T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOBALT FERRİT MALZEMELERİN MANYETİK, DİELEKTRİK VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Volkan KURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Yüksek Lisans Programı

Danışman

Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Temmuz, 2022

Danışmanım Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan KOBALT FERRİT MALZEMELERİN MANYETİK, DİELEKTRİK VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ 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.

Volkan KURT

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin FYL-2021-3955 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ATAM'a

TEŞEKKÜR

Teşekkür metnine başlarken, insan hayatının en önemli dönemi olan üniversite hayatını yaşamamız ve muasır medeniyetler seviyesine erişmemizi sağlayan, ulusumuzun kurucusu, Başöğretmen Mustafa Kemal Atatürk'e sevgi ve minnetlerimi sunarım.

Öğrencilik hayatım boyunca yanımda olan, benden kati suretle desteklerini esirgemeyen, emeğini son damlasına kadar hissettiğim ve minnetimi satırlara sığdıramayacağım aileme, manevi desteğini hep yanımda hissettiğim can dostlarıma, birlikte çalıştığım tüm sıra arkadaşlarıma, biz öğrencileri doğru yola sevk eden, daima yanlarında olan ve hiçbir zaman öğrencinin hakkını yemeyen kıymetli öğretim görevlilerine saygı, sevgi ve minnetlerimi sunarım.

Benimle çalışmayı kabul eden, her soruma canı gönülden cevap veren, beni asla kırmadan her safhada öğretimini sürdüren pek kıymetli tez danışmanım Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU hocama, çalışmanın her aşamasında değerli bilgilerini benimle paylaşan ve yol gösteren Doç.Dr. Öznur ÇAKIR hocama, örneklerin sentezlenmesi aşamasını geçekleştiren Prof.Dr. Didem KAHYA hocama, çalışmalarıyla bize çok büyük destek sağlayan Doç. Dr. Rabia Çakır KOÇ hocama ve pek kıymetli Arş. Gör. Hilal ÇALIK'a binlerce kez teşekkürlerimi, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak hayatıma iyi veya kötü yönüyle bir yerinden değmiş olan herkese, ancak hayatımın en güzel yerinden değip bu günlere ve gelecekteki güzel günlere birlikte ulaşacağımızı temenni ettiğim kız arkadaşım Beyza EMİR'e en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Volkan KURT

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
2 GENEL BİLGİLER 5
2.1 Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması 5
2.1.1 Manyetik Özellik 5
2.1.2 Diyamanyetizma 7
2.1.3 Paramanyetizma 8
2.1.4 Ferromanyetizma 9
2.1.5 Antiferromanyetizma 14
2.1.6 Ferrimanyetizma 14
2.2 Manyetik Nanoparçacıklar 15
2.3 Ferrit Malzemeler 15
2.3.1 Ferrit Malzemelerin Kristal Yapısı 16
2.3.2 Spinel (Dönel) Ferritler 17
2.3.3 Ferritlerin Kullanım Alanları 21
2.4 Kobalt Ferrit Nanoparçacıklar 23
2.4.1 Kobalt Ferrit Malzemelerin Manyetik Özellikleri 25
2.4.2 Kobalt Ferrit Malzemelerin Dielektrik Özellikleri 25
2.4.3 Kobalt Ferrit Malzemelerin Biyouyumluluk Özellikleri 26
3 DENEYSEL TEKNİKLER 28
3.1 Örneklerin Sentezi 28
3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 28
3.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi 30
3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman (FTIR) Analizi 34
3.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Analizi 37
3.6 Empedans Spektroskopisi Analizi 39
3.6.1 Paralel Plakalı Kondansatör 42

3.6.2 Dielektrik Polarizasyon 42
3.6.3 Dielektrik Polarizasyon Çeşitleri 44
3.6.4 Dielektrik Fonksiyonu ve Dielektrik Kayıp 45
3.6.5 Dielektrik Sabitine Bağlı Ölçümler 46
3.7 Biyouyumluluk Analizleri 48
4 BULGULAR VE TARTIŞMA **54**
4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları 54
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları 56
4.3 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman (FTIR) Analiz Sonuçları 59
4.4 Titreşimli Örnek Mantyetormetresi (VSM) Analiz Sonuçları 65
4.5 Empedans Spektroskopisi Analiz Sonuçları 73
4.5.1 Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi 73
4.5.2 Kompleks İletkenlik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi 76
4.5.2 Kompleks Empedans Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi 77
4.6 Biyouyumluluk Analiz Sonuçları 79
4.6.1 $Fe_xCo_{3-x}O_4$ Örneklerinin Hücre İçi Canlılık Analiz Sonuçları 79
4.6.2 Fe_2CoO_4 Örneklerinin Fotodinamik Terapi (PDT) Analiz Sonuçları 86
5 SONUÇ VE ÖNERİLER **89**
KAYNAKÇA **92**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **108**

SİMGE LİSTESİ

ω	Açısal Hız
I	Akım
Å	Angström
a.u.	Astronomik Birim
β	Beta Katsayısı
k_B	Boltzmann Sabiti
ε_0	Boşluğun Dielektrik Sabiti
C	Curie Sabiti
T_c	Curie Sıcaklığı
λ	Dalga Boyu
cm^{-1}	Dalga Sayısı
K	Debye-Scherrer Katsayısı
D	Deplasman Vektörü
ε	Dielektrik Sabiti
p	Dipol Moment
R	Direnç
M_s	Doyum Mıknatıslanması
δ	Dönme Değişkeni
d_{hkl}	Düzlemler Arası Mesafe (hkl)
E	Elektrik Alan
emu	Elektromanyetik Ünite
Z	Empedans
K_{eff}	Etkin Manyetik Anizotropi
φ	Faz Açısı
f	Frekans
V	Gerilim
GHz	Gigahertz
g	Gram
V	Hacim

Hz	Hertz
c	Işık Hızı
M_r	Kalıcı Mıknatıslanma
H_r	Kalıcılığın Zorlayıcılığı
K	Kelvin
kV	Kilovolt
m	Kütle
B	Malzemenin Manyetik Alana Karşı Direnci
μ	Malzemenin Manyetik Geçirgenlik Katsayısı
H	Manyetik Alan
χ	Manyetik Alınganlık
M	Manyetizasyon
K_c	Manyeto-Kristal Anizotropi
MHz	Megahertz
μg	Mikrogram
mL	Mililitre
mg	Miligram
mm	Milimetre
M	Molar
nm	Nanometre
T_N	Neel Sıcaklığı
Oe	Oersted
Ω	Ohm
D	Ortalama Parçacık Boyutu
ε_{opt}	Optik Dielektrik Sabiti
π	Pi sayısı
P	Polarizasyon
ε_r	Rölatif Dielektrik Sabiti
ν	Salınım Frekansı
i	Sanal Sayı
^0C	Santigrad Celcius
cm	Santimetre

μ_0	Serbest Uzayın Manyetik Geçirgenlik Katsayısı
C_s	Seri Kapasitans
X_s	Seri Reaktans
T	Sıcaklık
ε'	Sistemin Dielektrik Kaybı
m_s	Spin Manyetik Momenti
Q	Toplam Elektrik Yükü
σ_T	Toplam İletkenlik
T_V	Verwey Sıcaklığı
θ	Weiss Sabiti
k	Yay Sabiti
m_o	Yörünge Manyetik Momenti
ε_∞	Yüksek Frekans Dielektrik Sabiti
σ	Yüksek İletkenlik Değeri
H_c	Zorlayıcılık

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
DC	Direkt Akım
EM	Elektromanyetik
FBS	Fetal Bovin Serum
FC	Manyetik Alan Altında Soğutma
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman
M	Metal
MB	Metilen Mavisi
MFH	Manyetik Sıvı Hipertermi
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
MTT	Metil Tiyazolil Tetrazolyum
NP	Nano Parçacık
PDT	Foto Dinamik Terapi
PEG	Polietilen Glikol
PVA	Polivinil Alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SCNP	Silika Kaplı Nanopartikül
SNP	Silika Nanopartikül
TEOS	Tetraetilortosilikat
THF	Tetrahidrofuran
TPP	Tiamin Pirofosfat
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometresi
XRD	X-Işını Kırınımı
XTT	MTT Türevi
ZFC	Manyetik Alan Olmadan Soğutma

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Bir atomun spin ve yörünge manyetik momentleri 7
Şekil 2.2: Diyamanyetik bir malzemenin M-H ve M-T grafikleri 8
Şekil 2.3: Paramanyetik bir malzemenin M-H ve M-T grafikleri 9
Şekil 2.4: Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği 10
Şekil 2.5: Manyetik bir malzemenin Histerezis eğrisi 11
Şekil 2.6: Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerezis eğrileri 12
Şekil 2.7: Spinel alt-örgü yapısındaki tetrahedral (solda) ve octahedral (sağda) yapıların temsili 16
Şekil 3.1: SEM cihazı ve bileşenleri 29
Şekil 3.2: Düzlemler arasındaki ışın kırınımını gösteren diyagram 31
Şekil 3.3: Eelektromıknatıs tabanlı bir VSM'nin şematik temsili 37
Şekil 3.4: Hidrolik Mekanik Pres (solda) ve tablet örnek (sağda) 47
Şekil 3.5: Flaskta hücre kültürü sentezi (solda) ve 96 kuyucuklu mikroplaka (sağda) 50
Şekil 3.6: Hücre kültürünün (solda) ve örneğin (sağda) mikroskop görüntüsü 51
Şekil 3.7: Anti kanser aktivitelerin tayini için hazırlanan hücre kültürleri 52
Şekil 3.8: Hücreleri lazer ışınına maruz bırakmak için kurulan deney düzeneği 53
Şekil 4.1: Sentezlenen örneklerin XRD desenleri 55
Şekil 4.2: Fe_3O_4 örneğinin SEM görüntüsü 56
Şekil 4.3: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 56
Şekil 4.4: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 56
Şekil 4.5: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 57
Şekil 4.6: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 57
Şekil 4.7: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 57
Şekil 4.8: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü 58
Şekil 4.9: Co_3O_4 örneğinin SEM görüntüsü 58
Şekil 4.10: Fe_3O_4 örneğinin FTIR deseni 59
Şekil 4.11: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin FTIR deseni 59
Şekil 4.12: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin FTIR deseni 60
Şekil 4.13: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin FTIR deseni 60
Şekil 4.14: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin FTIR deseni 60
Şekil 4.15: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin FTIR deseni 61

Şekil 4.16: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin FTIR deseni 61
Şekil 4.17: Co_3O_4 örneğinin FTIR deseni 61
Şekil 4.18: Saf TPP örneğinin FTIR deseni 64
Şekil 4.19: TPP bağlı Fe_2CoO_4 örneğinin FTIR deseni 65
Şekil 4.20: Fe_3O_4 örneğinin 0-350 K sıcaklık aralığındaki ZFC – FC eğrileri 66
Şekil 4.21: Fe_3O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri 67
Şekil 4.22: Fe_3O_4 örneğinin 5 K,20 K ve 300 K için histerezis eğrileri 68
Şekil 4.23: Fe_3O_4 örneğinin 5 K,20 K (yeşil) ve 300 K (mor) H_c değerleri 68
Şekil 4.24: $Co_{0.15}Fe_{2.85}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 69
Şekil 4.25: $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 69
Şekil 4.26: $Co_{0.50}Fe_{2.50}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 70
Şekil 4.27: $Co_{1.00}Fe_{2.00}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 70
Şekil 4.28: $Co_{1.50}Fe_{1.50}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 70
Şekil 4.29: $Co_{2.00}Fe_{1.00}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri 71
Şekil 4.30: Sentezlenen örneklerin ε' – frekans eğrileri 74
Şekil 4.31: Sentezlenen örneklerin ε'' – frekans eğrileri 76
Şekil 4.32: Sentezlenen örneklerin σ_{AC} – frekans eğrileri 77
Şekil 4.33: Sentezlenen örneklerin Z' – frekans eğrileri 78
Şekil 4.34: Sentezlenen örneklerin Z'' – frekans eğrileri 79
Şekil 4.35: Sentezlenen örneklerin farklı konsantrasyonlarda hücreye dağılımlarını gösteren mikroskop görüntüleri 80
Şekil 4.36: Fe_3O_4 örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 81
Şekil 4.37: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 82
Şekil 4.38: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 82
Şekil 4.39: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 83
Şekil 4.40: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 84
Şekil 4.41: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 84
Şekil 4.42: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları 85
Şekil 4.43: $FeCo_2O_4$ örneğinin PDT analiz sonuçları 86
Şekil 4.44: Fe_2CoO_4-TPP örneğinin PDT analiz sonuçları 87
Şekil 4.45: Fe_2CoO_4-MB örneğinin PDT analiz sonuçları 88

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Bazı spinel ferritlerin doyum mıknatıslanması değerleri..... 21

Tablo 2.2: $Fe_{3-x}Co_xO_4$ malzemenin bazı x değerlerine göre ölçülen M_s değerleri ... 25

Tablo 4.1: Sentezlenen örneklerin ortalama parçacık boyutları ve örgü parametreleri..... 54

Tablo 4.2: Sentezlenen örneklerin FTIR absorbsiyon bantları..... 62

Tablo 4.3: Sentezlenen örneklerin 5 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri..... 71

Tablo 4.4: Sentezlenen örneklerin 20 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri .. 72

Tablo 4.5: Sentezlenen örneklerin 300 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri 72

ÖZET

KOBALT FERRİT MALZEMELERİN MANYETİK, DİELEKTRİK VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Volkan KURT

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Ferrit kökenli manyetik nano malzemeler (MFe_2O_4) fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sanayiden tıbba kadar çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. MFe_2O_4 yapılı Ferritler arasında, Kobalt Ferritler (Fe_2CoO_4) yapısal özelliklerinin istenilen koşullara uygun olarak değiştirilebilmesi, üstün manyetik ve dielektrik özellikleri ve ayrıca yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle gelişen teknolojide kullanımları bakımından oldukça umut vaad eden malzemelerden birisidir. Bu kullanım alanlarına örnek olarak gaz sensörleri, lityum-iyon piller, manyeto-optik medya kayıt cihazları verilebilir. Bunlara ek olarak, son yıllarda biyomedikal alanda da kullanılmalarının oldukça elverişli olduğunu ortaya koyan çalışmalar yapılmıştır. Bunun temel nedenlerinden biri malzemenin biyouyumluluk açısından elverişli olmasıdır. Kobalt ferrit malzemelerin manyetik ve dielektrik özellikleri büyük oranda kristal yapılarına, parçacıkların şekillerine, boyutlarına ve kimyasal yapılarına bağlıdır. Kobalt Feritlerin özelliklerini belirleyen bu faktörler değiştirilerek farklı kullanım alanlarına yönelik ürünler oluşturulabilir. Bu tez çalışmasında, ortak çöktürme (co-precipitation) yöntemi ile $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre sentezlenen nanoparçacıkların kobalt oranı $0 \leq x \leq 3.00$ aralığında değiştirilerek geniş örnek serisi çalışılmıştır. Üretilen parçacıkların XRD, SEM, FTIR yöntemleriyle yapısal analizlerinin, VSM ile manyetik özelliklerinin, empedans

spektroskopisi ile dielektrik özelliklerinin incelenmesi, ayrıca hücre içi canlılık ve anti kanser aktivitelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda çalışma sonuçları detaylı olarak incelenmiş ve sentezlenen kobalt ferrit nanoparçacıklar çeşitli elektronik devrelerde ve biyomedikal alanda kullanımları bakımından değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kobalt ferrit, Ortak Çöktürme Yöntemi, Manyetik Özellik, Dielektrik Özellik, Empedans Spektroskopisi, Biyouyumluluk, Fotodinamik Terapi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MAGNETIC, DIELECTRIC AND BICOMPATIBILITY PROPERTIES OF COBALT FERRITE MATERIALS

Volkan KURT

Department of Physics

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Ferrite-based magnetic nanomaterials (MFe_2O_4) have a wide range of uses from industry to medicine due to their physical and chemical properties. Among the MFe_2O_4 ferrites, Cobalt Ferrites (Fe_2CoO_4) are one of the most promising materials in terms of their use in developing technology due to their ability to change their structural properties in accordance with the desired conditions, their superior magnetic and dielectric properties, as well as their high physical and chemical stability. Gas sensors, lithium-ion batteries, magneto-optical media recorders can be given as examples of these usage areas. In addition to these, studies have been carried out in recent years showing that they are very suitable for use in the biomedical field. One of the main reasons for this is that the material is suitable for biocompatibility. The magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite materials are largely dependent on their crystal structures, particle shapes, sizes, and chemical structures. By changing these factors that determine the properties of Cobalt Ferrites, products for different usage areas can be created. In this thesis, a large sample series was studied by changing the cobalt ratio of nanoparticles synthesized according to the $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formula by co-precipitation method, by changing it in the range of $0 \leq x \leq 3.00$. It was aimed to examine the structural

analysis of the produced particles with XRD, SEM, FTIR methods, magnetic properties with VSM, dielectric properties with impedance spectroscopy, as well as determination of intracellular viability and anti-cancer activities. In this context, the results of the study were examined in detail and the synthesized cobalt ferrite nanoparticles were concluded in terms of their usage in electronic circuits and biomedical applications.

Keywords: Cobalt ferrite, Co-precipitation Method, Magnetic Property, Dielectric Property, Impedance Spectroscopy, Biocompatibility, Photodynamic Therapy

1
GİRİŞ

Eski insanlar, manyetizmayı doğal manyetik taş olan Lodestone'dan keşfetmişlerdir. Lodestone demir gibi metalleri çekebilen ve doğal olarak mıknatıslanan bir mineraldir. Ancak manyetizmaya dair ilk akademik düzeyde çalışmalar 1600 yılında Dr. William Gilbert tarafından literatüre kazandırılmıştır. Ferritler kavramı ise literatürde kendine ilk kez 1930 yılında yapılan sentez çalışmaları sonucunda yer bulmuştur [1-3]. Temelde manyetik malzemeler paramanyetik, diyamanyetik ve ferromanyetik olmak üzere üç grupta incelenirler. Manyetik malzemelerden ferritler, birden fazla metal katyonunun kimyasal yöntemlerle alaşım haline getirilmesi ile elde edilen demir oksit malzemelerdir. Ferritler temel yapı itibarıyla demir oksit (Fe_3O_4) ve iki değerlikli metalik iyonlardan (Ni^{+2}, Mn^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}, Fe^{+2} ve Co^{+2}) herhangi birinden oluşan iki metalik oksidin bileşikleridir [4].

Ferritler çok iyi derecede elektriksel ve manyetik özellikler sergilerler. Ferrimanyetik malzemeler, manyetik alan etkisi altında kaldıklarında sıfırdan farklı net manyetik moment büyüklüğüne ve bu momentlerin zıt yön hizalamasına sahiptir. Manyetik moment değeri belirli bir yönde daha fazladır ve bu davranış ferrimanyetizma olarak adlandırılır. Ferritler yüksek elektrik direnci, düşük girdap akımı kaybı (Eddy current loss), yüksek geçirgenlik ve zaman-sıcaklık kararlılığı, geniş frekans aralığı, fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük maliyetle sentezlenme gibi önemli avantajlara sahip malzemelerdir [5]. Ferritlerin kalıcı mıknatıslar, manyetik kalkanlar, manyetik sensörler, manyetik kayıt cihazları, bilgi depolama aygıtları, mobil iletişimde yardımcı elemanlar, elektronik cihazlar, jiromanyetik cihazlar, tıbbi cihazlar, transformatörler, atık su arıtıcıları, katalizörler, pigmentler gibi çok sayıda kullanım alanı vardır. Ferrit uygulamaları yarıiletken fiziği, elektronik, yüzey bilimi, elektrokimya, optik, enerji depolama, foto-katalizör, gaz sensörleri, manyetizma, yüksek yoğunluklu bilgi depolama, ferro-akışkanlar, biyomedikal bilimler, manyetik ilaç dağıtımı gibi çeşitli disiplinlerde de kendine yer bulmaktadır [6–14].

Nanokristal katı kavramı, yaklaşık otuz yıl önce malzeme bilimi literatürüne giriş yapmıştır. Nanokristal malzemeler günümüzde genellikle 1-100 nanometre aralığındaki boyutlarda tanımlanmaktadır. Ara yüzey atomlarının yüzey/hacim oranı bu büyüklük aralığında artarken, geleneksel polikristal malzemelerde ihmal edilebilirler. Nano ölçekli özellikler, malzeme bulk boyutlarında olduğundan farklı özellikler gösterir. Nanomalzeme bilimi oldukça küçük boyutlarla ilgilenirken, nanoteknoloji fizik, kimya ve biyolojinin sınırlarını genişletir. Bu bilimleri bütünleştirebilen bilim insanları yeni teknolojik gelişmeler sunmak için birçok disiplinler arası konularda çalışırlar. Ferritler ise hem elektriksel hem de manyetik özelliklere sahip çok önemli ve modern çağın gereksinimlerine cevap verebilen teknolojik malzemelerdir [15]. Nano düzeydeki ferritlerin elektriksel ve manyetik özellikleri, elektronik cihazların minyatürleştirilmesi için uygulamalarını belirler. Nano yapılı ferrit malzemeler manyetik depolama, yüksek hızlı dijital bant, yoğunlaştırılmış disk, mikrodalga uygulamaları için kullanılmaktadır [16].

Literatürde ferrit malzemelerle ilgili farklı yönlere odaklanan çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlara ek olarak anizotropik manyetik nanoparçacıkların manyetik özellikleri, manyetik malzemelerin sentezi ve potansiyel uygulamaları üzerinde oldukça fazla çalışma vardır. Ferritlerin mikrodalga soğurucu olarak uygulanması çalışmalarında basit hazırlama yöntemleri, nano ölçekteki parçacık boyutu, benzersiz kristal yapısı ve daha iyi manyetik özellikler sergilediği görülmüştür [17]. Ferritlerin sensörlerde, biyomedikalde, katalizörlerde, atık su arıtımında ve manyetik rezonans görüntülemede kullanılmasını amaçlayan çalışmalar bulunmaktadır. Araştırmacılar, indikatörler, yüksek frekanslı sistemler, güç ileten cihazlar, elektromanyetik girişim bastırma, biyoteknoloji gibi alanlarda ferritlerin kullanılmasını tartışmışlardır. Ayrıca, ferritlerin kimyasal ve kristalografik yapıları, yapısal parametrelerinin etkisi ve elektrokimyasal sentez yöntemleri de literatürlerde çoklukla yer almaktadır.

Ferrit yapılı manyetik nano malzemeler (Fe_3O_4) fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sanayiden tıbba çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Ferrit yapıya $Fe_{3-x}M_xO_4$ formülüne göre farklı oranlarda ve çeşitli metal iyonları katkılandırılmış nano yapılı ferritler içerisinde kobalt ferritler ($Fe_{3-x}Co_xO_4$) oldukça sık kullanılan malzemelerdir Bunun başlıca nedenleri arasında yapısal özelliklerinin istenilen koşullara uygun

olarak değiştirilebilmesi, kendi sınıflarındaki diğer malzemelere göre üstün manyetik ve dielektrik özelliklere sahip olmaları, ayrıca yüksek fiziksel, kimyasal kararlılıkları verilebilir. Tüm bunlara ek olarak kobalt ferrit manyetik yolla vücut içerisinde ilaç dağıtımı, hipertermi yoluyla tümör tedavisi, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve tıbbi tanı gibi tıbbi uygulamalar için umut vaat eden bir adaydır. Diğer spinel ferritlerden farkı, özelliklerinin parçacık boyutuna, sentez yöntemlerine, sıcaklığa ve safsızlığa göre değişmesidir [18]. $Fe_{3-x}Co_xO_4$'ün manyetik özelliklerini değiştirmenin başka bir yolu ise diğer geçiş metalleriyle katkılar yapılmasıdır. Bu sayede yüksek seviyede anti kanser ve anti mikrobiyal aktivitelere ulaşırlar [19]. $Fe_{3-x}Co_xO_4$ nanoparçacıklar ve bu kökten elde edilen nano kompozitler, stres sensörü ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [20].

Diğer spinel ferritlerle karşılaştırıldığında kobalt ferritler, sınıfında en yüksek spin-orbital kuplajına ve anizotropi değerine sahiptir [21]. Bu özellikler, daha önce bahsedilen diğer özellikleriyle birleştiğinde $Fe_{3-x}Co_xO_4$'ü elektronik ve biyomedikal alanında geniş uygulamalarda kullanılabilmesi için önemli nano parçacıklardan biri yapar. $Fe_{3-x}Co_xO_4$'ün biyomedikal uygulamaları, yüksek anizotropi ve uygun manyetik davranışa neden olan doyum mıknatıslanması (saturation magnetization) nedeniyle daha fazla ilgi görmüştür [22,23]. Günümüzde $Fe_{3-x}Co_xO_4$ nano parçacıklar manyetik rezonans görüntüleme (MRI), manyetik ayırma, manyetik olarak yönlendirilen ilaç dağıtımı ve hipertermi ile kanser tedavisi gibi farklı tıbbi uygulamalar için en başarılı inorganik nano parçacıklar arasında kabul görmektedir. Özellikle hipertermi tedavisinde, $Fe_{3-x}Co_xO_4$'ün manyetik momentinin benzer parçacık boyutlarındaki manyetik nano parçacıklara göre çok daha yavaş gevşemesi nedeniyle daha fazla tercih edilir [24]. Doyum mıknatıslanması değerlerindeki artış, nano parçacıkları hipertermi ile kanser tedavisi için iyi bir aday yapar, çünkü kanserin hipertermi ile tedavisi, bu değer ile kabaca orantılı olan spesifik kayıp gücüne oldukça bağlıdır [25]. Bu çalışmanın sonunda $Fe_{3-x}Co_xO_4$ nanoparçacıkların biyomedikal alanlarda potansiyel uygulamaları için önemli adaylardan biri olması öngörülmektedir.

Değişen yaşam trendleri beraberinde farklı sağlık sorunlarını da doğurmaktadır. Ortaya çıkan sağlık problemlerin tanı, teşhis ve tedavi aşamaları da gün geçtikçe daha önemli hale gelmektedir. Bu bağlamda kullanılan tanı ve teşhis araçları ve tedavide kullanılan ilaçlar da aynı oranda kıymetli hale gelmektedir. Ferrit malzemeler ve bu kökten elde edilen kobalt ferrit nano kompozitlerin kimyasal ve fiziksel kararlılıkları, hızlı tepkime süreleri ve sahip olduğu diğer pozitif unsurlar yukarıda bahsedilen tanı, teşhis ve tedavi kademelerinde kullanımlarına olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmanın ilk kısmında malzeme ile ilgili genel bilgiler sunulmuş, çalışmanın amacı ve kapsamı açıklanmıştır. Çalışmanı ikinci kısmında, çalışmanın analiz sonuçların anlamlandırılabilmesi açısından malzemelerin manyetik ve dielektrik özellikleri hakkında teorik bilgi verilmiştir. Üçüncü kısımda ise çalışmada kullanılan örneklerin sentezi ve kullanılan analiz metotları ve çalışmanın analizlerinin nasıl yapıldığı hakkında bilgi verilmiştir. Çalışmanın dördüncü kısımda elde edilen kobalt ferrit nano kompozitlerin yapısal, yüzeysel, kimyasal, manyetik, dielektrik ve biyouyumluluk özellikleri incelenmiştir. Kobalt ferrit nanoparçacıklarının $Fe_{3-x}Co_xO_4$ genel formülüne göre x=0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ve 3.00 olacak şekilde ortak çöktürme (Co-precipitation) sentez metoduyla sentezleri gerçekleştirilip Fe^{+2} ile Co^{+2} iyonlarının birbirileri arasındaki yer değişimlerinden kaynaklanan özellik değişimleri incelenmiştir. Elde edilen örneklerin X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman Spektroskopisi (FTIR), Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM), Dielektrik Özellikler, Hücre içi toksisite ve anti kanser analizleri yapılarak deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Manyetik nanoparçacıkların anti kanser özellikleri incelenirken sentezlenen örneklere TPP ve MB bağlanması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanoparçacıkların biyouyumluluk testleri sonucunda özellikle biyomedikal alanda ve kendine özgü özellikleriyle diğer alanlarda kullanımları açısından uygunlukları detaylı olarak son bölümde ele alınmıştır.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Manyetik Malzemelerin Sınıflandırılması

Manyetik malzemeler, üzerlerine uygulanan dış manyetik alandaki davranışlarına göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmaya göre manyetik malzemeler diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik ve süperparamanyetik malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışma kapsamında öncelikle manyetik özellik kavramından bahsedilecek, ardından manyetizma türleri açıklanacaktır.

2.1.1 Manyetik Özellik

Manyetik malzemelerin belirli koşullar altında tıpkı mikroskobik çubuk mıknatıslar gibi davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu davranışa malzemenin manyetik momenti denir. Ancak manyetik moment kavramını bu şekilde açıklamak doğru ve yeterli değildir. Birçok elementin atomları içerisindeki elektronlar yörüngelere simetrik olarak dağılmıştır. Böylece spin ve yörünge hareketi sonucunda oluşan manyetik momentler birbirilerini sönümleyerek atomun sahip olduğu toplam manyetik momenti sıfıra indirgemektedir. Fakat bilinen element atomlarının yaklaşık %40'ı bu simetriye sahip değildir. Dolayısıyla bu atomların Şekil 2.1'de görüldüğü üzere, sıfırdan farklı bir manyetik moment değerine sahip olduklarını söylemek mümkündür. Buna rağmen birçok atomun düzenine bakıldığında, bir atomun sahip olduğu manyetik momentin ona en yakın olan komşu atom tarafından sönümlendiği görülmektedir. Bunun nedeni ise bu iki komşu atomun birbirilerine göre zıt yönlerde ve neredeyse eşit büyüklükte manyetik momente sahip olmalarıdır. Bir malzemenin manyetizasyonu, malzemenin toplam manyetik momentinin hacmine oranı ile ifade edilir.

$$M = \frac{\boldsymbol{m}}{V} \tag{2.1}$$

Burada M manyetizasyon, **m** toplam manyetik moment ve V hacim ifadesidir. Manyetik indüksiyon, dış bir manyetik alanın malzemeye etki etmesine karşı gösterdiği tepkidir ve B ile sembolize edilir. Manyetik alan (H) ile manyetik indüksiyon arasındaki ilişki;

$$B = \mu * H \tag{2.2}$$

ile ifade edilir. Burada μ malzemenin manyetik geçirgenlik katsayısı olarak verilmiştir. Manyetik geçirgenlik değeri, malzeme üzerine uygulanan dış manyetik alana karşı oluşturduğu mıknatıslanmanın bir göstergesidir. Manyetik indüksiyon malzemenin mıknatıslanmasından da etkilenir. Malzeme dış manyetik alan altındayken sahip olduğu net manyetik indüksiyon

$$B = (\mu_0 * H) + (\mu_0 * M) \tag{2.3}$$

olarak ifade edilir. (2.3)'te bulunan μ_0 serbest uzayın manyetik geçirgenlik katsayısıdır. Denklemin ilk kısmında bulunan $\mu_0 * H$ ifadesi manyetik alan tarafından oluşturulan manyetik indüksiyonu, ikinci kısmında bulunan $\mu_0 * M$ ifadesi ise malzeme tarafından oluşturulan manyetik indüksiyonu ifade eder.

Manyetik malzemelerin sınıflara ayrılmasında manyetik geçirgenliğe ek olarak manyetik alınganlık (χ) değeri de mühim bir rol oynamaktadır. Manyetik alınganlık, malzemeye uygulanan dış manyetik alandan kaynaklanan manyetik moment değişimidir. Manyetik alınganlık,

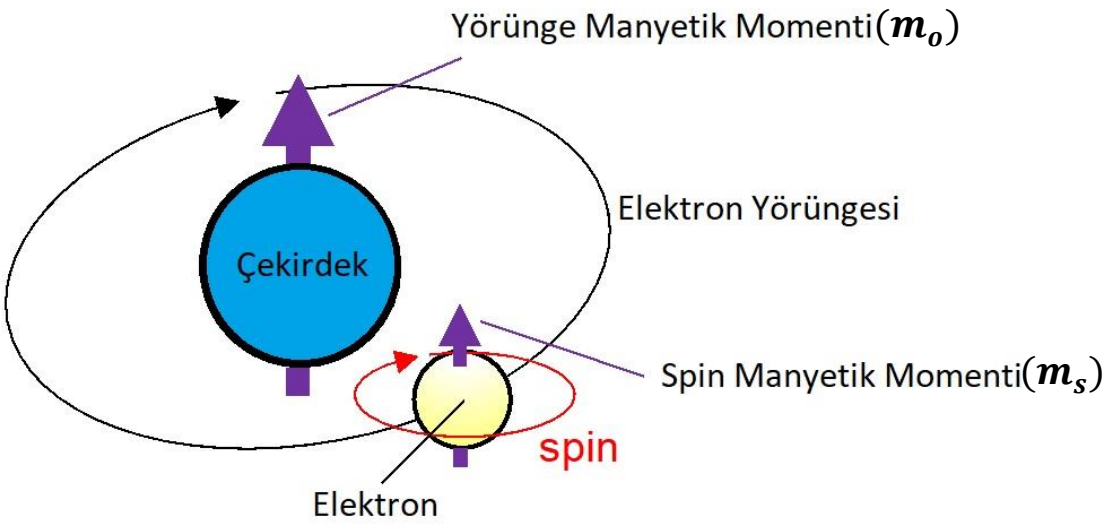
$$\chi = \frac{M}{H} \tag{2.4}$$

denklemi ile ifade edilir. İndüklenen manyetik alanın uygulanan manyetik alana oranı ise manyetik geçirgenliği (μ) verir.

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{2.5}$$

Manyetik alan ile manyetik geçirgenlik arasında ise (2.6)'daki bağıntı vardır.

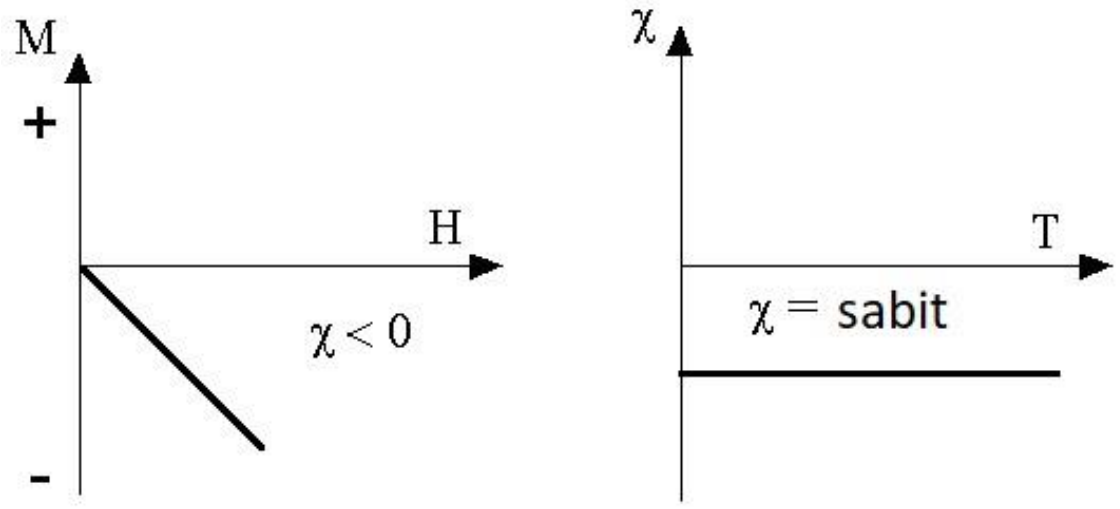
$$\mu = \mu_0 * (1 + \chi) \tag{2.6}$$



Şekil 2.1: Bir atomun spin ve yörünge manyetik momentleri

2.1.2 Diyamanyetizma

Diyamanyetizma doğadaki tüm malzemelerde bulunan temel bir özelliktir ancak genellikle maddelerin diyamanyetizma değerleri oldukça zayıftır. Bu zayıflık, malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında atomların yörüngelerinde dolanmakta olan elektronların ortak bir davranış sergilememesi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Diyamanyetik malzemeler, toplam manyetik momenti sıfır olan atomlardan meydana gelir. Yani, yörüngelerin tamamında alabilecekleri azami değerde elektron bulunur ve bu elektronların tamamı çiftlenmiş bir durumdadır. Fakat malzemeye uygulanan dış bir manyetik alanın etkisi altında negatif bir manyetizasyon gösterirler. Bunun sebebi ise yörüngede dolaşmakta olan elektronların atomik boyutta üzerinden akım geçen bir halkaya benzemesidir. Bir halkadan akım geçiyorsa bu halka bir manyetik alan meydana getirir. Lenz Yasası'na göre oluşan bu manyetik alan, haricen uygulanan manyetik alanın tersine yönelir. Bu nedenle bu tür malzemelerin manyetik alınganlık değerleri negatif olmaktadır.



Şekil 2.2: Diyamanyetik bir malzemenin M-H ve M-T grafikleri [26]

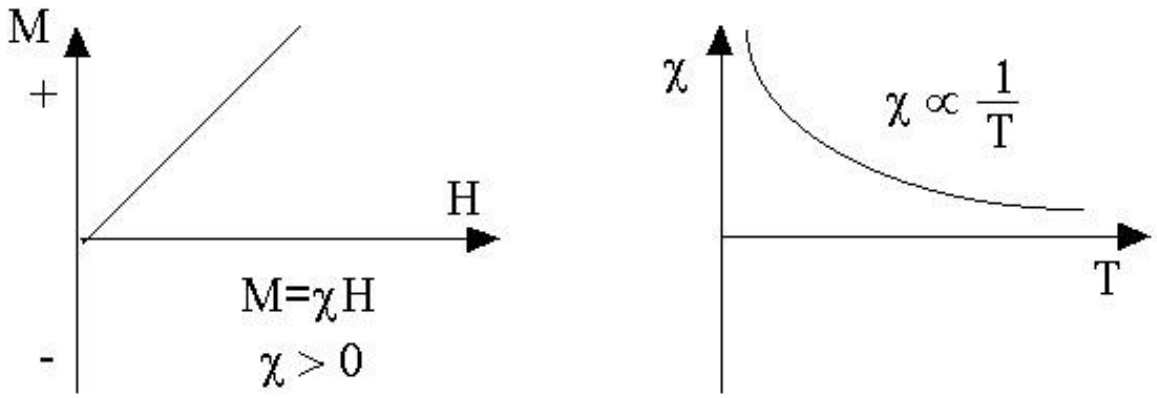
Şekil 2.2' de görüldüğü üzere manyetik alanın sıfır olduğu noktada manyetizasyon değeri de sıfırı göstermektedir. Manyetik alan değeri arttığında ise manyetizma değeri negatif eksen üzerinde sabit bir orantıyla artış göstermektedir.

$$M = \chi H \tag{2.7}$$

(2.7)'de görüldüğü üzere manyetizmanın manyetik alana oranı duygunluğu vermektedir. Aynı ifade grafikte incelendiğinde bu değerin eğim değeriyle aynı olduğu görülür. Burada M manyetizmanın büyüklüğünü, H uygulanan manyetik alan değerini ve χ ise duygunluk değerini vermektedir. Manyetik alan ortadan kaldırılırsa bu değer yine sıfır olacaktır. $\chi - T$ grafiği ise duygunluk değerinin sıcaklıkla ilişkili olmadığını, sıcaklık değişimlerinde sabit kaldığını göstermektedir. Bu özellik diyamanyetik malzemenin karakteristik özelliklerinden biridir.

2.1.3 Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler, yapılarında bulunan iyonların ya da atomların yörüngelerinin tamamıyla dolu olmadığından ve buna bağlı olarak çiftlenmemiş elektronlarının var olmasından kaynaklı sıfırdan farklı bir net manyetik moment değerine sahiplerdir. Bu tür malzemelere örnek olarak sıklıkla demir atomlarının verildiği literatürde sıkça görülmektedir. Paramanyetik malzemelerin üzerine dış bir manyetik alan uygulandığında, sahip oldukları manyetik momentler manyetik alan yönünde eğilim gösterirler. Bu eğilim ise pozitif manyetizasyon ve pozitif duygunluk değerlerinin ortaya çıkmasına neden olur (Şekil 2.3).

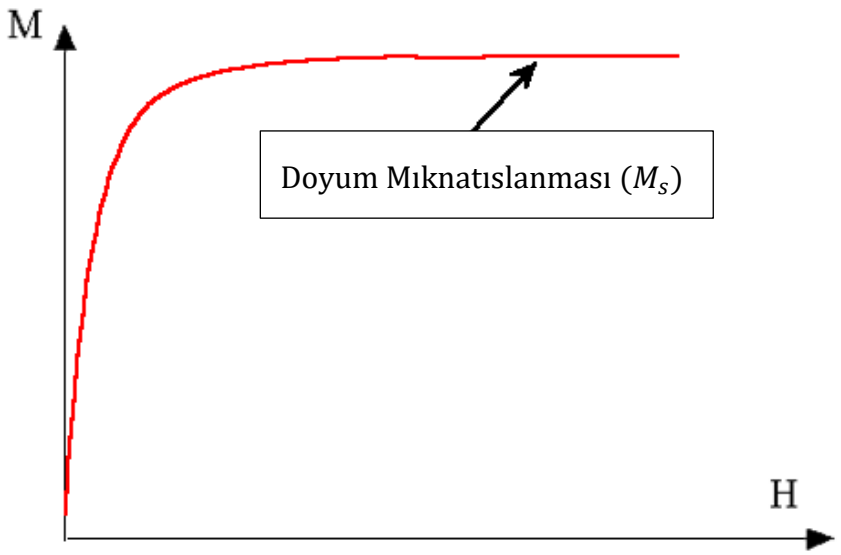


Şekil 2.3: Paramanyetik bir malzemenin M-H ve M-T grafikleri [26]

Eğer manyetik alan değeri çok yüksek ve sıcaklık değeri çok düşük değil ise manyetizma değeri malzemenin üzerine uygulanan dış manyetik alan ile doğru orantılıdır. Sıcaklık değeri giderek arttığında ise duygunluk belirli bir seviyeye kadar üstel olarak azalmaktadır. Buna Curie yasası denir. Paramanyetik malzemelerde duygunluk ile sıcaklık ters orantılı bir davranış sergilemektedir.

