrik parametreler bakımından optimum koşullar olduğu belirlenmiştir. x=0.8 ile verilen $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ ve x=0.6 ile verilen $Zn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparçacıklar için ise 6 mmol,

pH=10, 900^{o}C tavlama sıcaklığının dielektrik parametreler bakımından optimum koşullar olduğu belirlenmiştir.

Çalışmamızda iyi manyetik malzeme olmalarının yanısıra dielektrik özellikleri bakımında da oldukça ümit verici olan çinko ferrit nanomalzemeler incelenmiştir. Bu bağlamda, enerji depolama sistemlerine yönelik uygulamalarda kullanılabilecek çinko ferrit temelli nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile optimum sentez parametrelerinin belirlenmesi ve bu bağlamda uygulama potansiyellerinin arttırılmasına yönelik çalışmalara ışık tutulması hedeflanmiştir. Uygun maliyetli, kolay sentezlenebilir ve çevre dostu olması nedeniyle hidrotermal yöntem nanomalzeme sentezi için oldukça önemlidir. Bu bakımdan ilk defa bu çalışmada, sentez parametrelerinin değişimine ve çinko oranına bağlı olarak çinko ferrit temelli nanoparçacıkların dielektrik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışma sonuçları doğrultusunda, başta enerji depolama sistemleri olmak üzere birçok uygulama alanında kullanılabilecek potansiyele sahip iyi bir dielektrik malzeme oldukları belirlenmiştir. Bu bakımdan çalışmamızın çinko ferritlerin kullanımına yönelik daha ileri düzeydeki araştırmalara ışık tutması beklenmektedir.

KAYNAKÇA

[1] B. Mishra, B. Munisha, J. Nanda, K. J. Sankaran, and S. Suman, "Hydrothermally Synthesized Magnesium doped Zinc Ferrite Nanoparticles: An extensive study on structural, optical, magnetic, and dielectric properties," *Mater Chem Phys*, vol. 292, p. 126791, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126791.

[2] B. Daruka Prasad *et al.*, "Temperature dependent magnetic ordering and electrical transport behavior of nano zinc ferrite from 20 to 800K," *J Alloys Compd*, vol. 590, pp. 184–192, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.095.

[3] P. Raju and S. R. Murthy, "Microstructure, frequency and temperature dependent dielectric properties of zinc ferrites," 2019, p. 030113. doi: 10.1063/1.5112952.

[4] S. N. Pund, P. A. Nagwade, A. V. Nagawade, S. R. Thopate, and A. V. Bagade, "Preparation techniques for zinc ferrites and their applications: A review," *Mater Today Proc*, vol. 60, pp. 2194–2208, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.444.

[5] R. Valenzuela, "Novel Applications of Ferrites," *Physics Research International*, vol. 2012, pp. 1–9, Mar. 2012, doi: 10.1155/2012/591839.

[6] A. Manohar, V. Vijayakanth, S. V. P. Vattikuti, and K. H. Kim, "Structural, BET and EPR properties of mixed zinc-manganese spinel ferrites nanoparticles for energy storage applications," *Ceram Int*, vol. 49, no. 12, pp. 19717–19727, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.089.

[7] M. K. Zate, S. D. Raut, S. D. Shirsat, S. Sangale, and A. S. Kadam, "Ferrite nanostructures: Synthesis methods," in *Spinel Ferrite Nanostructures for*

Energy Storage Devices, Elsevier, 2020, pp. 13–34. doi: 10.1016/B978-0-12-819237-5.00002-X.

[8] P. Chand, S. Vaish, and P. Kumar, "Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe2O4; M = Co, Ni and Zn) nanoferrites," *Physica B Condens Matter*, vol. 524, pp. 53–63, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.physb.2017.08.060.

[9] S. N. Pund, P. A. Nagwade, A. V. Nagawade, S. R. Thopate, and A. V. Bagade, "Preparation techniques for zinc ferrites and their applications: A review," *Mater Today Proc*, vol. 60, pp. 2194–2208, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.444.

[10] H. Qin *et al.*, "Spinel ferrites (MFe2O4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field," Aug. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2021.102486.

[11] D. S. G and M. B, "A comprehensive review on current trends in greener and sustainable synthesis of ferrite nanoparticles and their promising applications," *Results in Engineering*, vol. 21, p. 101702, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101702.

[12] A. Sharma and Dipesh, "Unlocking the Potential of Garnet Ferrites: A Comprehensive Review on Properties, Preparation Methods, and Applications," *Mater Perform Charact*, vol. 13, no. 1, pp. 1–36, Jan. 2024, doi: 10.1520/MPC20230082.

[13] R. C. Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics," Sep. 2012. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.

[14] S. Vural, A. Bayrak Alphan, S. Köytepe, and T. Seçkin, "SPİNEL FERRİT NANO-PARÇACIKLARININ HİDROTERMAL SENTEZ TEKNİĞİ KULLANILARAK HAZIRLANMASI ve MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI," *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, vol. 17, no. 1, Apr. 2016, doi: 10.18038/btda.19450.

[15] M. Sugimoto, “The Past, Present, and Future of Ferrites,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 2, pp. 269–280, 1999, doi: 10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.

[16] S. B. Narang and K. Pubby, “Nickel Spinel Ferrites: A review,” Feb. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.

[17] S. J. Salih and W. M. Mahmood, “Review on magnetic spinel ferrite (MFe2O4) nanoparticles: From synthesis to application,” *Heliyon*, vol. 9, no. 6, p. e16601, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e16601.

[18] K. Sathiyamurthy, C. Rajeevgandhi, L. Guganathan, S. Bharanidharan, and S. Savithiri, “Enhancement of magnetic, supercapacitor applications and theoretical approach on cobalt-doped zinc ferrite nanocomposites,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 9, pp. 11593–11606, May 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05764-2.

[19] G. Channagoudra, A. K. Saw, and V. Dayal, “Role of structure and cation distribution on magnetic and electrical properties in inverse spinel copper ferrite,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 154, p. 110086, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110086.

[20] M. P. Dojcinovic *et al.*, “Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties,” *J Alloys Compd*, vol. 855, p. 157429, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157429.

[21] U. Kurtan, H. Erdemi, A. Baykal, and H. Güngüneş, “Synthesis and magneto-electrical properties of MFe2O4 (Co, Zn) nanoparticles by oleylamine route,” *Ceram Int*, vol. 42, no. 12, pp. 13350–13358, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.05.046.

[22] A. S. Varpe and M. D. Deshpande, “Effect of annealing temperature on optical, dielectric and NH3 gas sensing properties of ZnxFe3−xO4 (x = 0 and 0.5) nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method,” *J Alloys Compd*, vol. 892, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162124.

[23] M. Asaftei *et al.*, “Insights into the antibacterial properties of cancer theranostic zinc-dopped iron oxide ZnxFe3-XO4 nanoparticles,” *Mater*

Today Commun, vol. 44, p. 111962, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.mtcomm.2025.111962.

[24] B. D. Prasad *et al.*, "Incorporation of Cr3+ ions in tuning the magnetic and transport properties of nano zinc ferrite," *J Alloys Compd*, vol. 657, pp. 95–108, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.270.

[25] L. T. T. Nguyen, K. D. M. Nguyen, T. A. Nguyen, and K. No, "The synthesis of zinc ferrite spinel: Determination of pH value in the co-precipitation step," *Ceram Int*, vol. 48, no. 3, pp. 4090–4095, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.199.

[26] S. Sugi, S. Radhika, and C. M. Padma, "Co-precipitation of zinc ferrite nanoparticles in the presence and absence of polyvinyl alcohol with other constant parameters and the analysis of polyvinyl alcohol mediated zinc ferrite nanoparticles," *Mater Chem Phys*, vol. 292, p. 126799, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126799.

[27] M. Atif, S. K. Hasanain, and M. Nadeem, "Magnetization of sol–gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size," *Solid State Commun*, vol. 138, no. 8, pp. 416–421, May 2006, doi: 10.1016/j.ssc.2006.03.023.

[28] A. Nasser *et al.*, "Structural characterization, dielectric behavior, AC conductivity analysis, and electrochemical performance of sol-gel synthesized zinc ferrite for advanced applications," *Ceram Int*, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.ceramint.2025.06.009.

[29] G. M. Alzoubi, "Hydrothermal Synthesis of Single-Domain Zinc Ferrite Nanoparticles (ZnFe 2O 4): Structural, Morphological, and Magnetic Studies," *J Supercond Nov Magn*, 2022, doi: 10.1007/s10948-022-06230-8.

[30] C. Hasirci, O. Karaagac, and H. Köçkar, "Superparamagnetic zinc ferrite: A correlation between high magnetizations and nanoparticle sizes as a function of reaction time via hydrothermal process," *J Magn Magn Mater*, vol. 474, pp. 282–286, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.11.037.

[31] C. G. Anchieta *et al.*, "Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe2O4) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic

activity in heterogeneous photo-Fenton reaction," *Mater Chem Phys*, vol. 160, pp. 141–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.04.016.