2.1.4 Ferromanyetizma

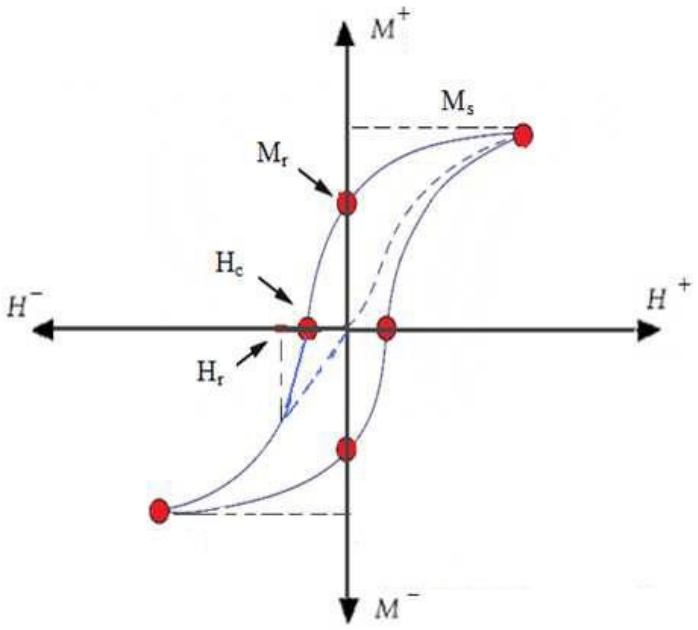
Ferromanyetik malzemeler eşlenmemiş elektronlara sahiplerdir. Bu elektronların sahip oldukları manyetik momentler, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisi altında birbirilerine paralel konuma gelme eğilimindedirler. Bu sayede manyetik alan etkisi ortadan kalktığında bile elektronlar yönlerini değiştirmeden birbirilerine paralel bir şekilde kalabilirler. Böylece sahip oldukları net manyetik moment değeri sıfırdan oldukça büyük bir değere ulaşır. Buradan yola çıkılarak ferromanyetik malzemelerin herhangi bir dış manyetik alanın yokluğunda dahi kendi manyetizasyonlarına sahip oldukları söylenebilir. Sıcaklığın mutlak sıfır noktasında bu manyetizasyon değeri incelenirse, elektronların spin manyetik momentlerine bağlı olduğu gözlemlenebilir. Manyetizasyon, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile artış gösterir ve belirli bir değerden sonra doyuma ulaşır, buna doyum mıknatıslanması (M_s) denir (Şekil 2.4). Malzeme bu değere ulaştıktan sonra, dış manyetik alan her ne kadar artsa dahi, doyum mıknatıslanması değerinde artış gözlemlenmez [27].



Şekil 2.4: Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği [26]

Ferromanyetik ve paramanyetik malzemeler manyetizasyon değerleri göz önünde bulundurularak karşılaştırıldığında aralarında bu açıdan büyük bir fark olduğu gözlemlenmektedir. Ferromanyetik malzemeler diğer malzemelere kıyasla ortalama bir dış manyetik alan etkisi altında ve oda sıcaklığında manyetik olarak doygunluğa ulaşırlar. Her ferromanyetik malzeme kendine has bir sıcaklığa sahiptir ve buna Curie Sıcaklığı ya da Curie Noktası (T_c) denir. Ferromanyetik malzemenin sıcaklığı Curie sıcaklığını aştığında malzeme kendi manyetizasyonunu kaybeder ve paramanyetik hale döner. Curie sıcaklığının altında ise malzemenin elektronlarının manyetik momentleri hizalıdır ve ferromanyetik özelliklerini taşmaya devam eder. Curie sıcaklığının üzerinde bozunma olmasının nedeni, termal enerjinin manyetik momentlerin rastgele yönlenmesine neden olabilecek kadar büyük seviyede olmasıdır. Meydana gelen bu düzensizlik nedeniyle malzeme paramanyetik bir hal almaktadır. Curie sıcaklığında doyum mıknatıslanması (M_s) değeri de sıfıra eşit olmaktadır. Curie sıcaklığı da içsel bir özelliktir ve malzemelerin tanımlanması için kullanılabilir ancak farklı manyetik malzemelerin Curie Sıcaklığı değerleri aynı olabileceğinden nispeten ayırt edici bir özelliktir [28].

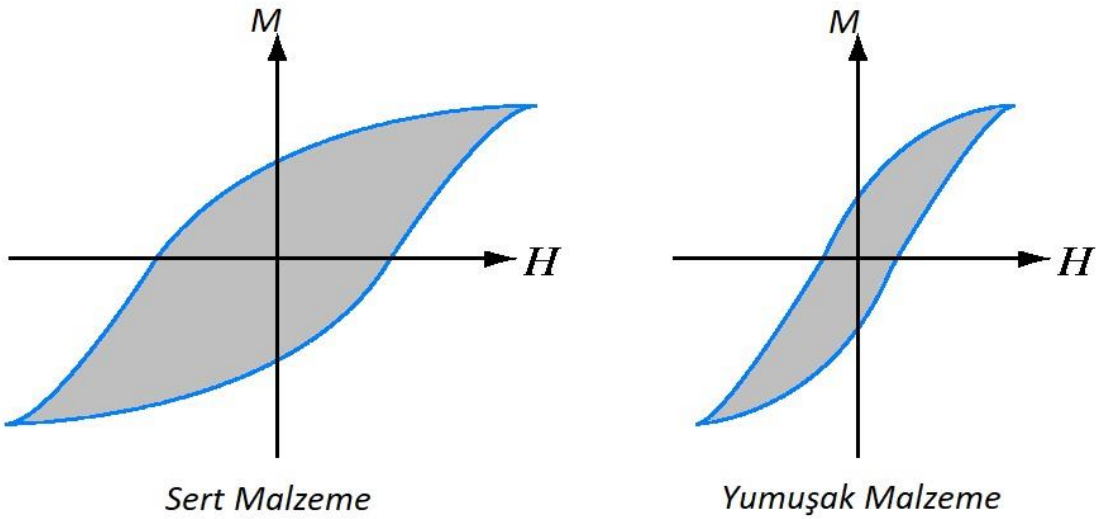
Curie sıcaklığı ve doyum mıknatıslanmasına ek olarak ferromanyetik malzemeler, üzerlerine uygulanıp daha sonra kaldırılan bir manyetik alanı hafızalarında tutabilirler. Bu davranışa histerezis denir (Şekil 2.5). Manyetik histerezis, manyetizasyon ve demanyetizasyon sürecinin tersinmezliğini ifade etmesi bakımından önemli bir terimdir. Bir malzeme belirli bir dereceye kadar tersinmezlik gösterdiğinde, histeretik olarak adlandırılabilir.



Şekil 2.5: Manyetik bir malzemenin Histerezis eğrisi [29]

Doyum mıknatıslanması (M_s) laboratuvar koşulları altında malzeme üzerine bir manyetik alan (H) uygulanarak ölçülür. Bu manyetik alan büyüklüğü genellikle çoğu manyetik malzemeyi doygunluğa eriştirmek için yeterlidir. Manyetik alanı sıfıra indirdikten sonra manyetizasyon sıfıra gitmez ve belirli bir değerde kalıcılık sağlar. Bu değere kalıcı manyetizasyon (M_r) adı verilir. Manyetik alanı negatif yönde artırarak, indüklenen manyetizasyonun sıfır olduğu bir noktaya ulaşılır. Bu noktadaki alana zorlayıcılık (H_c) denir. Manyetik alanı negatif yönde daha da artırmak, bu kez negatif doygunluk değerine ulaşılması ile sonuçlanır. Bir başka histerezis özelliği, kalıcılığın zorlayıcılığı (H_r) adını almaktadır. Bu değer, manyetik alan uygulandığında ve daha sonra kaldırıldığında, doygunluk kalıntısını sıfıra indiren ters manyetik alandır ve her zaman zorlayıcı kuvvetten daha büyüktür [29].

Manyetik histerezisin etkisi, bir ferromanyetik çekirdeğin manyetizasyon sürecinin ve dolayısıyla akı yoğunluğunun, çekirdeğe bir bellek biçimi veren geçmiş devrelere bağlı olduğundan, ferromanyetik çekirdeğin eğrinin hangi kısmına manyetize edildiğine bağlı olduğunu gösterir. Ferromanyetik malzemelerin hafızası olduğundan bahsedilebilir çünkü dış manyetik alan kaldırıldıktan sonra mıknatıslanmış halde kalırlar.



Şekil 2.6: Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerezis eğrileri

Şekil 2.6'da yumuşak ve sert ferritlerin histerezis eğrileri verilmiştir. Yumuşak ferrit malzemeler, manyetize olduktan sonra manyetizma değerlerini yitirmeyen ferrimanyetik malzemelerdir. Yumuşak ferrit malzeme, hızlıca yükselen mıknatıslanma grafiğine, küçük ve dar histerezis eğrisine ve manyetizasyon esnasında az da olsa enerji kaybına sahiptir. Bu türden bir malzeme ısıtmadan sonra yavaş soğutma ile sentezlenebilir ve kolaylıkla manyetize ve demanyetize olabilirler. Yumuşak ferritler MFe_2O_4 kübik kristal yapılı seramik yalıtkanlardır, burada M: Ni, Mn, Zn, gibi geçiş metal iyonlarıdır. Yumuşak ferritler, yüksek duyarlılık ve geçirgenlik, düşük girdap akımı kayıpları ve düşük kalıcılık ve zorlayıcılık değerlerine sahiplerdir [30].

Sert ferrit malzemeler, manyetize olduktan itibaren manyetik özelliklerini muhafaza edebildiklerinden ötürü kalıcı mıknatıs olarak da adlandırılırlar. Sert ferrit malzeme, yavaşça yükselen mıknatıslanma grafiğine, büyük histerezis eğrisine ve mıknatıslanma esnasında yüksek enerji kaybına sahip, ferrimanyetik bir

malzemedir. Sert ferrit malzemeler, ısıtmanın ardından şok soğutma ile sentezlenebilir ve kolaylıkla mıknatıslanma özellikleri değişmez. Sert ferrit malzemelerin yapısında baryum ve demir veya stronsiyum oksitleri bulunmaktadır. Sert ferrit malzemeler büyük doygunluk akısına, düşük duygunluk ve manyetik geçirgenliğe, yüksek girdap akımı kaybına ve yüksek zorlayıcılık değerine sahiplerdir [31].

Şekil 2.6'daki gibi geniş histerezis döngüleri ile karakterize edilen malzemelere sert manyetik malzemeler denir. Bu malzemeler kolayca demanyetize edilemezler. Motorlar ve jeneratörler için kalıcı mıknatısların imalatında sert ferromanyetik malzemeler kullanılır. Demir veya silikon çelik gibi yumuşak ferromanyetik malzemelerin oldukça dar manyetik histerezis döngüleri vardır, bu da çok küçük miktarlarda artık manyetizma ile sonuçlanır. Bu da onları kolayca manyetize edilip manyetikliği giderilebildikleri için rölelerde ve solenoidlerde kullanım için idealdir.

Histerezis, manyetik histerezis döngüsünün alanıyla orantılı olarak boşa harcanan enerji ile enerjinin ısı şeklinde dağılmasına neden olur. Daha önce bahsedildiği gibi, histerezis döngüsünün şekli, kullanılan demir veya çeliğin doğasına bağlıdır ve örneğin transformatör çekirdekleri gibi büyük manyetizma tersinmelerine maruz kalması durumunda, histerezis döngüsünün mümkün olduğunca dar olması önemlidir [32].

Ferromanyetik malzemelerin diğer özelliklerine değindiğimizde tüm ferromanyetik malzemeler, içerisinde tüm manyetik momentlerinin hizalandığı manyetik alanlar (domain) adı verilen mikroskobik bölgeler barındırmaktadır. Bu alanlar, yaklaşık 10^{-12} ila $10^{-8}\ m^3$ aralığında hacimlere sahiplerdir ve 10^7 ila 10^{21} aralığında atom içerirler [33].

Ancak hizalama yönü bir etki alanından (domain) diğerine farklılık gösterir. Manyetik momentlerin hizalanma yönü normalde kristal eksenlerinden biri boyuncadır ancak alanlar rastgele üç yönde yönlendirilebilir ve tek bir kristal birçok farklı yönlü alan içerebilir. Bir malzemenin manyetize edilmiş alanı, içinde tüm atomlarının manyetik momentlerinin birbirine paralel olarak hizalandığı mikroskobik bir bölgedir [33]. Alanların ana anlamı ferromanyetik malzemelerde bireysel alanlarda zaten yüksek derecede manyetizasyon olduğudur, ancak dış manyetik alanların yokluğunda bu alanlar rastgele yönlendirilir. Ortalama

büyüklükte bir manyetik alan uygulanması, uygulanan alanın büyük bir katını vererek, manyetik momentlerin dış alanla daha büyük derecede bir hizalanmaya neden olabilir. Etki alanları yalnızca kavramsaldır ve etki alanlarının boyutuna veya şekline ilişkin doğru bir ölçek verme amacı yoktur. Mıknatıslanma ile ilgili mikroskobik kanıtlar, harici bir manyetik alana tepki olarak ferromanyetik malzemelerin net manyetizasyonunun, aslında alanların kendilerinin yeniden düzenlenmesinden ziyade, uygulanan alana paralel alanların büyümesiyle diğer alanlardan yararlanılmaması pahasına meydana gelebileceğini göstermektedir.

Harici bir manyetik alanın yokluğunda, alanlar birbirine göre rastgele yönler alır ve bu da net manyetizasyonun sıfır olmasına yol açar. Burada kısaca alan duvarlarından bahsedilebilir. Bitişik alanlar arasındaki sınırları oluşturan alan duvarları ince geçiş bölgelerinden oluşur. Manyetizasyonun yönünün değişmesi gereken alan duvarları ve alan duvarlarının genişliği, enerji katkılarının dengesi tarafından kontrol edilir.

2.1.5 Antiferromanyetizma

Manyetik iyonlardan gelen bitişik manyetik momentler, dışarıdan uygulanan bir manyetik alan olmaksızın birbirine anti-paralel olarak hizalanma eğilimindedir. En basit durumda, komşu manyetik momentler büyüklük olarak eşit ve zıttır, bu nedenle net bir manyetizasyon yoktur. Kısaca, atomların paralel ve anti-paralel hizalanmış manyetik momentleri birbirilerini sıfıra indirgerler. Böylece antiferromanyetizma meydana gelir. Antiferromanyetizma özelliğini bulmanın bir diğer yolu ise Curie – Weiss yasasını kullanmaktadır [34].

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta} \tag{2.8}$$

(2.8)'de C Curie sabitini, T mutlak sıcaklık değerini ve θ ise Weiss sabitini temsil etmektedir. Eğer $\theta > 0$ ise malzeme ferromanyetik, eğer $\theta < 0$ ise malzeme antiferromanyetik davranış sergilemektedir.

2.1.6 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma, manyetik momentlerin antiferromanyetizmaya benzer zıt momentlere sahip olduğu bir tür manyetizma olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte paralel olmayan momentler, birbirini sıfırlamaz ve Neel sıcaklığı (T_N) olarak

adlandırılan karakteristik bir sıcaklığın altında manyetik alan yokluğunda dahi kendiliğinden bir mıknatıslanma meydana getirirler [35]. Tıpkı ferromanyetizmada olduğu gibi, ferrimanyetik malzemelerin duyarlılığı yüksektir. Atom dizilimlerinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları gibi farklı atomların veya iyonların varlığı genellikle ferrimanyetizmanın meydana gelmesi ile sonuçlanır. Birçok ferrit, özellikle kübik spinel ferritler ferrimanyetik davranış sergiler.

2.2 Manyetik Nanoparçacıklar

Manyetik nanoparçacıklar, birçok teknolojik uygulamada kullanım için kapsamlı bir şekilde araştırılmış kapsamlı bir nanomalzeme sınıfıdır [36]. Söz konusu malzemeler sensör teknolojilerinde, bellek depolama aygıtlarında, manyetik ayırmada, manyetik etiketlemede ve katalitik işlemlerde kullanılmıştır [37-38]. Yüksek biyouyumluluk gösterdikleri için ferritler biyomedikal uygulamalarda, ferrit malzemeler hipertermi tedavileri için ısıtmayı indüklemek, manyetik görüntüleme için kontrast etkileri sağlamak ve hedeflenen ilaç dağıtımının uzaktan kontrolü için kullanılmıştır [39-42]. Demir oksitlerin biyouyumluluğu ileri tıbbi teknoloji uygulamalar için kullanılmaya elverişli olmaları açısından, özellikle bu alanda çalışan araştırmacılara, güçlü bir motivasyon kaynağı olmaktadır [43].

2.3 Ferrit Malzemeler

Demir oksitler arasında Fe_3O_4, üstün manyetik özelliklerinden dolayı daha fazla dikkat çekmiştir. Demir oksit nanoparçacıklar kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında önemli bir rol oynamaktadır. Fe_3O_4 (manyetit) manyetik nanoparçacıklardan birisidir [44-45]. Literatürde enerji öğütme [46], indirgeme[47], ultrasonik destekli emprenye [48] ve Tridax procumbens yaprak özü [49] gibi Fe_3O_4 nanoparçacıklarını hazırlamanın birçok farklı yolu mevcuttur. Ancak en sık kullanılan yöntem olan Ortak Çöktürme Yöntemi (Co-precipitation), Fe_3O_4'ün elde etme oranının %96'dan %99.9'a büyük bir başarı oranına sahip olması ile yapılması kolay bir sentez yöntemidir [50].

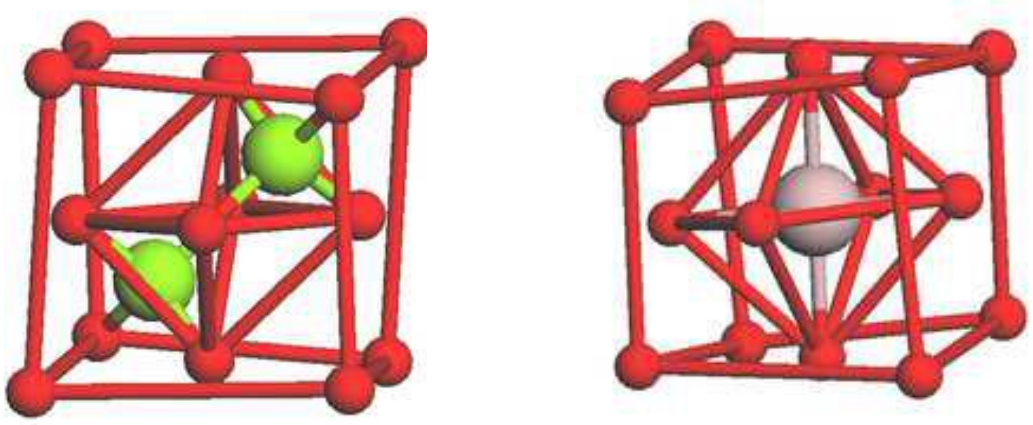
Çevre sorunlarını çözmek için manyetik teknolojinin uygulanması büyük ilgi toplayan bir durumdur. Manyetik Fe_3O_4'ün arsenit, arsenat, krom, kadmiyum, nikel gibi atık su arıtımı için kullanılabileceğini gösteren birçok makale yayınlanmıştır [51-52]. Fe_3O_4 ayrıca alkalinite ve sertlik giderimi, tuzdan arındırma, kâğıt hamuru

değirmeni atıklarının renk giderimi ve doğal organik bileşiklerin giderilmesi için kullanılabilir. Adsorpsiyondan sonra Fe_3O_4, basit bir manyetik işlemle ortamdan ayrılabilir [47]. Böylece verimli, ekonomik, ölçeklenebilir ve toksik olmayan bir üründür. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi, potansiyel uygulama ve temel araştırmalar için oldukça tercih edilmektedir [53].

2.3.1 Ferrit Malzemelerin Kristal Yapısı

Ferrit malzemelerin kristal yapıları, Fe^{+2} veya Co^{+2} gibi pozitif yüke sahip metal iyonlarının negatif değerlikli oksijen (O^{-2}) iyonları ile birbirilerine bağlanarak tıpkı bir ağ örüntüsü meydana getirmelerine benzetilebilir. Manyetik malzemeleri sınıflandırırken en büyük fayda, malzemelerin farklı kristal yapılarda olmasından görülür. Oksijen iyonunun yapıdaki dizilimi belirlemede önemli bir rol oynamasıyla ferritler dört ana kristal yapı grubuna ayrılırlar. Bu gruplar spinel, garnet, ortho ve hexagonal olmak üzere dörde ayrılmaktadır [54]. Bu çalışma üzerinde gerekliliği uyarınca bunlardan sadece spinel yapıyı incelemek yeterli olacaktır.

Malzemenin sıkı örgü yapısında iki farklı alt yapı söz konusudur. Bunlar tetrahedral (dört yüzlü) ve octahedral (sekiz yüzlü) yapılardır. Tetrahedral yapılar genellikle A bölgesi iyonları tarafından kullanılırken, octahedral yapılar B bölgesi iyonları tarafından işgal edilmektedir. Her iki yapıda da oksijen iyonu bulunmaktadır [55].



Şekil 2.7: Spinel alt-örgü yapısındaki tetrahedral (solda) ve octahedral (sağda) yapıların temsili [55]

Spinel ferritleri MFe_2O_4 genel formülüne sahip metal oksitlerdir, burada M iki değerlikli geçiş metali iyonunun bir tipini veya +2 değerlikli geçiş metali iyonlarının bir karışımını temsil eder (M: Fe, Co, Ni, Zn vb.) [56]. Fe^{+3} iyonlu ferritler ana bileşendir ve elektriksel ve manyetik özellikleri kristal yapılarından ve kimyasal bileşimlerinden etkilenir [57]. Kristal yapı ele alındığında bu gösterim AB_2O_4 şeklinde yapılabilir. Spinel yapısı, tetrahedral A bölgesi ve oktahedral B bölgesi ile kübik sıkı paket oksijen atomlarından oluşur. Spinel ferritin birim hücresi, 8 tetrahedral ve 16 oktahedral bölge içerisinde 8 M^{+3} iyonu, 16 Fe^{+3} iyonu ve 32 O^{-2} iyonu içerir [55]. Spinel örgünün birim hücresinde iki oktan grubu bulunmaktadır. İyonik bölgelerde bir köşeyi veya bir yüzü paylaşan 2 oktant birbirinden farklıdır ve bir kenarı paylaşan 2 oktant birbirine benzer. Katyonlar için ayrılmış 64 tetrahedral ve 32 oktahedral olmak üzere toplam 96 pozisyon mevcuttur [58-59]. Spinel ferrit malzemelerde, oktahedral kısımlar tetrahedral kısımlardan daha geniştir ve yalnızca 8 tetrahedral ve 16 oktahedral olmak üzere toplam 24 pozisyon katyonlar tarafından kullanılır. Spinel ferritlerde, tetrahedral bölgelerdeki katyonların manyetik momenti aynı yönde yönlendirilir, ancak oktahedral siteninkiyle anti paraleldir [58].

Geçiş metal iyonlarının A ve B bölgeleri arasında dağılma şekline bağlı olarak normal ve ters spinel yapılar oluşur [60]. Spinel örgüde oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki katyonların dağılımı, bulk boyutlarındakinden farklı olduğu için olağandışı özellikler ortaya çıkar. Atlamalı yarı iletken tipi mekanizmalar, bu tip ferrit gruplarında olağandışı özellikler olarak ortaya çıkar ve iletim işlemleri, termal olarak aktifleştirilmiş elektronların bir katyondan diğerine atlamasından kaynaklanır [61]. Hazırlama yöntemi, parçacık boyutu, pH ve sinterleme sıcaklığı, bu katyonların nano boyutlu bölgelerdeki dağılımını etkileyebilir [62].

2.3.2 Spinel (Dönel) Ferritler

Spinel grubu oksitler, germinatlar ve silikatların kimyasal sınıflarından oluşur. Spinel grubunda onaylanmış 24 mineral türü bulunmaktadır [63]. Spineller, A bölgesinin Mg^{+2}, Fe^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2} gibi iyonlar tarafından, B bölgesinin ise Al^{+3}, Cr^{+3} veya Fe^{+3} iyonları tarafından kullanıldığı ve O'nun -4 değerlikli oksijen olduğu AB_2O_4 genel bileşimine sahip metal oksitlerdir. Yapısal olarak yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olmaktadırlar [58]. "A" ve "B" üç değerlikli, iki değerlikli veya

dört değerlikli katyonlar olabilir ve anyonlar oksitlerdir. Anyonlar, d veya f blok metalleri, 1A, 2A, 3A veya 4A grubu atomları olabilir [64].

Katyonlar oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki dağılımlarına göre yapıyı belirler. Bu yapıya göre Spinel ferrit grubu normal, ters ve karışık spineller olarak gruplandırılabilir [65-66]. Normal spinel ve ters spinel tipi yapılar Barth ve Posnjak tarafından literatüre kazandırılmıştır. Karışık spinel yapısı Machatschki [67] tarafından keşfedilmiştir. Normal spinelde, iki değerlikli veya üç değerlikli bir iyon oktahedral bölgeyi işgal eder, iki değerlikli katyonlar ise tetrahedral bölgelerini ve üç değerlikli katyonlar oktahedral bölgeleri işgal ederler. Normal spinel yapısı $A^{+2}B_2^{+3}O_4^{-2}$ formülü ile gösterilir, burada M iki değerlikli iyonların tetrahedral bölgenin sekizde birini işgal ettiğini, Me ise üç değerlikli iyonların oktahedral bölgenin yarısını ve geriye kalan oktahedral kısımlara iyonik dağılımını gösterir [64]. Normal spinelin tipik örneği, Zn^{+2} katyonlarının tetrahedral bölgeleri işgal ettiği ve Fe^{+3} katyonlarının oktahedral bölgelere dahil olduğu bulk malzeme $ZnFe_2O_4$'tür [58,59,65].

Ters spinelde, tüm iki değerlikli katyonlar oktahedral bölgeleri işgal ederken, üç değerlikli katyonların yarısı tetrahedral bölgeleri ve diğer yarısı da oktahedral bölgeleri işgal etmektedir. $(Me^{+3})[M^{+2}Me^{+3}]O_4^{-2}$ formülü ters omurgayı temsil eder. Ters spinelin tipik bir örneği, Fe^{+3} iyonunun üç değerlikli katyon ve Fe^{+2} iyonunun iki değerlikli katyonlar olarak görev yaptığı Fe_3O_4 olmaktadır [58,59,65]. Karışık spinel yapısında ise, bölgelerin oranı ve tam katlı olmak durumuna dayalı olarak iki bölge üzerinde eşit bir katyon dağılımı vardır. $((M_{\delta}^{+2}Me_{1-\delta}^{+2})_A[M_{1-\delta}^{+2}Me_{1+\delta}^{+3}]_BO_4^{-2})$, burada δ dönme değişkenidir. δ değeri, sentez metoduna ve yapıdaki bileşenlere göre değişir. δ = 1 normal spinler yapıyı, δ = 0 ise ters spinel yapıyı ifade eder. Eğer δ dönme değişkeni 0 ile 1 arasında ise malzemenin spinel yapısı karışık spinel olarak nitelendirilir [68,69]. Buna örnek olarak dönme değişkeni δ = 1/3 olan karışık spinel yapısındaki $MgFe_2O_4$ verilebilir [70].

Spinel grubu alüminyum-spinel, krom-spinel ve demir-spinel serisi olmak üzere üç seriye ayrılabilir. Alüminyum spinelin üyeleri spinel ($MgAl_2O_4$), gahnit ($ZnAl_2O_4$), hersinit ($FeAl_2O_4$) ve galaksittir ($MnAl_2O_4$). Alüminyum spinel malzmeler diğer spinel malzemelere göre daha az yoğunluklu, sert ve şeffaf olduğundan kuyumculukta yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Krom spineller ise metalik, sert ve

siyah renkli oksit mineralleridir. Krom spinel serisinin ana üyesi kromit ($FeCr_2O_4$) ve bir diğer üyesi ise manyeziokromittir ($MgCr_2O_4$). Krom spinel malzemelere doğada magmatik ve metamorfik kayaçlarda rastlanılır ve kırılgan yapılar olarak bulunurlar. Demir spinel malzeme (spinel ferrit) grubundaki mineraller sert ve siyah yapıda ve düşük manyetik zorlayıcılık değerine sahiplerdir. Bu spineller magmatik, metamorfik, granit pegmatitler, taşlı meteoritler ve yüksek sıcaklık sülfür damarlarında kütleler halinde bulunurlar [71,72].

Ferrit malzemeler genel hatlarıyla Bakır ferrit ($CuFe_2O_4$), Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$), Manganez Ferrit ($MnFe_2O_4$), Magnezyum Ferrit ($MgFe_2O_4$), Ferrit (Fe_3O_4), Nikel Ferrit ($NiFe_2O_4$) olmak üzere sınıflandırılabilir [72,73]. Bakır ferrit malzemeler ilk olarak 1973 yılında Avustralyalı mineralog Ernest Henry Nickel tarafından karakterize edilmiştir. Bu mineral Kanada'da bol miktarda bulunmaktadır [74]. Bakır ferrit ($CuFe_2O_4$), bakırın yapıdaki bazı demir katyonları ile yer değiştirdiği ters bir spineldir (inverse spinel). Bakır ferritler yapısal olarak manyetite benzer. Bakır ferritin oktahedral bölgeleri, oktahedral bölgeleri işgal eden bakır (Cu^{+2}) tarafından işgal edilmiştir ve tetrahedral bölgeler Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları tarafından kullanılmaktadır. Fe^{+2} ve Fe^{+3} katyonları aynı anlarda bazı tetrahedral ve oktahedral bölgeleri işgal ederler. Bakır ferritler yüksek sıcaklıklarda stabil bir yapıya kavuşur. Bakır ferritler yapısal ve kimyasal olarak, hidrojen üretimi için kullanıla kayma tepkimesine elverişli katalizörlerdir [75-77]. Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$), normal spinel alt grubunun demir serisine ait koyu siyah, metalik ve opak bir oksit mineralidir. Çinko ferrit, New Jersey'deki Franklin ve Sterling Hill madenlerinde çinko cevheri olarak kullanılmıştır [78-79]. Manganez Ferrit malzeme ($MnFe_2O_4$) yapısında manganez içeren siyah ve saydam olmayan bir demir oksit minerailidir. Bu malzeme ilk kez 1869 yılında İsveç'teki Jakobsberg Maden'inde bulunmuştur. Manganez Ferrit, demir oksit ile katı bir çözelti meydana getirir. Manganez ile ilişkili mineraller arasında hausmannit, braunit, piroluzit, koronadit, hematit ve manyetit bulunur. Manganez Ferrit, fotokatalitik uygulamalar için kullanılır [80]. Magnezyum Ferrit ($MgFe_2O_4$), mükemmel kimyasal stabiliteye, kısmen ters spinel yapıya sahip ve yapısal olarak $[(Fe^{+2}Mg^{+2})(Mg^{+3}Fe^{+3})_2O_4^{-2}]$ formülüne sahip, yumuşak manyetik yarı iletken bir malzemedir [80-81]. Manyetit $[(Fe^{+2})Fe_2O_4]$, manyetizasyonda kalıcı bir mıknatıs olabilen ferrimanyetik demir cevheridir. Yeryüzünde doğal olarak bulunan diğer tüm minerallerden daha güçlü bir manyetik alana sahiptir. Doğal olarak

manyetize edilmiş manyetit parçaları küçük demir parçalarını çeker. Küçük manyetit tanecikleri hemen hemen tüm magmatik ve metamorfik kayaçlarda bulunur [80,82,83]. Manyetit, su arıtmada, ses kayıt cihazlarında, vücut içerisinde ilaç dağıtımında, manyetik rezonans teknolojisinde ve diğer birçok alanda kullanılan metalik parlaklığa sahip siyah veya kahverengiye yakın siyahlıkta bir mineraldir [84]. Nikel Ferrit ($NiFe_2O_4$), ters spinel yapıya sahip ferrimanyetik bir malzemedir [85]. Bu siyah renkli mineral birçok asitte çözünmez veya erimez. Kobalt Ferrit ($CoFe_2O_4$) malzemeler ise spinel grup içerisinde yer alan ve hem kimyasal hem de fiziksel yönüyle yüksek derecede kararlılık gösteren malzemelerdir. Uyarlanabilir doyum mıknatıslanması (M_s) ve yüksek zorlayıcılık (H_c) değerlerine sahip olması, birçok alanda kullanılma açık sağlamakta ve üzerinde fazla sayıda çalışmalar yapılmaktadır [86].

Fe_3O_4'ün diğer avantajlı özellikleri, enerji depolama cihazı uygulamaları için önemli olan yüksek elektrokimyasal aktivitesi ve yüksek teorik kapasitesidir [87]. Bu ana özelliklere ek olarak, doğal bolluk, ucuzluk ve çevre dostu olma, Fe_3O_4 bazlı nanoparçacıkların büyük ölçekli uygulamalarına izin veren ek avantajlardır. Fe_3O_4 tabanlı nanoparçacıkların sentezi, işlevselleştirilmesi, nano mimarileri ve uygulamalarında ilerlemeyi özetlemek için çok sayıda çalışma yapılmaktadır [88-90]. Nano ölçekte Fe_3O_4 nanoparçacıkları, boyut, morfoloji, kristallik ve yüzey özellikleri gibi yapılarından etkilenen farklı manyetik özelliklere sahiptir [91-92]. Bu parametreler, kullanılan sentetik yöntemler ve kimyasallardan ve solventlerden güçlü bir şekilde etkilenir. Bu nedenle, Fe_3O_4 NP'leri sentezlemek için uygun bir yöntemin seçimi, uygulamalarının başarısını sağlamak için çok önemlidir. Genel olarak Fe_3O_4 NP'lerin doyum mıknatıslanması (M_s) ve zorlayıcılık (H_c) gibi manyetik özellikleri, sonlu boyut etkileri, yüzey etkileri, manyetik anizotropi ve kristallik derecesi gibi dört ana faktörden güçlü bir şekilde etkilenir [91-93].

Fe_3O_4 yapısının elektronik ve manyetik özellikleri nedeniyle diğer demir oksitler veya ferrit spinel oksitlerden (M = Co, Ni, Mg, vb. ile sentezlenen MFe_2O_4) daha fazla dikkat çekmiştir. Manyetit, oktahedral bölgelerin %25'ini kaplayan Fe^{+2} katyonları ve oktahedral bölgelerin %25'ini ve tetrahedral bölgelerin %12.5'ini kaplayan Fe^{+3} katyonlarından ve birim hücresinde otuz iki O^{-2} anyonundan oluşan kübik bir ters spinel kristal yapısına sahiptir [94-95]. Oktahedral deliklerdeki Fe^{+3} ve Fe^{+2}

katyonlarının manyetik momentleri ferromanyetik olarak birleştirilir. Bununla birlikte, tetrahedral bölgelerdeki Fe^{+3} iyonları, oktahedral bölgelerdeki Fe^{+3} iyonlarının ters yönünde manyetik dipollere sahiptir. Bu nedenle, Fe_3O_4, kristal yapısının tetrahedral ve oktahedral bölgelerindeki antiferromanyetik olarak birleştirilmiş Fe^{+3} katyonları nedeniyle yüksek doyum mıknatıslanmasına (MS) ve düşük zorlayıcılığa (H_c) sahip bir ferrimanyetik malzemedir. Fe_3O_4 için maksimum doyum mıknatıslanması (M_s) değeri 98 emu/g olarak ölçülmüştür. Ferrit kökenli diğer malzemelerin M_s değerleri ise Tablo 2.1'de verilmiştir. Manyetit (Fe_3O_4) ayrıca oda sıcaklığındaki yüksek iletkenlik değeri σ = 200 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ [96-97] ve yarı metalik yapısı nedeniyle aynı kategorideki diğer manyetik oksitlerden daha iyi elektronik iletkenlik sergiler. Diğer spinel ferritler ise çoğunlukla yarı iletkendir [98].

Tablo 2.1: Bazı spinel ferritlerin doyum mıknatıslanması değerleri

Moleküler Kompozisyon	Ms (emu / g)	Referans
Fe_3O_4	98	[99-100-101]
$ZnFe_2O_4$	19	[102]
$MnFe_2O_4$	110	[99-100-101]
$MgFe_2O_4$	31	[99-100-101]
$CuFe_2O_4$	39	[103]
$NiFe_2O_4$	56	[99-100-101]
$CoFe_2O_4$	94	[99-100-101]

Bu çalışma ferrit malzemelerin dielektrik ve manyetik özelliklerinden faydalanmak ve bu özelliklerin pozitif anlamda artmasını sağlamak adına yapıldığından yukarıda söz edilen ferrit çeşitlerinin literatürdeki çalışmaları incelenmiştir. Bu inceleme esnasında hem çalışmaya en uygun görülen hem de incelenen değerlerin geliştirilebileceği göz önünde bulundurulan kobalt ferrit kullanıma uygun görülmüştür.

2.3.3 Ferritlerin Kullanım Alanları

Spinel ferritler, sahip oldukları manyetik ve yalıtım özelliklerinin bir kombinasyonuna sahiptir. Spinel ferritlerin malzemedeki etkin, kararlı ve esnek

karakterleri onların yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Spinel ferrit malzemeler diğerlerine göre daha yüksek elektrik direnci, daha düşük girdap akımı kayıpları [104-105], düşük ergime noktası, yüksek öz ısı, yüksek genleşme katsayısı, düşük doygunluk manyetik momenti [106], mekanik sertlik, kimyasal kararlılık [107-108] sahibi yumuşak mıknatıslardır. Spinel ferritler orta derecede zorlayıcılığa (coercivity) sahiptir ve kolayca manyetize veya demanyetize edilebilirler. Spinel ferritler yüksek yoğunluklu manyetik kayıt ortamlarında, manyetik sıvılarda, tıbbi cihazlarda, ilaç dağıtımında, elektronik cihazlarda, katalizör, sensörler, mikrodalga, manyetik rezonans görüntüleme, transformatör çekirdekleri, bilgisayarlarda anahtarlama devreleri, transformatörlerin elektromanyetik çekirdekleri, dijital bantlar, manyetik soğutma sistemi, radyo frekansı uygulamaları gibi [104, 109-112] sentez yöntemine, sinterleme sıcaklığına, sinterleme süresine, ısıtma ve soğutma hızına ve malzemelerin kompozisyonlarına [113] göre kullanım alanları farklılık gösteren çok yönlü manyetik malzemelerdir.

Nano boyutlardaki spinel ferritler, elektronikten biyolojiye kadar birçok teknolojik uygulamayı vaat ettikleri için oldukça kullanışlıdır. Tüm bunlara ek olarak tıp alanında sıklıkla rastlanılan kompozit ferrit yapılar biyolojik sıvılar, kanser önleyici ilaçların manyetik kontrollü taşınması, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) için kontrast maddeler, manyetik hücre ayırma ve saflaştırma, renkli görüntüleme, manyetik soğutma ve detoksifikasyon gibi birçok alanda kullanılmaktadır [114-116]. Biyolojik uygulamalar irdelendiğinde, manyetik sıvı hipertermi (MFH), prostat kanser tümörü modelinin tedavisi için yeni bir tekniktir. Fe_2CoO_4 nanoparçacıklarının, hipertermi kanseri tedavileri için vücut sıcaklığındaki manyetik alanlara iyi yanıt verdikleri bildirilmektedir. Yumurtalık kanseri hücrelerinin tedavisi için manyetik nanopartiküller de kullanılmıştır. Ferromanyetik partiküllerin ayrıca bakteri, ölü doku hücreleri ve katı partikülleri içine alan küçük mineral partiküller, yani fagositoz gibi bazı patojenleri ve hücre kalıntılarını izlediği rapor edilmektedir [117-118].

Spinel ferritlerin sensör uygulamalarını biraz daha detaylı incelemek gerekirse insan burnunun algılayamayacağı seviyelerde kokuları algılamak için aday malzemeler olan demir oksit nano biyosensörler, gelişmiş gıda güvenliği ve kalite kontrolü (toksik bileşikler, bozunma, saflık) için umut vericidir. $MgFe_2O_4$ ve $CdFe_2O_4$

spinel ferritlerinin, test edilen diğer bazı ferrit türleri arasında LPG ve C_2H_2 (asetilen) gibi indirgeyici gazlara karşı duyarlı ve seçici olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Ayrıca kompleks yapılı bir biyosensör olan $NiCoMnFe_2O_4$ bileşiminin aseton gazının tespiti için duyarlı ve seçici olduğu da yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir [119-120].

Elektronikte ise ferritlerin radyo, televizyon, mikrodalga ve uydu iletişimi gibi alanlarda birçok uygulaması vardır ve bu uygulamalar, malzemenin düşük maliyetleri ve kolay üretilmeleri nedeniyle kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. EM dalgaları emilebilir ve enerjileri ısı enerjisine dağıtılır ve bu, boş alanın karakteristik empedansı kaplama malzemesinin giriş karakteristik empedansı ile mükemmel bir uyum içindeyse, manyetik ve dielektrik kayıplar aracılığıyla gerçekleştirilir [121]. Bu bağlamda ferritler, iletken lifler, ferromıknatıslar ve karbon nanotüplerin bu tür emici malzemelere örnek olduğu bildirilmektedir [122]. Bununla birlikte, spinel ferritleri, diğer ferrit türleri ile karşılaştırıldığında düşük doğal rezonans frekansları nedeniyle mikrodalga bölgesinin (1-3 GHz) alt bandında çalışırlar. Uygun bileşim ve ısıl işlem seçenekleri, geniş frekans aralıklarında dielektrik kayıpları elde etmek için ferrit yapıyı iyileştirebilir [123-125].

Ferritler cep telefonları, kablosuz yerel alan ağı (WLAN) sistemleri, bluetooth teknolojileri ve radarlar gibi telekomünikasyon sistemlerinde, daha yüksek GHz aralıklarında elektromanyetik girişim (EMI) ve elektromanyetik uyumluluk (EMC) gibi yaygın bir sorunla başa çıkmak için mikrodalga emiciler olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga soğurma özellikleri, ferritleri aynı zamanda yüksek güvenlikli operasyon uçaklarının dış yüzeylerini radar tarafından algılanmadan ilerlemeye devam edebilmeleri için kaplamak için verimli malzemeler haline getirmektedir [126-128].

2.4 Kobalt Ferrit Nanoparçacıklar

Spinel kobalt ferrit (Fe_2CoO_4) nanoparçacıklar, yüksek zorlayıcılık değeri (H_c), yüksek anizotropi sabiti (K_1), mekanik sertliği, yüksek doyum mıknatıslanması (M_s) ve kimyasal ve termal kararlılığı nedeniyle son birkaç yılda çok dikkat çekmiştir [129-130]. Bu özellikler kobalt ferritleri dijital kayıt, manyetik soğutma, stres sensörleri, dönüştürücüler, aktüatörler, katalizör, mikrodalga emiciler, vücut içerisinde ilaç dağıtımı, manyetik sıvı ve MRI kontrast maddesi gibi modern

uygulamalar için umut verici bir malzeme yapmaktadır [131-133]. Bulk örnekten farklı olarak Fe_2CoO_4 nanoparçacıklarının özellikleri, katyon dağılımı, boyutu ve şekli ile oldukça yüksek derecede ilişkilidir [134]. Kobalt ferrit, $(Co_{1-x}Fe_x)[Co_xFe_{2-x}]O_4$ formülüne sahip kısmen ters bir spinel yapıya sahiptir; burada A, B sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölgeleri temsil eder. x gösterimi, normal ve ters spinel yapısı için sıfırdan bire değişen inversiyon faktörüdür [135].

Kobalt iyonu (Co^{+2}), B bölgesini işgal etme konusunda güçlü bir eğilime sahiptir, ancak hem A hem de B bölgelerinde farklı değerlik durumlarıyla (Co^{+2} ve Co^{+3}) var olabilir ve bu dizilişe göre manyetik özellikleri kontrol eder [136]. Fiziksel özellikleri etkileyebilecek diğer faktörler, kuantum boyut etkisi ve yüzey etkisidir [137]. Yaklaşık 5 nm olan kritik boyutunun altında gözlemlenen süperparamanyetizma, boyut etkisidir [133]. Bu, bu tür küçük parçacık boyutu için termal enerjinin manyetik spin sıralaması üzerinde güçlü etkisi ile sonuçlanır [138]. Yüzey etkileri arasında nanoparçacıkların içine kısa menzilli sıralama, atomlar arası boşluk çeşitliliği, düşük koordinasyon sayısı ve karşılaştırıldığında atomların ara yüzey katmanındaki boşlukların bolluğu bulunur [139].

Bu faktörler, düşük manyetizasyonlu, spin eğimi ve ölü tabakanın ana nedenleri olan spin bozukluğuna ve yüzeyde değişim etkileşimi bağlarının kırılmasına yol açar. Oysa parçacık boyutundaki artış doyum mıknatıslanmasınu arttırır ve anizotropiyi azaltır [140]. Yapılan çalışmalarda, Fe_2CoO_4 nanoparçacıklarının hazırlanması için sono-kimyasal reaksiyon, mekanik alaşımlama, püskürtmeli kurutma, çöktürme, ortak çöktürme, normal/ters misel yöntemleri, mikro emülsiyon yöntemi, sol-jel ve cam kristalleştirme gibi sentez tekniklerinin sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Tavlama sıcaklığı, çekirdeklenme hızı, sindirim süresi, moleküler konsantrasyon ve reaksiyonun pH'ı gibi sentez koşulları $CoFe_2O_4$ nanoparçacıklarının yapısını ve özelliklerini büyük ölçüde değiştirir. Özellikle, tavlama sıcaklığının manyetik özellikler, parçacık boyutu, anizotropi ve Co^{+2} iyon dağılımı üzerindeki etkisi daha önce rapor edilmiştir [141-144]. Dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve iletkenlik gibi dielektrik özellikler, mikro elektronikte cihaz uygulamaları için çok önemlidir. Geçtiğimiz birkaç yılda, geliştirilmiş ve değiştirilebilir manyetik özelliklere sahip Fe_2CoO_4 malzemeler hazırlamak adına bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir [145-147]. Ancak bu çalışmalar kobalt ferritin dielektrik özelliklerine daha az dikkat

edilerek yapılmıştır. Çok az sayıdaki çalışmalarda tavlama sıcaklığının Fe_2CoO_4 malzemedeki dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve AC iletkenliği üzerindeki etkisi çok daha ayrıntılı olarak bildirilmemiştir. Bu çalışma kapsamında kobalt ferrit malzemeler için $Fe_{3-x}Co_xO_4$ genel ifadesinde x indisi x=0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00 değerleri olacak şekilde toplam 8 örnek üzerinde incelemeler yapılmıştır. Bu incelemelerde söz konusu malzemelerin manyetik, dielektrik ve biyouyumluluk özelliklerinin literatürdeki en yakın emsalleri ile karşılaştırılması açısından ön bilgi, aşağıda yer alan kısımlarda verilmiştir.

2.4.1 Kobalt Ferrit Malzemelerin Manyetik Özellikleri

Kobalt Ferrit manyetik nanoparçacıklar, ilgi çekici manyetik özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle pek çok çalışmaya konu olmuştur [148]. Boyutlarının küçültülmesinden dolayı süperparamanyetik özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu, onları bilgi depolama, manyetik sıvılar ve manyetik lateks dahil olmak üzere birçok farklı uygulama için dikkat çekici adaylardan yapmıştır [149].

Tablo 2.2: $Fe_{3-x}Co_xO_4$ malzemenin bazı x değerlerine göre ölçülen M_s değerleri

x	M_s (emu/g)	Referans
0	65.72	[149]
0.25	56.50	[150]
0.50	52.00	[150]
1.00	22.90	[149]
2.00	22.93	[151]

2.4.2 Kobalt Ferrit Malzemelerin Dielektrik Özellikleri

Spinel ferrit nanoparçacıklar, yüksek elektrik direncine ve düşük girdap akımına ve dielektrik kayıplara sahiptir. Kobalt ferrit, manyetik ve manyeto-optik kayıt ortamı için potansiyel adaylardan biridir [152-153]. Dielektrik davranış, hazırlama koşullarına, sinterleme sıcaklığına, bileşimde bulunan metal iyonlarının yerleşimine ve tane boyutuna bağlı olarak ferritlerin en önemli özelliklerinden biridir [154-155].

Nano kristal yapılı kobalt ferrit yapısında tanecik boyutunun azalmasıyla yapısal düzensizlik, gelişmiş optik absorpsiyon ve yüksek zorlanım gözlemlenmiştir. Bulk kobalt ferritin elektriksel iletkenliği ve dielektrik özellikleri hakkında literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır [156-159]. Bu çalışmalardan birisi, $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülünde değişen x değerlerine göre kobalt ferritin elektriksel özelliklerini incelenmesidir. Çalışma sonunda ve iki iletkenlik bölgesini gözlemlenmiştir. Co^{+2} ve Co^{+3} iyonları arasındaki boşluğun, düşük iletkenlik bölgelerine katkıda bulunması ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki elektron sıçramasının yüksek iletkenlik bölgesinden sorumlu olduğu raporlanmıştır [159]. Bir diğer çalışmada ise, çeşitli ısıl işlem koşulları altında bulk Fe_2CoO_4 için elektriksel iletim mekanizmasını bildirmiştir. Ayrıca, bu malzemenin tane sınırı direncindeki azalma nedeniyle elektrik özdirencinde bir düşüş gözlemlemişlerdir [157-158].

2.4.3 Kobalt Ferrit Malzemelerin Biyouyumluluk Özellikleri

Spinel ferrit malzemelerin biyomedikal alanda kullanım için düşünülmesi için minimum gereksinimlerin karşılanması gerekir. Hücreler için toksik olmamak, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüzey modifikasyonu gibi biyouyumluluk özelliklerinden sonra fiziksel özellikler, terapötik dozlarda etkinlik, kimyasal ve fiziksel stabilite gibi diğer etmenleri de olumlu şekilde karşılamalıdırlar [160-164]. Kobalt Ferritler bu özelliklerin neredeyse hepsine optimum düzeyde sahip olmasının yanı sıra, özellikle kanser gen tedavisi ve tıbbi teşhis gibi uygulamalar için gelecek vaat etmektedirler. Tüm bunlara ek olarak pH derecesi 7 olan suda ve fizyolojik bir ortamda yüksek stabiliteye, çok daha küçük boyuta ve hidrofilik kimyasal yüzeylere sahiptirler [165-166]. Spinel Ferritler arasında Fe_3O_4 ve Fe_2CoO_4 bahsedilen bu kriterleri yerine getirmelerinin yanı sıra biyomedikal uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır. Ayrıca, süperparamanyetik özellikleri, yüksek Ms değerleri ve sürekli anizotropileri nedeniyle tercih edilir [167].

Kobalt Ferrit nanoparçacıklar önemli özelliklerine karşın, biyomedikal uygulamalarda kullanımlarını kısıtlayan çeşitli dezavantajlara sahiptirler. Bunlardan bazıları, nanopartiküllerden vücutta toksik etkilere neden olabilecek demir ve kobalt iyonlarının salınımını yapması ve nanopartiküllerin stabilite kaybı nedeniyle meydana getirdikleri topaklanmadır [168]. Fe_2CoO_4 nanoparçacıklarının daha kapsamlı uygulamaları için bu nanoparçacıklarının biyolojik davranışlarını ve

hücre içerisinde olası toksisitesini saptamak gereklidir. Son yıllarda, kobalt ferrit nanoparçacıklarının çeşitli hücre ve organ modelleri üzerindeki toksikolojik etkilerinin araştırılması için yapılan çalışmalarda artış gözlemlenmiştir [169]. Bu çalışmalara örnek olarak, glikol-termal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve parçacık boyutu 8 - 11 nanometre arasında değişen Fe_2CoO_4 nanopartiküllerin biyouyumluluklarını arttırmak adına polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA) ve kitosan kaplanması ile yapılan çalışma verilebilir. Çalışmanın In vitro test sonuçlarına göre , elde edilen Fe_2CoO_4 nanoparçacıklarının rahim ağzı kanseri (HeLa) hücreleri üzerinde göz ardı edilebilir toksik etkilere sahip olduğunu gözlemlenmiştir [170]. Farklı bir çalışma kapsamında, ortak çöktürme yöntemiyle üretilen ve parçacık boyutları 1-15 nanometre arasında değişen kobalt ferrit nanoparçacıkların morfolojisi, hücre içerisine nüfuzu ve potansiyel yan etkileri araştırılmıştır. Pankreas kanseri hücreleri (MiaPaCa2) ve yumurtalık kanseri hücreleri (A2780) üzerinde, hastalıklı hücre içerisinde birikmek suretiyle, sitotoksik etkilere neden oldukları gözlemlenmiştir [171].

3
DENEYSEL TEKNİKLER

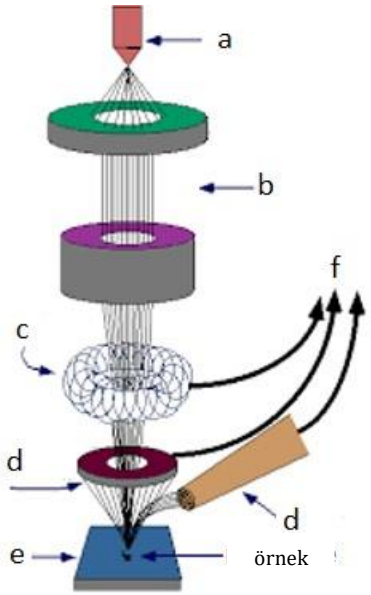
3.1 Örneklerin Sentezi

Kobalt Ferrit malzemelerin sentezlenmesi için satın alınan, kobalt (II) nitrat [$Co(NO_3)_2 * 6H_2O$], Demir (III) nitrat [$Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$], sodyum hidroksit (NaOH), oleik asit($C_{18}H_{34}O_2$) ve etanol (C_2H_5OH) bileşimleri herhangi bir saflaştırmaya maruz bırakılmaksızın kullanılmıştır. Hammaddeleri çözelti haline getirmek için deiyonize distile su (Double Distilled Water) kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre ve oranları x =0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00 olmak suretiyle toplamda 8 örnek olacak şekilde hazırlanmıştır.

Kobalt ferrit nanopartikülleri elde etmek için ortak çöktürme (Co-precipation) yöntemi kullanılmıştır. Çözeltiler (X) molar [$Co(NO_3)_2 * 6H_2O$] ve (3-X) molar [$Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$] oranında, deiyonize distile su ile sıvılaştırılarak hazırlanmıştır. Demir nitrat çözeltisine kobalt nitrat çözeltisi ilave edilmiş ve bu karışıma NaOH çözeltisi damla damla olacak şekilde eklenmiştir. Damla haline ekleme yapılırken çözelti aynı zamanda manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Bu işlem çözeltinin pH değeri 11-12 aralığına gelinceye dek devam etmiştir. Yüzey aktif maddeleri ortadan kaldırmak ve topaklanmayı önlemek amacıyla çözeltiye 10g oleik asit ilave edilmiş, oluşan katı parçacıklı karışım 80^0C de 1 saat karıştırılmıştır. Soğuyan karışım süzülmüş ve partiküller birkaç kez deiyonize distile su ve etanol ile yıkanmıştır. Bu sayede saflığı bozacak tüm bileşenlerin yok edilmesi hedeflenmiştir. Meydana gelen karışım 12 saat 100^0C de kurutulmuş ve ardından toz örnek 700 ^{0}C de 6 saat tavlanmıştır [172-173].

3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), gözle görülemeyen mikro ve nano yapıların görüntülenebildiği bir araçtır. Işık mikroskobu ile erişilemeyen ayrıntılar ve karmaşıklık SEM ile ortaya çıkarılabilir. Cihaza girmeden önce, incelenecek örnek yüzeyi genellikle altın ile kaplanır. Şekil 3.1 de verilen bir SEM cihazının bileşenleri;



a- Yüksek enerjili elektronlar üreten elektron tabancası,

b- Elektronları iki veya daha fazla elektromanyetik mercekten geçirmek için dikey yönelimli sütunlar,

c- Defleksiyon sistemi tarama bobinleri,

d- Geri saçılan ve ikincil elektron için elektron detektörü,

e- Örnek için bir örnek odası,

f- Taranan görüntüleri görüntülemek için görüntüleme ekranı ve elektron ışınını kontrol etmek için klavyeden oluşan bilgisayar sistemleri

Şekil 3.1: SEM cihazı ve bileşenleri [174]

Analiz (100-30.000 elektron volt) aralığında (yüksek enerjili) elektron demeti uygulanarak yapılmaktadır. Elektron emisyonu için genellikle bir termal kaynak kullanılır. Elektron tabancasından üretilen spot boyutu keskin bir görüntü oluşturamayacak kadar büyüktür, bu nedenle SEM, noktayı sıkıştırmak ve odaklanmış elektronu örneğe yönlendirmek için lenslerle donatılmıştır. Çoğu SEM'in spot boyutu, son lensten toplanan elektronların örnek ile etkileşime girdiği ve bir görüntü üretmek amacıyla kullanılan sinyalleri oluşturmak için 1µm derinliğe nüfuz ettiğinden 10 nm'den küçüktür [175].

Örneğin görüntüsü, elektron demetinin örneğin yüzeyinde dikdörtgen bir katman oluşana kadar düz çizgiler şeklinde ayrı konumlara hareket etmesine neden olan tarama bobinlerinin hareketine bağlı olarak noktalar oluşturulur. Tüm süreç gerekli büyütmeye bağlıdır. Operatörün daha yüksek büyütülmüş bir görüntü talep etmesi durumunda, tarama bobinleri ışını bir çaprazı daha küçük bir alana saptırmak için yapar. Son mercekten örneğin yüzeyine kadar olan mesafe olan çalışma mesafesinin, modern SEM'de bunun otomatik olarak ayarlayabilir [175]. Elektron detektörü, taranan örnekten yayılan elektronları (sinyalleri) tespit etmektedir. Detektörlerin yokluğunda, elektron ışını ile örneğin yüzeyi arasındaki etkileşim nedeniyle üretilen her sinyal, tek başına anlaşılmaz bir görüntü üretebilir.

SEM görüntü üretiminde hem ikincil elektronlar (SE) hem de geri saçılan elektronlar (BSE) kullanılır. Kollektör ekranına pozitif gerilim yönlendirildiğinde hem SE hem de BSE toplanmaktadır. Ancak kollektör ekranına negatif gerilim uygulanması durumunda sadece BSE toplanabilmektedir [175]. Sinyaller daha sonra görüntüleme ekranında görüntülenir ve operatör net ve anlaşılır bir görüntü elde edilene kadar parlaklığı ve yoğunluğu kontrol edilebilir. Örnek içinde küçük detayların gerekli olduğu durumlarda, 10.000x ve daha ötesinde büyütme uygulanabilmektedir. Elektron gerilim modu, görüntülenmesi sağlanan ayrıntılar üzerinde etkilidir. Düşük hızlanma gerilimleri 5 kV'dan daha az kullanılırsa, taranan görüntü yüzey bilgisi açısından zengin olacaktır. Buna karşılık, yüzeyin altına nüfuz eden ve 15-30 kV arasında değişen yüksek hızlanma gerilimleri, yüzeyden yansıyan sinyalin örneğin iç kısmı hakkında ayrıntılar taşımasını sağlamaktadır. SEM'den elde edilen kısmen üç boyutlu görüntü, örneğin topografyasının şekil, boyut ve yüzey dokusu açısından görselleştirilmesine bağlıdır. Bu da BSE ve SE sayısına bağlıdır. Şaşırtıcı bir şekilde, örnek yüzeyinin eğim açısı hem yukarıda belirtilen sayıların artmasında hem de bunun sonucunda topografik kontrast üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. 50'den 70'e kadar olan bir eğim BSE ve SE sinyalinin sayısını maksimuma yükseltir [176].

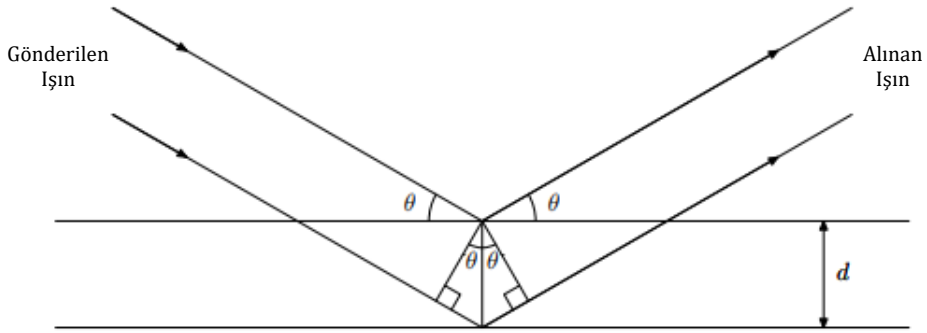
Bu çalışmada kullanılan SEM görüntüleri, İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü Nano-Opto Araştırma Laboratuvarından hizmet alımı yapılarak, FEI marka Versa 3D model SEM cihazı ile alınmıştır.

3.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Kırınım, ışık belirli açılarda yapıcı girişim üreten, uzun menzilli düzenli bir dizi tarafından saçıldığında meydana gelir. Bir kristaldeki atomlar periyodik olarak düzenlenir, böylece ışığı kırar. X-ışınının dalga boyu atomlar arasındaki mesafeye benzerdir, X-ışını Kırınım (XRD) teknikleri, malzemelerin kristal yapısını ortaya çıkartmak için bu prensibi kullanır. X-ışınlarının atomlardan saçılması, kristaldeki atomik düzenleme hakkında bilgi içeren bir kırınım modeli üretir. Cam gibi amorf malzemelerde uzun menzilli bir periyodik dizilim olmadığı için kırınım modelinde önemli bir tepe noktası ortaya çıkmaz [177-179].

XRD, kompakt ve gelişmiş bir araçtır. Sıcaklık ve nemin malzemenin doğasına etkisi hakkında bilgi sağlayarak uygulama ufkunu daha da genişletebilen değişken sıcaklık montajı ve nem odası gibi çeşitli göze çarpan özelliklere ve bu işlevleri gören ek aksesuarlara sahiptir. X-ışını bir kristalin üzerine düştüğünde, yapısına özgü bir modelde kırınım yapar. X-ışını kırınımında kırınım deseni, tek bir kristalden ziyade malzemenin toz halinden elde edilir. Toz örnek kullanımı, bireysel kristaller gerektirmediğinden genellikle tek kristal kırınımından daha kolay ve daha uygundur. Bir kırınım deseni, yoğunluğun detektörün 2θ açısına karşı çizilmesiyle meydana gelir. Elde edilen sonuca difraktogram adı verilir. Bir kırınım modelinde tepe konumu dalga boyuna bağlıdır. Mutlak yoğunluk (belirli bir tepe noktasında gözlenen X-ışınlarının sayısı), araçsal ve deneysel parametrelere göre değişebilir. Difraktometreler hem iletim hem de yansıma konfigürasyonlarında çalıştırılabilir. Gelen X-ışını ışını ve örnek arasındaki etkileşimler, koşullar (3.1)'deki Bragg Yasasını sağladığında yapıcı girişim yoluyla yoğun yansıyan X-ışınları üretir (Şekil 3.2). Bu yasa, gelen X-ışınlarının dalga boyu, ışının geliş açısı ve atomların kristal örgü düzlemleri arasındaki boşluk arasındaki genel ilişkiyi tanımlar. Yasada n tamsayı, λ gönderilen ışının dalga boyu, d_{hkl} düzlemler arası uzaklık ve θ Bragg açısıdır [177-179].

$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * sin\theta \tag{3.1}$$



Şekil 3.2: Düzlemler arasındaki ışın kırınımını gösteren diyagram

XRD, tahribatsız yapı, yüksek hassasiyet, güvenilirlik, derinlik profili oluşturma, kolay örnek hazırlama, çevre dostu sistem, operasyonel prosedüre uygunluk, ölçüm hızı, etkin çözünürlük, düşük bakım maliyeti, uygun otomasyon gibi sayısız avantaja sahiptir. Geniş bir uygulama yelpazesinde hem nitel hem de nicel analiz için kullanılabilecek kolay veri yorumlama seçeneği sunmaktadır. Bununla birlikte,

zararlı radyasyonların kullanılmasından dolayı birkaç dezavantajı vardır, ayrıca bir çıkarım yapabilmek için standart referans gerekliliği vardır. Kristal içeriğini, kristal fazları, örgü düzlemleri arasındaki boşluğu, varlık ölçeklerini, kristalitlerin tercih sırasını ve epitaksiyel büyümesini belirlemek için kullanılır. Her malzemenin kendine özgü kırınım desenleri olduğundan malzemeler ve bileşikler, bir kırınım desenleri veri tabanı kullanılarak tanımlanabilir. Bir örneğin saflık yüzdesine, mevcut safsızlıkların oranı ve bileşimi dikkate alınarak kırınım deseni ile erişilebilir. XRD, kristal örnei yarı kristalden ayırt etmek ve katı hal karakterizasyonu yapabilmek adına temel bir gerekliliktir [180].

Analize tabi tutulan örnekler genellikle küçük taneli tozlar şeklinde olup, tutucuya eş düzlemli yapılan düz yüzeylerden kırınım elde edilebilir. Analiz örneği inorganik kompleksler, organik bileşikler, fiber, polimerler, metaller, kompozitler, metalurjik örnekler, farmasötikler, yer bilimleri, mikro elektronik ve nanoteknoloji dahil olmak üzere çok geniş bir yelpazede olabilir. XRD, uzunluk ölçeklerinin doğru rejim ve oranda olması koşuluyla, mezo gözenekli malzemelerin ve koloidal malzemelerin sahte kristal yapısını incelemek ve araştırmak için ayrıca kullanılabilir. Asbest, katalizör, seramik, kimyasallar, killer ve mineraller, çimento, kompozit, korozyon ürünleri, uçucu kül, yarı iletkenler, tekstil, plastik, nanomalzemeler, farmasötikler, metaller, alaşımlar vb. analizleri için sıklıkla kullanılır [177-179].

Kristal yapıyı tek kristal kırınımı kullanarak çözmek bazı durumlarda avantajlı olsa da bazı kristal maddeler gerekli boyut ve kaliteye sahip olmadığı için her zaman mümkün değildir. Geleneksel olarak kırınım verilerini kullanan yapısal analizler, senkrotron kaynaklarından elde edilen modeller kullanılarak gerçekleştirilir. XRD'den tam bir yapısal çözüm mümkün olmadığında, birim hücre parametreleri (indeksleme) ve kristal uzay grubu gibi faydalı bilgiler elde etmek için yüksek kaliteli bir XRD modeli kullanmak yine de mümkün olabilir. Kırınım verilerinden kristal yapı tespiti, bir toz deneyinde yansımaların örtüşmesi nedeniyle bazen olumsuz sonuçlar verebilir. Bunu aşmak için simüle edilmiş tavlama ve yük çevirme gibi yapısal belirleme için bir dizi yöntem kullanılır. Bilinen malzemelerin kristal yapıları, Rietveld yöntemi kullanılarak sıcaklık veya basıncın bir fonksiyonu olarak değerlendirilebilir. Rietveld yöntemi tam kalıp analizi tekniğidir. Toz verilerinden

bilinmeyen yapıları belirlemek için kullanılır. Yapı tespiti için TOPAS gibi birtakım yazılımlar kullanılabilir [180].

X-ışını kırınımı, örgü parametreleri hakkında geniş bilgi sağlar. Bir kırınım zirvesinin konumu, kristal fazın birim hücresinin boyutu ve şekli ile belirlenir. Tepe, bir örgü düzlemini temsil eder ve bu nedenle Miller indeksi ile karakterize edilebilir. Simetri, kübik veya altıgen durumunda olduğu gibi yüksekse, bilinmeyen bir faz için tepe indeksini belirlemek zor değildir. Bu, katı hal kimyasında yeni malzemeleri tanımlamak için çok kullanışlıdır. Bir kalıp indekslendiğinde, yeni varlıklar için referans görevi görür [181-183]. Parçacık boyutu ve kristal boyutu terimleri, bir malzemedeki iki farklı özelliği ifade eder. Parçacıklar birkaç küçük kristalitten oluşur. Kristalit boyutu, malzemelerin temel özelliğidir. Nanomalzemelerin özellikleri parçacık boyutuna değil kristal boyutuna bağlıdır. XRD, milyonlarca kristali ölçebilir ve nanomalzemelerin boyut dağılımını doğru bir şekilde belirleyebilir. Malzeme Biliminde polimerlerin ve kompozitlerin doğasını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [183-184]. Kristalli bileşiklerin XRD analizi, iyi tanımlanmış, dar, keskin ve önemli bir tepe noktasından oluşan bir kırınım deseni verirken, amorf malzemeler net tepe noktaları vermez, bunun yerine modelde gürültü sinyalleri, bulaşmış tepe noktası veya bazı kısa sıralı çarpmalar olabilir. Birçok polimer, yarı kristal davranışı gösterir. Toz örnekten alınan XRD, arka plan deseninin bütünleşmiş yoğunluğunu keskin tepelerinkiyle karşılaştırarak kristalliği belirlemek için kullanılabilir. Farklı bilim adamları, kristallik oranı ve kristallik indeksini bulmak için değişken yöntemler bildirmişlerdir [185-187].

XRD modelinde pik boyutu genişlemesi birçok bilgi verir. Enstrümantal faktörler, kusurların varlığı, gerinimdeki farklılıklar, kristalitlerin boyutu gibi pik genişlemesine neden olan birçok faktör vardır. Boyut ve gerinim etkilerini hesaplamak kolaydır. Ortalama parçacık boyutu (3.2) denkleminde verilen Debye – Scherrer metodu ile hesaplanmaktadır.

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * cos\theta} \tag{3.2}$$

Burada D ortalama parçacık boyutu, K büyüklüğü 0.9 olan bir katsayı, λ gönderilen ışının dalga boyu, β kırınım pikinin yarı-yükseliğindeki pik genişliğidir [188-189].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.3}$$

Kübik kristallerde düzlemler arası uzaklık d_{hkl} ile a örgü sabiti arasındaki bağıntı (3.3) denklemi ile verilmektedir. Burada *(h,k,l)* ile verilen tamsayılara Miller indisleri denir ve kristaldeki düzlemleri tanımlamak için kullanılmaktadır. [188-189].

Bu çalışmada yapılan XRD analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi'nden hizmet alımı yapılarak alındı. Analizler Polikristal XRD analizi olarak, PANalytical X'pert PRO cihazında $\lambda = 0.15060$ nm dalgaboylu Cu K-alpha ışını ile $20 < 2\theta < 80$ aralığında yapıldı.

3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman (FTIR) Analizi

Fourier transform kızılaltı (FTIR) spektroskopisi, küçük yapısal değişikliklere duyarlı amino asitlerin ve kofaktörlerin titreşim özelliklerini araştırır. Bu tekniğin özgünlüğünün olmaması, bir yandan, hemen hemen tüm kofaktörlerin, amino asit yan zincirlerinin ve su moleküllerinin titreşim özelliklerini doğrudan araştırmaya izin vermektedir. Öte yandan, belirli bir reaksiyonda yer alan tek kimyasal gruplara karşılık gelen titreşimleri seçmek için reaksiyon kaynaklı FTIR fark spektroskopisi kullanabilmektedir [190-191]. Ortaya çıkan reaksiyonla indüklenen FTIR fark spektrumunda ilgili her tortunun IR imzalarını belirlemek için çeşitli stratejiler kullanılır. İzotop etiketleme, bölgeye yönelik mutajenez, hidrojen/döteryum değişimi kimyasal grupları tanımlamak için sıklıkla kullanılır. Model bileşikler üzerindeki çalışmalar ve normal mod hesaplamaları için teorik kimyanın artan kullanımı, IR frekanslarını ilgili kimyasal grup veya molekülün spesifik yapısal özellikleri açısından yorumlamaya izin verir [192].

Kızılaltı (IR) veya Fourier dönüşümlü kızılaltı (FTIR) spektroskopisi, küçük moleküllerin veya moleküler komplekslerin analizinden hücre veya dokuların analizine kadar geniş bir uygulama aralığına sahiptir. Dokuların görüntülenmesi, kızılaltı mikroskopiden ve senkrotron IR radyasyonunun kullanımından yararlanan kızılaltı spektroskopinin son gelişmelerinden biridir. Anormal hücreleri tanımlamak için hücresel bileşenlerin (karbonhidratlar, lipidler, proteinler) haritalanması için kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisi, X-ışını kırınımı ile elde edilen üç boyutlu

yapısal verilere ek tamamlayıcı bilgiler vermektedir. Reaksiyon kaynaklı FTIR fark spektroskopisi vasıtasıyla örnekteki aktif bölgelerin analizi, genellikle X-ışını kırınım analizlerinin duyarlılığının ötesinde olan küçük yapısal değişiklikler, hidrojen-bağ etkileşimleri ve proton transfer reaksiyonları hakkında bilgi verir. Ayrıca, zaman çözünürlüğü artık femto saniye aralığına kadar olan zaman çözümlü teknikler aktif bölgeler için yapısal değişikliklerin gözlemlenmesine izin verir [193].

FTIR spektroskopisi çeşitli sınırlamalara sahip olsa da yapısal parametrelere ve elektronik etkileşimlere karşı çok yüksek hassasiyetle doğrudan kofaktörlerin, hidrojen bağlarının ve su moleküllerinin özelliklerini ele alarak benzersiz bilgiler sunar. Kızılaltı spektroskopi moleküler titreşimleri araştırır. Fonksiyonel gruplar, fonksiyonel grupların temel titreşimlerine karşılık gelen karakteristik kızılaltı absorpsiyon bantları ile ilişkilendirilebilir. N atomlu doğrusal olmayan bir molekül için, molekül atomlarının 3N-6 titreşim hareketleri veya 3N-6 temel titreşimleri veya normal modları vardır. Titreşim sırasında molekülün dipol momentinde bir değişiklik varsa, normal bir titreşim modu kızılaltı emisyonuna aktiftir (yani gelen kızılaltı ışığı emer). Bu nedenle, simetrik titreşimler genellikle kızılaltında algılanmaz. Özellikle, bir molekül bir simetri merkezine sahip olduğunda, merkeze göre simetrik olan tüm titreşimler kızılaltı etkin değildir. Buna karşılık, tüm moleküllerin asimetrik titreşimleri algılanır. Bu seçicilik eksikliği, tek bir örnekteki hemen hemen tüm kimyasal grupların ve özellikle diğer spektroskopik tekniklerle güçlükle gözlemlenebilen amino asitler ve su moleküllerinin özelliklerini araştırmaya izin verir [193].

Kalıcı dipole sahip gruplar için (yani polar bağlar için) güçlü IR absorpsiyonları gözlenir. Bu nedenle, polipeptit omurgasının karbonil grupları, proteinlerin kızılaltı absorpsiyon spektrumlarına büyük ölçüde katkıda bulunur. Orta-kızılaltı bölgede ($4.000–1.000\ cm^{-1}$), iki ana tür titreşim gözlemlenir: kimyasal bağlar boyunca oluşan, germe titreşimleri (m) olarak adlandırılan ve bağ uzunluğu değişikliklerini içeren titreşimler ve bağ açılarındaki değişiklikleri içeren titreşimler ve özellikle bükülme titreşimleri (d—düzlemde, p—düzlem dışı) [193].

Gerilme titreşimleri, bir kimyasal bağın bir yay ile birbirine bağlanmış iki nokta kütlesi ile temsil edildiği harmonik osilatör modeli kullanılarak modellenebilir. Bağ kuvveti (veya moleküler kuvvet alanı) yay gerginliği k'dir ve nokta kütleler (m_1 ve

m_2) bağda yer alan atomların veya kimyasal grupların kütlelerini model alır. Salınım frekansı (v) (3.4) denklemi ile verilir:

$$v = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k * (m_1 + m_2)}{m_1 * m_2}} \tag{3.4}$$

Titreşim frekansı v, tekli bağlara kıyasla üçlü veya çiftli bağlar için daha yüksek frekanslarla bağ kuvvetine bağlıdır**.** Gerilme modu frekanslarının bağ kuvvetine bağımlılığının bir sonucu, frekansların grup ortamına, komşu atomların veya grupların elektronegatifliğine veya hidrojen bağı etkileşimlerine çok duyarlı olmasıdır. Bir hidrojen bağına atomlardan birinin dahil edilmesi, bağ kuvvetinin zayıflamasına ve dolayısıyla kimyasal grubun gerilme modunun frekansının aşağı kaymasına neden olacaktır. Bu yöntemin duyarlılığı yüksektir ve bağ uzunluğundaki 0,2 Å'den küçük değişikliklere karşılık gelmektedir. Bir karbonil grubu için, bir hidrojen bağının oluşumu, 20 cm^{-1}'e kadar küçültmelere neden olur. Kimyasal grupların ve özellikle proteinlerdeki karbonil veya karboksilik grupların gerilme modu frekanslarının incelenmesi, ince yapısal ayrıntılar hakkında bilgi verir. Hidrojen bağ etkileşimlerinin oluşumu veya bozulması bunlardan biridir. Titreşim frekansı aynı zamanda titreşime dahil olan atomların kütlesine de bağlıdır. Sonuç olarak, titreşime dahil olan atomlardan birinin izotop etiketlemesiyle bir titreşim frekansını spesifik olarak değiştirmek mümkündür. Hidrojenin döteryum ile yer değiştirmesi, değiştirilebilir protonlara sahip grupları belirlemek ve analiz etmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Spesifik izotop etiketleme (13C, 15N, 18O, 2H) de karmaşık bir kızılaltı spektrumda belirli bir grubun frekansını belirlemek için çok güçlü bir yaklaşımdır [194].

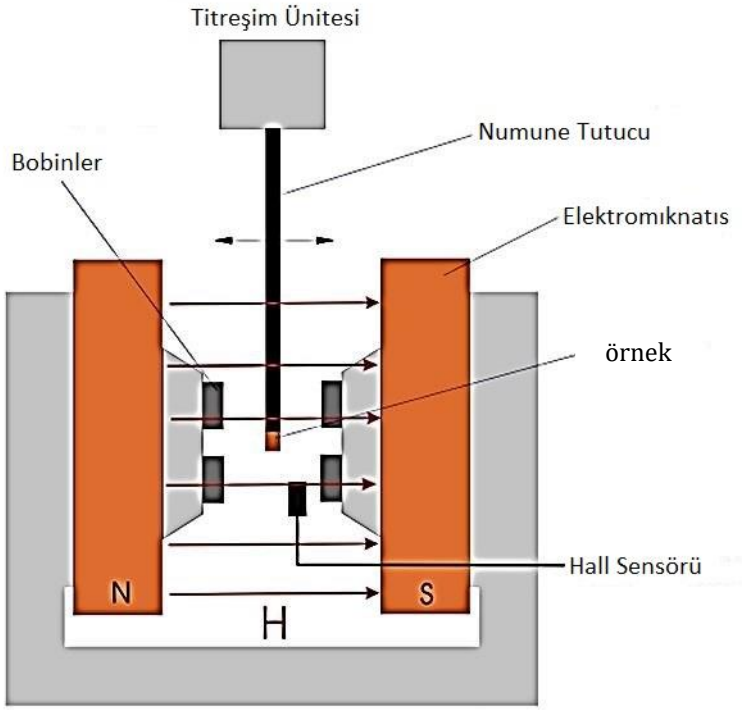
Özetle, belirli bir kimyasal grubun titreşim frekansları, ilgili atomların tipine ve kimyasal bağların tipine bağlı olarak belirli bölgelerde beklenir. Ana kimyasal grupların yanı sıra amino asit yan zincirleri için tablolar mevcuttur. Bu titreşim bölgeleri içinde kimyasal grupların frekansları, grubun özel ortamı tarafından modüle edilir. Bu nedenle, kızılaltı mod frekansı ile belirli bir tortunun yapısal özellikleri arasında net bir ilişki kurmak için veya tablolarda mevcut veri olmadığında, farklı ortamlarda (çözücüler) basitleştirilmiş model bileşikler

üzerinde ayrıntılı bir IR analizi yapmak veya teorik kimya yaklaşımlarını kullanarak deneysel sonuçları analiz etmek gerekmektedir.

Bu çalışmada elde edilen FTIR analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi'nden hizmet alımı yapılarak alınmıştır. Analizler KBR-FTIR olarak Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında 400 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve geçirgenlik modunda yapılmıştır.

3.5 Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Analizi

Elektromıknatıs tabanlı bir VSM'de, bir manyetik malzeme, bir elektromıknatıs tarafından oluşturulan homojen bir manyetik alan içinde titreştirilir ve uygun şekilde yerleştirilmiş algılama bobinlerinde bir elektrik akımı indüklenir (Şekil 3.3). Algılama bobinlerinde indüklenen sonuçtaki gerilim, örneğin manyetik momenti ile orantılıdır. Değişken sıcaklık ölçümleri, sırasıyla entegre kriyostatlar ve fırınlar kullanılarak 4.2 K ile 1273 K arasında gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 3.3: Eelektromıknatıs tabanlı bir VSM'nin şematik temsili

Yatay eksendeki değişken manyetik alan, uygun bir bipolar güç kaynağı tarafından enerji verilen bir elektromıknatıs tarafından üretilir. Dört bobinli enine algılama veya algılama bobinleri [195], mıknatısın kutup yüzlerine her iki yüze iki tane olacak

şekilde monte edilmiştir. Bobinler, bir örneğin yokluğunda gerilim üretmeyecek şekilde dengelenmiştir. Manyetik alanın kapalı döngüde kontrol edilebilmesi için elektromıknatıs kutup yüzüne üzerinde gaussmetre bulunan bir Hall probu da monte edilmiştir. Herhangi bir biçimdeki bir örnek (katı, toz, ince film), VSM'in baş kısmına bağlı olan VSM örnek çubuğunun ucuna takılan ve manyetik olmayan uygun bir örnek tutucuya yerleştirilir. Örnek, algılama bobinleri içinde z yönünde titreştirilir ve ortaya çıkan indüklenen gerilim, bir ön yükselticiden ve ardından dar bant genişliğine sahip bir kilitli yükselticiye (LIA) geçirilir. LIA referansı, ana sürücü titreşim frekansına aşamalı olarak kilitlenir. VSM algılama bobinlerinde indüklenen gerilim;

$$V_{emf} = m * A * f * S \tag{3.5}$$

olarak verilir. Burada m manyetik momenti, A titreşimin genliğini, f titreşimin frekansını ve S VSM algılama bobinlerinin hassasiyet fonksiyonunu ifade etmektedir. S parametresi, VSM'nin bir manyetik kalibrant , yani belirli bir manyetik alan etkisi altında bilinen manyetizasyona sahip bir malzeme ile kalibre edilmesiyle belirlenir. Bir VSM'nin hassasiyeti bir dizi faktöre bağlıdır. Bu faktörler elektronik hassasiyet, sinyal koşullandırma yoluyla gürültü engelleme, mekanik sürücünün genliği ve frekansı, algılama bobinlerinin termal gürültüsü, test edilen örneğe algılama bobinlerinin optimize edilmiş tasarımı ve bağlanma yakınlığı, elektromıknatıs ve VSM algılama bobinlerinden mekanik kafa tertibatının titreşim yalıtımı, VSM hassasiyetini olumsuz yönde etkileyebilecek çevresel mekanik ve elektriksel gürültü kaynaklarının en aza indirilmesidir [196].

(3.5) açıkça gözlemlenebileceği gibi A, f veya S değerlerini artırmanın moment hassasiyetini iyileştireceği sonucuna varılabilir ancak hepsi için bir sınır değer mevcuttur. Yaklaşık 100 Hz'den daha düşük frekanslar, elektriksel olarak iletken olan manyetik malzemelerde girdap akımı oluşumunu en aza indirmek için kullanılır ve ayrıca hat frekansına yakın frekanslardan ve onun yüksek dereceli harmoniklerinden kaçınmak önemlidir. Örneğin alan kaynağından kaynaklanan homojen olmayan manyetik alanlara maruz kalmamasını sağlamak için titreşim genliği yeterince küçük olmalıdır. S değeri, algılama bobinlerinin tasarımını sarım sayısı ve bobin geometrisi gibi yönlerden optimize ederek ve algılama bobinleri ile test edilen örnek arasındaki bağlantıyı artırarak arttırılabilir. Algılama bobinleri ve

örnek birbirine çok yakın olduğunda, sonlu örnek boyutu etkileri [196], ölçülen örnek manyetizasyonunda hatalara yol açabilir. Bu hatalar, örnek ile geometrik olarak aynı olan bir kalibrant kullanılarak azaltılabilir. İlk bakışta, S değerini artırmak için yapılması gereken tek şey, bobinlerdeki sarım sayısını maksimize etmek gibi görünmektedir ancak bu durumda bobinlerin direncini arttırır. Böylece termal gürültüler artar ve bu da sinyal-gürültü oranlarını olumsuz etkiler. Buna karşın LIA'nın artan sinyal ortalaması, sinyal-gürültü oranını iyileştirir.

Bu çalışmada VSM analizi yapılması için Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından (ÇÜMERLAB) hizmet alımı yapılmıştır. VSM analizi için kullanılan PPMS cihazı Quantum Design PPMS DynaCool-9 modelidir. Çalışma için her örneğin 5T manyetik alan altında 5 K, 200 K ve 300 K sıcaklık değerlerinde VSM ölçümleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak tüm örneklerin ZFC ve FC ölçümleri de aynı cihazda alınmıştır. ZFC ölçümü örneğin herhangi bir manyetik alan etkisi altında kalmadan istenilen sıcaklığa soğutulmasıyla, FC ise belirli bir manyetik alan altında örneğin soğutulmasıyla Sıcaklık – Manyetizasyon (M-T) grafiklerinin elde edilmesini sağlar.

3.6 Empedans Spektroskopisi Analizi

Dielektrik malzeme, üzerine elektrik alan uygulandığında kutuplanabilen, elektriksel özelliklere sahip bir yalıtkandır. Dielektrik malzeme elektrik alan etkisi altına girdiğinde içerisinden geçen yüklü parçacıklar malzeme üzerinde düzgün bir akım oluşturacak şekilde akmazlar, ancak stabil haldeyken bulundukları konumlarda bir değişim meydana gelir. Böylece dielektrik malzeme kutuplanır. Bu durumda, elektrik alan etkisi altındaki malzemenin içerisinde bir elektrik alan meydana gelir. Malzeme içerisinde elektrik alan meydana gelmesi, etkisinde kaldığı elektrik alanı dengelemeye yöneliktir. Özellikle metallerde, içeride oluşan elektrik alan dışarıdan etkiyen elektrik alana eşit büyüklükte ve zıt yönde olana dek devam eder, böylece toplam elektrik alan sıfıra eşit olur. Dielektrik malzemeleri yalıtkan malzemelerle karıştırmamak gerekir. Yalıtkan malzemeler düşük elektriksel iletkenliği ifade ederken, dielektrik malzemeler yüksek kutuplanma özelliği gösteren malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu özellik dielektrik sabiti (ε) olarak adlandırılan ve malzemenin elektriksel geçirgenlik özelliğini gösteren bir değerle matematiksel olarak ifade edilir. [197-198].