[32] A. K. Neralekere Somashekar and P. Malingappa, "Solvothermal synthesis of reduced graphene oxide and zinc ferrite containing composite and its application as an electrochemical sensor in simultaneous measurement of lead, cadmium and mercury ions," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 19, no. 8, pp. 3481–3490, Aug. 2022, doi: 10.1007/s13738-022-02541-8.

[33] M. E. Hajlaoui, S. Gharbi, E. Dhahri, and K. Khirouni, "Impedance spectroscopy and giant permittivity study of <math altimg="si0005.svg"> <mrow> <mi mathvariant="normal">Zn</mi> <msub> <mrow> <mi mathvariant="normal">Fe</mi> </mrow> <mrow> <mn>2</mn> </mrow> </msub> <msub> <mrow> <mi mathvariant="normal">O</mi> </mrow> <mrow> <mn>4</mn> </mrow> </msub> </mrow> </math> spinel ferrite as a function of frequency and temperature," *J Alloys Compd*, vol. 906, p. 164361, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164361.

[34] H. Yang *et al.*, "A simple gas sensor based on zinc ferrite hollow spheres: Highly sensitivity, excellent selectivity and long-term stability," *Sens Actuators B Chem*, vol. 280, pp. 34–40, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.10.056.

[35] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, and O. Peña, "Synthesis and characterization of Zn1−xNixFe2O4 spinels prepared by a citrate precursor," *J Solid State Chem*, vol. 178, no. 4, pp. 1080–1086, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2005.01.009.

[36] A. Pradeep, P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran, "Structural, magnetic and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite," *J Alloys Compd*, vol. 509, no. 9, pp. 3917–3923, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.12.168.

[37] B. Mishra, B. Munisha, J. Nanda, K. J. Sankaran, and S. Suman, "Hydrothermally Synthesized Magnesium doped Zinc Ferrite Nanoparticles: An extensive study on structural, optical, magnetic, and

dielectric properties," *Mater Chem Phys*, vol. 292, p. 126791, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126791.

[38] G. Gazzola, M. Ambrosetti, M. C. Mozzati, B. Albini, P. Galinetto, and M. Bini, "Tuning the superparamagnetic effect in ZnFe2O4 nanoparticles with Mg, Ga doping," *Mater Chem Phys*, vol. 273, p. 125069, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125069.

[39] R. M. Sebastian, S. Xavier, and E. M. Mohammed, "Dielectric Behavior and AC Conductivity of Mg^{2+} Doped Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Technique," *Ferroelectrics*, vol. 481, no. 1, pp. 48–56, Jun. 2015, doi: 10.1080/00150193.2015.1049491.

[40] A. A. Ansari *et al.*, "Microstructure, optical and dielectric properties of cobalt-doped zinc ferrite nanostructures," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 17, pp. 21988–22002, Sep. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06647-2.

[41] R. Jain, "A Review on the Development of XRD in Ferrite Nanoparticles," *J Supercond Nov Magn*, vol. 35, no. 5, pp. 1033–1047, May 2022, doi: 10.1007/s10948-022-06213-9.

[42] A. V. Vorontsov and S. V. Tsybulya, "Influence of Nanoparticles Size on XRD Patterns for Small Monodisperse Nanoparticles of Cu^{0} and TiO_2 Anatase," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 7, pp. 2526–2536, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04480.

[43] P. Pascuta, A. Vladescu, G. Borodi, E. Culea, and R. Tetean, "Structural and magnetic properties of zinc ferrite incorporated in amorphous matrix," *Ceram Int*, vol. 37, no. 8, pp. 3343–3349, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.134.

[44] S. Pasieczna-Patkowska, M. Cichy, and J. Flieger, "Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles," Feb. 01, 2025, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/molecules30030684.

[45] Reenu and A. Kumar, "Structural, magnetic, dielectric and specific capacitance investigation of cobalt-doped zinc ferrite for energy storage

devices," *J Magn Magn Mater*, vol. 614, p. 172741, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jmmm.2024.172741.

[46] S. F. Chérif, A. Chérif, W. Dridi, and M. F. Zid, "Ac conductivity, electric modulus analysis, dielectric behavior and Bond Valence Sum analysis of Na3Nb4As3O19 compound," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 6, pp. 5627–5638, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.04.003.

[47] K. Naz *et al.*, "Structural, dielectric, impedance and electric modulus analysis of Ni substituted copper spinel ferrites nanoparticles for microwave device applications," *Mater Chem Phys*, vol. 285, p. 126091, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126091.