Empedans spektroskopisi örneklerin, uygulanan frekans değerine bağlı olarak gösterdikleri tepkilere göre elektriksel özelliklerini karakterize etmek amacıyla kullanılan analiz yöntemlerinden birisidir. Empedans spektroskopisi temel olarak bir devreye alternatif gerilim veya alternatif akım uygulandığında, akımın veya gerilimin frekansına bağlı olarak örneğin verdiği tepkiyi ölçmek üzerine kurulmuş bir alternatif akım teorisi olarak açıklanabilir. Dielektrik spektroskopisi ise örneğin elektriksel kutuplanma özelliği ile alakalı elektron, iyon, dipol, atom ve diğer ara yüzeylerin etkileşmesi hakkında değerli bilgiler sunmaktadır.

Devre elemanlarının devreden geçen akıma karşı gösterdikleri zorluğa direnç (R) adı verilir ve iki farklı yoldan bu değer (3.6)'da verilen Ohm Yasası uyarınca devredeki gerilimin devreden geçen akıma oranı olarak bulunur.

$$R = \frac{V}{I} \tag{3.6}$$

Ohm Yasası ancak devredeki elemanın ideal direnç değerine sahip olması durumunda kullanılabilmektedir. İdeal bir direnç için alternatif akım ve alternatif gerilim sinyalleri eş fazlıdır [199]. Direnç yerine bir kapasitör kullanıldığında, eğer bu kapasitör ideal ise, devreden akım geçmesini engeller. İdeal bir kapasitör için alternatif akım ve alternatif gerilim sinyalleri faz dışında kalmaktadır. Direnç yerine bir indüktör kullanıldığında, eğer bu indüktör ideal ise, devre gerilimi devre akımının gerisinde kalır. Ohm Yasası'nı direnç, indüktör ve kondansatör elemanları için ayrı ayrı incelemek gerekirse (3.7)'deki gibi bir eşitlik ortaya çıkacaktır.

$$Z' = \frac{V\,(t)}{I\,(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \varphi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \tag{3.7}$$

$$\exp(i\varphi) = cos\varphi + isin\varphi \tag{3.8}$$

(3.7)'deki ifade (3.8)'deki Euler açılımı kullanılarak tekrar düzenlenirse empedans denklemi kompleks bir şekilde (3.9)'daki gibi ifade edilebilecektir.

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A e^{i\omega t}}{I_A e^{i\omega t - i\theta}} = Z_A e^{i\phi}(cos\phi + isin\phi) = Z' + Z'' \tag{3.9}$$

Bir direkt akım devresinde akıma karşı zorluk çıkarak etmen direnç iken bir alternatif akım devresinde bu değer empedans ile ifade edilir. Empedans devre elemanlarının eşdeğer direnç değerleri olarak da özetlenebilir. Direnç değeri skaler

bir değer iken empedans değeri kompleks bir değerdir [199]. Empedans büyüklüğü ve faz açısı sırasıyla (3.10) ve (3.11)'deki gibi ifade edilir.

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \tag{3.10}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \tag{3.11}$$

Empedans değeri, faz açısının $\theta = 0$ olduğu durumda kompleks değil reel bir değere karşılık gelir. Bu duruma rezonans durumu denir. Rezonans durumunda empedans değeri frekansa bağlı olmaktan çıkarak doğrusal bir direnç değerine karşılık gelir. Aksi durumlarda ise empedans değeri sadece kompleks bileşenleri içermektedir.

Empedans spektroskopisi analizi yaparken dikkat edilmesi gereken iki önemli nicelik vardır, bunlar admittans (Y) ve empedans (Z) olmaktadır. Admittans değeri (3.12)'de verildiği gibi empedans değerinin çarpma işlemine göre tersidir.

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = Y'(\omega) + iY''(\omega) = \frac{1}{R_P} + i\omega C_P \tag{3.12}$$

(3.12)'de paralel direnç (R_P) ve paralel kapasitans (C_P) kavramları mevcuttur. Paralel direncin bulunduğu $\frac{1}{R_P}$ terimi iletkenlik (G) olarak adlandırılırken paralel kapasitansın bulunduğu $i\omega C_P$ terimi suseptans (B) olarak adlandırılır.

$$Y^*(\omega) = G_P(\omega) + iB_P(\omega) \tag{3.13}$$

Buna ek olarak empedans değeri reel ve sanal olarak (3.13)'deki gibi de yazılabilir. Ayrıca bu yaklaşımla empedans (3.14)'deki gibi tekrar ifade edilebilir.

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + i\,Z''(\omega) = R_S - iX_S \tag{3.14}$$

Burada R_S değeri seri direnç, X_S ise seri reaktans olarak adlandırılır. Seri reaktans $X_S = [\omega C_S(\omega)]^{-1}$ ile ifade edilir, burada C_S seri kapasitanstır.

Empedans spektroskopisinde incelenen diğer iki büyüklük ise elektriksel geçirgenlik (ε) ve modülüs fonksiyonudur (M). Modülüs fonksiyonu elektriksel geçirgenlik değerinin çarpma işlemine göre tersi olarak tanımlanır ve (3.15)'deki gibi ifade edilir [199].

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M' + iM'' = i\omega C_0 Z^* \tag{3.15}$$

3.6.1 Paralel Plakalı Kondansatör

Dielektrik malzeme iki metal levha arasına yerleştirilir ve bu sayede paralel plakalı kondansatör oluşur. Paralel plakalı kondansatör, malzemelerin elektriksel geçirgenliklerini belirleyebilmek için kullanılan en uygun araçtır. Her birinin yüzey alanı aynı A büyüklüğünde ve aralarında d uzaklığı bulunan iki levha, V_0 gerilim değerine sahip bir akım kaynağına bağlandığında levhalar birbirine eşit ancak zıt işaretli yüklerle yüklenir. Bu sayede levhalar arasında kalan bölgede (3.16) eşitliği uyarınca bir elektrik alan oluşur.

$$E_0 = \frac{V_0}{d} \tag{3.16}$$

Plakalar düzgün yük yoğunluğuna (σ) sahip olduklarında aynı elektrik alan değeri (3.17)'deki gibi yazılabilir.

$$E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \tag{3.17}$$

Burada ε_0 boş uzayın elektriksel geçirgenlik değerini temsil etmektedir. (3.17)'de yer alan yük yoğunluğu $\sigma = Q/A$ ifadesine göre değiştirilirse plaka üzerine yüklenmiş yük miktarı (Q_0) (3.18)'deki gibi olacaktır [200].

$$Q_0 = E_0 \varepsilon_0 A \tag{3.18}$$

Plakalar üzerindeki gerilim değeri (V_0), plakalar üzerinde depolanan yük değerine (Q_0) oranlandığında, oluşturulan paralel plakalı kondansatörün kapasitans değeri ya da sığası (C_0) (3.19)'deki gibi ortaya çıkar.

$$C_0 = \frac{Q_0}{V_0} = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.19}$$

Eğer bu plakalar arasına elektriksel geçirgenlik değeri ε olan bir dielektrik malzeme konulursa kondansatörün sığası (3.20)'deki değere ulaşır [201].

$$C = \varepsilon C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.20}$$

3.6.2 Dielektrik Polarizasyon

Dielektrik malzemelerin en dikkat çeken özelliklerinden biri de malzemenin üzerine elektrik alan uygulandığında kutuplanabilmeleridir [202]. Elektrik alan etkisi altında malzemenin yapısında bulunan elektrik yükleri ayrışmış duruma gelirler

yani elektrik dipolleri oluştururlar. Elektrik dipolü arasında d mesafesi bulunan, işaretleri zıt iki yükten meydana gelir. Bir elektrik dipolü, (3.21)'deki gibi bir dipol momente (p) sahiptir.

$$p = qd \tag{3.21}$$

Birim hacimde bulunan atom veya moleküllerin oluşturduğu dipollerin toplam momenti ise (3.22)'deki polarizasyon (P) ifadesini verir [201].

$$P = Np \tag{3.22}$$

Polarize olmuş bir sistemin elektromanyetik özelliklerinde değişimler gözlemlenir. Sistemde meydana gelen değişimi tanımlamak adına en sık kullanılan nicelik ise elektriksel deplasman vektörü (D) olmaktadır ve (3.23)'deki şekliyle ifade edilmektedir.

$$D = \varepsilon_0 E + P \tag{3.23}$$

Eğer uygulanan elektrik alan şiddeti E_0 ise bu ifade (3.24)'deki halini alır.

$$D = \varepsilon_0 E_0 \tag{3.24}$$

İki durumdaki elektrik deplasman vektörü eşitlikleri birleştirildiğinde (3.25) elde edilir. Bu şekilde dielektrik malzemenin içerisindeki elektrik alan üzerine polarizasyonun tesirini gösterir.

$$E = E_0 - \frac{1}{\varepsilon_0} P \tag{3.25}$$

Bu ifade sık olarak (3.26)'daki haliyle kullanılır.

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \tag{3.26}$$

Buradaki ε_r terimi, dielektrik materyalin rölatif (göreli) dielektrik sabiti olarak adlandırılır ve $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ şeklinde ifade edilir. Elektrik alan ile polarizasyon arasındaki bağlantı ise (3.27)'deki gibidir. Denklemde $\propto$ polarize olabilme katsayısıdır [201].

$$P = N \propto E \tag{3.27}$$

3.6.3 Dielektrik Polarizasyon Çeşitleri

Polarizasyon yani kutuplanma, elektrik alan etkisi altındaki yüklü taneciklerin yeniden düzenlenmesinin bir neticesidir. Bir dielektrik materyalde meydana gelen polarizasyon türleri dört ana başlık altında toplanabilmektedir. Bunlar Elektronik Polarizasyon, Yönelme Polarizasyonu, İyonik Polarizasyon ve Ara yüzey Polarizasyonu olmaktadır.

- **Elektronik Polarizasyon**

Elektronik polarizasyon, elektrik alan etkisi altındaki pozitif yüklü atom çekirdeğinin etrafındaki orbitallerde dolaşan elektronların konumlarındaki değişim sonucunda meydana gelmektedir. Elektronik polarizasyon tüm iyon ve atomlarda meydana gelmektedir. Aynı zamanda tüm dielektrik malzemelerde diğer polarizasyon türleri meydana gelmese dahi elektronik polarizasyon gözlemlenebilmektedir. Bu polarizasyonun karakteristik özelliği elektrik alana etkisi altındayken 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede meydana gelmesidir. Elektronik kutuplanma sonucunda dielektriklerin dielektrik sabitleri ile kırılma indisleri arasında (3.28)'deki eşitlik meydana gelmektedir [202].

$$\varepsilon = n^2 \tag{3.28}$$

- **Yönelme Polarizasyonu**

İki kutuplu (dipol) bir sistemin, bir elektrik alan etkisi altında ve hareket edebilecek düzeyde serbest olduğu varsayılsın. Elektrik alan etkisi altına girmeden önce her bir dipol rastgele bir yönelim sergiler ve sistemin ortak polarizasyonu sıfır olur. Ancak elektrik alanın etkisi tüm dipolleri belirli bir hizaya getirmek üzere iş yapmaktadır ve bir süre sonra elektrik alanla aynı yönde net bir polarizasyon meydana gelir. Bu polarizasyonda dipollerin etrafını çevreleyen moleküllerin sahip olduğu dirençleri kırıp istenilen hizada yönelebilmesi için enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle bu polarizasyon türü güçlü bir şekilde sıcaklıkla doğru orantılıdır [200-201].

- **İyonik Polarizasyon**

İyonik polarizasyon, eş kutuplu moleküllerde iyonların karşılıklı olarak konumlarını değiştirmeleri sonucunda meydana gelir. İyonik polarizasyonun meydana gelebilmesi için 10^{-13} ila 10^{-12} saniye aralığında bir süre geçmesi gerekmektedir. Elektrik alan etkisi altındaki molekül iyonik bağ içeriyorsa, alan etkisiyle beraber iyonik bağın uzunluğu da artar. Çünkü iyonun içerdiği negatif ve pozitif yükler zıt kutuplara ayrılmaya çalışırlar, böylece bağ sahip olabileceği en uzun değere ulaşır. Bu uzunluk değişiminin sonucunda molekülde sıfırdan farklı olacak şekilde bir net dipol moment meydana gelir. Bu polarizasyon sonucunda kırılma indisi ile dielektrik sabiti arasında (3.29)'daki gibi bir ilişki ortaya çıkar [201-202].

$$\varepsilon > n^2 \tag{3.29}$$

- **Ara Yüzey Kutuplanması**

Diğer polarizasyon çeşitlerinde atomun içerisinde yer alan pozitif ve negatif yüklü parçacıkların aralarındaki bağ nedeniyle birbirilerinden ayrılamayacakları öne sürülmüştür. Ancak polarizasyon belirli bir hareket kabiliyetine sahip ve tuzak barındıran bir yük ile de meydana gelebilir. Bu türden polarizasyona uzay yükü polarizasyonu yahut ara yüzey polarizasyonu adı verilir. Ara yüzey polarizasyonu polikristal veya amorf katılarda ve yapısında tuzak yükü barındıran materyallerde meydana gelmektedir.

3.6.4 Dielektrik Fonksiyonu ve Dielektrik Kayıp

Kullanılan malzemenin dielektrik kaybı ve dielektrik sabiti uygulama alanları göz önünde bulundurulduğunda çok önemli değişkenlerdir. Diğer tüm özelliklere oranla bu iki özellik malzemenin hangi alanlarda ve hangi çalışmalarda kullanılabileceğine dair fikir vermektedir. Literatürde fiziksel dayanaklılık ve yalıtım unsurları, kullanım amacı bakımından önemli yerlerde bulunan materyallerin enerji kayıplarını asgari değere indirmek için dielektrik malzemeler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. İyonik bir kristalde dielektrik sabit, frekansa oranla değişim gösterebilir. Bu değişim polarize olabilme yeteneğinin ve polarizasyonun değişimine benzer bir doğadadır. Düşük frekanslarda ölçülen dielektrik sabiti iyonik, elektronik ve ara yüzey polarizasyonlarından meydana gelir. Frekansa bağlı

bir fonksiyon olarak ölçüm alındığında ara yüzey polarizasyonu belirli bir frekans değeri geçildikten sonra devamlılığını yitirir ve bu geçişten sonra dielektrik sabit frekanstan bağımsız olur. Durgun halde ortaya çıkan bu değer malzemenin gerçek durgun dielektrik sabiti olarak tanımlanır. Dielektrik sabitinin ölçümü frekans değişiminin olmadığı bağımsız bir bölgede yapıldığında düşük ya da durgun frekanslardaki dielektrik sabiti olarak hesap edilir ve ε_s ile sembolize edilir. Bazı kaynaklarda bu büyüklük kızılaltı dielektrik sabiti (ε_{ir}) yerine de kullanılmaktadır. Frekans değeri daha da yükseltildiğinde, güçlü rezonans soğurma frekansı kızılaltı bölgeye dek değişiklik göstermez. Rezonans frekansı aşıldıktan sonra iyonların elektrik alanı takip edememesinden kaynaklı olarak toplam polarizasyonu sadece elektronik polarizasyon oluşturur. Bu sebeple malzemenin bu bölgedeyken sahip olduğu dielektrik sabit optik dielektrik sabiti (ε_{opt}) ya da yüksek frekans dielektrik sabiti (ε_∞) olarak tanımlanır. Dielektrik malzemede dipol alternatif bir elektrik alan etkisi altındayken, konum değişimleri atalet etkilerinden ve uzay eğilimli kusurlar nedeniyle elektrik alanı takip edemez. Bu durumda dielektrik sabit kompleks bir hal alır (($\varepsilon^*(\omega)$). Dielektrik sabitteki reel ve sanal kısımların frekans (ω) ile değişimi (3.30)'daki Debye eşitliği ile tanımlanır [200-203].

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \tag{3.30}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{3.31}$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\ \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{3.32}$$

(3.31) ve (3.32)'deki τ durulma (relaxation) zamanı terimidir. Buna ek olarak (3.31)'deki ε' dielektrik sabiti ve (3.32)'deki ε'' sistemin ölçülen ortalama dielektrik kayıbıdır.

3.6.5 Dielektrik Sabitine Bağlı Ölçümler

Paralel plakalı ve içi boş bir kondansatöre, bir alternatif gerilim uygulandığında kondansatör üzerinden geçen akım (3.33)'deki gibi olur.

$$I_1 = I_m\left(cos\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \tag{3.33}$$

$$I_m = \frac{V_m}{Z} = \omega C_0 V_m \tag{3.34}$$

Burada I_m devreden geçen maksimum akımı ifade etmektedir ve maksimum gerilimin empedansa oranı olarak bulunur. Eğer içi boş olan paralel plakalar arasına dielektrik sabiti ε olan bir materyal konulursa sığa değeri $C = C_0\varepsilon$ olurken, akım değeri (3.34)'deki gibi olur.

$$I_2 = I_m \cos\left[\omega t + \left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)\right] \tag{3.35}$$

(3.35)'deki akım değeri (3.36) ve (3.37)'de ifade edildiği gibi iki bileşenden meydana gelmektedir. Bunlardan ilki (I_x) gerilim ile aynı fazdaki akımdır ve kayıp akımı olarak adlandırılır. Diğeri ise (I_y) uygulanan gerilim ile faz farkı olan ve ideal kapasitörün yük akımı olarak adlandırılan akımdır.

$$I_x = V\omega\varepsilon'' C_0 \tag{3.36}$$

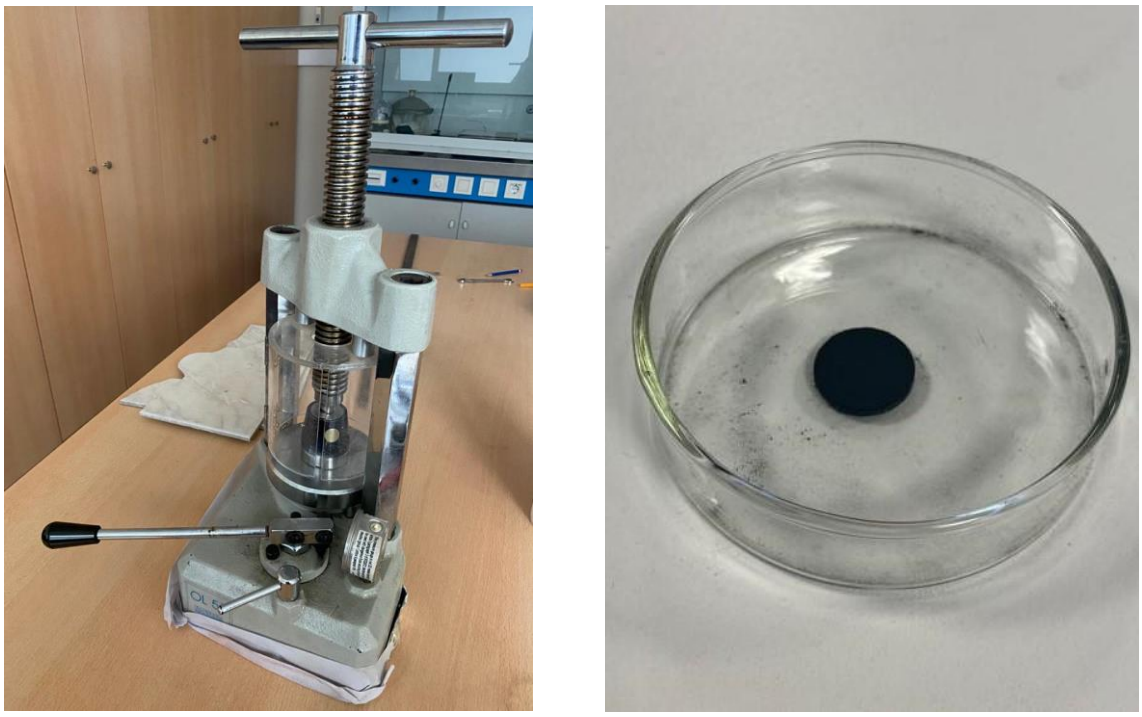
$$I_y = V\omega\varepsilon' C_0 \tag{3.37}$$

Bu şekildeki bir devrede AC iletkenlik (3.38)'deki gibi yazılır.

$$\sigma_{ac} = \sigma' + i\sigma'' = \omega\varepsilon_0[\varepsilon'' + i(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)] \tag{3.38}$$

Toplam iletkenlik ise DC iletkenlik ile AC iletkenliğin toplamı (3.39)'daki gibi ifade edilir.

$$\sigma_T = \sigma_{ac} + \sigma_{dc} = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + \sigma_{dc} \tag{3.39}$$



Şekil 3.4: Hidrolik Mekanik Pres (solda) ve tablet örnek (sağda)

Çalışma için sentezlenen $Fe_{3-x}Co_xO_4$ örneklerinin empedans analizlerinin yapılabilmesi için her bir toz örnek 650 mg tartılıp agat havanda tanecikleri homojen bir hale gelene kadar dövüldü. Hidrolik mekanik preste 200 milibar basınç altında 5 dakika bekletilerek Şekil 3.4'teki gibi çapı 14 milimetre ve kalınlığı 2 mm olacak şekilde tablet haline getirildi. Empedans analizi ölçümleri 10 Hz – 10 MHz aralığında Novocontrol Technologies marka Alpha-AN model cihaz ile Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nden hizmet alımı yapılarak alındı.

3.7 Biyouyumluluk Analizleri

In vitro sitotoksisite deneyleri, bir örneğin kültürdeki hücreler için toksik olup olmadığını, genellikle tanımlanmış bir inkübasyon periyodundan sonra kalan canlı hücre sayısını belirleyerek ölçer. Yapılması istenen yaklaşım, işlenmemiş kontrol hücrelerine kıyasla canlı hücre sayısını belirtmek için bir işaretleyiciyi ölçerek in vivo toksisiteyi tahmin etmeye uygun ve ucuz maliyetli bir yöntem kullanmaktır. Kültürdeki canlı hücre sayısını tahmin etme yöntemleri genellikle metabolik aktivitenin bir göstergesinin ölçülmesine dayanır. Metabolik olarak aktif olan canlı hücreleri ölçmek için, belirli kimyasal sınıflarını kolayca ölçülebilen formlara dönüştürme yeteneklerine dayalı olarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [204].

XTT tahlili, Tetrazolyum tuzu XTT'ye dayalı bir kolorimetrik yöntemdir. Kolorimetrik yöntemler içinde MTT'den çözünürlük yönüyle ayrılır. MTT absorbansı ölçmek için boyanın çözülmesini gerektiren suda çözünmeyen bir formazan bileşiği üretirken, XTT suda çözünür bir boya üretir. XTT tahlili en basit haliyle proliferasyonu ölçmek için kullanılır ve bu nedenle hücreleri niceliklerine göre ayırmak ve canlılıklarını belirlemek için uygun bir prosedürdür. Ayrıca sitotoksisiteyi test etmek için de kullanılmaktadır [205]. Bu tahlil, tetrazolyum tuzu XTT'nin metabolik aktif hücreler tarafından turuncu renkli formazan bileşiklerine indirgenme kabiliyetine dayanmaktadır. Formazanın yoğunluğu ile canlı hücre sayısı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Çok kuyulu plakaların ve bir spektrofotometrenin kullanılması, çok sayıda örnek ile çalışmaya ve sonuçların kolay ve hızlı bir şekilde alınmasına imkân sağlar. Bu tahlilin prosedürü, 96 hücreli bir plakada hücre ekimini, XTT reaktifinin eklenmesini ve 2-24 saat inkübasyonu içerir. İnkübasyon süresi boyunca turuncu bir renk oluşur ve rengin yoğunluğu bir

spektrofotometre ile ölçülebilir [205]. XTT tahlili hızlı, hassas, kullanımı kolay ve güvenli bir yöntem olmasının yanı sıra yüksek hassasiyet ve doğruluk oranına sahiptir [3]. XTT tahlil performansı, mitokondriyal dehidrojenaz aktivitesine sahip canlı hücrelerin indirgeme kapasitesine bağlıdır. Bu nedenle, enzimatik düzenleme, pH, hücresel iyon konsantrasyonu, hücre döngüsü varyasyonu veya diğer çevresel faktörlerden kaynaklanan canlı hücrelerin indirgeme kapasitesindeki değişiklikler, nihai absorbans okumasını etkileyebilir [205].

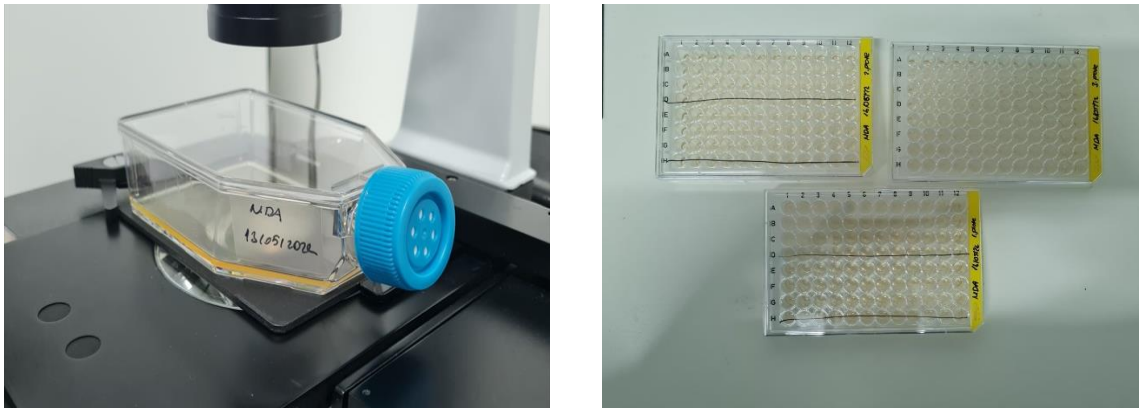
Hücre içerisinde ATP'nin saptanması, yüksek verimli tarama için kullanılan standart hücre canlılığı tahlili haline gelmiştir. ATP seviyesi canlı hücreler tarafından yakından düzenlenir. Hücre ölümü süreci, endojen ATPazlar tarafından sitoplazmik ATP'nin hızlı bir şekilde tükenmesi ile yeni ATP sentezleme yeteneğinin kaybıyla sonuçlanır. Bu özellikler, ATP'yi kültürde canlı hücrelerin geçerli bir belirteci yapmak için birleşir [206-207]. ATP ölçümü, ateş böceği lusiferaz enziminin ışık saçan bir sinyal üretmek için sahip olduğu özelliklerden yararlanılarak gerçekleştirilir [208].

ATP testinin modern versiyonunu plaka bazlı hücre canlılığı testleri için mevcut en hassas ve en hızlı yöntem haline getirmek için reaktif kimyalarını optimize etmek için büyük çaba sarf edilmiştir. Büyük sinyal-arka plan oranları sağlayan son derece düşük arka plan lüminesansı nedeniyle tahlil hassasiyeti elde edilir. Homojen tek reaktif ekleme protokolü, anında hücre lizizi ve parlayan bir ışıldayan sinyalin üretilmesiyle sonuçlandığından, test hızı ve uygunluğu elde edilir. Tetrazolium veya resazurin indirgeme deneylerinden farklı olarak, canlı hücreleri deney reaktifi ile saatlerce birlikte inkübe etme ihtiyacı ortadan kaldırılarak, artefakt olasılığının düşürülmesi sağlanır [204].

İn vitro olarak programlanmış hücre ölümüne (apoptoz) maruz kalan hücreler, sürecin çeşitli geçici belirteçlerini ifade eder ve başlangıçta sağlam bir hücre zarını korur; bununla birlikte, in vitro apoptoza maruz kalan tüm hücreler, sitoplazmik bileşenleri kültür ortamına salmak için en sonunda ikincil nekroz geçirir ve bu nedenle, bir proteaz salma tahlili kullanılarak ölü/nekrotik olarak puanlanır. Bir popülasyonda bulunan apoptotik hücreler, kaspaz-3 aktivitesi ölçülerek saptanabilir. Kaspaz-3 yürütücü proteaz, ışıldayan bir sinyal oluşturmak için bir böcek lusiferaz reaksiyonu kullanılarak tespit edilebilen aminolusiferini serbest

bırakmak için aktif kaspaz tarafından bölünen bir Z-DEVD-aminolusiferin substratı kullanılarak ölçülür. Hücrelerin apoptotik mekanizma yoluyla ölüp ölmediğine ilişkin bilgiler, bazı sitotoksisite çalışmaları için değerlidir. Çok duvarlı plakalarda aynı örnekteki canlı, nekrotik ve apoptotik hücre sayısının ölçümünü çoğaltmaya yönelik bir yöntem, aşağıda verilen protokollerde açıklanmıştır. Aynı örnekten alınan üç işaretleyici proteaz aktivitesinin ölçümünden elde edilen veri analizi, hücre ölüm mekanizmasının ortaya çıkarılmasına yardımcı olacak faydalı bir araç sağlar ve tahlil eserlerinin belirlenmesine yardımcı olmak için dahili kontrol işlevi görebilir [204].

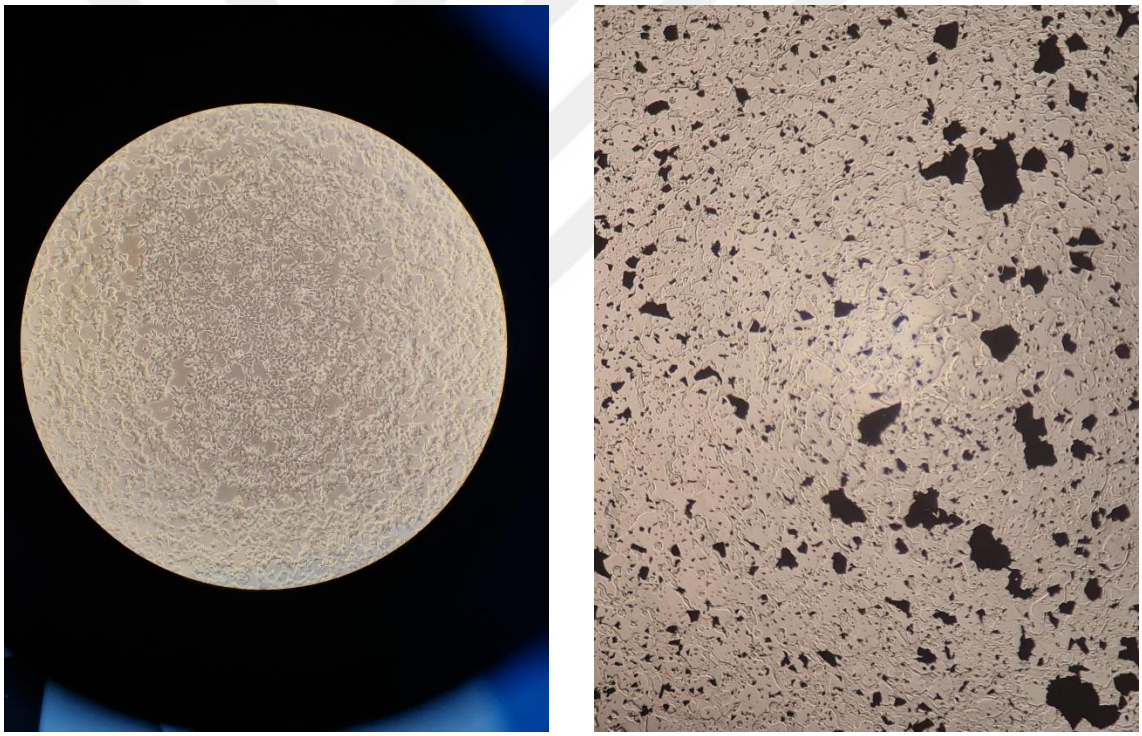
Biyouyumluluk analizlerinin ilk kısmında $Fe_xCo_{3-x}O_4$ kobalt ferrit malzemelerinin L929 fare fibroblast (sağlıklı hücre) ve AGS insan mide kanseri hücrelerinin canlılığı üzerindeki etkileri incelendi. Her iki hücre türü için hücre kültürleri ayrı ayrı hazırlandı. Hücre hatlarının kültürleri %10 Fetal Bovin Serum (FBS) ve %1 antibiyotik solüsyonu içeren DMEM/F12 besi yeri kullanılarak flasklarda yapıldı. Hücreler invert mikroskop altında incelendi ve konfluent olduklarında pasajlama işlemine geçildi. Pasajlama işlemi için %0.25'lik Tripsin/EDTA solüsyonu kullanılarak yüzeyden kalkan hücre süspansiyonu 1000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj edildi. Ardından süpernatant ortamdan uzaklaştırıldı ve peletten alınan hücreler tripan blue boyası ve hemasitometri yardımıyla sayıldı. Uygun miktardaki hücreler flasklara ekildi ve hücre canlılığı testleri için 37^0C'de %5 CO_2 içeren inkübatörde inkübe edildi.



Şekil 3.5: Flaskta hücre kültürü sentezi (solda) ve 96 kuyucuklu mikroplaka (sağda)

$Fe_xCo_{3-x}O_4$ kobalt ferrit malzemelerin hücre canlılığı üzerindeki etkisi ve uygun çalışma konsantrasyonlarının belirlenmesi 10993-5 standardına uygun olarak XTT

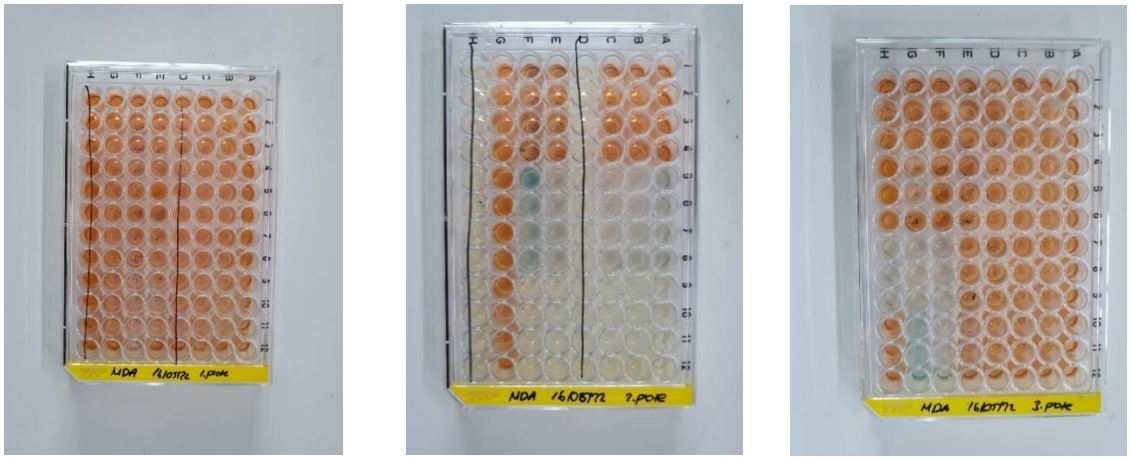
[2,3-Bis(2-metoksi4-nitro-5-sulfofenil)-2H-tetrazolyum] canlılık testleri ile yapıldı. Öncelikle L929 fare fibroblast hücreleri 1x104 hücre/kuyucuk olacak şekilde %10 FBS içeren DMEM/F12 besi yeri içerisinde 96 kuyucuklu mikroplakalara ekildi ve 37°C'de %5 CO_2 içeren inkübatörde 24 saat inkübe edildi. Farklı konsantrasyonlarda $Fe_xCo_{3-x}O_4$ malzemelerin besi yeri kullanılarak hazırlanan solüsyonları hücreler üzerine eklendi ve 24 saat inkübe edildi. Kontrol grubu olarak ise Şekil 3.6'da görüldüğü gibi herhangi bir nano malzeme içermeyen besi yeri kullanıldı. Deneyler en az 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirildi. İnkübasyonun ardından, her kuyucuğa 100 µL XTT solüsyonu eklendi ve 4 saat boyunca inkübe edildi. Kuyucukların absorbans değerleri çoklu mikroplaka okuyucu yardımıyla 450 nm dalgaboyunda ölçüldü. Hücre canlılığı yüzdesi, örneğin absorbans değerinin kontrolün absorbans değerine oranlanmasıyla elde edildi.



Şekil 3.6: Hücre kültürünün (solda) ve örneğin (sağda) mikroskop görüntüsü

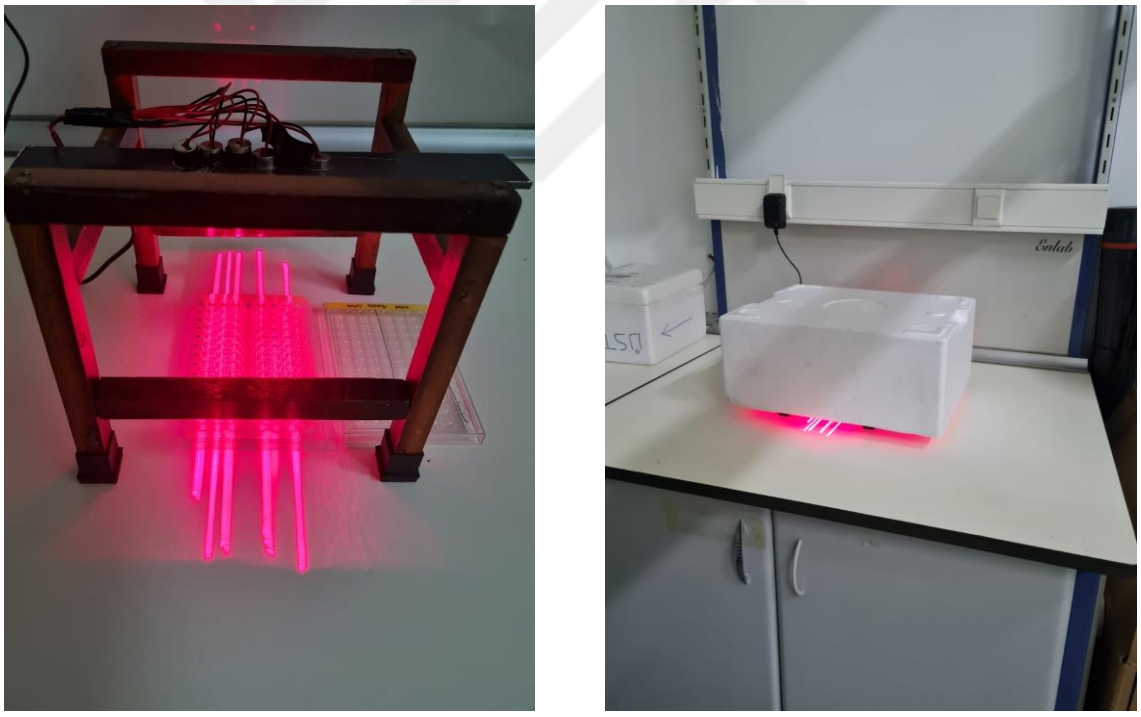
Biyouyumluluk çalışmalarının ikinci kısmında Fe_2CoO_4, malzemenin MDA-MB231 insan meme kanseri hücreleri üzerindeki antikanser aktiveler incelendi. Bunun için Fotodinamik Terapi Yöntemi (PDT) kullanılmıştır. Bu yöntem, Porphyrin türevi çeşitli bağlayıcı maddeler ile malzemeleri ışığa duyarlı hale getirerek hedefleyici ajan olarak kullanılması esasına dayanmaktadır [209]. Fotodinamik terapi, ışık kontrollü seçicilik, ihmal edilebilir ilaç direnci ve düşük yan etkiler gibi gelişmiş

özelliklerinden dolayı yüzeysel tümörleri tedavi etmek için klinik olarak kullanılan bir yöntemdir [210,211]. Bağlayıcı kullanılarak ışığa duyarlı hale getirilmiş malzeme ışık tarafından uyarıldığında, bir elektron temel durumdan birinci uyarılmış duruma geçer. Bu geçiş esnasında meydana gelen ışıma, floresan olarak adlandırılan daha düşük enerjili ve daha uzun dalga boyuna sahip bir fotonun salınmasıyla sonuçlanır [212]. Çalışılan Fe_2CoO_4 ferritlerin ışığa duyarlı hale getirilmesi için, [5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine] (TPP) ve Methylen Blue (MB) olmak üzere iki farklı bağlayıcı malzeme kullanıldı ve her ikisinin anti kanser aktiviteleri üzerindeki etkileri incelendi. Fe_2CoO_4-TPP örneğinin hazırlanması için $2{,}02x10^{-4}$ M TPP, çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiye 20 mg Fe_2CoO_4 nanopartiküller ilave edildi. Bu çözelti 24 saat oda sıcaklığında sürekli manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra süzüldü ve partiküller birkaç kez THF ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu [213]. Fe_2CoO_4-MB örneğinin hazırlanması için ise 5 ml distile suda çözülen 50 mg Fe_2CoO_4 ile hazırlanan çözelti, 20 ml etanolde çözülen 5 mg metilen mavisi (MB) çözeltisine eklendi. Karışıma 0,5 ml tetraetilortosilikat (TEOS) ve 0.1 ml amonyak ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. İşlem esnasında bir miktar metilen mavisi bağlanmış silika kaplı partiküller (MB-SCNPs) ile bir miktar da metilen mavisi bağlı silika nanopartiküller (MB-SNPs) oluştu. Manyetik ayırma yöntemi ile MB-SCNPs, MB-SNPs'den ayrıldı. Manyetik ayırma ile ayrılan partiküller iki kez distile su ile yıkandı ve bu şekilde bağlanamayan artık materyaller ayrıldı. Süzülen partiküller oda sıcaklığında kurutuldu [214]. Hazırlanan örnekler Şekil 3.7'deki hücre kültürlerine eklendi.



Şekil 3.7: Anti kanser aktivitelerin tayini için hazırlanan hücre kültürleri

Anti kanser aktivitenin ölçülmesi için kullanılacak hücreler Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, 1x106 hücre/plaka olacak şekilde %10 FBS'li besi yeri ortamı içerisinde 96 kuyucuklu plakalara ekildi ve 24 saat boyunca 37°C'de %5 CO_2 içerisinde, farklı konsantrasyonlardaki malzemelerle 24 saat boyunca karanlık koşullar altında inkübe edildi. Hücreler 3 kez PBS ile yıkandı ve besi yeri ortamı yenilendi. Hem maddelerin hem de ışığın hücreler üzerindeki anti kanser etkisini incelemek amacıyla hücrelerin bir kısmı ışığa maruz bırakıldı. Bunun için hücreler Şekil 3.8'de kurulan deney düzeneğinde 650 nm dalga boyuna sahip lazer diyot ışık kaynağı kullanılarak 37°C'de 30-60 dakika süre aralığı boyunca karanlık ortamda ışığa maruz bırakıldı. Ardından 24 saat boyunca 37°C'de %5 CO_2 içerisinde inkübe edildi. İnkübasyonun ardından her bir kuyucuğa XTT solüsyonu eklenerek 4 saat inkübe edildi ve absorbans değerlerinin ölçülmesinin ardından yüzde hücre canlılığı hesaplandı. Kontrol grubu olarak ise herhangi bir nano malzeme içermeyen besi yeri kullanıldı. Deneyler en az 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirildi.



Şekil 3.8: Hücreleri lazer ışınına maruz bırakmak için kurulan deney düzeneği

4
BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

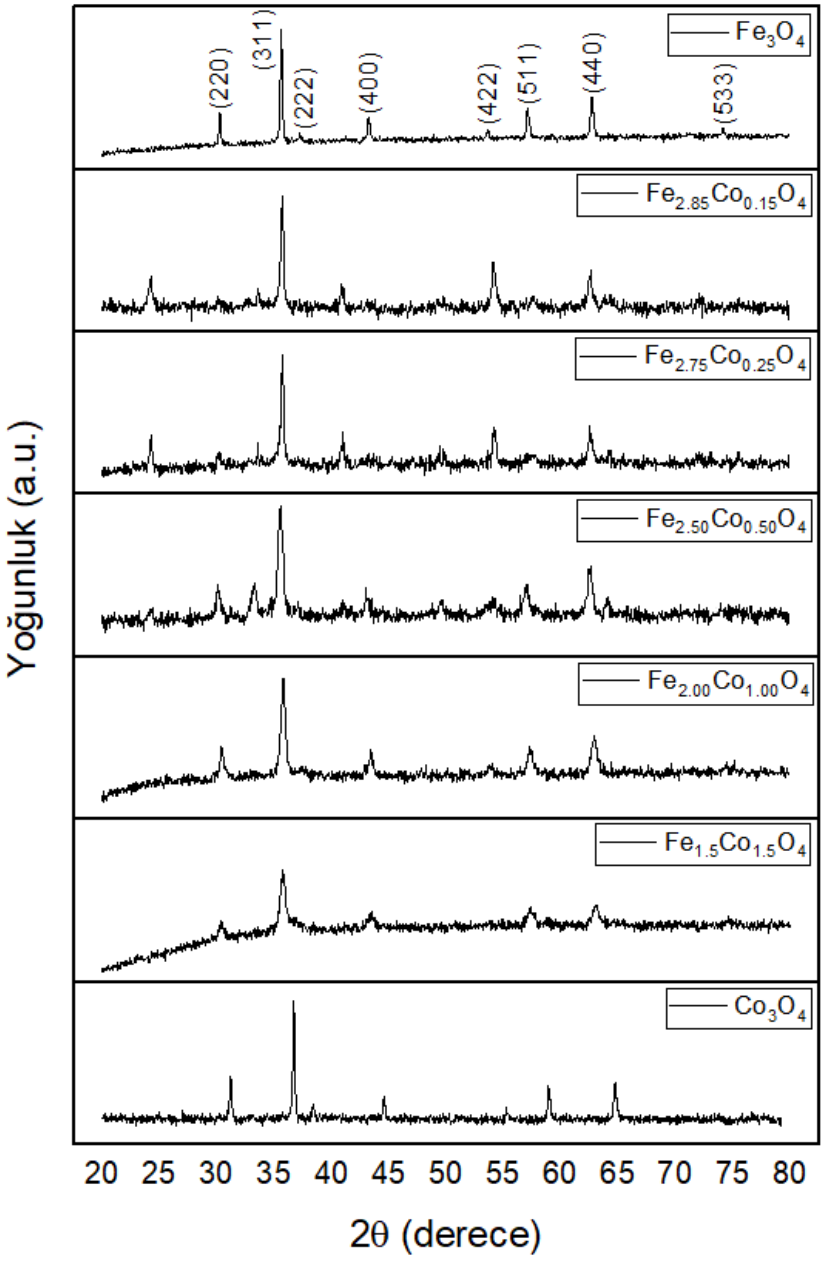
Özellikle kristal yapı içeren malzemelerde XRD analizi yapmak oldukça önemlidir. XRD sonuçlarında ortaya çıkan desen malzemenin karakteristik yapısı ile ilgili oldukça önemli bilgiler verir. Bu desen aynı zamanda ortalama parçacık boyutu ve örgü parametresi gibi kristal yapının tayinini belirten özellikleri de içermektedir.

Tablo 4.1: Sentezlenen örneklerin ortalama parçacık boyutları ve örgü parametreleri

Örnek	2θ (derece)	d_{hkl}(nm)	D (nm)	(hkl)	a (Å)
Fe_3O_4	35,62	0,22	37,98	(311)	7,59
$Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$	35,72	0,39	21,65	(311)	7,57
$Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$	35,68	0,36	23,24	(311)	7,58
$Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$	35,55	0,53	15,63	(311)	7,61
$Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$	35,72	0,52	16,20	(311)	7,57
$Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$	35,78	0,18	14,63	(311)	7,56
Co_3O_4	36,96	0,24	8,71	(311)	7,33

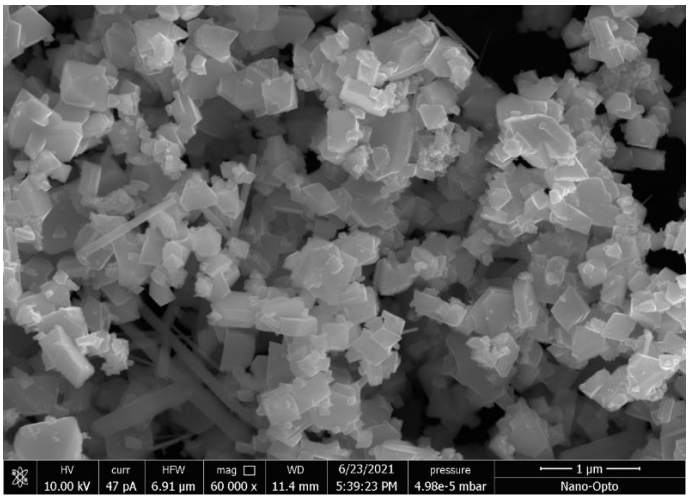
Sentez ve analiz aşamalarından sonra örneklerin XRD desenleri Şekil 4.1'de verildi. Buna göre Fe_3O_4 parçacıkların XRD desenlerindeki kırınım pikleri literatür ile uyumlu olarak tek fazlı kübik spinel yapıyı işaret etmektedir [215]. $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne bağlı olarak kobalt oranı arttıkça yine spinel yapılı kırınım desenleri elde edildi. Fe iyonlarının yerini tamamen kobaltın aldığı Co_3O_4 parçacıklarının kırınım desenleri de literatür ile uyumlu saf kübik spinel yapıyı ortaya koymaktadır [216]. Kobaltın yapıdaki artışına göre (311) pikine karşılık gelen 2θ değeri daha yüksek değerlere doğru kayma göstermektedir. Bu durum Bragg yasasına göre, kobalt iyonlarının demir iyonlarının yerini almasına bağlı olarak iki kristal düzlem arasındaki uzaklığın değişimi ile ilişkilendirilebilir. Bu 2θ değeri ve (3.1), (3.2) ve (3.3) denklemleri kullanılarak hesaplanan düzlemler arası uzaklık, ortalama

parçacık boyutu ve örgü sabiti parametreleri Tablo 4.1'de verildi. (3.2) denklemine göre hesaplanan parçacık boyutları, örneklerin nanometre mertebesinde boyutlara sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca kırınım desenlerinin genişlemesi kobaltın spinel yapıdaki artışını ifade etmektedir. Demir iyonlarına (Fe r=0.645Å) göre daha büyük olan kobalt iyonlarının (Co r=0.74Å) yapıda artmasının örgü sabitinin (a) azalmasına neden olması beklenmektedir [217]. Ancak örgü parametresinin azalıp bir miktar artıp tekrar azalacak şekilde gösterdiği değişim, kobaltın farklı x değerlerine karşılık yapıdaki katyon dağılımının etkisine atfedilebilir.

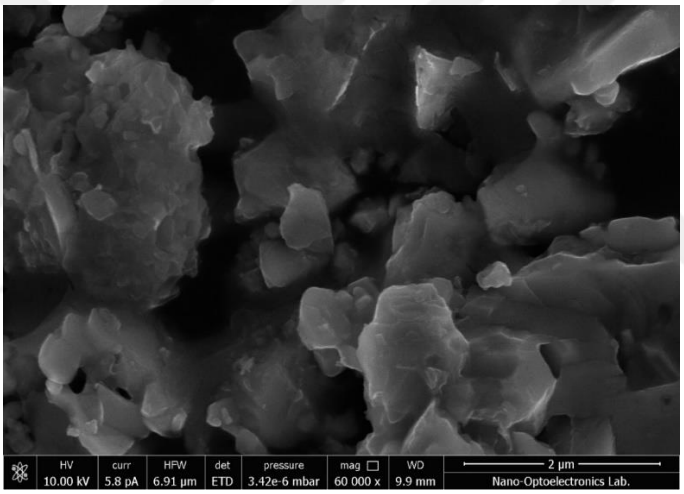


Şekil 4.1: Sentezlenen örneklerin XRD desenleri

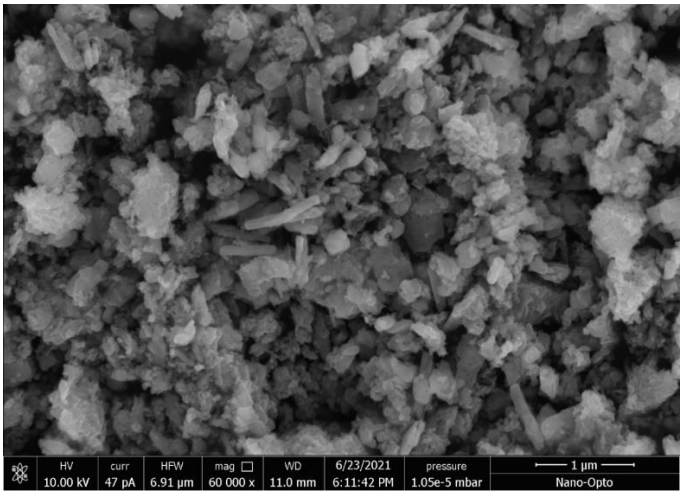
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları



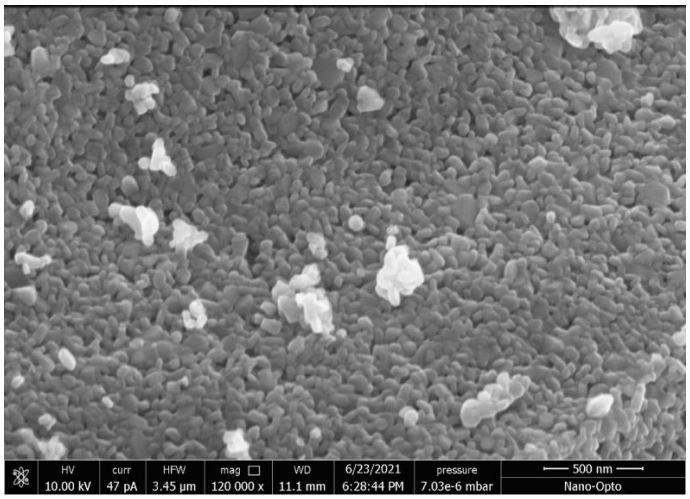
Şekil 4.2: Fe_3O_4 örneğinin SEM görüntüsü



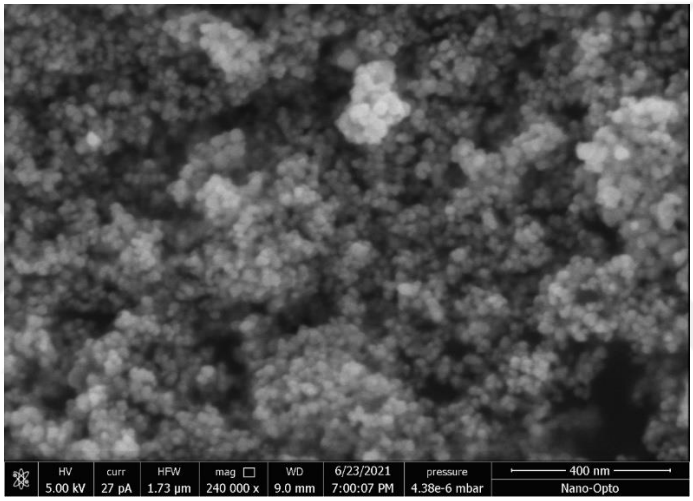
Şekil 4.3: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü



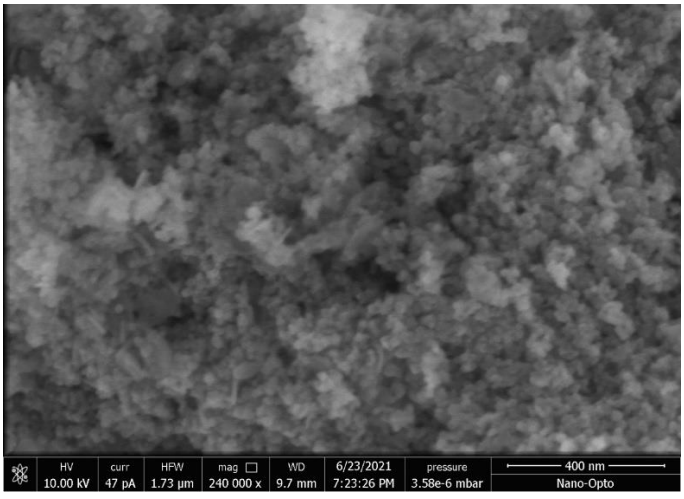
Şekil 4.4: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü



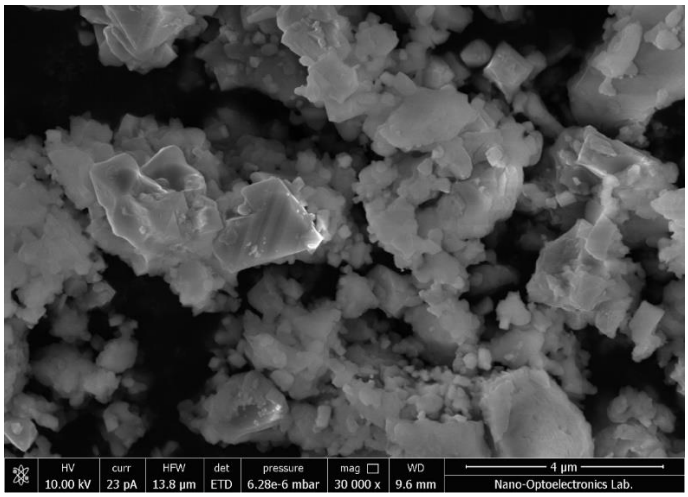
Şekil 4.5: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü



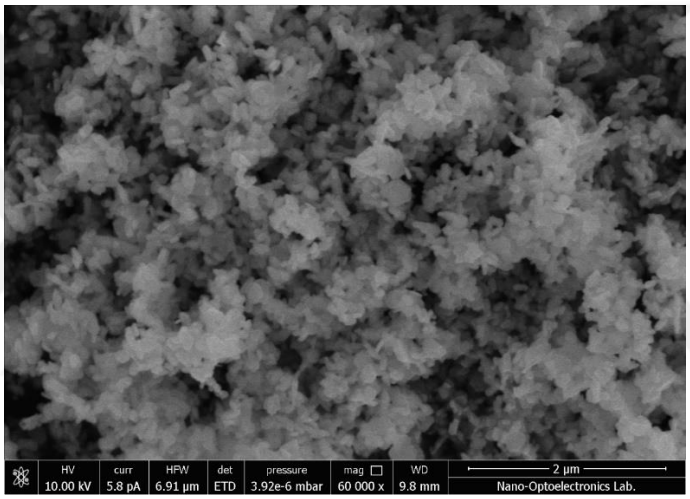
Şekil 4.6: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.7: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü



Şekil 4.8: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin SEM görüntüsü

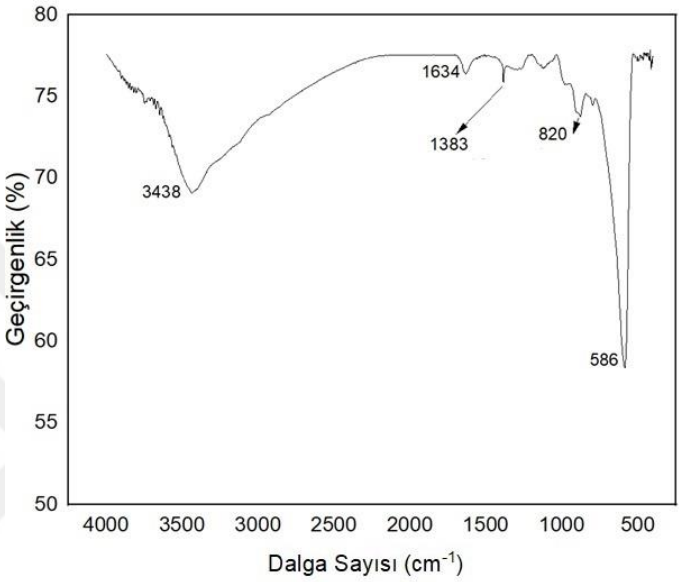


Şekil 4.9: Co_3O_4 örneğinin SEM görüntüsü

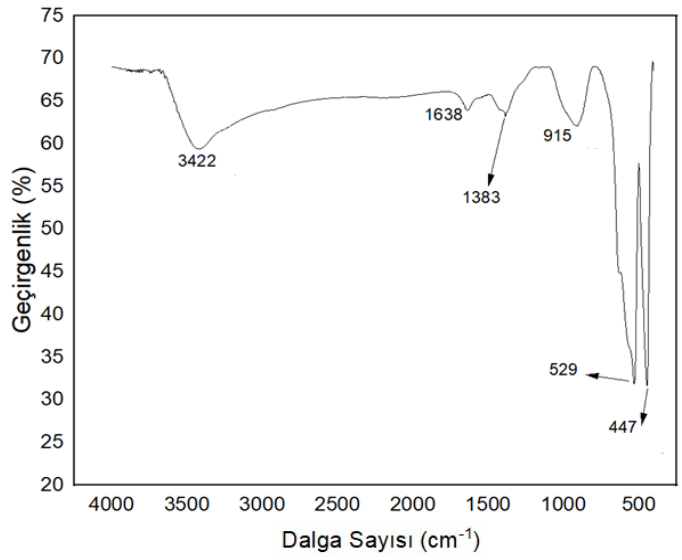
Şekil 4.2'de verilen Fe_3O_4 örneğinin SEM görüntüsünde tanecik yapısı açıkça görülmektedir. Buna göre, yaklaşık homojen dağılımlı ve hafif köşeli şekilli parçacık yapısı dikkat çekmektedir. Şekil 4.3-Şekil 4.9 'da ise artan x değerine karşılık kobalt içeren örneklerin SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerde ise, Fe iyonları yerine kobalt iyonlarının yapıya girmesiyle yaklaşık küresel şekilli homojen tanecik dağılımının oluşmaya başlaması dikkat çekmektedir. Özellikle Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 de x=1 ve x=1.5 kobalt oranlarında küresel şekilli parçacıklar daha belirgin olarak görülmektedir. Ancak parçacıklar arasında rastgele dağılım gösteren boşlukların varlığı ise yapıda yer yer topaklanma olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, XRD desenlerinden hesaplanan parçacık boyutlarındaki azalma SEM görüntülerinde de artan kobalt oranına sahip örnek görüntülerinden de görülmektedir.

4.3 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Raman (FTIR) Analiz Sonuçları

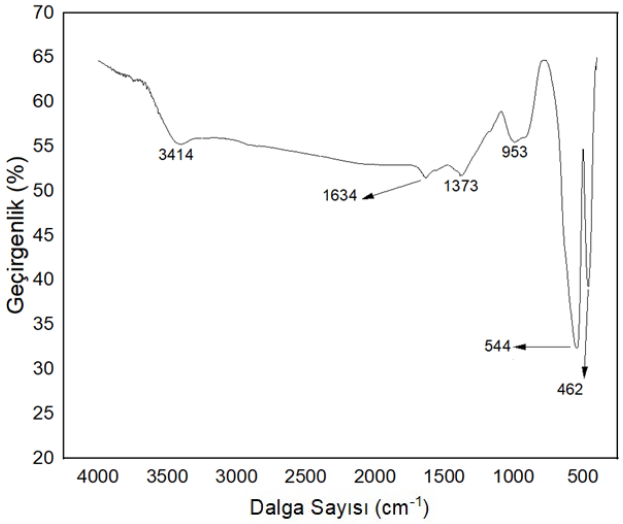
Sentezlenen $Fe_{3-x}Co_xO_4$ örneklerinin kimyasal yapılarının belirlenmesi için FTIR desenleri analiz edilmiştir. Bu yöntem, malzemenin, kızılaltı bölgede ışınıma maruz kalması sonucu atomlararası bağlarınının titreşim frekanslarına karşılık gelen absorbsiyon bandlarının elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Sentezlenen örneklerin KBr-FTIR analiz sonuçları Şekil 4.10-Şekil 4.17 de verilmektedir.



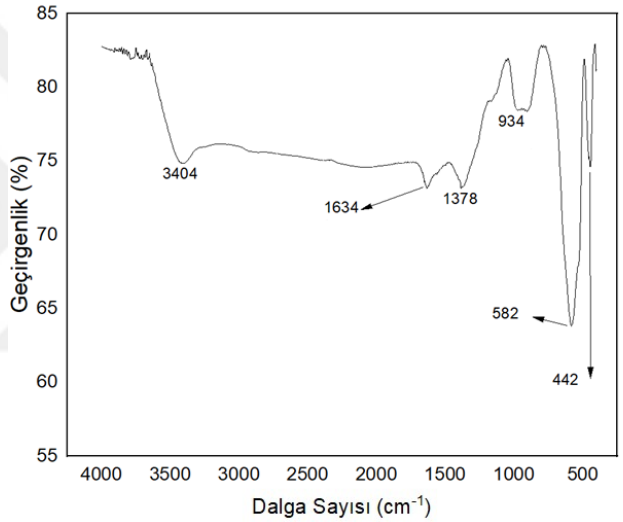
Şekil 4.10: Fe_3O_4 örneğinin FTIR deseni



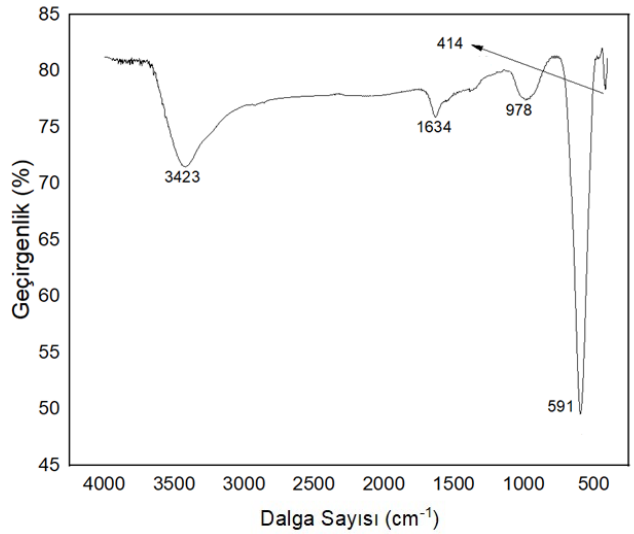
Şekil 4.11: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin FTIR deseni



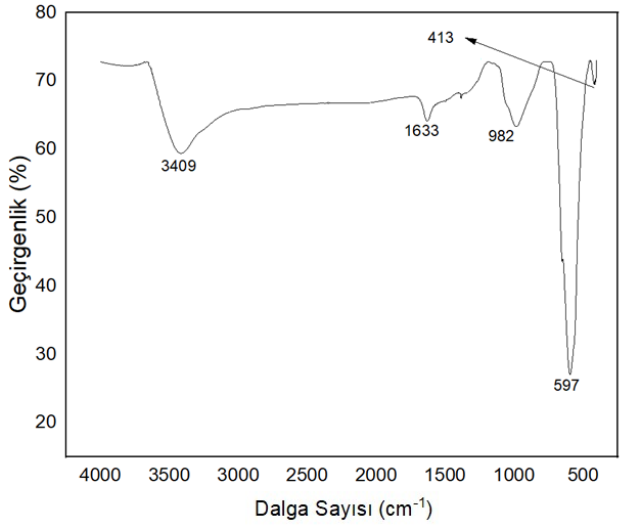
Şekil 4.12: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin FTIR deseni



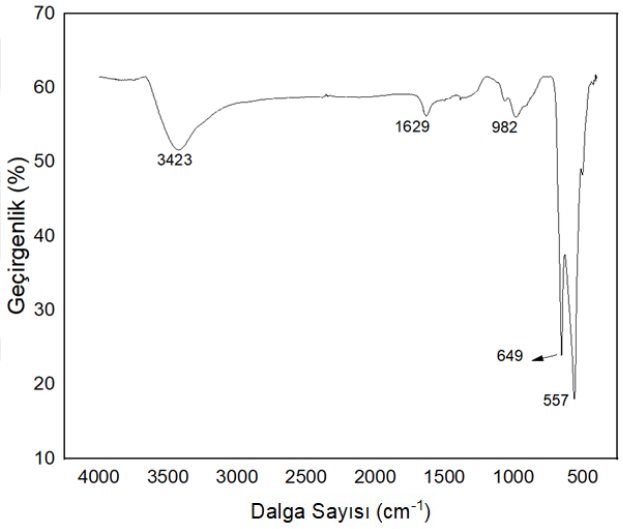
Şekil 4.13: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin FTIR deseni



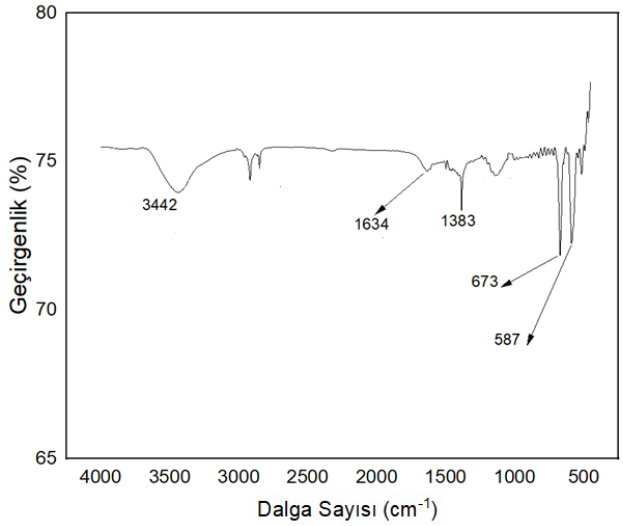
Şekil 4.14: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin FTIR deseni



Şekil 4.15: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin FTIR deseni



Şekil 4.16: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin FTIR deseni



Şekil 4.17: Co_3O_4 örneğinin FTIR deseni

Tablo 4.2: Sentezlenen örneklerin FTIR absorbsiyon bantları

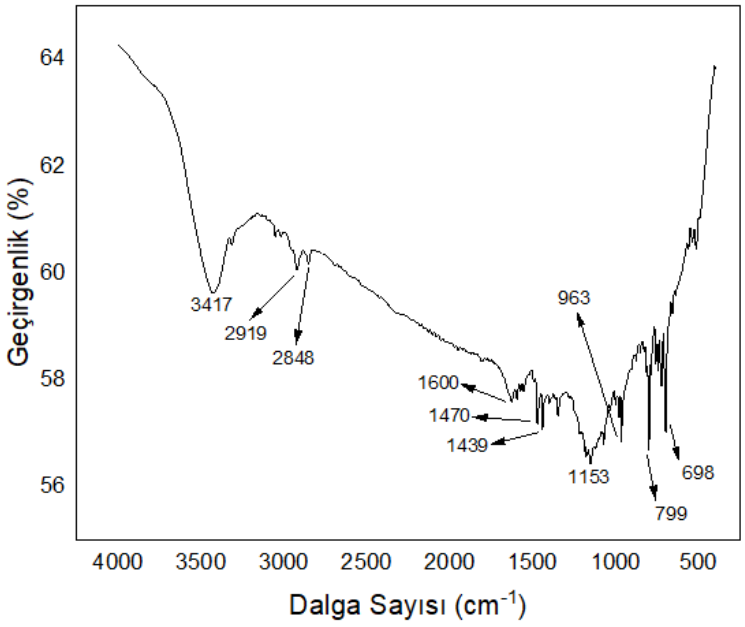
Örnek	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
Fe_3O_4	3438 1634 1383 820 586	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi NO_3 antisimetrik gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf Fe-O gerilme titreşimi
$Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$	3422 1638 1383 915 529 447	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi NO_3 antisimetrik gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
$Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$	3414 1634 1373 953 544 462	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi NO_3 antisimetrik gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
$Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$	3404 1634 1378 934 582 442	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi NO_3 antisimetrik gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
$Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$	3423 1634 978 591 414	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
$Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$	3409 1633 982 597 413	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
$Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$	3423 1629 982 649 557	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi * Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi
Co_3O_4	3442 1634 1383 673 587	O-H gerilme titreşimi O-H gerilme titreşimi NO_3 antisimetrik gerilme titreşimi Tetrahedral taraf metal-O gerilme titreşimi Oktahedral taraf metal-O gerilme titreşimi

Tablo 4.2'de her bir örnek için FTIR desenlerinde görülen dalga sayıları ve bu değerlere karşılık gelen mümkün bantlar listelendi. Örneklerin FTIR desenlerinde işaretlenen 3400 cm^{-1} civarındaki geniş pikler ve ayrıca 1600 cm^{-1} civarındaki dar pikler, malzemede absorblanan su moleküllerine ait O-H hidroksil gruplarına atfedildi [218]. Diğer taraftan 1300 cm^{-1} civarındaki pikler ise artık nitrat moleküllerinden kaynaklanan NO_3 titreşim modlarına atfedildi. Bu durum ile literatürde kobalt ferrit için verilen makalelerde karşılaşılmaktadır [219]. Ayrıca çizelgede (*) ile verilen bandlara ait pikler örneklerin yüzeylerinde absorbe olan bazı organik moleküllere atfedilebilir. Bunun benzeri bandlar yine literatürde verilen ve kobalt ferrit malzeme içeren çalışmalarda görülmektedir [173].

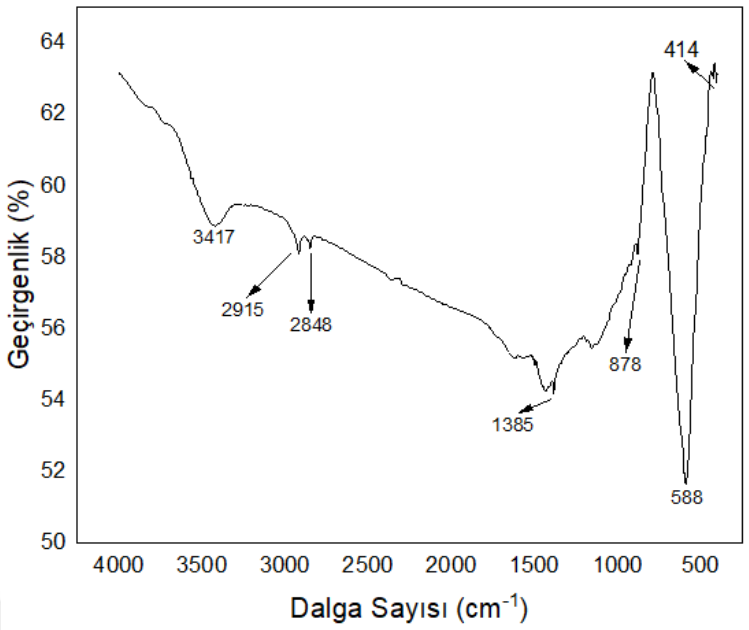
FTIR desenlerindeki yaklaşık 600-550 cm^{-1} ve 450-385 cm^{-1} civarındaki piklerin spinel ferrit yapının tetrahedral ve octahedral tarafındaki karakteristik metal-oksijen iyonları arasındaki bağlarının titreşimlerini temsil ettiği bilinmektedir [217,219-220]. Fe_3O_4 parçacıklar ile yapılan bir çalışmada FTIR analizleri için, 570cm^{-1} deki bandın tetrahedral taraftaki Fe-O gerilme titreşim modunu; 390 cm^{-1} deki bandın ise oktahedraldeki Fe-O gerilme modunu temsil ettiği verildi [221]. Bu çalışma kapsamında sentezlenen Fe_3O_4 malzemenin Şekil 4.10'da verilen FTIR desenleri analiz edildiğinde, 586 cm^{-1} noktasında keskin ve belirgin bir banda ait pik değeri bulundu. Bu değer, literatüre göre Fe-O gerilme titreşim bandını temsil etmektedir. Bu değer literatürde Fe_3O_4 için elde edilen değerin aynısıdır [221]. Diğer taraftan, ölçümlerde 400 cm^{-1} altına inilemediğinden tek bir Fe-O karakteristik titreşim bandı tespit edildi. Buna göre elde edilen spektrum literatürde verilen karakteristik desenler ile uyumludur. Bu da sentezlenen Fe_3O_4 parçacıklarının spinel yapısının ispatı olarak atfedilebilir. Diğer taraftan $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre artan kobalt oranına bağlı olarak sentezlenen örneklerde, 600 cm^{-1} ve altındaki karakteristik pikler ele alındığında sırasıyla yüksek bandda tetrahedral taraftaki Co ve Fe iyonları ile oksijen arasındaki bağların; düşük bandda ise octahedral taraftaki Co ve Fe iyonları ile oksijen arasındaki bağların gerilme titreşim modlarına karşılık gelen bandlar görüldü. Bu bandlar yerdeğiştirme sentezlene kobalt içeren örneklerin beklenen spinel ferrit yapıda olduğunu göstermektedir. Artan kobalt değerine karşılık bandların konumlarının değişimi kıyaslandığında Co iyonunun yarıçapı Fe den büyük olduğundan Co-O bağ uzunluğunun azalması ve buna bağlı olarak dalga sayılarının artması beklenmektedir [217,219] Bu durum sentezlenen

örnekler için Tablo 4.2'ye bakıldığında, kobaltın yapıya girmesiyle Co^{+2} iyonu için octahedral taraftaki dalga sayısı artışı ile doğrulanmaktadır. Ancak kobalt ferritin ters spinel yapısına bağlı olarak katyon dağılımı değiştiğinden özellikle x=1 den sonra her iki bandında da dalga sayılarında artma belirlendi. Bu da artan kobaltın her iki tarafta yapıya girdiğini doğrulamaktadır. Bu bağlamda en yüksek karakteristik band Co_3O_4 için 673 ve 587 cm^{-1} noktalarında elde edildi. Bu değerler literatürde verien Co_3O_4 spinel yapı için verilen sırasıyla 665 ve 576 cm^{-1} değerleriyle uyumludur [216].

PDT metodu ile kanser hücresi aktiviteleri deneylerinde kullanılan Fe_2CoO_4 örneklerde TPP fotoduyarlı maddenin bağlandığının tespiti için de FTIR analizi kullanıldı. Buna göre saf TPP fotoduyarlı maddenin ve TPP bağlı Fe_2CoO_4 örneklerin FTIR desenleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verildi. Şekil 4.18'de verilen TPP deseninde 3417 ve 1153 cm^{-1} noktalarında bulunan absorbsiyon bandları sırasıyla, porphyrine ait pyrrole N-H ve C-N bağlarına ait gerilme titreşimlerini ifade ederken; 1470-1439 cm^{-1} aralığındaki pikler porphyrine ait phenyl C=C bağlarına atfedildi [222]. Diğer taraftan, 1600 cm^{-1} ve 963 cm^{-1} deki pikler C-O bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir [223].



Şekil 4.18: Saf TPP örneğinin FTIR deseni



Şekil 4.19: TPP bağlı Fe_2CoO_4 örneğinin FTIR deseni

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 desenleri Şekil 4.14 ile beraber kıyaslandığında hem karakteristik tetrahedral ve octahedral taraflara ait pikler hem de karakteristik TPP piklerinin olduğu görüldü. Bu desen kobalt ferrit parçacıklarının TPP ile başarıyla bağlandığının kanıtı olarak kabul edilmektedir.

4.4 Titreşimli Örnek Mantyetormetresi (VSM) Analiz Sonuçları

Malzemelerin manyetik özellikleri, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (M-T) ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma (M-H) olmak üzere iki aşamada yapıldı. Birinci aşamada, ıcaklığa bağlı manyetizasyon değerleri M(T), ölçüm yapılacak ortam 50 Oe manyetik alan etkisi altında ve oda sıcaklığında (300 K) sıfır alan soğutmalı (ZFC) ve alan soğutmalı (FC) olmak üzere iki modda ölçüm yapılarak alındı. İkinci aşamada ise malzemelerin manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri 5 K, 20 K ve 300 K sıcaklıklarda yapıldı.

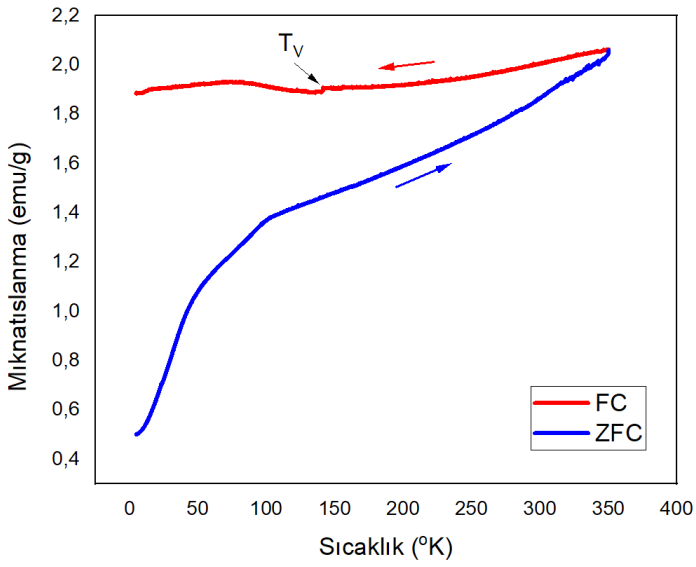
Sentezlenen tüm örneklerin VSM sonuçlarından elde edilen ZFC ve FC ölçüm sonuçlarının arasında yüksek sıcaklıklarda (350 K dolaylarında) bir yarılma gözlemlendi. Bu durum yüksek sıcaklarda bir "frustration" meydana geldiğini belirtmektedir. Frustration, sistemin sıkıntılı durumu olarak tanımlanabilir. Böylesi bir sistemde T_B engelleme sıcaklığı (Blocking Temperature) ortaya çıkmaktadır [224]. 50 Oe büyüklükteki manyetik alan altında yapılan ZFC-FC ölçümleri,

anizotropi enerjisinin 300 K'e kadar termal enerjiden daha büyük olduğunu doğrular ancak sentezlenen örnek için engelleme sıcaklığını göstermez. Bu sıcaklık T_B olarak tanımlanır ve Stoner–Wohlfarth teorisine göre manyetik momentin termal enerjiyle olan ilişkisine bağlıdır. T_B, enerji bariyeri E_B ile orantılıdır ve (4.1) ile ifade edilir [225].

$$T_B = \frac{E_B}{\ln\left(\frac{\tau_N}{\tau_0}\right) k_B} \tag{4.1}$$

Burada k_B Boltzmann sabitidir. Etkin manyetik anizotropi (K_{eff}) ise, $E_B=K_{eff}V$ ifadesi ile tanımlanır. Burada V parçacığın hacmidir ve bu hacim değeri malzemenin şekli, yüzeyi ve manyeto-kristal anizotropisi (K_c) tarafından belirlenir. (4.1)'deki τ_N Neel gevşeme süresi, τ_0 ise 1 nanosaniye ile 1 pikosaniye arasında değişiklik gösteren deneme süresidir.

50 Oe manyetik alan altında yapılan ZFC-FC ölçümlerinde engelleme sıcaklığı gözlenmemiştir. Bunun nedeni, sentezlenen örnek için anizotropi enerjisinin, 300K'e kadar termal enerjiden daha büyük olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, ZFC eğrisinin M=0'dan başlamadığı gözlenmiştir. Çünkü sistemin durumu, örneğin başlangıçta 5 K'e soğutulduğu oda sıcaklığında ideal bir rastgele manyetik durumda olmamasından kaynaklanmaktadır.

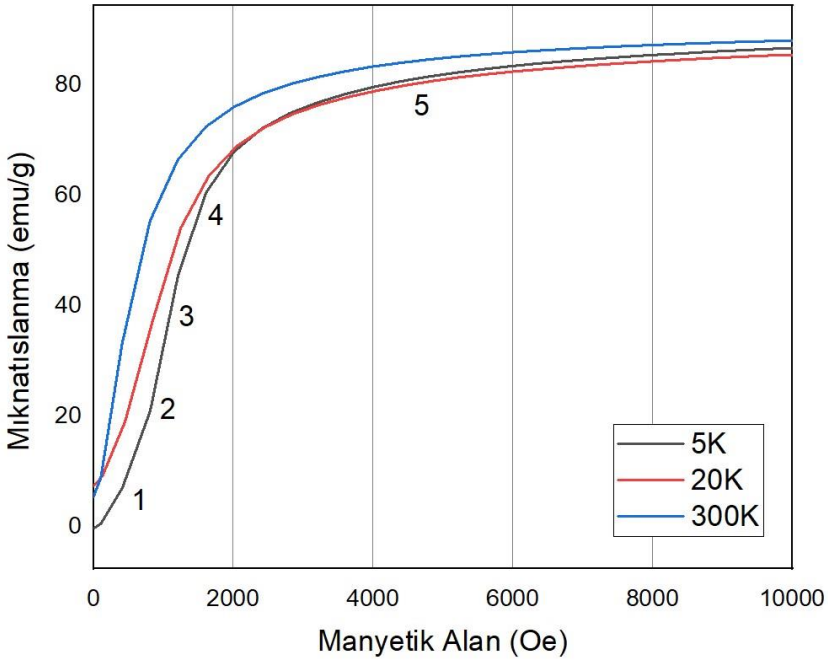


Şekil 4.20: Fe_3O_4 örneğinin 0-350 K sıcaklık aralığındaki ZFC – FC eğrileri

Şekil 4.20'de Fe_3O_4 örneğinin FC eğrisi üzerinde T_v ile gösterilen ve değeri 138 K olarak ölçülen noktadan itibaren eğrinin kırınıma uğradığı yani matematiksel olarak

süreksiz bir hale geldiği gözlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalar ile de uyumlu olan bu kırınım, metal-yalıtkan geçişi olarak bilinen Verwey geçişi olarak tanımlanır. Bu geçişin temeli yük dağılımı esasına dayanır [226].