[48] B. Süngü Mısırlıoğlu, N. D. Kahya, and Z. Öztürk, "Enhanced dielectric properties of copper substituted nickel ferrite nanoparticles for energy storage applications," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 193, p. 112195, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.jpcs.2024.112195.

[49] P. Chand, S. Vaish, and P. Kumar, "Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe2O4; M = Co, Ni and Zn) nanoferrites," *Physica B Condens Matter*, vol. 524, pp. 53–63, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.physb.2017.08.060.

[50] Rachna, N. B. Singh, and A. Agarwal, "Preparation, Characterization, Properties and Applications of nano Zinc Ferrite," *Mater Today Proc*, vol. 5, no. 3, pp. 9148–9155, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.035.

[51] H. Mahajan *et al.*, "Effect of sintering temperature on structural, morphological, magnetic, and electrochemical properties of Mn0.3Co0.2Zn0.5Fe2O4 Ferrite," *J Solgel Sci Technol*, vol. 105, no. 2, pp. 388–404, Feb. 2023, doi: 10.1007/s10971-022-06022-5.

[52] S. A. Saafan, M. K. El-Nimr, M. M. Hussein, and M. K.Omar, "FTIR, DC, and AC electrical measurements of Mg Zn Nano-ferrites and their composites with Polybenzoxazine," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 127, no. 10, Oct. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04947-2.

[53] M. A. Dar, V. Verma, S. P. Gairola, W. A. Siddiqui, R. K. Singh, and R. K. Kotnala, "Low dielectric loss of Mg doped Ni–Cu–Zn nano-ferrites for

power applications," *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 14, pp. 5342–5347, May 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.01.158.

[54] M. A. Yousuf *et al.*, "The Impact of pH on Structural and Electrical Properties of Er-Substituted ZnFe 2 O 4 Nanoparticles Synthesized via Wet Chemical Route", doi: 10.1007/s10948-020-05765-y/Published.

[55] S. K. Paswan *et al.*, "Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 151, p. 109928, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109928.

[56] C. G. Koops, "On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies," *Physical Review*, vol. 83, no. 1, pp. 121–124, Jul. 1951, doi: 10.1103/PhysRev.83.121.

[57] P. S. Yoo, B. W. Lee, and C. Liu, "Effects of pH Value, Reaction Time, and Filling Pressure on the Hydrothermal Synthesis of ZnFe₂O₄ Nanoparticles," *IEEE Trans Magn*, vol. 51, no. 11, pp. 1–4, Nov. 2015, doi: 10.1109/TMAG.2015.2434380.

[58] M. Taherkhani, M. Hossein Ehsani, R. Zarei Moghadam, and A. Javadian, "Exploring the Effects of pH on the Morphology and Optical Characteristics of ZnFe2O4 Nanoparticles," *Progress in Physics of Applied Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 53–59, 2025, doi: 10.22075/PPAM.2025.36655.1129.

[59] Garima *et al.*, "Tailoring the structural and dielectric properties of ZnFe2O4 through annealing temperature," *Physica B Condens Matter*, vol. 674, p. 415574, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.physb.2023.415574.

[60] A. S. Varpe and M. D. Deshpande, "Effect of annealing temperature on optical, dielectric and NH3 gas sensing properties of Zn Fe3−O4 (x = 0 and 0.5) nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method," *J Alloys Compd*, vol. 892, p. 162124, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162124.

[61] A. Tayebi Pak, S. M. Masoudpanah, M. Adeli, and C. K. Ong, "Combustion synthesis of porous Fe3-xZnxO4 powders for high-performance microwave absorbers," *Ceram Int*, vol. 48, no. 10, pp. 14201–14209, May 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.308.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Dosdoğru C. S., Demirci K., **Süngü Mısırlıoğlu B.** (2024, September) Synthesis and Dielectric Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles For Energy Storage Devices, Turkish Physical Society 40th International Physics Congress, MUĞLA, Turkey.

2. Demirci K., Dosdoğru C. S., **Süngü Mısırlıoğlu B.** (2024, September) Enhancement of the Structural and Dielectric Properties of Zinc Ferrite Based Nanocomposites, Turkish Physical Society 40th International Physics Congress, MUĞLA, Turkey.

Projeler

1. "Enerji Depolama Cihazlarına Yönelik Ferrit Nanoparçacıkların Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi", YTÜ Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, BAPK FYL-2024-5995, Yürütücü (18.01.2024- Devam ediyor)