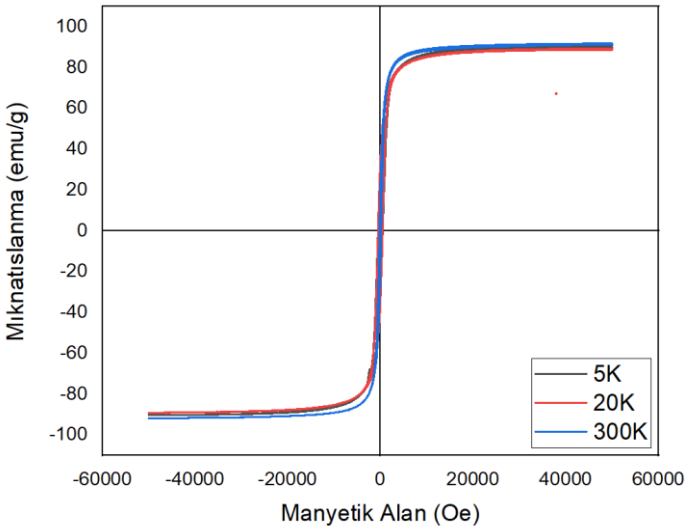
Verwey sıcaklığının altında, Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları örgü üzerinde periyodik ve düzenli bir düzenleme gösterdiğinden, Fe_3O_4'ün yalıtkan bir durumda olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, kübik simetrinin direnci ve distorsiyonu (özgün halinin bozunumu) artar. Bununla birlikte, T_v'nin üzerinde oktahedral taraflar üzerinde istatistiksel olarak dağılırlar ve kısa menzil düzeninin olası korunmasıyla birlikte metalik durum sergilerler. FC eğrisi, örneğin termal denge durumlarını temsil etmektedir.



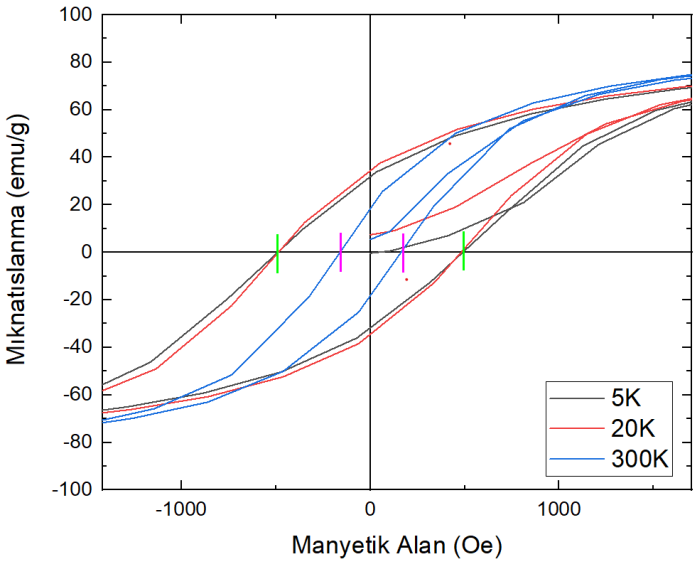
Şekil 4.21: Fe_3O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki M-H eğrileri

Şekil 4.21'de Fe_3O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki ilk manyetizasyon eğrisi beş karakteristik aşamaya ayrılmaktadır. Bölge 1, zayıf manyetik alan altında ilk veya tersinir bölge olup, manyetizasyon değerleri 5 K için $M_s = 90.67$ emu/g bulunmuştur. Bulunan değerin literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür [99-101]. Mıknatıslanma değerinin ise 3. Bölgede keskin bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu bölgede görülen sıçramalar, Barkhausen sıçramaları olarak adlandırılır ve şiddetli mıknatıslanma sürecini gösterir. Alan duvarı, tersinmez

mıknatıslanmanın bir özelliği olan Barkhausen sıçramaları ve tersinmez mıknatıslanma, histerezis eğrisinin oluşumuna yol açan çoklu sıçramalar atomik yer değiştirmeleri açıklar. 3. Bölge geçilirken mıknatıslanma eğrisi yavaşça yükselir ve 4. Bölgenin sonlarında doyuma ulaşır. Bölge 4 ve Bölge 5 arasında örneğin en yüksek ve en düşük doyum değerleri 5 K'de $M_s = 67.10\ emu/g$ ve 300 K'de $M_s = 75.85\ emu/g$ olacak şekilde hesaplanmıştır.



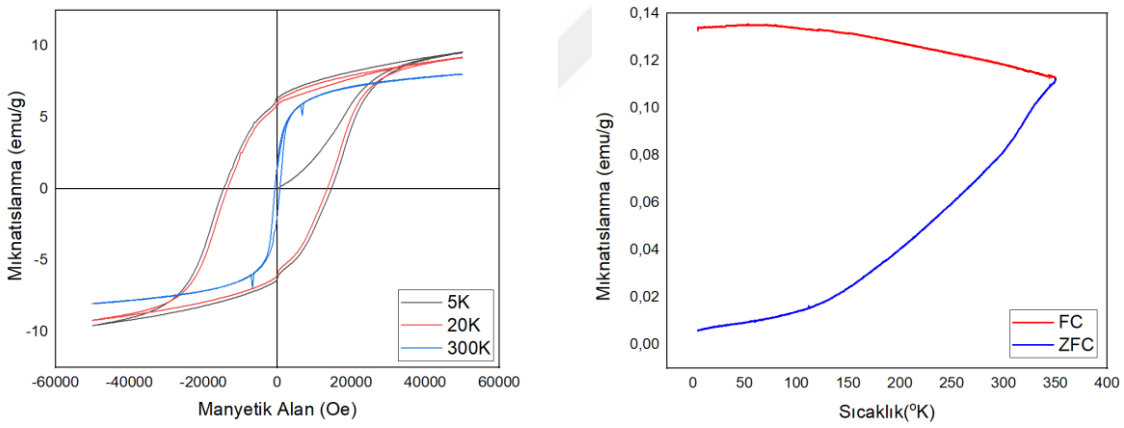
Şekil 4.22: Fe_3O_4 örneğinin 5 K,20 K ve 300 K için histerezis eğrileri



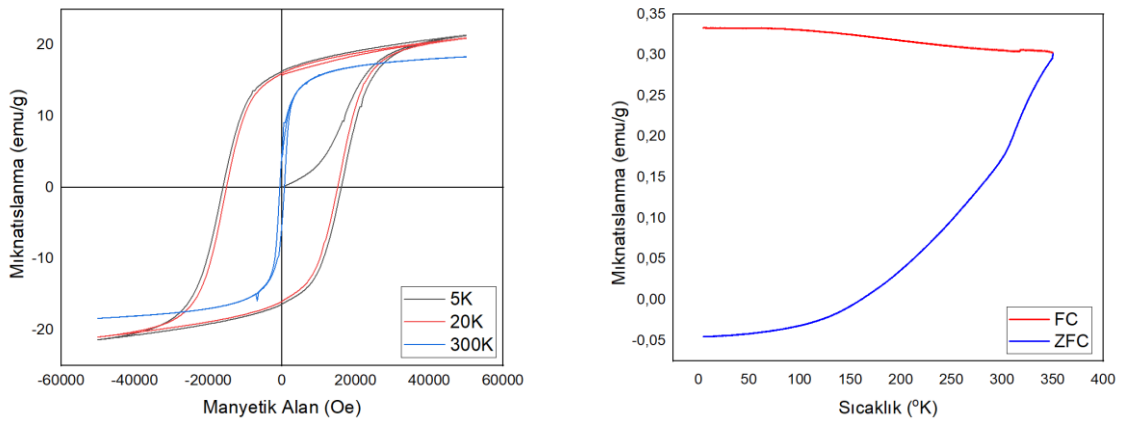
Şekil 4.23: Fe_3O_4 örneğinin 5 K,20 K (yeşil) ve 300 K (mor) H_c değerleri

$$\delta I_H = \sum(I_S \cos\theta_i \delta v_i - I_S v_i \sin\theta_i \delta\theta_i + v_i \cos\theta_i \delta I_S) \quad (4.2)$$

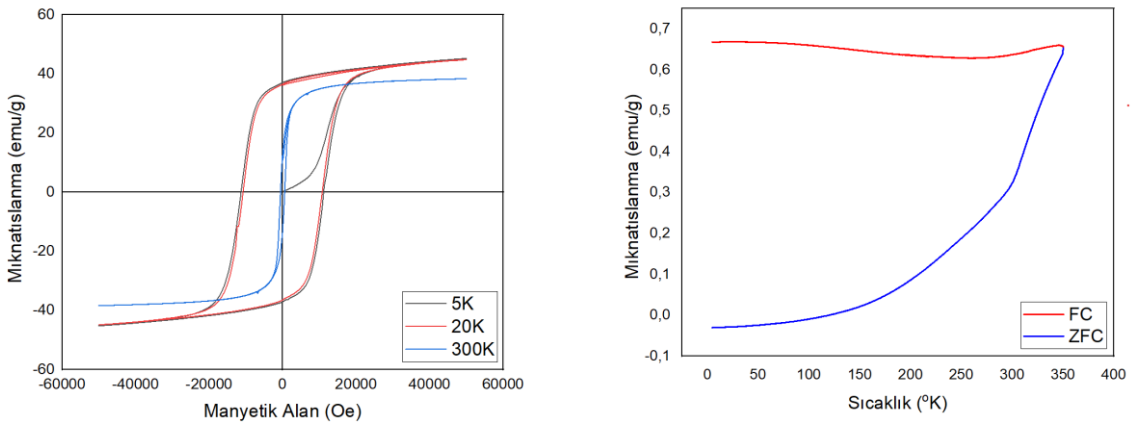
δI_H H yönü boyunca görünür, burada v_i, manyetik alanın hacmidir, θ_i, i alanının manyetik vektör I_S ile arasındaki açıdır. Bir manyetik alan (H) uygulandığında, malzeme manyetize olmaya başlar ve manyetik alan yönü boyunca sıfır olmayan bir mıknatıslanma görülür. Manyetik alanla birlikte domain büyümeye başlar ve bu işlem, alan duvarı yer değiştirme işlemi olarak adlandırılır. İkinci terim, manyetizasyon vektörü I_S'nin yönünün, manyetik alan döndürme işlemi olarak adlandırılan toplam manyetizasyona katkısını temsil eder. Üçüncü terim, paramanyetik süreç olarak adlandırılan birim hacimdeki pozitif dönüşlü manyetik momentlerin sayısındaki bir artışı temsil eder. Genel olarak, domain duvarı yer değiştirmesi, zayıf manyetik alanda (1, 2 ve 3 bölgeleri) önemli bir rol oynar. Tersine manyetik alan dönüşü ise güçlü manyetik alanda etkindir. Yani dönme için gereken enerji daha yüksektir. Her iki manyetizasyon türü de tersinir veya tersinmez olabilir ve tersinmez süreç tüm histerezise neden olur. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te Fe_3O_4 örneğinin farklı sıcaklıklardaki histerezis eğrileri verilmiştir.



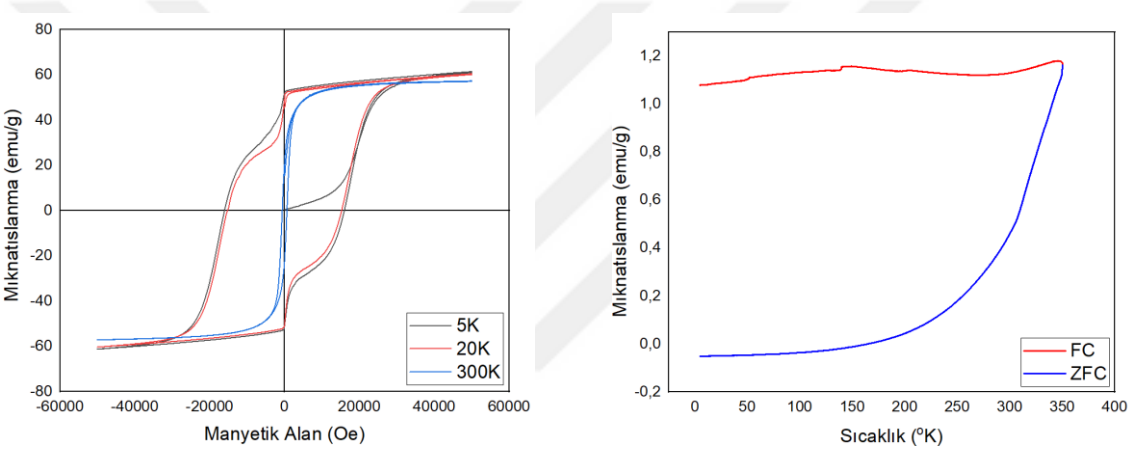
Şekil 4.24: $Co_{0.15}Fe_{2.85}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri



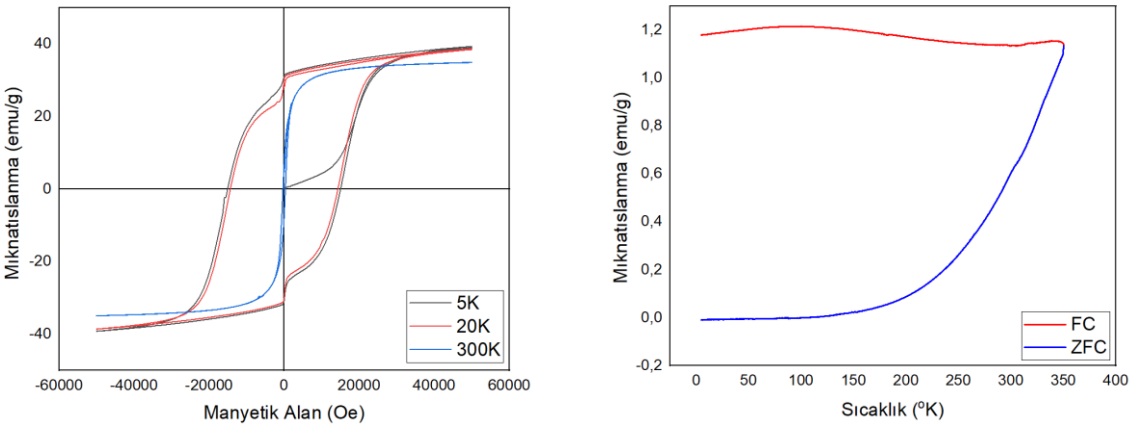
Şekil 4.25: $Co_{0.25}Fe_{2.75}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri



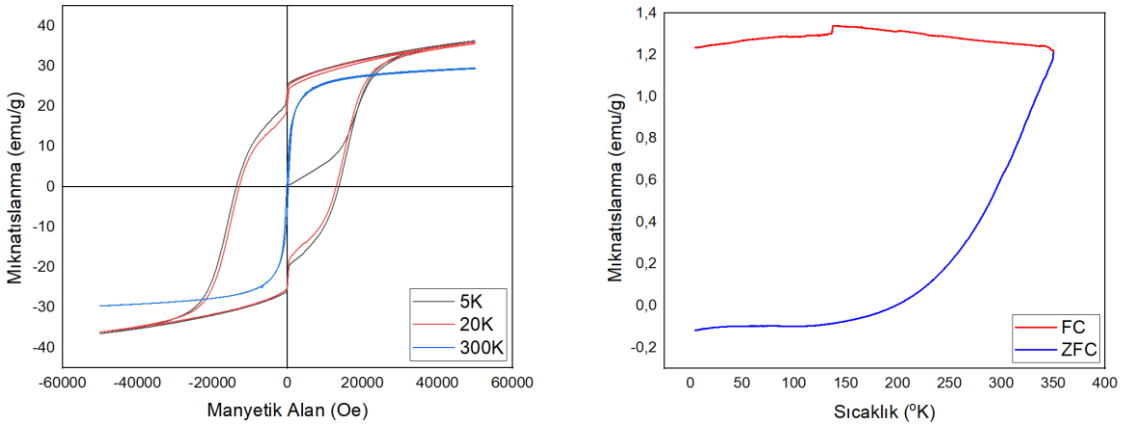
Şekil 4.26: $Co_{0.50}Fe_{2.50}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri



Şekil 4.27: $Co_{1.00}Fe_{2.00}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri



Şekil 4.28: $Co_{1.50}Fe_{1.50}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri



Şekil 4.29: $Co_{2.00}Fe_{1.00}O_4$ örneğinin M-H ve M-T grafikleri

Şekil 4.24 – Şekil 4.29 aralığındaki grafikler incelendiğinde $0 < x < 3.00$ değerleri için tersine çevrilebilir histerezis döngüleri elde edildiği görülmüştür. Eğrilerden elde edilen Artık manyetizma (M_r) değerleri, zorlayıcı alan (H_c) ve doyum mıknatıslanması değerleri (M_S) Tablo 4.3'te 5 K, Tablo 4.4'te 20 K ve Tablo 4.5'te 300 K olacak şekilde verilmiştir.

Tablo 4.3: Sentezlenen örneklerin 5 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri

Örnek	5 K		
	B_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	35,42	0.05×10^4	90,67
$Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$	6,35	1.46×10^4	9,58
$Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$	16,33	1.61×10^4	21,34
$Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$	37,05	1.13×10^4	45,13
$Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$	51,84	1.60×10^4	61,39
$Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$	31,07	1.50×10^4	39,36
$Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$	24,63	1.37×10^4	36,32

Tablo 4.4: Sentezlenen örneklerin 20 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri

Örnek	20 K		
	B_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	33,18	0.05×10^4	89,33
$Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$	6,04	13.50×10^4	9,22
$Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$	16,03	1.51×10^4	20,98
$Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$	36,54	1.08×10^4	44,85
$Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$	49,52	1.52×10^4	60,39
$Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$	30,03	1.44×10^4	38,68
$Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$	23,32	1.29×10^4	35,93

Tablo 4.5: Sentezlenen örneklerin 300 K sıcaklıkta ölçülen B_r, H_c ve M_s değerleri

Örnek	300 K		
	B_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)
Fe_3O_4	20,44	0.01×10^4	91,82
$Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$	1,805	0.07×10^4	8,03
$Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$	4,42	0.06×10^4	18,35
$Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$	12,96	0.06×10^4	38,35
$Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$	22,26	0.06×10^4	57,24
$Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$	7,28	0.03×10^4	34,94
$Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$	2,95	0.02×10^4	29,37

Bileşimde Fe^{+2} katyon oranının azaltılıp yerine Co^{+3} oranının arttırılması M_r değerinin, buna bağlı olarak da H_c değerinin arttığını göstermektedir. Aynı zamanda Co^{+3} oranının artmasının M_s değerlerinde azalmaya yol açtığı da gözlemlenmiştir. Manyetik etkileşim, tetrahedral (A) ve oktahedral (B) bölgeleri arasındaki süper değişim etkileşimi (superexchange interaction) ile açıklanabildiğinden, toplam net

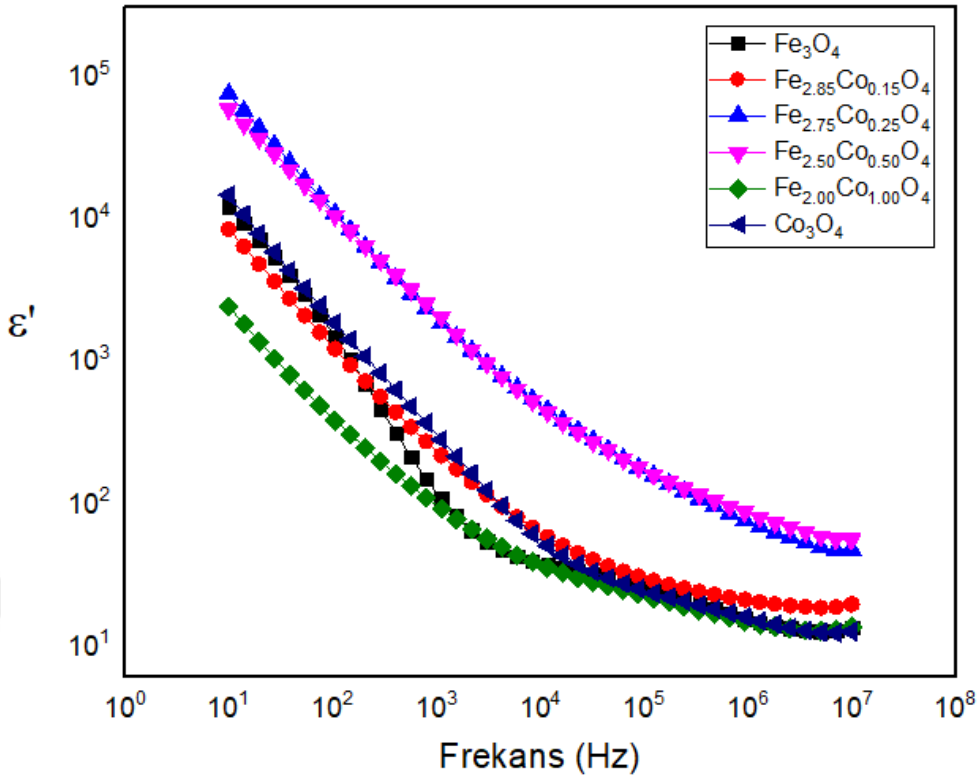
manyetik moment her iki tarafın manyetik momentleri arasındaki farka eşdeğer olacaktır. $M=M_B-M_A$ olarak hesaplandığında manyetik momenti 4μB olan Fe^{+2} 'nin yerine manyetik momenti 3μB olan Co^{+2} ile yer değiştirmesi, tüm örnekler için gözlemlenebileceği gibi, Co^{+2} miktarının artmasıyla iç mıknatıslanmada bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, mıknatıslanma eğrileri incelendiğinde, mıknatıslanma değerindeki düşüş olarak ortaya çıkmıştır.

Kobalt, hekzagonal ve Ferromanyetik sistemler içerisinde spin-yörünge etkileşmesi yüksek bir element olması nedeni ile kobalt konsantrasyonundaki artış H_C değerinde belirgin bir artışa neden olmaktadır. Şekil 4.28'de görüldüğü üzere, Co konsantarsyonu x=1.5 olan örneğin M-H eğrisinde 5 K de çok düşük seviyede bir manyetik alan altındayken mıknatıslanmasında adım değişimi gözlenmektedir. Parçaçıkların birbiri içine yeterince iyi yayılamaması parçaçık-parçaçık etkileşmesine neden olur.

4.5 Empedans Spektroskopisi Analiz Sonuçları

4.5.1 Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi

Dielektrik sabiti, elektriksel kutuplanma ile malzeme içindeki elektrik alanının azalması hakkında bilgi veren bir parametredir. Radyo frekansı bölgesindeki kutuplanmalar temelde uzay yükü polarizasyonu ve yönelme polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Frekansa bağlı dielektrik sabiti, ε' reel ve ε'' sanal kısımlarından oluşan kompleks bir fonksiyondur. Burada dielektrik fonksiyonunun reel kısmı malzemenin kutuplanması ve enerji depolama kabiliyeti hakkında bilgi verirken, fonksiyonun sanal kısmı ise malzemede görülen enerji kaybı hakkında bilgi vermektedir.

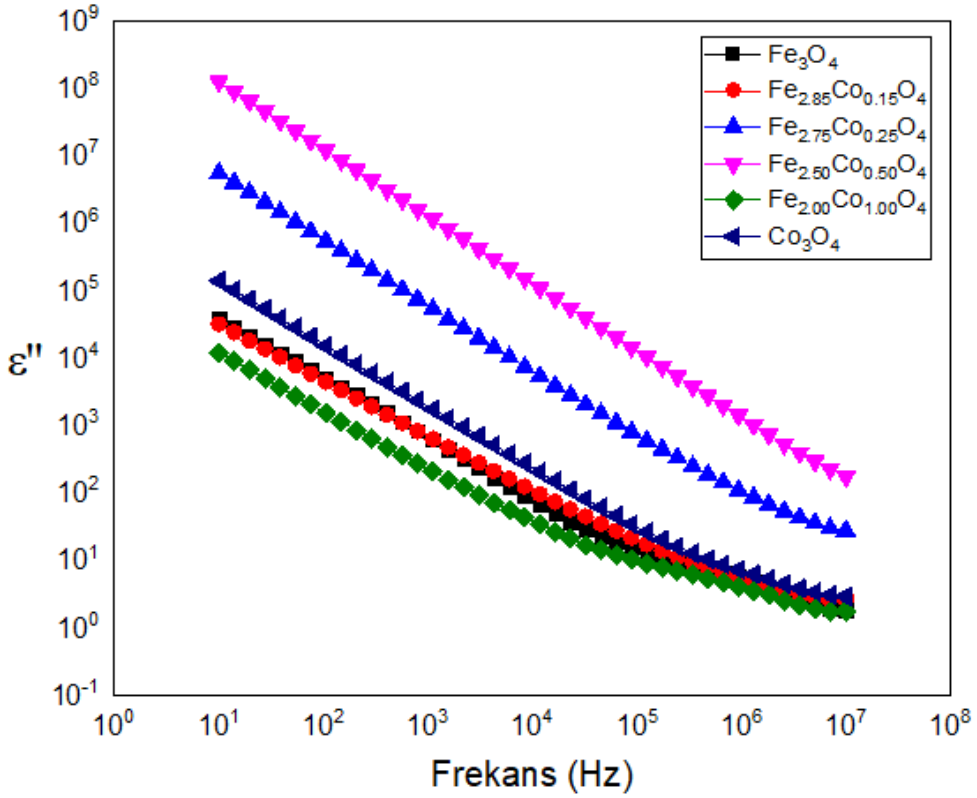


Şekil 4.30: Sentezlenen örneklerin ε' – frekans eğrileri

Şekil 4.30'da $Fe_{3-x}Co_xO_4$ örneklerinin dielektrik sabitinin reel kısmının (ε') frekansa bağlı değişimi görülmektedir. Grafiklerde ε' değerlerinin düşük frekansta yüksek değer gösterirken, artan frekansla hızla azaldığı görüldü. Yüksek frekanslarda ise, frekansa bağlı değişim azaldı ve yaklaşık olarak frekanstan bağımsız bir hale geldiği görüldü. Frekansa bağlı bu değişim, ferritlerin bilinen homojen olmayan yapılarına bağlı olarak [227], Koop teorisi ile uyumlu olan ve Maxwell- Wagner ara polarizasyonu ile açıklanabilen normal bir dielektrik malzeme davranışıdır. Buna göre ferritler, zayıf iletkenliğe sahip tanecik sınırlarıyla ayrılmış yüksek iletken taneciklerden meydana gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde zayıf iletken tanecik sınırları baskın rol oynarken yüksek frekans bölgesinde ise iletken taneciklerin etkin rolü artmaktadır. Düşük frekansta yük taşıyıcıları yüksek dirençli tanecik sınırlarında birikerek ara yüzey kutuplanmasına ve bu nedenle yüksek ε' değerine neden olur. Şekil 4.30'da verilen Fe_3O_4 için kutuplanma octahedral bölgedeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki elektron sıçramalarından kaynaklanmaktadır. Frekans arttıkça elektron değişimi, değişen alanı takip edemez ve bunun sonucu olarak tanecik sınırlarında yük birikimi azaldığından belirli bir

frekanstan itibaren polarizasyon azalır. Kobalt içeren $Fe_{3-x}Co_xO_4$ parçacıkların dielektrik sabitinin reel kısmının (ε') frekansa bağlı değişimi de benzer bir ifadeyle açıklanabilir. Buna göre, yüksek frekans bölgesinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki elektron sıçramaları ve Co^{+2} ve Co^{+3} iyonları arasındaki boşluk sıçramaları frekans değişimini takip edemez ve tanecik sınırlarındaki kutuplanma azalarak, tüm örneklerde ε' değerinin azalmasına ve aynı değere ulaştıktan sonra yüksek frekanslarda ise frekanstan bağımsız hale gelmesine neden olur.

Diğer taraftan artan x değerine bağlı olarak ε' değişimi, kobalt artışının yapıdaki etkisinin değişime bağlıdır. Tetrahedral ve octahedral kısımlar arasındaki katyon geçişleri inverse spinel yapılı kobalt ferritlerin dielektrik sabitinin değişiminde etkin rol oynar. Kobalt hem tetrahedral hem de octahedral taraflarda bulunabilir. x=0.15 kobalt değerinde ε' değeri bir miktar artmaktadır, x=0.25 için ise belirgin bir artış dikkat çekmektedir. x=0.5 için ise yaklaşık yine küçük bir artış olduğu görülmektedir. Ferritlerde ara yüzey kutuplanması, uzay yük polarizasyonuna ve lokalize seviyeler arasındaki yük sıçramalarının değiş tokuşuna bağlıdır. Bu durumdan sorumlu olan octahedral taraftaki Fe^{+3} iyonlarıdır ve octahedral taraftaki bu iyon sayıları Co^{+2}'nin yapıya girmesiyle değişerek, ε' değerinin de değişimine neden olur. Buna göre x=0.5 oranına kadar Co^{+2} tetrahedral tarafa geçerek, octahedral taraftaki Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki elektron sıçramasında artışına neden olur ve bu durumda ε' artar. x=1 için ise ε' değerindeki azalma, katyon dağılımında değişime bağlı olarak tetrahedral taraftaki Co^{+2} iyonlarının varlığına atfedilebilir. Ayrıca Co_3O_4 malzemesindeki Co^{+2} ve Co^{+3} katyon dağılımı ε' değerinin artmasına neden olmaktadır. Co^{+2} iyonunun oktahedral tarafı doldurma eğilimi yüksek olmasına rağmen, her iki tarafta farklı değerlik seviyelerinde (Co^{+2} ve Co^{+3}) bulunabilir. Bu değişim ε' değerinde belirgin bir değişime neden olmaktadır.



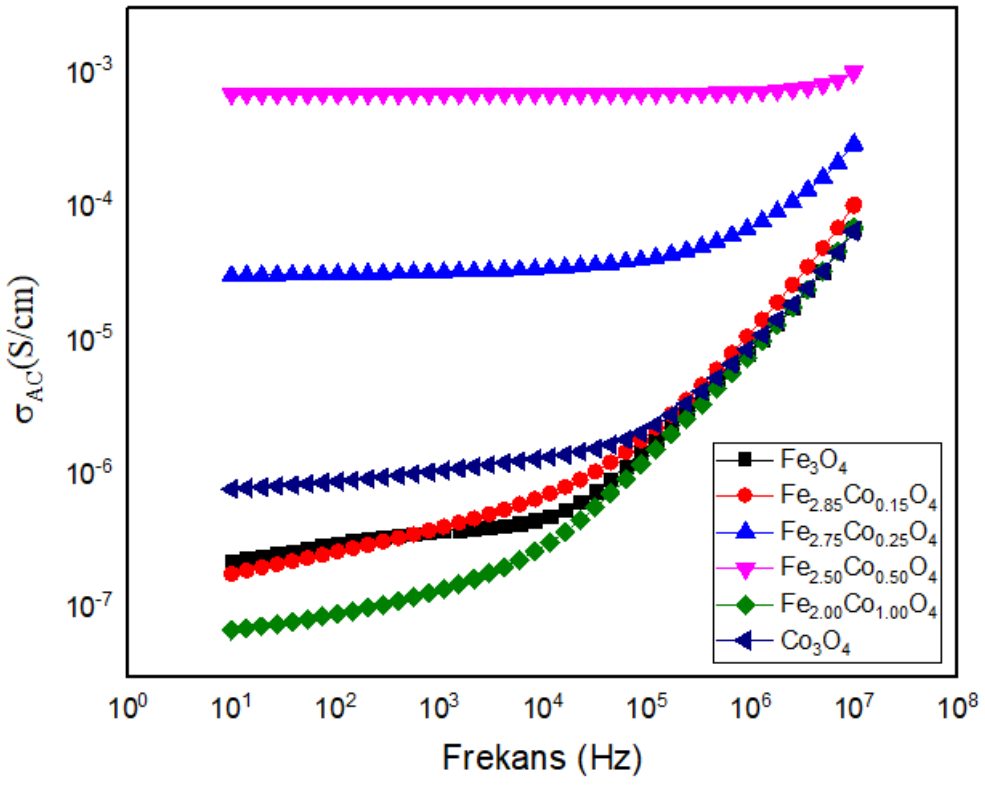
Şekil 4.31: Sentezlenen örneklerin ε'' – frekans eğrileri

Dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansa bağlı değişimi Şekil 4.31'de verildi. Dielektrik sabitinin sanal kısmı dielektrik kayıp olarak açıklanır. Değişen elektrik alanla malzemedeki kutuplanma bağımsız olduğunda dielektrik kayıplar görülür. ε' değişimine benzer şekilde ε'' değeri de artan frekansla hızlı olarak azaldığı ve yüksek frekans bölgesinde frekanstan bağımsız değişim gösterdiği görüldü. Örneğin x oranına bağlı olarak ε'' değişimi yaklaşık olarak ε' değişimine benzemektedir. Fe_3O_4 ile x=0.15 örneği yaklaşık aynı değeri gösterirken x=0.25 ve x=0.5 için bu değer artış eğiliminde; x=1 için ise azalış eğilimindedir. Co_3O_4 için ε'' değerlerinin ise her frekans değeri için Fe_3O_4'ten daha yüksek olduğu görüldü.

4.5.2 Kompleks İletkenlik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi

Kompleks iletkenlik fonksiyonunun reel kısmı olan AC iletkenliğin frekansa bağlı değişimi Şekil 4.32'de verildi. Grafikte frekans arttıkça AC iletkenliğin arttığı görüldü ancak, bu değişim iki bölgeden oluşmaktadır. Buna göre düşük frekanslarda eğri yaklaşık sabit kalmaktadır. Bu durum bu bölgede DC iletkenliğin baskın olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan yüksek frekans bölgesinde ise, doğrusal bir artış dikkat çekmektedir. İletkenlik mekanizmasının frekansa bağlı değişimi,

tanecik iletkenliği ile açıklanabilir. Düşük frekans bölgesinde tanecik sınırları etkin rol oynarken yüksek frekanslarda ise tanecikler rol oynamaktadır. Düşük frekanslarda tanecik sınırlarında yüksek yük birikimi görülürken Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasında ihmal edilebilir elektron sıçraması görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde ise, frekans artışı ile iyonlar arasındaki elektron sıçramalarındaki artış tanecik iletkenliğinde ve böylelikle malzemenin iletkenliğinde artmaya neden olmaktadır. Malzemelerin iletkenliği x değerine göre kıyaslandığında ε' ve ε'' değerlerinde olduğu gibi en yüksek iletkenlik x=0.5 kobalt değerinde; en düşük değer ise x=1 de görüldü. Bu azalma yine tetrahedral taraflardan octahedral taraflara Fe^{+3} iyon geçişindeki azalmaya bağlı olarak elektron sıçramalarındaki azalmalar ile açıklanır [228].

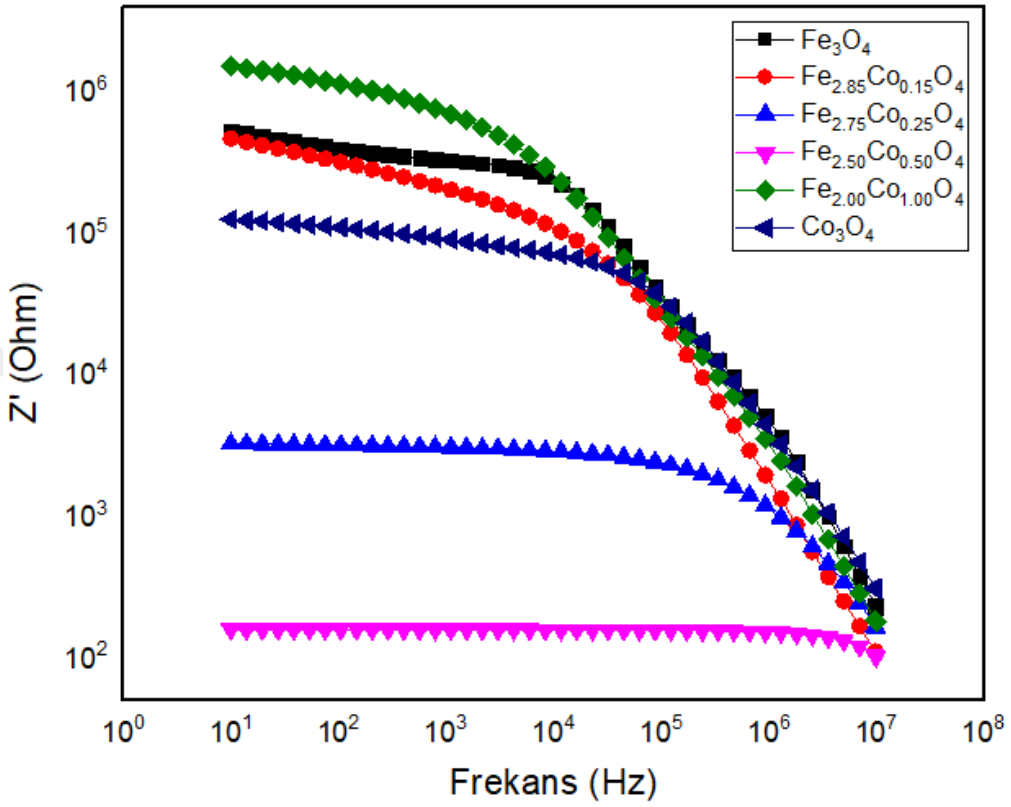


Şekil 4.32: Sentezlenen örneklerin σ_{AC} – frekans eğrileri

4.5.2 Kompleks Empedans Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi

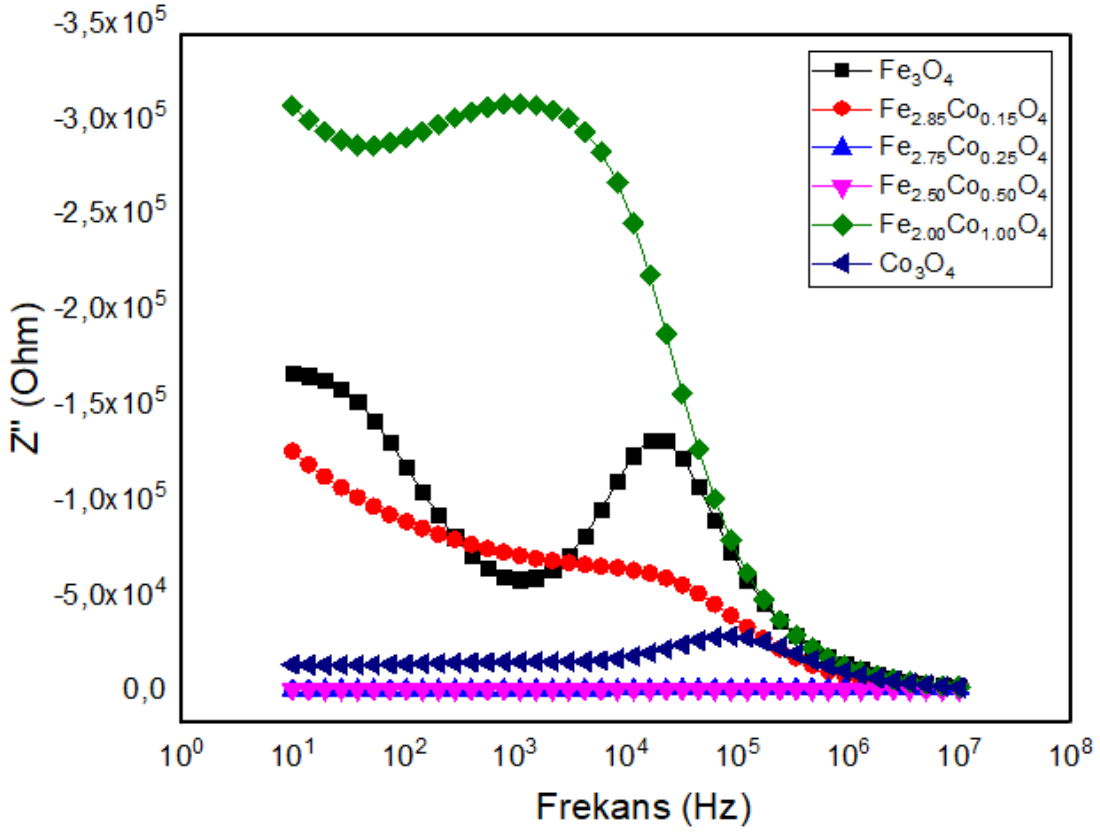
Şekil 4.33'te kompleks empedans fonksiyonunun reel kısmının (Z') frekansa bağlı değişimi görülmektedir. Tüm malzemelerde düşük frekans bölgesinde Z' yavaş şekilde azalırken yüksek frekans bölgesinde hızlı bir azalma ve tüm malzemelerde aynı değere ulaşmasıyla dikkat çekti. Fe_3O_4 örneğine göre kobalt içeren x=0.15,

x=0.25, ve x=0.50 için Z' değerindeki azalma malzemenin direncinin azalması ve x=1 olduğunda en yüksek değeri alması malzemenin düşük frekans bölgesinde yüksek dirençli olduğunu işaret eder. Ayrıca tüm malzemelerde frekansa bağlı azalma uzay- yük polarizasyonuna atfedilerek açıklanabilir.



Şekil 4.33: Sentezlenen örneklerin Z' – frekans eğrileri

Malzemelerin frekansa bağlı Z'' değişimleri Şekil 4.34'te verildi. Buna bağlı olarak Fe_3O_4 ve Fe_2CoO_4 malzemelerinde artan frekansa bağlı olarak belirgin bir azalma ardından artma ve yine azalma görüldü. x=0.15 örneğinde frekansa bağlı azalma dikkat çekti. Öte yandan Co_3O_4 için düşük frekanslarda değişim görülmezken yüksek frekanslarda artıp tekrar azalma görüldü. x=0.25 ve x=0.5 örneklerinde ise bir değişim görülmedi. Eğrilerdeki pikler uygulanan elektrik alan ile iyonlar arası sıçrama yapan elektronların frekansı aynı olduğunda ortaya çıkmaktadır. Buna Debye gevşeme (relaxation) piki adı verilir ve malzemede görülen gevşemelere dikkat çekmektedir.

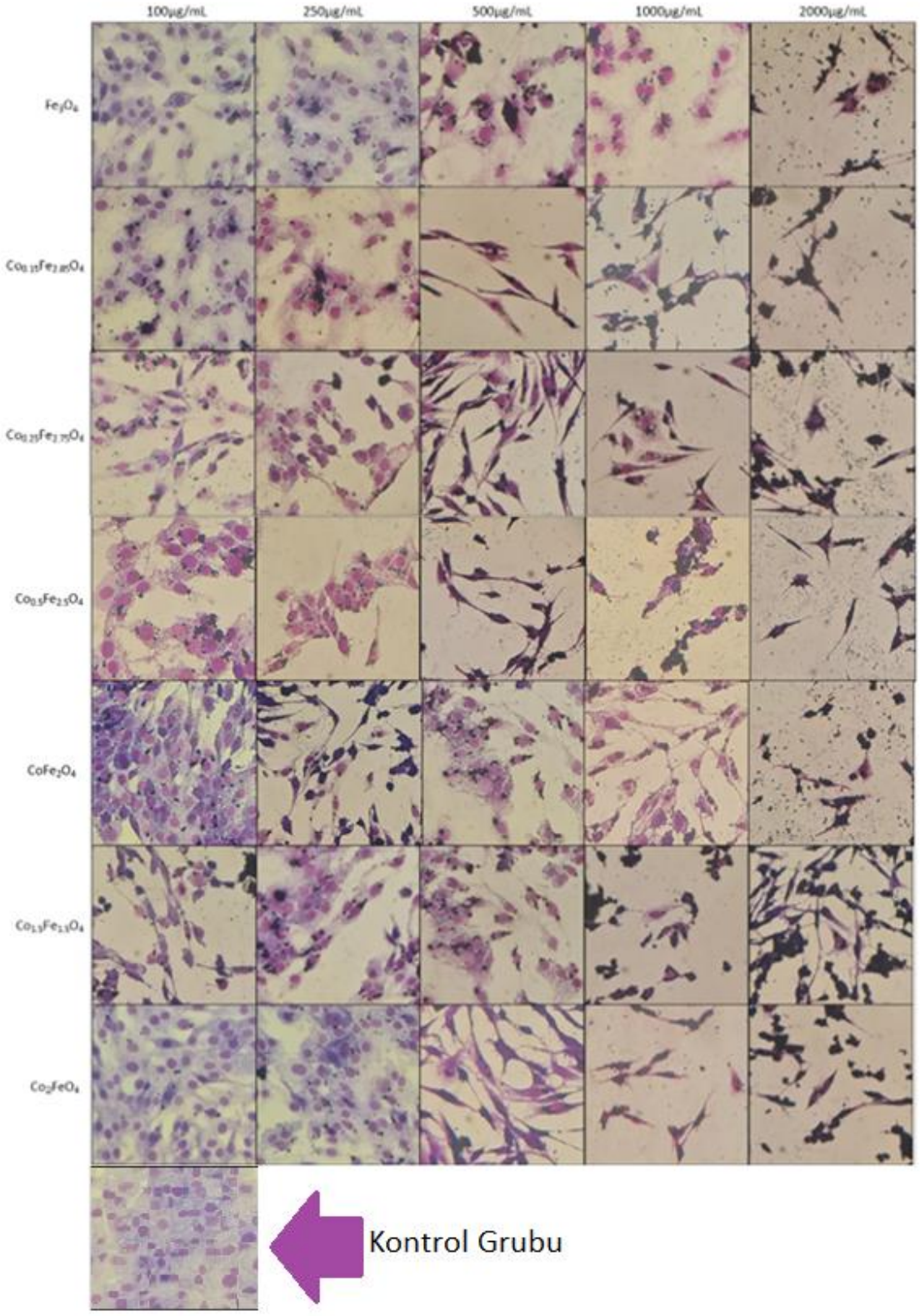


Şekil 4.34: Sentezlenen örneklerin Z'' – frekans eğrileri

4.6 Biyouyumluluk Analiz Sonuçları

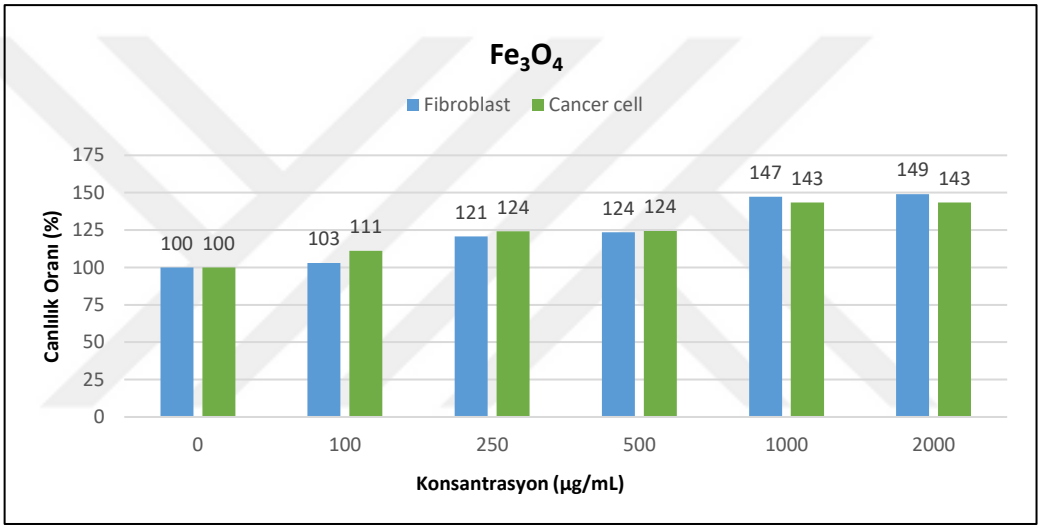
4.6.1 $Fe_xCo_{3-x}O_4$ Örneklerinin Hücre İçi Canlılık Analiz Sonuçları

$Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre x=0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 ile sentezlenen örnekler L929 fare fibroblast (sağlıklı hücre) ve AGS insan mide kanseri hücrelerine, Malzeme/Hücre oranları 100, 250, 500, 1000 ve 2000 µg/mL olacak şekilde eklendikten sonra hücre kültürlerinin canlılık oranları incelendi. Ayrıca hücre kültürlerine Giemsa boyama testleri yapılarak Kobalt Ferrit malzemenin hücre içerisinde veya etrafında nasıl dağıldığı incelendi.



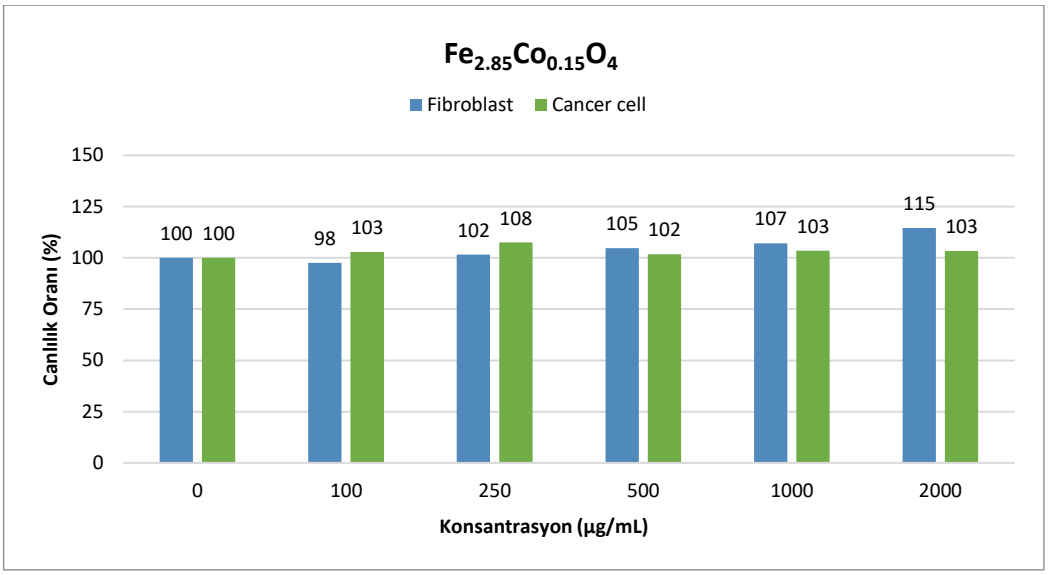
Şekil 4.35: Sentezlenen örneklerin farklı konsantrasyonlarda hücreye dağılımlarını gösteren mikroskop görüntüleri

Şekil 4.35'teki görseller hazırlanan kobalt ferrit örneklerin Giemsa boyama sonuçlarını içermektedir. Son satırda bulunan kontrol grubunun görüntüsüne bakıldığında görülen pembe noktalar hücre çekirdekleridir. Hücre çekirdeklerinin hemen etrafında yer alan daha açık renkli daireler ise hücrelerin sitoplazmaları olmaktadır. Diğer görseller incelendiğinde göze çarpan siyah renkli tanecikler ya da tanecik grupları da hücre kültürüne eklenen farklı oranlardaki kobalt ferrit örnekleri göstermektedir. Hücre kültürlerine eklenen malzemelerin görüntüleri incelendiğinde genel olarak malzeme/hücre konsantrasyon oranı arttıkça hücre çekirdeği etrafında birikme yaptığı ve hücre çekirdeğinin etrafını sardığı görüldü. Bu görüntüler literatür ile uyumlu bir davranış sergilemektedir [229].



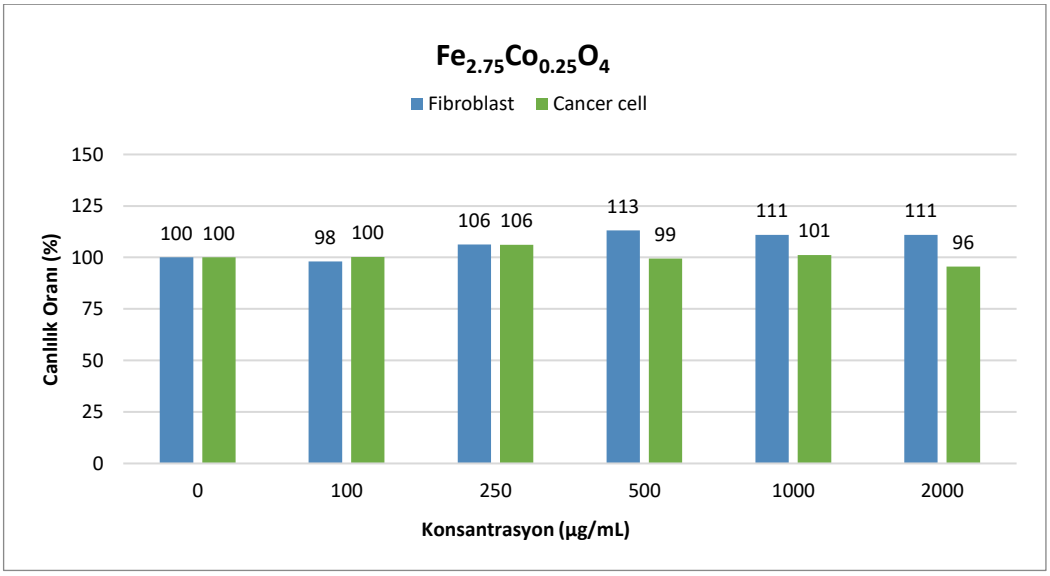
Şekil 4.36: Fe_3O_4 örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

Şekil 4.36'da x=0 olan yani kobalt içermeyen örneğin farklı hücre kültürlerine farklı konsantrasyonlarla eklenmesiyle her iki hücre türü için de canlılık oranlarında azalmanın aksine bir artış olduğu gözlemlendi. Ferrit malzemenin hücre içerisinde herhangi bir toksik etkisinin olmadığı görüldü. Fibroblast hücrelerinin bulunduğu hücre kültürlerindeki canlılık artış oranı %3 ile %49 olarak hesaplanırken, İnsan mide kanseri hücresi içeren hücre kültürlerindeki artış miktarları %11 ile %43 arasında değişiklik gösterdi.



Şekil 4.37: $Fe_{2.85}Co_{0.15}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

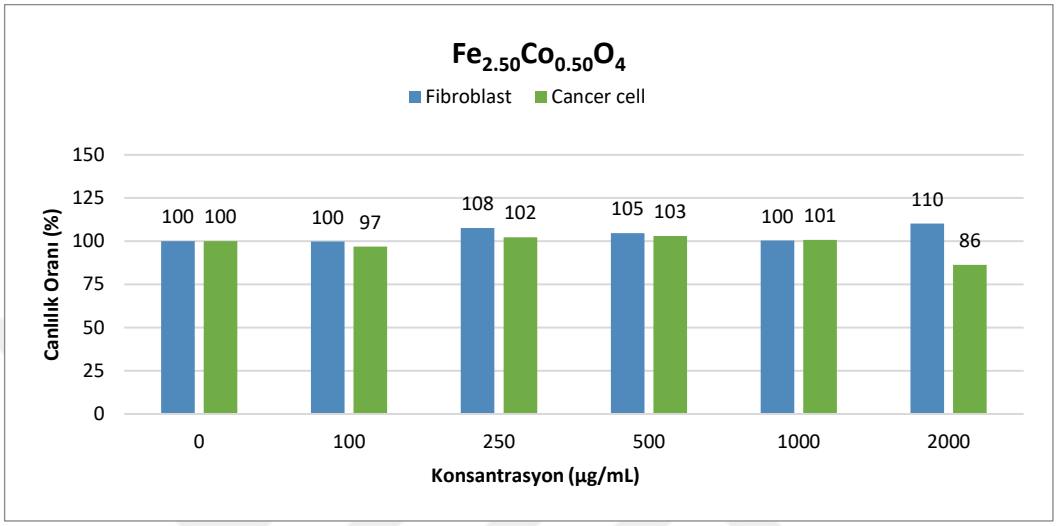
Şekil 4.37'de x=0.15 olarak sentezlenen örneğin grafiğinde fibroblast hücrelerinin bulunduğu hücre kültürleri ele alındığında yalnızca 100 $\mu g/mL$ konsantrasyonundaki hücre kültüründe %2'lik bir canlılık azalması, diğer hücre kültürlerinin canlılık oranlarında ise %6 ile %13 arasında değişen bir canlılık artışı meydana geldi. İnsan mide kanseri hücresi barındıran hücre kültürlerinde ise herhangi bir azalma gözlemlenmezken, %2 ile %8 arasında bir artış gözlemlendi.



Şekil 4.38: $Fe_{2.75}Co_{0.25}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

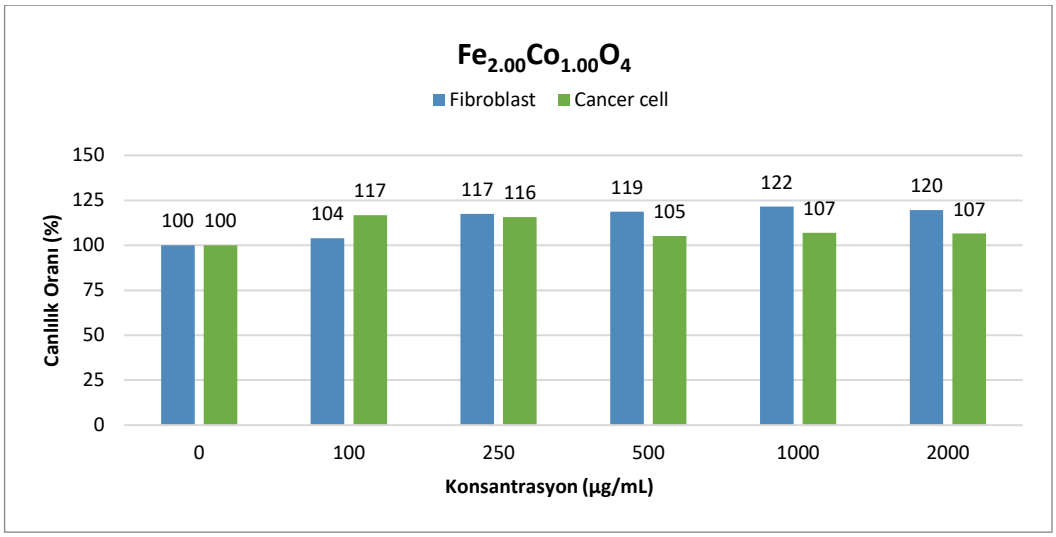
Şekil 4.38'de x=0.25 olarak hazırlanan Kobalt Ferrit örneğinin hücre kültürlerindeki canlılık oranları incelendiğinde fibroblast içeren hücre kültürü için canlılık oranı önce azalmış ve ardından artış gösterdi. 100 $\mu g/mL$ konsantrasyonda yaklaşık %2

oranında azalma meydana geldi ancak bu gayet göz ardı edilebilecek bir orandır. Diğer konsantrasyonlarda ise canlılık oranları %6 ile %13 arasında artış gösterdi. İnsan mide kanseri hücresinin bulunduğu kültürde ise 500 $\mu g/mL$ konsantrasyonda %1 ve 2000 $\mu g/mL$ konsantrasyonda %4'lük azalmanın dışında azalma gözlemlenmedi ve artışlar %1 ile %6 arasında meydana geldi.



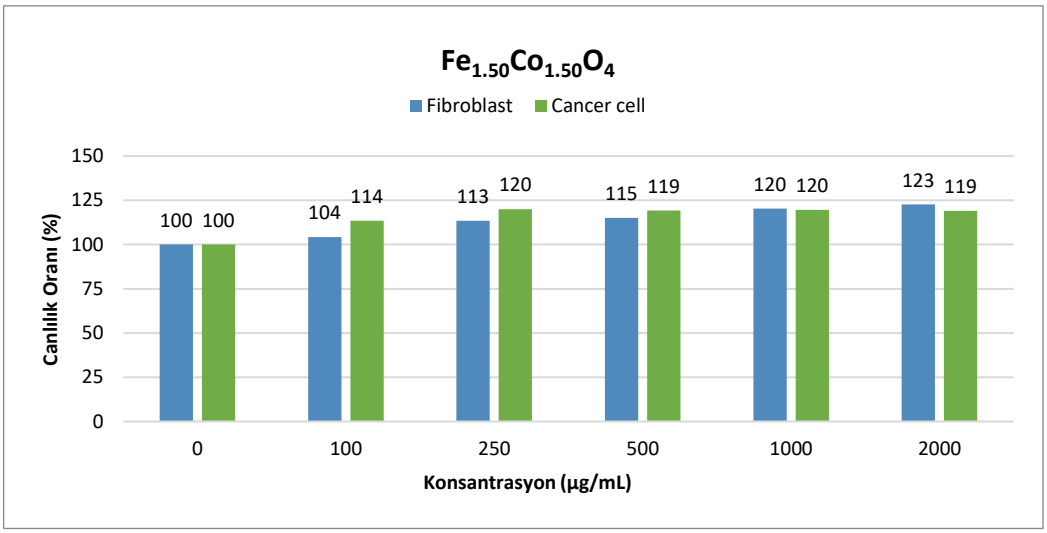
Şekil 4.39: $Fe_{2.50}Co_{0.50}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

Şekil 4.39'da x=0.5 olarak hazırlanan kobalt Ferrit örneğinin hücre kültürü içerisindeki toksisite etkisi incelendiğinde fibroblast içeren hücre kültürünün canlılık oranında negatif bir etkiye sahip olmadığı ve bazı konsantrasyonlarda %5 ile %10 arasında artış meydana getirdiği görüldü. İnsan mide kanseri hücrelerinin bulunduğu hücre konsantrasyonunda ise yalnızca 100 µg/mL konsantrasyonunda %3 ve 2000 µg/mL konsantrasyonunda %14'lük bir canlılık azalması meydana geldi. Bu azalma normalden biraz fazla olsa dahi tolerans değeri yüksek bir azalmadır. İnsan mide kanseri hücrelerinin bulunduğu diğer kültürlerde ise %1 ile %3 arasında bir artış meydana geldi.



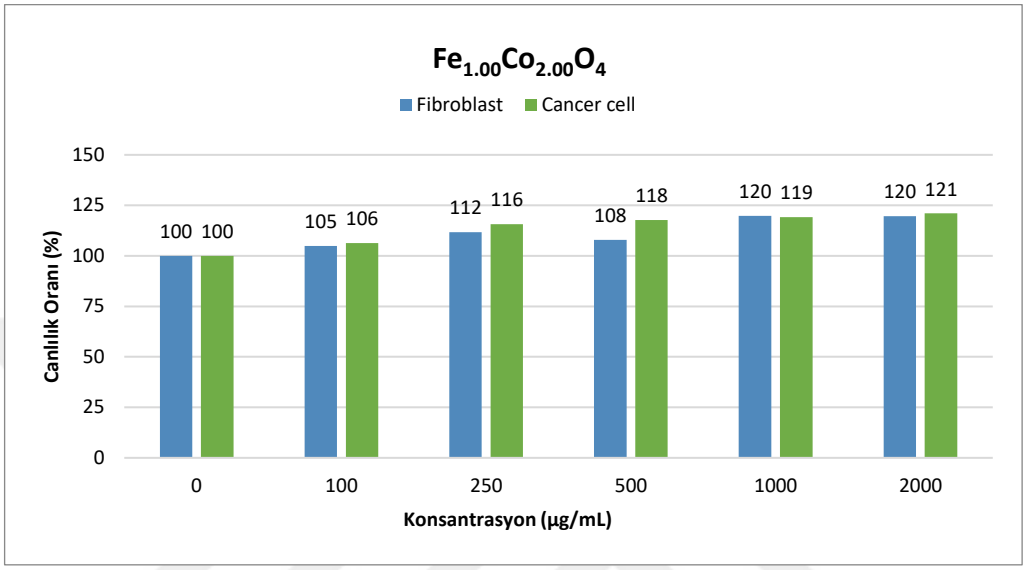
Şekil 4.40: $Fe_{2.00}Co_{1.00}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

Şekil 4.40'ta x=1 olarak hazırlanan ve literatürde sıklıkla bu x değeri ile sentezlenen kobalt Ferrit örneğin hücre kültürleri içerisinde herhangi bir toksik etkiye sahip olmadığı, bununla birlikte fibroblast içeren hücre kültürlerinin canlılık oranlarında konsantrasyon artışıyla doğru orantılı olarak %20'ye kadar hatırı sayılır bir artış gösterdiği ve insan mide kanseri hücrelerinin bulunduğu kültürlerde ise canlılık oranlarına %6 ile %17 arasında pozitif bir katkı sağladığı görüldü.



Şekil 4.41: $Fe_{1.50}Co_{1.50}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

Şekil 4.41'de x=1.5 olarak sentezlenen kobalt Ferrit örneğinin toksisite testleri sonucunda tıpkı x=1 olarak hazırlanan örnek gibi herhangi bir canlılık azaltıcı etki görülmedi. Fibroblast bulunan kültürlerde %4 ile %23 arasında, insan mide kanseri hücrelerinin bulunduğu kültürlerde ise %14 ile %20 arasında yüksek ve istikrarlı denilebilecek düzeyde bir artış gösterdi.



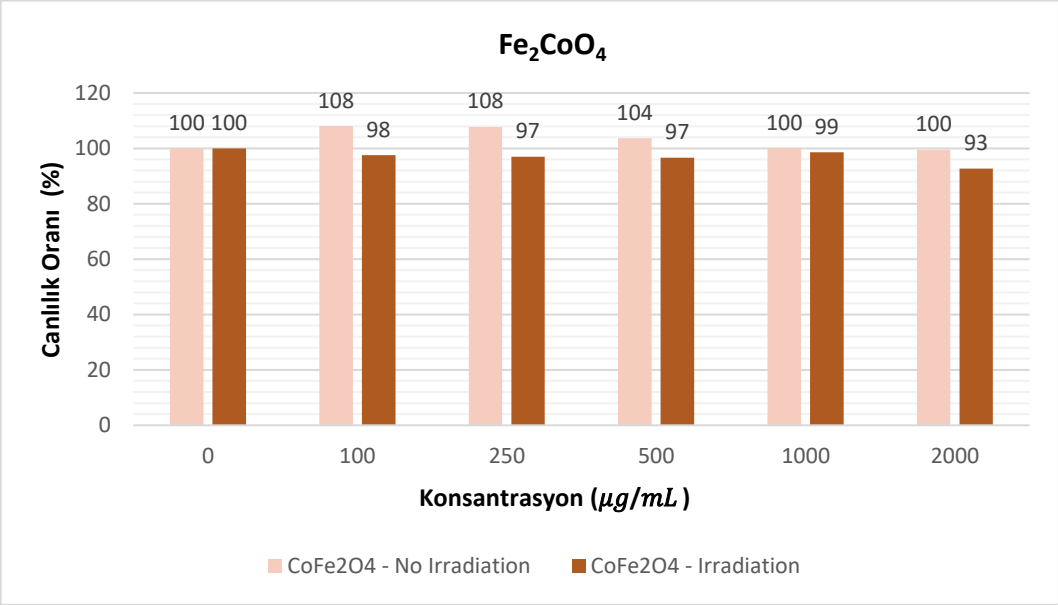
Şekil 4.42: $Fe_{1.00}Co_{2.00}O_4$ örneğinin hücre içi canlılık analizi sonuçları

Şekil 4.42'de x=2 olarak sentezlenen kobalt Ferrit malzemenin toksisite sonuçlarına bakıldığında ise tıpkı x=1 ve x=1.5 değerlerinde sentezlenen örnekler gibi herhangi bir canlılık azaltıcı etki oluşturmadığı gözlemlendi. Fibroblast bulunan hücre kültürlerinin canlılık oranlarını %5 ile %20 arasında, insan mide kanseri bulunan hücre kültürlerinin canlılık oranlarını ise %6 ile %20 arasında, konsantrasyon arttıkça canlılığı arttıran bir etki oluşturduğu görüldü.

Son olarak tüm analizlere geniş bir çerçeveden bakıldığında x=0, 1, 1.5 ve 2 olarak sentezlenen örneklerin fibroblast ve insan mide kanseri hücrelerini barındıran hücre kültürlerinde herhangi bir canlılık azaltma etkisinin olmadığı gözlemlendi. x=0.15, ve 0.25 oranına göre hazırlanan örneklerin eklendiği hücre kültürlerinde canlılık oranı bakımından azalma meydana gelse de ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu kaydedildi. En yüksek orandaki hücre kaybı x=0.5 oranında hazırlanan örneğin 2000 µg/mL konsantrasyonundaki hücre kültüründe %14 olarak gözlemlendi ancak bunun telafi edilebilir bir canlılık kaybı olduğu literatürde bulunmaktadır [230-231].

4.6.2 Fe_2CoO_4 Örneklerinin Fotodinamik Terapi (PDT) Analiz Sonuçları

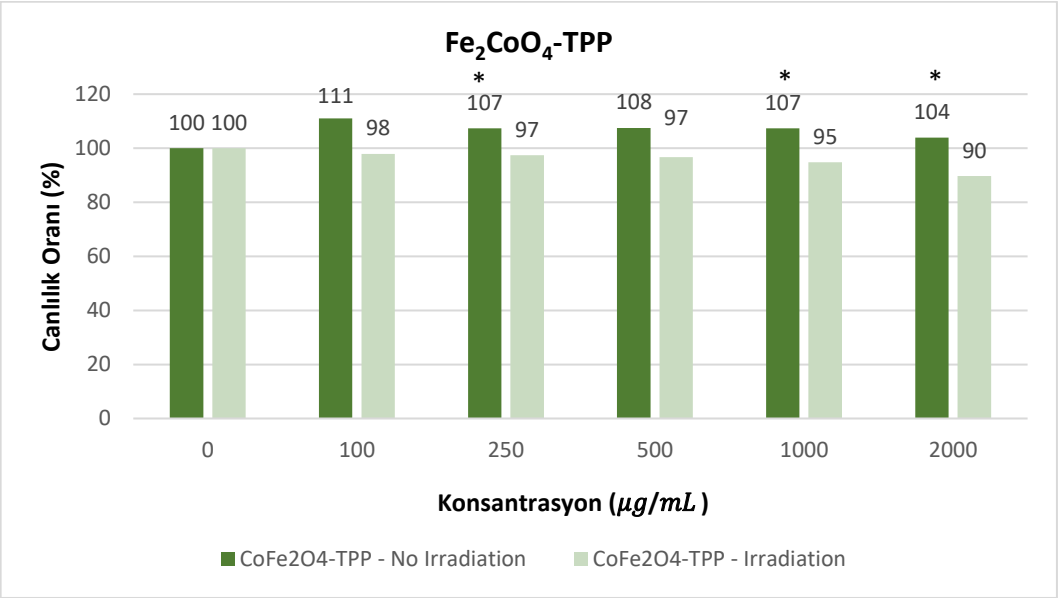
Biyouyumluluk sonuçlarının ikinci kısmında Fe_2CoO_4 malzemenin saf, TPP ile bağlanmış ve MB ile bağlanmış nanokompozitleri, MDA-MB231 insan meme kanseri hücreleri içeren hücre kültürlerine mL başına 0, 100, 250, 500, 1000 ve 2500 μg olacak şekilde eklendi. Hücre kültürleri herhangi bir ışığa maruz bırakılmadan ve lazer ışınına maruz bırakılarak (fotodinamik terapi) hücre kültürlerinde incelmeler yapıldı. Hücre kültürleri örneğin anti kanser aktivitelerinin tayini ve canlılık oranlarının belirlenmesi yani malzemenin toksisite etkisinin görülmesi gibi iki ayrı parametrede incelendi. İncelemenin istatistiksel olarak anlamlı olması açısından hesaplanan p değerleri $p<0.05$ veya daha küçük değerlerde olması gerekmektedir [231]. Bu koşulları sağlayan çalışmalarda istatistiksel olarak anlamdan bahsedilebilir. İstatistiksel olarak tutarlı olan çalışmalar şans eseri değil, mükerrer sonuçlar veren çalışmalardır.



Şekil 4.43: Fe_2CoO_4 örneğinin PDT analiz sonuçları

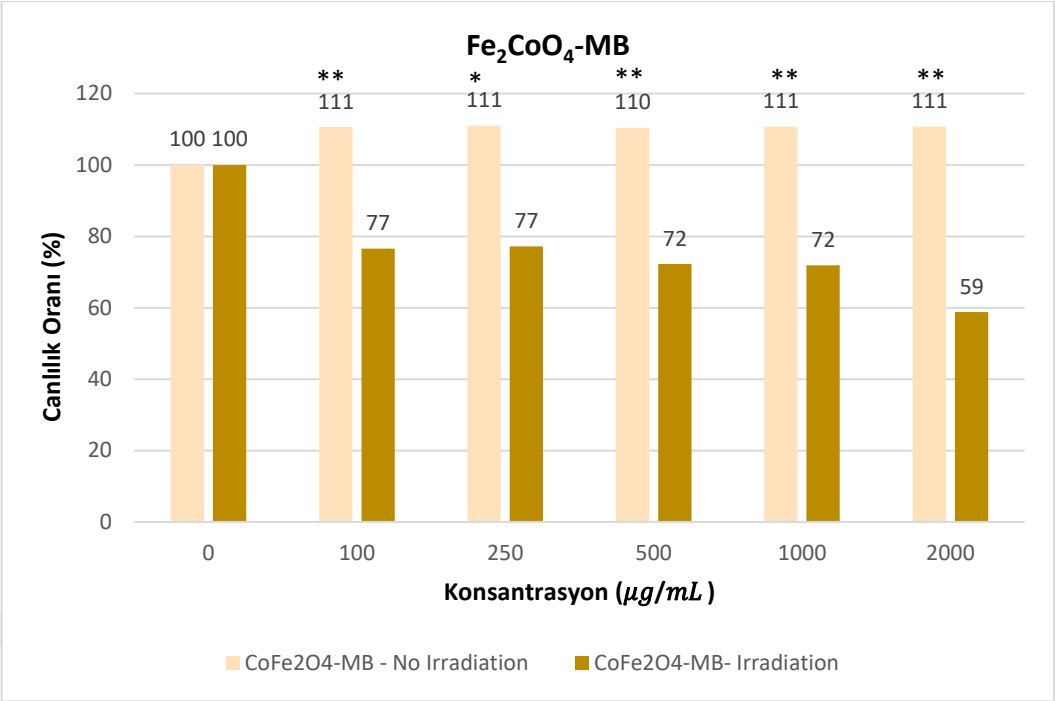
Şekil 4.43'te Fe_2CoO_4, saf bir şekilde hücreye eklendi. Hücreler, üzerlerine ışık düşürülmeden ve üzerlerine ışık düşürülerek iki farklı şekilde incelendi. Üzerine ışık düşürülmeyen hücrelerin canlılık oranları, hücreye eklenen örneğin miktarına bağlı olarak değerlendirildi ve canlılık yüzdesi göz önünde bulundurulduğunda hücreye canlılık bakımından herhangi bir negatif etkisinin olmadığı ve canlılık oranında önemli bir azaltma etkisi göstermediği gözlemlendi. Örnek ilave edilmiş hücre kültürleri ışığa maruz bırakıldıktan sonra incelenen anti kanser aktivitesinde de

kayda değer bir sonuç alınmadı. Saf örneğin ışıklı ya da ışıksız ortamda anti kanser etki göstermediği belirlendi.



Şekil 4.44: Fe_2CoO_4-TPP örneğinin PDT analiz sonuçları

Şekil 4.44'de canlılık oranları verilen Fe_2CoO_4 örnekleri çalışmanın bu kısmında TPP ile bağlandı ve hücre kültürlerine eklendi. TPP ile bağlanmış örneğin ışık düşürülmeden önce hücre canlılık oranları hesaplandığında, canlılık oranlarında önemli bir artış ya da azalış olmadığı gözlemlendi. Hücreler ışık etkisine maruz bırakıldığında ise hücre canlılığında azalmalar meydana geldiği görüldü. Tek yıldız ile işaretlenen 250, 1000 ve 2000 $\mu g/mL$ konsantrasyonlarında p değerleri sırasıyla $p<0.0039$, $p<0,011$ ve $p<0,0018$ olarak hesaplandı. Ortaya çıkan bu değerler hazırlanan bu deney setinde yapılan çalışmanın istatistiksel olarak da anlamlı veriler sunduğunu gösterdi. TPP ile bağlanmış olan $FeCo_2O_4$ malzemenin hücre kültüründeki yoğunluğu artırıldığında anti kanser etkilerinin de arttığı gözlemlendi [231].



Şekil 4.45: Fe_2CoO_4-MB örneğinin PDT analiz sonuçları

Çalışmanın son aşamasında Fe_2CoO_4 yapısına MB eklenerek renklendirildi. Üzerine ışık düşürülmeyen hücrelerin canlılık oranlarının, tıpkı üzerine ışık düşürülmeyen diğer hücre kültürleri gibi davranış gösterdiği hatta canlılık oranlarında herhangi bir değişim olmadığı gözlemlendi. Ancak hücre kültürleri ışık etkisine maruz kaldığında hücrelerin canlılık oranlarında yüksek seviyede bir düşüş meydana geldi. Tek yıldızla işaretlenen 250 $\mu g/mL$ konsantrasyonunun p değeri $p<0.0002$ iken, iki yıldızla işaretlenen 100, 500, 1000 ve 2000 $\mu g/mL$ konsantrasyonlarının p değerleri $p<0.0001$ olarak hesaplandı ve istatistiksel olarak oldukça anlamlı bir sonuç ortaya koymuştur. MB ile boyanan $FeCo_2O_4$ malzemenin hem üzerinde ışık düşürüldüğünde hem de hücre kültürü içerisindeki konsantrasyonu artırıldığında anti kanser etkilerinin de önemli ölçüde arttığı gözlemlendi.

Tüm deney verilerinin analizinde, saf $FeCo_2O_4$, Fe_2CoO_4-TPP ve Fe_2CoO_4-MB bileşimlerinin hücreler üzerindeki anti kanser etkisinin ışık düşürülmeden önce çok az bir düzeyde olduğu gözlemlendi. Bileşimlerin üzerine ışık düşürüldüğünde, özellikle Fe_2CoO_4-MB bileşiminin bulunduğu hücrelerde, canlılık oranlarında önemli derecede düşüş meydana geldiği gözlemlendi ve bu düşüşün istatistiksel olarak da anlamlı ve sürdürülebilir olduğu kaydedildi.

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Ferritler çok iyi derecede elektriksel ve manyetik özellikler sergilerler. Ferrimanyetik malzemeler, manyetik alan etkisi altında kaldıklarında sıfırdan farklı net manyetik moment büyüklüğüne ve bu momentlerin zıt yön hizalamasına sahiptir. Ferrit malzemeye kobalt katkılandırılması sonucunda elde edilen kobalt ferritler ($Fe_{3-x}Co_xO_4$) ise yapısal özelliklerinin istenilen koşullara uygun olarak değiştirilebilmesi, kendi sınıflarındaki diğer malzemelere göre üstün manyetik ve dielektrik özelliklere sahip olmaları ve yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle gelişen teknolojiye katkı sağlayan ve bu sebeple oldukça sık kullanılan malzemelerden olmuşlardır.

Bu yüksek lisans tezinde $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre x=0, 0.15, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00 olmak üzere bir kobalt ferrit serisi incelenmiştir. Kobalt ferrit malzemelerin sentezinde kolay, ucuz ve toksit etkisi az olması bakımından avantajlı bir yöntem olan ortak çöktürme tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile $Fe_{3-x}Co_xO_4$ formülüne göre x=0 (Fe_3O_4) örneğinden başlayarak x=3 (Co_3O_4) örneğine kadar farklı oranlarda Kobalt içeren ferrit parçacıklarının yapısal, manyetik, dielektrik ve biyouyumluluk özellikleri araştırılmıştır. Araştırmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

XRD analizlerinden elde edilen desenler tüm örneklerin fcc kübik spinel kristal yapısına ve ortalama 7.5Å örgü parametresine sahip olduğunu göstermektedir. Örneklerin parçacık boyutları hesaplandığında kobalt oranının artmasıyla parçacık boyutlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Örneklerin parçacık morfolojisi ve homojenliğini belirlemek için kullanılan SEM görüntüleme tekniğine göre, yapıdaki kobalt miktarının artmasıyla köşeli parçacık yapısından küresel yapıya doğru bir değişim dikkat çekmektedir.

Ayrıca FTIR analizlerinden örneklerin kimyasal yapılarında ferrit malzemelerin karakteristik tetrahedral ve oktehedral metal-oksijen gerilme titreşimlerine sahip

bağları içerdikleri doğrulanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda üretilen örneklerin yapıları hakkında detaylı bilgi edilmiştir.

Üretilen örneklerin manyetik özellikleri, hem sıcaklığa bağlı mıknatıslanma (ZFC ve FC olmak üzere iki farklı modda) hem de manyetik alana bağlı mıknatıslanma (5K, 20K, 300K sıcaklıklar için) ölçümleriyle incelenmiştir. Buna göre, yapıda kobalt oranının artması ile M_s değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun nedeni kobaltın manyetik moment değerinin demirden daha düşük olması ve bu yüzden net manyetik momentin azalmasıdır. 5 K'de en yüksek M_s değeri x=0 örneğinde 90,67 emu/g ve en düşük M_s değeri x=0.15 örneğinde 9,58 emu/g olarak, 20 K'de en yüksek M_s değeri x=0 örneğinde 89,33 emu/g ve en düşük M_s değeri x=0.15 örneğinde 9,22 emu/g olarak, 300 K'de en yüksek M_s değeri x=0 örneğinde 91,82 emu/g ve en düşük M_s değeri x=0.15 örneğinde 8,03 emu/g olarak ölçülmüştür. Örneklerde kobalt oranının artması malzemelerin anizotropisinde ve H_c değerlerinde belirgin bir artışa neden olmuştur. Ayrıca kobalt konsantrasyonunun artması ZFC-FC grafiklerindeki yarılmalara neden olmuş ve böylelikle malzemenin T_B değerinin gözlemlenmesine sebep olmuştur. Bu çalışmayla örneklerin manyetik özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesine bağlı olarak bu malzemelerin başta veri depolama, manyetik kayıt ve MR (Manyetik Rezonans) görüntüleme, hipertermi ve ilaç verme gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

Örneklerin dielektrik özellikleri ise, empedans spektroskopisi analizleri ile incelenmiştir. Buna göre oda sıcaklığında 10 Hz-10 MHz aralığında örneklerin frekansa bağlı kompleks dielektrik, kompleks iletkenlik ve kompleks empedans ölçümleri alınmıştır. Tüm örnekler için, kompleks dielektrik fonksiyonunun frekansa bağlı değişimi Koop teorisi ile uyumlu olan ve Maxwell-Wagner ara polarizasyonu ile açıklanabilen bir davranış göstermektedir. Düşük frekansta yük taşıyıcıları yüksek dirençli tanecik sınırlarında birikerek yüksek ε' değerine neden olmaktadır. Frekans arttıkça elektron değişimi, değişen alanı takip edemez, tanecik sınırlarında yük birikimi azalır ve belirli bir frekanstan itibaren ε' azalır. Dielektrik kutuplanma örneğin ferrit yapısında octahedral bölgedeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasındaki elektron sıçramalarından kaynaklanmaktadır. Artan kobalt oranına bağlı olarak ε' eğrilerinin kıyaslanması yapıdaki katyon dağılımının değişimine atfedilmiştir. Örneklerin iletkenlik özellikleri incelendiğinde ise yüksek

frekanslarda AC iletkenliğin arttığı düşük frekanslarda ise DC iletkenliğin etkili olduğu görülmüştür. Buna bağlamda, kobalt oranına bağlı olarak ayarlanabilir parametre değerlerine sahip kobalt ferrit nanoparçacıkların düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabiti ve yüksek frekanslarda ise yüksek iletkenlik gerektiren elektronik cihazlarda kullanımlarının uygun olacağı düşünülmektedir.

Sentezlenen $Fe_{3-x}Co_xO_4$ örneklerin biyouyumluluk özellik analiz sonuçlarına göre, bu nanoparçacıkların hücrelerde toksit bir etkisi olmadığı ve hücre canlılığında anlamlı bir azalmaya neden olmadığı görülmüştür. Ayrıca Giemsa boyama testleriyle de ferrit nanoparçacıkların hücre içindeki varlığı ve dağılımı gösterilmiştir. Diğer taraftan, Fe_2CoO_4 nanoparçacıklar TPP ve MB fotoduyarlı maddeler ile ayrı ayrı bağlanarak fotodinamik terapi yöntemiyle incelenmiştir. Bu yöntem ile ışığa maruz kalan kanserli hücrelerde özellikle $FeCo_2O_4$-MB parçacıklarının kanser hücrelerinde belirgin bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar kobalt ferrit temelli nanoparçacıkların kanser tedavisinde ve diğer biyomedikal alandaki uygulamalarda kullanımları bakımından oldukça elverişli olduğunu göstermektedir.

Tüm bu sonuçlar çerçevesinde bu tez çalışması, kobalt oranına bağlı olarak geniş bir aralıkta kobalt ferrit nanoparçacıkları manyetik, dielektrik ve biyouyumluluk özellik bakımından analiz ederek potansiyel birçok uygulama alanına ışık tutması bakımından önem arz etmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Hurlbut, Cornelius Searle; W. Edwin Sharp; Edward Salisbury Dana (1998). Dana's minerals and how to study them. John Wiley and Sons. pp. 96.

[2] Dairy ARA, Al-Hmoud LA, Khatatbeh HA (2019) Magnetic and structural properties of barium hexaferrite nanoparticles doped with titanium. Symmetry 11: 732.

[3] Snelling EC (1988) Soft Ferrites, Properties and Applications, Butterworth-Heinemann Ltd.

[4] Adam JD, Davis LE, Dionne GF, et al. (2002) Ferrite devices and materials. IEEE T Microw Theory 50: 721–737.

[5] Smit J, Wijn HPJ (1959) Ferrites, Eindhoven: Philips Technical Library, 150.

[6] Issa B, Obaidat I, Albiss B, et al. (2013) Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. Int J Mol Sci 14: 21266–21305.

[7] Ammar S, Helfen A, Jouini N, et al. (2001) Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. J Mater Chem 11: 186–192.

[8] Ayesh, A. I., Abu Haija, M., Shaheen, A., & Banat, F. (2017). Spinel ferrite nanoparticles for H2S gas sensor. Applied Physics A, 123(11), 1-8.

[9] Veena M, Somashekarappa A, Shankaramurthy GJ, et al. (2016) Effect of 60Co gamma irradiation on dielectric and complex impedance properties of Dy3+ substituted Ni–Zn nanoferrites. J Magn Magn Mater 419: 375–385.

[10] Krishnan V, Selvan RK, Augustin CO, et al. (2007) EXAFS and XANES investigations of CuFe2O4 Nanoparticles and CuFe2O4–MO2 (M = Sn, Ce) Nanocomposites. J Phys Chem C 111: 16724–16733.

[11] Vaidyanathan G, Sendhilnathan S (2008) Characterization of Co1–xZnxFe2O4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. Physica B 403: 2157–2167.

[12] Valenzuela R (2012) Novel applications of ferrites. Phys Res Int 2012: 591839.

[13] Kaur M, Kaur N, Verma V (2016) Ferrites: synthesis and applications for environmental remediation, Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation, American Chemical Society, 1238: 113–136.

[14] Haspers JM (1962) Ferrites: Their properties and applications, In: Hausner HH, Modern Materials, Elsevier, 3: 259–341.

[15] Jaswal, L., & Singh, B. (2014). Ferrite materials: A chronological review. Journal of Integrated Science and Technology, 2(2), 69-71.

[16] Shaikh PA, Kambale RC, Rao AV, et al. (2010) Structural, magnetic and electrical properties of Co–Ni–Mn ferrites synthesized by co-precipitation method. J Alloy Compd 492: 590–596.

[17] Houbi, A., Aldashevich, Z. A., Atassi, Y., Telmanovna, Z. B., Saule, M., & Kubanych, K. (2021). Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 529, 167839.

[18] Amiri, S., & Shokrollahi, H. (2013). The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. Materials Science and Engineering: C, 33(1), 1-8.

[19] Frezza, M., Hindo, S., Chen, D., Davenport, A., Schmitt, S., Tomco, D., & Ping Dou, Q. (2010). Novel metals and metal complexes as platforms for cancer therapy. Current pharmaceutical design, 16(16), 1813-1825.

[20] Dwivedi, S., Siddiqui, M. A., Farshori, N. N., Ahamed, M., Musarrat, J., & Al-Khedhairy, A. A. (2014). Synthesis, characterization and toxicological evaluation of iron oxide nanoparticles in human lung alveolar epithelial cells. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 122, 209-215.

[21] Song, Q., & Zhang, Z. J. (2006). Correlation between spin− orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry B, 110(23), 11205-11209.

[22] Nath, S., Kaittanis, C., Ramachandran, V., Dalal, N. S., & Perez, J. M. (2009). Synthesis, magnetic characterization, and sensing applications of novel dextran-coated iron oxide nanorods. Chemistry of Materials, 21(8), 1761-1767.

[23] Wu, P. C., Wang, W. S., Huang, Y. T., Sheu, H. S., Lo, Y. W., Tsai, T. L., ... & Yeh, C. S. (2007). Porous iron oxide based nanorods developed as delivery nanocapsules. Chemistry–A European Journal, 13(14), 3878-3885.

[24] Farzin, A., Etesami, S. A., Quint, J., Memic, A., & Tamayol, A. (2020). Magnetic nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. Advanced healthcare materials, 9(9), 1901058.

[25]Kobayashi, T. (2011). Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles. Biotechnology journal, 6(11), 1342-1347.

[26] https://cse.umn.edu/irm/2-classes-magnetic-materials

[27] Spain, E., & Venkatanarayanan, A. (2014). 13.02 Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials. Comprehensive Materials Processing, Elsevier, Oxford.

[28] Fabian, K., Shcherbakov, V. P., & McEnroe, S. A. (2013). Measuring the Curie temperature. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 14(4), 947-961.

[29] https://www.nde-ed.org/Physics/Magnetism/HysteresisLoop.xhtml

[30] Fish, G. E. (1990). Soft magnetic materials. Proceedings of the IEEE, 78(6), 947-972.

[31] Coey, J. M. D. (2011). Hard magnetic materials: A perspective. IEEE Transactions on magnetics, 47(12), 4671-4681.

[32] Bertotti, G. (1998). Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers. Gulf Professional Publishing.

[33] Hubert, A., & Schäfer, R. (2008). Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Springer Science & Business Media.

[34] Trainer, M. (2000). Ferroelectrics and the Curie-Weiss law. European Journal of Physics, 21(5), 459.

[35] Slimani, Y., Hannachi, E., Tombuloglu, H., Güner, S., Almessiere, M. A., Baykal, A., ... & Ercan, I. (2020). Magnetic nanoparticles based nanocontainers for biomedical application. In Smart Nanocontainers (pp. 229-250). Elsevier.

[36] Lisjak, D., & Mertelj, A. (2018). Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses, and potential applications. Progress in Materials Science, 95, 286-328.

[37] Koh, I., & Josephson, L. (2009). Magnetic nanoparticle sensors. sensors, 9(10), 8130-8145.

[38] Chen, Y. T., Kolhatkar, A. G., Zenasni, O., Xu, S., & Lee, T. R. (2017). Biosensing using magnetic particle detection techniques. Sensors, 17(10), 2300.

[39] Colombo, M., Carregal-Romero, S., Casula, M. F., Gutiérrez, L., Morales, M. P., Böhm, I. B., ... & Parak, W. J. (2012). Biological applications of magnetic nanoparticles. Chemical Society Reviews, 41(11), 4306-4334.

[40] Srinoi, P., Chen, Y. T., Vittur, V., Marquez, M. D., & Lee, T. R. (2018). Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications. Applied Sciences, 8(7), 1106.

[41] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chemical reviews, 108(6), 2064-2110.

[42] Ling, D., & Hyeon, T. (2013). Chemical design of biocompatible iron oxide nanoparticles for medical applications. Small, 9(9-10), 1450-1466.

[43] Bobo, D., Robinson, K. J., Islam, J., Thurecht, K. J., & Corrie, S. R. (2016). Nanoparticle-based medicines: a review of FDA-approved materials and clinical trials to date. Pharmaceutical research, 33(10), 2373-2387.

[44] Häfeli, U., Schütt, W., Teller, J., & Zborowski, M. (Eds.). (2013). Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Springer Science & Business Media.

[45] Zaitsev, V. S., Filimonov, D. S., Presnyakov, I. A., Gambino, R. J., & Chu, B. (1999). Physical and chemical properties of magnetite and magnetite-polymer nanoparticles and their colloidal dispersions. Journal of Colloid and Interface Science, 212(1), 49-57.

[46] Bolto, B. A. (1990). Magnetic particle technology for wastewater treatment. Waste management, 10(1), 11-21.

[47] Fuertes, A. B., & Tartaj, P. (2006). A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. Chemistry of Materials, 18(6), 1675-1679.

[48] Yang, N., Zhu, S., Zhang, D., & Xu, S. (2008). Synthesis and properties of magnetic Fe3O4-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. Materials Letters, 62(4-5), 645-647.

[49] Senthil, M., & Ramesh, C. (2012). Biogenic Synthesis of Fe3o4 Nanoparticles Using Tridax Procumbens Leaf Extract and Its Antibacterial Activity on

Pseudomonas Aeruginosa. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 7(4).

[50] Liong, S. (2005). A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of iron oxide composites. Georgia Institute of Technology.

[51] Mayo, J. T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., ... & Colvin, V. L. (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. Science and technology of advanced materials, 8(1-2), 71.

[52] Rozada, F., Otero, M., Morán, A., & García, A. I. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. Bioresource Technology, 99(14), 6332-6338.

[53] Prem Ananth, K., Jose, S. P., Venkatesh, K. S., & Ilangovan, R. (2013). Size controlled synthesis of magnetite nanoparticles using microwave irradiation method. In Journal of Nano Research (Vol. 24, pp. 184-193). Trans Tech Publications Ltd.

[54] Valenzuela, R. (1994). Magnetic ceramics Cambridge University Press Cambridge 10.1017. CBO9780511600296.

[55] http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Spinel

[56] Kavas, H., Baykal, A., Toprak, M. S., Köseoğlu, Y., Sertkol, M., & Aktaş, B. (2009). Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe2O4 nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route. Journal of Alloys and Compounds, 479(1-2), 49-55.

[57] Chang, H. (2009). Magnetic properties and structure of pulsed laser deposited nickel ferrite films (Doctoral dissertation, Northeastern University).

[58] Issa B, Obaidat I, Albiss B, et al. (2013) Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. Int J Mol Sci 14: 21266–21305.

[59] Šutka A, Gross KA (2016) Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. Sensor Actuat BChem 222: 95–105.

[60] del Castillo, V. L. C. D. (2006). Synthesis and characterization of cobalt-substituted ferrite nanoparticles using reverse micelles (Doctoral dissertation, University of Puerto Rico, Mayaguez (Puerto Rico)).

[61] Gul, I. H., Ahmed, W., & Maqsood, A. (2008). Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by co-precipitation route. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(3-4), 270-275.

[62] Iqbal, M. J., & Siddiquah, M. R. (2008). Structural, electrical and magnetic properties of Zr–Mg cobalt ferrite. Journal of magnetism and magnetic materials, 320(6), 845-850.

[63] Biagioni C, Pasero M (2014) The systematics of the spinel-type minerals: An overview. Am Mineral 99: 1254–1264.

[64] Burdett JK, Price GD, Price SL (1982) Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. J Am Chem Soc 104: 92–95.

[65] Ramimoghadam D, Bagheri S, Hamid SBA (2014) Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. J Magn Magn Mate 368: 207–229.

[66] Cullity BD, Graham CD (2008) Introduction to Magnetic Materials, 2 Eds., Wiley-IEEE Press.

[67] Verwey EJW, Heilmann EL (1947) Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. cation arrangement in spinels. J Chem Phys 15: 174–180.

[68] Greenberg E, Rozenberg GK, Xu W, et al. (2009) On the compressibility of ferrite spinels: a high-pressure X-ray diffraction study of MFe2O4 (M = Mg, Co, Zn). High Pressure Res 29: 764–779.

[69] Yadav RS, Havlica J, Hnatko M, et al. (2015) Magnetic properties of Co1–xZnxFe2O4 spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling. J Magn Magn Mater 378: 190–199.

[70] Antao SM, Hassan I, Parise JB (2005) Cation ordering in magnesioferrite, MgFe2O4, to 982 °C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Am Mineral 90: 219–228.

[71] Spinel: mineral, Encyclopedia Britannica (2020) https://www.britannica.com/science/spinel.

[72] Mineral gallery—The spinel group. Avaliable from: http://www.galleries.com/spinel_group.

[73] About: cuprospinel. Avaliable from: http://dbpedia.org/page/Cuprospinel.

[74] Nickel EH (1973) The new mineral cuprospinel (CuFe2O4) and other spinels from an oxidized ore dump at Baie Verte, Newfoundland. Can Mineral 11: 1003–1007.

[75] Manju BG, Raji P (2018) Synthesis and magnetic properties of nano-sized Cu0.5Ni0.5Fe2O4 via citrate and aloe vera: A comparative study. Ceram Int 44: 7329–7333.

[76] Liu Y, Wu Y, Zhang W, et al. (2017) Natural CuFe2O4 mineral for solid oxide fuel cells. Int J Hydrogen Energ 42: 17514–17521.

[77] Estrella M, Barrio L, Zhou G, et al. (2009) In situ characterization of CuFe2O4 and Cu/Fe3O4 water-gas shift catalysts. J Phys Chem C 113: 14411–14417.

[78] Abdulaziz A, Wael HA, Kirk S, et al. (2020) Novel franklinite-like synthetic zinc-ferrite redox nanomaterial: synthesis, and evaluation for degradation of diclofenac in water. Appl Catal BEnviron 275: 119098.

[79] Lucchesi S, Russo U, Giusta AD (1999) Cation distribution in natural Zn-spinels: franklinite. Eur J Mineral 11: 501–512.

[80] Biagioni C, Pasero M (2014) The systematics of the spinel-type minerals: An overview. Am Mineral 99: 1254–1264.

[81] Deraz NM, Alarifi A (2012) Novel preparation and properties of magnesioferrite nanoparticles. J Anal Appl Pyrol 97: 55–61.

[82] Banerjee SK, Moskowitz BM (1985) Ferrimagnetic properties of magnetite, In: Kirschvink JL, Jones DS, MacFadden BJ, Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism, Boston: Springer, 17–41.

[83] Wasilewski P, Kletetschka G (1999) Lodestone: Natures only permanent magnet-What it is and how it gets charged. Geophys Res Lett 26: 2275–2278.

[84] Blaney L (2007) Magnetite (Fe3O4): Properties, synthesis, and applications. Lehigh Rev 15: 33– 81.

[85] de Paiva JAC, Graça MPF, Monteiro J, et al. (2009) Spectroscopy studies of NiFe2O4 nanosized powders obtained using coconut water. J Alloy Compd 485: 637–641.

[86] Muthuselvam, I. P., & Bhowmik, R. N. (2009). Structural phase stability and magnetism in Co2FeO4 spinel oxide. Solid State Sciences, 11(3), 719-725.

[87] Tipsawat, P., Wongpratat, U., Phumying, S., Chanlek, N., Chokprasombat, K., & Maensiri, S. (2018). Magnetite (Fe3O4) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties. Applied Surface Science, 446, 287-292.

[88] Laurent, S., Dutz, S., Häfeli, U. O., & Mahmoudi, M. (2011). Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Advances in colloid and interface science, 166(1-2), 8-23.

[89] Figuerola, A., Di Corato, R., Manna, L., & Pellegrino, T. (2010). From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. Pharmacological Research, 62(2), 126-143.

[90] Ganapathe, L. S., Mohamed, M. A., Mohamad Yunus, R., & Berhanuddin, D. D. (2020). Magnetite (Fe3O4) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. Magnetochemistry, 6(4), 68.

[91] Kolhatkar, A. G., Chen, Y. T., Chinwangso, P., Nekrashevich, I., Dannangoda, G. C., Singh, A., & Lee, T. R. (2017). Magnetic sensing potential of Fe3O4 nanocubes exceeds that of Fe3O4 nanospheres. ACS omega, 2(11), 8010-8019.

[92] Kolhatkar, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C., & Lee, T. R. (2013). Tuning the magnetic properties of nanoparticles. International journal of molecular sciences, 14(8), 15977-16009.

[93] Xuan, S., Wang, Y. X. J., Yu, J. C., & Cham-Fai Leung, K. (2009). Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic Fe3O4 microparticles. Chemistry of Materials, 21(21), 5079-5087.

[94] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (Vol. 2, p. 71). Weinheim: Wiley-vch.

[95] Klotz, S., Steinle-Neumann, G., Strässle, T., Philippe, J., Hansen, T., & Wenzel, M. J. (2008). Magnetism and the Verwey transition in Fe 3 O 4 under pressure. Physical Review B, 77(1), 012411.

[96] Miles, P. A., Westphal, W. B., & Von Hippel, A. (1957). Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors. Reviews of modern physics, 29(3), 279.

[97] Evans, B. J. (1975, April). Experimental studies of the electrical conductivity and phase transition in Fe3O4. In AIP Conference Proceedings (Vol. 24, No. 1, pp. 73-78). American Institute of Physics.

[98] Guijarro, N., Bornoz, P., Prévot, M. S., Yu, X., Johnson, M., Le Formal, F., & Sivula, K. (2017, April). Spinel Ferrites MFe2O4 (M= Cu, Mg, Zn) As Emerging Photoanodes

for Water Oxidation: An In-Depth Analysis of the Photoelectrochemical Properties. In ECS Meeting Abstracts (No. 32, p. 1523). IOP Publishing.

[99] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (Vol. 2, p. 71). Weinheim: Wiley-vch.

[100] Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons.

[101] Buschow, K. J. (2003). Handbook of magnetic materials. Elsevier.

[102] Li, Q., Bo, C., & Wang, W. (2010). Preparation and magnetic properties of ZnFe2O4 nanofibers by coprecipitation–air oxidation method. Materials Chemistry and Physics, 124(2-3), 891-893.

[103] Jiao, H., Jiao, G., & Wang, J. (2013). Preparation and magnetic properties of CuFe2O4 nanoparticles. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 43(2), 131-134.

[104] Paramesh D, Kumar KV, Reddy PV (2016) Influence of nickel addition on structural and magnetic properties of aluminium substituted Ni–Zn ferrite nanoparticles. Process Appl Ceram 10: 161–167.

[105] Singh S, Ralhan NK, Kotnala RK, et al. (2012) Nanosize dependent electrical and magnetic properties of NiFe2O4 ferrite. IJPAP 50: 739–743.

[106] Nejati K, Zabihi R (2012) Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method. Chem Cent J 6: 23.

[107] Melagiriyappa E, Jayanna HS (2009) Structural and magnetic susceptibility studies of samarium substituted magnesium-zinc ferrites. J Alloy Compd 482: 147–150.

[108] Morán E, Blesa MC, Medina ME, et al. (2002) Nonstoichiometric spinel ferrites obtained from α-NaFeO2 via molten media reactions. Inorg Chem 41: 5961–5967.

[109] Lazarević ZŽ, Jovalekić Č, Sekulić D, et al. (2012) Characterization of nanostructured spinel NiFe2O4 obtained by soft mechanochemical synthesis. Sci Sinter 44: 331–339.

[110] Sáez-Puche R, Fernández MJ, Blanco-gutiérrez V, et al. (2008) Ferrites nanoparticles MFe2O4 (M = Ni and Zn): Hydrothermal synthesis and magnetic properties. Bol Soc Esp Cerámica Vidr 47: 133–137.

[111] Gözüak F, Köseoğlu Y, Baykal A, et al. (2009) Synthesis and characterization of CoxZn1−xFe2O4 magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. J Magn Magn Mater 321: 2170–2177.

[112] Souriou D, Mattei JL, Chevalier A, et al. (2010) Influential parameters on electromagnetic properties of nickel-zinc ferrites for antenna miniaturization. J Appl Phys 107: 09A518.

[113] Bromho TK, Ibrahim K, Kabir H, et al. (2018) Understanding the impacts of Al+3-substitutions on the enhancement of magnetic, dielectric and electrical behaviors of ceramic processed nickelzinc mixed ferrites: FTIR assisted studies. Mater Res Bull 97: 444–451.

[114] Sertkol, M., Köseoğlu, Y., Baykal, A., Kavas, H. Ü. S. E. Y. İ. N., & Başaran, A. C. (2009). Synthesis and magnetic characterization of Zn0. 6Ni0. 4Fe2O4 nanoparticles via a polyethylene glycol-assisted hydrothermal route. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(3), 157-162.

[115] Köseoglu, Y., & Kavas, H. (2008). Size and surface effects on magnetic properties of Fe3O4 nanoparticles. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 8(2), 584-590.

[116] Köseoğlu, Y., Kavas, H. Ü. S. E. Y. İ. N., & Aktaş, A. B. (2006). Surface effects on magnetic properties of superparamagnetic magnetite nanoparticles. physica status solidi (a), 203(7), 1595-1601.

[117] Baldi, G., Bonacchi, D., Innocenti, C., Lorenzi, G., & Sangregorio, C. (2007). Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311(1), 10-16.

[118] Möller, W., Takenaka, S., Buske, N., Felten, K., & Heyder, J. (2005). Relaxation of ferromagnetic nanoparticles in macrophages: in vitro and in vivo studies. Journal of magnetism and magnetic materials, 293(1), 245-251.

[119] Chen, N. S., Yang, X. J., Liu, E. S., & Huang, J. L. (2000). Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe2O4 (M= Cu, Zn, Cd and Mg). Sensors and Actuators B: Chemical, 66(1-3), 178-180.

[120] Rezlescu, E., Iftimie, N., Popa, P. D., & Rezlescu, N. (2005). Porous nickel ferrite for semiconducting gas sensor. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 15, No. 1, p. 009). IOP Publishing.

[121] Xie, J., Han, M., Chen, L., Kuang, R., & Deng, L. (2007). Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites. Journal of magnetism and magnetic materials, 314(1), 37-42.

[122] Nie, Y., He, H., Zhao, Z., Gong, R., & Yu, H. (2006). Preparation, surface modification and microwave characterization of magnetic iron fibers. Journal of magnetism and magnetic materials, 306(1), 125-129.

[123] Lubitz, P., & Rachford, F. J. (2002). Z type Ba hexagonal ferrites with tailored microwave properties. Journal of applied physics, 91(10), 7613-7615.

[124] Li, Z. W., Chen, L., & Ong, C. K. (2003). High-frequency magnetic properties of W-type barium–ferrite BaZn 2− x Co x Fe 16 O 27 composites. Journal of applied physics, 94(9), 5918-5924.

[125] Abbas, S. M., Dixit, A. K., Chatterjee, R., & Goel, T. C. (2007). Complex permittivity, complex permeability, and microwave absorption properties of ferrite–polymer composites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 309(1), 20-24.

[126] Yusoff, A. N., & Abdullah, M. H. (2004). Microwave electromagnetic and absorption properties of some LiZn ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 269(2), 271-280.

[127] Peng, C. H., Hwang, C. C., Wan, J., Tsai, J. S., & Chen, S. Y. (2005). Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-

bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method. Materials Science and Engineering: B, 117(1), 27-36.

[128] Kim, D. K., Toprak, M. S., Mikhaylova, M., Jo, Y. S., Savage, S. J., Lee, H. B., ... & Muhammed, M. (2004). Polymeric nanocomposites of complex ferrite. In Solid State Phenomena (Vol. 99, pp. 165-168). Trans Tech Publications Ltd.

[129] Cedeño-Mattei, Y., & Perales-Pérez, O. (2009). Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite nanocrystals. Microelectronics Journal, 40(4-5), 673-676.

[130] Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K., & Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles prepared by wet chemical route. Journal of magnetism and magnetic materials, 308(2), 289-295.

[131] Cui, H., Jia, Y., Ren, W., & Wang, W. (2010). Facile and ultra-large-scale synthesis of nearly monodispersed CoFe2O4 nanoparticles by a low temperature sol–gel route. Journal of sol-gel science and technology, 55(1), 36-40.

[132] Gul, I. H., & Maqsood, A. (2008). Structural, magnetic, and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route. Journal of Alloys and Compounds, 465(1-2), 227-231.

[133] Veverka, M., Veverka, P., Kaman, O., Lančok, A., Závěta, K., Pollert, E., ... & Vasseur, S. (2007). Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles. Nanotechnology, 18(34), 345704.

[134] Shokrollahi, H., & Avazpour, L. (2016). Influence of intrinsic parameters on the particle size of magnetic spinel nanoparticles synthesized by wet chemical methods. Particuology, 26, 32-39.

[135] Yadav, R. S., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., ... & Kozakova, Z. (2015). Structural, cation distribution, and magnetic properties of CoFe2O4 spinel ferrite nanoparticles synthesized using a starch-assisted sol–gel auto-combustion method. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 28(6), 1851-1861.

[136] Rahman, M. U., Usman, M., Hasanain, S. K., Ullah, A., & Kim, I. W. (2014). Static magnetic properties of maghemite nanoparticles. Journal of the Korean Physical Society, 65(11), 1925-1929.

[137] Deraz, N. M., & Alarifi, A. (2012). Controlled synthesis, physicochemical and magnetic properties of nano-crystalline Mn ferrite system. Int. J. Electrochem. Sci, 7(6), 5534-5543.

[138] Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M. A., Buján-Núñez, M. C., & Rivas, J. (2011). Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research, 13(4), 1663-1676.

[139] El-Okr, M. M., Salem, M. A., Salim, M. S., El-Okr, R. M., Ashoush, M., & Talaat, H. M. (2011). Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and their magnetic characterization. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323(7), 920-926.

[140] Moumen, N., & Pileni, M. P. (1996). Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluid. The Journal of Physical Chemistry, 100(5), 1867-1873.

[141] Grigorova, M., Blythe, H. J., Blaskov, V., Rusanov, V., Petkov, V., Masheva, V., ... & Mikhov, M. (1998). Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe2O4 powders. Journal of magnetism and magnetic materials, 183(1-2), 163-172.

[142] Rondinone, A. J., Samia, A. C., & Zhang, Z. J. (1999). Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in CoFe2O4 spinel ferrite nanocrystallites. The Journal of Physical Chemistry B, 103(33), 6876-6880.

[143] Müller, R., & Schüppel, W. (1996). Co spinel ferrite powders prepared by glass crystallization. Journal of magnetism and magnetic materials, 155(1-3), 110-112.

[144] Kumar, L., & Kar, M. (2011). Effect of annealing temperature and preparation condition on magnetic anisotropy in nanocrystalline cobalt ferrite. IEEE transactions on magnetics, 47(10), 3645-3648.

[145] Prabhakaran, T., Mangalaraja, R. V., Denardin, J. C., & Jiménez, J. A. (2017). The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe2O4 nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 716, 171-183.

[146] Lottini, E., López-Ortega, A., Bertoni, G., Turner, S., Meledina, M., Van Tendeloo, G., ... & Sangregorio, C. (2016). Strongly exchange coupled core| shell nanoparticles with high magnetic anisotropy: a strategy toward rare-earth-free permanent magnets. Chemistry of Materials, 28(12), 4214-4222.

[147] Yakubu, A., Abbas, Z., Ibrahim, N. A., & Hashim, M. (2015). Effect of temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared via co-precipitation method. Physical Science International Journal, 8(1).

[148] Park, S. I., Vinh, L. K., Kim, J. H., & Kim, C. O. (2006). On the characterization of magnetic and nanometric CoxFe1− xO· Fe2O3 composites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 304(1), e409-e411.

[149] Betancourt-Galindo, R., Ayala-Valenzuela, O., Garcia-Cerda, L. A., Fernandez, O. R., Matutes-Aquino, J., Ramos, G., & Yee-Madeira, H. (2005). Synthesis and magneto-structural study of CoxFe3− xO4 nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 294(2), e33-e36.

[150] Gul, I. H., Maqsood, A., Naeem, M., & Ashiq, M. N. (2010). Optical, magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route. Journal of alloys and compounds, 507(1), 201-206.

[151] Reddy, P., Raja, Y., & Ashok, M. (2014). Structural, Thermal and Magnetic Analysis of Co2FeO4 Spinel Oxide Synthesized by Co-Precipitation Process. In Advanced Materials Research (Vol. 895, pp. 287-290). Trans Tech Publications Ltd.

[152] Suzuki, Y., Van Dover, R. B., Gyorgy, E. M., Phillips, J. M., Korenivski, V., Werder, D. J., ... & Do, K. B. (1996). Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films. Applied physics letters, 68(5), 714-716.

[153] Fontijn, W. F. J., Van der Zaag, P. J., Feiner, L. F., Metselaar, R., & Devillers, M. A. C. (1999). A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites. Journal of Applied Physics, 85(8), 5100-5105.

[154] Verwey, E. J. W., Haaijman, P. W., Romeijn, F. C., & Vanoosterhout, G. W. (1950). Controlled-valency semiconductors. Philips research reports, 5(3), 173-187.

[155] Ponpandian, N., Balaya, P., & Narayanasamy, A. (2002). Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe2O4 spinel. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(12), 3221.

[156] Mahajan, R. P., Patankar, K. K., Kothale, M. B., Chaudhari, S. C., Mathe, V. L., & Patil, S. A. (2002). Magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites and their electrical properties. Pramana, 58(5), 1115-1124.

[157] Na, J. G., Lee, T. D., & Park, S. J. (1992). Effects of cation distribution on the magnetic and electrical properties of cobalt ferrite. IEEE transactions on magnetics, 28(5), 2433-2435.

[158] Na, J. G., Kim, M. C., Lee, T. D., & Park, S. J. (1993). Influence of heat-treatment conditions on the electrical conduction mechanism of grain-boundary in cobalt ferrites. IEEE transactions on magnetics, 29(6), 3520-3522.

[159] Jonker, G. H. (1959). Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 9(2), 165-175.

[160] Akbarzadeh, A., Samiei, M., & Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. Nanoscale research letters, 7(1), 1-13.

[161] Amiri, M., Salavati-Niasari, M., & Akbari, A. (2019). Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications. Advances in colloid and interface science, 265, 29-44.

[162] Cromer Berman, S. M., Walczak, P., & Bulte, J. W. (2011). Tracking stem cells using magnetic nanoparticles. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 3(4), 343-355.

[163] Park, J. H., Saravanakumar, G., Kim, K., & Kwon, I. C. (2010). Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives. Advanced drug delivery reviews, 62(1), 28-41.

[164] Markides, H., Rotherham, M., & El Haj, A. J. (2012). Biocompatibility and toxicity of magnetic nanoparticles in regenerative medicine. Journal of Nanomaterials, 2012.

[165] Sánchez, J., Cortés-Hernández, D. A., & Rodríguez-Reyes, M. (2019). Synthesis of TEG-coated cobalt-gallium ferrites: characterization and evaluation of their magnetic properties for biomedical devices. Journal of Alloys and Compounds, 781, 1040-1047.

[166] Thakral, C., Alhariri, J., & Abraham, J. L. (2007). Long-term retention of gadolinium in tissues from nephrogenic systemic fibrosis patient after multiple gadolinium-enhanced MRI scans: case report and implications. Contrast media & molecular imaging, 2(4), 199-205.

[167] Lee, H., Shin, T. H., Cheon, J., & Weissleder, R. (2015). Recent developments in magnetic diagnostic systems. Chemical reviews, 115(19), 10690-10724.

[168] Ahmad, F., & Zhou, Y. (2017). Pitfalls and challenges in nanotoxicology: a case of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanocomposites. Chemical Research in Toxicology, 30(2), 492-507.

[169] Horev-Azaria, L., Baldi, G., Beno, D., Bonacchi, D., Golla-Schindler, U., Kirkpatrick, J. C., ... & Korenstein, R. (2013). Predictive toxicology of cobalt ferrite nanoparticles: comparative in-vitro study of different cellular models using methods of knowledge discovery from data. Particle and fibre toxicology, 10(1), 1-17.

[170] Mokhosi, S. R., Mdlalose, W., Mngadi, S., Singh, M., & Moyo, T. (2019, October). Assessing the structural, morphological, and magnetic properties of polymer-coated magnesium-doped cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles for biomedical application. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 1310, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.

[171] Pašukonienė, V., Mlynska, A., Steponkienė, S., Poderys, V., Matulionytė, M., Karabanovas, V., ... & Rotomskis, R. (2014). Accumulation and biological effects of cobalt ferrite nanoparticles in human pancreatic and ovarian cancer cells. Medicina, 50(4), 237-244.

[172] Lassoued, A., Karolak, F., Dkhil, B., Ammar, S., & Gadri, A. (2017). RETRACTED ARTICLE: Synthesis and magnetic characterization of Spinel ferrites MFe2O4 (M= Ni, Co, Zn and Cu) via chemical co-precipitation method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(24), 18857-18864.

[173] Singh, N. K., Yadav, M. K., Parihar, R., & Kumar, I. (2020). Low Temperature Synthesis of spinel-type CoxFe3-xO4 (0≤ x≤ 1.5) Oxide and its Application for Oxygen Evolution Electrocatalysis in Alkaline Solution. Int. J. Electrochem. Sci, 15, 6605-6619.

[174] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (pp. 7-9).

[175] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer.

[176] Zhang, R., & Ulery, B. D. (2018). Synthetic vaccine characterization and design. Journal of Bionanoscience, 12(1), 1-11.

[177] Sharma, B. K. (1981). Instrumental methods of chemical analysis. Krishna Prakashan Media.

[178] Dann, S. E. (2000). Reactions and characterization of solids (Vol. 2). Royal Society of Chemistry.

[179] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of instrumental analysis. Cengage learning.

[180] Chauhan, A., & Chauhan, P. (2014). Powder XRD technique and its applications in science and technology. J Anal Bioanal Tech, 5(5), 1-5.

[181] Hušák, M., Jegorov, A., Brus, J., van Beek, W., Pattison, P., Christensen, M., ... & Maixner, J. (2008). Metergoline II: Structure solution from powder diffraction data with preferred orientation and from microcrystal. Structural Chemistry, 19(3), 517-525.

[182] Li, P., Chu, Y., Wang, L., Wenslow, R. M., Yu, K., Zhang, H., & Deng, Z. (2014). Structure determination of the theophylline–nicotinamide cocrystal: a combined powder XRD, 1D solid-state NMR, and theoretical calculation study. CrystEngComm, 16(15), 3141-3147.

[183] Chauhan, A., & Kaith, B. (2012). X-Ray Powder Diffraction Studies to Evaluate the Transition in Graft Copolymers Procured from Roselle Fiber. Journal of Natural Fibers, 9(2), 87-97.

[184] Chauhan, A., & Kaith, B. (2011). X-Ray Diffraction studies and assessment of Roselle graft-copolymers. Malaysian Polymer Journal, 6, 155-164.

[185] Chauhan, A., & Singh, B. (2011). X-RAY powder diffraction studies to determine the morphological transformations in hibiscus sabdariffa graft copolymers. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 16(5), 319-328.

[186] Ashish, C., & Balbir, K. (2013). XRD and physicochemical evaluation of Hibiscus sabdariffa cellulose-butyl acrylate-co-vinyl monomer graft. American Journal of Biochemistry and Molecular Biology, 3(1), 61-70.

[187] Chauhan, A., & Kaith, B. (2012). XRD Elaborate the Metamorphosis in Graft Copolymers. J Anal Bioanal Tech, 3, 1-6.

[188] Liss, K. D., Bartels, A., Schreyer, A., & Clemens, H. (2003). High-energy X-rays: a tool for advanced bulk investigations in materials science and physics. Textures and Microstructures, 35(3-4), 219-252.

[189] Skakle, J. (2005). Applications of X-ray powder diffraction in materials chemistry. The Chemical Record, 5(5), 252-262.

[190] Levin IW, Bhargava R (2005) Fourier transform infrared vibrational spectroscopic imaging: integrating microscopy and molecular recognition. Ann Rev Phys Chem 56:429–474

[191] Petibois C, De´le´ris G (2006) Chemical mapping of tumor progression by FT-IR imaging: towards molecular histopathology. Trends Biotechnol 24:455–462

[192] Di Donato M, Cohen RO, Diner BA, Breton J, van Grondelle R, Groot ML (2008) Primary charge separation in the photosystem II core from Synechocystis: a comparison of femtosecond visible/midinfrared pump-probe spectra of wild-type and two P680 mutants. Biophys J 94:4783–4795

[193] Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Photosynthesis research, 101(2), 157-170.

[194] Wolpert M, Hellwig P (2006) Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500 cm-1. Spectrochim Acta A 64 987–1001

[195] Zieba, A., & Foner, S. (1982). Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. Review of Scientific Instruments, 53(9), 1344-1354.

[196] Lindemuth, J., Krause, J., & Dodrill, B. (2001). Finite sample size effects on the calibration of vibrating sample magnetometer. IEEE transactions on magnetics, 37(4), 2752-2754.

[197] Murarka, S. P., Eizenberg, M., & Sinha, A. K. (Eds.). (2003). Interlayer dielectrics for semiconductor technologies (Vol. 1). Elsevier.

[198] Beichner, R. J., & Serway, R. A. (2000). Physics for scientists and engineers with modern physics.

[199] Lvovich, V.F., (2012). Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, Wiley, New Jersey.

[200] G. G, Raju., (2003). Dielectric in Electric Fields, Marcel Dekker, Inc, New York.

[201] Kittel, C. (1955). Solid state physics (Vol. 3, pp. 437-564). Shell Development Company.

[202] Tareev, B. M. (1975). Physics of dielectric materials. Mir publishers.

[203] Sirdeshmukh, D. B., Sirdeshmukh, L., & Subhadra, K. G. (2006). Micro-and macro-properties of solids. Heidelberg: Springer Verlag.

[204] Riss, T. L., Moravec, R. A., & Niles, A. L. (2011). Cytotoxicity testing: measuring viable cells, dead cells, and detecting mechanism of cell death. In Mammalian cell viability (pp. 103-114). Humana Press.

[205] Scudiero, D. A., Shoemaker, R. H., Paull, K. D., Monks, A., Tierney, S., Nofziger, T. H., ... & Boyd, M. R. (1988). Evaluation of a soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth and drug sensitivity in culture using human and other tumor cell lines. Cancer research, 48(17), 4827-4833.

[206] Riss, T. L., Moravec, R. A., O'Brien, M. A., Hawkins, E. M., & Niles, A. (2006). Homogeneous Multiwell Assays for Measuring Cell Viabiltiy, Cytotoxicity, and Apoptosis. In Handbook of Assay Development in Drug Discovery (pp. 403-424). CRC Press.

[207] Severson, W. E., Shindo, N., Sosa, M., Fletcher III, T., White, E. L., Ananthan, S., & Jonsson, C. B. (2007). Development and validation of a high-throughput screen for inhibitors of SARS CoV and its application in screening of a 100,000-compound library. Journal of biomolecular screening, 12(1), 33-40.

[208] Lundin, A., Hasenson, M., Persson, J., & Pousette, Å. (1986). [4] Estimation of biomass in growing cell lines by adenosine triphosphate assay. In Methods in enzymology (Vol. 133, pp. 27-42). Academic Press.

[209] Tian, J., Huang, B., Nawaz, M. H., & Zhang, W. (2020). Recent advances of multi-dimensional porphyrin-based functional materials in photodynamic therapy. Coordination Chemistry Reviews, 420, 213410.

[210] Ge, J., Lan, M., Zhou, B., Liu, W., Guo, L., Wang, H., ... & Han, X. (2014). A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation. Nature communications, 5(1), 1-8.

[211] Monro, S., Colon, K. L., Yin, H., Roque III, J., Konda, P., Gujar, S., ... & McFarland, S. A. (2018). Transition metal complexes and photodynamic therapy from a tumor-centered approach: challenges, opportunities, and highlights from the development of TLD1433. Chemical reviews, 119(2), 797-828.

[212] Feng, G., Zhang, G. Q., & Ding, D. (2020). Design of superior phototheranostic agents guided by Jablonski diagrams. Chemical Society Reviews, 49(22), 8179-8234.

[213] Park, B. J., Choi, K. H., Nam, K. C., Ali, A., Min, J. E., Son, H., ... & Choi, E. H. (2015). Photodynamic anticancer activities of multifunctional cobalt ferrite nanoparticles in various cancer cells. Journal of Biomedical Nanotechnology, 11(2), 226-235.

[214] Gandhi, S., & Roy, I. (2019). Methylene blue loaded; silica coated cobalt ferrite nanoparticles with potential for combination therapy. Materials Research Express, 6(7), 074005.

[215] Radoń, A., Łukowiec, D., Kremzer, M., Mikuła, J., & Włodarczyk, P. (2018). Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe3O4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. Materials, 11(5), 735.

[216] Galini, M., Salehi, M., & Behzad, M. (2018). Structural, magnetic, and dielectric properties of pure and Dy-doped Co3O4 nanostructures for the electrochemical evolution of oxygen in alkaline media. Journal of Nanostructures, 8(4), 391-403.

[217] Druc, A. C., Borhan, A. I., Diaconu, A., Iordan, A. R., Nedelcu, G. G., Leontie, L., & Palamaru, M. N. (2014). How cobalt ions substitution changes the structure and dielectric properties of magnesium ferrite? Ceramics International, 40(8), 13573-13578.

[218] Yang, K., Peng, H., Wen, Y., & Li, N. (2010). Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid coated Fe3O4 nanoparticles. Applied surface science, 256(10), 3093-3097.

[219] Prabhakaran, T., & Hemalatha, J. (2016). Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. Ceramics International, 42(12), 14113-14120.

[220] Calero-DdelC, V. L., & Rinaldi, C. (2007). Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (CoxFe3− xO4) nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 314(1), 60-67.

[221] Stoia, M., Istratie, R., & Păcurariu, C. (2016). Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 125(3), 1185-1198.

[222] Zhang, N., & Cong, X. (2018). Enhanced nonlinear absorption performance of reduced graphene oxide nanohybrid covalently functionalized by porphyrin via 1, 3-dipolar cycloaddition. Materials Sciences and Applications, 9(12), 972-984.

[223] Voicescu, M., Ion, R., & Meghea, A. (2010). Evaluation of the oxidative activity of some free base porphyrins by a chemiluminescence method. Journal of the Serbian Chemical Society, 75(3), 333-341.

[224] Schmidt, R., Richter, J., & Schnack, J. (2005). Frustration effects in magnetic molecules. Journal of magnetism and magnetic materials, 295(2), 164-167.

[225] Bean, C. P., & Livingston, U. D. (1959). Superparamagnetism. Journal of Applied Physics, 30(4), S120-S129.

[226] Piekarz, P., Parlinski, K., & Oleś, A. M. (2006). Mechanism of the Verwey transition in magnetite. Physical review letters, 97(15), 156402.

[227] Rana, A. (2021). Study of anneal-tuned dielectric properties, AC conductivity, complex impedance, and modulus of cobalt ferrite nanoparticles. Materials Today: Proceedings, 45, 5444-5448.

[228] Ahmad, S. I., Rauf, A., Mohammed, T., Bahafi, A., Kumar, D. R., & Suresh, M. B. (2019). Dielectric, impedance, AC conductivity and low-temperature magnetic studies of Ce and Sm co-substituted nanocrystalline cobalt ferrite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 492, 165666.

[229] Mariani, V., Ponti, J., Giudetti, G., Broggi, F., Marmorato, P., Gioria, S., ... & Rossi, F. (2012). Online monitoring of cell metabolism to assess the toxicity of nanoparticles: the case of cobalt ferrite. Nanotoxicology, 6(3), 272-287.

[230] Srinivasan, S. Y., Paknikar, K. M., Bodas, D., & Gajbhiye, V. (2018). Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. Nanomedicine, 13(10), 1221-1238.

[231] Abudayyak, M., Altincekic Gurkaynak, T., & Özhan, G. (2017). In vitro toxicological assessment of cobalt ferrite nanoparticles in several mammalian cell types. Biological trace element research, 175(2), 458-4

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. The Structural and Magnetization Analysis of Co substituted Iron Oxide Nanoparticles (Sözlü Sunum)

Kurt V., Süngü Mısırlıoğlu B., Çakır Ö., Kâhya N. D.

8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation 14-16 July 2021, Elazig / TURKEY

2. The Effect of Cobalt Doping on the Cytotoxicity of Iron Oxide Nanoparticles on Fibroblast and Gastric Cancer Cells (Sözlü Sunum)

Kurt V., Süngü Mısırlıoğlu B., Çakır Ö., Kâhya N. D., Çakır Koç R., Çalık H.

37th Turkish Physical Society International Physics Congress 01-05 September 2021, Bodrum / TURKEY

Projeler

1. Kobalt Ferrit Temelli Nanokompozitlerin Manyetik, Dielektrik ve Biyouyumluluk Özelliklerinin İncelenmesi

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi

Proje Numarası: FYL-2021-3955